
Vorlesungskript E4

Atom- und Molekülphysik

Prof. Dr. Immanuel Bloch

*Lehrstuhl für Experimentelle Quantenoptik
Ludwig-Maximilians Universität*



Hinweis

Dieses Skript ist als Hilfestellung für die Vor- und Nachbereitung sowie als Ergänzung zur Vorlesung gedacht. Es erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und gibt auch nicht exakt den Inhalt der Vorlesung wieder! Aus Copyright-Gründen ist es auch nur für Studierende der LMU verfügbar.

Teilen Sie uns gerne per E-Mail (Dr. Andrea Alberti, a.alberti@lmu.de) Fehler mit, die Sie im Skript entdecken, damit wir diese korrigieren können. Danke!

Skript erstellt am 30.06.2025
Ausgabe/Revision 2.3.0

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Joachain Bransden, B. H.; Joachain, C. J.: *Physics of Atoms and Molecules*, 2. Auflage. Prentice Hall (2003)
Sehr umfangreiches Atomphysik-Lehrbuch in Englisch. In der neuesten Ausgabe werden auch etwas genauer moderne Themen der Laserkühlung besprochen. Wegen seines großen Umfangs eignet es sich mehr als Nachschlagewerk.
- 2 Haken Haken, H.; Wolf, H. C.: *Atom- und Quantenphysik*, 8. Auflage Springer (2004)
Modernes und didaktisch sehr gelungenes Atomphysik-Lehrbuch. Ein Klassiker für Atomphysikvorlesungen, der in der neuesten Auflage auch mit einigen modernen Themen aufgewertet wurde. Auch wenn diese nicht sehr detailliert besprochen werden, so kann dieses Lehrbuch doch als Einstieg sehr empfohlen werden.
- 3 Foot Foot, Ch.: *Atomic Physics*, Oxford University Press (2005)
Ein moderner Ansatz für die Atom- und Molekularphysik. Es ist inspiriert von dem klassischen Buch von Woodgate. Es behandelt auch modernere Themen wie Laserkühlung und Ionenfallen.
- 4 Atkins Atkins, P. W.; Friedman, R. S.: *Molecular Quantum Mechanics*, 5. Auflage, Oxford (2010).
Vollständiges und pädagogisches Lehrbuch. Fortgeschrittenes Niveau. Sehr empfehlenswert für alle, die sich für das Thema Moleküle interessieren.
- 5 Demtroeder Demtröder, W.: *Experimentalphysik 3: Atome Moleküle und Festkörper*, 5. Auflage, Springer (2016)
Einführendes Lehrbuch zur Atom-, Molekül- und Festkörperphysik. Didaktisch und graphisch sehr ansprechend aufbereitet ist dieses Lehrbuch als Einstieg sehr zu empfehlen. Der Stoffumfang ist jedoch eher auf das dritte Semester hin ausgelegt.
- 6 Meschede Meschede, D.: *Optik, Licht und Laser*. 3. Auflage. Vieweg Teubner
Umfassendes Werk, das klassische Themen der Atom- und Molekularphysik abdeckt, aber auch die Quantenoptik behandelt. Für diesen Kurs werden die Kapitel 6 (*Licht und Materie*) und 7 (*Laser*) empfohlen.
- 7 Meschede Meschede, D.; Gerthsen, C.: *Gerthsen Physik*, 25. Auflage. Springer (2015).
Eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Konzepte.
- 8 Woodgate Woodgate, G. K.: *Elementary Atomic Structure*, Oxford Science Publications (1983)
Ein kurzes und knappes aber gleichzeitig doch sehr umfassendes Buch zur Atomstruktur. Leider nur noch schwer erhältlich, aber man findet oft noch gebrauchte Exemplare.
- 9 Budker Budker, D.; Kimball, D. F.; DeMille, D. P.: *Atomic Physics: An Exploration Through Problems and Solutions*, Oxford University Press (2008)
Es deckt ein recht breites Spektrum von Themen der Atom- und Molekularphysik ab. Es folgt einem „Learning-by-Solving“-Ansatz, bei dem dem Leser verschiedene Probleme auf mittlerem bis fortgeschrittenem Niveau präsentiert werden.
- 10 Allen Allen, L.; Eberly, J. H.: *Optical Resonance and Two-Level Atoms*, Dover Publications (1987)
Sehr schöne kurze Zusammenfassung der Licht-Atom Wechselwirkung in einem „Zwei-Niveau“-Atom. Ein echter Klassiker und sehr zum Einstieg zu empfehlen.
- 11 Tannoudji Cohen-Tannoudji, C.; Dupont-Roc, J.; Grynberg, G.: *Atom Photon Interactions: Basic Process and Applications*, Wiley Interscience (1998)
Wesentlich detaillierter behandelt dieses Buch die Licht-Atom-Wechselwirkung. Aufgrund seines Umfangs eher für den speziell

Literaturverzeichnis

Interessierten zu empfehlen. In dem Buch wird insbesondere die von Claude Cohen-Tannoudji eingeführte „Dressed-State“-Sichtweise der Licht-Atom Wechselwirkung gut eingeführt.

- 12 Metcalf Metcalf, J.; van der Straten, P.: *Laser Cooling and Trapping*, Springer (1999)

Gutes Lehrbuch zum Einstieg in Laserkühlung und Atomfallen. Am Anfang des Buches wird auch eine gute Zusammenfassung der Licht-Atom-Wechselwirkung im Zwei-Niveau System gegeben. Seit dem Erscheinungsdatum des Buches haben sich inzwischen sehr viele Weiterentwicklungen ergeben. Das Lehrbuch ist daher „nur“ für einen Einstieg in das Gebiet geeignet. Ansonsten sehr zu empfehlen.

KONSTANTEN

Name	Zeichen	Formel	Wert
Permittivität des Vakuums	ϵ_0		$8,854\,187\,818\,8(14) \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{s}^2/\text{kg}\text{m}^3$
Vakuumpermeabilität	μ_0	$\approx 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}$	$1,256\,637\,061\,27(20) \times 10^{-6} \text{ N A}^{-1}$
Vakuumlichtgeschwindigkeit	c, c_0		$299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ (exakt)
Plancksches Wirkungsquantum	h		$6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$ (exakt)
Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum	\hbar	$h/2\pi$	$1,054\,571\,817 \dots 10^{-34} \text{ J s}$
Elementarladung	e		$1,602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$ (exakt)
Gravitationskonstante	G		$6,674\,30(15) \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Avogadro-Konstante	N_A		$6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (exakt)
Boltzmann-Konstante	k_B		$1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (exakt)
Stefan-Boltzmann-Konstante	σ	$\frac{2\pi^2 k_B^4}{120 c_0^2 \hbar^3}$	$5,670\,374\,419 \dots 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$ (exakt)
Bohr'scher Radius	a_0	$\frac{\hbar}{m_e c_0 \alpha}$	$5,291\,772\,106\,7 \times 10^{-11} \text{ m}$
Bohr'sches Magneton	μ_B	$\frac{e\hbar}{2m_e}$	$9,274\,010\,065\,7(29) \times 10^{-24} \text{ J/T}$
Feinstrukturkonstante	α	$\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar c_0}$	$1/137,035\,999\,083 \dots$
Caesiumstandard	$\Delta\nu_{\text{Cs}}$		$1/9\,192\,631\,770 \text{ s}$ (exakt)
Elektronenmasse	m_e		$9,109\,383\,713\,9(28) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Neutronenmasse	m_n	$\approx 1838.68 m_e$	$1,672\,621\,925\,95(52) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Protonenmasse	m_p	$\approx 1836.15 m_e$	$1,674\,927\,498\,04(95) \times 10^{-27} \text{ kg}$
g -Faktor des Elektrons	g	$2 + \frac{\alpha}{\pi} + \mathcal{O}(\alpha^2)$	$2,002\,319\,304\,361\,7(152)$

NÜTZLICHE FORMELN

Trigonometrische Identitäten

Additionstheoreme

$$\begin{aligned}\sin(x \pm y) &= \sin x \cos y \pm \cos x \sin y \\ \cos(x \pm y) &= \cos x \cos y \mp \sin x \sin y\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tan(x \pm y) &= \frac{\tan x \pm \tan y}{1 \mp \tan x \tan y} \\ &= \frac{\sin(x \pm y)}{\cos(x \pm y)}\end{aligned}$$

Funktionssummen

$$\begin{aligned}\sin x + \sin y &= 2 \sin\left(\frac{x+y}{2}\right) \cos\left(\frac{x-y}{2}\right) \\ \sin x - \sin y &= 2 \cos\left(\frac{x+y}{2}\right) \sin\left(\frac{x-y}{2}\right) \\ \cos x + \cos y &= 2 \cos\left(\frac{x+y}{2}\right) \cos\left(\frac{x-y}{2}\right) \\ \cos x - \cos y &= -2 \sin\left(\frac{x+y}{2}\right) \cos\left(\frac{x-y}{2}\right) \\ \tan x \pm \tan y &= \frac{\sin(x \pm y)}{\cos x \cos y}\end{aligned}$$

Funktionsprodukte

$$\begin{aligned}\sin x \sin y &= \frac{1}{2} (\cos(x-y) - \cos(x+y)) \\ \cos x \cos y &= \frac{1}{2} (\cos(x-y) + \cos(x+y)) \\ \sin x \cos y &= \frac{1}{2} (\sin(x-y) + \sin(x+y)) \\ \sin x \cos x &= \frac{1}{2} \sin(2x)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tan x \tan y &= \frac{\tan x + \tan y}{\cot x + \cot y} \\ &= -\frac{\tan x - \tan y}{\cot x - \cot y}\end{aligned}$$

Exponentialform

$$\begin{aligned}\cos x \pm i \sin x &= e^{\pm ix} \\ \cos x &= \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \\ \sin x &= \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}\end{aligned}$$

Vektor Identitäten

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) = \mathbf{C} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) \mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) \mathbf{C}$$

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{C} = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) \mathbf{B} - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{C}) \mathbf{A}$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{C} + \mathbf{B} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{C})$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) + \mathbf{C} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) = 0$$

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{D}) - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})(\mathbf{A} \cdot \mathbf{D})$$

Gradient, Divergenz und Rotation

$$\nabla(\psi\phi) = \phi\nabla\psi + \psi\nabla\phi$$

$$\nabla(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{B} + (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{A} + \mathbf{A} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{A})$$

$$\nabla \cdot (\psi \mathbf{A}) = \psi \nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla \psi$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{B})$$

$$\nabla \times (\psi \mathbf{A}) = \psi(\nabla \times \mathbf{A}) + \nabla\psi \times \mathbf{A}$$

$$\nabla \times (\psi \nabla \phi) = \nabla\psi \times \nabla\phi$$

$$\nabla \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{A}(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{A}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{A} - (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{B}$$

$$\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$$

$$\nabla \times (\nabla\psi) = \mathbf{0}$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \Delta \mathbf{A}$$

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	5
1.1. Das Atom - Ein Überblick	5
1.1.1. Der Kern	5
1.1.2. Die Elektronenhülle	5
1.1.3. Einige Zahlen	5
1.1.4. Thermische Anregungen	6
1.1.5. Quantendruck stabilisiert Atome	6
1.1.6. Atomare Spektren	7
1.1.7. Energieskalen im Atom	8
1.2. Wiederholung Quantenmechanik	11
2. Materiewellen	15
2.1. Atome von außen - Teilchen oder Welle ?	15
2.1.1. Feynman Pfadintegrale	15
2.1.2. Doppelspalt Experiment mit Materiewellen	16
2.1.3. Atominterferometer	17
3. Wasserstoffatom Teil 1	21
3.1. Radialwellenfunktionen	23
3.2. Radialwellenfunktionen	25
3.3. Drehimpulsoperator	27
3.4. Diskussion der Wasserstoffeigenzustände	29
3.5. Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte	30
4. Licht Atom Wechselwirkung	33
4.1. Licht-Atom Wechselwirkungsoperator	33
4.1.1. Dipolnäherung	33
4.2. Grundgleichungen	34
4.3. Exakte Lösung ohne RWA	35
4.3.1. Rabioszillationen	36
4.4. Dichtematrix Formalismus	37
4.4.1. Optische-Bloch Gleichungen	39
4.4.2. Gleichgewichtslösungen der OBE's	41
4.5. Blochvektor	45
4.5.1. Dipolmoment mit Blochvektoren	45
4.5.2. OBEs mit Blochvektoren	47
4.5.3. Resonante Blochvektor Dynamik	47
4.5.4. Nichtresonante Blochvektor Dynamik	48
4.6. Atomuhren	49
4.6.1. Atome als Taktgeber	49
4.6.2. Die Ramsey-Methode	50
4.6.3. Atomare Springbrunnen Atomuhren	53
4.7. Auswahlregeln für Dipolübergänge	56
4.7.1. Parität Auswahlregeln	57

5. Wasserstoffatom Teil 2: Relativistische Effekte	59
5.1. Historie	59
5.1.1. Stern-Gerlach-Experiment	59
5.1.2. Zeeman-Effekt	61
5.1.3. Feinstruktur Aufspaltung	61
5.1.4. Schlussfolgerung	61
5.2. Wasserstoff-Feinstruktur	61
5.2.1. (a) Relativistischer Masseneffekt	62
5.2.2. (b) Spin-Bahn-Wechselwirkung	62
5.2.3. (c) Darwin-Term	63
5.2.4. Gesamtenergieverschiebung	64
5.3. Lamb-Shift	64
5.4. Zusammenfassung Wasserstoff-Spektrum	68
6. Einfluß des Atomkerns	69
6.1. Isotopieeffekt	69
6.2. Volumeneffekt	70
6.3. Hyperfeinstruktur	71
7. Spektroskopie des Wasserstoffatoms und ein Rätsel	75
7.1. Korrektur der Energieniveaus aufgrund der endlichen Protonengröße	75
7.1.1. Formfaktor und Protonenradius	76
7.1.2. Elektrostatisches Potential aufgrund endlicher Ausdehnung	77
7.1.3. Energieverschiebung für ns -Zustände	77
7.2. Spektroskopie wasserstoffähnlicher Atome	78
7.2.1. Spektroskopie des Wasserstoffatoms	78
7.2.2. Spektroskopie von myonischem Wasserstoff	79
7.2.3. Das Protonenradius-Rätsel	80
7.3. Experimentelle Techniken in der Wasserstoffspektroskopie	81
7.3.1. Zwei-Photonen-Spektroskopie des $1S-2S$ -Übergangs	81
7.3.2. Aufbau zur Spektroskopie des $2S-4P$ -Übergangs	82
7.4. Literaturverzeichnis	84
Literaturverzeichnis	84
8. Mehrelektronensysteme	85
8.1. Das Schalenmodell	85
8.2. Alkaliatome	87
8.2.1. Quantendefekte	88
8.2.2. Physikalische Mechanismen	89
8.2.3. Rumpfpenetration	90
8.2.4. Polarisierbarkeit des Rumpfes	92
8.2.5. Ausblick: Die physikalische Bedeutung der Quantendefekte	96
8.3. Innere Schalen und Röntgenspektren	99
8.4. Das Helium-Atom	100
8.4.1. Spinwellenfunktion für das Zwei-Elektronensystem	101
8.4.2. Grundzustandswellenfunktion für Helium $S = 0$	102
8.4.3. Einfluss der Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Lage der Energieniveaus	102
8.4.4. Doppelt angeregte Zustände im Helium Atom	104
8.4.5. Helium-Term Schema	104
8.5. Mehrelektronensysteme	104
8.5.1. Konfigurationen eines Atoms	106
8.5.2. Hund'sche Regeln	110
8.5.3. Spin-Bahn-Kopplung	111

8.5.4. Auswahlregeln in Mehrelektronenatomen	113
9. Atome in äußeren Feldern	117
9.1. Der Zeeman-Effekt	117
9.1.1. Hamiltonoperator des Gesamtsystems	117
9.2. Grenzfall starker B-Felder „normaler Zeeman-Effekt“	117
9.3. Grenzfall schwacher Felder „anomaler Zeeman Effekt“	118
9.4. Zeeman-Effekt in der Hyperfeinstruktur	120
9.5. Magnetische Dipolübergänge	121
9.5.1. Kopplungsstärke und Vergleich mit elektrischen Dipolübergängen	122
9.5.2. Paritätsauswahlregel für magnetische Dipolübergänge	122
9.5.3. Magnetischen Dipolübergänge in Zweiniveausystemen und Kohärenzzeiten	123
9.6. Stark-Effekt	124
9.7. Quadratischer Stark-Effekt	125
10. Laser	127
10.1. Der Laserverstärker	127
10.2. Der Pump-Prozeß	129
10.3. Laseroszillation	131
10.3.1. Laserschschwelle	133
11. Moleküle	135
11.1. Molekülbinding	135
11.1.1. Born-Oppenheimer Näherung	135
11.1.2. Das H_2^+ -Molekülion	135
11.1.3. Molekülorbitale und die LCAO-Näherung	137
11.1.4. Das H_2 -Molekül	141
11.1.5. Spektroskopische Notation für zweiatomige Moleküle	143
11.2. Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle	144
11.2.1. Der starre Rotator	145
11.2.2. Zentrifugalaufweitung	146
11.2.3. Schwingung zweiatomiger Moleküle	146
11.2.4. Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung	147
11.2.5. Spektren zweiatomiger Moleküle	147
11.2.6. Das Franck-Condon-Prinzip	149
11.3. Moleküldynamik – Wellenpakete	150
11.3.1. Landau-Zener-Übergänge	151
A. Addition von Drehimpulsen	155
B. Projektionstheorem und g-Faktor	157
C. Variationsrechnung	159

1. EINLEITUNG

Zunächst wollen wir uns einen Überblick über den Aufbau eines Atoms machen, die dominierenden Wechselwirkungen diskutieren und einige Größenordnungen der relevanten Parameter eines Atoms kennenlernen.

1.1. Das Atom - Ein Überblick

Atome bestehen aus einem Kern und einer Elektronenhülle. Verschaffen wir uns zunächst einen groben Überblick über die relevanten Größenordnungen!

1.1.1. Der Kern

- besteht aus Protonen und Neutronen.
- kann vereinfacht aufgefasst werden als positiv geladene und isotrope Ladungsverteilung mit einem Drehimpuls und einem magnetischen Moment.
- ist schwer! Nahezu die gesamte Atommasse ist im Kern konzentriert.
- ist klein! Der Kern nimmt nur einen vernachlässigbar kleinen Teil des atomaren Volumens ein.
- bildet eine elektromagnetische Falle für Elektronen und definiert den Namen eines Atoms.
- ist unter normalen Bedingungen statisch, d. h. ändert seine Eigenschaften nicht.

1.1.2. Die Elektronenhülle

- besteht je nach Element aus einem oder mehreren Elektronen. Die Elektronen sind negativ geladen und leicht.
- bestimmt die Größe des Atoms, d. h. sein Volumen.
- reagiert auf äußere Einflüsse, d. h. verändert ihre Form und ihre Eigenschaften unter Einfluss von Licht oder statischen elektromagnetischen Feldern.

1.1.3. Einige Zahlen

- Größe des Atomkerns: $r_K \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ m} = 5 \text{ fm}$
- Ausdehnung der Elektronenhülle: $r_H \approx 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ Å}$;
ca. 5000 mal kleiner als die Wellenlänge von sichtbarem Licht!
- Massen
 - Elektronenmasse $m_e = 9,10956 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
 - Protonenmasse $m_p = 1,67261 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1836 m_e$
 - Neutronenmasse $m_n = 1,67482 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
 - Kernmasse $m_{Kern} = 1 - 200 \cdot m_p$

1. Einleitung

- Energien

Elektronen im elektrischen Feld des Atomkerns haben eine typische potentielle Energie von:

$$|E_{\text{pot}}| \approx \int_{\infty}^{r_H} F ds = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_H}. \quad (1.1)$$

Für eine Kernladungszahl $Z = 1$ und einen Hüllenradius von $r_H \approx 0,5 \cdot 10^{-10}$ m ergibt sich damit:

$$|E_{\text{pot}}| \approx 10^{-18} \text{ J} \approx 6 \text{ eV}. \quad (1.2)$$

Die kinetische Energie kann von der gleichen Größenordnung angenommen werden, sodass wir für eine erste Abschätzung der Bindungsenergie eines Atoms

$$E_{\text{tot}} \approx 12 \text{ eV} \quad (1.3)$$

erhalten.

1.1.4.

Müssen thermische Anregungen berücksichtigt werden

Wird die thermische Energie vergleichbar mit der Bindungsenergie eines Atoms, also $k_B T \approx E_{\text{tot}}$, dann können Atom thermisch ionisiert werden. Für eine typische Bindungsenergie von $E_{\text{tot}} \approx 12 \text{ eV}$ ergibt sich eine Temperatur von

$$T \approx \frac{E_{\text{tot}}}{k_B} \approx 140000 \text{ K}. \quad (1.4)$$

Ab ungefähr dieser Temperatur „dampfen“ die Elektronen vom Atom ab, und es bildet sich ein Plasma. Bei Raumtemperatur sind Atome allerdings vollständig stabil!

1.1.5.

Quantendruck stabilisiert Atome

Nach klassischer Elektrodynamik müsste ein um den Atomkern kreisendes Elektron ständig elektromagnetische Wellen aussenden und so permanent Energie verlieren. Das Elektron müsste also unweigerlich in den Kern stürzen und Atome wären instabil. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Grund hierfür ist der Quantendruck, der Atome stabilisiert und eine Lokalisierung des Elektrons auf den Kern verhindert. Wir können ihn leicht abschätzen.

Der Grundzustand eines quantenmechanischen Systems hat minimale Energie, d. h. $\langle |H|H| \rangle = E \equiv \text{minimal}$. Für unser Atom ergibt sich:

$$\langle |H|H| \rangle = \left\langle \frac{|\mathbf{p} \times \mathbf{p}|^2}{2m} \right\rangle + \langle V(|r|) \rangle. \quad (1.5)$$

Das Potential, in dem sich ein Elektron bewegt ist hierbei durch $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ gegeben.

Betrachten wir nun ein Elektron, das im Sinne der Quantenmechanik auf einen Raumbereich r_H lokalisiert ist. Aus der Heisenberg'schen Unschärferelation wissen wir, dass mit dieser Lokalisierung eine Impulsunschärfe verbunden ist und wir können den Impuls des Elektrons aus

$$p \approx \hbar/r_H \quad (1.6)$$

abschätzen. Für die Gesamtenergie des Atoms erhalten wir dann:

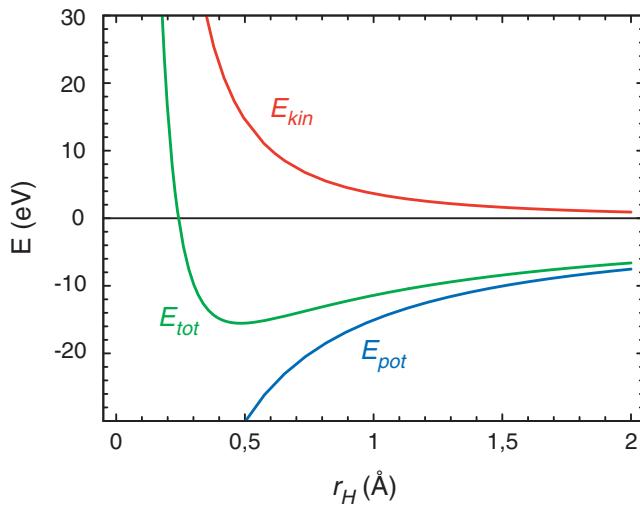


Abbildung 1.1.: Kinetische, potentielle und Gesamt-Energie in Abhängigkeit des Lokalisierungsradius r_H eines Elektrons um den Atomkern.

$$E_{tot} \approx \frac{\hbar^2}{2mr_H^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_H} \quad (1.7)$$

Wie man sieht, dominiert für große Abstände der Coulombterm, für kleine jedoch der kinetische Energieanteil. Versucht man das Elektron auf einen zu kleinen Raumbereich um den Kern zu lokalisieren, so kostet dies in der Quantenmechanik sehr viel kinetische Energie. Anschaulich gesprochen würde das Elektron dann so viel kinetische Energie bekommen, dass es der Anziehungskraft des Kerns entfliehen kann. Die Summe der kinetischen und potentiellen Energie ist in Abb. 1.1 zu sehen. Es stellt sich eine minimale Gesamtenergie bei einem charakteristischen Lokalisierungsradius $r_H = a_0$ ein. Berechnen wir diesen!

Gesamtenergie wird minimal bei:

$$\frac{\partial}{\partial r_H} E_{tot} = 0 \quad (1.8a)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{mr_H^3} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_H^2} = 0 \quad (1.8b)$$

$$\Rightarrow r_H = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Zme^2} = \frac{a_0}{Z} \quad (1.8c)$$

mit dem Bohr'schen Radius a_0 .

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529180 \dots \text{ Å} \quad (1.9)$$

Wichtig: In der Quantenmechanik kostet die Lokalisierung eines Teilchens immer kinetische Energie!

1.1.6.

Atomare Spektren

Die Beobachtung atomarer Spektren erlaubt es uns Information über die Energiestruktur einzelner Atome zu gewinnen. Dabei unterscheidet man zwischen sogenannten:

1. Einleitung

- *Fluoreszenzspektren*, die auftreten, wenn wir das von einem Atom ausgesandte Licht aufsammeln und analysieren.
- *Absorptionsspektren*, die auftreten, wenn wir das Atom mit Licht beleuchten und die Absorption des Lichts in Abhängigkeit der Wellenlänge vermessen.

Die Frequenz des ausgesandten bzw. absorbierten Lichts enthält dabei Informationen über die Energiedifferenz zweier Energieniveaus E_2 und E_1 in einem Atom:

$$E_2 - E_1 = h\nu_{21}. \quad (1.10)$$

Für Wasserstoff ähnliche Systeme folgt die Lage der Energieniveaus E_n einer einfachen Formel:

$$E_n = -Ry \frac{1}{n^2}. \quad (1.11)$$

Hierbei ist Ry die so genannte Rydberg-Konstante und n ist die Hauptquantenzahl des Energieniveaus.

Die einzelnen Energieniveaus kennzeichnet man außerdem noch durch die Drehimpulsquantenzahl l . Dabei hat sich folgende historische Notation der Drehimpulszustände eingebürgert:

Kennzeichnung	S	P	D	F	G	H	...
l	0	1	2	3	4	5	...

Ein Übergang in einem Atom wird durch die Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustands gekennzeichnet:

z. B. Na (gelbe Linien) 3S-3P.

Nicht jeder Übergang zwischen zwei Energieniveaus ist erlaubt, und verschiedene Übergänge können verschieden stark auftreten. Die Theorie der Atomspektren, die wir u.a. im Folgenden behandeln wollen, muss die Frequenz und Intensität von Übergängen erklären können.

1.1.7. Energieskalen im Atom

Verschaffen wir uns nun zunächst einen Überblick über die wichtigsten Effekte im Atom, die die Lage der Energieniveaus bestimmen. Dazu wollen wir versuchen die verschiedenen Wechselwirkungen nach ihrer Stärke zu ordnen, um so zunächst die Grobstruktur in der Lage der Energieniveaus erklären zu können und später die Feinstruktur in diesen.

Elektrostatische Wechselwirkung Kern-Hülle

Die stärkste Wechselwirkung im Atom beruht auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Atomkern mit einer positiven Ladung $+Ze$ und einem Hüllenelektron. Für die Grundzustandsenergie eines solchen einzelnen Elektrons im Coulombfeld des Kerns ergibt sich:

$$E_1 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2(a_0/Z)} = -\frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 mc^2. \quad (1.12)$$

Hierbei ist α die so genannte Feinstrukturkonstante, die die Kopplungskonstante der elektromagnetischen Wechselwirkung ist.

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (1.13)$$

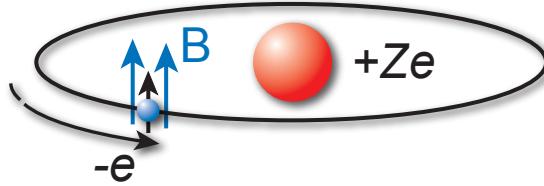


Abbildung 1.2.: Ein Elektron mit nicht verschwindendem Drehimpuls I bewegt sich um den Atomkern. Im Ruhesystem des Elektrons kreist der Kern dann um das Elektron und wirkt dabei als Leiterschleife, die am Ort des Elektrons ein Magnetfeld erzeugt. Aufgrund seines magnetischen Moments wechselwirkt das Elektron mit diesem selbst erzeugten Magnetfeld. Diesen Effekt nennt man Spin-Bahn-Kopplung.

Bei der Bewegung des Elektrons im Feld des Kerns müssen wir uns auch fragen, ob evtl. auch relativistische Effekte zu berücksichtigen sind. Wir können dies einfach abschätzen: die Geschwindigkeit eines Elektrons im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$\frac{p}{mc} = \frac{1}{mc} \frac{\hbar}{r_H} = \frac{1}{mc} \frac{\hbar}{a_0/Z} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\hbar c} = Z\alpha \quad (1.14)$$

Hierbei haben wir wieder die Heisenberg'sche Unschärferelation benutzt, um den mittleren Impuls des quantenmechanischen Elektrons abzuschätzen. Man sieht, dass für sehr schwere Atomkerne die Geschwindigkeiten des Elektrons durchaus relativistische Werte annehmen können. Für leichte Atome ($Z\alpha \ll 1$) erwarten wir jedoch nur kleine Korrekturen durch relativistische Effekte.

Spin-Bahn Kopplung

Bei der Spin-Bahn Kopplung handelt es sich um einen relativistischen Effekt, dem wir jedoch anschaulich eine direkte physikalische Bedeutung zuordnen können. Für die Energie eines magnetischen Dipols mit magnetischem Moment μ in einem externen magnetischen Feld B erhält man:

$$E = -\mu \cdot B. \quad (1.15)$$

Wie wir später sehen werden, besitzt ein einzelnes Elektron aufgrund seines Eigendrehimpulses (dem Spin) ein magnetisches Moment in der Größenordnung des Bohr'schen Magnetons $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$. Kreist das Elektron in einem Radius r um den Kern, so kreist im Ruhesystem des Elektrons der positive geladene Kern um das Elektron. Er wirkt dabei wie eine kleine stromdurchflossene Leiterschleife, die ein Magnetfeld am Ort des Elektrons erzeugt. Dies ist von der Größenordnung:

$$B_{el} \approx \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{ZeL}{m_e r^3} \approx \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Z\mu_B}{m_e r^3} \quad (1.16)$$

Gemäß Gl. 1.15 ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie durch die Wechselwirkung des Elektrons mit dem selbst-erzeugten Magnetfeld, was zu einer Verschiebung der Energieniveaus um

$$\Delta E = \mu B \approx \mu_B \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Z\mu_B}{(a_0/Z)^3} \quad (1.17a)$$

$$\approx \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_B^2 Z^4}{a_0^3} = \frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 E_{grob}. \quad (1.17b)$$

Die Energieaufspaltung durch die Spin-Bahn Kopplung ist also in der Größenordnung $Z^2\alpha^2$ von der Grobstruktur!

1. Einleitung

Hyperfeinstruktur

Nicht nur das Elektron besitzt ein magnetisches Moment aufgrund seines Eigendrehimpulses, sondern auch der Atomkern besitzt ein magnetisches Moment μ_n (kernmagnetisches Moment). Die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Kerns mit dem Magnetfeld, das durch die kreisenden Elektronen am Ort des Kerns erzeugt wird, führt zu einer weiteren Korrektur der Lage der Energieniveaus, der sog. Hyperfeinaufspaltung. Wir können diese leicht abschätzen:

$$E_{hfs} = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B}_{el} = -\frac{1}{1836} \mu_B B_{el}. \quad (1.18)$$

Der letzte Schritt ergibt sich hierbei einfach aus der 1836-fach größeren Masse eines Nukleons gegenüber der Elektronenmasse, was direkt zu einer proportionalen Reduzierung des kernmagnetischen Moments führt. Die Hyperfeinaufspaltung ist also ca. 2000 mal kleiner als die Korrekturen durch die Feinstrukturaufspaltung.

Zusammenfassung

Fassen wir abschließend noch einmal die einzelnen Wechselwirkungen im Atom, geordnet nach ihrer Stärke, zusammen.

	cm^{-1}	eV	Hz	K
Zentralfeld WW	30000	4	10^{15}	43000
Nichtzentralfeld WW (Mehrelektronensysteme)	3000	0.4	10^{14}	4300
Feinstruktur (Spin-Bahn Kopplung)	1-1000	$10^{-4} - 10^{-1}$	$10^{10} - 10^{13}$	1-1400
Zeeman Effekt	1	10^{-4}	10^{10}	1,4
Hyperfeinstruktur	$10^{-3} - 1$	$10^{-7} - 10^{-4}$	$10^7 - 10^{10}$	$10^{-3} - 1$

1.2. Wiederholung Quantenmechanik

Ein Quantensystem wird durch seine Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, t)$ (hier in Ortsdarstellung) beschrieben. $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ist dabei selbst nicht direkt messbar, wie z. B. das elektrische Feld einer elektromagnetischen Welle. Die Wellenfunktion erlaubt es uns aber Erwartungswerte von physikalischen Messgrößen (Observablen) zu berechnen.

Dabei gilt:

1. $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ ist die so genannte Wahrscheinlichkeitsdichte. Multipliziert mit dem Volumenelement d^3r gibt sie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchen in einem Volumen d^3r um den Raumpunkt \mathbf{r} an.
2. Die Wellenfunktion ist normiert, d. h. $\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1$.
3. Eine Observable wird durch einen hermiteschen Operator $|O\rangle\langle O|$ beschrieben, d. h. $|O\rangle\langle O|^\dagger = |O\rangle\langle O|$.
4. Erwartungswerte von Observablen können mithilfe der Wellenfunktion berechnet werden: $\langle \Psi | |O\rangle\langle O| \Psi \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) O \Psi(\mathbf{r}, t) d^3r$. Betrachten wir z. B. den Erwartungswert des Dipoloperators $|\mathbf{d}\rangle\langle \mathbf{d}| = e|\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}|$, der für die Beschreibung der Licht Atom Wechselwirkung wichtig sein wird:

$$\langle e|\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}| = \int \mathbf{r} e|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r. \quad (1.19)$$

Hierbei kann $e|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ als Ladungsdichteverteilung aufgefasst werden.

5. Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion wird durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = H_0 \Psi(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (1.20)$$

Für uns beschreibt hierbei H_0 den Hamiltonoperator des atomaren Systems alleine.

6. Für Eigenzustände zum Hamiltonoperator H_0 lässt sich die Orts- und Zeitentwicklung separieren:

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} \quad (1.21a)$$

$$H_0 u_n(\mathbf{r}) = \hbar \omega_n u_n(\mathbf{r}) \quad (1.21b)$$

Hierbei sind $u_n(\mathbf{r})$ die zeitunabhängigen Eigenfunktionen des Atoms.

7. Der Satz von Eigenfunktionen $\{u_n(\mathbf{r})\}$ bildet ein vollständiges Orthonormalsystem, d.h.

$$\int u_n^* u_m d^3r = \delta_{nm} \quad (1.22a)$$

$$\sum_n u_n^*(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.22b)$$

8. Jede Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, t)$ kann als Linearkombination der Eigenzustände geschrieben werden.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum c_n(t) u_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} \quad (1.23)$$

Hierbei gilt aufgrund der Normierung der Wellenfunktion $\sum_n |c_n(t)|^2 = 1$. Erwartungswerte von Operatoren ergeben sich dann als:

$$\langle |O\rangle\langle O| \rangle = \sum_{n,m} c_n c_m^* O_{mn} e^{-i\omega_{nm} t} \quad (1.24)$$

mit dem Matrixelement $O_{mn} = \langle m|\hat{O}|n\rangle = \int u_m^*(\mathbf{r}) \hat{O} u_n(\mathbf{r}) d^3r$ und $\omega_{nm} = \omega_n - \omega_m$.

Betrachten wir nun die Wechselwirkung eines Atoms mit einem äußeren elektromagnetischen Feld. Diese Wechselwirkung wird durch einen zusätzlichen zeitabhängigen Operator $|\mathcal{V}\rangle\langle \mathcal{V}|(t)$ ausgedrückt, sodass wir für

1. Einleitung

den Hamiltonoperator des Gesamtsystems

$$|H\rangle\langle H|(t) = |H\rangle\langle H|_0 + |V\rangle\langle V|(t). \quad (1.25)$$

schreiben können. Eine wichtige Frage hierbei ist nun: wie ändern sich die Koeffizienten $c_n(t)$ unter der Einwirkung von $V(t)$ in der Zeit?

Startpunkt bildet hierzu die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = |H\rangle\langle H|(t) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (1.26)$$

Setzen wir unseren Ansatz aus Gl. 1.23 in die Schrödingergleichung ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \sum_n i\hbar (\dot{c}_n u_n e^{-i\omega_n t} - i\omega_n c_n u_n e^{-i\omega_n t}) &= \sum_n (c_n \hbar \omega_n u_n e^{-i\omega_n t} + V(t) c_n u_n e^{-i\omega_n t}) \\ \Leftrightarrow \sum_m i\hbar \dot{c}_m u_m e^{-i\omega_m t} &= \sum_m V c_m u_m e^{-i\omega_m t}. \end{aligned} \quad (1.27a)$$

Nun multiplizieren wir von links mit $u_n^* e^{i\omega_n t}$ und integrieren über den ganzen Raum (Skalarproduktbildung)! Daraus ergibt sich:

$$\dot{c}_n(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m \langle n | |V\rangle\langle V| |m \rangle e^{i\omega_{nm} t} c_m(t) \quad (1.28)$$

mit $\langle n | V(t) | m \rangle = \int d^3 r u_n^* V(t) u_m$. Die Differenzialgleichung Gl. 1.28 beschreibt die Änderung der Amplitude im Zustand $|n\rangle$ durch Übergänge aus allen anderen Zuständen $|m\rangle$ aufgrund einer Kopplung über den Wechselwirkungsoperator $|V\rangle\langle V|(t)$. Gl. 1.28 ist nur in wenigen Spezialfällen überhaupt exakt lösbar. Im Folgenden wollen wir den Fall betrachten, dass sich das Atom anfänglich nur in einem Zustand $|i\rangle$ befindet, d. h. $c_i(0) = 1$ und $c_{n \neq i}(0) = 0$ ist. Außerdem soll die Besetzung auch durch Einwirkung von $|V\rangle\langle V|(t)$ hauptsächlich im Zustand $|i\rangle$ verbleiben, d. h. $c_n(t) \approx 1$, sodass wir Gl. 1.28 in 1. Ordnung vereinfachen können zu:

$$\dot{c}_n(t) \approx \dot{c}_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle n | |V\rangle\langle V|(t) |i \rangle e^{i\omega_{ni} t} \quad (1.29)$$

Für die Wechselwirkung des Atoms mit einem Lichtfeld hat der Wechselwirkungsoperator typischerweise folgende Gestalt $|V\rangle\langle V|(t) = |V\rangle\langle V|_0 \cos(\omega_L t)$. Wir können damit Gl. 1.29 direkt integrieren und erhalten für eine Kopplung, die zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet wird und zum Zeitpunkt $t = T$ wieder abgeschaltet wird:

$$c_n^{(1)}(T) = -i \frac{V_{ni}}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{ni} + \omega_L)T} - 1}{i(\omega_{ni} + \omega_L)} + \frac{e^{i(\omega_{ni} - \omega_L)T} - 1}{i(\omega_{ni} - \omega_L)} \right\} \quad (1.30)$$

Für eine nahresonante Wechselwirkung, d. h. $\omega_L \approx \omega_{ni}$ ist der erste Summand wesentlich kleiner als der zweite und kann vernachlässigt werden. Diese Näherung bezeichnet man auch als Rotating Wave Approximation (RWA).

Die Übergangswahrscheinlichkeit in den Zustand $|n\rangle$ erhalten wir einfach durch Betragsquadratieren:

$$|c_n^{(1)}(T)|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega T/2)}{\Delta\omega^2/4}, \quad (1.31)$$

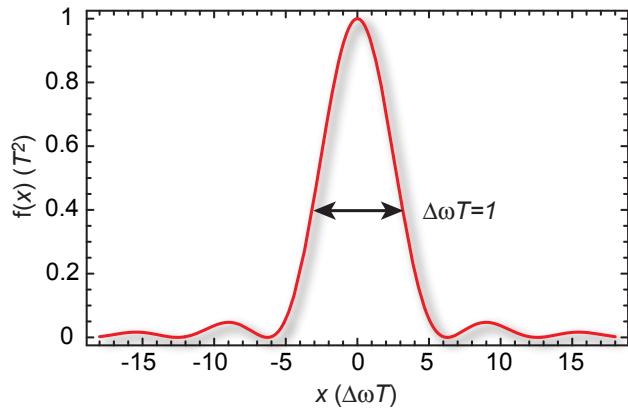


Abbildung 1.3.: Anregungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Frequenz und Verstimmung. Hier ist die Funktion $f(x) = T^2 \sin^2(x/2)/(x^2/4)$ mit $x = \Delta\omega \cdot T$ aufgetragen. Wie man sieht, findet eine nennenswerte Anregung nur für $|x| \leq 1$ statt. Dies ist eine Art Unschärferelation zwischen Frequenz und Zeit.

mit der Verstimmung $\Delta\omega = \omega_L - \omega_{ni}$.

Für lange Zeiten strebt der zweite Bruch gegen eine Deltafunktion $\delta(\Delta\omega)$.

Eine nennenswerte Übergangswahrscheinlichkeit tritt nur auf, wenn $\delta\omega < 1/T$ oder als eine Art Frequenz-Zeit Unschärferelation ausgedrückt:

$$\Delta\omega \cdot T \geq 1 \quad \text{oder} \quad \Delta E \cdot T \geq \hbar \quad (1.32)$$

Aber Vorsicht: Die Zeit ist in der Quantenmechanik kein Operator sondern ein Parameter.

Fermi's Goldene Regel

Bisher hatten wir angenommen, dass die Energieniveaus $|n\rangle$ und $|i\rangle$ unendlich genau energetisch festgelegt sind. Dies ist in der Realität jedoch unrealistisch, da z. B. ein angeregtes elektronisches Niveau eines Atoms wieder durch spontane Emission oder Stöße in den Grundzustand zerfallen kann und dadurch eine gewisse Energieunschärfe erhält. Wir stellen uns deshalb den angeregten Zustand als ein energetisch begrenztes Kontinuum von Zuständen vor. Für die totale Übergangswahrscheinlichkeit P_T aus dem Grundzustand heraus erhalten wir dann:

$$P(t) = \sum_{n \neq i} |c_n^{(1)}(t)|^2 \Rightarrow \int \rho(\omega) |c^{(1)}(\omega, t)|^2 d\omega. \quad (1.33)$$

Hierbei ist $\rho(\omega)$ die Zustandsdichte, die die Anzahl der Energieniveaus um ω im Intervall $d\omega$ angibt!

Für die Übergangsrate Γ erhalten wir dann:

$$\Gamma = \frac{dP(t)}{dt}. \quad (1.34)$$

Wie kann diese Übergangsrate berechnet werden? Selbst wenn $\rho(\omega)$ und $|c^{(1)}(\omega, t)|^2$ bekannt sind, so ist es meist sehr schwierig das Integral aus Gl. 1.33 analytisch zu lösen. Wir nehmen als Vereinfachung an, dass $\rho(\omega)$ sich nur langsam gegenüber dem Term $\sin^2(\Delta\omega t/2)/\Delta\omega^2/4$ ändert und daher aus dem Integral herausgezogen werden kann und an der Stelle $\Delta\omega = 0$ ausgewertet wird. Man erhält so:

$$P(t) = \int d\omega \rho(\omega) \frac{|V(\omega)|^2}{4\hbar^2} t^2 \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega t/2)^2} \quad (1.35a)$$

$$\approx \rho(\omega_L) \frac{|V(\omega_L)|^2}{4\hbar^2} \int d\omega t^2 \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega t/2)^2} \quad (1.35b)$$

Mit $\int \sin^2 x / x^2 dx = \pi$ erhalten wir als Endresultat:

$$P(t) = \frac{\pi}{2\hbar^2} \rho(\omega_L) |V(\omega_L)|^2 t \quad (1.36)$$

und damit für die Übergangsrate:

$$\Gamma = \frac{dP(t)}{dt} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \rho(\omega_L) |V(\omega_L)|^2 \quad (1.37)$$

Dies bezeichnet man auch als Fermi's-Goldene Regel!

Wir stellen fest:

- Raten sind proportional zum Quadrat des Übergangsmatrixelements!
- Die Übergangsrate geht gegen Null, wenn kein Übergang für Frequenz ω_L existiert, d. h. $\rho(\omega_L) = 0$.

Aber Achtung: Für lange Zeiten können wir nicht annehmen, dass $P(t) \ll 1$ ist! Wir haben in unserem Ansatz vernachlässigt, dass auch eine Kopplung zurück vom Endzustand $|n\rangle$ in den Anfangszustand $|i\rangle$ erfolgen kann. Dies ist eine gute Näherung, solange $|c_n^{(1)}(t)|^2 \ll 1$ ist.

Anmerkung: Gleiche Formeln erhält man für scharf definierte Energieniveaus aber nicht-monochromatische Lichtfelder mit einer spektralen Verteilung $\rho(\omega)$.

2. MATERIEWELLEN

2.1. Atome von außen - Teilchen oder Welle ?

Betrachten wir ein Atom als einzelnes Quantenobjekt und vernachlässigen zunächst die interne Struktur des Atoms.

- Nach de Broglie können wir einem Atom mit Masse m_{at} und Geschwindigkeit v eine Materie-Wellenlänge λ_{dB} zuordnen.

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{m_{at}v} \quad (2.1)$$

- Die Bewegung eines Atoms im freien Raum (ohne Potenziale) mit kinetischer Energie E ist bestimmt durch $i\hbar \partial_t \Psi(\mathbf{r}, t) = -\hbar^2/(2m_{at}) \Delta \Psi(\mathbf{r}, t)$. Als Lösung hiervon ergeben sich ebene Wellen:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \approx e^{i(kr - \omega t)}. \quad (2.2)$$

Das Atom ist also hierbei komplett über den Raum delokalisiert. Der Ort ist maximal unbestimmt, während der Impuls genau bestimmt ist! Für die Energie eines solchen Bewegungszustands ergibt sich:

$$E = \hbar\omega(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{at}}. \quad (2.3)$$

Für den Erwartungswert des Impulses erhalten wir:

$$\langle |\mathbf{p}| \rangle = \int \Psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi d^3 r = \hbar \mathbf{k}. \quad (2.4)$$

- Für eine allgemeine Wellenfunktion des Atoms $\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{i\varphi(\mathbf{r}, t)}$ erhalten wir:

$$\langle |\mathbf{p}| \rangle = \int (\hbar \nabla \varphi) |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 r. \quad (2.5)$$

Der Phasengradient der Wellenfunktion bestimmt also die Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung eines Atoms!

2.1.1. Feynman Pfadintegrale

Betrachten wir ein Atom, welches sich in zwei Wellenpakete Ψ_1 und Ψ_2 aufgespalten hat. Diese sollen sich dann entlang zweier klassischer Pfade C_1 und C_2 ausbreiten. Nach der Propagation können wir den Zustand des Atoms beschreiben, als:

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 e^{-i\delta}. \quad (2.6)$$

2. Materiewellen

Hierbei gibt δ die Phasenverschiebung der beiden Materiewellen gegeneinander an. Dies kann man ganz analog zu einem optischen Interferometer verstehen, wo ein Lichtstrahl aufgespalten wird und entlang der beiden Propagationspfade ein Phasenunterschied zwischen den Lichtwellen auftritt. In der Optik kann ein solcher Phasenunterschied durch unterschiedlich lange Laufstrecken aber auch durch unterschiedliche Brechungsindizes entlang der Laufstrecke entstehen.

Wie kann in der Quantenmechanik dieser Phasenunterschied δ berechnet werden? Richard Feynman hat hierfür eine elegante Lösung gefunden:

$$\delta = \frac{1}{\hbar} (S_1 - S_2) \quad (2.7)$$

Die Phasendifferenz ergibt sich nach Feynman einfach aus der Differenz der Wirkungen $S_1 - S_2$ entlang der beiden klassischen Pfade! Erinnern wir uns noch einmal an die Definition der Wirkung S aus der klassischen Mechanik und formulieren wir Gl. 2.7 etwas um:

$$S_i = \int_{C_i} L(\mathbf{r}(t), \dot{\mathbf{r}}(t)) dt \quad \text{mit} \quad L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 - V(\mathbf{r}) \quad (2.8a)$$

$$\Rightarrow S_i = \int_{C_i} m v \frac{d\mathbf{r}}{dt} - \left(V(x) + \frac{mv^2}{2} \right) dt \quad (2.8b)$$

$$= \int_{C_i} \mathbf{p} d\mathbf{r} - H dt \quad (2.8c)$$

Wenn der Hamiltonoperator H zeitunabhängig ist, dann ist der zweite Anteil des Integrals konstant für alle Wege und fällt bei der Differenzbildung zur Ermittlung der Phasendifferenz δ weg. Wir erhalten dann:

$$\delta = \int_{C_1} \mathbf{k}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{C_2} \mathbf{k}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

mit dem lokalen Wellenvektor $\mathbf{k}(\mathbf{r}) = \sqrt{2m_{at}(E - V(\mathbf{r}))}/\hbar$. Die Phasenverschiebung kann also aus zwei Möglichkeiten entstehen:

1. unterschiedlichen Pfadlängen
2. unterschiedlichen Potentialen, die entlang der beiden Pfade wirken. Dies entspricht einer Art Brechungsindex, der analog zum optischen Fall die Wellenlänge und damit den Wellenvektor verändern.

2.1.2. Doppelspalt Experiment mit Materiewellen

Betrachten wir als Beispiel einen Doppelspalt, mit Spaltabstand d , der von einer Materiewelle getroffen wird. Wir wollen das Materiewellen Interferenzmuster auf einem Detektionsschirm ausrechnen, der sich in einem Abstand L zum Doppelspalt befindet. Dabei soll $x/L \ll 1$ sein, sodass wir uns im sog. Fraunhofer-Limes befinden. Berechnen wir also die Phasendifferenz der beiden Materiewellen an einem Detektionsort x auf dem Schirm! Da die Atome im feldfreien Raum propagieren sind die Wellenvektoren entlang der beiden Pfade gleich. Die zurückgelegten Wegstrecken unterscheiden sich jedoch. Wir erhalten:

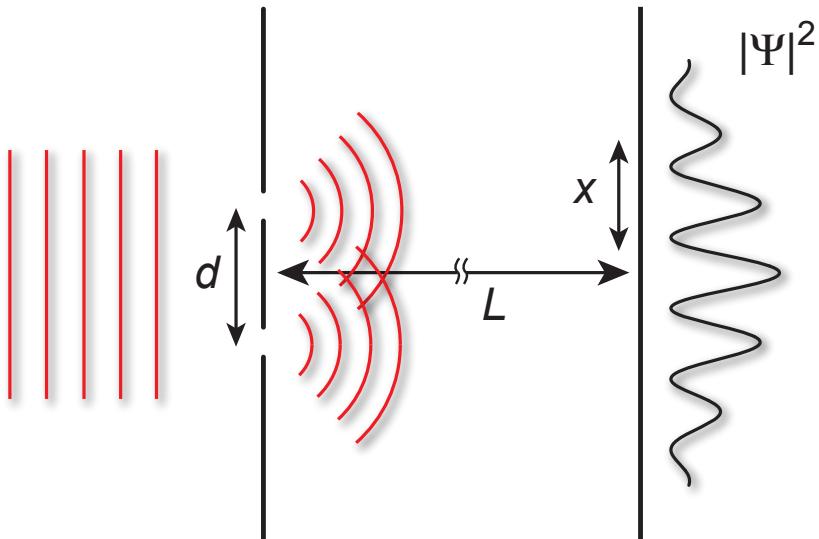


Abbildung 2.1.: Doppelspalt für Materiewellen. Eine Materiewelle mit Wellenvektor \mathbf{k} trifft auf einen Doppelspalt mit Spaltabstand d . Im Fernfeld, d. h. $x/L \ll 1$, bildet sich ein Materiewellen Interferenzmuster aus.

$$\delta = k\sqrt{L^2 + (x + d/2)^2} - k\sqrt{L^2 + (x - d/2)^2} \quad (2.10a)$$

$$= kL \left\{ \sqrt{1 + \frac{(x + d/2)^2}{L^2}} - \sqrt{1 + \frac{(x - d/2)^2}{L^2}} \right\} \quad (2.10b)$$

$$\approx kL \left\{ 1 + \frac{(x + d/2)^2}{2L^2} - 1 - \frac{(x - d/2)^2}{2L^2} \right\} \quad (2.10c)$$

$$= kL \left\{ \frac{dx}{L^2} \right\} \quad (2.10d)$$

$$= 2\pi \cdot \frac{x}{L} \frac{d}{\lambda} \quad (2.10e)$$

Maxima in der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi|^2$ erhalten wir für:

$$\delta = 2\pi \cdot n \quad (2.11a)$$

$$\Leftrightarrow x = n \cdot \frac{\lambda}{d} L \quad (2.11b)$$

Verwenden wir, dass $x/L \approx \sin \theta$, so erhalten wir für die Maxima:

$$d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad . \quad (2.12)$$

2.1.3. Atominterferometer

Betrachten wir nun folgende Anordnung aus drei aufeinanderfolgenden Beugungsgittern, mit Gitterabstand d und zugehörigem Gitter Wellenvektor $k_g = 2\pi/d$.

2. Materiewellen

An jedem Gitter wird die Materiewelle in mehrere Teilstrahlen gebeugt. Im Folgenden wollen wir nur die in Abb. 2.2 verzeichneten Bahnen verfolgen. Kurz vor dem Ort des dritten Gitters erhalten wir ein Materiewellen Interferenzmuster, was aus Interferenz der beiden Wellen entlang des oberen und unteren Pfades entsteht. Für den Gesamtzustand können wir vereinfacht schreiben:

$$|\Psi\rangle = e^{i(kz-\omega t)} \{ |\text{Oben}\rangle + e^{i\delta} e^{i(k_g x)} |\text{Unten}\rangle \} \quad (2.13)$$

Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung vor dem dritten Gitter erhalten wir dann:

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\Psi_{\text{oben}}|^2 + |\Psi_{\text{unten}}|^2 + 2|\Psi_{\text{unten}}||\Psi_{\text{oben}}| \cos(\delta + k_g x) \quad (2.14)$$

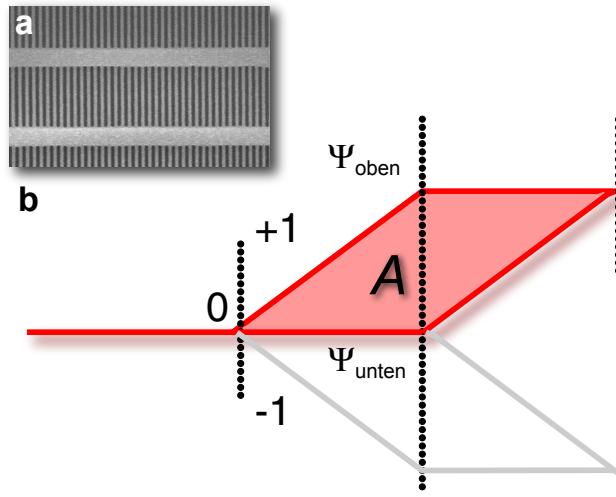


Abbildung 2.2.: Atominterferometer im typischen drei Gitter Aufbau. Das erste Beugungsgitter spaltet die atomare Wellenfunktion in Ψ_{oben} und Ψ_{unten} auf. Das zweite Gitter lässt die beiden Wellenpakete wieder aufeinander zulaufen. Kurz vor dem dritten Gitter bildet sich ein Materiewellen Interferenzmuster mit der Gitterperiode d aus. Die Phaselage dieses Interferenzmusters im Raum wird mit dem dritten Gitter abgetastet. Die entlang der beiden Pfade auftretende Phasenverschiebung hängt von der eingeschlossenen Fläche A des Interferometers ab, was wiederum seine Empfindlichkeit bestimmt.

Wie man sieht, ergibt sich kurz vor dem dritten Gitter ein Interferenzmuster mit Periode d und einer Phaselage, die durch die Phasendifferenz δ zwischen den beiden Materiewellenpfaden bestimmt ist. Interessanterweise ist die Periode des Interferenzmusters in dieser Anordnung der Gitter unabhängig von der de Broglie Wellenlänge der Atome.

Solche Atominterferometer lassen sich sehr gut zu Messung von Beschleunigungen oder Rotationen einsetzen.

Für eine entlang der x -Achse wirkende Beschleunigung a erhalten wir für die Phasenverschiebung δ :

$$\delta = -2\pi \frac{m_{at}^2 \lambda_d B A}{h^2} a, \quad (2.15)$$

mit der durch die beiden Pfade eingeschlossenen Fläche A . Ein besonders gutes Atominterferometer ist heute sogar in der Lage die Änderung der Fallbeschleunigung durch nur zwölf Backsteine, die an der Apparatur angebracht wurden und eine Änderung der Beschleunigung von nur $8,1 \times 10^{-9}$ g, zu vermessen!

Auch eine Rotation um den Normalenvektor der Fläche der Atominterferometers kann aufgrund des Sagnac Effekts sehr genau detektiert werden. Man erhält für die Phasenverschiebung δ in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit Ω der Rotation:

$$\delta = 4\pi \frac{m_{at} A}{h} \Omega. \quad (2.16)$$

Vergleicht man die Phasenverschiebung eines Atominterferometers δ_{at} mit der eines optischen Sagnac Interferometers δ_{Licht} gleicher Fläche A , so erhält man:

$$\frac{\delta_{at}}{\delta_{Licht}} = \frac{mc^2}{\hbar\omega_{Licht}} \quad (2.17)$$

3. WASSERSTOFFATOM TEIL 1

Als einfaches atomares System wollen wir das Wasserstoffatom betrachten. Es besteht aus einem Proton im Atomkern und einem Elektron in der Hülle.

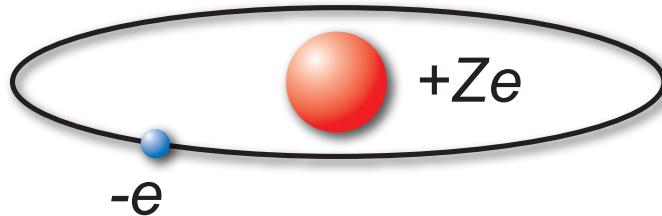


Abbildung 3.1.: Einfaches Modell eines Ein-Elektronen Atoms. Ein einzelnes Elektron bewegt sich im Coulombfeld eines Kerns mit Kernladungszahl Z . Im Falle von Wasserstoff ist $Z = 1$.

Für den nichtrelativistischen Hamiltonoperator ergibt sich:

$$H = \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_K^2}{2m_K} + V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_K|). \quad (3.1)$$

In einem ersten Schritt transformieren wir in Schwerpunkts- (\mathbf{R}, \mathbf{P}) und Relativkoordinaten (\mathbf{r}, \mathbf{p}). Für die Schwerpunktskoordinaten erhalten wir:

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_K \mathbf{r}_K}{m_e + m_K} \quad (3.2a)$$

$$= \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \left(\frac{\mathbf{r}_e}{m_K} + \frac{\mathbf{r}_K}{m_e} \right). \quad (3.2b)$$

und für die Relativkoordinate \mathbf{r}

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_K \quad (3.3)$$

Führen wir weiterhin die Gesamtmasse M und die reduzierte Masse μ ein

$$M = m_e + m_K \quad \text{und} \quad \mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} = m_e \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_K}}, \quad (3.4)$$

dann können wie den Hamiltonoperator aus Gl. 3.1 schreiben als:

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r). \quad (3.5)$$

3. Wasserstoffatom Teil 1

Der Schwerpunktsanteil des Hamiltonoperators gibt die Bewegung eines Atoms im freien Raum an. Wir haben ihn im letzten Kapitel bereits etwas besprochen. Hier soll er im Weiteren weggelassen werden, da es uns jetzt um die Beschreibung der internen Struktur eines Atoms geht. Das Coulombpotential $V(r)$ zwischen dem Kern und der Hülle ist einfach durch:

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (3.6)$$

gegeben. Dieses Potential ist kugelsymmetrisch und es ist daher sinnvoll in Kugelkoordinaten zu wechseln!

