

Fortsetzung Atomphysik-Skript (März 2006)

Inhaltsverzeichnis

5	Das EPR-Paradoxon	79
5.1	Bell'sche Ungleichungen	80
5.2	Voraussage der Quantenmechanik	81
	Addition von Drehimpulsen in der Quantenmechanik	83
6	Wasserstoffatom Teil 2 – Relativistische Effekte	85
6.1	Wasserstoff-Feinstruktur	87
6.1.1	(a) Relativistischer Masseneffekt	87
6.1.2	(b) Spin-Bahn-Wechselwirkung	88
6.1.3	(c) Darwin-Term	90
6.1.4	Gesamtenergieverschiebung	90
6.2	Lamb-Shift QED-Effekt	91
6.3	Zusammenfassung Wasserstoff-Spektrum	94
7	Einflüsse des Kerns	96
7.1	Isotopieffekt	96
7.2	Volumeneffekt	97
7.3	Hyperfeinstruktur	98
8	Mehrelektronensysteme	101
8.1	Das Schalenmodell	101
8.2	Alkaliatome	103
8.3	Innere Schalen und Röntgenspektren	104
8.4	Das Helium-Atom	105
8.5	Mehrelektronensysteme	110
8.6	Spin-Bahn-Kopplung	116
8.7	Zusammenstellung von Auswahlregeln für optische Dipol-Übergänge	118
	Die Bedeutung von j und die Unschärfe der Drehimpulscomponenten	119
9	Atome in äußeren Feldern	121
9.1	Der Zeeman-Effekt	121
9.1.1	(a.) Grenzfall starker B -Felder „normaler Zeeman-Effekt“	122

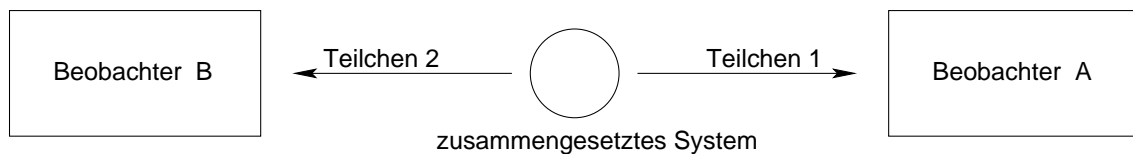
9.1.2	Grenzfall schwacher Felder „anomaler Zeeman Effekt“	124
9.2	Zeeman-Effekt in der Hyperfeinstruktur	126
9.3	Stark-Effekt	127
9.4	Quadratischer Stark-Effekt	130
9.5	Anhang: Projektionstheorem und g -Faktor	131
10	Laser	132
10.1	Laserverstärker	132
10.2	Der Pump-Prozeß	134
10.3	Laseroszillation	138
10.4	Halbleiterlaser	141
11	Moleküle	147
11.1	Molekülbindung	147
11.1.1	Das H_2^+ -Molekülion	147
11.1.2	Einschub: Variations-Methoden	151
11.1.3	Molekülorbitale und die LCAO-Näherung	152
11.1.4	Das H_2 -Molekül	157
11.1.5	Spektroskopische Notation für zweiatomige Moleküle	159
11.2	Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle	160
11.2.1	Der starre Rotator	161
11.2.2	Zentrifugalaufweitung	162
11.2.3	Schwingung zweiatomiger Moleküle	162
11.2.4	Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung	163
11.2.5	Spektren zweiatomiger Moleküle	163
11.2.6	Das Franck-Condon-Prinzip	165
11.3	Moleküldynamik – Wellenpakete	166
11.3.1	Landau-Zener-Übergänge	167
12	Quanteninformationsverarbeitung	170
12.1	Qubits	170
12.2	Verschränkung	171
12.3	Gatter für Quantenlogik	172
12.4	Parallelismus beim Quantum-Computing	175
12.5	Faktorisierung von großen Zahlen	175
12.6	Thermodynamik von Computern	177

5 Das EPR-Paradoxon

(Einstein, Podolsky, Rosen: Phys. Rev. **47** (1935) 777.)

Zur Erinnerung: Ein Axiom des Meßprozesses lautet: Das Ergebnis irgendeiner Messung kann nur einer der Eigenwerte des entsprechenden Operators sein. Als Ergebnis der Messung befindet sich das System in dem Zustand, der dem zugehörigen Eigenvektor entspricht. [nach: E.G. Harris, Quantenfeldtheorie]

Wir betrachten hier ein zusammengesetztes System mit Spin 0, das in zwei Teilchen mit Spin 1/2 zerfällt. [Darstellung folgt J.J. Sakurai: Modern Quantum Mechanics, Kap. 3.]



Wenn *A* misst, dass Spin des Teilchens 1 \uparrow , dann muß (wg. Drehimpulserhaltung) eine nachfolgende Messung von *B* am Spin des Teilchens 2 \downarrow ergeben!

\Rightarrow Perfekte Korrelation: *A* kann nach seiner Messung das Ergebnis der Messung von *B* *sofort* vorhersagen – und zwar unabhängig davon, wie weit die Teilchen schon auseinandergeflogen sind (können im Prinzip Lichtjahre sein).

Man könnte nun sagen: „das ist nicht soo spektakulär – ist so ähnlich wie bei einer Urne, die eine schwarzen und eine weißen Kugel enthält. Wenn ohne Hinsehen eine gezogen wird, dann gibt es eine 50/50 Chance für Schwarz oder Weiß. Wenn die erste Kugel nun schwarz ist, dann kann man mit Sicherheit vorhersagen, dass die zweite weiss ist.“

Das greift aber zu kurz, die Quantenmechanische Situation ist wesentlich spannender. Die Beobachter können ja den Spin in verschiedenen Richtungen messen. Die quantenmechanischen „Kugel“ können gewissermaßen nach schwarz/weiß oder auch nach blau/rot analysiert werden. Zum Beispiel:

- *A* misst S_z und *B* misst $S_x \Rightarrow$ keine Korrelation.
- *A* misst S_x und *B* misst $S_x \Rightarrow$ 100 % Korrelation.
- *A* misst garnicht und *B* misst \Rightarrow zufällige Ergebnisse.

Die quantenmechanische Situation kann noch spannender gemacht werden, wenn *A* erst lange nach dem Zerfall entscheidet, ob und was er misst (dafür muss er natürlich weit genug weg sein). *A* beeinflusst trotzdem das Ergebnis einer nachfolgenden Messung von *B*! Irgendwie „weiß“ das Teilchen 2, ob und was an Teilchen 1 gemessen wurde.

Der wesentliche Punkt ist:

die Messung an einem Teil des Systems ist als Messung des ganzen Systems anzusehen.

Diese ist im Widerspruch zum *Einsteinschen Lokalisierungsprinzip*:

Die Wirklichkeit eines Systems S_2 muß unabhängig davon sein, was mit einem System S_1 gemacht wird, wenn S_1 von S_2 entfernt ist.

Beachte: Mit EPR kann man aber nicht telefonieren: Beide Beobachter messen für sich eine Abfolge von statistisch verteilten Ergebnissen $+$ oder $-$. Das ändert sich auch nicht dadurch dass einer der beiden etwa plötzlich die Mess-Richtung ändert. Die EPR-Korrelation wird erst im Nachhinein „sichtbar“, wenn beide Beobachter die Abfolge ihrer Messergebnisse miteinander vergleichen.

5.1 Bell'sche Ungleichungen

(J.S. Bell (CERN) 1964.)

eröffnen Möglichkeit für experimentellen Test des EPR-Paradoxons.

