

Vorlesungsskript

Physik III

Atom- und Molekülphysik

Wintersemester 2019/20

Ruhr-Universität Bochum

Prof. A. von Keudell

16. November 2021

Vorwort

Diese Notizen sind aus der Vorlesung "Physik III, Atom- und Molekülphysik" im Wintersemester 2004/05, 10/11, 11/12, 14/15, 17/18, 19/20 entstanden. Als wesentliche Quellen wurden die Bücher von Demtröder (*Physik III*), Haken und Wolf (*Physik III*), Alonso und Finn (*Quantenphysik und statistische Physik*), Schwabl (*Einführung Quantenmechanik*), Simonyi (*Kulturgeschichte der Physik*) verwendet. Diese Notizen sollen und können natürlich diese Bücher nicht ersetzen und verstehen sich als Ergänzung.

An einigen Stellen ist in Klammern jeweils "Vertiefung" angemerkt. Diese Abschnitte stellen die Verbindung zu wichtigen und populären Themen der theoretischen Quantenmechanik dar. Dies Inhalte sind aber nicht prüfungsrelevant.

Für das Korrekturlesen gilt mein Dank zahlreichen Mitarbeitern und Kollegen. Die letzten Korrekturen wurden von C. Lütke-Stetzkamp und K. Ortel angemerkt.

Inhaltsverzeichnis

1	Entwicklung der Atomvorstellung	6
1.1	Atome	8
1.1.1	Begriffsbildung	8
1.1.2	Masse eines Atoms	9
1.1.3	Größe eines Atoms	14
1.2	Elektronen	15
1.2.1	Begriffsbildung	15
1.2.2	Größe eines Elektrons	17
1.2.3	Ladung eines Elektrons	17
1.2.4	Masse eines Elektrons	19
1.3	Struktur der Atome	20
1.3.1	Streuung	20
1.3.2	differentieller Wirkungsquerschnitt	24
1.3.3	Atom-Modelle	26
2	Entwicklung der Quantenphysik	29
2.1	Teilchencharakter von Photonen	29
2.1.1	Hohlraumstrahlung	29
2.1.2	Photoeffekt	39
2.1.3	Comptoneffekt	41
2.2	Wellencharakter von Teilchen	46
2.2.1	Materiewellen	46
2.2.2	Wellenfunktion	48
2.2.3	Unschärfe-Relation	52
2.3	Atommodelle	57
2.3.1	Linienstrahlung	57
2.3.2	Bohr'sches Atommodell	57

3	Quantenmechanik	64
3.1	Schrödingergleichung	64
3.2	Anwendungen Schrödingergleichung	66
3.2.1	Freie Teilchen	67
3.2.2	Potentialstufe	67
3.2.3	Tunneleffekt	70
3.2.4	Kastenpotential	76
3.2.5	Harmonischer Oszillator	79
3.2.6	Kugelsymmetrische Probleme	81
3.3	Operatoren	84
3.3.1	Erwartungswerte, Meßprozeß	85
3.3.2	Eigenwert und Eigenfunktionen	87
3.3.3	Vertauschungsrelation (Vertiefung)	89
3.3.4	Leiteroperatoren (Vertiefung)	90
4	Das Wasserstoffatom	94
4.1	Wellenfunktion des Wasserstoffatoms	94
4.1.1	Lösung des Radialteils	94
4.1.2	Entartung	99
4.2	H-Atom im Magnetfeld	101
4.2.1	Zeeman-Effekt	101
4.2.2	Elektronenspin	111
4.2.3	Feinstruktur	117
4.2.4	Anomaler Zeeman-Effekt	123
4.3	Hyperfeinstruktur	128
4.4	Lamb-Verschiebung	132
4.4.1	Vakuumfluktuationen	132
4.4.2	Der Casimireffekt	137
4.5	Zusammenfassung	138
5	Atome mit mehreren Elektronen	141
5.1	Pauli-Prinzip	141
5.1.1	Fermionen-Bosonen	141
5.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion	149
5.2	Das Helium-Atom	150
5.3	Drehimpulskopplung	153
5.3.1	LS-Kopplung	156
5.3.2	jj-Kopplung	158
5.4	Besetzung der Atomniveaus	160

5.4.1	Hund'sche Regeln	160
5.4.2	Periodensystem	168
5.5	Theoretische Verfahren für Mehrelektronensysteme	172
6	Kopplung em-Strahlung Atome	174
6.1	Einstein-Koeffizienten, Matrixelemente	174
6.2	Elektrische Dipolstrahlung	176
6.3	Auswahlregeln	178
6.3.1	Auswahlregeln für m_l	179
6.3.2	Auswahlregeln für l	180
6.3.3	Auswahlregeln für s	182
6.3.4	Auswahlregeln für j	182
6.4	Multipolstrahlung (Vertiefung)	182
6.5	Linienbreiten	184
6.5.1	Lebensdauer-Verbreiterung	184
6.5.2	Doppler-Verbreiterung	187
6.5.3	homogene - inhomogene Verbreiterung	189
6.6	Röntgenstrahlung	191
6.6.1	Entstehung von Röntgenstrahlung	191
6.6.2	Absorption von Röntgenstrahlung durch Materie	196
6.7	Laser	196
6.7.1	Prinzip, Verstärkung	196
6.7.2	Resonator, Moden	201
6.7.3	Erzeugung kurzer Pulse (Vertiefung)	203
7	Moleküle	207
7.1	Das H ₂ Molekül	207
7.1.1	Das H ₂ ⁺ Ion	207
7.1.2	Entartung der Molekül-Wellenfunktionen	211
7.1.3	Energie-Eigenwerte zu den Molekül-Wellenfunktionen	214
7.1.4	Das H ₂ Molekül (Vertiefung)	216
7.2	Elektronische Zustände zweit-atomiger Moleküle	222
7.3	Chemische Bindung	224
7.3.1	Nahfeld	224
7.3.2	Fernfeld	225
7.4	Rotation und Schwingung zwei-atomiger Moleküle	227
7.4.1	Rotation	227

7.4.2	Schwingung	232
7.5	Elektronische Übergänge in Molekülen	240
7.6	Hybridisierung	242
8	Quanteninformation	248
8.1	Einleitung	248
8.2	Quanteninterferenz	249
8.2.1	Quanteninterferenz von einem Teilchen	249
8.2.2	Quanteninterferenz mehrere Teilchen, Verschränkung	253
8.3	Quantenrechner	258
8.3.1	Allgemeines	258
8.3.2	Quanten-Bits (QBits) und Quanten-Register	261
8.3.3	Rechenoperationen eines Quantenrechners	263
8.3.4	Fehlerkorrektur	264
8.4	Implementierungen eines Quantenrechners	265
A	Fragenkatalog	267
A.1	Kapitel 1: Entwicklung der Atomvorstellung	267
A.2	Kapitel 2: Entwicklung der Quantenphysik	267
A.3	Kapitel 3: Quantenmechanik	268
A.4	Kapitel 4: H-Atom	269
A.5	Kapitel 5: Mehrelektronenatome	269
A.6	Kapitel 6: Emission/Absorption	270
A.7	Kapitel 7: Moleküle	270
B	Formelsammlung	272
C	Konstanten	275

Kapitel 1

Entwicklung der Atomvorstellung

Mit der Jahrhundertwende zum zwanzigsten Jahrhundert erfolgte eine umwälzende Neuordnung der Physik, der Beginn der *modernen Physik*. Zum Ausgang des 19ten Jahrhundert war die Mechanik durch die Newton'schen Gesetze und die Elektrodynamik durch die Maxwell-Gleichungen erfolgreich beschrieben worden. Demnach versuchte man diese erfolgreichen Konzepte auf den Mikrokosmos zu übertragen, was misslang.

Erst die Quantenphysik schaffte es diesen Widerspruch aufzulösen und in beeindruckender Weise bis heute die mikroskopische Natur der Materie zu erklären (siehe Abb. 1.1). Diese Entwicklung begann zunächst durch die formale Einführung des Wirkungsquantums h durch *Planck*, um die Energieabgabe der Wände eines Hohlraums bei Temperatur T zu beschreiben. *Einstein* postulierte dann, daß nicht nur die Energieabgabe dieser Oszillatoren als quantisiert zu betrachten ist, sondern das elektromagnetische Feld im Hohlraum selbst als zusammengesetzt aus Lichtquanten zu beschreiben ist. Der experimentelle Nachweis, daß diese formale Behauptung richtig ist, erfolgte erst Jahre später durch die Beobachtung des *Compton*-Effektes. Gleichzeitig zeigten Beugungsexperimente mit Elektronen, daß man ihnen eine Wellennatur zuschreiben kann. *deBroglie* verknüpfte den klassischen Impuls eines Teilchens mit einer Wellenlänge, der deBroglie-Wellenlänge. Diese Befunde zeigen daß Lichtteilchen, die Photonen, als auch Materieteilchen sowohl Teilchen als auch Wellencharakter haben können.

Parallel dazu, wurde die Struktur der Atome durch die Streuexperimente von *Rutherford* weiter aufgeklärt, der feststellt, daß die positive Ladung im Atomkern lokalisiert ist.

Ausgehend von diesen Beobachtungen formulierte *Bohr* sein Atommodell, der postulierte, daß die Elektronen auf kreisförmigen Bahnen um den

Atomkern laufen. Nachdem die Elektronen eine Wellennatur besitzen, bildet sich auf einer Kreisbahn eine stehende Welle. Durch diese Randbedingung können die Radien der Kreisbahnen deshalb nur diskrete Werte annehmen. Übergänge der Elektronen zwischen den Bahnen führen zur Lichtemission und -absorption, was die Linienstrahlung erklärt. Bei genauerer Analyse dieser Linien beobachtete man jedoch eine Feinstruktur, d.h. eine kleine Aufspaltung. *Sommerfeld* löste dies indem er postulierte, daß die Elektronen keine Kreisbahnen sondern unterschiedliche Ellipsenbahnen um den Atomkern beschreiben. Elektronen, die eine besondere exzentrische Ellipse durchlaufen bewegen sich weit weg von dem positiven Atomkern und sind dadurch schwächer gebunden als Elektronen, die nahezu kreisförmig um den Atomkern laufen. Diese Unterschiede bewirken unterschiedliche Bindungsenergien und dementsprechend eine Verschiebung der Emissions- bzw. Absorptionslinien. Die kreisförmigen Elektronenbahnen im Bohr'schen Atommodell bzw. in ihrer Sommerfeld'schen Erweiterung sind allerdings im Widerspruch zur Elektrodynamik, die von einer beschleunigten Ladung (Kreisbahn) die Abgabe von Strahlung nötig macht. Demnach würden die Elektronen Energie verlieren und in den Kern stürzen.

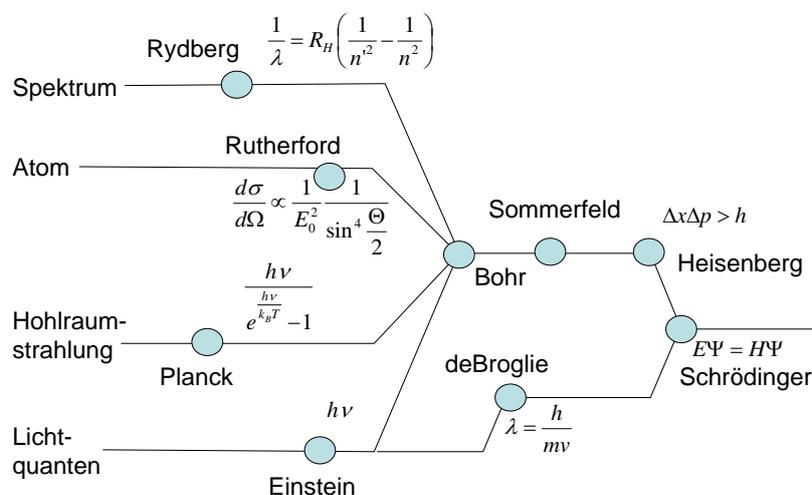


Abbildung 1.1: Entwicklung der Quantenphysik Anfang des 20ten Jahrhunderts

Die Widersprüche im Bohr'schen Atommodell wurden aufgelöst, durch die Arbeiten von *Heisenberg*, der nicht das Atom selbst sondern die Observablen, d.h. die beobachtbaren Messgrößen in den Vordergrund stellte. Zeitgleich postulierte *de Broglie*, daß auch Teilchen durch Wellen beschrieben werden

können, den Materiewellen. Durch die Entwicklung der Quantenmechanik von *Schrödinger* und *Heisenberg* wurde ein geschlossene Mathematik zur Beschreibung der Quantenwelt entwickelt aus der sich auf natürliche Weise die Quantisierung der Atomniveaus ergibt.

Die konsequente Weiterführung dieser Beschreibung unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen und der Quantisierung des Strahlungsfeldes erlaubt es eine präzise Beschreibung atomarer Niveaus und damit der Linienemission.

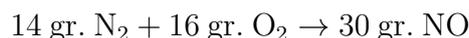
1.1 Atome

1.1.1 Begriffsbildung

Der Ausdruck *Atom* kommt aus dem Griechischen für *atomos* dem Unteilbaren. Schon im 19ten Jahrhundert entwickelten die Chemiker durch die Betrachtung von chemischen Reaktionsabläufen eine Präzisierung des Atombegriffs. Zwei Beobachtungen waren dabei maßgeblich:

- **Gesetz der konstanten Proportionen für die Massen (Dalton)**

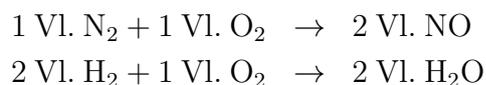
Wenn chemische Verbindungen eine Reaktion eingehen, so stehen die Massen der Ausgangssubstanzen immer in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander.



In diesem Beispiel muß man für die vollständige Synthese von NO immer Stickstoff und Sauerstoff im Massenverhältnis 14:16 zusammen bringen.

- **Gesetz der konstanten Proportionen für Volumina (Gay-Lussac)**

Wenn gasförmige chemische Verbindungen eine Reaktion eingehen, so stehen ihre Volumina in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander.



Avogadro fasste diese Beobachtungen zusammen indem er postulierte, daß alle Verbindungen sich aus *Molekülen* zusammen setzen, die ihrerseits aus *Atomen* aufgebaut sind. Eine chemische Reaktion ist demnach eine Reaktion von Molekülen oder Atomen untereinander bei der ein Produkt entsteht, daß einer neuen Kombination der Atome in den Ausgangssubstanzen entspricht. Auf der Basis der ganzzahligen Massenverhältnisse vermutete man, daß die Atome der Elemente ihrerseits aus Wasserstoff aufgebaut sind.

Für die Umrechnung der Masse einer Substanz in eine Anzahl an darin enthaltenen Molekülen definierte Avogadro die Einheit des **Mol**:

Ein Mol einer gasförmigen Verbindung nimmt ein Volumen von 22.4 l ein. Seine Masse entspricht dem Molekulargewicht (= molare Masse) der Verbindung.

Die heute gültige Definition des Mols entspricht der Teilchenmenge, wie sie in 12 Gramm reinen Kohlenstoff ^{12}C enthalten sind. Die **molare Masse** M beträgt demnach 12 Gramm. Die Zahl der Teilchen in einem Mol ist gegeben durch die **Avogadro-Konstante** N_A :

$$\boxed{N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}} \quad (1.1)$$

Daraus läßt sich die atomare Masseneinheit **amu** ableiten (amu - atomic mass unit):

$$1 \text{amu} = \frac{1}{12} \text{C - Atom} = 1.66055 \cdot 10^{-27} \text{kg} \quad (1.2)$$

Im Periodensystem ist oft der Mittelwert der Atom-Masse angegeben, der sich aus der Mittelung über die Isotop-Häufigkeit des betreffenden Elementes bestimmt. So liegt 1% des Kohlenstoffs in der Natur als ^{13}C vor. Demnach ist die Masse im Periodensystem als 12.01 angegeben.

Wie bestimmt man nun diese Avogadro-Konstante und damit die Masse eines Atomes.

1.1.2 Masse eines Atoms

Ausgangspunkt der Bestimmung der Avogadro-Konstante und damit der Masse eines Atoms ist das allgemeine Gasgesetz. Betrachtet man ein Mol eines Stoffes, das bei Normaldruck p ein Volumen V_M einnimmt, so ergibt sich:

$$\boxed{pV_M = N_A k_B T = RT} \quad (1.3)$$

Das Produkt aus Avogadro-Konstante N_A und Boltzmann-Konstante k_B bezeichnet man als **Gaskonstante** R . Für die Bestimmung von N_A gibt es mehrere Verfahren, die entweder R und k_B bestimmen oder direkt N_A messen können.

Bestimmung von R

Die Gaskonstante R wird am genauesten durch eine Messung der Schallgeschwindigkeit v_s in einem Gas bestimmt. Diese Schallgeschwindigkeit ergibt sich aus:

$$v_s = \left(\kappa \frac{p}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

κ ist der Adiabaten-Koeffizient, der bei einem einatomigen idealen Gas bei $\kappa = \frac{5}{3}$ liegt. Ersetzt man den Druck p durch Gl. 1.3 so ergibt sich:

$$v_s = \left(\kappa \frac{RT}{M} \right)^{1/2} \quad (1.5)$$

Die Schallgeschwindigkeit in einem Gas läßt sich aus der Gaskinetik mit einem Störungsansatz für die Dichte und Geschwindigkeit der Gasmoleküle ableiten. Es gilt die Impulsbilanz in einem Volumenelement in diesem Gas:

$$mn \left[\frac{dv}{dt} + v \nabla v \right] = -\nabla p \quad (1.6)$$

m ist die Masse eines Atoms, n die Dichte. Die Adiabaten-Gleichung

$$\frac{\nabla p}{p} = \kappa \frac{\nabla n}{n} \quad (1.7)$$

gilt für adiabatische Zustandsänderungen wie sie für die Dichteschwankungen in Schallwellen gültig ist. Die Kontinuitätsgleichung ist

$$\frac{dn}{dt} + \nabla n v = 0 \quad (1.8)$$

und das allgemeine Gasgesetz

$$p = nk_B T \quad (1.9)$$

Die Phasengeschwindigkeit einer Dichtewelle in dem Gas entspricht der Schallgeschwindigkeit:

$$v_s = \frac{\omega}{k} = \left(\kappa \frac{p}{mn} \right)^{1/2} = \left(\kappa \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} = \left(\kappa \frac{RT}{M} \right)^{1/2} \quad (1.10)$$

Bestimmung von k_B

Für die Bestimmung von N_A ist es notwendig die Gaskonstante durch die Boltzmannkonstante k_B teilen. Für die Bestimmung der Boltzmannkonstante wertet man ein Experiment aus, bei dem ein Diffusionsprozeß, angetrieben durch $k_B T$, im Gleichgewicht mit einer entgegen gesetzt gerichteten Kraft ist. Beispiel sei hier die Dichteverteilung von Schwebeteilchen in einer Flüssigkeitssäule. In Analogie zur barometrischen Höhenformel ist hier die Schwerkraft und die entgegengerichtete Diffusion im Gleichgewicht (siehe Abb. 1.2). Man erhält:

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{m^* g z}{k_B T}} \quad (1.11)$$

Die Masse der Schwebeteilchen, in der Flüssigkeit ist, vermindert um deren Auftrieb gemäß:

$$m^* = m - \rho_{fl} V \quad (1.12)$$

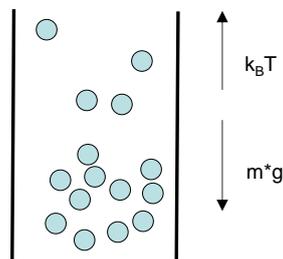


Abbildung 1.2: Bestimmung der Boltzmannkonstante k_B aus der Höhenverteilung von Schwebeteilchen in einer Flüssigkeit

In ähnlicher Weise kann man auch aus der Beobachtung der **Brown'schen Bewegung** die Boltzmann-Konstante ableiten (siehe Abb. 1.3). Bei der Brown'schen Bewegung beobachtet man wieder Schwebeteilchen, die eine Zitterbewegung ausführen, da sie mit den sie umgebenden Gasmolekülen stoßen. D.h. auch hier wird diese Brown'sche Bewegung angetrieben durch einen Term $k_B T$ der Gasteilchen. Einstein betrachtete die zeitliche Entwicklung der Position von Schwebeteilchen in einem Gas. Zunächst wird angenommen, daß die Dichte der Schwebeteilchen einen Gradienten entlang des Ortes x hat:

$$n(x) = n(0) - \frac{\partial n}{\partial x} x \quad (1.13)$$

Dieser Gradient in der Dichte treibt einen Diffusionsstrom j_{diff} an. Dieser Diffusionsstrom kann auf der Basis der freien Weglänge ξ der Teilchen abgeleitet werden und man erhält:

$$j_{Diff} = \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\langle \xi^2 \rangle}{\Delta t}}_D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1.14)$$

Δt ist der Zeitraum der Beobachtung. Alternativ zu dieser Herleitung kann man auch die Diffusionskonstante für diesen Prozeß direkt ableiten: $D = \frac{k_B T}{m\nu}$. Im Zähler steht der Term $k_B T$, der die Diffusion antreibt. Im Nenner steht die Masse der Teilchen, die sich mit v bewegen und die Frequenz ν in der sie Stöße erleiden. Diese Frequenz läßt sich aus dem allgemeinen Ansatz für die bremsende Kraft durch Teilchenstöße mit Teilchen der Dichte n ableiten: $F = m\nu n v$. Setzt man für F die Stokes-Reibung eines Schwebeteilchens an ($F = 6\pi\eta r v$), so bekommt man:

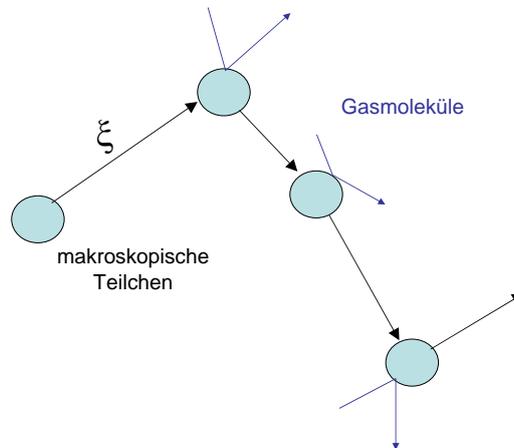


Abbildung 1.3: Brown'sche Bewegung von Schwebeteilchen. Diese wird, angetrieben durch Stöße mit umgebenden Gasmolekülen.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (1.15)$$

r ist Radius Kugel, η ist die Viskosität.

Verknüpft man beide Betrachtungsweisen (Gl. 1.14 und Gl. 1.15 und benutzt $j_{diff} = -D \frac{\partial n}{\partial x}$ so erhält man eine Verbindung zwischen der quadratischen Abweichung $\langle \xi^2 \rangle$ und der Boltzmann-Konstante k_B :

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} \Delta t \quad (1.16)$$

Die genaue experimentelle Realisierung wird mit einem Drehspiegel an einem Torsionsfaden mit der Federkonstante C durchgeführt (siehe Abb 1.4). Die mittlere Auslenkung ϕ eines Spiegels ist durch die Stöße mit den Gasteilchen gegeben. Es herrscht ein Gleichgewicht zwischen der potentiellen Energie im Spiegel und der mittleren kinetischen Energie in einem Freiheitsgrad der Gasmoleküle.

$$\langle E_{pot} \rangle = \frac{1}{2} C \langle \phi^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (1.17)$$

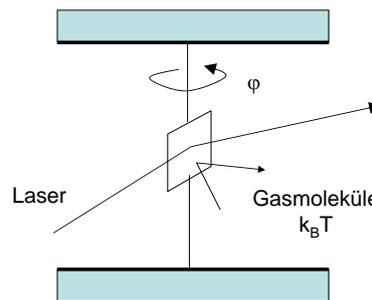


Abbildung 1.4: Die mittlere Auslenkung eines Drehspiegels an einem Torsionsfaden dient zur Bestimmung der Boltzmannkonstante.

Bestimmung von N_A

Durch die Entwicklung moderner Methoden ist es heute möglich auch N_A direkt zu bestimmen. Grundlage ist die **Röntgenbeugung** an Kristallen (siehe Abb 1.5). Man erhält im gebeugten Röntgenstrahl konstruktive Interferenz, wenn die Bedingung

$$\Delta = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.18)$$

erfüllt ist. Hier ist d der sog. Netzebenenabstand, θ der Beugungswinkel, λ die Wellenlänge des Röntgenlichts und n die Ordnung des Beugungsreflexes. Durch die Bestimmung des Beugungswinkels für konstruktive Interferenz erhält man d und damit das Volumen, das ein Atom einnimmt (im einfachsten Fall $V_{atom} = d^3$). Die Avogadro-Konstante ergibt sich dann:

$$N_A V_{atom} = V_{Mol} = \frac{M}{\rho} \quad (1.19)$$

M ist die molare Masse und ρ die Dichte des Festkörpers. Die Genauigkeit zur Bestimmung von ρ ist $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 10^{-6}$ und von d ist $\frac{\Delta d}{d} = 10^{-8}$.

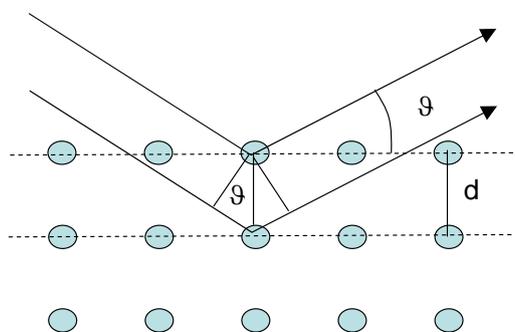


Abbildung 1.5: Durch Röntgenbeugung an den Netzebenen eines Kristalls läßt sich der Atomabstand bestimmen.

1.1.3 Größe eines Atoms

Die Größe von Atomen läßt sich in analoger Weise auch aus Röntgenbeugung ableiten. Allerdings ist die Größe eines Atoms nicht scharf definiert. Der genaue Wert hängt von der Art der Messmethode ab. Zur Messung der Atomgröße werden in der Regel Streuexperimente durchgeführt. Die Winkelverteilung in einem solchen Streuprozess hängt von den Streupartnern und damit von der Art der Wechselwirkung ab. Dieser Zusammenhang ist kompliziert, da zum Beispiel die Wechselwirkung von zwei neutralen Teilchen oder von zwei geladenen Teilchen eher Informationen über die *Reichweite* der Wechselwirkung als über die eigentliche Größe des Atoms liefert.

Im allgemeinen kann man ein Streuexperiment durch die Messung der Abschwächung eines Gasstrahls in einem definierten Volumen bestimmen

(siehe Abb 1.6). Ein Maß für die Abschwächung eines Teilchenstrahls, der eine Teilchenmenge N enthält in einem Gastarget der Dichte n ist:

$$\Delta N = -nA\Delta x\sigma N \frac{1}{A} \quad (1.20)$$

der Term $nA\Delta x$ entspricht der Gesamtzahl der Teilchen im Streuvolumen. σ ist der sog. **totale Wirkungsquerschnitt** (Trefferfläche bei der Streuung stattfindet).

$$\frac{\Delta N}{\Delta x} = -n\sigma N \quad (1.21)$$

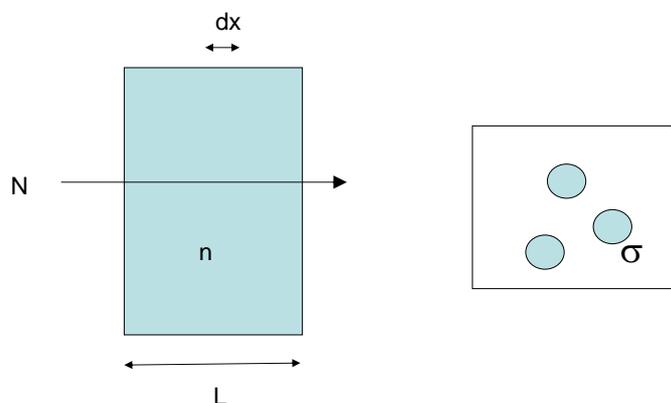


Abbildung 1.6: Den Wirkungsquerschnitt σ für Atomstreuung bestimmt man durch die Abschwächung eines Atomstrahls in einem Gastarget.

Lösung dieser Differentialgleichung zur Bestimmung der Teilchenmenge nach der Transmission durch ein Streuvolumen der Länge L ist:

$$N = N_0 e^{-n\sigma L} \quad (1.22)$$

Aus einer Messung von N und N_0 erhält man bei bekanntem n und L , den Wirkungsquerschnitt σ und damit den Durchmesser eines Atoms.

1.2 Elektronen

1.2.1 Begriffsbildung

Beim radioaktiven Zerfall und bei Leuchterscheinungen in Gasen (=Plasmen) beobachtete man, daß man die entstehenden Bestandteile durch äußere

elektrische und magnetische Felder beeinflussen kann.

- **Radioaktivität**

Je nach Element und Zerfallskette können beim radioaktiven Zerfall α -Teilchen (positiv geladene Heliumkerne) oder β -Teilchen (Elektronen) entstehen, die in einem Magnetfeld jeweils anders abgelenkt werden.

- **Plasmen**

Plasmen sind teilweise oder vollständig ionisierte Gase. Bei einem Kontakt von Plasmen mit umgebenden Wänden können dort Ionen mit hoher Energie auftreffen. Bei diesem Prozeß können zum einen Sekundärelektronen erzeugt werden, die die Oberfläche verlassen und in dem elektrischen Feld zwischen Plasma und Oberfläche beschleunigt werden (**Kathodenstrahlen** = Elektronen). Zum anderen können die auftreffenden Ionen durch einen Kanal in der Kathode das Plasma verlassen (**Kanalstrahlen** = pos. Ionen). Die erzeugten hochenergetischen Elektronen und Ionen erzeugen dann eine Leuchterscheinung auf einem Phosphorschirm (siehe Abb 1.7).

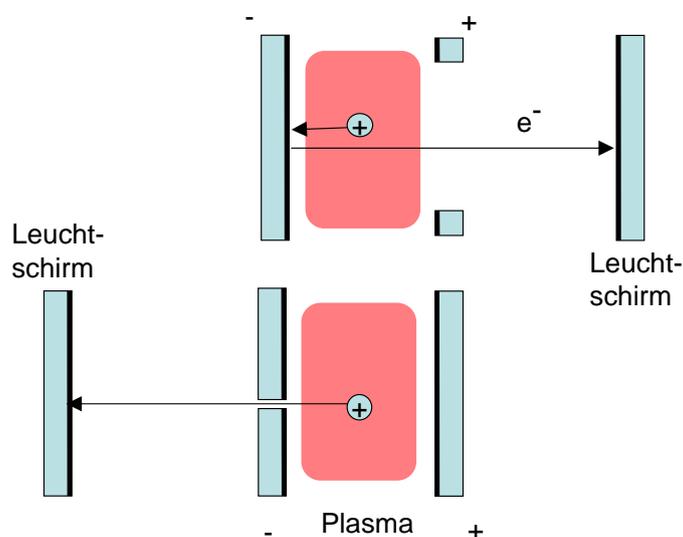


Abbildung 1.7: Bei Plasmen kann man hochenergetische Teilchenstrahlen beobachten. Oben: Kathodenstrahlen bestehen aus Sekundärelektronen, die an der Kathode durch auftreffende Ionen ausgelöst werden. Unten: Kanalstrahlen bestehen aus hochenergetischen Ionen, die durch einen Kanal in der Kathode treten.

Diese Experimente zeigten zunächst, daß sich Atome aus unterschiedlich geladenen Bestandteilen zusammensetzen. Diese besitzen ein stark unterschiedliches Ladungs-zu-Masse-Verhältnis, wie es sich aus der Ablenkung im Magnetfeld ableiten läßt (siehe unten).

1.2.2 Größe eines Elektrons

Die Größe eines Elektrons läßt sich klassisch herleiten unter der Annahme ein Elektron sei identisch mit einem Kugelkondensator der Kapazität C

$$C = 4\pi\epsilon_0 r \quad (1.23)$$

Die Energie für das Aufbringen von Ladung auf diesen Kugelkondensator ist:

$$W = \frac{1}{2} q^2 \frac{1}{C} \quad (1.24)$$

damit ergibt sich die potentielle Energie zu:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} e^2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.25)$$

Setzt man diese potentielle Energie mit der Ruheenergie des Elektrons gleich:

$$E_0 = m_0 c^2 \quad (1.26)$$

so bekommt man den sog. **klassischen Elektronenradius**:

$$r_{el} = \frac{e^2}{2 \cdot 4\pi\epsilon_0 m_0 c^2} = 1.4 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (1.27)$$

Streuexperimente zeigten allerdings, daß das Elektron als punktförmig anzusehen ist. Dies wird bei Streuexperimenten sichtbar, die selbst bei kleinem Abstand zwischen Streupartner und Elektron (= kleiner Stoßparameter) noch richtig durch das Coloumb-Gesetz beschrieben werden können.

1.2.3 Ladung eines Elektrons

Die Elementarladung eines Elektrons wurde zum ersten Mal durch den **Millikan**-Versuch bestimmt (siehe Abb. 1.8). Hierbei werden geladene Öltröpfchen in einem Kondensator eingefangen und durch ein Gegenfeld im Gleichgewicht mit der Schwerkraft gehalten.

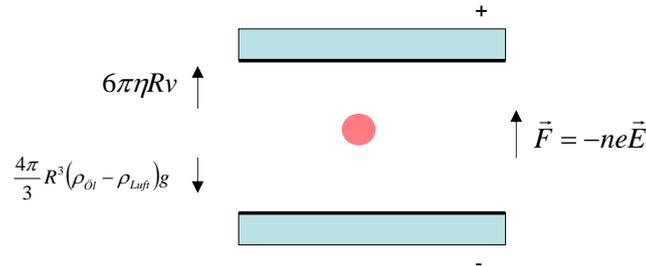


Abbildung 1.8: Millikan-Versuch zur Bestimmung der Elementarladung

Die Schwerkraft eines Öltröpfchens mit Radius R in Umgebungsluft ist gegeben als:

$$F_{\text{unten}} = \frac{4\pi}{3} R^3 (\rho_{\text{Oil}} - \rho_{\text{Luft}}) g \quad (1.28)$$

Dem Sinken der Tröpfchen entgegengerichtet ist die Reibungskraft. Stokes-Reibung ergibt:

$$F_{\text{oben}} = 6\pi\eta Rv \quad (1.29)$$

η ist die Viskosität von Luft und v die Geschwindigkeit des Öltröpfchens. In einem ersten Schritt beobachtet man die Sinkgeschwindigkeit v eines Öltröpfchens, in dem Kondensator an dem *keine* Spannung anliegt. Daraus läßt sich der Tröpfchen-Radius R bestimmen:

$$R = \left(\frac{9\eta v}{2g (\rho_{\text{Oil}} - \rho_{\text{Luft}})} \right)^{1/2} \quad (1.30)$$

Anschließend legt man ein Gegenfeld an, das die Tröpfchen in Ruhe hält ($v = 0$):

$$ne\vec{E} = (\rho_{\text{Oil}} - \rho_{\text{Luft}}) \vec{g} \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (1.31)$$

Für eine Bestimmung der Elementarladung auf der linken Seite von Gl. 1.31, benötigt man jetzt noch die Anzahl der Ladungen auf einem Öltröpfchen. Durch eine äußere Licht-Quelle ändert man den Ladungszustand der Öltröpfchen (Photoeffekt) und beobachtet die Spannung ΔU , die man zusätzlich benötigt, um das Tröpfchen wieder in die Gleichgewichtslage zu bekommen.

$$\frac{n + \Delta n}{n} = \frac{U + \Delta U}{U} \quad (1.32)$$

Der kleinste Werte von ΔU entspricht einer Änderung des Ladungszustandes um $\Delta n = 1$. Damit ergibt sich:

$$1 = n \frac{\Delta U}{U} \quad (1.33)$$

Daraus läßt sich n bestimmen und in Gl. 1.31 einsetzen. Damit ergibt sich schließlich für die Elementarladung:

$$e = \frac{1}{n|\vec{E}|} (\rho_{Oel} - \rho_{Luft}) g \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (1.34)$$

Den Wert der **Elementarladung**, der sich daraus bestimmt ist:

$$\boxed{e = 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{C}} \quad (1.35)$$

1.2.4 Masse eines Elektrons

Die Masse eines Elektrons läßt sich aus seiner Trajektorie in einem Magnetfeld bestimmen falls die Ladung bekannt ist (siehe Abb. 1.9). Die Lorentzkraft ist gegeben als:

$$\vec{F} = -e (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.36)$$

In einem gleichförmigen Magnetfeld gilt das Kräftegleichgewicht:

$$m \frac{v^2}{R} = evB \quad (1.37)$$

Man beschleunigt einen Elektronenstrahl auf die Geschwindigkeit v durch eine Beschleunigungsspannung U

$$v = \left(\frac{2eU}{m} \right)^{1/2} \quad (1.38)$$

und beobachtet den Krümmungs-Radius des abgelenkten Elektronenstrahl im Magnetfeld:

$$R = \frac{mv}{eB} \quad (1.39)$$

Daraus ergibt sich das Verhältnis aus Elementarladung und Masse:

$$\frac{e}{m} = \frac{2U}{R^2 B^2} \quad (1.40)$$

Bei bekannter Elementarladung ergibt sich als Elektronenmasse:

$$m_e = 9.1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

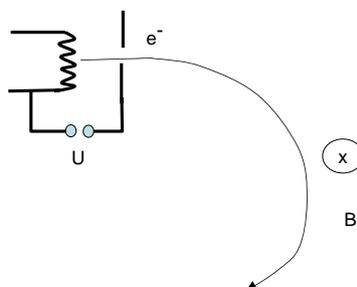


Abbildung 1.9: Fadenstrahlrohr zur Bestimmung der Elektronenmasse

1.3 Struktur der Atome

Es wurde gezeigt, daß Atome aus positiven und negativen Ladungsträgern bestehen, wobei die negativen Ladungsträger sehr viel leichter sind. Die innere Struktur bzw. Verteilung dieser Ladungsträger im Atom selbst wird durch Streuexperimente bestimmt: die Winkelverteilung gestreuter Teilchen ist charakteristisch für das Wechselwirkungspotential (hier Coloumb-Potential) und die Massenverteilung im Atom.

1.3.1 Streuung

Betrachten wir zunächst die Streuung eines geladenen Projektils (Masse m_1 , Geschwindigkeit \vec{v}_1 , Ort r_1) an einem ruhenden Atom (Masse m_2 , Geschwindigkeit $\vec{v}_2 = 0$, Ort r_2). Die Kinematik dieser Systems wird zweckmäßigerweise im Schwerpunktsystem beschrieben. Die Schwerpunkts-Geschwindigkeit \vec{v}_c errechnet sich aus¹:

$$m_1 \vec{v}_1 = (m_1 + m_2) \vec{v}_c \quad (1.41)$$

Der Gesamtimpuls im Schwerpunktsystem ist Null. Beim Übergang vom Laborsystem in das Schwerpunktsystem wird von allen Geschwindigkeitsvektoren \vec{v}_c abgezogen. Der Streuprozess im Schwerpunktsystem ist in Abb. 1.10 gezeigt. b bezeichnet man als **Stoßparameter**.

¹ \vec{v}_c errechnet sich für $v_2 \neq 0$ allgemein aus $m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = (m_1 + m_2) \vec{v}_c$.

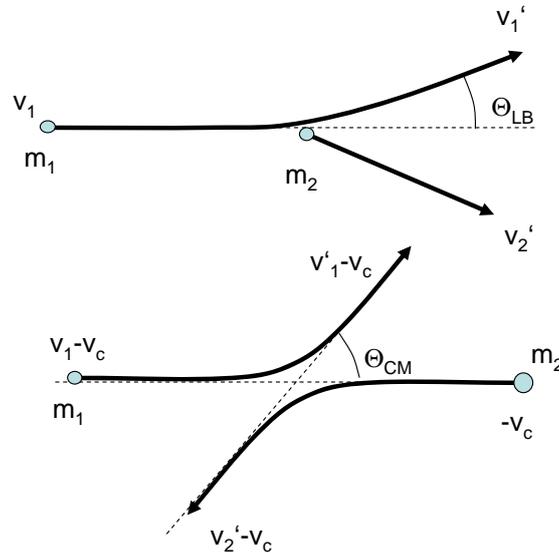


Abbildung 1.10: Kinematik eines Zweier-Stoßes im Laborsystem (oben) und im Schwerpunktsystem (unten)

Die kinetische Energie im Schwerpunktsystem ergibt sich zu:

$$\frac{1}{2}m_1(v_1 - v_c)^2 + \frac{1}{2}m_2v_c^2 = \frac{1}{2}\mu v_1^2 = E_0 \quad (1.42)$$

μ bezeichnet die reduzierte Masse:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \quad (1.43)$$

Man bekommt einen kompakten Ausdruck, der gleichbedeutend mit der Bewegung eines *einzelnen* Körpers der Masse $m\mu$ und Geschwindigkeit v_1 ist. Läßt man die Annahme fallen, dass für v_2 im Laborsystem $v_2 = 0$ gilt, bekommt man $E_0 = \frac{1}{2}m_c(v_1 - v_2)^2$, d.h. für die kinetische Energie im Schwerpunktsystem ist die *Relativgeschwindigkeit* maßgeblich.

Die Kinematik des Stoßes im Schwerpunktsystem zeigt, daß man den Streuprozeß als die Streuung *eines* Teilchens der Masse μ an einem Potential $V(r)$ beschreiben kann, daß seinen Ursprung am Ort $r = r_1 + r_2$ hat. Das entsprechende Koordinatensystem für den Stoßprozeß ist in Abb. 1.11 gezeigt.

Diese Energieerhaltung in *Polarkoordinaten* ergibt sich damit zu:

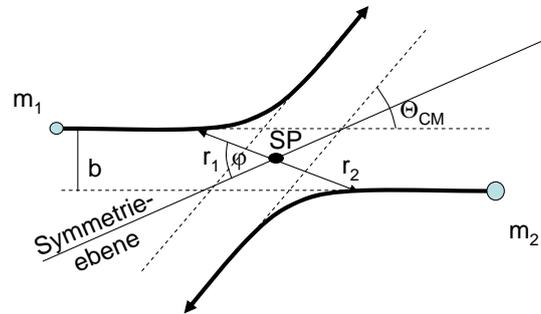


Abbildung 1.11: Koordinatensystem für die Beschreibung des Zweierstoßes.

$$E_0 = \frac{1}{2}\mu \left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2 \right) + V(r) \quad (1.44)$$

Für die Beschreibung der Energieerhaltung läßt sich die kinetische Energie im Schwerpunktsystem für $r \rightarrow \infty$ ansetzen, da für große Zeiten vor bzw. nach dem Stoß der Abstand sehr groß wird und damit die potentielle Energie verschwindet, da das Potential $V(r)$ nur eine endliche Reichweite besitzt und somit $V(r \rightarrow \infty) = 0$ gilt.

Auch die Drehimpulserhaltung läßt sich in Polarkoordinaten kompakt schreiben. Zunächst haben wir den Gesamtdrehimpuls \vec{L} im Schwerpunktsystem mit $v_2 = 0$ gegeben als:

$$m_1 \vec{r}_1 \times (\vec{v}_1 - \vec{v}_c) + m_2 \vec{r}_2 \times (-\vec{v}_c) = \vec{L} \quad (1.45)$$

Auch dies läßt sich vereinfachen zu dem Drehimpuls \vec{L} für sehr große Abstände \vec{r} :

$$\mu \vec{r} \times \vec{v}_1 = \vec{L} \quad (1.46)$$

mit $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Für sehr große Abstände ist der Betrag des Drehimpulses gegeben als:

$$\left| \vec{L}_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \right| = \mu v_1 b \quad (1.47)$$

Dies ist der Drehimpuls am Anfang der Trajektorie. Dieser Drehimpuls bleibt während der ganzen Bewegung konstant, wobei sich aber der Abstand (r) und die Winkelgeschwindigkeit ($\dot{\phi}$) fortlaufend ändert. In Polarkoordinaten läßt sich dies ausdrücken als:

$$\mu v_1 b = \mu r^2 \dot{\varphi} \quad (1.48)$$

Setzt man Gl. 1.48 in Gl. 1.44 ein, so erhält man:

$$\dot{r} = \pm v_1 \left(1 - \frac{V(r)}{E_0} - \frac{b^2}{r^2} \right)^{1/2} \quad (1.49)$$

Um die Trajektorie zu berechnen, verwendet man folgende Umformung:

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{d\varphi}{dt} \frac{1}{\frac{dr}{dt}} \quad (1.50)$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{d\varphi}{dr} = \pm \frac{v_1 b}{r^2} \frac{1}{v_1 \left(1 - \frac{V(r)}{E_0} - \frac{b^2}{r^2} \right)^{1/2}} \quad (1.51)$$

Diese Gleichung läßt sich durch Integration auflösen. Die Integrationsgrenzen für φ sind $[\Theta/2, \pi/2]$ und für r $[\infty, r_{min}]$ (siehe Abb. 1.12):

$$\int_{\Theta/2}^{\pi/2} d\varphi = - \int_{\infty}^{r_{min}} \frac{b dr}{r^2 \left(1 - \frac{V(r)}{E_0} - \frac{b^2}{r^2} \right)^{1/2}} \quad (1.52)$$

Bei der Definition des Integrals gilt es zu beachten, daß diejenigen Integrationsgrenzen und das Vorzeichen von Gl. 1.49 so gewählt werden, daß als Ergebnis $\varphi(r_{min}) = \pi/2$ und $\varphi(\infty) = \Theta/2$ gilt.

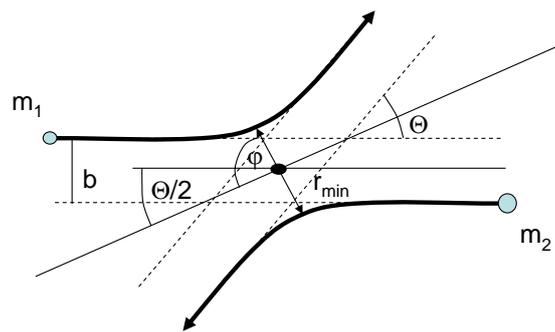


Abbildung 1.12: Integrationsgrenzen für die Auflösung von Gl. 1.51

r_{min} läßt sich aus der Bedingung erschließen, daß r minimal wird am Ort größter Annäherung bzw. aus $\dot{r} = 0$ gemäß Gl. 1.49:

$$r_{min}^{-1} = \frac{1}{b} \left(1 - \frac{V(r_{min})}{E_0} \right)^{1/2} \quad (1.53)$$

Mit diesen Integrationsgrenzen erhält man schließlich den Streuwinkel im Schwerpunktsystem Θ als:

$$\Theta = \pi - 2b \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \left[1 - \frac{V(r)}{E_0} - \frac{b^2}{r^2} \right]^{1/2}} \quad (1.54)$$

Dies bezeichnet man als **Stoßintegral**. Bei gegebenem Stoßparameter und Abstandsabhängigkeit des Potentials $V(r)$ kann man den Streuwinkel berechnen.

1.3.2 differentieller Wirkungsquerschnitt

Im Experiment wird jetzt eine Probe mit energetischen Teilchen bestrahlt und die Winkelverteilung mit einem Detektor gemessen. Hierzu muß man über alle möglichen Stoßparameter mitteln, die jeweils zu einem bestimmten Streuwinkel führen. Teilchenerhaltung fordert, daß die Zahl der Teilchen, die durch einen Ring der Fläche $2\pi b db$ treten, in einen Raumwinkel $d\Omega$ gestreut werden gemäß des sog. **differentiellen Wirkungsquerschnittes** $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, wie in Abb. 1.13 skizziert ist.

Die Fläche eines Rings der Breite db im Abstand b von der Symmetrieachse des Problems ist:

$$d\sigma = 2\pi b db \quad (1.55)$$

Der Raumwinkel eines Ringes auf einer Kugeloberfläche mit Öffnungswinkel Θ berechnet sich zu:

$$d\Omega = \underbrace{R \sin \Theta}_{\text{Ringumfang}} \underbrace{2\pi R d\Theta}_{\text{Ringbreite}} \underbrace{\frac{1}{R^2}}_{\text{Umrechnung Fläche-Raumwinkel}} \quad (1.56)$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2\pi b db}{R \sin \Theta 2\pi R d\Theta \frac{1}{R^2}} \quad (1.57)$$

Der **differentielle Wirkungsquerschnitt** ergibt damit:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin \Theta} \frac{db}{d\Theta} \quad (1.58)$$

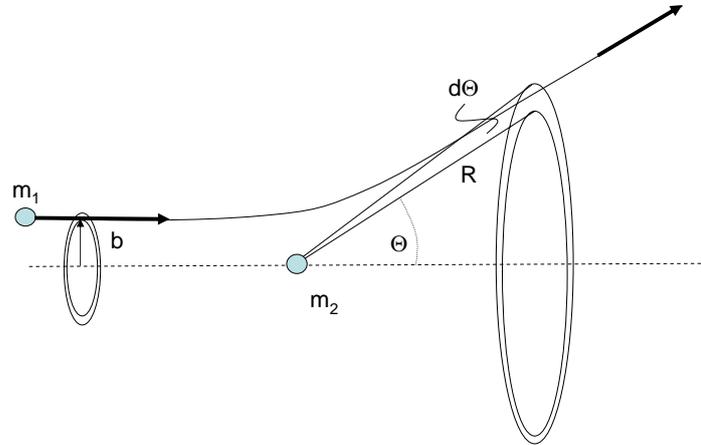


Abbildung 1.13: Der differentielle Wirkungsquerschnitt beschreibt die Streuung in einen bestimmten Raumwinkel.

Der erste Term auf der rechten Seite berücksichtigt, die Statistik über die möglichen Stoßparameter, da zum Beispiel $d\sigma$ mit b allein deshalb ansteigt, weil größere Stoßparameter einfach in einem Stoßexperiment häufiger auftreten als kleinere. Dies ist zunächst unabhängig von der Art der Wechselwirkung. Der zweite Term auf der rechten Seite berücksichtigt hingegen die Physik der Wechselwirkung, da der Zusammenhang zwischen b und Streuwinkel Θ aus dem Stoßintegral genutzt wird, um $\frac{db}{d\Theta}$ zu bestimmen.

Ein Beispiel ist die Streuung von zwei Ladungen q und Q für die das an einem Coloumb-Potential gilt. Mit einem Abstandsgesetz für dieses Potential gemäß:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} e^2 q Q \quad (1.59)$$

hierbei ist q die Ladung des Projektils und Q die Ladung des Atomkerns. Es ergibt sich:

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{e^2 q Q}{4\pi\epsilon_0 \mu v_1^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}} \propto \frac{1}{E_0^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}}} \quad (1.60)$$

Diese Formel für Streuung eines Projektils der Ladung q und dem einem Coloumb-Potential einer Punktladung mit Ladung Q bezeichnet man als **Rutherford-Streuung** (Der Winkel Θ ist der Streuwinkel im Schwerpunktsystem).

Diese Art der Streuung tritt in der Natur oft auf und wird deshalb auch für zahlreiche Anwendungen in der Technik genutzt. Betrachtet man zum Beispiel schnelle geladene Teilchen, die in ein Material eindringen, so hat die Trajektorie eine sehr charakteristische Form: beim Eindringen selbst haben diese Teilchen eine sehr hohe Energie; wegen der $1/E_0^2$ -Abhängigkeit ist der Wirkungsquerschnitt zunächst und die Ablenkung der Teilchen damit klein - die Trajektorie ist sehr geradlinig. Wenn die Teilchen weiter in das Material eindringen werden sie langsamer, womit aber auch der Wirkungsquerschnitt sehr stark ansteigt. Dadurch werden die Teilchen immer stärker gestreut und verlieren dabei umso mehr kinetische Energie. Nachdem dieser Zusammenhang stark nicht-linear ist (nämlich $1/E_0^2$) werden schnelle Teilchen in einem Material in einem relativ genau definierten Tiefenbereich sehr stark abgebremst und somit dort deponiert. Man spricht von **Implantation**. Diese Art der Wechselwirkung wird in der Halbleiterindustrie sowie in der Medizintechnik ausgenutzt (z.B. lokale Behandlung von Tumoren mittels Protonenstrahlen).

1.3.3 Atom-Modelle

Betrachten wir zwei Grenzfälle zur inneren Struktur eines Atoms: eine homogene Verteilung der positiven und negativen Ladungsträger (**Thomson-Modell**) und eine Konzentrierung der positiven Ladung auf einen Atomkern (**Rutherford-Modell**).

Thomson-Modell

Zur Betrachtung der Streuung an einer homogenen Ladungsverteilung betrachten wir das elektrische Feld in einer homogen positiv geladenen Kugel mit Radius R , wie in Abb. 1.14 gezeigt. Die negative Ladung der Elektronen wird hier vernachlässigt, da sie wegen des großen Massenunterschiedes kaum zur Ablenkung beitragen.

$$\vec{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{R^3} \hat{r} \quad (1.61)$$

Der Impuls in y-Richtung ändert sich beim Durchdringen der Kugel in einer Zeit Δt um einen Betrag p_y .

$$p_y = \int F_y dt \simeq \frac{Ze^2 b}{4\pi\epsilon_0 R^3} \Delta t \quad (1.62)$$

Die Wegstrecke innerhalb der Kugel hängt vom Stoßparameter b ab:

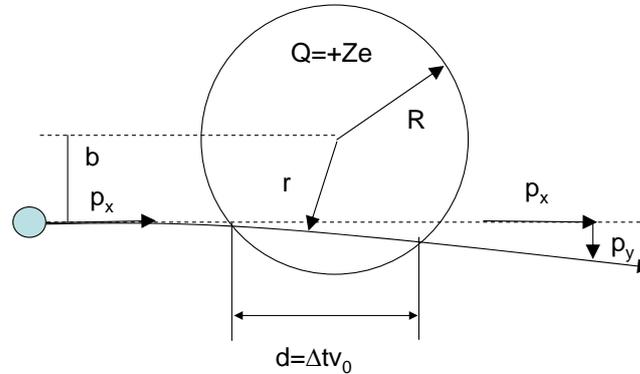


Abbildung 1.14: Nach dem Thomson-Modell bestehe ein Atom aus einer homogenen Ladungsverteilung.

$$d = 2\sqrt{R^2 - b^2} \quad (1.63)$$

Damit erhält man als Winkel der Ablenkung:

$$\tan \Theta = \frac{p_y}{p_x} = \frac{2\sqrt{R^2 - b^2}}{mv_0^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} b \quad (1.64)$$

Der mittlere Winkel ergibt sich durch Integration über alle möglichen Stoßparameter (mit $\tan \Theta \rightarrow \Theta$ für kleine Winkel Θ):

$$\langle \Theta \rangle = \int_{b=0}^R \Theta(b) \frac{2\pi b}{\pi R^2} db \quad (1.65)$$

$$\langle \Theta \rangle = \frac{Ze^2}{4\epsilon_0 R m v_0^2} \quad (1.66)$$

Rutherford-Modell

Beim Rutherford-Modell benutzt man direkt die Formel für die Streuung an einer Punktladung. Dieses Modell ist in guter Übereinstimmung mit den Streuexperimenten (siehe Abb. 1.15). Erst bei sehr kleinen Stoßparametern, bzw. großen Streuwinkeln, ist eine kleine Abweichung von Gl. 1.60 beobachtbar. Rutherford schloss daraus, daß die positive Ladung im Kern lokalisiert ist, der allerdings eine endliche Ausdehnung hat, was an der Abweichung bei

$\Theta = \pi$ sichtbar wird (bei Streuung an Elektronen gibt Gl. 1.60 die Experimente bis zu $b = 0$ richtig wieder). Der Kernradius skaliert wie:

$$r_{Kern} = r_0 A^{1/3} \quad (1.67)$$

mit A der Zahl der Nukleonen im Kern; $r_0 = 1.3 \cdot 10^{-15} m$

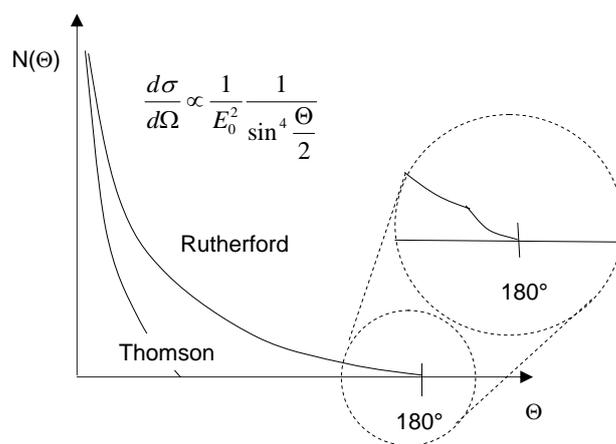


Abbildung 1.15: Winkelverteilung gestreuter Teilchen nach dem Thomson-Modell und dem Rutherford-Modell.

Kapitel 2

Entwicklung der Quantenphysik

Zu Beginn des 20ten Jahrhunderts taten sich Widersprüche auf bei der Anwendung der Gesetze der Elektrodynamik auf bestimmte Fragestellungen. Die Geburt der Quantenphysik geschah mit der Einführung des Planck'schen Wirkungsquantum zur konsistenten Beschreibung der Hohlraumstrahlung. Dieses zunächst theoretische Konstrukt zur Quantisierung der Energieabgabe von Atomen wurde übertragen auf die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes, den Photonen. Das duale Konzept von Teilchen- und Wellencharakter von Photonen wurde nachfolgend auf Materie übertragen.

2.1 Teilchencharakter von Photonen

2.1.1 Hohlraumstrahlung

Gegen Ende des 19ten Jahrhunderts waren die Elektrodynamik und die Thermodynamik die etabliertesten und erfolgreichsten Theorien. Es stellte sich heraus, daß man die Gültigkeit bzw. Verbindung beider Theorien mit der Betrachtung der Hohlraumstrahlung überprüfen könnte. Nach klassischer Vorstellung bestehen die Wände eines Hohlraums aus einzelnen Oszillatoren, die wie ein Hertz'scher Dipol elektromagnetische Strahlen aussenden. Die Energie dieser Oszillatoren und damit auch ihre Abstrahlung sollte nach dem Gleichverteilungssatz der Thermodynamik von der Temperatur abhängen. Nach dieser Vorstellung sollte sich die Energie im elektromagnetischen Feld einfach aus der Wandtemperatur des Hohlraums ableiten können. Genau hier stößt man allerdings auf Widersprüche, die erst durch die Quantenphysik aufgelöst werden konnten.

Elektromagnetische Felder waren bekannt als Lösungen der Maxwell-Gleichungen im Vakuum. Diese entsprechen Wellen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten gemäß der Dispersion:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

bzw.

$$\omega = ck \quad (2.2)$$

mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ und dem Wellenvektor $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Die Energiedichte dieses elektromagnetischen Feldes ist gegeben als:

$$w = \frac{1}{2}\epsilon_0(E^2 + c^2B^2) \quad (2.3)$$

Betrachten wir jetzt einen Hohlraum bei einer Temperatur T und stellen die Frage nach der Frequenzabhängigkeit der emittierten Strahlung durch ein kleines Loch in der Wand dieses Hohlraums (siehe Abb. 2.1).

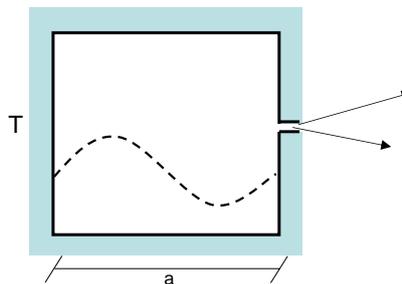


Abbildung 2.1: Hohlraumstrahlung.

Die Eigenmoden der stehenden Wellen in diesem Hohlraum müssen den periodischen Randbedingungen genügen. Betrachten wir nur die x-Richtung, gilt:

$$\vec{k} = n \frac{\pi}{a} \vec{e}_x \quad (2.4)$$

mit \vec{e}_x dem Einheitsvektor in x-Richtung und n einer ganzen Zahl. In allen drei Raumrichtungen ergibt sich für die Länge des Wellenvektors:

$$|\vec{k}| = \frac{\pi}{a} \sqrt{n^2 + m^2 + q^2} \quad (2.5)$$

n, m und q sind ganze Zahlen und a die Kantenlänge eines würfelförmigen Hohlraums. Die Zahl der Eigen-Moden N_G (Zahl der möglichen Eigenschwingungen) bis zu einem maximalen Wellenvektor k_{max} läßt sich in einem Oktanten des Phasenraumes durch Abzählen gewinnen (siehe Abb. 2.2):

$$N_G = \underbrace{2}_{\text{Polarisation}} \underbrace{\frac{1}{8}}_{\text{Oktant}} \frac{4\pi}{3} k_{max}^3 \frac{1}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^3} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{a\omega_{max}}{\pi c}\right)^3 = N(\omega_{max}) \quad (2.6)$$

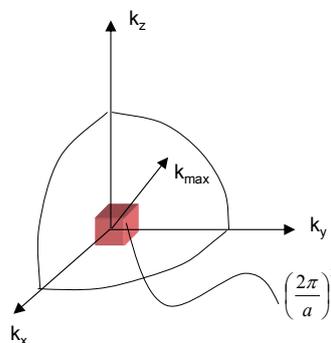


Abbildung 2.2: Bestimmung der Eigenmoden bis Wellenvektoren $k < k_{max}$ im Phasenraum.

die Zahl der Eigenmoden dn pro Frequenzintervall $d\nu$ und Volumen (geteilt durch a^3) ergibt sich durch Ableiten ($\frac{dN_G}{d\nu}$) daraus mit $\omega = 2\pi\nu$ zu:

$$dn = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (2.7)$$

Die **spektrale Energiedichte** $w(\nu)d\nu$ (Energie pro Frequenzintervall und pro Volumen) in diesem Hohlraum ist gegeben durch die Zahl der Eigenmoden (= Freiheitsgrade) des Systems mal mittlerer Energie \bar{w} . Die Atome in der Wand werden als harmonischer Oszillator betrachtet mit einer mittleren Energie $\bar{w} = k_B T$. Demnach entspricht im Gleichgewicht jeder Schwingungsmode eine mittlere Energie von $k_B T$. Damit ergibt sich das sog. **Rayleigh-Jeans-Gesetz** zu:

$$w_\nu d\nu = k_B T dn = k_B T \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (2.8)$$

Der Index ν bezeichnet immer die spektrale Verteilung einer Größe. Integriert man diese Größe über den ganzen Frequenzbereich, so ergibt sich aus der spektralen Energiedichte w_ν die Energiedichte $w[Jm^{-3}]$.

Dieses Gesetz gibt sehr gut die abgestrahlte Leistung dieses Hohlraums für kleine Frequenzen wieder. Die **spektrale Strahlungsdichte** S_ν pro Raumwinkel, Fläche und Frequenzintervall $d\nu$ berechnet sich aus:

$$S_\nu d\nu = \frac{c}{4\pi} w_\nu d\nu \quad (2.9)$$

Integriert man S_ν über den ganzen Frequenzbereich, so ergibt sich aus der spektralen Strahlungsdichte S_ν die Strahlungsdichte $S[Wm^{-2}sr^{-1}]$. Dies entspricht der abgestrahlten Leistung pro Fläche und Raumwinkel.

Allerdings treten große Diskrepanzen bei hohen Energien (= Frequenzen) auf. Insbesondere bei der Integration von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ divergiert Gl. 2.8, wie in Abb. 2.3 skizziert ist. Dies bezeichnet man als **Ultraviolett-Katastrophe**.

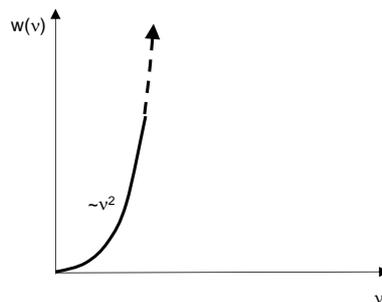


Abbildung 2.3: Frequenzabhängigkeit der Energiedichte der Hohlraumstrahlung gemäß dem Rayleigh-Jeans-Gesetz.

Dies war der Ausgangspunkt für die Arbeiten von Max Planck. Sein Zugang führte über die Entropie, um die mittlere Energie eines Oszillators abzuleiten. Dabei machte er die Annahme, daß alle Oszillatoren an den Wänden eine Energie proportional zu ihrer Frequenz besitzen ($\bar{w} \propto \nu$). Bei dem Zugang über die Entropie suchte er jetzt die *wahrscheinlichste* Verteilung in der sich die Energie auf die Oszillatoren an der Wand verteilt (d.h. nicht jeder Oszillator hat danach jeweils $k_B T$). Um diese Verteilung bestimmen verwendete er die mikroskopische Formulierung der Entropie nachdem $S = k_B \ln \Omega$ mit Ω der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten zu einer gegebene Gesamtenergie. Damit Planck die Möglichkeiten abzählen konnte, führte er zunächst eine

Hilfsgröße h (deshalb die Wahl des Buchstabens h) für die kleinste Energieeinheit ($E = h\nu$) ein, in der er die Energie abzählen wollte. Am Ende seiner Betrachtung wollte er diese Hilfsgröße h zu Null werden lassen, um eine Beschreibung für beliebige Gesamtenergien zu bekommen. Es stellte sich aber heraus, daß genau dies *nicht* zur Lösung führte, sondern erst ein *endlicher* Wert für h die Übereinstimmung von Theorie und Experiment liefert. So hatte Planck nahezu unfreiwillig den Grundstein der Quantenphysik und eine der wichtigsten Größen, das Planck'sche Wirkungsquantum, eingeführt. Wie war sein Lösungsweg im einzelnen:

Planck forderte, daß die Atome in der Wand des Hohlraums ihre Energie nicht kontinuierlich abgeben gemäß $k_B T$, sondern, daß dies nur quantisiert geschieht proportional zur Frequenz ν und einem Wirkungsquantum h :

$$\boxed{E = h\nu} \quad (2.10)$$

Der Zahlenwert für dieses sog. **Planck'sche Wirkungsquantum** beträgt:

$$\boxed{h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} \quad (2.11)$$

Da die Energieabgabe der Oszillatoren in der Wand nur quantisiert vorkommt, muß die Energie der Eigenschwingung w des elektromagnetischen Feldes immer ein ganzzahliges Vielfaches des Planck'schen Wirkungsquantums (mal ν) sein.

$$w = nh\nu \quad (2.12)$$

n ist eine ganze Zahl. Die Temperatur wird jetzt eingeführt, indem man die Besetzung dieser diskreten Energiewerte gemäß einer Boltzmann-Statistik gewichtet. Genau dies ist ein Ergebnis der Betrachtung über die wahrscheinlichste Verteilung der Energie auf mehrere Zustände (siehe Skript zu Physik IV - Quantenstatistik). D.h. die Wahrscheinlichkeit p , daß ein Zustand zur Frequenz ν mit n Energiepaketen besetzt ist, skaliert bei einer Temperatur T mit:

$$p(n) \propto e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}} \quad (2.13)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2.4 illustriert. nach oben aufgetragen sind die möglichen Frequenzen, die im Hohlraum schwingen können (ν_1 bis ν_∞). Nach rechts die Besetzung dieser Moden mit n Schwingungsquanten der Größe $h\nu$. Gemäß der Boltzmann-Statistik sind die Schwingungsmoden mit kleiner Frequenz exponentiell häufiger besetzt als Schwingungsmoden höherer Frequenz. So kommen Zustände mit sehr hohen Frequenz

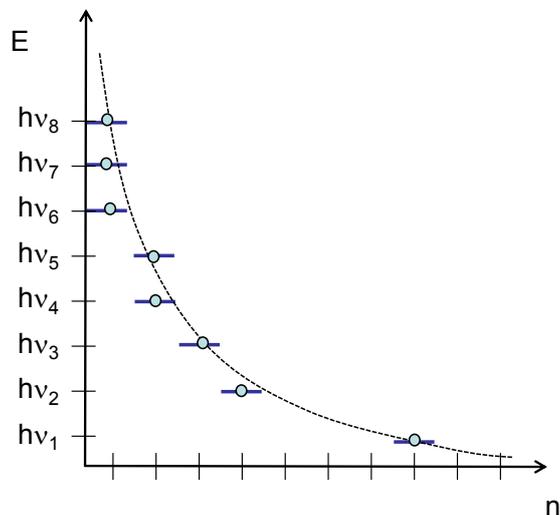


Abbildung 2.4: Die Energiedichte der Hohlraumstrahlung wird durch eine Besetzung der Schwingungsmoden zu Frequenzen ν gemäß einer Boltzmann-Statistik ermittelt.

exponentiell seltener vor als Zustände bei kleinerer Frequenz. Dies ist ein Resultat der Entropieüberlegung: nehmen wir als Beispiel 10 unterschiedliche Möglichkeiten für Oszillatoren, die jeweils eine Energie ($E = h\nu$ von 1 eV bis 10 eV) besitzen. Wollen wir in dem System ausdrücken, daß die Gesamtenergie aller Oszillatoren 10 eV ist, so haben wir die Möglichkeit entweder nur einen einzelnen 10 eV Oszillator anzuregen und alle anderen Oszillatoren in Ruhe anzunehmen ($n=1|10\text{eV}$ und $n=0|9\text{eV}$ und $n=0|8\text{eV}$ etc.). Hierbei gibt es nur *eine Realisierungsmöglichkeit*. Alternativ dazu, könnte man die Energie etwas gleichmäßiger auf die Oszillatoren verteilen ($n=0|10\text{eV}$ und $n=0|9\text{eV}$ und $n=0|8\text{eV}$... $n=1|3\text{eV}$ und $n=2|2\text{eV}$ und $n=3|1\text{eV}$). Betrachtet man alle möglichen Permutationen so erkennt man, daß eine gleichmäßigere Verteilung der Energie sehr viel mehr Realisierungsmöglichkeiten besitzt und deshalb *wahrscheinlicher* ist, wie schon Gl. 2.13 ausdrückt.

Die mittlere Energie \bar{w} pro Eigenschwingung gewichtet mit dieser Wahrscheinlichkeit ergibt sich demnach aus:

$$\bar{w} = \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu p(n) = \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}} \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}} \quad (2.14)$$

man erhält

$$\bar{w} = h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (2.15)$$

Die Energiedichte der Hohlraumstrahlung ergibt schließlich aus dem Produkt der Zustandsdichte der Eigenschwingungen gemäß Gl. 2.7 und deren mittleren Energie gemäß Gl. 2.15:

$$w_\nu(\nu)d\nu = \bar{w}dn = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad (2.16)$$

Dies bezeichnet man als **Planck'sches Strahlungsgesetz**. Dieses Gesetz gibt die spektrale Energiedichte (gemäß Gl. 2.9) eines Hohlraums bei der Temperatur T über den gesamten Frequenzbereich richtig wieder (siehe Abb. 2.5).

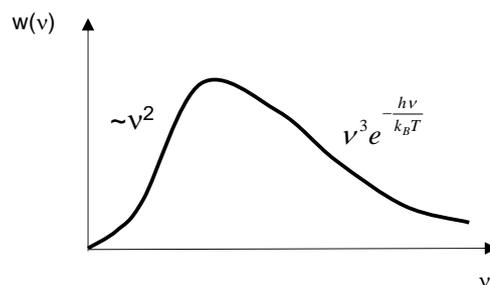


Abbildung 2.5: Energiedichte der Hohlraumstrahlung gemäß dem Planck'schen Strahlungsgesetz.

Wie kann man jetzt in einem Messaufbau das Planck'sche Strahlungsgesetz überprüfen. Betrachten wir zunächst eine Fläche auf der Innenseite des Hohlraums. Die Energieänderung pro Zeit eines Flächenelements dF , auf das von einem Raumwinkel $d\Omega$ die Strahlungsleistung S_ν im Frequenzbereich $d\nu$ einfällt, ist gegeben als:

$$\frac{dW_A}{dt} = A_\nu S_\nu d\nu dF d\Omega \quad (2.17)$$

A_ν ist das Absorptionsvermögen ($0 < A_\nu < 1$). Die Fläche wiederum emittiert Strahlung und ändert dadurch seine Energie, gemäß:

$$\frac{dW_E}{dt} = E_\nu d\nu dF d\Omega \quad (2.18)$$

E_ν ist das Emissions-Vermögen (gleiche Einheit wie S_ν). Im Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur T des Wandelements muß gelten $\frac{dW_A}{dt} = \frac{dW_E}{dt}$. Daraus folgt das sog. **Kirchhoff'sche Gesetz**:

$$\boxed{\frac{E_\nu}{A_\nu} = S_\nu} \quad (2.19)$$

D.h. das Emissions- und Absorptionsvermögen eines Körpers bei einer Temperatur T sind direkt verknüpft über die spektrale Strahlungsdichte, die seinerseits *materialunabhängig* ist. Erzeugt man nun einen sog. **schwarzen Strahler**, bei dem das Absorptionsvermögen $A_\nu = 1$ ist, so ist die Emission dieser Fläche auch maximal ($E_\nu = A_\nu S_\nu$). D.h. ein perfekt schwarzer Körper, der zur Emission gebracht wird sondern ein Strahlungsspektrum ab, daß *unabhängig* von der Wahl des Materials ist! Damit läßt sich die Formel für S in idealer Weise testen.

Dies wird realisiert in einer sogenannten *Ulbricht-Kugel*, bei der die Öffnung in einem glühenden Hohlraum (bei Temperatur T) als Kalibrierstandard dient, um eine genormte spektrale Verteilung $w_\nu(T)$ gemäß Gl. 2.16 zu erzeugen.

Das Planck'sche Strahlungsgesetz kann jetzt übereinstimmend mehrere Gesetzmäßigkeiten konsistent erklären:

- **Rayleigh-Jeans-Gesetz**

Oben wurde erwähnt, daß das Raleigh-Jeans-Gesetz für sehr kleine Frequenzen das Experiment gut wiedergibt. Führt man eine Näherung $h\nu \ll k_B T$ in Gl. 2.16 durch, ergibt sich wieder das Raleigh-Jeans Gesetz:

$$w_\nu(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_B T \quad (2.20)$$

- **Stefan-Boltzmann-Gesetz**

Die abgestrahlte Leistung eines Körpers bei Temperatur T wurde empirisch durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben ($P = \sigma T^4$ [Wm^{-2}]). Dieses Gesetz läßt sich durch Integration von Gl. 2.16 über den gesamten Frequenzbereich ableiten. Die Energiedichte in dem Hohlraum ergibt sich aus:

$$w(T) = \int_{\nu=0}^{\infty} w_{\nu}(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_{\nu=0}^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad (2.21)$$

mit $x = \frac{h\nu}{k_B T}$

$$w(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \int_{x=0}^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.22)$$

man erkennt, daß die Energiedichte in dem Hohlraum mit T^4 skaliert. Die abgestrahlte Leistung (= Emissions-Vermögen) für ein Wandelement des Hohlraums (im Gleichgewicht mit der Hohlraumstrahlung) entspricht der Strahlungsdichte S , integriert über den Halbraum 2π . Es ergibt sich:

$$P^* = S(T)2\pi = \frac{c}{4\pi} w(T)2\pi \quad (2.23)$$

Betrachtet man allerdings die Abstrahlung durch eine Öffnung des Hohlraums, ist die Oberfläche nicht im Gleichgewicht mit dem Strahlungsfeld, da die Strahlung nur von der Seite des Hohlraumes einfällt, aber nicht aus der Umgebung von aussen. Nachdem ein Halbraum fehlt, ist die abgestrahlte Leistung pro Flächenelement eines schwarzen Körpers gegeben als:

$$P = \frac{1}{2} P^* = \frac{c}{4} w(T) = \sigma T^4 \quad [W m^{-2}] \quad (2.24)$$

mit $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$

- **Wien'sches Verschiebungsgesetz**

Wien beobachtete, daß das Produkt aus Wellenlänge am Maximum der abgestrahlten Leistung mit der Temperatur des Hohlraums immer einen konstanten Wert annimmt (siehe Abb. 2.6):

$$\lambda_m T = \text{const.} \quad (2.25)$$

Um dieses Gesetz aus Gl. 2.16 abzuleiten, transformieren wir die Frequenzabhängigkeit in eine Wellenlängenabhängigkeit. Man erhält:

$$w(\lambda)_\lambda d\lambda = \frac{8\pi}{c^3} h \frac{c^3}{\lambda^3} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad (2.26)$$

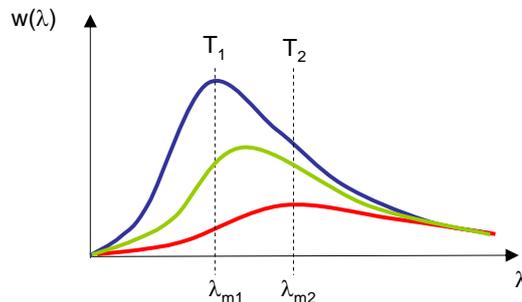


Abbildung 2.6: Das Produkt aus der Wellenlänge am Maximum der Energiedichteverteilung und der Temperatur des Hohlraums ist konstant gemäß dem Wien'schen Verschiebungsgesetz.