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad (3.7a)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \quad (3.7b)$$

$$z = r \cos \theta. \quad (3.7c)$$

Für den kinetischen Anteil der Relativbewegung ergibt sich bei einer Darstellung des Impulsoperators in Ortsdarstellung

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta, \quad (3.8)$$

mit dem Laplaceoperator in Kugelkoordinaten:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \left(\frac{L}{\hbar} \right)^2 \quad (3.9)$$

und dem Drehimpulsoperator $L = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$:

$$\frac{L^2}{\hbar^2} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (3.10)$$

Versuchen wir zunächst die Eigenenergien und zugehörigen Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms zu berechnen. Wir beginnen dabei bei der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 \right\} \Psi = E\Psi \quad (3.11a)$$

Wie man sieht, steckt die gesamte Winkelabhängigkeit von H nur im Drehimpulsanteil. Da außerdem L unabhängig von r ist, gilt:

$$[H, L] = 0 \quad (3.12)$$

woraus folgt, dass der Drehimpuls eine Erhaltungsgröße ist.

Als nächsten Schritt wählen wir einen Separationsansatz, um die Schrödinger-Gleichung zu lösen:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (3.13)$$

Es ergibt sich:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \right\} R \cdot Y = \frac{L^2}{\hbar^2} R \cdot Y \quad (3.14)$$

Bei Division von Gl. 3.14 durch $R \cdot Y$ erhalten wir:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = \frac{1}{Y} \left(\frac{L}{\hbar} \right)^2 Y \quad (3.15)$$

Da dies für alle Winkel θ, φ und alle Abstände r erfüllt sein muss, kann dies nur passieren, wenn sowohl die linke Seite, als auch die rechte Seite konstant sind.

Es ergeben sich damit zwei Differenzialgleichungen für den Winkel- und Radialanteil. Für den Winkelanteil erhalten wir:

$$\begin{aligned} L^2 Y &= \hbar^2 \text{const } Y \\ &= \hbar^2 l(l+1) Y \end{aligned} \quad (3.16)$$

und für den Radialanteil mit obiger Gleichung für den Winkelanteil:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right\} R = E R \quad (3.17)$$

Fassen wir zunächst noch einmal zusammen bevor wir weiterrechnen:

- Für ein kugelsymmetrisches Potenzial sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung Produkte aus Kugelflächenfunktionen und Radialwellenfunktionen, die noch zu bestimmen sind.
- Im Zentralfeldpotenzial reduziert sich die Lösung der Schrödinger-Gleichung auf ein eindimensionales Problem mit einem effektiven Potential

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}. \quad (3.18)$$

Der zweite Anteil wird dabei auch Zentrifugalpotenzial genannt.

3.1. Radialwellenfunktionen

Versuchen wir zunächst die Radialwellenfunktionen zu ermitteln. Dazu schreiben wir das Coulombpotenzial zunächst mit Hilfe der Feinstrukturkonstanten $\alpha = e^2 / 4\pi\epsilon_0\hbar c$

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = \frac{\alpha \cdot \hbar c}{r}. \quad (3.19)$$

Außerdem führen wir neue Variablen ein, um die Radialgleichung Gl. 3.17 kompakter zu schreiben:

$$\rho := 2r\sqrt{2\mu|E|/\hbar^2} \quad (3.20)$$

$$E := -\frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 \frac{1}{\lambda^2}. \quad (3.21)$$

Hierbei ist λ zunächst nur eine reelle Zahl, die noch zu bestimmen ist. Setzen wir dies in die Gl. 3.17 ein, so erhalten

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right) R(\rho) = 0 \quad (3.22)$$

Versuchen wir in einem Lösungsansatz zunächst herauzubekommen, wie die Lösung für sehr große und sehr kleine Abstände vom Kern aussieht!

3. Wasserstoffatom Teil 1

- $\rho \rightarrow \infty$

Die Radialgleichung vereinfacht sich zu:

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \right) R(\rho) = 0 \quad (3.23)$$

$$\Leftrightarrow R(\rho) \propto e^{-\rho/2} \quad (3.24)$$

- $\rho \rightarrow 0$

Hier vereinfacht sich die Radialgleichung zu:

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R(\rho) = 0 \quad (3.25)$$

Als ersten Versuch einer Lösung setzen wir mit $R(\rho) \propto \rho^s$ an. Setzen wir dies in obige DGL ein, so erhalten wir:

$$s(s-1)\rho^{s-2} + 2s\rho^{s-2} - l(l+1)\rho^{s-2} = 0. \quad (3.26)$$

Ein Koeffizientenvergleich führt uns also zu:

$$s^2 + s - l(l+1) = 0 \quad (3.27)$$

$$\Leftrightarrow s_{1/2} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{(l+1/2)^2} \quad (3.28)$$

Als erste Lösung erhalten wir $s_1 = l$ und damit $R(\rho) \propto \rho^l$. Diese Lösung verhält sich für kleine Abstände ρ vernünftig.

Die zweite Lösung $s_2 = -l-1$ ergibt $R(\rho) \propto \rho^{-(l+1)}$. Dies divergiert jedoch für kleine Abstände und ist damit nicht mit unseren Randbedingungen verträglich.

Als allgemeinen Ansatz aus unserer Kenntnis über das asymptotische Verhalten für $\rho \rightarrow \infty$ und $\rho \rightarrow 0$ wählen wir:

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j \quad . \quad (3.29)$$

Dabei wissen wir, dass $e^{-\rho/2}$ das Verhalten bestimmt für $\rho \rightarrow \infty$ und ρ^l das Verhalten beschreibt für $\rho \rightarrow 0$. Das Polynom $H(\rho) = \sum_{j=1}^{\infty} a_j \rho^j$ beschreibt dann das restliche Verhalten.

Setzen wir Gl. 3.29 in die Radialwellen-Differenzialgleichung ein und führen einen Koeffizientenvergleich der Terme gleicher Polynomordnung durch, so erhalten wir:

$$a_{j+1} = a_j \frac{j+l+1-\lambda}{(j+1)(j+2l+2)}. \quad (3.30)$$

Diese Rekursionsrelation legt die Koeffizienten a_j untereinander fest. Damit das Verhalten für $\rho \rightarrow \infty$ jedoch nur durch $e^{-\rho/2}$ bestimmt ist, muss das Polynom $H(\rho)$ von endlicher Ordnung sein, d. h. die Polynomreihe muss nach einem Maximalwert j_{max} abbrechen, d.h.

$$a_{j_{max}+1} = a_{j_{max}} \frac{j_{max} + l + 1 - \lambda}{(j_{max} + 1)(j_{max} + 2l + 2)} = 0. \quad (3.31)$$

Dies passiert genau dann, wenn der Zähler des Bruchs verschwindet, d.h.

$$j_{max} + l + 1 - \lambda = 0 \Leftrightarrow j_{max} = \lambda - l - 1. \quad (3.32)$$

Da $j_{max}, l \in N$, muss λ auch eine natürliche Zahl sein!

Diese Zahl nennen wir Hauptquantenzahl und bezeichnen sie mit $n!$

$$\lambda \leftrightarrow n \quad \text{Hauptquantenzahl} \quad (3.33)$$

Außerdem muss $j_{max} \geq 0$, da nur reguläre Lösungen zugelassen sind. Daraus ergibt sich sofort, dass auch $n > 0$ und da $j_{max} = n - l - 1$ ist folgt damit:

$$\begin{aligned} n - l - 1 &\geq 0 \\ \Rightarrow l &\leq n - 1 \end{aligned} . \quad (3.34)$$

Die Drehimpulsquantenzahl l kann also nur Werte annehmen, die kleiner als die Hauptquantenzahl n sind !

Aus der Definition von λ ergibt sich direkt die Eigenenergie des Wasserstoffatoms aus $\lambda \leftrightarrow n$. Wir erhalten das wichtige Resultat:

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2} . \quad (3.35)$$

Der Grundzustand ergibt sich für die kleinste Energie und damit für $n = 1$. Außerdem sehen wir, dass die Energie nur diskrete Werte annimmt.

3.2. Radialwellenfunktionen

Wie sieht die Radialwellenfunktion nun aus? Betrachten wir zunächst den Grundzustand, mit $n = 1$ und damit $l = 0$. Es ergibt sich dann

$$R_{1,0}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^0 \tilde{a}_0 \quad (3.36)$$

wobei \tilde{a}_0 einfach ein Normierungskoeffizient ist. Aus der Normierungsbedingung der Gesamtwellenfunktion $\int |\Psi|^2 d^3r$ erhalten wir

$$R_{1,0}(r) = 2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0} \quad (3.37)$$

mit dem Bohr'schen Radius a_0 .

$$a_0 = \frac{\hbar}{\mu c \alpha}. \quad (3.38)$$

Die Wellenfunktionen für höher angeregte Zustände können einfach mit Hilfe der Rekursionsformel Gl. 3.30 erhalten werden. Man findet $H(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ die so genannten Laguerre-Polynome!

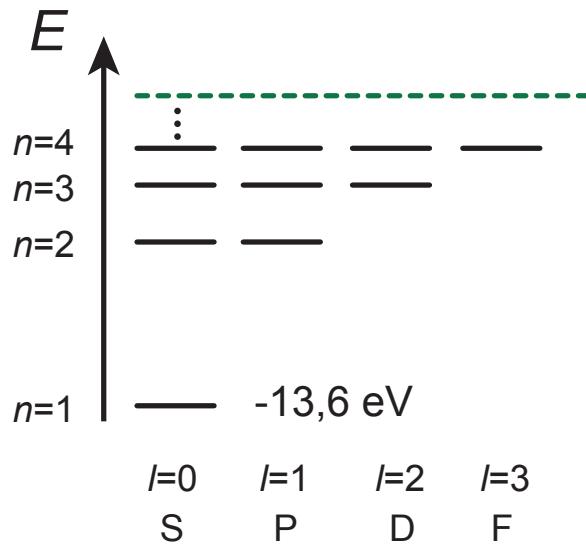


Abbildung 3.2.: Eigenenergien des Wasserstoffatoms. In Grobstruktur wird die Lage der Energieniveaus nur durch die Hauptquantenzahl n bestimmt. Zu jeder Hauptquantenzahl n gibt es noch $n - 1$ Drehimpulszustände, die wiederum jeweils $2l + 1$ magnetische Unterzustände aufweisen.

Quantenzahlen	Wellenfunktion
$n = 1, l = 0$	$R_{1,0}(r) \propto e^{-r/a_0}$
$n = 2, l = 0$	$R_{2,0}(r) \propto \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
$n = 2, l = 1$	$R_{2,1}(r) \propto \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$
:	:

Wo hat das Wasserstoffatom seine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ?

Schauen wir uns hierzu die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $W(r)$ an:

$$\begin{aligned} W(r) dr &\propto R_{1,0}^2(r)r^2 dr \\ &= e^{-2r/a_0} r^2 dr \end{aligned} \tag{3.39}$$

Es ergibt sich ein Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte für

$$r = a_0 = \frac{\hbar}{\mu c \alpha} = 0,52197 \dots \times 10^{-10} \text{ m} \tag{3.40}$$

also genau dem Bohr'schen Radius.

Nullstellen in der Radialwellenfunktion führen zu Schwingungsknoten in der Wahrscheinlichkeitsdichte. Nur das Polynom $H(\rho)$ erzeugt diese Nulldurchgänge, und die Anzahl der Knoten ist gleich der Ordnung des Polynoms $j_{max} = n - l - 1$.

Wie viele Zustände gleicher Energie gibt es ?

Jeder Zustand mit Drehimpuls l besitzt $2l + 1$ Unterzustände. Zustände gleicher Energie heißen entartet, und die Anzahl der entarteten Zustände wird als Entartungsgrad bezeichnet. Für eine feste Hauptquantenzahl n gibt es $n - 1$ mögliche Drehimpulszustände mit wiederum $(2l + 1)$ Unterzuständen. Wie erhalten daher für den Entartungsgrad:

$$\begin{aligned} g_n &= \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = \sum_{l=0}^{n-1} 1 + 2 \sum_{l=0}^{n-1} l \\ &= n + 2 \cdot \frac{1}{2}(n - 1)n = n^2. \end{aligned} \quad (3.41)$$

3.3. Drehimpulsoperator

Der Drehimpulsoperator und die z -Komponente des Drehimpulsoperators sind durch:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (3.42)$$

$$L_z = xp_y - yp_x \quad (3.43)$$

gegeben. Neben der Radialgleichung hatten wir für den winkelabhängigen Teil der Schrödingergleichung aus Gl. 3.16 die folgende DGL zu lösen:

$$L^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 \text{const } Y(\theta, \varphi) \quad (3.44)$$

Als Lösungen hiervon ergeben sich die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, die normierte Eigenfunktionen sowohl von L^2 , als auch von L_z darstellen:

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l + 1) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.45)$$

$$L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m_l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \text{mit} \quad m_k = -l, \dots, 0, \dots, +l \quad (3.46)$$

aber die Raumrichtung des Drehimpulses ist nicht festgelegt, da L_x und L_y eine maximale Unschärfe aufweisen. Es sind also nur die Länge des Drehimpulses und seine z -Projektion genau festgelegt.

Die Tatsache, dass die z -Komponente des Drehimpulses nur endlich viele $(2l + 1)$ Werte annehmen kann bezeichnet man auch als Raumquantisierung.

Für die Kugelflächenfunktionen ergibt sich folgende Darstellung:

$$Y_{lm}(\varphi, \theta) = (-1)^m \left(\frac{(2l + 1)(l - m)!}{4\pi(l + m)!} \right)^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (3.47)$$

für $m > 0$ und außerdem gilt:

$$Y_{l,-m}(\varphi, \theta) = (-1)^m Y_{l,m}^*(\varphi, \theta) \quad (3.48)$$

Die Kugelflächenfunktionen sind außerdem orthonormal, d. h. es gilt:

$$\int Y_{l'm'}^*(\varphi, \theta) Y_{lm}(\varphi, \theta) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.49)$$

3. Wasserstoffatom Teil 1

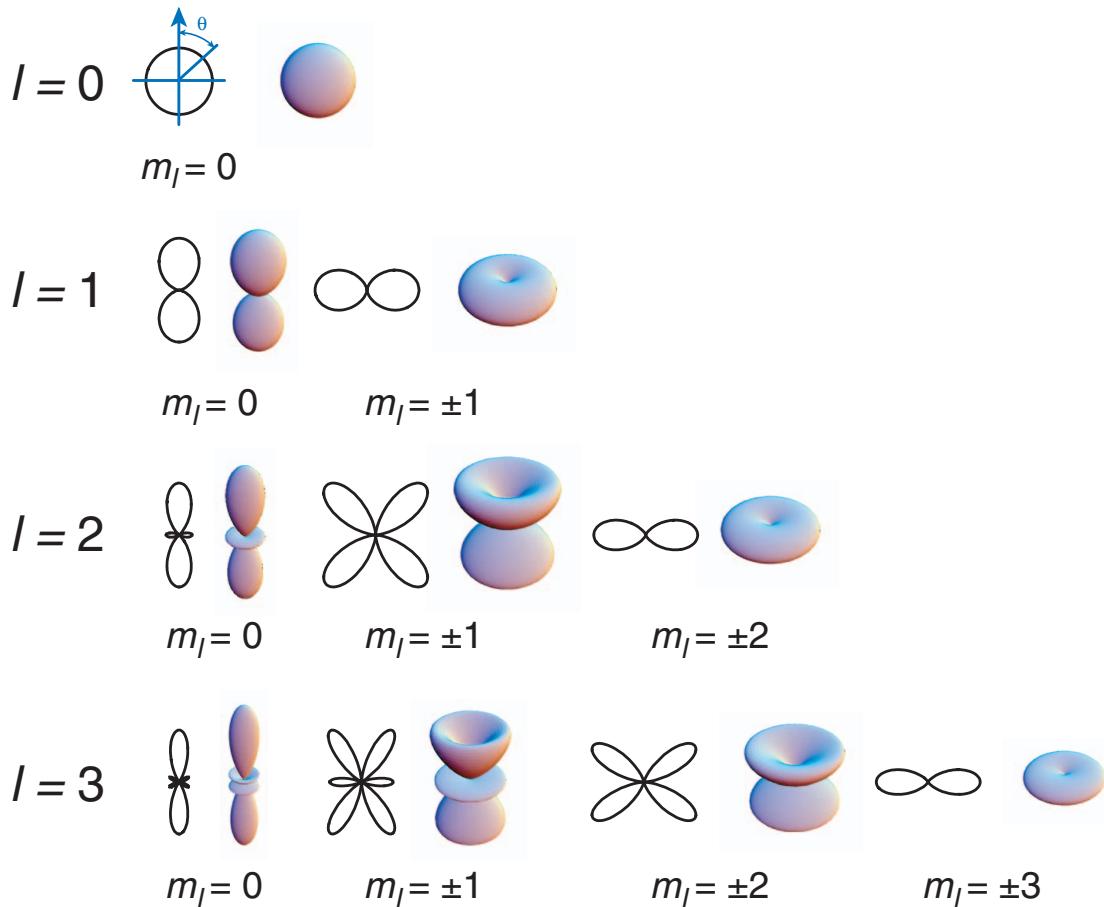


Abbildung 3.3.: Kugelflächenfunktionen. Gezeigt sind die Oberflächen, für die $|Y_{lm}(\varphi, \theta)|^2$ konstante Werte annimmt.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Kugelflächenfunktionen ist zylindersymmetrisch um die z -Achse, d. h. hängt nicht mehr von der Winkelkoordinate φ ab.

Kugelflächenfunktionen in reeller Form

Für Anwendungen in der Molekülphysik und in der Chemie werden oft lieber gerichtete Wellenfunktionen verwendet. Man definiert hierfür die reellen Kugelflächenfunktionen:

$$\begin{aligned} Y_{l,|m|,\cos} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l|m|} + Y_{l|m|}^*) \propto \operatorname{Re}(Y_{l|m|}) \propto \cos(m\phi), \\ Y_{l,|m|,\sin} &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{l|m|} - Y_{l|m|}^*) \propto \operatorname{Im}(Y_{l|m|}) \propto \sin(m\phi). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Achtung: Die reellen Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen von L^2, L_z^2 aber nicht L_z (es liegt keine Zylindersymmetrie mehr vor)!

3.4. Diskussion der gebundenen Zustände im Wasserstoff Atom

Schauen wir uns zunächst die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons an einem Ort \mathbf{r} an. Dies ergibt sich aus den Wasserstoffeigenzuständen $\Psi_{nlm}(\mathbf{r})$ durch:

$$\begin{aligned} |\Psi_{nlm}(r, \varphi, \theta)|^2 d^3r &= \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} r^2 d^3r \\ &= |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d^3r \\ &= |R_{nl}(r)|^2 \frac{1}{2\pi} |\Theta_{lm}(\theta)|^2 d^3r \end{aligned} \quad (3.51)$$

Achtung: Oft werden für den winkelabhängigen Anteil auch die *reellen Kugelflächenfunktionen* verwendet. Dann ergibt sich eine zusätzliche $\sin^2(m\varphi)$ oder $\cos^2(m\varphi)$ Abhängigkeit.

$n=1, l=0$



$n=2, l=0$



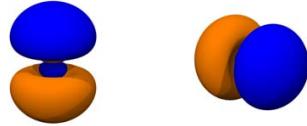
$n=2, l=1$



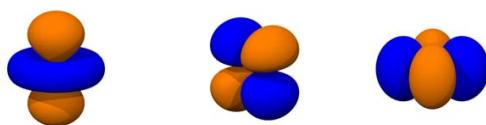
$n=3, l=0$



$n=3, l=1$



$n=3, l=2$



0

+1

+2

m

Abbildung 3.4.: Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms. Die Farbe orange (blau) gibt dabei an, ob das Vorzeichen der Wellenfunktion positiv (negativ) ist. Hier wurden die reellen Kugelflächenfunktionen zur Darstellung verwendet. Diese sind aber keine Eigenfunktionen des Operators L_z mehr!

3.5. Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte

Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit definieren wir als:

$$D_{nl}(r) dr = r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr, \quad (3.52)$$

mit der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte $D_{nl}(r)$. Diese radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit gibt die Wahrscheinlichkeit an das Elektron in einer differentiellen Kugelschale eines Volumens $r^2 dr$ in einem Abstand r vom Kern zu finden.

- Nur für s Zustände ($l = 0$) hat die Radialwellenfunktion einen endlichen Wert bei $r = 0$. Außerdem gilt $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ und man erhält für die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons am Kern:

$$|\Psi_{n00}(0)|^2 = \frac{1}{4\pi} |R_{n0}(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3 n^3} \quad (3.53)$$

Hierbei ist:

$$a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = a_0 \frac{m}{\mu} \approx a_0 \quad (3.54)$$

- Für $l \neq 0$ verschwindet die Wellenfunktion für $r \rightarrow 0$ (Verhalten für kleine $r \propto r^l$). Der tiefere Grund hierfür liegt in der Zentrifugalbarriere, die bei nichtverschwindendem Drehimpuls eine Annäherung an den Kern verhindert.

Außerdem gilt, dass bei gleicher Hauptquantenzahl n die Wellenfunktion mit dem kleinsten Drehimpuls l die höchste Amplitude in der Nähe des Kerns besitzt.

- Die assoziierten Legendre Polynome $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ in der Radialwellenfunktion sind Polynome vom Grad $n_r = n - l - 1$ mit n_r Nullstellen (Schwingungsknoten). Daraus ergibt sich direkt, dass die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $D_{nl}(r)$ $n - l$ Maxima besitzt. Insbesondere tritt nur *ein* Maximum für $l = n - 1$ auf!
- Das Maximum der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit für einen solchen Zustand mit Drehimpuls $l = n - 1$ liegt bei:

$$r = \frac{n^2 a_\mu}{Z} \quad (3.55)$$

Parität der Eigenfunktionen

Für die Parität der Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms gilt:

$$\begin{aligned} |P\rangle P \{ R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \} &= R_{nl}(r) Y_{lm}(\varphi + \pi, \pi - \theta) \\ &= R_{nl}(r) (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (3.56)$$

Einige interessante Erwartungswerte

- Mittlerer Radius

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nlm} &= \int \Psi_{nlm}^* r \Psi_{nlm} d^3r \\ &= \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^3 dr \\ &= a_\mu \frac{n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.57)$$

z. B. für $n = 1, l = 0$ ergibt sich:

$$\langle r \rangle_{100} = \frac{3}{2} \frac{a_\mu}{Z} \quad (3.58)$$

- Mittlerer quadratischer Radius

$$\langle r^2 \rangle_{nlm} = a_\mu^2 \frac{n^4}{Z^2} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{l(l+1) - 1/3}{n^2} \right) \right\} \quad (3.59)$$

- Erwartungswert von $1/r$

$$\langle \frac{1}{r} \rangle_{nlm} = \frac{Z}{a_\mu n^2} \quad (3.60)$$

4. LICHT ATOM WECHSELWIRKUNG

Grundlage zur Beschreibung der Licht-Atom Wechselwirkung ist der Hamiltonoperator H des Systems. Er setzt sich aus dem Hamiltonoperator des freien Atoms H_{at} und dem Licht-Atom Wechselwirkungsanteil $V(t)$ zusammen:

$$H = H_{at} + V(t) \quad (4.1)$$

Das Atom stellen wir uns dabei vereinfacht als ein „Zwei-Niveau-System“ vor, d. h. es gibt einen Grundzustand $|1\rangle$, sowie einen angeregten Zustand $|2\rangle$, die durch eine Energiedifferenz $\Delta E_{21} = \hbar(\omega_2 - \omega_1) = \hbar\omega_{21}$ voneinander getrennt sind. Mit diesem Zwei-Niveau Atom soll ein monochromatisches Lichtfeld der Kreisfrequenz $\omega_L = 2\pi \times \nu_L$ wechselwirken.

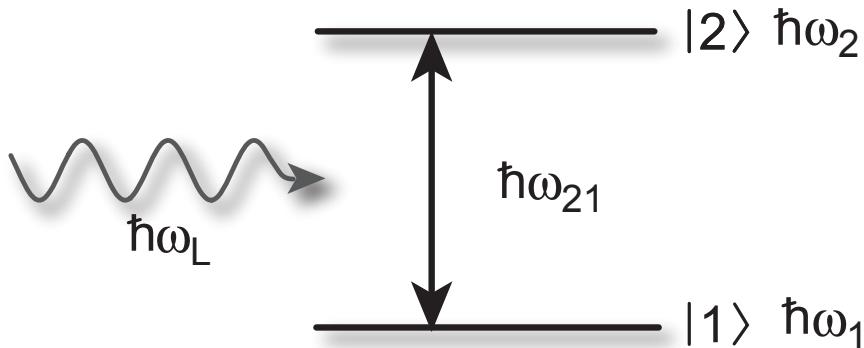


Abbildung 4.1.: Für die Licht-Atom Wechselwirkung wollen wir das Atom vereinfacht als Zwei-Niveau-Atom betrachten.

4.1. Licht-Atom Wechselwirkungsoperator

Für ein Teilchen mit einem Dipolmoment in einem externen elektrischen Feld ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von $V = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$. In unserem Fall ist das externe elektrische Feld nicht statisch, sondern wird durch das oszillierende elektrische Feld $E(\mathbf{r}, t)$ eines Lichtfeldes beschrieben.

4.1.1. Dipolnäherung

In dem hier betrachteten Fall ist die Wellenlänge des Lichts im sichtbaren Bereich wesentlich größer als die Ausdehnung eines einzelnen Atoms. Die räumliche Veränderung des elektrischen Feldes über das Atom hinweg können wir daher in erster Ordnung vernachlässigen und das elektrische Feld am Ort \mathbf{R} des Atoms auswerten.

$$E(\mathbf{r}, t) \sim E(\mathbf{R}, t) \sim E(t) \quad (4.2)$$

4. Licht Atom Wechselwirkung

Diese Näherung bezeichnet man als **elektrische Dipolnäherung** (siehe Abb.4.2).

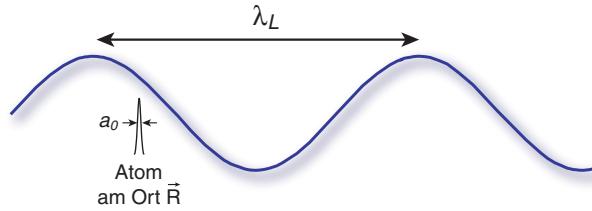


Abbildung 4.2.: Elektrische Dipolnäherung. Ein Atom am Ort R besitzt eine Ausdehnung der Elektronenwolke, die in der Größenordnung des Bohr'schen Radius a_0 liegt. Dies ist jedoch nahezu einen Faktor 1000 kleiner als die Wellenlänge des Lichtfeldes, mit dem das Atom wechselwirkt (siehe Abbildung, nicht maßstäblich). Daher ist das elektrische Feld am Ort des Elektrons in sehr guter Näherung gegeben durch $E(\mathbf{r}, t) \approx E(R, t)$.

In unseren weiteren Betrachtungen soll das Atom seinen Ort während der Licht-Atom Wechselwirkung nicht ändern. Wir können dann die Abhängigkeit des elektrischen Feldes von der Ortskoordinate des Atoms unterdrücken. Das oszillierende elektrische Feld eines Lichtstrahls am Ort des Atoms können wir dann beschreiben als:

$$E(t) = \epsilon E_0 \cos(\omega_L t). \quad (4.3)$$

Hierbei ist ϵ der auf 1 normierte Polarisationsvektor, E_0 die Amplitude und ω_L die Kreisfrequenz des Lichtfeldes.

Damit lässt sich der Licht-Atom Wechselwirkungsoperator schreiben als:

$$V = -|\mathbf{d} \times \mathbf{d}| \cdot E(t) \quad (4.4)$$

mit dem elektrischen Dipoloperator $|\mathbf{d} \times \mathbf{d}| = -e |\mathbf{r} \times \mathbf{r}|$.

4.2. Grundgleichungen

Ziel ist die zeitliche Entwicklung eines beliebigen Zustandsvektors im Zwei-Niveau Atom unter einer Lichteinwirkung voraussagen zu können. Dazu erinnern wir uns, dass in der Schrödinger-Theorie die zeitliche Entwicklung eines Zustandsvektors durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben wird:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = H\Psi(\mathbf{r}, t) = (H_0 + V(t)) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.5)$$

Dazu setzen wir die Wellenfunktion allgemein an mit:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = c_1(t) e^{-i\omega_1 t} u_1(\mathbf{r}) + c_2(t) e^{-i\omega_2 t} u_2(\mathbf{r}). \quad (4.6)$$

Hierbei beschreiben $c_1(t)$ und $c_2(t)$ die zeitabhängigen Amplituden der beiden stationären Eigenfunktionen $u_1(\mathbf{r})$ und $u_2(\mathbf{r})$. Einsetzen von Gl. 4.6 in Gl. 4.5 und Bildung des Skalarprodukts von links mit $e^{i\omega_j t} u_j(\mathbf{r})$ liefert die beiden Gleichungen für die zeitabhängigen Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$.

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= i \frac{d_{12}^\epsilon E_0}{\hbar} e^{-i\omega_{21} t} \cos(\omega_L t) c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= i \frac{d_{12}^\epsilon E_0}{\hbar} e^{i\omega_{21} t} \cos(\omega_L t) c_1(t) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Hierbei ist $d_{12}^\epsilon = \langle 1 | |\mathbf{d} \times \mathbf{d}| 2 \rangle \cdot \epsilon = \int u_2^*(\mathbf{r}) \mathbf{d} u_1(\mathbf{r}) d^3 r \cdot \epsilon$ die Projektion des Dipolmatrixelements auf den Polarisationsvektor.

Das Dipolmatrixelement

$$d_{21} = \langle 2 | |\mathbf{d} \times \mathbf{d}| 1 \rangle \quad (4.8)$$

gibt dabei die Kopplungsstärke des Übergangs an. Verschwindet das Dipolmatrixelement, so ist dieser Übergang verboten.

4.3. Exakte Lösung ohne Dämpfung in der Rotating-Wave-Approximation

Im Folgenden wollen wir das Dipolmatrixelement $d_{12}^\epsilon = d$ abkürzen. Wir führen außerdem die wichtige Größe der **resonanten Rabi-frequenz** Ω_0 ein:

$$\Omega_0 = \frac{dE_0}{\hbar}. \quad (4.9)$$

Damit lassen sich die Grundgleichungen 4.7 als:

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= i\Omega_0 e^{-i\omega_{21}t} \cos(\omega_L t) c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= i\Omega_0 e^{i\omega_{21}t} \cos(\omega_L t) c_1(t), \end{aligned} \quad (4.10)$$

schreiben. Für den zeitlich oszillierenden Term des Lichtfeldes benutzen wir die Eulerformel $\cos(\omega_L t) = 1/2(e^{i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t})$ und setzen diese in Gleichung 4.10 ein. Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= i\frac{\Omega_0}{2} e^{-i\omega_{21}t} (e^{i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t}) c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= i\frac{\Omega_0}{2} e^{i\omega_{21}t} (e^{i\omega_L t} + e^{-i\omega_L t}) c_1(t), \end{aligned} \quad (4.11)$$

was nach Zusammenfassung

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= i\frac{\Omega_0}{2} (e^{i(\omega_L - \omega_{21})t} + e^{-i(\omega_L + \omega_{21})t}) c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= i\frac{\Omega_0}{2} (e^{-i(\omega_L - \omega_{21})t} + e^{i(\omega_L + \omega_{21})t}) c_1(t) \end{aligned} \quad (4.12)$$

ergibt.

Da wir eine nahresonante Licht-Atom Kopplung annehmen, ist $\omega_L \approx \omega_{21}$. Die Terme mit $\omega_{21} + \omega_L$ sind daher schnell oszillierend und tragen kaum zu einer Kopplung im Zwei-Niveau System bei. Wir vernachlässigen sie dabei in der weiteren Betrachtung. Die Näherung bezeichnet man im Englischen auch als **Rotating-Wave-Approximation**.

Definieren wir noch zusätzlich die Verstimmung der Lichtfrequenz gegenüber der atomaren Resonanzfrequenz, durch $\delta = \omega_L - \omega_{21}$, so ergibt sich aus Gl. 4.12:

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= i\frac{\Omega_0}{2} e^{i\delta t} c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= i\frac{\Omega_0}{2} e^{-i\delta t} c_1(t). \end{aligned} \quad (4.13)$$

4. Licht Atom Wechselwirkung

Wir wollen nun auch den zeitabhängigen Verstimmungsterm in der obigen Gleichung eliminieren und führen dazu neue Koeffizienten ein:

$$\begin{aligned}\tilde{c}_1(t) &= c_1(t)e^{-i\delta/2t} \\ \tilde{c}_2(t) &= c_2(t)e^{i\delta/2t}.\end{aligned}\quad (4.14)$$

Nachdem wir uns mit dem Ansatz für die Wellenfunktion aus Gl. 4.6 in ein rotierendes Bezugssystem mit den Eigenfrequenzen des atomaren Systems ω_{21} transformiert hatten, bewirkt die zusätzliche Transformation aus Gl. 4.14 einen Übergang in ein rotierendes Bezugssystem mit der Laserfrequenz ω_L ! Damit erhalten wir folgendes Differenzial-Gleichungssystem für die neuen Koeffizienten:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \tilde{c}_1(t) \\ \tilde{c}_2(t) \end{pmatrix} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} -\delta & \Omega_0 \\ \Omega_0 & \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{c}_1(t) \\ \tilde{c}_2(t) \end{pmatrix}. \quad (4.15)$$

4.3.1. Rabioszillationen

Betrachten wir zunächst die einfachste Lösung dieser DGL für den Fall einer resonanten Licht-Atom Kopplung, d. h. $\delta = 0$. Durch nochmaliges Differenzieren von Gl. 4.15 und Ersetzen der einfachen Ableitungen, erhalten wir z. B. für $\tilde{c}_1(t)$:

$$\ddot{\tilde{c}}_1(t) = -\frac{\Omega_0^2}{4} \tilde{c}_1(t). \quad (4.16)$$

Für die Anfangsbedingung, dass sich zum Zeitpunkt $t = 0$ die ganze atomare Besetzung im Zustand $|1\rangle$ befindet, also $\tilde{c}_1(0) = 1$ und $\tilde{c}_2(0) = 0$, ergeben sich folgende Lösungen:

$$\begin{aligned}\tilde{c}_1(t) &= \cos(\Omega_0/2t) \\ \tilde{c}_2(t) &= i \sin(\Omega_0/2t).\end{aligned}\quad (4.17)$$

Für die Besetzung des Grund- und angeregten Zustands erhalten wir damit:

$$\begin{aligned}|\tilde{c}_1(t)|^2 &= \cos^2(\Omega_0 t/2) = \frac{1}{2} \{1 + \cos(\Omega_0 t)\} \\ |\tilde{c}_2(t)|^2 &= \sin^2(\Omega_0 t/2) = \frac{1}{2} \{1 - \cos(\Omega_0 t)\}\end{aligned}\quad (4.18)$$

$$(4.19)$$

- Das System oszilliert zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand mit der resonanten Rabifrequenz hin und her!
- Dies ist eine stark **nichtlineare Dynamik**! Damit meinen wir, dass bei einer linearen Erhöhung der Intensität des Lichtfeldes die Besetzung des angeregten Zustands nicht linear mit der Zeit ansteigt, sondern das System hier starke Oszillationen ausführt.

Pulsfläche

Schaltet man das Lichtfeld mit einer Rabikopplung Ω_0 für eine Zeit τ ein, so ist es oft sinnvoll die Wirkung des Lichtfeldes durch die Pulsfläche A zu charakterisieren:

$$A = \Omega_0 \cdot \tau \quad . \quad (4.20)$$

Zwei wichtige Lichtpulse werden sehr oft eingesetzt:

- **Pi-Halbe Puls** $A = \pi/2$

Startet man mit einem Atom im Grundzustand, so erzeugt ein Pi-Halbe-Puls eine kohärente Überlagerung zwischen dem Grund- und angeregten Zustand. Dieser Zustand besitzt ein oszillierendes maximales Dipolmoment. Man setzt ihn sehr oft bei Atomuhren ein, um z. B. eine Oszillation des Atoms anzuregen.

- **Pi-Puls** $A = \pi$

Ein Atom im Grundzustand kann durch einen Pi-Puls komplett in den angeregten Zustand gebracht werden. Umgekehrt kann ein Atom im angeregten Zustand komplett in der Grundzustand überführt werden. Allgemein werden unter der Einwirkung eines Pi-Pulses die Amplituden zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ getauscht.

Rabioszillationen mit Verstimmung

Für den allgemeinen Fall mit Verstimmung lässt sich Gl. 4.15 auch exakt lösen. Hier sei der Vollständigkeit halber nur die Lösung angegeben:

$$\begin{aligned}\tilde{c}_1(t) &= i\frac{\Omega_0}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \tilde{c}_2(0) + \left\{ \cos(\Omega/2t) - i\frac{\delta}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \right\} \tilde{c}_1(0) \\ \tilde{c}_2(t) &= i\frac{\Omega_0}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \tilde{c}_1(0) + \left\{ \cos(\Omega/2t) + i\frac{\delta}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \right\} \tilde{c}_2(0).\end{aligned}\quad (4.21)$$

Dabei haben wir die **verallgemeinerte Rabifrequenz** eingeführt:

$$\Omega = \sqrt{\Omega_0^2 + \delta^2} \quad . \quad (4.22)$$

Für den Spezialfall einer anfänglichen Grundzustandsbesetzung $\tilde{c}_1(0) = 1$ und $\tilde{c}_2(0) = 0$ ergibt sich folgende Zeitentwicklung der Besetzung des angeregten Zustands:

$$|\tilde{c}_2(t)|^2 = \frac{\Omega_0^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) = \frac{\Omega_0^2}{2\Omega^2} \{1 - \cos(\Omega t)\} \quad (4.23)$$

Achtung: Gegenüber den resonanten Rabi-Oszillationen ergeben sich hierbei folgende wichtige Veränderungen:

- Die Frequenz der Rabi-Oszillationen wird nun durch die verallgemeinerte Rabifrequenz bestimmt. Diese ist immer größer als die rezonante Rabifrequenz!
- Die Amplitude der Rabi-Oszillationen ist nicht mehr vollständig von 0 bis 1 durchmoduliert, sondern wird durch das Verhältnis von rezonanter zu verallgemeinerter Rabifrequenz bestimmt!

4.4. Dichtematrix Formalismus

Bisher haben wir die Auswirkungen der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustands auf die Dynamik des Zwei-Niveau-Systems vollkommen vernachlässigt. Der Zerfall des angeregten Zustands in den Grundzustand unter Aussendung eines Photons bezeichnet man als spontane Emission. Solche spontanen Emissionsprozesse können jedoch nicht konsistent mithilfe der Schrödingergleichung behandelt werden, da diese nur die Beschreibung **reiner Zustände** erlaubt! Es kann jedoch vorkommen, dass wir experimentell nicht in der Lage sind solche reinen Quantenzustände zu präparieren oder dass spontane Emissionsprozesse zu einer statistischen Überlagerung zweier Quantenzustände führen.

Was meinen wir damit?

- Betrachten wir dazu den reinen Quantenzustand $\Psi(\mathbf{r}, t) = c_1 e^{-i\omega_1 t} u_1(\mathbf{r}) + c_2 e^{-i\omega_2 t} u_2(\mathbf{r})$. Das System befindet sich dann in einer **kohärenten Überlagerung** der beiden Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$. Hierbei handelt

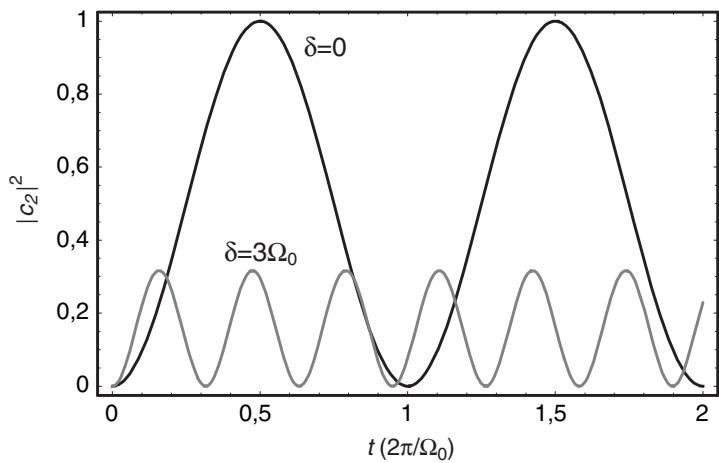


Abbildung 4.3.: Rabioszillationen. Im Fall ohne spontane Emission führt das Zwei-Niveau-System unter Lichteinwirkung Oszillationen zwischen dem Grund- und angeregten Zustand durch. Im Falle einer resonanten Licht-Atom Wechselwirkung ($\delta = 0$) sind diese Oszillationen voll durchmoduliert und finden mit der resonanten Rabifrequenz Ω_0 statt. Im Falle einer Verstimming ($\delta \neq 0$) sinkt die Modulation der Rabioszillationen und gleichzeitig steigt die Frequenz der Rabioszillationen auf $\Omega = \sqrt{\Omega_0^2 + \delta^2}$.

es sich um einen perfekt präparierten Quantenzustand. In einem Experiment zur Messung der Besetzung der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ würden wir finden, dass sich das System mit der Wahrscheinlichkeit $|c_1|^2$ im Zustand $|1\rangle$ und $|c_2|^2$ im Zustand $|2\rangle$ befindet.

- Jetzt kann es jedoch sein, dass wir experimentell nicht in der Lage sind einen reinen Quantenzustand zu präparieren. Es könnte z. B. der Fall auftreten, dass wir das atomare System mit 50% Wahrscheinlichkeit im Zustand $|1\rangle$ und 50% Wahrscheinlichkeit im Zustand $|2\rangle$ erzeugen. Dies bezeichnet man als eine **inkohärente Überlagerung** oder ein **statistisches Gemisch** der beiden Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$.

Wichtig: Eine solche inkohärente Überlagerung unterscheidet sich fundamental von der kohärenten Überlagerung und kann nicht mehr mithilfe der Schrödinger-Theorie beschrieben werden.

Hier schafft die Dichtematrix Abhilfe! Sie ist in der Lage sowohl kohärente, als auch inkohärente Überlagerungszustände oder Gemische aus beiden zu beschreiben. Dies benötigen wir, um den spontanen Zerfall, der inkohärente Überlagerungen erzeugt, mit beschreiben zu können.

Betrachten wir die Dichtematrix in den beiden Grenzfällen:

1. **Reiner Quantenzustand** - In diesem Fall ist die Dichtematrix gegeben durch:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

Die Nicht-Diagonalelemente bezeichnet man auch als *Kohärenzen* des Systems. Sie ergeben sich nur für kohärente Überlagerungszustände!

Wie lässt sich dies intuitiv verstehen? Unser kohärenter Überlagerungszustand lässt sich auch schreiben als: $\Psi(\mathbf{r}, t) = |c_1| e^{i\omega_1 t} u_1(\mathbf{r}) + |c_2| e^{i\varphi} e^{i\omega_2 t} u_2(\mathbf{r})$. Die Phase φ zwischen den beiden Quantenzuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ ist also konstant und im Experiment kontrolliert. Würde jedoch die Phase in jeder Einzelrealisierung eines Experiments jedoch zwischen $(0, 2\pi)$ fluktuieren und nicht mehr kontrollierbar sein, so würde der Mittelwert der Nebendiagonalelemente verschwinden $\rho_{12} = \langle |c_1||c_2| e^{-i\varphi} \rangle_{0,2\pi} = 0$.

Für den Spezialfall eines reinen Quantenzustands mit $c_{1,2} = 1/\sqrt{2}$ ergibt sich die Dichtematrix des Systems zu:

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

2. Vollständig inkohärente Überlagerung - In diesem Fall ist die Dichtematrix gegeben durch:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 \\ 0 & \rho_{22} \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

und ρ_{11}, ρ_{22} geben die Wahrscheinlichkeiten an, den Zustand $|1\rangle$ oder $|2\rangle$ präpariert zu haben. Im Spezialfall einer 50% Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung von Zustand $|1\rangle$ und 50% Erzeugung von Zustand $|2\rangle$ erhalten wir:

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (4.27)$$

Beachten Sie, dass im Falle der inkohärenten Überlagerung die Phasen zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ nicht kontrolliert sind und dadurch die Nebendiagonalelemente verschwinden!

Wie können wir im Experiment zwischen einer vollständig kohärenten und vollständig inkohärenten Überlagerung unterscheiden?

Betrachten wir dazu wieder unser Beispielsystem $\Psi(r, t) = 1/\sqrt{2}(|1\rangle + |2\rangle)$ als kohärenten Überlagerungszustand und den entsprechenden inkohärenten Überlagerungszustand, der durch den Dichteoperator $\hat{\rho} = 1/2|1\rangle\langle 1| + 1/2|2\rangle\langle 2|$ beschrieben wird. Im ersten Fall ist es möglich, durch einen geeigneten $\pi/2$ Puls das System vollständig in die Eigenzustände $|1\rangle$ oder $|2\rangle$ zu überführen. Dies ist jedoch für einen inkohärenten Überlagerungszustand nicht möglich! Generell können wir sagen, dass ein kohärenter Überlagerungszustand immer durch einen geeigneten unitären Zeitentwicklungsoperator in einen Eigenzustand überführt werden kann. Für eine inkohärente Überlagerung ist dies nicht möglich.

Fassen wir zum Schluss noch einmal die Bedeutung der einzelnen Matrixelemente der Dichtematrix zusammen:

Matrixelement	Bezeichnung	Bedeutung
ρ_{11}, ρ_{22}	Population	Gibt die Wahrscheinlichkeit an das System im Zustand $ 1\rangle$ bzw. $ 2\rangle$ zu finden
ρ_{12}, ρ_{21}	Kohärenzen	Verschwinden sie, so sind die Phasen zwischen den Zuständen $ 1\rangle$ und $ 2\rangle$ vollständig undefiniert

Befindet sich das System mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit p_k im Quantenzustand $|\psi_k\rangle$, so ergibt sich der Dichteoperator zu:

$$\hat{\rho} = \sum p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|. \quad (4.28)$$

Die entsprechenden Dichtematrixelemente ρ_{ij} ergeben sich dann zu:

$$\rho_{ij} = \langle i|\hat{\rho}|j\rangle. \quad (4.29)$$

4.4.1. Optische-Bloch Gleichungen

Wie kann die Zeitentwicklung für die Dichtematrixelemente berechnet werden? Allgemein gilt für den Dichteoperator im Fall ohne Dämpfung:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (4.30)$$

Aus dieser Grundgleichung für den Dichteoperator können dann die DGLs für die einzelnen Dichtematrixelemente abgeleitet werden.

Wir können aber auch die Zeitentwicklung der Dichtematrixelemente ohne spontane Emission aus der Schrödinger-Gleichung ableiten. Es gilt z. B. für ρ_{11} :

$$\frac{d}{dt}\rho_{11} = \frac{d}{dt}(c_1 c_1^*) = \dot{c}_1 c_1^* + c_1 \dot{c}_1^*. \quad (4.31)$$

Verwenden wir das Ergebnis aus Gl. 4.13, so erhalten wir:

$$\frac{d}{dt}\rho_{11} = i\frac{\Omega_0}{2} (e^{i\delta t} \rho_{21} - e^{-i\delta t} \rho_{12}). \quad (4.32)$$

Wir definieren uns nun die neuen Dichtematrixkoeffizienten:

$$\tilde{\rho}_{12} = e^{-i\delta t} \rho_{12} \quad (4.33)$$

$$\tilde{\rho}_{21} = e^{i\delta t} \rho_{21} \quad (4.34)$$

und erhalten:

$$\frac{d}{dt}\rho_{11} = i\frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}). \quad (4.35)$$

Achtung: Mit dieser Transformation befinden wir uns nun in einem System, das mit der Lichtfrequenz ω_L oszilliert. Genauer gesagt meinen wir damit, dass wir die Zeitentwicklung auf Frequenzen der Lichtfrequenz bereits absepariert haben und uns nur die langsame Zeitentwicklung der Dichtematrixkoeffizienten interessiert.

Analog erhalten wir auch die Differentialgleichung für die weiteren Dichtematrixelemente:

$$\frac{d}{dt}\rho_{11} = i\frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) \quad (4.36)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{22} = i\frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) \quad (4.37)$$

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{12} = -i\delta\tilde{\rho}_{12} + i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (4.38)$$

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{21} = +i\delta\tilde{\rho}_{21} + i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}). \quad (4.39)$$

Nun können wir diesen Gleichungen die Wirkung der spontanen Emission hinzufügen. Da dabei Populationen aus dem angeregten Zustand verloren gehen, ergibt sich eine Dämpfung der Nebendiagonalelemente mit der Rate $\gamma/2$ und der Population im angeregten Zustand mit Rate γ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho_{11} &= +\gamma\rho_{22} + i\frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) \\ \frac{d}{dt}\rho_{22} &= -\gamma\rho_{22} + i\frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) \\ \frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{12} &= -(\gamma/2 + i\delta)\tilde{\rho}_{12} + i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \\ \frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{21} &= -(\gamma/2 - i\delta)\tilde{\rho}_{21} + i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}). \end{aligned} \quad (4.40)$$

Diese Gleichungen bezeichnet man auch als **Optische-Bloch-Gleichungen (im englischen Optical-Bloch-Equations, kurz OBE's)**, die der Physik Nobelpreisträger Felix Bloch zuerst in der Kernspinresonanz entwickelt hat.

Wie sich aus Gleichung 4.40 leicht zeigen lässt, gilt:

$$\frac{d}{dt}\rho_{11} = -\frac{d}{dt}\rho_{22} \Rightarrow \rho_{11} + \rho_{22} = \text{const} = 1 \quad (4.41)$$

Außerdem gilt für die Dichtematrixelemente $\rho_{12} = \rho_{21}^*$! Damit sind die vier Gleichungen 4.40 nicht mehr unabhängig voneinander und man kann die OBE's reduzieren auf:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{21} &= -(\gamma/2 - i\delta)\tilde{\rho}_{21} - \frac{i\omega\Omega_0}{2} \\ \frac{d}{dt}w &= -\gamma(w+1) - i\Omega_0(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) \end{aligned} \quad (4.42)$$

Hierbei haben wir die **Inversion w** eingeführt, die die Besetzungsdifferenz zwischen angeregtem Zustand und dem Grundzustand beschreibt:

$$w = \rho_{22} - \rho_{11} \quad . \quad (4.43)$$

Die Optischen-Bloch-Gleichungen beschreiben im Rahmen der Rotating-Wave-Approximation vollständig die Licht-Atom Wechselwirkung inklusive des Effekts der spontanen Emission! Ihre Lösung ist nicht ganz einfach und die Dynamik des Systems teilt sich im Wesentlichen in zwei Zeitbereiche auf (siehe auch Abbildung 4.4).

1. $t \ll 1/\gamma$

Für diese Zeiten hat die durch die spontane Emission eingeführte Dämpfung nahezu keinen Effekt und man beobachtet Rabioszillationen, wenn $\Omega > 1/\gamma$.

2. $t \gg 1/\gamma$

Für lange Zeiten stellt sich aufgrund der Dämpfung des Systems (verursacht durch die spontane Emission) eine Gleichgewichtslösung ein, bei der sich die Dichtematrixkoeffizienten nicht mehr verändern!

Aber Achtung: für Zwei-Niveau Systeme mit sehr schwacher Dämpfung (γ sehr klein), kann es sehr lange dauern, bis diese Gleichgewichtslösung erreicht wird!

4.4.2. Gleichgewichtslösungen der OBE's

Die Gleichgewichtslösungen für die Dichtematrixelemente erhalten wir einfach, in dem wir fordern, dass die Kohärenzen $\tilde{\rho}_{21}$ und die Inversion w sich zeitlich nicht mehr ändern:

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{21} \quad \text{und} \quad \frac{d}{dt}w = 0. \quad (4.44)$$

Aus den Optischen-Bloch-Gleichungen erhalten wir in diesem Fall:

$$\begin{aligned} w &= -\frac{1}{1+S} \\ \tilde{\rho}_{21} &= \frac{i\Omega_0}{2(\gamma/2 - i\delta)(1+S)} \end{aligned} \quad (4.45)$$

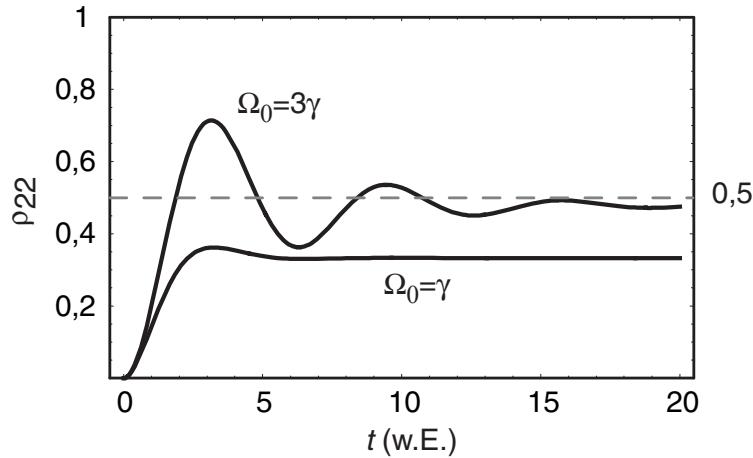


Abbildung 4.4.: Numerische Lösungen der Optischen-Bloch-Gleichungen. Für kurze Zeiten kann das System Rabioszillationen zeigen, für längere Zeiten stellt sich jedoch eine Gleichgewichtslösung ein. Die Rechnungen wurden hier für den Fall auf Resonanz ($\delta = 0$) durchgeführt.

Hierbei haben wir den **Sättigungsparameter S** eingeführt:

$$S = \frac{\Omega_0^2/2}{\delta^2 + \gamma^2/4} = \frac{S_0}{1 + 4\delta^2/\gamma^2} \quad \text{und} \quad S_0 = \frac{2\Omega_0^2}{\gamma^2} \quad (4.46)$$

Hierbei bezeichnet man S_0 als **resonanten Sättigungsparameter**, da für $\delta = 0$ gilt $S_0 = S$.

Der Sättigungsparameter ist einer der wichtigsten Parameter der Licht-Atom Wechselwirkung und beschreibt das Verhältnis aus Rabifrequenz zur Dämpfungsrate des atomaren Systems.

Wir möchten diesen Sättigungsparameter nun direkter in experimentell relevanten Größen, wie Laserintensität I , Lebensdauer des angeregten Zustands $\tau = 1/\gamma$ und Wellenlänge des optischen Übergangs λ ausdrücken.

Die Zerfallsrate des angeregten Zustands mit dem Dipolmatrixelement d des atomaren Übergangs in Verbindung setzen konnten (siehe Übungsaufgabe):

$$\gamma = A = \frac{d^2 \omega_{21}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \quad (4.47)$$

Außerdem gilt für die Rabifrequenz und die Intensität des eingestrahlten Lichts:

$$\Omega_0 = \frac{dE_0}{\hbar} \quad \text{und} \quad I = \frac{1}{2}c\epsilon_0 E_0^2 \quad (4.48)$$

Mit 4.47 und 4.48 in Gleichung 4.46 erhalten wir für den resonanten Sättigungsparameter

$$S_0 = \frac{I}{I_{\text{sat}}} \quad \text{mit} \quad I_{\text{sat}} = \frac{\pi hc}{3\lambda^3 \tau}. \quad (4.49)$$

I_{sat} bezeichnet man hierbei als Sättigungsintensität des Übergangs. Er ist charakteristisch für jeden atomaren Übergang. Für typische optische Übergänge in Alkaliatomen erhält man:

$$I_{\text{sat}} \approx 1 - 10 \text{ mW/cm}^2. \quad (4.50)$$

Betrachten wir zwei interessante Grenzfälle des Sättigungsparameters:

- Für $S \ll 1 \Rightarrow w \approx -1$

Die Besetzung des Atoms befindet sich hauptsächlich im Grundzustand.

- Für $S \gg 1 \Rightarrow w \approx 0$

Das Atom nähert sich immer mehr einer 50/50 Besetzung des Grund- und angeregten Zustands an.

Wichtig: Für die Gleichgewichtslösungen kann im Fall des Zwei-Niveau Systems nie eine Besetzungs-inversion erreicht werden! Für hohe Laserintensitäten nähert sich die Gleichgewichtslösung einer Gleichbesetzung der beiden Zustände an.

Besetzung des angeregten Zustands

Aus der Formel für die Inversion erhalten wir:

$$w = \rho_{22} - \rho_{11} \Rightarrow \rho_{22} = w + \rho_{11} = w + (1 - \rho_{22}) \quad (4.51)$$

und damit für ρ_{22} :

$$\rho_{22} = \frac{1}{2}(1 + w) = \frac{S}{2(1 + S)} = \frac{S_0/2}{1 + S_0 + 4\delta^2/\gamma^2} \quad . \quad (4.52)$$

Photonenstreurate

Wie groß ist die Rate, mit der Photonen an einem Atom gestreut werden können? Dies ergibt sich einfach aus der Rate γ , mit der ein einzelnes Atom aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand zerfällt (erst dann kann es ja wieder angeregt werden), multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit ρ_{22} , ein Atom im angeregten Zustand vorzufinden.

$$\Gamma_{\text{ph}} = \gamma \rho_{22} = \frac{\gamma}{2} \frac{S_0}{1 + S_0 + 4\delta^2/\gamma^2} \quad . \quad (4.53)$$

Für $S_0 \rightarrow \infty$ sehen wir, dass die Photonenstreurate nach oben begrenzt ist:

$$\Gamma_{\text{ph}}^{\max} = \frac{\gamma}{2} \quad . \quad (4.54)$$

Die Lebensdauer $\tau = 1/\gamma$ des angeregten Niveaus stellt also eine fundamentale Begrenzung der Streureate von Licht an einem Atom dar!

Die Photonenstreurate aus Gleichung 4.53 können wir umformen und erhalten:

$$\Gamma_{\text{ph}} = \left(\frac{S_0}{1 + S_0} \right) \left(\frac{\gamma/2}{1 + 4\delta^2/\gamma'^2} \right) \quad \text{mit} \quad \gamma' = \gamma\sqrt{1 + S_0}. \quad (4.55)$$

In Abhängigkeit der Frequenz ergibt sich wiederum ein Lorentz-Profil, welches diesmal jedoch verbreitert gegenüber der natürlichen Linienbreite ist!

Die Verbreiterung gegenüber der natürlichen Linienbreite bezeichnet man als **Sättigungsverbreiterung**. Sie ist eine Folge davon, dass die Photonenstreurate nach oben begrenzt ist und eine weitere Erhöhung der Laserintensität auf Resonanz keine weitere nennenswerte Erhöhung der Streureate bewirkt. Für große Verstimmungen kann eine Erhöhung der Laserleistung jedoch eine weitere Erhöhung der Streureate bewirken. Dadurch wirkt die beobachtete Resonanzlinie verbreitert (siehe Abbildung 4.5).

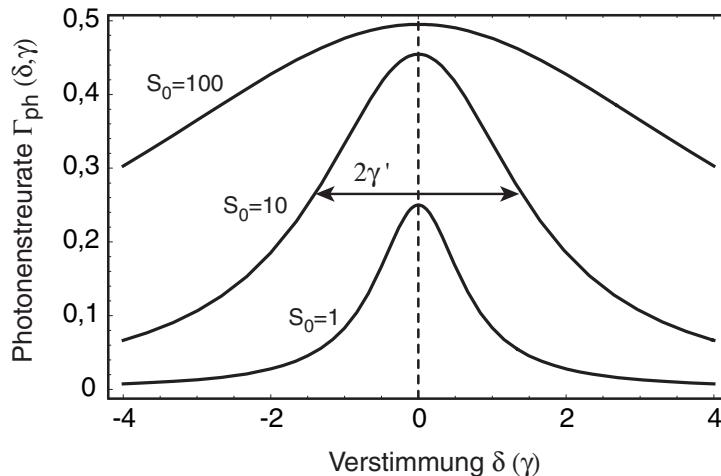


Abbildung 4.5.: Sättigungsverbreiterung einer atomaren Resonanzlinie für verschiedene Sättigungsparameter S_0 .

Lambert-Beer'sches Absorptionsgesetz

Die Streuung von Licht an einem Atom führt zu einer Abschwächung des Lichtstrahls, da gestreute Photonen vom Atom in eine beliebige Richtung ausgesandt werden. Wie groß ist die Abschwächung, die ein Lichtstrahl erfährt, wenn er ein atomares Gas der Dichte n durchquert?