Wir sprechen im Folgenden *nicht* über Quantenmechanik, sondern nur über „vernünftige“ Annahmen. Nehmen an, dass eine Menge von Spin-1/2 Teilchen unterteilt werden kann und zwar in Teilchen verschiedener Typen. Etwas den Typ 1: $(z+, x-)$, was eine Kurzschreibeweise ist für „wenn S_z gemessen wird, dann ist das Ergebnis mit Sicherheit $+$ und wenn S_x gemessen wird, dann ist das Ergebnis mit Sicherheit $-$ “.

Es wird dabei nicht behauptet, dass S_z und S_x gleichzeitig messbar sind. Es werden zwar feste Spin-Werte in mehr als einer Richtung zugeordnet, aber mit der Vereinbarung, dass nur die eine oder die andere Komponente tatsächlich gemessen wird. Ein ganz anderes Modell also, als die Quantenmechanik. Das Modell kann aber die gleichen Voraussagen liefern wie die Quantenmechanik, wenn es beispielsweise gleich viele Teilchen des Typs $(z+, x+)$ und des Typs $(z+, x-)$ gibt.

Unser System mit Gesamt-Spin 0 erfordert folgende Korrelation zwischen den Teilchen

Teilchen 1		Teilchen 2
$(z+, x-)$	\leftrightarrow	$(z-, x+)$
$(z+, x+)$	\leftrightarrow	$(z-, x-)$
$(z-, x+)$	\leftrightarrow	$(z+, x-)$
$(z-, x-)$	\leftrightarrow	$(z+, x+)$

Bis hierher liefert das Modell die gleichen Voraussagen wie die Quantenmechanik, wenn die Teilchen-Typen jeweils 25 % der Gesamt-Anzahl ausmachen.

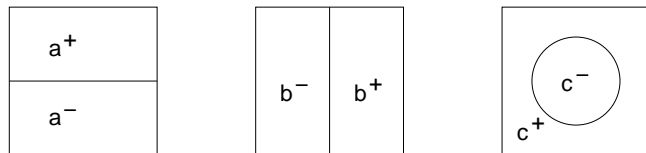
Dieses Modell genügt dem Einsteinschen Lokalisierungsprinzip: Ein Paar soll z. B. nach obiger Einteilung zur ersten Klasse gehören. Dann misst der Beobachter A immer $S_z = +$ unabhängig davon, ob der Beobachter B nun S_x oder S_z misst. Unabhängig davon, was B macht, ist das Ergebnis von A ist also vorherbestimmt – auf irgendeine Weise, etwa durch „versteckte Variablen“, jenseits der Quantenmechanik.

In einer komplizierteren Situation liefert das Modell aber andere Vorhersagen als die Quantenmechanik. Betrachten dazu *drei* Messrichtungen \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} (nicht gegenseitig

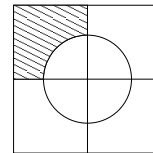
orthogonal). Es gibt dann acht verschiedene Teilchen-Typen. Der Typ $(a+, b-, c+)$ ist wiederum eine Kurzschreibweise für „wenn $\vec{S} \cdot \vec{a}$ gemessen wird, dann ist das Ergebnis mit Sicherheit $+$, wenn $\vec{S} \cdot \vec{b}$ gemessen wird, dann ist das Ergebnis mit Sicherheit $-$ und wenn $\vec{S} \cdot \vec{c}$ gemessen wird, dann ist das Ergebnis mit Sicherheit $+$ “.

In unserem System mit Gesamt-Drehimpuls 0 gibt zwischen Teilchen 1 und Teilchen 2 wieder perfekte Korrelation, wenn Teilchen 1 beispielsweise vom Typ $(a+, b-, c+)$ ist, dann ist Teilchen 2 vom Typ $(a-, b+, c-)$.

Graphische Darstellung
[nach d’Espagnat, Sci. Am.
(Nov. 1979) 128]

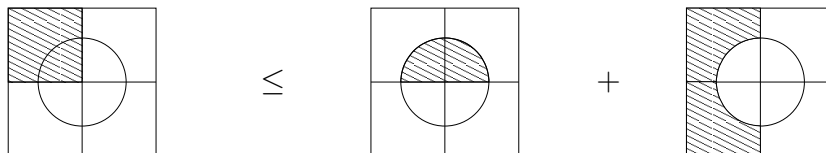


Teilchen des Typs $(a+, b-, c+)$
gehören beispielsweise zu folgendem Flächenstück



Die Größe der Flächenstücke sei proportional zur Häufigkeit der Teilchen des jeweiligen Typs. Im Folgenden ist die Größe aber unwichtig, wichtig ist nur, dass sie nicht-negativ ist.

Betrachten nun folgende Ungleichung:



Teilchentypen so, dass

A misst $a +$	A misst $a +$	A misst $c +$
B misst $b +$	B misst $c +$	B misst $b +$

(Zweite Zeile bezieht sich jeweils auf B und ist wegen der perfekten Korrelation invertiert gegenüber der graphischen Darstellung, die sich hier auf A bezieht.)

Schreibe Wahrscheinlichkeiten dafür in der Form:

$$P(a+; b+) \leq P(a+; c+) + P(c+; b+)$$

Ist eine *Bellsche Ungleichung*. Beruht auf Einsteinschem Lokalitätsprinzip – von Quantenmechanik war in diesem Abschnitt nicht die Rede!

5.2 Voraussage der Quantenmechanik

Erster Teil von $P(a+; b+)$ bedeutet: Beobachter A misst $S_a = +$. Der Beobachter B muß also in der \vec{a} -Richtung (wegen perfekter Korrelation aufgrund Drehimpuls-Erhaltung)

$S_a = -$ messen. Der Beobachter B misst aber nun in einer anderen Richtung \vec{b} . Unter der Voraussetzung, dass die Messung in \vec{a} -Richtung $-$ ergeben muß, ist die Wahrscheinlichkeit p , dass der Beobachter B in \vec{b} -Richtung $+$ misst

$$p = \sin^2 \left(\frac{\vartheta_{ab}}{2} \right) \quad ,$$

wobei ϑ_{ab} der Winkel zwischen \vec{a} und \vec{b} -Richtung ist.

(Plausibilität dieser Beziehung anhand von Spezialfällen: $\vartheta_{ab} = 0$: \vec{a} und \vec{b} -Richtung identisch $\Rightarrow p = 0$; $\vartheta_{ab} = \pi/2$: Ergebnis in \vec{b} -Richtung völlig unbestimmt $\Rightarrow p = 1/2$; $\vartheta_{ab} = \pi$: \vec{a} und $(-\vec{b})$ -Richtung identisch $\Rightarrow p = 1$.)

Das quantenmechanische Ergebnis ist also

$$P(a+; b+) = \frac{1}{2} \sin^2 \left(\frac{\vartheta_{ab}}{2} \right) \quad ,$$

wobei der Vorfaktor $1/2$ die anfängliche Wahrscheinlichkeit dafür ist, für a den Wert $+$ zu messen.

Eingesetzt in die Bellsche Ungleichung

$$\sin^2 \left(\frac{\vartheta_{ab}}{2} \right) \leq \sin^2 \left(\frac{\vartheta_{ac}}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{\vartheta_{cb}}{2} \right) \quad .$$

Wählen nun $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ koplanar, wobei \vec{c} den Winkel zwischen \vec{a} und \vec{b} halbiert. Also $\vartheta = \vartheta_{ac} = \vartheta_{cb}$ und $2\vartheta = \vartheta_{ab}$. Die quantenmechanische Voraussage verletzt dann die Bellsche Ungleichung für $0 < \vartheta < \pi/2$ verletzt. Beispiel für $\vartheta = \pi/4$: $\sin^2(\pi/4) = 0,5 \leq 2 \sin^2(\pi/8) = 0,292 - \text{?!?}$ Die quantenmechanische Voraussage ist also *inkompatibel* mit der Bellschen Ungleichung.