Für die Umwandlung von ν in λ gilt zu beachten, daß auch $d\nu$ umgewandelt werden muß¹. Das Maximum dieser Energiedichte legt die Wellenlänge λ_m fest. Aus der Bedingung:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{8\pi}{c^3} h \frac{c^3}{\lambda^3} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \frac{c}{\lambda^2} \right) = 0 \quad (2.27)$$

ergibt sich die Bedingung:

$$5 \left(e^{b/\lambda} - 1 \right) - b/\lambda e^{b/\lambda} = 0 \quad (2.28)$$

mit $b = hc/(k_B T)$. Diese Gleichung kann man nach dem Quotienten b/λ auflösen, was der Bedingung $\lambda_m T = \text{const.}$ entspricht.

Man erkennt, daß das Planck'sche Strahlungsgesetz eine Reihe von Beobachtungen konsistent erklärt, obwohl anzumerken bleibt, daß Planck sein Wirkungsquantum zunächst nur als theoretisches Hilfsmittel eingeführt hatte.

Anwendungen findet das Planck'sche Strahlungsgesetz vielfach. Zum einen als Kalibriermöglichkeit bei spektral aufgelösten Messungen. Zum anderen als Möglichkeit die Temperatur eines Körpers zu bestimmen durch Vergleich mit der Messung der spektralen Verteilung der Emission. Dies wird

¹Zunächst gilt $d\lambda = -\frac{c}{\nu^2} d\nu$. Zudem müssen aber auch noch die Integrationsgrenzen umgedreht werden. Deshalb wird direkt $d\nu$ mit $\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$ ersetzt.

verwendet, um die Temperatur glühender Körper berührungslos (Pyrometer) zu messen bzw. um die Oberflächentemperatur von Sternen zu bestimmen. So zeigt sich zum Beispiel, daß die Oberflächentemperatur der Sonne ca. 5800 K beträgt.

2.1.2 Photoeffekt

Der nächste Schritt zu der Entwicklung der Quantenphysik war die Einführung des Photons. Einstein hatte an dem Energiebegriff der Elektrodynamik auszusetzen, daß dort die Energie nicht lokalisiert ist, sondern sich gleichförmig im Raum verteilen sollte (gemäß $\frac{1}{2}\epsilon_0(E^2 + c^2B^2)$). Dies steht im formalen Widerspruch zum Energiebegriff in der klassischen Mechanik bewegter Körper. Er postulierte daraufhin, daß das Strahlungsfeld selbst sich aus Quanten der Energie $h\nu$, den **Photonen**, zusammensetzt. Die ist im Unterschied zu sehen zur Planck'schen Hypothese, der nur gefordert hatte, daß die Oszillatoren in der Wand des Hohlraums ihre Energie quantisiert abgeben. Einstein verband die Elektrodynamik und seinen Photonenbegriff indem er postulierte, daß die elektromagnetischen Felder, wie sie aus den Maxwell-Gleichungen folgen, einer Überlagerung von einer Vielzahl von Photonen entsprechen.

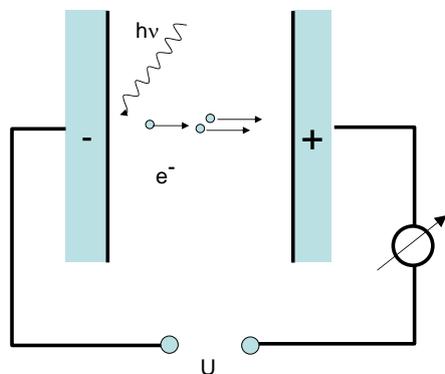


Abbildung 2.7: Beim Photoeffekt werden Elektronen aus dem Festkörper durch einfallende Photonen ausgelöst. Dies führt zu einem Stromfluß in einem externen Stromkreis.

Diese Überlegungen Einsteins zum Photon ermöglichten schließlich auch die konsistente Erklärung des Photoeffekts (siehe Abb. 2.7). Einstein postulierte, das genau *ein* Energiequant (= Photon) absorbiert wird, um *ein*

Elektron aus einem Festkörper herauszulösen.

Beim Photoeffekt fällt Licht auf einen Festkörper und löst dort Elektronen aus. Dieser Festkörper bildet eine Fläche eines Kondensators, an den ein elektrisches Feld angelegt ist. Je nach Polarität, werden die austretenden Elektronen beschleunigt bzw. abgebremst; es fließt Strom. Bei der Strom-Spannungs-Charakteristik dieser Anordnung beobachtet man charakteristische Messkurven, wie in Abb. 2.8 gezeigt. Ab einer bestimmten Spannung $-U_0$ setzt ein Strom ein, der bei höherer Spannung schließlich sättigt. Mehrere Beobachtungen wurden gemacht:

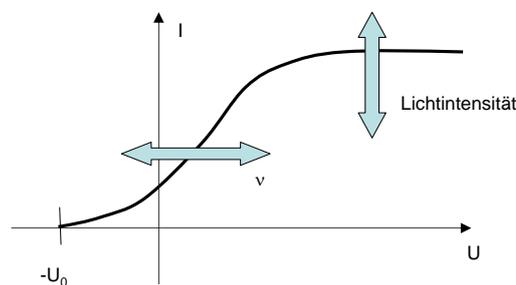


Abbildung 2.8: Strom-Spannungs-Charakteristik in dem Versuch, wie er in Abb. 2.7 gezeigt ist.

- Die minimale Spannung $-U_0$ oberhalb der ein Stromfluß beobachtet wird, hängt nur von der Frequenz des Lichtes ab, nicht von dessen Intensität.
- Der Strom hängt nur von der Intensität des Lichtes ab.

Diese Beobachtungen konnten durch das Postulat erklärt werden, daß die Energie eines Photons bei dessen Absorption komplett zum Herauslösen des Elektrons aus dem Festkörper aufgewendet wird. Die kinetische Energie (die das Elektron benötigt, um z.B. in einem elektrischen Gegenfeld im Kondensator die andere Elektrode zu erreichen) ist abhängig von dem Elektrodenmaterial. Dies läßt sich ausdrücken als:

$$E_{kin} = h\nu - \Phi_A \quad (2.29)$$

Φ_A bezeichnet man als **Austrittsarbeit**. Diese Arbeit wird *mindestens* benötigt, um ein Elektron aus dem Festkörper herauszulösen.

Für den Punkt, an dem der Strom einsetzt, ist die kinetische Energie der Elektronen gerade so groß, daß sie gegen das Gegenfeld gemäß $-U_0$ anlaufen können und die andere Elektrode erreichen. D.h. für das Einsetzen des Stromes an der Spannung $-U_0$ gilt

$$-eU_0 = h\nu - \Phi_A \quad (2.30)$$

Trägt man jetzt die Werte für das Einsetzen der Spannung gegen die Frequenz der Photonen ν auf, so bekommt man aus der Steigung der Geraden eine Bestimmungsgleichung für das Planck'sche Wirkungsquantum (siehe Abb. 2.9).

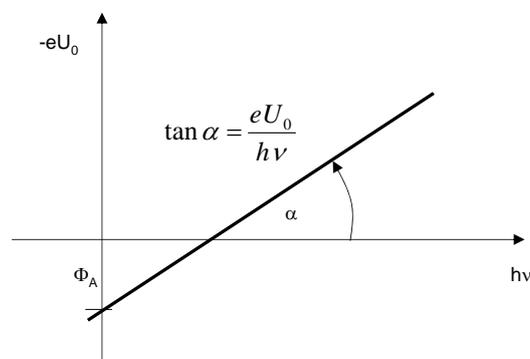


Abbildung 2.9: Bestimmung des Planck'schen Wirkungsquantums h und der Austrittsarbeit Φ_A durch den Photoeffekt.

Der Photoeffekt ist ein wichtiger Mechanismus für zahlreiche Anwendungen der Physik: (i) Bei der **Röntgenelektronenspektroskopie** löst ein sehr kurzwelliges Elektron ein stark gebundenes Elektron aus einem Material heraus. Nachdem dieses Elektron nicht an der chemischen Bindung in dem Material teilnimmt ist seine Bindungsenergie fast ausschließlich von der Identität des Elements bestimmt. D.h. die kinetische Energie dieser Elektronen ist charakteristisch für die Zusammensetzung einer Probe. (ii) Der Photoeffekt wird auch in jeder Solarzelle genutzt, da dort ein Photon in ein freies Elektron umgesetzt wird, dass sich diesmal aber innerhalb des Materials bewegen kann und zum Stromtransport beiträgt.

2.1.3 Comptoneffekt

Bislang wurde die Existenz von Photonen von Einstein 1905 nur postuliert. Erst 1922 gelang es Compton, den Teilchencharakter von Photonen

experimentell nachzuweisen. Grundlage waren Experimente zur Lichtstreuung (Röntgenlicht) an Elektronen (siehe Abb. 2.10). Compton durchstrahlte Folien mit Röntgenlicht und beobachtete neben der Beugung (elastische Streuung), einen zusätzlichen Peak entsprechend einer inelastischen Streuung der Röntgen-Photonen an freien Elektronen. Der Peak der Beugung entsteht durch die elastische Streuung von Röntgenquanten an stark gebundenen Elektronen in den Atomen, während der zusätzliche Peak durch die inelastische Streuung an schwach gebundenen, äußeren Elektronen stattfindet. Photonen können Impuls und Energie an diese schwach gebundenen Elektronen übertragen und sie aus ihrem Bindungszustand herauslösen.

Compton konnte diese Beobachtung konsistent beschreiben indem er einem Photon eine Energie $h\nu$ und einen Impuls $\hbar\vec{k}$ zuweist und den Streuprozess analog zum Zweier-Stoß in der klassischen Mechanik beschrieb.

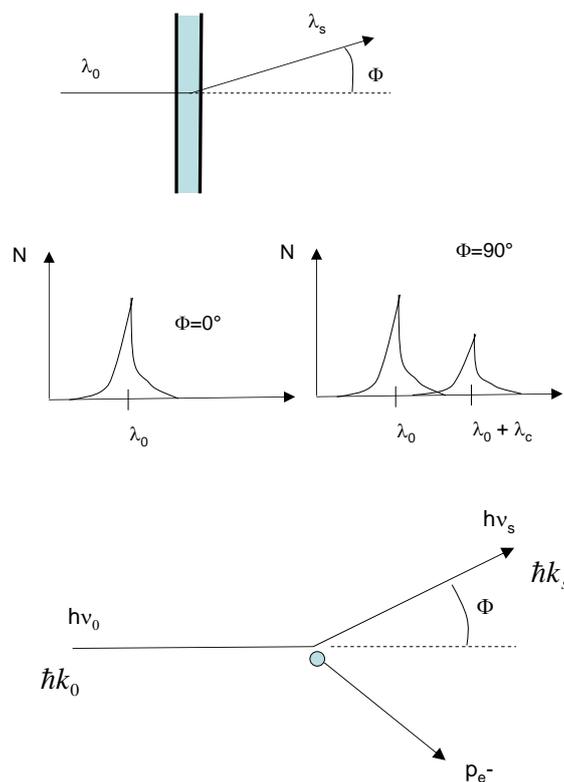


Abbildung 2.10: Beobachtung von Peaks gemäß der elastischen und inelastischen Streuung von Röntgen-Photonen an Elektronen beim Durchgang durch eine dünne Folie.

Wenn wir die Energie des einfallenden Röntgenquants mit $h\nu$ bezeichnen und die Energie des gestreuten Röntgenquants $h\nu_s$, so ergibt die Energieerhaltung:

$$h\nu_0 = h\nu_s + E_{kin,e^-} \quad (2.31)$$

E_{kin,e^-} ist die kinetische Energie des Elektrons an dem Streuung stattfand. Da Röntgenquanten Energien in der Größenordnung von keV haben, muß der Streuprozess relativistisch gerechnet werden. Mit $\beta = \frac{v}{c}$ ergibt sich die kinetische Energie zu:

$$E_{kin,e^-} = m_0c^2 \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - m_0c^2 \quad (2.32)$$

Der Impuls eines Photons läßt sich formal aus dessen Energie ableiten:

$$E = h\nu = \underbrace{\frac{h}{2\pi}}_h \omega = \hbar ck \quad (2.33)$$

In Analogie zu einem klassischen freien Teilchen ist $p = \frac{dE}{dv}$. Damit ergibt sich für $v = c$ der Impuls eines Photons zu:

$$\boxed{\vec{p}_{h\nu} = \hbar \vec{k}} \quad (2.34)$$

Die Impulserhaltung läßt sich mit dem Wellenvektor des einfallenden Röntgenquants \vec{k}_0 und des gestreuten Röntgenquants \vec{k}_s ausdrücken als (siehe Abb. 2.11):

$$\hbar \vec{k}_0 = \hbar \vec{k}_s + \vec{p}_{e^-} \quad (2.35)$$

auch hier muß der relativistische Impuls verwendet werden

$$p_{e^-} = \frac{m_0v}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (2.36)$$

Bei gegebener Streugeometrie, bei der das Röntgenquant um den Winkel ϕ gestreut wird, ergibt die Impulserhaltung:

$$\left| \hbar \vec{k}_0 - \hbar \vec{k}_s \right| = |\vec{p}_{e^-}| \quad (2.37)$$

Die linke Seite löst sich mit dem Cosinussatz auf zu:

$$\left| \vec{k}_0 - \vec{k}_s \right|^2 = |k_0|^2 + |k_s|^2 - 2|k_0||k_s|\cos\phi \quad (2.38)$$

Mit $\hbar k = h\frac{\nu}{c}$ ergibt sich so die Impulserhaltung zu:

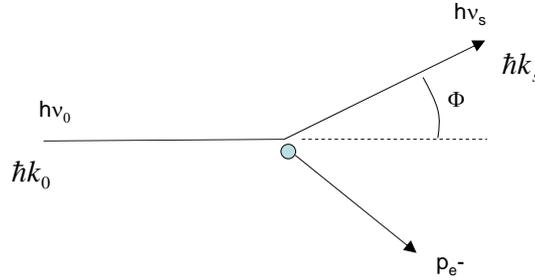


Abbildung 2.11: Impulsübertrag bei der Streuung von Röntgen-Photonen an freien Elektronen.

$$\frac{h^2}{c^2} (\nu_0^2 + \nu_s^2 - 2\nu_0\nu_s \cos \phi) = \frac{1}{1 - \beta^2} m_0^2 v^2 \quad (2.39)$$

Die Energieerhaltung ergibt sich zu:

$$(h\nu_0 - h\nu_s + m_0 c^2)^2 = \frac{m_0^2 c^4}{1 - \beta^2} \quad (2.40)$$

Jetzt haben wir die zwei Gleichungen 2.39 und 2.40 abgeleitet für die beiden Unbekannten - der Frequenz des gestreuten Photons ν_s und der Geschwindigkeit des herausgelösten Elektrons v . Nachdem wir v eliminieren und ν jeweils durch $\lambda = c/\nu$ ersetzen und $1 - \cos \phi = 2 \sin^2(\phi/2)$ benutzen, erhält man als Wellenlänge des gestreuten Lichtes:

$$\boxed{\lambda_s = \lambda_0 + 2\lambda_c \sin^2(\phi/2)} \quad (2.41)$$

mit

$$\boxed{\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} = 2.4262 \cdot 10^{-12} m} \quad (2.42)$$

λ_c bezeichnet man als **Compton-Wellenlänge des Elektrons**. Sie entspricht der Wellenlängenänderung des Röntgenphotons bei einer Streuung um 90° .

Photonen besitzen auch einen Drehimpuls. Die Absorption und Emission von Photonen durch die Anregung bzw. Abregung eines Elektrons in einem Atom zeigt, daß sie jeweils den Drehimpuls des Elektrons um \hbar erniedrigen bzw. erhöhen können. Dementsprechend wird einem Photon der Drehimpuls \vec{S} zugeordnet:

$$\vec{S} = \pm \hbar \frac{\vec{k}}{|k|} \quad (2.43)$$

Das Vorzeichen entspricht jeweils rechts- bzw. links-zirkular polarisiertem Licht. Die Ruhemasse eines Photons ist Null, da es sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt. Dies ergibt sich aus der speziellen Relativitätstheorie.

Nach der Beziehung $E = mc^2$ läßt sich dem Photon allerdings formal eine Masse zuweisen, da $h\nu = mc^2$ gilt. Diese Masse kann mittels **Mößbauereffekt** sichtbar gemacht werden. Nach dieser Methode kann die Frequenz eines Photons mit größter Genauigkeit gemessen werden. Bewegt sich jetzt ein Photon im Gravitationsfeld der Erde, so ändert es seine potentielle Energie, da der Ort der Gesamtmasse dieses Photons sich ändert. Die Energieänderung wird an einer Frequenzänderung des Photons sichtbar. d.h. bewegt sich das Photon entgegen der Richtung der Gravitationskraft so findet eine sehr kleine aber messbare Rotverschiebung statt.

Zusammenfassend ergeben sich für die Eigenschaften eines Photons:

$$\text{Energie } E = h\nu = \hbar\omega \quad (2.44)$$

$$\text{Impuls } \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.45)$$

$$\text{Drehimpuls } \vec{S} = \pm \hbar \frac{\vec{k}}{|k|} \quad (2.46)$$

$$\text{Ruhemasse } m_0 = 0 \quad (2.47)$$

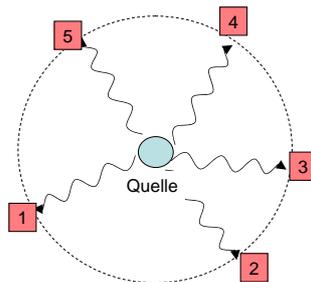


Abbildung 2.12: Photodetektoren, die eine Lichtquelle geringer Intensität umgeben, werden zu diskreten Zeiten einzeln ausgelöst.

Der duale Charakter von Photonen, einmal als Teilchen und einmal als Welle, läßt sich in vielen Experimenten beobachten. Betrachtet man eine

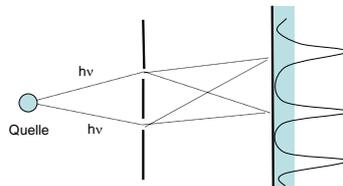


Abbildung 2.13: Fällt Licht geringer Intensität durch einen Doppelspalt erfolgt die Schwärzung einer Photoplatte nur an diskreten Punkten. Erst nach langer Belichtung wird das Interferenz-Muster sichtbar.

Lichtquelle geringer Intensität, so zeigen umgebende Photodetektoren immer das Eintreffen einzelner Pulse, der Photonen, an (siehe Abb. 2.12). Erst durch die Integration über eine große Lichtmenge erkennt man das Bild einer ausgehenden Kugelwelle. Dasselbe gilt für die Transmission/Beugung von Licht durch/an einen Einfach- oder Doppelspalt (siehe Abb. 2.13). Bei geringer Intensität tritt an einzelnen Punkten auf dem Film eine Schwärzung auf. Erst nach langer Exposition wird das charakteristische Bild einer Interferenz sichtbar. Man spricht von **Welle-Teilchen-Dualismus**.

2.2 Wellencharakter von Teilchen

In Analogie zur erfolgreichen Beschreibung von Licht als Teilchen liegt es nahe auch den Teilchen Welleneigenschaften beizumessen.

2.2.1 Materiewellen

1924 postulierte deBroglie, daß Teilchen sich wie Wellen verhalten sollten. Ein Teilchen mit dem Impuls

$$\underbrace{p}_{mv} = \hbar \underbrace{k}_{\frac{2\pi}{\lambda}} \quad (2.48)$$

sollte formal die Wellenlänge besitzen:

$$\lambda_{\text{deBroglie}} = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}} \quad (2.49)$$

Dies bezeichnet man als **deBroglie-Wellenlänge**. 1926 konnten Davisson und Germer zeigen, daß bei der Durchstrahlung von dünnen Folien

mit Elektronen (siehe Abb. 2.14) tatsächlich Beugungsmuster auftraten, die durch die Wellen, entsprechend der deBroglie Wellenlänge, beschrieben werden können.

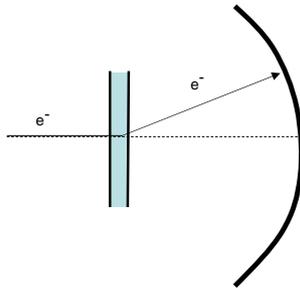


Abbildung 2.14: Beim Durchgang monoenergetischer Elektronen durch eine dünne Folie beobachtet man Beugungsmuster ähnlich dem Durchgang von Röntgen-Quanten durch eine Folie.

Diese Welleneigenschaften von Teilchen werden heute vielfach für Beugungsexperimente ausgenutzt. Je nach Art des Teilchens ergibt sich eine andere Art der Wechselwirkung bzw. Informationstiefe und -art. Bekannte Beispiele sind:

- **Elektronenbeugung**

Bei der Elektronenbeugung wird ein monochromatischer Elektronenstrahl an einer Oberfläche gebeugt. Im Beugungsbild erkennt man die Symmetrieeigenschaften dieser Oberfläche, da wegen der geringen Eindringtiefe der Elektronen in einen Festkörper, gestreute Elektronen nur von den obersten Atomlagen stammen können (siehe Abb. 2.15).

- **Atomstrahlinterferenz**

Auch bei monochromatischen Atomstrahlen beobachtet man Interferenz hinter z.B. einem Doppelspalt, da sich das Experiment als Ausbreitung von Atomwellen beschreiben lassen kann (siehe Abb. 2.16). Dies ist auf den ersten Blick überraschend, da ein einzelnes Atom gleichwohl durch einen der beiden Spalte des Doppelspaltess gegangen sein muß. Allerdings erfordert die quantenmechanische Beschreibung dieses Experiments die Formulierung in Form einer Wellenfunktion, die als Ergebnis eben ein Interferenz-Muster nach dem Durchgang von Heliumatomen durch einen Doppelspalt erfordert.

- **Neutronenbeugung**

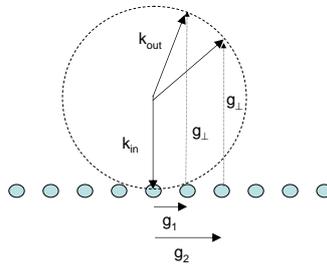


Abbildung 2.15: Bei der Beugung von Elektronen an Oberflächen lassen sich charakteristische Peaks gemäß der Symmetrie dieser Oberfläche beobachten.

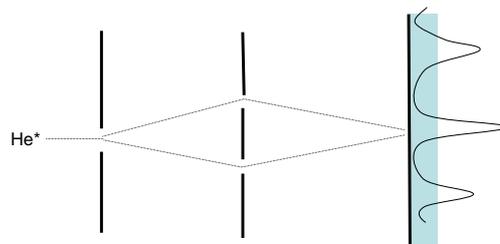


Abbildung 2.16: Beim Durchgang von Atomen durch einen Doppelspalt lassen sich wieder Interferenz-Muster beobachten.

Die Beugung von monochromatischen, niederenergetischen Neutronen an einem Kristall ergibt ein ähnliches Beugungsbild, wie man es durch Röntgenbeugung erhält. Allerdings werden die Röntgenphotonen an den gebundenen Elektronen gestreut, während die Neutronen am massiven Atomkern gestreut werden. Bei gleicher Energie ist der Impulsübertrag bei Neutronen hingegen viel besser, was es erlaubt auch die Anregung von Schwingungen in einem Kristall zu studieren und nicht nur dessen geometrische Struktur.

2.2.2 Wellenfunktion

Wie kann man die Wellennatur eines Teilchens formal fassen? Als Ansatz wählt man zunächst den einer ebenen Welle. In unserem Fall entspricht dies der sog. **Materiewelle**:

$$\Psi = C e^{i(\omega t - kx)} = C e^{\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (2.50)$$

Im Unterschied zu Photonen, haben Materiewellen allerdings eine sog. **Dispersion**, d.h. die Frequenz der Welle hängt von der Wellenlänge ab. Die Phasengeschwindigkeit ergibt sich aus:

$$v_{Phase} = \frac{\omega}{k} \quad (2.51)$$

Im Fall von Licht ist die Beziehung von ω und k gegeben als $\omega = ck$. Im Fall von Teilchen ist allerdings die Beziehung gegeben als:

$$E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \rightarrow \quad v_{Phase} = \frac{\hbar k}{2m} \quad (2.52)$$

d.h. die Phasengeschwindigkeit einer Materiewelle *ändert* sich mit der Wellenlänge (Bei Lichtwellen ergibt sich wegen $\omega/k = c$ als Phasengeschwindigkeit die Lichtgeschwindigkeit, unabhängig von der Wellenlänge).

Vergleicht man die Phasengeschwindigkeit mit der Teilchengeschwindigkeit $v_{Teilchen} = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m}$ so stellt man fest, daß die Phasengeschwindigkeit nur der halben Teilchengeschwindigkeit entspricht $v_{Phase} = \frac{1}{2}v_{Teilchen}$.

Um die Lokalisierung eines Teilchens im Raum wiederzugeben, daß sich mit $v_{Teilchen}$ bewegt, ist es nahe liegend Teilchen nicht durch eine ebene Welle sondern durch ein **Wellenpaket** darzustellen (siehe Abb. 2.17):

$$\Psi = \sum_j c_j e^{i(\omega_j t - k_j x)} \quad (2.53)$$

Ein Wellenpaket sei im Impulsraum durch die Überlagerung von ebenen Wellen in einem Bereich $k_0 \pm \Delta k/2$ definiert:

$$\Psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} c(k) e^{i(\omega t - kx)} dk \quad (2.54)$$

mit $\Delta k \ll k_0$ läßt sich annähern $c(k) \approx c(k_0)$ und:

$$\omega = \omega_0 + \frac{\partial \omega}{\partial k} (k - k_0) \quad (2.55)$$

damit ergibt sich:

$$\Psi(x, t) = c(k_0) e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} e^{iuk} dk \quad (2.56)$$

mit der Substitution $u = \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} t - x$, die einer Transformation in das mitbewegte Bezugssystem entspricht, ergibt sich schließlich:

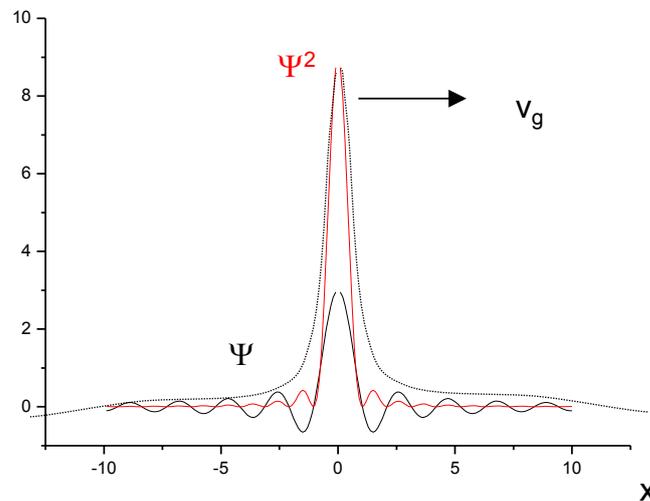


Abbildung 2.17: Eine Materiewelle sollte idealerweise als Wellenpaket vorstellen, um der Lokalisierung des Teilchens Rechnung zu tragen.

$$\Psi(x, t) = 2c(k_0) \frac{\sin(u\Delta k/2)}{u} e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \quad (2.57)$$

Man erhält ein Wellenpaket mit einer Amplituden-Verteilung $\frac{\sin(u\Delta k/2)}{u}$. Die Dispersion dieser Materiewelle ist:

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (2.58)$$

Das Wellenpaket bewegt sich mit der Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$ fort:

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v_{\text{Teilchen}} \quad (2.59)$$

Man erkennt, daß der Ansatz einer Materiewelle als Wellenpaket ein Teilchen widerspiegelt, daß sich mit der Geschwindigkeit gemäß der klassischen Beschreibung fortbewegt.

Diese Beschreibung von Teilchen als Materiewellen hat allerdings drei entscheidende Nachteile bezüglich der physikalischen Interpretation:

- **imaginär**

Der Ausdruck für die Materiewelle kann imaginär werden. Was bedeutet dies für das Teilchen?

- **Dispersion**

Eine Materiewelle zeigt Dispersion, d.h. sie läuft in Raum und Zeit auseinander. Wie vereinbart sich das mit der Lokalisierung eines Teilchens?

- **Unteilbarkeit**

Ein Elementarteilchen, wie das Elektron, sollte eigentlich unteilbar sein. Eine Welle hingegen läßt sich durch einen Strahlteiler in mehrere Anteile aufspalten.

Max Born führte in Anlehnung an die Überlegungen Einstein's zum Photonenbegriff folgende Deutung ein: das Quadrat der Wellenfunktion beschreibt die **Wahrscheinlichkeit** in einer Messung am Ort x und zum Zeitpunkt t ein Teilchen vorzufinden:

$|\Psi(x, t)|^2$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit am Ort x zum Zeitpunkt t ein Teilchen vorzufinden.

Mit dieser Definition hat die Wahrscheinlichkeits-Interpretation als neue Komponente in der Physik Einzug gefunden. Born hatte diese Schlussfolgerung in Analogie zum Photon gemacht. Die Überlagerung von Photonen ergibt das elektromagnetische Feld ($\propto E$) im Raum. Bei einer Messung eines Photons wird allerdings die Intensität ($\propto E^2$) gemessen. In analoger Weise werden die Teilchen durch die Wellenfunktion Ψ beschrieben, ihre Messung allerdings durch eine Wahrscheinlichkeitsamplitude Ψ^2 .

Das Verständnis und die Bedeutung einer Wellenfunktion führte zu einer lang anhaltenden Kontroverse, da mit ihr die Bestimmtheit und der Determinismus wie sie die klassische Physik beherrscht aufgegeben werden musste. Dies läßt sich mit dem Beispiel von **Schrödinger's Katze** illustrieren (siehe Abb. 2.18). Nach diesem Gedankenexperiment befindet sich in einem geschlossenen Container eine Katze. Weiterhin befindet sich darin eine radioaktive Quelle, die einen Mechanismus auslöst der wiederum Gift freisetzt und damit diese Katze in dem Gedankenexperiment tötet. Wann dies eintritt ist jedoch zufällig, da der radioaktive Zerfall, der den Mechanismus auslöst auch nur ein statistischer Vorgang ist. Die Frage lautet nun - wann stirbt die Katze? erst wenn der Container geöffnet wird, oder vorher unabhängig von dem Beobachter? Nach der Quantenphysik ist die Wellenfunktion der Katze zu Anfang eine *kohärente* Überlagerung des Zustandes *tot* und *lebendig* (ähnlich der Überlagerung der einzelnen Wellen in einem Wellenpaket zur Definition des Ortes eines Teilchens):

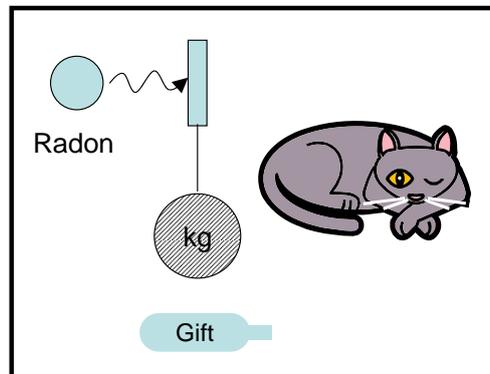


Abbildung 2.18: Schrödingers Katze: in einem geschlossenen Container löst eine radioaktive Quelle einen Mechanismus aus, der per Gift eine Katze tötet. Das Ereignis selbst ist statistisch zufällig durch die Natur des radioaktiven Zerfalls. Wann stirbt die Katze? Wenn der Beobachter den Container öffnet, oder unter Umständen schon vorher?

$$\Psi_{\text{Katze}} = \Psi_{\text{tot}} + \Psi_{\text{lebendig}} \quad (2.60)$$

Im Zeitpunkt der Messung (Öffnen des Containers) *kollabiert* die Wellenfunktion und das System realisiert eine der beiden Möglichkeiten des Systems (*tot* oder *lebendig*) - die Mehrdeutigkeit verschwindet. D.h. die Quantenphysik sagt, daß die Katze, wenn, dann erst beim Öffnen des Containers stirbt. Dies erscheint nicht sehr plausibel! Das Dilemma löst sich auf, wenn man berücksichtigt, daß die Katze als makroskopisches Objekt *nicht* durch eine einzige Wellenfunktion zu beschreiben ist, sondern durch eine Überlagerung von sehr vielen (pro Elektron/Atom etc.). Diese Vielzahl von Wellenfunktion sind aber nicht kohärent - so daß die **Dekohärenz** nach kurzer Zeit dazu führt, daß die Mehrdeutigkeit der Aussage *tot* oder *lebendig* im quantenmechanischen Sinnen nicht mehr sinnvoll ist. Durch die Dekohärenz geht das makroskopische Objekt irreversibel in den neuen Zustand über.

2.2.3 Unschärfe-Relation

Durch die Formulierung der Teilchen als Wellenpaket läßt sich eine Aussage über dessen Ortsunschärfe machen. Die Amplituden der Wellenfunktion Ψ verteilen sich gemäß Gl. 2.57 zum Zeitpunkt $t = 0$ wie:

$$\Psi(x) = \frac{\sin(x \frac{\Delta k}{2})}{x} \quad (2.61)$$

Der Ort der ersten Nullstelle ist ein Maß für die Unschärfe in der Lokalisierung eines Teilchens. Diese erste Nullstelle liegt am Ort $x = \Delta x$ bei (siehe Abb. 2.19):

$$\Delta x \cdot \frac{\Delta k}{2} = \pi \quad (2.62)$$

mit dem Impuls eines Teilchens gegeben als:

$$p = \hbar k \quad (2.63)$$

ergibt sich die Unschärfe im Impulsraum zu:

$$\Delta p = \hbar \Delta k \quad (2.64)$$

Damit erhält man für das Produkt aus Orts- und Impulsunschärfe die Beziehung:

$$\Delta x \Delta p = h \quad (2.65)$$

Dies gilt für das oben abgeleitete Wellenpakete. Für allgemeine Formen der Einhüllenden der Wellenpakete gilt allgemein:

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq h} \quad (2.66)$$

Dies bezeichnet man als **Heisenberg'sche Unschärferelation**. D.h. will man den Ort eines Teilchens schärfer festlegen, benötigt man im Impulsraum eine breitere Verteilung der Fourier-Komponenten, bzw. Beiträge zu unterschiedlichen Wellenvektoren. Dies entspricht einer Unschärfe im Impulsraum.

Eine ähnliche Abschätzung kann man auch beim Durchgang von Elektronen durch einen Spalt aufstellen. Elektronen treten durch einen Spalt der Breite d , wie in Abb. 2.20 skizziert. Es entsteht ein Beugungsmuster auf dem Schirm. Betrachtet man die Änderung im Elektronenimpuls, so erhält man für eine Ablenkung ϕ :

$$\Delta p_x = p \sin \phi \quad (2.67)$$

Betrachtet man das Elektron als eine Welle, die an einem Spalt der Breite d gebeugt wird, so bekommt man für den Ort des ersten Maximums:

$$\sin \phi = \frac{\lambda}{d} \quad (2.68)$$

Die Ortsunschärfe ist hier gegeben durch die Breite des Spaltes, sprich $\Delta x \approx d$. Mit der deBroglie Wellenlänge eines Elektrons

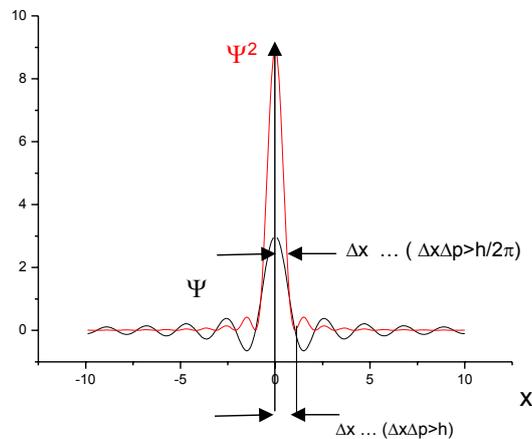


Abbildung 2.19: Die Ortsunschärfe bei der Beschreibung eines Teilchens mit einer Materiewelle läßt sich als erstes Minimum der Verteilung $\sin(x\Delta k/2)/x$ ausdrücken.

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.69)$$

erhält man schließlich aus Gl. 2.67 und Gl. 2.68:

$$\Delta p = \frac{h}{\lambda} \frac{\lambda}{\Delta x} \quad (2.70)$$

auch dies reduziert sich wieder zur Heisenberg'schen Unschärferelation:

$$\Delta p \Delta x = h \quad (2.71)$$

In Analogie zur Breite eines Wellenpaketes im Impulsraum, läßt sich auch eine Breite des Wellenpaketes im Energieraum bzw. Frequenzraum angeben. Dies beantwortet die Frage, wie genau die Energie des Teilchens sich messen läßt, wenn für diese Messung nur ein Zeitraum Δt zur Verfügung steht. Bei einem kleinen Zeitraum Δt können wir die absolute Zeit $t \pm \Delta t/2$ zu der das Photon die Energie $E \pm \Delta E$ besitzt genau ermitteln. D.h. die Genauigkeiten der *gleichzeitigen* Bestimmung von Energie und Zeitpunkt für ein quantenmechanisches Objekt sind untereinander verknüpft. Die Frequenzbreite des Wellenpaketes ist zunächst gegeben im Bereich $\omega_0 \pm \Delta\omega$ um die zeitliche Änderung der Wellenfunktion an einem festen Ort x in einem Zeitraum $t \pm \Delta t/2$ zu beschreiben:

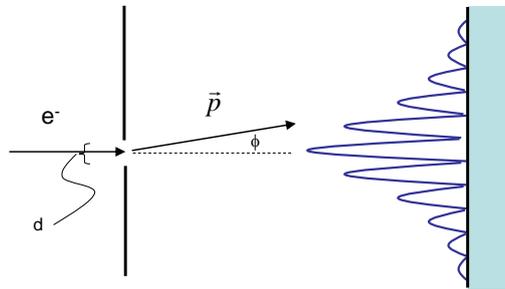


Abbildung 2.20: Beim Durchgang von Elektronen durch einen Spalt erhält man auch ein Beugungsmuster, was aus der Unschärferelation abgeleitet werden kann.

$$\Psi = \int_{\omega_0 - \Delta\omega/2}^{\omega_0 + \Delta\omega/2} C e^{i(\omega t - kx)} d\omega \quad (2.72)$$

mit $\Delta\omega \ll \omega_0$ läßt sich annähern $c(\omega) = c(\omega_0)$ und:

$$k = k_0 + \frac{\partial k}{\partial \omega} (\omega - \omega_0) \quad (2.73)$$

mit der Substitution $u = t - \frac{\partial k}{\partial \omega} x$ und Integration über den Frequenzraum erhält man schließlich:

$$\Psi(x, t) = 2c(\omega_0) \frac{\sin(u\Delta\omega/2)}{u} e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \quad (2.74)$$

Bei dieser Beschreibung des Wellenpaketes ergibt sich eine weitere Unschärferelation, die die Energie und die Zeit verknüpft mit:

$$\Delta E \Delta t > h \quad (2.75)$$

Diese Energie-Zeitunschärfe wird in vielen Anwendungen sichtbar. Bei der Erzeugung sehr kurzer Photonenpulse (Femtosekunden) wird die Energieunschärfe deutlich sichtbar an einer spektralen Verbreiterung. D.h. das Licht eines **Femtosekunden-Lasers** ist weiß (= spektral breit). Ein anderes Beispiel sind Emissionslinien von Atomen durch Übergänge der Elektronen von einer Schale zur anderen, wie weiter unten gezeigt wird. Ist die Aufenthaltsdauer des Elektrons in einem Niveau sehr kurz, ist auch die Energie des Elektrons in diesem Niveau nicht scharf definiert. Als Emission beobachtet man demnach keine scharfe Linie, sondern eine Linie endlicher Breite verursacht durch die sog. **Lebensdauer-Verbreiterung**.

Die Unschärferelation besagt, daß es **komplementäre** Größen gibt, die sich für ein quantenmechanisches Objekt nicht gleichzeitig bestimmen lassen - Ort und Impuls bzw. Energie und Zeit. Dazu hatten sich zahlreiche Gedankenexperimente entwickelt, wobei eines der berühmtesten die Diskussion der Energie-Zeitunschärfe durch Bohr und Einstein anlässlich der Solvay-Konferenz 1930 darstellt. Betrachten wir dazu einen Kasten, der durch eine Uhr gesteuert einen Verschluss öffnet und ein Photon aussendet (siehe Abb. 2.21). Ein externer Beobachter betrachtet diese Uhr und kann den Zeitpunkt der Emission dieses Photons sehr genau bestimmen (d.h. $\Delta t \rightarrow 0$). Vorher und nachher wiegt er den Kasten über einen präzisen Federmechanismus. Durch die Emission des Photons hat sich gemäß $E = mc^2$, die Masse des Kastens geändert. Aus der Differenz läßt sich genau die energie des Photons bestimmen (d.h. $\Delta E \rightarrow 0$). Durch diese Anordnung hätte man den Zeitpunkt der Emission und die Energie des Photons gleichzeitig beliebig scharf gemessen, was im Widerspruch zur Unschärferelation steht. Wie löst sich dies auf ?

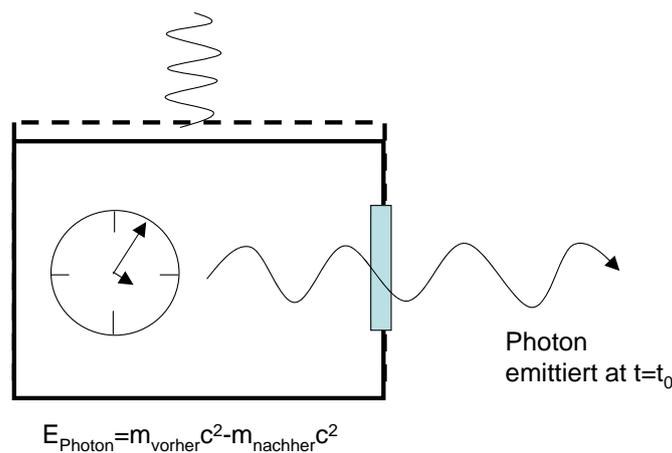


Abbildung 2.21: Gedankenexperiment von Einstein zur Umgehung der Energie-Zeitunschärfe

Die Antwort von Bohr war folgende: durch die Emission des Photons ändert sich die Masse des Kastens und damit aber auch das Gravitationspotential. Nachdem nach Einstein's allgemeiner Relativitätstheorie Zeit und Gravitation verknüpft sind erzeugt die Änderung des Gravitationspotentials eine Unschärfe in der Bestimmung des Zeitpunktes (s.h. der externe Beobachter kann den exakten Zeitpunkt nicht genau beobachten). Eine genaue Analyse dieser Zusammenhänge liefert wieder $\Delta E \Delta t > h$.

2.3 Atommodelle

2.3.1 Linienstrahlung

Vor der Entwicklung der Quantenphysik ist es Anfang des 20ten Jahrhundert schon gelungen die Linienemission von leuchtenden Gasen in ein einheitliches Schema zu ordnen. 1885 hat Balmer die Frequenzen der Emissions von Wasserstoff angeordnet nach:

$$h\nu = Ry \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.76)$$

n ist eine ganze Zahl mit $n > 2$. Ry ist die Rydberg-Konstante, wie unten beschrieben wird (Balmer hat natürlich nur eine Abhängigkeit bezüglich ν beobachtet, da zu seiner Zeit das Planck'sche Wirkungsquantum noch nicht bekannt war). Diese Linienemission läßt sich verallgemeinern indem man ein Termschema aufstellt, wie es in Abb. 2.22 gezeigt ist. Alle Übergänge von Elektronen zwischen den einzelnen Niveaus führen zur Absorption oder Emission eines Photons. Je nach dem welches untere Niveau dabei involviert ist, ergibt sich eine andere so genannte Serie. Die Energie der Photonen ist:

$$h\nu = Ry \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n' < n \quad (2.77)$$

mit $n' = 1$ der **Lyman-Serie** im Ultravioletten, mit $n' = 2$ der **Balmer-Serie** vorwiegend im Sichtbaren, mit $n' = 3$ der **Paschen-Serie** vorwiegend im Infraroten. Die einzelnen Linien der Serien werden mit den griechischen Buchstaben α, β, δ indiziert. H_α z.B. entspricht einer Wellenlänge von 656.28 nm.

Bei $n \rightarrow \infty$ ist der Nullpunkt der Energieskala definiert. Negative Energiewerte kennzeichnen gebundene Zustände der Elektronen.

2.3.2 Bohr'sches Atommodell

Wie läßt sich jetzt dieses zunächst empirische Modell der Linienemission in ein Modell übertragen? Dieser Schritt ist zum ersten mal Niels Bohr 1913 gelungen. Sein Atommodell ist von folgendem Ansatz geprägt. Zunächst betrachtet er das Elektron als klassisches Teilchen, daß sich um den Atomkern auf einer Kreisbahn herum bewegt (siehe Abb. 2.23). Das System ist charakterisiert durch die reduzierte Masse $\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K}$. Das Kräftegleichgewicht auf dieses Elektron fordert:

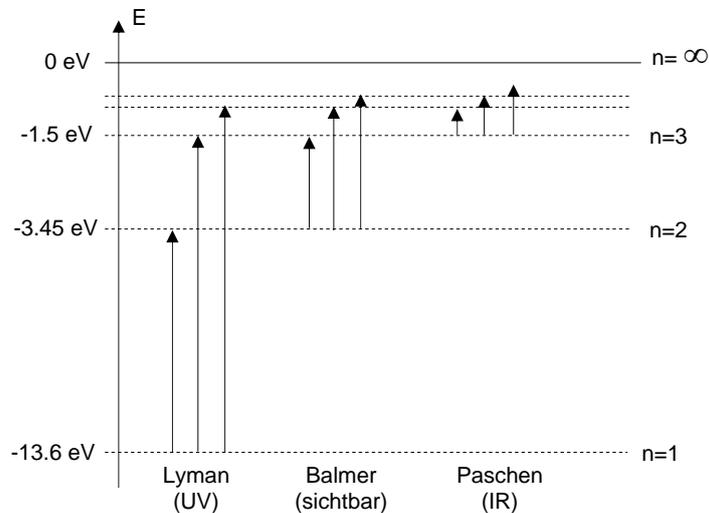


Abbildung 2.22: Emission und Absorption von Linienstrahlung wird beschrieben als Übergang von Elektronen zwischen unterschiedlichen Niveaus, charakterisiert durch eine Hauptquantenzahl n . Bei diesem Übergang wird Energie abgegeben in Form von Photonen.

$$\mu \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r^2} e^2 \quad (2.78)$$

Im klassischen Bild ist jeder Radius der Elektronenbahn erlaubt. Allerdings forderte Bohr jetzt, daß der Drehimpuls des Elektron quantisiert sein muß. Diese Forderung ist identisch zur Forderung, daß das Elektron auch durch die deBroglie-Wellenlänge beschreibbar sein muß². Demnach muß die deBroglie-Wellenlänge ein ganzzahliges Vielfaches des Umfanges der Elektronenbahn sein:

$$2\pi r = n\lambda_d \quad \text{mit} \quad \lambda_d = \frac{h}{\mu v} \quad (2.79)$$

Diese Bedingung erlaubt nun nur *diskrete* Werte für die Bahnradien. Demnach wird die Geschwindigkeit des Elektrons auf seiner Bahn mit Radius r zu:

²Bei der Formulierung des Bohr'schen Atommodells 1913 war die deBroglie Wellenlänge noch nicht bekannt. Die Randbedingung "quantisierter Drehimpuls" und "deBroglie-Wellenlänge" sind aber identisch.

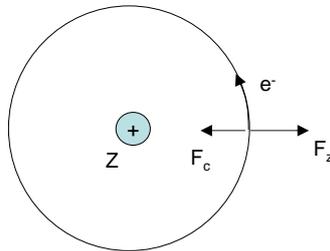


Abbildung 2.23: Das Bohr'sche Atommodell entspricht einem Planetenmodell für die Elektronen um den Atomkern, bei dem die Elektronen nur feste Bahnen einnehmen können. Die Randbedingung für diese festen Bahnen ist durch die deBroglie Wellenlänge festgelegt.

$$v = n \frac{h}{2\pi\mu r} \quad (2.80)$$

eingesetzt in Gl. 2.78 ergibt sich:

$$r = n^2 \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi \mu Z e^2} = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad (2.81)$$

a_0 bezeichnet man als **Bohr'schen Atomradius**:

$$a_0 = 5.2917 \cdot 10^{-11} \text{m} \quad (2.82)$$

Die kinetische Energie des Elektrons auf seiner Umlaufbahn ist:

$$E_{kin} = \frac{\mu}{2} v^2 = \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} E_{pot} \quad (2.83)$$

Die Gesamtenergie ergibt sich:

$$E = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{1}{2} E_{pot} + E_{pot} = \frac{1}{2} E_{pot} = -\frac{Z e^2}{8\pi \epsilon_0 r} \quad (2.84)$$

mit r aus Gl. 2.81 ergibt sich:

$$E = - \underbrace{\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}}_{\text{Ry}=13.6\text{eV}} \frac{Z^2}{n^2} \quad (2.85)$$

Die Bedingung für die Umlaufbahn der Elektronen als ganzzahliges Vielfaches der deBroglie Wellenlänge ist äquivalent zu einer Quantisierung des Bahndrehimpulses:

$$L = \mu r v = \mu r n \frac{h}{2\pi\mu r} = n\hbar \quad (2.86)$$

Bei der Entwicklung des Atom-Modells hatte Bohr gefordert, daß sich die klassische Physik als ein Grenzfall der Quantenphysik bei großen Quantenzahlen ergeben soll. Dies bezeichnete er als **Korrespondenzprinzip**:

- **Die Gesetze der Quantenphysik sollen bei großen Quantenzahlen in die Gesetze der klassischen Physik übergehen.**

Die Abstrahlung eines Elektrons auf einer Kreisbahn erfolgt mit der Umlauffrequenz:

$$\nu_{\text{klassisch}} = \frac{v}{2\pi r} = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\epsilon_0^2 n^3 h^3} \quad (2.87)$$

In der Quantenphysik ist die Frequenz der abgestrahlten Photonen bei Übergängen zwischen zwei Elektronenbahnen gegeben als:

$$\nu_{\text{Quantenphysik}} = \frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) = \frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{(n_k + n_i)(n_k - n_i)}{n_i^2 n_k^2} \right) = \quad (2.88)$$

für $n_k, n_i = n \gg 1$ und $n_k - n_i = \Delta n \ll n_k, n_i$ ergibt sich mit $\Delta n = 1$:

$$\nu_{\text{Quantenphysik}} = \frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \frac{2n\Delta n}{n^4} = \frac{\mu Z^2 e^4}{4\epsilon_0^2 n^3 h^3} \quad (2.89)$$

was identisch ist mit dem klassischen Ergebnis.

Das Bohr'sche Atommodell läßt sich mit folgenden **Postulaten** zusammen fassen :

- **Ein Elektron bewegt sich auf einer Kreisbahn mit dem Radius**

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad (2.90)$$

- **Bei dieser Kreisbewegung strahlt es keine Leistung ab.**
- **Die Energie der Niveaus im Atom entspricht:**

$$E = -Ry \frac{Z^2}{n^2} \quad (2.91)$$

- Die Emission und Absorption von Photonen ist mit Übergängen der Elektronen zwischen den einzelnen Energieniveaus verknüpft. Die Energie der Photonen berechnet sich zu:

$$h\nu = RyZ^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \quad n_i < n_k \quad (2.92)$$

Insbesondere die Forderung Bohr's, daß sich die Elektronen strahlungslos auf Kreisbahnen bewegen, ist in starkem Widerspruch zur Elektrodynamik. Dieser Widerspruch wird erst durch die Entwicklung der Quantenmechanik aufgelöst.

In der Ableitung des Bohr'schen Atommodells ist die kinetische Energie des Elektrons genau $-1/2$ mal der potentiellen Energie. Trägt man die Gesamtenergie über den Radius auf, so bekommt man eine Funktion proportional zu $-1/r$. Bei einem r entsprechend dem Bohr'schen Radius a_0 ist die Gesamtenergie genau $-Ry$. Dieser funktionelle Verlauf der Energie mit r entspricht aber nicht der tatsächlichen Variation der Gesamtenergie mit dem Radius. Hierzu müssen wir eine quantenmechanische Ableitung der kinetischen Energie bemühen, wie es in den folgenden Kapiteln gemacht wird. Zunächst hilft uns aber eine einfachere Betrachtung auf der Basis der Unschärferelation.

Der niedrigste Energiezustand ist mit $E = -Ry$ bzw. $n = 1$ definiert. Dieser ist in Einklang mit der Unschärferelation. Betrachtet man ein Elektron in einem Atom mit Durchmesser a . Der Ort dieses Elektrons sei generell unbestimmt, er liegt lediglich innerhalb des Atomvolumens. Die Ortsunschärfe des Elektrons ist demnach gegeben als $\Delta x = a$. Es ergibt sich aus dieser Ortsunschärfe ein Mindestimpuls $\Delta p \cdot a = h^3$:

$$E_{kin} = \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{h^2}{2ma^2} \quad (2.93)$$

Die potentielle Energie des Elektrons im Abstand a im Coulombfeld des Kerns ist:

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \quad (2.94)$$

Demnach ist die Gesamtenergie:

³Bei Ableitung der Heisenberg'schen Unschärferelation ergibt sich je nach Formulierung entweder h oder \hbar : betrachtet man die gesamte Breite des zentralen Peaks des Wellenpaketes so ergibt sich $\Delta p \Delta x > h$, betrachtet man die Breite des Wellenpaketes als die Größe bei der Ψ auf $1/e$ abgefallen ist, so ergibt sich $\Delta p \Delta x > \hbar$.

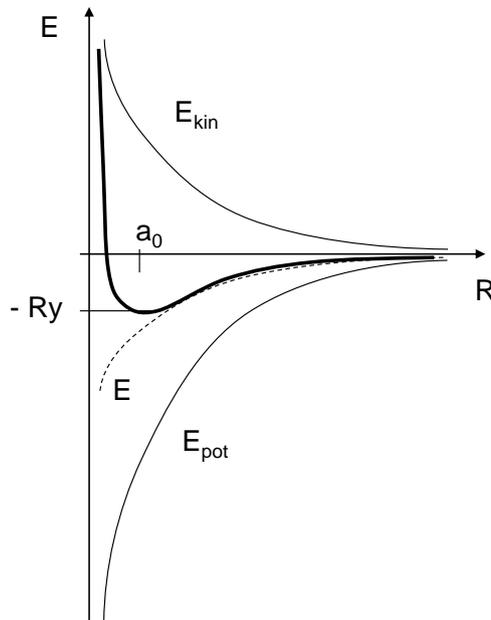


Abbildung 2.24: Energie des Elektrons in einem Wasserstoffatom gegeben aus Summe der kinetischen und der potentiellen Energie. Nach der einfachen Ableitung nach dem Bohr'schen Atommodell bekommt man für die gesamte Energie die gestrichelte Linie. Erst das Minimierungsproblem auf Basis der Unschärferelation erzeugt einen Gleichgewichtswert für den Ort des Elektrons bei dem Bohr'schen Radius a_0 .

$$E = \frac{h^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \quad (2.95)$$

Aus dem Minimum der Energie berechnet sich ein minimaler Atomradius a_{min} (aus $\frac{dE}{da} = 0$):

$$a_{min} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = a_0 \quad (2.96)$$

Demnach wird die minimale Energie:

$$E_{min} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -Ry \quad (2.97)$$

Man erkennt, daß die Unschärferelation automatisch den niedrigsten Zustand im Bohr'schen Atommodell bedingt (siehe Abb. 2.24).

Die quantisierte Energieabgabe oder -aufnahme der Atome läßt sich am **Frank-Hertz-Versuch** demonstrieren, wie in Abb. 2.25 skizziert. In einem gasgefüllten Gefäß werden Elektronen von einem Filament (F) zu einem Gitter (1) beschleunigt. Hinter dem Gitter liegt ein Gegenfeld an und die Elektronen erreichen nur dann den Kollektor, wenn sie auf der Strecke zwischen Filament und Gitter genügend Energie aufgenommen haben um das Gegenfeld zu überwinden. Die Strom-Spannungs-Charakteristik zeigt ausgeprägte Peaks: falls die Beschleunigung der Elektronen ausreicht, um durch einen Stoß mit einem Atom dessen Elektronen in ein höheres Niveau anzuregen, so verlieren sie Energie und können das Gegenfeld zwischen Gitter (1) und Kollektor (C) nicht überwinden. D.h. der Strom bricht zusammen. Die Peaks bei höheren Spannungen entstehen durch mehrere aufeinander folgende Stöße der Elektronen mit den Gasatomen.

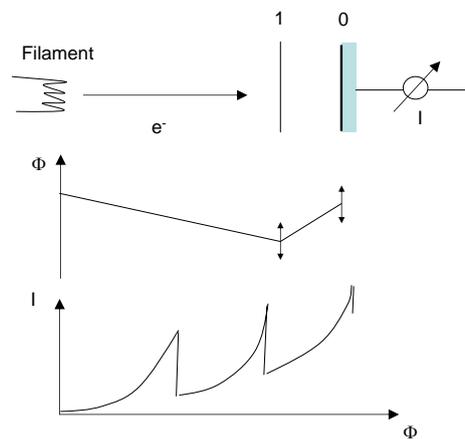


Abbildung 2.25: Beim Frank-Hertz-Versuch beobachtet man charakteristische Peaks in der Strom-Spannungs-Kennlinie, da die beschleunigten Elektronen nur diskret ihre Energie an die Gasatome abgeben können.

Kapitel 3

Quantenmechanik

3.1 Schrödingergleichung

Bei der Entwicklung der Quantenphysik wurde der Welle-Teilchen-Dualismus aufgelöst, indem man Teilchen mit einer Wellenfunktion Ψ beschreibt. Der Ort des Teilchens wird über die Wahrscheinlichkeitsamplitude $|\Psi|^2$ definiert, die dem Ergebnis einer Ortsmessung entspricht.

Um die räumliche und zeitliche Entwicklung dieser Wellenfunktion unter dem Einfluss von äußeren Kräften bei bestehende Randbedingungen zu beschreiben, benötigt man eine Gleichung. Dies ist analog zur klassischen Mechanik bei der das Newtonsche Axiom $F = m\ddot{x}$, die Dynamik der Bewegung charakterisiert.

Eine solche Bestimmungsgleichung hat Schrödinger postuliert, die Schrödingergleichung. Bei der Ableitung ist er von folgenden Randbedingungen ausgegangen:

- *Die Gleichung darf nur eine Differentialgleichung in der ersten Ordnung in der Zeit sein.*

D.h. es dürfen nur Terme höchstens von der Form $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ auftauchen. Ein Term zweiter Ordnung hätte zur Folge, daß es zwei Lösungen zu t und $-t$ gibt. Damit ist eine eindeutige zeitliche Entwicklung von $\Psi(x, t = 0) \rightarrow \Psi(x, t = t')$ nicht mehr gegeben¹.

- *Die Gleichung darf nur linear in Ψ sein damit das Superpositionsprinzip gilt.*

¹Allerdings existiert die sog. Dirac-Gleichung, mit der zweiten Ableitung nach der Zeit, die äquivalent zur Schrödingergleichung ist. Die negative Zeit, die dort auftritt (Teilchen bewegt sich in die Vergangenheit) wird dort interpretiert als ein Teilchen Antimaterie, das sich in die Zukunft bewegt.

Term der Form Ψ^2 sind nicht zulässig, da damit das Superpositionsprinzip gültig bleibt. Man fordert dass wenn Ψ_1 und Ψ_2 Lösungen sind auch $\Psi_1 + \Psi_2$ eine Lösung ist. Falls Terme der Form Ψ^2 in der Gleichung existieren, bekäme bei der Superposition sofort gemischte Glieder der Art $\Psi_1 \cdot \Psi_2$, die nicht automatisch die Gleichung erfüllen. Die Überlagerung von einzelnen Wellen, wie in einem Wellenpaket wäre dann nicht mehr automatisch eine Lösung der Schrödingergleichung.

- *Die Gleichung muß homogen sein, damit die Wellenfunktion normierbar bleibt.*

Die Wellenfunktion muß bei der Integration über das gesamte Volumen einen endlichen Wert ergeben. Diese Integration muß auch bei der Anwendung auf die Schrödingergleichung selbst gültig sein. Falls man eine Gleichung konstruiert der Form:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D\Psi + q \quad (3.1)$$

mit D einem allgemeinen Ausdruck für eine Manipulation von Ψ (z.B. erste oder zweite Ableitung) und q einer Inhomogenität. Multipliziert man dies Gleichung mit Ψ^* und integriert über das gesamte Volumen, so bekommt man am Ende Terme der Form $\int q\Psi^*dV$, die z.B. komplex wären. D.h. eine Normierung ist nicht mehr möglich.

- *Ebene Wellen sollen Lösung der Gleichung sein.*

Eine Wellenfunktion für eine ebene Welle sei gegeben als:

$$\Psi = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (3.2)$$

bzw. mit $p = \hbar k$ und $E = \hbar\omega$:

$$\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px - E_{kin}t)} \quad (3.3)$$

Von diesen Randbedingungen ausgehen hat Schrödinger die Bestimmungsgleichung postuliert. Für die Konstruktion dieser Gleichung kann man zunächst von einer ebenen Welle ausgehen. Bei einem stationären Problem sind p und E zeitlich konstant. Damit läßt sich ein Separations-Ansatz wählen, gemäß:

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} \quad \Psi(x, t) = \Psi(x)e^{-i\omega t} \quad (3.4)$$

Die zweite Ableitung dieser Wellenfunktion nach x ergibt:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{k^2}{\omega^2} (-)\omega^2 \Psi = -k^2 \Psi = -\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin} \Psi \quad (3.5)$$

mit $E = E_{kin} + E_{pot}$ ergibt sich:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + E_{pot} \Psi = E \Psi} \quad (3.6)$$

Dies bezeichnet man als die **stationäre Schrödinger-Gleichung**. Sie entspricht einer Bestimmungsgleichung für die stationären Lösungen eines Problems. Die Wellenfunktionen Ψ sind die **Eigenfunktionen** und die Werte für E die jeweiligen **Eigenwerte**.

Im Dreidimensionalen ist die stationäre Schrödinger-Gleichung gegeben als²:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + E_{pot} \Psi = E \Psi} \quad (3.7)$$

Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion ergibt sich aus Gl. 3.3:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E_{kin} \Psi \quad (3.8)$$

Aus Gl. 3.5 ergibt sich demnach für ein freies Teilchen ($E_{pot} = 0$):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3.9)$$

Schrödinger *postulierte* jetzt, daß für ein allgemein zeitabhängiges Problem für ein gebundenes oder freies Teilchen im Dreidimensionalen die Erweiterung gelten soll gemäß:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + E_{pot} \Psi} \quad (3.10)$$

Dies bezeichnet man als die **zeitabhängige Schrödingergleichung**. Die potentielle Energie ist eine Funktion von Ort und Zeit $E_{pot}(r, t)$. Die zeitabhängige Schrödingergleichung ist Ausgangspunkt für alle nicht-relativistischen Phänomene der Quantenphysik.

3.2 Anwendungen Schrödingergleichung

Im folgenden wird die Anwendung der Schrödingergleichung anhand einiger typischer Beispiele verdeutlicht.

²mit dem sog. Laplace-Operator $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

3.2.1 Freie Teilchen

Betrachten wir zunächst ein freies Teilchen. Nachdem für die potentielle Energie $E_{pot} = 0$ gilt, ist die Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad (3.11)$$

Mit dem Ansatz ebener Wellen, ergibt sich wegen $p = \hbar k$ für die kinetische Energie eines freien Teilchens:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.12)$$

und

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -k^2\Psi \quad (3.13)$$

Diese Gleichung wird erfüllt durch den Ansatz:

$$\Psi(x, t) = \Psi(x)e^{-i\omega t} = Ae^{i(kx-\omega t)} + Be^{-i(kx-\omega t)} \quad (3.14)$$

Der erste Term entspricht ebenen Wellen, die nach rechts laufen, während der zweite Term Wellen entspricht, die nach links laufen.

3.2.2 Potentialstufe

Betrachten wir jetzt eine Diskontinuität, bei der die potentielle Energie im Bereich I ($x < 0$) $E_{pot} = 0$ und im Bereich II ($x > 0$) gleich $E_{pot} = E_0$ ist, gemäß Abb. 3.1. Als Ansatz für die Wellenfunktion im Bereich I setzten wir wieder eine ebene Welle gemäß:

$$\Psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.15)$$

Im Bereich II gilt als Schrödingergleichung

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)\Psi = 0 \quad (3.16)$$

mit $\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E_0 - E)}$ läßt sich die Gleichung reduzieren zu:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \alpha^2\Psi = 0 \quad (3.17)$$

Als Lösung im Bereich II ergibt sich demnach³:

³Hier kann α eine reelle oder imaginäre Zahl sein, je nachdem ob $E > E_0$ oder $E < E_0$ gilt.

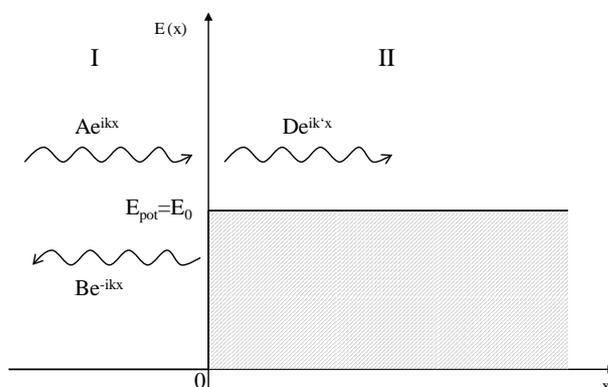


Abbildung 3.1: Potentialstufe

$$\Psi_{II} = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x} \quad (3.18)$$

Bei der Beschreibung mit Hilfe von Wellenfunktionen sollen die Lösungen **stetig differenzierbar** sein. Dahinter verbirgt sich die Vorstellung, daß bei Wellen ganz allgemein keine Unstetigkeiten des Funktionswertes selber aber auch nicht der ersten Ableitung auftreten sollen. Die zweite Ableitung der Wellenfunktion kann unstetig sein. Diese zweite Ableitung entspricht genau der kinetischen Energie eines Teilchens, wie man an der Schrödingergleichung erkennt. Diese kinetische Energie kann sich sprunghaft ändern, wie am Beispiel der Potentialstufe im folgenden sichtbar wird.

Aus der stetigen Differenzierbarkeit ergeben sich zusätzliche Randbedingung am Ort $x = 0$ für den Funktionswert:

$$\Psi_I|_{x=0} = \Psi_{II}|_{x=0} \quad \rightarrow \quad A + B = C + D \quad (3.19)$$

und für die Ableitung am Ort $x = 0$:

$$\left. \frac{d\Psi_I}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\Psi_{II}}{dx} \right|_{x=0} \quad \rightarrow \quad ik(A - B) = \alpha(C - D) \quad (3.20)$$

Im folgenden lassen sich zwei Fälle unterscheiden, je nachdem ob die Energie des Teilchens kleiner oder größer der potentiellen Energie E_0 im Bereich II ist.

- $E < E_0$

Falls die Energie E kleiner als E_0 ist, kann ein klassisches Teilchen nicht in den Bereich II vordringen. Aus den Randbedingungen ergeben sich:

$$B = \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha}A \quad D = \frac{2ik}{ik - \alpha}A \quad (3.21)$$

Das Reflektionsvermögen des Teilchens entspricht dem Verhältnis aus dem Quadrat der Amplituden der hin- und rücklaufenden Welle. Dies ergibt:

$$R = \frac{B^2}{A^2} = \left| \frac{ik + \alpha}{ik - \alpha} \right|^2 = 1 \quad (3.22)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen reflektiert wird, ist 1. Dies entspricht dem identischen Ergebnis wie bei der klassischen Beschreibung. Allerdings besitzt das Teilchen eine endliche Wahrscheinlichkeit für das *Eindringen* in den Bereich II. Durch die Bedingung, daß die Wellenfunktion stetig differenzierbar ist, ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude auch im Bereich II von Null verschieden. Für diese Wahrscheinlichkeitsamplitude $W(x)$ ergibt sich:

$$W(x) = |\Psi_{\text{II}}|^2 = |De^{-\alpha x}|^2 = \frac{4k^2}{\alpha^2 + k^2}|A|^2 e^{-2\alpha x} = 4 \frac{k^2|A|^2}{k_0^2} e^{-2\alpha x} \quad (3.23)$$

mit $k_0 = \frac{2mE_0}{\hbar^2}$. Man erkennt, daß im Bereich II die Wahrscheinlichkeitsamplitude exponentiell abklingt. Die Lösungen entsprechend $C \neq 0$ sind unphysikalisch, da sie exponentiell anwachsen und es somit keine normierbare Lösung für Ψ_{II} ergibt. Die **Eindringtiefe** skaliert wie $\frac{1}{2\alpha}$.

- $E > E_0$

Betrachten wir den Fall, daß die Energie größer als E_0 ist, so wird der Ausdruck für α imaginär. Man ersetzt $i\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - E_0)} = k'$ und bekommt als Ansatz für die Wellenfunktion im Bereich II:

$$\Psi_{\text{II}} = Ce^{-ik'x} + De^{ik'x} \quad (3.24)$$

Desweiteren setzen wir $C = 0$, da wir nur Fälle diskutieren, bei denen das Teilchen von Links auf die Potentialstufe einfällt. Aus der Bedingung der stetigen Differenzierbarkeit ergibt sich:

$$B = \frac{k - k'}{k + k'} A \quad D = \frac{2k}{k + k'} A \quad (3.25)$$

Bildet man wieder das Reflektionsvermögen so ergibt sich:

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left| \frac{k - k'}{k + k'} \right|^2 \quad (3.26)$$

Dies kann als Lichtbrechung an einem Medium mit Brechungsindex n betrachtet werden wegen $n\omega = ck$. Da k proportional zu n ist, ist Gl. 3.26 identisch zum Reflektionsvermögen in der Optik gegeben als $\left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2$. Das Transmissionsvermögen berechnet sich zu:

$$T = \frac{v' |D|^2}{v |A|^2} = \frac{k'}{k} \frac{4k^2}{(k + k')^2} \quad (3.27)$$

hierbei gilt zu beachten, daß die Phasengeschwindigkeit der Teilchen in beiden Bereichen berücksichtigt werden muß. Es gilt $R + T = 1$

3.2.3 Tunneleffekt

Der endliche Wert der Wellenfunktion in einen Bereich in dem die potentielle Energie größer als die Gesamtenergie des Teilchens ist, entspricht einer endlichen Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen in die Barriere *eindringen* kann. Dies erklärt auch die Beobachtung des **Tunneleffektes**. Dazu betrachten wir eine Potentialbarriere, die in einem Bereich II ($-a < x < a$) definiert ist (siehe Abb. 3.2). Die Ansätze für die Wellenfunktionen in den einzelnen Bereichen sind:

$$\Psi_{\text{I}} = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.28)$$

$$\Psi_{\text{II}} = Ce^{-\alpha x} + De^{\alpha x} \quad (3.29)$$

$$\Psi_{\text{III}} = Fe^{ikx} \quad (3.30)$$

In diesem Ansatz wurde für den Wellenvektor im Bereich I und im Bereich III derselbe Wellenvektor k angesetzt, d.h. das Teilchen verliert keine Energie, wenn es die Barriere durchtritt. Man spricht von **elastischem Tunneln**.

Aus den Randbedingungen ergibt sich wieder das Transmissionsvermögen. In der Näherung $\alpha 2a \gg 1$, entsprechend sehr breiter oder hoher Barriere, bekommt man

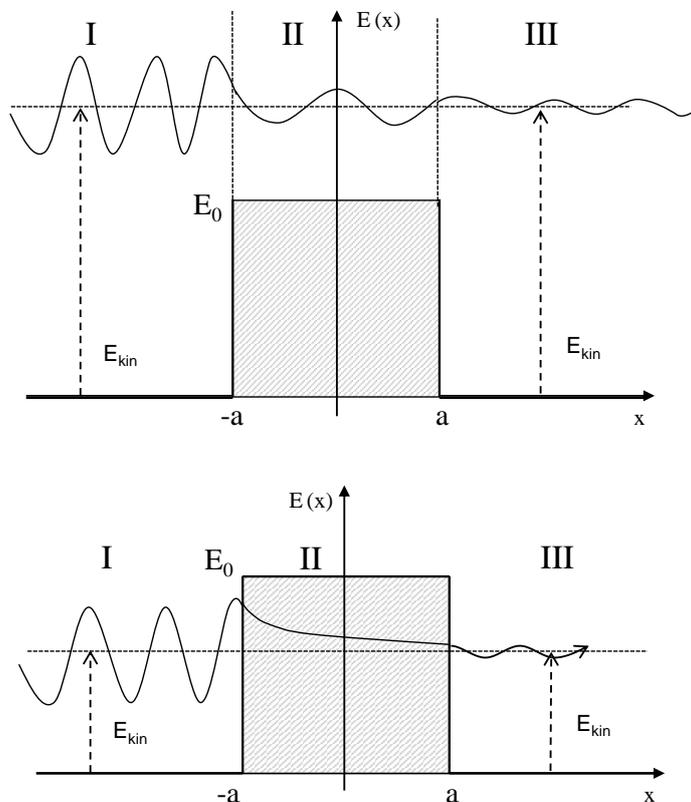


Abbildung 3.2: Tunneleffekt: Transmission eines Teilchens für eine kinetische Energie größer als die Höhe der Barriere E_0 (oben) und kleiner als E_0 (unten).

$$T = \frac{v |F|^2}{v |A|^2} \simeq 16 \frac{E}{E_0^2} (E_0 - E) e^{-4\alpha a} \quad (3.31)$$

Die Abhängigkeiten der Tunnelwahrscheinlichkeit gemäß Gl. 3.31 ergeben sich wie folgt:

- **exponentielles Abstandsgesetz**

Die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozeß nimmt exponentiell mit dem Abstand ab.

- $T \propto \frac{1}{E_0} e^{-4\alpha a}$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist umgekehrt proportional zur Höhe der Barriere. D.h. möchte man das Tunneln von Teilchen unterdrücken, muß man eine große Barrierenhöhe wählen.

- $T \leq 1$

Das Transmissionsvermögen ist kleiner 1. Dies gilt selbst für Energien, die größer als E_0 sind. Dies ist anders als bei klassischen Teilchen, bei denen die Transmission 1 ist, sobald das Teilchen die Barriere überwinden kann.