Die differenzielle Intensitätsänderung des Lichtstrahls dI/dz entspricht dabei genau der gestreuten Lichtleistung/Volumen, d.h.

$$\frac{dI}{dz} = -\hbar\omega_L \cdot \Gamma_{\text{ph}} \cdot n. \quad (4.56)$$

Für kleine Sättigungsparameter $S_0 \ll 1$ und auf Resonanz $\delta = 0$ erhalten wir $\Gamma_{\text{ph}} \approx S_0\gamma/2$. Damit ergibt sich aus Gleichung 4.56:

$$\frac{dI}{dz} = -\hbar\omega_L \frac{I}{I_{\text{sat}}} \frac{\gamma}{2} n = -\sigma_{21} \cdot n \cdot I. \quad (4.57)$$

Hierbei haben wir den Wirkungsquerschnitt σ_{21} eingeführt, für den wir einfach aus Koeffizientenvergleich aus 4.57 direkt erhalten:

$$\sigma_{21} = \frac{\hbar\omega_L\gamma}{2I_{\text{sat}}} = \frac{3}{2\pi}\lambda^2 \quad . \quad (4.58)$$

Außerdem können wir die DGL 4.57 direkt lösen und erhalten:

$$I(z) = I(0)e^{-\sigma_{21}nz} = I(0)e^{-\mu z} \quad , \quad (4.59)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten $\mu = \sigma_{21}n$. Ein Lichtstrahl wird also beim Durchtritt durch ein atomares Gas exponentiell geschwächt. Man bezeichnet dies auch als das **Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetz!**

Dem Wirkungsquerschnitt kommt dabei eine anschauliche Bedeutung zu. Fokussiert man einen Laserstrahl auf eine Fläche des Wirkungsquerschnitts und lässt diesen mit einem einzigen Atom wechselwirken, so wird dieser nahezu vollständig abgeschwächt (auf $1/e$ der anfänglichen Intensität).

4.5. Blochvektor

Die zum Teil komplexwertigen Matrixelemente der Dichtematrix können anschaulich mithilfe des so genannten **Blochvektors** (u, v, w) beschrieben werden.

Die drei Komponenten dieses Vektors sind definiert als:

$$u = \tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21} = 2 \operatorname{Re}(\tilde{\rho}_{12}) \quad (4.60)$$

$$v = i(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) = 2 \operatorname{Im}(\tilde{\rho}_{12}) \quad (4.61)$$

$$w = \rho_{22} - \rho_{11}$$

Man nennt diese drei Komponenten auch:

Variable	Bezeichnung
u	Dispersive Komponente des Blochvektors
v	Absorptive Komponente des Blochvektors
w	Inversion

Die **Inversion w** ist dabei einfach die Besetzungs differenz zwischen angeregtem Zustand $|2\rangle$ und dem Grundzustand $|1\rangle$. Es ergibt sich z. B. also:

- $w = -1$ Atom ist im Grundzustand
- $w = +1$ Atom ist im angeregten Zustand

4.5.1. Erwartungswert des Dipoloperators mit Blochvektoren

Auch für die u - und v -Komponente des Blochvektors lassen sich anschauliche Beschreibungen finden. Rechnen wir dazu zunächst den Erwartungswert des Dipoloperators aus!

$$\begin{aligned} \langle |d\rangle \langle d| \rangle &= \operatorname{tr}(|\rho\rangle \langle \rho| |d\rangle \langle d|) = \operatorname{tr}\left(\begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & d_{12} \\ d_{21} & 0 \end{pmatrix}\right) \\ &= d_{12} (\tilde{\rho}_{12} e^{i\omega_L t} + \tilde{\rho}_{21} e^{-i\omega_L t}) \\ &= d_{12} (u \cos(\omega_L t) - v \sin(\omega_L t)) \end{aligned} \quad (4.62)$$

Hierbei haben wir benutzt, dass das Dipolmatrixelement reell ist und damit gilt $d_{12} = d_{21}$. Es ergibt sich das wichtige Endresultat:

4. Licht Atom Wechselwirkung

$$\langle |\mathbf{d} \times \mathbf{d}| \rangle = \mathbf{d}_{21} (u \cos(\omega_L t) - v \sin(\omega_L t)) \quad . \quad (4.63)$$

Damit erhalten wir:

u	proportional zum Dipolmoment, das in Phase mit dem E-Feld oszilliert
v	proportional zum Dipolmoment, das 90° außer Phase mit dem E-Feld oszilliert, denn $\cos(\omega_L t + \pi/2) = -\sin(\omega_L t)$. Man nennt dies auch die Quadratur Komponente

Durch welche Komponente des oszillierenden Dipols kommt es zur Absorption und stimulierten Emission von Licht?

Betrachten wir hierzu ein klassisches Bild: wird ein Elektron in einem elektrischen Feld um eine Strecke $d\mathbf{r}$ bewegt, so wird Arbeit dW an ihm verrichtet:

$$dW = e\epsilon E_0 \cos(\omega_L t) d\mathbf{r}. \quad (4.64)$$

Für die mittlere absorbierte Leistung erhalten wir dann:

$$\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle = \epsilon E_0 \cos(\omega_L t) \left\langle e \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right\rangle = \epsilon E_0 \cos(\omega_L t) \langle \dot{\mathbf{d}} \rangle \quad (4.65)$$

Bilden wir nun die zeitliche Ableitung des atomaren Dipolmoments aus Gleichung 4.63, so erhalten wir:

$$\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle = -\mathbf{d}_{12} \cdot \epsilon E_0 \omega_L \{ v \cos^2(\omega_L t) + u \cos(\omega_L t) \sin(\omega_L t) \}. \quad (4.66)$$

Nun interessiert uns mehr die über eine optische Periode gemittelte ausgetauschte Leistung zwischen Atom und Lichtfeld, sodass wir Gleichung 4.66 noch über einen optischen Schwingungszyklus der Dauer $T = 2\pi/\omega_L$ mitteln. Diese zeitliche Mittelung kennzeichnen wir durch einen Querbalken:

$$\overline{\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle} = -\mathbf{d}_{12} \cdot \epsilon E_0 \omega_L \{ \overline{v \cos^2(\omega_L t)} + \overline{u \cos(\omega_L t) \sin(\omega_L t)} \}. \quad (4.67)$$

Für die beiden zeitlichen Mittelungen erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \int_0^T \cos^2(\omega_L t) dt &= \frac{1}{2} \\ \frac{1}{T} \int_0^T \sin(\omega_L t) \cos(\omega_L t) dt &= 0. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Woraus sich das Endergebnis ergibt:

$$\overline{\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle} = -\frac{\hbar \Omega_0}{2} \omega_L v \quad (4.69)$$

Achtung: Je nach Vorzeichen von v wird entweder Strahlungsleistung vom Atom aufgenommen (Absorption) oder an das Lichtfeld abgegeben (stimulierte Emission)!

4.5.2. Optische-Bloch-Gleichungen mit Blochvektoren

Auch die Optischen-Bloch-Gleichungen aus Gleichung 4.40 können mithilfe des Blochvektors in eine einfachere Form gebracht werden:

$$\begin{aligned}\dot{u} &= \delta v - \gamma/2 u \\ \dot{v} &= -\delta u + \Omega_0 w - \gamma/2 v \\ \dot{w} &= -\Omega_0 v - \gamma(w+1),\end{aligned}\quad (4.70)$$

was wir kompakt schreiben können als:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \Omega_0 \\ 0 \\ \delta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} - \gamma \begin{pmatrix} u/2 \\ v/2 \\ w+1 \end{pmatrix}. \quad (4.71)$$

Im Falle **ohne Dämpfung** kann die Dynamik des Blochvektors einfach beschrieben werden. Wir erhalten in diesem Fall aus 4.71:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \Omega_0 \\ 0 \\ \delta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}. \quad (4.72)$$

Analog zu den Kreiselgleichungen der klassischen Mechanik beschreibt 4.72 einfach eine Präzessionsbewegung des Blochvektors um die Achse $(-\Omega_0, 0, -\delta)$ mit einer Kreisfrequenz $\Omega = \sqrt{\Omega_0^2 + \delta^2}$.

Im Fall **ohne Dämpfung** lässt sich außerdem leicht zeigen, dass der Blochvektor sich immer auf der Oberfläche einer Kugel mit Einheitsradius bewegt, d.h.

$$u^2 + v^2 + w^2 = 1 \quad (4.73)$$

Im Fall **mit Dämpfung** findet die Bewegung des Blochvektors **innerhalb einer Kugel mit Einheitsradius** statt.

Wichtig: Jeder reine Zustand des Zwei-Niveau-Atoms entspricht eindeutig einem Blochvektor, der auf der Einheitssphäre liegt.

Betrachten wir zunächst drei atomare Zustände im Zwei-Niveau-System und deren Darstellung als Blochvektoren, um uns mit diesen besser vertraut zu machen:

1. Starten wir zunächst mit einem Atom im Grundzustand. In diesem Fall ist der zugehörige Blochvektor gegeben durch $(0, 0, -1)$.
2. Für ein Atom im angeregten Zustand ergibt sich entsprechend $(0, 0, +1)$.
3. Starten wir mit einem Atom im Grundzustand und wenden einen resonanten ($\delta = 0$) $\pi/2$ -Puls auf das Atom an, so befindet sich dies in einer kohärenten Überlagerung aus dem Grund- und angeregten Zustand $|\Psi\rangle = 1/\sqrt{2} \{|1\rangle + i|2\rangle\}$. Der entsprechende Blochvektor lautet $(0, -1, 0)$.

4.5.3. Dynamik des Blochvektors bei resonanter Licht-Atom Wechselwirkung

Starten wir mit einem Atom im Grundzustand, also Blochvektor $(0, 0, -1)$. Dann schalten wir ein resonantes Lichtfeld ein ($\delta = 0$), das mit dem Atom wechselwirkt. In diesem Fall rotiert der Blochvektor um die u -Achse

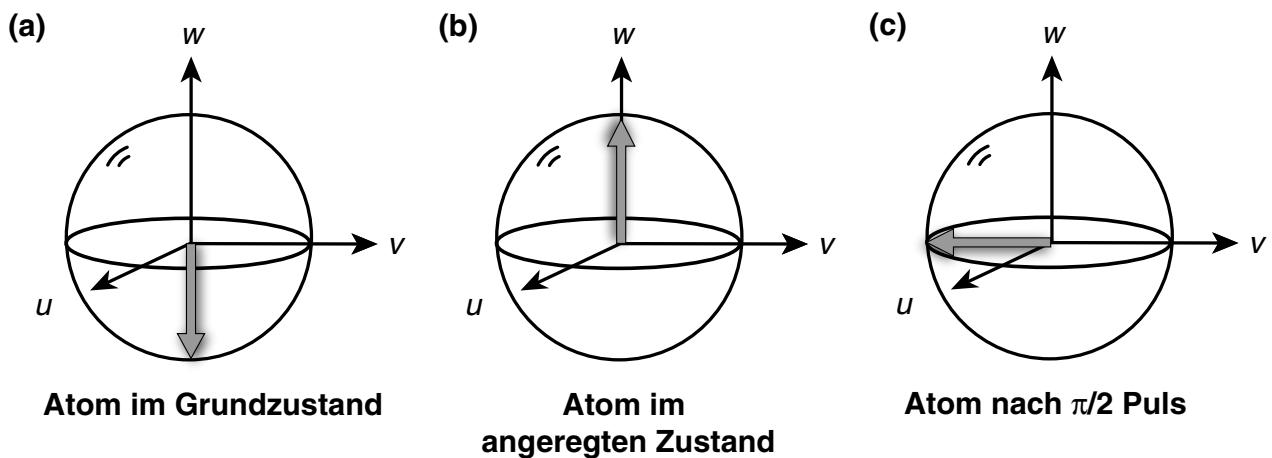


Abbildung 4.6.: Verschiedene reine Zustände des Zwei-Niveau-Atoms und deren Darstellung auf der Bloch-sphäre!

mit einer Kreisfrequenz, die der resonanten Rabifrequenz entspricht (siehe Gleichung 4.40). Dies sind genau die Rabiosillationen, die wir schon im vorigen Kapitel kennengelernt haben. Der Drehwinkel des Blochvektors ist dabei genau durch die in Gleichung 4.20 eingeführte Pulsfläche gegeben (siehe Abbildung 4.7).

Wichtig: Der Blochvektor rotiert in diesem Fall durch den oberen und unteren Pol der Blochkugel. Dies entspricht voll durchmodulierten Rabiosillationen, die Besetzung des Atoms geht vollständig vom Grundzustand in den angeregten Zustand und wieder zurück über.

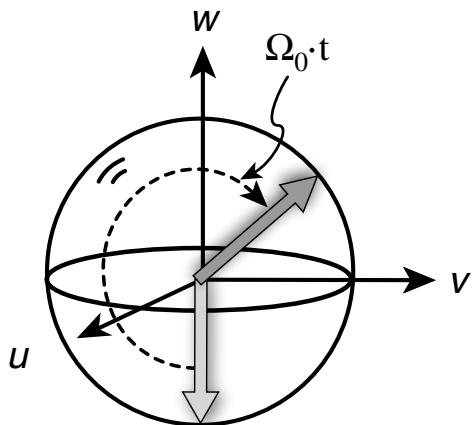
4.5.4. Dynamik des Blochvektors bei nicht-resonanter Licht

Beginnen wir wieder mit einem Atom im Grundzustand. Nun soll wiederum ein Lichtfeld eingeschaltet werden, was diesmal jedoch nicht-resonant ($\delta \neq 0$) ist. In diesem Fall ist die Drehachse gegenüber der u -Achse verkippt und durch $(-\Omega_0, 0, -\delta)$ gegeben!

Welche Änderungen ergeben sich zu den resonanten Rabiosillationen?

- Der Blochvektor rotiert nun nicht mehr durch den oberen Pol, d. h. es wird nie eine komplette Inversion des Zwei-Niveau Atoms erreicht. Je größer die Verstimmung ist, desto mehr entfernt sich der obere Umkehrpunkt der Rotation vom Pol der Blochkugel. Dies bedeutet, dass die Modulationen der Rabiosillationen immer weiter abnehmen, wie auch schon in Abbildung 4.3 gesehen.
- Die Kreisfrequenz, mit der der Blochvektor um die Drehachse rotiert, ist nun durch die verallgemeinerte Rabifrequenz gegeben $\Omega = \sqrt{\delta^2 + \Omega_0^2}$.

Wichtig: Auch für ein abgeschaltetes Lichtfeld ($\Omega_0 = 0$) kann der Blochvektor sich verändern. Dies passiert für den Fall einer endlichen Verstimmung ($\delta \neq 0$), bei dem der Blochvektor um die w -Achse mit einer Kreisfrequenz δ rotiert (siehe Gleichung 4.72 für den Fall $\Omega_0 = 0$!). Woher kommt diese Dynamik? Beachten Sie, dass wir bei dem Blochvektor in ein System transformiert haben, das mit der Lichtfrequenz ω_L rotiert. Ein Atom oszilliert nach einem $\pi/2$ -Puls jedoch mit seiner natürlichen Eigenfrequenz ω_{21} , und es kommt so zu einer Phasenverschiebung des oszillierenden atomaren Dipols gegenüber dem oszillierenden E-Feld des Lichtfeldes. Dies macht sich in einer Rotation des Blochvektors um die w -Achse bemerkbar.



Resonante Rabioszillationen

Abbildung 4.7.: Resonante Rabioszillationen. Wird für ein Atom im Grundzustand Licht eingestrahlt, das resonant mit dem atomaren Übergang ist, so rotiert der Blochvektor mit der Rabifrequenz Ω_0 um die u -Achse. Der Drehwinkel des Blochvektors zu einem beliebigen Zeitpunkt t ist dabei gegeben durch $\Omega_0 t$.

4.6. Atomuhren

Atome bieten eine gute Möglichkeit als natürliche Taktgeber, d.h. eine Uhr, zu fungieren. Zum einen sind Atome überall auf der Welt von Natur aus gleich gebaut und zum anderen können Sie in einer Vakuumkammer gut von der Umgebung isoliert werden. Eine Uhr basierend auf einem atomaren Übergang sollte also sowohl in Braunschweig bei der PTB (Physikalisch Technischen Bundesanstalt) als auch in Boulder (USA) am NIST (National Institute for Standards and Technology) gleich gehen!

Um die Dauer einer Sekunde zu definieren, muss dann nur noch angeben werden, welchen Übergang zwischen zwei atomaren Zuständen man als Taktgeber verwenden will und wie viele Schwingungen resonanter Lichts auf diesem Übergang eine Sekunde ausmachen sollen.

Heutzutage verwendet man einen Übergang zwischen zwei Hyperfeinzuständen im Mikrowellenbereich des ^{133}Cs -Atoms als Grundlage unserer Sekunde.

Definition aus SI Brochüre, Sektion 2.1.1.3: *The second is the duration of 9 192 631 770 periods of the radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of the cesium 133 atom.*

Man arbeitet jedoch bereits daran, atomare Übergänge bei optischen Frequenzen als neue Zeitstandards zu verwenden, und es ist wahrscheinlich nur noch ein Frage von wenigen Jahren bis die Definition der Sekunde erneuert wird.

4.6.1. Wie können wir den Takt der Atome aufnehmen

Die entscheidende Frage ist jedoch, wie wir eine solche Definition in die Praxis umsetzen können, also z. B. einen Mikrowellengenerator oder ein Lichtfeld im optischen Bereich auf den Takt der Atome abstimmen können, um diesen zugänglich zu machen.

4. Licht Atom Wechselwirkung

Eine der einfachsten Möglichkeiten wäre es, z. B. Atome im Grundzustand in einer Wechselwirkungszone (WW) für eine Zeit τ mit dem Lichtfeld wechselwirken zu lassen. Nach dieser Wechselwirkungszone wird dann an einem zustandsselektiven Detektor gemessen, wie viele Atome sich im angeregten Zustand befinden. Stimmt die Lichtfrequenz ω_L mit der atomaren Übergangsfrequenz ω_{21} überein, so erhalten wir eine maximale Anregungswahrscheinlichkeit. Ergibt sich jedoch eine Verstimmung zwischen der Lichtfrequenz und der atomaren Resonanzfrequenz, so fällt die Anregungswahrscheinlichkeit ab (für ein rechteckförmiges zeitliches Anregungsprofil wäre dies entsprechend $\sin^2(x)/x^2$).

Im Falle einer vernachlässigbaren Zerfallsrate des angeregten Niveaus ist die Breite der Anregungswahrscheinlichkeit durch die Wechselwirkungszeit τ bestimmt:

$$\Delta\omega \approx \frac{1}{\tau} \quad (4.74)$$

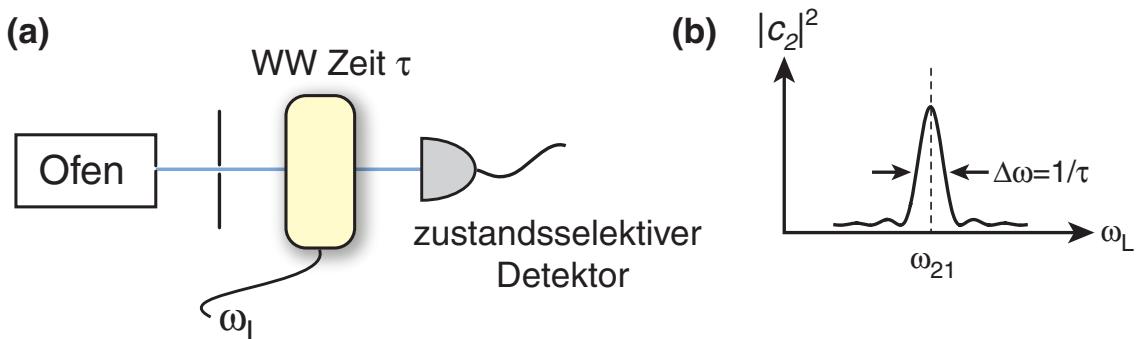


Abbildung 4.8: (a) Schematische Darstellung einer einfachen Atomstrahlapparatur zur Messung der atomaren Übergangsfrequenz. Atome wechselwirken für eine Zeit mit einem Lichtfeld und die Anregungswahrscheinlichkeit der Atome wird über einen zustandsselektiven Detektor nachgewiesen. (b) Die Anregungswahrscheinlichkeit fällt mit höherer Verstimmung immer weiter ab und ist maximal auf Resonanz ($\delta = 0$).

Soll nun die Lichtquelle auf die atomare Resonanzfrequenz abgestimmt werden, so muss die atomare Anregungswahrscheinlichkeit nur maximal gehalten werden. Sollte die Anregungswahrscheinlichkeit einmal abfallen, da $\omega_L \neq \omega_{21}$, so muss die Lichtfrequenz erhöht oder erniedrigt werden, um wieder eine maximale Anregung wiederherzustellen.

Wichtig: Die Messgenauigkeit ist in diesem Fall durch die Wechselwirkungszeit τ festgelegt!

Um die Frequenz genauer auf die atomare Übergangsfrequenz abzustimmen müssen wir die Wechselwirkungszeit τ erhöhen. Dies ist jedoch z. B. durch technische Gründe nicht einfach möglich.

4.6.2.

Die Ramsey-Methode

Einen Ausweg hierfür hat der Physik Nobelpreisträger Norman Ramsey gefunden. Die Kernidee besteht darin, zwei getrennte Wechselwirkungszenen zu verwenden, zwischen denen die Atome eine Flugzeit T benötigen. Danach wird wieder in einem zustandsselektiven Detektor die Anregungswahrscheinlichkeit gemessen (siehe Abbildung 4.9).

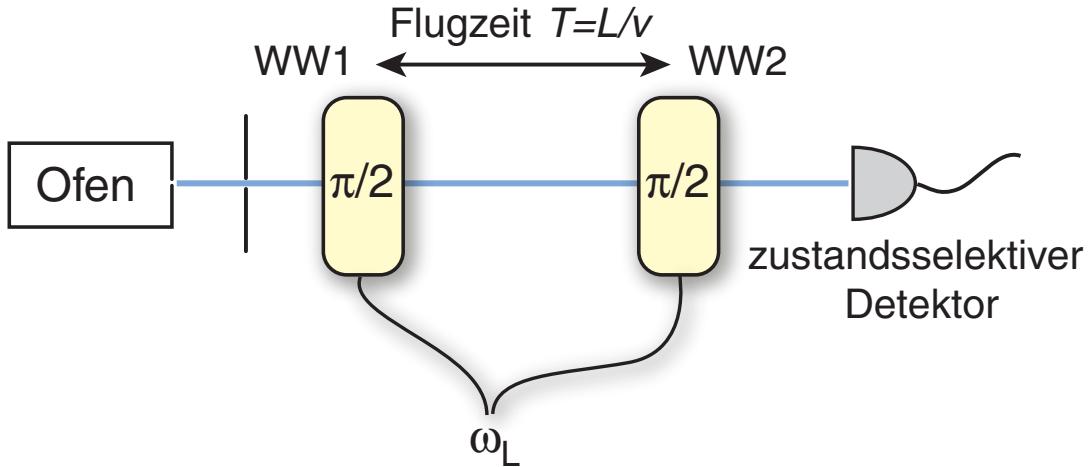


Abbildung 4.9.: Ramsey Anordnung in einer Atomstrahlapparatur. Zunächst werden die Atome in einer Wechselwirkungszone WW1 einem $\pi/2$ -Puls ausgesetzt, der eine Oszillation des atomaren Dipols anregt. Der atomare Dipol oszilliert mit der Frequenz ω_{21} . Das Atom fliegt nun im freien Raum zur Wechselwirkungszone WW2, wo ein weiterer $\pi/2$ -Puls auf das Atom wirkt. Nun hängt es jedoch von der Phasenlage des oszillierenden atomaren Dipols relativ zur Phasenlage des Lichtfeldes ab, ob weiter Licht absorbiert wird (das Atom stärker angeregt wird) oder ob das Atom unter stimulierter Emission abgeregt wird (erinnern Sie sich an Gl. (4.65), die zeigt, dass Licht je nach Vorzeichen von v absorbiert oder stimuliert abgegeben werden kann)!

Versuchen wir nun die Wirkung der Ramsey-Anordnung mithilfe der Blochvektoren zu verstehen. Dazu betrachten wir jeden Schritt einzeln (siehe Abbildung 4.10):

1. Ein Atom verlässt den Ofen im Grundzustand, d. h. es befindet sich im Zustand $(0,0,-1)$
2. Das Atom durchquert die erste Wechselwirkungszone. Die Rabi-frequenz Ω_0 in der Wechselwirkungszone und die Wechselwirkungszeit τ sind gerade so eingestellt, dass sich ein $\pi/2$ -Puls ergibt, d. h. $\Omega_0 \cdot \tau = \pi/2$. Außerdem gehen wir davon aus, dass $\Omega_0 \gg \delta$, d.h. wir haben es hier im wesentlichen mit einer resonanten Licht-Atom-Wechselwirkung zu tun.

Durch den $\pi/2$ -Puls wird das Atom in eine kohärente Überlagerung aus Grund- und angeregtem Zustand gebracht, d. h. $|\Psi\rangle = 1/\sqrt{2}(|1\rangle + i|2\rangle)$. Der Blochvektor rotiert hierbei um 90° um die u -Achse, sodass danach der kohärente Überlagerungszustand im Blochvektor beschrieben wird durch $(0,-1,0)$.

Wichtig: Durch den $\pi/2$ -Puls wird eine Oszillation des atomaren Dipolmoments mit der Frequenz ω_{21} angeregt.

Nun verlässt das Atom die erste Wechselwirkungszone und durchquert den freien Raum für eine Flugzeit T . Diese Flugzeit ergibt sich aus der Wegstrecke zwischen den beiden Wechselwirkungszenen L und der Geschwindigkeit der Atome v . Während dieser Zeit oszilliert der atomare Dipol mit seiner natürlichen Resonanzfrequenz ω_{21} .

- a) Im Falle der resonanten Licht-Atom Wechselwirkung $\delta = 0$ ergibt sich nach Gleichung 4.72 keine weitere Dynamik des Blochvektors während der Flugzeit T , da sowohl $\Omega_0 = 0$, also auch $\delta = 0$ sind.
- b) Im Fall einer Verstimming $\delta \neq 0$ rotiert der Blochvektor um einen Winkel um die w -Achse. Betrachten wir hier den Spezialfall $\delta \cdot T = \pi$.

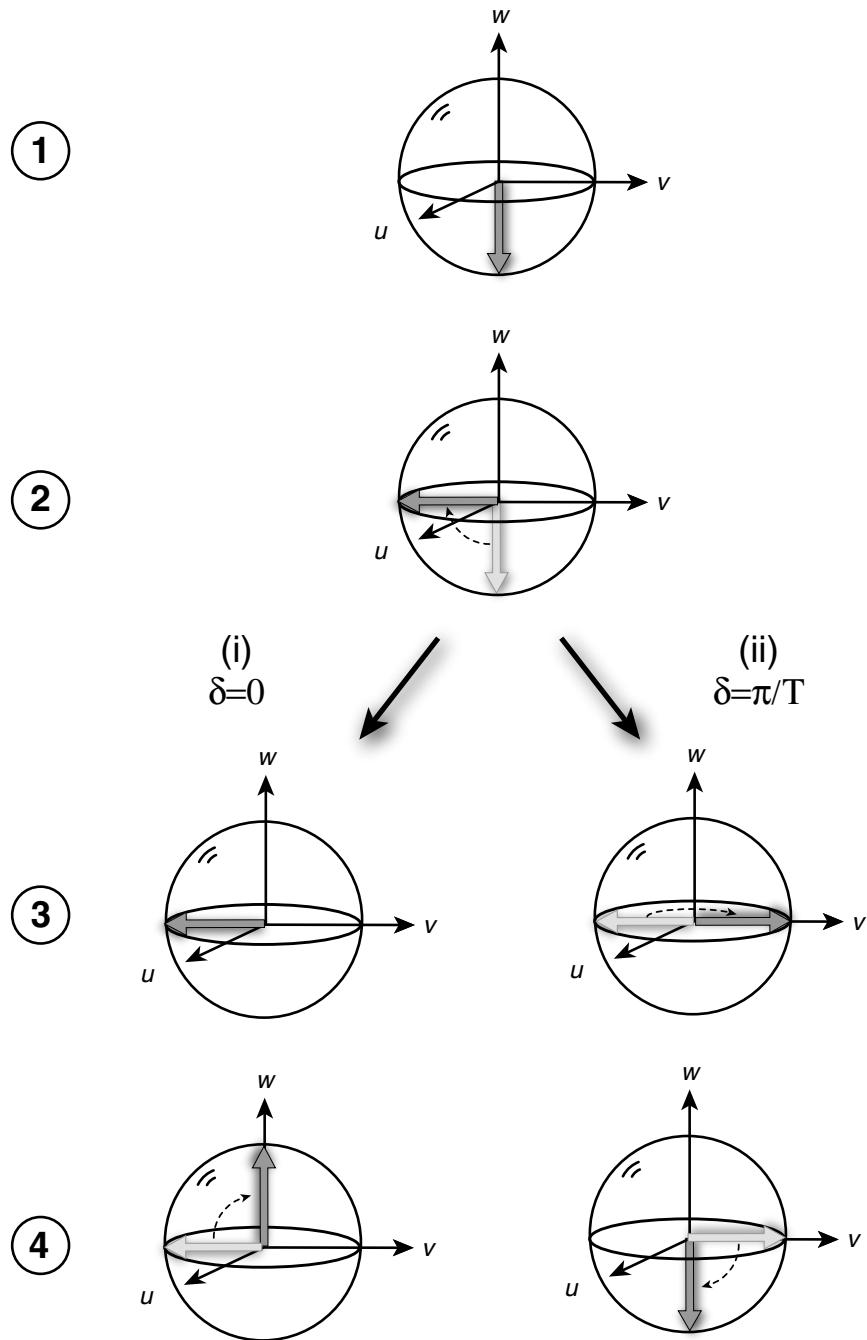


Abbildung 4.10.: Erklärung der Ramsey Methode mithilfe des Blochvektors. Beschreibung siehe Sequenz im Text.

Nochmal zur Erinnerung: Diese Rotation entsteht aufgrund der Phasenverschiebung, die sich zwischen dem oszillierenden atomaren Dipol und dem oszillierenden Lichtfeld während einer Zeit T aufbaut.

3. Das Atom tritt in die zweite Wechselwirkungszone ein und erfährt erneut einen $\pi/2$ -Puls. Die Dynamik des Atoms aufgrund dieses zweiten $\pi/2$ -Pulses hängt jedoch ganz entscheidend von der Phasenlage des oszillierenden atomaren Dipols relativ zum oszillierenden E-Feld ab. Betrachten wir wieder unsere beiden Spezialfälle:

- a) Der Blochvektor rotiert durch den zweiten $\pi/2$ -Puls weiter um 90° um die u -Achse nach (0,0,1). Das Atom wird also vollständig in den angeregten Zustand überführt.
- b) Auch hier rotiert der Blochvektor durch den zweiten $\pi/2$ -Puls weiter um 90° um die u -Achse. Der Blochvektor geht in diesem Fall über in (0,0,-1). Das Atom wird hier also vollständig in den Grundzustand überführt!

Allgemein ergibt sich also folgendes Anregungsprofil in Abhängigkeit von der Verstimmung des Lichtfeldes des Atoms gegenüber der atomaren Resonanzfrequenz:

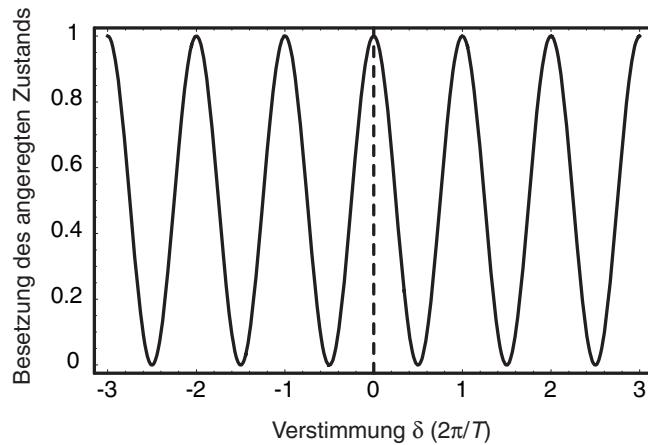


Abbildung 4.11.: Ramsey-Interferenzen (engl. Ramsey-Fringes) für den Idealfall eines Atomstrahls, bei dem die Atome mit einer festen Geschwindigkeit die Wechselwirkungszenen durchqueren.

Im Idealfall führt dies bei Atomen mit einer festen Geschwindigkeit v zu einer periodischen Modulation der Anregungswahrscheinlichkeit mit der Verstimmung. Immer wenn $\delta \cdot T = n \cdot 2\pi$ ist, verlassen die Atome die Ramsey Anordnung im angeregten Zustand; aber wenn $\delta \cdot T = (2n + 1)\pi$, so befinden sich alle Atome im Grundzustand!

In der Realität haben wir es meistens mit einer endlichen Geschwindigkeitsbreite der Atome im Atomstrahl zu tun, was dazu führt, dass die Modulation der Ramsey-Interferenzen mit wachsender Verstimmung immer kleiner wird (siehe auch Abbildung 4.13).

Wichtig: Die Frequenzauflösung in der Ramsey-Methode hängt nicht mehr von der Wechselwirkungszeit τ ab, sondern allein von der Flugzeit T zwischen den beiden Wechselwirkungszenen!

4.6.3. Moderne Atomuhren - Atomare Springbrunnen Atomic Fountain Clocks

Um eine möglichst hohe Frequenzauflösung in der Ramsey-Methode zu erhalten, ist es wichtig die Zeit zwischen den beiden $\pi/2$ -Pulsen T so lang wie möglich zu machen. In frühen Experimenten wurden Atomstrahlapparaturen eingesetzt, bei denen die Atome eine hohe longitudinale Geschwindigkeit v aufweisen. Selbst für lange Wegstrecken zwischen den beiden Wechselwirkungszenen bleibt diese Zeit jedoch relativ klein (für $L=1$ m

4. Licht Atom Wechselwirkung

und $v=300 \text{ m/s}$ ergibt sich $T=3 \text{ ms}$).

mithilfe der Laserkühlung ist es während der letzten zehn Jahre jedoch möglich geworden, ruhende Atomwolken von nur wenigen $10 \mu\text{K}$ Temperatur zu erzeugen. Diese dienen heute in sogenannten atomaren Springbrunnen (engl. Atomic-Fountains) als Ausgangspunkt zur Realisierung der genauesten heutigen Atomuhren.

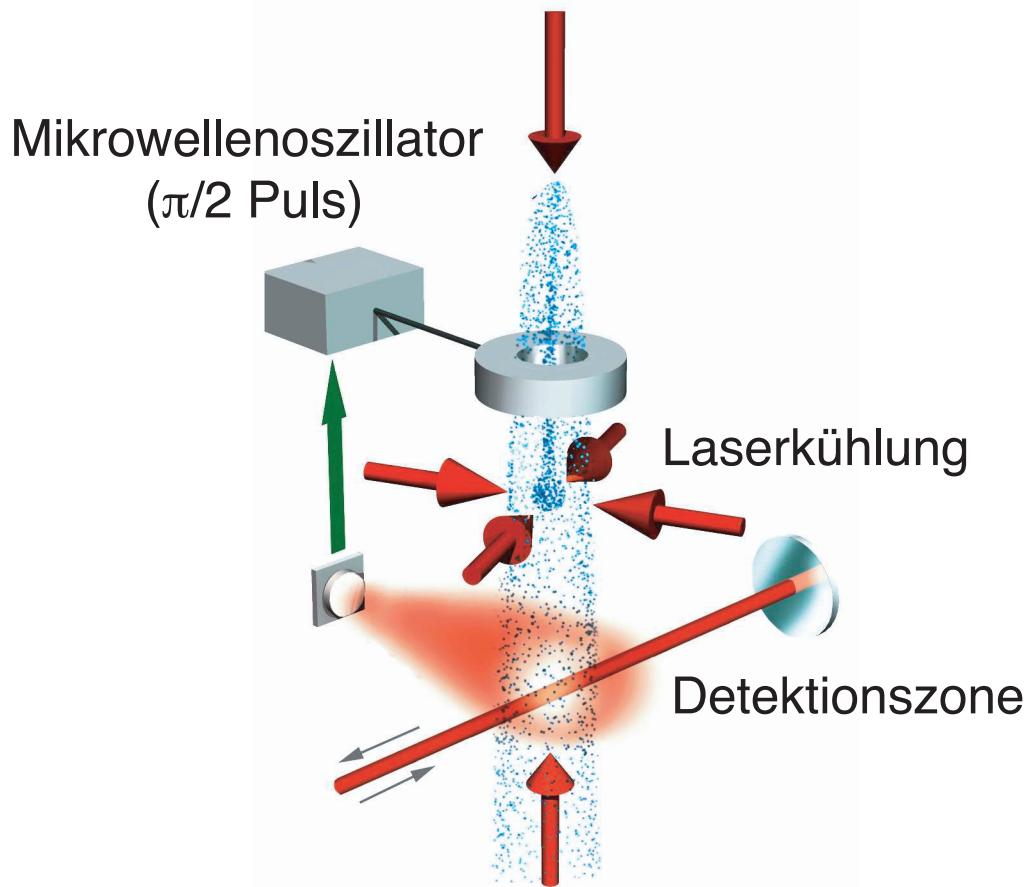


Abbildung 4.12.: Schematischer Aufbau einer Atomic-Fountain Atomuhr. Eine lasergekühlte Atomwolke wird mithilfe von Laserlicht vertikal beschleunigt und dadurch nach oben geworfen. Auf der Flugbahn nach oben durchquert diese Atomwolke einen Mikrowellenresonator, bei dem die Atome dem ersten $\pi/2$ -Puls ausgesetzt werden. Nach verlassen des Resonators bewegen sich die Atome weiter aufwärts, bis ihr Umkehrpunkt erreicht ist und sie ihre Bewegungsrichtung umkehren und nach unten fallen. Dabei durchqueren sie erneut den Mikrowellenresonator und erfahren den zweiten $\pi/2$ -Puls der Ramsey Sequenz. In einer Detektionszone unterhalb des Resonators können die Atome zustandsselektiv nachgewiesen werden und so ihr Anregungsgrad bestimmt werden. (Abbildung mit freundlicher Erlaubnis von Christoph Salomon, ENS Paris)

Betrachten wir den generellen Aufbau einer solchen Atomuhr (siehe Abbildung 4.12):

1. Die Atome werden in einer Vakuumkammer zunächst lasergekühlt, so dass Atomwolken von ca. 10^7 Atomen mit Temperaturen von nur wenigen μK entstehen.
2. Diese ultrakalten Atomwolken werden anschließend mithilfe von Laserlicht vertikal beschleunigt und die Atomwolke so nach oben geworfen.
3. Auf ihrer Bewegung nach oben durchquert die Atomwolke einen Mikrowellen-resonator, die erste Ramsey WW-Zone, bei dem die Atome einem $\pi/2$ -Puls ausgesetzt werden.

4. Nach Verlassen des Resonators bewegen sich die Atome weiter aufwärts bis aufgrund der Erdanziehung der Umkehrpunkt der Bewegung erreicht ist.
5. Die Atome fallen nun abwärts und durchqueren erneut den Mikrowellenresonator, wo sie erneut einen $\pi/2$ -Puls (2. WW-Zone) erfahren.
6. Unterhalb des Resonators und der Region zur Laserkühlung ist dann die Detektionszone angebracht, wo die Atome zustandsselektiv nachgewiesen werden können.
7. Weicht die Mikrowellenfrequenz von der atomaren Resonanzfrequenz ab, so kann dies sofort in einer Verringerung der Anregungswahrscheinlichkeit nachgewiesen werden und die Frequenz des Mikrowellenoszillators nachgestellt werden.

Einige Zahlen: Die Atomwolken werden dabei bis zu 1 m nach oben geworfen, sodass sich Flugzeiten T von Sekunden ergeben können!

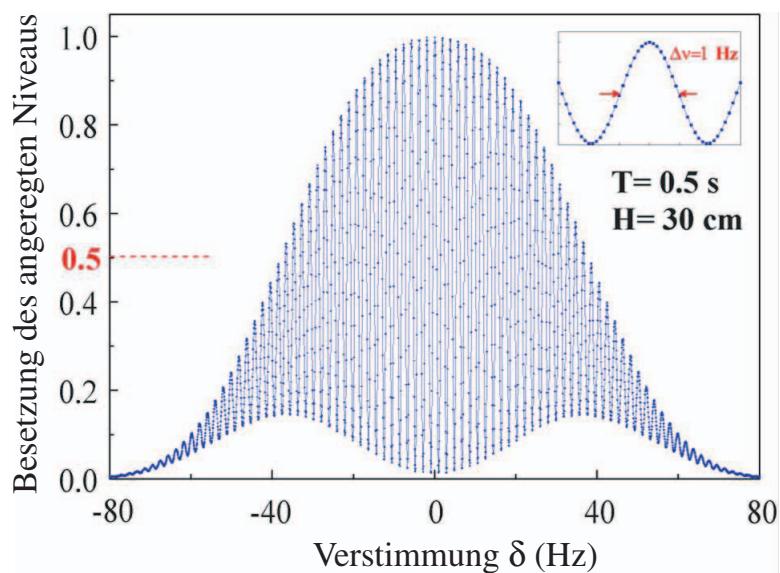


Abbildung 4.13.: Ramsey-Fringes einer der besten heutigen Atomuhren in Paris. Diese moderne Atomuhr basiert auf der oben diskutierten Atomic-Fountain Geometrie mit Flugzeiten von 0,5 s und einer Flughöhe von 30 cm. (Abbildung mit freundlicher Erlaubnis von Christoph Salomon, ENS Paris)

4.7. Auswahlregeln für optische Dipolübergänge

Damit es überhaupt zu einer Licht-Atom Kopplung im Rahmen der elektrischen Dipolstrahlung kommen kann, muss gelten:

$$\mathbf{d}_{21} \cdot \boldsymbol{\epsilon} \neq 0 \Leftrightarrow \langle 2|\mathbf{d}|1\rangle \cdot \boldsymbol{\epsilon} = e\langle 2|\mathbf{r}|1\rangle \cdot \boldsymbol{\epsilon} \neq 0. \quad (4.75)$$

Zunächst darf dafür natürlich das Dipolmatrixelement selber nicht verschwinden, d. h. $\mathbf{d}_{21} \neq 0$. Außerdem besagt Gl. 4.75 aber noch, dass auch die Projektion des Dipolmatrixelements auf den Polarisationsvektor $\boldsymbol{\epsilon}$ des Lichtfeldes nicht verschwinden darf, damit es zu einer Lich-Atom Wechselwirkung kommen kann.

Generell können wir einen beliebigen Polarisationszustand eines Lichtfeldes in Basisvektoren entwickeln. Für unsere Zwecke bietet es sich dabei an, folgende Basisvektoren zu verwenden:

Basisvektor	Bezeichnung	Bemerkung
$\hat{\epsilon}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy)$	σ^+ -Polarisation	zirkular rechtsdrehend
$\hat{\epsilon}_0 = z$	π -Polarisation	linear
$\hat{\epsilon}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy)$	σ^- -Polarisation	zirkular linksdrehend

Zur genaueren Analyse von Gl. 4.75 betrachten wir den Term $\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\epsilon}$:

$$\begin{aligned} r_1 &= \mathbf{r} \cdot \hat{\epsilon}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y}) = -\frac{1}{\sqrt{2}}r\sin\theta e^{i\varphi} = r\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,1}(\varphi, \theta) \\ r_0 &= z = r\cos\theta = r\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,0}(\varphi, \theta) \\ r_{-1} &= \mathbf{r} \cdot \hat{\epsilon}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{y}) = \frac{1}{\sqrt{2}}r\sin\theta e^{-i\varphi} = r\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,-1}(\varphi, \theta) \end{aligned} \quad (4.76)$$

Für die Projektion des Dipolmatrixelements aus Gl. 4.75 erhalten wir damit:

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{d}_{21} = e \sum_{q=0,\pm 1} \epsilon'_q (\mathbf{r}_{21})_q \quad \text{mit} \quad (\mathbf{r}_{21})_q = \epsilon_q \cdot \mathbf{r}_{21} \text{ und } \epsilon'_q = \hat{\epsilon}_q \cdot \boldsymbol{\epsilon} \quad (4.77)$$

Betrachten wir nun als Quantenzustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ zwei Zustände $|n, l, m\rangle$ und $|n', l', m'\rangle$ eines wasserstoffähnlichen Atoms. Für $(\mathbf{r}_{21})_q$ ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} (\mathbf{r}_{n'l'm',nlm})_q &= \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^\infty dr r^3 R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) \\ &\times \int d\Omega Y_{l'm'}^*(\varphi, \theta) Y_{1q}(\varphi, \theta) Y_{lm}(\varphi, \theta) \end{aligned} \quad (4.78)$$

Der Radialanteil in Gleichung 4.78 ist immer von Null verschieden und von der Größenordnung des Bohr'schen Radius a_0 ! Es gilt z. B. für den Anfangszustand 1s und Endzustand 2p des Wasserstoffatoms:

$$\int_0^\infty r^3 R_{2p}(r) R_{1s}(r) = \sqrt{\frac{32768}{19683}} a_0 \approx 1,290 a_0. \quad (4.79)$$

Den winkelabhängigen Anteil des Integrals können wir mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten schreiben als:

$$\int d\Omega Y_{l'm'}^*(\varphi, \theta) Y_{1q}^*(\varphi, \theta) Y_{lm}(\varphi, \theta) = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{2l+1}{2l'+1} \right)^{1/2} \langle l100|l'0\rangle \langle l1mq|l'm'\rangle. \quad (4.80)$$

Der letzte Clebsch-Gordan Koeffizient $\langle l1mq|l'm'\rangle$ ist jedoch nur von Null verschieden, wenn:

$$\begin{aligned} m + q &= m' \quad \Delta m &= 0, \pm 1 \\ l' &= l \pm 1 \quad \Delta l &= \pm 1 \end{aligned} \quad (4.81)$$

Diesen Auswahlregeln kommt auch eine anschauliche Bedeutung zu. So gilt z. B. dass für einen Übergang von m nach $m' = m + 1$ zirkular polarisiertes σ^+ Licht (mit $q = +1$) eingestrahlt werden muss. Dies ist jedoch auch verständlich, denn ein Überlagerungszustand aus einem Zustand mit m und $m + 1$ besitzt eine um die z -Achse rotierende Ladungsverteilung mit positivem Drehsinn. Eine solche rotierende Ladungsverteilung kann nur von einem positiv zirkular polarisierten Lichtfeld angeregt werden.

4.7.1. Auswahlregeln aufgrund der Parität der Quantenzustände

Aufgrund der Parität der beteiligten Wellenfunktionen und Operatoren am Dipolmatrixelement lässt sich u.a. auch schon ablesen, ob das Dipolmatrixelement verschwindet oder nicht.

Der Paritätsoperator P führt eine Punktspiegelung am Ursprung aus. Da der atomare Hamiltonoperator mit dem Paritätsoperator kommutiert, sind die Eigenzustände des Wasserstoffatoms gleichzeitig auch Eigenzustände des Paritätsoperators mit Eigenwerten ± 1 .

Der Ortsoperator des Elektrons $|\mathbf{r} \times \mathbf{r}|$ transformiert sich unter dem Paritätsoperator wie:

$$|P \times P|^{-1} |\mathbf{r} \times \mathbf{r}| |P \times P| = -|\mathbf{r} \times \mathbf{r}|. \quad (4.82)$$

Für die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms gilt:

$$|P \times P| R_{nl}(r) Y_{lm}(\varphi, \theta) = (-1)^l R_{nl}(r) Y_{lm}(\varphi, \theta). \quad (4.83)$$

Die Parität der Wasserstoffwellenfunktionen ist also gerade ($+1$) oder ungerade (-1), je nachdem ob l gerade oder ungerade ist.

Das Dipolmatrixelement zwischen zwei wasserstoffähnlichen Zuständen können wir dann allgemein schreiben, als:

$$\begin{aligned} \langle n'l'm' | \mathbf{r} \times \mathbf{r} | nlm \rangle &= \langle n'l'm' | |P \times P| |P \times P|^{-1} |\mathbf{r} \times \mathbf{r}| |P \times P| |P \times P|^{-1} |nlm \rangle \\ &= (-1)^{l+l'+1} \langle n'l'm' | \mathbf{r} \times \mathbf{r} | nlm \rangle. \end{aligned} \quad (4.84)$$

Wenn $l + l' + 1$ ungerade ist, so kann obige Gleichung 4.84 nur erfüllt werden, wenn das Dipolmatrixelement verschwindet!

Daraus erhalten wir das wichtige Endergebnis:

Der Dipoloperator verbindet nur Quantenzustände unterschiedlicher Parität!

5. WASSERSTOFFATOM TEIL 2: RELATIVISTISCHE EFFEKTE

5.1. Historie

Die Schrödinger Gleichung kann bestimmte Aspekte der Wasserstoff-Spektren nicht erklären. Eine der wichtigsten zusätzlichen Eigenschaften des Wasserstoff-Atoms, die nicht in der Schrödinger-Gleichung enthalten ist, ist der Spin des Elektrons.

Es gab hierzu drei experimentelle Hinweise, die vor der Einführung des Spins des Elektrons nicht erklärt werden konnten:

5.1.1. Stern-Gerlach-Experiment

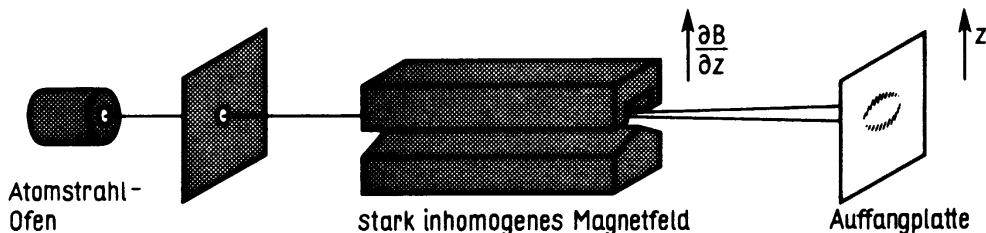


Abbildung 5.1.: Ablenkung von Teilchen mit magnetischem Moment in einem Magnetfeldgradienten. [aus: Mayer-Kuckuk, Atomphysik]

Teilchen mit magnetischem Moment werden durch Magnetfeld-Gradienten abgelenkt.

$$E = -\mu B = -\mu_z B_z \quad (5.1)$$

Daraus ergibt sich eine Kraft auf das Atom, die proportional zum Gradienten des Magnetfelds ist:

$$F = -\nabla(-\mu_z B_z) = \mu_z \nabla B = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \quad (5.2)$$

Für ein Elektron, das den Atomkern umkreist, gilt:

$$\mu_\ell = -\frac{e\hbar}{2m} \frac{\ell}{\hbar} = -\mu_B \frac{\ell}{\hbar} = -g_\ell \mu_B \frac{\ell}{\hbar}. \quad (5.3)$$

Hierbei haben wir den g -Faktor eingeführt und mit μ_B bezeichnen wir das Bohr'sche Magneton:

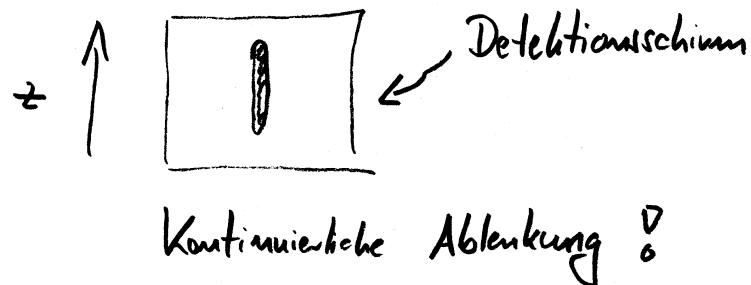


Abbildung 5.2.: Naive Erwartung für das Ergebnis des Stern-Gerlach-Experiments: Kontinuierliche Ablenkung für kontinuierliche Werte von μ_z . Dies wird *nicht* beobachtet!

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

Bohr'sches Magneton

(5.4)

Für den Bahn-Drehimpuls ist $g_\ell = 1$. Hieraus ergibt sich für die z -Komponente des magnetischen Moments:

$$\mu_{\ell_z} = -g_\ell \mu_B m_\ell. \quad (5.5)$$

Das magnetische Moment, welches durch den Bahndrehimpuls des Elektrons verursacht wird kann also $2\ell + 1$ Werte annehmen. Da ℓ immer ganzzahlig ist, ist $2\ell + 1$ immer ungerade. Die Anzahl der Bahnen in die ein Atomstrahl aufgrund der Raumquantisierung des Elektrons abgelenkt werden kann ist somit auch immer ungeradzahlig, inklusive einer Komponent, die nicht abgelenkt wird ($m_\ell = 0$).

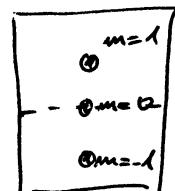


Abbildung 5.3.: Erwartung für das Ergebnis des Stern-Gerlach-Experiments mit Raum-Quantisierung aufgrund von Bahndrehimpuls: ungerade Anzahl von diskreten Ablenkspuren auf dem Detektionsschirm. – Dies wird *nicht* beobachtet!

Otto Stern und Walter Gerlach konnten diese „Raum-Quantisierung“ nachweisen, finden aber für Silber-Atome nur zwei Ablenkspuren und keine nicht-abgelenkte Spur!

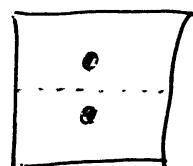


Abbildung 5.4.: Ergebnis des Stern-Gerlach-Experiments.

5.1.2. Zeeman-Effekt

Wenn ein Magnetfeld an eine Spektrallampe angelegt wird, so spalten die Linien auf (Zeeman-Effekt) → Erklärung durch ℓ -Quantisierung (normaler Zeeman-Effekt). Bei vielen Atomen findet man jedoch Aufspaltungen, die nicht mit der Drehimpulsquantisierung zu erklären sind (anomaler Zeeman-Effekt).

5.1.3. Feinstruktur Aufspaltung

In Alkali-Atomen zeigen viele Atome eine sog. Fein-Struktur-Aufspaltung. Bekanntestes Beispiel: Aufspaltung der gelben Linie des Na-Atoms (Dublett).

5.1.4. Schlussfolgerung

Wir brauchen eine neue Quantenzahl, um all diese Effekte zu erklären. Uhlenbeck und Goudsmith postulieren als erste diese Quantenzahl, den sogenannten Spin-Drehimpuls des Elektrons, mit:

$$\mathbf{s}^2 \chi = \hbar^2 s(s+1)\chi, \quad s_z\chi = m_s \hbar \chi, \quad \text{mit } s = 1/2 \text{ und } m_s = \pm 1/2 \quad (5.6)$$

⇒ Es gibt nur $(2s + 1) = 2$ Projektionen des Drehimpulses, \uparrow für die Spin-Eigenfunktion χ_+ und \downarrow für die Spin-Eigenfunktion χ_- .

$$s_z \chi_{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \chi_{\pm} \quad (5.7)$$

$$\langle \chi_{\pm} | \chi_{\pm} \rangle = 1 \quad (5.8)$$

$$\langle \chi_{\mp} | \chi_{\pm} \rangle = 0 \quad (5.9)$$

Spin-Operator erfüllt Drehimpuls Kommutator Relationen

$$[s_x, s_y] = i\hbar s_z \quad \text{usw.} \quad (5.10)$$

Der Spin ist nicht in der Schrödinger-Gleichung enthalten, ergibt sich aber direkt aus Dirac's relativistischer Theorie für das Elektron. Für das magnetische Moment des Elektrons aufgrund des Spins findet sich dort:

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\mathbf{s}}{\hbar} \quad \text{mit } g_s = 2. \quad (5.11)$$

Die Gesamtwellenfunktion von Ein-Elektron-Atomen, können wir somit als Produkt aus einem Raumwellen und einem Spin Anteil darstellen:

$$\Psi_{nlm_l m_s} = \Psi_{nlm_l} \otimes \chi_{m_s} \quad (5.12)$$

5.2. Wasserstoff-Feinstruktur

Die Feinstruktur des Wasserstoffatoms ergibt sich aus relativistischen Effekten, für deren exakte Lösung wir die Dirac-Gleichung lösen müssten. Wir wollen hier die relativistischen Korrekturen der Energieniveaus mithilfe einer Störungsrechnung abschätzen, da diese in den meisten Fällen klein gegenüber der Grobstruktur sind. Die entsprechenden Störoperatoren erhält man aus dem Hamiltonoperator der Dirac-Gleichung, wenn dieser in v/c entwickelt wird. Wir wollen hier nur die sich ergebenden Terme bis zur Ordnung v^2/c^2 betrachten. Man erhält drei Korrekturterme:

5.2.1. (a) Relativistischer Masseneffekt

Gesamtenergie des Atoms

$$H = (p^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2} + V(r) \quad (5.13)$$

Für den kinetischen Energieterm ergibt sich:

$$E_{\text{kin}} = (p^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2} - mc^2 \quad (5.14)$$

$$\sim \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2} + \dots \quad (5.15)$$

\rightsquigarrow Korrekturterm zur nicht-relativistischen kinetischen Energie

$$-\frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 \quad (5.16)$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} (E_{\text{kin}}^0)^2 \quad (5.17)$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} (E_n - V(r))^2 \quad (5.18)$$

\rightsquigarrow Energieverschiebung

$$\Delta E'_n = -\frac{1}{2mc^2} \langle (E_n - V(r))^2 \rangle \quad (5.19)$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ E_n^2 - 2E_n \left\langle -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\rangle + \left\langle \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^2} \right\rangle \right\} \quad (5.20)$$

mit

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z}{a_0}, \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{(\ell + 1/2)n^3} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2, \quad E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (5.21)$$

\rightsquigarrow

$$\Delta E'_n = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{\ell + 1/2} \right) \quad (5.22)$$

Die Energieverschiebung aufgrund des relativistischen Masseneffekts hängt von n und von ℓ ab. Sie ist im Vergleich zu E_n um den Faktor $\alpha^2 Z^2 \sim v^2/c^2$ kleiner. Für schwere Atome mit hohem Z erwarten wir demnach starke Korrekturen.

5.2.2. (b) Spin-Bahn-Wechselwirkung

Der Korrekturterm dazu ist

$$\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) 2 \frac{\mathbf{s}}{\hbar} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}) \quad (5.23)$$

und hängt vom Spin ab.

Einfache Vorstellung dazu: Elektron bewegt sich im elektrischen Feld des Kerns. Im Ruhesystem des Elektrons wirkt Magnetfeld $\mathbf{B} = \mathbf{v} \times \frac{\mathbf{E}}{c^2}$. Das magnetische Moment des Elektron-Spins wechselwirkt mit diesem Magnetfeld.

\mathbf{E} ist das elektrische Feld des Kerns, durch das das Elektron sich bewegt

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi, \quad \Phi = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.24)$$

Da Zentraalfeld

$$E = \frac{1}{e} \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr} \quad \text{mit} \quad V = V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.25)$$

↔

$$\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) 2 \frac{\mathbf{s}}{\hbar} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}) = \frac{1}{2mc^2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2s}{\hbar} \cdot \left(\frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{\hbar} \right) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (5.26)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{s}}{\hbar} \cdot \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \quad (5.27)$$

Wegen des Terms $\mathbf{s} \cdot \mathbf{p}$ der Name Spin-Bahn-Wechselwirkung.

↔ Energieverschiebung

$$\Delta E'' = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{s}}{\hbar} \cdot \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \right\rangle \quad (5.28)$$

mit

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad \text{und} \quad \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 \ell(\ell + 1/2)(\ell + 1)} \quad (5.29)$$

$$\Delta E'' = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \frac{n}{\ell(\ell + 1/2)(\ell + 1)} \langle \mathbf{s} \cdot \mathbf{p} \rangle \frac{1}{\hbar^2}, \quad \ell \neq 0 \quad (5.30)$$

$\langle \mathbf{s} \cdot \mathbf{p} \rangle$ ist nicht diagonal in ℓ, m_ℓ, s, m_s aber in j, m_j, ℓ^2, s^2

Neuer gekoppelter Drehimpuls, Gesamt-Drehimpuls

$$\mathbf{j} = \ell + \mathbf{s} \quad (5.31)$$

$$\mathbf{j}^2 = \ell^2 + 2\ell \cdot \mathbf{s} + \mathbf{s}^2 \quad (5.32)$$

↔

$$\ell \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2} (\mathbf{j}^2 - \ell^2 - \mathbf{s}^2) \quad (5.33)$$

↔

$$\langle \ell \cdot \mathbf{s} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1) \} \quad (5.34)$$

Als erlaubte Werte für j erhalten wir $\ell \pm 1/2$.