Experiment

bestätigt die quantenmechanische Voraussage völlig.

Moderne Experimente dazu verwenden Polarisationsverschränkte Photonenpaare, die aus einem Laserstrahl in einem nichtlinearen optischen Kristall durch spontane parametrische Fluoreszenz effizient erzeugt werden. Siehe u. a. Arbeiten der Gruppen um Zeilinger / Wien und Weinfurter / LMU München.

Experimentell ist die Entscheidung klar: *pro* quantenmechanische Voraussage und *contra* Einsteinsches Lokalitätsprinzip. Dennoch bleibt die Sache sehr merkwürdig: bei einem verschränkten System „weiß“ irgendwie das Teil-System bei Beobachter B instantan, was der Beobachter A mit dem anderen Teil-System gemacht hat – auch wenn die Systeme weit auseinander sind (sagen wir: Lichtjahre) und auch wenn der Beobachter A sich erst lange nach der Erzeugung des verschränkten Systems entschieden hat, was er überhaupt machen will.

* Addition von Drehimpulsen in der Quantenmechanik

Betrachten zwei Drehimpulsoperatoren \hat{J}_1 und \hat{J}_2 , die in getrennten Unterräumen wirken:

$$[J_{1i}, J_{1j}] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_{1k} \quad (5.1)$$

$$[J_{2i}, J_{2j}] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_{2k} \quad (5.2)$$

aber

$$[J_{1k}, J_{2l}] = 0 \quad (5.3)$$

Definition Gesamtdrehimpuls: $\hat{J} = \hat{J}_1 \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \hat{J}_2$, Kurzschreibweise $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$.

Es gilt: \hat{J} erfüllt Drehimpuls-Kommutator Relationen

$$[J_i, J_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}J_k \quad . \quad (5.4)$$

Für die Wahl der Basis-Kets gibt es zwei Möglichkeiten:

(A) Zustände, die gleichzeitig Eigenzustände von \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , J_{1z} und J_{2z} sind

$$|j_1j_2; m_1m_2\rangle = |j_1m_1\rangle \otimes |j_2m_2\rangle \quad (5.5)$$

$$\hat{J}_1^2 |j_1j_2; m_1m_2\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (5.6)$$

$$J_{1z} |j_1j_2; m_1m_2\rangle = \hbar m_1 |j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (5.7)$$

$$\hat{J}_2^2 |j_1j_2; m_1m_2\rangle = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (5.8)$$

$$J_{2z} |j_1j_2; m_1m_2\rangle = \hbar m_2 |j_1j_2; m_1m_2\rangle \quad (5.9)$$

(B) Zustände, die gleichzeitig Eigenzustände von \hat{J}^2 , \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 und J_z sind. – Diese Operatoren kommutieren \rightsquigarrow es kann ein Basis-Satz gewählt werden, dessen Zustände Eigenzustände der obigen Operatoren sind.

$$\hat{J}_1^2 |j_1j_2; jm\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1j_2; jm\rangle \quad (5.10)$$

$$\hat{J}_2^2 |j_1j_2; jm\rangle = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_1j_2; jm\rangle \quad (5.11)$$

$$\hat{J}^2 |j_1j_2; jm\rangle = \hbar^2 j(j + 1) |j_1j_2; jm\rangle \quad (5.12)$$

$$J_z |j_1j_2; jm\rangle = m \hbar |j_1j_2; jm\rangle \quad (5.13)$$

Wichtig:

$$\text{obwohl } [\hat{J}^2, J_z] = 0 \quad \text{gilt } [\hat{J}^2, J_{1z}] \neq 0 \quad \text{und } [\hat{J}^2, J_{2z}] \neq 0 \quad . \quad (5.14)$$

Basiszustände aus (B) können in der Basis von (A) entwickelt werden:

$$|j_1j_2; jm\rangle = \underbrace{\sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1j_2; m_1m_2\rangle \langle j_1j_2; m_1m_2|}_{=:1} |j_1j_2; jm\rangle \quad (5.15)$$

mit den Clebsch-Gordan Koeffizienten

$$\boxed{\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle} \quad . \quad (5.16)$$

Es gilt:

$$(i) \quad \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle = 0 \quad \text{wenn} \quad m \neq m_1 + m_2 \quad . \quad (5.17)$$

Kann man sich so überlegen: aufgrund der Konstruktion von J ist $(J_z - J_{1z} - J_{2z}) |j_1 j_2; j m\rangle = 0$. Multipliziere von links mit $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 |$ und verwende die Eigenwertgleichungen

$$\rightsquigarrow \underbrace{(m - m_1 - m_2)}_{\text{wenn } \neq 0} \underbrace{\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle}_{\text{dann}=0} = \underbrace{0}_{\text{damit erfüllt}}$$

(ii) Clebsch-Gordan Koeffizienten verschwinden, wenn nicht

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad . \quad (5.18)$$

\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.

$$(v) \quad \sum_j \sum_m \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle \langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; j m \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (5.19)$$

$$(vi) \quad \sum_j \sum_m \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j' m' \rangle = \delta_{j j'} \delta_{m m'} \quad (5.20)$$

Spezialfall: $j' = j$ und $m' = m = m_1 + m_2$

$$\rightsquigarrow \sum_j \sum_m |\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle|^2 = 1 \quad (5.21)$$

(vii) Clebsch-Gordan Koeffizienten können als Wigner $3j$ -Symbole ausgedrückt werden.

$$\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j + 1} \times \underbrace{\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}}_{\text{Wigner } 3j \text{ Symbol}} \quad (5.22)$$

Literatur: Basdevant & Dalibard: QM, Kapitel 10 und Sakurai: Modern QM, Kap. 3, Seiten 203–217.

6 Wasserstoffatom Teil 2 – Relativistische Effekte

[Darstellung folgt: Woodgate: Elementary Atomic Structure, Kap. 4]

Schrödinger Gleichung kann bestimmte Aspekte der Wasserstoff-Spekten nicht erklären.

Eine der wichtigsten zusätzlichen Eigenschaften des Wasserstoff-Atoms, die nicht in der Schrödinger-Gleichung enthalten ist, ist der Spin des Elektrons.

Drei experimentelle Hinweise darauf:

1. Stern-Gerlach-Experiment

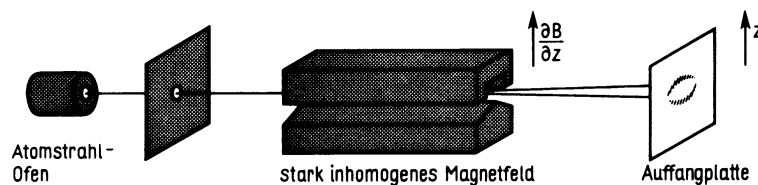


Abbildung 6.1: [aus: Mayer-Kuckuk, Atomphysik]

Teilchen mit magnetischem Moment werden durch Magnetfeld-Gradienten abgelenkt.

$$E = -\vec{\mu}\vec{B} = -\mu_z B_z \quad (6.1)$$

↪ Kraft auf das Atom

$$F = -\nabla(-\mu_z B_z) = \mu_z \nabla B = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (6.2)$$

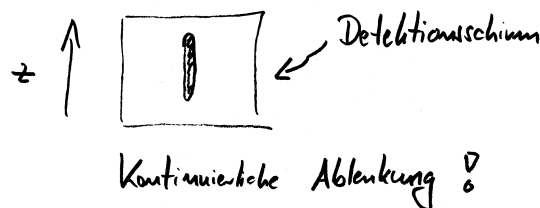


Abbildung 6.2: Naive Erwartung für das Ergebnis des Stern-Gerlach-Experiments: Kontinuierliche Ablenkung für kontinuierliche Werte von μ_z . – Dies wird *nicht* beobachtet!