Den Vorgang der Potentialbarriere wollen wir jetzt noch einmal etwas genauer untersuchen. Wir beginnen wieder mit unserem Ansatz für die drei Bereiche vor, in, und nach der Barriere:

$$\Psi_{\text{I}} = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.32)$$

$$\Psi_{\text{II}} = Ce^{-\alpha x} + De^{\alpha x} \quad (3.33)$$

$$\Psi_{\text{III}} = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} \quad (3.34)$$

mit $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$ und $\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E_0 - E)}$. Aus den Randbedingungen für den Ort $x = -a$ bekommen wir wegen $\Psi_{\text{I}}(-a) = \Psi_{\text{II}}(-a)$ und $\frac{\partial\Psi_{\text{I}}(-a)}{\partial x} = \frac{\partial\Psi_{\text{II}}(-a)}{\partial x}$:

$$Ae^{-ika} + Be^{ika} = Ce^{\alpha a} + De^{-\alpha a} \quad (3.35)$$

$$ik(Ae^{-ika} + Be^{ika}) = -\alpha(Ce^{\alpha a} - De^{-\alpha a}) \quad (3.36)$$

Dies läßt sich auch als Matrix schreiben:

$$\begin{pmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ e^{-ika} & -e^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\alpha a} & e^{-\alpha a} \\ i\frac{\alpha}{k}e^{-ika} & -i\frac{\alpha}{k}e^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

Diese Gleichung läßt sich umschreiben zu der Form:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M(a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

mit $M(a)$ als 2×2 Matrix, die die Abbildung von dem Vektor (C, D) auf (A, B) abbildet. In Analogie dazu kann man auch bilden:

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = M(-a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

so daß sich insgesamt ergibt:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M(a)M(-a)^{-1} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

Für den Fall daß $G = 0$ ist, d.h. die Welle soll nicht von rechts auf die Barriere fallen können, bekommen wir einfachere Ausdrücke für A und B :

$$A = F \left(\cosh 2\alpha a + i\epsilon \frac{1}{2} \sinh 2\alpha a \right) e^{2i\alpha a} \quad (3.41)$$

$$B = F \left(-i\eta \frac{1}{2} \right) \sinh 2\alpha a \quad (3.42)$$

mit

$$\epsilon = \frac{\alpha}{k} - \frac{k}{\alpha} \quad (3.43)$$

$$\eta = \frac{\alpha}{k} + \frac{k}{\alpha} \quad (3.44)$$

Damit ergibt das Verhältnis der Amplituden der Wellenfunktionen

$$S(E) = \frac{F}{A} = \frac{e^{-i2\alpha a}}{\cosh 2\alpha a - i\frac{1}{2}\epsilon \sinh 2\alpha a} \quad (3.45)$$

und die Tunnelwahrscheinlichkeit

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{1}{4}\epsilon^2\right) \sinh^2 2\alpha a} \quad (3.46)$$

Diesen Ausdruck können wir uns jetzt für zwei Fälle näher ansehen:

- $E < E_0$ *Tunneleffekt*

Für eine hohe Barriere können wir $\alpha a \gg 1$ setzen. Damit wird die Tunnelwahrscheinlichkeit zu:

$$T \simeq \frac{16E(E_0 - E)}{E_0^2} e^{-4\alpha a} \quad (3.47)$$

- $E > E_0$ *Transmission*

Für den Fall, dass die kinetische Energie des Teilchen größer als die Höhe der Barriere ist können wir den Ausdruck für T in folgender Schreibweise verwenden:

$$T = \frac{1 - E/E_0}{\left(1 - \frac{E}{E_0}\right) + \frac{E_0}{4E} \sinh^2 2\alpha a} \quad (3.48)$$

Für $k' = i\alpha$ wird aus $\sinh 2\alpha a$ der Ausdruck $-\imath \sin k'2a$. Damit ergibt sich:

$$T = \frac{E/E_0 - 1}{\left(\frac{E}{E_0} - 1\right) + \frac{E_0}{4E} \sin^2 2k'a} \quad (3.49)$$

der Wellenvektor k' im Bereich der Barriere ist dann $k' = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - E_0)}$.

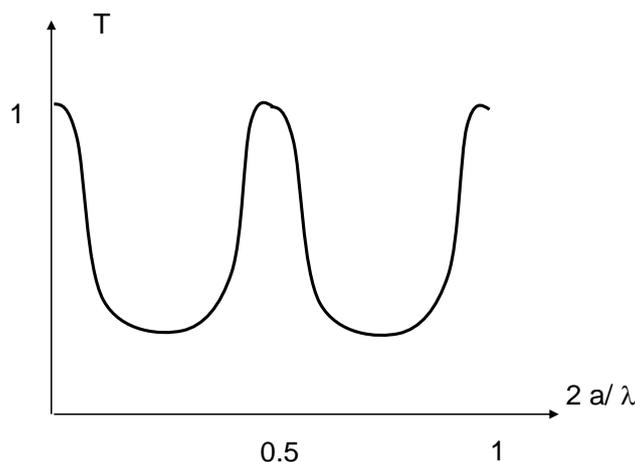


Abbildung 3.3: Transmission als Funktion der Größe $2a/\lambda$

Die Transmission nach Gl. 3.49 ist als Funktion der Größe $2a/\lambda$ in Fig. 3.3 dargestellt. Man erkennt, dass in gewissen Bereichen die Transmission deutlich kleiner als 1 ist und nur bei charakteristischen Werten für $2a/\lambda = 0.5$ und $2a/\lambda = 1$ eins wird. Dieses Verhalten kann man direkt mit dem Wellencharakter der Materiewelle verstehen - bei $2a/\lambda = 0.5$ ist genau ein Wellenbauch im Bereich der Barriere und bei $2a/\lambda = 1$ ist eine ganze Wellenlänge im Bereich der Barriere. Dieses Verhalten ist identisch zu dem Auftreten von "stehenden" Wellen in einem Interferenzfilter: trifft die Wellenlänge des Lichtes bzw. Vielfache davon die optische Dicke des Filters so erhält man eine Antireflexschicht bzw. $T = 1$.

Anwendungsbeispiele Tunneleffekt

Der Tunneleffekt wird in vielfältiger Weise ausgenutzt. Im folgenden seien nur einige wenige Beispiele genannt:

- **α -Zerfall**

Beim α Zerfall zerfällt ein Atomkern unter Emission eines Heliumkerns (das zweifach positiv geladene α -Teilchen). Die Zerfallsrate wird bestimmt durch die Tunnelwahrscheinlichkeit für das α Teilchen zwischen dem Bereich der starken Wechselwirkung innerhalb des Atomkerns zu einem Ort außerhalb des Atomkerns, an dem der repulsive Teil des Coloumb-Potentials dominiert. Dies ist in Abb. 3.4 gezeigt.

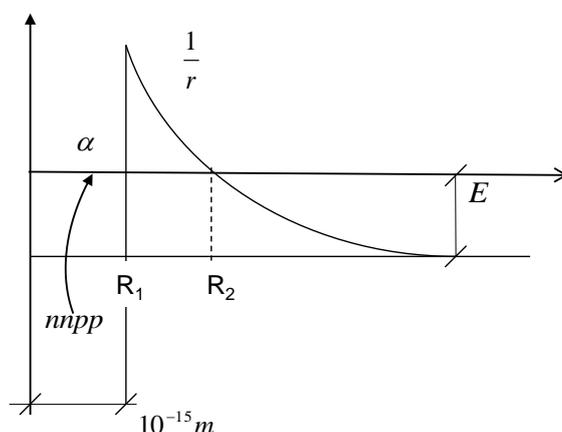


Abbildung 3.4: Beim α -Zerfall wird am Ort des Atomkerns spontan ein Heliumkern gebildet. Dieser kann durch die Coloumb-Barriere tunneln und einen Ort außerhalb des Atomkerns erreichen, an dem das repulsive Coloumb-Potential dominiert.

Den α -Zerfall kann man beschreiben als das Tunneln durch eine Abfolge von Barrieren der Dicke $dx = 2a$. Die Tunnelwahrscheinlichkeit war bislang $T \propto \exp(-2\alpha dx)$. Für die Barriere beim α -Zerfall ergibt das dann:

$$T \propto e^{-2 \int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V(x)-E)} dx} \quad (3.50)$$

Für $V(x) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 x}$. Der Ort R_1 entspricht dem Beginn der Barriere und R_2 dem Ort an dem das α -Teilchen die Barriere verläßt. An dieser Stelle muss gelten:

$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_2} \quad (3.51)$$

Damit wird aus dem Integral und die Tunnelwahrscheinlichkeit:

$$T = e^{-\pi \frac{\sqrt{2m} Z_2 e^2}{\hbar 4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_1}{\sqrt{E}} - \frac{4}{\pi} \frac{\sqrt{Z_1 R_1}}{e\sqrt{Z_2}} \right)} \quad (3.52)$$

- **Kernfusion**

Bei der Fusion von Atomkernen, hingegen, verschmelzen Protonen zu Heliumatomen. Hierbei tunneln die Protonen durch die abstoßende Coloumb-Barriere zwischen den Protonen. Die Rate dieser Fusionsprozesse kontrolliert die Abbrennrate der Protonen in den Sternen und bestimmt damit im wesentlichen deren Lebensdauer. Gäbe es diese Tunnelprozesse nicht, so wäre die Rate der Fusionsreaktionen in den Sternen sehr viel geringer.

- **Rastertunnelmikroskopie**

Dies wird z.B. bei der Rastertunnelmikroskopie ausgenutzt, bei der erst bei großer Annäherung der Spitze an eine Probe Teilchen von der Probe in die Spitze übertreten können. Dies Tunneln von Elektronen in diesem Fall wird als Strom sichtbar.

- **Gate-Isolation von Feldeffekttransistoren**

In der Halbleitertechnik wird die Dicke der Isolationsschichten in Feldeffekttransistoren so klein, daß die Elektronen anfangen durch diese Isolation tunneln zu können, falls die Isolationsschicht aus SiO_2 besteht. Aus diesem Grund werden gegenwärtig andere Dielektrika gesucht, die eine höheres E_0 (entsprechend hohe Dielektrizitätskonstante ϵ) haben, um die Tunnelwahrscheinlichkeit zu reduzieren.

3.2.4 Kastenpotential

Als einfachstes gebundenes System betrachten wir das Kastenpotential (siehe Abb. 3.5). Innerhalb des Kastens sei ein freies Teilchen. Demnach gilt für die Schrödingergleichung:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0 \quad (3.53)$$

und der Ansatz einer ebenen Welle:

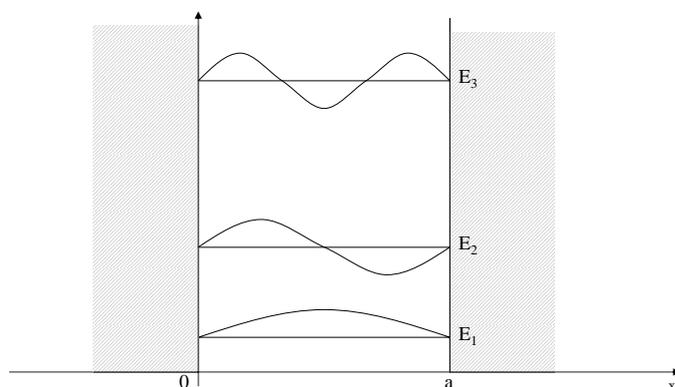


Abbildung 3.5: Lösungen für die Wellenfunktion Ψ im Kastenpotential

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.54)$$

Wegen der Randbedingung $\Psi_{x \leq 0} = 0$ und $\Psi_{x \geq a} = 0$ ergibt sich:

$$A + B = 0 \quad Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0 \quad (3.55)$$

Daraus folgt als Lösung für die Wellenfunktion:

$$\Psi = A(e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iA \sin kx \quad (3.56)$$

und wegen der Randbedingung $\Psi_{x \geq a} = 0$:

$$2iA \sin ka = 0 \quad \rightarrow \quad ka = n\pi \quad (3.57)$$

schließlich:

$$\Psi_n(x) = 2iA \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (3.58)$$

Dies entspricht stehenden Wellen mit Wellenlängen $\lambda_n = \frac{2a}{n}$. Die erlaubten Lösungen für die Energie sind:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} n^2 = n^2 E_1 \quad (3.59)$$

D.h. bei gebundenen Systemen bekommt man **diskrete Energieeigenwerte**. Da in der Quantenmechanik jeweils *Wellen* als Lösungen angesetzt werden, sind aufgrund der Randbedingung in einem Kastenpotential nur ganz bestimmte Wellenlängen möglich. Genau diese Begrenzung führt zur Diskretisierung der Energien.

Man erkennt zudem, daß die Energieeigenwerte mit kleiner werdender Breite des Potentialtopfes a auseinander rücken. Ist a sehr klein, so ist der relative Unterschied der Wellenlängen groß. Dies impliziert größere Unterschiede in den diskreten Energien. Umgekehrt bedeutet dies allerdings auch, daß bei großen Dimensionen die Abstände der Energieeigenwerte immer kleiner werden; man erhält nahezu kontinuierliche Energieverteilungen. Dies entspricht dem Übergang von *einzelnen Energieniveaus* in einem Atom zu den *Energiebändern* in einem Festkörper.

Die Realisierung von Potentialtöpfen ist inzwischen in vielen Bereichen der Physik gelungen. Ein Kastenpotential kann z.B. hergestellt werden indem man einen dünnen leitfähigen Film in eine isolierende Matrix einbindet. In diesem Fall können die Wellenfunktionen senkrecht zu diesem Filme nur bestimmte Formen annehmen. Die selektive Besetzung dieser entstehenden diskreten Energie-Eigenwerte nutzt man z.B. beim Ein-Elektronen-Transistor, wie in Abb. 3.6 verdeutlicht ist.

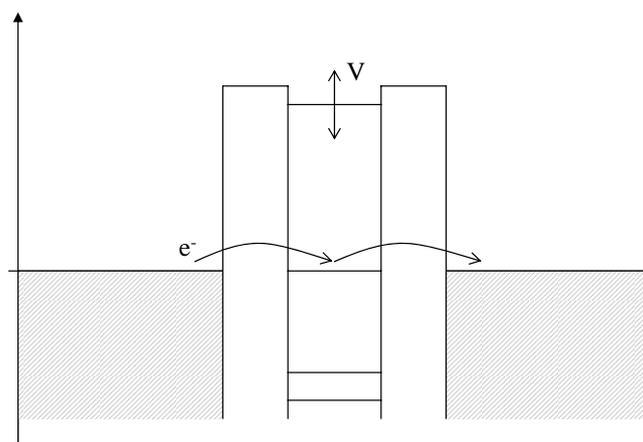


Abbildung 3.6: Das Kastenpotential wird gegenwärtig in niedrig-dimensionalen Systemen der Festkörperphysik realisiert. Schränkt man die Wellenfunktion eines Elektrons in einem Festkörper räumlich ein, so ergeben sich diskrete Energiezustände. Ein Elektron, das aus einem Metall in diesen Potentialtopf durch eine isolierende Barriere tunneln möchte, macht dies nur, wenn die diskrete Energie innerhalb des Potentialtopfes mit der Energie des Elektrons außerhalb übereinstimmt. Die Lage der diskreten Energien in dem Potentialtopf kann durch das Anlegen einer externen Spannung an diesen Festkörper gesteuert werden. Durch die Verschiebung der Energiewerte kann man demnach das Tunneln der Elektronen ermöglichen oder verhindern. Dies wird im sog. Ein-Elektronen-Transistor ausgenutzt.

3.2.5 Harmonischer Oszillator

Eine der wichtigsten Fälle für ein gebundenes System (chemische Bindung etc.) ist der harmonische Oszillator, der eine gute Näherung für viele Fälle darstellt. Die Frequenz eines harmonischen Oszillators ist:

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{m}} \quad D = \omega^2 m \quad (3.60)$$

damit ergibt sich für die potentielle Energie $E_{pot} = \frac{1}{2}Dx^2$. Die Schrödingergleichung wird zu:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}Dx^2\Psi = E\Psi \quad (3.61)$$

bzw.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}\omega^2 mx^2\Psi = E\Psi \quad (3.62)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung erfolgt für den harmonischen Oszillator, wie auch für kugelsymmetrische Systeme und das Wasserstoffatom nach folgendem Schema. Im folgenden wird dies Schema nur allgemein illustriert:

- *Ansatz eines Polynoms für Ψ .*

Eine allgemeine Funktion der Form:

$$\Psi = \sum_n a_n x^n \quad (3.63)$$

wird als Ansatz gewählt. Damit lassen sich beliebige Funktionen darstellen.

- *Einsetzen des Ansatzes und Koeffizientenvergleich ausführen.*

Wird dieser Ansatz in eine Schrödingergleichung eingesetzt, bekommt man eine Beziehung für die einzelnen Koeffizienten untereinander. Hierbei ergeben die Ableitungen Summanden wie z.B. $a_n(n-1)x^{n-1}$ bzw. andere Terme wie $a_{n-1}x^{n-1}$. Ein Beispiel wäre:

$$a_n x + a_{n+1}(n+1)x + a_{n+2}x^2 + a_{n+1}x^2 = a_{n+3}x \quad (3.64)$$

Die Terme zu x , x^2 können jeweils zusammengefasst werden und müssen Null ergeben, da die Gleichung unabhängig von dem Wert von x gelten muß. D.h. man folgt sofort daß:

$$a_n + a_{n+1}(n+1) = a_{n+3} \quad (3.65)$$

$$a_{n+2} + a_{n+1} = 0 \quad (3.66)$$

Die Gleichung stellen Rekursionsvorschriften für die Koeffizienten dar. D.h. wenn man den Koeffizienten a_0 festlegt, können alle anderen damit berechnet werden.

- *Abbruchkriterium für die Potenzreihe definieren*

Schließlich muß noch ein Abbruchkriterium für das Polynom gefunden werden um eine Funktion zu bekommen die normierbar bleibt. D.h. der Term a_n zur größten Zahl n muß Null ergeben.

Nach diesem Schema wird die Differentialgleichung für den harmonischen Oszillator jetzt gelöst.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}\omega^2 mx^2\Psi = E\Psi \quad (3.67)$$

Mit der Substitution mit $\xi = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ und $C = \frac{2E}{\hbar\omega}$ erhält man:

$$\boxed{\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + (C - \xi^2)\Psi = 0} \quad (3.68)$$

für $C = 1$ bekommt man eine Lösung der Form:

$$\Psi_0(\xi) = Ae^{-\xi^2/2} \quad (3.69)$$

mit einem allgemeinen Ansatz gemäß:

$$\Psi(\xi) = H(\xi)e^{-\xi^2/2} \quad (3.70)$$

ergibt sich die sog. **Hermit'sche Differentialgleichung** zu:

$$\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH}{d\xi} + (C - 1)H = 0 \quad (3.71)$$

Diese Gleichung wird durch einen Polynom-Ansatz der Form

$$H(\xi) = \sum_{i=0}^n a_i \xi^i \quad (3.72)$$

gelöst. Setzt man dies in Gl. 3.71 ein, so ergibt sich aus einem Vergleich der Vorfaktoren zu den Termen proportional zu $\xi, \xi^2, \xi^3 \dots$ etc. Das wird an dem term zu ξ^i illustriert:

Der Term $\frac{d^2 H}{d\xi^2}$ ergibt für den Term des Polynoms $a_{i+2}\xi^{i+2}$ zweimal abgeleitet $a_{i+2}(i+2)(i+1)\xi^2$. Der Term $2\xi\frac{dH}{d\xi}$ ergibt für den Term des Polynoms $a_i\xi^i$ genau $2\xi a_i i \xi^{i-1} = 2i a_i \xi^i$. Dies entspricht einer Iterationsvorschrift für die Koeffizienten a_i gemäß:

$$(i+2)(i+1)a_{i+2} = (2i - (C-1))a_i \quad (3.73)$$

Da hier immer der Koeffizient mit Index i mit dem Koeffizienten zum Index $i+2$ verknüpft ist, bestehen die Polynome entweder nur aus *geraden* oder *ungeraden* Gliedern. D.h. man kann mit $i=0$ beginnen und bekommt Lösungen die alle symmetrisch bezüglich des Koordinatenursprungs sind. Das gleiche gilt für den Fall, dass man die Reihe mit $i=1$ beginnt für die asymmetrischen Lösungen.

Der Index i darf nur bis zu einem endlichen Wert n laufen, da sonst $H(\xi)$ nicht endlich wäre. Falls n jetzt höchste Potenz ist, so muß $a_{n+2} = 0$ gelten. Damit ergibt sich die Bedingung:

$$2n - (C-1) = 0 \quad \text{bzw.} \quad n = \frac{1}{2}(C-1) \quad (3.74)$$

Nach dem Einsetzen von C erhält man:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.75)$$

Man erkennt, daß die Energieeigenwerte eines harmonischen Oszillators linear mit der Quantenzahl n zunehmen. Die niedrigste Energie des harmonischen Oszillators ist $\frac{1}{2}\hbar\omega$. Diese Energie bezeichnet man als **Nullpunktsenergie**. Ähnlich wie bei der Betrachtung der Stabilität von Atomen, würde Energie gleich Null eine Lokalisierung des Teilchens im parabolischen Potential am Ort $x=0$ bedingen. Dies ist im Widerspruch zur Heisenberg'schen Unschärferelation. D.h. die notwendige Unschärfe im Ort ist mit einer Impulsunschärfe verknüpft. Diese Impulsunschärfe entspricht einer Mindestenergie⁴.

3.2.6 Kugelsymmetrische Probleme

Abschließend wollen wir kugelsymmetrische Probleme betrachten. Die zweite Ortsableitung in Kugelkoordinaten ist:

⁴Diese Betrachtung ist analog zur Diskussion zur Stabilität von Atomen. Dort hatten wir gefordert, daß ein Elektron sich innerhalb des Atomvolumens mit Radius a_0 aufhalten möge. Die verbleibende Impulsunschärfe für das Elektron entspricht genau der Bindungsenergie Ry des Elektrons im Wasserstoffatom.

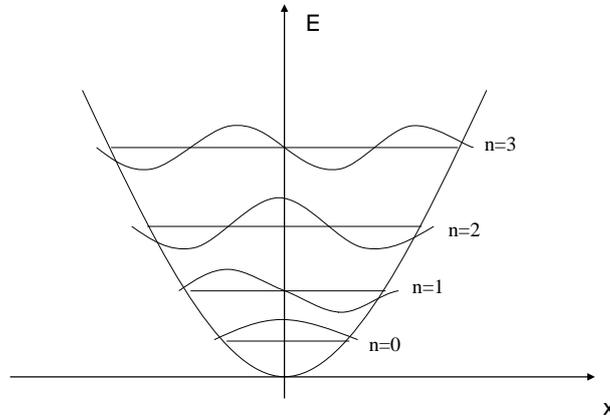


Abbildung 3.7: Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators

n	E_n	Ψ_n
0	$\frac{1}{2}\hbar\omega$	$N_0 e^{-\xi^2/2}$
1	$\frac{3}{2}\hbar\omega$	$N_1 2\xi e^{-\xi^2/2}$
2	$\frac{5}{2}\hbar\omega$	$N_2 (4\xi^2 - 2) e^{-\xi^2/2}$
3	$\frac{7}{2}\hbar\omega$	$N_3 (8\xi^3 - 12\xi) e^{-\xi^2/2}$

Tabelle 3.1: Energieeigenwerte und Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators. N_0, N_1, N_2, \dots sind Normierungskonstanten.

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3.76)$$

Man macht einen Separationsansatz für den radialen und winkelabhängigen Teil der Wellenfunktion:

$$\Psi(r, \vartheta, \phi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\phi) \quad (3.77)$$

mit der Schrödingergleichung gemäß $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V\Psi = E\Psi$ (E_{pot} wird im folgenden als V bezeichnet) in Kugelkoordinaten, ergibt sich:

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) r^2 \sin^2 \vartheta = \underbrace{-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}}_{c_1} \quad (3.78)$$

auf der rechten Seite wurde schon der Anteil in ϕ separiert. Da die linke Seite nur von r und θ abhängt und die rechte nur von ϕ , müssen beide Seiten eine Konstante c_1 ergeben. Man erhält:

$$-c_1\Phi = \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} \quad (3.79)$$

mit der Lösung:

$$\Phi = Ae^{\pm i\sqrt{c_1}\phi} \quad (3.80)$$

Da die Wellenfunktion in der Koordinate ϕ eindeutig definiert sein soll ($\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$), muß der Ausdruck $\sqrt{c_1}$ eine ganze Zahl sein. Man bezeichnet diese als **magnetische Quantenzahl m** und erhält Lösungen der Form:

$$\boxed{\Phi = Ae^{im\phi}} \quad (3.81)$$

Der Wert für $c_1 = m^2$ wird in Gl. 3.78 eingesetzt und man separiert diese Gleichung wieder in einen radialen Teil und einen Anteil abhängig vom Azimuthwinkel ϑ :

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V) = \underbrace{-\frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta}}_{c_2} \quad (3.82)$$

Auch hier müssen beide Seiten eine Konstante ergeben:

$$\frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = -c_2 \quad (3.83)$$

mit $x = \cos \vartheta$ und $m = 0$ ergibt sich:

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] + c_2 \Theta = 0 \quad (3.84)$$

Dies bezeichnet man als **Legendre Differentialgleichung** mit einem Polynomansatz als Lösung:

$$\Theta = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots \quad (3.85)$$

dies eingesetzt in Gl. 3.84 ergibt als Bedingung für die Koeffizienten⁵:

⁵Analoge Begründung wie bei der Ableitung der Hermite-Polynome.

$$a_{k+2} = a_k \frac{k(k+1) - c_2}{(k+2)(k+1)} \quad (3.86)$$

Das Polynom muß endlich bleiben, damit bei Werten für $x = 1$ oder $x = -1$ (entsprechend $\vartheta = 0^\circ$ oder $\vartheta = 180^\circ$) ein endlicher Wert für Θ herauskommt. Nehmen wir an, daß die Reihe nach dem l -ten Glied abbrechen soll, so muß gelten:

$$c_2 = l(l+1) \quad (3.87)$$

Die Polynome die auf diese Art und Weise konstruiert werden bezeichnet man als Legendre-Polynome $P_l(x)$:

$$\Theta(x) = \text{const} P_l(x) \quad (3.88)$$

Der Vorfaktor ergibt sich aus den Normierungsbedingungen für die Wellenfunktion. Die allgemeinen Lösungen für beliebige Werte von m ergeben sind **assoziierte Legendre-Polynome**. Diese werden aus den Legendre-Polynomen gemäß folgender Vorschrift abgeleitet:

$$P_l^m(x) = \text{const} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) \quad (3.89)$$

Die Quantenzahl l bezeichnet man als **Drehimpulsquantenzahl l**. Aus der Definition der Legendre-Polynome in Gl. 3.89 erkennt man, daß m nicht beliebig sein kann. Stattdessen muß gelten:

$$\boxed{-l \leq m \leq l} \quad (3.90)$$

Als Gesamtergebnis erhält man die sog. **Kugelflächenfunktionen**, wie in Tabelle 3.2 gezeigt (siehe Abb. 3.8):

$$\boxed{Y_l^m(\vartheta, \phi) = P_l^m(\cos \vartheta) \Phi_m(\phi)} \quad (3.91)$$

3.3 Operatoren

Die Beschreibung eines Zustandes eines System mit einer Wellenfunktion Ψ hat zur Folge, daß immer nur eine Wahrscheinlichkeit angegeben wird, das System in diesem Zustand bei einer Messung vorzufinden. Der Ausgang einer Messung des Ortes x zum Beispiel, ergibt immer nur einen **Mittelwert**. Falls die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen am Ort x zu finden mit $p(x)$ gegeben ist, so ist der Mittelwert, der sich nach wiederholter Messung des Ortes ergibt definiert als:

l	m	Y_l^m
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\phi}$
	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \vartheta$
2	± 2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\phi}$
	± 1	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\phi}$
	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$

Tabelle 3.2: Kugelflächenfunktionen

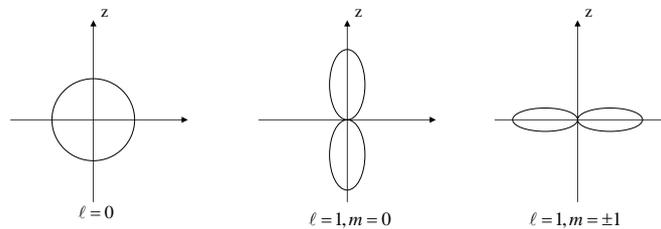


Abbildung 3.8: Kugelflächenfunktionen für $l = 0$ und $l = 1$.

$$\langle x \rangle = \int xp(x)dx \tag{3.92}$$

Diese Art des Meßprozesses, läßt sich für quantenmechanische Probleme sehr kompakt schreiben, indem man **Operatoren** einführt. Nehmen wir an, daß ein Teilchen durch seine Wellenfunktion beschrieben würde. Die Messung einer beobachtbaren Eigenschaft, der **Observablen**, entspricht der Anwendung eines Operators auf die Wellenfunktion. Der Erwartungswert dieser Operation entspricht dann dem beobachteten Messwert.

3.3.1 Erwartungswerte, Meßprozeß

Bezeichnet man mit \hat{A} den Operator, so erhält man den Mittelwert $\langle A \rangle$ der Observablen **A** gemäß:

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d^3x \tag{3.93}$$

Die einzelnen Observablen und die dazu gehörigen Operatoren sind in Tabelle 3.3 aufgezeigt.

A	\hat{A}	
x	x	Ort
E_{kin}	$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$	kin. Energie
E	$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$	Gesamt-Energie
p	$-i\hbar\nabla$	Impuls
L	$-i\hbar(\vec{r} \times \nabla)$	Drehimpuls

Tabelle 3.3: Zuordnung zwischen Observablen und Operatoren

Nehmen wir als Beispiel die Wellenfunktion eines freien Teilchens:

$$\Psi = e^{ikx} = e^{i\frac{p}{\hbar}x} \quad (3.94)$$

der Erwartungswert für den Impuls ergibt:

$$\langle p \rangle = \int \Psi^*(-) i\hbar \nabla \Psi dx \quad (3.95)$$

Um die Gültigkeit dieser Gleichung nachzuweisen, betrachten wir ein Wellenpaket, das im Impulsraum definiert ist als:

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(p) \frac{1}{\sqrt{\hbar}} e^{i\frac{p}{\hbar}x} dp \quad (3.96)$$

$c(p)$ ist die Amplitude der Teilwelle des Wellenpaketes im Impulsraum. Der mittlere Impuls berechnet sich demnach aus:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p |c(p)|^2 dp \quad (3.97)$$

Setzen wir den Ansatz 3.96 in Gl. 3.95 ein, so erhalten wir:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' |c(p)|^2 p' \frac{1}{\hbar} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{p}{\hbar}x} e^{i\frac{p'}{\hbar}x} dx}_{=\delta(p-p')} = \int_{-\infty}^{\infty} p |c(p)|^2 dp \quad (3.98)$$

Bei dem letzten Schritt wurde ausgenutzt, daß die Integration der Dirac-Funktion $\delta(p-p')$ über dp' nur dann 1 ergibt, wenn $p = p'$ gilt. Man erkennt, daß durch die Anwendung des **Impulsoperators** auf die Wellenfunktion genau die Mittelungsvorschrift für den Erwartungswert für den Impuls entsteht.

Die Schrödingergleichung selbst läßt sich auch in Operator- Schreibweise formulieren. In dem so genannten **Hamilton-Operator** steckt die kinetische und potentielle Energie des Systems und man schreibt für die zeitunabhängige Schrödingergleichung deshalb:

$$\boxed{\hat{H}\Psi = E\Psi} \quad (3.99)$$

Sucht man eine zeitabhängige Lösung, so ersetzt man den Eigenwert E gemäß:

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (3.100)$$

und erhält die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$\boxed{\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi} \quad (3.101)$$

3.3.2 Eigenwert und Eigenfunktionen

Nehmen wir an, daß die Anwendung eines Operators \hat{A} auf eine Wellenfunktion Ψ , wieder diese Wellenfunktion multipliziert mit einem Skalar A ergibt, gemäß

$$\hat{A}\Psi = A\Psi \quad (3.102)$$

Damit ist Ψ eine **Eigenfunktion** des Systems und A der dazu gehörige **Eigenwert**. Betrachtet man für diesen Fall die quadratische Abweichung ΔA^2 gemäß:

$$\begin{aligned} \Delta A^2 &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 & (3.103) \\ &= \int \Psi^* \hat{A}^2 \Psi - \left(\int \Psi^* \hat{A} \Psi \right)^2 \\ &= A^2 \int \Psi^* \Psi - A^2 \left(\int \Psi^* \Psi \right)^2 = 0 \end{aligned}$$

erkennt man, daß die Unschärfe in A zu Null wird. D.h. ist die Wellenfunktion des zu untersuchenden Systems Eigenfunktion bezüglich des angewendeten Operators, so ist der entsprechende Messwert (= *Erwartungswert*) identisch mit dem *Eigenwert*. D.h. diese Größen können beliebig scharf gemessen werden ! Eine Messung dieser Observablen führt zu einem eindeutigen Messwert:

Wenn die Wellenfunktion Eigenfunktion eines zugehörigen Operators ist, so ist der Eigenwert gleich dem Messwert. Dieser bleibt zeitlich konstant und ist demnach eine scharf definierte Eigenschaft des betrachteten Systems.

Die Feststellung der scharf definierten Eigenschaften eines Systems wollen wir uns am Drehimpulsoperator für kugelsymmetrische Probleme veranschaulichen. Der Drehimpuls $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ entspricht einem Operator (wegen $\vec{p} = -i\hbar\nabla$) mit den Komponenten:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3.104)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (3.105)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3.106)$$

$$(3.107)$$

In Kugelkoordinaten ergibt der Operator entsprechend \hat{L}^2 :

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (3.108)$$

Der Vergleich mit Gl. 3.82 zeigt, daß die Kugelflächenfunktionen Eigenfunktionen dieses Operators sind, die zu dem Eigenwert

$$\hat{L}^2 Y = \hbar^2 l(l+1) Y \quad (3.109)$$

gehören. D.h. der Absolutwert des Drehimpulses ist scharf definiert. Für den Betrag des Drehimpulses bekommt man:

$$\boxed{|\hat{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}} \quad (3.110)$$

Für die Komponente \hat{L}_z erhält man, wegen

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.111)$$

die Bedingung für den Eigenwert, gemäß:

$$\boxed{\hat{L}_z \Psi = m\hbar \Psi} \quad (3.112)$$

D.h. auch die z -Komponente des Drehimpulses ist scharf definiert. Untersucht man diese Bedingung auch für die Komponenten \hat{L}_x und \hat{L}_y , so stellt man fest, daß die Kugelflächenfunktionen für diese Operatoren *keine* Eigenfunktionen sind. Demnach sind diese Komponenten des Drehimpulses *nicht* scharf definiert. Dies ist im Unterschied zur klassischen Mechanik, bei der alle drei Komponenten des Drehimpuls-Vektors scharf definiert sind. Die z -Komponente hat hier eine willkürliche Richtung, da es das Koordinatensystem aufspannt und die Winkel ϕ und ϑ definiert. Man bezeichnet diese Richtung als **Quantisierungsachse**. Die Projektion des Drehimpulses in die y - z Ebene ist in Abb. 3.9 veranschaulicht.

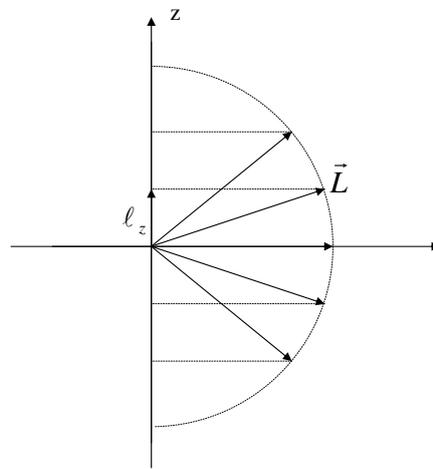


Abbildung 3.9: Richtungsquantisierung des Drehimpulses. Nur der Betrag $|\hat{L}|$ und *eine* Komponente \hat{L}_z des Drehimpulses sind scharf definiert.

Die absolute Richtung des Koordinatensystems spielt erst dann eine Rolle, wenn von außen eine Vorzugsrichtung vorgegeben ist. Dies gilt z.B. für ein externes Magnetfeld, hier ist die Komponente des Drehimpulses entlang der Richtung des Magnetfeldes Erhaltungsgröße. Deshalb zeigt \hat{L}_z immer in Richtung des Magnetfeldes.

3.3.3 Vertauschungsrelation (Vertiefung)

Betrachten wir jetzt zwei Meßgrößen A und B entsprechend den Operatoren \hat{A} und \hat{B} . Falls die Wellenfunktion jeweils Eigenfunktion dieser Operatoren ist, so ergibt sich:

$$\hat{B}\hat{A}\Psi = \hat{B}(A\Psi) = \hat{A}(\hat{B}\Psi) = AB\Psi \quad (3.113)$$

dasselbe gilt für den Ausdruck $\hat{A}\hat{B}\Psi$. Damit ergibt sich:

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\Psi = 0 \quad (3.114)$$

Dies läßt sich kurz schreiben als:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (3.115)$$

Operatoren, die diese Bedingung erfüllen **kommutieren** (= *vertauschen*). Ist dies der Fall, lassen sich die Messgrößen A und B *gleichzeitig* scharf messen!

Die Kommutierbarkeit von Operatoren ist nicht grundsätzlich gegeben. Betrachten wir die Vertauschung von Orts- und Impulsoperator, gemäß:

$$\left(x(-)i\hbar\frac{\partial}{\partial x} - (-)i\hbar\frac{\partial}{\partial x}x \right) \Psi = \quad (3.116)$$

$$x(-)i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi - (-)i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\Psi) = \quad (3.117)$$

$$\underbrace{-xi\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi + ihx\frac{\partial}{\partial x}\Psi}_{=0} + ih\Psi \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}x}_{=1} = ih\Psi \quad (3.118)$$

$$(3.119)$$

Bei der Berechnung dieser Terme gilt es zu beachten, daß Operatoren immer *nach rechts* wirken, d.h. der Term $\frac{\partial}{\partial x}(x\Psi)$ ergibt $\Psi\frac{\partial}{\partial x}x + x\frac{\partial}{\partial x}\Psi$. Man erkennt, daß die beiden Operatoren nicht kommutieren und man erhält:

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (3.120)$$

Dies entspricht wieder der Heisenberg'schen Unschärferelation. D.h. Messgrößen zu Operatoren, die nicht kommutieren, lassen sich nicht gleichzeitig scharf messen!

3.3.4 Leiteroperatoren (Vertiefung)

Abschließend soll der Operator-Formalismus am Beispiel des harmonischen Oszillators illustriert werden, da er auf elegante Weise zu dem identischen Ergebnis, wie oben abgeleitet, führt.

Die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators ist wieder gegeben als:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + \frac{1}{2} \omega^2 m x^2 \Psi = E \Psi \quad (3.121)$$

Mit den Abkürzungen⁶ $\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ und $\epsilon = \frac{E}{\hbar\omega}$, ergibt sich:

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi^2 \right) \Psi(\xi) = \epsilon \Psi(\xi) \quad (3.122)$$

Wir machen jetzt den Ansatz, daß der Hamilton-Operator durch ein Produkt zweier Operatoren b^\dagger und b gegeben sei:

$$\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{\partial}{\partial \xi} + \xi \right)}_{b^\dagger} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} + \xi \right)}_b \Psi \quad (3.123)$$

Das Ausmultiplizieren ergibt:

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi^2 \right) \Psi + \underbrace{\frac{1}{2} \left(-\frac{\partial}{\partial \xi} \xi + \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right)}_{-\frac{1}{2} \Psi} \Psi \quad (3.124)$$

Vergleicht man Gl. 3.122 mit Gl. 3.124, so erkennt man, daß gelten muß:

$$\left(b^\dagger b + \frac{1}{2} \right) \Psi = \epsilon \Psi \quad (3.125)$$

beziehungsweise:

$$b^\dagger b \Psi = \underbrace{\left(\epsilon - \frac{1}{2} \right)}_n \Psi \quad (3.126)$$

mit n als Eigenwert. Wie man leicht zeigen kann, kommutieren die Operatoren b^\dagger und b nicht, und es gilt:

$$bb^\dagger - b^\dagger b = 1 \quad (3.127)$$

Betrachten wir jetzt die Gleichung:

$$b^\dagger b \Psi = n \Psi \quad (3.128)$$

Multiplizieren wir beide Seiten mit b , erhalten wir:

⁶Bei der Herleitung in dem vorigen Kapitel hatten wir die Ersetzung $C = \frac{2E}{\hbar\omega}$ benutzt.

$$bb^\dagger(b\Psi) = n(b\Psi) \quad (3.129)$$

Wenn wir die Vertauschungsrelation (Gl. 3.127) nutzen, erhalten wir:

$$(1 + b^\dagger b)(b\Psi) = n(b\Psi) \quad (3.130)$$

damit ergibt sich:

$$b^\dagger b(b\Psi) = (n - 1)(b\Psi) \quad (3.131)$$

Diese Gleichung liest sich wie folgt: die Anwendung des Operatorproduktes $b^\dagger b$ erzeugt den Eigenwert der Wellenfunktion. Der Eigenwert der Funktion, die durch die Operation $b\Psi$ gebildet wird ist demnach $n - 1$. D.h. der Operator b erniedrigt den Eigenwert der Wellenfunktion um 1.

$$b\Psi_n = \sqrt{n}\Psi_{n-1} \quad (3.132)$$

Es läßt sich zeigen, daß der Operator b^\dagger den Eigenwert in analoger Weise um 1 erhöht:

$$b^\dagger\Psi_n = \sqrt{n+1}\Psi_{n+1} \quad (3.133)$$

Aus diesem Grund bezeichnet man die Operatoren b^\dagger und b als **Leiter-Operatoren** bzw. b^\dagger als **Erzeugungs-** und b als **Vernichtungsoperator**

Nachdem die Eigenwerte nicht negativ werden können, muß der niedrigste Eigenwert 0 sein. Nachdem die Anwendung von b^\dagger die Eigenwerte jeweils um 1 erhöht, bedeutet dies automatisch, daß n nur eine ganze Zahl sein kann! Es muß gelten:

$$b\Psi_0 = 0 \quad (3.134)$$

Dies entspricht der Differentialgleichung:

$$\left(\frac{\partial}{\partial\xi} + \xi\right)\Psi_0 = 0 \quad (3.135)$$

Diese Gleichung hat Lösungen der Form:

$$\Psi_0 = Ce^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (3.136)$$

Durch die Anwendung des Leiteroperators b^\dagger können wir uns jetzt alle anderen Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators ableiten. Man erhält dann inklusive der Normierung:

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (b^\dagger)^n \Psi_0 \quad (3.137)$$

Man erkennt, daß man auf elegante Weise die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators aus den Leiteroperatoren abgeleitet hat. Ähnliche Leiteroperatoren gibt es noch in vielen anderen Bereichen z.B. bei der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes als Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Photonen, als den Schwingungszuständen des elektromagnetischen Feldes.

Kapitel 4

Das Wasserstoffatom

4.1 Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

4.1.1 Lösung des Radialteils

Betrachten wir zunächst die Schrödingergleichung für ein Elektron im Potential des Atomkerns (siehe Abb. 4.1).

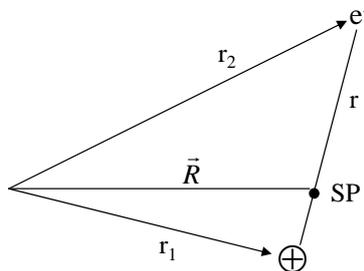


Abbildung 4.1: Koordinatensystem zur Beschreibung des Elektrons am Ort \vec{r}_2 und des Atomkerns am Ort \vec{r}_1 . Der Ort des Schwerpunktes sei \vec{R} .

Die kinetische Energie der Bewegung des Kerns und des Elektrons plus dem Wechselwirkungspotential geben folgenden Ausdruck¹:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_1\Psi - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

Wir reduzieren das Problem auf ein Schwerpunktsystem, mit dem Ort des Schwerpunktes gegeben als:

¹Der Index 1,2 bei Δ_1 bzw. Δ_2 , bezeichnet den Laplace-Operator am Ort r_1 bzw. r_2 .

$$\vec{R} = \frac{M\vec{r}_1 + m\vec{r}_2}{M + m} \quad (4.2)$$

und dem Abstand Atomkern-Elektron als:

$$r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \quad (4.3)$$

Wenn wir die reduzierte Masse μ einführen, gemäß

$$\mu = \frac{Mm}{M + m} \quad (4.4)$$

läßt sich zeigen, daß man wieder eine einfache Form der Schrödingergleichung erhält, die formal der Bewegung eines Teilchens der Masse μ in einem kugelsymmetrischen Potential entspricht:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi + V(r)\Psi = E\Psi \quad (4.5)$$

Wir suchen Lösungen der Form:

$$\Psi = R(r)Y_l^m(\vartheta, \phi) \quad (4.6)$$

Die Schrödingergleichung für unser Problem in Kugelkoordinaten ergibt nach einer Separation in Radial- und Winkelteil:

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}r^2(E - V) = \underbrace{-\frac{1}{\Theta\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) + \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}}_{c_2} \quad (4.7)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung entspricht der Konstante c_2 , die wir bestimmt hatten bei der Behandlung kugelsymmetrischer Probleme (siehe Gl. 3.82). Die Konstante c_2 ergibt sich aus der Drehimpulsquantenzahl l zu:

$$c_2 = l(l + 1) \quad (4.8)$$

Wenn wir Gleichung 4.7 mit $R1/r^2$ multiplizieren und

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) \rightarrow \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r} \quad (4.9)$$

ersetzen, läßt sich der Radialteil schreiben als:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) - \frac{l(l + 1)}{r^2}\right]R = 0 \quad (4.10)$$

Hier wurde das Potential V mit $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ersetzt. Als Ansatz zur Lösung dieser Gleichung suchen wir zunächst eine Funktion $u(r)$

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \quad (4.11)$$

Mit dieser Substitution läßt sich die Ortsableitung schreiben als:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (4.12)$$

Man bekommt damit eine neue Bestimmungsgleichung für die Funktion $u(r)$ gemäß:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \frac{u}{r} = 0 \quad (4.13)$$

Für die Lösung dieser Gleichung lassen sich jetzt zwei Grenzfälle anführen:

- $r \rightarrow \infty$

Falls r gegen ∞ läuft, fallen die Terme proportional zu $1/r$ und $1/r^2$ weg, und man bekommt als Bestimmungsgleichung die Näherung:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E u \quad (4.14)$$

Diese Gleichung entspricht der Schrödingergleichung für *freie* Teilchen und hat als Lösung ebene Wellen $e^{\pm ikr}$ mit $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu E}$. Setzt man die Lösung für u wieder in Gl. 4.11 ein, so erhält man:

$$R = \frac{1}{r} (Ae^{ikr} + Be^{-ikr}) \quad (4.15)$$

Dies entspricht ein- und auslaufenden Kugelwellen, die das Elektron in großem Abstand zum Atomkern beschreiben.

- $r \rightarrow 0$

Betrachtet man sehr kleine Werte von r , so dominiert der Term proportional zu $1/r^2$. Dieser Term entspricht der Energie, die in der Rotationsbewegung steckt, gemäß der Drehimpulserhaltung. Die Bestimmungsgleichung für u wird damit:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = l(l+1) \frac{u}{r^2} \quad (4.16)$$

Diese Gleichung hat Lösungen der Form

$$u = Ar^{l+1} + Br^{-l} \quad (4.17)$$

Der Koeffizient B muß allerdings Null sein, da u für $r \rightarrow 0$ sonst gegen unendlich laufen würde. Die Lösungen für $R = \frac{u}{r}$ sind damit gegeben als:

$$R = r^l \quad (4.18)$$

Durch die Betrachtung der Grenzfälle suchen wir jetzt Lösungen für beliebige Werte von r der Form:

$$R = \underbrace{\sum_j b_j r^j}_w e^{-\kappa r} \quad (4.19)$$

mit $\kappa = ik$ und $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{-2\mu E}$. Da wir gebundene Zustände betrachten ist E negativ und dadurch κ eine reelle Zahl. Man erhält als Bestimmungsgleichung für $w = \sum_j b_j r^j$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + 2 \left(\frac{1}{r} - \kappa \right) \frac{\partial w}{\partial r} + \left[\frac{2a - 2\kappa}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] w = 0 \quad (4.20)$$

mit $a = \frac{\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$. Setzt man den Ansatz für w in diese Gleichung ein, so erhält man als Rekursionsformel für die Koeffizienten b_j dieser Potenzreihe:

$$b_j = 2b_{j-1} \frac{\kappa j - a}{j(j+1) - l(l+1)} \quad (4.21)$$

Bei der genauen Betrachtung dieser Rekursionsformel für die Koeffizienten b_j ergeben sich zulässige Werte sowohl für den größten Wert von j als auch für den kleinsten Wert von j :

- *Abbruchkriterium für j*

Koeffizienten Diese Potenzreihe darf nur endlich viele Glieder haben, damit R endlich bleibt. Nehmen wir an, daß die Reihe $\sum_j b_j r^j$ bis zu einem maximalen Exponenten j_{max} läuft. Der Koeffizient für das nächste Glied dieser Reihe $b_{j_{max}+1}$ soll Null werden. Mit $j_{max} + 1 = n$ ergibt sich für diesen Koeffizienten b_n :

$$b_n = 0 = 2b_{n-1} \frac{\kappa n - a}{n(n+1) - l(l+1)} \quad (4.22)$$

Damit muß gelten:

$$\kappa n - a = 0 \quad (4.23)$$

Wegen $j_{max} + 1 = n$ ergibt sich demnach eine obere Grenze für die zulässigen Werte von j zu:

$$j \leq n - 1 \quad (4.24)$$

Aus der Bedingung 4.23 für den Abbruch der Potenzreihe ergibt sich:

$$\frac{1}{\hbar} \sqrt{-2\mu E} n = \frac{\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \quad (4.25)$$

bzw.

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -Ry \frac{Z^2}{n^2} \quad (4.26)$$

n ist die **Hauptquantenzahl**. Man erkennt, daß sich aus dieser Bedingung die Energieeigenwerte ergeben, wie sie schon aus dem Bohr'schen Atommodell bekannt waren!

- *untere Grenze für zulässige Werte von j*

Desweiteren darf in der Rekursionsformel 4.21 auch kein Koeffizient unendlich werden, was bei $j = l$ der Fall wäre. Dies läßt sich beheben, wenn man fordert daß *alle* Koeffizienten für $j < l$ gleich Null sind. Der erste Koeffizient ungleich Null wäre $b_{j=l}$, d.h. der erste Koeffizient der nach der Rekursionsformel zu berechnen ist, ist $b_{j=l+1}$. Die Anwendung der Rekursionsformel für $b_{j=l}$ ist nicht nötig, da $b_{j<l}$ ja Null ist. $b_{j=l}$ ist damit nur durch die Randbedingung wie zum Beispiel einer Vorschrift für die Normierung der Wellenfunktion ableitbar. D.h. es muß gelten:

$$j \geq l \quad (4.27)$$

Mit diesen beiden Bedingungen für die obere und untere Grenze der zulässigen j für die Koeffizienten b_j ergibt sich als Gültigkeitsbereich für den Index j :

$$n - 1 \geq j \geq l \quad (4.28)$$

bzw. als Bedingung, die die Drehimpulsquantenzahl l mit der Hauptquantenzahl n verknüpft:

$$l \leq n - 1 \tag{4.29}$$

Die radialen Wellenfunktionen sind in Tab. 4.1 angegeben.

n	l	$R_{n,l}$
1	0	$2Ne^{-x}$
2	0	$2Ne^{-x}(1-x)$
2	1	$\frac{2}{\sqrt{3}}Ne^{-x}x$

Tabelle 4.1: Radiale Wellenfunktionen mit der $N = \left(\frac{Z}{na_0}\right)^{3/2}$, $x = \frac{Zr}{na_0}$ und $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$.

4.1.2 Entartung

Nachdem der Radialteil und der winkelabhängige Teil von Ψ bestimmt sind, lassen sich jetzt die kompletten Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms angeben, wie in Tab. 4.2 gezeigt.

n	l	m	$\Psi_{n,l,m}$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z\frac{r}{a_0}}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Z\frac{r}{2a_0}}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Z\frac{r}{2a_0}} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Z\frac{r}{2a_0}} \sin \vartheta e^{\pm i\phi}$

Tabelle 4.2: Wellenfunktionen des H Atoms bis zu $n = 2$, mit $N = \left(\frac{Z}{na_0}\right)^{3/2}$, $x = \frac{Zr}{na_0}$ und $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$

Die Quantenzahlen sind n, l und m . Für diese gelten:

$$l \leq n - 1 \tag{4.30}$$

$$-l \leq m \leq l \tag{4.31}$$

Die Quantenzahl m entsteht immer aus der Quantisierungsbedingung für Drehimpulse, da die Projektion auf die Quantisierungsachse ganzzahlige Vielfache von \hbar sein müssen. In der detaillierten Betrachtung des H-Atoms wird

später noch der Eigendrehimpuls der Elektronen berücksichtigt, der Spin \vec{s} . Auch dieser muss dieser Quantisierungsbedingung genügen. Um beide Drehimpulse zu unterscheiden, verwendet man deshalb später die Notation m_l und m_s . Hier ist zunächst aber m_l mit m gemeint.

Aus historischen Gründen bezeichnet man den Zustand zu Wellenfunktionen mit $l = 0$ als **s-Wellenfunktion**, mit $l = 1$ als **p-Wellenfunktion**, mit $l = 2$ als **d-Wellenfunktion**, mit $l = 3$ als **f-Wellenfunktion** usw.

Bei gegebener Hauptquantenzahl n gibt es insgesamt k mögliche Wellenfunktionen, die alle zum *selben* Energie-Eigenwert gehören. Man spricht von **Entartung** (siehe Abb. 4.2). Der Grad der Entartung bei gegebenem n berechnet sich zu:

$$k = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (4.32)$$

Summiert man über alle Wellenfunktionen bei gegebenem n auf, erhält man wieder eine kugelsymmetrische Wahrscheinlichkeitsdichte. Dies bezeichnet man als **Elektronenschale**.

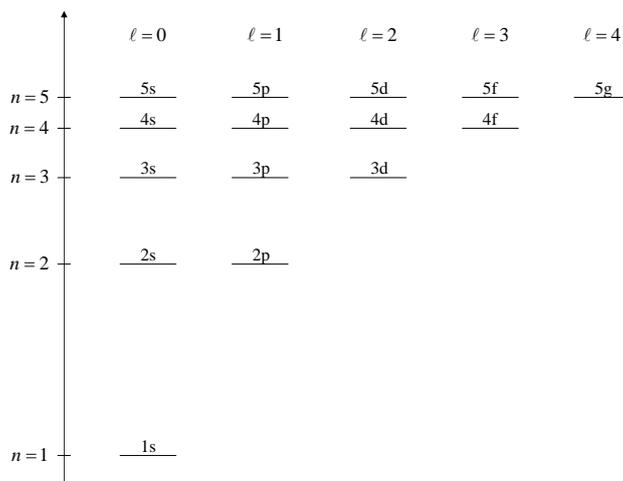


Abbildung 4.2: Termschema des Wasserstoffatoms. Die Energieeigenwerte zu unterschiedlichen Drehimpulsquantenzahl sind gleich. Man spricht von Entartung.

Entartung ist eine Folge der Symmetrieeigenschaften eines quantenmechanischen Systems. Werden diese Symmetrieeigenschaften gebrochen, so wird oftmals diese Entartung aufgehoben und unterschiedliche Energieeigenwerte ergeben sich für die einzelnen Wellenfunktionen in diesem System. Ein

Beispiel ist der **Jahn-Teller-Effekt** bei dem eine spontane **Symmetriebrechung** zu dem Aufheben der Entartung führt. Die Energie-Eigenwerte verschieben sich, und ein Zustand niedrigerer Gesamtenergie wird realisiert.

Die Wahrscheinlichkeit das Elektron unter einem bestimmten Abstand zwischen r und $r + dr$ zu finden, läßt sich ableiten aus:

$$w(r)dr = 4\pi r^2 |\Psi|^2 dr \quad (4.33)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ausgedrückt durch den radialen Anteil der Wellenfunktion R ist in Abb. 4.3 gezeigt. Man erkennt, daß die Wahrscheinlichkeit ein Elektron in einem größeren Abstand zu messen mit steigender Hauptquantenzahl n ansteigt.

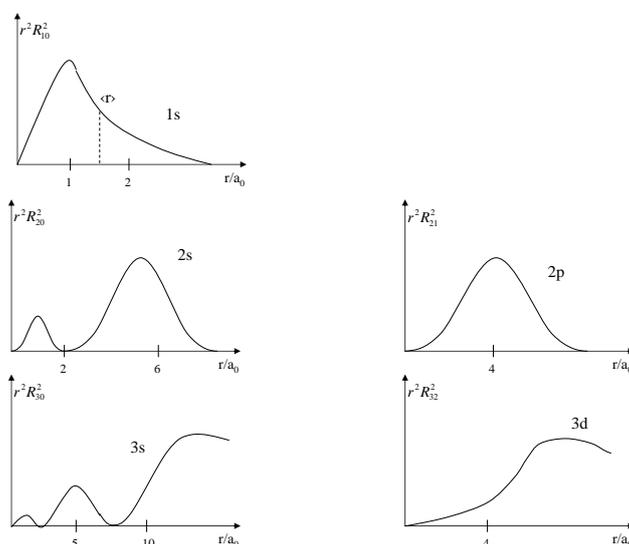


Abbildung 4.3: Radial Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektronen in Abhängigkeit der Hauptquantenzahl n und l . Da der Index j gemäß Gleichung 4.28 zwischen l und $n - 1$ läuft, entstehen die meisten radialen Knoten in der Wellenfunktion für große n und kleine l .

4.2 H-Atom im Magnetfeld

4.2.1 Zeeman-Effekt

Die Wellenfunktionen für gleiche Hauptquantenzahl n haben alle den gleichen Energie-Eigenwert unabhängig von der Drehimpulsquantenzahl l . Diese

Entartung wird allerdings aufgehoben wenn sich das Atom in einem äußeren Magnetfeld befindet. Dieses äußere Feld entspricht einer Vorzugsrichtung in dem System und bricht daher dessen ursprüngliche Symmetrieeigenschaften. Die resultierende Verschiebung bzw. Aufspaltung der Energieeigenwerte läßt sich auf zwei Arten ableiten:

- **halb-klassische Ableitung**

Die Aufhebung der Entartung im Magnetfeld, läßt sich ableiten aus der Betrachtung der kreisförmigen Elektronenbewegung im Atomkern. Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ durch einen Ringstrom I durch eine Leiterschleife mit Fläche A berechnet sich zu:

$$\vec{\mu} = IA = -e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2 = -\frac{1}{2} e \omega r^2 = -\frac{e}{2m} \vec{l} \quad (4.34)$$

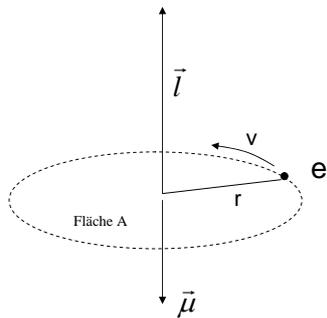


Abbildung 4.4: Mit der Bahnbewegung des Elektrons ist ein magnetisches Moment verknüpft.

Nehmen wir an, daß das Magnetfeld in z-Richtung orientiert sei, so berechnet sich die potentielle Energie dieses magnetischen Moments zu:

$$E_{pot} = -\vec{\mu} \vec{B} \quad (4.35)$$

Bei einer Orientierung des Magnetfeldes in z-Richtung² ergibt dieses Skalarprodukt mit $l_z = m\hbar$:

²Die z-Richtung war bei der Herleitung der Kugelflächenfunktionen willkürlich gewählt worden. In einem Magnetfeld ist allerdings eine Richtung, eben die Magnetfeldrichtung ausgezeichnet. Durch diese Auszeichnung liegt eine Komponente des Drehimpulses damit schon fest. Dies ist in der Nomenklatur die z-Komponente.

$$E_{pot} = \underbrace{\frac{e\hbar}{2m}}_{\mu_B} mB = \mu_B mB \quad (4.36)$$

Den Ausdruck μ_B bezeichnet man als **Bohr'sches Magneton**:

$$\boxed{\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}} \quad (4.37)$$

Der Zahlenwert für das Bohr'sche Magneton ist:

$$\mu_B = 9.274015 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \quad (4.38)$$

- **formale Ableitung (Vertiefung)**

Der Einfluss eines äußeren Feldes auf die Energieeigenwerte, läßt sich allerdings auch formal ableiten. Zunächst verwenden wir das Vektorpotential \vec{A} , das sich bei einem Magnetfeld \vec{B} gemäß

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (4.39)$$

definiert. Das elektrische Feld ist dann gegeben als:

$$\vec{E} = -\nabla\Phi - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A} \quad (4.40)$$

Zur Beschreibung eines geladenen Teilchens im elektromagnetischen Feld wird \vec{p} im Hamiltonoperator formal durch $\vec{p} - q\vec{A}$ ersetzt:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\Phi \quad (4.41)$$

Aus diesem Hamiltonoperator lassen sich die Bewegungsgleichungen ableiten³, gemäß:

$$\dot{p} = -\nabla_r \hat{H} \quad \text{bzw.} \quad \dot{r} = \nabla_p \hat{H} \quad (4.42)$$

Man erhält daraus die **Lorentzkraft** auf ein geladenes Teilchen:

³dies ist analog zum Lagrangeformalismus, wie er in der theoretischen Mechanik eingeführt wird.

$$m\ddot{\vec{r}} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B} \quad (4.43)$$

Unter Verwendung von \hat{H} ergibt die zeitabhängige Schrödingergleichung eines Elektrons mit der Elementarladung $-e$:

$$\boxed{\left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + e\vec{A} \right)^2 - e\Phi \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi} \quad (4.44)$$

Diese Gleichung bezeichnet man als **Pauli-Gleichung**. Aus dem Hamilton-Operator \hat{H}

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + e\vec{A} \right)^2 - e\Phi \quad (4.45)$$

ergeben sich folgenden Terme:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \underbrace{\frac{e}{2m} (\vec{A}\vec{p} + \vec{p}\vec{A})}_{\text{Term 1}} + \underbrace{\frac{e^2}{2m} \vec{A}^2}_{\text{Term 2}} - e\Phi \quad (4.46)$$

Die einzelnen Terme in diesem Operator werden im folgenden betrachtet:

– Term 1, Paramagnetismus

Nach dem Einsetzen des Impulsoperators ergibt sich aus Term 1:

$$\frac{-ie\hbar}{2m} (\vec{A}\nabla + \nabla\vec{A})\Psi = \frac{-ie\hbar}{2m} \left(\vec{A}\nabla\Psi + \Psi\nabla\vec{A} + \vec{A}\nabla\Psi \right) = \frac{-ie\hbar}{m} \vec{A}\nabla\Psi \quad (4.47)$$

Hier wurde gemäß der Definition des Vektorpotentials noch zusätzlich $\nabla A = 0$ benutzt⁴. Damit ergibt Term 1 mit $\vec{A} = -\frac{1}{2} (\vec{x} \times \vec{B})$:

$$i\frac{e\hbar}{m} \frac{1}{2} (\vec{x} \times \vec{B}) \nabla = -i\frac{e\hbar}{m} \frac{1}{2} (\vec{x} \times \nabla) \vec{B} = \frac{e}{2m} \vec{L}\vec{B} = -\vec{\mu}\vec{B} \quad (4.48)$$

Dies entspricht dem paramagnetischen Term. D.h. falls der Drehimpuls bzw. das magnetische Moment sich parallel zu dem Magnetfeld ausrichtet, erniedrigt sich der Energieeigenwert.

⁴Dies wird als Coloumb-Eichung bezeichnet.

– **Term 2, Diamagnetismus**

Der Term 2 in Gl. 4.46 ergibt:

$$\frac{e^2}{2m} A^2 = \frac{e^2}{8m} (\vec{x} \times \vec{B})^2 = \frac{e^2}{8m} (\vec{x}^2 \vec{B}^2 - (\vec{x} \cdot \vec{B})^2) = \frac{e^2}{8m} B^2 (x^2 + y^2) \quad (4.49)$$

dieser Term entspricht einem diamagnetischen Beitrag. Vergleicht man die Korrektur der Energieniveaus durch den paramagnetischen Beitrag mit dem diamagnetischen, so bekommt man als Verhältnis:

$$\left(\frac{e\hbar}{2m} B \right)^{-1} \left(\frac{e^2}{8m} \underbrace{\langle x^2 + y^2 \rangle}_{\sim a_0^2} B^2 \right) \simeq 10^{-6} B [T] \quad (4.50)$$

D.h. der diamagnetische Beitrag ist in der Regel um viele Größenordnungen geringer als der paramagnetische. Dies gilt allerdings nur für einzelnen Atome, in Festkörpern können beiden Formen des Magnetismus gleich große Beiträge haben.

Der paramagnetische Term $\frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B}$ ergibt mit dem B-Feld in z-Richtung:

$$E_{pot} = \frac{e}{2m_e} m \hbar B_z = \frac{e\hbar}{2m_e} m B_z = m \mu_B B_z \quad (4.51)$$

Man erkennt, daß die Energieeigenwerte je nach magnetischer Quantenzahl m verschoben sind. Dies bezeichnet man als **Zeeman-Effekt**, wie in Abb. 4.5 verdeutlicht.

Absorption und Emission von Photonen beim Zeemaneffekt**Auswahlregeln**

Bei der Absorption und Emission von Photonen durch ein Atom beobachtet man, daß die Drehimpulsquantenzahl l des Atoms sich um 1 ändert. Dies ist Folge der Drehimpulserhaltung, da das Photon selbst einen Eigendrehimpuls von \hbar trägt. Die **Auswahlregel** für diese optischen Dipol-Übergänge sind gegeben als:

$$\boxed{\Delta l = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta m = \pm 1, 0} \quad (4.52)$$

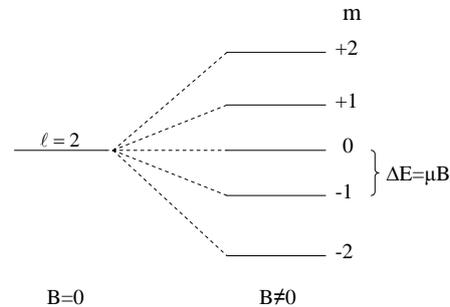


Abbildung 4.5: Aufhebung der Entartung in einem äußeren Magnetfeld.

Für kleine Quantenzahlen l lassen sich diese Auswahlregeln auch graphisch motivieren, wie in Abb. 4.6 illustriert ist (Bei größeren Quantenzahlen läßt sich die Vektorgleichung 4.53 auch für $\Delta m_l > 2$ formal erfüllen, was nicht mehr einem einfachen Dipolübergang zu $\Delta m_l = 1$ entspräche). Betrachten wir dazu einen Zustand mit den Quantenzahlen $l = 2$ und $m_l = 2$. Dieser kann nur in einen Zustand zu $l = 1$ und $m_l = 1$ zerfallen, da für die Drehimpulsvektoren gelten muß:

$$\vec{l}_{Atom, \text{ vorher}} = \vec{l}_{Atom, \text{ nachher}} + \vec{l}_{Photon} \quad (4.53)$$

Ein Zustand zu $l = 1$ und $m_l = 0$ kann durch den Vektor \vec{l}_{Photon} nicht erreicht werden. Weiterhin ist der Übergang von $l = 2$ und $m_l = 1$ nach $l = 1$ und $m_l = 1$ in Abb. 4.6 illustriert. Dabei gilt es zu beachten, dass alle Projektionen der Drehimpulsvektoren auf die z -Achse immer Ganzzahlige von \hbar bleiben müssen. Diese Bedingung und die Drehimpulserhaltung gemäß Gleichung 4.53 erfordert in der graphischen Veranschaulichung jeweils eine drei-dimensionale Skizze, da die Vektoren $\vec{l}_{Atom, \text{ vorher}}$, $\vec{l}_{Atom, \text{ nachher}}$ und \vec{l}_{Photon} nicht mehr in die xy -Ebene in Abb. 4.6 gelegt werden können.

Polarisation der Strahlung

Die Polarisation des emittierten Photons hängt von dessen Richtung in Bezug auf das Magnetfeld ab. Dies läßt sich klassisch ableiten wie in Abb. 4.7 illustriert.

Betrachten wir das Elektron im Atom als linearen Oszillator der Frequenz ν_0 . Schaltet man jetzt ein Magnetfeld in beliebiger Orientierung hinzu, so läßt

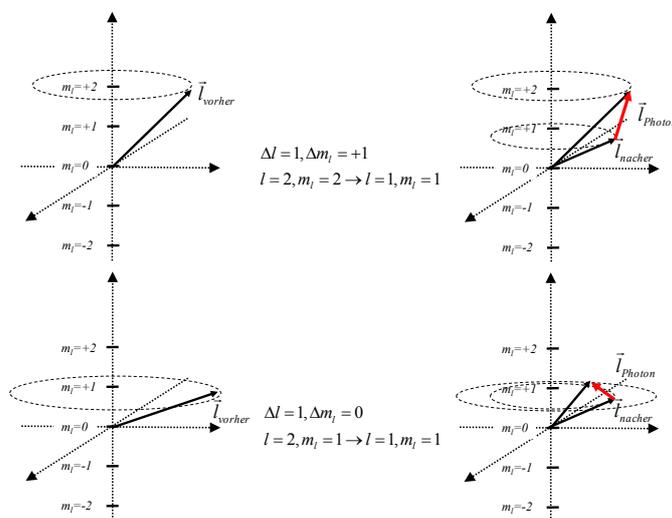


Abbildung 4.6: Die Auswahlregeln für optische Dipolübergänge sind $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta m_l = 0, \pm 1$. In diesem Beispiel sind zwei Übergänge von $l = 2, m_l = 2 \rightarrow l = 1, m_l = 1$ sowie $l = 2, m_l = 1 \rightarrow l = 1, m_l = 1$ gezeigt.

sich die resultierende Frequenzverschiebung des Oszillators an folgendem Bild illustrieren. Der Oszillator wird zunächst in drei Einzelschwingungen zerlegt: eine lineare Schwingung 1 entlang des Magnetfeldes und eine links- bzw. rechts-zirkuläre Schwingung 2 und 3 als Gyration um die Magnetfeldlinien. Überlagert man diese drei Schwingungen wieder, so erhält man wieder die ursprüngliche lineare Schwingung⁵. Die Frequenzen dieser drei Schwingungen sind unterschiedlich: Schwingung 1 hat die unverschobene Frequenz ν_0 , da die Bewegung des Elektrons entlang der Magnetfeldlinien erfolgt. Schwingung 2/3 wird in ihrer Frequenz etwas erhöht/erniedrigt, da beim Einschalten des Magnetfeldes eine Umfangsspannung induziert wird, die das Elektron etwas beschleunigt/abbremst. Im Bild dieser einzelnen Schwingungen läßt sich jetzt die Polarisationsabhängigkeit der Emission verstehen.

- Emission/Absorption parallel zu \vec{B}

Bei Emission parallel zu \vec{B} emittiert Schwingung 1 nicht, da man auf die Achse des Dipols blickt. Schwingung 2 und 3 sind als verschobene Linien jeweils links und rechts zirkular polarisiert beobachtbar.

⁵Die Überlagerung von rechts- und links- zirkular polarisiertem Licht erzeugt wieder linear polarisiertes Licht

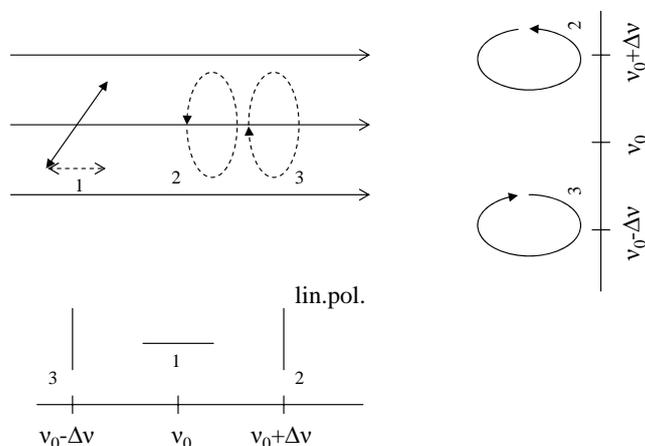


Abbildung 4.7: Die Absorption bzw. Emission von Photonen ändert den Drehimpuls des Atoms jeweils um \hbar . Dementsprechend ist die Polarisation der absorbierten/emittierten Photonen unterschiedlich je nach Richtung zum Magnetfeld. Parallel zum Magnetfeld ist das Licht zirkular polarisiert, senkrecht dazu ist es linear polarisiert.

- Emission/Absorption senkrecht zu \vec{B}

Bei der Emission senkrecht zu \vec{B} beobachtet man alle Schwingungen als linear polarisiert. Die Emission von Schwingung 1 ist in z-Richtung linear polarisiert, und die Emission von Schwingung 2 und 3 sind senkrecht zur z-Richtung linear polarisiert.

Experimentelle Beobachtung des normalen Zeemaneffektes

Der normale Zeemaneffekt führt zu einer Linienaufspaltung in einem Magnetfeld, da die Entartung bezüglich m aufgehoben wird. Im Experiment läßt sich diese Aufspaltung mittels eines Fabry-Perot-Etalons sichtbar machen. Dabei bringt man eine dünne Glasplatte in den Strahlengang. Die einzelnen Reflektionen an der Ober- und an der Unterseite des Glasplättchens überlagern sich dabei. Die Interferenzbedingung für die k -te Ordnung der Überlagerung der Strahlen beim Durchgang durch ein Plättchen der Dicke d und Brechungsindex n bei einem Einfallswinkel α ist:

$$2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} = k\lambda \quad (4.54)$$

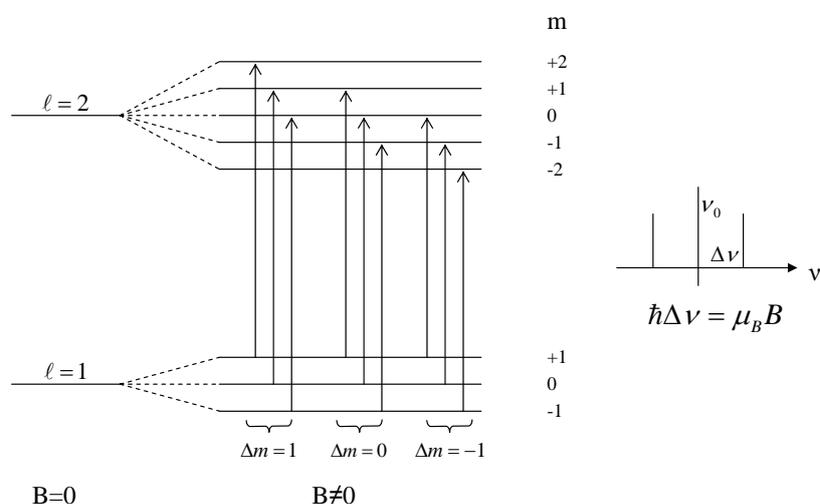


Abbildung 4.8: Die Auswahlregeln für die Emission bzw. Absorption von Photonen sind $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta m = 0, \pm 1$.

Nach dieser Interferenzbedingung werden einzelne Wellenlängen bei unterschiedlichen Einfallswinkeln durchgelassen. Benutzt man einen *parallelen* Lichtstrahl, so kann man mit einem Verdrehen des Etalons bzw. der Variation des Einfallswinkels eine gewünschte Wellenlänge selektieren. Benutzt man einen *divergenten* Strahl, so werden die einzelnen Wellenlängen bei unterschiedlichen Winkeln transmittiert. Genau diese Anordnung benutzt man zur Beobachtung des Zeemaneffektes.