Die Energieverschiebung für die Korrekturterme (a) und (b) können zusammengefasst werden:

$$\Delta E' + \Delta E'' = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right\} \quad j = \ell \pm 1/2; \quad \ell \neq 0. \quad (5.35)$$

5.2.3. (c) Darwin-Term

Der dritte Korrektur-Term ist

$$-\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} e \mathbf{E} \cdot \nabla \quad \text{nur für } \ell = 0 \quad . \quad (5.36)$$

5. Wasserstoffatom Teil 2: Relativistische Effekte

Er hat keine klassisch-anschauliche Entsprechung. Die Energieverschiebung aufgrund dieses Terms ist

$$\Delta E''' = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 \quad (5.37)$$

$$= -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n n \quad . \quad (5.38)$$

5.2.4.

Gesamtenergieverschiebung

Von den drei Energieverschiebungen ist für $\ell = 0$ die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht zu berücksichtigen, und es bleiben $\Delta E'$ und $\Delta E'''$. Für $\ell \neq 0$ dagegen ist $\Delta E''' = 0$ und es bleiben $\Delta E'$ und $\Delta E''$. Zusammengefasst in einem Ausdruck, der nun auch für $\ell = 0$ gilt:

$$\Delta E = \Delta E' + \Delta E'' + \Delta E''' = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right) \quad j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad . \quad (5.39)$$

Bemerkenswert ist, dass diese Energieverschiebung ΔE nicht von ℓ abhängt (obwohl die einzelnen Beiträge das tun). Zustände mit gleichem j sind also entartet.

Für das Wasserstoff-Atom haben alle drei relativistischen Effekte dieselbe Größenordnung. Für Mehrelektronensysteme ist dagegen (b), die Spin-Bahn-Wechselwirkung der wichtigste Effekt.

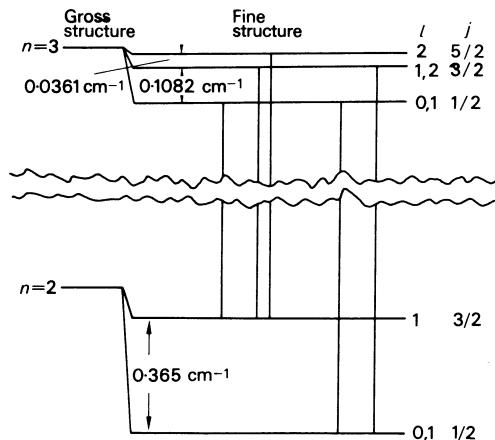


Abbildung 5.5.: Feinstruktur der $n = 2$ und $n = 3$ Zustände von Wasserstoff nach der Dirac-Theorie mit Dipol-erlaubten Übergängen (rote Balmer- α Linie bei 656 nm Wellenlänge). [aus: Woodgate, Elementary Atomic Structure]

5.3.

Lamb-Shift

Das elektromagnetische Feld wird in der Quantenelektrodynamik (QED) quantisiert. Da jeder quantenmechanische harmonischer Oszillator Fluktuationen im Grundzustand aufweist, so trifft dies auch für das quantisierte elektromagnetische Feld in der QED. Wir sprechen dabei von den *Vakuumfluktuationen* des elektromagnetischen Feldes.

Anschauliches Bild für die Lamb-Shift: die Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Felds bewirken eine *Zitterbewegung* des Elektrons. Das Elektron „sieht“ den Kern dann verschmiert und daraus resultiert eine Energieverschiebung.

$$\langle \hat{E} \rangle_{\text{vac}} = 0 \quad \text{aber} \quad \langle \hat{E}^2 \rangle_{\text{vac}} \neq 0 \quad (5.40)$$

Wenn Position des Elektrons um δr fluktuiert, \rightsquigarrow die potentielle Energie ändert sich

$$\Delta V = V(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) - V(\mathbf{r}) \quad (5.41)$$

$$= \delta \mathbf{r} \nabla V + \frac{1}{2} (\delta \mathbf{r} \cdot \nabla)^2 V(\mathbf{r}) + \dots \quad . \quad (5.42)$$

Mit

$$\langle \delta \mathbf{r} \rangle = 0 \quad (\text{mittlere Position ändert sich nicht}) \quad (5.43)$$

$$\langle (\delta \mathbf{r} \cdot \nabla)^2 \rangle_{\text{vac}} = \frac{1}{3} \langle (\delta \mathbf{r})^2 \rangle_{\text{vac}} \nabla^2 \quad (5.44)$$

\rightsquigarrow Änderung der potentiellen Energie

$$\langle \Delta V \rangle = \frac{1}{6} \langle (\delta \mathbf{r})^2 \rangle_{\text{vac}} \left\langle \nabla^2 \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right\rangle_{\text{at}} \quad (5.45)$$

z.B. für 2 S Zustand

$$\left\langle \nabla^2 \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right\rangle_{\text{at}} = -\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3 r \Psi_{2S}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) \Psi_{2S}(\mathbf{r}) \quad (5.46)$$

$$= \frac{e^2}{\epsilon_0} |\Psi_{2S}(0)|^2 \quad \text{weil} \quad \Delta(1/r) = -4\pi\delta(r) \quad (5.47)$$

$$= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0^3} \quad (5.48)$$

$$\langle (\delta \mathbf{r})^2 \rangle_{\text{vac}} \sim \frac{1}{2\epsilon_0\pi^2} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \ln \left(\frac{4\epsilon_0\hbar c}{e^2} \right) \quad (5.49)$$

Experimente von Lamb und Rutherford 1947–1952

1. Wasserstoff-Atome werden zu einem Atomstrahl kollimiert.
2. Durch Elektronenstoß werden Atome in den $2 S_{1/2}$ Zustand angeregt. Dieser Zustand ist metastabil, da er über optische Dipol-Übergänge nicht in den Grundzustand $1 S_{1/2}$ zerfallen kann.
3. Im Resonator können Übergänge $2 S_{1/2} \rightarrow 2 P_{1/2}$ erfolgen. $2 P_{1/2}$ Atome können durch optische Dipol-Übergänge schnell in den Grundzustand zerfallen.
4. Atome im $2 S_{1/2}$ Zustand, die auf das Wolfram-Blech treffen, können dort Elektronen auslösen, die gemessen werden können.

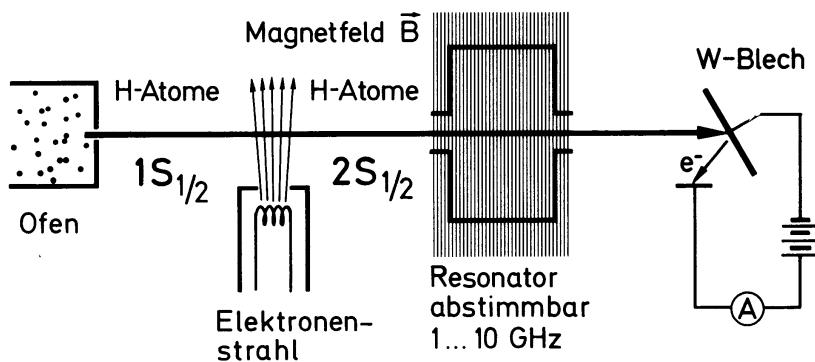


Abbildung 5.6.: Schematischer Aufbau des Lamb-Rutherford-Experiments. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik] In dieser Abbildung ist in der Mikrowellen-Anregungszone noch ein Magnetfeld eingezeichnet. Das ist hier nicht weiter von Bedeutung. Hat historische Gründe – es war damals schwierig, die Mikrowellenfrequenz durchzufahren. Einfacher war es, die Übergangsfrequenzen des Atoms mit einem Magnetfeld gegenüber einer festen Mikrowellenfrequenz zu verschieben.

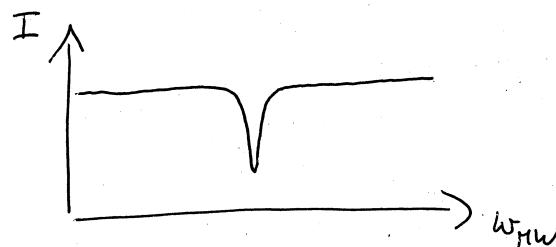


Abbildung 5.7.: Schematisches Ergebnis des Lamb-Rutherford-Experiments. Der nachgewiesene Strom von metastabilen Wasserstoff-Atomen nimmt ab, wenn die Atome durch Mikrowellenstrahlung aus dem $2S_{1/2}$ Zustand in den $2P_{1/2}$ Zustand gebracht werden.

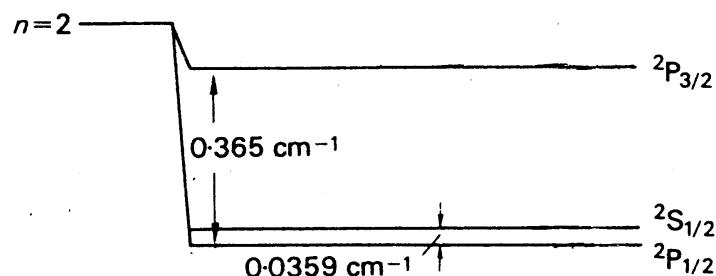


Abbildung 5.8.: Feinstruktur der $n = 2$ Zustände von Wasserstoff mit Lamb-Shift. Beachte, dass gegenüber der Dirac-Theorie die Entartung in ℓ aufgehoben ist. Der Energieabstand zwischen $2P_{1/2}$ und $2S_{1/2}$ entspricht einer Übergangsfrequenz bei 1058 MHz. [aus: Woodgate, Elementary Atomic Structure]

Weiterer QED-Effekt

In Dirac-Theorie ist $g_s = 2$ Geht man jedoch einen Schritt weiter, so findet man mit Hilfe der Quantenelektrodynamik:

$$g_s = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0,328 \frac{\alpha^2}{\pi^2} + \dots \right) = 2,002\,319\,304\,361\,7(152). \quad (5.50)$$

Dazu gibt es Präzisionsmessungen von Dehmelt und Mitarbeitern. In einer elektromagnetischen Falle (Penning-Falle) wird ein einzelnes Elektron gespeichert und gekühlt. Über Bildladungsströme kann dieses Elektron, das in der Falle hin- und herschwingt, nicht-destruktiv nachgewiesen werden. Über einen Trick (den „kontinuierlichen Stern-Gerlach-Effekt“) kann sogar die Spin-Richtung des einzelnen Elektrons zerstörungsfrei gemessen werden. Die Speicherzeit bei diesen Experimenten im Prinzip unbegrenzt – Monate! Die Penning-Falle verwendet ein Magnetfeld (einge Tesla) und die Magnetfeldstärke wird genau bestimmt indem man die Bewegung des Elektrons als „Messgerät“ verwendet, man misst dafür die Zyklotronfrequenz. Um schließlich das magnetische Moment bzw. den g-Faktor zu bestimmen, misst man die Spin-Umkapp-Frequenz.

Auf theoretischer Seite gibt es für den g-Faktor des Elektrons sehr genaue Rechnungen. Ist gleichfalls überaus aufwändig – die Lebensaufgabe von Kinoshita und anderen theoretischen Physikern. Der Vergleich von Experiment und Theorie des magnetischen Moments des Elektrons stellt neben der Lamb-Shift den genauesten Test der Quantenelektrodynamik dar. Derzeit ist der Vergleich von Theorie und Experiment allerdings dadurch limitiert, dass die Feinstrukturkonstante α durch andere Messungen nicht genau genug bekannt ist.

5.4.**Zusammenfassung Wasserstoff-Spektrum****Grobstruktur**

$$\text{Hamilton-Operator: } H_0 = E_{kin} + V(r) \quad ; \quad V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r.$$

<i>Effekt</i>	<i>Bemerkung</i>
(a) Wellenfunktion kann in radial- und winkel-abhängigen Teil separiert werden.	weil $V(r)$ Zentralpotential ist
(b) ℓ^2, s^2, ℓ_z und s_z sind Erhaltungsgrößen.	s und ℓ wechselwirken nicht miteinander (im Rahmen der Grobstruktur)
(c) Energie hängt nur von n ab $\sim \frac{Z^2}{n^2}$	
Entartung in m_ℓ und m_s und in ℓ	weil keine Achse im Raum ausgezeichnet zufällige Entartung wegen $1/r$ Potential
(d) Auswahlregeln für optische Dipol-Übergänge $\Delta\ell = \pm 1$ $\Delta m_\ell = 0 \quad \pi\text{-Pol.}$ $\Delta m_\ell = \pm 1 \quad \sigma\text{-Pol.}$	Parität

Feinstruktur

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad H_1 = \xi \mathbf{s} \cdot \ell \quad H_2 = \text{andere rel. Effekte}$$

<i>Effekt</i>	<i>Bemerkung</i>
(a) $H_1 = \xi \mathbf{s} \cdot \ell$ als kleine Störung behandelt	s und ℓ wechselwirken jetzt miteinander
(b) Erhaltungsgrößen sind ℓ^2, s^2, j^2 und j_z , nicht aber: ℓ_z und s_z .	Vektor-Modell: auf s und ℓ wirkt Drehmoment, aber nicht auf j
(c) $ n\ell, jm_j\rangle$ neue Basiswellenfunktionen	$\mathbf{s} \cdot \ell$ ist diagonal in $ n\ell, jm_j\rangle$
(d) $\Delta E_{\text{Feinstruktur}} \sim Z^2 \alpha^2 E_n$	
(e) Aufspaltung hängt für ein gegebenes n nicht von ℓ , sondern nur von j ab (bis auf Lamb-Shift)	weiterhin „zufällige“ Entartung wegen $1/r$ Potential
(f) Auswahlregeln für elektrische Dipol-Übergänge $\Delta j = 0, \pm 1$	
(g) Jeder j -Zustand ist $(2j+1)$ -fach entartet	Keine Raumrichtung ausgezeichnet

6. EINFLÜSSE DES ATOMKERNS

6.1. Isotopieeffekt

Für die Grobstruktur wasserstoffähnlicher Atome haben wir folgende Energieniveaus erhalten:

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}. \quad (6.1)$$

Hierbei ist μ die reduzierte Masse aus der Masse des Kerns und des Elektrons.

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_K}{m_e + m_K} = m_e \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_K}} \quad (6.2)$$

Bisher haben wir verwendet, dass die reduzierte Masse in etwa der Masse des Elektrons entspricht. Für Atomkerne gleicher Kernladungszahl aber unterschiedlicher Neutronen Zahl (den Isotopen eines Atoms), ergibt die genaue Formel für μ ein Energieverschiebung der Energieniveaus für verschiedene Isotope.

Beispiel: Wasserstoff und Deuterium

$$\mu_H = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} \quad (6.3)$$

$$\mu_D \approx \frac{m_e \cdot (m_n + m_p)}{m_e + (m_n + m_p)} \quad (6.4)$$

mit $m_n \sim m_p \sim m_N$ (Nukleonen-Masse) ergibt sich

$$\frac{E_H}{E_D} = \frac{\mu_H}{\mu_D} = 1 - \frac{1}{2} \frac{m_e}{m_e + m_N} \quad (6.5)$$

$$\sim 1 - \frac{1}{2} \frac{m_e}{m_N} \quad (6.6)$$

$$\sim 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{1836} \quad (6.7)$$

Allgemein gilt: Für die Energieverschiebung zwischen zwei Atomen mit gleichem Z aber unterschiedlichen Kernmassenzahlen A und $A + 1$ können wir die Energieverschiebung abschätzen durch:

$$m_K = A \cdot m_N \quad (6.8)$$

$$m_{K'} = (A + 1) \cdot m_N \quad (6.9)$$

6. Einflüsse des Atomkerns

$$\rightsquigarrow \frac{\mu_K}{\mu_{K'}} = \frac{\frac{m_e \cdot A \cdot m_N}{m_e + A \cdot m_N}}{\frac{m_e \cdot (A+1) \cdot m_N}{m_e + (A+1) \cdot m_N}} \quad (6.10)$$

$$\sim 1 - \frac{1}{A(A+1)} \cdot \frac{m_e}{m_N} \quad (6.11)$$

$$\rightsquigarrow \frac{\Delta E}{E} \sim -\frac{1}{A^2} \frac{1}{1836} \quad (6.12)$$

Für schwere Kerne ist die Energiekorrektur also generell kleiner! Für Wasserstoff Isotope liegt diese im Promille Bereich.

6.2. Volumeneffekt

Bisher haben wir den Atomkern als *punktförmige* Quelle eines Coulombpotentials betrachtet. Betrachten wir nun eine etwas realistischere Annahme, bei der wir den Kern als *ausgedehnte Ladungsverteilung* ansetzen wollen.

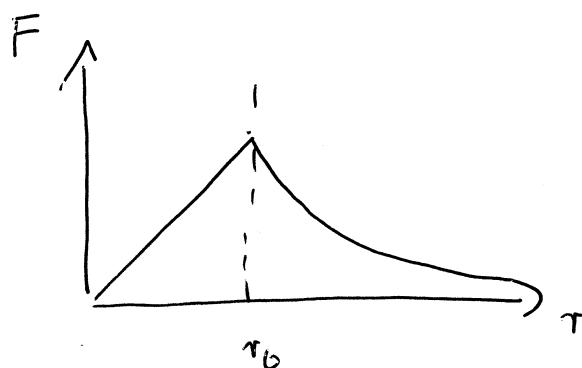


Abbildung 6.1.: Modell für einen ausgedehnten Kern: homogen geladene Kugel mit Gesamtladung Ze und Radius r_0 . Aufgetragen ist die Kraft auf ein Elektron als Funktion des Abstands.

Als Faustformel für den Kernradius erhalten wir aus der Kenrphysik:

$$r_0 = 1,2 \cdot 10^{-15} A^{1/3} \text{ m} \quad A \text{ ist die Massenzahl} \quad . \quad (6.13)$$

Die auf das Elektron wirkende Kraft können wir also in dem Innenraum und Außenraum der Ladungsverteilung angeben:

$$F = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \frac{r}{r_0^3} & r < r_0 \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{1}{r^2} & r > r_0 \end{cases} \quad (6.14)$$

Das entspricht einem Potential

$$V_{\text{eff}} = \begin{cases} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_0} \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - 3 \right) & r < r_0 \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} & r > r_0. \end{cases} \quad (6.15)$$

Als Störoperator erhalten wir dann:

$$\Delta V := V_{\text{eff}} - V_{\text{Coulomb}} \quad (6.16)$$

$$= \begin{cases} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_0} \left(\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + \frac{2r_0}{r} - 3 \right) & r < r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (6.17)$$

mit der Energiekorrektur in 1. Ordnung Störungstheorie:

$$\rightsquigarrow \Delta E = \langle n\ell m | \Delta V | n\ell m \rangle \quad (6.18)$$

$$= \underbrace{\langle Y_{\ell m} | Y_{\ell m} \rangle}_{=1} \langle R_{n\ell} | \Delta V | R_{n\ell} \rangle. \quad (6.19)$$

Da für $r < r_0$ gilt $R_{n\ell}(r) \sim R_{n\ell}(0)$

$$\rightsquigarrow \Delta E = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_0} |R_{n\ell}(0)|^2 \cdot \int_0^{r_0} r^2 dr \left(\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + \frac{2r_0}{r} - 3 \right) \quad (6.20)$$

$$= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_0^2}{10} |R_{n\ell}(0)|^2 \quad (6.21)$$

$$= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi r_0^2}{10} |\Psi(0)|^2 \quad (6.22)$$

Wir erhalten z. B. für den Wasserstoff-Grundzustand $R_{10}(r = 0) = \frac{2}{a_0^{-3/2}}$

$$\rightsquigarrow \Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_0^2}{10} \left(\frac{2}{a_0^{3/2}} \right)^2 \quad (6.23)$$

$$E_{1S} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a_0^2} \quad (6.24)$$

$$\rightsquigarrow \frac{\Delta E}{E_{1S}} = \frac{4}{5} \frac{r_0^2}{a_0^2} \quad (6.25)$$

mit $a_0 \sim 0,5 \cdot 10^{-10}$ m und $r_0 \sim 1,3$ fm

$$\rightsquigarrow \frac{\Delta E}{E_{1S}} = 5,4 \cdot 10^{-10} \quad (6.26)$$

Über die Änderung des Kernradius mit der Änderung der Massenzahl (nach obiger Faustformel $\frac{\delta r_0}{r_0} = \frac{1}{3} \frac{\delta A}{A}$) liefert der Volumeneffekt einen Beitrag zur Isotopieverschiebung, insbesondere für s-Zustände, die eine besonders hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Kerns haben.

6.3. Hyperfeinstruktur

Zur Erinnerung: Die Feinstrukturaufspaltung ergibt sich aus der Wechselwirkung des magnetischen Moment des Elektrons, mit dem Magnetfeld, was durch die Bewegung des Elektrons um den Kern am Ort des Elektrons entsteht.

$$E_{\text{FS}} = -\mu_{\text{el}} \cdot B_{\text{el}} \quad \mu_{\text{el}} = -g_s \cdot \mu_B \cdot \frac{s}{\hbar} \quad (6.27)$$

6. Einflüsse des Atomkerns

Auch der Atomkern trägt ein magnetisches Moment, welches wir analog zum magnetischen Moment des Elektrons folgendermassen angeben können:

$$\boldsymbol{\mu}_K = g_K \cdot \mu_K \cdot \frac{\mathbf{I}}{\hbar} \quad (6.28)$$

$$\text{Bohr-Magneton: } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad \text{Kern-Magneton: } \mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad (6.29)$$

$$\frac{\mu_K}{\mu_B} = \frac{m_e}{m_p} \sim \frac{1}{1836} \quad (6.30)$$

Dabei ist aus obiger Formel ersichtlich, dass das Kernmagneton wesentlich kleiner als das Bohr-Magneton ist.

Das Kernmagnetische Moment kann mit dem Magnetfeld wechselwirken, welches durch die Elektronenhülle am Ort des Kerns erzeugt wird:

$$E_{\text{HFS}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{Hülle}}. \quad (6.31)$$

$\mathbf{B}_{\text{Hülle}}$ entsteht durch Bahndrehimpulse und Eigendrehimpulse aller Elektronen.

$$\mathbf{B}_{\text{Hülle}} \sim \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S \quad \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S \sim -(L + 2S) \quad (6.32)$$

dabei kommt der Faktor 2 vor S durch den g-Faktor des Elektrons.

$$\mathbf{B}_{\text{Hülle}} = -B_0 \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \quad J \text{ Gesamtdrehimpuls des Elektrons} \quad (6.33)$$

$$\rightsquigarrow H_{\text{HFS}} = g_K \mu_K \frac{\mathbf{I}}{\hbar} \cdot B_0 \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \quad \text{mit } |\mathbf{J}| = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (6.34)$$

$$= \frac{g_K \mu_K B_0}{\hbar^2 \sqrt{j(j+1)}} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \quad (6.35)$$

$$= \frac{g_K \mu_K B_0}{\hbar^2 \sqrt{j(j+1)}} \frac{1}{2} (F^2 - I^2 - J^2) \quad (6.36)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J} \quad \text{Gesamtdrehimpuls} \quad (6.37)$$

Der Gesamtdrehimpuls des Atoms bleibt auch unter der Hyperfein-Wechselwirkung eine gute Quantenzahl, weil die Hyperfein-Wechselwirkung kein Drehmoment auf das Atom als Ganzes ausübt.

$$\rightsquigarrow E_{\text{HFS}} = \frac{g_K \mu_K B_0}{\sqrt{j(j+1)}} \frac{1}{2} \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\} \quad (6.38)$$

$$= \frac{A_{\text{HFS}}}{2} \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\} \quad (6.39)$$

z.B. Wasserstoff-Grundzustand

$$I = \frac{1}{2} \quad J = \frac{1}{2} \quad \Leftrightarrow F = 0, 1 \quad (6.40)$$

$$F = 1 : \quad H_{\text{HFS}} = \frac{1}{2} \frac{A_{\text{HFS}}}{2} = \frac{A_{\text{HFS}}}{4} \quad (6.41)$$

$$F = 0 : \quad H_{\text{HFS}} = -\frac{3}{4} A_{\text{HFS}} \quad (6.42)$$

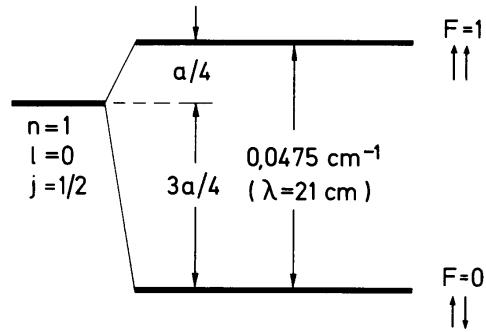


Abbildung 6.2.: Hyperfeinstruktur des Wasserstoff-Grundzustands $1^2S_{1/2}$. Die Größe A_{HFS} wird hier im Bild mit a bezeichnet. Der Wellenlänge von 21 cm entspricht eine Übergangsfrequenz von 1420 MHz. [aus: Haken/Wolf, Atomphysik]

7.

SPEKTROSKOPIE DES WASSERSTOFFATOMS UND EIN RÄTSEL

7.1. Korrektur der Energieniveaus aufgrund der endlichen Protonengröße

Die Energieniveaus wasserstoffähnlicher Atome lassen sich mit hoher Präzision berechnen, wenn man den Atomkern als punktförmig annimmt. Tatsächlich besitzt das Proton jedoch eine endliche Ausdehnung, was eine kleine Störung der Energieniveaus bewirkt – insbesondere für s -Zustände, deren Wellenfunktionen am Ort des Kerns nicht verschwinden. Diese Energieverschiebung wird relevant in der hochpräzisen Spektroskopie, etwa bei der $1s$ – $2s$ -Übergangsfrequenz des Wasserstoffatoms.

Im Abschnitt 6.2 haben wir bereits den Einfluss des endlichen Kernvolumens – auch als Volumeneffekt bezeichnet – auf die Energieniveaus von Atomen diskutiert. Dort betrachteten wir dessen Beitrag zum Isotopeneffekt und stellten fest, dass der Kernradius mit der Massenzahl A näherungsweise wie $A^{1/3}$ wächst, sodass die Volumenkorrektur von Isotop zu Isotop variiert. Zur quantitativen Abschätzung verwendeten wir ein vereinfachtes Modell, in dem die Kernladung gleichmäßig innerhalb einer Kugel verteilt ist. Dieses Kugelmodell liefert zwar eine brauchbare Näherung für schwere Kerne, berücksichtigt jedoch weder Schalenstruktur noch Korrelationen zwischen den Nukleonen noch den glatten Abfall der Ladungsverteilung am Rand des Kerns.

Tatsächlich ist das Kugelmodell umso genauer, je schwerer der Kern ist, da bei einer großen Anzahl von Nukleonen quantenmechanische Fluktuationen weitgehend gemittelt werden. Für leichte Kerne – wie Wasserstoff oder Helium – gewinnen jedoch quantenmechanische Effekte wie Schalenstruktur oder Vielteilchenkorrelationen zunehmend an Bedeutung, sodass die tatsächliche Ladungsverteilung deutlicher von der idealisierten Kugelverteilung abweicht.

Das Proton stellt dabei einen besonders interessanten Spezialfall dar: Es ist das einfachste bekannte gebundene Kernsystem – bestehend aus drei Quarks, die durch die starke Wechselwirkung in einem Gluonenfeld zusammengehalten werden – und besitzt eine deutlich nicht-uniforme Ladungsverteilung. Gleichzeitig ist das Wasserstoffatom, in dem das Elektron und das Proton gebunden sind, das am besten verstandene atomare System. Es erlaubt extrem präzise spektroskopische Messungen sowie theoretische Vorhersagen im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED) mit höchster Genauigkeit.

Das Zusammenspiel aus präzisen Spektralmessungen und hochgenauen QED-Vorhersagen macht das Wasserstoffatom zu einem empfindlichen Prüfstand für mögliche Abweichungen vom Modell eines punktförmigen Protons. Werden alle anderen Beiträge zur Energieverschiebung – insbesondere QED-Korrekturen – korrekt berücksichtigt, so lässt sich aus der verbleibenden Differenz der Protonenradius bestimmen.

In diesem Kapitel ist es unser Ziel, den Einfluss der endlichen Protonengröße auf das Energiespektrum des Wasserstoffatoms genauer zu untersuchen. Anstatt ein konkretes Modell für das Kernpotential oder für die Korrelationen zwischen den Nukleonen heranzuziehen, gehen wir von einer allgemeinen, statischen Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ aus, die für die atomare Wechselwirkung relevanten Eigenschaften beschreibt. Auf dieser Grundlage entwickeln wir eine Näherung erster Ordnung zur Korrektur der Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und einem Proton mit endlicher Ausdehnung und bestimmen deren Beitrag zur Energieverschiebung.

7.1.1. Formfaktor und Protonenradius

Wir führen die räumliche Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ des Protons mit der Normierungsbedingung

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = 1$$

ein. Diese Ladungsverteilung erlaubt es, den sogenannten elektrischen Formfaktor $G_E(\mathbf{q})$ über die Fourier-Transformation zu definieren:

$$G_E(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad \Leftrightarrow \quad \rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} G_E(\mathbf{q}) d^3q.$$

Aufgrund der Normierung der Ladungsverteilung gilt: $G_E(0) = 1$.

Für eine kugelsymmetrischen Verteilung vereinfacht sich der Formfaktor zu:

$$G_E(q^2) = 4\pi \int_0^\infty r^2 \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr,$$

wobei der Formfaktor nur von $q^2 \equiv |\mathbf{q}|^2$ abhängt.

Um den Zusammenhang mit dem Protonenradius herzustellen, entwickeln wir die sphärische Besselfunktion $j_0(qr)$ im Integranden für kleine Impulsüberträge q in eine Potenzreihe:

$$j_0(qr) \equiv \frac{\sin(qr)}{qr} = 1 - \frac{(qr)^2}{6} + \frac{(qr)^4}{120} - \dots.$$

Eingesetzt in das Integral ergibt sich:

$$G_E(q^2) = 4\pi \int_0^\infty r^2 \rho(r) \left(1 - \frac{q^2 r^2}{6} + \dots \right) dr.$$

Der erste Term ergibt aufgrund der Normierung:

$$4\pi \int_0^\infty r^2 \rho(r) dr = 1,$$

und der zweite Term identifiziert den quadratischen mittleren Ladungsradius:

$$r_p^2 \equiv \langle r^2 \rangle = 4\pi \int_0^\infty r^4 \rho(r) dr.$$

Damit ergibt sich im niederenergetischen (nicht-relativistischen) Grenzfall für den elektrischen Formfaktor die Näherung:

$$G_E(q^2) = 1 - \frac{r_p^2}{6} q^2 + \dots,$$

wobei der Protonenradius definiert ist durch:

$$r_p \equiv \left(-6 \left. \frac{dG_E}{dq^2} \right|_{q^2=0} \right)^{1/2}.$$

Diese Entwicklung bildet die Grundlage für die Herleitung der Korrektur der Energieniveaus wasserstoffähnlicher Atome aufgrund des endlichen Protonenradius.

7.1.2. Elektrostatisches Potential aufgrund endlicher Ausdehnung

Das elektrostatische Coulomb-Potential, das durch ein Proton mit räumlicher Ladungsverteilung $\rho'(\mathbf{r}) = e \rho(\mathbf{r})$ erzeugt wird, lässt sich in der Fourier-Darstellung einfach als Folgendes ausdrücken:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \tilde{\phi}(\mathbf{q}) d^3q \quad \text{mit} \quad \tilde{\phi}(\mathbf{q}) \equiv \frac{e}{\epsilon_0} \cdot \frac{G_E(q^2)}{q^2}.$$

Es lässt sich leicht überprüfen, dass dieses elektrische Potential das Gaußsche Gesetz erfüllt:

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} q^2 \tilde{\phi}(\mathbf{q}) d^3q = -\frac{e}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\rho'(\mathbf{r})}{\epsilon_0}.$$

Um im Rahmen der Störungstheorie die Korrektur des Wasserstoffspektrums zu berechnen, betrachten wir den Störterm:

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -e[\phi(\mathbf{r}) - \phi_0(\mathbf{r})],$$

wobei $\phi_0(\mathbf{r})$ das Coulomb-Potential einer punktförmigen Ladung e ist. Da die Wahrscheinlichkeitsdichte einer punktförmigen Ladung durch $\rho_0(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$ beschrieben wird, reduziert sich der entsprechende Formfaktor auf eine Konstante: $G_{E,0}(q^2) = 1$. Somit ergibt sich im Impulsraum für den Störterm:

$$\Delta \tilde{V}(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{\epsilon_0} \left(\frac{1 - G_E(q^2)}{q^2} \right) \quad (7.1)$$

Für kleine Impulse q^2 kann der Formfaktor näherungsweise geschrieben werden als:

$$G_E(q^2) \approx 1 - \frac{r_p^2}{6} q^2 \quad (7.2)$$

Eingesetzt ergibt sich:

$$\Delta \tilde{V}(\mathbf{q}) \approx \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{r_p^2}{6} \quad (7.3)$$

Da dieser Ausdruck im Impulsraum konstant ist, ergibt seine inverse Fourier-Transformation eine räumliche Delta-Funktion:

$$\Delta V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\epsilon_0} \cdot \frac{r_p^2}{6} \cdot \delta^{(3)}(\mathbf{r}) \quad (7.4)$$

Daraus folgt:

$$\Delta V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\epsilon_0} \cdot \frac{r_p^2}{6} \cdot \delta^{(3)}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\alpha^2}{3} \cdot mc^2 \cdot a_0 r_p^2 \cdot \delta^{(3)}(\mathbf{r}) \quad (7.5)$$

Die endliche Ausdehnung des Protons führt somit zu einer Energieverschiebung, die proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte am Kern ist. Diese Störung wirkt daher nur auf s-Zustände, deren Wellenfunktion am Ursprung ungleich null ist. Physikalisch bedeutet dies, dass das Elektron aufgrund der räumlichen Ausdehnung des Protons bei kleinen Abständen eine etwas schwächere Coulomb-Anziehung erfährt, was zu einer positiven Verschiebung der Energieniveaus führt.

7.1.3. Energieverschiebung für ns-Zustände

Die perturbative Energieverschiebung aufgrund der endlichen Ausdehnung des Protons ergibt sich zu:

$$\Delta E = \langle \psi_{ns} | \Delta V | \psi_{ns} \rangle. \quad (7.6)$$

7. Spektroskopie des Wasserstoffatoms und ein Rätsel

Verwendet man den zuvor hergeleiteten Störterm $\Delta V(\mathbf{r})$ sowie den Ausdruck für die wasserstoffartige Wellenfunktion im Ursprung (siehe Gl. 3.53):

$$|\psi_{ns}(0)|^2 = \frac{1}{\pi(na_0)^3}, \quad (7.7)$$

so erhält man:

$$\Delta E_{ns} = \frac{2}{3} \cdot \alpha^2 \cdot mc^2 \cdot \left(\frac{r_p}{a_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{n^3} \quad (7.8)$$

Diese Formel beschreibt die führende Ordnung der Energieverschiebung der ns -Niveaus in einem wasserstoffähnlichen Atom aufgrund der endlichen räumlichen Ausdehnung der Protonenladung, modelliert durch einen delta-förmigen Störterm.

Numerische Abschätzung:

Mit den Werten $r_p = 0,84 \times 10^{-15}$ m, $a_0 = 5,29 \times 10^{-11}$ m ergibt sich:

$$\Delta E_{1s} \approx 1105,3 \text{ kHz}, \quad (7.9)$$

$$\Delta E_{2s} \approx 1105,3 \text{ kHz}/8 = 138,2 \text{ kHz}, \quad (7.10)$$

$$\Delta E_{1s-2s} = \Delta E_{1s} - \Delta E_{2s} \approx 967,1 \text{ kHz}. \quad (7.11)$$

Diese Differenzverschiebung ist relevant für die Interpretation der präzisen $1s-2s$ -Spektroskopie im Wasserstoffatom und trägt maßgeblich zur Bestimmung des Protonenradius bei.

7.2. Spektroskopie wasserstoffähnlicher Atome

7.2.1. Spektroskopie des Wasserstoffatoms

Die vorangegangene Analyse zeigt, wie die endliche Ausdehnung des Protons zu einer messbaren Korrektur der Energieniveaus im Wasserstoffatom führt. Besonders relevant ist diese Energieverschiebung für s -Zustände, bei denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Ort des Protons ungleich null ist. Für den $1s-2s$ -Übergang im Wasserstoff ergibt sich bei einem Protonenradius von 0,84 fm eine differentielle Energieverschiebung von etwa 967 kHz.

Der $1s-2s$ -Übergang im Wasserstoff wurde mit außergewöhnlicher Präzision gemessen. Im Jahr 2011 wurde dieser Übergang mittels eines Doppler-freien Zwei-Photonen-Übergangs an kryogen gekühlten Wasserstoffatomen bestimmt:

$$v_{1s-2s}^{\text{exp}} = 2\,466\,061\,413\,187\,035(10) \text{ Hz},$$

mit einer relativen Frequenzunsicherheit von $4,2 \times 10^{-15}$ [2].

Diese Übergangsfrequenz wird maßgeblich durch Beiträge aus der Quantenelektrodynamik (QED) bestimmt, einschließlich relativistischer Korrekturen, Selbstenergie, Vakuumpolarisation und Zwei-Photonen-Austauschprozessen. Der theoretische Aufbau der Übergangsenergie lässt sich schematisch schreiben als:

$$hv_{1s-2s}^{\text{exp}} = \Delta E^{\text{Dirac}} + \Delta E^{\text{QED}} + \Delta E^{\text{finite-size}} + \dots$$

wobei gilt:

- ΔE^{Dirac} ist die relativistische Energie aus der Lösung der Dirac-Gleichung (siehe Abschn. 5.2),
- ΔE^{QED} enthält strahlungskorrektive Beiträge, einschließlich der Lamb-Verschiebung (siehe Abschn. 5.2),
- $\Delta E^{\text{finite-size}} \propto r_p^2$ ist die Verschiebung aufgrund der endlichen Ausdehnung des Protons, wie in den vorhergehenden Abschnitten diskutiert (siehe Abschn. 7.1).

Die Korrektur aufgrund der endlichen Protonenausdehnung $\Delta E^{\text{finite-size}}$ ist vergleichsweise klein – etwa ein Anteil von 10^{-9} – wird aber aufgrund der hohen experimentellen Genauigkeit dennoch relevant. Um den Protonenradius r_p aus der Wasserstoffspektroskopie zu extrahieren, müssen alle anderen QED-Beiträge mit vergleichbarer Präzision theoretisch berechnet und abgezogen werden.

In der Praxis wird die Korrektur $\Delta E^{\text{finite-size}}$ erst nach sorgfältigem Abzug aller bekannten Beiträge – insbesondere der Lamb-Verschiebung, die im Gigahertzbereich liegt – isoliert. Diese dominiert gegenüber der wenigen Megahertz großen Korrektur durch die räumliche Ausdehnung des Protons bei Weitem.

Zur Veranschaulichung sind im Folgenden die Größenordnungen verschiedener QED- und nuklearer Effekte, die zum Energieniveau des $2s$ -Zustands beitragen, tabellarisch dargestellt (ungefähre Werte):

Effekt	Verschiebung
Lamb-Verschiebung	$\sim 1058 \text{ MHz}$
Vakuumpolarisation	$\sim -27 \text{ MHz}$
Strahlungsrückstoß, Zwei-Schleifen-QED	$\sim -1 \text{ MHz}$
Endliche Protonengröße	$\sim 0,14$ (für $r_p = 0,84 \text{ fm}$)

7.2.2. Spektroskopie von myonischem Wasserstoff

Myonischer Wasserstoff ist ein wasserstoffähnliches Atom, in dem das Elektron durch ein Myon ersetzt ist – ein Lepton mit etwa dem 207-fachen der Elektronenmasse, also $m_\mu \approx 207 m_e$. Aufgrund dieser erhöhten Masse ist der Bohr-Radius der Myonbahn deutlich kleiner:

$$a_\mu = \frac{\hbar}{m_\mu \alpha c} \approx \frac{1}{207} a_0.$$

Dieser engere Orbit führt zu einer wesentlich stärkeren Überlappung der Myon-Wellenfunktion mit der Ladungsverteilung des Protons, insbesondere für s -Zustände. Myonischer Wasserstoff weist daher eine stark erhöhte Empfindlichkeit gegenüber der endlichen Ausdehnung des Protons auf.

Die Skalierung der Energieverschiebung aufgrund der Protonengröße mit der Leptonmasse lässt sich durch Umformulierung von Gl. (7.8) wie folgt verstehen:

$$\Delta E_{ns} = \frac{2}{3} \alpha^4 \cdot \frac{m^3 c^4}{\hbar^2} \cdot r_p^2 \cdot \frac{1}{n^3},$$

wobei m die Masse des Leptons (Elektron oder Myon) bezeichnet. Dieser Ausdruck zeigt, dass die Korrektur durch die endliche Protonengröße mit m^3 skaliert, da sowohl die Bindungsenergie als auch die Wellenfunktionsdichte am Ursprung mit der Masse zunehmen.

Daraus ergibt sich, dass der Effekt im myonischen Wasserstoff etwa um den Faktor $(207)^3 \approx 9 \times 10^6$ verstärkt ist gegenüber gewöhnlichem Wasserstoff. Eine Verschiebung von 100 kHz im $2s$ -Niveau des elektronischen Wasserstoffs entspricht somit nahezu 900 GHz im myonischen Wasserstoff.

Diese Abschätzung stimmt mit der beobachteten Energieverschiebung in der $2s_{1/2} \rightarrow 2p_{3/2}$ -Transition im myonischen Wasserstoff überein, bei der der Beitrag der endlichen Protonengröße etwa 890 GHz beträgt [1]. Aufgrund des beträchtlichen Ausmaßes dieser Verschiebung kann der Protonenradius r_p mit hoher Präzision bestimmt werden, vorausgesetzt, die QED-Effekte und nuklearen Strukturkorrekturen sind hinreichend genau modelliert.

Im Gegensatz zur Spektroskopie mit gewöhnlichem Wasserstoff – die von fortschrittlichen Lasertechniken, Doppler-freien Konfigurationen und kryogenen Atomstrahlen profitiert – unterliegt die Untersuchung myonischer Systeme erheblichen technischen Einschränkungen. Die kurze Lebensdauer des Myons ($2,2 \mu\text{s}$) begrenzt die zur Verfügung stehende Beobachtungszeit, und die Atome sind in der Regel nicht kryogen gekühlt, was zu

7. Spektroskopie des Wasserstoffatoms und ein Rätsel

Dopplerverbreiterung der Spektrallinien führt. Die erreichbare Frequenzauflösung im myonischen Wasserstoff ist daher von Natur aus geringer als im elektronischen Wasserstoff.

Nichtsdestotrotz kompensiert die extreme Empfindlichkeit des myonischen Wasserstoffs gegenüber der räumlichen Ausdehnung des Protons – verstärkt um fast 10^7 – diese Nachteile bei Weitem. Die daraus resultierende Energieverschiebung durch den endlichen Protonenradius ist so groß (etwa 1,7 meV in der Lamb-Verschiebung), dass sie trotz der breiteren Linienform mit bemerkenswerter Präzision gemessen werden kann. Die Spektroskopie myonischen Wasserstoffs stellt damit ein außerordentlich leistungsfähiges Instrument zur Bestimmung des Protonenradius dar und übertrifft die Genauigkeit selbst der präzisesten Messungen mit gewöhnlichem Wasserstoff.

Auch wenn die Spektroskopie von myonischem Wasserstoff eine überlegene Genauigkeit bei der Bestimmung des Protonenradius bietet, mindert dies keineswegs die wissenschaftliche Bedeutung der Spektroskopie am gewöhnlichen Wasserstoff. Im Gegenteil: Zwei unabhängige Bestimmungen derselben physikalischen Größe – eine mit Elektronen, die andere mit Myonen – sind von zentraler Bedeutung. Sie ermöglichen nicht nur den Ausschluss systematischer Effekte, sondern bieten vor allem die einmalige Gelegenheit zu testen, ob sich Elektronen und Myonen in gebundenen Zuständen tatsächlich identisch verhalten, wie es das Standardmodell der Teilchenphysik vorhersagt. Genau dieser Vergleich steht im Zentrum des sogenannten Protonenradius-Rätsels.

7.2.3.

Das Protonenradius-Rätsel

Die außergewöhnliche Empfindlichkeit des myonischen Wasserstoffs ermöglichte eine bahnbrechende Messung durch R. Pohl *et al.* im Jahr 2010 [1], bei der ein Protonenradius von

$$r_p = 0,841\,84(67) \text{ fm}$$

bestimmt wurde. Dieses Ergebnis stand im starken Widerspruch zum CODATA-Wert von 2010, der bei etwa 0,88 fm lag und auf Spektroskopie des normalen Wasserstoffs sowie auf Elektron-Proton-Streudaten beruhte. Die Diskrepanz, die heute als *Protonenradius-Rätsel* bekannt ist, entspricht einer Differenz von etwa 0,04 fm im Radius oder einer Energieverschiebung von rund 100 kHz im 1s–2s-Übergang – also deutlich innerhalb der experimentellen Auflösung.

Diese überraschende Abweichung löste intensive Forschungsaktivitäten in der Atomphysik und der Quantenelektrodynamik (QED) aus und führte sogar zu Spekulationen über eine neue Physik jenseits des Standardmodells. Einige vorgeschlagene Erklärungen betrafen zusätzliche Kräfte, die unterschiedlich stark an Myonen und Elektronen koppeln, oder subtile Korrekturen in der gebundenen Zustand-QED, die spezifisch für myonische Atome sind.

Ein entscheidender Fortschritt gelang durch hochpräzise Spektroskopieexperimente am Max-Planck-Institut für Quantenoptik (MPQ), veröffentlicht in *Science* im Jahr 2017 [3]. Diese Messungen nutzten kryogen gekühlte Wasserstoffatome und fortschrittliche Lasertechniken zur gleichzeitigen Bestimmung der Übergänge 1S–2S und 2S–4P. Durch die Kombination dieser beiden unabhängigen Frequenzmessungen konnten sowohl die Rydberg-Konstante $Ry = m_e c^2 \alpha^2 / 2$ als auch der Protonenradius r_p extrahiert werden – ohne externe Annahmen über einen der beiden Parameter. Diese Strategie erlaubte eine unvoreingenommene Bestimmung von r_p , frei von systematischen Einflüssen vorheriger Experimente.

Der extrahierte Protonenradius erwies sich als kompatibel mit dem Ergebnis aus dem myonischen Wasserstoff, was nahelegt, dass die frühere Diskrepanz eher auf unerkannte systematische Effekte in der Spektroskopie des elektronischen Wasserstoffs zurückzuführen ist als auf neue physikalische Phänomene.

Heute unterstützt eine zunehmende Zahl von Experimenten den kleineren Wert des Protonenradius von etwa 0,84 fm. Die Auflösung des Protonenradius-Rätsels zeigt eindrucksvoll, wie hochpräzise atomare Spektroskopie – in Verbindung mit rigorosen QED-Berechnungen – zur Erforschung der fundamentalen Struktur der Materie im Femtometerbereich beitragen kann.

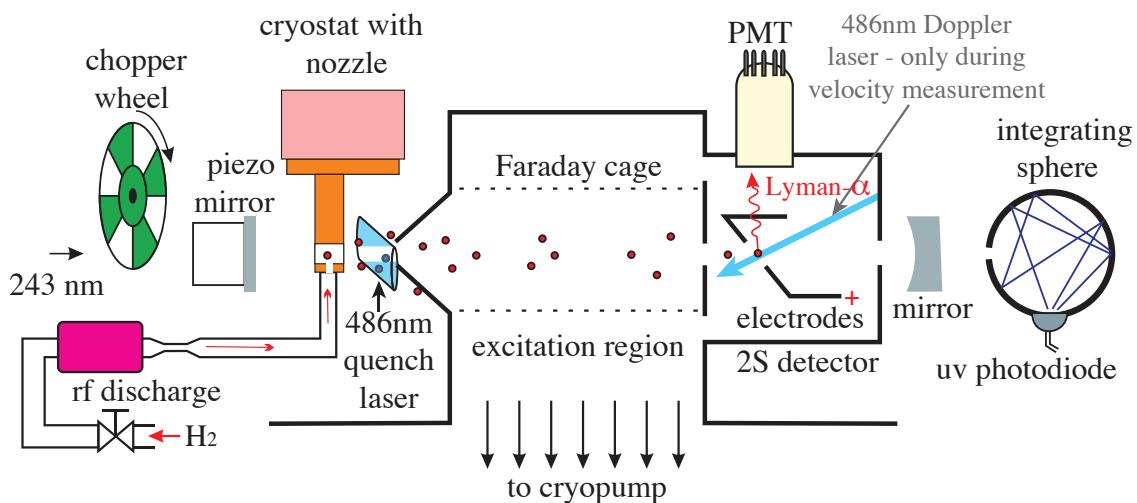


Abbildung 7.1.: Versuchsaufbau aus Parthey *et al.* (2011) zur Messung des 1S–2S-Übergangs im Wasserstoff mittels Doppler-freier Zwei-Photonen-Anregung. Eine stehende Welle bei 243 nm im Resonator ermöglicht eine effiziente Anregung und unterdrückt Doppler-Verschiebungen erster Ordnung. Ein Quenching-Feld löst zur Detektion die Emission von Lyman- α -Photonen aus. Nach [2] verändert übernommen.

7.3. Experimentelle Techniken in der Wasserstoffspektroskopie

In diesem Abschnitt fassen wir die wichtigsten experimentellen Aufbauten zusammen, mit denen die Energieniveaus des Wasserstoffatoms mit extrem hoher Genauigkeit gemessen wurden. Zwei wegweisende Experimente, die am MPQ durchgeführt wurden, stehen dabei im Mittelpunkt: Das erste, durchgeführt im Jahr 2011 von Parthey *et al.*, bestimmte die Frequenz des 1S–2S-Übergangs mithilfe Doppler-freier Zwei-Photonen-Spektroskopie; das zweite, von Beyer *et al.* im Jahr 2017, untersuchte zusätzlich den 2S–4P-Übergang zur Bestimmung der Rydberg-Konstante. In Kombination mit einer präzisen Modellierung der quantenelektrodynamischen (QED) Effekte ermöglichen diese Experimente eine Bestimmung des Protonenradius, ohne auf externe spektroskopische Daten angewiesen zu sein.

Ziel dieses Abschnitts ist es, die experimentellen Methoden so darzustellen, dass sie den theoretischen Inhalt dieses Kapitels sinnvoll ergänzen, ohne sich in technische Details der Laser- und Spektroskopieinstrumentierung zu verlieren, die über den Rahmen dieser Vorlesung hinausgehen.

7.3.1. Zwei-Photonen-Spektroskopie des 1S–2S-Übergangs

Der 1S–2S-Übergang im Wasserstoff verbindet zwei metastabile Zustände und liegt bei einer Wellenlänge von etwa 121,567 nm – also derselben Wellenlänge wie der in Kapitel 3 behandelte Lyman- α -Übergang. Im Gegensatz zum dipolerlaubten 1S–2P-Lyman- α -Übergang ist der 1S–2S-Übergang jedoch dipolverboten und kann nur über einen Zwei-Photonen-Prozess angeregt werden. Das von Parthey *et al.* im Jahr 2011 durchgeführte Experiment, das in Abb. 7.1 dargestellt ist, beruhte auf den folgenden zentralen Prinzipien:

- **Zwei-Photonen-Übergangsmechanismus:** Der 1S–2S-Übergang ist dipolverboten und kann nicht durch Absorption eines einzelnen Photons erfolgen. Stattdessen erfolgt die Anregung über die gleichzeitige Absorption von zwei Photonen mit jeweils etwa 243 nm Wellenlänge (also der Hälfte der Lyman- α -Wellenlänge). Auch wenn Zwei-Photonen-Übergänge in dieser Vorlesung nicht im Detail behandelt werden, ist es nützlich zu verstehen, dass dieser Prozess eine virtuelle Anregung vom 1S-Zustand (gerade Parität) über einen Zwischenzustand mit ungerader Parität in den 2S-Zustand (ebenfalls gerade Parität) beinhaltet; der Zwei-Photonen-Prozess verbindet somit Zustände gleicher Parität.

7. Spektroskopie des Wasserstoffatoms und ein Rätsel

- **Tunable Laserquelle:** Ein hochkohärenter, abstimmbarer Laser mit Emission bei 243 nm wird zur Anregung des Zwei-Photonen-Übergangs eingesetzt. Die spektrale Linienbreite des Lasers muss extrem schmal sein – im Bereich einiger Hertz – um zur natürlichen Linienbreite des 1S–2S-Übergangs zu passen, die etwa 1 Hz beträgt. Diese ergibt sich aus der extrem langen Lebensdauer des 2S-Zustands in Abwesenheit äußerer Störeinflüsse; ohne Felder kann der Zustand nur über Zwei-Photonen-Emission in den Grundzustand 1S zerfallen.
- **Leistungsverstärkender Resonator:** Das Spektroskopielicht wird in einen optischen Resonator vom Fabry-Pérot-Typ (Finesse $\mathcal{F} = 120$, vgl. *Optikvorlesung E3*) eingekoppelt, der die umlaufende optische Leistung auf mehrere Hundert Milliwatt verstärkt. Die Resonatorlänge wird aktiv stabilisiert, indem ein piezoaktuierter Spiegel kontinuierlich nachgeregelt wird, sodass der Resonator stets im Resonanzzustand mit der Laserfrequenz bleibt.
- **Doppler-freie Anregung:** Die stehende Welle im Resonator ermöglicht eine Zwei-Photonen-Anregung, bei der ein Photon aus der vorwärtslaufenden und eines aus der rückwärtslaufenden Welle absorbiert wird. Diese Konfiguration kompensiert den Doppler-Effekt erster Ordnung, da beide Photonen Doppler-Verschiebungen gleicher Größe, aber entgegengesetzten Vorzeichens erfahren. Somit hebt sich die Summe der Doppler-Verschiebungen auf. Es verbleibt lediglich der kleinere Doppler-Effekt zweiter Ordnung, der durch Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung der Atome korrigiert werden kann.
- **Präparation des Wasserstoffstrahls:** Atomarer Wasserstoff wird durch Dissoziation von H_2 -Molekülen in einer RF-Entladung erzeugt. Die resultierenden Atome werden durch Kollisionen mit einem kryogenen Heliumreservoir auf etwa 4 K abgekühlt. Zwar sind diese Atome dadurch sehr kalt, aber nicht im Sinne von lasergekühlten Quantengasen ultrakalt. Die laserbasierte Kühlung und magneto-optische Falle von Wasserstoff ist bisher aufgrund der schwierigen Anregungswellenlänge im ultravioletten Bereich (Lyman- α) experimentell nicht realisiert worden.
- **Zustandsvorbereitung:** Nach Austritt aus der Düse durchläuft der Atomstrahl eine Depumping-Region, in der eventuell vorhandene Population im 2S-Zustand entfernt wird. Dadurch ist sichergestellt, dass alle Atome im Grundzustand 1S in den Spektroskopiebereich eintreten. Eine spätere Detektion im 2S-Zustand kann somit nur auf eine Anregung durch den Zwei-Photonen-Prozess zurückzuführen sein.
- **Geschwindigkeitsauswahl über Flugzeit:** Nach der Anregung bewegen sich die Atome frei weiter. Durch Anpassung des Zeitpunkts der Detektion relativ zur Erzeugung der Atome (gesteuert über die RF-Entladung) lassen sich unterschiedliche Geschwindigkeitsklassen selektieren. Langsamere Atome haben längere Flugzeiten und zeigen geringere Doppler-Verschiebungen zweiter Ordnung, allerdings auf Kosten eines geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses.
- **Nachweis über Stark-Quenching:** Im Detektionsbereich wird ein schwaches statisches elektrisches Feld angelegt, das eine Mischung des metastabilen 2S-Zustands mit dem kurzlebigen 2P-Zustand bewirkt. Diese Mischung erlaubt einen schnellen radiativen Zerfall in den Grundzustand 1S unter Emission eines Lyman- α -Photons. Die Innenwände der Detektionskammer sind mit Graphit beschichtet, das bei Bestrahlung mit UV-Licht Photoelektronen emittiert. Diese werden durch einen *Channeltron* (Elektronenvervielfacher) detektiert und verstärkt.

7.3.2.

Aufbau zur Spektroskopie des 2S–4P-Übergangs

Das Experiment von Beyer *et al.* (2017) baut auf dem Aufbau auf, der zuvor für hochpräzise Messungen des 1S–2S-Übergangs entwickelt wurde und in Abschnitt 7.3.1 beschrieben ist. In dem neuen Versuchsaufbau steht der 1S–2S-Übergang nicht mehr selbst im Fokus, sondern dient zur Vorbereitung von Wasserstoffatomen im metastabilen 2S-Zustand. Diese Atome werden anschließend über einen dipolerlaubten Übergang in den 4P-Zustand angeregt. Durch die Kombination dieser zusätzlichen Frequenzmessung mit der bereits sehr genau bekannten 1S–2S-Übergangsfrequenz [2] können sowohl die Rydberg-Konstante als auch der Protonenradius bestimmt werden.

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 7.2 dargestellt. Die wichtigsten Komponenten sind:

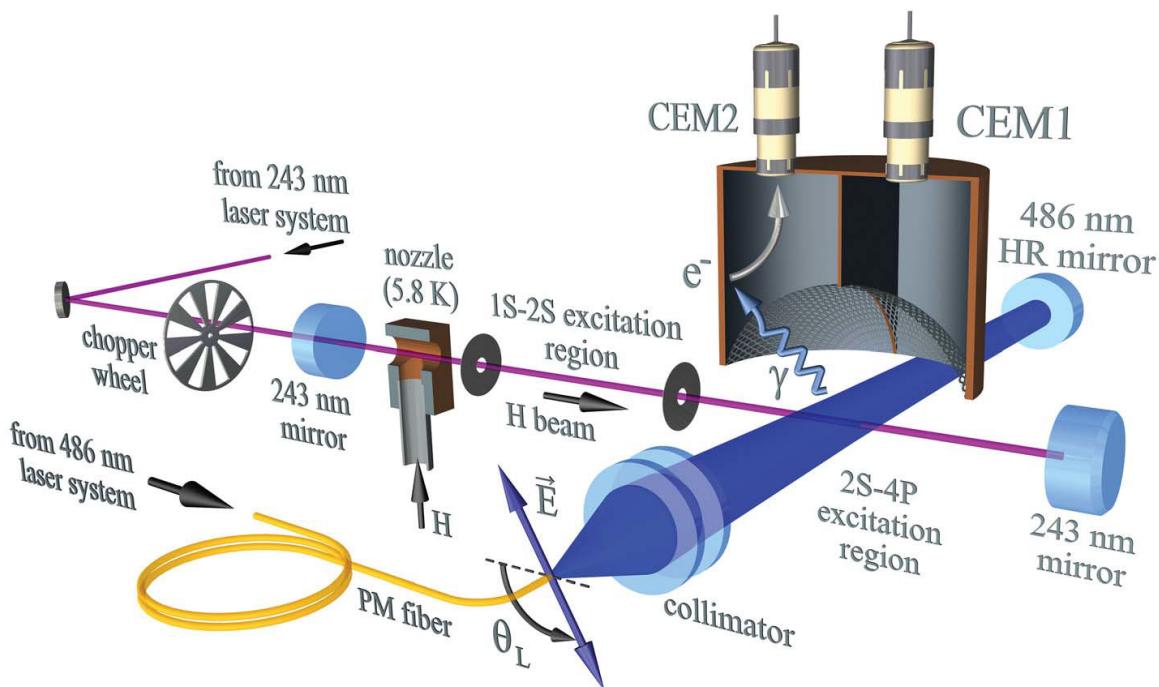


Abbildung 7.2.: Versuchsaufbau aus Beyer *et al.* (2017) zur Untersuchung des 2S-4P-Übergangs in atomarem Wasserstoff. Eine Doppler-freie Zwei-Photonen-Anregung präpariert die Atome im 2S-Zustand, gefolgt von einer Ein-Photonen-Anregung in den 4P-Zustand. Der anschließende Zerfall erfolgt überwiegend unter Emission eines Lyman- γ -Photons, das über Photoemission nachgewiesen wird. Nach [3] verändert übernommen.