Für Elektron, das Kern umkreist, gilt:

$$\vec{\mu}_\ell = -\frac{e\hbar}{2m} \frac{\vec{\ell}}{\hbar} = -\mu_B \frac{\vec{\ell}}{\hbar} = -g_\ell \mu_B \frac{\vec{\ell}}{\hbar} \quad (6.3)$$

Dabei eingeführt: g -Faktor

$$\boxed{\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}} \quad \text{Bohr'sches Magneton} \quad (6.4)$$

Für Bahn-Drehimpuls ist $g_\ell = 1$

↪

$$\mu_{\ell_z} = -g_\ell \mu_B m_\ell \quad (6.5)$$

Magnetisches Moment kann $2\ell + 1$ Werte annehmen.

Da ℓ ganzzahlig, ist $2\ell + 1$ immer ungerade.

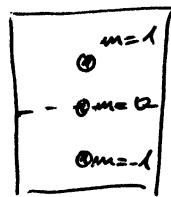


Abbildung 6.3: Erwartung für das Ergebnis des Stern-Gerlach-Experiments mit Raum-Quantisierung aufgrund von Bahndrehimpuls: ungerade Anzahl von diskreten Ablenspuren auf dem Detektionsschirm. – Dies wird *nicht* beobachtet!

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

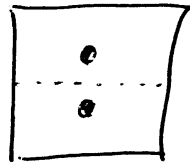


Abbildung 6.4: Ergebnis des Stern-Gerlach-Experiments.

2. Wenn ein Magnetfeld an eine Spektrallampe angelegt wird, so spalten die Linien auf. (Zeeman-Effekt) → Erklärung durch \vec{l} -Quantisierung (normaler Zeeman-Effekt). Bei vielen Atomen findet man jedoch Aufspaltungen, die nicht mit der Drehimpulsquantisierung zu erklären sind. (anomaler Zeeman-Effekt).
3. In Alkali-Atomen zeigen viele Atome eine sog. Fein-Struktur-Aufspaltung. Bekanntestes Beispiel: Aufspaltung der gelben Linie des Na-Atoms (Dublett)

⇒ wir brauchen eine neue Quantenzahl, um diese Effekte zu erklären.

Uhlenbeck-Goudsmith postulieren Spin-Drehimpuls

$$\boxed{\vec{s}^2 \chi = \hbar^2 s(s+1)\chi, \quad s_z \chi = m_s \hbar \chi, \quad \text{mit } s = 1/2 \text{ und } m_s = \pm 1/2} \quad (6.6)$$

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

$$s_z \chi_{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \chi_{\pm} \quad (6.7)$$

$$\langle \chi_{\pm} | \chi_{\pm} \rangle = 1 \quad (6.8)$$

$$\langle \chi_{\mp} | \chi_{\pm} \rangle = 0 \quad (6.9)$$

Spin-Operator erfüllt Drehimpuls Kommutator Relationen

$$[s_x, s_y] = i\hbar s_z \quad \text{usw.} \quad (6.10)$$

Spin ist nicht in Schrödinger-Gleichung enthalten, ergibt sich aber aus Dirac's relativistischer Theorie für das Elektron.

Magnetisches Moment des Spins

$$\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar} \quad \text{aus Dirac-Theorie } g_s = 2 \quad (6.11)$$

Gesamtwellenfunktion von Ein-Elektron-Atomen:

$$\Psi_{n \ell m_{\ell} m_s} = \Psi_{n \ell m_{\ell}} \chi_{m_s} \quad (6.12)$$

6.1 Wasserstoff-Feinstruktur

Feinstruktur ergibt sich aus relativistischen Effekten \rightarrow Dirac-Gleichung. Da diese Korrekturen jedoch klein sind, können wir die Schrödinger-Wellenfunktion als nullter Ordnung Wellenfunktionen in der Störungstheorie verwenden.

Entwickle Dirac Hamiltonoperator in Potenzen von v/c und betrachte nur Terme bis Ordnung v^2/c^2 .

Es ergeben sich drei Terme.

6.1.1 (a) Relativistischer Masseneffekt

Gesamtenergie

$$H = (p^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2} + V(r) \quad (6.13)$$

kinetischer Energieterm

$$E_{\text{kin}} = (p^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2} - mc^2 \quad (6.14)$$

$$\sim \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2} + \dots \quad (6.15)$$

↪ Korrekturterm zur nicht-relativistischen kinetischen Energie

$$-\frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 \quad (6.16)$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} (E_{\text{kin}}^0)^2 \quad (6.17)$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} (E_n - V(r))^2 \quad (6.18)$$

↪ Energieverschiebung

$$\Delta E'_n = -\frac{1}{2mc^2} \langle (E_n - V(r))^2 \rangle \quad (6.19)$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ E_n^2 - 2E_n \left\langle -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\rangle + \left\langle \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^2} \right\rangle \right\} \quad (6.20)$$

mit

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z}{a_0}, \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{(\ell + 1/2) n^3} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2, \quad E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (6.21)$$

↪

$$\boxed{\Delta E'_n = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{\ell + 1/2} \right)} \quad (6.22)$$

Energieverschiebung hängt von n und von ℓ ab.

Ist im Vergleich zu E_n kleiner um den Faktor $\alpha^2 Z^2 \sim v^2/c^2$.

6.1.2 (b) Spin-Bahn-Wechselwirkung

Der Korrekturterm dazu ist

$$\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) 2 \frac{\vec{s}}{\hbar} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \quad (6.23)$$

und hängt vom Spin ab.

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

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

$$\vec{E} = -\nabla\Phi, \quad \Phi = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.24)$$

Da Zentralfeld

$$\vec{E} = \frac{1}{e} \frac{\vec{r}}{r} \frac{dV}{dr} \quad \text{mit} \quad V = V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.25)$$

↪

$$\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) 2 \frac{\vec{s}}{\hbar} \cdot \left(\vec{E} \times \vec{p} \right) = \frac{1}{2mc^2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2\vec{s}}{\hbar} \cdot \left(\frac{\vec{r} \times \vec{p}}{\hbar} \right) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (6.26)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{\vec{s} \cdot \vec{\ell}}{\hbar} \quad (6.27)$$

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

↪ Energieverschiebung

$$\Delta E'' = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{\vec{s} \cdot \vec{\ell}}{\hbar} \right\rangle \quad (6.28)$$

mit

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad \text{und} \quad \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 \ell(\ell+1/2)(\ell+1)} \quad (6.29)$$

↪

$$\Delta E'' = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \frac{n}{\ell(\ell+1/2)(\ell+1)} \left\langle \vec{s} \cdot \vec{\ell} \right\rangle \frac{1}{\hbar^2}, \quad \ell \neq 0 \quad (6.30)$$

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

Neuer gekoppelter Drehimpuls, Gesamt-Drehimpuls

$$\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s} \quad (6.31)$$

$$\vec{j}^2 = \vec{\ell}^2 + 2\vec{\ell} \cdot \vec{s} + \vec{s}^2 \quad (6.32)$$

↪

$$\vec{\ell} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} \left(\vec{j}^2 - \vec{\ell}^2 - \vec{s}^2 \right) \quad (6.33)$$

↪

$$\langle \vec{\ell} \cdot \vec{s} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1) \} \quad (6.34)$$

Erlaubte Werte für j sind $\ell \pm 1/2$.