Im Experiment wird die 644 nm Linie von Cadmium beobachtet. Je nach Orientierung des angelegten Magnetfeldes bekommt man entweder drei Linien oder zwei Linien, wie in Abb. 4.9 illustriert wird. Beobachtet man die Linienstrahlung in der Richtung des Magnetfeldes so bekommt man rechtszirkular polarisiertes Licht, sog. σ^+ -Licht für $\Delta m = +1$ bzw. σ^- -Licht für $\Delta m = -1$. Bei der Betrachtung senkrecht zum Magnetfeld entstehen drei Linien, die linear polarisiert sind.

Emission als Resultat einer externen Störung (Vertiefung)

Die Emission von Photonen wurde bislang, gemäß dem Bohr'schen Postulat, als Übergang eines Elektrons von einem höheren Niveau auf ein niedrigeres Niveau beschrieben. Bei der Lösung der stationären Schrödingergleichung

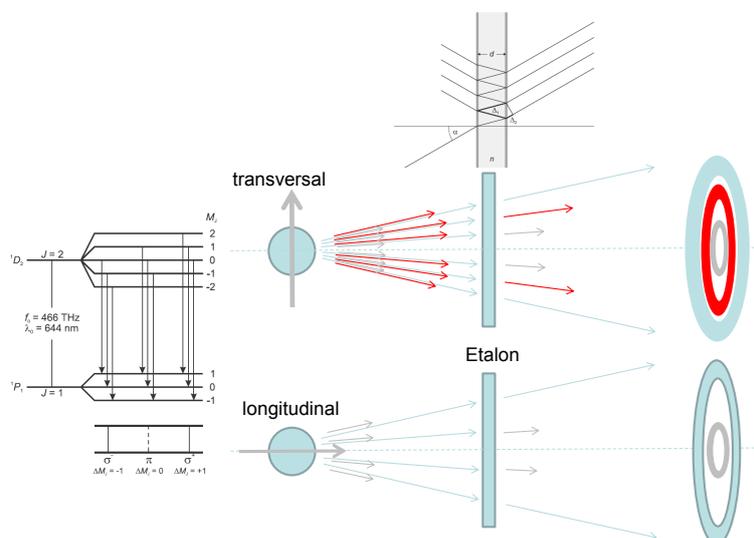


Abbildung 4.9: Beobachtung der Zeemanaufspaltung an der roten Cadmiumlinie.

des Wasserstoffatoms erhält man jedoch Eigenfunktionen mit zugehörigen Energieeigenwerten, die demnach beliebig scharf definiert sind. Die Energieeigenwerte hängen explizit nicht von der Zeit ab. Demnach ergibt sich aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung als Lösung für die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion einfach:

$$\Psi(r, t) = \Psi(r)e^{i\omega t} \quad (4.55)$$

D.h. die Eigenzustände im Wasserstoffatom ändern sich zeitlich nicht und z.B. ein Elektron in einem $n = 2$ Niveau fällt *nicht* spontan in einen niedrigeres $n = 1$ Niveau. Wie läßt sich dann die Emission der Atome erklären?

Bei der sogenannten **spontanen Emission** geht ein Elektron von einem höheren in ein niedrigeres Niveau über. Diese Emission kann nur beschrieben werden durch die Kopplung des Atoms mit dem elektromagnetischen Feld. Insbesondere die spontane Emission wird durch die Nullpunktsschwankungen des elektromagnetischen Feldes verursacht, die als Störterm im Hamiltonoperator auftreten. Die quantenmechanische Beschreibung des elektromagnetischen Feldes ergibt als Energie pro Frequenz:

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.56)$$

Dies ist fast identisch mit dem Postulat von Planck, der jeder Mode der

Hohlraumstrahlung eine Energie $n\hbar\omega$ zuwies. Der zusätzliche Faktor $\frac{1}{2}$ entspricht der Nullpunktsschwankung, die auch als **Vakuumschwankung** bezeichnet wird. Da der korrekte Hamiltonoperator für das Wasserstoffatom im elektromagnetischen Feld zusätzliche Terme enthält, sind die obigen Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms nicht mehr stationär und die Energie nicht mehr scharf definiert. Es ergibt sich eine Energieverteilung aus deren Breite ΔE sich mit der Heisenberg'schen Unschärferelation die Lebensdauer τ eines angeregten Niveaus ableiten läßt:

$$\Delta E\tau \geq \hbar \quad (4.57)$$

4.2.2 Elektronenspin

Auf der Basis des normalen Zeeman-Effekts würde man bei allen Atomen, die mit einer $l = 0$ Wellenfunktion beschrieben werden, keine Aufspaltung im Magnetfeld erwarten. Im **Stern-Gerlach-Versuch** wurde allerdings gezeigt, daß ein Strahl von Silberatomen (siehe Abb. 4.10), der durch einen magnetischen Feldgradienten läuft, sich in 2 Richtungen aufspaltet.

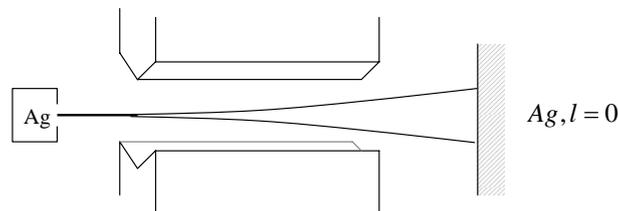


Abbildung 4.10: Beim Stern-Gerlach-Versuch passieren Ag-Atome einen Magnetfeldgradienten. Obwohl der Grundzustand der Ag Atome zu $l=0$ gehört, beobachtet man die Aufspaltung in zwei unterschiedliche Richtungen. Dies wird interpretiert als die Aufspaltung durch die möglichen Orientierungen des Elektronenspins zum Magnetfeld.

Die Kraft auf ein magnetisches Moment μ ist gegeben als:

$$\vec{F} = \vec{\mu}\nabla\vec{B} \quad (4.58)$$

Durch die beobachtete Aufspaltung in 2 Richtungen kann man schließen, daß ein Silberatom, obwohl dessen Elektronen darin zu einem Gesamtbahndrehimpuls $l = 0$ koppeln, trotzdem noch ein magnetisches Moment trägt. Im Silberatom kann das magnetische Moment nur von dem äußersten Elektron

hervorgerufen werden, da sich die Drehimpulse aller anderen Elektronen im Atom aufheben. Das äußerste Elektron hat eine Wellenfunktion entsprechend $l = 0$. Das beobachtete magnetische Moment des Elektron kann deshalb nur durch den sogenannten Eigendrehimpuls des Elektrons selbst verursacht werden. Diesen bezeichnet man als **Spin** \vec{s} des Elektrons.

Da die Aufspaltung in nur 2 Richtungen erfolgt, muß die zugehörige Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ sein, wegen

$$-s \leq m_s \leq s \quad (4.59)$$

Der Betrag des Spinvektors \vec{s} berechnet sich aus der Spinquantenzahl s .

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (4.60)$$

Der Vergleich mit dem Experiment zeigte zudem, daß der absolute Wert für die Aufspaltung ungefähr *doppelt* so groß ist, wie von der Aufspaltung bezüglich l erwartet wurde ($\vec{\mu}_l = -\frac{1}{\hbar}\mu_B\vec{l}$). Dies wird ausgedrückt durch den sog. **g-Faktor** des Elektrons g_s .

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{1}{\hbar}\mu_B\vec{s} \quad \text{mit} \quad g_s \approx 2 \quad (4.61)$$

Dieser g -Faktor des Elektrons läßt sich mit dem **Einstein-de-Haas-Effekt** messen. Betrachten wir einen magnetisierten Eisenzylinder in einer Spule, der an einem Torsionsfaden hängt, wie in Abb. 4.11 gezeigt. Die Magnetisierung wird im wesentlichen von den Spins der Elektronen verursacht, da deren Bahndrehimpuls vernachlässigt werden kann. Ändert man die Stromrichtung in der Spule, so wird die Magnetisierung \vec{M} umgedreht.

Die Änderung der Magnetisierung, die durch N Elektronen mit magnetischen Moment μ_s verursacht wird, entspricht:

$$\Delta M = 2M = 2N\mu_s \quad (4.62)$$

Durch das Umklappen der magnetischen Momente werden auch die Drehimpulse der Elektronen umgedreht. Die Änderung im Gesamtspin \vec{S} ergibt ein rückstellendes Drehmoment auf den Zylinder, der an einer Verdrillung des Torsionsfadens sichtbar wird. Der Drehimpuls des Zylinders mit Trägheitsmoment I sei L :

$$\Delta S = 2Ns_z = N\hbar = -L = -I\omega \quad (4.63)$$

Durch die Messung der Magnetisierungsänderung ΔM und durch die Messung der Drehimpulsänderung durch die Verdrillung, läßt sich das Verhältnis $\Delta M/\Delta S$ bestimmen. Daraus bestimmt sich dann mit

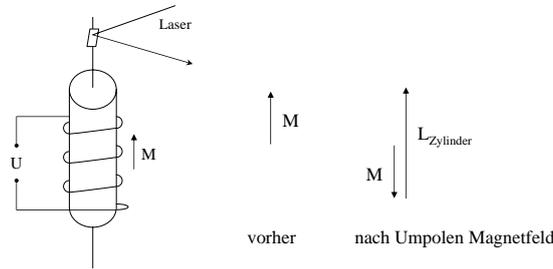


Abbildung 4.11: Beim Einstein-de-Haas Effekt wird die Magnetisierung ein einem Zylinder durch das Umpolen einer Spule umgedreht. Durch die Änderung der Orientierung der Elektronenspins wird ein rückstellendes Drehmoment auf den Zylinder ausgeübt, das mittels eines Torsionsfadens gemessen werden kann. Aus dem Verhältnis zwischen Änderung der Magnetisierung und Änderung des Drehimpuls kann auf den g-Faktor des Elektrons geschlossen werden.

$$\frac{\Delta M}{\Delta S} = \frac{2N\mu_e}{2Ns_z} = \frac{g_s\mu_B s_z}{\hbar s_z} = g_s \frac{e}{2m} \quad (4.64)$$

der g-Faktor des Elektrons.

Wie läßt sich nun der Spin des Elektron in der Wellenfunktion berücksichtigen. Zunächst definieren wir einen Anteil χ , der diese Eigenschaft beschreiben soll:

$$\Psi_{n,l,m,s} = R_{n,l} Y_{l,m} \chi_s \quad (4.65)$$

Die Anwendung eines Spinoperators soll die beiden möglichen Orientierungen dieses Drehimpulses (Spin nach oben χ_\uparrow , bzw. Spin nach unten χ_\downarrow) bezüglich der Quantisierungsachse z ergeben, gemäß

$$\hat{s}_z \chi_\uparrow = \frac{\hbar}{2} \chi_\uparrow \quad (4.66)$$

$$\hat{s}_z \chi_\downarrow = -\frac{\hbar}{2} \chi_\downarrow \quad (4.67)$$

$$(4.68)$$

Eine Analyse zeigt, daß ein Operator, der diese Eigenschaften erfüllt, am besten durch eine 2×2 Matrix und den Spinanteil der Wellenfunktion durch einen 2er Vektor beschrieben wird. Der Spinoperator ergibt:

$$\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.69)$$

und

$$\chi_\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \chi_\downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.70)$$

Da der Spinoperator, wie alle Drehimpulsoperatoren, der Vertauschungsrelation $[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z$ genügen muß, ergeben sich für die x- und y-Komponenten von \hat{s} :

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (4.71)$$

Theoretische Ableitung des Elektronenspins (Vertiefung)

Die Existenz eines Eigendrehimpulses des Elektrons läßt sich allerdings auch theoretisch ableiten. Basis hierfür ist die Betrachtung der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung:

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} \quad (4.72)$$

bzw. nach dem quadrieren.

$$E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4 \quad (4.73)$$

Ersetzt man nun den Impuls durch $p \rightarrow -i\hbar\nabla$ und $E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ erhält man aus Gl. 4.73 eine relativistische Bestimmungsgleichung für die Wellenfunktion analog zur Schrödingergleichung. Eine Analyse der Lösungen zeigt allerdings, daß man sowohl negative als auch positive Energieeigenwerte bekommt. Die positiven und negativen Energieeigenwerte entstehen prinzipiell durch das Ziehen der Wurzel. *Dirac* machte nun den Ansatz, daß nach dem Wurzelziehen wieder ein einfacher Ausdruck linear in p entstehen soll:

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} = \alpha cp + \beta m_0c^2 \quad (4.74)$$

wobei α und β Konstanten sind, die man noch bestimmen muß. Betrachten wir zunächst nur eine Dimension x , so gilt:

$$p_x^2c^2 + m_0^2c^4 = (\alpha cp_x + \beta m_0c^2)^2 \quad (4.75)$$

bzw.:

$$p_x^2 c^2 + m_0^2 c^4 = \alpha^2 c^2 p_x^2 + (\alpha\beta + \beta\alpha)m_0 c^3 p_x + \beta^2 m_0^2 c^4 \quad (4.76)$$

Ein Vergleich der beiden Seiten zeigt:

$$\alpha^2 = 1 \quad (4.77)$$

$$\alpha\beta + \beta\alpha = 0 \quad (4.78)$$

$$\beta^2 = 1 \quad (4.79)$$

Diese Gleichungen haben keine Lösung für α und β als Skalare, wohl aber für α und β als **Matrizen!** Im dreidimensionalen ergeben sich aus diesen Bedingungen als Lösungen 4×4 Matrizen folgender Form:

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (4.80)$$

und α_j (σ_j sind 2×2 Matrizen):

$$\alpha_j = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{bmatrix} \quad (4.81)$$

Hierbei sind σ_j , die so genannten **Pauli-Matrizen**, die schon bei der Definition des Spinoperators verwendet wurden. Die Pauli-Matrizen sind:

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (4.82)$$

Mit den Matrizen α und β ergibt sich damit die sogenannte **Dirac-Gleichung**:

$$\boxed{E\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (\alpha_x c p_x + \alpha_y c p_y + \alpha_z c p_z + \beta m_0 c^2) \Psi} \quad (4.83)$$

Im Fall der Lösung der *Dirac-Gleichung* erhalten wir 4er Vektoren für die Wellenfunktion. Die einzelnen Komponenten dieser Wellenfunktion gehören jeweils zu den Anteilen mit Spin nach oben bzw. unten, bzw. zu positiven und negativen Energieeigenwerten.

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi \uparrow, E \\ \Psi \downarrow, E \\ \Psi \uparrow, -E \\ \Psi \downarrow, -E \end{pmatrix} \quad (4.84)$$

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die relativistischen Energie-Impuls-Beziehung durch Wellenfunktionen gelöst werden, die 4er Vektoren sind. Die einzelnen Komponenten entsprechen einer Aufspaltung bezüglich des Spins und des Vorzeichens der Energie.

Ein Problem bleibt allerdings bestehen, da es immer noch Lösungen mit negativen Energien gibt. Die positiven und negativen Energieeigenwerte beginnen jeweils oberhalb bzw. unterhalb $\pm m_0 c^2$, wie in Abb. 4.12 gezeigt. Da immer der niedrigste Energiezustand angestrebt wird, sollte man erwarten, daß alle Systeme zu negativen Energieeigenwerten zerfallen.

Dirac postulierte nun, daß alle negativen Energiezustände schon besetzt sind und das demnach der Übergang der Systeme in niedrigere Zustände *nicht* mehr möglich ist. Dieser *See* an Eigenzuständen bei negativen Energien, wird als **Dirac-See** bezeichnet⁶. Das Fehlen eines besetzten Zustands im Dirac-See wird als **Antiteilchen** interpretiert. D.h. fällt ein Elektron in so ein Loch im Dirac-See wird das interpretiert als Vernichtung eines Elektron-Antielektron Paares unter Emission von 2 Photonen mit einer Energie entsprechend den Ruhmassen des Teilchens und Antiteilchens von jeweils $m_0 c^2$.

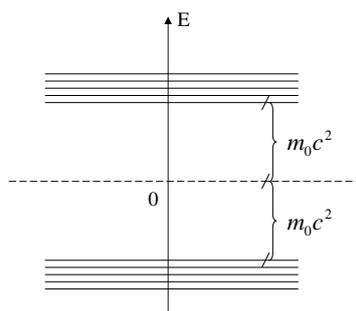


Abbildung 4.12: Lösungen der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung können nur gefunden werden, wenn man die Teilchen mit Wellenfunktionen beschreibt, die 4er Vektoren entsprechen, die zu entsprechenden Spin-Richtungen und Energieeigenwerten gehören. Weiterhin zeigt sich, daß bei der Lösung der relativistischen Gleichung auch negative Energieeigenwerte möglich sind. Nach Dirac sind diese Zustände alle besetzt.

⁶Wichtig ist hierbei, daß Elektronen Spin 1/2 Teilchen sind (=Fermionen), bei denen jeder Zustand nach dem Pauli-Prinzip nur einmal besetzt werden darf. Dies wird später noch erläutert.

4.2.3 Feinstruktur

Die Aufhebung der Entartung in einem Magnetfeld, kann nicht nur durch ein von außen angelegtes Magnetfeld verursacht werden. Auch die Kreisbewegung des Elektron selbst erzeugt ein internes Magnetfeld B_l , bezüglich dem sich der Elektronenspin unterschiedlich ausrichten kann. D.h. die Entartung bezüglich s wird aufgehoben. Dies läßt sich anschaulich verstehen.

Das Magnetfeld, daß durch eine bewegte Ladung q erzeugt, wird berechnet sich nach dem Biot-Savart'schen Gesetz zu:

$$\vec{B}_l = \frac{\mu_0 q}{4\pi r^3} (\vec{v} \times \vec{r}) \quad (4.85)$$

Um die Aufspaltung in dem internen Magnetfeld B_l zu beschreiben, benötigt man das Magnetfeld *am Ort* des Elektron. Dazu begibt man sich in das Ruhesystem des Elektrons (Abb. 4.13). Von diesem aus betrachtet, sieht man den Atomkern mit Ladung $+Ze$ um das Elektron laufen. In dem Ruhesystem des Elektron berechnet sich das Magnetfeld B_l zu⁷:

$$\vec{B}_l = \frac{\mu_0 Ze}{4\pi r^3} (\vec{v} \times (-\vec{r})) = -\frac{\mu_0 Ze}{4\pi r^3 m} (\vec{p} \times \vec{r}) = \frac{\mu_0 Ze}{4\pi r^3 m} \vec{l} \quad (4.86)$$

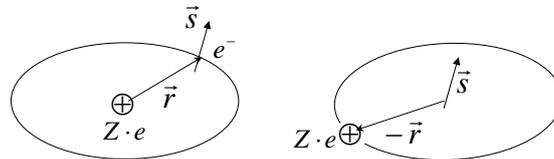


Abbildung 4.13: Im Ruhesystem des Elektrons läuft der Atomkern mit Ladung Ze am Ort $-\vec{r}$ um das Elektron. Dieser Kreisstrom erzeugt ein Magnetfeld, in dem sich der Elektronenspin ausrichtet.

Bei der Rücktransformation in das Laborsystem muß man zusätzlich noch berücksichtigen, daß der Elektronenspin, wenn man ihn vom Atomkern aus beobachtet, scheinbar einmal um sich selbst präzediert bei einem Umlauf um den Atomkern (Thomas-Präzession, Abb. 4.14). Dies erzeugt einen

⁷Der Vektor \vec{r} im Biot-Savart'schen Gesetz 4.85 hat seinen Ursprung am Ort der Ladung und zeigt zu dem Ort, an dem das Magnetfeld berechnet werden soll. In unserem Koordinatensystem, hingegen (siehe Abb.4.13), hat der Vektor allerdings seinen Ursprung im Zentrum der Kreisbewegung und zeigt zu dem Ort der bewegten Ladung. Diese Notation wird berücksichtigt, indem man für den Ortsvektor im Biot-Savart'schen Gesetz $-\vec{r}$ setzt.

zusätzlichen Faktor $1/2$ in der Beschreibung von B_l . Damit ergibt sich das interne Magnetfeld B_l zu:

$$\vec{B}_l = \frac{\mu_0 Z e}{8\pi r^3 m} \vec{l} \quad (4.87)$$

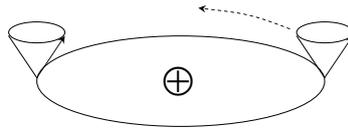


Abbildung 4.14: Bei der Betrachtung des umlaufenden Elektrons vom Atomkern aus gesehen, scheint dessen Spin einmal um seine Achse zu präzedieren. Dies bezeichnet man als Thomas-Präzession.

Die Verschiebung der Energieniveaus durch die Orientierung des Elektronenspins bezüglich des Magnetfeldes B_l ergibt:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_s \vec{B}_l = g_s \mu_B \frac{1}{\hbar} \vec{s} \frac{\mu_0 Z e}{8\pi r^3 m} \vec{l} \simeq \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} \vec{s} \vec{l} \quad (4.88)$$

Wie berechnet sich nun das Skalarprodukt des Spinvektors \vec{s} und des Drehimpulsvektors \vec{l} ? Da das Coulomb-Potential ein Zentralpotential ist, gilt Drehimpulserhaltung für den Gesamtdrehimpuls \vec{j} (siehe Abb. 4.16). Dieser Gesamtdrehimpuls setzt sich aus Spin und Bahndrehimpuls zusammen gemäß:

$$\boxed{\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}} \quad (4.89)$$

Der Gesamtdrehimpuls wird durch die Quantenzahlen j und m_j charakterisiert:

$$|\vec{j}| = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad j_z = m_j \hbar \quad (4.90)$$

Bei der Addition von den Drehimpulsen \vec{l} und \vec{s} zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{j} gilt zu beachten, dass für beide einzelnen Drehimpulse zunächst l, s und m_l, m_s zeitlich konstant bleiben. Nach der Addition verlieren die Größen m_l und m_s ihre Bedeutung und die Quantenzahlen j, l und s sowie m_j bleiben jetzt zeitlich konstant. Die vektorielle Darstellung dieser Addition muß so konstruiert werden, daß die Länge der Vektoren immer den Quantisierungsbedingungen gehorchen.

Die Kopplung von zwei Drehimpulsen soll im folgenden grafisch erläutert werden. Wie in der Mechanik lassen sich auch in der Quantenmechanik die Vektoren von zwei Drehimpulsen addieren und bilden danach den Gesamtdrehimpuls.

Vor der Kopplung sind die beiden einzelnen Drehimpulse \vec{l}_1 und \vec{l}_2 bezüglich ihrer Länge $|\vec{l}|$ und ihrer Projektion auf die Quantisierungsachse eindeutig definiert. Als Quantenzahlen bekommt man $l_1, l_2, m_{l,1}$ und $m_{l,2}$.

Für die Kopplung der beiden Drehimpulse gilt, daß die neue Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses sich ergibt als⁸:

$$l = l_1 + l_2 \quad (4.91)$$

D.h. die Länge des Vektors \vec{l} ist:

$$|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{(l_1+l_2)(l_1+l_2+1)} \quad (4.92)$$

Nach der Kopplung sind die Längen der Vektoren \vec{l}_1 , \vec{l}_1 und \vec{l}_1 scharf definiert, aber nur noch die Projektion des Gesamtdrehimpulsvektors \vec{l} auf die Quantisierungsachse. Die Quantenzahlen $m_{l,1}$ und $m_{l,2}$ sind *keine* Erhaltungsgrößen mehr. Dies ist in Abb. 4.15 veranschaulicht.

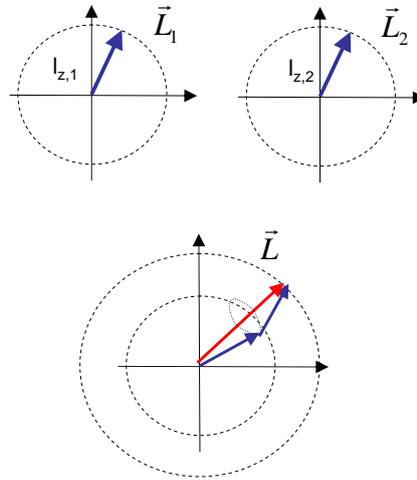


Abbildung 4.15: Kopplung von zwei Drehimpulsen \vec{l}_1 und \vec{l}_2 zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{l} .

⁸Im Prinzip kann der Gesamtdrehimpuls Quantenzahlen von $|l_1 - l_2| < l < |l_1 + l_2|$ annehmen.

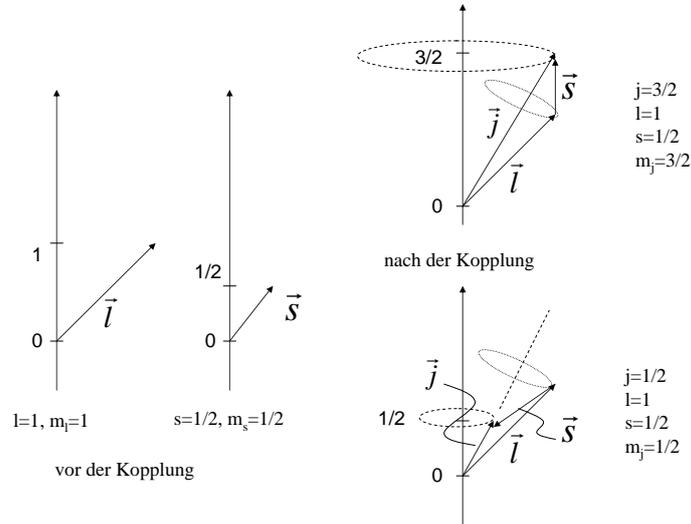


Abbildung 4.16: Der Drehimpuls des Elektrons \vec{l} und dessen Spin \vec{s} koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{j} .

Das Skalarprodukt läßt sich aus dem Quadrat von Gl. 4.89 bestimmen zu:

$$\vec{s}\vec{l} = \frac{1}{2} [j^2 - l^2 - s^2] = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (4.93)$$

Die Energieeigenwerte geben damit:

$$E_{n,l,s} = E_n - \mu_s B_l = E_n + \frac{1}{2} \underbrace{\hbar^2 \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3}}_{=a} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (4.94)$$

Der Faktor \bar{a} berechnet sich zu⁹:

$$\bar{a} = \langle a \rangle = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2} \int \Psi_{n,l,m}^* \frac{1}{r^3} \Psi_{n,l,m} \quad (4.95)$$

mit dem Ergebnis für die Eigenfunktionen $\Psi_{l,m,n}$ des Wasserstoffatoms:

⁹Bei der Berechnung des Erwartungswertes für die Energie ist es notwendig, alle Terme des Hamiltonoperators gemäß $\int \Psi^* \hat{H} \Psi$ zu berechnen. Aus dieser Berechnungsvorschrift entsteht der Term $\int \Psi^* \frac{1}{r^3} \Psi$.

$$\bar{a} = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{nl(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \quad (4.96)$$

mit

$$\alpha = \frac{\mu_0 c e^2}{4\pi \hbar} \simeq \frac{1}{137} \quad (4.97)$$

Den Koeffizienten α bezeichnet man als **Sommerfeld'sche Feinstruktur-Konstante**. Er ist ein charakteristischer Entwicklungsparameter für die Störungsrechnungen bei der Bestimmung von Energiezuständen. Die möglichen Orientierungen des Elektronenspins zu dem Bahndrehimpuls ergeben:

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad j = l - \frac{1}{2} \quad (4.98)$$

Demnach ergibt die Feinstrukturaufspaltung:

$$\Delta E = E_{n,l,l+\frac{1}{2}} - E_{n,l,l-\frac{1}{2}} = \bar{a} \left(l + \frac{1}{2} \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n \cdot l(l + 1)} \quad (4.99)$$

D.h. die Größenordnung der Feinstrukturaufspaltung ist $\alpha^2 (\sim 10^{-5})$ mal dem Energieeigenwert E_n des betrachteten Niveaus.

$$\Delta E = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{nl(l + 1)} \propto \frac{Z^4}{n^3 l(l + 1)} \quad (4.100)$$

Diese Abhängigkeit läßt sich einfach verstehen. Die Aufspaltung steigt mit Z^4 , da das Magnetfeld B_l mit dem Kreisstrom der Ladung Ze ansteigt. Die Aufspaltung wird geringer mit steigendem n und l , da der Abstand des Elektrons vom Atomkern immer größer wird und demnach das Magnetfeld am Ort des Elektrons immer kleiner.

Um die komplette Feinstrukturaufspaltung zu beschreiben, benötigen wir noch einen zusätzlichen Einfluss auf die Energieniveaus, die **relativistische Massenzunahme**. Setzt man die relativistische Energie-Impuls-Beziehung für die kinetische Energie an,

$$E_{kin} = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 \quad (4.101)$$

so ergibt sich folgender Ausdruck, wenn man die Wurzel entwickelt für $p^2 c^2 \ll m_0^2 c^4$:

$$E_{kin} = m_0c^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{(p^2)^2}{m^3c^2} + \dots - m_0c^2 \quad (4.102)$$

Da die nicht-relativistische Energie-Impuls-Beziehung

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \quad (4.103)$$

ist, kann man den Term proportional zu p^4 in Gl. 4.102 als Störungsterm erster Ordnung in Gl. 4.103 auffassen. Man erhält:

$$\Delta E = -\frac{1}{8} \frac{\hbar^4}{m^3c^2} \int \Psi_{n,m,l}^* \nabla^4 \Psi_{n,l,m} \quad (4.104)$$

Mit dem Erwartungswert für den Operator ∇^4 ergibt sich schließlich:

$$\Delta E = \frac{1}{n} E_n Z^2 \alpha^2 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + 1/2} \right) \quad (4.105)$$

Dieser Term ist eine Störung der Ordnung α^2 . Addiert man die Beiträge der Kopplung zwischen \vec{l} und \vec{s} (Gl. 4.94) und die relativistische Massenzunahme (Gl. 4.105), so bekommt man schließlich für die Feinstrukturaufspaltung:

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (4.106)$$

Man sieht, daß diese Aufspaltung nicht mehr von l abhängig ist, sondern nur noch von j und n . Als **Nomenklatur** der einzelnen Niveaus wählt man eine allgemeine Bezeichnung entsprechend:

$$\boxed{n^{2S+1} L_J} \quad (4.107)$$

Großbuchstaben verwendet man als Notation bei Mehrelektronenatomen, bei denen die einzelnen Drehimpulse zu Gesamtdrehimpulsen addiert werden müssen. Das $n = 2$ Niveau mit $l = 1$, $j = 3/2$ im Wasserstoffatom ist demnach:

$$2^2 \mathbf{P}_{3/2} \quad (4.108)$$

In dieser Notation ist die Aufspaltung im Wasserstoffatom in Abb. 4.17 gezeigt. Man erkennt, daß insbesondere bei hohen Quantenzahlen l und n , die Feinstrukturaufspaltung immer kleiner wird.

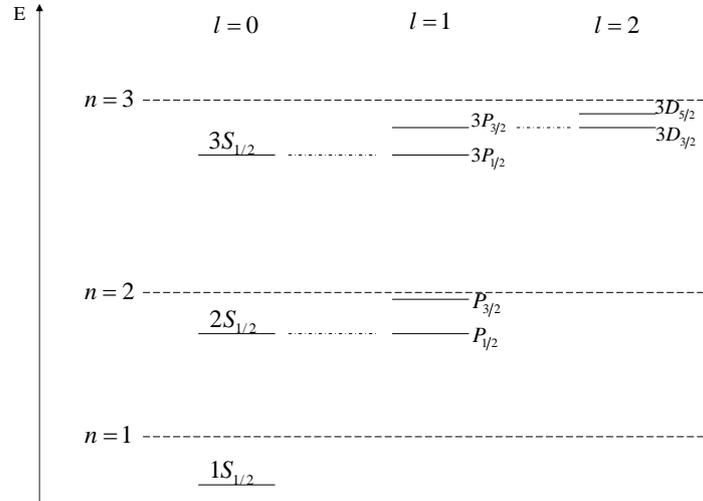


Abbildung 4.17: Feinstrukturaufspaltung im Wasserstoffatom.

4.2.4 Anomaler Zeeman-Effekt

Herleitung

Beim normalen Zeeman-Effekt haben wir die Aufspaltung der Energieniveaus bezüglich des Drehimpulses \vec{l} betrachtet. Diese Art der Aufspaltung kann man im Wasserstoffatom jedoch *nicht* beobachten, da neben dem Bahndrehimpuls, noch der Spin des Elektrons berücksichtigt werden muß¹⁰.

Beim anomalen Zeeman-Effekt findet eine Aufspaltung bezüglich des Gesamtdrehimpuls in einem äußeren Magnetfeld statt. Dies gilt nur, wenn $|\vec{j}|$ zeitlich konstant bleibt. Dies ist der Fall, wenn das interne B-Feld B_i (siehe Gl. 4.86), das für die Kopplung zwischen \vec{l} und \vec{s} verantwortlich ist, stärker ist als das von außen angelegte Magnetfeld. In diesem Fall koppeln \vec{l} und \vec{s} zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{j} , der zeitlich konstant bleibt im Zentralfeld des Atomkerns, wie in Abb. 4.18 verdeutlicht. Die Drehimpulsvektoren \vec{l} und \vec{s} präzedieren um die Richtung von \vec{j} . Nur der Drehimpulsvektor \vec{j} präzediert um die z-Achse.

Legt man allerdings ein sehr starkes Magnetfeld an, so wird das in-

¹⁰Den normalen Zeeman-Effekt kann man nur beobachten in Mehrelektronensystemen, bei denen die Summe der Spins zu einem Gesamtspin $S = 0$ koppeln und nur die Summe der Bahndrehimpuls übrig bleibt.

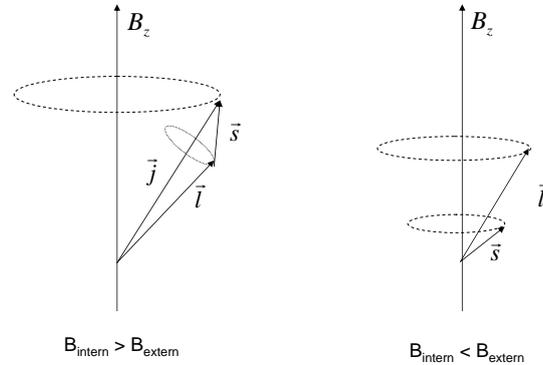


Abbildung 4.18: Aufspaltung des Gesamtdrehimpulses in einem äußeren Magnetfeld: falls das interne Magnetfeld, das durch den Bahndrehimpuls entsteht stärker als das von außen angelegte ist, bleibt \vec{j} erhalten (LS-Kopplung); falls das interne Magnetfeld schwächer als das von außen angelegte ist, bricht die LS-Kopplung auf und der Bahndrehimpuls und der Spin orientieren sich separat zum äußeren Magnetfeld (**Paschen-Back-Effekt**).

terne Magnetfeld \vec{B}_l , erzeugt durch die Kreisbewegung des Elektrons, vernachlässigbar und \vec{l} und \vec{s} spalten separat bezüglich des externen Feldes auf und präzedieren jeweils separat bezüglich der z-Richtung. Dies bezeichnet man als **Paschen-Back-Effekt**.

Die Aufspaltung bezüglich des magnetischen Moments gegeben durch das externe Magnetfeld ist:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} \quad (4.109)$$

Das magnetische Moment berechnet sich aus \vec{l} und \vec{s} zu:

$$\vec{\mu}_j = -\frac{e}{2m} (\vec{l} + g_s \vec{s}) \quad (4.110)$$

Wegen des anomalen g-Faktors des Elektrons gilt es aber zu beachten, daß der Vektor $\vec{\mu}_j$ *nicht* in dieselbe Richtung zeigt wie \vec{j} . Das hat zur Konsequenz, daß das magnetische Moment $\vec{\mu}_j$ um die Achse von \vec{j} präzediert. D.h. für die Aufspaltung muß der mittlere Wert $\langle \mu \rangle$ betrachtet werden, wie in Abb. 4.19 dargestellt. Für die Mittelung benutzt man jeweils die Projektion von \vec{l} und \vec{s} auf die Richtung \vec{j} , gemäß:

$$\langle \vec{\mu}_j \rangle = -\frac{e}{2m} \left(\frac{\vec{l}_j}{|j|} + g_s \frac{\vec{s}_j}{|j|} \right) \quad (4.111)$$

Mit der Einführung eines entsprechende Landéfaktors g_j kann man schreiben:

$$\langle \vec{\mu}_j \rangle = g_j \mu_B \frac{1}{\hbar} |\vec{j}| \quad (4.112)$$

und

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (4.113)$$

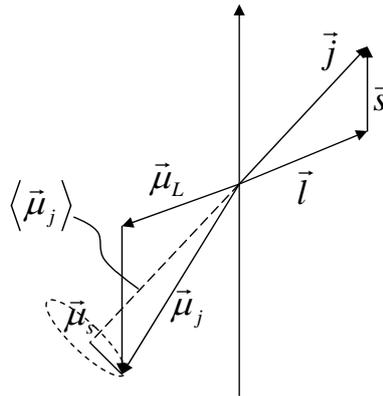


Abbildung 4.19: Wegen dem anomalen Landéfaktor des Elektrons, muß das magnetische Moment zu $\langle \mu_j \rangle$ gemittelt werden, da $\vec{\mu}_j$ um die Achse von \vec{j} präzediert.

Die Aufspaltung der Energieniveaus beim anomalen Zeeman-Effekt ($\propto g_j \mu_B B$) ist jetzt nicht mehr äquidistant, wie beim normalen Zeeman-Effekt ($\propto \mu_B B$), da jetzt jeweils der g-Faktor g_j unterschiedliche Werte annehmen kann. Dies hat zur Folge, daß das P-Niveau nicht nur in drei Linien wie beim normalen Zeeman-Effekt sondern in 10 Linien aufspaltet.

Experimentelle Beobachtung des anomalen Zeemaneffektes (Vertiefung)

Optisches Pumpen

Die Feinstruktur erzeugt sehr kleine Linienverschiebungen, die mit einfachen Methoden nicht zu spektroskopieren sind. Aus diesem Grund verwendet man dort so genannte Sättigungsmethoden. Betrachten wir dazu den einfachen Fall eines Zwei-Niveau-Systems (1 und 2), das im thermischen Gleichgewicht gleich besetzt sein soll, da die Niveaus auf der Energieskala eng beieinander liegen. Durch die Einstrahlung von Licht, das dem Übergang $1 \rightarrow 2$ entspricht, werden alle Atome vom Zustand 1 in den Zustand 2 angeregt. Nachdem die vollständige Besetzung des Zustandes 2 erreicht ist, kann kein weiteres Licht mehr absorbiert werden, da kein Atom mehr im Zustand 1 vorliegt. D.h. die Atome werden für das Licht transparent. Dies bezeichnet man als *optisches Pumpen*.

Manipuliert man jetzt durch einen externen Effekt diese Besetzung, so ändert sich diese Transparenz, was leicht meßbar ist. In einem einfachen Experiment macht man sich diesen Effekt zu Nutze. Dazu benutzt man die rote 795 nm-Linie von Rubidium, die Übergänge zu unterschiedlichen Quantenzahlen m_F enthält, wie in Abb. 4.20 illustriert ist. Nachdem diese Zustände entartet sind, liegen sie alle bei derselben Wellenlänge. Allerdings unterscheiden sie sich hinsichtlich ihrer Polarisation. Über einen Interferenzfilter, der die 795 nm Linie auswählt, und einen Polarisationfilter läßt sich jetzt entweder σ^+ oder σ^- -Licht auswählen. Dieses Pumplicht fällt jetzt auf eine Zelle mit Rubidiumdampf, dem ein Magnetfeld überlagert ist. Durch dieses Magnetfeld werden jetzt die einzelnen Zeeman-Niveaus aufgespalten. Diese Aufspaltung ist sehr klein im Vergleich zur Linienbreite der 795 nm Linie (Doppler- und Druckverbreiterung in der Rubidiumlampe). D.h. der Rubidiumdampf kann das σ^+ -Licht absorbieren, bis Sättigung erreicht ist und der Dampf wieder transparent wird. Allerdings führt die Absorption von σ^+ -Licht immer zu einer Erhöhung der Quantenzahlen m_F im System, da $\Delta m_F = +1$ erfüllt sein muß. D.h. die Zustände mit positiven Quantenzahlen m_F reichern sich an. Polt man jetzt das externe Magnetfeld um, so ändert sich das Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen und plötzlich sind die Atome mit negativen m_F sehr stark besetzt. Diese können aber das σ^+ -Licht wieder gut absorbieren, und im Moment des Umschaltens bricht die Transparenz kurzzeitig ein, bis durch das optische Pumpen wieder Sättigung erreicht ist.

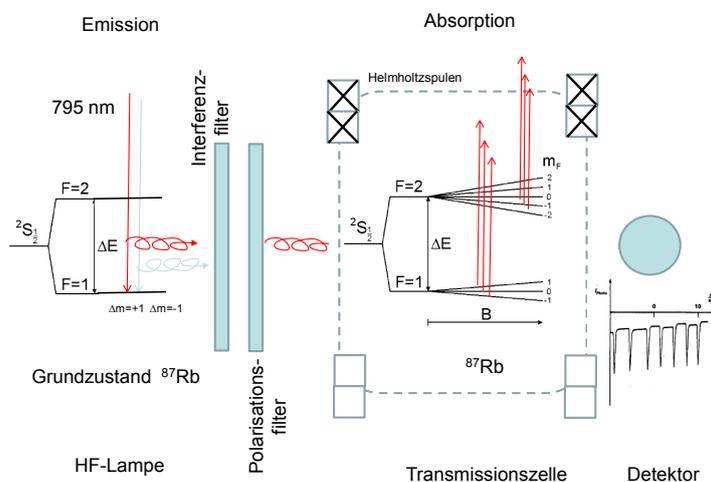


Abbildung 4.20: Beim optischen Pumpen erzeugt man zunächst in einer Rubidium-Lampe σ^+ -Licht eines bestimmten Übergangs, das durch einen Interferenz- und Polarisationsfilter ausgewählt wird. Dieses Licht fällt auf eine Zelle mit Rubidiumdampf in einem Magnetfeld. Durch das σ^+ -Licht werden Übergänge zu positiven Werten von m_F stark bevölkert. Beim Erreichen einer nahezu vollständigen Besetzung kann kein weiteres Licht absorbiert werden und der Dampf wird transparent. Beim Umpolen des Magnetfeldes vertauschen sich die Rollen von positiven und negativen m_F -Werten und der Dampf kann kurzzeitig wieder absorbieren bevor wieder Sättigung eintritt.

Spektroskopie der Hyperfeinstruktur

Die Idee des optischen Pumpens wird auch direkt zur Bestimmung der Feinstruktur genutzt, da man die Transparenz des Dampfes nicht nur durch das einfache Umpolen des externen Magnetfeldes sondern auch durch die direkte Änderung der Besetzung der Niveaus manipulieren kann. Diese direkte Änderung der Besetzung der Zeeman-Niveaus erzeugt man durch das Einstrahlen von sehr langwelligem Licht entsprechend der sehr kleinen Energieabstände. Die direkte Absorption dieses langwelligen Lichtes lässt sich nur schwer direkt messen, die daraus resultierende Änderung der Transparenz des Dampfes hingegen sehr leicht.

Diese Idee wird technisch realisiert, indem man bei konstantem externen Magnetfeld über eine Hochfrequenzspule sehr niedrig frequenten Lichts ($f \simeq$

MHz) einstrahlt, das zu Übergängen direkt zwischen den einzelnen Zeeman-niveaus führt.

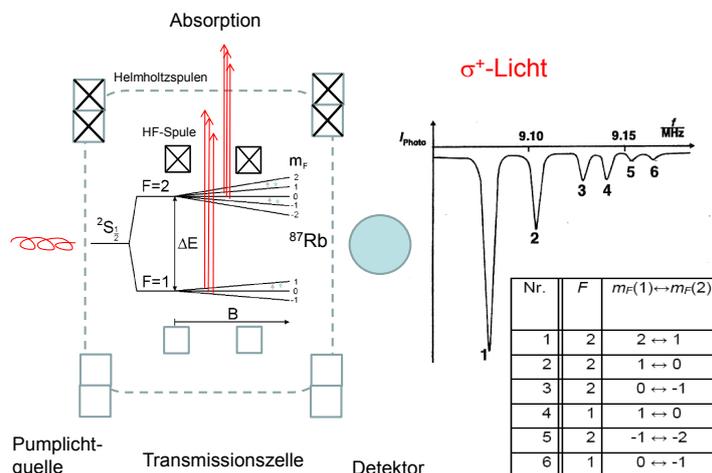


Abbildung 4.21: Spektroskopie der Feinstruktur von ^{87}Rb . Hierbei werden zunächst wieder die Übergänge optisch gepumpt, so daß Zustände mit positiven m_F dominieren. Durch Einstrahlen einer Hochfrequenz lassen sich jetzt Übergänge zwischen einzelnen Werten von F induzieren. Dies ändert die Transparenz des Dampfes, wenn die Frequenz der eingestrahlten Hochfrequenz den Energieabstand der einzelnen Niveaus zu unterschiedlichen F trifft.

Zunächst wird das System durch Einstrahlung des σ^+ Pumplichts in einen Zustand mit großen positiven Quantenzahlen m_F überführt. Führt jetzt die zusätzliche Einstrahlung des niederfrequenten Lichtes zu einer Manipulation dieser Besetzung der Niveaus, so wird das an einer Transparenzänderung der 795 nm Linie sichtbar. Trägt man jetzt die Transparenz gegenüber der Frequenz der eingestrahlten niederfrequenten Lichtes auf, so bekommt man ein charakteristisches Spektrum entsprechend der möglichen Übergänge zwischen den einzelnen Niveaus zu unterschiedlichen Δm_F , wie in Abb. 4.21 illustriert ist.

4.3 Hyperfeinstruktur

In Analogie zur Kopplung des Elektronenspins mit dem Bahndrehimpuls, kann man auch die Kopplung des Kernspins mit den Gesamtdrehimpuls \vec{j} des

Elektron betrachten (siehe Abb. 4.22). Der Spin des Atomkerns setzt sich aus der Summe der Spin 1/2 Teilchen der Protonen und Neutronen zusammen, die sich aus dem Schalenmodell der Kernphysik ergibt. Der Gesamtspin eines Atomkerns ist:

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (4.114)$$

und der entsprechenden z-Komponente gemäß

$$I_z = m_I \hbar \quad (4.115)$$

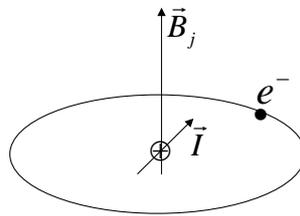


Abbildung 4.22: Die Hyperfeinstruktur entsteht durch die Kopplung zwischen dem Kernspin \vec{I} und dem internen Magnetfeld \vec{B}_j , das durch den Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle verursacht wird.

Für die Quantenzahlen zur Beschreibung des Atomkerns, verwendet man in der Regel Großbuchstaben. Die magnetische Drehimpulsquantenzahl m_I läuft zwischen $-I$ und I :

$$-I \leq m_I \leq I \quad (4.116)$$

Das magnetische Moment des Kerns ist über das **gyromagnetische Verhältnis** γ_K mit dem Drehimpuls verknüpft gemäß:

$$\vec{\mu}_I = \gamma_K \vec{I} = g_I \frac{\mu_K}{\hbar} \vec{I} \quad (4.117)$$

Das **Kernmagneton** ergibt:

$$\mu_K = \frac{e}{2m_p} \hbar = \frac{m_e}{m_p} \mu_B = \frac{1}{1836} \mu_B \quad (4.118)$$

Der g-Faktor des Atomkerns, bzw. das gyromagnetische Verhältnis ergibt sich aus dem Schalenmodell des Atomkerns. Für ein einzelnes Proton ist γ_K :

$$\gamma_K = 2.675 \times 10^8 \text{s}^{-1} \text{T}^{-1} \quad (4.119)$$

Zur Berechnung der Energieverschiebung durch die Kopplung zwischen Magnetfeld, verursacht durch die Bahnbewegung der Elektronen und dem magnetischem Moment des Atomkerns, benötigen wir jetzt das Magnetfeld B_j am Ort des Atomkerns¹¹. Die Energieänderung ist wieder gegeben als:

$$\Delta E_{I,j} = -\vec{\mu}_I \vec{B}_j \quad (4.120)$$

In dem Zentralfeld ist der Gesamtdrehimpuls \vec{F} unter Berücksichtigung des Kernspins \vec{I} wieder Erhaltungsgröße:

$$\boxed{\vec{F} = \vec{j} + \vec{I}} \quad (4.121)$$

die Quantenzahl F läuft zwischen:

$$F = j + I, \dots, j - I \quad (4.122)$$

und für \vec{F} gilt:

$$|\vec{F}| = \hbar \sqrt{F(F+1)} \quad F_z = m_F \hbar \quad (4.123)$$

Das Magnetfeld \vec{B}_j zeigt in Richtung \vec{j} . Demnach ergibt sich als Energieaufspaltung:

$$\Delta E_{I,j} = -\vec{\mu}_I \vec{B}_j = |\vec{\mu}_I| |\vec{B}_j| \frac{\vec{j} \vec{I}}{|\vec{j}| |\vec{I}|} = |\vec{\mu}_I| |\vec{B}_j| \frac{1}{2} \frac{F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)}{\sqrt{j(j+1)I(I+1)}} \quad (4.124)$$

Daraus erhält man::

$$E_{HFS} = E_{n,l,j} + \frac{1}{2} A [F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)] \quad (4.125)$$

mit $A = \frac{g_I \mu_K B_j}{\sqrt{j(j+1)}}$.

Für die Energieverschiebung gibt es noch einen zweiten Beitrag, der durch magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen Kernspin und Elektronenspin verursacht wird. Dieser Beitrag ist in der Regel kleiner als der Beitrag durch den Bahndrehimpuls.

Eine Messung der Hyperfeinstruktur ist gleichzeitig eine Messung der Eigenschaften der Elektronenhülle (wegen \vec{B}_j), aber auch eine Messung der

¹¹Bei der Herleitung der Feinstrukturaufspaltung hatten wir das Magnetfeld am Ort des Elektron benötigt!

Kerneigenschaften (wegen g_j). Im Falle des Wasserstoffatoms sind die Kerneigenschaften durch Kernspinresonanzmessungen sehr genau bekannt. Für die 1s Wellenfunktion im H-Atom gilt:

$$A = \frac{2}{3} \mu_0 g_s \mu_B g_I \mu_k |\Psi(0)|^2 \quad (4.126)$$

Da g_I für das Proton genau bekannt ist, wurde aus der Messung der Hyperfeinstruktur zum ersten Mal die Abweichung des g-Faktors des Elektron g_s von 2 bestimmt zu $g_s = 2.0023$.

Weiterhin wurde die Hyperfeinstruktur des 1s-Niveaus im Wasserstoff benutzt, um das Vorhandensein von Wasserstoff im Universum nachzuweisen. Der Übergang hat eine Wellenlänge von 21 cm (siehe Abb. 4.23), die der Radioastronomie zugänglich ist.

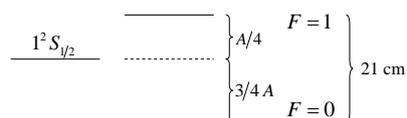


Abbildung 4.23: Hyperfeinstruktur des 1s-Niveaus im Wasserstoffatom.

Die Hyperfeinstruktur wird in jeder **Atomuhr** ausgenutzt (siehe Abb. 4.24). Hierbei wird ein Strahl von Cäsiumatomen durch zwei aufeinander folgende Magnetfelder geschickt, die jeweils einen Gradienten besitzen, der gleich ist aber in entgegengesetzte Richtungen zeigt. Bei einer gegebenen Einstellung des magnetischen Momentes des Cäsiumatoms, wird die Ablenkung durch den Magneten 1 ($\vec{F} = \vec{\mu} \text{grad} \vec{B}$) wieder durch den Magneten 2 kompensiert. Am Ende dieser Anordnung befindet sich ein Detektor, der diese Cäsiumatome nachweist. Bringt man jetzt zwischen diese beiden Magnete ein Hohlraumresonator ein, so kann man mit dieser Strahlung die magnetischen Momente manipulieren bzw. umklappen. Dadurch wird die Ablenkung die ein Moment im ersten Magneten erfahren wird, nicht mehr exakt durch den zweiten Magneten rückgängig gemacht und die Cäsiumatome erreichen den Detektor nicht mehr. Über eine Rückkopplung wird jetzt das Signal am Detektor mit der Frequenz der Strahlung in dem Hohlraumresonator kontrolliert. Nur wenn diese Frequenz exakt dem Hyperfeinstrukturübergang entspricht, kann das magnetische Moment manipuliert werden. Somit wirkt diese Frequenz wie ein Standard, das Uhrwerk der Atomuhr. Diese Atomuhr definiert die Sekunde als die Frequenz des Übergangs $F=3$ nach $F=4$ im Cäsium-133 Atom, die 9192631770 Hz beträgt.

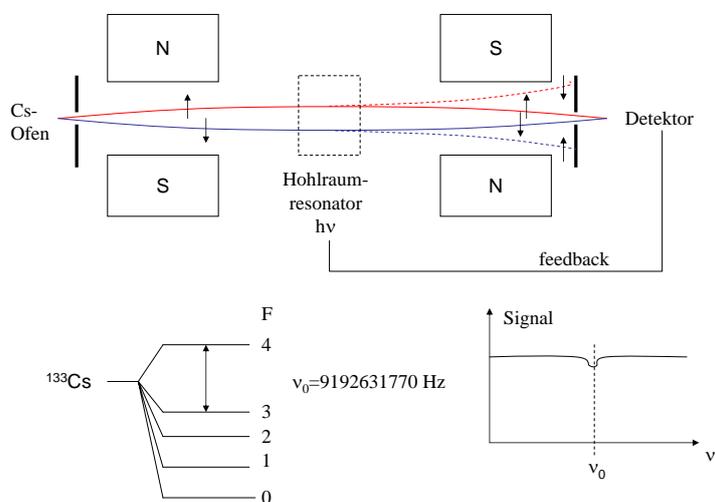


Abbildung 4.24: Eine Atomuhr benutzt einen Hyperfeinstrukturübergang im Cäsium-133 Atom als Zeitstandard.

An dieser Stelle ist es wichtig zu beachten, dass die Hyperfeinstrukturaufspaltung durch das *interne* Magnetfeld erfolgt, die durch die Elektronenhülle eines Cäsiumatoms definiert ist. Dieses interne Magnetfeld ist außerordentlich stark, so daß äußere Magnetfelder demgegenüber vernachlässigbar sind. Ein solches äußeres Magnetfeld könnte ja die Atomuhr verstimmen, da die Zeeman-Aufspaltung zu einer Verschiebung der $F=3$ und $F=4$ Niveaus führt.

4.4 Lamb-Verschiebung

4.4.1 Vakuumfluktuationen

Als letzte Korrektur für die Bestimmung der Energieniveaus im Wasserstoffatom muß schließlich noch die sogenannte **Lamb-Verschiebung** berücksichtigt werden. Diese führt zu einer Verschiebung der Energieniveaus von s -Zuständen. Die Änderung der Energieniveaus ist eine Folge der Kopplung des Elektrons mit den Nullpunktsschwankungen oder Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes. Hierzu gibt es eine formale und eine anschauliche Ableitung.

- **formale Ableitung (Vertiefung)**

Die Lamb-Verschiebung ist eine direkte Folge der Berücksichtigung des

quantisierten elektromagnetischen Feldes. Zunächst gelten die Maxwellgleichungen im Vakuum gemäß:

$$\nabla \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}} \quad (4.127)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \underbrace{\epsilon_0 \mu_0}_{\frac{1}{c^2}} \dot{\vec{E}} \quad (4.128)$$

$$(4.129)$$

Als Ansatz für das elektrische Feld, das nur in z-Richtung zeigen soll, wählen wir:

$$E_z = p(t)N \sin kx \quad (4.130)$$

Hierbei ist $p(t)$ die zeitabhängige Amplitude und N eine Normierungskonstante. Der Ansatz für das entsprechende Magnetfeld ist:

$$B_y = q(t) \frac{N}{c} \cos kx \quad (4.131)$$

Mit dieser Aufspaltung in eine z- und y-Komponente aus Gl. 4.127 läßt sich schreiben:

$$-\frac{\partial E_z}{\partial x} = -\frac{\partial B_y}{\partial t} \quad (4.132)$$

Mit diesem Ansatz ergibt sich aus den Maxwellgleichungen mit $\omega = ck$ jeweils:

$$\frac{dq}{dt} = \omega p \quad (4.133)$$

$$\frac{dp}{dt} = -\omega q \quad (4.134)$$

Aus diesen Gleichungen läßt sich jeweils eine Gleichung für p oder q bilden:

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + \omega^2 q = 0 \quad (4.135)$$

Dies ist eine Schwingungsgleichung für die Zeitentwicklung der Amplitude des magnetischen Feldes. Nach Einstein entsteht das elektrische und magnetische Feld als Überlagerung von Photonen. In diesem Sinne kann man Gl. 4.135 als die Bestimmungsgleichung eines harmonischen Oszillators interpretieren. Die Schwingungsquanten dieses Oszillators sind die Photonen. In Analogie zum harmonischen Oszillator hat der Hamilton-Operator die Form (siehe Gl. 3.125):

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(b^\dagger b + \frac{1}{2} \right) \quad (4.136)$$

mit den Leiteroperatoren:

$$b^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{\partial}{\partial \xi} + \xi \right) \quad (4.137)$$

$$b = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} + \xi \right) \quad (4.138)$$

mit der Variablen-Substitution $\xi = \frac{1}{\sqrt{\hbar}}q$. Diese Leiteroperatoren beschreiben jetzt die Erzeugung und die Vernichtung eines Photons. Mit Hilfe der Leiteroperatoren läßt sich die Amplitude des magnetischen Feldes ausdrücken als:

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{2}} (b^\dagger + b) \quad (4.139)$$

Für das Vektorpotential \vec{A} aus $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ ergibt sich:

$$\vec{A} = \sum_{\lambda} \underbrace{\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda}\epsilon_0 V}}}_{\text{Normierung}} [b e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + b^\dagger e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}] \quad (4.140)$$

Um die endgültigen Energieniveaus des Elektron in einem Atom zu beschreiben, müssen jetzt alle Anteile am Hamiltonoperator berücksichtigt werden. Diese sind:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Elektron}} + \hat{H}_{\text{em-Feld}} + \hat{H}_{\text{WW}} \quad (4.141)$$

mit den Beiträgen:

$$\hat{H}_{Elektron} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \quad (4.142)$$

$$\hat{H}_{em-Feld} = \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda} \left(b^{\dagger}b + \frac{1}{2} \right) \quad (4.143)$$

$$\hat{H}_{WW} = \frac{e}{m}A\hat{p} \quad (4.144)$$

Der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung zwischen Elektron und elektromagnetischem Feld $A\hat{p}$ hatten wir schon bei der Ableitung des normalen Zeeman-Effekts abgeleitet (siehe Gl. 4.47). Dieser Ausdruck ergibt unter Berücksichtigung des quantisierten Feldes:

$$\frac{e}{m} \sum_{\lambda} \underbrace{\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda}\epsilon_0 V}}}_{\text{Normierung}} [be^{ikr} + b^{\dagger}e^{-ikr}] \hat{p} \quad (4.145)$$

Die Wellenfunktion für unser Problem beinhaltet jetzt das Elektron im Atom wie auch die Besetzung des quantisierten elektromagnetischen Feldes. Der Ausdruck 4.145 liest sich jetzt wie folgt: durch die Wechselwirkung des Elektron im Atom und dem umgebenden em-Feld, ausgedrückt durch den Wechselwirkungsoperator $A\hat{p}$, wird zunächst ein Photon gemäß b^{\dagger} erzeugt und das Elektron geht von einem Zustand n in einen Zustand n' über. Anschließend wird dieses Photon gemäß \vec{b} wieder vernichtet und das Elektron kehrt in seinen ursprünglichen Zustand n zurück. Dieser Störterm \hat{H}_{WW} zum ungestörten Hamiltonoperator $\hat{H}_{Elektron}$ führt schließlich zu einer Energieverschiebung, die von der Wahrscheinlichkeitsdichte am Kernort abhängt:

$$\Delta E \propto |\Psi(0)|^2 \quad (4.146)$$

und demnach nur für s-Wellenfunktionen einen Beitrag hat.

- **anschauliche Ableitung**

Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Nullpunktsschwankungen des elektromagnetischen Feldes verschieben sich die Energieniveaus. Bei diesen Nullpunktsschwankungen absorbiert und emittiert das Elektron fortlaufend *virtuelle* Photonen. Durch den Rückstoß dieser Photonen führt das Elektron eine Zitterbewegung δr um seine Sollbahn aus (siehe Abb. 4.25). Dies führt zu einer entsprechenden Verschiebung

im Potential des Atomkerns. Nachdem zwar gelten muß $\langle \delta r \rangle = 0$, aber die potentielle Energie mit r^{-1} skaliert, gilt:

$$\left\langle \frac{1}{r + \delta r} \right\rangle \neq \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \quad (4.147)$$

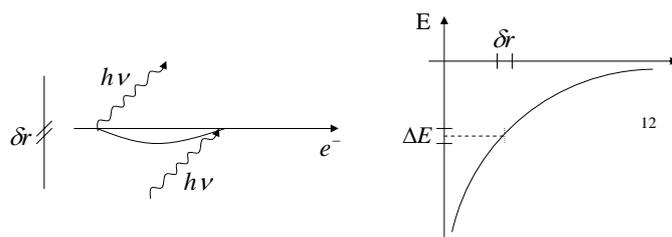


Abbildung 4.25: Durch den Austausch des Elektron mit virtuellen Photonen des elektromagnetischen Feldes (diese entspricht formal der Nullpunktschwankung des quantisierten em-Feldes), findet eine Verschiebung der Energieeigenwerte statt.

Dies hat zur Folge, daß Niveaus mit geringem Abstand zum Atomkern eine große Energieverschiebung erfahren.

Diese Art der Verschiebung wurde zum ersten Mal in dem Experiment von Lamb-Retherford beobachtet. In diesem Experiment wurden H-Atome zunächst durch Elektronenstoß in den $2S_{1/2}$ Zustand präpariert (siehe Abb. 4.26). Nachdem diese Zustände nicht in $1S_{1/2}$ zerfallen können (wegen $\Delta l = \pm 1$), erzeugen sie beim Auftreffen auf der Oberfläche eines Detektors Sekundärelektronen¹², die nachgewiesen werden. Diese metastabilen H Atome laufen durch einen Mikrowellenresonator. In diesem Resonator kann man Übergänge zwischen $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ (Absorption) bzw. $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ (stimulierte Emission) anregen. Die Niveaus $2P_{3/2}$ und $2P_{1/2}$ können allerdings wieder nach $1S_{1/2}$ zerfallen, und man beobachtet am Detektor keine Sekundärelektronenemission. D.h. beim Durchstimmen der Mikrowellenfrequenz im Resonator, beobachtet man bei einer bestimmten Frequenz

¹²Die Atome im Zustand $2S_{1/2}$ bezeichnet man als metastabil, da sie nicht durch Photonenemission in den Zustand $1S_{1/2}$ zerfallen können. Gleichwohl können diese Metastabilen sich aber bei anderen Stoßprozessen z.B. mit Elektronen oder mit Oberflächen abregen. Bei einem Oberflächenstoß wird die Anregungsenergie frei und für die Emission eines Elektron, dem Sekundärelektron, aufgewendet.

z.B. entsprechend dem Übergang $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ eine Abnahme des Sekundärelektronensignals.

Nach der Feinstrukturaufspaltung sollte man keinen Energieunterschied zwischen $2S_{1/2}$ und $2P_{1/2}$ erwarten, da die Zustände gleiche Quantenzahlen n und j haben und gegenüber l entartet sind. Gleichwohl haben Lamb und Retherford nicht nur ein Signal entsprechend $S_{1/2} \rightarrow P_{3/2}$ sondern zusätzlich ein Signal entsprechend $S_{1/2} \rightarrow P_{1/2}$ beobachtet. Anscheinend existiert ein Energieunterschied zwischen den Niveaus $S_{1/2}$ und $P_{1/2}$. Dieser wird durch eine Verschiebung des $S_{1/2}$ Niveaus verursacht, die man als Lamb-Verschiebung bezeichnet.

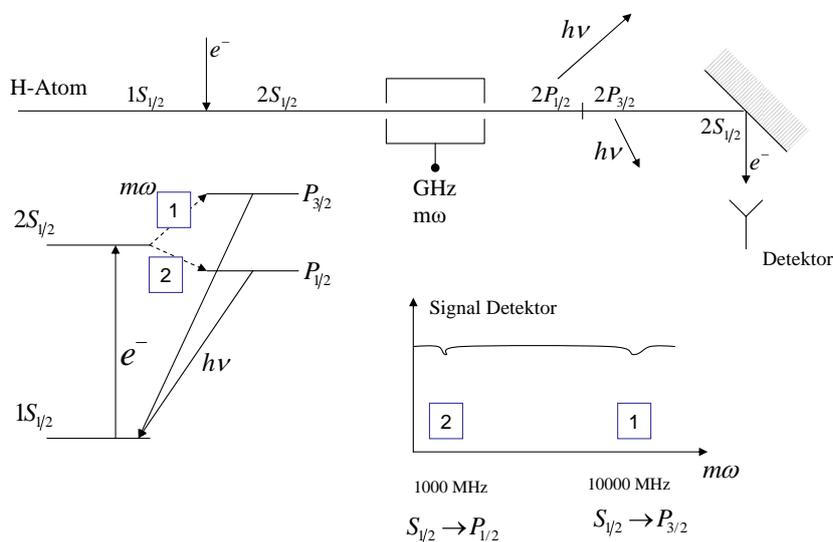


Abbildung 4.26: Experiment von Lamb und Retherford. Metastabile H-Atome können durch die Wechselwirkung mit einem MW-Photon in den Zustand $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ (Absorption) bzw. $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ (stimulierte Emission) übergehen. Diese sind nicht mehr metastabil und zerfallen nachfolgend in den Grundzustand $2S_{1/2}$.

4.4.2 Der Casimireffekt

Die Vakuumfluktuationen sind nicht nur ein abstraktes Konstrukt um die Lambverschiebung oder das Auftreten der spontanen Emission zu erklären, sondern sie lassen sich auch sehr viel direkter beobachten.

Betrachten wir dazu zwei plan-parallele Spiegel, die sich bei 0 K im Vakuum befinden. Dieses Vakuum ist allerdings erfüllt von Vakuumfluktuationen der Energie $1/2\hbar\omega$ ¹³. Zwischen den Spiegeln müssen diese Wellen aber den periodischen Randbedingungen genügen, d.h. bei bestimmten Frequenzen bilden sich stehende Wellen während bei anderen Frequenzen sich keine Wellen ausbilden können. Jeder dieser Wellen übt einen Strahlungsdruck auf die Spiegel aus. Bilanziert man jetzt den Strahlungsdruck innerhalb und außerhalb der beiden Spiegel, bekommt man eine Differenz, die Spiegel *ziehen* sich an. Dies bezeichnet man als **Casimireffekt**. Die Kraft skaliert dabei wie:

$$F = -\frac{A\hbar c\pi^2}{240d^4} \quad (4.148)$$

mit A der Fläche der Spiegel und d dem Abstand. Diese Kraft ist außerordentlich klein. Bei 1 cm^2 Spiegelfläche und $1 \mu\text{m}$ Abstand, bekommt man eine Kraft von 10^{-7}N ! Gleichwohl lassen sich diese Kräfte bislang gut messen. Insbesondere bei kleinen mikromechanischen Strukturen führt der Casimireffekt zu meßbaren Resultaten.

4.5 Zusammenfassung

Die genaue Lage der Energieniveaus im Wasserstoffatom unter Berücksichtigung der einzelnen Effekte ist in Abb. 4.27 am Beispiel des $n=1$ und $n=2$ Niveaus illustriert. Die Lage der Energieniveaus wird im wesentlichen durch 4 Beiträge bestimmt.

- **Energieniveau gemäß Schrödingergleichung**

Durch Lösung des Radialteils der Schrödingergleichung ergeben sich die Energieniveaus im Wasserstoffatom, die bezüglich der Drehimpulsquantenzahl l entartet sind.

$$E_n = -Ry \frac{Z^2}{n^2} \quad (4.149)$$

- **Feinstruktur gemäß Dirac-Gleichung als Kopplung des Elektronenspins mit dem internen Magnetfeld**

¹³Die Frequenzen sind zunächst beliebig, was allerdings unphysikalisch ist: die Gesamtenergie des Vakuums bekommt man durch Integration über alle möglichen Frequenzen, was aber gegen unendlich läuft (analog zur UV-Katastrophe bei der Hohlraumstrahlung). Diese "Vakuum-Katastrophe" ist ein theoretisches Dilemma und ist bis heute nicht gelöst.

Durch Kopplung zwischen dem internen Magnetfeld B_l , das durch die Bahnbewegung des Elektron erzeugt wird, und dem Elektronenspin plus der relativistischen Massenzunahme, ergibt sich eine Feinstrukturaufspaltung. Die Entartung bezüglich des Gesamtdrehimpulses \vec{j} ist aufgehoben:

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (4.150)$$

Diese Korrektur ist von einer Größenordnung, die durch die Sommerfeld'schen Feinstrukturkonstante $\alpha \simeq \frac{1}{137}$ gegeben ist.

- **Lamb-Verschiebung durch Kopplung des Elektrons mit den Vakuumfluktuationen**

Durch Absorption und Emission von virtuellen Photonen entsprechend den Nullpunktsschwankungen des elektromagnetischen Feldes ergibt sich ein Energieverschiebung für s Niveaus.

- **Hyperfeinstruktur durch Kopplung des internen Magnetfeldes der Atomhülle mit dem Kernspin**

Durch Kopplung des internen Magnetfeldes \vec{B}_j , das durch den Gesamtdrehimpuls des Elektronenhülle verursacht wird, und dem magnetischen Moment des Kern $\vec{\mu}_I$ entsteht eine weitere sehr kleine Aufspaltung.

In einem äußeren Magnetfeld wird die jeweilige Entartung bezüglich des Drehimpulses j bzw. l und s aufgehoben, da die Zentralsymmetrie des Problems durch die Vorzugsrichtung Magnetfeld gebrochen wird. Die entarteten Niveaus spalten auf.

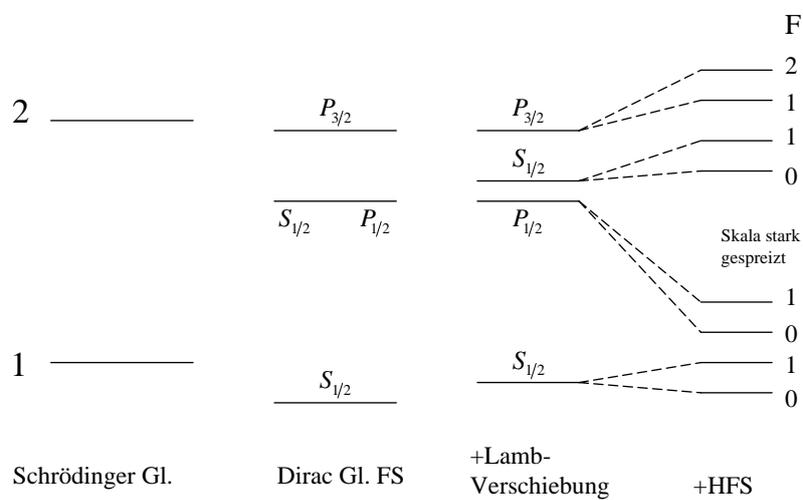


Abbildung 4.27: Energieniveaus im Wasserstoffatom unter Berücksichtigung von Feinstruktur, Lamb-Verschiebung und Hyperfeinstruktur

Kapitel 5

Atome mit mehreren Elektronen

5.1 Pauli-Prinzip

5.1.1 Fermionen-Bosonen

Betrachten wir ein System mit zwei Elektronen 1 und 2, die jeweils in den Zuständen \mathbf{a} und \mathbf{b} vorliegen können. Als einfachster Ansatz für die Wellenfunktion, die das System beschreibt, kann man einen Produktansatz wählen, gemäß

$$\Psi^I = \Psi_1(a)\Psi_2(b) \quad (5.1)$$

Da beide Elektronen aber *nicht unterscheidbar* sind, können wir eine gleichwertige Wellenfunktion konstruieren, gemäß

$$\Psi^{II} = \Psi_2(a)\Psi_1(b) \quad (5.2)$$

Für die Bildung der korrekten Wellenfunktion, die ein Mehrelektronensystem beschreibt, muß die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi|^2$ bei Vertauschung erhalten bleiben. Es muß deshalb immer gelten:

$$|\Psi^I|^2 = |\Psi^{II}|^2 \quad (5.3)$$

$$\Psi^I = \pm \Psi^{II} \quad (5.4)$$

Diese Bedingungen werden von dem einfachen Produktansatz 5.1 und 5.2 *nicht* erfüllt. In Abb. 5.1 ist ein solcher Fall konstruiert in dem wir einem Elektron am Ort r_1 einen 1s Zustand zuweisen und dem zweiten Elektron

am Ort r_2 einen 2p Zustand. Vertauschen wir beide Zustände so gelangen wir zu einer unterschiedlichen Verteilung der Elektronendichte.

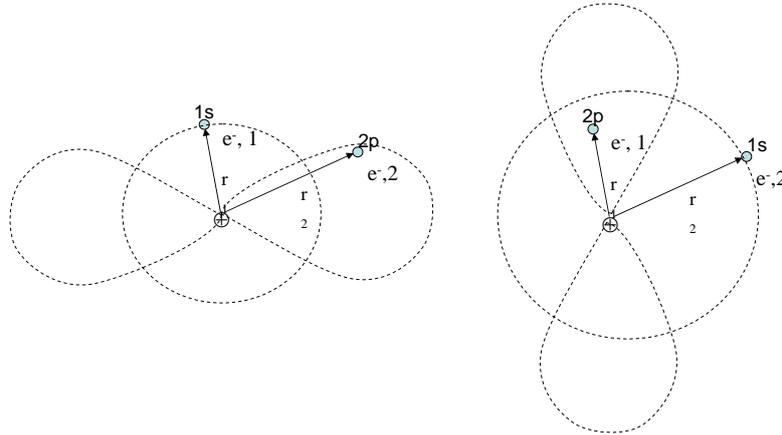


Abbildung 5.1: Bildung eines Zwei-Elektronensystems durch die Überlagerung eines 1s und 2p-Zustandes. Bei Vertauschung der Elektronen bzw. Zustände entsteht eine andere Wahrscheinlichkeitsdichte.

Um dieses Problem zu umgehen wird ein alternativer Ansatz durch die Überlagerung von beiden Zuständen gefunden. Zum einen kann man eine **symmetrische** Wellenfunktion konstruieren, gemäß

$$\Psi^s = \Psi_1(a)\Psi_2(b) + \Psi_2(a)\Psi_1(b) \quad (5.5)$$

die unter Vertauschung der Elektronen ihr Vorzeichen nicht ändert. Beziehungweise eine **anti-symmetrische Wellenfunktion**, die ihr Vorzeichen unter Vertauschung der Elektronen ändert

$$\Psi^a = \Psi_1(a)\Psi_2(b) - \Psi_2(a)\Psi_1(b) \quad (5.6)$$

Die Symmetrie der Wellenfunktion hat grundlegende Konsequenzen für die Besetzung der einzelnen Zustände. Betrachten wir den Fall, daß die zwei Elektronen nur einen Zustand **a** besetzen können. Die gemeinsame symmetrische Wellenfunktion ergibt:

$$\Psi^s = \Psi_1(a)\Psi_2(a) + \Psi_1(a)\Psi_2(a) = 2\Psi_1(a)\Psi_2(a) \quad (5.7)$$

Die gemeinsame anti-symmetrische Wellenfunktion ergibt

Fermionen		Bosonen	
Leptonen	e, μ, τ	Mesonen	π, K, W
	ν_e, ν_μ, ν_τ	Photonen	γ
Baryonen	n,p		

Tabelle 5.1: Fermionen und Bosonen

$$\Psi^a = \Psi_1(a)\Psi_2(a) - \Psi_2(a)\Psi_1(a) = 0 \quad (5.8)$$

Man erkennt, daß im Fall der anti-symmetrischen Wellenfunktion, die Wahrscheinlichkeit zwei Elektronen im selben Zustand zu finden gleich Null ist. Daran schließt sich die Frage, welche Art der Symmetriebedingung für Mehrteilchensysteme gelten müssen? Es stellt sich heraus, daß es zwei Klassen von Teilchen gibt, die jeweils *nur* durch anti-symmetrische bzw. *nur* durch symmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden: (i) **Fermionen** sind Teilchen mit halbzahligen Spin, die durch anti-symmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden; (ii) **Bosonen** sind Teilchen mit ganzzahligen Spin, die durch symmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden. Die einzelnen Teilchen sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Man erkennt, daß Elektronen immer durch anti-symmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden müssen. Daraus läßt sich direkt das **Pauli-Verbot** ableiten:

Ein Quantenzustand, der durch die Quantenzahlen n, l, m_l, m_s charakterisiert ist, kann nur durch ein Elektron besetzt werden.