- **Übergang und Wellenlänge:** Der 2S-4P-Übergang ist ein elektrisch-dipolerlaubter Übergang bei 486 nm (blaues Licht). Im Gegensatz zum extrem schmalen 1S-2S-Übergang besitzt diese Linie eine natürliche Linienbreite von etwa 13 MHz, die die spektroskopische Auflösung fundamental begrenzt. Dennoch gelingt es den Autoren durch ein präzises Modell der Linienform – einschließlich kohärenter und inkohärenter Effekte – das Linienzentrum mit einer Genauigkeit von besser als einem Zehntausendstel der Linienbreite zu bestimmen, was einer Unsicherheit im Kilohertzbereich entspricht.
- **Präparation des Anfangszustands:** Die Wasserstoffatome werden zunächst wie im Experiment von 2011 durch Doppler-freie Zwei-Photonen-Anregung mit 243 nm-Licht aus dem Grundzustand 1S in den metastabilen Zustand 2S angeregt. Dies gewährleistet einen wohldefinierten und störungsfreien Anfangszustand für die anschließende Ein-Photonen-Anregung.
- **Anregung und Zerfall:** Die im 2S-Zustand vorbereiteten Atome werden mit blauem Licht in den 4P-Zustand angeregt. Dieser Zustand zerfällt rasch, überwiegend (mit einem Verzweigungsverhältnis von 84 %) in den Grundzustand 1S unter Emission eines Lyman- γ -Photons. Diese Photonen werden über Photoemission an graphitbeschichteten Oberflächen nachgewiesen und anschließend mit einem Channeltron-Detektor verstärkt.
- **Feinstruktur und Schwerpunktsfrequenz:** Im Experiment werden beide Feinstrukturkomponenten des 4P-Zustands aufgelöst – also die Übergänge 2S-4P_{1/2} und 2S-4P_{3/2} – mit einer Frequenzdifferenz von etwa 1,37 GHz. Diese gemessene Feinstrukturaufspaltung ist weitgehend unabhängig vom Protonenradius und steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Quantenelektrodynamik. Sie stellt somit einen hochpräzisen Test der QED in gebundenen Zuständen dar, der nicht durch kernspezifische Unsicherheiten beeinflusst wird.
- **Bestimmung physikalischer Konstanten:** Durch Mittelung über die beiden Feinstrukturkomponenten (Bestimmung des sogenannten *Zentroids* des 2S-4P-Übergangs) ergibt sich eine Referenzfrequenz, die sowohl von der Rydberg-Konstante als auch vom Protonenradius abhängt. In Kombination mit der

ultrapräzisen Messung der 1S–2S-Übergangsfrequenz ermöglicht dies eine gleichzeitige Bestimmung beider Größen – ganz ohne Rückgriff auf zusätzliche spektroskopische Eingabedaten.

7.4. Literaturverzeichnis

- [1] R. Pohl *et al.*, “The size of the proton,” *Nature* **466**, 213 (2010).
- [2] C. G. Parthey *et al.*, “Improved measurement of the hydrogen 1S–2S transition frequency,” *Phys. Rev. Lett.* **107**, 203001 (2011).
- [3] A. Beyer *et al.*, “The Rydberg constant and proton size from atomic hydrogen,” *Science* **358**, 79–85 (2017).

8.1.

Das Schalenmodell

Der Hamiltonoperator eines Atoms mit mehreren Elektronen ist in erster Näherung gegeben durch:

$$\sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{H_{WW}} \quad (8.1)$$

Wir vernachlässigen zunächst den Elektron-Elektron Wechselwirkungstern H_{WW} . Für jedes Elektron erhält man dan ein Wasserstoffproblem.

$$\rightsquigarrow E = - \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2} mc^2 \left(\frac{Z\alpha}{n_i} \right)^2 \quad . \quad (8.2)$$

Aufgrund des *Pauli-Prinzips* kann jeder Zustand nur mit *einem Elektron* besetzt werden. Hieraus ergibt sich die *Elektronenkonfiguration* für Atome des Periodensystems. Aber Achtung: Funktioniert nur für Atome mit bis zu 18 Elektronen! Nach Befüllung der $3p$ Schale wird nicht die $3d$ sondern die $4s$ Schale besetzt! Ursache hierfür ist die Elektron-Elektron Wechselwirkung.)

Wir möchten die mögliche Anzahl von Elektronen bei gleicher Hauptquantenzahl n berechnen:

- Zu jedem Wert von n gibt es n verschiedene Werte von ℓ .
- Zu jedem Wert von ℓ gibt es $(2\ell + 1)$ verschiedene Werte von m_ℓ .
- Dazu jeweils noch zwei verschiedene Werte der Spinquantenzahl m_s
 \Rightarrow zu jedem (n, ℓ) sind $2 \cdot (2\ell + 1)$ Elektronen möglich
 \Rightarrow zu jedem n sind $\sum_{\ell=0}^{n-1} 2 \cdot (2\ell + 1) = 2n^2$ Elektronen möglich.

Wir wollen nun in erster Näherung den Effekt der Elektron-Elektron Wechselwirkung abschätzen. Betrachten wir ein einzelnes Elektron im Feld der anderen Elektronen.

Für kleine Abstände $r \rightarrow 0$ „sieht“ das Elektron die volle, unabgeschirmte Kernladung. Die potentielle Energie ist also $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$.

Für große Abstände bilden Kern und $(Z - 1)$ Elektronen eine nahezu kugelförmige Ladungsquelle (core). Die potentielle Energie ist $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$.

Elektronen, die sich in Orbitalen befinden, die sich dem Kern stärker annähern sehen eine schwächere Abschirmung der Kernladung durch die übrigen Elektronen und besitzen daher eine grösse Bindungsenergie. Wir erhalten daher:

$$E_{2s} < E_{2p} \quad \text{und} \quad E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}.$$

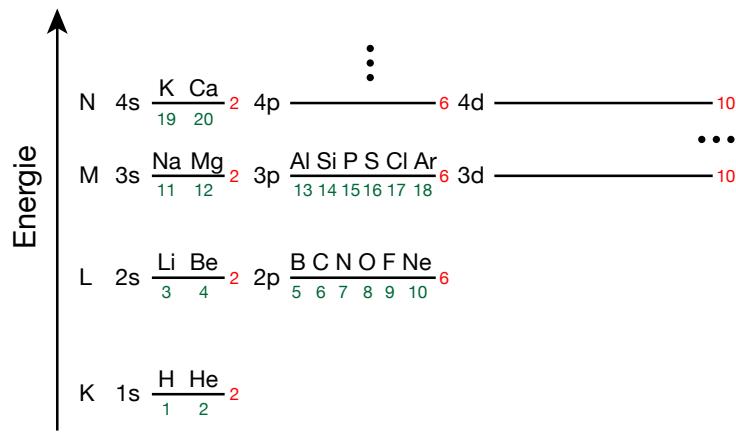


Abbildung 8.1.: Zum Schalenmodell. Nach der $3p$ Schale wird nicht die $3d$ Schale sondern die $4s$ Schale besetzt. Die Zahlen in grün geben die Kernladungszahlen an. Sie sind auch die Ordnungszahlen im Periodensystem. Die Zahlen in rot geben die maximale Besetzung einer Unterschale an (zur Erinnerung $2 \times (2l + 1)$).

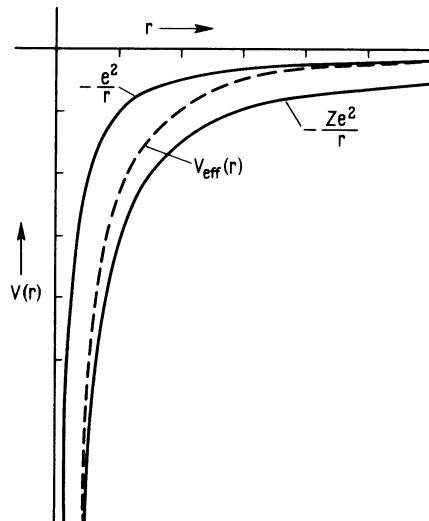


Abbildung 8.2.: Das effektive Potential. Abschirmung der Kernladung durch Elektronen. [aus: Mayer-Kuckuk, Atomphysik]

Die Drehimpulstartung vom Wasserstoffatom ist dabei bei Mehrelektronensystemen bereits in der Grobstruktur aufgehoben. Die hervorgerufene Aufspaltung zwischen den Energieniveaus kann z. B. für Li mehrere eV betragen!

Die Abschirmung führt z. B. bei K oder Ca zu „Konfigurationsanomalien“ im Periodensystem, da hier $E_{4s} < E_{3d}$. Ähnliche Anomalien treten auch bei Rb (5s), Cs (6s) und Fr (7s) auf.

8.2. Alkaliatome

Alkalimetallatome bestehen aus einem abgeschlossenen Elektronenrumpf mit Edelgaskonfiguration – dem sogenannten *Edelgasrumpf* – und genau einem Valenzelektron außerhalb dieses Rumpfes. Dieses äußere Elektron befindet sich in einer Schale mit Hauptquantenzahl n .

In erster Näherung kann das Elektron als in einem effektiven Coulomb-Potential mit effektiver Kernladung $Z_{\text{eff}} \approx 1$ betrachtet werden. Die inneren Elektronen wirken auf das äußere Elektron eher als eine kleine Störung zu dem idealisierten wasserstoffartigen Potenzial.

Das aktive Elektron: optische Übergänge und Polarisierbarkeit Das Valenzelektron ist nicht nur das am schwächsten gebundene Elektron im Atom, sondern auch dasjenige, das maßgeblich die optischen Eigenschaften des Atoms bestimmt. In der älteren Literatur wird es daher oft als *Leuchtelektron* bezeichnet. Es ist für nahezu alle optischen Übergänge verantwortlich, da die inneren Elektronen des Edelgasrumpfs stark gebunden sind und Übergänge in angeregte Zustände typischerweise sehr hohe Anregungsenergien erfordern – meist im ultravioletten Bereich. Solche Übergänge sind prinzipiell möglich, tragen jedoch kaum zur atomaren Dynamik bei den üblichen optischen Frequenzen bei.

Auch die Polarisierbarkeit des Atoms wird fast ausschließlich durch das Leuchtelektron bestimmt. Intuitiv lässt sich dies damit erklären, dass das Valenzelektron weit entfernt vom Atomkern ist und somit vergleichsweise leicht durch äußere Felder beeinflusst werden kann. Eine quantitative Begründung liefert die Störungstheorie: Die statische Polarisierbarkeit ergibt sich in zweiter Ordnung aus einem Summenausdruck über angeregte Zustände, wobei die Beiträge umgekehrt proportional zur Energiedifferenz skaliert (siehe Abschn. 9.7). Da diese Energiedifferenz für Rumpfelektronen sehr groß ist, ist ihr Beitrag zur Polarisierbarkeit entsprechend klein – oft um mehr als eine Größenordnung kleiner als jener des Leuchtelektrons.

Räumliche Trennung. Die Elektronen des Edelgasrumpfes sind typischerweise auf Radien r_{EG} der Größenordnung eines Bohrschen Radius $r_{\text{EG}} \approx a_0$ lokalisiert. Hingegen erstreckt sich das Valenzelektron viel weiter nach außen – bis zu einem typischen Erwartungswert des Abstands vom Kern von

$$\langle r \rangle \sim n^2 a_0 \gg r_{\text{EG}},$$

wie man aus der Ähnlichkeit mit den Wasserstoffatomszuständen schließen kann; siehe Gl. (3.57). Für Natrium ($n \geq 3$) bedeutet dies beispielsweise bereits im Grundzustand eine mittlere Entfernung von etwa $9 a_0$.

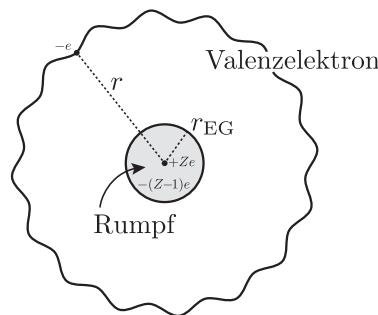


Abbildung 8.3.: Schematische Darstellung eines Alkalimetallatoms: Der kompakte Edelgasrumpf mit Radius $r_{\text{EG}} \approx a_0$ ist räumlich deutlich vom Valenzelektron getrennt, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit überwiegend in großem Abstand vom Rumpf konzentriert ist. Diese Trennung der Längenskalen bildet die Grundlage für eine effektive Beschreibung durch ein abgeschildertes Coulomb-Potential.

Diese radiale Trennung impliziert, dass das äußere Elektron die inneren Elektronen überwiegend als eine abgeschirmte Punktladung wahrnimmt. Der effektive Kernladungszustand, den das Valenzelektron spürt, ist daher in guter Näherung $Z_{\text{eff}} \approx 1$.

Insbesondere bei angeregten Zuständen mit noch größerem n (den sogenannten *Rydberg-Zuständen*) hält sich das Valenzelektron typischerweise in einem Bereich auf, der mehrere hundert Bohr-Radien vom Kern entfernt liegt. In diesem Bereich wirkt der Kern mitsamt den Rumpfelektronen wie eine punktförmige Ladung mit effektiver Kernladung $Z_{\text{eff}} \approx 1$. Nur in einem engen Bereich bei kleinen Radien $r \lesssim a_0$ weicht das effektive Potential deutlich vom reinen Coulomb-Potential ab. Da diese Abweichung räumlich stark lokalisiert ist, kann sie als Störung zum Coulomb-Potential behandelt werden – eine Annahme, die wir im Folgenden quantifizieren werden.

Verhalten der Radialwellenfunktion im Inneren des Atoms. Wie in Kapitel 3 gezeigt, vereinfacht sich die radialsymmetrische Schrödinger-Gleichung im Grenzfall $r \rightarrow 0$ erheblich: Für kleine Abstände dominiert die kinetische Energie gegenüber dem Coulomb-Potential und insbesondere gegenüber dem Gesamtenergieterm E , sodass letzterer vernachlässigt werden kann. Die Lösung der vereinfachten Gleichung – siehe Gl. (3.25) – zeigt, dass sich die ungestörten Radialwellenfunktionen des Wasserstoffatoms bei kleinen Abständen und großen Hauptquantenzahlen $n \gg \ell$ wie

$$|R_{n\ell}^{(0)}(r)|^2 \propto \frac{r^{2\ell}}{n^3 a_0^{2\ell+3}} \quad (8.3)$$

verhalten.

Dies bedeutet: Die Form der Wellenfunktion bei kleinen Radien ist im Wesentlichen unabhängig von n ; ihre n -Abhängigkeit tritt ausschließlich über den Normierungsfaktor auf. Dieses Skalierungsverhalten reflektiert die Tatsache, dass sich das Elektron bei großen n überwiegend in größerer Entfernung vom Kern aufhält – und daher die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im inneren Bereich mit wachsendem n abnimmt.

Die weitgehend von n unabhängige Form der Wellenfunktion und ihre systematische Abschwächung im Rumpfbereich sind entscheidend für die Bestimmung der Effekte der Rumpfelektronen – wie wir im Folgenden im Rahmen der Störungstheorie näher erörtern werden.

8.2.1. Quantendefekte

Wie vorhin besprochen, kann das äußere Elektron aufgrund der räumlichen Trennung zum Rumpf näherungsweise wie ein Wasserstoffelektron behandelt werden. Dennoch sind die beobachteten Energieniveaus nicht exakt wasserstoffartig.

In Abb. 8.4 ist beispielsweise das beobachtete Spektrum des Natriumatoms dargestellt. Die gemessenen Energieniveaus sind relativ zur Ionisationsschwelle, dem sogenannten *Kontinuum*, aufgetragen und werden den theoretischen Werten des Wasserstoffatoms gemäß der Rydberg-Formel $E_n = -1/n^2$ gegenübergestellt. Besonders Zustände mit niedrigem Bahndrehimpuls (s - und p -Zustände) zeigen deutliche Abweichungen vom Wasserstoffmodell, vor allem bei kleinen Hauptquantenzahlen $n \lesssim 10$.

Quantitativ lässt sich die Abweichung vom idealen Rydberg-Verlauf durch eine modifizierte Rydberg-Formel:

$$E_{n\ell} = -\frac{\mu_{\text{EG}} c^2}{2} \frac{\alpha^2}{(n - \delta_{n\ell})^2} \quad (8.4)$$

mit dem sogenannten *Quantendefekt* $\delta_{n\ell}$. Hierbei ist μ_{EG} die reduzierte Masse des Elektrons relativ zum Edelgasrumpf, und α die Feinstrukturkonstante. Der Quantendefekt $\delta_{n\ell}$ hängt vom Drehimpuls ℓ und, wie wir später zeigen werden, nur schwach von der Hauptquantenzahl n ab. Er beschreibt die Abweichung vom idealisierten Coulomb-Potential durch den Einfluss der Rumpfelektronen.

Aus den spektroskopischen Energieniveaus in Abb. 8.4 lassen sich mittels der Rydberg-Formel (8.4) die Quantendefekte δ_{nl} bestimmen. Für das Natriumspektrum, das in Abb. 8.4 gezeigt wurde, sind die Werte in Tabelle 8.1 dargestellt. Man erkennt deutlich:

- Für feste ℓ : nur eine sehr schwache Abhängigkeit von n ,
- Für feste n : eine starke Abhängigkeit von ℓ , insbesondere für s - und p -Zustände.

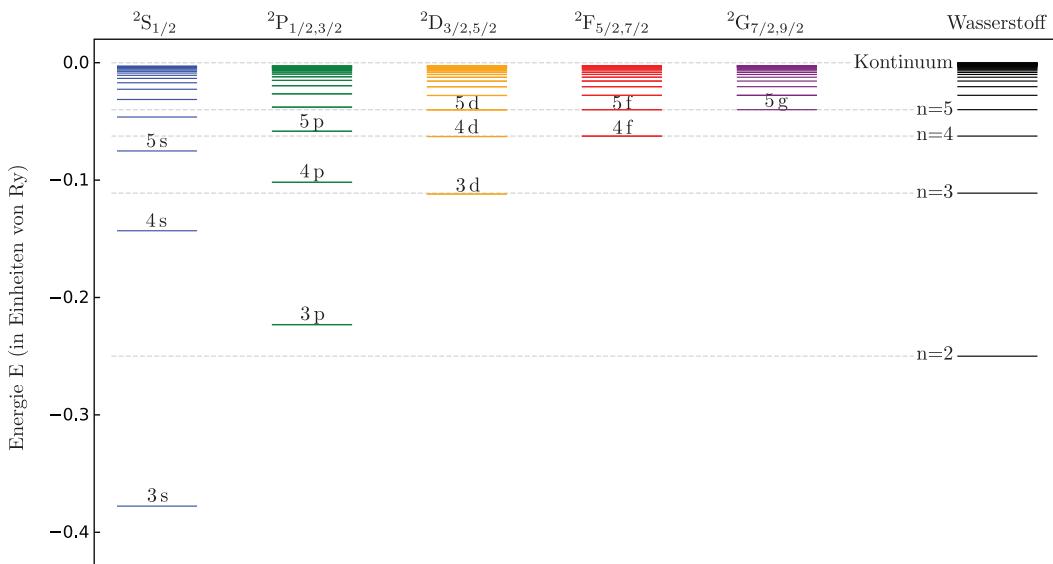


Abbildung 8.4.: Termschema des Natriumatoms im Vergleich zum Wasserstoffatom. Dargestellt sind die gemessenen Energieniveaus des Na-Atoms für die Serien mit Bahndrehimpuls $L = 0$ (S), 1 (P), 2 (D), 3 (F) und 4 (G), zusammen mit den entsprechenden Energieniveaus des Wasserstoffatoms. Datenquelle: A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team (2024), *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.12), <https://physics.nist.gov/asd>, DOI: 10.18434/T4W30F.

ℓ	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$
s	1.3729	1.3570	1.3526	1.3508	1.3498	1.3493	1.3489	1.3487
p	0.8830	0.8670	0.8617	0.8593	0.8580	0.8572	0.8566	0.8563
d	0.0102	0.0122	0.0132	0.0137	0.0140	0.0142	0.0144	0.0144
f	—	0.0012	0.0013	0.0014	0.0015	0.0015	0.0016	0.0014
g	—	—	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003

Tabelle 8.1.: Quantendefekte δ_{nl} der Rydberg-Zustände des Natriumatoms, berechnet aus den in Abb. 8.4 dargestellten spektroskopischen Energien.

8.2.2. Physikalische Mechanismen

Die beobachteten Abweichungen vom Coulomb-Potential in Alkaliatomen lassen sich auf zwei physikalische Mechanismen zurückführen:

Rumpfpenetration: Für Zustände mit kleinem Drehimpuls (insbesondere s - und p -Zustände) ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons auch im Rumpfbereich nicht vernachlässigbar. In diesen Fällen „fühlt“ das Elektron nicht nur die effektive Ladung $Z_{\text{eff}} \approx 1$, sondern dringt teilweise in den Bereich der Rumpfelektronen ein.

nen vor. Dort ist die Abschirmung der Kernladung reduziert, sodass das Valenzelektron ein stärkeres, effektives Potential erlebt als im äußereren Bereich. Dieser Effekt führt zu einer zusätzlichen energetischen Absenkung.

Polarisierbarkeit des Elektronenrumpfes: Das äußere Elektron erzeugt ein elektrisches Feld, welches die Elektronen im Rumpfbereich leicht aus ihrer Gleichgewichtslage verdrängt. Dies führt zur Induktion eines elektrischen Dipols im Rumpf – der sogenannte Polarisierungseffekt. Der induzierte Dipol wiederum wechseltwirkt mit dem Elektron und erzeugt ein schwaches, attraktives Zusatzpotential, das mit $-\frac{\alpha_c}{2r^4}$ skaliert, wobei α_c die Polarisierbarkeit des Rumpfes ist. Dieser Effekt nimmt ebenfalls mit wachsendem Abstand vom Kern rasch ab, unterscheidet sich jedoch grundlegend in seiner physikalischen Ursache vom Rumpfpenetrationseffekt.

Zusammenhang mit den Quantendefekten

Bevor wir uns der Berechnung der Energieverschiebungen $\Delta E_{n\ell}$ widmen, die durch die Rumpfelektronen verursacht werden, möchten wir zunächst den Zusammenhang zwischen $\Delta E_{n\ell}$ und den Quantendefekten $\delta_{n\ell}$ herstellen.

Für kleine Quantendefekte $\delta_{n\ell} \ll n$ kann man die modifizierte Rydberg-Formel (8.4) in erster Ordnung entwickeln:

$$E_{n\ell} \approx -\frac{\text{Ry}}{n^2} \left(1 + \frac{2\delta_{n\ell}}{n}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^4}\right).$$

Der erste Term beschreibt das ungestörte Wasserstoffspektrum. Der zweite Term stellt die Korrektur durch den Quantendefekt dar. Damit ergibt sich für die Energieverschiebung:

$$\Delta E_{n\ell} \approx -\frac{2 \text{ Ry} \delta_{n\ell}}{n^3}.$$

Umgekehrt folgt daraus für den Quantendefekt:

$$\delta_{n\ell} \approx -\frac{\Delta E_{n\ell}}{2 \text{ Ry}} n^3. \quad (8.5)$$

Im weiteren Verlauf werden wir zeigen, dass beide Effekte – die Rumpfpenetration und die Polarisierbarkeit – in führender Ordnung eine negative Energieverschiebung mit folgender Skalierung verursachen:

$$\Delta E_{n\ell}^{(1)} \approx -\frac{1}{n^3} < 0 \quad (8.6)$$

Setzt man dieses Skalierungsverhalten in den Ausdruck für $\delta_{n\ell}$ ein, so folgt, dass die **Quantendefekte in erster Näherung unabhängig von n und positiv** sind. Eine schwache n -Abhängigkeit der Quantendefekte ergibt sich erst durch Beiträge höherer Ordnung und eine verfeinerte Modellierung des effektiven Potentials im Rumpfbereich.

8.2.3. Rumpfpenetration

Bei kleinem Drehimpuls ($\ell = 0, 1$) dringt das Valenzelektron teilweise in den Bereich der inneren Elektronen ein (den *Rumpf*) und erfährt dort ein stärkeres effektives Potential, da die Abschirmung der Kernladung unvollständig ist.

Um diesen Effekt quantitativ zu beschreiben, betrachten wir das effektive Zentralpotential

$$\hat{V}(\hat{r}) = \hat{V}_C(\hat{r}) + \hat{V}_{\text{Rumpf}}(\hat{r}),$$

das sich aus dem idealisierten Coulomb-Potential

$$V_C(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

und einem Korrekturterm $\hat{V}_{\text{Rumpf}}(\hat{r})$ zusammensetzt.

Das Rumpfpotential ist im Bereich kleiner Radien lokalisiert und beschreibt die Abweichung vom reinen $1/r$ -Verlauf infolge der reduzierten Abschirmung im Inneren. Dabei erfüllt das Rumpfpotential die Grenzbedingungen:

$$\hat{V}_{\text{Rumpf}}(\hat{r}) \approx \begin{cases} -\frac{(Z-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} & \text{für } r \rightarrow 0, \\ 0 & \text{für } r \gg a_0. \end{cases}$$

Dabei ergibt sich der Faktor $(Z-1)e^2$ aus der Differenz zwischen der vollständigen Kernladung Ze , die im Zentrum wirksam ist, und der effektiven Ladung e , welche das Elektron im Außenbereich spürt. Das Rumpfpotential beschreibt somit die zusätzliche Anziehung, die das Elektron im Zentrum erfährt.

Der Einfluss auf die Energie des Zustands $|n\ell\rangle$ ergibt sich aus der Störungstheorie erster Ordnung:

$$\Delta E_{n\ell}^{(1)} = \langle n\ell | \hat{V}_{\text{Rumpf}}(\hat{r}) | n\ell \rangle = \int_0^\infty |R_{n\ell}^{(0)}(r)|^2 \hat{V}_{\text{Rumpf}}(r) r^2 dr.$$

Da das Rumpfpotential $\hat{V}_{\text{Rumpf}}(r)$ im gesamten relevanten Bereich negativ ist, folgt unmittelbar, dass auch die Energiekorrektur $\Delta E_{n\ell}^{(1)}$ negativ ist. Physikalisch bedeutet dies: Aufgrund der unvollständigen Abschirmung durch die inneren Elektronen wirkt im Zentrum eine stärkere effektive Kernladung auf das Valenzelektron. Dieses erfährt somit eine größere Anziehung als im Wasserstoffatom und wird entsprechend stärker gebunden. Genau diese zusätzliche Bindungsenergie führt zu einem positiven Quantendefekt – d. h. die Energie des Zustands liegt unterhalb derjenigen eines idealen Wasserstoffatoms mit gleicher Hauptquantenzahl n .

Da $\hat{V}_{\text{Rumpf}}(r)$ nur im Bereich $r \lesssim a_0$ signifikant von Null abweicht, tragen zum Störungsintegral nur die Werte der Radialwellenfunktion bei kleinen Radien wesentlich bei. Aus Gl. (8.3) wissen wir, dass die Form der Wellenfunktion in diesem Bereich im Wesentlichen unabhängig von n ist – die n -Abhängigkeit zeigt sich lediglich in der Normierung. Damit folgt für den Energiebeitrag der Störung:

$$\Delta E_{n\ell}^{(1)} \propto \frac{1}{n^3}.$$

Die hier gefundene $1/n^3$ -Abhängigkeit der Energiekorrektur ist von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Quantendefekte. Insbesondere erklärt sie, warum $\delta_{n\ell}$ bei großen n weitgehend konstant bleibt; siehe Gl. (8.6).

Modellrechnung mit homogenem Rumpf

Um den Effekt der Rumpfpenetration explizit zu quantifizieren, betrachten wir ein einfaches Modell: Die Rumpfelektronen werden durch eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung mit konstanter Dichte bis zu einem Radius r_{EG} beschrieben. Die Gesamtladung dieser Verteilung beträgt $(Z-1)e$, wobei ein Elektron das Valenzelektron ist und die restlichen $Z-1$ Elektronen den Rumpf bilden. Zusätzlich befindet sich eine Punktladung $+Ze$ im Ursprung, die den Atomkern darstellt.

In diesem Modell ergibt sich für das effektive Zentralpotential:

$$V_{\text{Alkali}}(r) = \begin{cases} -\frac{(Z-1)e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{2r_{\text{EG}}} \left(\frac{r}{r_{\text{EG}}} \right)^2 - \frac{3}{2r_{\text{EG}}} + \frac{1}{r} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r < r_{\text{EG}}, \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r \geq r_{\text{EG}}. \end{cases}$$

Der Unterschied zum idealisierten Wasserstoffpotential $V_H(r) = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ ist das sogenannte Rumpfpotential:

$$V_{\text{Rumpf}}(r) = V_{\text{Alkali}}(r) - V_H(r) = -\frac{(Z-1)e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{2r_{\text{EG}}} \left(\frac{r}{r_{\text{EG}}} \right)^2 - \frac{3}{2r_{\text{EG}}} + \frac{1}{r} \right], \quad r < r_{\text{EG}},$$

und $V_{\text{Rumpf}}(r) = 0$ für $r \geq r_{\text{EG}}$.

Für kleine Radien nähern wir die Radialwellenfunktion durch ihr Verhalten bei $r \leq r_{\text{EG}} \lesssim a_0$ an:

$$|R_{nl}(r)|^2 \approx \frac{(\ell+n)!}{n^{2\ell+1}(n-\ell-1)!} \cdot \frac{4^{\ell+1}}{[(2\ell+1)!]^2} \cdot \frac{r^{2\ell}}{n^3 a_0^{2\ell+3}} \xrightarrow{n \gg \ell} \frac{4^{\ell+1}}{[(2\ell+1)!]^2} \cdot \frac{r^{2\ell}}{n^3 a_0^{2\ell+3}}.$$

Der Energiebeitrag in erster Ordnung der Störungstheorie lautet:

$$\Delta E_{nl}^{(1)} = \int_0^{r_{\text{EG}}} |R_{nl}(r)|^2 V_{\text{Rumpf}}(r) r^2 dr.$$

Die explizite Auswertung dieses Integrals mit der Näherung von $|R_{nl}(r)|^2$ für kleine Abstände ergibt:

$$\Delta E_{nl}^{(1)} = -\frac{(\ell+n)!}{n^{2\ell+1}(n-\ell-1)!} \cdot \frac{4^{\ell+1}}{[(2\ell+1)!]^2} \cdot \frac{3a_0(Z-1)^2}{4\ell^3 + 20\ell^2 + 31\ell + 15} \cdot \frac{1}{a_0} \cdot \left(\frac{r_{\text{EG}}}{a_0} \right)^{2\ell+2} \cdot \text{Ry.}$$

Dieses einfache Modell zeigt anschaulich, dass **für große ℓ** die Energiekorrektur infolge der Rumpfpenetration **exponentiell schnell** wie $(r_{\text{EG}}/a_0)^{2\ell}$ **verschwindet**, da die Zentrifugalbarriere das Eindringen des Elektrons in den Rumpfbereich stark unterdrückt. Für große ℓ ist ein Zugang zum Kernbereich nur durch quantenmechanisches Tunneln in den klassisch verbotenen Bereich möglich, was die exponentielle Unterdrückung erklärt.

8.2.4.

Polarisierbarkeit des Rumpfes

Neben der Rumpfpenetration trägt ein zweiter physikalischer Mechanismus wesentlich zum Quantendefekt bei: die *Polarisierbarkeit des Elektronenrumpfes*. Dabei handelt es sich um eine induzierte Wechselwirkung, die aus der Reaktion der inneren Elektronen auf das elektrische Feld des äußeren Elektrons resultiert.

Induziertes Dipolmoment und effektives Potential

Das Valenzelektron erzeugt ein elektrisches Feld

$$\hat{E}_{\text{Valenz}} = \frac{(-e)}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hat{r}}{\hat{r}^3},$$

das die Ladungsverteilung des Rumpfes leicht verschiebt und so ein *induziertes Dipolmoment*

$$\hat{d}_{\text{EG}} = \alpha_{\text{EG}} \hat{E}_{\text{Valenz}}$$

entsteht. Die Proportionalitätskonstante α_{EG} ist die Polarisierbarkeit¹ des Edelgasrumpfes und hängt von dessen elektronischer Struktur ab.

Der induzierte Dipol erzeugt wiederum ein schwaches, attraktives Potential, das auf das erzeugende Elektron zurückwirkt:

$$V_{\text{Pol}}(\hat{r}) = -\frac{1}{2} \hat{\mathbf{d}}_{\text{Pol}} \cdot \hat{\mathbf{E}}_{\text{Valenz}} = -\frac{1}{2} \alpha_{\text{EG}} \hat{\mathbf{E}}_{\text{Valenz}}^2 = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_{\text{EG}} e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}^4} = -\frac{\alpha_{\text{EG}} a_0}{\hat{r}^4} \cdot \text{Ry}. \quad (8.7)$$

wobei der Faktor 1/2 aus der Tatsache, dass dies ein induzierter Dipol ist, entsteht (siehe den klassischen Elektromagnetismus). Da die statische Polarisierbarkeit $\alpha_{\text{EG}} > 0$ stets positiv ist, senkt das Elektron durch die Ausbildung eines induzierten Dipols seine Energie – die Wechselwirkung ist daher attraktiv.

Da die Polarisierbarkeiten vieler Atomrumpfe experimentell oder theoretisch gut bekannt sind, eignet sich dieser effektive Zugang mit α_{EG} hervorragend für praktische Rechnungen. Um jedoch das physikalische Wesen dieser Polarisierbarkeit vollständig zu verstehen, leiten wir im Folgenden Teilabschnitt die Formel (8.7) aus einer rein quantenmechanischen Perspektive her.

Quantentheoretische Herleitung als Effekt zweiter Ordnung

Die Polarisierbarkeit α_{EG} des Edelgasrumpfes lässt sich mikroskopisch mittels quantenmechanischer Störungstheorie zweiter Ordnung herleiten. Als Störung betrachten wir die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des Valenzelektrons und dem induzierbaren Dipolmoment des Rumpfes:

$$\hat{V}_{\text{Pol}}^{(\text{EG+Valenz})} = -\hat{\mathbf{d}}_{\text{EG}} \cdot \hat{\mathbf{E}}_{\text{Valenz}}.$$

Dabei ist

$$\hat{\mathbf{d}}_{\text{EG}} = \sum_{i=1}^{Z-1} (-e) \hat{\mathbf{r}}_i$$

der elektrische Dipoloperator, der ausschließlich auf die Rumpfelektronen wirkt. Das elektrische Feld $\hat{\mathbf{E}}_{\text{Valenz}}$ hängt hingegen nur von der Position des Valenzelektrons ab und wirkt somit ausschließlich auf dieses.

Im ungestörten Zustand ist das Gesamtsystem im Produktzustand $|0_{\text{EG}}\rangle \otimes |n\ell\rangle$, wobei sich der Rumpf im Grundzustand befindet und das Elektron im Zustand $|n\ell\rangle$ verbleibt. Die Störung koppelt diesen Zustand an angeregte Rumpfzustände $|k_{\text{EG}}\rangle$, wobei das äußere Elektron unverändert bleibt.

Der Energiebeitrag in zweiter Ordnung der Störungstheorie lautet:

$$\hat{V}_{\text{Pol}} = - \sum_k \frac{|\langle k_{\text{EG}}, n\ell | \hat{V}_{\text{Pol}}^{(\text{EG+Valenz})} | 0_{\text{EG}}, n\ell \rangle|^2}{E_k^{\text{Rumpf}} - E_0^{\text{Rumpf}}}.$$

Da $\hat{\mathbf{E}}_{\text{Valenz}}$ nur auf das äußere Elektron wirkt, lässt sich \hat{V}_{Pol} als effektives Potential für das Valenzelektron interpretieren, das den Einfluss der Rumpfpolarisation vermittelt.

Die Polarisierbarkeit des Rumpfes ist dabei durch den symmetrischen, zweiten Rangs *Polarisierbarkeitstensor*

$$\alpha_{ij} = \frac{2}{\hbar} \sum_k \text{Re} \left[\frac{\langle 0_{\text{EG}} | \hat{d}_{\text{EG},i} | k_{\text{EG}} \rangle \langle k_{\text{EG}} | \hat{d}_{\text{EG},j} | 0_{\text{EG}} \rangle}{E_k^{\text{Rumpf}} - E_0^{\text{Rumpf}}} \right],$$

gegeben, wobei $i, j \in \{x, y, z\}$ kartesische Komponenten bezeichnen und der reelle Anteil dafür sorgt, dass der Tensor per Konstruktion symmetrisch und reel ist ($\alpha_{ij}^* = \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$).

Die resultierende Energieverschiebung lässt sich dann schlicht als Kontraktion des Polarisierbarkeitstensors mit dem äußeren elektrischen Feld schreiben:

$$\hat{V}_{\text{Pol}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} \hat{E}_{\text{Valenz},i} \hat{E}_{\text{Valenz},j}$$

¹Nicht zu verwechseln mit der Feinstrukturkonstante α .

8. Mehrelektronensysteme

wobei $\hat{E}_{\text{Valenz},i}$ die kartesischen Komponenten des elektrischen Feldes des Valenzelektrons sind. Diese Schreibweise verallgemeinert die klassische Formel für die Energie eines induzierten Dipols $\Delta E = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}/2$ auf anisotrope Systeme, in denen die Polarisierbarkeit richtungsabhängig ist.

Im Allgemeinen gilt, dass ein kartesischer Tensor zweiten Rangs stets in drei irreduzible Komponenten² zerlegt werden:

- eine *skalare* Komponente (die Spur): $\alpha_{\text{skalar}} = \text{Tr}(\alpha)/3$,
- eine *antisymmetrische, vektorielle* Komponente (Pseudovektor),
- und eine *symmetrische, spurfrei-tensorielle* Komponente.

Da der Grundzustand des Edelgasrumpfes kugelsymmetrisch ist, bleibt der Tensor α_{ij} unter Drehungen des Rumpfes unverändert. Das hat zur Folge, dass allein der skalare Anteil des Polarisierbarkeitstensors ungleich null ist:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{\text{EG}} \cdot \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \alpha_{\text{EG}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \alpha_{ii} = \frac{2}{3\hbar} \sum_k \frac{|\langle k_{\text{EG}} | \hat{\mathbf{d}}_{\text{EG}} | 0_{\text{EG}} \rangle|^2}{E_k^{\text{Rumpf}} - E_0^{\text{Rumpf}}},$$

und man erhält:

$$\hat{V}_{\text{Pol}} = -\frac{\alpha_{\text{EG}}}{2} \sum_i E_{\text{Valenz},i}^2 = -\frac{1}{2} \alpha_{\text{EG}} |\mathbf{E}_{\text{Valenz}}|^2.$$

Setzt man das elektrische Feld in \hat{V}_{Pol} ein, so ergibt sich das effektive Potential:

$$\hat{V}_{\text{Pol}}(\hat{r}) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha_{\text{EG}} e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}^4} = -\frac{\alpha_{\text{EG}} a_0}{\hat{r}^4} \text{ Ry},$$

in Übereinstimmung mit Gl. (8.7), die aus einer semiclassischen Perspektive hergeleitet wurde.

Diese Herleitung zeigt explizit, dass das Polarisationspotential physikalisch auf *virtuellen Dipolübergängen* im Rumpf beruht – ein typischer Effekt zweiter Ordnung in der Störungstheorie. Im vorhergehenden Abschnitt wurde dies bereits in Form eines effektiven Potentials mit klassischer Polarisierbarkeit beschrieben.

Erwartungswert des Polarisationspotentials

Das Polarisationspotential wirkt zwar durch virtuelle Anregungen des Rumpfes nur in zweiter Ordnung, es stellt jedoch ein effektives Potential dar, das in erster Ordnung der Störungstheorie direkt auf das äußere Elektron wirkt. Sein Effekt kann deshalb so berechnet werden:

$$\Delta E_{n\ell}^{(1)} = \langle n\ell | \hat{V}_{\text{Pol}}(\hat{r}) | n\ell \rangle = -\alpha_{\text{EG}} a_0 \cdot \left\langle \frac{1}{\hat{r}^4} \right\rangle_{n\ell} \cdot \text{Ry}.$$

Für wasserstoffartige Zustände lässt sich der Erwartungswert analytisch berechnen. Er ergibt sich zu:

$$\left\langle \frac{1}{\hat{r}^4} \right\rangle_{n\ell} = \frac{1}{a_0^4} \cdot \frac{3n^2 - \ell(\ell + 1)}{2n^5(\ell - 1/2)\ell(\ell + 1/2)(\ell + 1)(\ell + 3/2)},$$

für $\ell \geq 1$. Daraus folgt die exakte Energieverschiebung in erster Ordnung:

$$\Delta E_{n\ell}^{(1)} = -\frac{\alpha_{\text{EG}}}{a_0^3} \cdot \frac{3n^2 - \ell(\ell + 1)}{2n^5(\ell - 1/2)\ell(\ell + 1/2)(\ell + 1)(\ell + 3/2)} \cdot \text{Ry}.$$

²Diese Zerlegung entspricht den irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe SO(3); dabei transformiert die skalare Komponente als Skalar, die antisymmetrische als Vektor (Pseudovektor), und die symmetrische, spurfrei-tensorielle als quadrupolartige Komponente.

Skalierungsverhalten.

- Der Beitrag fällt mit wachsender Hauptquantenzahl n wie $1/n^3$ ab – ebenso wie der Penetrationseffekt. Diese Skalierung führt dazu, dass die Quantendefekte in führender Näherung nur schwach von n abhängen; siehe Gl. (8.5).
- Der Beitrag nimmt mit wachsendem Drehimpulsquantenzahl ℓ rasch ab – wie $\propto 1/\ell^5$ für $\ell \ll n$. Die rasche Abnahme mit ℓ ist auf die Potenzialbarriere zurückzuführen, die das Valenzelektron in immer größerem Abstand vom Elektronenrumpf hält und somit zu einer geringeren Polarisation führt³.

Beispiel: Polarisationseffekt bei Natrium. Um die Bedeutung des Polarisationseffekts zu erkennen, können wir den theoretisch erwarteten Quantendefekt mit den experimentellen Werten aus Tabelle 8.1 vergleichen. Der Quantendefekt aufgrund der Rumpfpolarisation ergibt sich aus:

$$\delta_{nl}^{(\text{theo})} \approx \frac{\alpha_{\text{EG}}}{2a_0^3} \cdot \frac{3n^2 - \ell(\ell + 1)}{2n^2(\ell - 1/2)\ell(\ell + 1/2)(\ell + 1)(\ell + 3/2)}.$$

Für den Na^+ -Rumpf verwenden wir den Literaturwert der Polarisierbarkeit $\alpha_{\text{EG}} \approx 1.00 a_0^3$. Der Vergleich für die d- und f-Zustände ist in Tabelle 8.2 dargestellt.

Zustand (nl)	$\delta_{nl}^{(\text{exp})}$	$\delta_{nl}^{(\text{theo})}$	Anteil	Bemerkung
3d	0.0102	0.0074	$\approx 73\%$	Rest aus Rumpfpenetration
10d	0.0144	0.0093	$\approx 65\%$	Rest aus Rumpfpenetration
4f	0.0012	0.0012	$\approx 100\%$	Fast nur Polarisation
10f	0.0014	0.0015	$\approx 100\%$	Fast nur Polarisation

Tabelle 8.2.: Vergleich der experimentellen Quantendefekte für Natrium (siehe Tabelle 8.2) mit den aus dem Polarisationseffekt berechneten Werten. Der Vergleich zeigt, wie die Rumpfpenetration mit abnehmendem Bahndrehimpuls ℓ an Bedeutung gewinnt.

Vergleich von Penetrations- und Polarisationseffekt

Beide Effekte, die Rumpfpenetration und die Rumpfpolarisation, führen zu einer Abweichung der Energieniveaus vom Wasserstoffmodell. Ihr physikalischer Ursprung und ihre Abhängigkeit vom Bahndrehimpuls ℓ sind jedoch grundlegend verschieden: Die Penetration ist ein Kurzstreckeneffekt, der einen direkten Überlapp der Wellenfunktion mit dem Rumpf erfordert, während die Polarisation ein Langstreckeneffekt ist, der durch das elektrische Feld des Valenzelektrons aus größerer Entfernung wirkt.

Zustände mit niedrigem $\ell \leq 1$ (s- und p-Zustände):

Hier dominiert der **Penetrationseffekt**. Für kleine ℓ ist die Zentrifugalbarriere schwach oder nicht vorhanden, sodass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Rumpfbereich ($r \lesssim r_{\text{EG}}$) beträchtlich ist. Das Elektron erfährt dort die verstärkte Anziehung durch die unvollständig abgeschirmte Kernladung – mit einer entsprechend großen, negativen Energiekorrektur.

Zustände mit hohem $\ell \gg 1$ (d-, f-, g-Zustände):

Bei hohem Drehimpuls verhindert die starke Zentrifugalbarriere $\propto \ell(\ell + 1)/r^2$, dass das Elektron in den Rumpfbereich eindringt. Dieser Bereich liegt dann im **klassisch verbotenen Gebiet**. Der Penetrationseffekt

³Für $\ell = 0$ ist die Elektronendichte im Kernbereich nicht verschwindend, sodass das stark ansteigende Polarisationspotential zu einer Divergenz im Erwartungswert führt. Dies zeigt die Grenze der Gültigkeit des Modells. Eine realistische Beschreibung erfordert eine Modifikation des Potentials im kurzreichweitigen Bereich, z. B. durch Pseudopotentiale oder einen Cutoff $V(r) \sim -C_4/(r^2 + r_c^2)^2$.

ist nur durch **Quantentunneln** möglich und fällt daher mit wachsendem ℓ *exponentiell* ab (im Modell etwa $\sim (r_{\text{EG}}/a_0)^{2\ell}$).

Der **Polarisationseffekt** hingegen erfordert kein Eindringen in den Rumpf. Er beruht darauf, dass das Elektron ein elektrisches Feld erzeugt, das den Rumpf anregt – auch aus großer Entfernung. Obwohl das Elektron im **klassisch erlaubten Bereich** verbleibt, wirkt sein Feld am Ort des Rumpfes. Da der Abstand zum Rumpf mit steigendem ℓ zunimmt, nimmt dieser Effekt nur *polynomiell* ab (etwa $\sim 1/\ell^5$). Für große ℓ wird der Polarisationseffekt somit zum dominanten Korrekturmechanismus.

Die wichtigsten Unterschiede sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst:

Eigenschaft	Rumpfpenetration	Rumpfpolarisation
Mechanismus	Quantentunneln durch die Zentrifugalbarriere	Fernwirkung durch das elektrische Feld
Dominanter Ort	Klassisch verbotener Bereich ($r < r_{\text{EG}}$)	Klassisch erlaubter Bereich ($r \gg r_{\text{EG}}$)
Erfordert	Direkten Wellenfunktionsüberlapp mit dem Rumpf	Elektrisches Feld des Elektrons am Rumpf
Abfall bei $\ell \gg 1$	Exponentiell unterdrückt	Polynomiell unterdrückt ($\sim 1/\ell^5$)

Tabelle 8.3.: Vergleich der wesentlichen Eigenschaften von Rumpfpenetration und Rumpfpolarisation bei Zuständen mit hohem Bahndrehimpuls ℓ .

Eine abschließende Überlegung über die Hierarchie der Zeitskalen und ihre Folgen

Die gesamte Behandlung des Polarisierbarkeitseffekts basiert auf einer konzeptionellen Trennung der Dynamik zwischen dem äußeren Elektron und den Rumpfelektronen. Diese Trennung lässt sich durch eine *Hierarchie der Zeitskalen* motivieren:

- Die Anregungsenergien der Rumpfelektronen $E_k^{\text{Rumpf}} - E_0^{\text{Rumpf}}$ liegen typischerweise im Bereich mehrerer Elektronenvolt,
- während das äußere Elektron – insbesondere in hoch angeregten Zuständen – nur mit wenigen Millielektronenvolt angeregt werden kann.

Da die zeitliche Entwicklung eines Quantenzustands durch die Schrödinger-Gleichung über die Energie festgelegt ist, reagiert ein System mit großen Energieabständen deutlich schneller auf äußere Einflüsse. Der Rumpf kann sich daher viel schneller als das äußere Elektron anpassen und reagiert auf dessen langsame Bewegung quasi-instantan.

Diese Hierarchie der Zeit- und Energieskalen erlaubt eine adiabatische Beschreibung: Der Rumpf befindet sich stets in einem Zustand minimaler Energie, der sich *parametrisch* mit dem Ort des Valenzelektrons verändert – ein konzeptionell ähnlicher Zugang wie in der Born-Oppenheimer-Näherung der Molekülfysik.

8.2.5. Ausblick: Die physikalische Bedeutung der Quantendefekte

Die bisherige Behandlung beruhte auf einer effektiven Störungsrechnung, bei der die Abweichungen vom idealisierten Coulomb-Potential im Bereich kleiner Radien $r \lesssim a_0$ als lokalisierte Störung modelliert wurden. Diese Störung bewirkt eine Energieverschiebung $\Delta E_{nl} \sim 1/n^3$, die im Rahmen der Rydberg-Formel einem konstanten Quantendefekt δ_{nl} zugeordnet werden kann.

Dies wirft jedoch eine tiefere Frage auf: Ist die Modifikation des Ausdrucks $n \rightarrow n - \delta_{nl}$ in der Rydberg-Formel nur eine rechnerische Bequemlichkeit – oder steckt dahinter ein fundamentaler physikalischer Mechanismus?

Tatsächlich besitzen die Quantendefekte δ_ℓ eine klare physikalische Bedeutung, die auf die Struktur der Schrödinger-Gleichung im Coulomb-Potential und die geänderten Randbedingungen infolge der Rumpfwechselwirkung zurückgeht.

Außenbereich als Lösung der Coulomb-Gleichung

Außerhalb des Rumpfbereichs ($r \gg a_0$) ist das effektive Zentralpotential rein wasserstoffartig:

$$V(\hat{r}) \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hat{r}}.$$

Die radiale Schrödingergleichung besitzt in diesem Fall – unabhängig von Randbedingungen – zwei linear unabhängige Lösungen, die jeweils nur vom Drehimpuls ℓ und der Energie E abhängen.

- die *reguläre Coulomb-Lösung* $f_{E,\ell}(r)$, die sich für $r \rightarrow 0$ wie $\sim r^\ell$ verhält,
- und die *irreguläre Coulomb-Lösung* $g_{E,\ell}(r)$, die für $r \rightarrow 0$ divergiert wie $\sim 1/r^{\ell+1}$.

Diese beiden Lösungen haben wir bereits in Kapitel 3 für das Wasserstoffatom getroffen; siehe Gl. (3.27). Dort wurde die irreguläre Lösung jedoch ausgeschlossen, da sie im gesamten Raum zu einer nicht normierbaren Wellenfunktion führt.

Im Fall eines Alkaliatoms behalten wir jedoch beide Lösungen im äußeren Bereich ($r \geq a_0$) bei, da dort das Potential rein Coulomb-artig ist. Anders als beim Wasserstoffatom wird die zulässige Lösung hier nicht durch eine Randbedingung bei $r = 0$ bestimmt – im Inneren ist die Wellenfunktion aufgrund des komplexen Rumpfpotentials zwar modifiziert, bleibt aber regulär und ist für unsere Betrachtung nicht relevant. Entscheidend ist vielmehr, dass die Lösung bei einem Übergangspunkt $r = r_0 \gg a_0$, oberhalb dessen das Potential effektiv Coulomb-Charakter annimmt, glatt an die äußere Coulomb-Lösung anschließt. Um diese Anschlussbedingung erfüllen zu können, ist eine Überlagerung aus regulärer und irregulärer Coulomb-Lösung erforderlich. Die Divergenz von $g_{E,\ell}(r)$ bei kleinen r ist dabei unerheblich, da die physikalische Wellenfunktion im inneren Bereich ohnehin nicht durch die Coulomb-Gleichung beschrieben wird.

Quantisierungsbedingung im Coulomb-Potential

Für gebundene Zustände (mit $E < 0$) wird die Energie durch die sogenannte effektive Hauptquantenzahl ν ausgedrückt:

$$E = -\frac{\text{Ry}}{\nu^2},$$

wobei ν a priori eine unbestimmte Zahl ist.

Die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung im Coulomb-Potential ist dann eine Überlagerung von f_ℓ und g_ℓ :

$$R_{\nu,\ell}(r) \sim f_{\nu,\ell}(r) - g_{\nu,\ell}(r) \tan(\Delta\phi),$$

wobei $\Delta\phi$ die relative Phase zwischen regulärer und irregulärer Lösung bezeichnet; diese hängt von ℓ und der Energie ab.

Beide Komponenten enthalten für große r exponentiell abfallende und wachsende Terme (ohne dies hier im Detail zu zeigen). Damit $R_{\nu,\ell}(r)$ keinen exponentiell wachsenden Anteil für $r \rightarrow \infty$ besitzt, müssen sich die divergierenden Komponenten aus f und g exakt auslöschen. Diese Auslöschungsbedingung bestimmt die zulässigen Werte von ν .

Die perfekte Auslösung erfolgt, wenn die Bedingung erfüllt ist:

$$\sin(\pi\nu + \Delta\phi) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \pi\nu + \Delta\phi = n\pi,$$

8. Mehrelektronensysteme

mit $n \in \mathbb{N}$. Daraus folgt unmittelbar:

$$\nu = n - \delta_\ell, \quad \text{mit} \quad \delta_{n\ell} = \frac{\Delta\phi}{\pi},$$

sodass sich die Energie als

$$E_{n\ell} = -\frac{\text{Ry}}{(n - \delta_\ell)^2}$$

ergibt. Die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ ist somit direkt mit dem Quantendefekt δ_ℓ verknüpft.

Bedeutung: Der Quantendefekt δ_ℓ beschreibt somit die Phasenverschiebung, die die Coulomb-Wellenfunktion durch das kurzreichweite Potential des Rumpfes erfährt. Diese Phasenverschiebung verändert die Quantisierungsbedingung gegenüber dem idealisierten Wasserstofffall und führt zu den beobachteten Abweichungen in der Rydberg-Serie realer Atome. Der Quantendefekt ist demnach nicht nur eine rechnerische Hilfsgröße, sondern besitzt eine klar definierte physikalische Bedeutung im Rahmen der Streutheorie und der modifizierten Randbedingungen des Coulomb-Problems.

Semiklassische Interpretation der Phasenverschiebung

Bereits in Kapitel 2 wurde diskutiert, dass die Phase einer Wellenfunktion im WKB-Formalismus direkt mit der klassischen Wirkung $S = \int p dr$ verknüpft ist. Diese Sichtweise erlaubt eine semiklassische Interpretation der Phasenverschiebung $\Delta\phi$: Sie misst die Differenz der akkumulierten Phase zwischen dem effektiven Zentralpotential eines idealisierten Wasserstoffatoms (mit punktförmigem Kern)

$$V_H(r) = V_C(r) + V_{Zf}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2}$$

und dem tatsächlichen effektiven Potential

$$V_{\text{Alkali}}(r) = V_C(r) + V_{Zf}(r) + V_{\text{Rumpf}}(r) + V_{\text{Pol}}(r),$$

das neben der Coulomb-Wechselwirkung $V_C(r)$ und der Zentrifugalbarriere $V_{Zf}(r)$ auch Korrekturterme aufgrund der Rumpfpenetration $V_{\text{Rumpf}}(r)$ und der Polarisierbarkeit $V_{\text{Pol}}(r)$ berücksichtigt.

Die Phasendifferenz ergibt sich als Differenz zweier WKB-Integrale über den klassisch erlaubten Bereich zwischen den jeweiligen inneren Wendepositionen:

$$\Delta\phi = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \left[\int_{r_{\min}^{(\text{Alkali})}}^{r_0} \sqrt{E - V_{\text{Alkali}}(r)} dr - \int_{r_{\min}^{(H)}}^{r_0} \sqrt{E - V_H(r)} dr \right],$$

wobei $r_{\min}^{(\text{Alkali})}$ und $r_{\min}^{(H)}$ die jeweiligen inneren Wendepunkte des Elektrons im effektiven bzw. idealisierten Potential bezeichnen.

Für die folgende Diskussion nehmen wir an, dass die Differenz der Wendepositionen vernachlässigbar ist, also $r_{\min}^{(\text{Alkali})} \approx r_{\min}^{(H)} = r_{\min}$, und verwenden einen gemeinsamen unteren Integrationspunkt. Diese Näherung ist insbesondere dann gerechtfertigt, wenn die Korrekturpotentiale $V_{\text{Rumpf}}(r)$ und $V_{\text{Pol}}(r)$ im Vergleich zum dominierenden Coulomb-Term klein sind – was insbesondere aufgrund der Zentrifugalbarriere bei großen Drehimpulsquantenzahlen $\ell \gg 1$ der Fall ist.

Da im Rumpfbereich $r \leq r_0 \approx a_0$ die Bedingungen

$$|E| \ll |V_{\text{Rumpf}}(r)|, \quad |E| \ll |V_{\text{Pol}}(r)|, \quad \text{und} \quad |E| \ll |V_H(r)|$$

erfüllt sind, dominiert dort das Potential gegenüber der Gesamtenergie. Der Integrand lässt sich daher in der WKB-Näherung zu

$$\sqrt{E - V_{\text{Alkali}}(r)} \approx \sqrt{-V_{\text{Alkali}}(r)}$$

vereinfachen, sodass die Phasendifferenz zu

$$\Delta\phi \approx \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{r_{\min}}^{r_0} \left[\sqrt{-V_H(r) - V_{\text{Rumpf}}(r) - V_{\text{Pol}}(r)} - \sqrt{-V_H(r)} \right] dr$$

wird.

Daraus folgen zwei zentrale Erkenntnisse, die wir in Abschnitt 8.2.2 bereits unabhängig mittels Störungstheorie gefunden haben:

- **Energieunabhängigkeit:** Der Ausdruck für $\Delta\phi$ hängt im kurzreichweiten Bereich nicht von der Gesamtenergie E ab. Somit ist auch der Quantendefekt $\delta_\ell = \Delta\phi/\pi$ in guter Näherung unabhängig von der Hauptquantenzahl n .
- **Positiver Quantendefekt:** Da sowohl das Rumpfpotential $V_{\text{Rumpf}}(r)$ als auch das Polarisationspotential $V_{\text{Pol}}(r)$ negativ sind (siehe vorhergehende Abschnitte) – das Elektron wird stärker als im idealisierten Wasserstoffatom an den Kern gebunden – ist der Integrand positiv. Die Phasendifferenz $\Delta\phi$ – und damit der Quantendefekt δ_ℓ – ist daher *positiv*.

Physikalisch bedeutet dies: Im kurzreichweiten Bereich ist die effektive Abschirmung durch die Rumpfelektronen unvollständig, sodass das Valenzelektron dort eine stärkere Nettoanziehung durch die positive Kernladung erfährt als im Außenbereich. Diese stärkere Anziehung führt zu einer erhöhten kinetischen Energie (schnellerer Bewegung) im Zentrum und somit zu einer stärkeren Phasenakkumulation. Um die stehende Wellenbedingung dennoch zu erfüllen, muss die effektive Hauptquantenzahl reduziert werden, also $v = n - \delta_\ell$.

8.3. Innere Schalen und Röntgenspektren

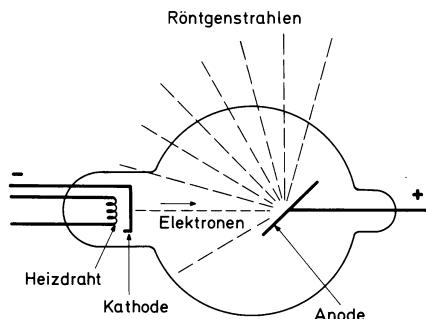


Abbildung 8.5.: Schema einer Röntgenröhre. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

Die Anode wird in einer Röntgenröhre mit schnellen Elektronen beschossen. Dabei entsteht Röntgenstrahlung mit Wellenlängen $\lambda \sim 0,1 \dots 10 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} \equiv 0,1 \text{ nm}$), entsprechend Energien $h\nu \sim 100 \dots 1 \text{ keV}$. Das Spektrum der Röntgenstrahlung besteht aus einem Kontinuum (aufgrund Bremsstrahlung) und aus Linien, die charakteristisch für das Anodenmaterial sind.