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

$$\boxed{\Delta E' + \Delta E'' = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right\}} \quad j = \ell \pm 1/2; \quad \ell \neq 0 \quad (6.35)$$

6.1.3 (c) Darwin-Term

Der dritte Korrektur-Term ist

$$-\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}e\vec{E} \cdot \nabla \quad \text{nur für } \ell = 0 \quad . \quad (6.36)$$

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

$$\Delta E''' = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 \quad (6.37)$$

$$= -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n n \quad . \quad (6.38)$$

6.1.4 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:

$$\Delta E = \Delta E' + \Delta E'' + \Delta E''' = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right) \quad j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad . \quad (6.39)$$

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

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

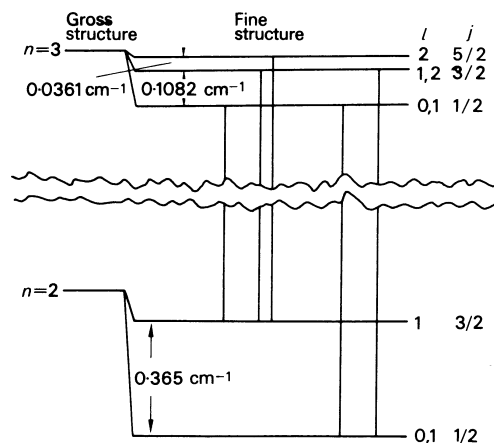


Abbildung 6.5: Feinstruktur der $n = 2$ und $n = 3$ Zustände von Wasserstoff nach der Dirac-Theorie mit Dipol-erlaubten Übergängen (rote Balmer- α Linie bei 656 nm Wellenlänge). [aus: Woodgate, Elementary Atomic Structure]

6.2 Lamb-Shift QED-Effekt

Das elektromagnetische Feld wird in der Quantenelektrodynamik quantisiert. Wie ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator eine Nullpunktsenergie hat, so hat dann auch das elektromagnetische Feld eine Nullpunktsenergie – *Vakuumfluktuationen*.

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.

$$\langle \hat{E} \rangle_{\text{vac}} = 0 \quad \text{aber} \quad \langle \hat{E}^2 \rangle_{\text{vac}} \neq 0 \quad (6.40)$$

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

$$\Delta V = V(\vec{r} + \delta\vec{r}) - V(\vec{r}) \quad (6.41)$$

$$= \delta\vec{r} \cdot \nabla V + \frac{1}{2} (\delta\vec{r} \cdot \nabla)^2 V(\vec{r}) + \dots \quad (6.42)$$

Mit

$$\langle \delta\vec{r} \rangle = 0 \quad (\text{mittlere Position ändert sich nicht}) \quad (6.43)$$

$$\langle (\delta\vec{r} \cdot \nabla)^2 \rangle_{\text{vac}} = \frac{1}{3} \langle (\delta\vec{r})^2 \rangle_{\text{vac}} \nabla^2 \quad (6.44)$$

\rightsquigarrow Änderung der potentiellen Energie

$$\langle \Delta V \rangle = \frac{1}{6} \langle (\delta\vec{r})^2 \rangle_{\text{vac}} \left\langle \nabla^2 \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right\rangle_{\text{at}} \quad (6.45)$$

z.B. für 2S Zustand

$$\left\langle \nabla^2 \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right\rangle_{\text{at}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \Psi_{2S}^*(\vec{r}) \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) \Psi_{2S}(\vec{r}) \quad (6.46)$$

$$= \frac{e^2}{\epsilon_0} |\Psi_{2S}(0)|^2 \quad \text{weil} \quad \Delta(1/r) = -4\pi\delta(r) \quad (6.47)$$

$$= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0^3} \quad (6.48)$$

$$\langle (\delta\vec{r})^2 \rangle_{\text{vac}} \sim \frac{1}{2\epsilon_0\pi^2} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \ln \left(\frac{4\epsilon_0\hbar c}{e^2} \right) \quad (6.49)$$

Experimente von Lamb und Retherford 1947–1952

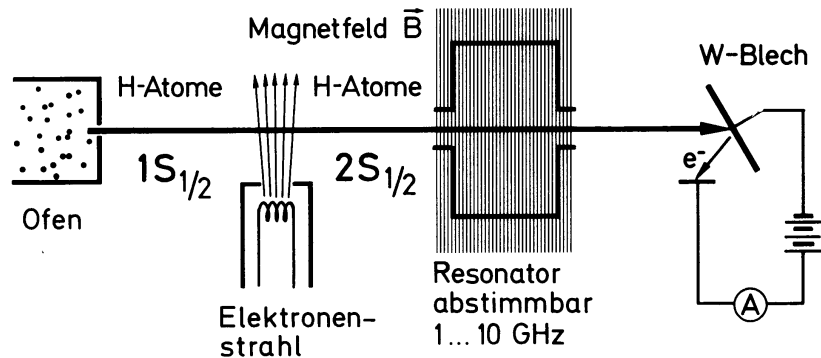


Abbildung 6.6: Schematischer Aufbau des Lamb-Retherford-Experiments. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik] In dieser Abbildung ist in der Mikrowellen-Anregungszone noch ein Magnetfeld eingezeichnet. Das ist hier nicht weiter von Bedeutung. Hat historische Gründe – es war damals schwierig, die Mikrowellenfrequenz durchzufahren. Einfacher war es, die Übergangsfrequenzen des Atoms mit einem Magnetfeld gegenüber einer festen Mikrowellenfrequenz zu verschieben.

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

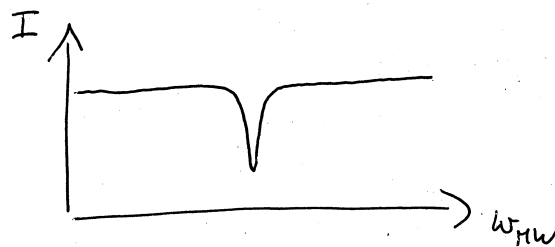


Abbildung 6.7: Schematisches Ergebnis des Lamb-Retherford-Experiments. Der nachgewiesene Strom von metastabilen Wasserstoff-Atomen nimmt ab, wenn die Atome durch Mikrowellenstrahlung aus dem $2S_{1/2}$ Zustand in den $2P_{1/2}$ Zustand gebracht werden.

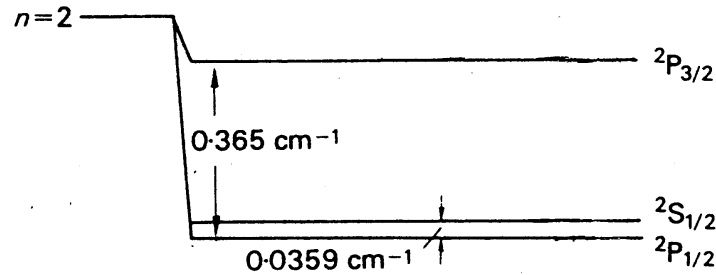


Abbildung 6.8: Feinstruktur der $n = 2$ Zustände von Wasserstoff mit Lamb-Shift. Beachte, dass gegenüber der Dirac-Theorie die Entartung in ℓ aufgehoben ist. Der Energieabstand zwischen $2P_{1/2}$ und $2S_{1/2}$ entspricht einer Übergangsfrequenz bei 1058 MHz. [aus: Woodgate, Elementary Atomic Structure]

Weiterer QED-Effekt

In Dirac-Theorie ist $g_s = 2$

In der Quantenelektrodynamik: $g_s = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0,328 \frac{\alpha^2}{\pi^2} + \dots \right) = 2,002\,319\,2$

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-Umklapp-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.