Im Allgemeinen läßt sich die Bildung einer anti-symmetrischen Wellenfunktion für N Elektronen in n Zuständen mit Hilfe der **Slater-Determinante** schreiben:

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(a) & \Psi_1(b) & \Psi_1(c) & \dots & \Psi_1(n) \\ \Psi_2(a) & \Psi_2(b) & \Psi_2(c) & \dots & \Psi_2(n) \\ \Psi_3(a) & \Psi_3(b) & \Psi_3(c) & \dots & \Psi_3(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(a) & \Psi_N(b) & \Psi_N(c) & \dots & \Psi_N(n) \end{vmatrix} \quad (5.9)$$

Fermionen und Bosonen gehorchen unterschiedlichen Quanten-Statistiken.

- **Bose-Einstein-Statistik**

Im Falle von Bosonen können die Niveaus durch beliebig viele Teilchen besetzt werden. Dies führt zur **Bose-Einstein Statistik**:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1} \quad (5.10)$$

$f(E)$ ist die Zahl der Teilchen im Zustand entsprechend der Energie E . μ bezeichnet das chemische Potential als die Energie, bei der ein neues Teilchen dem System zugefügt wird. Die Herleitung erfolgt ganz analog zur Planck-Verteilung (siehe Gl. 2.15), die ein Spezialfall der Bose-Einstein Statistik für $\mu = 0$ ist.

- **Fermi-Dirac Statistik**

Im Falle von Fermionen, darf jeder Zustand nur von maximal einem Teilchen besetzt werden. Betrachten wir dazu zwei Atomniveaus mit den Energien E und $E + \Delta E$. Durch Stoß mit einem Elektron geht das System in ein höheres Niveau über, wie in Abb. 5.2 gezeigt. Die Wahrscheinlichkeit W für einen solchen Übergang ist das Produkt aus drei Termen:

$$W = f(E + \Delta E) [1 - f(E)] p(E) \quad (5.11)$$

$f(E + \Delta E)$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron bei der Energie $E + \Delta E$ zu finden; $1 - f(E)$ ist die Wahrscheinlichkeit, bei der Energie E ein Elektron *nicht* zu finden. Nur wenn der Endzustand unbesetzt ist, kann dieser Stoß stattfinden als Übergang eines Elektron vom Zustand der Energie $E + \Delta E$ zum Zustand mit Energie E ; $p(E)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Atom im Zustand entsprechend E zu finden.

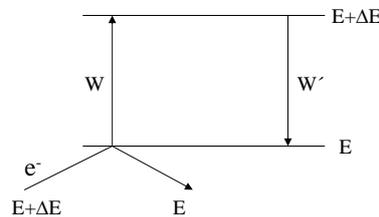


Abbildung 5.2: Durch Elektronenstoß geht ein System von dem Energiezustand E in den Zustand $E + \Delta E$ über.

Die Wahrscheinlichkeit W' für eine Abregung des Atomniveaus durch einen Elektronenstoß ist in analoger Weise gegeben als:

$$W' = f(E) [1 - f(E + \Delta E)] p(E + \Delta E) \quad (5.12)$$

Die Besetzung der Atomniveaus gehorcht der Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{p(E + \Delta E)}{p(E)} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (5.13)$$

Nachdem im Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeiten für die An- und Abregung W und W' gleich sein müssen, gilt:

$$\frac{f(E + \Delta E) [1 - f(E)]}{f(E) [1 - f(E + \Delta E)]} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (5.14)$$

Es zeigt sich, daß der Ansatz:

$$\frac{1 - f(E)}{f(E)} = C e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (5.15)$$

die Gl. 5.14 erfüllt. C ist hier eine Konstante. Man erhält schließlich die **Fermi-Dirac Verteilung** (siehe Abb. 5.3):

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (5.16)$$

$f(E)$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Zustand mit der Energie E zu finden. Wie man leicht zeigen kann, ist für den Fall $T = 0$, $f(E < \mu) = 1$ und $f(E > \mu) = 0$. Das chemische Potential in diesem Fall bezeichnet man als **Fermi-Energie** E_F .

Die unterschiedlichen Quantenstatistiken werden an einer Reihe von Beispielen illustriert.

- **Elektronen in einem Festkörper**

Freie Elektronen in einem Festkörper haben eine typische Dichte von 10^{23} cm^{-3} . Gemäß dem Pauli-Verbot werden die elektronischen Zustände von unten her aufgefüllt. Die maximale kinetische Energie eines Elektrons bei $T = 0$ in einem Festkörper bezeichnet man dann als **Fermi-Energie**.

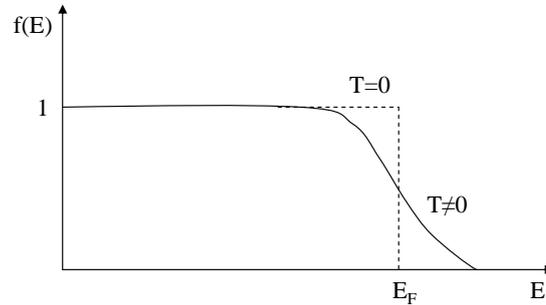


Abbildung 5.3: Fermi-Dirac-Verteilung.

- **Bose-Einstein-Kondensation**

Die Gesamtzahl von Bosonen in einem abgeschlossenen System ist gegeben als:

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{k_B T}} - 1} \quad (5.17)$$

Der Index k bezeichnet die möglichen Wellenvektoren (bei Teilchen, hier entsprechend der kinetischen Energie $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$) der diskreten Zustände in Analogie zur Herleitung der Planck'schen Verteilung (Gl. 2.16). Wenn man die Summe in Gl. 5.17 in ein Integral umwandelt, muß man den Zustand mit $k = 0$ bzw. $E = 0$ gesondert betrachten. Die Gesamtzahl der Teilchen ist:

$$N = \int_k^\infty \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{k_B T}} - 1} dk^3 + N_0(E = 0) \quad (5.18)$$

Kühlt man dieses System aus Bosonen ab, so sinkt die Besetzung der einzelnen Niveaus mit $E \neq 0$, gemäß $\frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{k_B T}} - 1}$. Da die Gesamtzahl der Teilchen aber N konstant bleibt, muß die Zahl N_0 der Bosonen im Niveau $E = 0$ stark ansteigen.

Es ist gelungen, dies im Experiment zu realisieren, in dem man Atome (mit ganzzahligem Spin) mittels Laserkühlung soweit abgekühlt hat, daß alle Atome den niedrigsten Zustand einnehmen. Diese Atome befinden sich dann alle im selben Quantenzustand. Dies bezeichnet man als **Bose-Einstein-Kondensation, BEC**.

Das Erzeugen eines BEC wird in einer sogenannten **Magneto-Optischen Falle MOT** durchgeführt, deren Funktionsprinzip in Abb. 5.4 veranschaulicht ist.

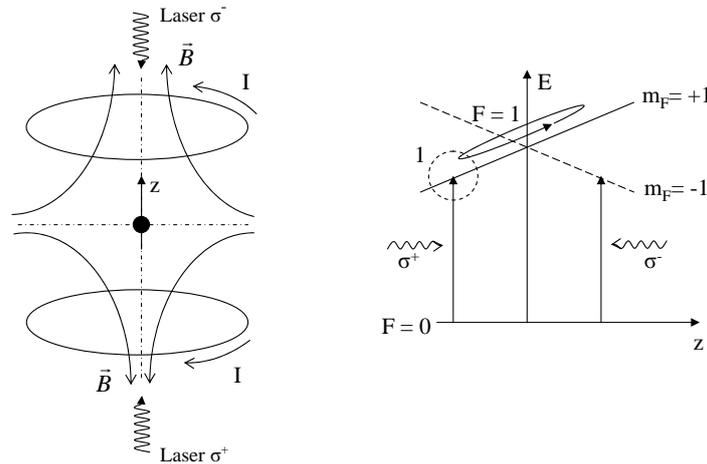


Abbildung 5.4: Magneto-Optische Falle MOT zur Erzeugung eines Bose-Einstein-Kondensates.

In einem Paar Helmholtz-Spulen fließt gegensinnig ein Strom I . Dadurch entsteht im Zentrum der Helmholtz-Spulen-Anordnung ein Punkt mit $\vec{B} = 0$. Von diesem Punkt ausgehend steigt das Magnetfeld in alle Richtungen an. Auf der Z -Achse ist $B_z > 0$ für $z > 0$ und $B_z < 0$ für $z < 0$. Im Zentrum der Anordnung befinden sich die zu kondensierenden Atome, die ein verändertes Magnetfeld sehen, wenn sie sich vom Zentrum $z = 0$ weg bewegen. Ein Atom sei mit einem Gesamtdrehimpuls \vec{F} gekennzeichnet. Bewegt sich das Teilchen im Zustand $m_F = +1$ nach oben, führt die Zeeman-Aufspaltung dazu, daß es gegen eine Potentialberg anlaufen muß. D.h. das Teilchen mit gegebener kinetischer Energie kehrt an einem Ort $+z_0$ um und bewegt sich in die $-z$ Richtung. Von unten wird ein rechts zirkular-polarisiertes Laserlicht eingestrahlt, das vom Zustand $m_F = +1$ absorbiert werden kann. Der Laser ist so abgestimmt, daß er erst an einem Ort $-z_0$, entsprechend einer bestimmten Größe der Zeeman-Aufspaltung absorbiert wird. Durch den Rückstoß bei der Absorption des Photon, bewegt sich das Teilchen wieder in die $+z$ Richtung. D.h. das Teilchen bleibt in einem Potentialtopf eingesperrt, der durch die Zeeman-Aufspaltung und durch den Photonen-Rückstoß gebildet wird. In Analogie bekommt man auch ein gebundenes Potential für die Atome im Zustand $m_F = -1$.

Das Einsperren der Teilchen in x- und y-Richtung erfolgt auf dieselbe Art und Weise.

Das Abkühlen der eingespernten Teilchen kann auf mehrere Arten geschehen. Die effizienteste besteht darin, die Wände des Potentialtopfes zu variieren, durch Variation von Laserwellenlänge und Leistung bzw. Magnetfeld. Teilchen mit höherer kinetischer Energie bleiben dann nicht mehr im Potentialtopf gefangen. Mit dieser sog. **Verdampfungskühlung**, verbleiben nur sehr kalte Atome gefangen. Man erreicht damit Temperaturen bis zu Nano-Kelvin, die nötig sind um den Grundzustand makroskopisch zu besetzen.

- **Supraleitung**

Das Ausfrieren in einen gemeinsamen Quantenzustand erreicht man auch bei dem Phänomen der Supraleitung. Hier koppeln jeweils zwei Elektronen mit anti-parallem Spin zu einem sogenannten **Cooperpaar**. Dadurch werden die Paare wegen der antiparallelen Kopplung der Spins zu Spin 0 Teilchen und gehorchen damit der Bose-Einstein Statistik. Die Bildung dieser Cooperpaare wird durch Gitterschwingungen in dem Festkörper vermittelt. Da beim Auflösen eines Cooperpaars diese Kopplung überwunden werden muß, ist der supraleitende Grundzustand durch eine Energielücke ΔE von den Zuständen der ungepaarten, einzelnen Elektronen getrennt. Die Cooperpaare im Grundzustand befinden sich alle in einem gemeinsamen Quantenzustand. Strom fließt widerstandslos, da die Cooperpaare wegen der Energielücke keine dissipativen Streuprozesse erleiden können. Für die Temperatur unterhalb der Supraleitung auftritt, muß gelten $k_B T < \Delta E$

- **Suprafluidität**

Ähnlich zur Supraleitung beobachtet man auch Suprafluidität. Kühlt man zum Beispiel das Heliumisotop ^4He unterhalb von 2.17 K, beobachtet man den Übergang zur Suprafluidität, da wie bei der Bose-Einstein Kondensation ein Grundzustand makroskopisch besetzt wird. Die Kernspins und Elektronenspins im ^4He koppeln jeweils zu einem Gesamtspin 0. In der suprafluiden Phase ist die Viskosität Null und die Wärmeleitfähigkeit unendlich.

Bei dem Isotop ^3He hingegen verbleibt ein Kernspin 1/2. Daher findet hier nur Suprafluidität statt, wenn zwei ^3He Atome, analog zur Supraleitung, wieder zu einem Cooperpaar koppeln. Wegen der geringen Kopplungsenergie findet der Übergang zu suprafluidem ^3He erst unterhalb von 2.6 mK statt.

5.1.2 Symmetrie der Wellenfunktion

Das Pauli-Verbot besagt, daß in einem Atom nie zwei Elektronen die gleichen Quantenzahlen n, l, m_l und m_s haben dürfen. Dies ist gleich bedeutend mit der Forderung, daß die Wellenfunktion antisymmetrisch bei Vertauschung ist, da damit die Wahrscheinlichkeit Ψ^2 , beide Elektronen im selben Quantenzustand zu finden, zu Null wird.

Betrachten wir die Wellenfunktion eines Systems mit zwei Elektronen $\Psi(n_1, l_1, m_{l,1}, m_{s,1}, n_2, l_2, m_{l,2}, m_{s,2})$, die sich aus zwei Anteilen zusammensetzt. Ein Anteil beschreibt den Ort der Elektronen $\Psi^{Ort}(n_1, l_1, m_{l,1}, n_2, l_2, m_{l,2})$ und ein Anteil beschreibt den Elektronenspin $\chi^{Spin}(m_{s,1}, m_{s,2})$:

$$\Psi = \Psi^{Ort}(n_1, l_1, m_{l,1}, n_2, l_2, m_{l,2}) \chi^{Spin}(m_{s,1}, m_{s,2}) \quad (5.19)$$

Die Gesamtwellenfunktion Ψ muß antisymmetrisch unter Vertauschung der Elektronen bleiben. Hierbei gilt eine Produktregel, da die Bedingung *antisymmetrisch* gleich bedeutend mit einer Änderung des Vorzeichens bei Vertauschung ist. D.h. Ψ bleibt antisymmetrisch, falls nur jeweils eine von beiden Funktion Ψ^{Ort} und χ^{Spin} antisymmetrisch ist. Ψ wird hingegen symmetrisch, falls beiden Funktion Ψ^{Ort} und χ^{Spin} entweder symmetrisch *oder* antisymmetrisch sind. Symmetrische Gesamtwellenfunktionen sind nach dem Pauli-Verbot *nicht erlaubt*. Betrachten wir jetzt 4 mögliche Kombinationen der Symmetrien für Ψ^{Ort} und χ^{Spin} :

- **Symmetrische $\Psi^{Ort} \times$ antisymmetrische $\chi^{Spin} =$ zulässig**

Der Ortsanteil Ψ^{Ort} sei symmetrisch wie in Gl. 5.5 beschrieben. Damit bekommen wir einen großen Überlapp der Wellenfunktionen der beiden Elektronen. Damit die Gesamtwellenfunktion Ψ anti-symmetrisch bleibt, muß die Spin-Wellenfunktion χ^{Spin} anti-symmetrisch sein. Diese anti-symmetrische Spin-Wellenfunktion beschreibt demnach Elektronen mit unterschiedlicher Orientierung der Spins.

$$\chi(m_{s,1} = -m_{s,2}) = \text{antisymmetrisch} \quad (5.20)$$

- **Antisymmetrische $\Psi^{Ort} \times$ symmetrische $\chi^{Spin} =$ zulässig**

Der Ortsanteil Ψ^{Ort} sei anti-symmetrisch wie in Gl. 5.6 beschrieben. Da sich die Elektronen in unterschiedlichen Zuständen befinden, wird der Überlapp der Wellenfunktionen beider Elektronen klein. Damit die Gesamtwellenfunktion Ψ anti-symmetrisch bleibt, darf die Spin-Wellenfunktion χ^{Spin} jetzt nur symmetrisch sein. Diese symmetrische

Spin-Wellenfunktion beschreibt demnach Elektronen mit gleicher Orientierung der Spins.

$$\chi(m_{s,1} = m_{s,2}) = \text{symmetrisch} \quad (5.21)$$

• **Symmetrische $\Psi^{Ort} \times$ Symmetrische $\chi^{Spin} =$ nicht zulässig**

Der Ortsanteil Ψ^{Ort} der gesamten Wellenfunktion sei symmetrisch wie in Gl. 5.5 beschrieben. Der Überlapp der Wellenfunktionen beider Elektronen ist groß. Bei identischen Zuständen haben diese Elektronen die gleichen Quantenzahlen n, l, m_l . Falls die Spin-Wellenfunktion χ^{Spin} auch symmetrisch ist, sind zusätzlich die Quantenzahlen $m_{s,1}$ und $m_{s,2}$ identisch. D.h. wir bekommen somit zwei Elektronen mit identischen Quantenzahlen n, k, n_l, m_s . Dies ist nach dem Pauli-Verbot nicht zulässig.

• **Antisymmetrische $\Psi^{Ort} \times$ antisymmetrische $\chi^{Spin} =$ nicht zulässig**

Der Ortsanteil Ψ^{Ort} der gesamten Wellenfunktion sei anti-symmetrisch wie in Gl. 5.6 beschrieben. D.h. die Wahrscheinlichkeit für beide Elektronen, sich im selben Zustand zu befinden, verschwindet, und der Überlapp der Orts-Wellenfunktion ist gering. Falls die Spin-Wellenfunktion χ^{Spin} jetzt auch anti-symmetrisch ist, bekommt man eine Gesamtwellenfunktion Ψ , die bei Vertauschung von zwei Elektronen zweimal ihr Vorzeichen (einmal für Ψ^{Ort} , einmal für χ^{Spin}) wechselt, was insgesamt zu einer symmetrischen Gesamtwellenfunktion Ψ führt. Dies ist nach dem Pauli-Verbot nicht zulässig.

5.2 Das Helium-Atom

Betrachten wir im folgenden das einfachsten Zwei-Elektronen-Atom Helium. Dessen potentielle Energie ist gegeben als:

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (5.22)$$

r_1 und r_2 bezeichnen jeweils die Orte der beiden Elektronen und der Vektor r_{12} den Abstand der Elektronen untereinander (siehe Abb. 5.5). Die kinetische Energie ergibt sich analog zum Wasserstoffatom zu:

$$E_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1(r_1) + \Delta_2(r_2)) \quad (5.23)$$

Auch hier verwendet man die Notation mit der reduzierten Masse, um die Kernbewegung abzuseparieren.

$$\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \quad (5.24)$$

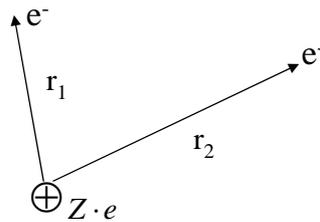


Abbildung 5.5: Koordinaten der einzelnen Elektronen im He Atom.

Die Lösung der Schrödingergleichung lässt sich nicht mehr analytisch angeben, da man kein zentralsymmetrisches 2 Körperproblem hat.

Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander hat einen wichtigen Beitrag zur Bestimmung der Energieniveaus. Betrachtet man die Bindungsenergie eines Elektrons, so wird das attraktive Kernpotential durch das andere Elektron teilweise abgeschirmt. Dies lässt sich berücksichtigen, indem man die Ladungsverteilung, gemäß $|\Psi|^2$ des einen Elektrons in dem Ausdruck für die potentielle Energie des anderen Elektrons verwendet (siehe Abb. 5.6). Man erhält:

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} - \int \frac{\Psi^*\Psi}{r_{12}} d\vec{r} \right) \quad (5.25)$$

Unter der Annahme das Elektron 2 durch die 1s Wellenfunktion beschrieben werden kann, erhält man:

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z}{r_1} - 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \int_{r_2}^{\infty} \frac{e^{-2Z\frac{r_2}{a_0}}}{r_{12}} dr_2 \right] \quad (5.26)$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z-1}{r_1} + \left(\frac{Z}{a_0} + \frac{1}{r_1} \right) e^{-2Z\frac{r_1}{a_0}} \right] \quad (5.27)$$

Damit bekommt man einen Ausdruck, der die gemessene vollständige Ionisierungsenergie von 78 eV nahezu richtig wiedergibt.

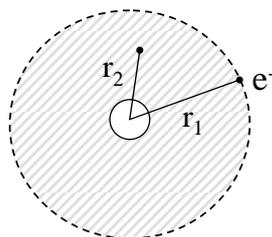


Abbildung 5.6: Abschirmung des Kernpotentials durch das zweite Elektron im He Atom.

Die einzelnen Spins der beiden Elektronen können unterschiedlich koppeln. Bei einer parallelen Ausrichtung erhält man $S = 1$. Diese Konfiguration nennt man **Triplett-Zustand**, da er in die Zustände $M_s = +1, 0, -1$ aufspaltet¹. Koppeln die Elektronen zu einem Gesamtspin $S = 0$, bezeichnet man diesen als **Singulett-Zustand**. Die unterschiedlichen Orientierungen der Spins sind in Abb. 5.7 gezeigt.

Da die Elektronen mit gleichgerichtetem Spin im Triplett-Zustand mit einer symmetrischen Wellenfunktion beschrieben werden, muß der Ortsanteil der Wellenfunktion anti-symmetrisch sein. D.h. die beiden Elektronen dürfen sich *nicht* im selben Zustand befinden und der Überlapp der Orts-Wellenfunktionen wird klein. Wenn das Elektron 1 sich im 1s Zustand befindet, ist der energetisch nächst günstigere Zustand der 2s Zustand für das Elektron 2. Diese Konfiguration entspricht einem Term 2^3S_1 . Bei dem Singulett Zustand 1^1S_0 können beide Elektronen sich im 1s Zustand befinden. Die Energie des 1^1S_0 Zustand ist wesentlich günstiger, da beide Elektronen zu $n = 1$ gehören, während im 2^3S_1 Zustand ein Elektron zu $n = 1$ und ein Elektron zu $n = 2$ gehört.

Wie vergleicht sich aber der Triplett-Zustand 2^3S_1 mit dem vergleichbaren Singulett Zustand 2^1S_0 (siehe Abb. 5.9). Hier ist wiederum der Triplett-Zustand günstiger, da bei einer parallelen Orientierung der Spins der Ortsanteil der Wellenfunktion anti-symmetrisch sein muß. Dies ist gleich bedeutend mit einem geringem Überlapp der Orts-Wellenfunktionen. Wegen der damit verbundenen geringeren Coloumb-Abstoßung ist dieser Zustand energetisch günstiger im Vergleich zum Singulett-Zustand 2^1S_0 .

Ein Übergang von dem Singulett in den Triplett Zustand kann nicht stattfinden, da bei optischen Übergängen immer $\Delta S = 0$ gelten muß. Aus diesem

¹Bei Mehrelektronensystemen werden die Quantenzahlen des Gesamtelektronensystems immer als Großbuchstaben geschrieben

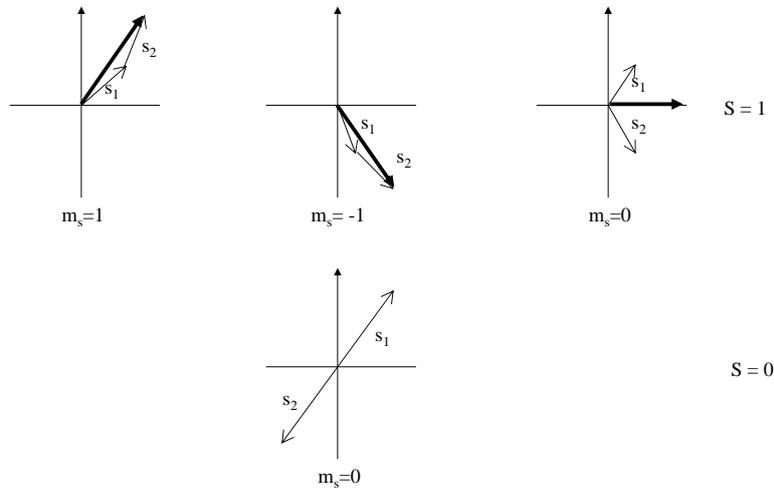


Abbildung 5.7: Kopplung der Spins im He Atom zu $S = 1$ bzw. zu $S = 0$. Bei der Kopplung von Drehimpulsen muß immer gelten, daß $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ und $S_z = \sum_i s_{z,i}$. Wie man sich leicht überlegen kann, liegen die Vektoren \vec{s}_1 und \vec{s}_2 im Triplett-Zustand, der zu $M_S = 0$ gehört, demnach nicht in der Ebene der Zeichnung.

Grund ist der Triplett-Zustand ein langlebiger, metastabiler Zustand. Dieser Zustand kann nur durch strahlungslose Formen der Abregung wie z.B. Elektronenstoß, Wandstoß etc. abgeregt werden.

5.3 Drehimpulskopplung

In Atomen mit mehreren Elektronen gibt es unterschiedliche Varianten, in denen die einzelnen Drehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls koppeln. Dies hängt im wesentlichen davon ab, wie stark die Kopplung zwischen \vec{l} und \vec{s} eines einzelnen Elektron (gemäß Feinstrukturaufspaltung) im Vergleich zur Kopplung der einzelnen Bahndrehimpulse \vec{l}_i untereinander ist. Die Energie der $\vec{l}\vec{s}$ -Kopplung skaliert wie (siehe Gl. 4.100):

$$\Delta E \propto \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3 l(l+1)} \quad (5.28)$$

Die möglichen Kopplungen der Drehimpulse bzw. Spins der Teilchen untereinander sind in Abb. 5.10 verdeutlicht. Die Kopplung ist immer Folge der Erniedrigung der Energie im System, wenn sich das magnetische Moment ei-

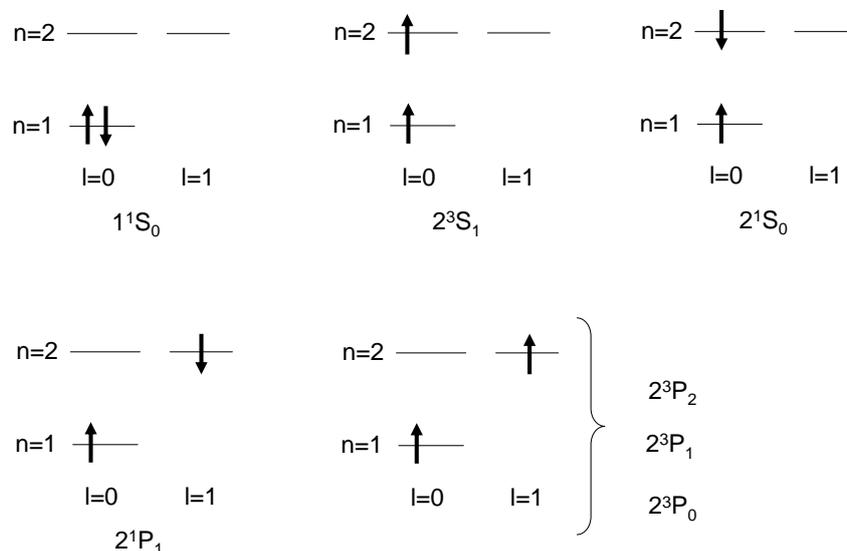


Abbildung 5.8: Erste angeregte Zustände eines Heliumatoms, wobei das erste Elektron in dem 1s Niveau verbleibt, während das zweite Elektronen einen 2s oder 2 p Zustand einnimmt.

nes Teilchens 1 $\vec{\mu}_1$ in einem internen Magnetfeld \vec{B}_2 , das durch ein anderes Teilchen 2 erzeugt wird, ausrichtet. Dabei wird der Ausdruck minimiert:

$$E_{pot} = -\vec{\mu}_a \vec{B}_2 \quad (5.29)$$

Die Stärke dieser inneren Magnetfelder \vec{B}_2 entscheidet, *welche* Drehimpulse *wie* miteinander koppeln. Das Wechselspiel aus Kopplung zwischen internem Magnetfeld und Spin ist an drei Beispielen illustriert.

- **Kopplung bei der Feinstrukturaufspaltung**

Die Kreisbewegung des Elektrons entspricht einem Drehimpuls \vec{l} . Durch den Ringstrom eines *negativen* Teilchens wird ein Magnetfeld \vec{B}_l am Kernort erzeugt, das in die *entgegengesetzte* Richtung zu \vec{l} zeigt. Für die Feinstrukturaufspaltung ist allerdings das Ruhesystem des Elektrons maßgeblich. Von diesem aus betrachtet, erzeugt der Kreisstrom des rotierenden Atomkerns mit *positiver Ladung* ein Magnetfeld, das in *dieselbe* Richtung wie \vec{l} zeigt. Das magnetische Moment des Elektrons $\vec{\mu}_s$ zeigt entgegen dem Spin \vec{s} , da es ein *negativ* geladenes Teilchen ist.

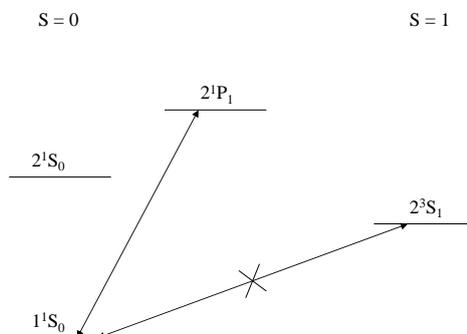


Abbildung 5.9: Aufteilung des Termschemas von He in das Singulett und Triplet System.

Eine Erniedrigung der Energie erhält man nur bei einer parallelen Ausrichtung des Magnetfeldes und des magnetischen Moments, wegen Gl. 5.29. Dies bedeutet für die Feinstrukturaufspaltung einen günstigeren Energiezustand für die anti-parallele Orientierung von \vec{l}_z und \vec{s}_z

- **Kopplung bei der Hyper-Feinstrukturaufspaltung**

Die Kreisbewegung des Elektron erzeugt ein Magnetfeld \vec{B}_j am Kernort, das wieder in *entgegengesetzte* Richtung zum Gesamtdrehimpuls \vec{j} zeigt. Das magnetische Moment des Protons $\vec{\mu}_I$ zeigt in *dieselbe* Richtung wie der Kernspin \vec{I} , da das Proton ein *positives* Teilchen ist. D.h. man bekommt bei der Hyper-Feinstrukturaufspaltung wieder eine Erniedrigung der Energie, wenn $\vec{\mu}_{I,z}$ und \vec{B}_j parallel sind und damit \vec{j}_z und \vec{I}_z anti-parallel.

- **Kopplung von zwei Bahndrehimpulsen**

Bei der Kopplung der Drehimpulse von zwei Elektronen \vec{l}_1 und \vec{l}_2 , zeigen sowohl das erzeugte Magnetfeld $\vec{B}_{l,1}$ und $\vec{B}_{l,2}$ als auch das magnetische Moment $\vec{\mu}_{l,1}$ und $\vec{\mu}_{l,2}$ jeweils in die *entgegengesetzte* Richtung von \vec{l}_1 und \vec{l}_2 . D.h. eine parallele Ausrichtung des magnetischen Moments von Elektron 1, $\vec{\mu}_{1,z}$ im internen Magnetfeld $\vec{B}_{l,2}$, das durch Elektron 2 am Ort von Elektron 1 erzeugt wird, führt zu einer Erniedrigung des Energieeigenwertes des Gesamtsystems.

Für die Art der Drehimpulskopplung kann man zwei Grenzfälle unterscheiden:

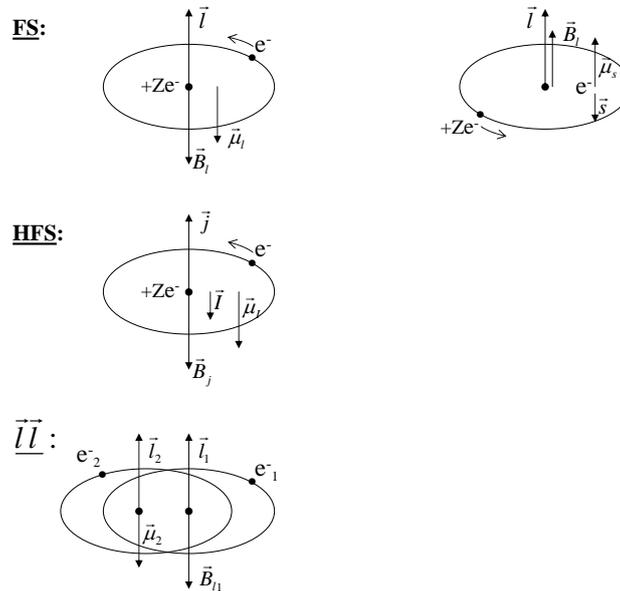


Abbildung 5.10: Die Kopplung der Drehimpulse untereinander favorisiert immer eine parallele Orientierung von dem internen Magnetfeld \vec{B}_j oder \vec{B}_l und dem magnetischen Moment des Elektrons $\vec{\mu}_s$, bzw. des Atomkerns $\vec{\mu}_l$. FS: Feinstruktur; HFS: Hyper-Feinstruktur; ll: Bahndrehimpuls-Kopplung in Mehrelektronensystemen

5.3.1 LS-Kopplung

Bei der **LS Kopplung** ist die Kopplungsenergie zwischen \vec{l} und \vec{s} schwach und die Drehimpulse der einzelnen Elektronen addieren sich stattdessen jeweils untereinander. Dasselbe gilt für die Kopplung der Spins untereinander. Man erhält:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (5.30)$$

$$L_z = \sum_i l_{z,i} \quad (5.31)$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (5.32)$$

$$S_z = \sum_i s_{z,i} \quad (5.33)$$

Hierbei gilt zu beachten, daß bei Drehimpulsen in der Quantenmecha-

nik nur die z-Komponente des Vektors \vec{l} mit m_l und die Länge des Vektors mit l (gemäß $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)\hbar}$) charakterisiert ist. Die Orientierung in der xy-Ebene bleibt frei. Auch der Gesamt-Bahndrehimpuls \vec{L} muß durch ganzzahlige Quantenzahlen M_L und L charakterisiert sein. Damit die Länge des Vektors $|\vec{L}|$ mit ganzzahligem L beschrieben werden kann (gemäß $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)\hbar}$), ist die Orientierung der einzelnen Bahndrehimpulse \vec{l}_i in der xy-Ebene nicht mehr beliebig. Es wird diejenige Orientierung der \vec{l}_i untereinander gewählt, unter Beibehaltung der einzelnen $m_{l,i}$, so daß die Bedingung $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)\hbar}$ erfüllt bleibt.

Nach der Festlegung des Gesamt-Bahndrehimpulses \vec{L} und des Gesam spins \vec{S} , koppeln \vec{L} und \vec{S} untereinander zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Dies bezeichnet man als **LS-Kopplung**.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{5.34}$$

Die Stärke dieser Kopplung ist proportional zu dem Skalarprodukt $\vec{L}\vec{S}$, das durch die Quantenzahlen L, S, J ausgedrückt werden kann zu:

$$C\vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2}C [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \hbar \tag{5.35}$$

Der Gesamtdrehimpuls kann Werte zwischen $J = L + S$ bis $J = L - S$ annehmen, wie in Abb. 5.11 verdeutlicht ist.

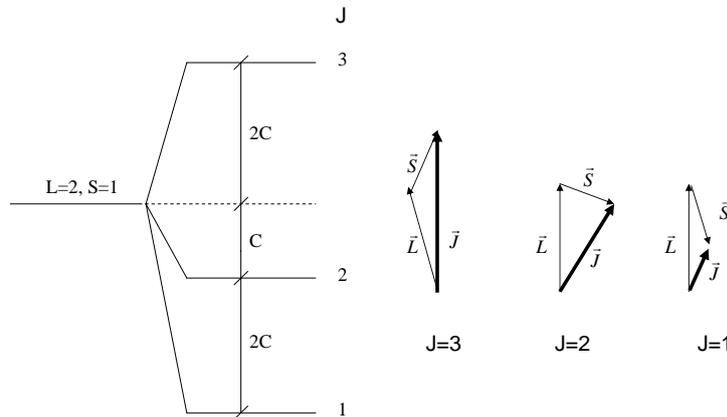


Abbildung 5.11: Feinstrukturaufspaltung der einzelnen Niveaus für den Fall der LS-Kopplung. Die Orientierung der einzelnen Vektoren \vec{L} , \vec{J} und \vec{S} sind nur schematisch gezeichnet.

5.3.2 jj-Kopplung

Bei Atomen mit vielen Elektronen wird die Kopplung zwischen \vec{l}_i und \vec{s}_i eines einzelnen Elektrons mit Index i immer stärker, da diese gemäß Feinstrukturaufspaltung mit der Kernladungszahl Z^4 skaliert. Es bildet sich ein Gesamtdrehimpuls \vec{j}_i des Elektrons i . Der Gesamtdrehimpuls des ganzen Atoms ergibt sich dann zu:

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \tag{5.36}$$

In der Regel ist die LS-Kopplung bzw. die jj-Kopplung nur in den Grenzfällen sehr kleiner bzw. sehr großer Kernladungszahl Z erfüllt. Für mittlere Kernladungszahlen liegt eine Mischung der einzelnen Kopplungsvarianten in einem Atom vor. Die Grenzfälle sind in Abb. 5.12 illustriert für ein Kohlenstoffatom in einem angeregten Zustand $2p3s$ ($S=1, L=1$) und Blei im Zustand $6p7s$ ($S=1, L=1$).

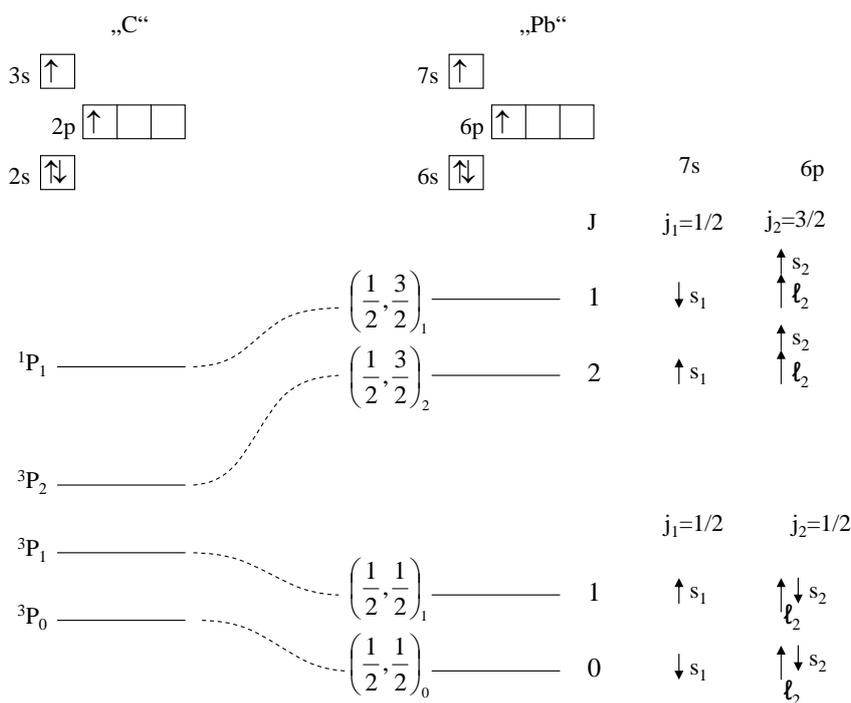


Abbildung 5.12: Da die Feinstrukturaufspaltung als Kopplung zwischen \vec{l} und \vec{s} mit Z^4 skaliert, geht die LS Kopplung bei hohen Kernladungszahlen in eine jj-Kopplung über.

Die Lage der Energieniveaus beim Vergleich von C(2p3s) und Pb(6p7s) ergibt sich wie folgt auf der Basis der Symmetrieforderungen für die Wellenfunktionen und den Kopplungsenergien für LS bzw. jj-Kopplung:

- LS-Kopplung für C(2p3s)

Zunächst gibt es zwei Möglichkeiten für den Gesamtspin, $S=1$ und $S=0$. Da für $S=0$, dem Singulett-Zustand, χ^{Spin} anti-symmetrisch ist, muß der Ortsanteil Ψ^{Ort} symmetrisch sein. Der Überlapp der Orts-Wellenfunktionen wird groß, was wegen der Coloumb-Abstoßung zu einer höheren potentiellen Energie führt. Deshalb ist der Singulett Zustand energetisch ungünstiger als der Triplett-Zustand: die Niveaus mit 1P_j liegen höher, als die Niveaus mit 3P_j . Die Kopplung zwischen L und S ergibt zudem eine Feinstrukturaufspaltung. Die potentielle Energie ist geringer für eine anti-parallele Kopplung mit $J=L-S$ im Vergleich zu einer parallelen Kopplung mit $J=L+S$. Zusammenfassend ergibt sich als Reihenfolge der Terme mit steigender potentieller Energie 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 und 1P_1 , wie in Abb. 5.12 gezeigt.

- jj-Kopplung für Pb(6p7s)

Bei der jj-Kopplung koppeln *zuerst* der Drehimpuls l_i und Spin s_i eines einzelnen Elektrons i untereinander zu einem Gesamtdrehimpuls j_i , da jetzt das interne Magnetfeld am Ort des Elektrons wegen der Z^4 Abhängigkeit der Feinstrukturaufspaltung dominiert. Diese Feinstrukturaufspaltung gilt im Beispiel für das 6p-Elektron (2), das in einen energetisch ungünstigen Term zu $j_2 = l + s = 3/2$ und einen energetisch günstigen Term zu $j_2 = l - s = 1/2$ aufspaltet. Dies bewirkt eine große Verschiebung bezüglich des Wertes für J_2 .

Eine weitere, feinere Aufspaltung der Niveaus entsteht zusätzlich durch die jeweilige Spin-Orientierung des 7s-Elektrons (1) zu dem des 6p-Elektrons (2). Das 7s-Elektron hat den Gesamtdrehimpuls $j_1 = 1/2$, der aber in unterschiedliche Richtungen zeigen kann, da der Spin in $m_{s,1} = +1/2$ oder in $m_{s,1} = -1/2$ Richtung orientiert sein kann. Falls die magnetischen Spin-Quantenzahlen $m_{s,1}$ und $m_{s,2}$ gleich sind, muß die Ortswellenfunktion antisymmetrisch sein. Dadurch ergibt sich eine geringere Abstoßung der Elektronen untereinander und die entsprechenden Niveaus sind energetisch günstiger. D.h. für das $j_2 = 1/2$ -Niveau ist das Niveau mit Gesamtdrehimpuls $J = 0$ günstiger als das für $J = 1$, wie in Abb. 5.12 gezeigt. Entsprechendes gilt für die Niveaus zu $j_2 = 3/2$.

Aus dieser Überlegung ergeben sich 4 verschobene Energie-Niveaus, die jeweils zu unterschiedlichem Gesamtdrehimpuls \vec{J} koppeln. Da bei

der jj -Kopplung die Summe der Drehimpulse $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ untereinander ihre Bedeutung verliert, werden die Terme bei der jj -Kopplung mit den Indizes j_1, j_2 und J bezeichnet:

$$(j_1, j_2)_J \quad (5.37)$$

5.4 Besetzung der Atomniveaus

Die einzelnen Zustände eines Mehrelektronenatoms wird mit einer Anzahl von Elektronen entsprechend der Kernladungszahl Z besetzt. Man unterteilt das Atom in einzelne **Schalen**, die jeweils die Zustände zu einer Hauptquantenzahl n zusammenfassen. Für die Art und Weise der Besetzung der einzelnen Schalen mit Elektronen gelten die **Hund'schen Regeln**. Sie sind in der Reihenfolge der Strenge ihrer Gültigkeit geordnet.

5.4.1 Hund'sche Regeln

- **1. Pauli-Verbot**

Zunächst gilt das Pauli-Verbot. Jeder Zustand kann nur von einem Elektron besetzt werden. Zum Beispiel kann das $1s$ -Niveau nur durch zwei Elektronen besetzt werden mit jeweils dem Spin nach oben ($m_s = +\frac{1}{2}$) und dem Spin nach unten ($m_s = -\frac{1}{2}$). Allgemeiner formuliert entspricht das Pauli-Verbot auch der Bedingung, daß die Vielteilchen-Gesamtwellenfunktion

$$\Psi = \Psi^{Ort} \chi^{Spin} \quad (5.38)$$

anti-symmetrisch unter Vertauschung der Elektronen bleibt. Bei symmetrischer Spinwellenfunktion χ^{Spin} (Spins parallel) muß die Orts-Wellenfunktion Ψ^{Ort} anti-symmetrisch sein. Bei anti-symmetrischer Spinwellenfunktion χ^{Spin} (Spins anti-parallel) muß die Orts-Wellenfunktion Ψ^{Ort} symmetrisch sein.

- **2. niedrigster Energiezustand**

Der Energiezustand für das Gesamtsystem wird minimiert. Zu dieser Energie gibt es mehrere Beiträge. Zunächst die potentielle Energie des Elektrons im Feld des Atomkerns, dann die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und schließlich die ls -Kopplung der Elektronen.

Haupt-quantenzahl	Schale	Zahl der Elektronen	Niveaus
n=1	K-Schale	2e ⁻	1s
n=2	L-Schale	8e ⁻	2s2p
n=3	M-Schale	18e ⁻	3s3p3d
n=4	N-Schale	32e ⁻	4s4p4d4f
n=5	O-Schale	50e ⁻	5s5p5d5f5g

Tabelle 5.2: Auffüllen der Niveaus mit Elektronen

In jeder Schale gibt es wegen der Bedingung $l \leq n - 1$ und der zwei möglichen Spin-Orientierungen $m_s = \pm 1/2$

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2 \quad (5.39)$$

Zustände. Jeder Schale wird aufsteigend mit den Buchstaben K,L,M,N,O... bezeichnet. Die Zahl der der Elektronen pro Schale ist in Tab. 5.2 gezeigt.

Die Minimierung der Energie führt nur für die kleinsten Quantenzahlen $n = 1$ und $n = 2$ zu einem sukzessiven Auffüllen mit Elektronen. In der M-Schale wird nach dem Auffüllen der 3p Niveaus, das 4s Niveau gefüllt, bevor danach erst das 3d Niveau gefüllt wird. Bei einer starken Besetzung (Cu,Zn...)des 3d Niveaus mit vielen Elektronen, kann es zudem günstiger sein, das 4s Niveau nur mit einem Elektron zu besetzen, um z.B. den Gesamtspin zu maximieren (siehe unten).

- **3. Gesamtspin \vec{S} maximal**

Ein Maximum des Gesamtspins \vec{S} ist energetisch am günstigsten. Bei parallelen Spins muß die Ortswellenfunktion anti-symmetrisch sein, d.h. der Überlapp der Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen ist gering. Dies bedingt einen geringeren Beitrag der abstoßenden Wechselwirkung der Elektronen untereinander und der entsprechende Zustand wird energetisch günstiger. So werden zum Beispiel die drei 2p-Zustände (zu $m_l = -1, 0, 1$) mit gleicher Energie sukzessive mit drei Elektronen mit jeweils Spin nach oben aufgefüllt. Dies ist am Beispiel von Kohlenstoff und Sauerstoff in Abb. 5.13 illustriert.

Das Bilden einer anti-symmetrischen Ortswellenfunktion ist am Beispiel der p-Wellenfunktionen illustriert. Die Wellenfunktionen für $m_l = 0$ und $|m_l| = 1$ sind in Abb. 5.14 gezeigt. Man erkennt, daß der

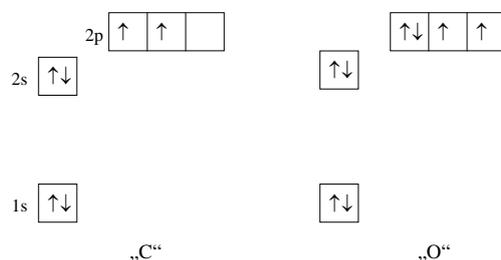


Abbildung 5.13: Auffüllen der Niveaus von Kohlenstoff und Sauerstoff nach den Hund'schen Regeln.

Überlapp bei der Überlagerung der Wellenfunktionen gering ist. Demnach ist der mittlere Abstand der Elektronen untereinander groß, was wegen der geringeren Coloumb-Abstoßung zu einem energetisch günstigeren Zustand führt.

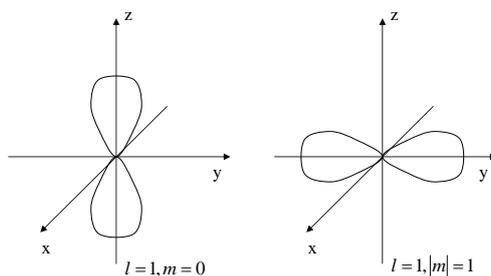


Abbildung 5.14: Eine anti-symmetrische Gesamtwellenfunktion impliziert einen geringen Überlapp der Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen. Dadurch wird der mittlere Abstand der Elektronen untereinander groß.

• **4. Gefüllte Schale ist $\vec{L} = 0$ und $\vec{S} = 0$**

Wenn eine Schale ganz gefüllt ist, so ist der Gesamtdrehimpuls und der Gesamtspin gleich Null. D.h. für die Ermittlung des Drehimpulses und des Spins eines beliebigen Atoms muß man nur die äußerste zum Teil gefüllte Schale betrachten. Dies ist am Beispiel der 2p Wellenfunktionen illustriert. Betrachten wir die Kugelflächenfunktionen von 3 Elektronen, die sich in den Zuständen mit $m_l = 0$, $m_l = 1$ und $m_l = -1$ befinden:

$$Y_{1,0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta \quad (5.40)$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (5.41)$$

Die jeweilige Wahrscheinlichkeitsdichte ist

$$|Y_{1,0}|^2 = \frac{1}{4} \frac{3}{\pi} \cos^2 \theta \quad (5.42)$$

$$|Y_{1,1}|^2 = \frac{1}{4} \frac{3}{2\pi} \sin^2 \theta \quad (5.43)$$

$$|Y_{1,-1}|^2 = \frac{1}{4} \frac{3}{2\pi} \sin^2 \theta \quad (5.44)$$

Bildet man die Summe:

$$\sum_i |Y_{1,i}|^2 = \frac{3}{4\pi} \quad (5.45)$$

so erhält man eine kugelsymmetrische Wahrscheinlichkeitsdichte, die demnach zu einem Gesamt-Bahndrehimpuls $\vec{L} = 0$ gehört. Dieses Ergebnis kann man auch durch die Addition der Drehimpulse veranschaulichen, wie in Abb. 5.15 gezeigt ist:

- **5. Komponente \vec{L}_z maximal**

Nachdem die Bedingung "Gesamtspin maximal" erfüllt ist, ergibt sich der energetisch günstigere Zustand für den Fall, daß die z-Komponente des Bahndrehimpulses maximal wird. Dies ist gleich bedeutend mit einer möglichst parallelen Ausrichtung der einzelnen Vektoren \vec{l}_i . Diese parallele Ausrichtung ist energetisch günstig, da damit das magnetischen Momente $\vec{\mu}_i$ eines Elektrons in dieselbe Richtung zeigt, wie das interne Magnetfeld \vec{B}_i , das ein zweites Elektron am Ort des ersten Elektrons erzeugt (siehe Abb. 5.10). Die möglichen Orientierungen der einzelnen Bahndrehimpulse \vec{l}_i zur Bildung eines Gesamt-Bahndrehimpulses \vec{L} sind an zwei Beispielen erläutert:

- **Bahn-Drehimpuls-Kopplung im Kohlenstoff**

Die energetisch günstigste Konfiguration im Kohlenstoff für die zwei Elektron im 2p Niveau ist $(1:l_1 = 1, m_{l,1} = 1; 2:l_2 = 1, m_{l,2} =$

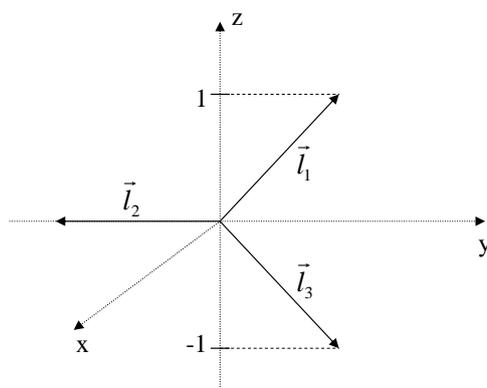


Abbildung 5.15: Die Drehimpulsvektoren der 3 Niveaus $m_l = 0, \pm 1$ koppeln zu einem Gesamt-Bahndrehimpuls $\vec{L} = 0$. Bei der Kopplung von Drehimpulsen muß immer gelten, daß $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ und $L_z = \sum_i l_{z,i}$. Wie man sich leicht überlegen kann, liegen die Vektoren \vec{l}_1 und \vec{l}_2 demnach nicht in der Ebene der Zeichnung, sondern sind einmal in die Blattebene und einmal aus der Blattebene gekippt.

0). Die Drehimpulsvektoren addieren sich gemäß der Skizze 5.16 zunächst zu einer z-Komponente des Gesamt-Bahndrehimpulses $M_L = 1$. Falls der Vektor \vec{l}_1 in der zy-Ebene liegt, so muß der Vektor \vec{l}_2 aus dieser Ebene heraus zeigen, damit die Länge des Vektors \vec{L} durch einen ganzzahligen Wert für L beschrieben werden kann. Die damit mögliche Länge des Vektors \vec{L} entspricht $L = 1$ ($|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$). Demnach ist der Grundzustand des Kohlenstoffs ein ^3P Zustand.

– Bahn-Drehimpuls-Kopplung im Sauerstoff

Die energetisch günstigste Konfiguration im Sauerstoff für die vier Elektronen im 2p Niveau ist ($1:l_1 = 1, m_{l,1} = 1, m_{s,1} = \frac{1}{2}$; $2:l_2 = 1, m_{l,2} = 0, m_{s,2} = \frac{1}{2}$; $3:l_3 = 1, m_{l,3} = -1, m_{s,3} = \frac{1}{2}$; $4:l_4 = 1, m_{l,4} = 1, m_{s,4} = -\frac{1}{2}$). Die Drehimpulsvektoren addieren sich gemäß der Skizze zunächst zu einer z-Komponente des Gesamt-Bahndrehimpulses $M_L = 1$. Für die Addition der Vektoren \vec{l}_i ist allerdings nur die Orientierung zulässig, die zu einem Gesamt-Bahndrehimpuls $L = 1$ führen. Da die Vektoren \vec{l}_1, \vec{l}_2 und \vec{l}_3 , schon zu $\vec{L} = 0$ koppeln (siehe Regel 4) ist die Länge des Gesamt-Bahndrehimpulses charakterisiert durch den verbleibenden Vektor \vec{l}_4 . Demnach ergibt sich $L = 1$ und der Grundzustand

des Sauerstoffs ist ein ^3P Zustand.

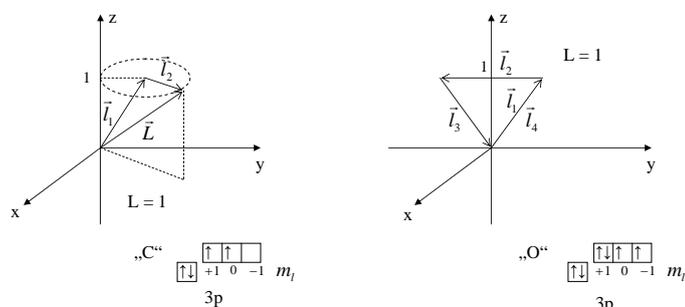


Abbildung 5.16: Kopplung der Bahndrehimpulse in Kohlenstoff und Sauerstoff zu einem Gesamt-Bahndrehimpuls entsprechend $L = 1$

• **6. LS-Kopplung**

Bei der LS-Kopplung koppeln der Gesamt-Bahndrehimpuls \vec{L} und der Gesamtspin \vec{S} zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{J} gemäß:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{mit} \quad J = L + S \dots |L - S| \quad (5.46)$$

Die räumliche Orientierung von \vec{L} und \vec{S} untereinander kann jetzt unterschiedlich sein und zu unterschiedlichen Längen des Vektors \vec{J} führen. Dies hängt davon ab, bis zu welchem Grad eine Schale gefüllt ist, wie in Abb. 5.17 illustriert:

– **Schale bis halb gefüllt**

Falls die Schale halb gefüllt ist, so koppeln der Gesamt-Bahndrehimpuls und der Gesamtspin antiparallel, was einer Länge des Vektors \vec{J} gemäß $J = L - S$ entspricht. Dies ist analog zur energetisch günstigeren Kopplung bei der Feinstrukturaufspaltung.

– **Schale ab halb gefüllt**

Falls die Schale mehr als halb gefüllt ist. So wird das interne Magnetfeld \vec{B}_L eher durch den Kreisstrom der fehlenden Elektronen erzeugt. Da dies der Bewegung einer positiven Ladung entspricht, dreht sich die Richtung von \vec{B}_L um (siehe Abb. 5.17). Damit ist es günstiger wenn der Gesamt-Bahndrehimpuls \vec{L} und der Gesamtspin \vec{S} parallel koppeln, was einer Länge des Vektors \vec{J} gemäß $J = L + S$ entspricht.

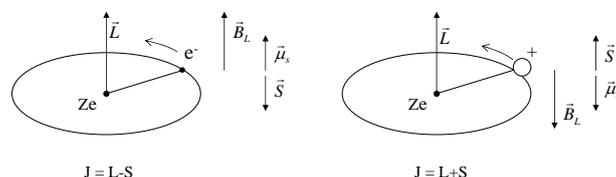


Abbildung 5.17: Je nach dem ob die Schale weniger (1) oder mehr (2) als halb gefüllt ist, koppeln der Gesamt-Bahndrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} gemäß $J = L - S$ bzw. gemäß $J = L + S$. Im Fall (1) wird das interne Magnetfeld \vec{B}_L durch den Ringstrom der Elektronen (negative Ladung) bestimmt. Im Fall (2) wird das interne Magnetfeld \vec{B}_L durch den Ringstrom der fehlenden Elektronen (=positive Ladung) bestimmt. Dadurch dreht sich die Richtung von \vec{B}_L um.

Die Anwendung der Hund'schen Regeln sind am Beispiel des Kohlenstoffatoms in Abb. 5.18 illustriert. In der $2s^2 2p^2$ Konfiguration hat man die Möglichkeit die Elektronen mit parallelen oder anti-parallelen Spins zu orientieren. Der Triplett-Zustand ist energetisch günstiger als der Singulett Zustand. Nach der Regel der Maximierung von L_z ergibt sich eine Reihenfolge der Niveaus von unten beginnend mit den Triplett-Zuständen ${}^3\mathbf{D}, {}^3\mathbf{P}, {}^3\mathbf{S}$ und den Singulett-Zuständen ${}^1\mathbf{D}, {}^1\mathbf{P}, {}^1\mathbf{S}$. Allerdings sind nicht alle dieser Zustände erlaubt:

- **${}^3\mathbf{D}$ -Zustand nicht erlaubt**

Ein Gesamt-Bahndrehimpuls $L = 2$ kann nur realisiert werden, wenn man beiden Elektronen $m_l = 1$ zuweist. Nachdem im Triplett-Zustand schon die Spinwellenfunktion χ^{Spin} symmetrisch ist, wäre der gesamte Satz an Quantenzahlen identisch. Dies ist nicht zulässig.

- **${}^3\mathbf{P}$ -Zustand erlaubt**

Der Gesamt-Bahndrehimpuls $L = 1$ ist realisiert mit dem einen Elektron im Zustand $m_l = 1$ und dem zweiten im Zustand $m_l = 0$. Dies ist eine anti-symmetrische Orts-Wellenfunktion Ψ^{Ort} , die mit der symmetrischen Spin-Wellenfunktion χ^{Spin} des Triplett-Zustandes eine anti-symmetrische Gesamtwellenfunktion Ψ ergibt. Dies ist zulässig.

- **${}^3\mathbf{S}$ -Zustand nicht erlaubt**

Der Gesamt-Bahndrehimpuls $L = 0$ kann realisiert werden durch (1) beide Elektronen im Zustand $m_l = 0$ oder (2) durch die Elektronen

Der Gesamt-Bahndrehimpuls $L = 1$ ist realisiert durch ein Elektron im Zustand $m_l = 1$ und das zweite Elektron im Zustand $m_l = 0$. Dies ist eine anti-symmetrische Orts-Wellenfunktion Ψ^{Ort} . Nachdem aber schon die Spin-Wellenfunktion χ^{Spin} im Singulett-Zustand anti-symmetrisch ist, wäre die Gesamtwellenfunktion Ψ wieder symmetrisch. Dies ist nicht zulässig.

- **1S -Zustand erlaubt**

Der Gesamt-Bahndrehimpuls $L = 0$ kann realisiert werden durch (1) beide Elektronen im Zustand $m_l = 0$ oder (2) die beiden Elektronen im Zustand $m_l = +1$ und $m_l = -1$. Die Orts-Wellenfunktion Ψ^{Ort} ist in jedem Fall symmetrisch. Da die Spin-Wellenfunktion χ^{Spin} im Singulett-Zustand anti-symmetrisch ist, kann die Gesamtwellenfunktion Ψ anti-symmetrisch werden. Dies ist zulässig.

Man erkennt durch die Anwendung der Hund'schen Regeln, daß von der Vielzahl an möglichen Niveaus nur eine Untermenge erlaubt ist. Von ursprünglich 10 Niveaus im Kohlenstoff mit Konfiguration $2s^2 2p^2$ sind nur 5 zulässig.

5.4.2 Periodensystem

Das periodische System der Elemente wurde ursprünglich von Mendelejew 1868 entwickelt, lange vor der Entdeckung der Quantenphysik. Er ordnete die Elemente nach Atomgewicht und chemischen Eigenschaften an. Da die Wechselwirkung von Atomen untereinander in einer chemischen Reaktion, von den Zuständen der äußersten Elektronen in einem Atom bestimmt ist, ist die Ordnung des periodischen Systems nach Mendelejew *gleichzeitig* eine Ordnung nach den Quantenzahlen. Ein Ausschnitt aus dem Periodensystem ist in Abb. 5.19 gezeigt. Jede Zeile entspricht der Hauptquantenzahl für das äußerste Elektron und einer sog. **Periode** in dem Periodensystem. Jede Spalte entspricht einer **Gruppe**. Die sog. **Haupt-Gruppen** 1 bis 8 entstehen durch das Auffüllen der s und p-Zustände in jeder einzelnen Schalen. D.h. in der 1. Gruppe befindet sich in der äußersten Schale nur 1 Elektron. Neben dem Wasserstoffatom, bezeichnet man die Atome dieser Gruppe mit $n \geq 2$, wegen ihrer chemischen Eigenschaften, als Alkali-Atome.

Die 8. Gruppe entspricht komplett gefüllten s und p-Zuständen. Damit ist eine Schale vollständig abgeschlossen. Dies ist energetisch sehr günstig, da die Kernladung durch die anti-symmetrische Orts-Wellenfunktionen der Elektronen nicht effektiv abgeschirmt wird. Jedes einzelne Elektron ist demnach

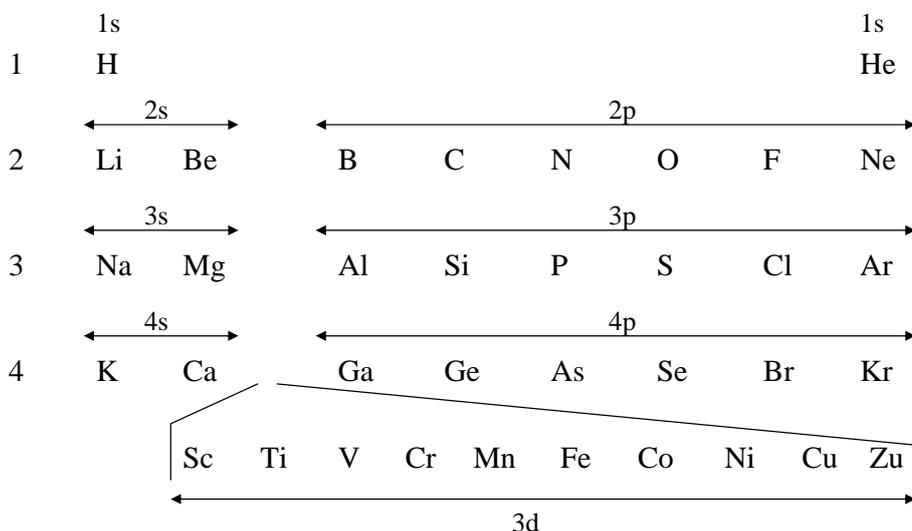


Abbildung 5.19: Ausschnitt aus dem Periodensystem

stark an die positive Ladung des Atomkerns gebunden. Diese Atome bezeichnet man wegen ihrer Un-Reaktivität als Edelgase, die ein kleines Atomvolumen und eine hohe Ionisierungsenergie besitzen.

Elemente der 7. Gruppe benötigen nur noch ein Extra-Elektron um den günstigen Zustand einer ganz gefüllten Schale zu erreichen. Dies macht sie chemisch sehr reaktiv, da sie in einer chemischen Bindung genau dieses Elektron von diesem Bindungspartner übernehmen. Diese Elemente bezeichnet man als Halogenide.

Mit denselben Argumenten sind auch die Alkali-Atome sehr reaktiv, da die Elektronen, der nächst niedrigeren Schale das Kernpotential abschirmen und das äußerste Elektron damit nur schwach gebunden ist. Da Alkali-Atome in einer chemischen Bindung nur ein Elektron abgeben müssen um den energetisch günstigen Zustand einer abgeschlossen Schale realisieren zu können (z.B. Na^+), sind auch sie sehr reaktiv.

Die Variation von **Atomvolumen** und **Ionisierungsenergie** ist in Abb. 5.20 gezeigt. Man erkennt, daß die Ionisierungsenergie umgekehrt proportional zum Atomvolumen skaliert. Über das gesamte Periodensystem betrachtet nimmt die Ionisierungsenergie von links nach rechts zu und von oben nach unten ab. Diese Ionisierungsenergie $W_{\text{Ionisation}}$ kann aus der Arbeit abgeleitet werden, die man leisten muß, um ein Elektron im elektrischen Feld des

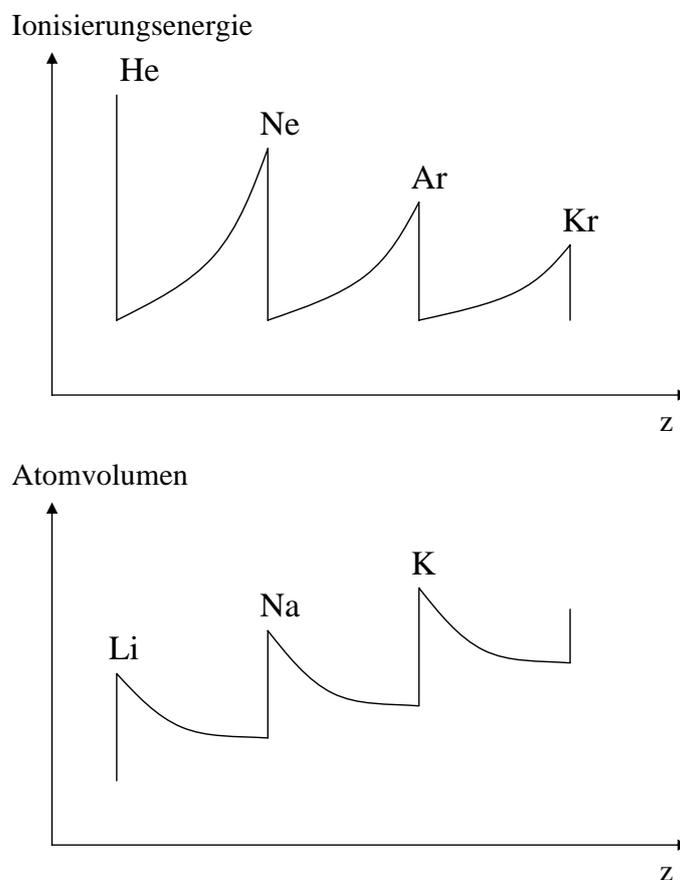


Abbildung 5.20: Ionisierungsenergie und Atomvolumen in Abhängigkeit von der Kernladungszahl Z .

Atomkerns bis ins Unendliche zu entfernen. Dies ergibt mit einer effektiven Kernladungszahl Z_{eff} :

$$W_{\text{Ionisation}} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{eff} e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (5.47)$$

In 4. Periode werden zunächst in der 1. und 2. Gruppe die s Zustände gefüllt für Kalium und Calcium. Danach ist es allerdings günstiger die bis dahin noch unbesetzten 3d Niveaus zu füllen. Dadurch entstehen in der 4. Periode die Übergangs-Metalle von Scandium bis Zinn. Die jeweiligen zusätzlichen Spalten bezeichnet man als **Nebengruppen**.

Die Lage der Energieniveaus in den Atomen berechnet sich prinzipiell

aus der kompletten Lösung der Schrödingergleichung für das Vielteilchenproblem. Für die **Alkali-Atome** der 1. Gruppe kann man allerdings eine grobe Abschätzung machen. Bei diesen Atomen ist in der äußersten Schale nur jeweils 1 Elektron, während die inneren Schalen komplett gefüllt sind. Diese inneren Elektronen schirmen das Kernpotential ab, so daß das äußerste Elektron nur einen einfach positiv geladenen Atomkern *sieht*. Bei dieser Betrachtung ist es allerdings wichtig, die einzelnen Möglichkeiten für die Wellenfunktion des äußersten Elektrons zu berücksichtigen, wie in Abb. 5.21 illustriert. Beim Lithium hat das 2s Elektron z.B. eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten am Kernort und *sieht* den +3 positiv geladenen Atomkern stärker als das vergleichbare 2p Elektron. Damit ist die Bindungsenergie des 2s Elektrons in Lithium stärker als die des 2s Elektrons im vergleichbaren Wasserstoffatom. Ist das äußerste Elektron im Lithium in einem 2p Zustand, so ist die Wahrscheinlichkeitsdichte am Atomkern sehr viel geringer und deshalb *sieht* dieses Elektron ein abgeschirmtes Kernpotential mit einer effektiven Ladung von +1. Demnach ist dessen Bindungsenergie geringer und entspricht eher der des 2s Elektrons im H-Atom.

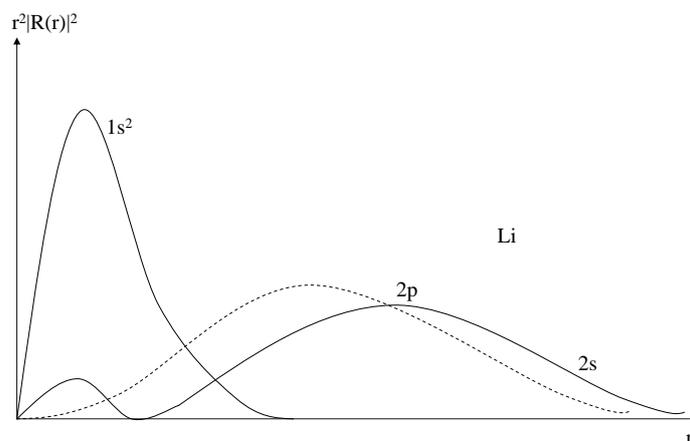


Abbildung 5.21: Abschirmung des Kernpotentials durch die 1s-Elektronen im Lithium.

Diese Verschiebung der Energieniveaus im Vergleich zum Wasserstoffatom ist noch stärker für Natrium, da hier das 3s-Elektron ein +11-fach positiv geladenen Atomkern *sieht* (siehe Abb. 5.22). Die Verschiebung der Energieniveaus zu größeren Bindungsenergien im Vergleich zum 3s-Niveau im Wasserstoffatom ist demnach größer.

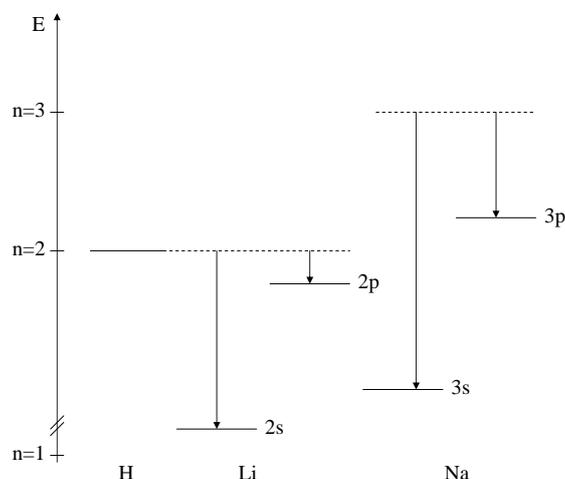


Abbildung 5.22: Verschiebung der Energieniveaus je nach der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Nähe des Atomkerns.

5.5 Theoretische Verfahren für Mehrelektronensysteme

Abschließend sei noch kurz auf Näherungsverfahren zur Berechnung der Zustände in Mehrelektronensystemen hingewiesen. Ein solches Verfahren ist das **Hartree bzw. Hartree-Fock Verfahren**. Die potentielle Energie eines Elektrons mit Index k am Ort r_k ist gegeben als:

$$\Phi(r_k) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z}{r_k} - \sum_{j \neq k} \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2}{r_{jk}} \right] \quad (5.48)$$

mit $r_{jk} = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$. Die Schrödingergleichung für dieses Elektron ist näherungsweise gegeben als:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right] \Psi^{(1)}(r_k) = E \Psi^{(1)}(r_k) \quad (5.49)$$

In dem Näherungsverfahren wird in einem ersten Ansatz (Index (0)) aus der Wellenfunktion $\Psi^{(0)}$ ein Potential $V^{(0)}$ berechnet mit:

$$V_k^{(0)}(r_k) = \sum_{j \neq k}^N \int \frac{e^2 |\Psi^{(0)}(r_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 |r_k - r_j|} \quad (5.50)$$

Dieses Potential wird in die Schrödingergleichung eingesetzt und eine neue Lösung $\Psi^{(1)}$ berechnet.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right] \Psi^{(1)}(r_k) = E \Psi^{(1)}(r_k) \quad (5.51)$$

Die Berechnung von Gl. 5.50 und Gl. 5.51 wird zyklisch wiederholt bis die Lösungen konvergieren, gemäß

$$\Psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \Psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \Psi^{(2)} \rightarrow V^{(2)} \rightarrow \dots \quad (5.52)$$

Beim **Hartree** Verfahren wird für die Wellenfunktion ein einfacher Produkt-Ansatz gewählt, während im **Hartree-Fock** Verfahren zusätzlich berücksichtigt, daß die Wellenfunktion antisymmetrisch gemacht werden muß. Hierfür verwendet man einen Ansatz gemäß der Slater-Determinante.

Kapitel 6

Kopplung em-Strahlung Atome

Die Besetzung eines Atomniveaus und damit der Zustand, in dem sich ein Atom befindet, wird sichtbar bei der Emission oder Absorption von Photonen. Deshalb ist das Verständnis der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Atomen Grundlage für alle Anwendungen und Experimente der Atomphysik.