Das Linienspektrum entsteht durch Übergänge zwischen inneren Zuständen eines Atoms. Diese Zustände sind normalerweise voll besetzt. Durch den Elektronenbeschuss kann aber ein Elektronen aus einer inneren Schale herausgeschlagen werden. Das entstehende *Loch* wird durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt und die Bindungsenergie wird abgestrahlt.

Die inneren Schalen werden historisch mit Buchstaben K, L, M, \dots usw. durchnummieriert, wobei K der Hauptquantenzahl $n = 1$ entspricht, L entspricht $n = 2$, usw. Die Übergänge, die auf der gleichen inneren Schale enden, bilden eine Serie und werden mit griechischen Buchstaben durchnummieriert. K_α entspricht

8. Mehrelektronensysteme

dem Übergang $n = 2 \rightarrow n = 1$, K_β entspricht dem Übergang $n = 3 \rightarrow n = 1$, usw. Durch die anderen inneren Elektronen wird die Kernladung für das Elektron, das für den Übergang verantwortlich ist, abgeschirmt. Und zwar etwa um 1 in der K -Schale und etwa um 7,4 in der L -Schale.

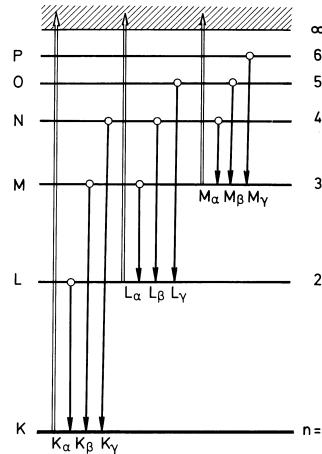


Abbildung 8.6.: Termschema für Röntgenlinienspektrum. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

Röntgenspektren werden vom komplizierten Aufbau von äußerem (ggfs. nur teilweise besetzten) Schalen nicht beeinflusst und sind daher im Allgemeinen wesentlich einfacher als optische Spektren.

8.4. Das Helium-Atom

Das Helium Atom ist das einfachste Mehrelektronensystem. Wir wollen seine Energiestruktur im Folgenden näher verstehen. Beginnen wir dazu mir dem Hamiltonoperator des Zwei-Elektronen Systems:

$$H = \underbrace{\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{H^{(1)}} + \underbrace{\frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{H^{(2)}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{=:V} \quad (8.8)$$

Vernachlässigen wir zunächst wieder den Elektron-Elektron Wechselwirkungsterm, also $V = 0$. Die Eigenfunktionen können dann einfach als wasserstoffähnliche Produktwellenfunktionen geschrieben werden.

$$\rightsquigarrow u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \cdot u_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \quad (8.9)$$

$$\rightsquigarrow (H^{(1)} + H^{(2)}) u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = Eu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (8.10)$$

mit Eigenenergien:

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{1}{2} \mu c^2 (2\alpha)^2 \left\{ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right\}. \quad (8.11)$$

Die Grundzustandsenergie des Heliumatoms ist also 8× größer als beim Wasserstoffatom!

Aus der Quantenfeldtheorie folgt nach dem Spin-Statistik-Theorem, dass die Gesamt-Wellenfunktion für Fermionen (Teilchen mit halbzahligem Drehimpuls) antisymmetrisch und die für Bosonen (Teilchen mit ganzzahligem Drehimpuls) symmetrisch unter Vertauschung zweier Teilchen sein muss. Für die Raumwellenfunktion zweier Elektronen erhalten wir daher:

$$u(q_1, q_2) = -u(q_2, q_1) \quad (\text{für symm. Spinwellenfkt.}) \quad (8.12)$$

mit $q_i = \{n_i, \ell_i, m_i\}$ den Quantenzahlen der Raumwellenfunktion des i -ten Elektrons.

Für den Spezialfall, dass beide Teilchen die gleiche Quantenzahlen besitzen, also $q_1 = q_2 = q$ ergibt sich daher:

$$u(q, q) = -u(q, q) \stackrel{!}{=} 0. \quad (8.13)$$

In diesem Fall verschwindet die Wellenfunktion! Dies bezeichnen wir auch als *Pauli-Prinzip*: zwei Elektronen können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Für die Raumwellenfunktion zweier Teilchen können wir zwei Linearkombinationen bilden, die symmetrisch oder antisymmetrisch unter Vertauschung zweier Teilchen sind.

Symmetrische Raumwellenfunktion:

$$u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ u_{q_1}(1) \cdot u_{q_2}(2) + u_{q_1}(2) \cdot u_{q_2}(1) \}. \quad (8.14)$$

Antisymmetrische Raumwellenfunktion:

$$u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ u_{q_1}(1) \cdot u_{q_2}(2) - u_{q_1}(2) \cdot u_{q_2}(1) \}. \quad (8.15)$$

Für die Wahrscheinlichkeitsdichten erhalten wir in den zwei Fällen:

$$\begin{aligned} |u_{a,s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 &= \frac{1}{2} \left\{ |u_{q_1}(1)|^2 |u_{q_2}(2)|^2 + |u_{q_1}(2)|^2 |u_{q_2}(1)|^2 \right. \\ &\quad \left. \pm 2 \operatorname{Re} [u_{q_2}^*(1) u_{q_1}(1) u_{q_1}^*(2) u_{q_2}(2)] \right\}. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Im Falle einer antisymmetrischen Raumwellenfunktion ergibt sich aus obiger Formel, dass für $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 \rightsquigarrow |u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = 0$. Zwei Elektronen mit gleichem Spin können sich also nicht am gleichen Ort aufhalten. Umgekehrt ergibt sich für den Fall einer symmetrischen Raumwellenfunktion eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Elektronen am gleichen Ort.

8.4.1. Spinwellenfunktion für das Zwei-Elektronensystem

Die zwei Elektronen im Helium bilden zwei Spin-1/2 Teilchen $|\mathbf{s}_1| = \hbar/2$ und $|\mathbf{s}_2| = \hbar/2$. Wie sehen die Gesamtwellenfunktionen des Spins aus, die wir aus diesen beiden Teilchen bilden können?

Nach den Regeln der Drehimpulskopplung erhalten wir zwei verschiedene Gesamtdrehimpulse:

(a) Triplet-Zustand $|\mathbf{S}| = 1$

$$|S = 1, m_S = 1\rangle = \chi_+(1)\chi_+(2) = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (8.17)$$

$$|S = 1, m_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \} \quad (8.18)$$

$$|S = 1, m_S = -1\rangle = \chi_-(1)\chi_-(2) = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (8.19)$$

Diese Gesamtspinwellenfunktion ist *symmetrisch* unter der Permutation zweier Teilchen.

(b) Singulett-Zustand $|\mathbf{S}| = 0$

$$|S = 0, m_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \} \quad (8.20)$$

8. Mehrelektronensysteme

Diese Gesamtspinwellenfunktion ist *antisymmetrisch* unter der Permutation zweier Teilchen.

Die Gesamtwellenfunktion der beiden Elektronen im Helium Atom ergibt sich als Produktwellenfunktion aus dem Raum- und Spin-Anteil. Dabei müssen wir beachten, dass die *Gesamtwellenfunktion immer antisymmetrisch* unter Vertauschung der beiden Elektronen ist! Für eine symmetrische Raumwellenfunktion muss also die Spinwellenfunktion antisymmetrisch sein und umgekehrt.

$$\Psi = u_{a,s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \otimes \chi_{s,a}. \quad (8.21)$$

8.4.2. Grundzustandswellenfunktion für Helium $S = 0$

$$\Psi = u_{1,0,0}(1) u_{1,0,0}(2) \otimes \chi_a = u_{1,0,0}(1) u_{1,0,0}(2) \otimes |S = 0, m_S = 0\rangle \quad (8.22)$$

Für die Grundzustandsenergie des Singulett $S = 0$ Zustands erhalten wir damit:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \mu c^2 (Z\alpha)^2 \left\{ \frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} \right\} \\ &= -108,8 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (8.23)$$

Der energetisch niedrigste Zustand für eine symmetrische Spinwellenfunktion mit $S = 1$ muss eine antisymmetrische Raum-Wellenfunktion aufweisen. Diese können wir z. B. aus dem 1s und 2s Zustand bilden:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ u_{1,0,0}(1) u_{2,0,0}(2) - u_{2,0,0}(1) u_{1,0,0}(2) \} \otimes \chi_s \quad (8.24)$$

Für die Gesamtenergie dieses Zustands erhalten wir:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \mu c^2 (Z\alpha)^2 \left\{ \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} \right\} \\ &= -68 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (8.25)$$

Das Umklappen eines Spins „kostet“ also ca. ~ 40 eV – und das, ohne dass eine explizite Spin-Abhängigkeit des Hamiltonoperators vorliegt!

8.4.3. Einfluss der Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Lage der Energieniveaus

Um den Einfluss der Elektron-Elektron Wechselwirkung auf die Zustände im Helium Atom zu ermitteln, betrachten wir den Wechselwirkungsterm

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (8.26)$$

als Störoperator und ermitteln in erster Ordnung Störungstheorie die Verschiebung der Energieniveaus.

(a) für Singulett $S = 0$ Grundzustand

$$\Delta E = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u_{1,0,0}^*(1) u_{1,0,0}^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_{1,0,0}(1) u_{1,0,0}(2) \quad (8.27)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 e |u_{1,0,0}(1)|^2 \underbrace{\int d\mathbf{r}_2 \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |u_{1,0,0}(2)|^2}_{\text{Potential aufgrund des zweiten Elektrons}} \quad (8.28)$$

$$= 34 \text{ eV} \quad (8.29)$$

Für die Gesamtenergie des E_{1s1s} Zustands erhält man also:

$$E_{1s1s} = -74,8 \text{ eV}, \quad (8.30)$$

in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gemessenen Wert von $E_{1s1s}^{\text{exp}} = -78,975 \text{ eV}$.

(b) für ersten angeregten Zustand des Singulett- bzw. Triplettsystems erhält man:

$$\Delta E^{s,t} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \int (u_{1,0,0}(1)u_{2,0,0}(2) \pm u_{1,0,0}(2)u_{2,0,0}(1))^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \\ (u_{1,0,0}(1)u_{2,0,0}(2) \pm u_{1,0,0}(2)u_{2,0,0}(1)) d^3r_1 d^3r_2 \quad (8.31)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \underbrace{\int d^3r_1 d^3r_2 |u_{1,0,0}(1)|^2 |u_{2,0,0}(2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{=: J \text{ direktes Integral}} \right. \\ \left. \pm \underbrace{\int d^3r_1 d^3r_2 u_{1,0,0}^*(2) u_{2,0,0}^*(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_{1,0,0}(1) u_{2,0,0}(2)}_{=: K \text{ Austausch-Integral}} \right\} \quad (8.32)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \{J \pm K\}. \quad (8.33)$$

Die Austauschenergie beträgt $\sim 0,4 \text{ eV}$. Der Spin Triplet-Zustand liegt dabei energetisch tiefer gegenüber dem Spin-Singulett Zustand. Grund dafür ist, dass im Triplet-Zustand die räumliche Position der Elektronen aufgrund der antisymmetrischen Spinwellenfunktion eher antikorrelierst sind und die Kernladung somit für das einzelne Elektron weniger stark abgeschirmt wird.

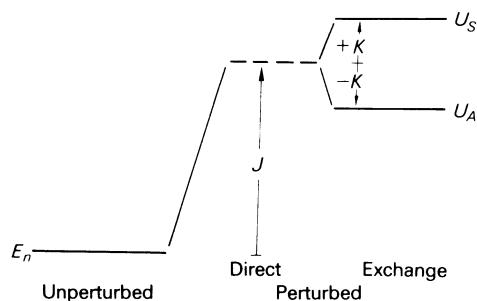


Abbildung 8.7.: Energie-Niveaus für angeregten Helium-Zustand (schematisch). Gezeigt ist die Auswirkung des direkten Integrals J und des Austausch-Integrals K . [aus: Woodgate, Elementary Atomic Structure]

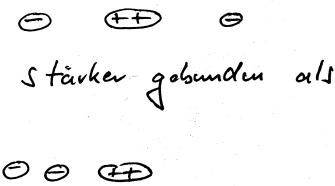


Abbildung 8.8.: Zur Lage des Triplet-Zustands.

8.4.4. Doppelt angeregte Zustände im Helium Atom

Bisher wurde immer nur die Anregung eines der beiden Elektronen betrachtet. Was passiert, wenn beide Elektronen in höher angeregte Zustände angeregt werden? Die Energie des doppelt angeregten Helium-Atoms ist größer als die Energie, die erforderlich ist, um vom Helium-Atom im Grundzustand ein Elektron zu entfernen. Ein doppelt angeregtes Helium Atom kann daher energetisch in He^+ und ein freies Elektron zerfallen. Wir bezeichnen diesen Prozess auch als *Autoionisation*.

Als Energiebilanz dafür finden wir aus dem Vergleich zwischen der Energie des E_{2s2s} Zustands und des ionisierten Helium Zustands:

$$E_{2s2s} = -\frac{1}{2}\mu c^2(2\alpha)^2 \left\{ \frac{1}{2^2} + \frac{1}{2^2} \right\} \sim -27,2 \text{ eV} \quad (8.34)$$

$$E_{\text{He}^+} + E_e = -\frac{1}{2}\mu c^2 (2\alpha)^2 \frac{1}{1^2} + E_e \sim -54,4 \text{ eV} + E_e. \quad (8.35)$$

In dem Autonisationsprozess können also ca. 27 eV an Energie freigesetzt werden. Diese werden als kinetische Energie an das freie Elektron abgegeben.

8.4.5. Helium-Term Schema

Optische Übergänge können nicht zwischen Singulett und Tripletzt Zuständen stattfinden, **Interkombinations-Verbot**. Helium in Zuständen des Tripletz-Systems wird als *Orthohelium* bezeichnet, Helium in Singulett Zuständen als *Parahelium*.

8.5. Mehrelektronensysteme

Wie können wir die Ideen vom Zwei-Elektronensystem auf Vielelektronensysteme übertragen? Betrachten wir dazu zunächst den Hamiltonoperator des Vierteilchensystems:

$$H = \sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (8.36)$$

Im Allgemeinen ist dieses Vielkörperproblem nicht exakt lösbar, und wir müssen uns mit einigen Näherungen behelfen, um die wesentlichen Effekte der Elektron-Elektron Wechselwirkung zu verstehen. Dabei teilen wir den Hamiltonoperator in einen Anteil mit Zentralfeld Symmetrie H_c und einen nicht-Zentralfeldanteil H_1 auf,

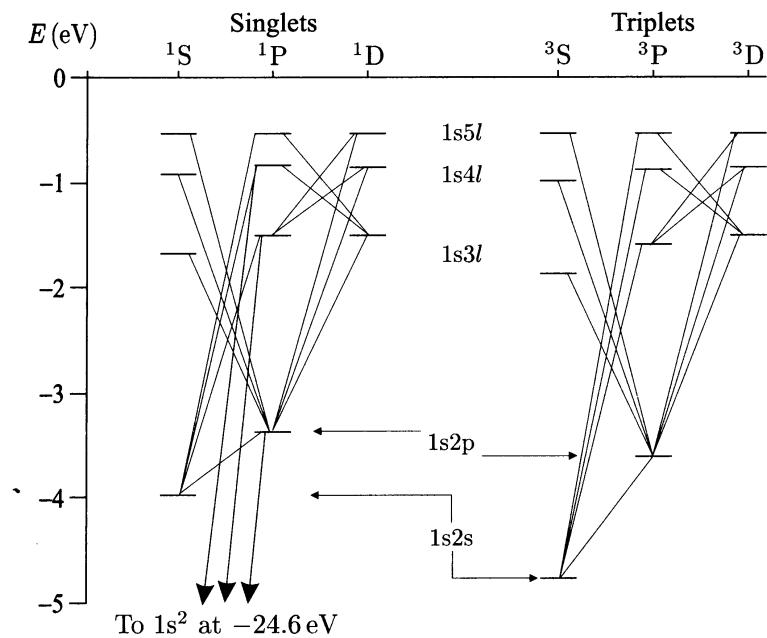


Abbildung 8.9.: Termschema des Helium-Atoms mit erlaubten Übergängen. Links das Singulett-System ($S = 0$) „Parahelium“ – rechts das Triplettsystem ($S = 1$) „Orthohelium“. [aus: Foot, Atomic Physics]

d. h. $H = H_c + H_1$, mit:

$$H_c = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(r_i) \right) \quad U(r_i) = \text{effektives Zentralpotential} \quad (8.37)$$

$$H_1 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U(r_i) \right) \quad (8.38)$$

Wir nehmen weiterhin an, dass $H_1 \ll H_c$, sodass wir H_1 störungstheoretisch behandeln können.

Die Lösungen der Vielteilchenwellenfunktion zum Zentralfeldanteil

$$H_c \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (8.39)$$

sind dabei besonders einfach, da $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ als Produktwellenfunktion der Lösungen des Einteilchen-Hamiltonoperators geschrieben werden kann.

$$H_c = \sum_i h_i \quad \Leftrightarrow \quad h_i \Psi(i) = E_i \Psi(i). \quad (8.40)$$

Den Quantenzustand eines Elektrons kennzeichnen wir dabei durch den Satz von Quantenzahlen $\alpha = (n \ell m_l m_s)$, sodass für die Einelektron Wellenfunktion gilt:

$$\Psi_\alpha(1) = u_{n \ell m_l}(1) \otimes \chi_\pm(1). \quad (8.41)$$

Definition: Elektronen mit gleichem n, ℓ werden „äquivalente Elektronen“ genannt.

Die Gesamtwellenfunktion unseres Vielelektronensystems muß antisymmetrisch unter der Vertauschung zweier Teilchen sein. Dies kann mit Hilfe der *Slater-Determinante* erreicht werden:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) & \cdots & \Psi_\alpha(N) \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(2) & \cdots & \Psi_\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_g(1) & \Psi_g(2) & \cdots & \Psi_g(N) \end{vmatrix} \quad (8.42)$$

Diese Form garantiert außerdem, dass $\Psi_A = 0$, wenn zwei Elektronen dieselben Quantenzahlen besitzen (Pauli-Prinzip). Aber Vorsicht: die Wellenfunktion aus der Slater-Determinante muss nicht notwendigerweise Eigenfunktion zu S^2, S_z und L^2, L_z sein.

Für Helium hatten wir andererseits die Gesamtwellenfunktion als Produktwellenfunktion aus Raum- und Spin-Anteil angesetzt, wobei sowohl der Raum- als auch der Spin-Anteil definierte Symmetrie unter dem Austausch zweier Teilchen besaßen, z. B. $u_a \otimes \chi_s(S = 1, M_S = 0)$ mit der antisymmetrischen Raumwellenfunktion u_a und der symmetrischen Spinwellenfunktion $\chi_s(S = 1, M_S = 0)$. Dies entspricht jedoch einfach einer Linearkombination aus zwei Slater-Determinanten:

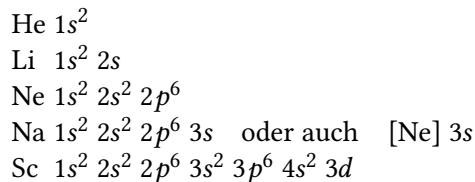
$$u_a \otimes \chi_s(S = 1, M_S = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_\alpha(1) \chi_+(1) & u_\alpha(2) \chi_+(2) \\ u_\beta(1) \chi_-(1) & u_\beta(2) \chi_-(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_\alpha(1) \chi_-(1) & u_\alpha(2) \chi_-(2) \\ u_\beta(1) \chi_+(1) & u_\beta(2) \chi_+(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (8.43)$$

Im Allgemeinen lassen sich antisymmetrische Gesamtwellenfunktionen mit definierter Ausstauschsymmetrie im Raumwellen- und Spinwellen-Anteil durch Linearkombination von Slater Determinanten bilden.

8.5.1. Konfigurationen eines Atoms

Definition: Als *Konfiguration eines Atoms* wird die Besetzung der Einelektronenzustände unter Berücksichtigung des Pauliprinzips bezeichnet.

Der Zustand des Mehrelektronensystems schreibt sich dann z. B. als



Diese Konfigurationen sind energetisch meist stark entartet. Als Kurzschreibweise kennzeichnet man abgeschlossene Unterschalen auch nach der entsprechenden Edelgaskonfiguration (siehe z. B. die Konfigurations Schreibweise für Natrium im obigen Beispiel).

Auswirkung des Nicht-Zentralfeldanteil H_1 auf die Konfigurationen

Welche Quantenzahlen beschreiben die Zustände, die $H_c + H_1$ diagonalisieren? Da $H_c + H_1$ keine Spin-Bahnterme enthält, gilt:

$$[H_c + H_1, J] = 0 \quad J = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (8.44)$$

$$[H_c + H_1, \mathbf{L}] = 0 \quad \mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \quad (8.45)$$

$$[H_c + H_1, \mathbf{S}] = 0 \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \quad (8.46)$$

Die Eigenzustände von $H_c + H_1$ können somit durch Gesamtbahndrehimpuls \mathbf{L} und Gesamtspin \mathbf{S} gekennzeichnet werden.

Wir nennen diese Eigenzustände die *Terme* einer gegebenen Konfiguration und kennzeichnen diese durch folgende Notation:

$$^{2S+1}L_J \quad (8.47)$$

Hierbei kennzeichnet S den Gesamteigendrehimpuls der Elektronen und $(2S + 1)$ bezeichnen wir als die *Multiplizität* eines Terms. L und J geben dabei den Gesamtbahn- und Gesamttdrehimpuls der Elektronen an. Jeder der Terme ist $(2L + 1)(2S + 1)$ -fach entartet. Die zu einer Konfiguration sich ergebenden Terme spalten unter der Wirkung von H_1 auf.

Die verschiedenen Multiplizitäten werden per Konvention speziell gekennzeichnet:

$2S+1$	=	1	2	3	4	5
		Singulett	Dublett	Triplet	Quartett	Quintett

Welche Terme können bei einer gegebenen Elektronenkonfiguration auftreten?

Um L und S zu bestimmen, müssen wir Drehimpulsaddition vornehmen. Zusätzlich müssen wir aber auch noch das Pauli-Prinzip berücksichtigen, sodass nur Gesamtwellenfunktionen möglich sind, die antisymmetrisch unter Vertauschung zweier Teilchen sind. Dies erscheint schwierig, insbesondere für den Fall, dass viele Elektronen vorhanden sind.

Ein wichtiger Punkt erleichtert diese Aufgabe jedoch: abgeschlossene Unterschalen ergeben nur den Term 1S – kein Spin, kein Bahndrehimpuls! Wir können dies einfach erkennen, da:

$$M_L = \sum_i m_{\ell_i} = 0 \quad \text{da } m_\ell \text{ von } -\ell \dots +\ell \text{ läuft} \quad (8.48)$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} = 0 \quad \text{dito.} \quad (8.49)$$

Wenn in den Projektionen dieser Drehimpulse also nur verschwindende Werte erlaubt sind, dann kann dies nur erfüllt werden, wenn auch die Beträge der Drehimpulse verschwinden, also $L = 0$ und $S = 0$. Zur Ermittlung der möglichen Terme eines Vielelektronenatoms müssen wir dann also nur noch Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen berücksichtigen!

Zur Vertiefung betrachten wir einige Beispiele:

1) Zwei Elektronen in verschiedenen Unterschalen.

$np\ n' p$

mit $n \neq n'$

$$\rightsquigarrow \ell_1 = \ell_2 = 1 \quad s_1 = s_2 = 1/2$$

$$\rightsquigarrow L = 0, 1, 2 \quad S = 0, 1$$

$$\rightsquigarrow \text{g\"ultige Terme: } {}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3P, {}^3D \quad .$$

Das Pauli-Prinzip ist f\"ur alle Terme erf\"ullt, da die Elektronen sich in der Hauptquantenzahl unterscheiden.

$np\ n' d$

mit $n \neq n'$

$$\rightsquigarrow \ell_1 = 1, \ell_2 = 2 \quad s_1 = s_2 = 1/2$$

$$\rightsquigarrow L = 1, 2, 3 \quad S = 0, 1$$

$$\rightsquigarrow \text{g\"ultige Terme: } {}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^3P, {}^3D, {}^3F \quad .$$

2) Drei Elektronen in verschiedenen Unterschalen

$np\ n' p\ n'' d$

Zuerst koppeln wir die Drehimpulse von Elektron 1 und Elektron 2. Und zu diesem Gesamtdrehimpuls koppeln wir die Drehimpulse des dritten Elektrons ($\ell_3 = 2, s_3 = 1/2$) hinzu.

$$\begin{aligned} ^1S &\rightarrow ^2D \\ ^1P &\rightarrow ^2P, ^2D, ^2F \\ ^1D &\rightarrow ^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G \\ ^3S &\rightarrow ^2D, ^4D \\ ^3P &\rightarrow ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F \\ ^3P &\rightarrow ^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^4S, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G \end{aligned}$$

3) Zwei Elektronen in äquivalenten Unterschalen

$n\ p^2$

Dieser Fall ist etwas komplizierter, da einige Terme wegfallen, die nicht mit dem Pauli-Prinzips verträglich sind. Wir wollen am Beispiel zweier äquivalenter p -Elektronen sehen, welche Terme erlaubt sind.

Die resultierenden Eigenzustände für die LS Störungsrechnung diagonalisieren den Drehimpulssatz $S^2 = (S_1 + S_2)^2, S_z = (S_z^1 + S_z^2), L^2 = (L_1 + L_2)^2$ und $L_z = (L_z^1 + L_z^2)$. Man beachte dabei, dass die aus Wasserstoffeigenzuständen bestehenden Produktzustände diese Operatoren nicht diagonalisieren. Aus vorhergehenden Diskussionen ist bekannt, dass zwei Spins zum Singulett

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (8.50)$$

und zum Triplet

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (8.51)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (8.52)$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (8.53)$$

koppeln können. Nun werden die Eigenzustände zu $L^2 = (L_1 + L_2)^2$ und $L_z = (L_z^1 + L_z^2)$ konstruiert. Aus der Clebsch-Gordan Entwicklung ist bekannt, dass der Maximalzustand der ungekoppelten Basis identisch mit dem Maximalzustand der gekoppelten Basis ist. Die Basiszustände sind charakterisiert durch die Quantenzahlen $|L, M, l_1, l_2\rangle := |L, M\rangle$. Der Zustand mit maximalem Drehimpulst ist dabei gegeben durch

$$|2, 2\rangle = |1, 1\rangle |1, 1\rangle \quad (8.54)$$

Alle weiteren D Zustände können durch Anwendung des Absteigeoperators L_- konstruiert werden, wobei gilt

$$L_- |L, M\rangle = \hbar \sqrt{(L \mp M)(L \pm M + 1)} |L, M - 1\rangle \quad (8.55)$$

Offensichtlich ändern sich die Vorzeichen durch Anwendung des Operators nicht. Aus der Symmetrie des Maximalzustands folgt, dass auch alle weiteren D Zustände symmetrisch sein müssen. Nach dem Pauliprinzip gilt, dass die Eigenzustände fermionischer Systeme antisymmetrisch unter Teilchenaustausch sein müssen.

Daraus ergibt sich, dass es nur einen 1D Zustand geben kann. Einmalige Anwendung des Absteigers auf $|2, 2\rangle$ und Vertauschung der Vorzeichen liefert:

$$|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 0\rangle|1, 1\rangle - |1, 1\rangle|1, 0\rangle) \quad (8.56)$$

Dieser Zustand ist antisymmetrisch unter Teilchenaustausch. Mit demselben Argument wie oben folgt man, dass alle P Ortseigenzustände antisymmetrisch unter Teilchenaustausch sind. Offenbar gibt es also nur den 3P Zustand, da ein Produkt aus diesen Eigenzuständen mit dem Singulett zu einem vollständig symmetrischen Zustand führt. Analog geht man zur Konstruktion des S Zustands vor und kann zeigen, dass dieser symmetrisch ist.

Von allen Termen, die wir durch Drehimpulskopplung bilden können, sind am Ende also nur drei mit dem Pauliprinzip verträglich: 1S , 1D , 3P .

8.5.2. Hund'sche Regeln

Als *Hund'sche Regeln* bezeichnen wir empirische Gesetzmäßigkeiten für die energetische Ordnung der Terme einer Grundzustandskonfiguration.

Sie lassen sich physikalisch aus der dominierenden zentralen Komponente der Elektron-Elektron-Wechselwirkung erklären, welche die Hauptstruktur der Energieniveaus bestimmt (z. B. im mittleren Feld der Hartree-Fock-Näherung). Die nichtzentralen Terme spielen für diese Ordnung eine untergeordnete Rolle.

- (1) Wenn mehrere Elektronen aus einer Unterschale zu einem Gesamtspin S gekoppelt werden, so liegt der Term mit dem größten Wert von S energetisch am tiefsten. \Rightarrow Durch den Pauli-Ausschluss verringert sich die Überlappung der Elektronen im Raum, und damit wird die mittlere Elektron-Elektron-Abstoßung geringer.
- (2) Bei gegebenem Wert von S liegt der Term mit dem größten Wert von L am tiefsten. \Rightarrow Elektronen mit hohem Bahndrehimpuls L vermeiden sich im Raum besser, wodurch ebenfalls die mittlere Elektron-Elektron-Abstoßung sinkt.

Beispiel: Bei der Konfiguration $n p \ n' p'$ ist der Term 3D der Grundzustand.

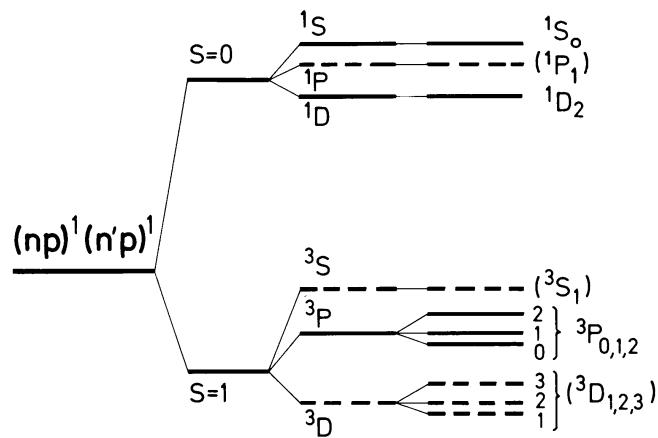


Abbildung 8.10.: Kopplung von zwei p -Elektronen. Links die Konfiguration $n p \ n' p'$ – Lösung von H_c . Mitte: die Terme der Konfiguration spalten unter H_1 auf. Rechts: die Spin-Bahn-Wechselwirkung führt bei den Triplett-Termen 3P und 3D zu einer weiteren Aufspaltung. Wenn beide Elektronen äquivalent sind (Konfiguration $n p^2$), dann sind die gestrichelt eingezeichneten Terme wegen des Pauli-Prinzips verboten. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

8.5.3. Spin-Bahn-Kopplung

Zusätzlich zu $H_c + H_1$ tritt noch eine Spin-Bahn-Kopplung auf

$$H_2 = \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (8.57)$$

Der gesamte Hamiltonoperator ist dann $H = H_c + H_1 + H_2$.

LS-Kopplung (Russell-Saunders-Kopplung)

In diesem Fall ist die Spin-Bahn-Kopplung die kleinste Störung, also $H_2 \ll H_1 \ll H_c$. Wir können daher die Wirkung von H_2 durch eine störungstheoretische Rechnung auf Basis der Terme ermitteln. Dabei kann man zeigen, dass

$$H_2 = A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (8.58)$$

Aus unseren Ergebnissen der Drehimpulskopplung wissen wir, dass eine solcher Term durch Gesamtdrehimpulsezustände $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ diagonalisiert werden kann. Eine solche Diagonalisierung liefert die *Feinstruktur-Aufspaltung der Terme*.

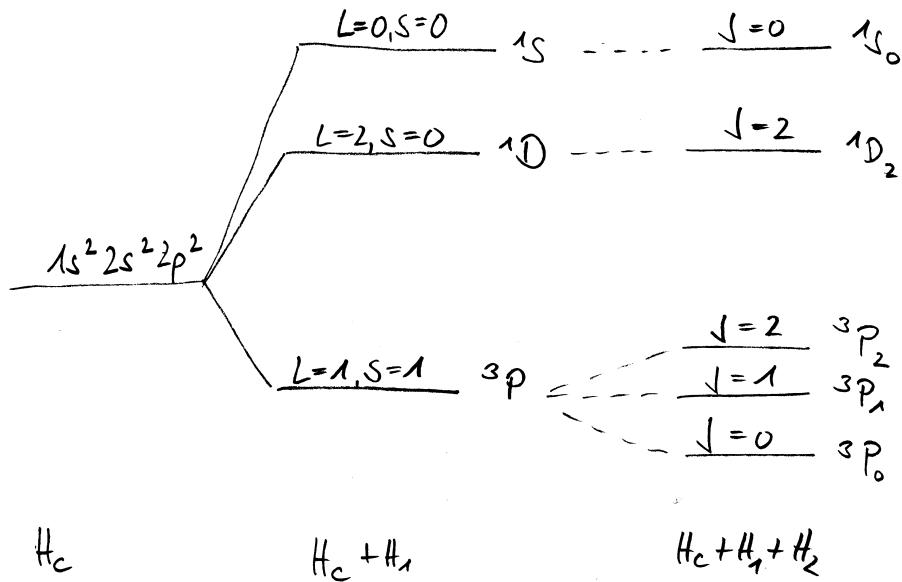


Abbildung 8.11.: Feinstruktur-Aufspaltung bei LS-Kopplung: Aufspaltung der Grundzustandskonfiguration von Kohlenstoff durch den Nicht-Zentralfeldanteil der Coulomb-Wechselwirkung H_1 und unter der Spin-Bahn-Wechselwirkung H_2 .

jj-Kopplung

Bei schwereren Atomen kann die Feinstrukturkopplung stärker als die nicht-Zentralfeldkopplung sein, d. h. $H_1 \ll H_2 \ll H_c$, da die Spin-Bahn-Kopplung für jedes einzelne Elektron mit der Kernladungszahl Z zunimmt. In diesem Fall müssen wir erst den Spin- und Bahndrehimpuls jedes einzelnen Elektrons zu einem Gesamtdrehimpuls $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ koppeln und diese dann zu einem Gesamtdrehimpuls weiterkoppeln. Man spricht hier auch von einer *jj*-Kopplung.

Beispiel für zwei Elektronen:

$$\text{Kopplung: } \begin{array}{l} \ell_1 + s_1 \rightarrow j_1 \\ \ell_2 + s_2 \rightarrow j_2 \end{array} \left. \right\} \text{ koppeln zu } J. \quad (8.59)$$

Als Notation für die Terme verwendet man hier: $(j_1, j_2)_J$.

In Reinform tritt die jj -Kopplung nur bei sehr schweren Atomen auf. Die Übergangsform zwischen LS -Kopplung und jj -Kopplung heißt *intermediäre Kopplung*.

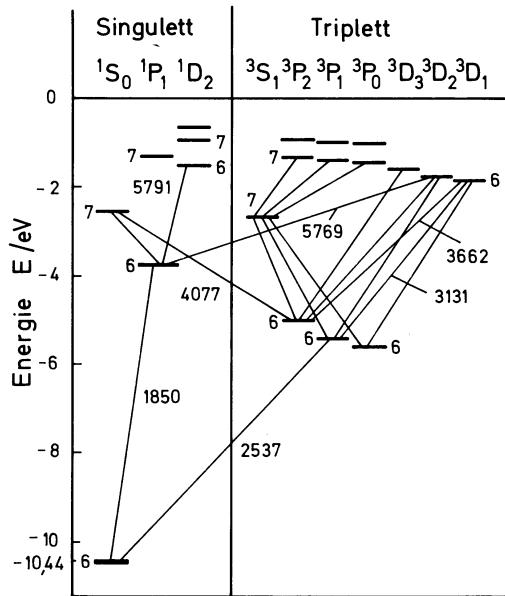


Abbildung 8.12.: Beispiel für intermediäre Kopplung: Vereinfachtes Termschema des Quecksilber-Atoms mit den Termsymbolen nach der $L S$ -Kopplung. Die Wellenlänge einiger wichtiger Übergänge (in Å) ist angegeben. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

Die Abb. 8.12 zeigt Übergänge zwischen dem Singulett- und dem Triplettsystem. Diese Interkombinationslinien sind bei leichten Atomen verboten, bei schweren werden sie möglich. Die ultraviolette Interkombinationslinie bei 253,7 nm Wellenlänge ($6^1S_0 \leftrightarrow 6^3P_1$) entspricht dem Energieverlust von 4,9 eV im Frank-Hertz-Versuch. Aber nicht alle Übergänge sind erlaubt! So gibt es keine elektrischen Dipolübergänge etwa von 6^3P_2 nach 6^1S_0 , es gilt die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$, aber nicht $J = 0 \rightarrow J' = 0$.

8.5.4. Auswahlregeln in Mehrelektronenatomen

Erlaubte und verbotene Übergänge in Mehrelektronenatomen sind ein zentrales Thema der Atomphysik und Spektroskopie. Ob ein Übergang zwischen zwei Zuständen erlaubt ist, entscheidet sich anhand sogenannter *Auswahlregeln*. Diese werden wesentlich durch die *Rotationssymmetrie* und *Inversionssymmetrie* geprägt. Üblicherweise werden die Auswahlregeln in der elektrischen Dipolnäherung als Regeln über ΔL , ΔJ und ΔF formuliert. In diesem Abschnitt diskutieren wir die physikalischen Mechanismen, die diesen Regeln zugrunde liegen, und beleuchten die Rolle des Paritätsoperators.

Symmetrien

Ein isoliertes Atom besitzt sowohl Inversionssymmetrie als auch Rotationssymmetrie. Entsprechend kommutieren sowohl der Paritätsoperator P als auch die Gesamtdrehimpulsoperatoren $\{F_x, F_y, F_z\}$ mit dem Hamilton-Operator. Darüber hinaus kommutiert der Paritätsoperator auch mit den Drehimpulsoperatoren selbst⁴. Daraus folgt: Die Quantenzahl F , die den Gesamtdrehimpuls bestimmt, und die Parität $P = \pm 1$ sind daher exakte Quantenzahlen, die die Eigenzustände eines isolierten Atoms eindeutig charakterisieren.

Die Größen S , L und J sind dagegen nur gute, aber nicht exakt erhaltene Quantenzahlen. Die entsprechenden Beimischungen bleiben jedoch sehr gering: S wird erst durch Spin-Bahn-Kopplung gemischt, L hauptsächlich durch nichtzentrale Anteile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie durch Spin-Bahn-Kopplung, und J durch Hyperfeinwechselwirkung. Diese Effekte sind jeweils deutlich schwächer als die dominierende zentrale Komponente der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, welche (z. B. im mittleren Feld der Hartree-Fock-Näherung) die Hauptstruktur der Energieniveaus bestimmt.

Die resultierenden Eigenschaften der atomaren Quantenzahlen lassen sich in der folgenden Übersicht zusammenfassend darstellen:

Quantenzahl	Bemerkung
F	exakte Quantenzahl , da das Atom unter Rotation aller Freiheitsgrade invariant bleibt.
J	gute, aber nicht exakte Quantenzahl ; Hyperfeinwechselwirkung führt zu kleinen Beimischungen von Zuständen mit unterschiedlichem J .
S	gute, aber nicht exakte Quantenzahl ; Spin-Bahn-Kopplung mischt schwach Zustände mit unterschiedlichem S .
L	gute, aber nicht exakte Quantenzahl ; kleine Mischungen von L durch nichtzentrale Terme der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und durch Spin-Bahn-Kopplung.
$P = \pm 1$	exakte Quantenzahl ; Parität durch Inversionssymmetrie festgelegt.

Aufpassen: Ein statisches elektrisches oder magnetisches Feld (vgl. Kapitel 9) bricht jedoch die Inversionssymmetrie des Atoms und kann Zustände unterschiedlicher Parität miteinander koppeln. Solange ein solcher Term klein ist (Störungstheorie), bleibt die Parität eines nicht-entarteten Zustands in erster Ordnung dennoch erhalten.

Darüber hinaus bricht ein äußeres Feld auch die Rotationssymmetrie, sodass F im Allgemeinen keine exakte Quantenzahl mehr ist. Nur bei homogenem Feld bleibt die Drehinvarianz um die Feldachse (z. B. z -Achse) erhalten, sodass m_F als exakte Quantenzahl bestehen bleibt. Im Rahmen der Störungstheorie bleiben F und m_F in erster Ordnung erhalten, solange die Kopplung durch das äußere Feld klein gegenüber den Energieunterschied zwischen verschiedenen F -Zuständen ist. Bei starker Wechselwirkung kommt es hingegen zu einer Mischung von Zuständen mit unterschiedlichem F .

⁴Aufpassen: die Komponenten des Gesamtdrehimpulsoperators kommutieren jedoch miteinander nicht; siehe Anhang A.

Wigner-Eckart-Theorem und seine Bedeutung für Auswahlregeln

Drehimpulsquantenzahl:

Das Wigner-Eckart-Theorem verbindet die Quantenzahlen der Zustände mit der Ordnung k des Multipoloperators durch die sogenannte *Dreiecksregel*:

$$|L - k| \leq L' \leq L + k.$$

Für $k = 1$ (Dipol) ergibt sich $\Delta L = 0, \pm 1$. Entsprechendes gilt für J und F :

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta F = 0, \pm 1.$$

Aus der Dreiecksregel folgt auch unmittelbar, dass Übergänge $F = 0 \rightarrow F' = 0$ stets verboten sind, unabhängig von der Multipolordnung.

Soweit L und J als gute Quantenzahlen gelten, sind – basierend auf demselben Argument – auch Übergänge $L = 0 \rightarrow L' = 0$ bzw. $J = 0 \rightarrow J' = 0$ verboten.

Magnetische Quantenzahl:

Da der elektrische Dipoloperator ein Vektoroperator der Ordnung $k = 1$ ist, folgt aus dem Wigner-Eckart-Theorem für die magnetische Quantenzahl:

$$\Delta m_F = 0, \pm 1.$$

Dabei ist der Spezialfall $m_F = 0 \rightarrow m'_F = 0$ bei $\Delta F = 0$ verboten, da in diesem Fall der zugehörige Clebsch-Gordan-Koeffizient verschwindet. Physikalisch ausgedrückt: In diesem Fall kann das Photon seinen Drehimpuls nicht auf das Atom übertragen, da weder Betrag noch Orientierung des Drehimpulses verändert werden.

In Systemen ohne Kernspin ($I = 0$) gelten analoge Regeln für m_J . In den übrigen Fällen ist m_J keine gute Quantenzahl, weshalb nur m_F als exakte magnetische Quantenzahl bleibt.

Parität und seine Bedeutung für Auswahlregeln

Ein-Elektronen-Atome:

Für ein Atom mit einem Elektron, wie z. B. das Wasserstoffatom, ergibt sich die Parität des Elektronenzustands $|n, l, m\rangle$ aus

$$P |n, l, m\rangle = (-1)^\ell |n, l, m\rangle.$$

Mehrelektronenatome (ohne Wechselwirkungen):

In einem Modell ohne Wechselwirkungen zwischen den Elektronen ergibt sich die Gesamtparität des atomaren Zustands $|\psi\rangle$ aus der Elektronenkonfiguration, genauer aus den Bahndrehimpulsquantenzahlen ℓ_i aller Elektronen:

$$P |\psi\rangle = (-1)^{\sum_i \ell_i} |\psi\rangle.$$

Einführung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen:

Man kann sich theoretisch vorstellen, den Hamilton-Operator adiabatisch zu deformieren, indem man die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen allmählich erhöht. Dabei bleibt die Parität der Zustände erhalten, da der Wechselwirkungsterm mit dem Paritätsoperator kommutiert und keine Zustände unterschiedlicher Parität koppelt. Nach dem adiabatischen Theorem folgt daraus: Ein Zustand mit definierter Parität bleibt bei dieser Deformation in einem Zustand gleicher Parität. Dies erklärt, warum die Parität auch im realen, vollständig wechselwirkenden System eine exakte Quantenzahl bleibt.

Einführung von Spin-Bahn-Kopplung und Hyperfeinstruktur:

Auch Spin-Bahn-Kopplung ($\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$) und Hyperfeinwechselwirkung (z. B. $\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}$) ändern die Parität nicht. Beide Terme sind unter Inversion invariant und kommutieren mit dem Paritätsoperator. Entsprechend bleibt die Parität

der Zustände erhalten, wie bereits bei der adiabatischen Einführung der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen erläutert.

Natur der Wechselwirkung und ihre Bedeutung für die Auswahlregeln

In elektrischen Dipolübergängen koppelt das elektromagnetische Feld des Photons direkt an das elektrische Dipolmoment des Atoms. Dieses wiederum hängt ausschließlich von den Ortskoordinaten der Elektronen ab und wirkt nicht auf deren Spins.

Daraus folgt: In einem System, in dem der Gesamtspin S eine gute Quantenzahl ist (z. B. in reiner LS -Kopplung ohne starke Spin-Bahn-Wechselwirkung), bleibt S bei einem Dipolübergang erhalten, d. h. es gilt die Auswahlregel:

$$\Delta S = 0.$$

In realen Atomen führt die Spin-Bahn-Kopplung jedoch zu schwachen Mischungen von Zuständen mit unterschiedlichem S . Dadurch werden Übergänge mit $\Delta S \neq 0$ (sogenannte *Interkombinationstransitionen*) mit kleiner, aber endlicher Wahrscheinlichkeit möglich.

Diese Übergänge sind im Vergleich zu erlaubten Dipolübergängen typischerweise um mehrere Größenordnungen schwächer und erklären das Auftreten schwacher Spektrallinien, die in strenger LS -Kopplung verboten wären.

Elektronenkonfigurationen und ihre Bedeutung für die Auswahlregeln

In elektrischen Dipolübergängen wirkt der Dipoloperator als Einteilchenoperator direkt auf die Koordinate der Elektronen:

$$\mathbf{d} = -e \sum_i \mathbf{r}_i,$$

wobei die Summe über alle Elektronen im Atom läuft. Das Übergangsmatrixelement ist daher nur dann ungleich null, wenn sich die Elektronenkonfiguration von Anfangs- und Endzustand durch die Änderung **eines einzigen Elektrons** unterscheidet.

Da die Parität eines Zustands durch $(-1)^{\sum_i \ell_i}$ bestimmt ist, ändert sich die Parität genau dann, wenn für den Bahndrehimpuls des angeregten Elektrons gilt:

$$\Delta \ell_i = \pm 1.$$

In starker Spin-Bahn-Kopplung (jj -Kopplung) sind L und S keine guten Quantenzahlen mehr, da der Spin jedes Elektrons bereits mit seinem Bahndrehimpuls zu j_i stark gekoppelt ist. Für das aktiv angeregte Elektron gilt die Auswahlregel:

$$\Delta j_i = 0, \pm 1 \quad (\text{außer } j_i = j'_i = 0).$$

Übergänge mit $j_i = j'_i = 0$ sind verboten; dies folgt aus dem Wigner-Eckart-Theorem und der bereits besprochenen Dreiecksregel für den Drehimpuls.

Beispiele

Alkaliatome:

Hier bestimmt das äußere Elektron die Parität, da die inneren Schalen abgeschlossen sind und gerade Parität haben. Daher lässt sich für Alkaliatome die Parität des atomaren Zustands durch $(-1)^L$ beschreiben. Entsprechend gilt die Auswahlregel $\Delta L = \pm 1$; Dipolübergänge mit $\Delta L = 0$ sind daher verboten, da keine Paritätsänderung erfolgt.

Ein typisches Beispiel ist die sogenannte D_1 -Linie in Alkaliatomen, also der Übergang

$$nS_{1/2} \rightarrow nP_{1/2}.$$

8. Mehrelektronensysteme

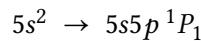
Dabei ändert das aktive Elektron (also das einzige Valenzelektron) seinen Bahndrehimpuls von $\ell = 0$ (s-Orbital, gerade Parität) nach $\ell = 1$ (p-Orbital, ungerade Parität), sodass eine Paritätsänderung stattfindet und der Übergang erlaubt ist.

Obwohl Alkaliatome typischerweise in LS-Kopplung beschrieben werden (mit L und S als guten Quantenzahlen), entspricht in diesem Fall das beobachtete $\Delta J = 0$ direkt der Auswahlregel $\Delta j = 0$ für das einzige aktive Elektron. Dies illustriert, dass in elektrischen Dipolübergängen $\Delta j = 0$ für das aktive Elektron durchaus möglich ist – im Gegensatz zur Auswahlregel $\Delta \ell = \pm 1$, bei der $\Delta \ell = 0$ verboten bleibt.

Erdalkaliatome:

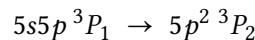
Bei zwei äußeren Elektronen ist die Situation etwas komplexer. Wird nur ein Elektron angeregt, bestimmt dessen Orbital die Parität des Zustands.

Ein Beispiel: Im Strontium-Grundzustand $5s^2$ ist die Parität gerade ($P = +1$). Ein Übergang



ändert die Parität, da ein Elektron von einem s -Orbital ($\ell = 0$, gerade) in ein p -Orbital ($\ell = 1$, ungerade) übergeht. Solche Übergänge folgen klar der Auswahlregel $\Delta \ell = \pm 1$ für das aktive Elektron.

Werden dagegen beide Elektronen angeregt – wie z. B. im Übergang



so ändern sich die elektronische Konfiguration und damit auch die Parität, obwohl in diesem Beispiel $L = 1$ erhalten bleibt ($\Delta L = 0$).

Dieses zweite Beispiel zeigt: Die Quantenzahl L bestimmt nicht die Parität des Zustands. Übergänge mit $\Delta L = 0$ sind also durchaus möglich, sofern sie mit einer Paritätsänderung verbunden sind.

Wichtig: Da der elektrische Dipoloperator ein Einteilchenoperator ist, muss sich die Konfiguration zwischen Anfangs- und Endzustand stets durch Änderung *eines einzigen Elektrons* unterscheiden. Damit ein Übergang in den Zustand $5p^2 \ ^3P_2$ möglich wird, muss daher bereits im Anfangszustand eines der beiden Valenzelektronen angeregt sein.

Warnung:

In einigen Lehrbüchern, z. B. bei

Wolfgang Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons*, 3rd ed., Springer-Verlag 2018, Tabelle 7.2 wird $\Delta L = 0$ pauschal ausgeschlossen. Dies ist jedoch ein Fehler bzw. eine unvollständige Darstellung, da Beispiele wie oben gezeigt Übergänge mit $\Delta L = 0$ und Paritätsänderung klar erlauben.

Zusammenfassung der Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge

- $\Delta J = 0, \pm 1$ (außer $J = 0 \rightarrow J' = 0$)
- $\Delta F = 0, \pm 1$ (außer $F = 0 \rightarrow F' = 0$)
- $\Delta m_F = 0, \pm 1$ (außer $m_F = 0 \rightarrow m'_F = 0$ bei $\Delta F = 0$)

Bei LS-Kopplung:

- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$
- Für das aktiv angeregte Elektron: $\Delta \ell = \pm 1$

Bei jj-Kopplung:

- Für das aktiv angeregte Elektron: $\Delta j_i = 0, \pm 1$ (außer $j_i = j'_i = 0$)

9.**ATOME IN ÄUßEREN FELDERN****9.1. Der Zeeman-Effekt**

Im Jahr 1896 beobachtet P. Zeeman eine Aufspaltung der Spektrallinien in einem äußeren Magnetfeld. Wodurch kommt diese Aufspaltung zustande? Rekapitulieren wir noch einmal, was wir bereits wissen: ein Teilchen mit magnetischem Moment μ besitzt in einem externen B -Feld eine Energie $E = -\mu \cdot B$. Ein solches magnetisches Moment kann durch zwei Drehimpulse entstehen.

1. Ein Elektron besitzt ein magnetisches Moment aufgrund seines Bahndrehimpulses

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \mathbf{L} = -\mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar}, \quad (9.1)$$

2. Ein Elektron besitzt auch ein magnetisches Moment aufgrund seines Spins

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \mathbf{s} = -g_s \mu_B \frac{\mathbf{s}}{\hbar}, \quad (9.2)$$

dabei ist g_s der g -Faktor des Elektrons. In der Dirac-Theorie ist $g_s = 2$.

9.1.1. Hamiltonoperator des Gesamtsystems

Betrachten wir den Hamiltonoperator für das Wasserstoff-Atom inklusive Spin-Bahnkopplungs Term der Feinstruktur-Wechselwirkung und den Termen, die die Wechselwirkung der magnetischen Momente mit dem externen Magnetfeld beschreiben.

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{H_0} + \underbrace{\xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}_{H_{FS}} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}}_{H_B}. \quad (9.3)$$

Wir wollen hier annehmen, dass \mathbf{B} entlang der z -Achse zeigt, also $\mathbf{B} = (0, 0, z)$. Damit erhalten wir:

$$H = H_0 + H_{FS} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) \cdot B_z}_{H_B} \quad (9.4)$$

9.2. Grenzfall starker B-Felder „normaler Zeeman-Effekt“

Betrachten wir zunächst den Grenzfall starker Felder, d. h. $H_B \gg H_{FS}$. Dafür sind jedoch extrem hohe Magnetfelder $B > Z^4$ Tesla erforderlich (Z ist die Kernladungszahl), was für schwere Atome nicht im Labor

9. Atome in äußeren Feldern

erreicht werden kann. Starke Standard-Labormagnete mit supraleitenden Spulen erzeugen Felder bis etwa 10 T, Rekordwerte für kontinuierliche Magnetfeldstärken sind im Bereich von 30 T. Trotzdem hat sich für diesen Grenzfall aus historischen Gründen der Begriff „normaler Zeeman-Effekt“ eingebürgert.

In diesem Grenzfall können wir H_{FS} vernachlässigen und in der ungekoppelten Drehimpulsbasis aus L und S arbeiten. Da die Wasserstoffwellenfunktionen $\Psi_{n \ell m_\ell} \chi_{m_s}$ Eigenzustände von L_z und S_z sind, können wir die Energiekorrektur durch H_B direkt angeben:

$$E = E_n + \mu_B B (m_\ell + 2m_s). \quad (9.5)$$

Die Entartungen in m_ℓ und m_s werden also durch das angelegte Magnetfeld aufgehoben.

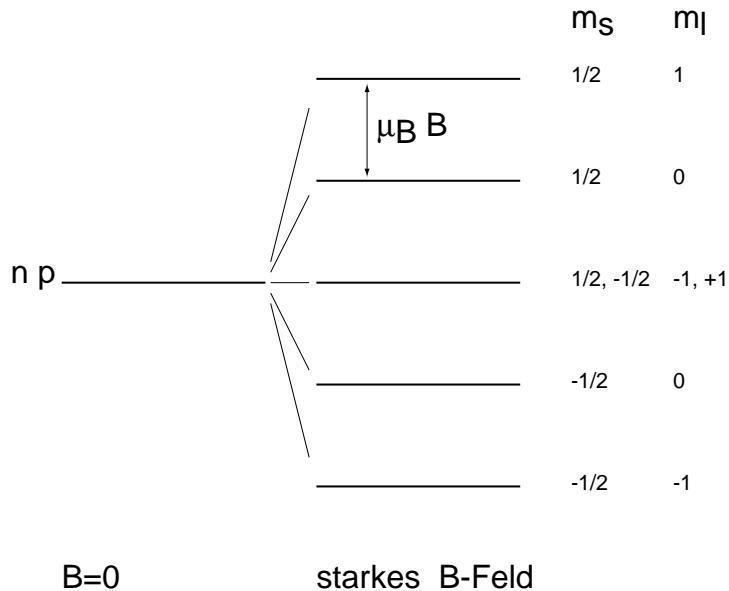


Abbildung 9.1.: „normaler“ Zeeman-Aufspaltung für $n p$ -Zustand.

Als Auswahlregeln für optische Dipolstrahlung zwischen diesen Zuständen findet man:

$$\Delta m_s = 0 \qquad \qquad \Delta m_\ell = 0, \pm 1. \quad (9.6)$$

Eine Spektrallinie zwischen den Energieniveaus $n \rightarrow n'$ spaltet also in drei Linien auf. Für die Frequenzen dieser drei Spektrallinien ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \Delta m_\ell = 0 & \text{ ursprüngliche Frequenz } \pi\text{-Übergang} \\ \Delta m_\ell \pm 1 & \text{ Frequenz verschoben } \sigma^\pm\text{-Übergang.} \\ v_{n' n}^\pm &= v_{n' n} \pm \frac{\mu_B B}{\hbar} \\ & \text{mit der Larmor-Frequenz } \frac{\mu_B B}{\hbar} \end{aligned}$$

9.3.

Grenzfall schwacher Felder „anomaler Zeeman Effekt“

Im Normalfall ergeben sich im Labor Magnetfelder deren Zeeman Wechselwirkung kleiner als die Feinstrukturkopplung ist. Hier gilt also $H_{FS} \gg H_B$. Aus historischen Gründen hat sich hierfür jedoch der Name „anomaler Zeeman-Effekt“ eingebürgert.

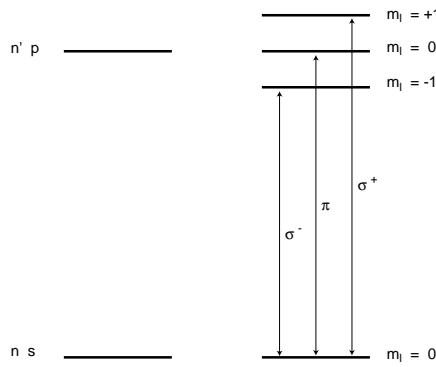


Abbildung 9.2.: Übergänge beim „normalen“ Zeeman-Effekt am Beispiel $n s \rightarrow n p$ für $m_s = 1/2$

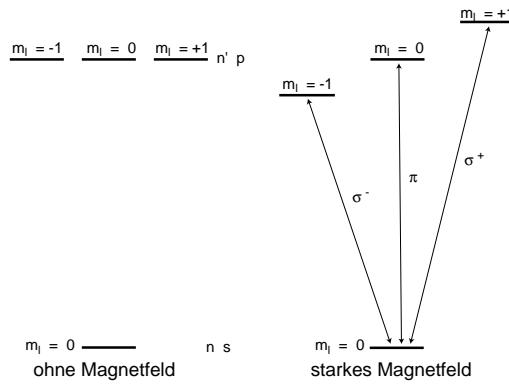


Abbildung 9.3.: Übergänge beim „normalen“ Zeeman-Effekt am Beispiel $n s \rightarrow n p$ für $m_s = 1/2$.

Die Eigenzustände von $H_0 + H_{FS}$ werden in gekoppelter Drehimpulsbasis angegeben $|n\ell s j m_j\rangle$ mit $J = L + S$, da H_{FS} in dieser Basis diagonal ist. H_B betrachten wir als Störoperator und können so mittels Störungsrechnung die neuen Eigenenergien und Eigenzustände des gesamt Hamiltonoperators abschätzen. Für den Störoperator H_B können wir schreiben:

$$H_B = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) B_z = \frac{\mu_B}{\hbar} (J_z + S_z) B_z \quad (9.7)$$

Erste Ordnung Störungstheorie liefert:

$$\Delta E = \langle n\ell s j m_j | \frac{\mu_B}{\hbar} (J_z + S_z) B_z | n\ell s j m_j \rangle \quad (9.8)$$

$$= \mu_B B m_j + \langle \ell s j m_j | S_z | \ell s j m_j \rangle \frac{\mu_B}{\hbar} B_z. \quad (9.9)$$

Man kann mithilfe des sogenannten Wigner-Eckart Theorems (siehe Anhang B) zeigen, dass

$$\hbar^2 j(j+1) \langle \ell s j m_j | S_z | \ell s j m_j \rangle = \hbar m_j \langle \ell s j m_j | S \cdot J | \ell s j m_j \rangle. \quad (9.10)$$

Mit

$$S \cdot J = (J^2 + S^2 - L^2) / 2 \quad (9.11)$$

ergibt sich dann

$$\langle \ell s j m_j | S_z | \ell s j m_j \rangle = \hbar m_j \left\{ \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \right\} \quad (9.12)$$

$$\Delta E = g_j \mu_B B m_j$$

(9.13)

Hierbei ist g_j der sogenannte Landé g -Faktor:

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} . \quad (9.14)$$

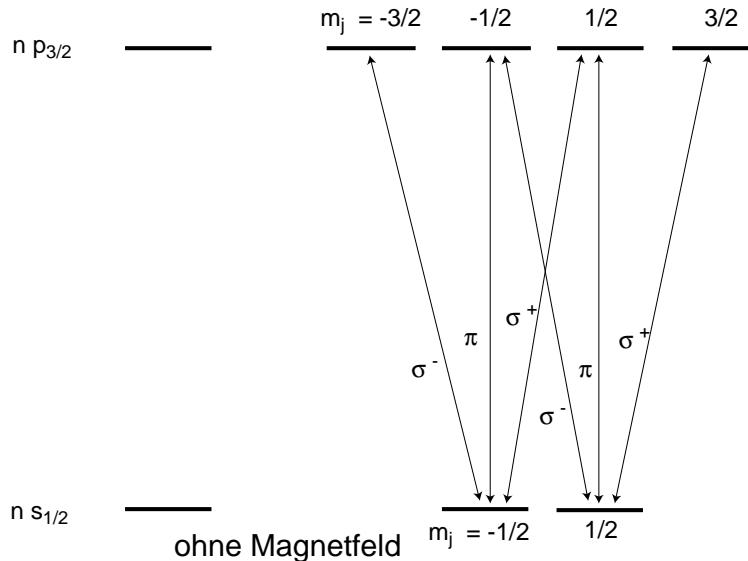


Abbildung 9.4.: Übergänge für $n s_{1/2} \rightarrow n p_{3/2}$ ohne Magnetfeld. Die σ^- , σ^+ - und π -Übergänge sind entartet. Beobachtet wird deshalb nur eine Spektrallinie.