6.3 Zusammenfassung Wasserstoff-Spektrum

Grobstruktur

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

<i>Effekt</i>	<i>Bemerkung</i>
(a) Wellenfunktion kann in radial- und winkelabhängigen Teil separiert werden.	weil $V(r)$ Zentralpotential ist
(b) $\vec{\ell}^2, \vec{s}^2, \ell_z$ und s_z sind Erhaltungsgrößen.	\vec{s} und $\vec{\ell}$ 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 $\Delta\ell = \pm 1$ $\Delta m_\ell = 0$ π -Pol. $\Delta m_\ell = \pm 1$ σ -Pol.	Parität

Feinstruktur

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

<i>Effekt</i>	<i>Bemerkung</i>
(a) $H_1 = \xi \vec{s} \cdot \vec{\ell}$ als kleine Störung behandelt	\vec{s} und $\vec{\ell}$ wechselwirken jetzt miteinander
(b) Erhaltungsgrößen sind $\vec{\ell}^2, \vec{s}^2, \vec{j}^2$ und j_z , nicht aber: ℓ_z und s_z .	Vektor-Modell: auf \vec{s} und $\vec{\ell}$ wirkt Drehmoment, aber nicht auf \vec{j}
(c) $ n \ell, j m_j\rangle$ neue Basiswellenfkt.	$\vec{s} \cdot \vec{\ell}$ ist diagonal in $ n \ell, j m_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 wg. $1/r$ -Potential
- (f) Auswahlregeln für elektrische Dipol-Übergänge $\Delta j = 0, \pm 1$
- (g) Jeder j -Zustand ist $(2j + 1)$ -fach entartet Keine Raumrichtung ausgezeichnet

7 Einflüsse des Kerns

7.1 Isotopieeffekt

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \quad \text{mit reduzierter Masse } \mu \quad (7.1)$$

Die reduzierte Masse ist ungefähr die Elektronenmasse, aber eben nur ungefähr!

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_K}{m_e + m_K} = m_e \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_K}} \quad (7.2)$$

Beispiel: Wasserstoff und Deuterium

$$\mu_H = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} \quad (7.3)$$

$$\mu_D = \frac{m_e \cdot (m_n + m_p)}{m_e + (m_n + m_p)} \quad \text{Bindungsenergie des Kerns vernachlässigt} \quad (7.4)$$

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

$$\frac{E_H}{E_D} = \frac{\mu_H}{\mu_D} = 1 - \frac{1}{2} \frac{m_e}{m_e + m_N} \quad (7.5)$$

$$\sim 1 - \frac{1}{2} \frac{m_e}{m_N} \quad (7.6)$$

$$\sim 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{1836} \quad (7.7)$$

Allgemein gilt: Energieverschiebung zwischen zwei Atomen mit gleichem Z aber unterschiedlichen Kernmassenzahlen A und $A + 1$

$$m_K = A \cdot m_N \quad (7.8)$$

$$m_{K'} = (A + 1) \cdot m_N \quad (7.9)$$

$$\rightsquigarrow \frac{\mu_K}{\mu_{K'}} = \frac{\frac{m_e \cdot A \cdot m_N}{m_e + A \cdot m_N}}{\frac{m_e \cdot (A+1) \cdot m_N}{m_e + (A+1) \cdot m_N}} \quad (7.10)$$

$$\sim 1 - \frac{1}{A(A+1)} \cdot \frac{m_e}{m_N} \quad (7.11)$$

$$\rightsquigarrow \boxed{\frac{\Delta E}{E} \sim -\frac{1}{A^2} \frac{1}{1836}} \quad (7.12)$$

Für schwere Kerne klein! Für Wasserstoff $\sim 10^{-3}$

7.2 Volumeneffekt

Bisher war Atomkern *punktförmige* Quelle eines Coulombpotentials. Behandle nun den Kern als *ausgedehnte Ladungsverteilung*.

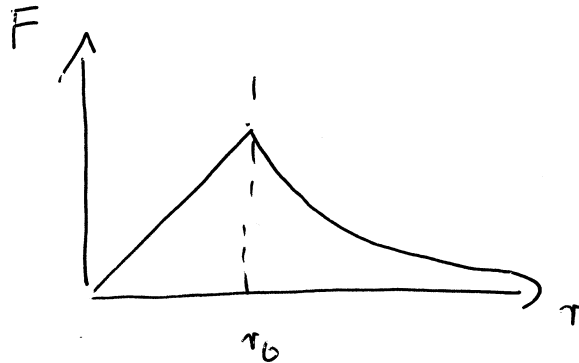


Abbildung 7.1: Modell für einen ausgedehnten Kern: homogen geladene Kugel mit Gesamtladung Ze und Radius r_0 . Aufgetragen ist die Kraft auf ein Elektron als Funktion des Abstands.

Faustformel für den Kernradius:

$$r_0 = 1,2 \cdot 10^{-15} A^{1/3} \text{ m} \quad A \text{ ist die Massenzahl} \quad . \quad (7.13)$$

Kraft auf Elektron:

$$F = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{r_0^3} & r < r_0 \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} & r > r_0 \end{cases} \quad (7.14)$$

Das entspricht Potential

$$V_{\text{eff}} = \begin{cases} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_0} \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 - 3 \right) & r < r_0 \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} & r > r_0 \end{cases} \quad (7.15)$$

Störoperator

$$\Delta V := V_{\text{eff}} - V_{\text{Coulomb}} \quad (7.16)$$

$$= \begin{cases} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_0} \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 + \frac{2r_0}{r} - 3 \right) & r < r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (7.17)$$

$$\rightsquigarrow \Delta E = \langle n\ell m | \Delta V | n\ell m \rangle \quad (7.18)$$

$$= \underbrace{\langle Y_{\ell m} | Y_{\ell m} \rangle}_{=1} \langle R_{n\ell} | \Delta V | R_{n\ell} \rangle \quad (7.19)$$

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

$$\rightsquigarrow \Delta E = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_0} |R_{nl}(0)|^2 \cdot \int_0^{r_0} r^2 dr \left(\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + \frac{2r_0}{r} - 3 \right) \quad (7.20)$$

$$= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_0^2}{10} |R_{nl}(0)|^2 \quad (7.21)$$

$$= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi r_0^2}{10} |\Psi(0)|^2 \quad (7.22)$$

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

$$\rightsquigarrow \Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_0^2}{10} \left(\frac{2}{a_0^{3/2}} \right)^2 \quad (7.23)$$

$$E_{1S} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a_0^2} \quad (7.24)$$

$$\rightsquigarrow \frac{\Delta E}{E_{1S}} = \frac{4}{5} \frac{r_0^2}{a_0^2} \quad (7.25)$$

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

$$\rightsquigarrow \frac{\Delta E}{E_{1S}} = 5,4 \cdot 10^{-10} \quad (7.26)$$

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.

7.3 Hyperfeinstruktur

Zur Erinnerung: anschauliches Bild zur Feinstruktur:

$$E_{\text{FS}} = -\vec{\mu}_{\text{el}} \cdot \vec{B}_{\text{el}} \quad \boxed{\vec{\mu}_{\text{el}} = -g_s \cdot \mu_B \cdot \frac{\vec{s}}{\hbar}} \quad (7.27)$$

Berücksichtigen nun entsprechend, das magnetische Moment des Kerns.

$$\boxed{\vec{\mu}_K = g_K \cdot \mu_K \cdot \frac{\vec{I}}{\hbar}} \quad (7.28)$$

$$\text{Bohr-Magneton: } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad \text{Kern-Magneton: } \mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad (7.29)$$

$$\boxed{\frac{\mu_K}{\mu_B} = \frac{m_e}{m_p} \sim \frac{1}{1836}} \quad (7.30)$$

Kernmagneton wesentlich kleiner als Bohr-Magneton.