6.1 Einstein-Koeffizienten, Matrixelemente

Die Emission und Absorption von Photonen durch Übergänge zwischen Atomniveaus i und k ist in Abb. 6.1 gezeigt. Man kann drei Vorgänge unterscheiden: (i) bei der **Absorption** wird ein Photon absorbiert und es findet ein Übergang vom Niveau k in das Niveau i statt; (ii) bei der **induzierten Emission** führt die Wechselwirkung eines Photons mit dem angeregten Atom im Zustand i zu einer Abregung und dem Aussenden eines zweiten Photons, das in seiner Phase mit dem ersten übereinstimmt; (iii) bei der **spontanen Emission** geht ein Atom vom Zustand i in den Zustand k über und emittiert ein Photon.

Die Rate W_{ki} für Absorption (als Wahrscheinlichkeit pro Sekunde s^{-1}) ist gegeben als Produkt aus einem sog. **Einstein-Koeffizienten** B_{ki} mal der spektralen Energiedichte der Strahlung $w_\nu(\nu)$ (siehe Gl. 2.16).

$$W_{ki} = B_{ki}w_\nu(\nu) \quad (6.1)$$

Die Rate W_{ik} für induzierte Emission ist gegeben als Produkt aus einem weiteren Einstein-Koeffizienten B_{ik} mal der spektralen Energiedichte der Strahlung $w_\nu(\nu)$ (siehe Gl. 2.16).

$$W_{ik} = B_{ik}w_\nu(\nu) \quad (6.2)$$

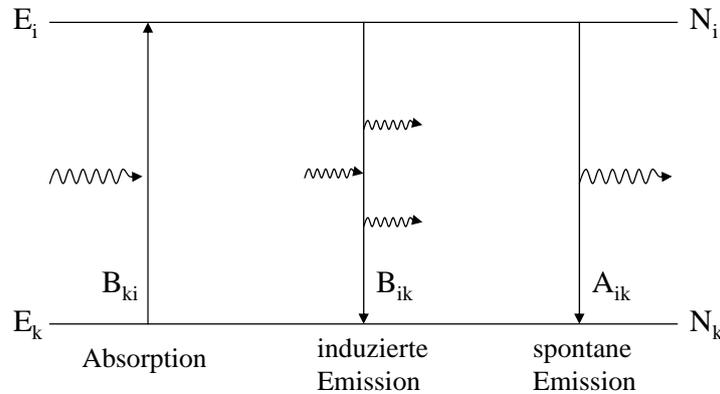


Abbildung 6.1: Die Einstein-Koeffizienten beschreiben Absorption, induzierte und spontane Emission.

Die Rate für spontane Emission ist schließlich der dritte Einstein-Koeffizient:

$$A_{ik} \quad (6.3)$$

gegeben. Betrachten wir ein Ensemble aus N Atomen von denen sich N_i Atome im Zustand i befinden und N_k Atome im Zustand k . Im Gleichgewicht dieser Atome mit dem umgebenden Strahlungsfeld müssen die Raten für die Übergänge $i \rightarrow k$ und $k \rightarrow i$ gleich sein. Demnach muß gelten:

$$A_{ik}N_i + B_{ik}w_\nu(\nu)N_i = B_{ki}w_\nu(\nu)N_k \quad (6.4)$$

Die Besetzung der Atomniveaus folgt der Boltzmann-Besetzung mit:

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{E_i - E_k}{k_B T}} \quad (6.5)$$

hierbei sind g_i bzw. g_k das statische Gewicht der Niveaus i und k (z.B. gegeben durch den Grad der Entartung gemäß Drehimpulsquantenzahl). Aus Gl. 6.4 können wir somit einen Ausdruck für $w_\nu(\nu)$ ableiten.

$$w_\nu(\nu) = \frac{\frac{A_{ik}}{B_{ik}}}{\frac{g_k}{g_i} \frac{B_{ki}}{B_{ik}} e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (6.6)$$

Aus Vergleich mit dem Planck'schen Strahlungsgesetz

$$w_\nu(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\right)} \quad (6.7)$$

ergeben sich folgende Verknüpfungen zwischen den Einstein-Koeffizienten:

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki} \quad (6.8)$$

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ik} \quad (6.9)$$

Wie verknüpfen sich jetzt die Einstein-Koeffizienten mit der quantenmechanischen Beschreibung des Atoms.

6.2 Elektrische Dipolstrahlung

Die Emission von Photonen kann im klassischen Sinne als Abstrahlung eines Herz'schen Dipols betrachtet werden. Das **elektrische Dipolmoment** eines Elektrons, das mit einer Frequenz ω linear schwingt, ist gegeben als:

$$\vec{p}_{el} = e\vec{r} = p_0 \sin \omega t \quad (6.10)$$

Die abgestrahlte Leistung pro Fläche berechnet sich zu

$$S = \epsilon_0 c E^2 \quad (6.11)$$

Setzt man für das elektrische Feld \vec{E} die Lösungen für einen Hertz'schen Dipol ein, so ergibt die abgestrahlte Leistung in den Raumwinkel 4π :

$$\bar{P} = \oint S dF = \frac{2\bar{p}_{el}^2 \omega^4}{12\epsilon_0 \pi c^3} \quad (6.12)$$

Hierbei ist \bar{p}_{el}^2 das Quadrat des gemittelten elektrischen Dipolmoments ($= 1/2 p_0^2$). Für die Berechnung des elektrischen Dipolmoments eines Atoms gegeben durch eine Wellenfunktion Ψ müssen wir die korrekte Mittelungsvorschrift verwenden:

$$\langle \vec{p}_{el} \rangle = e \langle \vec{r} \rangle = e \int \Psi^* \vec{r} \Psi \quad (6.13)$$

Nach den Bohr'schen Postulaten entspricht allerdings die Emission und Absorption eines Photons dem Übergang zwischen zwei Atomniveaus. Für die Berechnung des elektrischen Dipolmoments 6.13 machen wir deshalb den Ansatz für ein Atom, das sich in den Zuständen 1 und 2 befinden kann. Nachdem der Energieeigenwert explizit nicht zeitabhängig sein soll, können wir die Zeitabhängigkeit gemäß $e^{i\omega t}$ von der Ortsabhängigkeit separieren.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1 \frac{1}{\hbar} t} \phi_1(r) + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_2 \frac{1}{\hbar} t} \phi_2(r) \quad (6.14)$$

Hier ist der Ortsteil im Zustand 1 und 2 jeweils $\phi_1(r)$ und $\phi_2(r)$. Wenn wir das Dipolmoment 6.13 mit diesem Ansatz bilden, so erhalten wir zunächst Terme der Art:

$$\int \Psi^* \vec{r} \Psi \quad (6.15)$$

In diesen Produkten treten die Energien des Anfangs- und des Endzustandes auf, E_1 und E_2 in der Zeitabhängigkeit auf. Das Integral wird nur dann von Null verschieden wenn, die Energie des Anfangs- und des Endzustandes gleich ist. Hierbei gilt zu berücksichtigen, dass die Energie des Endzustandes, die Energie des Atoms aber auch die Energie des abgestrahlten Photons ist. D.h. es muß gelten:

$$E_1 = E_2 + h\nu \quad (6.16)$$

Dies ist die Energieerhaltung bei der Emission eines Photons. Damit verbleibe als Terme in Gl. 6.15 die folgenden Ausdrücke:

$$\int \phi_1^* \vec{r} \phi_1 \quad (6.17)$$

$$\int \phi_2^* \vec{r} \phi_2 \quad (6.18)$$

$$\int \phi_1^* \vec{r} \phi_2 \quad (6.19)$$

In einer Dimension geht das Integral für x zum Beispiel von $-\infty$ bis ∞ . Nachdem das Produkt $\phi_1^* \phi_1$ schon eine symmetrische Funktion bezüglich Spiegelung am Koordinatenursprung ist, ist das Produkt $\phi_1^* x \phi_1$ anti-symmetrisch. Anhand dieser Symmetrieüberlegungen müssen die Terme $\int \phi_1^* \vec{r} \phi_1$ und $\int \phi_2^* \vec{r} \phi_2$ verschwinden. Demnach kann nur der Term $\int \phi_1^* \vec{r} \phi_2$ von Null verschieden sein.

Bei der Emission von Photonen durch ein Atom geht das Elektron von einen Zustand i in einen Zustand k über. Dies wird ausgedrückt durch:

$$\langle \vec{p}_{el,ik} \rangle = e \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_k = M_{ik} \quad (6.20)$$

Die neue Größe M_{ik} bezeichnet man als **Dipolmatrixelement**. In Gl. 6.12 benötigen wir allerdings den klassischen abgeleiteten Ausdruck \vec{p}_{el}^2 . Nachdem bei der klassischen Oszillation das Elektron hin und her schwingt, was den Übergängen $i \rightarrow k$ und $k \rightarrow i$ entspricht, ergibt sich wegen $|M_{ik}| = |M_{ki}|$:

$$\langle p_{el ik}^2 \rangle = |M_{ik}|^2 + |M_{ki}|^2 = 2|M_{ik}|^2 \quad (6.21)$$

Damit wird die abgestrahlte Leistung des Übergangs ik zu:

$$\langle P_{ik} \rangle = \frac{4\omega_{ik}^4}{12\epsilon_0\pi c^3} |M_{ik}|^2 \quad (6.22)$$

Die Leistung wird durch Emission von Photonen abgestrahlt. Demnach kann man die Leistung dieser Emission auch durch den Einstein-Koeffizienten A_{ik} ausdrücken:

$$\langle P_{ik} \rangle = \underbrace{A_{ik}}_{\text{Rate}} \underbrace{\hbar\omega_{ik}}_{\text{Energie}} \quad (6.23)$$

Ein Vergleich von Gl. 6.22 und Gl. 6.23 zeigt:

$$A_{ik} = \frac{4}{12} \frac{\omega_{ik}^3}{\epsilon_0\pi c^3 \hbar} e^2 \left| \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_k \right|^2 \quad (6.24)$$

Damit ergibt sich schließlich als Verknüpfung zwischen der Rate für spontane Emission und den Wellenfunktionen der beteiligten Zustände:

$$\boxed{A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{\epsilon_0 c^3 \hbar} \left| \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_k \right|^2} \quad (6.25)$$

6.3 Auswahlregeln

Durch die Verknüpfung zwischen den Einstein-Koeffizienten untereinander gemäß Gl. 6.8 und 6.9 ist auch die Verbindung zwischen B_{ik} und B_{ki} zur Wellenfunktion des Atoms damit bestimmt. Die Einstein-Koeffizienten sind nur dann von Null verschieden, wenn das Dipolmatrixelement nicht Null wird. Die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung lassen sich aus der Analyse von M_{ik} bei gegebenen Wellenfunktionen Ψ_i und Ψ_k ableiten:

$$\vec{M}_{ik} = e \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_k \quad (6.26)$$

mit den x-, y-, und z-Komponenten:

$$M_{ik}|_x = e \int \Psi_i^* x \Psi_k dx \quad (6.27)$$

$$M_{ik}|_y = e \int \Psi_i^* y \Psi_k dy \quad (6.28)$$

$$M_{ik}|_z = e \int \Psi_i^* z \Psi_k dz \quad (6.29)$$

Die Wellenfunktion im Wasserstoffatom ist gegeben als:

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{n,l}(r) \Theta_{m,l}(\vartheta) e^{im\phi} \quad (6.30)$$

Für die Durchführung der Integration in Gl. 6.26 verwendet man Kugelkoordinaten.

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (6.31)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (6.32)$$

$$z = r \cos \theta \quad (6.33)$$

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (6.34)$$

6.3.1 Auswahlregeln für m_l

Für die Bestimmung der Auswahlregel bezüglich der magnetischen Quantenzahl m_l betrachten wir zwei Fälle:

- \vec{p}_{el} sei eine lineare Schwingung des Elektrons in z-Richtung

Das Dipolmoment \vec{p}_{el} zeige in die Richtung der Quantisierungsachse z. In diesem Fall ist nur das Dipolmatrixelement in z-Richtung wesentlich, das gegeben ist als

$$M_{ik}|_z = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_{l_i, m_i} \Theta_{l_k, m_k} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\phi} d\phi \quad (6.35)$$

Der Term $\int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\phi} d\phi$ liefert nur dann einen Beitrag, wenn gilt $m_k - m_i = 0$. Demnach gilt für die Auswahlregel der elektrischen Dipolstrahlung, die linear in z-Richtung polarisiert ist:

$$\boxed{\Delta m = 0} \quad (6.36)$$

- \vec{p}_{el} sei eine Gyration des Elektron in der xy-Ebene

Betrachten wir jetzt ein elektrisches Dipolmoment \vec{p}_{el} , dessen Vektor in der xy-Ebene gyriert. Dies entspricht je nach Drehrichtung entweder links- oder rechts-zirkular polarisiertem Licht. Das damit verbundene elektrische Feld kann man schreiben als:

$$E = E_x \pm iE_y \quad (6.37)$$

Dieses elektrische Dipolmoment entspricht der Linearkombination $M_{ik}|_x \pm iM_{ik}|_y$:

$$M_{ik}|_x \pm iM_{ik}|_y = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r r^2 dr \quad (6.38)$$

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_{l_i, m_i} \Theta_{l_k, m_k} \sin^2 \theta d\theta \quad (6.39)$$

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \underbrace{(\cos \phi \pm i \sin \phi)}_{=e^{\pm i\phi}} e^{i(m_k - m_i)\phi} d\phi \quad (6.40)$$

Damit Abstrahlung stattfindet, muß diese Integration einen endlichen Wert liefern. Demnach muß der Ausdruck $\int_{\phi=0}^{2\pi} e^{\pm i\phi} e^{i(m_k - m_i)\phi} d\phi$ von Null verschieden sein. Dies gilt nur falls $m_k - m_i = \pm 1$. Man erkennt die Auswahlregel für die Übergänge, die zirkular polarisiertes Licht ausstrahlen:

$$\boxed{\Delta m = \pm 1} \quad (6.41)$$

6.3.2 Auswahlregeln für l

Die Auswahlregeln für die Bahndrehimpuls-Quantenzahl l entstehen durch die Forderung, daß die Integrale für $\Delta m = 0$ in $M_{ik}|_z$

$$\int \Theta_{l_i, m_i} \Theta_{l_k, m_k} \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (6.42)$$

und für $\Delta m = \pm 1$ in $M_{ik}|_x$ und $M_{ik}|_y$

$$\int \Theta_{l_i, m_i} \Theta_{l_k, m_k} \sin^2 \theta d\theta \quad (6.43)$$

jeweils von Null verschieden sind. Dies läßt sich am einfachsten zeigen, wenn man die Symmetrieeigenschaften der jeweiligen Wellenfunktionen betrachtet. Eine Funktion hat **gerade Parität** wenn gilt:

$$f(\vec{r}) = f(-\vec{r}) \quad \text{gerade} \quad (6.44)$$

Eine Funktion hat **ungerade Parität** wenn gilt:

$$f(\vec{r}) = -f(-\vec{r}) \quad \text{ungerade} \quad (6.45)$$

Bildet man das Integral wie bei dem Dipolmatrixelement, so bekommt man nur dann einen endlichen Wert, wenn der Integrand insgesamt eine gerade Funktion ergibt.

$$M_{ik} = \int \Psi_i^* r \Psi_k \quad (6.46)$$

Nachdem der Term \vec{r} schon ungerade ist, so müssen jeweils Ψ_i^* und Ψ_k von ungleicher Parität sein. Nachdem die Parität der Wellenfunktion im Wasserstoffatom jeweils $(-1)^l$ ist, muß die Differenz zwischen l_i und l_k eine ungerade Zahl sein. Nachdem das emittierte oder absorbierte Photon einen Drehimpuls \hbar trägt, verbleibt als einzige Möglichkeit beim Übergang $i \rightarrow k$ jeweils nur $\Delta l = \pm 1$. Die Auswahlregel ist demnach:

$$\boxed{\Delta l = \pm 1} \quad (6.47)$$

Die Parität der einzelnen Kugelflächenfunktionen sind in Abb. 6.2 illustriert.

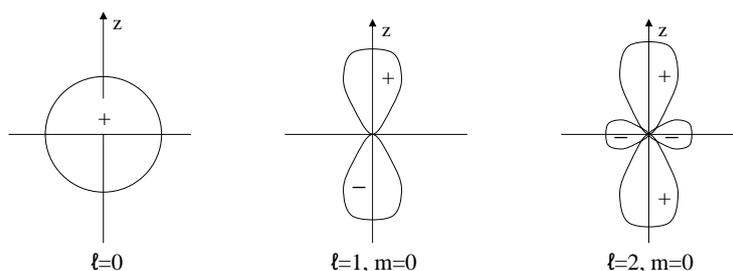


Abbildung 6.2: Die Parität der Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ ist am Beispiel $Y_{0,0}$, $Y_{1,0}$ und $Y_{2,0}$ illustriert. + Zeichen bedeutet eine positive Wellenfunktion und das - Zeichen eine negative.

6.3.3 Auswahlregeln für s

Bei den optischen Übergängen ändert sich der Gesamtspin nicht. Demnach muß immer gelten:

$$\boxed{\Delta s = 0} \quad (6.48)$$

6.3.4 Auswahlregeln für j

Der Gesamtdrehimpuls \vec{j} ergibt sich aus der Kopplung zwischen \vec{l} und \vec{s} . Berücksichtigt man die Auswahlregeln für l und s , so ergibt sich die Auswahlregel für j zu:

$$\boxed{\Delta j = 0, \pm 1 \quad \text{aber nicht} \quad j_i = 0 \rightarrow j_k = 0} \quad (6.49)$$

Die Möglichkeit für $\Delta j = 0$ ist möglich, falls durch eine Umorientierung der Vektoren \vec{l} und \vec{s} zwar $\Delta l = 1$ und $\Delta s = 0$ erfüllt ist, aber die Länge von \vec{j} und damit die Quantenzahl j erhalten bleibt. Dies ist in Abb. 6.3 veranschaulicht.

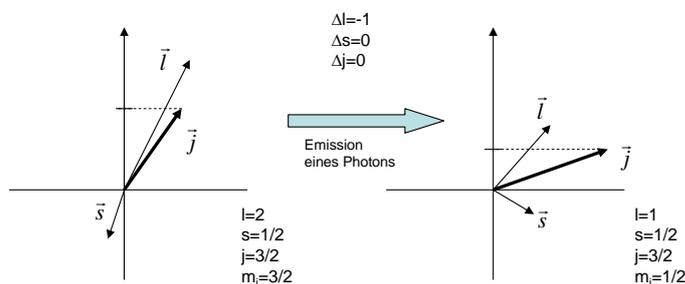


Abbildung 6.3: Die Auswahlregel für j ist $\Delta j = 0, \pm 1$. Als Beispiel ist hier ein Übergang gezeigt, bei dem sich l ändert aber j konstant bleibt.

6.4 Multipolstrahlung (Vertiefung)

In der bisherigen Ableitung sind wir von dem klassischen Analogon, dem Hertz'schen Dipol, ausgegangen. In der formalen Ableitung betrachten wir die Schrödingergleichung eines Atoms in einem Strahlungsfeld. Hierfür gilt

die Pauli-Gleichung 4.44, die wir schon bei der Ableitung des Zeemaneffektes eingeführt hatten. Die Schrödingergleichung eines Teilchens mit Ladung q im Strahlungsfeld ist:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} (p - qA)^2 + V(r) \right] \Psi = E\Psi \quad (6.50)$$

Der Störungsterm erster Ordnung für ein Elektron ($q = -e$) ist epA . D.h. das allgemeine Matrixelement lautet:

$$M_{ik} \propto \int \Psi_i epA \Psi_k \quad (6.51)$$

Jetzt führen wir folgende Näherung ein. Der Impuls p wird ausgedrückt durch eine Fourier-Komponente:

$$p = m\dot{\vec{r}} = -mi\omega\vec{r} \quad (6.52)$$

Das Vektorpotential wird durch seine Fourier-Komponente ersetzt $A_k = e^{ikr}$. Da die Wellenlänge des emittierten Lichtes ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) viel größer als die Abmessung des Atoms (r), gilt $kr \ll 1$. Demnach wird A genähert durch

$$A = e^{ikr} \approx 1 + ikr + \dots \quad (6.53)$$

Damit ergeben sich für das Matrixelement folgende Terme:

$$M_{ik} \propto e \int \Psi_i e^{ikr} \vec{r} \Psi_k = \left[\underbrace{e \int \Psi_i \vec{r} \Psi_k}_{\text{elektr. Dipolstrahlung}} + ei \int \Psi_i e \left(\vec{k} \vec{r} \right) \vec{r} \Psi_k + \dots \right] \quad (6.54)$$

Man erkennt, daß der führende Term in dieser Näherungsrechnung wieder die elektrische Dipolstrahlung ist, wie sie schon oben abgeleitet wurde. Es entstehen aber auch Terme höherer Ordnung.

Der nächste Term entspricht elektrischer Quadrupolstrahlung (wg. r^2) bzw. magnetischer Dipolstrahlung. Aus den Symmetrieüberlegungen muß als Auswahlregel gelten $\Delta l = 0, \pm 2$. Bei $\Delta l = 0$ handelt es sich um magnetische Dipolstrahlung, bei der sich nur das magnetische Moment gemäß $\Delta m = \pm 1$ ändert. Ein solcher Übergang ist zum Beispiel die 21 cm Linie der Hyperfeinstruktur-Aufspaltung von Wasserstoff.

6.5 Linienbreiten

Die Lage einer Linie und ihr Auftreten in einer spektroskopischen Messung gibt Auskunft über die Energieniveaus in einem Atom. Die Linienbreite und -form enthält zusätzlich noch Information bezüglich der Lebensdauer des Niveaus und der Umgebung in der sich das Atom befindet.

6.5.1 Lebensdauer-Verbreiterung

Die Lebensdauer eines angeregten Zustands läßt sich aus dem Einstein-Koeffizienten für spontane Emission ableiten. Gegeben seien N_i Atome in einem angeregten Zustand i . Diese Atome zerfallen unter Emission eines Photons in mehrere mögliche Zustände j gemäß:

$$dN_i = - \sum_j A_{ij} N_i dt \quad (6.55)$$

Hierbei muß über alle möglichen Endzustände j aufsummiert werden. Die zeitliche Änderung der Besetzung N_i ergibt:

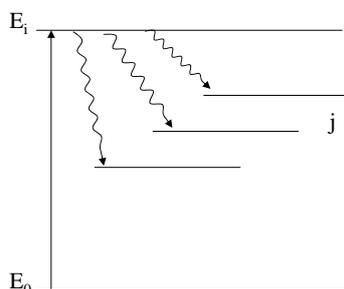


Abbildung 6.4: Die Abregung eines Niveaus i kann durch Übergänge in mehrere Niveaus j geschehen.

$$N_i(t) = N_i(0)e^{-\sum_j A_{ij}t} = N_i(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6.56)$$

Demnach ist die Lebensdauer τ umgekehrt proportional zur Rate der spontanen Emission:

$$\boxed{\frac{1}{\tau} = \sum_j A_{ij}} \quad (6.57)$$

Beobachtet man zum Beispiel die Intensität einer Linie für den Übergang $i \rightarrow k$, dann bekommt man:

$$I_{ik} = N_i A_{ik} h\nu_{ik} \quad (6.58)$$

Regt man eine Ensemble von Atomen zum Zeitpunkt $t = 0$ an, so beobachtet man ein exponentielles Abfallen der Intensität, da die Anzahl n_i der Atome im angeregten Zustand exponentiell abfällt. Man bekommt:

$$I_{ik} = N_i A_{ik} h\nu_{ik} = N_i(0) e^{-\sum_j A_{ij} t} A_{ik} h\nu_{ik} \quad (6.59)$$

An dieser Gleichung erkennt man, daß sich ein einfacher Ausdruck für A_{ik} aus der Beobachtung einer einzelnen Linie nicht grundsätzlich einfach ermitteln läßt, da in dem Verlauf der Intensität noch die Summe über all anderen Zerfallskanäle j auftaucht. Dies läßt sich nur überwinden indem man die Intensitäten aller beteiligten Linien mißt. Gl. 6.58 können wir umschreiben zu:

$$\frac{I_{ik}}{h\nu_{ik}} = N_i A_{ik} \quad (6.60)$$

Dies gilt auch für eine Summation über alle Zustände j :

$$\sum_j \frac{I_{ij}}{h\nu_{ij}} = N_i A_{ij} \quad (6.61)$$

Teilen wir beide Gleichungen durcheinander, so erhalten wir:

$$A_{ik} = \sum_j A_{ij} \left(\frac{I_{ik} \frac{1}{\nu_{ik}}}{\sum_j I_{ij} \frac{1}{\nu_{ij}}} \right) \quad (6.62)$$

Hierbei fällt die Anzahl der Atome im angeregten Zustand N_i heraus. Der Ausdruck $\sum_j A_{ij}$ läßt sich aus der zeitlichen Abhängigkeit einer einzelnen Linie bestimmen. Man erkennt, daß durch eine Messung der Linienintensitäten und -breiten die Bestimmung der Lebensdauer eines einzelnen Übergangs möglich ist.

Allerdings ist diese Möglichkeit zur Messung eines einzelnen Einstein-Koeffizienten A_{ik} aufwändig, da eine zeit-aufgelöste Messung nötig wird mit einer Zeitauflösung entsprechend der Lebensdauer die durchaus kürzer als Nanosekunde sein kann. Alternativ dazu kann man den Einstein-Koeffizienten über die spektrale Breite der Emissionslinie bestimmen.

Wie verknüpft sich nun der Einstein-Koeffizient bzw. die Lebensdauer mit der Linienbreite? Dazu betrachten wir zunächst das Bild eines klassischen

gedämpften Oszillators mit Frequenz ω_0 und Dämpfung γ . Die Bewegungsgleichung ist:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (6.63)$$

mit der Lösung:

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left[\cos \omega_0 t + \frac{\gamma}{2\omega_0} \sin \omega_0 t \right] \quad (6.64)$$

für $\gamma \ll \omega_0$ ergibt sich:

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} [\cos \omega_0 t] \quad (6.65)$$

Die Energie des Oszillators läßt sich ableiten, wenn man Gl. 6.63 mit $m\dot{x}$ multipliziert.

$$m\dot{x}\ddot{x} + m\gamma\dot{x}^2 + m\dot{x}\omega_0^2 x = 0 \quad (6.66)$$

Umformung zeigt, daß die zeitliche Änderung der Gesamtenergie W dieses Oszillators durch dessen Dämpfung gegeben ist.

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2 + \frac{m}{2} x^2 \omega_0^2 \right] = \frac{dW}{dt} = -\gamma m \dot{x}^2 \quad (6.67)$$

Die zeitliche Entwicklung der abgestrahlten Leistung eines Oszillators, der anfänglich eine Amplitude x_0 hat, ist:

$$\langle P \rangle = \left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle = -\gamma m \langle \dot{x}^2 \rangle \quad (6.68)$$

Zur Bildung von $\langle \dot{x}^2 \rangle$ beginnen wir mit:

$$\dot{x} = -x_0 \frac{\gamma}{2} e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos \omega_0 t - x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \omega_0 \sin \omega_0 t \quad (6.69)$$

Bilden wir $\langle \dot{x}^2 \rangle$ so fallen die Terme mit γ weg, da wir $\gamma \ll \omega_0$ angenommen hatten, und aus der Mittelung über \sin^2 bekommen wir schließlich:

$$\langle \dot{x}^2 \rangle = x_0^2 \omega_0^2 \frac{1}{2} e^{-\gamma t} \quad (6.70)$$

Damit ist die mittlere abgegebene Leistung:

$$\langle P \rangle = -\frac{1}{2} \gamma m x_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t} \quad (6.71)$$

Betrachten wir N_i Atome, die sich anfänglich im Zustand i befinden, so beobachtet man einen exponentiellen Abfall der Besetzung N_i durch Übergänge

$i \rightarrow k$, wie in Gl. 6.56 beschrieben. Die zeitliche Änderung der abgestrahlten Leistung dieser Atome in einer Linie $i \rightarrow k$ ist:

$$\langle P \rangle_{ik} = \underbrace{N_i(t)}_{\text{Anzahl}} \underbrace{A_{ik}}_{\text{Rate}} \underbrace{h\nu_{ik}}_{\text{Energie}} = N_i(0)e^{-\sum_j A_{ij}t} A_{ik} h\nu_{ik} \quad (6.72)$$

Der Vergleich von Gl. 6.71 und 6.72 zeigt, daß gilt bei mehreren Endzuständen gilt:

$$\gamma = \sum_j A_{ij} \quad (6.73)$$

Trägt man das Quadrat $A(\omega)$ der Fourier-transformierten Amplitude der Schwingung im Frequenzraum auf (Abb. 6.5):

$$c(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{i\omega t} dt \quad (6.74)$$

$$A(\omega) = |c(\omega)|^2 \quad (6.75)$$

so erkennt man, daß γ direkt der Halbwertsbreite dieses Peaks entspricht. Das Quadrat der Amplitude eines Oszillators entspricht der emittierten Leistung $P \propto E^2$. D.h für die Halbwerts-Breite einer Emissionslinie $\Delta\omega$ gilt:

$$\Delta\omega = \gamma = \sum_j A_{ij} \quad (6.76)$$

wobei über alle Endzustände j summiert wird. Die abgestrahlte Leistung (entspricht der Linienintensität einer Linie $h\nu_{ik}$) einer Anzahl von Atomen N_i ist:

$$I_{ik} = N_i A_{ik} h\nu_{ik} \quad (6.77)$$

Aus der Halbwertsbreite *einer* Linie bekommt man allerdings nur Information über die *Summe* aller Einstein-Koeffizienten gemäß Gl. 6.76.

6.5.2 Doppler-Verbreiterung

Die Lebensdauer-Verbreiterung wird bei gasförmigen Atomen oftmals nicht beobachtet, da durch die Bewegung der Atome die Emission und Absorption durch den Dopplereffekt frequenzverschoben erscheint (siehe Abb. 6.6). Betrachten wir ein Atom, das sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegt, und ein Photon emittiert mit der Frequenz ω_0 und dem Wellenvektor \vec{k} gemäß

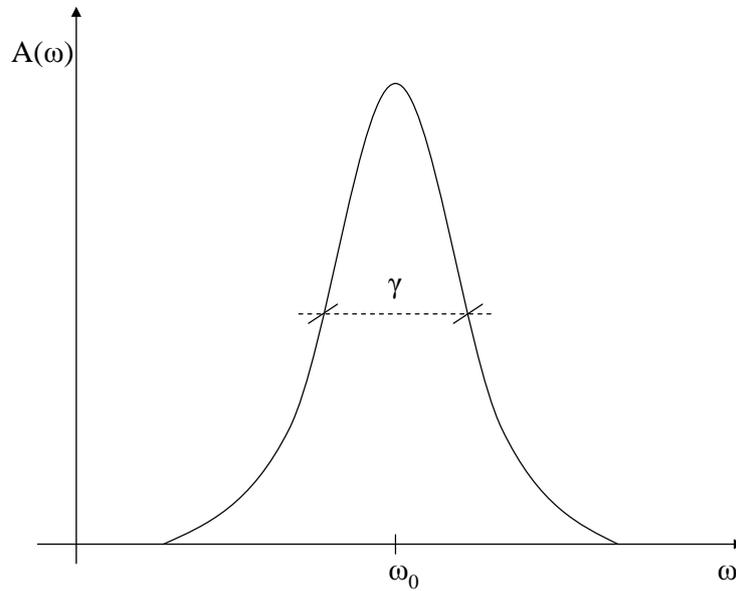


Abbildung 6.5: Quadrat der Fourier-transformierten Amplitude eines gedämpften harmonischen Oszillators.

$\omega_0 = c\vec{k}$. Dieses Photon erscheint einem ruhenden Empfänger bei der verschobenen Frequenz ω_e

$$\omega_e = \omega_0 + \vec{k}\vec{v} \quad (6.78)$$

In gleichem Maße ist auch die Absorption eines Photons durch ein bewegtes Atom frequenzverschoben mit:

$$\omega_a = \omega_0 + \vec{k}\vec{v} \quad (6.79)$$

Wir betrachten jetzt nur eine Richtung z , in der das Atom beobachtet wird. Damit ergibt sich

$$\omega_e = \omega_0 + k_z v_z = \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right) \quad (6.80)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung von n_i Atomen in z -Richtung sei gegeben durch die Maxwell-Verteilung:

$$n_i(v_z) dv_z = \frac{N_i m^{1/2}}{\sqrt{2\pi k_B T}} e^{-\frac{1}{2} \frac{mv_z^2}{k_B T}} dv_z \quad (6.81)$$

Ersetzt man die Geschwindigkeit v_z durch Gl. 6.80, so bekommt man:

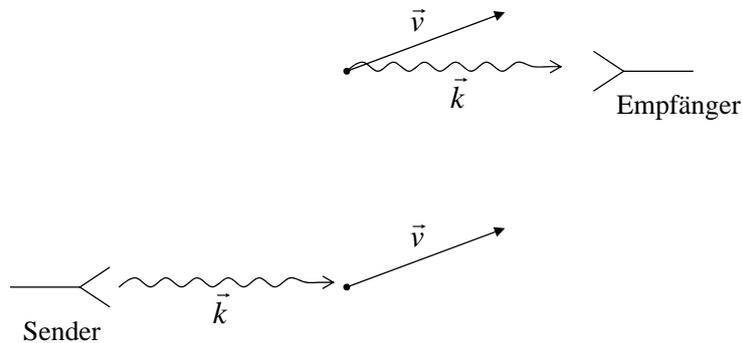


Abbildung 6.6: Beim Doppler-Effekt ist die Absorptionsfrequenz und Emissionsfrequenz um $\vec{k}\vec{v}$ verschoben.

$$n_i(\omega) d\omega = \frac{c}{\omega_0} \frac{N_i m^{1/2}}{\sqrt{2\pi k_B T}} e^{-\frac{c^2 \frac{1}{2} m (\omega - \omega_0)^2}{\omega_0^2 k_B T}} d\omega \quad (6.82)$$

Die abgestrahlte Linienintensität ist gegeben als:

$$I_{ik}(\omega) = N_i(\omega) A_{ik} \hbar \omega_0 \quad (6.83)$$

Die Linienbreite ergibt sich damit zu:

$$\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}} \quad (6.84)$$

Im allgemeinen ist die Doppler-Verbreiterung um vieles größer als die Lebensdauer-Verbreiterung. Um die Lebensdauer direkt messen zu können, ist es deshalb notwendig, das Gas entweder sehr stark zu kühlen oder auszufrieren, oder spezielle doppler-freie Messverfahren einzusetzen, wie im folgenden gezeigt wird.

6.5.3 homogene - inhomogene Verbreiterung

Bei der Verbreiterung einer Linie unterscheidet man prinzipiell zwischen einer **homogenen** und einer **inhomogenen** Verbreiterung:

- **homogen**

Bei einer homogenen Verbreiterung ist die Linienbreite der Emissionslinie eines jeden Atoms in dem Teilchenensemble identisch. Dies ist zum Beispiel der Fall für eine Lebensdauer-Verbreiterung. Bildet man

die Fourier-Transformierte der Amplitude eines gedämpften Oszillators mit

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos \omega_0 t \quad (6.85)$$

gemäß:

$$c(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{i\omega t} dt \quad (6.86)$$

so erhält man im Frequenzraum für das Amplituden-Quadrat das sogenannte **Lorentz-Profil**

$$|c(\omega)|^2 = x_0^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (6.87)$$

- **inhomogen**

Bei einer inhomogenen Verbreiterung einer Emissionslinie ist die Frequenz der abgestrahlten Photonen unterschiedlich. Während die Emissionslinie eines einzelnen Atoms nur durch die Lebensdauer verbreitert ist, entsteht durch die Überlagerung einer Vielzahl von Atomen, deren Emission frequenzverschoben ist, eine breite Linie. Beispiel hierfür ist die Doppler-Verbreiterung. Die Frequenz der abgestrahlten Photonen jedes einzelnen Atoms sind unterschiedlich, da diese sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit auf den Detektor zu oder weg bewegen. Die Überlagerung dieser Emissionsereignisse ergibt dann eine breite Linienform. Die Linie hat ein **Gauss-Profil** mit einer Breite $\Delta\omega$:

$$I(\omega) \propto e^{-\left[\frac{\omega - \omega_0}{0.6\Delta\omega}\right]^2} \quad (6.88)$$

Es gibt allerdings eine elegante Variante die Doppler-Verbreiterung auszuschalten. Hierzu verwendet man einen intensiven Laser, der es erlaubt, ein Atom mit 2 Photonen *gleichzeitig* anzuregen. Die Frequenz ω_0 dieser Photonen wird so eingestellt, daß für den Übergang zwischen Niveaus i und k gilt: $\Delta E_{ik} = 2\hbar\omega_0$. Dieser Laser wird aufgespaltet und gegensinnig durch das Gasvolumen geschickt. Bewegt sich ein Atom mit Geschwindigkeit v in Richtung des Laserstrahls 1, so absorbiert es das erste Photon bei $\omega = \omega_0(1 + \frac{v}{c})$. Da die Laser gegensinnig orientiert sind, bewegt sich dieses Atom automatisch entgegen der Richtung von Laserstrahl 2. Das zweite Photon wird demnach bei $\omega = \omega_0(1 - \frac{v}{c})$ absorbiert. Für die Summe dieser beiden Ereignisse gilt:

$$\Delta E_{ik} = \hbar\omega_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) + \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right) = 2\hbar\omega_0 \quad (6.89)$$

Demnach können *alle* Atome zwei gegensinnige Photonen absorbieren, da der Doppler-Effekt sich weg hebt. Die entsprechende Absorptionslinie ist nur noch durch die Lebensdauer verbreitert. Diese sitzt auf einem breiten aber kleinen Doppler-Untergrund, der dadurch entsteht, daß ein *Teil* der Atome 2 Photonen, jeweils beide aus Laserstrahl 1 bzw. beide aus Laserstrahl 2, absorbiert. Hierbei kann natürlich nur eine kleine Gruppe von Atomen aus der Maxwell-Verteilung an der Absorption teilnehmen. Dies ist in Abb. 6.7 illustriert.

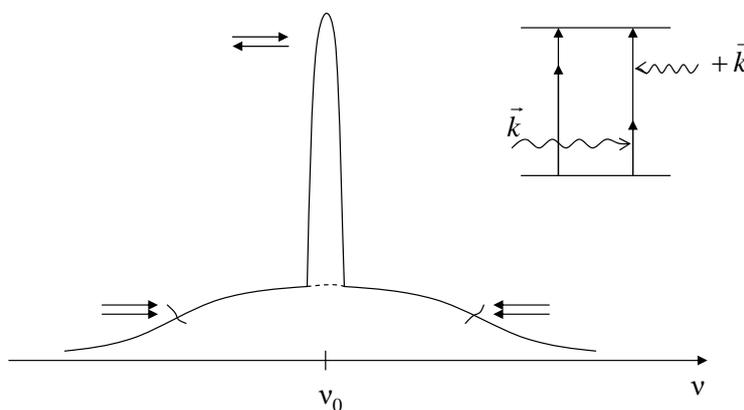


Abbildung 6.7: Bei der Doppler-freien Spektroskopie wird die 2 Photonen Absorption ausgenutzt. Strahlt man intensives Laserlicht der Frequenz ω_0 gegensinnig auf ein Gas ein, so können alle Atome unabhängig von ihrer Geschwindigkeit an dem Absorptionsprozeß mit $\Delta E = 2\hbar\omega_0$ teilnehmen.

6.6 Röntgenstrahlung

6.6.1 Entstehung von Röntgenstrahlung

Beschießt man einen Festkörper mit hochenergetischen Elektronen (Beschleunigungsspannung U_{kV}), so beobachtet man die Emission von sehr kurzwelligem Photonen mit Wellenlängen im Bereich von \AA . Das Spektrum dieser Emission besteht aus einem breiten Untergrund, auf dem einzelne Emissionslinien sichtbar sind. Diese beiden Anteile erklären sich wie folgt:

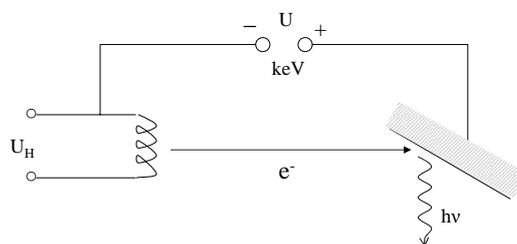


Abbildung 6.8: Röntgenstrahlung wurde erstmals entdeckt beim Beschuß eines Festkörpers mit Elektronen im Energiebereich von keV.

- **Bremsstrahlung**

Die Elektronen werden auf ihrer Trajektorie im Festkörper im Coloumb-Potential der Atomkerne abgelenkt. Die Beschleunigung der Ladungsträger führt zu einer Abstrahlung von Photonen. Zu kurzen Wellenlängen ist das Spektrum begrenzt, da die maximale Energie des abgestrahlten Photons $h\nu_{max}$ gleich der kinetischen Energie eU_{kV} des einfallenden Elektrons sein muß:

$$h\nu_{max} = eU_{kV} \quad (6.90)$$

Dies entspricht einem Vorgang maximaler Ablenkung im Potential des Atomkerns, da die komplette kinetische Energie in Strahlungsenergie umgewandelt wird. Nachdem allerdings kleine Streuwinkel bei Coloumb-Streuung dominieren ($\sigma \propto \sin^{-4} \vartheta/2$), gibt es viel mehr Ereignisse, bei denen die Ablenkung kleiner ist und damit auch die Photonenenergie $h\nu$. Die Intensität der Bremsstrahlung nimmt, deshalb für $\nu < \nu_{max}$ zu, wie in Abb. 6.9 illustriert ist.

Neben der Erzeugung der Bremsstrahlung, gilt es allerdings auch zu berücksichtigen, daß die entstehenden Photonen den Festkörper auch wieder verlassen müssen. D.h. dringen die Elektronen eine Tiefe Δz ein, so müssen Photonen, die am Ende der Reichweite der Elektronen entstanden sind, aus dieser Tiefe wieder austreten können. Auf dem Weg zur Oberfläche können diese wieder von den Festkörperatomen re-absorbiert werden. Der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{absorption}$ für diese Re-Absorption läßt sich aus der erzwungenen Schwingung eines harmonischen, gedämpften Oszillators ableiten und skaliert mit Kernladungszahl Z und Wellenlänge λ wie:

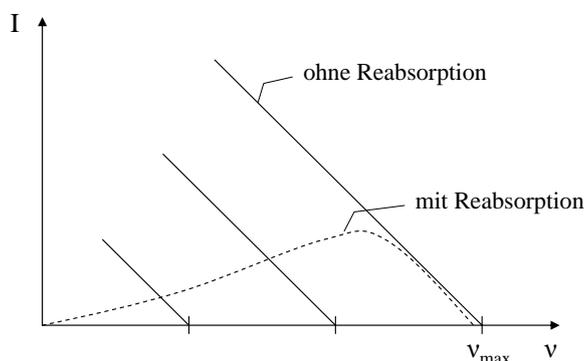


Abbildung 6.9: Vernachlässigt man die Re-absorption der Photonen in der Anode so ergibt sich eine linear Abhängigkeit der Bremsstrahlungs-Intensität von der Frequenz.

$$\sigma_{absorption} \propto Z^{3..4} \lambda^3 \quad (6.91)$$

Demnach ändert sich die spektrale Verteilung der Röntgenemission durch Re-Absorption gerade bei großen Wellenlängen oder kleinen Frequenzen, wie in Abb. 6.10 angedeutet. Trägt man die Röntgen-Emission als Funktion der Wellenlänge auf, so ergibt sich ein Spektrum, wie es in Abb. 6.10 gezeigt ist. Bei λ_{min} (entsprechend ν_{max}) beginnend, nimmt die Intensität zunächst wegen der Winkelabhängigkeit der Coloumb-Streuung zu. Zu langen Wellenlängen hin nimmt die emittierte Intensität wieder ab, da die entstehende Strahlung zunehmend von dem Festkörper re-absorbiert ($\propto \lambda^3$) wird.

- **charakteristische Röntgenstrahlung**

Die **charakteristische Röntgenstrahlung** entsteht durch die Rekombination von Elektronen mit Löchern in inneren Schalen des Atomkerns. Elektronen, die mit einer Energie entsprechend eU_{kV} auf die Anode auftreffen und in diese eindringen, können auf ihrer Trajektorie durch den Festkörper gebundene Elektronen aus inneren Schalen heraus schlagen. Hierbei werden nur Löcher in den Schalen erzeugt, bei denen die maximale Energie eU_{kV} für Ionisation ausreicht. D.h. bei schweren Elementen, wie Blei zum Beispiel, haben die Elektronen der K-Schale sehr hohe Bindungsenergien, so daß Elektronenenergien im Bereich 100 keV nötig sind. Die entstehende Röntgenstrahlung ist bei

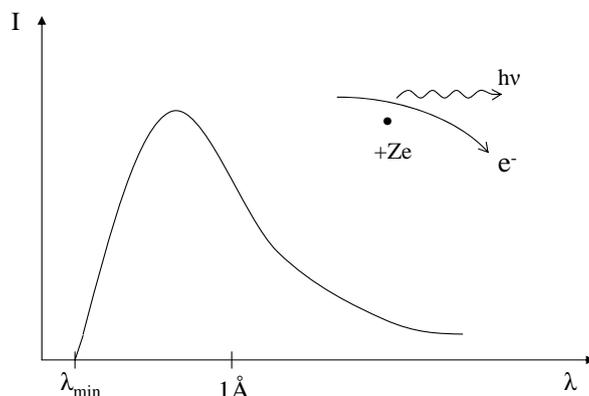


Abbildung 6.10: Röntgenstrahlung besteht aus zwei Anteilen. Zunächst einem Untergrund, der durch Bremsstrahlung der Elektronen in dem Festkörper entsteht. Durch die Ablenkung der Elektronen an den positiven Atomkernen strahlt die beschleunigte Ladung ab.

diesen Elementen entsprechend kurzweilig. Man spricht von **harter Röntgenstrahlung**.

Die erzeugten Löcher in inneren Schalen werden durch Elektronen aus äußeren Schalen aufgefüllt. Bei diesen Übergängen werden charakteristische Linien emittiert. Man bezeichnet diese Linien jeweils mit dem Buchstaben für das untere Niveau und einem griechischen Buchstaben für die einzelnen Linien, z.B. \mathbf{K}_α , \mathbf{K}_β etc. (siehe Abb. 6.11).

Die Energie der Photonen läßt sich in erster Näherung aus der effektiven Kernladung ableiten, die das Elektron beim Übergang aus einer äußeren in die innere Schale "sieht". Bei der \mathbf{K}_α -Strahlung sieht das Elektron eine Kernladung, die durch das verbleibende 1s Elektron abgeschirmt wird. Die Photonenenergie für \mathbf{K}_α ist demnach:

$$h\nu = Ry(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (6.92)$$

Bei der \mathbf{L}_α -Strahlung sieht das Elektron eine Kernladung, die durch 2 verbleibende 1s Elektronen und durch 7 verbleibende 2s und 2p Elektronen abgeschirmt wird, was einer effektiven Ladung $Z_{eff} = Z - 9$ entspricht. Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, daß die Abschirmung nicht so perfekt ist und die Photonenenergie besser durch eine effektive Ladung $Z_{eff} = Z - 7.4$ wiedergegeben wird. Die Photonenenergie für \mathbf{L}_α -Strahlung ist demnach:

$$h\nu = Ry(Z - 7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad (6.93)$$

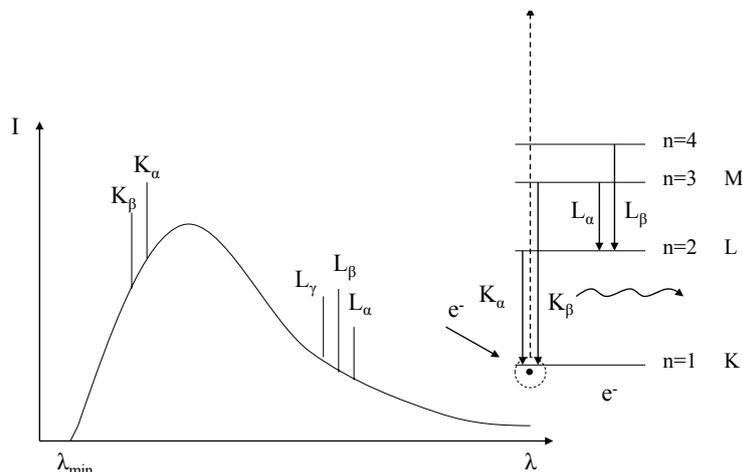


Abbildung 6.11: Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht beim Übergang von Elektronen in unbesetzte Zustände in den inneren Schalen der Atome.

Diese Abhängigkeit bezeichnet man als **Moseley-Gesetz**. Die einzelnen Röntgen-Linien sind noch weiter aufgespalten. Die L-Schale spaltet sich in 3 energetisch unterschiedliche Niveaus auf: **2s**, **2p_{1/2}**, **2p_{3/2}**. Die Verschiebung zwischen den **2p_{1/2}** und **2p_{3/2}** Niveaus stammt von der Feinstrukturaufspaltung, die bei inneren Schalen signifikant sein kann, da wegen der Z^4 Abhängigkeit bei schweren Atomen die Aufspaltung keV erreichen kann. Der Energieunterschied zwischen dem 2s und 2p Niveau kommt durch den größeren Überlapp der s-Wellenfunktion mit dem Atomkern im Vergleich zu den p-Wellenfunktionen. Erstere "sehen" den Atomkern besser und haben deshalb eine größere Bindungsenergie. Die Niveaus in der L-Schale bezeichnet man auch als **L_I**, **L_{II}** und **L_{III}** für die **2s**, **2p_{1/2}** und **2p_{3/2}** Zustände. Die **K_{alpha}**-Strahlung kann demnach durch die Übergänge **L_{II} → K** und **L_{III} → K** stattfinden (wegen Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$). Diese beiden Linien bezeichnet man als **K_{alpha1}** und **K_{alpha2}**.

Die Anwendung der charakteristischen Röntgenstrahlung als intensive Lichtquelle hat den Nachteil, daß nur Photonen bestimmter Wellenlängen erzeugt werden können. Die Intensität des Bremsstrahlungs-Untergrundes

ist in der Regel klein. Allerdings kann auch eine breitbandige, kurzwellige Lichtquelle realisiert werden in dem man Elektronen direkt in großen Ring-Beschleunigern auf hohe Energien bringt. Durch die radiale Beschleunigung auf der Kreisbahn strahlen sie die sog. **Synchrotron-Strahlung** ab.

6.6.2 Absorption von Röntgenstrahlung durch Materie

Die diskrete Form der Abstrahlung der charakteristischen Röntgenstrahlung wird auch bei der Absorption von Licht in Materie sichtbar. Bei der Absorption von em-Strahlung können Atome absorbieren, wenn ein Elektron aus seiner Schale angehoben wird. Je nach Frequenz der em-Strahlung reicht diese für eine Anregung der K, der L-Schale usw. aus. Im Absorptions-Spektrum erkennt man charakteristische Kanten (siehe Abb. 6.12). Bei Frequenzen kleiner als die sog. **K-Kante**, können die Photonen *kein* 1s Elektron mehr in ein unbesetztes Niveau anheben. Die Absorption nimmt damit schlagartig ab. Zu niedrigeren Energien nimmt die Absorption wieder zu (gemäß λ^3), bis schließlich die Photonen *kein* Elektron mehr aus der L-Schale anregen können. Hier entstehen drei Kanten, da die Bindungsenergien der L_I , L_{II} und L_{III} Elektronen unterschiedlich sind.

6.7 Laser

Bei einem Laser wird die induzierte Emission ausgenutzt, um Photonen gleicher Wellenlänge und Phase zu erzeugen. Es entsteht dabei eine intensive und kohärente Lichtquelle (siehe Abb. 6.13). Die wesentlichen drei Komponenten sind ein Lasermedium (i), in dem atomare Übergänge angeregt werden; ein Resonator (ii), bestehend aus Spiegeln, die das Lasermedium einschließen, um das Laserlicht mehrfach durch das Medium laufen zu lassen; und eine Energiequelle (iii), die für die Anregung der Atome sorgt. Das sog. **Pumpen** des oberen Laserniveaus kann durch eine externe Lichtquelle, durch eine Gasentladung oder durch chemische Reaktionen realisiert sein.

6.7.1 Prinzip, Verstärkung

Betrachten wir zunächst die Intensität einer Lichtwelle, die sich durch ein Medium in z-Richtung bewegt. Der Absorptions-Koeffizient α beschreibt die Änderung dieser Intensität pro Länge.

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (6.94)$$

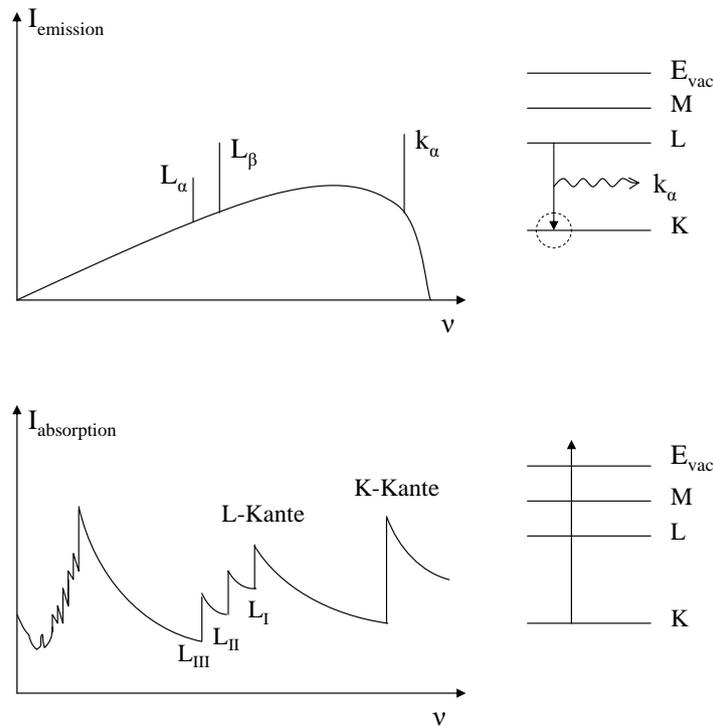


Abbildung 6.12: Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch Materie ist durch das Auftreten von Kanten gekennzeichnet, unterhalb derer Anregungsprozesse aus den entsprechenden Schalen *nicht* mehr stattfinden können.

Im folgenden betrachten wir nur Absorption und induzierte Emission unter der Annahme, daß die Rate der spontanen Emission vernachlässigbar bleibt. Der Besetzungsdichte N_i des oberen Niveaus i ergibt sich:

$$\frac{dN_i}{dt} = N_k B_{ki} w_\nu - N_i B_{ik} w_\nu \tag{6.95}$$

mit B_{ki} und B_{ik} den Einstein-Koeffizienten für Absorption und induzierte Emission. w_ν ist die spektrale Energiedichte bei der Frequenz ν (= Zahl der Photonen $\times h\nu$ pro Frequenzintervall $\Delta\nu$). Die Änderung der Photonenzahl ergibt sich aus¹:

¹Nachdem w_ν die spektrale Energiedichte ist, ist $\frac{dw_\nu}{dt}$ gegeben als Photonenenergie $h\nu$ pro Frequenzintervall $\Delta\nu$ (= Linienbreite der Laser-Emission) mal Zahl der Übergänge pro Zeit $\frac{dN_i}{dt}$.

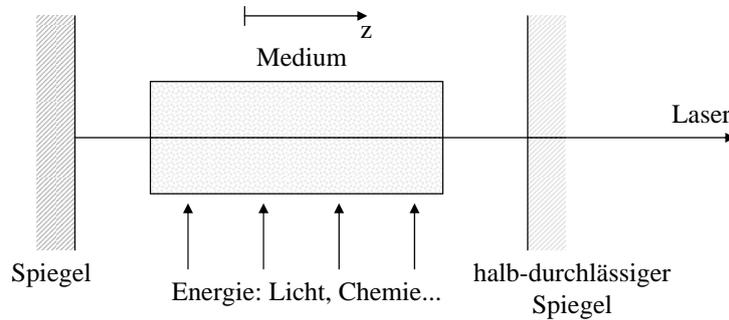


Abbildung 6.13: Licht-Verstärkung in einem Medium, das durch eine externe Energiequelle angeregt wird, erzeugt beim Überschreiten der Schwellwertbedingung Laserstrahlung.

$$\frac{dw_\nu}{dt} = -\frac{h\nu}{\Delta\nu} \frac{dN_i}{dt} = \frac{h\nu}{\Delta\nu} w_\nu \left[N_i - N_k \frac{g_i}{g_k} \right] B_{ik} \quad (6.96)$$

Hierbei sind g_i und g_k die statistischen Gewichte der Niveaus i und k . D.h. nimmt die Besetzung im Niveau i ab, so werden dafür Photonen erzeugt. Um Lichtverstärkung zu haben muß $\frac{dw_\nu}{dt} > 0$ sein. Demnach muß gelten:

$$\Delta N = N_i - N_k \frac{g_i}{g_k} > 0 \quad (6.97)$$

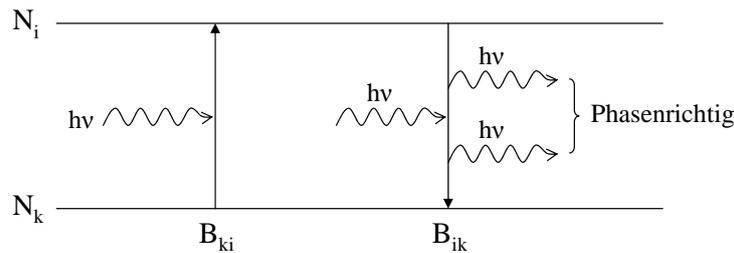


Abbildung 6.14: Laserstrahlung entsteht durch die Verstärkung in einem Laser-Medium bei der durch induzierte Emission Photonen phasen synchron vervielfältigt werden.

Um Lasertätigkeit anzuregen, gilt es zu berücksichtigen, daß ein Teil des Lichtes aus dem Resonator ausgekoppelt wird (eben der Laserstrahl)

und weitere Verlustprozesse wie z.B. Streuung an Oberflächen etc. stattfinden können. Dieser Verlust von Photonen läßt sich in einer Zeitkonstante $\tau_{Resonator}$ zusammenfassen. Die Energiedichte wird damit:

$$\frac{dw_\nu}{dt} = \frac{h\nu}{\Delta\nu} w_\nu \left[N_i - N_k \frac{g_i}{g_k} \right] B_{ik} - \frac{w_\nu}{\tau_{Resonator}} \quad (6.98)$$

Die Lösung der Differentialgleichung für w_ν ergibt ein Exponentialgesetz. Für den Einstein-Koeffizienten für induzierte Emission können wir setzen:

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ik} = \frac{1}{\tau_{Atom}} \quad (6.99)$$

mit τ_{Atom} der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Für Lichtverstärkung muß gelten $\frac{dw_\nu}{dt} > 0$. Die **Laserbedingung** lautet damit:

$$\boxed{\left[N_i - N_k \frac{g_i}{g_k} \right] \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \frac{1}{\Delta\nu} \frac{1}{\tau_{Atom}} > \frac{1}{\tau_{Resonator}}} \quad (6.100)$$

D.h. wird die Güte des Resonators besser, wird $\tau_{Resonator}$ größer und Lasertätigkeit kann einsetzen. Ebenso, falls die Lebensdauer des angeregten Niveaus τ_{atom} klein ist, so ist die Rate für induzierte Emission groß.

Die Verknüpfung mit dem Absorptions-Koeffizienten α läßt sich wie folgt ableiten: die zeitliche Änderung der Photonenzahl läßt sich in eine räumliche Änderung umrechnen gemäß:

$$\frac{dw_\nu}{dt} = \frac{dw_\nu}{dz} \frac{dz}{dt} = \frac{dw_\nu}{dz} c \quad (6.101)$$

Für die exponentielle Änderung der Zahl der Photonen im Lasermedium über eine Länge Δz gilt:

$$\frac{dw_\nu}{dz} = -\alpha w_\nu \quad (6.102)$$

Aus Gl.6.98 und Gl. 6.102 läßt sich demnach der Absorptionskoeffizient α ableiten zu:

$$\alpha = - \left[N_i - N_k \frac{g_i}{g_k} \right] \frac{c^2}{8\pi\nu^2} \frac{1}{\tau_{Atom}} + \frac{1}{c\tau_{Resonator}} \quad (6.103)$$

Nach Gl. 6.100 muß die Besetzung des oberen Niveaus mindestens größer als die des unteren sein. Man spricht von **Besetzungsinversion**. In einem einfachen zwei-Niveau-System kann dieser Zustand allerdings nicht erreicht werden. Die Besetzung der Niveaus folgt der Boltzmann-Statistik:

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{E_{ik}}{k_B T}} \quad (6.104)$$

Für $T \rightarrow \infty$, entsprechend maximaler Pumpleistung, bekommt man den Grenzfall $\Delta N \rightarrow 0$, aber keine Besetzungsinversion. Deshalb können Laser nur in Systemen realisiert werden, in denen mehrere Niveaus beteiligt sind.

- **3-Niveau System, Rubin-Laser**

Der Rubin-Laser ist ein Festkörper-Laser, bei dem ein Chrom-dotierter Al_2O_3 Kristall durch eine Blitzlampe optisch gepumpt wird. Das Funktionsprinzip ist in Abb. 6.15 gezeigt. Das angeregte Niveau mit Energie E_1 im Chromatom zerfällt strahlungslos (Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen) in einen Zustand mit Energie E_i , der eine längere Lebensdauer hat. Von diesem ausgehend findet der Laserübergang in das Grundzustands-Niveau mit Energie E_0 statt.

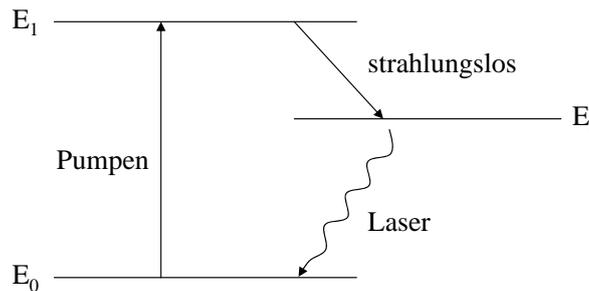
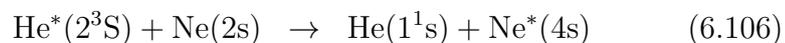
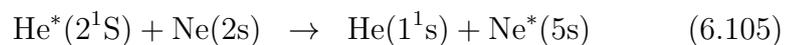


Abbildung 6.15: Bei einem Rubin-Laser werden in einem Chrom dotierten Saphir-Kristall ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) zunächst die Cr^{3+} -Ionen angeregt, die danach strahlungslos in ein Niveau i zerfallen. Der induzierte Übergang von diesem Niveau ausgehend in den Grundzustand erzeugt das Laserlicht.

- **4-Niveau System, HeNe-Laser**

Bei einem HeNe Laser werden zunächst in der Gasentladung Helium Atome durch Elektronenstoß in das Singulett-Niveau 2^1S das Triplett-Niveau 2^3S angeregt. Diese Niveaus sind metastabil, da sie wegen den Auswahlregeln $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta s = 0$ nicht in den 1^1S Grundzustand zerfallen können. Durch Stöße der metastabilen He Atome mit den Neon Atomen können sie ihre Anregungsenergie übertragen gemäß:



Die $\text{Ne}^*(5s)$ und $\text{Ne}^*(4s)$ Niveaus können dann zu $\text{Ne}^*(5p)$ und $\text{Ne}^*(4p)$ zerfallen und emittieren dabei Photonen bei $3.39 \mu\text{m}$, 632.8 nm und $1.15 \mu\text{m}$, wie in Abb. 6.16 illustriert. Das untere Niveau wird schließlich durch Wandstoß entvölkert.

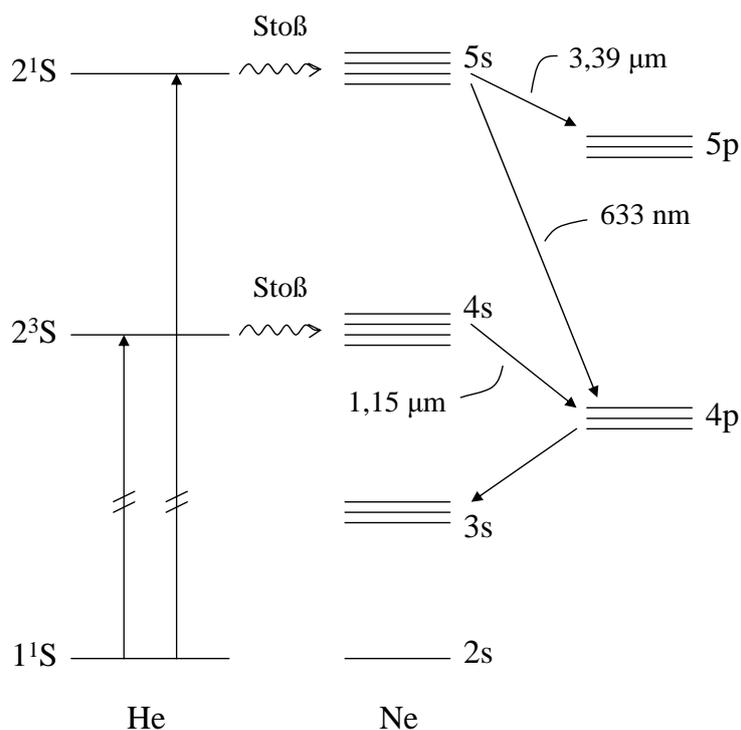


Abbildung 6.16: Bei einem He-Ne-Laser wird zunächst in einer Gasentladung Helium angeregt in die metastabilen Niveaus des Singulett und Triplett Systems. Durch resonante Stöße werden Neon Atome selektiv in die Niveaus $4s$ und $5s$ angeregt. Von diesen ausgehend findet Laserstrahlung statt, zu den $5p$ und $4p$ Niveaus. Das $3s$ Niveau wird schließlich durch Wandstoß entvölkert.

6.7.2 Resonator, Moden

Wesentliche Komponente eines Laser ist der Resonator, der für eine vielfachen Durchgang des Laserlichtes durch das Medium sorgt. Die Lebensdauer eines Photons in dem Resonator wird durch eine Zeitkonstante $\tau_{Resonator}$ bestimmt. Diese berechnet sich aus der Länge des Resonators L und dem Reflektionsvermögen R der Spiegel zu:

$$\frac{1}{\tau_{Resonator}} = \frac{c}{L}(1 - R) \quad (6.107)$$

Entsprechend den Randbedingungen des Resonators ist es allerdings nur möglich, eine endliche Zahl von stehenden Wellen in diesen einzupassen. D.h. die resonante Verstärkung findet nur für bestimmte Frequenzen statt. Ist die Lichtausbreitung parallel zur Symmetrieachse des Resonators, so bezeichnet man diese Frequenzen als **longitudinale Moden**, wie in Abb. 6.17 illustriert.

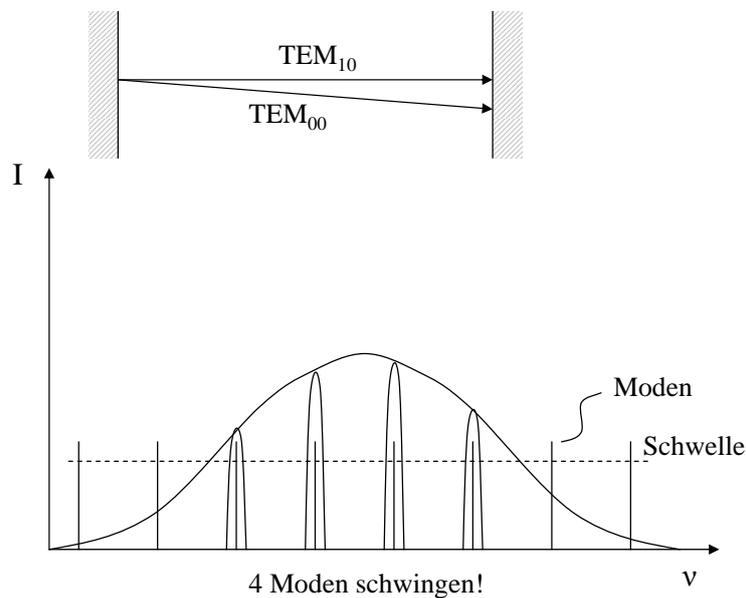


Abbildung 6.17: Durch die Randbedingung in dem Resonator sind nur bestimmte stehende Wellen zulässig. Je nach Verstärkungsprofil können mehrere dieser sog. Moden beim Überschreiten der Laserschwelle anschwingen.

Eine Verkippung der Ausbreitungsrichtung bezüglich der Symmetrieachse des Resonators entspricht einer sog. **transversalen Mode**. Das Verstärkungsprofil ist in der Regel breiter als der Abstand der einzelnen Moden untereinander. Dadurch beobachtet man beim Anschwingen des Lasers mehrere eng beieinander liegende Moden. Man spricht von einem **Multimode-Laser**.

Die einzelnen Moden werden mit der Zahl der Knoten des elektromagnetischen Feldes in die x-,y- und z-Richtung klassifiziert.

$$TEM_{n,m,q} \quad (6.108)$$

Die Zahl der Knoten in z -Richtung, der Symmetrieachse des Resonators, sei q und in die x - und y -Richtung n und m . Oftmals wird der Index q weggelassen. Eine reine longitudinale Mode entspricht demnach **TEM**₀₀ und eine transversale Mode mit einem Knoten in x -Richtung und einer beliebigen Anzahl an Knoten in z -Richtung **TEM**₁₀.

Es ist allerdings möglich, das Anschwingen einzelner Moden zu unterdrücken, indem ein zusätzlicher Filter in den Strahlengang gebracht wird. Ein Interferenzfilter zum Beispiel zeigt eine gute Transmission bei einer periodischen Abfolge von Wellenlängen gegeben durch die Airy-Funktion. Diese Transmissionseigenschaften des Interferenzfilters können so angepasst werden, daß nur eine einzige Mode des ursprünglichen Multimode-Lasers passieren kann. Alle anderen Moden werden gedämpft und können die Schwelle zur Lasertätigkeit nicht überschreiten. Dadurch wird ein **Single-Mode Laser** realisiert.

6.7.3 Erzeugung kurzer Pulse (Vertiefung)

Für die Erzeugung von kurzen Pulsen gibt es mehrere Möglichkeiten:

Güteschaltung

Bringt man in den Resonator des Lasers ein zusätzliches Element ein, dessen Transmission man steuern kann, so erlaubt dies eine Variation der Resonatorgüte (Q) (siehe Abb. 6.18). Dieses Element kann z.B. ein drehender Spiegel sein, der nur in einer Orientierung richtig ausgerichtet ist für das Anschwingen des Lasers. Ist die Transmission klein, so wird die Besetzungsinversion sehr stark erhöht, da das obere Laserniveau nicht effektiv abgeregt wird. Erhöht sich jetzt zu einem Zeitpunkt t_s die Güte des Resonators, so kann die Besetzungsinversion des oberen Niveaus plötzlich effektiv durch induzierte Emission abgebaut werden und es entsteht ein kurzer intensiver Laserpuls. Die Länge des Pulses ergibt sich aus der Zeitspanne, die benötigt wird, um die Inversion abzubauen. Nachdem sich die Photonenvervielfältigung als Lawine in dem Lasermedium durch induzierte Emission ausbreitet, ergibt sich als Zeitspanne:

$$\Delta t = \frac{L}{c} \quad (6.109)$$

mit L der Länge des Mediums und c der Lichtgeschwindigkeit. Bei typischen Laserabmessungen von cm...m ergeben sich somit Pulslängen im Bereich ns.

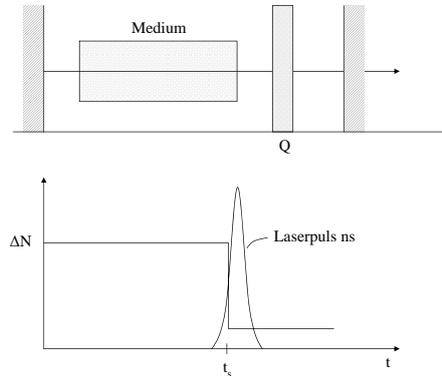


Abbildung 6.18: Durch eine Güteschaltung (z.B. Drehspiegel) wird die Besetzungsinversion in einem sehr kurzen Laserpuls abgebaut.

Optische Kompression

Die sog. optische Kompression zur Erzeugung kurzer Pulse verwendet zwei Elemente, ein nicht-lineares Medium gefolgt von einem Doppeltgitter.

Zunächst tritt ein Laserpuls durch ein nicht-lineares optisches Element mit einem Brechungsindex, der von der Intensität $I(t)$ des Laserpulses abhängt. Der lineare Anteil des Brechungsindex n sei n_0 und der nicht-lineare n_2 :

$$n = n_0 + n_2 I(t) \quad (6.110)$$

Der zeitliche Verlauf der Intensität $I(t)$ im Puls läßt sich aus dessen spektraler Verteilung $I(\omega)$ ableiten gemäß:

$$I(t) = \int I(\omega) e^{i(\omega t - kz)} d\omega \quad (6.111)$$

Die Phase $\phi = \omega t - kz$ ergibt mit $\omega n = ck$:

$$\phi = \omega t - \frac{\omega n}{c} z = \omega \left(t - n_0 \frac{z}{c} \right) - n_2 \omega \frac{z}{c} I(t) = \omega \left(t - n_0 \frac{z}{c} \right) - AI(t) \quad (6.112)$$

A sei eine Konstante. Die Abhängigkeit der Frequenz von dem Verlauf der Intensität $I(t)$ ergibt sich aus:

$$\omega = \frac{d\phi}{dt} = \omega_0 - A \frac{I(t)}{dt} \quad (6.113)$$

Nach dem Durchgang des Laserpulses durch das Medium ist der Puls zunächst räumlich (=zeitlich) breiter wegen der normalen Dispersion, gemäß

$n_0 = n_0(\omega)$. Allerdings wird er auch spektral breiter (siehe Abb. 6.19): beim Ansteigen der Intensität zu Beginn des Laserpulses tragen (wegen $\frac{dI(t)}{dt} > 0$ gemäß Gl. 6.113) zunächst nur kleinere Frequenzen bei. Demnach kommt in einem Detektor hinter dem nicht-linearen Medium zunächst Licht mit kleiner Frequenz an. Zum Ende des Pulses tragen (wegen $\frac{dI(t)}{dt} < 0$ gemäß Gl. 6.113) dann große Frequenzen bei. Demnach kommt in einem Detektor hinter dem nicht-linearen Medium Licht mit großer Frequenz später an.

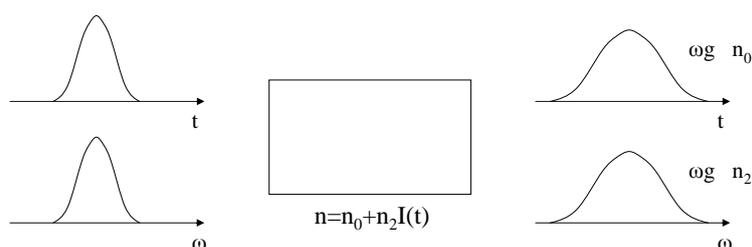


Abbildung 6.19: Beim Durchgang eines Laserpulses durch ein nicht-lineares Medium wird dieser spektral verbreitert, wobei kleine Frequenzen zu früheren Zeiten ankommen, im Vergleich zu hohen Frequenzen.