9.4.

Zeeman-Effekt in der Hyperfeinstruktur

Analog zum Zeeman-Effekt der Feinstruktur spalten die magnetischen Unterzustände eines Hyperfeinzustands $|JIFm_F\rangle$ unter der Wirkung eines Magnetfelds auf.

Es gilt:

$$\Delta E = g_F \mu_B B m_F$$

(9.15)

mit g_F Landé-Faktor

$$g_F \sim g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} . \quad (9.16)$$

Definition: Atome in einem definierten magnetischen Unterzustand, die ihre Energie bei ansteigendem B -Feld erhöhen, nennen wir *Schwachfeldsucher*. Atome, die ihre Energie bei ansteigendem B -Feld erniedrigen, nennen wir *Starkfeldsucher*.

Wenn man eine Magnetfeldanordnung realisiert, in der die Magnetfeldstärke von einem Zentrum aus in alle Richtungen anwächst, dann erfahren die „Schwachfeldsucher“ eine rücktreibende Kraft auf das Zentrum hin. Das ist das Prinzip für die Speicherung von neutralen Atomen in einer magnetischen Falle.

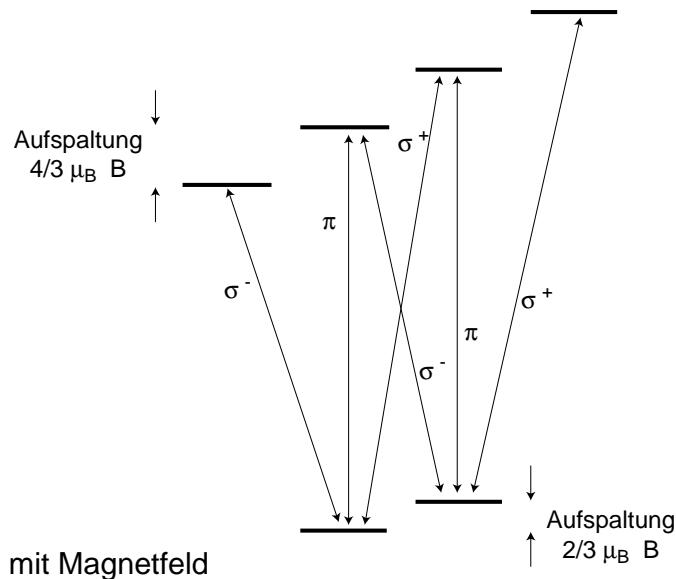


Abbildung 9.5.: Beispiel für den „anomalen“ Zeeman-Effekt für $n s_{1/2} \rightarrow n p_{3/2}$. Alle Übergänge haben unterschiedliche Frequenzen. Bei Anregung/Beobachtung transversal zum Magnetfeld treten deshalb sechs Spektrallinen auf. Bei longitudinaler Anregung/Beobachtung nur vier – erklären Sie welche und warum!

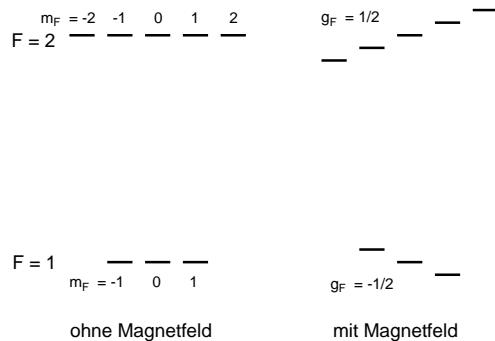


Abbildung 9.6.: Zeeman-Aufspaltung am Beispiel für die Hyperfeinniveaus des Grundzustands von ^{87}Rb . Die Hyperfeinzustände spalten im schwachen Feld jeweils in $2F + 1$ Komponenten auf.

9.5. Magnetische Dipolübergänge

Neben den statischen Energieverschiebungen durch ein konstantes Magnetfeld (Zeeman-Effekt) können magnetische Momente im Atom auch durch ein *zeitlich oszillierendes* Magnetfeld angeregt werden. Dies führt zu sogenannten *magnetischen Dipolübergängen* (M1).

Ein magnetisches Dipolmoment μ koppelt an ein äußeres Magnetfeld $B(t)$ mit der Wechselwirkungsenergie:

$$H_B(t) = -\mu \cdot B(t). \quad (9.17)$$

Ein typisches Beispiel ist ein hochfrequentes Magnetfeld im Mikrowellen- oder Radiowellenbereich entlang der Quantisierungsachse (z -Achse):

$$B(t) = B_0 \cos(\omega t) \hat{e}_z. \quad (9.18)$$

9. Atome in äußeren Feldern

Solche magnetischen Dipolübergänge spielen eine zentrale Rolle beim gezielten Anregen von Übergängen zwischen Hyperfein- oder Zeeman-Unterniveaus.

9.5.1.

Kopplungsstärke und Vergleich mit elektrischen Dipolübergängen

Die Kopplungsstärke eines magnetischen Dipolübergangs ist deutlich schwächer als die eines elektrischen Dipolübergangs (E1), wenn man sich eine elektromagnetische Welle als treibendes Feld vorstellt. Dies lässt sich einfach abschätzen. Die relevanten Wechselwirkungsterme lauten:

$$H_{E1} = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}, \quad (9.19)$$

$$H_{M1} = -\mu \cdot \mathbf{B}. \quad (9.20)$$

Typische Größenordnungen der Multipolmomente sind:

$$d \sim e \cdot a_0, \quad (9.21)$$

$$\mu \sim \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}. \quad (9.22)$$

Das Verhältnis der Kopplungsstärken ist daher:

$$\frac{|H_B|}{|H_E|} \sim \frac{\mu_B \cdot B}{ea_0 \cdot E} \sim \frac{e\hbar/(2m)}{ea_0} \cdot \frac{1}{c} = \frac{e\hbar/(2m)}{e\hbar/(mc)} \cdot \frac{1}{c} \sim \alpha. \quad (9.23)$$

Dabei wurde das bekannte Verhältnis zwischen den elektrischen und magnetischen Feldkomponenten in einer elektromagnetischen Welle $B/E = 1/c$ verwendet. Zudem wurde die Definition des Bohr-Radius $a_0 = \hbar/(mc)$ eingesetzt. Die Feinstrukturkonstante α ergibt also eine gute Schätzung des Verhältnisses der Kopplungsstärken.

Da die Übergangsraten gemäß der Fermi'schen Goldenen Regel proportional zum *Quadrat* der Matrixelemente sind, ist die Übergangsrate eines M1-Übergangs gegenüber einem E1-Übergang um den Faktor:

$$\frac{\Gamma_{M1}}{\Gamma_{E1}} \sim \alpha^2 \sim 10^{-4} \quad (9.24)$$

unterdrückt.

9.5.2.

Paritätsauswahlregel für magnetische Dipolübergänge

Während elektrische Dipolübergänge nur Zustände *unterschiedlicher Parität* verbinden ($\Delta P = -1$), koppeln magnetische Dipolübergänge ausschließlich Zustände *gleicher Parität* ($\Delta P = +1$).

Daraus folgt: Für optische Übergänge (z. B. $S \rightarrow P$ in Alkaliatomen) spielen M1-Übergänge im Allgemeinen keine Rolle, da diese Übergänge nur über E1 erlaubt sind; siehe Abschn. 8.5.4.

Dagegen sind M1-Übergänge bei Übergängen *innerhalb gleicher Parität* möglich, insbesondere:

- **HF-Übergänge** (engl.: RF-Übergänge) zwischen Zeeman-Unterniveaus $|F, m_F\rangle \rightarrow |F, m'_F\rangle$ innerhalb desselben Hyperfeinniveaus. Es gilt: $\Delta m_F = 0, \pm 1$. Solche Übergänge werden durch HF-Spulen im kHz-MHz-Bereich angeregt, wenn die Zeeman-Aufspaltung im Bereich typischer HF-Frequenzen liegt.
- **Mikrowellen-Übergänge** zwischen verschiedenen Hyperfein-Niveaus $F \rightarrow F'$. Auch hier können sich die magnetischen Quantenzahlen ändern: $\Delta m_F = 0, \pm 1$. Solche Übergänge werden typischerweise mit Mikrowellen (GHz-Bereich) angeregt. Zwei bekannte Beispiele sind die Übergänge $F = 1 \leftrightarrow F = 2$ in ^{87}Rb und $F = 3 \leftrightarrow F = 4$ in ^{133}Cs , wobei **letzterer der Definition der SI-Sekunde zugrunde liegt**; vgl. Abschn. 4.6.

- **Feinstrukturübergänge** In Prinzip sind M1-Übergänge zwischen Feinstrukturkomponenten gleicher Parität möglich (z. B. $nP_{1/2} \rightarrow nP_{3/2}$). Solche Übergänge liegen typischerweise im THz-Bereich; derzeit sind jedoch keine Experimente bekannt, in denen solche Übergänge mit schmalbandigen kohärenten THz-Quellen direkt angeregt wurden.
- **Optische und UV-Übergänge** Im Prinzip sind auch Übergänge wie $n'P \rightarrow nP$ M1-erlaubt, wenn E1 durch Parität verboten ist. Solche Übergänge können im optischen oder UV-Bereich liegen. Ein Beispiel ist die Anregung von Rydberg-P-Zuständen in Alkalierdgas-Atomen (z. B. Sr), ausgehend von metastabilen Triplet-P-Zuständen.

9.5.3. Magnetischen Dipolübergänge in Zweiniveausystemen und Kohärenzzeiten

Alle Konzepte, die wir in Kapitel 4 für die Manipulation von Zweiniveausystemen entwickelt haben – z. B. Rabi-Oszillationen, Ramsey-Interferometrie sowie Auswahlregeln für Dipolübergänge im Zusammenhang mit Drehimpuls – lassen sich auch direkt auf magnetische Dipolübergänge anwenden (mit Ausnahme der Paritätsauswahlregel, wie oben diskutiert).

Strahlungsrelaxation

Da der Einstein-Koeffizient A gemäß Glg. (4.47) proportional zu ω_{21}^3 skaliert und magnetische Dipolmatrixelemente typischerweise um den Faktor α kleiner sind als elektrische Dipolmatrixelemente, ergibt sich für M1-Übergänge:

$$A_{M1} \sim \alpha^2 \times A_{E1}. \quad (9.25)$$

Da die Frequenzen von Übergängen zwischen Hyperfein-Niveaus (Mikrowellenbereich) typischerweise um den Faktor 10^5 – 10^6 kleiner sind als optische Übergangsfrequenzen und das Einstein-A-Koeffizient zusätzlich um einen Faktor $\alpha^2 \sim 10^{-4}$ reduziert ist, ergibt sich eine Gesamtunterdrückung der spontanen Emission um etwa 10^{19} – 10^{22} . Diese Unterdrückung ist so extrem, dass spontane Emission bei solchen Übergängen im Vergleich zu optischen Übergängen völlig vernachlässigbar ist.

Da die Frequenzen von Übergängen zwischen Hyperfein-Niveaus (Mikrowellenbereich) typischerweise um den Faktor 10^5 – 10^6 kleiner sind als optische Übergangsfrequenzen und das Einstein-A-Koeffizient zusätzlich um einen Faktor $\alpha^2 \sim 10^{-4}$ reduziert ist, ergibt sich eine Gesamtunterdrückung der spontanen Emission um etwa 10^{19} – 10^{22} . Diese Unterdrückung ist so extrem, dass spontane Emission bei solchen Übergängen völlig vernachlässigbar ist – im Gegensatz zur Strahlungsrelaxation optischer Übergänge.

Folge: Magnetische Dipolübergänge in der Hyperfein- und Zeeman-Struktur des elektronischen Grundzustands weisen Kohärenzzeiten auf, die nicht durch spontane Strahlung begrenzt sind.

Zu beachten: Bei Hyperfein-Übergängen in angeregten elektronischen Zuständen kann dagegen sehr wohl spontane Emission durch elektrische Dipolkopplung zu tieferen Niveaus die Lebensdauer (und deshalb die Kohärenzzeit) der Atome in diesen Niveaus begrenzen.

Andere Relaxationsquellen

Auch wenn spontane Strahlung bei magnetischen Dipolübergängen im elektronischen Grundzustand vernachlässigbar ist, gibt es in der Praxis weitere Mechanismen, die die Kohärenzzeiten begrenzen können:

- thermische Schwarzkörperstrahlung bei Raumtemperatur (grundlegend, außer bei Kryowänden),
- Fluktuationen der Energieniveaus durch schwankende Magnetfelder (technisch, Stabilität der Magnetfeldquelle),
- Frequenzstabilität der verwendeten HF- oder Mikrowellenquelle (technisch, meist exzellent),
- Dephasierung durch externe Potentiale, z. B. thermische Bewegung der Atome in optischen Pinzetten, die zu leicht unterschiedlicher Energieverschiebung auf die Hyperfein-Niveaus führen kann.

9.6. Stark-Effekt

Für bestimmte Energieniveaus kann auch ein äußeres elektrisches Feld zum Aufspalten der Zustände führen.

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (9.26)$$

Die Richtung des elektrischen Felds sei in z -Richtung, $\mathbf{E} = (0, 0, E_0)$

$$H' = eE_0 z \quad (9.27)$$

Beachte die Ähnlichkeit zum Wechselwirkungsterm $H' = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ bei der Licht-Atom-Wechselwirkung.

Wir betrachten H' als Störoperator gegenüber H_0 , d. h. für die Energiekorrektur in 1. Ordnung Störungstheorie erhalten wir:

$$E_{n\ell m}^{(1)} = eE_0 \langle \Psi_{n\ell m} | z | \Psi_{n\ell m} \rangle \quad . \quad (9.28)$$

Die Wellenfunktionen $\Psi_{n\ell m}$ haben die Parität $(-1)^\ell$. Also ist:

$$\langle n\ell m | \hat{P}^{-1} \hat{P}_z \hat{P}^{-1} \hat{P} | n\ell m \rangle = -\langle n\ell m | z | n\ell m \rangle \quad (9.29)$$

$$\rightsquigarrow E_{n\ell m}^{(1)} = 0 \quad , \quad (9.30)$$

d. h. der Stark-Effekt zwischen Zuständen gleicher Parität verschwindet.

Aber Vorsicht: Wir haben bisher nur Störungstheorie für nicht-entartete Zustände verwendet! Was ergibt sich für den Fall entarteter Eigenzustände, für die wir die Störungstheorie im entarteten Fall anwenden müssen.

Beispiel: $n = 2$ -Zustand des Wasserstoff-Atoms. E_0 soll so groß sein, dass wir die Feinstruktur vernachlässigen können. Dann sind $2s$ und $2p$ entartet. Diese Zustände haben die Quantenzahlen $(n\ell m)$ (200) (21-1) (210) (211). Um die Energiekorrekturen und die neuen Eigenzustände in diesem entarteten Fall zu finden, müssen wir H' diagonalisieren. Hierbei kommt uns zugute, dass zahlreiche Matrixelemente von H' verschwinden:

$$\langle n\ell m | z | n'\ell'm' \rangle \neq 0 \quad \text{nur für} \quad m = m' \quad \ell = \ell' \pm 1, \quad (9.31)$$

d. h. nur folgende Matrixelemente verschwinden nicht:

$$\begin{aligned} eE_0 \langle 200 | z | 210 \rangle &= H'_{12} \\ eE_0 \langle 210 | z | 200 \rangle &= H'_{21}. \end{aligned} \quad (9.32)$$

Hier ist

$$H'_{12} = H'_{21} \quad (9.33)$$

\rightsquigarrow Eigenwertgleichung $H'|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ in Matrixform:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H'_{21} \\ 0 & 0 & H'_{12} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \quad . \quad (9.34)$$

Dabei bezeichnen die Spalten die Zustände $|2\ 1\ -1\rangle$, $|2\ 1\ +1\rangle$, $|2\ 1\ 0\rangle$, $|2\ 0\ 0\rangle$ (von links nach rechts) und die Zeilen die Zustände $|2\ 1\ -1\rangle$, $|2\ 1\ +1\rangle$, $|2\ 1\ 0\rangle$, $|2\ 0\ 0\rangle$ (von oben nach unten).

Eigenwerte erhalten wir für

$$\det(H - \mathbf{1} E) = 0 \quad (9.35)$$

also

$$\begin{vmatrix} -E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E & H'_{21} \\ 0 & 0 & H'_{21} & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.36)$$

\Leftrightarrow

$$E^2 \begin{vmatrix} -E & H'_{21} \\ H'_{21} & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.37)$$

daraus folgt:

$$E = 0 \quad \text{für einen unverschobenen Zustand} \quad (9.38)$$

oder

$$\begin{vmatrix} -E & H'_{21} \\ H'_{21} & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.39)$$

$$E^2 - H'^2_{12} = 0 \quad (9.40)$$

$$E = \pm |H'^2_{12}| \quad (9.41)$$

Für Wasserstoff mit den entarteten Zuständen $|2 s\rangle$ und $|2 p\rangle$ erhalten wir für diese Matrixelemente:

$$eE_0\langle 210|z|200\rangle = -3eE_0a_0/Z \quad (9.42)$$

$$\Leftrightarrow E = \pm 3ea_0E_0/Z \quad (9.43)$$

mit den Eigenzuständen

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{|200\rangle + |210\rangle\} \quad \text{für } E = -3ea_0E_0/Z \quad (9.44)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{|200\rangle - |210\rangle\} \quad \text{für } E = +3ea_0E_0/Z \quad (9.45)$$

Die Eigenzustände im elektrischen Feld sind nicht mehr Eigenzustände zum Paritätsoperator und zu L^2 .
Aber

$$[L_z, H'] = 0 \quad \Leftrightarrow m_\ell \text{ ist immer noch eine gute Quantenzahl} \quad (9.46)$$

Wir halten also noch einmal fest: ein Atom in einem nicht-entarteten Zustand kann kein elektrisches Dipolmoment besitzen, nur im entarteten Fall kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus im elektrischen Feld im Fall der 1. Ordnung Störungstheorie.

9.7. Quadratischer Stark-Effekt

In erster Ordnung Störungstheorie zeigt der Wasserstoff-Grundzustand keinen Stark-Effekt, der lineare Stark-Effekt verschwindet also.

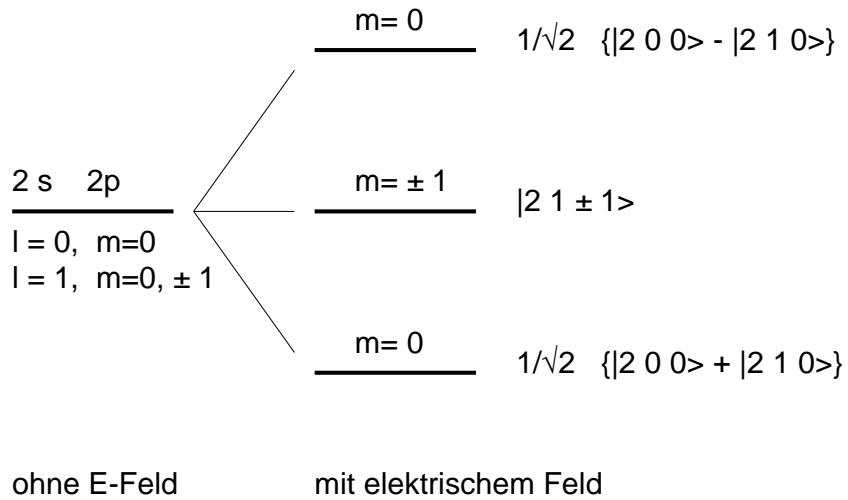


Abbildung 9.7.: Linearer Stark-Effekt für $n = 2$ Niveaus von Wasserstoff.

Wie sieht es mit jedoch mit der 2. Ordnung Störungstheorie aus? Der Ausdruck

$$E_{100}^{(2)} = e^2 E_0^2 \sum_{n \neq 1, \ell, m} \frac{\langle \Psi_{100} | z | \Psi_{n\ell m} \rangle \langle \Psi_{n\ell m} | z | \Psi_{100} \rangle}{E_1 - E_n} \quad (9.47)$$

verschwindet nicht, da es viele Matrixelemente $\langle \Psi_{n\ell m} | z | \Psi_{100} \rangle$ gibt, die nicht verschwinden. Man erhält z. B. für das Wasserstoff-Atom

$$E_{100}^{(2)} = -2,25 (4\pi\epsilon_0) \frac{a_0^3}{Z^4} E_0^2. \quad (9.48)$$

Mit $E = -dE_0$ gilt

$$-\frac{\partial E}{\partial E_0} = d = \alpha E_0, \quad (9.49)$$

dabei bezeichnet α die Polarisierbarkeit des Atoms,

$$\alpha = 2e^2 \sum_{n \neq 1, \ell, m} \frac{|\langle \Psi_{n\ell m} | z | \Psi_{100} \rangle|^2}{E_n - E_1}. \quad (9.50)$$

Also ist

$$E_{100}^{(2)} = -\frac{1}{2} \alpha E_0^2 = -\frac{1}{2} (\alpha E_0) E_0 = -\frac{1}{2} \times \text{induziertes Dipolmoment} \times E_0. \quad (9.51)$$

Das äußere elektrische Feld induziert also im Atom ein Dipolmoment. Beim quadratischen Stark-Effekt wechselwirkt dieses induzierte Dipolmoment mit dem externen elektrischen Feld.

10. LASER

10.1. Der Laserverstärker

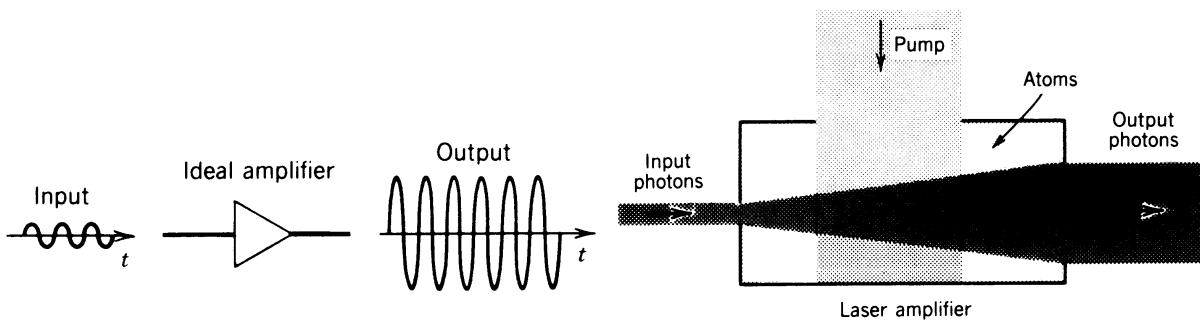


Abbildung 10.1.: Der Laserverstärker verstärkt idealerweise die Amplitude einer einlaufenden Lichtwelle linear. Dazu führt eine externe Leistungsquelle dem Verstärker Energie zu. Diese Pumpquelle regt das aktive Medium an und bewirkt eine Populationsinversion. Einlaufende Photonen wechselwirken mit dem aktiven Medium (im oberen Bild „Atoms“) und wenn die stimulierte Emission die Absorption überwiegt, dann wirkt das Medium als kohärenter Verstärker. [aus: Saleh & Teich, Fundamentals of Photonics]

Die elementaren Licht-Atom-Wechselwirkungsprozesse sind:

1. (Stimulierte) Absorption von Licht, mit der Rate $W_i = BW(\omega_L)$
2. Stimulierte Emission von Licht, mit der Rate $W_e = BW(\omega_L)$. Bei diesem Prozeß wird in der Mode des einfallenden Photons ein neues Photon phasenkohärent erzeugt.
3. Spontane Emission aus dem angeregten Zustand mit der Rate A_{21} .

Hierbei kennzeichnet B den Einstein Koeffizienten und $W(\omega_L)$ gibt die spektrale Energiedichte des Lichtfeldes an.

Anstelle der Energiedichten ist es praktischer die Übergangsraten durch die Photonenflussdichte Φ (Anzahl der Photonen pro Sekunde pro Fläche) auszudrücken:

$$W_i = BW(\omega_L) = \Phi\sigma(\omega_L), \quad (10.1)$$

mit $\sigma(\nu_L)$ dem Wirkungsquerschnitt für den Übergang

$$\sigma(\omega_L) = \frac{\lambda^2}{8\pi t_{sp}} g(\nu_L). \quad (10.2)$$

In obiger Formel gibt t_{sp} die Lebensdauer des angeregten Niveaus, λ die Übergangswellenlänge und $g(\nu_L)$ das normierte Linienprofil (z. B. ein Lorentz-Profil) an.

Die Anzahl der absorbierten Photonen pro Volumen und Zeit ist

$$N_1 \cdot W_i, \quad (10.3)$$

mit N_1 der Anzahldichte der Atome im unteren Zustand $|1\rangle$, und die Anzahl der stimuliert erzeugten Photonen pro Volumen und Zeit ist

$$N_2 \cdot W_i, \quad (10.4)$$

mit N_2 der Anzahldichte der Atome im oberen Zustand $|2\rangle$. Die Nettorate der erzeugten bzw. absorbierten Photonendichte ist dann gegeben durch:

$$N \cdot W_i = (N_2 - N_1) \cdot W_i. \quad (10.5)$$

Damit Verstärkung erreicht wird, muß $N > 0$ sein, es muss eine Inversion der Besetzung vorliegen. Für $N < 0$ ergibt sich eine Abschwächung (negative Verstärkung) des einfallenden Lichtfelds.

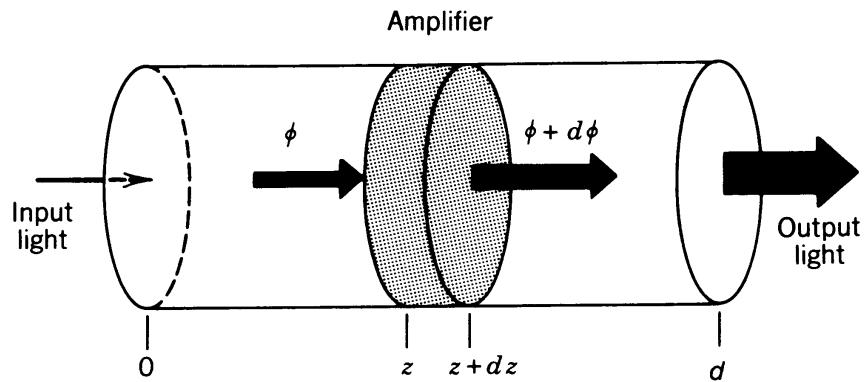


Abbildung 10.2.: Anwachsen der Photonenflußdichte Φ in einem Laserverstärker auf $\Phi + d\Phi$ auf der Länge dz . [aus: Saleh & Teich, Potonics]

Entlang des verstärkenden Mediums wächst die Photonenflußdichte an. Wir können die differenzielle Änderung der Photonenflussdichte $d\Phi$ entlang einer differenziellen Wegstrecke dz angeben durch (siehe Abb. 10.2):

$$d\Phi = NW_i dz, \quad (10.6)$$

bzw.

$$\frac{d}{dz}\Phi(z) = N\sigma(v_L)\Phi(z) = \gamma(v)\Phi(z) \quad (10.7)$$

mit dem Verstärkungskoeffizient

$$\gamma(v) = N\sigma(v) = N\frac{\lambda^2}{8\pi t_{sp}} g(v_L). \quad (10.8)$$

Über eine gegebene Verstärkungsstrecke L wächst die Photonenflussdichte also exponentiell an:

$$\Phi(z) = \Phi(0)e^{\gamma(v_L)z}, \quad (10.9)$$

entsprechend gilt für die Intensität

$$I(z) = h\nu_L \Phi(z) = I(0)e^{\gamma(v_L)z}. \quad (10.10)$$

10.2. Der Pump-Prozeß

Bei einer thermischen Verteilung ist die Besetzung von atomaren Niveaus proportional zu dem Boltzmann-Faktor (siehe Abb. 10.5)

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right). \quad (10.11)$$

Die Besetzung energetisch höher liegender Zustände ist hier immer kleiner als die von tiefer liegenden Zuständen. Durch Temperaturerhöhung kann also *keine* Populations-Inversion erreicht werden. Im Grenzfall $T \rightarrow \infty$ führt Temperaturerhöhung lediglich zur Gleichbesetzung der Niveaus $N_1 = N_2$. Der Fall der Besetzungsinvertion wird manchmal als „negative Temperatur“ bezeichnet.

Eine Besetzungs-Inversion kann aber erzeugt werden, wenn mehr als zwei Zustände vorhanden sind und wir bestimmte Zustände gezielt besetzen. Betrachten wir ein aus zwei Zuständen und weitere höher und tiefer liegenden Quantenzuständen (siehe Abb. 10.6 und 10.7).

Die Ratengleichungen für dieses System lauten – ohne Berücksichtigung des Lichtfelds, das verstärkt werden soll (im „Leerlauf“, sozusagen)

$$\frac{dN_2}{dt} = R_2 - \frac{N_2}{\tau_2} \quad (10.12)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -R_1 - \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_{21}}. \quad (10.13)$$

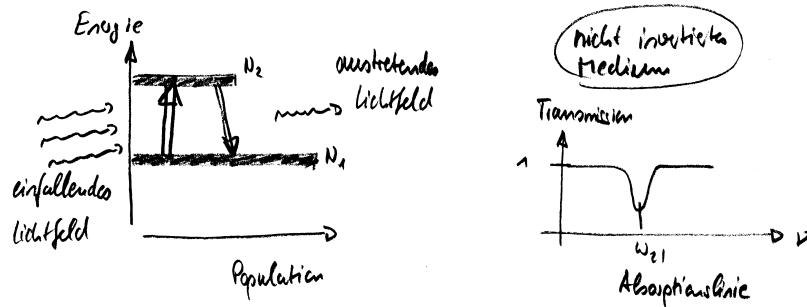


Abbildung 10.3.: Die Wechselwirkung eines einlaufenden Lichtfelds mit einem nicht-invertierten Medium führt bei Resonanz zur Absorption.

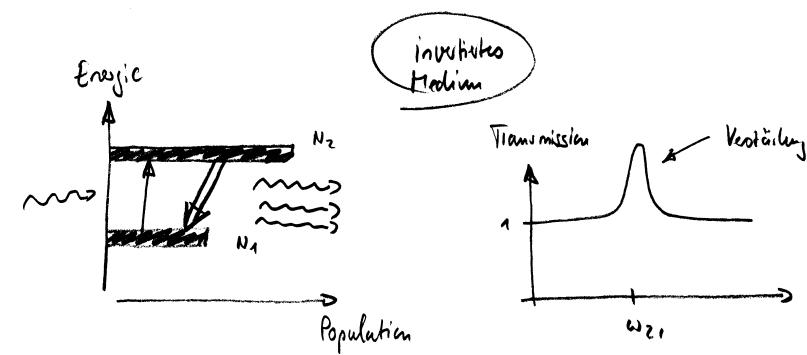


Abbildung 10.4.: Die Wechselwirkung eines einlaufenden Lichtfelds mit einem invertierten Medium führt bei Resonanz zu Verstärkung.

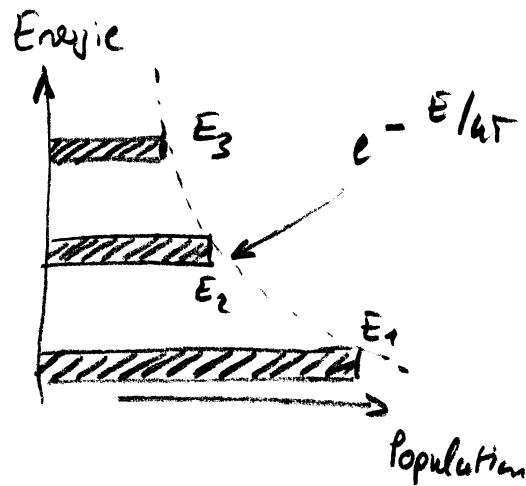


Abbildung 10.5.: Thermische Verteilung.

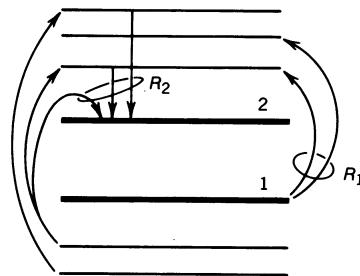


Abbildung 10.6.: Modell für Laserverstärkung. Die Rate R_1 entvölkert den Zustand $|1\rangle$. Der obere Zustand $|2\rangle$ wird mit der Rate R_2 bevölkert. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

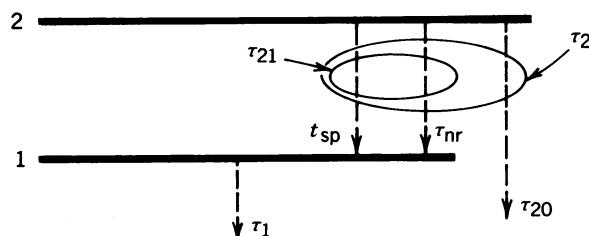


Abbildung 10.7.: Modell für Laserverstärkung – Lebensdauern der Zustände. Der Zustand $|2\rangle$ zerfällt in den Zustand $|1\rangle$ mit der spontanen Zerfallsrate $1/t_{sp}$ und (möglicherweise) durch nichtstrahlende Übergänge (z. B. bei Stößen von Atomen) mit der Rate τ_{nr} . [aus: Saleh & Teich, Potonics]

Im Gleichgewicht ist $dN_1/dt = dN_2/dt = 0$ und wir erhalten für die Inversion ohne das Verstärkungslicht N_0

$$N_0 = R_2 \tau_2 \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}} \right) + R_1 \tau_1. \quad (10.14)$$

Hohe Inversionen lassen sich also für große Pumpraten R_1 und R_2 erzeugen – der obere Zustand sollte also mit hoher Rate besetzt werden, sowie für eine lange Lebensdauer des oberen Zustands τ_2 – der obere Zustand sollte also nicht schnell wieder zerfallen.

Die Ratengleichungen mit dem Verstärkungslicht lauten

$$\begin{aligned}\frac{dN_2}{dt} &= R_2 - \frac{N_2}{\tau_2} - N_2 W_i + N_1 W_i \\ \frac{dN_1}{dt} &= -R_1 - \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_{21}} + N_2 W_i - N_1 W_i.\end{aligned}\quad (10.15)$$

Als Gleichgewichtslösung dieser Ratengleichung erhalten wir:

$$N = \frac{N_0}{1 + \tau_s W_i} = \frac{N_0}{1 + \Phi/\Phi_s(\nu_L)} \quad \text{mit } \Phi_s(\nu_L) = \frac{1}{\tau_s \sigma(\nu_L)} \quad (10.16)$$

und

$$\tau_s = \tau_2 + \tau_1 \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_{21}} \right). \quad (10.17)$$

Der Verstärkungskoeffizient nimmt also mit zunehmender Photonenflussdichte immer weiter ab (siehe Abb 10.8), da ein intensiveres Lichtfeld, die Inversion immer stärker abbaut. Für ein schwaches Lichtfeld $\Phi \ll \Phi_s(\nu_L)$ hingegen ist $N \sim N_0$. Damit ergibt sich für den Verstärkungskoeffizienten $\gamma(\nu_L) = N \sigma(\nu_L)$:

$$\gamma(\nu_L) = \frac{\gamma_0(\nu_L)}{1 + \Phi/\Phi_s(\nu_L)} \quad (10.18)$$

mit dem Kleinsignalverstärkungskoeffizienten $\gamma_0(\nu_L)$:

$$\gamma_0(\nu_L) = N_0 \sigma(\nu_L) = N_0 \frac{\lambda^2}{8\pi t_{sp}} g(\nu_L). \quad (10.19)$$

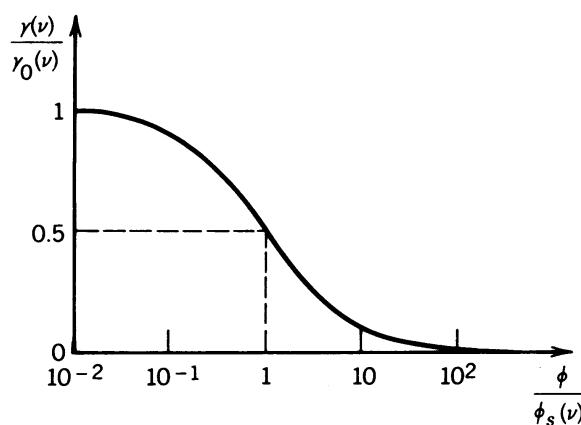


Abbildung 10.8.: Abhängigkeit des normierten Verstärkungskoeffizienten γ/γ_0 von der normierten Photonenflußdichte Φ/Φ_s . Der Verstärkungskoeffizient nimmt mit zunehmender Photonenflußdichte ab. Bei der Sättigungs-Photonenflußdichte ist er die Hälfte des Kleinsignalverstärkungskoeffizienten. [aus: Saleh & Teich, Photonics]

10.3. Laseroszillation

In Analogie zu einem elektronischen Oszillator, können wir den Laser als einen optischen Oszillator betrachten. Die Rückkopplung erreichen wir dabei durch das Einbringen des Verstärkungsmediums in einen *optischen*

Resonator. Hier wird das Licht durch Spiegel immer wieder auf das Verstärkungsmedium zurückreflektiert (siehe Abb. 10.10).

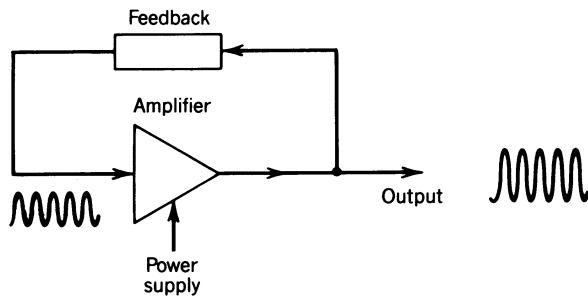


Abbildung 10.9.: Ein elektronischer Oszillatior besteht allgemein aus einem Verstärker mit positiver Rückkopplung. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

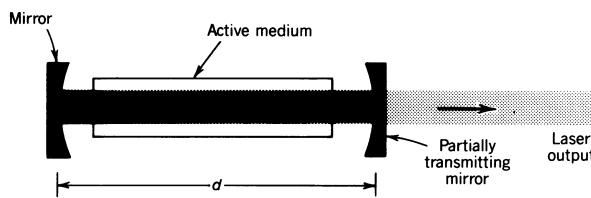


Abbildung 10.10.: Die optische Rückkopplung erfolgt bei einem Laser durch einen optischen Resonator. Die Verstärkung erfolgt im aktiven (invertierten) Medium. Ausgekoppelt wird das Laserlicht mit einem teil-reflektierenden Spiegel. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

In optischen Resonatoren sind nur eine diskrete Anzahl von Lichtmoden erlaubt. Die erlaubten Lichtfrequenzen folgen aus der Bedingung, dass das Lichtfeld nach einem Umlauf wieder gleichphasig sein soll, also $k \cdot 2d = n \cdot 2\pi$. Mit dem Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda$ folgt daraus $d = n \cdot \lambda/2$ und damit

$$\begin{aligned} v_n &= n \cdot \frac{c}{2d} \\ &= n \cdot v_F \end{aligned} \quad (10.20)$$

mit dem Spiegelabstand d und dem *freien Spektralbereich* v_F . Im Laser schwingt das Licht nur bei Frequenzen, die dem ganzzahligen Vielfachen des freien Spektralbereichs entsprechen.

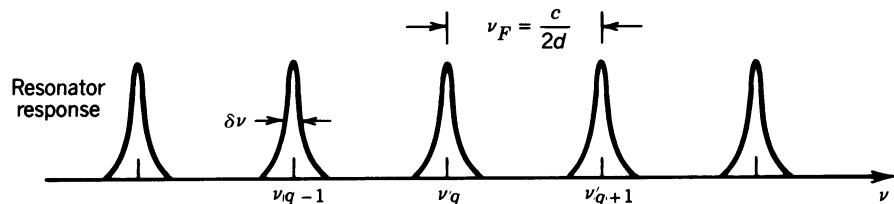


Abbildung 10.11.: Die Lasermoden sind um den freien Spektralbereich $v_F = c/2d$ voneinander getrennt und haben Linienbreiten von $\delta\nu = v_F/\mathcal{F}$ wobei \mathcal{F} die Finesse des Resonators ist. Je geringer die Verluste eines Resonators (etwa durch nicht-ideale Reflektivitäten der Spiegel) sind, desto höher ist die Finesse. Wenn man (gedanklich) die Verluste eines Resonators über die gesamte Resonatorlänge verteilt, dann kann man die Verluste durch einen Absorptions-Koeffizienten α_r beschreiben. Der Zusammenhang zwischen Finesse und Verlust-Koeffizienten ist $\mathcal{F} = \pi/\alpha_r d$. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

Beim Umlauf des Lichtfeldes im Resonator ergeben sich Verluste, z. B. durch die endlichen Reflektivitäten der Spiegel, aufgrund von Absorption- oder Streuverlusten. Quantitativ können wir diese durch erfassen durch:

$$e^{-2\alpha_r d} = r_1 r_2 e^{-2\alpha_s d}, \quad (10.21)$$

wobei r_1 und r_2 die Reflektivitäten der Spiegel sind, α_s bezeichnet Verluste etwa durch Absorption und α_r ist den „verteilte“ Verlustkoeffizient.

10.3.1. Laserschwellwelle

Damit der Laser anschwingen kann, muß die Verstärkung die Verluste im Resonator überwiegen, $\gamma_0(\nu) > \alpha_r$ d. h. die Inversion muß einen Schwellenwert überschreiten, $N_0 > N_t = \frac{\alpha_r}{\sigma(\nu)}$, wobei der Index t für „threshold“ (Schwelle) steht.

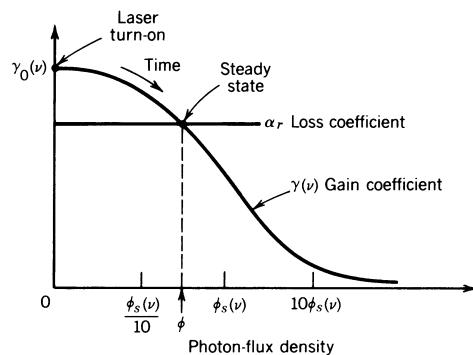


Abbildung 10.12.: Zur stationären Photonenflußdichte Φ im Resonator. Zur Zeit $t = 0$ wird der Laser angeschaltet, $\Phi = 0$ und die Verstärkung ist gleich der Kleinsignalverstärkung. Mit der Zeit baut sich die Laseroszillation auf und aufgrund von Sättigung sinkt Verstärkungskoeffizient. Wenn γ gleich α_r ist, dann ist der Gleichgewichtszustand erreicht. [aus: Saleh & Teich, Photonics]

Im Gleichgewichtsbetrieb des Lasers kompensiert die Verstärkung genau die Verluste, sodass die Photonenflussdichte innerhalb des Resonators weder weiter ansteigt, noch abfällt, d.h.:

$$\frac{\gamma_0(\nu)}{1 + \Phi/\Phi_s(\nu)} = \alpha_r. \quad (10.22)$$

Wir können obige Gleichung nach der Photonenflussdichte auflösen und erhalten:

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_s(\nu) \left[\frac{\gamma_0(\nu)}{\alpha_r} - 1 \right] & \gamma_0(\nu) > \alpha_r \\ 0 & \gamma_0(\nu) < \alpha_r \end{cases} \quad \text{oder} \quad \Phi = \begin{cases} \Phi_s(\nu) \left[\frac{N_0}{N_t} - 1 \right] & \gamma_0(\nu) > \alpha_r \\ 0 & \gamma_0(\nu) < \alpha_r \end{cases}. \quad (10.23)$$

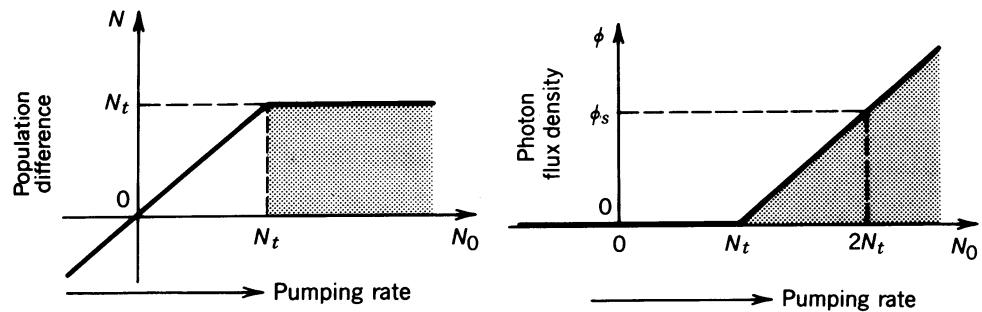


Abbildung 10.13.: Populationsdifferenz N und interne Photonenflußdichte Φ als Funktion der „Leerlauf“-Populationsdifferenz N_0 . Laser-Oszillation setzt ein, wenn N_0 den Schwellenwert N_t überschreitet, und ist in den Bildern durch einen schraffierten Bereich gekennzeichnet. Der stationäre Wert von der Populationsdifferenz N sättigt und die Photonenflußdichte Φ steigt proportional zu $N_0 - N_t$. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

11. MOLEKÜLE

11.1. Molekülbindung

Die Schrödinger-Gleichung für Moleküle ist i. Allg. nicht analytisch lösbar. Wir müssen daher entweder auf numerische Lösungen oder Näherungsverfahren zurückgreifen, um einen Einblick in die resultierenden Energieniveaus zu erhalten.

11.1.1. Born-Oppenheimer Näherung

In der sog. *Born-Oppenheimer Näherung* nutzen wir aus, dass die Atomkerne viel schwerer als die leicht beweglichen Elektronen sind. Die Kernbewegung wird deshalb näherungsweise vernachlässigt und man hält für die Behandlung der Elektronen-Wellenfunktion die Kerne fest. Die Elektronen folgen einer Änderung von Kernpositionen quasi instantan. Die Elektronen-Energie wird dann als Funktion des Kernabstands ermittelt. Der Gleichgewichtsabstand der Kerne ergibt sich aus dem Minimum der Elektronen-Energie als Funktion der Kernpositionen.

Eine weitere Komplikation bei der Behandlung von Molekülen ist: Es gibt keine Zentralsymmetrie für die Anziehung der Elektronen durch die Kerne. Bei zweiatomigen Molekülen gibt es jedoch immerhin eine Rotations-Symmetrie bezogen auf die Kernverbindungsachse.

11.1.2. Das H_2^+ -Molekülion

Als einfaches Molekül wollen wir das H_2^+ -Molekülion diskutieren. Hier befindet sich ein einzelnes Elektron im Feld zweier Wasserstoffkerne.

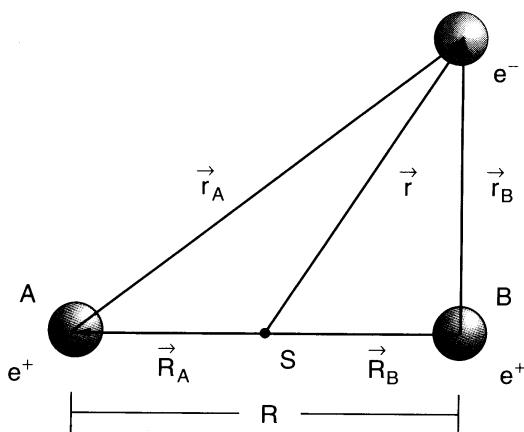


Abbildung 11.1.: Das H_2^+ -Molekülion – Festlegung der Koordinaten. [aus: Demtröder, Experimentalphysik 3]

11. Moleküle

Die stationäre Schrödinger-Gleichung lautet (siehe Abb. 11.1):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad (11.1)$$

Bei dieser Schrödinger-Gleichung ist die Schwerpunktsbewegung schon herausgenommen. ∇_A bezeichnet den Gradienten bezogen auf R_A und der letzte Term in der eckigen Klammer ist die Summe der Wechselwirkungspotentiale. In der Born-Oppenheimer-Näherung wird der erste Term in der eckigen Klammer (also der Term mit ∇_A^2 und ∇_B^2) vernachlässigt – man betrachtet das „starre Molekül“.

Das starre H_2^+ -Molekülion ist in elliptischen Koordinaten analytisch lösbar,

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R} \quad v = \frac{r_A - r_B}{R} \quad \tan \varphi = \frac{y}{x} \quad . \quad (11.2)$$

In den elliptischen Koordinaten (μ, v, φ) separiert die Schrödinger-Gleichung mit einem Produktansatz

$$\Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, R) = M(\mu) \cdot N(v) \cdot \Phi(\varphi) \quad . \quad (11.3)$$

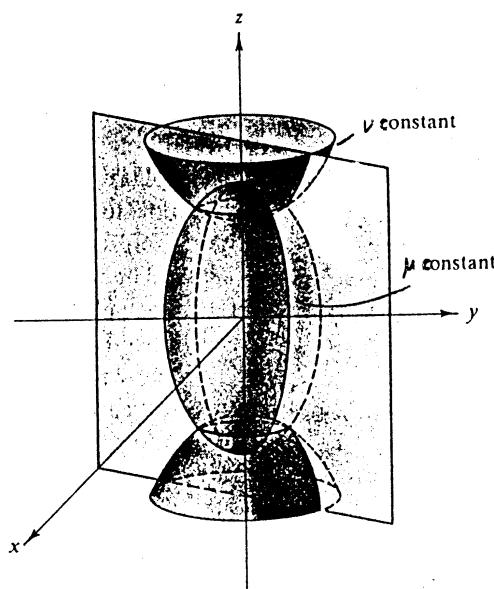


Abbildung 11.2.: Bei den elliptischen Koordinaten (μ, v, φ) sind die Flächen mit $\mu = \text{konst.}$ Ellipsen und die Flächen mit $v = \text{konst.}$ Hyperbeln. Dabei sind die beiden Protonen jeweils in den Brennpunkten der Ellipsen bzw. Hyperbeln positioniert. [nach: Arfken, Mathematical Methods for Physicists]

Quantenzahlen des H_2^+ Molekülions

Der Anteil $M(\mu)$ der Wellenfunktion wird durch eine Quantenzahl n_μ charakterisiert. Diese Quantenzahl gibt die Anzahl der ellipsoidalen Knotenflächen an.

Der Anteil $N(v)$ der Wellenfunktion wird durch die Quantenzahl n_v charakterisiert. Diese Quantenzahl gibt die Anzahl der hyperbolischen Knotenflächen an.

Der Drehimpuls ℓ des Elektrons ist nicht zeitlich konstant (weil keine Kugelsymmetrie vorliegt). Allerdings hat die z -Komponente des Drehimpulses einen definierten Erwartungswert, eine ganze Zahl $m = 0, \pm 1, \dots$ und

ist auf einer Potentialkurve unabhängig vom Kernabstand R . – Der Grund dafür ist: Die z -Komponente des Drehimpulses $l_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ hängt nur von φ ab. l_z wirkt also nur auf $\Phi(\varphi)$.

Die Richtung der Projektion der z -Komponente des Drehimpulses hat dabei keinen Einfluß auf die Energie. Als Quantenzahl wird $\lambda = |m|$ verwendet. Diese Quantenzahl wird durch griechische Buchstaben gekennzeichnet:

λ	0	1	2	3	
Bezeichnung	σ	π	δ	ϕ	...

Als weitere Quantenzahl benötigen wir noch die Projektion des Elektronenspins auf die z -Achse: $m_s \cdot \hbar = \pm 1/2\hbar$.

Ein vollständiger Satz von Quantenzahlen ist also durch $(n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s)$ gegeben. Üblich ist jedoch eine etwas andere Anordnung $(n, n_\nu + \lambda, \lambda, m_s)$ mit:

Hauptquantenzahl $n = n_\mu + n_\nu + \lambda + 1$ – wird mit einer Zahl gekennzeichnet.

Nebenquantenzahl $n_\nu + \lambda$ – wird mit einem Buchstaben gekennzeichnet.

$n_\nu + \lambda$	0	1	2	3	
Bezeichnung	s	p	d	f	...

Die Bedeutung dieser Nebenquantenzahl kann man im Limes $R \rightarrow 0$ sehen: In diesem Grenzfall vereinigter Kerne sind die Elektronenzustände gleich denen des He^+ -Ions, also Wasserstoff-ähnlich. $n_\nu + \lambda$ ist dann die Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ des Wasserstoffproblems!

Beispiele:

- 3d σ - Zustand:

von hinten angefangen ist die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülverbindungsachse $\lambda = 0$. Der Buchstabe in der Mitte gibt an, dass die „Nebenquantenzahl“ $n_\nu + \lambda = 2$ ist, also ist $n_\nu = 2$. Die Ziffer am Anfang gibt an, dass die Hauptquantenzahl $n = n_\mu + n_\nu + \lambda + 1 = 3$ ist, also $n_\mu = 0$. Der Zustand 3 d σ hat also zwei hyperbolische Kontenflächen und keine elliptische Knotenfläche.

- 3d π - Zustand:

von hinten angefangen ist hier $\lambda = 1$, $n_\nu + \lambda = 2$ – also $n_\nu = 1$, sowie $n = n_\mu + n_\nu + \lambda + 1 = 3$ – also $n_\mu = 0$. Der Zustand 3 d π hat also eine hyperbolische Kontenfläche (d. h. eine ebene Knotenfläche in der Mitte zwischen beiden Protonen) und keine elliptische Knotenfläche.

Dass das Problem der Elektronenwellenfunktion beim H_2^+ -Molekülion analytisch lösbar ist, ist ein Spezialfall. Im Allgemeinen ist man auf Näherungsverfahren angewiesen. Besonders wichtig sind in diesem Zusammenhang die sogenannten *Variations-Methoden* (siehe Anhang C).

11.1.3. Molekülorbitale und die LCAO-Näherung

In diesem Näherungsverfahren wird die Elektronen-Grundzustands Wellenfunktion für das Molekül als Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen angesetzt (Liner Combination of Atomic Orbitals). Auf der Grundlage der Variations-Methode werden die Koeffizienten für die Linearkombination so optimiert, dass die Energie minimal wird.

Für diese Näherung denken wir uns das H_2^+ -Molekülion als aus einem Wasserstoff-Atom im Grundzustand und einem Proton zusammengesetzt. Das Elektron kann sich dann bei Kern A aufhalten oder bei Kern B und

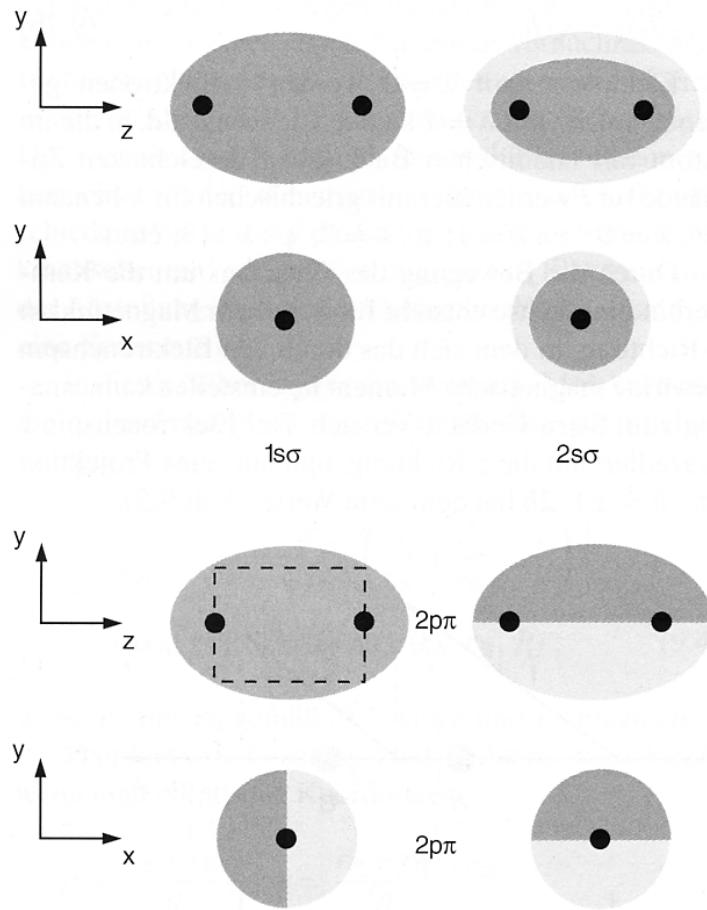


Abbildung 11.3.: Beispiele für Molekülorbitale von H_2^+ . In den dunkelgrauen Bereichen ist $\Psi > 0$ und in den hellgrauen Bereichen ist $\Psi < 0$. **Oben links für den $1s\sigma$ -Zustand.** Hier ist $\lambda = 0$, $n_\nu = 0$, und $n_\mu = 0$ – es gibt also keine Knotenflächen. **Oben rechts für den $2s\sigma$ -Zustand.** Hier ist $\lambda = 0$, $n_\nu = 0$, und $n_\mu = 1$ – es gibt also eine elliptische Knotenfläche. **Unten für den $2p\pi$ -Zustand.** Hier ist $\lambda = 1$, $n_\nu = 0$, und $n_\mu = 0$ – es gibt also eine Knotenfläche in der $y-z$ -Ebene. Dies ist im Schnitt $y-z$ mit den gestrichelten Linien angedeutet. Das Bild daneben zeigt einen $x-z$ -Schnitt. Darunter ein $y-x$ -Schnitt. Das Bild ganz unten rechts ist redundant.

der Ansatz für die Wellenfunktion ist

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = c_1 \Phi_A(\mathbf{r}_A) + c_2 \Phi_B(\mathbf{r}_B) \quad (11.4)$$

Mit

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \mathbf{R}/2 \quad \text{und} \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}/2 \quad (11.5)$$

und der Wasserstoff-Grundzustands-Wellenfunktion

$$\Phi_A(\mathbf{r}_A) = \Phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_A}{a_0}} \quad (11.6)$$

und entsprechend $\Phi_B(\mathbf{r}_B)$.