Elektronenhülle erzeugt B -Feld am Kern!

$$E_{\text{HFS}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{\text{Hülle}} \quad (7.31)$$

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

$$\vec{B}_{\text{Hülle}} \sim \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \sim -(\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (7.32)$$

dabei kommt der Faktor 2 vor \vec{S} durch den g -Faktor des Elektrons.

$$\boxed{\vec{B}_{\text{Hülle}} = -B_0 \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|}} \quad \vec{J} \text{ Gesamtdrehimpuls des Elektrons} \quad (7.33)$$

$$\rightsquigarrow H_{\text{HFS}} = g_K \mu_K \frac{\vec{I}}{\hbar} \cdot B_0 \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} \quad \text{mit } |\vec{J}| = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (7.34)$$

$$= \frac{g_K \mu_K B_0}{\hbar^2 \sqrt{j(j+1)}} \vec{I} \cdot \vec{J} \quad (7.35)$$

$$= \frac{g_K \mu_K B_0}{\hbar^2 \sqrt{j(j+1)}} \frac{1}{2} (\vec{F}^2 - \vec{I}^2 - \vec{J}^2) \quad (7.36)$$

$$\boxed{\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}} \quad \text{Gesamtdrehimpuls} \quad (7.37)$$

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.

$$\rightsquigarrow E_{\text{HFS}} = \frac{g_K \mu_K B_0}{\sqrt{j(j+1)}} \frac{1}{2} \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\} \quad (7.38)$$

$$= \frac{A_{\text{HFS}}}{2} \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\} \quad (7.39)$$

z.B. Wasserstoff-Grundzustand

$$I = \frac{1}{2} \quad J = \frac{1}{2} \quad \rightsquigarrow F = 0, 1 \quad (7.40)$$

$$F = 1 : \quad H_{\text{HFS}} = \frac{1}{2} \frac{A_{\text{HFS}}}{2} = \frac{A_{\text{HFS}}}{4} \quad (7.41)$$

$$F = 0 : \quad H_{\text{HFS}} = -\frac{3}{4} A_{\text{HFS}} \quad (7.42)$$

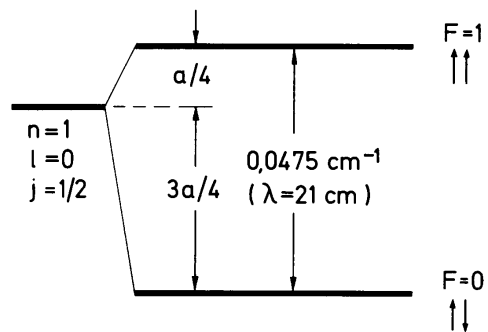


Abbildung 7.2: Hyperfeinstruktur des Wasserstoff-Grundzustands $1^2S_{1/2}$. Die Größe A_{HFS} wird hier im Bild mit a bezeichnet. Der Wellenlänge von 21 cm entspricht eine Übergangsfrequenz von 1420 MHz. [aus: Haken/Wolf, Atomphysik]

8 Mehrelektronensysteme

8.1 Das Schalenmodell

Hamiltonoperator des Mehrelektronensystems:

$$\sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{elektrostat. WW zwischen den Elektronen: } H_{\text{WW}}} \quad (8.1)$$

Vernachlässige zunächst $H_{\text{WW}} \rightsquigarrow$ Für jedes Elektron erhält man ein Wasserstoffproblem.

$$\rightsquigarrow \boxed{E = - \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2} mc^2 \left(\frac{Z\alpha}{n_i} \right)^2} \quad (8.2)$$

Aufgrund des *Pauli-Prinzips* kann jeder Zustand nur mit *einem Elektron* besetzt werden.
 \rightsquigarrow Elektronenkonfiguration für Atome des Periodensystems.

(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.)

Mögliche Anzahl von Elektronen bei gleicher Hauptquantenzahl n :

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

\implies zu jedem (n, ℓ) sind $2 \cdot (2\ell + 1)$ Elektronen möglich

\implies zu jedem n sind $\sum_{\ell=0}^{n-1} 2 \cdot (2\ell + 1) = 2n^2$ Elektronen möglich.

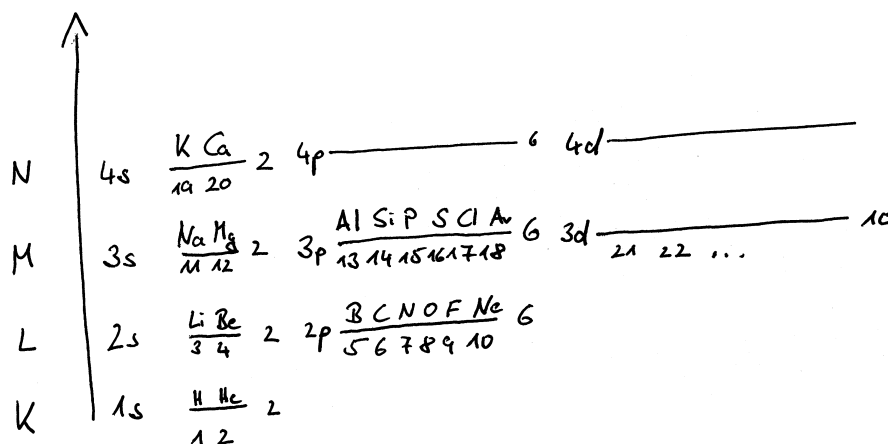


Abbildung 8.1: Zum Schalenmodell. Nach der 3p Schale wird nicht die 3d Schale sondern die 4s Schale besetzt.

Betrachte 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 $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$.

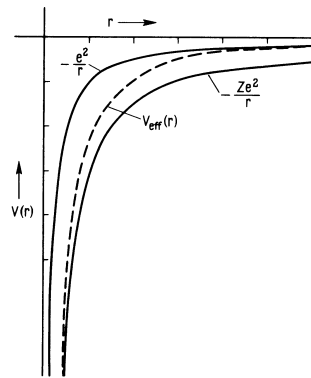


Abbildung 8.2: Das effektive Potential. Abschirmung der Kernladung durch Elektronen. [aus: Mayer-Kuckuk, Atomphysik]

Innen schirmen Elektronen den Kern schlechter ab als für große r . $\rightsquigarrow E_{2s} < E_{2p}$ und $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$. \rightsquigarrow Drehimpulsentartung wie beim Wasserstoffatom wird aufgehoben.

Der Abschirmungseffekt kann z. B. für Li mehrere eV betragen!

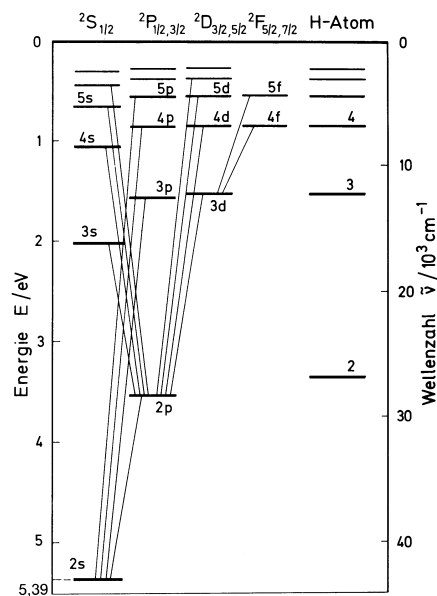


Abbildung 8.3: Termschema für Lithium. Die Wellenlänge für den Übergang $2s \leftrightarrow 2p$ ist im sichtbaren Spektralbereich (rot) bei 670 nm. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

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

Alkaliatome bestehen aus einer vollständigen Edelgasschale und *einem zusätzlichen Valenzelektron*, auch „Leuchtelektron“.