Dieser so räumlich und spektral verbreiterte Laserpuls wird durch ein Doppeltgitter komprimiert. Beim Durchgang von Licht durch ein Doppeltgitter ist die Weglänge abhängig von der Wellenlänge des Lichts. Eine lange Wellenlänge bedeutet eine größere zurückgelegte Wegstrecke (siehe Abb. 6.20). Bei dem durch das nicht-lineare Medium spektral verbreiterten Puls kommt Licht mit großen Wellenlängen früher am Doppeltgitter an. Nachdem diese Photonen in dem Doppeltgitter einen längeren Weg zurück legen müssen, erfahren sie eine größere zeitliche Verzögerung als Photonen mit kleiner Wellenlänge. Letztere gelangen erst zu einem späteren Zeitpunkt in das Doppeltgitter. Diese wellenlängen-abhängige Verzögerung in dem Doppeltgitter führt zu einer zeitlichen Kompression des Laserpulses. Die spektrale Breite ändert sich dabei nicht mehr. Durch die optische Kompression werden Lichtpulse im Bereich von fs realisiert.

Eine der wichtigsten Anwendungen der fs-Laser sind sog. **pump-probe** Experimente. Hier werden zeitlich verzögert zwei Laserpulse auf ein System eingestrahlt. Der erste Laserpuls dient der Anregung des Systems (*pump*), der zweite, um den Anregungszustand per Absorption zu detektieren (*probe*). Durch die hohe Zeitauflösung lassen sich elektronische Anregungen z.B. bei chemischen Reaktionen verfolgen, deren Zeitdauer im Bereich fs bis ns liegt.

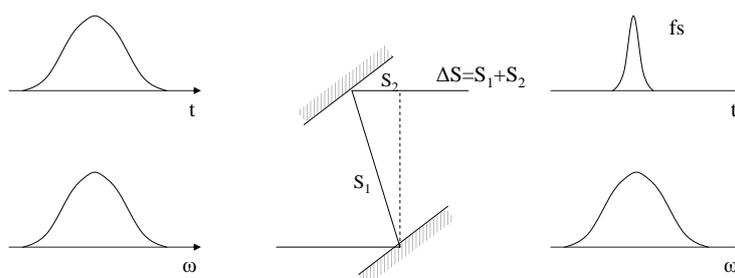


Abbildung 6.20: Beim Durchgang eines Laserpulses durch ein Doppeltgitter ist die Zeitverzögerung für lange Wellenlängen größer. Demnach wird der spektral verbreiterte Puls zeitlich komprimiert.

Kapitel 7

Moleküle

Die Bildung von Molekülen aus Atomen ist die Grundlage chemischer Reaktionen. Bei der Beschreibung der Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen muß berücksichtigt werden, daß der Ort des Elektrons schwächer lokalisiert ist im Vergleich zu einem Atom, da ein Molekül räumlich ausgedehnter ist.

Die einfachsten Moleküle die man betrachten sind **homonukleare** Moleküle bestehend aus zwei gleichartigen Atomen. Das einfachste dieser Moleküle ist das H_2^+ Ion.

7.1 Das H_2 Molekül

7.1.1 Das H_2^+ Ion

Betrachten wir ein Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+ . Der Abstand der Protonen sei gegeben als R und der Abstand des Elektrons zum Proton A sei r_A und zu Proton B r_B , wie in Abb. 7.1 illustriert.

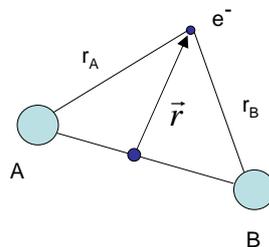


Abbildung 7.1: Koordinatensystem für das H_2^+ -Ion.

Die potentielle Energie des Systems hat jeweils einen anziehenden Beitrag des Elektrons zu den beiden Protonen und einen abstoßenden Anteil der Protonen untereinander.

$$E_{pot} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \quad (7.1)$$

Um die Wellenfunktion des *einen* Elektrons zu bestimmen, machen wir den Ansatz, daß diese durch eine lineare Kombination der atomaren Wellenfunktionen entsteht (**LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals**).

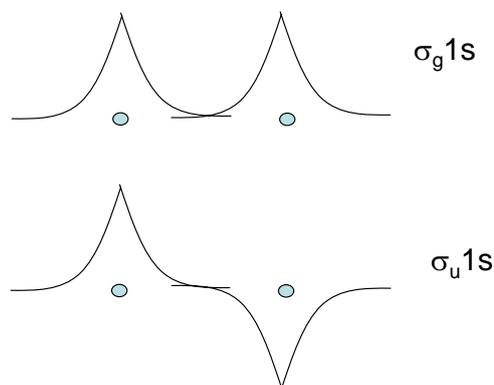


Abbildung 7.2: Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO. Überlagerung der 1s Wellenfunktionen als gerade und ungerade Gesamtwellenfunktion.

$$\Psi = c_1\Phi_A + c_2\Phi_B \quad (7.2)$$

Mit Φ_A der Wellenfunktion des Elektrons am Kern A und Φ_B der Wellenfunktion des Elektrons am Kern B. Im Grundzustand ist dies zum Beispiel die 1s Wellenfunktion:

$$\Phi_A(1s) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_A}{a_0}} \quad (7.3)$$

Die Normierung der Wellenfunktion liefert:

$$\int \|\Psi\|^2 = c_1^2 \int \Phi_A^2 + c_2^2 \int \Phi_B^2 + 2c_1c_2 \underbrace{\int \Phi_A\Phi_B}_{S_{AB}} = 1 \quad (7.4)$$

Den Ausdruck S_{AB} bezeichnet man als Überlappintegral. Nachdem die Funktionen Φ_A normiert sind, muß gelten:

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{AB} = 1 \quad (7.5)$$

Wegen der Symmetrie der Wellenfunktion bezüglich der Symmetrieebene des Moleküls muß gelten, daß $|c_1|^2 = |c_2|^2$ und somit $c_1 = \pm c_2$. Daraus folgen zwei mögliche Linearkombinationen, die als gerade und ungerade bezeichnet werden (siehe Abb. 7.2):

$$\Psi_{gerade} = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B) \quad (7.6)$$

$$\Psi_{ungerade} = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\Phi_A - \Phi_B) \quad (7.7)$$

Die Symmetrie der Wellenfunktion läßt sich durch eine Spiegelung am Koordinatenursprung ermitteln. Gerade und ungerade Funktionen liegen vor falls gilt:

$$\Psi_{gerade}(\vec{r}) = \Psi_{gerade}(-\vec{r}) \quad (7.8)$$

$$\Psi_{ungerade}(\vec{r}) = -\Psi_{ungerade}(-\vec{r}) \quad (7.9)$$

Ein Vergleich mit Abb. 7.2 zeigt, daß die Linearkombination $\Phi_A(1s) + \Phi_B(1s)$ einer geraden und die Linearkombination $\Phi_A(1s) - \Phi_B(1s)$ einer ungeraden Wellenfunktion entspricht. Der Hamilton-Operator für das H₂⁺ Ion ist:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + E_{pot}(r_A, r_B, R) \quad (7.10)$$

mit Erwartungswerten der Energie zu:

$$E_{gerade} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad (7.11)$$

$$E_{ungerade} = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \quad (7.12)$$

Hier sind $H_{AA} = \int \Phi_A \hat{H} \Phi_A$ und $H_{AB} = \int \Phi_A \hat{H} \Phi_B$ von R abhängige Integrale. Die Variation der potentiellen Energie mit dem Abstand der Protonen, einmal für den bindenden Zustand einmal für den anti-bindenden Zustand, ist in Abb. 7.3 gezeigt. Beim bindenden Zustand entsteht ein Minimum in

der Energie bei einem Atomkernabstand von 1.06 Å. Die Aufspaltung in einen bindenden und einen nicht-bindenden Zustand ist durch die Größe der Überlappintegrale S_{AB} und H_{AB} fest gelegt. Ist der Überlapp groß, so findet auch eine große Aufspaltung statt.

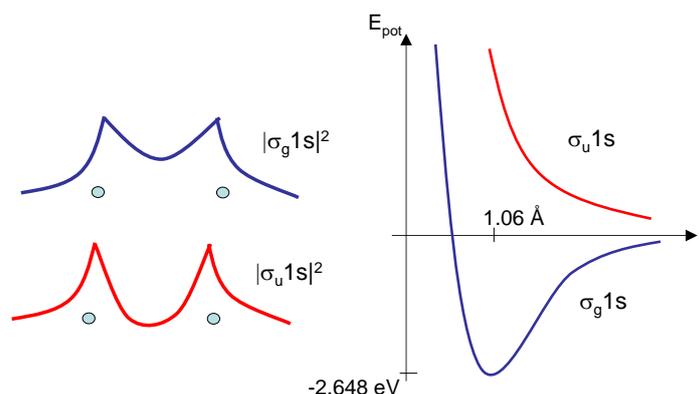


Abbildung 7.3: Elektronendichte im H₂⁺-Ion für die gerade und ungerade Gesamt-Wellenfunktion. Potentielle Energie in Abhängigkeit vom Atomkernabstand R .

Das Minimum in der Energie kommt durch zwei Anteile zustande:

- **Abschirmung der Protonen-Abstoßung**

Bildet man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons $|\Psi^2|$, so erkennt man, daß nur im Fall der geraden Gesamtwellenfunktion eine endliche Elektronendichte *zwischen* den beiden Protonen entsteht. Diese endliche Elektronendichte reduziert die abstoßende Wechselwirkung der beiden Protonen untereinander. Demzufolge beschreibt die Funktion Ψ_{gerade} den bindenden Molekülzustand und die Funktion $\Psi_{ungerade}$ den anti-bindenden Zustand.

- **Austauschwechselwirkung**

Das Volumen der Wellenfunktion ist ein Maß für die Unbestimmtheit Δx des Ortes des Elektrons. Nach der Heisenberg'schen Unschärferelation $\Delta x \Delta p > \hbar$, ist eine große Unsicherheit im Ort automatisch mit einer geringeren kinetischen Energie verknüpft¹. Dies be-

¹Eine analoge Überlegung wurde oben angestellt, als wir aus der Unschärferelation für einen Atomkern, gegeben durch den Bohr'schen Radius a_0 , die Bindungsenergie Ry abgeleitet haben.

zeichnet man als Austauschwechselwirkung, da das Elektron sich entweder am Ort des Protons A oder B befinden kann und somit die molekulare Wellenfunktion ein größeres Volumen einnimmt als die atomaren. Dies reduziert die kinetische Energie.

Die Bindungsenergie, die sich aus diesem Ansatz berechnet ist -1.79 eV, was noch nicht mit dem exakten Wert von -2.648 eV übereinstimmt. Eine bessere Näherung bekommt man, wenn man berücksichtigt, daß die **1s** Wellenfunktionen durch die Anwesenheit der zwei Protonen asymmetrisch wird. Dafür verwendet man den Ansatz:

$$\Phi_A = c(1 + \lambda z)e^{-\eta(R)\frac{r_A}{a_0}} \quad (7.13)$$

Der Faktor λ berücksichtigt, daß die **1s** Wellenfunktion in z Richtung durch die Anziehung des zweiten Atomkerns verzerrt ist (siehe Abb. 7.4).

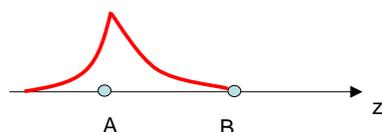


Abbildung 7.4: Die Anziehung des Elektrons von beiden Atomkernen führt zu einer Asymmetrie der 1s Wellenfunktion.

Der Faktor $\eta(R)$ berücksichtigt, daß das Elektron zum Beispiel bei kleinen Werten von R , eher eine Kernladung von $2e$ sieht. Es stellt sich eine neue Gleichgewichtslage für R ein. Mit stärkerer Anisotropie wird einerseits die Bindungsenergie größer, da sich der mittlere Abstand Elektron-Atomkern verringert. Auf der anderen Seite wird allerdings das Volumen das die Wellenfunktion einnimmt, kleiner und gemäß Unschärferelation steigt die kinetische Energie des Teilchens.

7.1.2 Entartung der Molekül-Wellenfunktionen

Wie ist jetzt der Grad der Entartung der Energie-Eigenwerte, die zu diesen Wellenfunktionen gehört? Durch die Achse des zwei-atomigen Moleküls ist das kugelsymmetrische Problem eines einzelnen Atoms auf ein zylindersymmetrisches Problem des Moleküls reduziert. Durch diese Reduktion der Dimensionalität stellt nicht nur der Absolutwert des Drehimpulses sondern

zusätzlich auch die Projektion des Drehimpulses auf die z-Achse eine Erhaltungsgröße dar, da die Wellenfunktion bei Rotation um die Molekülachse in sich selbst übergehen muß. Die entsprechende Aufspaltung der Energieniveaus erfolgt analog zur Niveaueaufspaltung von Atomen in einem äußeren elektrischen Feld. Dies wird im folgenden diskutiert.

Der Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes auf ein Atom ist (analog zur Aufspaltung im Magnetfeld) durch das Produkt aus elektrischem Dipolmoment und E-Feld gegeben, gemäß:

$$E_{pot} = -\vec{p}_{el}\vec{E} \quad (7.14)$$

Es lassen sich zwei Situation unterscheiden:

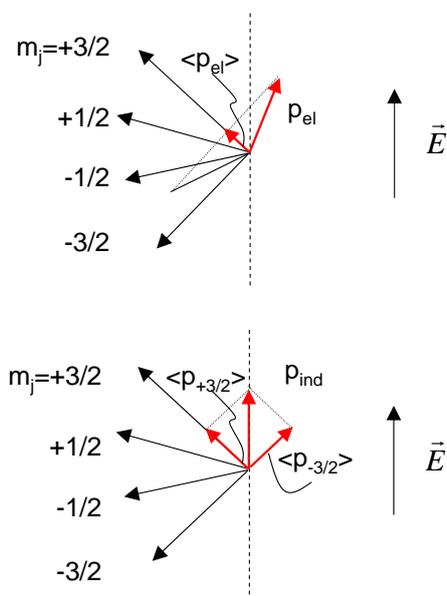


Abbildung 7.5: (oben) Beim linearen Starkeffekt tritt eine Aufspaltung in $2j+1$ Energieniveaus auf, durch die unterschiedlichen Orientierungen eines statischen elektrischen Dipolmomentes bezüglich eines äußeren elektrischen Feldes. (unten) Bei einem induzierten elektrischen Dipolmoment zeigt dieses immer zunächst in Richtung des elektrischen Feldes, d.h. Zustände mit gleicher Projektion des Drehimpulses \vec{j} auf die z-Achse haben denselben Energie-Eigenwert. Dies entspricht einer 2-fach Entartung.

- **Atom besitzt ein statisches elektrisches Dipolmoment linearer Starkeffekt**

Besitzt ein Atom oder ein Molekül ein statisches Dipolmoment, so ändert sich die potentielle Energie mit dessen Ausrichtung zu einem äußeren elektrischen Feld. In der Regel tritt ein statisches Dipolmoment bei hetero-nuklearen Molekülen wie NaCl auf. Der elektronische Zustand des Atoms oder Moleküls ist durch einen Gesamtdrehimpuls \vec{j} charakterisiert. Allerdings zeigt, im Gegensatz zum magnetischen Dipolmoment, das elektrische Dipolmoment in der Regel *nicht* in dieselbe Richtung wie \vec{j} . Dadurch entsteht eine Präzession des elektrischen Dipolmoments um die Achse von \vec{j} und nur der Mittelwert $\langle \vec{p}_{el} \rangle$ ist für die Energieaufspaltung relevant. Dies ist in Abb. 7.5 veranschaulicht.

Für die Ausrichtung von \vec{j} sind nur bestimmte Orientierungen bezüglich der Quantisierungsachse z zulässig. Nachdem $\langle \vec{p}_{el} \rangle$ direkt mit dem Gesamtdrehimpuls verknüpft ist, ergeben sich neben $2j+1$ Orientierungen für \vec{j} auch $2j+1$ Orientierungen für $\langle \vec{p}_{el} \rangle$. Dies entspricht einer Aufspaltung in $2j+1$ unterschiedliche Energieniveaus im äußeren elektrischen Feld. Dies bezeichnet man als **linearen Starkeffekt**, da die Aufspaltung direkt proportional zu der Feldstärke ist.

- **Atom besitzt kein statisches elektrisches Dipolmoment quadratischer Starkeffekt.**

Bei einem Atom, das kein elektrische Dipolmoment besitzt, kann ein Dipolmoment induziert werden, da das äußere elektrische Feld die Elektronenhülle gegenüber dem Atomkern verschiebt. Dieses induzierte Dipolmoment wird durch die sog. **Polarisierbarkeit** α beschrieben gemäß:

$$\vec{p}_{el}^{ind} = \alpha \vec{E} \quad (7.15)$$

Die potentielle Energie dieses induzierten Dipolmoments im äußeren elektrischen Feld ist demnach:

$$E_{pot} = -\vec{p}_{el}^{ind} \vec{E} = -\alpha \vec{E} \vec{E} = -\alpha |E|^2 \quad (7.16)$$

Man spricht wegen der E^2 Abhängigkeit vom **quadratischen Starkeffekt**. Nachdem das Dipolmoment erst durch \vec{E} induziert wird, zeigt \vec{p} immer in dieselbe Richtung wie \vec{E} . Demnach haben die Zustände zu $m_j = \pm 3/2$ etc. jeweils die gleiche Energie, wie aus Abb. 7.5 ersichtlich.

m_l	Notation	Zahl der Elektronen
0	σ	2 e ⁻
± 1	π	4 e ⁻
± 2	δ	4 e ⁻
...		

Tabelle 7.1: Die Wellenfunktion *eines* Elektrons wird wegen der Entartung bezüglich $\pm m_l$ mit kleinen griechischen Buchstaben bezeichnet

Ein Elektron in einem zwei-atomigen Molekül bewegt sich jetzt im zylindersymmetrischen elektrischen Feld der Atomkerne. Aus dem Ortsanteil der Wellenfunktion ergibt sich dadurch eine Entartung bezüglich $m_l = \pm 2, \pm 1, 0$ und eine Notation wie in Tab. 7.1 gezeigt.

7.1.3 Energie-Eigenwerte zu den Molekül-Wellenfunktionen

Um jetzt einen Zustand für *ein* Elektron zu beschreiben, verwendet man die Notation $\sigma_g 1s, \sigma_u 1s, \pi_u 2p$ etc. Wobei der Index g und u angibt, ob es sich um eine gerade oder ungerade Gesamtwellenfunktion handelt. Um die Abfolge der Energieeigenwerte in einem H₂⁺-Ion zu bestimmen, ist es zweckmäßig für die Darstellung der p-Wellenfunktionen Orbitale zu verwenden. Die räumliche Orientierung der Wellenfunktionen für gegebenen Drehimpuls $|\vec{L}|$ und dessen Projektion $|L_z|$ lassen sich besser in kartesischen Koordinaten schreiben. Aus den Kugelflächenfunktionen zu $l = 1$ mit

$$Y_{l,m}(\vartheta, \phi) = Y_{1,0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \vartheta \quad (7.17)$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\phi} \quad (7.18)$$

$$(7.19)$$

werden neue Linearkombinationen gebildet, die **p-Orbitale**:

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{1,+1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \phi \quad (7.20)$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} + Y_{1,+1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \phi \quad (7.21)$$

$$p_z = Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \phi \quad (7.22)$$

Bei der Überlagerung der atomaren Wellenfunktionen können sich jetzt bindende und anti-bindende Zustände ergeben. Dies ist für die **s** und **p** Zustände in Abb. 7.16 illustriert und im folgenden beschrieben:

- $\sigma_g(\mathbf{1s})$

Überlagert man zwei 1s Wellenfunktion zu einer geraden Wellenfunktion, so ergibt sich der energetisch günstigste bindende Zustand.

- $\sigma_u^*(\mathbf{1s})$

Überlagert man zwei 1s Wellenfunktion zu einer ungeraden Wellenfunktion, so ergibt sich ein nicht bindender Zustand.

- $\sigma_g(\mathbf{2p}, m_l=0)$

Befindet sich das Elektron im 2p Zustand, so entsteht durch die gerade Überlagerung der 2p Wellenfunktion mit $m_l=0$ ein bindender Zustand. Hierbei überlagern sich zwei p_z Orbitale

- $\sigma_u^*(\mathbf{2p}, m_l=0)$

Befindet sich das Elektron im 2p Zustand, so entsteht durch die ungerade Überlagerung der 2p Wellenfunktion mit $m_l=0$ ein nicht-bindender Zustand. Hierbei überlagern sich zwei p_z Orbitale

- $\pi_u(\mathbf{2p}, m_l=\pm 1)$

Befindet sich das Elektron im 2p Zustand, so entsteht durch die ungerade Überlagerung der 2p Wellenfunktion mit $m_l=1$ ein bindender Zustand. Hierbei überlagern sich zwei p_x oder p_y Orbitale.

- $\pi_g^*(\mathbf{2p}, m_l=\pm 1)$

Befindet sich das Elektron im 2p Zustand, so entsteht durch die gerade Überlagerung der 2p Wellenfunktion mit $m_l=1$ ein nicht-bindender Zustand. Hierbei überlagern sich zwei p_x oder p_y Orbitale.

Die Stärke der Bindung ergibt sich aus dem Grad der Überlappung der beiden Wellenfunktionen. So ist der $\pi_u(\mathbf{2p})$ Zustand stärker gebunden als der $\sigma_g(\mathbf{2p})$ Zustand, da sich die p-Orbitale hier zweifach überlagern können. Die energetische Abfolge ist demnach: $\sigma_g(\mathbf{1s}), \sigma_u^*(\mathbf{1s}), \sigma_g(\mathbf{2s}), \sigma_u^*(\mathbf{2s}), \pi_u(\mathbf{2p}), \sigma_g(\mathbf{2p}), \pi_g^*(\mathbf{2p}), \sigma_u(\mathbf{2p})$

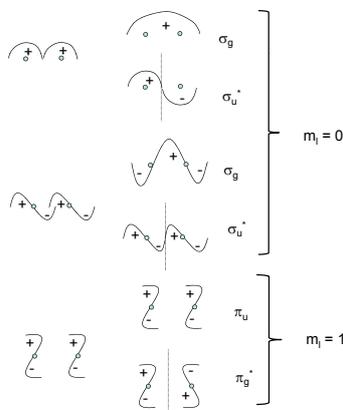


Abbildung 7.6: Lineare Kombination atomarer Wellenfunktionen zur Bildung einer Gesamtwellenfunktion. Aufgetragen ist nur der Winkelanteil. + und - geben an, ob Ψ positiv oder negativ ist. Für die Unterscheidung in gerade und ungerade Zustände muß man die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion betrachten. Bildet sich in dem Molekül eine Knoten zwischen den beiden Atomkernen (gekennzeichnet mit einer gestrichelten Linie), so ist dieser Zustand anti-bindend (mit einem * gekennzeichnet).

7.1.4 Das H₂ Molekül (Vertiefung)

Ansatz für die Wellenfunktion

Die Geometrie des H₂-Moleküls ist in Abb. 7.7 skizziert. Für den Ansatz einer Vielteilchen-Wellenfunktion im Wasserstoffmolekül gibt es zwei unterschiedliche Ansätze: einen Produktansatz von Ein-Elektron-Wellenfunktionen oder den direkten Ansatz einer Vielteilchen-Wellenfunktion.

- **Linear Combination of Molecular Orbitals (MO-LCAO)**

Man beginnt zunächst mit dem Ansatz einer molekularen Wellenfunktion für *ein* Elektron am Ort \vec{r}_1 ²:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\Phi_A(\vec{r}) + \Phi_B(\vec{r})) \quad (7.23)$$

Daraus bildet man einen Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2) \quad (7.24)$$

²Der Vektor \vec{r}_1 bezeichnet den Abstand und Richtung vom Schwerpunkt des Moleküls.

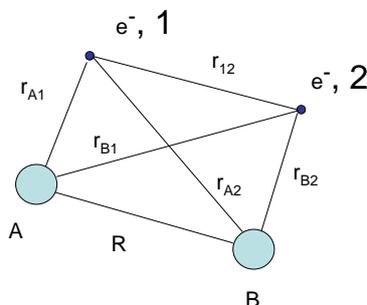


Abbildung 7.7: Koordinatensystem für das H₂-Molekül.

Multipliziert man diesen Ansatz aus, so ergibt sich:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{2 + 2S_{AB}} [\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_A(\vec{r}_2) + \Phi_B(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2) + \Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2) + \Phi_A(\vec{r}_2)\Phi_B(\vec{r}_1)] \quad (7.25)$$

Nachdem die Wellenfunktion symmetrisch unter Vertauschung der Elektronen bleibt, muß die Spinwellenfunktion anti-symmetrisch sein. Der Zustand ist dem entsprechend ein Singulett-Zustand.

- **Heitler-London-Methode**

Alternativ zu dem einfachen Produktansatz läßt sich auch direkt eine Wellenfunktion für *zwei* Elektronen konstruieren:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}} (\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2) \pm \Phi_A(\vec{r}_2)\Phi_B(\vec{r}_1)) \quad (7.26)$$

Man erkennt aus dem Vergleich von Gl. 7.25 und Gl. 7.26, daß bei letzterer die Terme $\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_A(\vec{r}_2)$ und $\Phi_B(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)$ fehlen. Diese Terme entsprechen einer Lokalisierung der Elektronen an einem der beiden Atomkerne und demnach einem H⁺-H⁻ Molekül. Dieser Zustand ist sehr unwahrscheinlich und wird von dem MO-LCAO Ansatz überbewertet.

Bindungszustände im H₂ Molekül

Die potentielle Energie des Gesamtsystems H₂ hat Terme (siehe Abb. 7.7) entsprechend der anziehenden bzw. abstoßenden Wechselwirkung der Teilchen untereinander:

$$E_{pot} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \quad (7.27)$$

Der Hamilton-Operator ergibt sich zu:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + E_{pot} \quad (7.28)$$

Man fasst nun einzelne Terme, die einem Elektron in einem einzelnen H Atom entsprechen, zusammen zu $\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{A1}}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \quad (7.29)$$

D.h. die Energie im H₂ Molekül ergibt sich aus einer Überlagerung der H Bindungsenergie plus gemischter Terme plus der Elektronen- und Kernabstoßung. Für die Wellenfunktion verwenden wir den Heitler-London-Ansatz. Der Energieeigenwert berechnet sich aus:

$$\begin{aligned} E &= \int \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{2(1 \pm S_{AB}^2)} \int \int [\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2) + \Phi_A(\vec{r}_2)\Phi_B(\vec{r}_1)] \hat{H} \\ &\quad [\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2) + \Phi_A(\vec{r}_2)\Phi_B(\vec{r}_1)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (7.30) \end{aligned}$$

Beim Ausmultiplizieren des Integranden entstehen jeweils gleichartige und gemischte Glieder, wie folgt:

- **Ausdruck** $\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)\hat{H}\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)$

– Terme mit \hat{H}_1 und \hat{H}_2

Diese Terme liefern jeweils den Energieeigenwert eines isolierten Wasserstoffatoms, gemäß

$$\begin{aligned} \int \int \Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)\hat{H}_1\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 &= \\ \underbrace{\int |\Phi_A(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1}_{=1} \underbrace{\int |\Phi_B(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_2}_{=1} E_0 &= E_0 \quad (7.31) \end{aligned}$$

Die atomaren Wellenfunktionen Φ_A und Φ_B sind normiert.

- Terme mit $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}}$ und $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A2}}$

Diese Terme entsprechen der anziehende Wechselwirkung des Elektron 1/2 durch den Kern B/A.

$$\underbrace{\int |\Phi_B(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_2}_{=1} \int |\Phi_A(\vec{r}_1)|^2 \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} d\vec{r}_1 = A \quad (7.32)$$

- Terme mit $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$

Dieser Term entspricht der abstoßenden Wechselwirkung des Elektronen untereinander:

$$\int \int |\Phi_A(\vec{r}_1)|^2 |\Phi_B(\vec{r}_2)|^2 \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = E_{WW} \quad (7.33)$$

Zusammen mit der Abstoßung der Atomkerne untereinander ergibt sich ein Beitrag E' zur Gesamtenergie von:

$$E' = 2 \left[2E_0 + 2A + E_{WW} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \quad (7.34)$$

Der Faktor 2 vor der Klammer berücksichtigt, daß der Ausdruck $\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)\hat{H}\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)$ zweimal beim Ausmultiplizieren des Integranden in Gl. 7.30 entsteht.

• **Ausdruck** $\pm\Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)\hat{H}\Phi_A(\vec{r}_2)\Phi_B(\vec{r}_1)$

- Term mit \hat{H}_1 und \hat{H}_2

Diese Terme liefern jeweils den Energieeigenwert multipliziert mit dem Überlappintegral S_{AB}^2 gemäß

$$\pm \int \int \Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)\hat{H}_1\Phi_A(\vec{r}_2)\Phi_B(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \pm E_0 S_{AB}^2 \quad (7.35)$$

- Terme mit $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}}$ und $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A2}}$

Diese Terme entsprechen dem Produkt aus Überlappintegral mal Austauschintegral für ein Elektron:

$$\pm \int \int \Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_B(\vec{r}_2) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} \right) \Phi_A(\vec{r}_2) \Phi_B(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \pm S_{AB} D \quad (7.36)$$

mit

$$D = \int \Phi_A(\vec{r}_1) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} \right) \Phi_B(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (7.37)$$

Dies bezeichnet man als Austauschwechselwirkung, da es berücksichtigt, daß das Elektron am Ort \vec{r}_1 zum Zustand Φ_A oder zum Zustand Φ_B gehören kann.

– Term mit $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$

Dieser Term entspricht der abstoßenden Wechselwirkung der Elektronen untereinander, wobei allerdings nicht die Ladungsdichte sondern die sog. **Austauschdichte** eingeht:

$$\pm \int \int \Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_B(\vec{r}_2) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \Phi_A(\vec{r}_2) \Phi_B(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \pm E_{AW} \quad (7.38)$$

– Term mit $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$

Dieser Term entspricht der abstoßenden Wechselwirkung der Protonen untereinander:

$$\pm \int \int \Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_B(\vec{r}_2) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \Phi_A(\vec{r}_2) \Phi_B(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \pm S_{AB}^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (7.39)$$

Zusammen ergibt sich als Beitrag E'' zur Gesamtenergie von:

$$E'' = 2 \left[\pm 2E_0 S_{AB}^2 \pm 2DS \pm E_{AW} \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} S_{AB}^2 \right] \quad (7.40)$$

Der Faktor 2 vor der Klammer berücksichtigt, wie oben, daß der Ausdruck zweimal beim Ausmultiplizieren des Integranden in Gl. 7.30 entsteht.

Insgesamt bekommt man unter Berücksichtigung der Normierung der Gesamtwellenfunktion aus $E = \frac{1}{2(1 \pm S_{AB}^2)} (E' + E'')$:

$$E = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \pm \underbrace{\frac{2A + E_{WW}}{1 \pm S_{AB}^2}}_{e^- \text{-Statik}} \pm \underbrace{\frac{2DS + E_{AW}}{1 \pm S_{AB}^2}}_{\text{Austausch-WW}} \quad (7.41)$$

Der Beitrag der Elektro-Statik setzt sich aus der Elektron-Proton-Anziehung und der Elektron-Elektron-Abstoßung zusammen. Der Term der Austauschwechselwirkung ist kleiner als Null, da der Term $2DS$ negativ und größer als E_{AW} ist. Demnach ist der symmetrische Zustand der Orts-Wellenfunktion, der zum $+$ Zeichen gehört, energetisch günstiger. Nachdem die Orts-Wellenfunktion symmetrisch ist, müssen die Spins antiparallel stehen, d.h. der Grundzustand ist ein Singulett-Zustand. Der genaue Verlauf der Gesamtenergie E mit dem Kernabstand R ist in Abb. 7.8 gezeigt. Man erkennt, daß nur im Singulett Zustand ein bindender Zustand gebildet wird. Im Triplett-Zustand muß ein Elektron in den anti-bindenden Zustand $\sigma_u 1s$ sein, der die Bildung eines stabilen Moleküls verhindert.

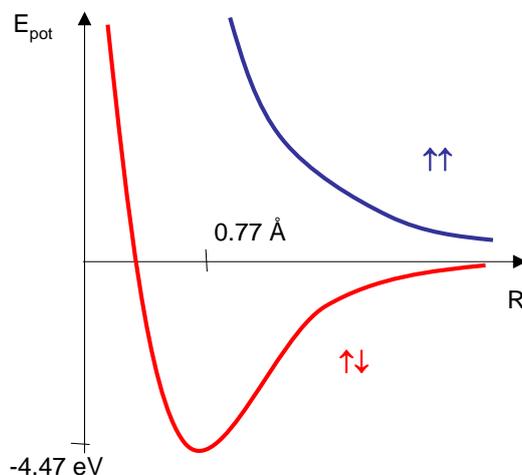


Abbildung 7.8: Potentielle Energie in Abhängigkeit vom Atomkernabstand R für das H₂ Molekül.

Man erkennt zudem, daß die Bindungsenergie im H₂ Molekül größer als im H₂⁺ Ion ist und der Abstand der Protonen kleiner ist. Im Wasserstoffmolekül schirmen zwei Elektronen die positiven Ladungen der Protonen ab. Demnach ist der Abstand kleiner und die Bindungsenergie größer.

	$\sigma_g 1s$	$\sigma_u 1s$	$\sigma_g 2s$	$\sigma_u 2s$	$\pi_u 2p$	$\sigma_g 2p$	
H_2^+	\uparrow						$^2 \sum_g$
H_2	$\uparrow\downarrow$						$^1 \sum_g$
He^+	$\uparrow\downarrow$	\uparrow					$^2 \sum_u$
He_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$					nicht stabil
B_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow$		$^3 \sum_g$
N_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$^1 \sum_g$

Tabelle 7.2: Konfigurationen von zwei-atomigen Molekülen

7.2 Elektronische Zustände zwei-atomiger Moleküle

Die Drehimpulse der einzelnen Elektronen in einem Molekül koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls. Nachdem nur die z-Komponente des Drehimpulses Erhaltungsgröße ist, ergibt sich der Gesamtdrehimpuls zu:

$$M_L = \sum_i m_{l,i} \quad (7.42)$$

Die Molekül-Zustände werden dann mit folgenden Termen bezeichnet:

$$\boxed{^{2S+1}\Lambda_{g/u}} \quad (7.43)$$

Hierbei ist $\Lambda = M_L$. Die Reihenfolge der Ein-Elektron-Niveaus auf der Energieskala ist $\sigma_g(1s)$, $\sigma_u(1s)$, $\sigma_g(2s)$, $\sigma_u(2s)$, $\pi_u(2p)$, $\sigma_g(2p)$ (siehe Tab. 7.2).

Für die Besetzung der elektronischen Zustände in Molekülen gelten jetzt wieder die Hund'schen Regeln. So werden zum Beispiel bei dem Bor Molekül B_2 zunächst zwei Elektronen mit parallelem Spin in dem 4-fach entarteten Zustand $\pi_u(2p)$ eingefüllt. Nachdem die Wellenfunktion anti-symmetrisch sein muß, ist die Quantenzahl des einen Elektrons $m_{l,1} = +1$ und die des anderen $m_{l,2} = -1$. Daraus ergibt sich ein Gesamtdrehimpuls $M_L = 0$ und der Grundzustand ist $^3 \sum_g$.

Die Besetzung der elektronischen Zustände eines Moleküls legt fest, ob ein bindender oder ein nicht bindender Zustand gebildet wird. So wird beim He_2 -Molekül der $\sigma_u(1s)$ -Zustand mit zwei Elektronen besetzt. Dies ergibt einen nicht-bindenden Zustand, und deshalb ist He_2 kein stabiles Molekül. Der Übergang von bindend- zu nicht-bindend soll an zwei Beispielen illustriert werden:

- Excimere

Obwohl das He_2 -Molekül instabil ist, gelingt es einen gebundenen Zustand zu erzeugen, wenn man ein Elektron in den $\sigma_g(2s)$ -Zustand anregt. Dieses angeregte He_2^* -Molekül ist ein gebundener Zustand, der in den dissoziativen Grundzustand, wie in Abb.7.9 verdeutlicht, zerfallen kann. Nachdem der Grundzustand dissoziativ ist, werden hierbei Photonen mit unterschiedlichen Wellenlängen emittiert.

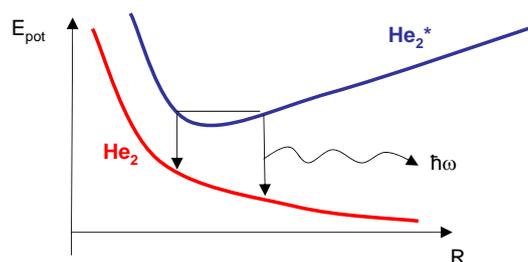


Abbildung 7.9: Excimere sind Moleküle, deren Grundzustand dissoziativ ist, deren angeregte Zustände aber gebunden sein können.

Diese sog. **Excimere** eignen sich gut zur Erzeugung von Laserstrahlung. Zum einen eignet sich das breite Emissions-Profil zur Erzeugung von Laserlicht bei variabler Wellenlänge, die durch die Auslegung des Resonators festgelegt werden kann. Zum anderen ist der Grundzustand dissoziativ, so daß die notwendige Besetzungsinversion automatisch vorliegt, falls es gelingt angeregte He_2^* -Moleküle zu bilden. Diese Excimere lassen sich aus zahlreichen Atomen zusammensetzen.

- **Katalyse**

Die Dissoziation eines Molekül wird induziert indem der nicht-bindende Zustand besetzt wird. Dies kann am Beispiel eines H_2 -Moleküls, durch Anregung der Elektronen vom $\sigma_g(1s)$ -Zustand in den $\sigma_u(1s)$ -Zustand erfolgen. Im thermischen Gleichgewicht benötigt man dafür allerdings Temperaturen von ca. 2000 K um das chemische Gleichgewicht $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ in Richtung 2H zu verschieben. Bei der sog. **Katalyse** macht man sich den Umstand zunutze, daß die Besetzung des nicht-bindenden Zustandes auch durch Ladungstransfer von Elektronen aus einem Festkörper erfolgen kann.

Bringt man in dem Beispiel ein H_2 -Molekül in Kontakt mit einer Oberfläche, so kann bei einer geeigneten Lage der Energieniveaus unterein-

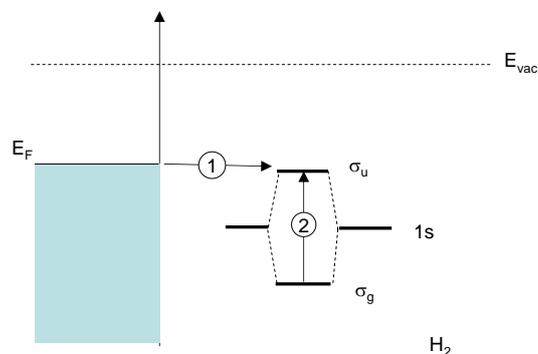


Abbildung 7.10: Ein wesentlicher Schritt bei der Katalyse ist das Brechen einer Molekülbindung durch Ladungstransfer von der Oberfläche in den nicht-bindenden Zustand des Moleküls.

ander, ein Festkörper-Elektron in den unbesetzten $\sigma_u(1s)$ -Zustand tunneln³. Damit wird der nicht-bindende Zustand besetzt und das Molekül dissoziiert. Im Vergleich zur thermischen Dissoziation (Weg (2) in Abb. 7.10) benötigt man bei der Katalyse wesentlich geringere Energie (Weg (1) in Abb. 7.10), da die Festkörper-Oberfläche schon ein Elektron mit passender Energie zur Verfügung stellt.

7.3 Chemische Bindung

7.3.1 Nahfeld

Die Bindungsenergie einer chemischen Bindung hat zwei Beiträge:

- **Valenzelektronen**

In einem Molekül wird ein bindender Zustand realisiert, wenn die Elektronen die abstoßende Wirkung der Atomkerne untereinander abschirmen. Analoges wurde für die gebundenen Zustände des H_2^+ Ions und des H_2 Moleküls diskutiert. Die Elektronen, die diese Bindung vermitteln, bezeichnet man als **Valenzelektronen**.

- **Austauschwechselwirkung**

³Dies hängt von der Austrittsarbeit des Festkörpers und der Ionisationsenergie in dem Molekül ab (siehe Abb. 7.10).

In einem Molekül haben die Elektronen eine größeren Ausdehnung im Ortsraum. Gemäß der Heisenberg'schen Unschärferelation ergibt sich dadurch eine Erniedrigung der Impulsunschärfe und die kinetische Energie der Elektronen wird geringer. Dies bezeichnet man als Austauschwechselwirkung, da die Ausdehnung der Wellenfunktion der Elektronen durch deren Ununterscheidbarkeit bestimmt ist.

Dies Art der Bindung bezeichnet man auch als **kovalente** Bindung.

7.3.2 Fernfeld

Bei großen Abständen der Atome zueinander ist nur der elektrostatische Beitrag zur Bindung wichtig. Für diese Art der Wechselwirkung lassen sich mehrere Fälle unterscheiden:

- **Ionen-Ionen Wechselwirkung**

Zwei Ionen der Ladungen q_A und q_B im Abstand R wechselwirken durch die Coloumb-Kraft miteinander. Die potentielle Energie ergibt sich zu:

$$E_{pot} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_A q_B}{R} \propto \frac{1}{R} \quad (7.44)$$

- **Ion-Neutral (statisches Dipolmoment) Wechselwirkung**

Ein neutrales Atom habe ein statisches Dipolmoment \vec{p}_{el} . Die potentielle Energie dieses Dipols im Abstand R im Feld eines Ions mit Ladung q_A ergibt sich zu:

$$E_{pot} = -\vec{p}_{el} \vec{E} = |\vec{p}_{el}| \cos \vartheta \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_A}{R^2} \propto \frac{1}{R^2} \quad (7.45)$$

ϑ ist der Winkel zwischen Dipolmoment und der Richtung zwischen Ion und neutralen Atom.

- **Dipol-Dipol Wechselwirkung (statisch)**

Zwei Atome haben ein statisches Dipolmoment $\vec{p}_{A,el}$ und $\vec{p}_{B,el}$. Die potentielle Energie des Dipols $\vec{p}_{A,el}$ im Abstand R im elektrischen Feld \vec{E}_B des Dipols $\vec{p}_{B,el}$:

$$E_{pot} = -\vec{p}_{A,el} \vec{E}_B \quad (7.46)$$

Das Feld des Dipols $\vec{p}_{B,el}$ ist:

$$\vec{E}_B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(3p_B \hat{R} \cos \vartheta_B - \vec{p}_B \right) \quad (7.47)$$

ϑ_B ist der Winkel zwischen Dipolmoment $\vec{p}_{B,el}$ und der Richtung \hat{R} zwischen den Atomen. Damit wird die potentielle Energie zu:

$$E_{pot} = -\vec{p}_{A,el} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(3p_B \hat{R} \cos \vartheta_B - \vec{p}_B \right) \propto \frac{1}{R^3} \quad (7.48)$$

• Dipol-Dipol (induziert) Wechselwirkung

Betrachten wir zwei Atome A und B (siehe Abb. 7.11). Ein elektrisches Dipolmoment von Atom A erzeugt ein elektrisches Feld am Ort des Atoms B gemäß:

$$\vec{E}_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(3|p_A| \cos \theta_A \hat{R} - \vec{p}_A \right) = \frac{2}{4\pi\epsilon_0} p_A \frac{\hat{R}}{R^3} \quad (7.49)$$

Dieses Feld induziert ein Dipolmoment im Atom B gemäß:

$$\vec{p}_B^{ind} = \alpha_B \vec{E}_A \quad (7.50)$$

in umgekehrter Argumentation erzeugt auch ein Dipolmoment am Ort B ein Feld am Ort A:

$$\vec{p}_A^{ind} = \alpha_A \vec{E}_B \quad (7.51)$$

Die potentielle Energie zweier elektrischer Dipole ist:

$$E_{pot} \propto \vec{p}_A \vec{p}_B = \alpha_A \alpha_B |E|^2 \quad (7.52)$$

Setzt man jetzt das Dipolfeld 7.49 ein, so erhält man eine attraktive Wechselwirkung:

$$E_{pot} \propto -\frac{1}{R^6} \quad (7.53)$$

Neben diesem anziehenden Potential gibt es jedoch auch einen abstoßenden Anteil, da bei großer Annäherung der Atome sich die Elektronen wegen dem Pauli-Verbot nicht beliebig nahe kommen können. Es wird

ad hoc postuliert, daß dieser abstoßende Anteil wie $\frac{1}{R^{12}}$ skaliert. Daraus ergibt sich das sog. **Lennard-Jones Potential** für die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder **van-der-Waals Wechselwirkung**:

$$E_{pot} = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6} \quad (7.54)$$



Abbildung 7.11: Induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Insbesondere bei Edelgasen ist eine kovalente Bindung nicht möglich, da die jeweiligen Atome schon vollständig gefüllte Schalen besitzen. Allerdings können diese Atome über eine induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung binden. Die Bindungsenergien liegen jedoch im Bereich meV, so daß diese Art der Bindung nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtbar wird.

7.4 Rotation und Schwingung zwei-atomiger Moleküle

Wesentliches Merkmal der Spektroskopie von Molekülen ist der Umstand, daß sich den elektronischen Anregungen noch Rotations und Schwingungsanregungen überlagern können. Demzufolge enthalten Molekülspektren eine große Vielzahl an Linien.

7.4.1 Rotation

statischer Rotator

Betrachten wir zunächst die Rotation eines Moleküls. Die Gesamtwellenfunktion des Moleküls AB ist eine Funktion von \vec{r} und des Abstandes \vec{R} der Atomkerne untereinander (siehe Abb. 7.16). Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Problem, kann man jedoch berücksichtigen, daß die Bewegung der Atomkerne sehr viel langsamer abläuft im Vergleich zur Bewegung

der Elektronen. Demnach kann man einen Separations-Ansatz machen, der die Bewegung der Atomkerne aus der Gesamtwellenfunktion absepariert:

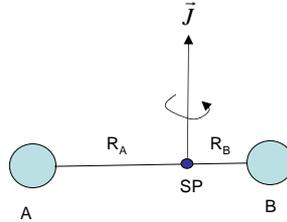


Abbildung 7.12: Rotation eines zwei-atomigen Moleküls aus den Atomen A und B. \vec{J} bezeichnet den Drehimpuls der Molekül-Rotation.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{Kern}(\vec{R})\Psi_{e^-}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (7.55)$$

Beim elektronischen Anteil $\Psi_{e^-}(\vec{r}, \vec{R})$ taucht der Molekülabstand \vec{R} nur als *Parameter* auf. Diese Abseparation der Kernbewegung bezeichnet man als **Born-Oppenheimer-Näherung**. Die Schrödingergleichung für die Bewegung der Atomkerne A und B mit Massen M_A und M_B ergibt dann:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B}\Delta_B + E_{pot}(R) \right] \Psi_{Kern} = E_{Kern}\Psi_{Kern} \quad (7.56)$$

Beim Übergang in das Schwerpunktsystem können wir unter Verwendung der reduzierten Masse $M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ diese Gleichung weiter reduzieren zu:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + E_{pot}(R) \right] \Psi_{Kern} = E_{Kern}\Psi_{Kern} \quad (7.57)$$

Dies ist wieder eine einfache Form der drei-dimensionalen *zentral-symmetrischen* Schrödingergleichung. Die potentielle Energie $E_{pot}(R)$ beschreibt jetzt das attraktive Potential der Atomkerne untereinander. Der Ansatz für die Wellenfunktion Ψ_{Kern} lautet wieder.

$$\Psi_{Kern}(R, \vartheta, \phi) = R(R)Y(\vartheta, \phi) \quad (7.58)$$

Die Bestimmungsgleichung für den winkelabhängige Teil $Y(\vartheta, \phi)$ ist analog zum H-Atom gegeben als:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + J(J+1)Y = 0 \quad (7.59)$$

Der Gesamtdrehimpuls der Rotation ist

$$|J^2| = J(J + 1)\hbar^2 \quad (7.60)$$

Die Rotationsenergie läßt sich aus dem klassischen Drehimpuls $I\omega$ mit dem Trägheitsmoment I ableiten zu:

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{J^2}{2I} = \frac{J(J + 1)\hbar^2}{2MR^2} \quad (7.61)$$

hierbei wurde ausgenutzt, daß sich das Trägheitsmoment schreiben läßt als:

$$I = M_A R_A^2 + M_B R_B^2 = MR^2 \quad (7.62)$$

Ein Molekül kann Photonen absorbieren und emittieren bei Übergängen zwischen den zwei benachbarten Rotationsniveaus (vgl. Abb. 7.13). Die Frequenz der Emissionslinien ist dabei linear von J abhängig, wie man leicht mit $E(J + 1) - E(J)$ aus Gl. 7.69 ableiten kann.

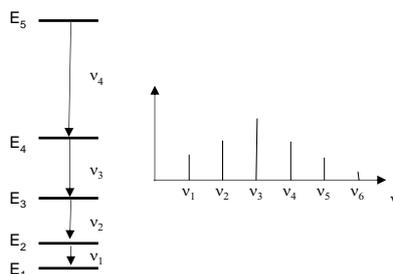


Abbildung 7.13: durch die $J(J + 1)$ Abhängigkeit der Rotationsenergie E_{rot} ergibt sich ein gleichmäßiger Abstand der Rotationslinien im Frequenzraum.

Es gilt allerdings zu beachten, daß das Molekül ein elektrische Dipolmoment haben muß. Damit haben homonukleare Moleküle kein reines Rotationspektrum. Allerdings können sich die Rotationen den elektronischen Anregungen überlagern, wie weiter unten noch gezeigt wird. Die Wellenlängen der Rotationsanregungen liegen im Mikrowellenbereich.

Zentrifugalaufweitung

Bei der Betrachtung der Rotation eines Moleküls kann sich bei hohen Rotations-Quantenzahlen j der Abstand R durch die Zentrifugalkraft auf-

weiten (siehe Abb. 7.14). Das Kräftegleichgewicht ist gegeben durch die Zentrifugalkraft F_z und eine rückstellende Kraft F_k . Diese wird als Federkraft angenommen, was der Parabelnäherung des Potentialminimums der Molekülbindung entspricht.

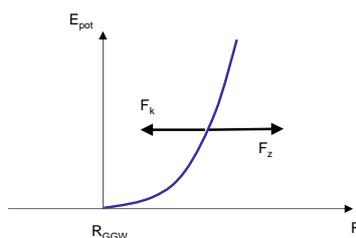


Abbildung 7.14: Durch die Zentrifugalkraft kommt es zu einer Aufweitung des Moleküls.

$$F_z = M\omega^2 R \quad (7.63)$$

$$F_k = -k(R - R_{GGW}) \quad (7.64)$$

Der Abstand R_{GGW} bezeichnet den Abstand des Moleküls im Gleichgewicht ohne Rotation. Mit $J^2 = I^2\omega^2 = M^2R^4\omega^2$ ergibt sich das Kräftegleichgewicht:

$$M\omega^2 R = \frac{M^2 R^4 \omega^2}{MR^3} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{MR^3} = k(R - R_{GGW}) \quad (7.65)$$

D.h. man bekommt:

$$(R - R_{GGW}) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{kMR^3} \quad (7.66)$$

Die potentielle Energie der Rotation inklusive der Aufweitung der Bindung ergibt:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} + \underbrace{\frac{1}{2}k(R - R_{GGW})^2}_{\text{pot. Energie Bindung}} \quad (7.67)$$

Setzt man Gl. 7.66 in Gl. 7.67 ein so ergibt sich als Näherung für die führenden Terme

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_{GGW}^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2M^2kR_{GGW}^6} + \frac{3J^3(J+1)^3\hbar^6}{2M^3k^2R_{GGW}^{10}} \dots \quad (7.68)$$

Die Vorfaktoren zu den Termen proportional zu $J(J+1)$, $J^2(J+1)^2$ und $J^3(J+1)^3$ sind in der Regel tabelliert.

Rotationsbarriere

Betrachtet man ein rotierendes Molekül, so wird seine Bindung durch ein effektives Potential gemäß

$$E_{pot}^{eff}(R) = E_{pot}(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \quad (7.69)$$

beschrieben. Falls R nun größer wird, sinkt der Anteil der kinetischen Energie im Drehimpuls, da J konstant bleibt. Dadurch muß sich die potentielle Energie entsprechend erhöhen. Es entsteht eine Barriere im Potentialtopf, die Rotationsbarriere wie in Abb. 7.15 verdeutlicht. Der Ort für das Maximum der Barriere ergibt sich aus der Ableitung von Gl.7.69:

$$R_{ZB}^3 = \frac{J(J+1)\hbar^2}{M \frac{dE_{pot}(R)}{dR}} \quad (7.70)$$

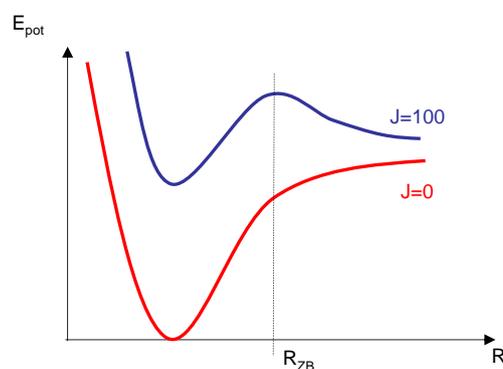


Abbildung 7.15: Rotationsbarriere.

7.4.2 Schwingung

Bei der Schwingungsanregung eines Moleküls ändert sich der Abstand der Atomkerne untereinander. Der Verlauf der potentiellen Energie mit dem Abstand R läßt sich gut mit dem **Morse-Potential** annähern, wie in Abb. 7.16 illustriert.

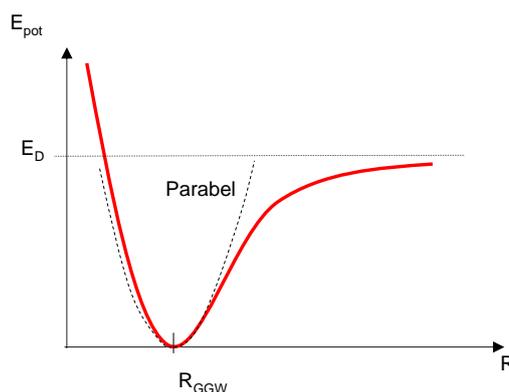


Abbildung 7.16: Das Potential kann in guter Näherung als Parabel um den Gleichgewichtsabstand R_{GGW} angesehen werden.

$$E_{pot}(R) = E_D \left[1 - e^{-a(R-R_{GGW})} \right]^2 \quad (7.71)$$

E_D bezeichnet die Dissoziationsenergie des Moleküls und a und R_{GGW} tabellierte Konstanten. Löst man mit dieser potentiellen Energie die Schrödingergleichung, so bekommt man in erster Näherung die Energieeigenwerte

$$E_{vib}(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{(\hbar\omega)^2}{4E_D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (7.72)$$

Der erste Term gibt den harmonischen Anteil des Potentials wieder und der zweite Term den anharmonischen Anteil. Durch diesen anharmonischen Anteil sind die Energieniveaus nicht mehr äquidistant und die Absorptions- bzw. Emissionslinien der Schwingungsanregungen sind:

$$\Delta E = E(n+1) - E(n) = \hbar\omega \left[1 - \frac{\hbar\omega}{2E_D} (n+1) \right] \quad (7.73)$$

Der Frequenzbereich dieser Anregungen liegt im Infraroten mit Wellenlängen im μm -Bereich. Diesen Schwingungsanregungen können Rotationsanregungen überlagert sein. Nachdem die Rotationsenergien sehr viel kleiner sind, gruppieren sich um einen Schwingungsübergang eine Anzahl von Rotationslinien.

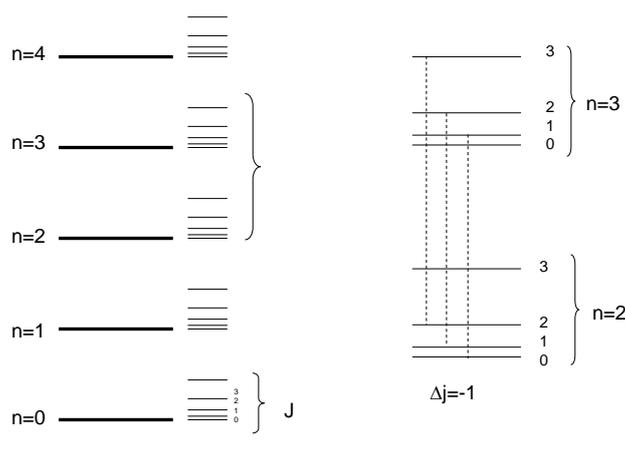


Abbildung 7.17: Rotation-Schwingungs-Übergänge (RoVib).

Die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung durch Rotations-Schwingungs-Übergänge von zweiatomigen Molekülen sind $\Delta n = \pm 1$ und $\Delta J = \pm 1$ (siehe Abb. 7.17).

Bei der Emission und Absorption eines Photons durch Rotations-Schwingungsanregungen muß der Drehimpuls $\pm \hbar$ übertragen werden und bei der Schwingung muß sich das Dipolmoment des Moleküls ändern.

Bei homo-nuklearen zwei-atomigen Molekülen gibt es demnach weder ein Schwingungs- noch ein Rotations-Spektrum. In hetero-nuklearen Molekülen gibt es Rotations-Schwingungsübergänge. Allerdings sind auch reine Schwingungsübergänge nicht möglich, da sich der Drehimpuls des Moleküls dabei nicht ändert. Die Auswahlregel für diese Übergänge ist $\Delta n = \pm 1$ und $\Delta J = \pm 1$.

Das Linienspektrum eines NaCl-Moleküls ist in Abb. 7.18 skizziert. Die Absorptionslinie für den reinen Schwingungsübergang bei ω_0 , dem sog. **Bandenursprung**, fehlt. Zu fallenden und steigenden Frequenzen werden die Rotationsanregungen sichtbar. Linien zu höheren Frequenzen gehören zu Absorptionen mit $\Delta J = +1$ (R-Zweig) und zu kleinen Frequenzen zu Absorptionen mit $\Delta j = -1$ (P-Zweig). Die Linien, die nahe bei der Frequenz ω_0

liegen, gehören zu kleinen Quantenzahlen J . Die entsprechenden Zustände sind $2J + 1$ -fach entartet. Mit steigender Quantenzahl J steigt der Grad der Entartung und damit das statistische Gewicht diesen Zustands in einem Ensemble von Atomen. Die Intensitäten steigen zunächst mit dem Abstand zu ω_0 an. Bei sehr großen Quantenzahlen J sinkt allerdings die Besetzung dieser Zustände gemäß eines Boltzmann-Faktors $e^{-\frac{h\sqrt{J(J+1)}}{k_B T_{rot}}}$ (Rotations-Temperatur T_{rot}).

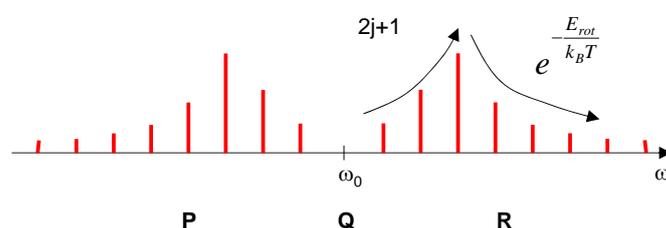


Abbildung 7.18: Das Linienspektrum der Rotations-Vibrations Übergänge ist durch nahezu äquidistante Linien gekennzeichnet. Die Linie um einen Schwingungsübergang bei der Frequenz ω_0 , die zu einer Erniedrigung von j gehören, werden als P-Zweig bezeichnet und die zu einer Erhöhung von j gehören als R-Zweig. Ihre Intensität ergibt sich aus Entartung gemäß $2j + 1$ und Besetzung gemäß $e^{-\frac{E_{rot}}{k_B T_{rot}}}$.

Zur genaueren Betrachtung des Linien-Spektrums muß die Zentrifugalaufweitung berücksichtigt werden. Bei höheren Rotations-Quantenzahlen vergrößert sich dadurch die Bindungslänge eines Moleküls. Deshalb ist mit einer Erhöhung des Drehimpulses $\Delta J = 1$ eine geringere Erhöhung der Rotationsenergie

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \quad (7.74)$$

verbunden. Dies kann im sog. **Fortrat-Diagramm** sichtbar gemacht werden (siehe Abb. 7.19). Hier wird der Drehimpuls $J(\nu)$ gegenüber der Frequenz der Emission ν aufgetragen. Nachdem der Drehimpuls quantisiert ist, sind nur diskrete Punkte auf der Funktion $J(\nu)$ zulässig. Projiziert man diese Punkte auf die Frequenzachse, so erhält man ein Abbild des Linienspektrums. Bei einem starren Rotator sind die Funktionen $J(\nu)$ in dem Fortrat-Diagramm einfache Geraden, während sie durch die Zentrifugalaufweitung jeweils zur J -Koordinate hin verbogen sind.

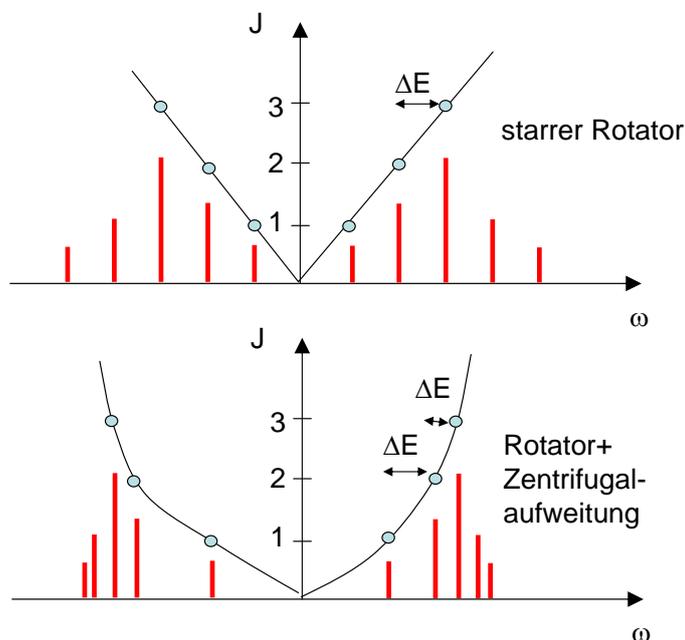


Abbildung 7.19: Fortrat-Diagramm für das Linienspektrum der Rotations-Vibrations Übergänge. Durch die Zentrifugalaufweitung werden die Linien enger bei höheren Rotations-Quantenzahlen J .

Bei poly-atomigen Molekülen können eine Vielzahl von Übergängen angeregt werden und die Rotations-Vibrations-Spektrum werden komplexer. Dies sei an den Schwingungsmoden des Acetylen-Moleküls beschrieben (Abb. 7.20):

- **Streckschwingung bei 3289 cm^{-1}**

Die asymmetrische Streckschwingung im Acetylen-Molekül führt zu einer Änderung des Dipolmoments und ist zunächst **infrarot-aktiv**. Bei der symmetrischen Streckschwingung ändert sich das Dipolmoment allerdings nicht und sie ist infrarot-inaktiv. Um bei der Absorption eines Photons allerdings der Drehimpulserhaltung zu genügen, muß ein Rotationsquant an- oder abgeregt werden, da anders sich der Drehimpulsvektor des in linearer Richtung schwingenden Moleküls nicht ändert. Deshalb beobachtet man auf der Frequenz $\nu_0 = 3289 \text{ cm}^{-1}$ direkt keine Absorption.

- **Biegeschwingung bei 730 cm^{-1}**

Bei der symmetrischen Biegeschwingung ändert sich das Dipolmoment und sie ist infrarot-aktiv. Bei dieser Schwingung beobachtet man auch eine Linie bei ν_0 , da es jetzt für das *schwingende* Molekül 2 Rotationsachsen gibt. D.h. der Drehimpuls des Photons kann durch Umwandlung von \vec{J}_1 in \vec{J}_2 aufgenommen werden (Abb. 7.20), wobei der Betrag des Gesamtdrehimpulses $\vec{J}_1 + \vec{J}_2$ konstant bleibt. D.h. für diese Rotations-Schwingungsübergänge ist die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$.

Zusätzlich beobachtet man alternierende Intensitäten mit zunehmenden Rotations-Quantenzahl. Dies läßt sich mit dem Grad der Entartung der Gesamtwellenfunktion begründen. Die Wellenfunktion zur Beschreibung der Atomkerne besitzt einen Ortsanteil $\Psi_{Kern,Ort}(R)$ und einen Spinanteil $\Psi_{Kernspin}$. Nachdem Kohlenstoffatome Teilchen mit Kernspin 0 (12 Nukleonen) sind, muß zur Betrachtung des Symmetrieverhaltens der Gesamtwellenfunktion nur der halb-zahlige Kernspin der beiden Wasserstoffatome berücksichtigt werden. Nach dem Pauli-Verbot gilt für Fermionen eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion:

$$\Psi_{Kern} = \Psi_{Kern,Ort}(R)\Psi_{Kern,Spin} \quad (7.75)$$

Für gerade Werte von J ist die zugehörige Wellenfunktion zur Beschreibung der Rotation symmetrisch (Parität $(-1)^J$). Demnach muß die Wellenfunktion der Kernspins anti-symmetrisch sein. Dies entspricht anti-paralleler Orientierung der Kernspins der H-Atome bzw. einem Gesamtkernspin des Moleküls von $I = 0$, entsprechend der Entartung $2I + 1 = 1$. Für ungerade Werten von J , allerdings, ist die zugehörige Rotations-Wellenfunktion anti-symmetrisch, so daß die Wellenfunktion der Kern-Spins symmetrisch sein muß. Parallele Kernspins der Protonen ergeben $I = 1$, entsprechend einem Grad der Entartung von $2I + 1 = 3$.

Die Intensität der Linien bei Absorption hängt vom Grad der Entartung des Ausgangs-Zustandes eines Rotations-Schwingungs-Übergangs $n', J' \rightarrow n'', J''$ ab. Bei ungeradem J' für den Ausgangs-Zustand des Moleküls sind die Absorptionslinien wegen der dreifachen Entartung um den Faktor drei intensiver als die Linien zu geradem J' (Abb. 7.20).⁴

Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Um Rotations-Schwingungs-Spektren von Molekülen zu bestimmen, wird z.B. das Spektrum einer Lichtquelle, das teilweise von Molekülen absorbiert

⁴Da bei der Infrarot-Absorption der Ausgangszustand wichtig, ist die Abfolge von großen und kleinen Intensitäten im P und R Zweig invertiert.

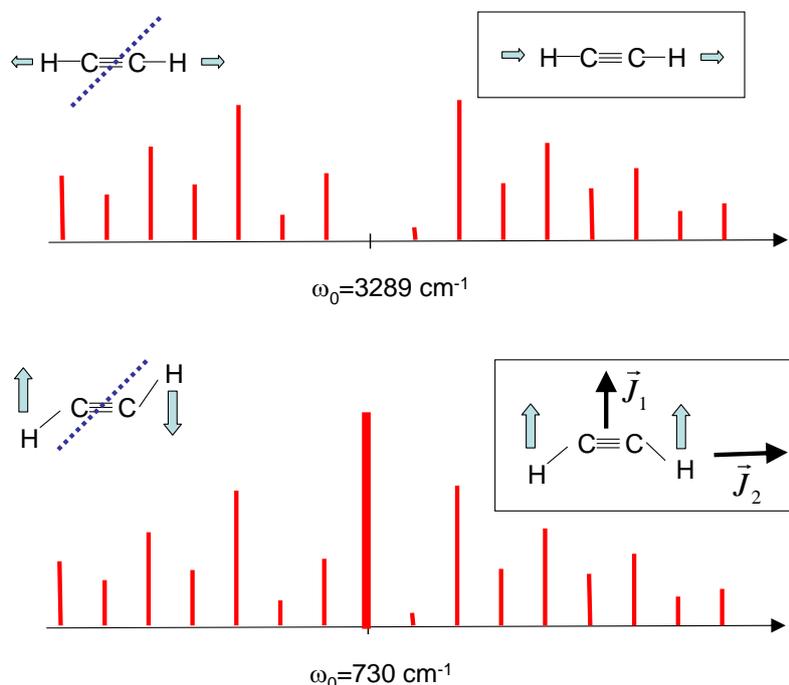


Abbildung 7.20: Rotations-Vibrations Übergänge im Azetylen. Bei der infrarot-aktiven asymmetrischen Streckerschwingung beobachtet man keine Linien bei ν_0 . Bei infrarot-aktiven symmetrischen Biege-Schwingung, hingegen, beobachtet man ein Linie bei ν_0 , da es zwei Rotationsachsen gibt.

wird, mit einem Monochromator spektral aufgelöst gemessen. Durch diesen Monochromator wird nur ein kleiner Wellenlängenbereich ausgewählt, was im Infraroten den Nachteil hat, daß die Lichtintensitäten sehr klein werden ($I \propto \hbar\omega$).

Ein elegantes Verfahren, dieses Problem zu umgehen, ist die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (Abb. 7.21). Hierbei wird das Licht einer Infrarotlichtquelle durch ein **Michelson-Interferometer** geleitet. Ein Spiegel dieses Interferometers ist verfahrbar und wird kontinuierlich bewegt. Betrachten wir zunächst eine monochromatische Strahlungsquelle, die Licht ($E = E_0 \cos \omega_0 t$) einer Frequenz ω_0 aussendet. Durch die Überlagerung des Lichtes aus beiden Interferometerarmen ergibt sich beim Verfahren des Spiegels ein cosinusförmiges Signal auf dem Detektor in Abhängigkeit vom Spiegelweg s_2 .

$$I = c\epsilon_0 E^2 = c\epsilon_0 E_0^2 [\cos(\omega_0 t + ks_1) + \cos(\omega_0 t + ks_2)]^2 RT \quad (7.76)$$

E_0 ist die Amplitude der Feldstärke des Lichtes. R ist das Reflektionsvermögen des festen und des beweglichen Spiegels. T die Transmission des Strahlteilers. Die beiden Wege s_1 und s_2 unterscheiden sich durch das Verfahren des Spiegels mit einer Geschwindigkeit v :

$$s_2 = s_1 + vt \quad (7.77)$$

Auf dem Detektor bekommt man dadurch das zeitlich gemittelte Signal:

$$\langle I(t) \rangle_t = RTI_0 \left[1 + \cos\left(\omega_0 \frac{v}{c} t\right) \right]^2 \quad (7.78)$$

D.h. die Modulation des Signals auf dem Detektor erfolgt mit einer Frequenz die um den Faktor v/c herunter transformiert wurde. Führt man eine Fourier-Transformation dieses so modulierten Signals durch,

$$I(\omega) = \int_{t=0}^{\infty} \langle I(t) \rangle_t \cos\left(\omega_0 \frac{v}{c} t\right) dt \quad (7.79)$$

so bekommt man im Frequenzspektrum eine Linie entsprechend der Frequenz ω_0 . Bei einer spektral breiten Lichtquelle ergibt die Fourier-Transformation das gesamte Frequenzspektrum. D.h. nach dieser Methode werden immer *alle* Frequenzen *gleichzeitig* gemessen. Die Lichtintensität ist groß, was die Messtechnik erleichtert. Bringt man jetzt eine Probe in den Strahlengang, beobachtet man das entsprechende Absorptions-Spektrum.

Das Auflösungsvermögen eines FTIR-Spektrometers errechnet sich aus der Bedingung, daß zwei Frequenzen erst dann getrennt werden können, wenn das Signal mindestens über eine Zeit Δt gemessen wurde gemäß:

$$\Delta\omega\Delta t \geq 2\pi \quad (7.80)$$

Demnach ist die Auflösung wegen $\Delta t = \frac{\Delta s}{v}$ durch die Verfahrenlänge des Spiegels gegeben als:

$$\Delta\omega = \frac{2\pi}{\Delta s} v \quad (7.81)$$

D.h. man benötigt einen großen Verfahrensweg, um eine gute Auflösung zu realisieren. Dies ist sehr aufwändig, da das Verfahren des Spiegels absolut linear erfolgen muß. Dies wird durch einen HeNe-Interferometer realisiert, daß dem IR Strahlengang überlagert wird und nur dazu dient, die Position des Spiegels sehr genau zu vermessen.

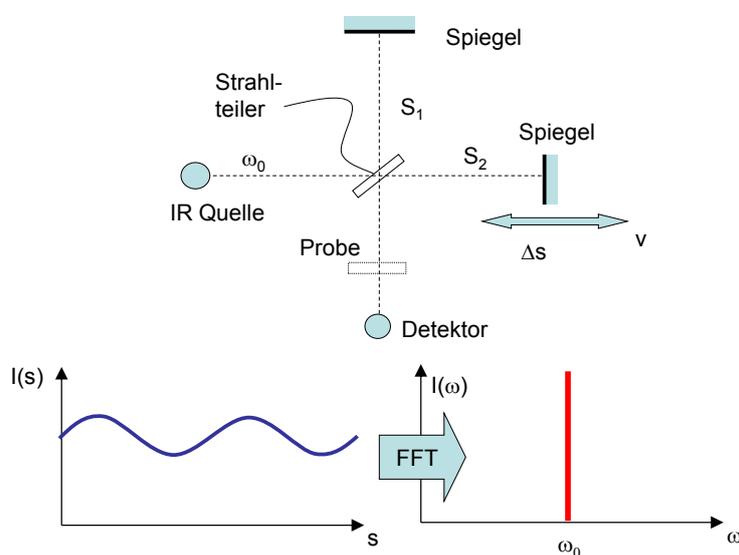


Abbildung 7.21: Fourier-Transformations-Spektroskopie. Eine spektral breite Lichtquelle wird durch eine Michelson-Interferometer geleitet, bei dem ein Spiegel kontinuierlich verfahren wird. Die Fourier-Transformation des Detektorsignals gibt das Frequenzspektrum dieser Lichtquelle wieder. Dies ist für *eine* Frequenz-Komponente ω_0 der Lichtquelle illustriert.

Eine beliebig scharfe Linie läßt sich nur messen, wenn der Verfahrweg unendlich wird. Nachdem dies nicht möglich ist, bekommt man eine endliche Linienbreite. Durch die Tatsache, daß die Fourier-Transformation von 0 bis ∞ läuft, das Signal aber nur von 0 bis Δt , entstehen zusätzliche Frequenzen im Spektrum durch den Abbruch des Signals bei Δt . Dieser scharfe Abbruch läßt sich Abmildern, indem man eine **Apodisierungs-Funktion** $D(t)$ einführt, die dem Signal überlagert wird.

$$I(\omega) = \int_{t=0}^{\infty} \langle I(t) \rangle_t D(t) \cos\left(\omega_0 \frac{v}{c} t\right) dt \quad (7.82)$$

Hier wählt man oftmals eine Trapezfunktion für D .

Raman-Spektroskopie

Die Absorption von Infrarot-Licht findet nur statt, wenn das Molekül ein statisches Dipolmoment besitzt. D.h. homonukleare Moleküle besitzen kein Infrarot-Spektrum.

Betrachtet man das Dipolmoment eines schwingenden Moleküls mit der

Auslenkung x , so kann sich das Dipolmoment durch die Schwingung ändern, falls $\frac{\partial p_{el}}{\partial x} \neq 0$

$$p_{el}(x) = p_{el}(0) + \frac{\partial p_{el}}{\partial x} x \quad (7.83)$$

Liegt ein äußeres elektrisches Feld \vec{E} an, so kann es das Molekül polarisieren, gemäß dessen Polarisierbarkeit α . Auch diese kann sich mit der Schwingung des Moleküls ändern wie:

$$\alpha(x) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial x} x \quad (7.84)$$

Das gesamte elektrische Dipolmoment ergibt sich aus dem statischen und dem induzierten Anteil zu:

$$p = p_{el}(x) + \alpha \vec{E} \quad (7.85)$$

Mit dem Ansatz $x = x_0 \cos(\omega t)$ für die Molekül-Schwingung bei Frequenz ω und dem einfallenden Licht $\vec{E} = E_0 \cos \omega_0 t$ erhält man:

$$p_{el}(x) = p_{el}(0) + \underbrace{\frac{\partial p_{el}}{\partial x} x_0 \cos \omega t}_{IR\text{-Spektrum}} + \underbrace{\alpha(0) E_0 \sin \omega_0 t}_{Raleigh\text{-Spektrum}} + \underbrace{\frac{\partial \alpha}{\partial x} x_0 \frac{E_0}{2} \cos(\omega_0 \pm \omega) t}_{Raman\text{-Spektrum}} \quad (7.86)$$

Man erkennt neben dem statischen Anteil gemäß $p_{el}(0)$ drei Anteile: **IR-Absorption oder Emission** des schwingenden Dipols, der bei dieser Schwingung sein Dipolmoment ändert; **Raleigh-Streuung** als der elastischen Streuung von Licht an dem Molekül (od. Atom); **Raman-Streuung** als der inelastischen Streuung der Photonen an dem schwingenden Molekül. Bei der inelastischen Streuung kann entweder eine Schwingung/Rotation angeregt werden, d.h. das gestreute Licht ist energetisch niedriger, die sog. **Stokes-Linien**, oder es wird eine Schwingung/Rotation abgeregt und das gestreute Licht ist energetisch höher als das eingestrahlte, die sog. **Anti-Stokes-Linien** (siehe Abb. 7.22).