Die Molekül-Wellenfunktion Ψ soll normiert sein, also

$$c_1^2 + c_2^2 + 2 c_1 c_2 S_{AB} = 1 \quad (11.7)$$

mit dem „Überlappintegral“

$$S_{AB} = \text{Re} \int \Phi_A(\mathbf{r}_A) \Phi_B(\mathbf{r}_B) d^3r. \quad (11.8)$$

Weil das Problem symmetrisch bezüglich der Rolle der Kerne A und B ist, muss

$$|c_1|^2 = |c_2|^2 \quad \Rightarrow \quad c_1 = \pm c_2 \quad (11.9)$$

gelten. Es ergeben sich also zwei Möglichkeiten für das Molekülorbital: 1) eine symmetrische Kombination:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2 S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B) \quad (11.10)$$

und 2) eine asymmetrische Kombination,

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2 S_{AB}}} (\Phi_A - \Phi_B). \quad (11.11)$$

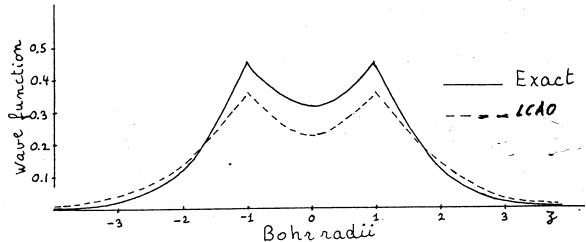


Abbildung 11.4.: Schnitt des Molekülorbitals Ψ_s entlang der z -Achse. Dieses Molekülorbital hat keine Knotenflächen, hat also die Quantenzahlen $1s\sigma$. Durchgezogen die exakte Lösung, gestrichelt die LCAO-Näherung. [nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

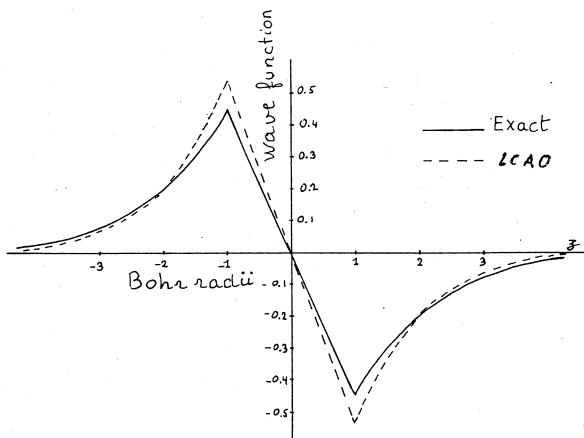


Abbildung 11.5.: Schnitt des Molekülorbitals Ψ_a entlang der z -Achse. Dieses Molekülorbital hat eine Knotenebene bei $z = 0$, also eine hyperbolische Knotenfläche. Die Quantenzahlen sind $2p\sigma$. Durchgezogen die exakte Lösung, gestrichelt die LCAO-Näherung. [nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

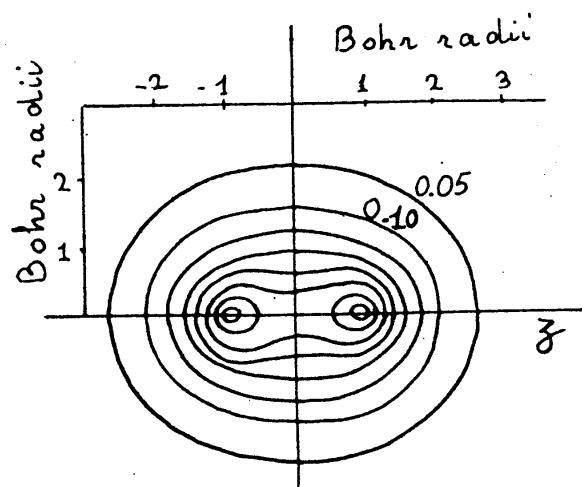


Abbildung 11.6.: Höhenlinien des Molekülorbitals Ψ_s ($1s\sigma$) über der (x,z) -Ebene. [nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

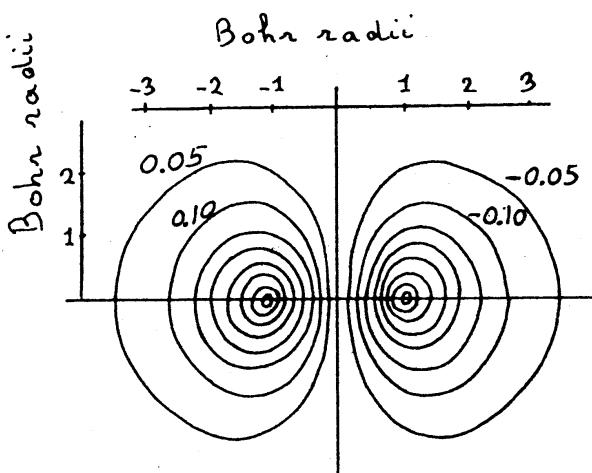


Abbildung 11.7.: Höhenlinien des Molekülorbitals Ψ_a ($2p\sigma$) über der (x,z) -Ebene. [nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

Mit diesen Wellenfunktionen kann der Erwartungswert der Energie als Funktion des Kernabstands R ausgerechnet werden. (Zur Erinnerung: In der Born-Oppenheimer-Näherung wird der Kernabstand R für die elektronische Wellenfunktion festgehalten – ist also ein Parameter.)

$$E(R) = \langle E \rangle = \int \Psi^* H \Psi d^3 r \quad (11.12)$$

mit $\Psi = \Psi_s(\mathbf{r}, R)$, bzw. $\Psi_a(\mathbf{r}, R)$.

Die Funktionen $E(R)$ heißen Potentialkurven. Bitte beachten: Die „Potentialkurven“ beinhalten aber neben Anteil der potentiellen Energie auch den Anteil der kinetischen Energie zum Erwartungswert der Energie.

Das Molekülorbital Ψ_a ergibt einen abstoßenden, nicht-bindenden Zustand. Die Elektronendichte wird zwischen den Kernen verdrängt. Es gibt dann keinen anziehenden Bereich zwischen den Protonen.

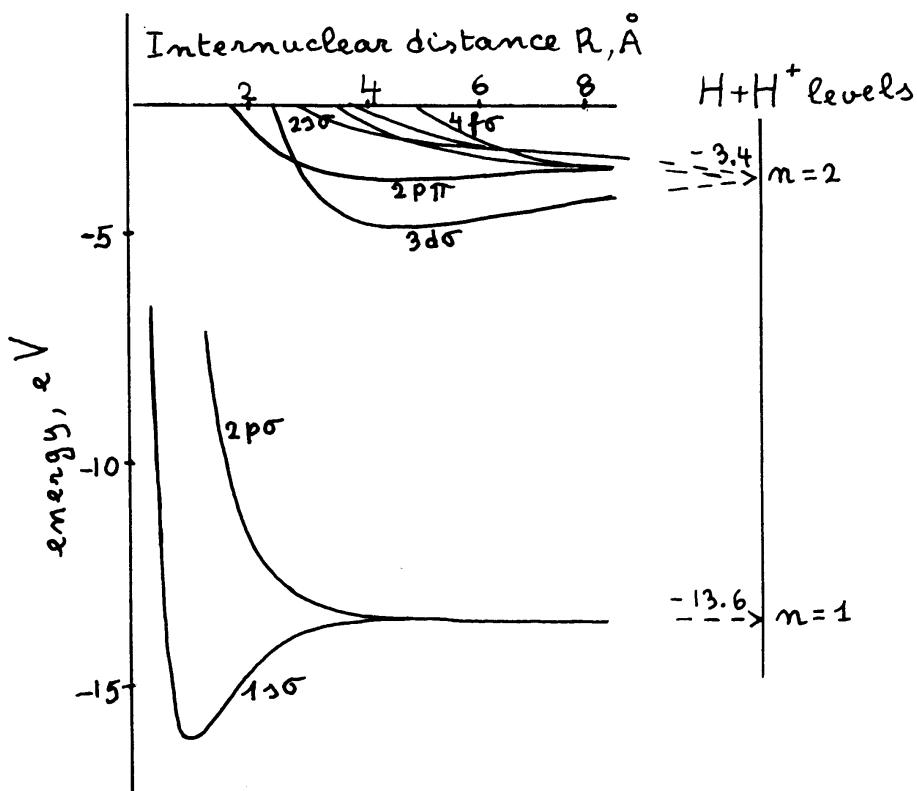


Abbildung 11.8.: Potentialkurven für das H_2^+ -Molekülion. Der $1s\sigma$ -Zustand ist bindend und das Minimum liegt bei einem Gleichgewichtsabstand $R_e = 2,0 a_0$. Bezogen auf den Limes entfernter Kerne $R \rightarrow \infty$ ist die Bindungsenergie $E_B = -2,79 \text{ eV}$. (Die einfache LCAO-Rechnung ergibt $R_e = 2,5 a_0$ und $E_B = -1,76 \text{ eV}$.) [nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

Das Molekülorbital Ψ_s ergibt dagegen einen bindenden Zustand. Die erhöhte Elektronendichte zwischen den Protonen (s. Höhenliniendiagramm) zieht die Protonen zusammen.

Es gibt für den Anteil der kinetischen Energie auch einen bindenden Effekt: Im Molekülorbital Ψ_s ist „mehr Platz“ als in der atomaren Wellenfunktion. Die Lokalisierung ist also geringer und damit die kinetische Energie.

11.1.4. Das H_2 -Molekül

Hier sind zwei Elektronen beteiligt und die Wechselwirkung zwischen den Elektronen muß berücksichtigt werden. Die Schrödinger-Gleichung ist deshalb nicht mehr separierbar und man ist auf Näherungsverfahren angewiesen. Ähnlich wie beim Helium-Atom muß für die Elektronen-Wellenfunktion das Pauli-Prinzip berücksichtigt werden.

Es gibt verschiedene Vorgehensweisen, man kann die H_2 -Wellenfunktion einerseits aus zwei H_2^+ -Wellenfunktionen zusammensetzen, oder andererseits aus Wellenfunktionen für Wasserstoff-Atome.

(a) Molekülorbital-Näherung für das H_2 -Molekül

Der Ansatz für eine Wellenfunktion mit symmetrischen Ortsanteil ist hier:

$$\Psi = \underbrace{[\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)]}_{\text{antisymmetrische Spinwellenfunktion}} \otimes \Psi_s(\mathbf{r}_1)\Psi_s(\mathbf{r}_2) \quad . \quad (11.13)$$

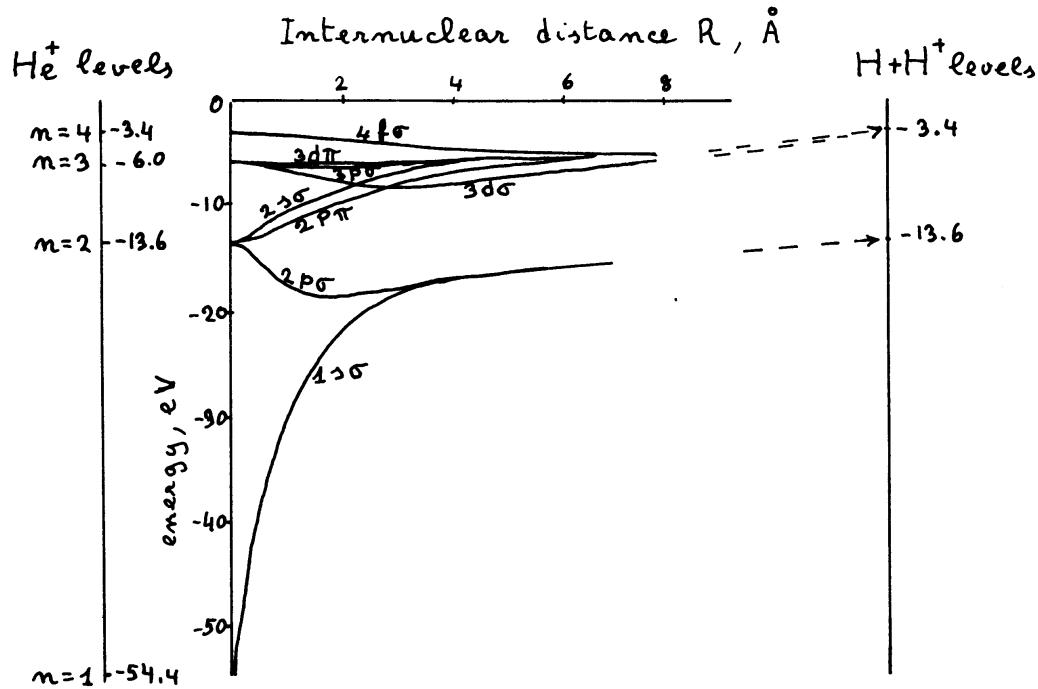


Abbildung 11.9.: Der Anteil der elektronischen Energie für das H_2^+ -Molekülion als Funktion des Kernabstands R . Hier ist $E(R) - e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$ aufgetragen, von der Potentialkurve ist also der Anteil der Coulombabstoßung der Protonen abgezogen. Im Limes $R \rightarrow 0$ ist hier zu erkennen, wie die Notation der elektronischen Zustände zustande kommt „Korrelationsdiagramm“. Die Zustände $2p\sigma$, $2p\pi$ und $2s\sigma$ konvergieren beispielsweise gegen die $n = 2$ -Zustände des He^+ -Ions (ein wasserstoffähnliches Atom!). [nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

Mit den symmetrischen H_2^+ -Ortswellenfunktionen für jeweils ein Elektron nach Gl. (11.10) wird daraus

$$\Psi = \frac{1}{2 + S_{AB}} [\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)] \otimes \{[\Phi_A(\mathbf{r}_1) + \Phi_B(\mathbf{r}_1)] \cdot [\Phi_A(\mathbf{r}_2) + \Phi_B(\mathbf{r}_2)]\} \quad (11.14)$$

$$= \frac{1}{2 + S_{AB}} [\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)] \otimes \{\Phi_A(\mathbf{r}_1)\Phi_A(\mathbf{r}_2) + \Phi_B(\mathbf{r}_1)\Phi_B(\mathbf{r}_2) + \Phi_A(\mathbf{r}_1)\Phi_B(\mathbf{r}_2) + \Phi_B(\mathbf{r}_1)\Phi_A(\mathbf{r}_2)\} \quad (11.15)$$

(b) Heitler-London-Näherung für das H_2 -Molekül

Die Molekülwellenfunktion wird hier direkt aus zwei Grundzustands Wasserstoff-Wellenfunktionen konstruiert. Der Ansatz für eine Wellenfunktion mit symmetrischem Ortsanteil ist

$$\Psi_g = \underbrace{[\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)]}_{\text{antisymmetrische Spinwellenfunktion}} \otimes \underbrace{[\Phi_A(\mathbf{r}_1)\Phi_B(\mathbf{r}_2) + \Phi_B(\mathbf{r}_1)\Phi_A(\mathbf{r}_2)]}_{\text{symmetrische Ortswellenfunktion-„gerade“}} \otimes \mathcal{N}. \quad (11.16)$$

\mathcal{N} ist eine Normierungskonstante. Bei dem Ortsanteil ist der erste Term beispielsweise die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass das erste Elektron am Kern A ist und zugleich das zweite Elektron am Kern B.

Der entsprechende Ansatz für eine Wellenfunktion mit antisymmetrischem Ortsanteil ist

$$\Psi_u = \chi^+(1)\chi^+(2) \otimes [\Phi_A(\mathbf{r}_1)\Phi_B(\mathbf{r}_2) - \Phi_B(\mathbf{r}_1)\Phi_A(\mathbf{r}_2)] \times \mathcal{N} . \quad (11.17)$$

Das Subskript u bei der Wellenfunktion bezeichnet die „ungerade“, d. h. antisymmetrische Ortswellenfunktion.

Vergleich der beiden Näherungen: bei der Heitler-London-Näherung „fehlen“ die Zustände $\Phi_A(\mathbf{r}_1)\Phi_A(\mathbf{r}_2)$ und $\Phi_B(\mathbf{r}_1)\Phi_B(\mathbf{r}_2)$. Bei diesen Zuständen sind beide Elektronen am selben Kern – im Grenzfall großer Kernabstände $R \rightarrow \infty$ entsprechen diese Zustände zwei getrennten Ionen H^+ (also ein einfaches Proton) und H^- (also einem negativen Wasserstoff-Ion, ein gebundenes System aus einem Proton mit zwei Elektronen).

Von diesen ionischen Zuständen ist aber zu erwarten, dass sie unwahrscheinlicher sind als die Zustände $\Phi_A(\mathbf{r}_1)\Phi_B(\mathbf{r}_2)$ und $\Phi_B(\mathbf{r}_1)\Phi_A(\mathbf{r}_2)$. In einer verbesserten Näherung werden die ionischen Zustände deshalb als Beimischung mit einem Gewichtungsparameter behandelt. In einem Variationsverfahren wird der bestmögliche Gewichtungsparameter bestimmt.

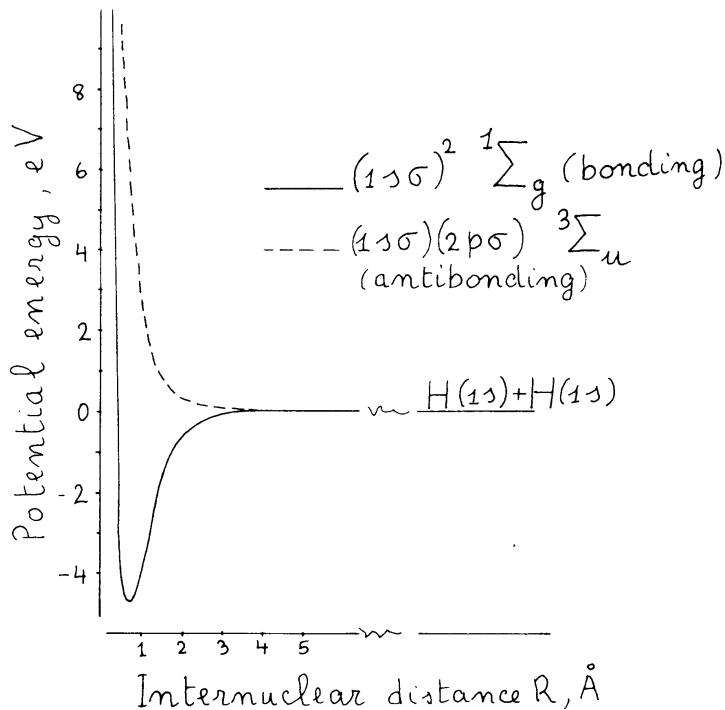


Abbildung 11.10.: Potentialkurven für das H_2 -Molekül als Funktion des Kernabstands R . Bei der oberen, nicht-bindenden Potentialkurve ist der Spin-Zustand ein Triplet-Zustand mit Gesamtspin $S = 1$ und die untere, bindende Potentialkurve ist ein Singulett-Zustand mit $S = 0$. Bezogen auf den Limes entfernter Kerne $R \rightarrow \infty$ ist die Bindungsenergie $E_B = -4,47$ eV bei einem Gleichgewichtsabstand $R_e = 0,074$ nm. – Verglichen mit dem H_2^+ -Molekülion ist die Bindungsenergie größer und der Gleichgewichtsabstand um etwa 30 % kleiner. Das zusätzliche Elektron hat also einen bindenden Effekt. [nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

11.1.5.

Spektroskopische Notation für zweiatomige Moleküle

[nach: Budker, Kimball, DeMille: Atomic Physics, Anhang C

11. Moleküle

Die Notation der Terme bei Atomen ist (zur Erinnerung):

$$^{2S+1}L_J \quad (11.18)$$

mit der Spin-Multiplizität $2S + 1$, dem Gesamt-Bahndrehimpuls L und dem Gesamt-Elektronendrehimpuls J . Der Gesamt-Bahndrehimpuls wird dabei mit Buchstaben gekennzeichnet:

$L = a$	0	1	2	3	
Bezeichnung	S	P	D	F	...

Die entsprechende Notation der Terme bei zweiatomigen Molekülen ist:

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega,g/u}^{\pm} \quad . \quad (11.19)$$

mit der Spin-Multiplizität $2S + 1$ und dem Betrag der Projektion der Bahndrehimpulse der Elektronen auf die Molekülachse Λ .

Das hochgestellte + oder – bezeichnet die Vorzeichenänderung der Wellenfunktion bei der Spiegelung an einer Ebene, die die Kernverbindungsachse enthält, also z.B.:

$$\begin{aligned} \Psi^+(x, y, z) &= +\Psi^+(-x, y, z) \\ \Psi^-(x, y, z) &= -\Psi^-(-x, y, z), \end{aligned} \quad (11.20)$$

und entsprechend für y .

Das tiefgestellte Ω bezeichnet die Komponente des Gesamt-Elektronen-Drehimpulses (also Spin und Bahndrehimpuls) in der Kernverbindungsachse – wird häufig weggelassen.

Bei homonuklearen Molekülen bezeichnet das tiefgestellte g oder u die Symmetrie der Elektronen-Wellenfunktion bezogen den Schwerpunkt des Moleküls, g steht für „gerade“, $\Psi_g(\mathbf{r}) = +\Psi_g(-\mathbf{r})$ und u steht für „ungerade“, $\Psi_u(\mathbf{r}) = -\Psi_u(-\mathbf{r})$.

Die Projektion des Gesamt-Bahndrehimpulses auf die Molekülachse Λ wird mit großen griechischen Buchstaben gekennzeichnet:

Λ	0	1	2	3	
Bezeichnung	Σ	Π	Δ	Φ	...

Beispiel: H_2 enthält zwei Elektronen, es gibt also Singulett und Triplett-Zustände. Im Grundzustand sind beide Elektronen σ -Elektronen (d. h. die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse ist $\lambda = 0$) und in einem Singulett-Zustand, also Gesamtspin $S = 0$. Die Symmetrie der Wellenfunktion ist gerade, also lautet das Termsymbol für den H_2 -Grundzustand ${}^1\Sigma_g$.

11.2. Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle

In der Born-Oppenheimer-Näherung kann die Wellenfunktion für das Molekül als Produkt angesetzt werden,

$$\Psi_{\{k\}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \chi_n(\{\mathbf{R}_j\}) \cdot \Psi_{\{k\}}^0(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}), \quad (11.21)$$

wobei $\{\mathbf{R}_j\}$ den Satz von Kern-Koordinaten darstellt, $\{\mathbf{r}_i\}$ ist der Satz von elektronischen Koordinaten. In Gleichung (11.21) ist $\chi_n(\{\mathbf{R}_j\})$ die Wellenfunktion der Kernbewegung und $\Psi_{\{k\}}^0(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\})$ ist die elektronische

Wellenfunktion für das starre Molekül mit den Quantenzahlen $\{k\}$. Die Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_j\}$ sind hier lediglich ein Satz von Parametern.

Mit diesem Produktansatz separiert die Schrödinger-Gleichung in eine Schrödinger-Gleichung für das Elektronenproblem und folgende Schrödinger-Gleichung für die Bewegung der Kerne:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M_A} \Delta_A + \frac{-\hbar^2}{2M_B} \Delta_B + E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_j\}; \{k\}) \right) \chi_n(\{\mathbf{R}_j\}) = E \chi_n(\{\mathbf{R}_j\}). \quad (11.22)$$

Dabei ist $E_{\text{pot}}(\{\mathbf{R}_j\}; \{k\})$ die Potentialkurve aus dem Elektronen-Problem des starren Moleküls im elektronischen Zustand mit dem Satz von Quantenzahlen k und dem Parameter-Satz von Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_j\}$.

Im Schwerpunktsystem lautet die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung der Kerne im zweiatomigen Molekül

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M} \Delta + E_{\text{pot}}(R; k) \right) \chi_n(R) = E \chi_n(R), \quad (11.23)$$

wobei M die reduzierte Masse ist, $M = M_A M_B / (M_A + M_B)$.

Die potentielle Energie für die Kernbewegung hängt dabei nur vom Kernabstand R ab, nicht aber von Winkeln ϑ und φ . Das Problem ist also kugelsymmetrisch und man kann einen Separationsansatz für die Kernwellenfunktion verwenden,

$$\chi_n(R, \vartheta, \varphi) = S(R) Y(\vartheta, \varphi). \quad (11.24)$$

Die Behandlung des Winkelanteils verläuft ähnlich wie beim Wasserstoff-Atom. Dort tritt in der Separationskonstanten die Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ auf, hier ist es der Rotationsdrehimpuls-Quantenzahl J .

Die Differentialgleichung für den Radialanteil $S(R)$ lautet dann

$$\left\{ \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} \left[E - E_{\text{pot}} - \frac{J(J+1)\hbar}{2MR^2} \right] \right\} S(R) = 0. \quad (11.25)$$

11.2.1. Der starre Rotator

Für konstanten Kernabstand verschwindet der erste Term in Gl. (11.25) für den Radialteil $S(R)$ der Wellenfunktion. Deshalb muss auch der Term mit der eckigen Klammer verschwinden. Wenn wir die Gesamtenergie E als Summe aus kinetischer und potentieller Energie schreiben, dann hebt sich die potentielle Energie weg und es bleibt die kinetische Energie, die hier eine Rotationsenergie ist:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2MR^2}. \quad (11.26)$$

Alternative Überlegung zur Rotationsenergie: Betrachten wir einen starren Rotator aus der klassischen Mechanik, dann ist die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{|J|^2}{I} \quad (11.27)$$

11. Moleküle

mit dem Trägheitsmoment $I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = MR^2$. $|J| = I\omega$ ist der Betrag des Drehimpulses. Bei einer quantenmechanischen Betrachtung muss der Drehimpuls quantisiert werden, und wir erhalten: $|J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$. Damit ergibt sich Gl. (11.26) für die Rotationsenergie.

11.2.2. Zentrifugalaufweitung

Durch die Rotation wird der Kernabstand aufgeweitet. Dadurch wird das Trägheitsmoment größer und bei gleichem Drehimpuls wird die Rotationsenergie kleiner,

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2M^2kR_e^6} + \dots, \quad (11.28)$$

wobei k die Rückstellkraft der Potentialkurve ist.

11.2.3. Schwingung zweiatomiger Moleküle

Wir betrachten nun ein nicht-rotierendes Molekül, also den Fall, dass die Rotationsquantenzahl Null ist, d. h. $J = 0$. Die Lösungen von Gl. (11.25) hängen dann nur von der Form der potentiellen Energie $E_{\text{pot}}(R)$ ab. In der Nähe des Minimums ist das Potential näherungsweise parabelförmig, wir haben also näherungsweise einen harmonischen Oszillator mit der linearen Rückstellkraft

$$F_r = -k(R - R_e) \frac{R}{|R|}. \quad (11.29)$$

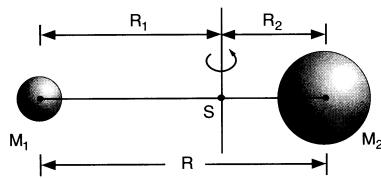


Abbildung 11.11.: Das zweiatomige Molekül als starrer Rotator [aus: Demtröder, Experimentalphysik 3]

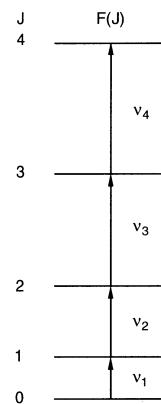


Abbildung 11.12.: Bitte beachten: Die Energieniveaus für den starren Rotator sind *nicht* äquidistant, sondern der Abstand zwischen benachbarten Rotationsenergieniveaus wächst linear mit der Rotationsquantenzahl J . [aus: Demtröder, Experimentalphysik 3]

Die Energieniveaus zur Vibrationsquantenzahl v sind dann

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (11.30)$$

mit der Frequenz $\omega = \sqrt{k/M}$, wobei M die reduzierte Masse ist. Diese Energieniveaus sind äquidistant mit einem Abstand

$$\Delta E = \hbar\omega. \quad (11.31)$$

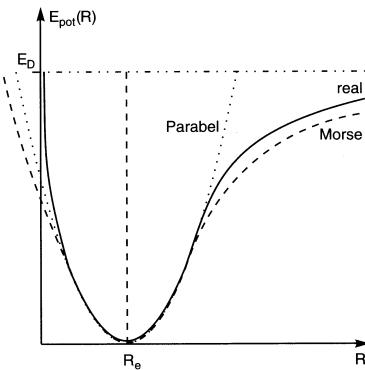


Abbildung 11.13.: Ein reales Molekülpotential kann in der Nähe des Minimums durch ein harmonisches Potential genähert werden. Die Abweichung bei höheren Vibrationsquantenzahlen führt dazu, dass der Abstand zwischen benachbarten Energieniveaus mit zunehmender Vibrationsenergie kleiner wird. [aus: Demtröder, Experimentalphysik 3]

11.2.4. Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung

Moleküle können auch gleichzeitig rotieren und schwingen. Die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls ist dabei wesentlich größer als die Rotationsfrequenz. Während einer Rotationsperiode ändert sich also der Kernabstand.

Die Gesamt-Energie $E = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{pot}}$ ist aber konstant, es findet also ein ständiger Austausch zwischen den Energieformen statt.

Unter Rotationsenergie versteht man dann den zeitlichen Mittelwert über viele Schwingungsperioden.

11.2.5. Spektren zweiatomiger Moleküle

Zwischen Molekülzuständen sind Übergänge durch Absorption und Emission von Strahlung möglich. Der obere Zustand wird im Folgenden mit einfacherem Hochstrich gekennzeichnet, der untere Zustand mit doppeltem Hochstrich. Voraussetzung für erlaubte Übergänge ist, dass das Matrixelement des Dipoloperators nicht verschwindet. Dies führt zu Auswahlregeln.

Fall (a): Dipolübergänge zwischen zwei Schwingungs-Rotations-Niveaus desselben elektronischen Zustands.

Beide Niveaus gehören zu demselben elektronischen Zustand mit den Vibrations- und Rotationsquantenzahlen unten: (v'', J'') und oben (v', J') .

11. Moleküle

Wenn $\nu' = \nu''$, dann handelt es sich um einen reinen Rotationsübergang, dessen Frequenz typischerweise im Mikrowellenbereich liegt.

Wenn $\nu' \neq \nu''$, dann ist es ein Rotations-Schwingungs-Übergang mit einer Frequenz typischerweise im Infrarot.

Homonukleare Moleküle haben keine dipol-erlaubten Rotations-Schwingungs-Übergänge innerhalb desselben elektronischen Zustands.

Auswahlregel für die Vibration (in der Näherung des harmonischen Oszillators):

$$\Delta\nu = \nu' - \nu'' = \pm 1. \quad (11.32)$$

Auswahlregel für die Rotation:

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1, \quad (11.33)$$

wobei Übergänge mit $\Delta J = +1$ R-Linien heißen, Übergänge mit $\Delta J = -1$ heißen P-Linien.

Alle Rotationslinien eines Schwingungsübergangs bilden eine „Schwingungsbande“. Die Wellenzahlen für die Übergänge sind dabei gegeben durch:

$$\bar{\nu}(\nu', J' \leftrightarrow \nu'', J'') = \bar{\nu}_0 + B'_\nu J'(J'+1) - D'_\nu J'^2(J'+1)^2 - B''_\nu J''(J''+1) + D''_\nu J''^2(J''+1)^2. \quad (11.34)$$

Dabei ist $\bar{\nu}_0$ der sogen. Bandenursprung, die Terme $B_\nu = B_e - \alpha_e(\nu + 1/2)$ sind die Rotationskonstanten mit

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c M R_e^2}, \quad (11.35)$$

und die Terme $D_\nu = D_e - \beta_e(\nu + 1/2)$ berücksichtigen die Zentrifugalaufweitung mit

$$D_e = \frac{\hbar^3}{4\pi c k M^2 R_e^6}. \quad (11.36)$$

Die Terme mit α_e und β_e sind Korrekturterme, die die Abhängigkeit der Rotationskonstante von der Schwingungsquantenzahl berücksichtigen (dabei gilt $\alpha_e \ll B_e$ und $\beta_e \ll D_e$).

Fall (b): Dipolübergänge zwischen zwei Schwingungs-Rotations-Niveaus von verschiedenen elektronischen Zuständen.

Der obere elektronische Zustand wird hier mit $|i\rangle$ bezeichnet und der untere mit $|k\rangle$. Der Übergang besteht aus einem Bandensystem aus Schwingungsbanden $\nu'_i \leftrightarrow \nu''_k$. Innerhalb der Schwingungsbanden sind Rotationslinien $J'_i \leftrightarrow J''_k$.

Die Auswahlregeln für die Rotationslinien sind

$$\begin{array}{ll} \Delta J = J'_i - J''_k = +1 & \text{R-Zweig} \\ \Delta J = -1 & \text{P-Zweig} \\ \Delta J = 0 & \text{Q-Zweig} \end{array}$$

wobei die Q-Linien nur auftreten, wenn $\Delta\Lambda = \pm 1$, wenn sich also die Projektion des Elektronen-Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse ändert.

Beispiel: Bei Übergängen $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ treten nur P- und R-Linien auf, bei Übergängen $\Pi \leftrightarrow \Pi$ auch Q-Linien.

11.2.6. Das Franck-Condon-Prinzip

Die Zeitskala für die Absorption und die Emission eines Photons ist klein gegenüber der Zeitskala der Schwingungsdauer der Kerne. Im Diagramm mit Potentialkurven ist die Absorption und Emission von Photonen deshalb als senkrechte Linien einzuziehen.

Das Franck-Condon-Prinzip besagt, dass ein elektronischer Übergang umso wahrscheinlicher ist, je größer das Überlappintegral der beteiligten Schwingungswellenfunktionen ist.

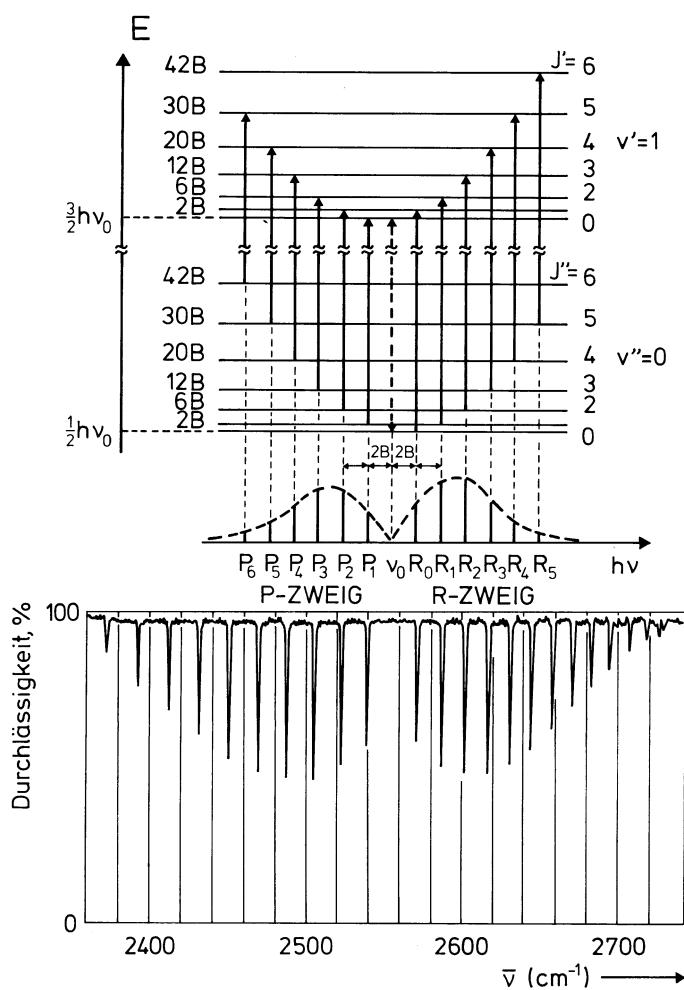


Abbildung 11.14.: Unten: eine Bande aus dem Rotations-Schwingungsspektrum des HBr. Oben ist das Termschema mit den Übergängen gezeigt. Die Stärke der Absorptionslinien hängt von der thermischen Besetzung der Ausgangszustände ab. Die Linie im P- und im R-Zweig werden durchnummieriert, wobei die Nummer gleich der Rotationsquantenzahl im unteren Zustand ist. Beachten Sie, dass es *keine* P0-Linie gibt – eine solche Linie würde in einen angeregten Zustand mit negativer Quantenzahl für den Rotationsdrehimpuls führen. [aus: Haken & Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie]

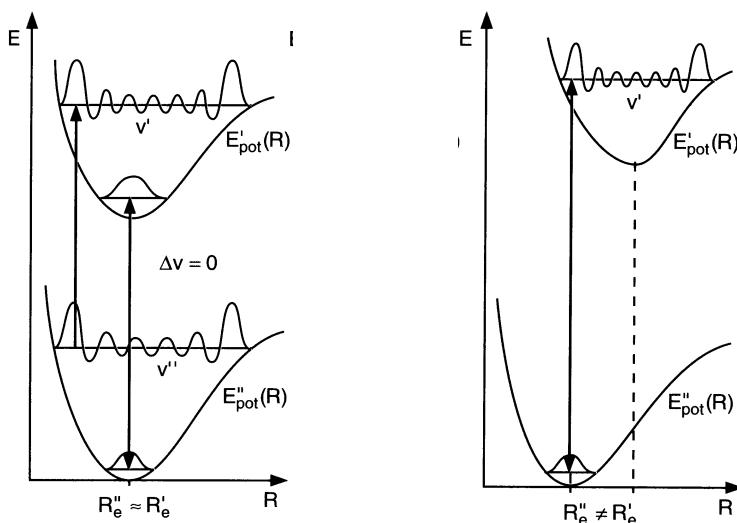


Abbildung 11.15.: Zum Franck-Condon Prinzip. links: Wenn die Potentialkurven für den unteren elektronischen Zustand und den oberen elektronischen Zustand ähnlichen Verlauf haben, und die Minima bei annähernd gleichem Kernabstand liegen, dann sind die Franck-Condon-Faktoren für Übergänge mit kleinem Δv maximal. rechts: Wenn die Potentialkurven für den unteren und für den oberen Zustand gegeneinander verschoben sind, dann haben Übergänge mit $\Delta v \neq 0$ größere Intensität. [aus: Demtröder, Experimentalphysik 3]

11.3. Moleküldynamik – Wellenpakete

Moleküle können mit Hilfe von Laserpulsen angeregt werden, die kurz im Vergleich zur Schwingungsdauer sind. Nach dem Franck-Condon-Prinzip findet ein solcher Übergang vertikal im Diagramm der Potentialkurven als Funktion des Kernabstands statt. In einem angeregten elektronischen Zustand wird auf diese Weise ein Wellenpaket präpariert, das hin- und her-oszilliert.

Die Bewegung der Kerne kann zeitaufgelöst untersucht werden, indem ein zweiter kurzer Laserpuls eingestrahlt wird. Die Wellenlänge dieses Abfrage-Lasers legt fest, bei welchem Kernabstand eine Anregung in einen höherliegenden Zustand möglich ist. Trägt man nun das Signal aus dem höherliegenden Zustand (etwa eine Fluoreszenz-Intensität) als Funktion der Zeit zwischen den Anrege- und dem Abfrage-Laserpuls auf so ergeben sich Maxima immer dann, wenn das oszillierende Wellenpaket durch den Kernabstand hindurch „schwappt“ für den Abfrage-Laser in Resonanz mit dem Energieabstand zum höherliegenden Zustand erzeugt. Dies ist in Abb. (11.17) dargestellt.

Für die untere Kurve ist die Wellenlänge des Abfrage-Laserpulses so eingestellt, dass sie bei einem Kernabstand innerhalb des Potentialwalls des oberen Zustands abfragt. Zu sehen ist eine Oszillation mit einer Dauer von etwa 1 ps, was der Vibrationsfrequenz für den Kernabstand im oberen Zustand entspricht.

Für die obere Kurve in Abb. (11.17) ist die Wellenlänge des Abfrage-Laserpulses auf eine längere Wellenlänge eingestellt, sodass sie bei großen Kernabständen auf der kovalenten Potentialkurve resonant ist mit dem Übergang in einen höherliegenden Zustand. Das Signal zeigt also die Dissoziation des Moleküls als Funktion der Zeit. Für kleine Zeiten erkennt man Stufen im Signal, deren Breite der Vibrationsfrequenz entspricht. Jedesmal wenn das Wellenpaket durch den Kreuzungspunkt von ionischer und kovalenter Potentialkurve hindurch „schwappt“ wird ein Teil des Wellenpaket durch einen adiabatischen Übergang in den ungebundenen Teil der kovalenten Potentialkurve „ausgekoppelt“.

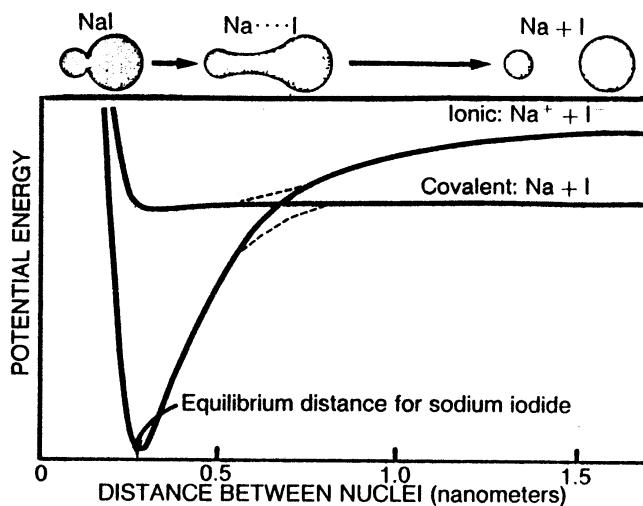


Abbildung 11.16.: Aus dem Grundzustand des Nal-Moleküls wird durch einen kurzen Laserpuls ein Wellenpaket in einen höherliegenden Zustand angeregt. Der höherliegende Zustand hat hier für kleine Kernabstände kovalenten Charakter und für große Kernabstände ionischen Charakter. Ein zweiter kurzer Abfrage-Laserpuls kann das Molekül in einen höherliegenden Zustand anregen, der hier nicht gezeigt ist. Die Wellenlänge für diesen zweiten Laserpuls legt den Kernabstand fest, bei dem die Anregung in den höheren Zustand möglich ist, und bei dem somit die Abfrage erfolgt. [aus: Gruebele & Zewail, Phys. Today, May 1990, pp. 24]

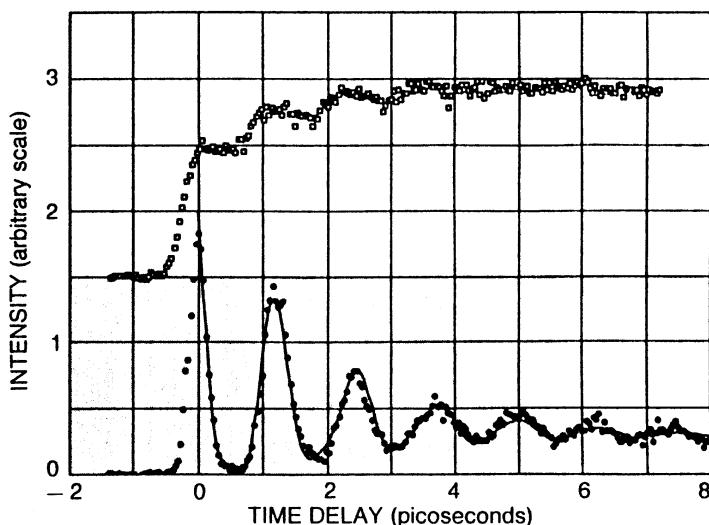


Abbildung 11.17.: Für zwei verschiedene Wellenlängen des Abfrage-Laserpulses ist die Fluoreszenz aus dem höherliegenden Zustand als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfrage-Laserpuls aufgetragen. [aus: Gruebele & Zewail, Phys. Today, May 1990, pp. 24]

11.3.1. Landau-Zener-Übergänge

Ein allgemeines Modell für Übergänge an Niveaumützungen ist das Landau-Zener-Modell. Dieses Modell kann auf das „Auskoppeln“ eines Teils des Wellenpakets in Abb. (11.17) angewendet werden.

Dazu wird eine vermiedene Niveaumützungen betrachtet. Ein ungestörter Hamilton-Operator H_0 habe die Eigenzustände $|\varphi_a\rangle$ und $|\varphi_b\rangle$ mit den Energie-Eigenwerten E_a und E_b . Die Eigenzustände sind hier in unserem

11. Moleküle

Fall der ionische und der kovalente Zustand, die sich bei einem bestimmten Kernabstand kreuzen. Ein Störoperator V kopple die ungestörten Eigenzustände. Dieser Störoperator kann in unserem Fall die Kopplung der Potentialkurven durch Spin-Bahn-Wechselwirkung oder durch relativistische Effekte sein.

Weil beim Kreuzungspunkt die ungestörten Energie-Eigenwerte entartet sind, „funktioniert“ die gewöhnliche Störungstheorie nicht. Durch Diagonalisieren kann das Problem

$$(H_0 + V)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad \text{mit} \quad |\Psi\rangle = C_a |\varphi_a\rangle + C_b |\varphi_b\rangle \quad (11.37)$$

gelöst werden: Die Diagonal-Elemente des Störoperators sollen verschwinden $V_{aa} = V_{bb} = 0$, und es bleibt

$$(E_a - E) \cdot C_a + V_{ab} \cdot C_b = 0 \quad (11.38)$$

$$(E_b - E) \cdot C_b + V_{ba} \cdot C_a = 0 \quad , \quad (11.39)$$

woraus für die gestörten Energie-Eigenwerte folgt

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(E_a - E_b) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_a + E_b)^2 + 4|V_{ab}|^2} \quad . \quad (11.40)$$

Durch die Kopplung wird also die Kreuzung der Energieniveaus vermieden und der energetische Abstand von E_1 und E_2 am vermeidenden Kreuzungspunkt ist $2|V_{ab}|$. Die Eigenfunktion $|\varphi_1\rangle$ in der gekoppelten Basis hat für $(E_a - E_b) < 0$ den Charakter von $|\varphi_a\rangle$ und für $(E_a - E_b) > 0$ den Charakter von $|\varphi_b\rangle$. Umgekehrt ist es für die Eigenfunktion $|\varphi_2\rangle$.

Im Landau-Zener-Modell wird nun die Dynamik dieses Zwei-Niveau-Systems untersucht. Als Hamilton-Operator wird

$$H = \begin{bmatrix} \alpha & V \\ v & -\alpha \end{bmatrix} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{2}(E_a - E_b) \quad (11.41)$$

betrachtet, wobei die Kopplung V als zeitlich konstant angesehen wird und der Energieabstand sich linear mit der Zeit über den vermeidenden Kreuzungspunkt hinweg ändern soll $\alpha = \lambda \cdot t$. In unserem Fall entspricht diese Zeitabhängigkeit näherungsweise dem Durchgang des Kernabstands durch den vermeidenden Kreuzungspunkt während der Schwingung des Wellenpakets.

Gefragt ist die Wahrscheinlichkeit für den Populationstransfer zwischen den Potentialkurven. Zu lösen ist dafür die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in der ungekoppelten Basis

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix} = \Lambda \cdot \begin{bmatrix} \tau & 1 \\ 1 & -\tau \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix} \quad , \quad (11.42)$$

mit dem Parameter für die Kopplungsstärke

$$\Lambda = \frac{V^2}{\lambda \cdot \hbar} \quad , \quad (11.43)$$

und $\tau = T/\tau_0$, $\tau_0 = V/\lambda$. Die Anfangsbedingungen sind

$$|C_a(-\infty)| = 1 \quad \text{und} \quad C_b(-\infty) = 0. \quad (11.44)$$

Das Ergebnis für die Wahrscheinlichkeit für den Populationstransfer ist (L. D. Landau (1932) und C. Zehner (1932))

$$P_b = |C_b(+\infty)|^2 = 1 - \exp(-\pi \cdot \Lambda). \quad (11.45)$$

In Abb. (11.18) sind der adiabatische Grenzfall für Landau-Zener-Übergänge und der Grenzfall schwacher Kopplung dargestellt.

Literatur mit analytischen und numerischen Rechnungen zu Landau-Zener-Übergängen an vermiedenen Kreuzungen von Potentialkurven von Molekülen:

- K.-A. Suominen, B. M. Garraway und S. Stenholm, Opt. Commun. **82** (1991) 260
- B. M. Garraway und S. Stenholm, Opt. Commun. **83** (1991) 349.

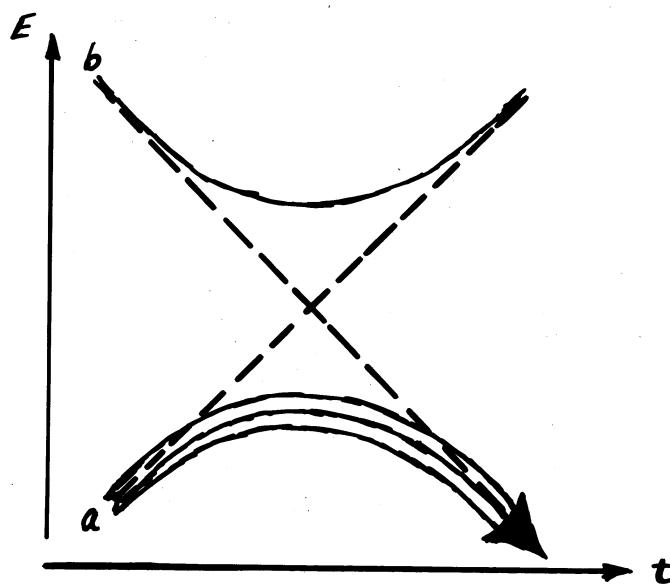
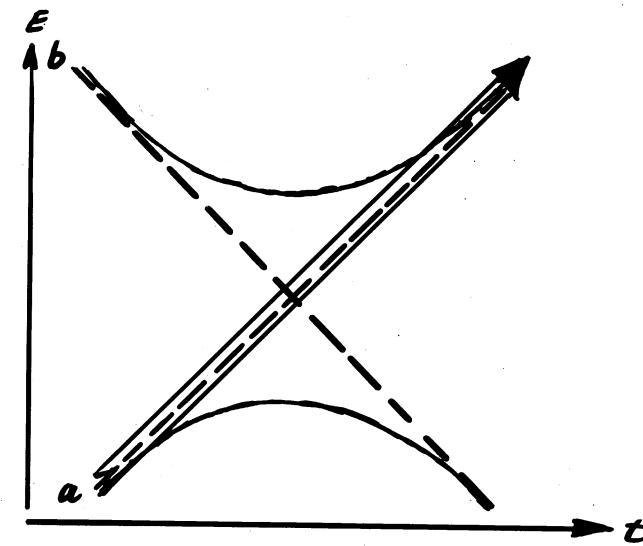


Abbildung 11.18.: Oben: Grenzfall schwacher Kopplung für das Landau-Zener-Modell. Hier ist Λ klein, nach Gl. (11.45) findet also näherungsweise kein Populationstransfer statt, $P_b \approx 0$.
Unten: adiabatischer Grenzfall. Hier ist die Geschwindigkeit λ mit der sich das System durch den vermiedenen Kreuzungspunkt bewegt klein. Dann wird der Kopplungsparameter Λ groß und nach Gl. (11.45) findet näherungsweise vollständiger Populationstransfer statt, $P_b \approx 1$.

A. ADDITION VON DREHIMPULSEN

Betrachten zwei Drehimpulsoperatoren \hat{J}_1 und \hat{J}_2 , die in getrennten Unterräumen wirken:

$$[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{1j}] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_{1k} \quad (\text{A.1})$$

$$[\hat{J}_{2i}, \hat{J}_{2j}] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_{2k} \quad (\text{A.2})$$

aber

$$[\hat{J}_{1k}, \hat{J}_{2l}] = 0 \quad (\text{A.3})$$

Definition Gesamtdrehimpuls: $\hat{J} = \hat{J}_1 \otimes 1 + 1 \otimes \hat{J}_2$, Kurzschreibweise $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$.

Es gilt: \hat{J} erfüllt Drehimpuls-Kommutator Relationen

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k \quad . \quad (\text{A.4})$$

Für die Wahl der Basis-Kets gibt es zwei Möglichkeiten:

(A) Zustände, die gleichzeitig Eigenzustände von \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}_{1z} und \hat{J}_{2z} sind

$$|j_1j_2; m_1m_2\rangle = |j_1m_1\rangle \otimes |j_2m_2\rangle \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{J}_1^2 |j_1j_2; m_1m_2\rangle = \hbar^2 j_1(j_1+1) |j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{J}_{1z} |j_1j_2; m_1m_2\rangle = \hbar m_1 |j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (\text{A.7})$$

$$\hat{J}_2^2 |j_1j_2; m_1m_2\rangle = \hbar^2 j_2(j_2+1) |j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (\text{A.8})$$

$$\hat{J}_{2z} |j_1j_2; m_1m_2\rangle = \hbar m_2 |j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (\text{A.9})$$

(B) Zustände, die gleichzeitig Eigenzustände von \hat{J}^2 , \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 und J_z sind. – Diese Operatoren kommutieren
 ↳ es kann ein Basis-Satz gewählt werden, dessen Zustände Eigenzustände der obigen Operatoren sind.

$$\hat{J}_1^2 |j_1j_2; jm\rangle = \hbar^2 j_1(j_1+1) |j_1j_2; jm\rangle \quad (\text{A.10})$$

$$\hat{J}_2^2 |j_1j_2; jm\rangle = \hbar^2 j_2(j_2+1) |j_1j_2; jm\rangle \quad (\text{A.11})$$

$$\hat{J}^2 |j_1j_2; jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j_1j_2; jm\rangle \quad (\text{A.12})$$

$$\hat{J}_z |j_1j_2; jm\rangle = m \hbar |j_1j_2; jm\rangle \quad (\text{A.13})$$

Wichtig:

$$\text{obwohl } [\hat{J}^2, J_z] = 0 \quad \text{gilt } [\hat{J}^2, \hat{J}_{1z}] \neq 0 \quad \text{und } [\hat{J}^2, \hat{J}_{2z}] \neq 0 \quad . \quad (\text{A.14})$$

Basiszustände aus (B) können in der Basis von (A) entwickelt werden:

$$|j_1j_2; jm\rangle = \underbrace{\sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1j_2; m_1m_2\rangle \langle j_1j_2; m_1m_2|}_{=: 1} |j_1j_2; jm\rangle \quad (\text{A.15})$$

A. Addition von Drehimpulsen

mit den Clebsch-Gordan Koeffizienten

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle . \quad (\text{A.16})$$

Es gilt:

(i)

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle = 0 \quad \text{wenn} \quad m \neq m_1 + m_2 . \quad (\text{A.17})$$

Dies kann man sich so überlegen: aufgrund der Konstruktion von J ist $(\hat{J}_z - \hat{J}_{1z} - \hat{J}_{2z}) |j_1 j_2; jm\rangle = 0$. Multipliziere von links mit $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 |$ und verwende die Eigenwertgleichungen

$$\rightsquigarrow \underbrace{(m - m_1 - m_2)}_{\text{wenn } \neq 0} \underbrace{\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle}_{\text{dann } = 0} = \underbrace{0}_{\text{damit erfüllt}}$$

(ii) Clebsch-Gordan Koeffizienten verschwinden, wenn nicht

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 . \quad (\text{A.18})$$

\rightsquigarrow Bereich für Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses $j = |j_1 - j_2| \dots (j_1 + j_2)$.

(iii) Dimension des gemeinsamen Drehimpuls-Vektorraums $N = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$.

(iv) Clebsch-Gordan Koeffizienten bilden unitäre Matrix; per Konvention werden die Koeffizienten reell gewählt.

(v)

$$\sum_j \sum_m \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; jm \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (\text{A.19})$$

(vi)

$$\sum_j \sum_m \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (\text{A.20})$$

Spezialfall: $j' = j$ und $m' = m = m_1 + m_2$

$$\rightsquigarrow \sum_j \sum_m |\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle|^2 = 1 \quad (\text{A.21})$$

(vii) Clebsch-Gordan Koeffizienten können als Wigner 3j-Symbole ausgedrückt werden.

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; jm \rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j + 1} \times \underbrace{\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}}_{\text{Wigner 3j Symbol}} \quad (\text{A.22})$$

B. PROJEKTIONSTHEOREM UND g-FAKTOR

Das Projektionstheorem ist eine Folge des Wigner-Eckart-Theorems für Vektoroperatoren (siehe z. B. C. Cohen-Tanoudji - Quantenmechanik 2). Es besagt:

Ist der Drehimpuls J eine Konstante der Bewegung, so kann jede beliebige vektorielle Größe V im Unterraum mit Energiequantenzahl k und Drehimpulsquantenzahl J durch ihre Projektion auf J dargestellt werden, also

$$V = \frac{\langle (V|J) \rangle}{\langle J^2 \rangle} J \quad (\text{B.1})$$

Um den g -Faktor zu berechnen betrachtet man zunächst den Störoperator

$$H_s = \frac{e}{2m} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \quad (\text{B.2})$$

Orientieren wir das Magnetfeld in z-Richtung, so ergibt sich:

$$H_s = \frac{e}{2m} (L_z + 2S_z) B_z \quad (\text{B.3})$$

Das Problem besteht nun darin, dass sich das System in einem Eigenzustand der Observablen J^2, J_z, L^2, S^2 befindet und der Operator bezüglich dieser Größen nicht diagonalisiert. Um dennoch die Energiekorrektur berechnen zu können, die durch das Magnetfeld zustande kommt, benutzen wir das Projektionstheorem und stellen die Operatoren durch ihre Projektionen auf J_z dar, dieser Operator diagonalisiert in der gewählten Basis. Es ergibt sich

$$S_z = \frac{\langle (S|J) \rangle}{\langle J^2 \rangle} J_z \quad (\text{B.4})$$

$$L_z = \frac{\langle (L|J) \rangle}{\langle J^2 \rangle} J_z \quad (\text{B.5})$$

Setzen wir den Operator $J = L + S$ ein, so ergibt sich:

$$S_z = \frac{\langle (S|L + S) \rangle}{\langle J^2 \rangle} J_z \quad (\text{B.6})$$

Das Skalarprodukt ergibt

$$(S|L + S) = (S|L) + S^2 = \frac{1}{2}(J^2 - S^2 - L^2) + S^2 \quad (\text{B.7})$$

Dies kann man nun bezüglich der Basis $|J, M, L, S\rangle$ auswerten. Analog geht man beim Skalarprodukt $(L|J)$ vor. Einsetzen und Auswerten ergibt schließlich:

$$\Delta E = g_j \mu_B M B_z \quad (\text{B.8})$$

B. Projektionstheorem und g-Faktor

mit dem Faktor

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{B.9})$$

C. VARIATIONSRECHNUNG

Gegeben sei ein Hamilton-Operator. Wir wollen die Grundzustandsenergie E_0 abschätzen, haben aber keine exakten Wellenfunktionen, sondern nur (einfache) Probierwellenfunktionen $|\tilde{0}\rangle$ als Näherung für die wahre Grundzustandswellenfunktion $|0\rangle$.

Der Erwartungswert für die Energie mit der Probierwellenfunktion $|\tilde{0}\rangle$ ist

$$\bar{H} \equiv \frac{\langle \tilde{0}|H|\tilde{0}\rangle}{\langle \tilde{0}|\tilde{0}\rangle}, \quad (\text{C.1})$$

wobei durch den Nenner der Fall berücksichtigt ist, dass die Probierwellenfunktion nicht normiert ist.

Es gilt:

$$\bar{H} \geq E_0 \quad . \quad (\text{C.2})$$

Die Probierwellenfunktion liefert also eine obere Grenze für die Grundzustandsenergie. Das Gleichheitszeichen gilt, wenn $|\tilde{0}\rangle = |0\rangle$, also wenn die Probierwellenfunktion gleich der wahren Grundzustandswellenfunktion ist.

Mit anderen Worten: egal wie „schlecht“ die Probierwellenfunktion auch ist, man kann die Grundzustandsenergie nur zu einer Seite hin falsch abschätzen.

Diese Beziehung ist die Grundlage für folgende **Variations-Methode**:

- rate die funktionale Form einer Probierwellenfunktion mit den Parametern $\lambda_1, \lambda_2, \dots$
- minimiere \bar{H} als Funktion von $\lambda_1, \lambda_2, \dots$
- setze die so gefundenen optimalen Parameter $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ in die Probierwellenfunktion ein
- \Rightarrow das Ergebnis ist für die geratene funktionale Form die bestmögliche Näherung an die wahre Grundzustandswellenfunktion

Beweis für Gl. C.2:

Entwickle $|\tilde{0}\rangle$ nach Energie-Eigenfunktionen $|k\rangle$ von H ,

$$|\tilde{0}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle \langle k| \tilde{0} \rangle \quad (\text{C.3})$$

mit

$$H|k\rangle = E_k|k\rangle. \quad (\text{C.4})$$

Damit wird aus Gl. (C.2):

$$\bar{H} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} \langle \tilde{0}|H|k\rangle \langle k|\tilde{0}\rangle}{\sum_{k=0}^{\infty} \langle \tilde{0}|k\rangle \langle k|\tilde{0}\rangle} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} E_k |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2}{\sum_{k=0}^{\infty} |\langle k|\tilde{0}\rangle|^2} \quad (\text{C.5})$$

C. Variationsrechnung

mit

$$E_k = (E_k - E_0) + E_0 \quad (\text{C.6})$$

wird daraus

$$\bar{H} = \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{(E_k - E_0)}_{\geq 0} \underbrace{|\langle k | \tilde{0} \rangle|^2}_{\geq 0} \right\} + E_0 \quad (\text{C.7})$$

Der erste Faktor im Nenner des ersten Terms ist ≥ 0 , weil die Energieniveaus E_k größer gleich der Grundzustandsenergie E_0 sind. Der erste Term ist also ≥ 0 und damit ist Gl. (C.2) gezeigt.