7.5 Elektronische Übergänge in Molekülen

Bei elektronischen Übergängen in Molekülen kann es jetzt neben der Anregung des Elektrons auch zu Schwingungs und Rotationsanregungen kommen. Hierbei sind allerdings zwei elektronische Molekülzustände beteiligt, mit unterschiedlicher Abhängigkeit der potentiellen Energie vom Atomabstand im Molekül, wie in Abb. 7.23 skizziert.

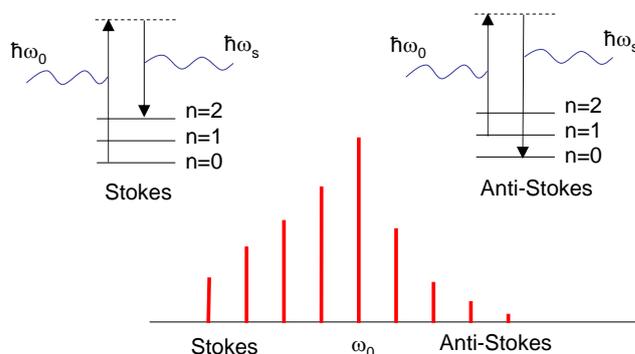


Abbildung 7.22: Bei der inelastischen Lichtstreuung, der Raman-Streuung, kann ein Schwingungsquant angeregt (Stokes-Linien) oder abgeregt (Anti-Stokes) werden.

Die Lage der Absorptionslinien läßt sich wieder im Fortrat-Diagramm ablesen. Bei der Beteiligung von zwei elektronischen Zuständen ist der Abstand der Rotations-Niveaus in beiden Zuständen allerdings stark unterschiedlich, da sich das Trägheitsmoment des Moleküls ändert. Demnach ergeben sich stark gekrümmte Linien $J(\nu)$ im P- und R-Zweig (siehe Abb. 7.24). Zusätzlich ist auch bei zwei-atomigen hetero-nuklearen Molekülen ein Q-Zweig beobachtbar, der einer reinen Schwingungsanregung entspricht. Diese ist im Vergleich zu reinen Rotations-Schwingungsübergängen von zwei-atomigen Molekülen erlaubt, da die Drehimpulserhaltung des Photons ja durch die Auswahlregel für den elektronischen Übergang $\Delta l = \pm 1$ gewährleistet bleibt.

Projiziert man jetzt wieder die Punkte auf den Linien $J(\nu)$ im Fortrat-Diagramm auf die Frequenzachse, so erkennt man, daß sich die Linien in bestimmten Frequenzintervallen häufen. Diese bezeichnet man als **Bandenkante** oder **Bandenkopf**.

Wie hoch ist nun die Intensität dieser Linien? Bei Rotations-Schwingungs-Übergängen haben wir dies aus dem statistischen Gewicht und der Besetzung abgeleitet. Bei elektronischen Übergängen ist die Linienintensität allerdings von dem Überlapp der Wellenfunktionen der beiden beteiligten elektronischen Zustände abhängig. Der Übergang des Elektrons findet auf einer sehr viel kürzeren Zeitskala statt als die Bewegung der Atomkerne, weshalb man sie als senkrechte Linien in Abb. 7.23 einzeichnen kann. Die Intensität der Linien wird dann aus dem sog. **Franck-Condon-Prinzip** abgeleitet:

Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Abstand der Atome im Mo-

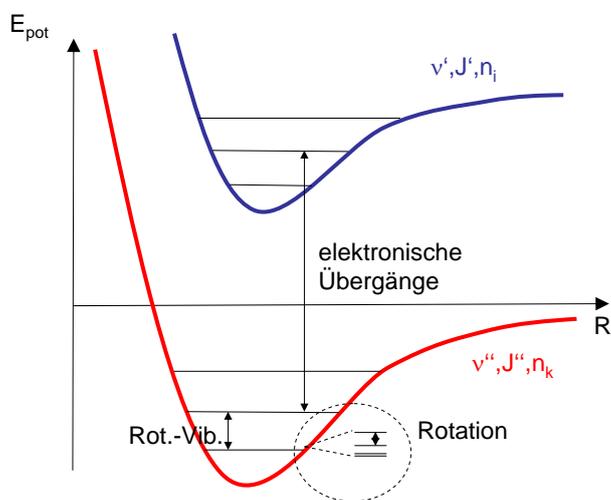


Abbildung 7.23: Elektronische Übergänge in Molekülen.

lekül hängt vom elektronischen Niveau ab, wie in Abb. 7.25 gezeigt. Bei höheren Schwingungsanregungen ist insbesondere an den Umkehrpunkten der Molekülschwingung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit hoch (Korrespondenzprinzip). Liegen jetzt die Umkehrpunkte einer Schwingungsanregung in den beteiligten elektronischen Niveaus übereinander, so wird dieser Übergang bevorzugt und man beobachtet eine hohe Linienintensität. Die Auswahlregel für Schwingungsübergänge ($\Delta n = \pm 1$) gilt bei der Beteiligung von elektronischen Übergängen nicht mehr.

7.6 Hybridisierung

Zur Beschreibung der chemischen Bindung zwischen zwei Atomen wurden zunächst Linear-Kombinationen aus den Atomorbitalen als Ansatz gewählt (LCAO). Bei der Bildung eines Moleküls kann es allerdings energetisch günstiger sein, daß der Bindungszustand des Moleküls durch eine Überlagerung von gemischten Atomorbitalen eines einzelnen Atoms beschrieben wird. Man spricht von **Hybridisierung**. Als Beispiel betrachten wir die Mischung von s und p Wellenfunktionen des Sauerstoffatoms im H₂O Molekül: im Sauerstoffatom sind 4 Elektronen in den 3 **2p**-Orbitalen. Nachdem ein p-Orbital mit zwei Elektronen mit anti-parallelem Spin gefüllt ist, verbleiben noch 2 einfach besetzte p-Orbitale für die chemischen Bindung. Das

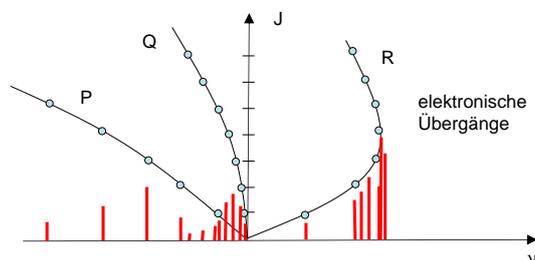


Abbildung 7.24: Fortrat-Diagramme von RoVib Übergängen und elektronischen Übergängen in Molekülen.

1s Elektron im Wasserstoffatom bindet zu diesem freien 2p Orbital. Aus der Geometrie der p-Orbitale wäre der Winkel zwischen den beiden Protonen zum Sauerstoffatom 90° . Allerdings kann sich die Bindungsenergie zwischen dem Sauerstoffatom und dem Wasserstoffatom erhöhen, falls der 2s-Zustand im Sauerstoffatom mit dem 2p-Orbital mischt. Man erkennt in Abb. 7.26, daß durch diese sp-Mischung sich die Ladungsträgerdichte in der Bindung erhöht. Die abstoßende Wirkung dieser Erhöhung der Ladungsträgerdichte in den beiden OH Bindungen im H_2O Molekül führt zu einer Aufweitung des Winkels von 90° auf 105° .

Eine ähnliche Aufweitung der Bindungswinkel erfolgt beim Ammoniak-Molekül NH_3 . Hier bilden die drei besetzten p-Orbitale jeweils eine Mischung mit den s-Zuständen. Daraus ergibt sich ein Molekül, bei dem der Bindungswinkel zwischen den Wasserstoffatomen anstatt 90° jeweils 107° beträgt.

Die Bildung von neuen Hybrid-Orbitalen durch die Bildung von Linear-Kombinationen der Atom-Orbitale wird am Beispiel der sp^1 , sp^2 und sp^3 Hybridisierung von Kohlenstoffatomen illustriert.

• sp^1 -Hybridisierung

Bei der sp^1 -Hybridisierung werden *zwei* neue Linear-Kombination aus *einem* s und *einem* p Orbital gebildet. Die zwei neuen Orbitale lassen sich bilden wie:

$$\Psi_1 = c_1\Psi(s) + c_2\Psi(p_z) \quad (7.87)$$

$$\Psi_2 = c_3\Psi(s) - c_4\Psi(p_z) \quad (7.88)$$

$$(7.89)$$

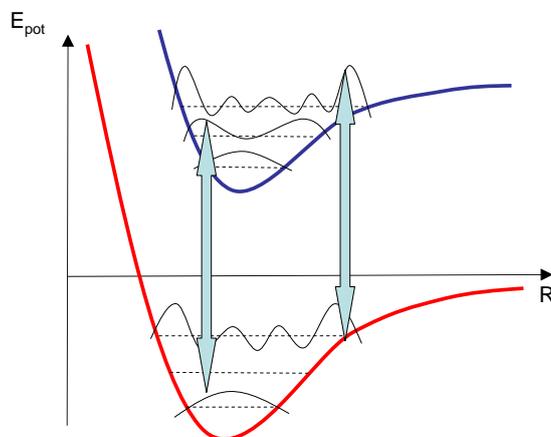


Abbildung 7.25: Nach dem Franck-Condon-Prinzip haben diejenigen Linien eine große Intensität, bei denen der Überlapp der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektron in den beiden beteiligten elektronischen Zuständen groß ist.

Aus der Bedingung der Normierbarkeit $\int \Psi_1 \Psi_1 = 1$ und der sog. Orthogonalität $\int \Psi_1 \Psi_2 = 0$ ergibt sich:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi(s) + \Psi(p_z)) \quad (7.90)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi(s) - \Psi(p_z)) \quad (7.91)$$

$$(7.92)$$

Durch den Überlapp der Wellenfunktionen bilden zunächst die beiden sp Hybridorbitale eine Bindung. Jetzt sind zusätzlich die p_x und p_y Orbitale ausgerichtet und es ergeben sich drei Bindungen, wie in Acetylen (C_2H_2) in Abb. 7.27 illustriert.

- **sp²-Hybridisierung**

Bei der sp²-Hybridisierung werden *drei* neue Linear-Kombination aus *einem* s und *zwei* p Orbitalen gebildet. Die Lösungen ergeben ein Überlapp der s und der p_x und p_y Orbitale. Diese sind in der xy-Ebene jeweils um 120 ° verkippt (Abb. 7.28).

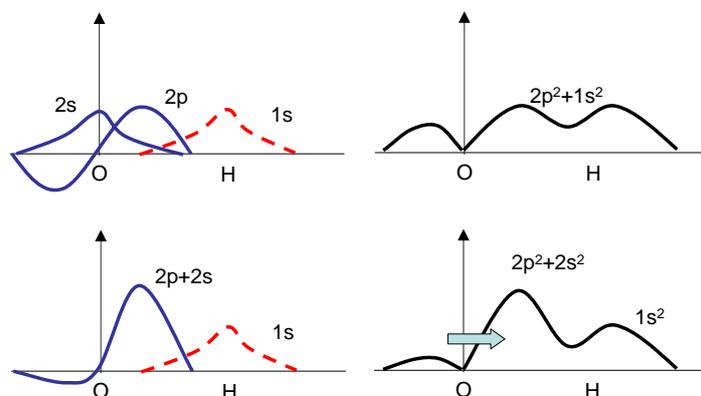


Abbildung 7.26: Erhöhung der Bindungsenergie der OH Bindung durch Bildung von Hybrid-Orbitalen.

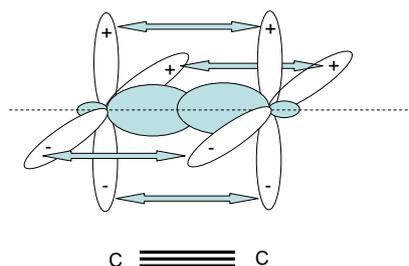


Abbildung 7.27: sp^1 Hybridisierung

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Psi(s) + \sqrt{2}\Psi(p_x) \right) \quad (7.93)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Psi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi(p_x) + \sqrt{\frac{3}{2}}\Psi(p_y) \right) \quad (7.94)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Psi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi(p_x) - \sqrt{\frac{3}{2}}\Psi(p_y) \right) \quad (7.95)$$

Bei der Bindung von zwei Kohlenstoffatomen überlappen sich zunächst zwei dieser sp -hybridisierten Orbitale. Das verbleibende p_z -Orbital vermittelt die zweite Bindung, wie in Abb. 7.29 illustriert.

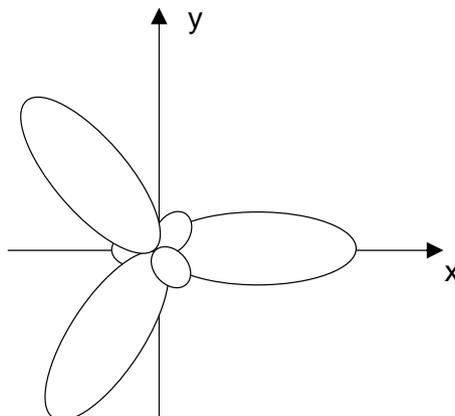


Abbildung 7.28: 120° Bindungswinkel bei der sp^2 -Hybridisierung

In einer Kette von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gibt es zwei gleich berechnete Konfigurationen für die Abfolge aus Einfach-Doppel-Bindung, wie in Abb. 7.30 am Beispiel des Benzol-Moleküls gezeigt ist. Man bezeichnet diese als **konjugierte** Bindungen. Die π -Elektronen, die die Doppelbindung vermitteln, sind deshalb **delokalisiert** und können somit zum Beispiel zum Stromtransport dienen.

Durch diese alternierende Struktur ist ein System aus sp^2 -Kohlenstoff der stabilste Festkörper in der Natur, da ein Brechen einer Bindung eine Störung des delokalisierten Elektronensystems entspricht. So ist die Zugfestigkeit einer Graphitebene, die aus sp^2 -Kohlenstoff besteht, sehr viel höher als die von Diamant, der aus sp^3 -Kohlenstoff besteht. Bei Graphit besteht die Festigkeit nur innerhalb einer 2-dimensionalen Graphitebene, während Diamant als dreidimensionaler Kohlenstoffkristall seine Festigkeit in alle drei Raumrichtungen zeigt.

- **sp^3 Hybridisierung**

Bei der sp^3 -Hybridisierung werden *vier* neue Linear-Kombination aus *einem* s und *drei* p Orbitalen gebildet. Die Lösungen ergeben ein Überlapp der s und der p_x , p_y und p_z Orbitale. Jeweils zwei Bindungen schließen einen Winkel von 109° ein.

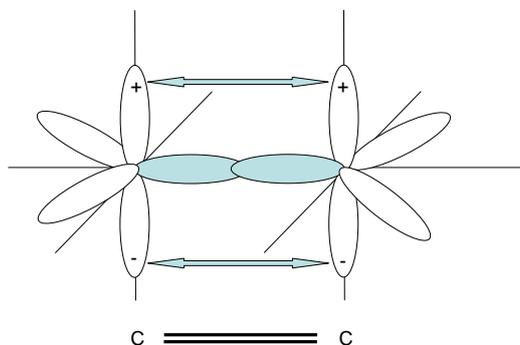


Abbildung 7.29: Bei der sp^2 Hybridisierung mischt ein s-Orbital mit 2 p-Orbitalen

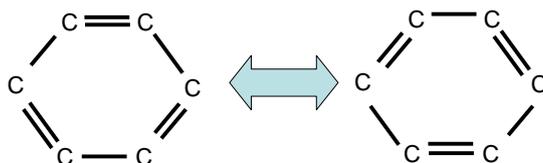


Abbildung 7.30: Das Benzol-Molekül C_6H_6 (H-Atome nicht gezeigt) besitzt zwei gleichwertige Konfigurationen.

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} (\Psi(s) + \Psi(p_x) + \Psi(p_y) + \Psi(p_z)) \quad (7.96)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} (\Psi(s) + \Psi(p_x) - \Psi(p_y) - \Psi(p_z)) \quad (7.97)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} (\Psi(s) - \Psi(p_x) + \Psi(p_y) - \Psi(p_z)) \quad (7.98)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (\Psi(s) - \Psi(p_x) - \Psi(p_y) + \Psi(p_z)) \quad (7.99)$$

Kapitel 8

Quanteninformatiön

8.1 Einleitung

Die Quantenphysik beschreibt sehr erfolgreich die Eigenschaften von Atomen und Molekülen. Sehr wesentliche Konzepte sind hierbei die Wellenfunktion bzw. die Interpretation des Quadrats der Wellenfunktion als die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Ergebnisses einer Messung. In Analogie zu Wellen der klassischen Physik gilt das Superpositionsprinzip und das Prinzip der Interferenz.

In dem Gebiet der Quanteninformatiön versucht man Quantenzustände aktiv zu manipulieren, um mit diesen Information zu speichern bzw. zu verarbeiten. Durch das Superpositionsprinzip kann man die Information, die es zu verarbeiten, sehr effizient speichern aber auch sehr effizient parallel verarbeiten. In der klassischen Informationsverarbeitung hätte man zum Beispiel N Bits um Informationen zu speichern, die bis zu Zahlen von 2^N gehen. Würde man jeder dieses Zahlen in einen Speicher schreiben, benötigt man ein Speichervermögen von 2^N bits. Der Verarbeitungsvorgang, wie zum Beispiel das Vergleichen jeder Zahl mit einer anderen, benötigt dementsprechend 2^N Operationen. In der Quantenvariante dieser Problemstellung benötigt man wieder N Quantenbits oder qBits, aber 2^N Zustände lassen sich als Überlagerung *gleichzeitig* direkt in diesen N qBits speichern. Die Durchführung einer Berechnung wirkt auf alle Überlagerungen gleichzeitig ein, so dass der Vergleich von Zahlen ein einzige Operation wäre. Damit haben Quantencomputer eine sehr viel größere Speicherdichte und können sehr viel schneller Berechnungen durchführen. Allerdings eignen sich Quantencomputer nur für bestimmte Problemstellungen, da ein Ergebnis immer nur als Wahrscheinlichkeit vorliegt.

Ein einfaches Beispiel ist eine Quantenmünze: nehmen wir an wir haben

eine klassische Münze und wollen wissen ob diese gefälscht ist, so müssen wir beide Seiten nacheinander beobachten um herauszufinden ob auf den beiden Seiten unterschiedliche Motive abgebildet sind (eine gefälschte Münze wäre eine, bei der auf beiden Seiten jeweils Kopf oder Zahl abgebildet wären). In der Quantenvariante dieser Überprüfung würde man als Ausgangspunkt einen Zustand präparieren bei denen die beiden Seiten der Münze überlagert werden, d.h. wir schauen *gleichzeitig* auf beide Seiten.

Für die Beschreibung dieser quantenmechanischen Zuständen wird oftmals die *BraKet* Notation oder Dirac-Notation verwendet. Hierbei ist $\langle\psi| = \psi^*$ und $|\psi\rangle = \psi$. Das Skalarprodukt der Zustände ist dann $\langle\psi|\psi\rangle$. An Stelle der Wellenfunktion ψ schreibt man auch direkt die Quantenzahlen. So wäre der 1s Zustand im Wasserstoffatom $|1s, \uparrow\rangle$ wobei \uparrow die Richtung des Spins codiert. Für Systeme von mehreren Teilchen bekommt man für das Produkt zweier Wellenfunktionen $|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle$ bzw. $|\uparrow\uparrow\rangle$.

In der Entwicklung des Quantenrechnens eignen sich grundsätzlich Fragestellungen die schwierig zu lösen sind, deren Lösung aber einfach überprüfbar ist. Ein typisches Beispiel ist die Primzahlzerlegung von sehr großen Zahlen was mathematisch sehr aufwändig ist. Gleichzeitig ist die Überprüfung sehr einfach. In einem konventionellen Computeralgorithmus steigt der Aufwand quadratisch mit der Anzahl der Stellen der Zahl. Für einem Quantenalgorithmus lassen sich Problemstellungen finden, die gutmütiger mit der Anzahl der Bits skalieren.

8.2 Quanteninterferenz

Für das Verständnis des Quantenrechners ist die Überlagerung von Wellenfunktionen ein essentielles Konzept. Hierbei betrachtet man die Überlagerung von mehreren Wellenfunktionen für die Beschreibung von einem Teilchen. Überlagert man die Wellenfunktionen von mehreren Teilchen kohärent spricht man von Verschränkung. In einem solchen Fall ist die Manipulation von einem der beiden verschränkten Teilchen untrennbar mit der Manipulation des anderen Teilchens verknüpft. Hierin liegt der Vorteil bei einem Quantenrechner.

8.2.1 Quanteninterferenz von einem Teilchen

Die Beschreibung von Teilchen durch Wellenfunktionen Ψ und die Beschreibung einer Messung von Teilchen als einen statistischen Prozess, der nur noch durch eine Wahrscheinlichkeit Ψ^2 für eine bestimmtes Ergebnis gegeben ist, hat fundamentale Konsequenzen.

Betrachten wir einen Doppelspalt durch den Elektronen treten können und die auf einen dahinter liegenden Schirm fallen. Die Möglichkeit des Elektrons durch Spalt 1 zu treten beschreiben wir mit Wellenfunktion Ψ_1 bzw. mit Ψ_2 für die Möglichkeit durch Spalt 2 zu treten. Falls es in dem Experiment nicht festgelegt ist durch welchen Spalt das Elektron tritt, müssen die Wellenfunktionen für beide gleich berechnete Möglichkeiten addiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreffen des Elektron an einem bestimmten Ort auf den Schirm ergibt demnach:

$$|\Psi|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + \Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_1 \Psi_2^* \quad (8.1)$$

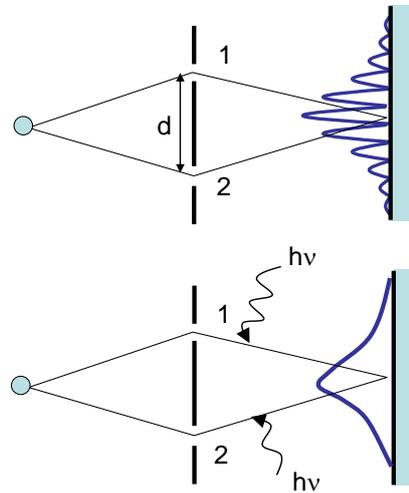


Abbildung 8.1: Doppelspaltexperiment.

Macht man den Ansatz einer Kugelwelle, die jeweils von dem Spalt ausgeht, gemäß $\Psi_i = \frac{A_i}{r_i} e^{i\vec{k}\vec{r}_i}$ so ergibt sich für die letzten beiden Terme:

$$\Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_1 \Psi_2^* = \frac{A^2}{r^2} \cos \vec{k}\vec{d} \quad (8.2)$$

mit d dem Abstand der Spalte untereinander. d.h. das beobachtete Interferenzmuster auf dem Schirm kommt durch die Überlagerung der Wellenfunktionen zustande. Wesentlich ist hierbei, dass die Information, welchen Weg das Elektron genommen hat, *nicht* vorliegt. Ist allerdings festgelegt, durch welchen Spalt das Elektron jeweils tritt, so gibt es für jedes Elektron

ein eindeutiges Messergebnis. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreffen des Elektron an einem bestimmten Ort auf den Schirm ergibt demnach:

$$|\Psi|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 \quad (8.3)$$

Hier fehlen jetzt die gemischten Terme. Die Interferenz ist verschwunden! Zusammenfassend lässt sich sagen:

Quanteninterferenz tritt auf, falls *keine* Welcher-Weg-Information vorliegt.

Um **Welcher-Weg-Information** zu erzeugen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Beim Durchgang durch den Spalt wird ein Photon an dem Elektron gestreut. Der Nachweis des gestreuten Photons in Koinzidenz mit dem Auftreffen des Elektrons auf dem Schirm, legt fest durch welchen Spalt das Elektron getreten ist. Im Experiment zeigt sich, dass in diesem Fall das Interferenzmuster verschwindet. Dies soll in einer sehr einfachen Abschätzung gezeigt werden. Der Impuls des Photons ist $p = \hbar k = \frac{h}{\lambda_{\text{Photon}}}$. Dieser Impuls soll vollständig auf das Elektron übertragen werden. Der Impuls des Elektrons p sei gegeben durch:

$$p = \frac{h}{\lambda_e} \quad (8.4)$$

Eine Änderung des Elektronenimpulses ändert dessen deBroglie λ_e Wellenlänge gemäß:

$$\Delta p = \frac{h}{\lambda_e^2} \Delta \lambda_e \quad (8.5)$$

d.h. durch den Impulsübertrag vom Photon mit $\Delta p = p_{\text{photon}}$ ergibt sich:

$$\Delta \lambda_e = \frac{\lambda_e^2}{\lambda_{\text{photon}}} \quad (8.6)$$

Um zu bestimmen durch welchen Spalt das Elektron gegangen ist, muss Licht einer Wellenlänge benutzt werden, das mindestens den Abstand der Spalte d räumlich auflösen kann. Diese Begrenzung bedeutet das λ_{photon} mindestens so groß wie d oder kleiner sein muß. Die Beugungsbedingung für das erste Intensitätsmaximum ist:

$$\sin(\alpha)d = \lambda_e \quad (8.7)$$

daraus folgt

$$\Delta\lambda_e = \sin^2(\alpha)d^2 \frac{1}{\lambda_{Photon}} \quad (8.8)$$

wenn wir jetzt annehmen, daß $\lambda_{Photon} = d$ ist so ergibt sich:

$$\Delta\lambda_e = \sin \alpha \lambda_e \quad (8.9)$$

d.h. die Verschiebung in λ_e ist genauso groß wie die Lage des ersten Maximums auf dem Schirm. Das Interferenzmuster verschwindet! Durch die Verknüpfung von Ort und Impuls in der Unschärferelation hat jeder **Messprozess** demnach Einfluss auf den Ausgang des Experiments. Dieser Einbezug des Beobachters auf den Ausgang eines Experimentes war wesentliche Neuerung im Naturverständnis, da die Physik sich bislang als unbeteiligter, objektiver Beobachter verstand.

Dies führt zu der Frage, ob nun der Messprozess die Quanteninterferenz stört, oder ob die *prinzipielle* Abwesenheit von *Welcher-Weg-Information* das Interferenzmuster verursacht. Diese Frage konnte erst in den letzten Jahren beantwortet werden, da es gelungen ist *Welche-Weg-Information* zu generieren *ohne* den Quantenzustand zu beeinflussen. Diese Experimente wurden mit Photonen durchgeführt.

Um ein Photon beim Durchgang durch einen Spalt zu markieren, wird ein $\lambda/4$ -Plättchen verwendet, das linear polarisiertes Licht, je nach Orientierung, in links- oder rechts-zirkular polarisiertes Licht umwandelt. Bei dieser Markierung der Photonen, wird deren Quantenzustand *nicht* geändert (siehe Abb. 8.2).

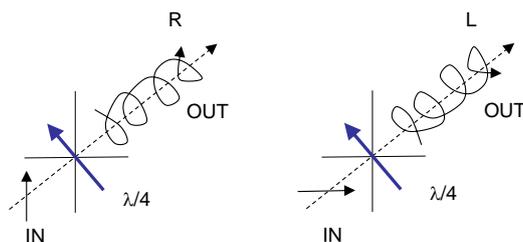


Abbildung 8.2: $\lambda/4$ Plättchen markieren Photonen *ohne* deren Quantenzustand zu ändern.

Läßt man nun Photonen durch einen Doppelspalt fallen, beobachtet man dahinter ein Interferenzmuster. Bringt man hinter die beiden Spalte $\lambda/4$ Plättchen an, die am Spalt 1 links-zirkular polarisiertes Licht und an Spalt 2

rechts-zirkular polarisiertes Licht erzeugen, verschwindet das Interferenzmuster, da jetzt der Durchgang des Lichts durch Spalt 1 und 2 *unterscheidbar* ist. Die Welcher-Weg-Information ist in dem Experiment enthalten, obwohl ein einzelnes Photon jeweils *nicht* gemessen wird.

Bringt man hinter das Experiment einen linearen Polarisator an, der aus links- und rechtszirkular polarisiertem Licht wieder linear polarisiertes Licht macht, so wird die Markierung der Photonen, die beim Durchgang durch Spalt 1 und 2 entstand, wieder gelöscht und das Interferenzmuster taucht wieder auf! Dies wird als **Quantenradierer** bezeichnet (siehe Abb. 8.3).

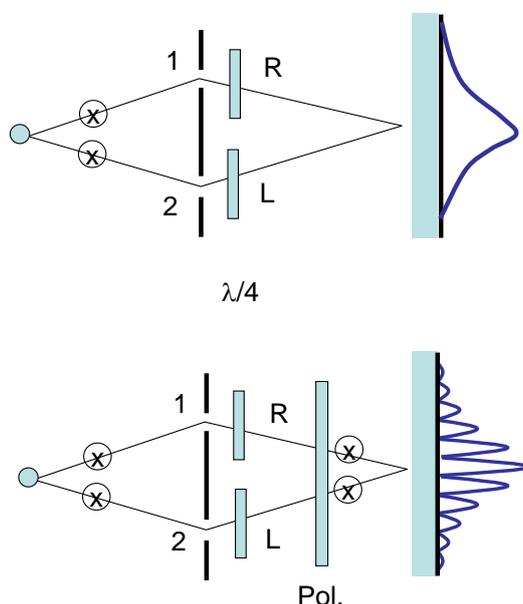


Abbildung 8.3: Die Welcher-Weg-Information wird durch $\lambda/4$ Plättchen hinter den Spalten erzeugt und das Interferenzmuster verschwindet. Ein weiterer Linear-Polarisator (Quantenradierer) löscht diese Markierung wieder und das Interferenzmuster wird wieder sichtbar.

8.2.2 Quanteninterferenz mehrere Teilchen, Verschränkung

Überlagert man die Wellenfunktion von mehreren Teilchen kohärent spricht man von einer Verschränkung. In einem 2-Niveau-System hätte man 4 Möglichkeiten der Orientierung der Spins bzw. Zustände:

$$\psi = c_1 |\uparrow\uparrow\rangle + c_2 |\downarrow\uparrow\rangle + c_3 |\uparrow\downarrow\rangle + c_4 |\downarrow\downarrow\rangle \quad (8.10)$$

mit komplexen Koeffizienten c_1 bis c_4 die alle möglichen Kombinationen dieser 4 Zustände und deren Häufigkeit kodieren. Der Einfachheit halber betrachten wir einen Zustand, der nur durch zwei Kombinationen dargestellt wird. Ein sogenannter Einstein Podolsky-Rosen EPR Zustand:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\downarrow\rangle \quad (8.11)$$

Ein solcher Zustand lässt sich in einem nichtlinearen Kristall technisch realisieren bei der ein Photon in zwei Photonen mit entgegengesetzter Polarisation umgewandelt werden. Nachdem diese beiden Photonen gleichzeitig erzeugt werden, gehören sie zu einem Quantenzustand und sind dadurch verschränkt. Allerdings wird in dem Erzeugungsprozess jeweils links- und rechts zirkuläres Licht erzeugt, es ist aber nicht vorgegeben welches der beiden Photonen nun rechts oder links zirkular polarisiert ist. D.h. der Zustand ist unbestimmt und muss mit der Wellenfunktion oben beschrieben werden.

Diese beiden Photonen lassen sich nun räumlich trennen und zum Beispiel in unterschiedliche Richtungen aussenden. Am Ort des Detektors A misst man jetzt die Polarisation des Photons. Misst man dort z.B. eine linkshändige Polarisation muss die Polarisation des anderen Photons an dem anderen Ort B automatisch rechtshändig sein. Diese Auswahl der Händigkeit an dem Ort B geschieht erst durch die Messung am Ort A. Dies erscheint als merkwürdige *Fernwirkung* und scheint dem Postulat zu widersprechen, dass die Ausbreitung von Information nicht schneller als die Lichtgeschwindigkeit sein kann. Man bezeichnet dies als **EPR-Paradoxon**. Dieses Paradoxon lässt sich auflösen, da bei dieser Fernwirkung keine Information übertragen wurde: man kann immer nur eine der beiden Polarisationen messen, das Ergebnis dieser Messung aber nicht von im vor hinein festlegen, was für eine Informationsübertragung notwendig wäre.

Bei der Betrachtung des EPR Paradoxons gibt es die Vermutung, dass es verborgene Parameter geben könnte, die zum Beispiel festlegen welche Polarisation bei der *Erzeugung* der beiden Photonen entstehen muss, so dass man später auch nur bestimmte Kombinationen messen kann. Man konnte zeigen, dass es diese *verborgenen Parameter* nicht gibt, sondern die Fallunterscheidung erst durch die Messung der Photonen entsteht. Dies konnte mit Experimenten nachgewiesen werden, in denen untersucht wurde ob Photonen in der Überlagerung Interferenz erzeugen können je nachdem ob *welcher Weg Information* vorlag oder nicht.

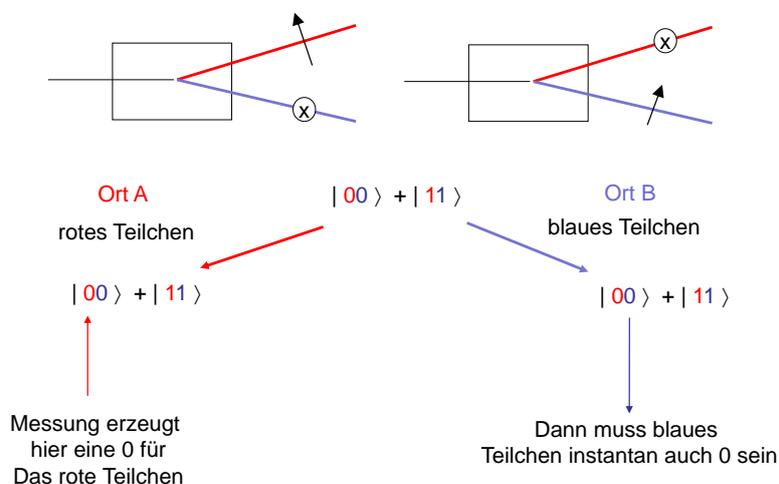


Abbildung 8.4: EPR Prozess durch verschränkten Photonen

Eine weitere Variante zur Überprüfung dieser Fernwirkung lässt sich wieder mit verschränkten Photonen realisieren bei denen man das Erzeugen und Vernichten von Welcher-Weg-Information explizit kontrolliert. Zunächst wird wieder ein verschränktes Photonenpaar durch einen Laserpuls in einem nicht-linearen Prozess in einem Kristall erzeugt. Die Photonen sind jeweils senkrecht zueinander polarisiert (im folgenden als parallel und senkrecht bezeichnet) und verlassen den Kristall in unterschiedliche Richtungen (siehe Abb. 8.4).

Obwohl sie sich nach einiger Zeit an unterschiedlichen Orten befinden, so werden sie immer noch durch *eine* Wellenfunktion beschrieben, d.h. sie bleiben **verschränkt**: Misst man am Ort des Photons 1 eine senkrechte Polarisation, so bedeutet dies automatisch, dass die Polarisation des Photon 2 parallel ist. Vor der Messung des Photons 1 ist dessen Polarisation senkrecht *oder* parallel. Nach der Messung von Photon 1, **kollabiert** die Wellenfunktion und das Photon 1 ist z.B. eindeutig senkrecht polarisiert und das Photon 2 ist eindeutig parallel polarisiert. D.h. obwohl die Messung nur am Ort des Photon 1 durchgeführt wurde, wird dennoch zusätzlich der Zustand des Photon 2 festgelegt.

Ein verschränktes Photonenpaar wird in einem Doppelspaltexperiment genutzt, wobei das eine Photon durch einen Doppelspalt läuft, dessen Spalte mit $\lambda/4$ Plättchen markiert sind (Photon 2), während das andere Photon durch einen linearen Polarisator auf einen Detektor fällt (Photon 1), wie in Abb. 8.5 skizziert.

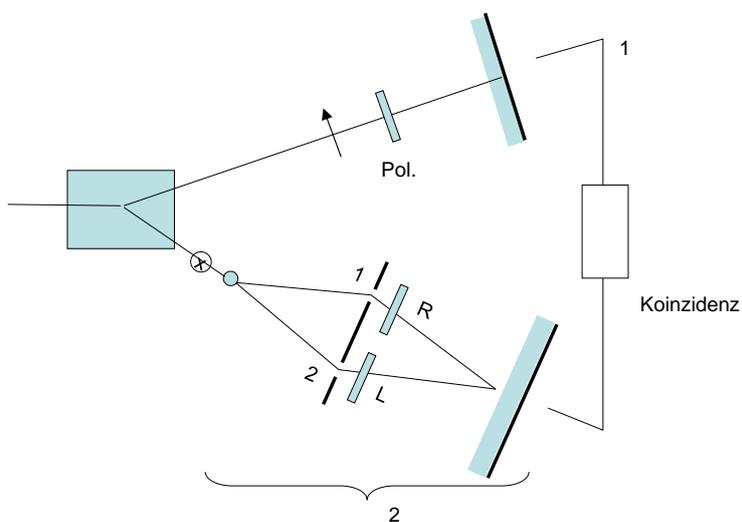


Abbildung 8.5: Quanteninterferenz. Das Interferenzmuster in Zweig 2 wird durch die Messung der Polarisation des verschränkten Photons in Zweig 1 bestimmt.

Die beiden Photonen werden in einer Koinzidenz-Messung nachgewiesen. D.h. misst der Detektor 1 ein Signal, so ist das Photon 1 parallel polarisiert und demnach *muß* das Photon 2 senkrecht polarisiert sein. Dieses Photon 2 fällt durch den markierten Doppelspalt und das Interferenzmuster ist *nicht* sichtbar. Falls der Polarisator für Photon 1 allerdings unter 45° orientiert ist, misst der Detektor 1 immer ein Signal egal ob das Photon 1 senkrecht *oder* parallel polarisiert ist (siehe Abb. 8.6).

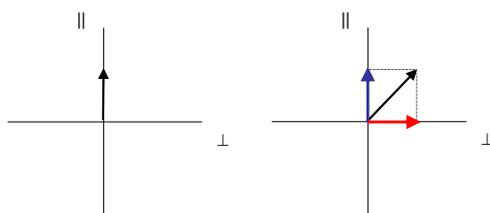


Abbildung 8.6: Steht der lineare Polarisator bei 45° so werden die parallel und senkrechte Polarisation gleich wahrscheinlich nachgewiesen.

Demnach ist die Polarisation des Photons 2 durch die Messung des Photon 1 nicht bekannt. Damit wird auch die Markierung mit den $\lambda/4$ Plättchen

vernichtet, da je nach Polarisation des einfallenden Photons die $\lambda/4$ Plättchen am Doppelspalt einmal rechts- und linkszirkular polarisiertes bzw. links- und rechtszirkular polarisiertes Licht erzeugt (siehe Abb. 8.7). Die Welcher-Weg-Information ist gelöscht und das Interferenzmuster taucht wieder auf.

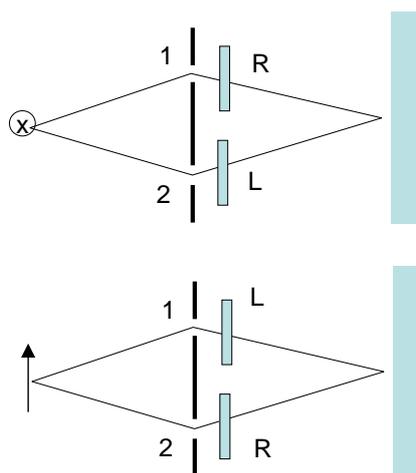


Abbildung 8.7: Ist die Polarisation des einfallenden Photons unbestimmt, so erzeugen die $\lambda/4$ Plättchen hinter dem Doppelspalt einmal links- und rechtszirkular bzw. rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht.

	klassische IT	Quantenrechner
Übertragung	Bits, Solitonen	verschränkte Zustände
Rechnen	Takt des Prozessors bestimmt Rechengeschwindigkeit	Parallelisierung durch gleichzeitiges Rechnen mit überlagerten Zuständen
Sicherheit	Verschlüsselung	No-Cloning Theorem, inhärent sicher

Tabelle 8.1: Vergleich klassisches Rechnen vs. Quantenrechnen

8.3 Quantenrechner

8.3.1 Allgemeines

Übertragung und Verarbeitung von Information

Die Übertragung und Verarbeitung von Information in einem Quantenrechner lässt sich gut in Tabelle 8.1 illustrieren. Insbesondere durch das inhärente parallele Rechnen, kann ein Quantencomputer sehr viel schneller als ein konventioneller Computer sein. Desweiteren zerstört die Messung immer den Quantenzustand, d.h. die Wellenfunktion kollabiert. Dadurch sind Quantenverfahren auch inhärent abhörsicher, da ein Spion zwischen Sender und Empfänger immer die Nachricht unweigerlich verändert. Daraus lässt sich sofort die Nicht-Kopierbarkeit eines Quantenzustands ableiten, das *No-Cloning Theorem*.

Rechnen mit Wahrscheinlichkeiten

Ein Quantenrechner kann immer nur mit Wahrscheinlichkeiten rechnen. D.h. der Ausgang einer Berechnung ist immer nur die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Ergebnis. Damit können nur bestimmte Arten von Problemen gut mit einem Quantenrechner behandelt werden, die folgende Eigenschaft haben:

Für Quantenrechner eignen sich Probleme, die schwierig zu lösen sind, bei denen aber die Überprüfung der Lösung einfach ist.

Ein typisches Beispiel ist das Problem des "Traveling Salesman" bei der die Route zwischen zwei Punkten A und B optimiert werden muss. Ein Quantenrechner versucht in einem Algorithmus alle möglichen Wege gleichzeitig zu prüfen. Die Überprüfung der Lösungen, ob es wirklich ein Weg zwischen A und B ist, ist dagegen sehr einfach. Ein weiteres Beispiel ist die Primzahlzerlegung, wie sie für die Verschlüsselung wichtig ist. So basiert der RSA Schlüssel

auf der Zerlegung einer großen Zahl N in das Produkt von zwei Primzahlen p und q . Damit bekommt man einen öffentlichen Schlüssel $N = pq$ und einen weiteren öffentlichen Schlüssel e für die Codierung der Nachricht. Diese beiden öffentlichen Schlüssel werden in einer Art Telefonbuch abgelegt und jeder der eine Nachricht zuschicken möchte verschlüsselt die Information nach folgender Formel:

$$\text{Nachricht} = \text{Information}^e \pmod{N} \quad (8.12)$$

Benutzen wir zum Beispiel $N=14$ und $e = 5$ als öffentliche Schlüssel und wollen die Nachricht 2 verschlüsseln (z.B. B als 2. Buchstabe im Alphabet), so erhalten wir

$$4 = 2^5 \pmod{14} \quad (8.13)$$

Durch die Modulofunktion \pmod{N} lässt sich diese Berechnungsvorschrift nicht leicht umdrehen. N wäre 14 und die Chiffrierzahl 5 (e für *encypher*). Man selber bekommt die Nachricht 4 übermittelt und kann daraus nach folgender Formel die unverschlüsselte Nachricht 2 berechnen gemäß:

$$\text{Information} = \text{Nachricht}^d \pmod{N} \quad (8.14)$$

bzw.

$$2 = 4^{11} \pmod{14} = 2 \quad (8.15)$$

Hierbei wäre $d = 11$ mein geheimer Schlüssel den ich benötige um die Zahl zu dechiffrieren. Dieser geheime Schlüssel berechnet sich aus den beiden Primzahlen nach:

$$\Phi(N) = (p - 1)(q - 1) \quad (8.16)$$

und

$$de \pmod{\Phi(N)} = 1 \quad (8.17)$$

Ein Angreifer müsste jetzt alle möglichen Zahlen d (d für *decipher*) probieren um die Nachricht zu dechiffrieren, oder die Zahl N in seine Primzahlen zerlegen. Aus diesem Grund wählt man beide Zahlen sehr groß.

paralleles Rechnen

Ein Quantenrechner berechnet alle möglichen Überlagerungen der Eingangszustände gleichzeitig. Betrachten wir zum Beispiel die Zahlen 0 bis 7 was

einer 3 bit Zahl entspricht. Ein klassischer Rechner müsste alle Zustände einzeln darstellen und nacheinander bewerten. Ein Quantencomputer erzeugt einen einzigen Zustand in dem alle Überlagerungen existieren:

$$\begin{aligned} \psi = & c_1 |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + c_2 |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + c_3 |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + c_4 |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\ & + c_5 |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + c_6 |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + c_7 |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + c_8 |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (8.18)$$

D.h. in einem einzigen Rechenschritt werden alle Zustände bewertet.

Notwendige Rechenoperationen

Für die Implementation eines Quantencomputer genügend zwei Arten von Operation, dem **NOT** und dem **cNOT**. Das **NOT** ist eine Invertierung eines qBits, das durch die Anwendung einer Matrix veranschaulicht werden kann:

$$\begin{bmatrix} \uparrow \\ \downarrow \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \downarrow \\ \uparrow \end{bmatrix} \quad (8.19)$$

Bei einer **cNOT** Operation wird ein qBit invertiert unter der Bedingung, dass ein zweites Bit eine bestimmte Eigenschaft hat, controlled NOT. Auch dies lässt sich durch eine Matrix beschreiben. Die ersten beiden Zeilen der unitären Matrix beschreiben das Kontrollbit, die letzten beiden das Bit auf die die **NOT** Transformation angewendet wird.

$$\begin{bmatrix} \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \\ \uparrow \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \uparrow \\ \uparrow \\ \downarrow \\ \downarrow \end{bmatrix} \quad (8.20)$$

In der BraKet Notation erzeugt das **cNOT** folgende Umwandlungen:

$$\begin{aligned} |00\rangle & \rightarrow |00\rangle \\ |01\rangle & \rightarrow |01\rangle \\ |10\rangle & \rightarrow |11\rangle \\ |11\rangle & \rightarrow |10\rangle \end{aligned}$$

Rechnen ohne Beeinflussung der Wellenfunktion

Beim Rechnen mit Quantenzuständen ist es wichtig, dass dieser Zustand erhalten bleibt und durch die Rechnung nicht modifiziert wird. D.h. eine explizite Bestimmung des Zustandes darf nur am Ende der Rechnung erfolgen.

Bei allen Zwischenschritten dürfen die qBits manipuliert werden ohne deren Information auszulesen. So wird zum Beispiel bei einer NOT Operation ein Bit $|\uparrow\rangle$ in $|\downarrow\rangle$ sowie ein Bit $|\downarrow\rangle$ in $|\uparrow\rangle$ umgewandelt. Bei dieser Umwandlung wird die Eigenschaft des Bits nicht ausgelesen.

8.3.2 Quanten-Bits (QBits) und Quanten-Register

Die kleinste Informationseinheit bei einem Quantenrechner ist das qBit. Dies ist in Abb 8.8 veranschaulicht. Ein klassisches Bit unterscheidet nur zwischen 0 und 1. Ein Wahrscheinlichkeitsbit (probability bit, pBit) beschreibt eine Wahrscheinlichkeit zwischen dem Ergebnis 0 bzw. 1. Ein qbit lässt sich als Vektor mit dem Endpunkt auf einer Kugeloberfläche darstellen. Die Projektion diese Vektors auf die z-Achse erzeugt die Wahrscheinlichkeit entweder 0 oder 1 zu messen. In dieser 3d Darstellung besitzt ein qBit auch immer eine Phase. Diese wäre für ein einzelnes qBit unerheblich, da man immer nur die Länge und die Projektion auf die z-Achse messen kann. Bei der Überlagerung von 2 qBits hingegen ist die Phaseninformation wichtig.

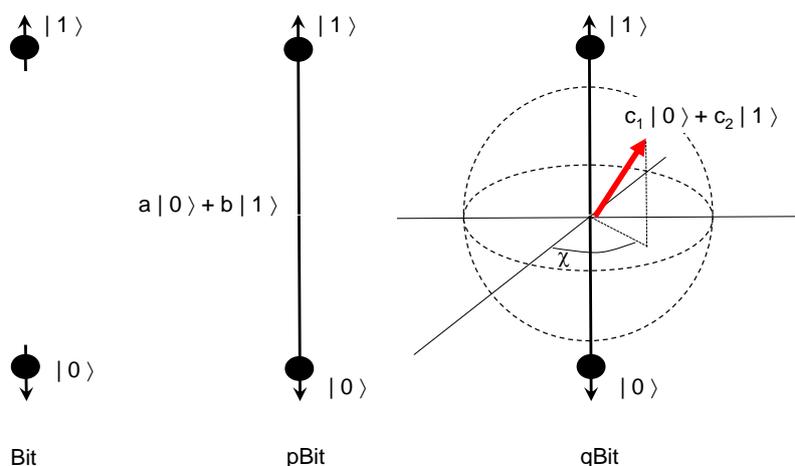


Abbildung 8.8: Bit, pBit, und qBit.

Ein einzelnes qBit mit seiner Phase θ lässt sich wie folgt schreiben:

$$|\psi\rangle = \cos \theta/2 |\uparrow\rangle + e^{i\phi} \sin \theta/2 |\downarrow\rangle \quad (8.21)$$

Ein Quantenregister ist jetzt die Überlagerung von mehreren qBits. Bei dieser Überlagerung werden die einzelnen Phasen der qBits wichtig. Betracht-

ten wir dazu eine einfache Überlagerung aus 2 qBits (siehe Abb. 8.9), die jeweils in einem einfachen Zustand vorliegen sollen:

$$|\psi\rangle = c_1 |\uparrow\rangle + c_2 |\downarrow\rangle = a_1 e^{i\theta_1} |\uparrow\rangle + a_2 e^{i\theta_2} |\downarrow\rangle \quad (8.22)$$

Betrachten wir jetzt den Erwartungswert für den Spin in x-Richtung bekommen wir:

$$\langle\psi|s_x|\psi\rangle = c_1^2 \langle\uparrow|s_x|\uparrow\rangle + c_2^2 \langle\downarrow|s_x|\downarrow\rangle + c_1^* c_2 \langle\uparrow|s_x|\downarrow\rangle + c_1 c_2^* \langle\downarrow|s_x|\uparrow\rangle \quad (8.23)$$

hierbei ist $c_1^* c_2 = a_1 a_2 e^{i(\theta_1 - \theta_2)}$. Für kurze Zeiten ist die Phase dieser Interferenzterme genau definiert. Für längere Zeiten verschwindet die Phase langsam der Zustand wird dekohärent, weil die einzelnen Phasen θ_1 und θ_2 durch die Wechselwirkung mit der Umgebung leicht schwanken. Im Falle dieser Dekohärenz bekommt man nur noch:

$$\langle\psi|s_x|\psi\rangle = c_1^2 \langle\uparrow|s_x|\uparrow\rangle + c_2^2 \langle\downarrow|s_x|\downarrow\rangle \quad (8.24)$$

was dem klassischen Ergebnis entspricht.

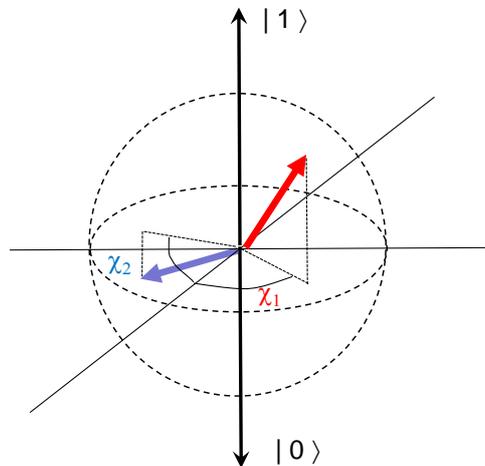


Abbildung 8.9: 2 qBits und ihre Phasenlage.

8.3.3 Rechenoperationen eines Quantenrechners

Bei dem Rechnen eines Quantenrechners kann man den Vorgang als die kontinuierliche Manipulation eines Quantenregisters mit NOT und cNOT Operation verstehen, wie in Abb. 8.10 verdeutlicht ist. Hier wird zunächst ein verschränkter Zustand im Eingangskanal präpariert. Nachfolgend entwickelt sich dieser Zustand in der Zeit und wird währenddessen nachfolgenden manipuliert. Diese Manipulation wird in der Praxis durch getaktete Laserpulse oder Magnetfelder realisiert. Bei diesen Manipulationen dürfen die qBits selber nicht ausgelesen werden, um die Kohärenz des Zustandes nicht zu stören. Erst am Ende der Rechnung werden die qBits ausgelesen und die Wellenfunktion kollabiert.

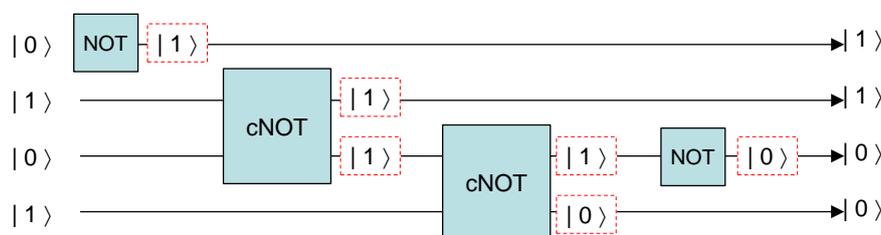


Abbildung 8.10: Quantenrechner.

Bei der Entwicklung der Quantenrechner gab es mehrere Meilensteine.

- 1996 Der Shor-Algorithmus zeigte zum ersten Mal, dass es für die Aufgabe der Primzahlzerlegung einen Quantenalgorithmus gibt, der schneller als ein herkömmlicher Computer funktioniert. Betrachtet man zum Beispiel eine Zahl die in 1000 Bits codiert ist (2^{1000} ist eine Zahl mit 300 Stellen), so benötigt ein klassischer Rechner ca. 10^{24} Schritte für die Primzahlzerlegung. Dies entspricht einer Rechenzeit von 100000 Jahre bei einer Taktrate von 1000 GHz. In einem Quantencomputer benötigt man nur 10^{10} -Schritte was im Vergleich zu einem klassischen Rechner weniger als eine Sekunde Rechenzeit benötigt.
- 2002 Faktorisieren der Zahl 15 in 5 und 3
- 2005 Realisierung des ersten Quantenbytes in einer Ionenfalle
- 2008 Einführung des ersten kommerziellen Quantencomputers DWave. Hierbei werden allerdings nicht verschränkte Zustände benutzt, sondern die Schaltkreise bestehen aus supraleitenden Schleifen und nicht aus

klassischen MOSFET Transistoren. Bislang ist auch noch kein Nachweis gelungen, dass ein solcher Computer, der nach der Methode des Quantum-Annealing arbeitet, einem klassischen Computer überlegen wäre.

- 2011 Faktorisierung von 143 in 11 und 13

8.3.4 Fehlerkorrektur

Ein Quantenrechner rechnet zum einen mit Wahrscheinlichkeiten, zum anderen basiert er auf der Langlebigkeit und der Kohärenz von verschränkten Zuständen. Jegliche Störung durch die Umgebung kann diese Kohärenz zerstören, weshalb starke Kühlung der Quantenrechner notwendig ist. Zudem werden Fehlerkorrekturmechanismen entwickelt, um das unbeabsichtigte Umklappen eines qBits zu erkennen. Nachdem das Auslesen eines einzelnen qBits nicht zulässig ist, verwendet man für die Fehlerkorrektur den Vergleich zweier benachbarter Quantenbits. Nehmen wir zunächst an, dass ein qBit in folgendem Zustand vorliegt:

$$a |\downarrow\rangle + b |\uparrow\rangle \quad (8.25)$$

Durch eine Störung klappt dieser Zustand um in:

$$a |\uparrow\rangle + b |\downarrow\rangle \quad (8.26)$$

Dieser Fehler lässt sich detektieren, wenn man diesen Zustand mit zwei weiteren qBits vergleicht. Jetzt entspricht der ungestörte Fall

$$a |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + b |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \quad (8.27)$$

Findet jetzt eine Störung des ersten qBits statt, so erhält man:

$$a |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + b |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \quad (8.28)$$

Durch Vergleiche der benachbarten qBit Paare lässt sich herausfinden, ob diese Störung stattgefunden hat *ohne* die einzelnen qBits selber auszulesen, was die Kohärenz zerstören würde. In einem ersten Schritt überprüft man, ob die ersten beiden qBits entgegen einander gerichtet sind:

$$a \underbrace{|\downarrow\uparrow\rangle}_{1.Test} \uparrow + b \underbrace{|\uparrow\downarrow\rangle}_{1.Test} \downarrow \quad (8.29)$$

Dann prüft man ob die qBits zwei und drei in die gleiche Richtung zeigen:

System	QBit	QBit-Manipulationen
Ionenfallen	2-Niveau Systeme	Laser, Mikrowellen
Spinsysteme	NMR, SQUIDS	Magnetfelder
Optik	Photonenpaare	Strahlteiler

Tabelle 8.2: Systeme, die für Quantenrechner genutzt werden

$$a \underbrace{|\downarrow \uparrow \uparrow\rangle}_{2.Test} + b \underbrace{|\uparrow \downarrow \downarrow\rangle}_{2.Test} \quad (8.30)$$

Ergeben die beiden Tests jeweils ein positives Ergebnis, weiß man, dass das erste qBit durch eine Störung umgedreht wurde.

8.4 Implementierungen eines Quantenrechners

Für die Realisierung eines Quantenrechner existieren mehrere konkurrierende Systeme. Dies sind zum einen Atome oder Ionen, die gekühlt werden und in einen langlebigen angeregten Zustand überführt werden können. Dies entspricht dem qBit. Die Manipulation dieser qBits erfolgt durch Laserpulse. In Festkörpersystemen benutzt man 2-Niveau Systeme wie Kernspins, aber auch Ringströme in supraleitenden Schleifen, die jeweils durch Magnetfelder ausgelesen werden können. Schließlich existieren noch Quantenrechner auf der Basis von Photonen, die über Elemente der nichtlinearen Optik, bzw. Strahlteiler zu verschränkten Zuständen kombiniert werden können. Dies ist schematisch in Tabelle 8.2 illustriert.

Ein Quantenrechner muss mehrere Kriterien erfüllen:

- Die Speicherung des Quantenzustandes muss langlebig sein, um die notwendigen Quantenmanipulationen für die Berechnung zu ermöglichen. Zeitspannen sind typischerweise Tage.
- Die Wellenfunktion muss gegen äußere Störungen isoliert werden. Dies bedingt eine gute Kühlung des Systems. D.h. die Ankopplung an das Wärmebad der Umgebung muss reduziert werden.
- Auslesen der qBits muss möglich sein. Dies geschieht i.d.R. durch Laserpulse.

- Die zwei einfachsten Gatter NOT und cNOT müssen implementierbar sein.
- Die Fehlerrate muss möglichst gering sein $< 1\%$.

Die technische Umsetzung dieser Kriterien soll im folgenden am Beispiel von Ionen in einer Falle illustriert werden. Hierbei werden qBits in Form von Ionen in einem Grundzustand $|g\rangle$ bzw. einem angeregten Zustand $|e\rangle$ gespeichert, die durch eine Energie $\hbar\omega$ getrennt sind. Die Kopplung der einzelnen qBits untereinander wird durch Schwingungen der Ionen innerhalb des einschließenden Potentials realisiert. Diese Grundschiwingung kann mit Schwingungsquanten besetzt sein, bzw. nicht. Diese Schwingung bzw. "center of mass motion" bezeichnet man mit dem Zustand $|0\rangle_{cm}$ für keine Schwingung bei der Frequenz ν und $|1\rangle_{cm}$ für die Anregung einer Mode. Dies ist in Abb. 8.11 illustriert.

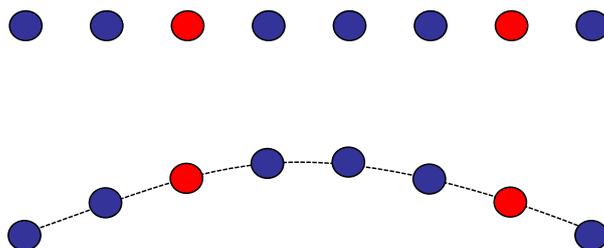


Abbildung 8.11: 8 Byte QBit als Ionenfalle. Blau symbolisiert Grundzustand, Rot der angeregte Zustand

Aus der Verschränkung der Anregung der Ionen und der Schwingung der Ionenkette lassen sich qBits mit Eigenschaften $|g\rangle|0\rangle_{cm}$, $|e\rangle|0\rangle_{cm}$, $|g\rangle|1\rangle_{cm}$, $|e\rangle|1\rangle_{cm}$ erzeugen. Die Zustände $|g\rangle$ und $|e\rangle$ beziehen sich auf ein einzelnes Ion in dieser Kette. Strahlt man zum Beispiel einen Laserpuls mit der Frequenz $\omega - \nu$ auf das Ion mit Index n , so lässt sich ein Zustand $|e\rangle_n|0\rangle$ dieses n -ten Ions in einen Zustand $|g\rangle_n|1\rangle$ umwandeln. D.h. die Anregung des n -ten Ions wird auf die Schwingung der Kette übertragen, jetzt lässt sich mit einem zweiten Laserpulse $\omega - \nu$ ein zweites Ion m in den Zustand $|e\rangle_m|0\rangle_{cm}$ überführen.

Anhang A

Fragenkatalog

A.1 Kapitel 1: Entwicklung der Atomvorstellung

- Was ist die atomare Masseneinheit und wie wird sie bestimmt ?
- Beschreiben sie den Millikan-Versuch
- Was ist der Unterschied zwischen totalem und differentiellen Wirkungsquerschnitt ?
- Wie ist die Verknüpfung zwischen Streuexperiment und Wechselwirkungspotential ?
- Wie skaliert die Rutherford-Streuformel mit der Energie des Projektils und dem Streuwinkel ?
- Wie unterscheidet sich bei der Streuung das Laborsystem vom Schwerpunktsystem ?

A.2 Kapitel 2: Entwicklung der Quantenphysik

- Was ist das Raleigh-Jeans-Gesetz und wie wird es abgeleitet ?
- Wie wird das Planck'sche Strahlungsgesetz abgeleitet ?
- Was ist das Stefan-Boltzmann Gesetz?
- Erklären sie den Photoeffekt. Was ist die Austrittsarbeit ?

- Was ist der Comptoneffekt ? Warum ist die Streuung an "freien" Elektronen wichtig ?
- Was ist die deBroglie Wellenlänge ?
- Was sind Materiewellen ?
- Wie verknüpfen sich Materiewellen und der Ausgang eines physikalischen Experiments ?
- Was ist die Heisenberg'sche Unschärferelation ?
- Wie ist das Bohr'sche Atommodell aufgebaut. Wie entsteht die Quantisierungsbedingung ?
- Wie ergibt sich aus dem Bohr'schen Atommodell die Linienemission ?
- Was ist das Korrespondenzprinzip ?

A.3 Kapitel 3: Quantenmechanik

- Was ist die Schrödingergleichung?
- Welche Randbedingung müssen für die Wellenfunktionen erfüllt sein ?
- Was ist der Tunneleffekt und wo tritt er auf ?
- Wie skalieren die Energiezustände im Rechteckpotential und im parabolischen Potentialtopf ?
- Definieren sie die Begriffe, Operator, Erwartungswert, Messwert, Eigenwert und Eigenfunktion ?
- Was bezeichnet die Aussage, daß zwei Operatoren kommutieren ?
- Was sind die Quantisierungsbedingungen für den Drehimpuls ?
- Warum folgen beim harmonischen Oszillator die symmetrische und asymmetrische Wellenfunktion immer aufeinander mit zunehmender Quantenzahl n ?

A.4 Kapitel 4: H-Atom

- Was ist Entartung und wie groß ist sie ?
- Was sind die Quantenzahlen, die die Wellenfunktion des Elektrons im Wasserstoffatom beschreiben ?
- Was ist der normale Zeeman-Effekt ?
- Wie ist der Wertebereich der Quantenzahlen n , l , m untereinander verknüpft?
- Was ist der Stern-Gerlach Versuch ?
- Wie wird der Spin des Elektrons theoretisch abgeleitet ?
- Was ist die Feinstrukturaufspaltung ? Wie skaliert sie mit Kernladungszahl, Hauptquantenzahl und Drehimpuls?
- Was ist der anomale Zeeman-Effekt? Warum benötigt man für das magnetische Moment des Gesam spins eine Mittelung ?
- Wie können Bahndrehimpuls und Elektronenspin zu einem Gesamtdrehimpuls koppeln. Wann ist diese Kopplung gültig ?
- Was ist die Hyperfeinwechselwirkung ?
- Was ist die Lamb-Verschiebung, und wie mißt man diese ?

A.5 Kapitel 5: Mehrelektronenatome

- Was ist das Pauli-Prinzip ?
- Was sind Fermionen und Bosonen und wie ist die Symmetrie der zugehörigen Wellenfunktionen ?
- Wie koppeln die Drehimpulse der Elektronen untereinander ? Wann gilt welche Art der Kopplung und warum ?
- Was sind die Hund'schen Regeln ?
- Wie ist das Periodensystem aufgebaut ?

- Erklären sie anschaulich die Lage der Energieniveaus in den Alkali-Atomen ?

A.6 Kapitel 6: Emission/Absorption

- Was sind die Einstein-Koeffizienten ?
- Was ist ein Dipolmatrixelement ? Wie ergeben sich daraus die Auswahlregeln ?
- Wie entsteht Röntgenstrahlung ?
- Wie ist die spektrale Form der Absorption von Röntgenstrahlung in Materie ?
- Wie funktioniert ein Laser ? Warum benötigt man Besetzungsinversion ?
- Was sind Resonator-Moden und wie selektiert man sie ?
- Wie funktioniert ein He-Ne-Laser ?

A.7 Kapitel 7: Moleküle

- Wie entsteht der bindende und nicht-bindende Zustand im H_2^+ Ion ?
- Wie ist die energetische Abfolge der Ein-Elektronen-Wellenfunktion ?
- Welche Beiträge zu einer chemischen Bindung gibt es?
- Wie ist die Entartung von Molekül-Orbitalen ?
- Was ist der Starkeffekt ?
- Wie funktioniert die Fourier-Transform-Spektroskopie/Raman-Spektroskopie ?
- Was sind der P- Q- und R-Zweig Schwingungs-Rotations-Übergängen?
- Wie sind die Auswahlregeln für Rotations-Vibrationsübergänge?

- Wann ist eine Schwingung IR-aktiv ?
- Was ist ein Franck-Condon-Übergang?
- Wie entstehen typische Bindungswinkel in Molekülen ?
- Wie entsteht Hybridisierung ?

Anhang B

Formelsammlung

diff. Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\Theta} \frac{db}{d\Theta}$$

reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Rutherford-Streuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{e^2 q Q}{4\pi\epsilon_0 \mu v_1^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}}$$

Planck'sches Strahlungsgesetz

$$w_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{k_B T} - 1} d\nu$$

Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$P = \sigma T^4 [\text{Wm}^{-2}] \quad \sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$$

Photo-Effekt

$$E_{kin} = h\nu - \Phi_A$$

deBroglie Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}}$$

Heisenberg'sche Unschärferelation

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

Energieniveau im Bohr'schen Atommodell

$$E_n = -Ry \frac{Z^2}{n^2} = -13.6\text{eV} \frac{Z^2}{n^2}$$

Linienstrahlung im Bohr'schen Atommodell	$h\nu = RyZ^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \quad n_i < n_k$
stationäre Schrödinger-Gleichung	$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + E_{pot} \Psi = E \Psi$
zeitabhängige Schrödinger-Gleichung	$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + E_{pot} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$
Tunnelwahrscheinlichkeit für hohe (E_0) bzw. breite (a) Rechteckstufe. $i\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - E_0)}$	$T = 16 \frac{E}{E_0} (E_0 - E) e^{-2\alpha a}$
Energieniveaus im Kastenpotential der Breite a	$E_n = n^2 E_1 \quad E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$
Energieniveaus harmonischer Oszillator	$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$
Impulsoperator	$\hat{p} = -i\hbar \nabla$
Drehimpulsoperator	$\hat{L} = -i\hbar (\vec{r} \times \nabla)$
Operator für kinetische Energie	$\hat{E}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$
Erwartungswert einer Observablen A	$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d^3x$
Erwartungswert \hat{L}^2 in kugelsymmetrischen Problemen	$\hat{L}^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi$
Erwartungswert \hat{L}_z in kugelsymmetrischen Problemen	$\hat{L}_z \Psi = m_l \hbar \Psi$
Kommutator	$[\hat{A}, \hat{B}] = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$
Bereich magnetische Drehimpulsquantenzahl m_l	$-l < m_l < l$
Bereich Drehimpulsquantenzahl l	$l \leq n - 1$

1s Wellenfunktion H Atom	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z\frac{r}{a_0}}$
Entartung pro Hauptquantenzahl n inkl. Spin	$2n^2$
Bohr'sches Magneton μ_b	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$
Feinstrukturaufspaltung ohne rel. Massenzunahme	$\Delta E = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{nl(l+1)} \propto \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3 l(l+1)}$
Feinstrukturaufspaltung mit rel. Massenzunahme	$\Delta E = \frac{1}{n} E_n Z^2 \alpha^2 \left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)$
Termschema Atome	$n^{2S+1} L_J$
g-Faktor anomaler Zeeman-Effekt, Lande-Faktor	$g_j = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$
Auswahlregeln Dipolstrahlung	$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = 0, \pm 1 \quad \Delta s = 0$
Termschema Moleküle	$^{2S+1}\Lambda_{g/u}$

Anhang C

Konstanten

Avogadro-Konstante	N_A	$6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$
Elementarladung	e	$1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{C}$
Masse Elektron	m_e	$9.109387 \cdot 10^{-31} \text{kg}$
Masse Proton	m_p	$1.6726231 \cdot 10^{-27} \text{kg}$
Planck'sches Wirkungsquantum	h	$6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{Js}$
Rydberg-Energie	Ry	13.6eV
Bohr'scher Radius	a_0	$5.2917 \cdot 10^{-11} \text{m}$
Bohr'sches Magneton	μ_B	$9.274015 \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1}$
Sommerfeld'sche Feinstrukturkonstante	α	$\frac{\mu_0 c e^2}{4\pi\hbar} = 7.297353 \cdot 10^{-3} \simeq \frac{1}{137}$
g-Faktor Elektron	g_s	2.0023
gyromagnetisches Verhältnis Proton	γ_p	$2.675 \cdot 10^8 \text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$

Index

- Alkali-Atome, 171
- Antiteilchen, 116
- Apodisierung, 239
- Atomuhr, 131
- Atomvolumen, 169
- Austauschwechselwirkung, 224
- Auswahlregel
 - Dipol, 105
- Bandenkante, 241
- Bandenkopf, 241
- Bandenursprung, 233
- Besetzungsinversion, 199
- Bohr'sche Postulate, 60
- Bohr'sches Magneton, 103
- Born-Oppenheimer-Näherung, 228
- Bose-Einstein-Kondensation, 146
- Bosonen, 143
- Brown'sche Bewegung, 11
- Casimireffekt, 138
- Cooperpaar, 148
- Dekohärenz, 52
- Differentialgleichung
 - Hermit, 80
 - Legendre, 83
- Differenzierbarkeit, Stetigkeit, 68
- Dipolmatrixelement, 177
- Effekt
 - Einstein-de Haas, 112
 - Paschen-Back, 124
 - Zeeman, 105
- Eigenfunktion, 66, 87
- Eigenwert, 66, 87
- Eindringtiefe, 69
- Einstein-Koeffizient, 174
- Elektronen
 - delokalisiert, 246
- Elektronenschale, 100
- Elementarladung, 19
- Emission
 - spontan, 110
- Energieeigenwert
 - diskret, 77
- Entartung, 100
- EPR-Paradoxon, 254
- Excimer, 223
- Fermi-Energie, 145
- Fermienergie, 145
- Fermionen, 143
- Fortrat-Diagramm, 234
- Franck-Condon-Prinzip, 241
- FTIR, 236
- g-Faktor, 112
- Gaskonstante, 10
- Gesetz
 - Dalton, 8
 - Gay-Lussac, 8
 - Moseley, 195
- Gleichung
 - Dirac, 115
 - Pauli, 104
- Gruppen
 - Haupt, 168
 - Neben, 170

- gyromagnetisches Verhältnis, 129
- Hartree-Fock Verfahren, 172
- homonuklear, 207
- Hund'sche Regeln, 160
- Implantation, 26
- Ionisierungsenergie, 169
- K-Kante, 196
- Katalyse, 223
- Kernmagneton, 129
- komplementär, 56
- Konstante
 - Avogadro, 9
- Kopplung
 - LS, 157
- Korrespondenzprinzip, 60
- kovalent, 225
- Lamb-Verschiebung, 132
- Laserbedingung, 199
- LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals, 208
- Lennard-Jones-Potential, 227
- Linienprofil
 - Gauss, 190
 - Lorentz, 190
- Masse
 - molare, 9
- Methode
 - Heitler-London, 217
- Michelson-Interferometer, 237
- Modell
 - Rutherford, 26
 - Thomson, 26
- Mol, 9
- Morse-Potential, 232
- Nullpunktsenergie, 81
- Operator
 - Hamilton, 87
 - Operatoren
 - Erzeugung, 92
 - Vernichtung, 92
 - p-Orbital, 214
 - Pauli-Matrizen, 115
 - Pauli-Verbot, 143
 - Periode, 168
 - Polarisierbarkeit, 213
 - pump-probe Experimente, 205
 - Quantenzahl
 - Drehimpuls, 84
 - Haupt, 98
 - magnetisch, 83
 - Quantisierungsachse, 89
 - Röntgenbeugung, 13
 - Röntgenstrahlung
 - charakteristisch, 193
 - Raleigh-Streuung, 240
 - Raman-Spektroskopie, 239
 - Raman-Streuung, 240
 - Rotationsbarriere, 231
 - Schalen, 160
 - Schrödinger's Katze, 51
 - Schrödingergleichung
 - stationär, 66
 - zeitabhängig, 66
 - Slater-Determinante, 143
 - Sommerfeld'sche Feinstruktur-Konstante, 121
 - spektrale Energiedichte, 31
 - spektrale Strahlungsdichte, 32
 - Spin, 112
 - Starkeffekt
 - linear, 213
 - quadratisch, 213
 - Statistik
 - Bose-Einstein, 144

- Fermi-Dirac, 145
- Stoßintegral, 24
- Stoßparameter, 20
- Strahlen
 - Kanal, 16
 - Kathoden, 16
- Streuung
 - Rutherford, 25
- Suprafluidität, 148
- Supraleitung, 148
- Symmetriebrechung, 101
- Synchrotron-Strahlung, 196

- Tunneleffekt, 70

- Valenzelektronen, 224
- van-der-Waals Wechselwirkung, 227
- Versuch
 - Millikan, 17
 - Stern-Gerlach, 111

- Wellenfunktion
 - anti-symmetrisch, 142
 - symmetrisch, 142
- Wellenpaket, 49
- Wirkungsquerschnitt
 - differentiell, 24
 - total, 15

- Zustand
 - Singulett, 152
 - Triplett, 152