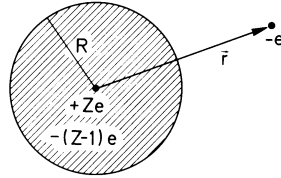


Abbildung 8.4: Modell für ein Alkali-Atom – ein sehr wasserstoff-ähnliches System. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

Empirischer Ansatz für die Energien:

$$E_{n,\ell} = -\frac{1}{2}\mu_{\text{EG}}c^2 \frac{\alpha^2}{(n - \Delta(n, \ell))^2} \quad \Delta(n, \ell) \hat{=} \text{Quantendefekt} \quad (8.3)$$

μ_{EG} ist die reduzierte Masse, bezogen auf den Edelgasrumpf.

Quantendefekte $\Delta(n, \ell)$ sind tabelliert. Beispiel für Natrium (bei Natrium beginnt das Valenzelektron eine neue Schale, die 3s-Schale):

ℓ	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
s	1,37	1,36	1,35	1,34
p	0,88	0,87	0,86	0,86
d	0,10	0,11	0,13	0,11
f	—	0,00	-0,01	0,008

Für Zustände mit großem Bahndrehimpuls ℓ verschwindet der Quantendefekt. In diesem Fall befindet sich das Elektron weit vom Kern entfernt \rightsquigarrow Potential immer wasserstoff-ähnlicher.

Bei festem ℓ ist der Quantendefekt nahezu unabhängig von der Hauptquantenzahl n .

Alkaliatome sind aufgrund ihrer einfachen Niveaustuktur und ihren optischen Übergängen im sichtbaren bzw. nah-infraroten Spektralbereich die beliebtesten Atome zur Laserkühlung.

Bemerkung: Anstatt in Gleichung (8.3) im Nenner den Quantendefekt einzuführen könnte man äquivalent auch einen anderen Weg gehen und von einer abgeschirmten Kernladung $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma(n, \ell)$ sprechen. In der entsprechenden Gleichung für die Energien, $E_{n,\ell} = -\frac{1}{2}\mu_{\text{EG}}c^2\alpha^2 \frac{(Z - \sigma(n, \ell))^2}{n^2}$ tritt dann im Zähler ein empirischer Abschirmparameter $\sigma(n, \ell)$ auf.

8.3 Innere Schalen und Röntgenspektren

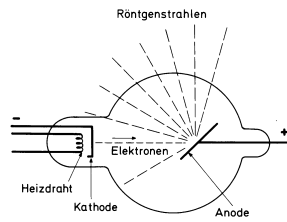


Abbildung 8.5: Schema einer Röntgenröhre. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

Die Anode wird in einer Röntgenröhre mit schnellen Elektronen beschossen. Dabei entsteht Röntgenstrahlung mit Wellenlängen $\lambda \sim 0,1 \dots 10 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} \hat{=} 1 \text{ nm}$), 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 Elektron 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 mit Buchstaben K, L, M , usw. durchnummeriert, 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 durchnummeriert. K_α entspricht 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.

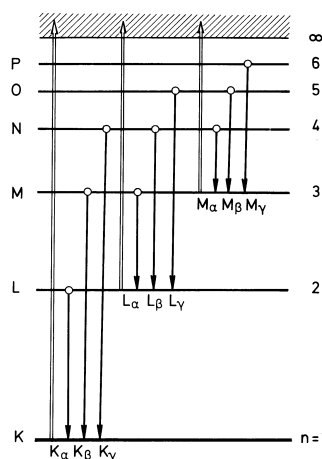


Abbildung 8.6: Termschema für Röntgenlinienspektrum. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

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

Helium-Atom ist einfachstes Mehrelektronensystem.

$$H = \underbrace{\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1}}_{H^{(1)}} + \underbrace{\frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2}}_{H^{(2)}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{=:V} \quad (8.4)$$

Zunächst $V = 0$:

$$\rightsquigarrow u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u_{n_1 \ell_1 m_1}(\vec{r}_1) \cdot u_{n_2 \ell_2 m_2}(\vec{r}_2) \quad (8.5)$$

$$\rightsquigarrow (H^{(1)} + H^{(2)}) u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (8.6)$$

mit

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{1}{2}\mu c^2 (2\alpha)^2 \left\{ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right\} \quad (8.7)$$

\rightsquigarrow Grundzustandsenergie ist $8\times$ größer als beim Wasserstoffatom.

Aus Quantenfeldtheorie (Spin-Statistik-Theorem):

Gesamt-Wellenfunktion für Fermionen (halbzahliger Spin) muß antisymmetrisch
 Bosonen (ganzzahliger Spin) symmetrisch
 unter Vertauschung zweier Quantenzahlen sein.

$$\rightsquigarrow u(q_1, q_2) = -u(q_2, q_1) \quad (\text{für symm. Spinwellenfkt.}) \quad (8.8)$$

mit $q_i = \{n_i \ell_i m_i\}$.

Spezialfall:

$$q_1 = q_2 = q \quad \rightsquigarrow \quad u(q, q) = -u(q, q) \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{Pauli-Verbot} \quad (8.9)$$

Symmetrische Raumwellenfunktion:

$$u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{u_{q_1}(1) \cdot u_{q_2}(2) + u_{q_1}(2) \cdot u_{q_2}(1)\} \quad (8.10)$$

Antisymmetrische Raumwellenfunktion:

$$u_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{u_{q_1}(1) \cdot u_{q_2}(2) - u_{q_1}(2) \cdot u_{q_2}(1)\} \quad (8.11)$$

Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$|u_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = \frac{1}{2} \{ |u_{q_1}(1)|^2 |u_{q_2}(2)|^2 + |u_{q_1}(2)|^2 |u_{q_2}(1)|^2 \quad (8.12)$$

$$-2 \operatorname{Re} [u_{q_2}^*(1) u_{q_1}(1) u_{q_1}^*(2) u_{q_2}(2)] \} \quad (8.13)$$

Für $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 \rightsquigarrow |u_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = 0 \rightsquigarrow$ Zwei Elektronen mit gleichem Spin können sich nicht am gleichen Ort aufhalten.

Wie sieht die Spinwellenfunktion für das Zwei-Elektronensystem aus?

$$|\vec{s}_1| = 1/2 \quad |\vec{s}_2| = 1/2 \quad \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = \vec{S} \quad (8.14)$$

↪ (a) Triplett-Zustand $|\vec{S}| = 1$

$$|S = 1, m_S = 1\rangle = \chi_+(1) \chi_+(2) = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (8.15)$$

$$|S = 1, m_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\chi_+(1) \chi_-(2) + \chi_-(1) \chi_+(2)\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\} \quad (8.16)$$

$$|S = 1, m_S = -1\rangle = \chi_-(1) \chi_-(2) = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (8.17)$$

Symmetrisch unter der Permutation zweier Teilchen.

↪ (b) Singulett-Zustand $|\vec{S}| = 0$

$$|S = 0, m_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\chi_+(1) \chi_-(2) - \chi_-(1) \chi_+(2)\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\} \quad (8.18)$$

Antisymmetrisch unter der Permutation zweier Teilchen.

χ	ψ_r	χ	$S m_s$	
χ_s , symmetrisch (Triplett, „Spin parallel“)	$\psi_A(r)$ antisymmetrisch	$\chi_1^1 = \chi^+(1) \chi^+(2)$	1 1	
		$\chi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\chi^+(1) \chi^-(2) + \chi^+(2) \chi^-(1)\}$	1 0	
		$\chi_1^{-1} = \chi^-(1) \chi^-(2)$	1 -1	
χ_A (Singulett) antisymmetrisch	$\psi_s(r)$ symmetrisch	$\chi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\chi^+(1) \chi^-(2) - \chi^+(2) \chi^-(1)\}$	0 0	

Abbildung 8.7: Bildliche Darstellung der Spin-Wellenfunktion für ein Zwei-Elektronen-System. [aus: Mayer-Kuckuk, Atomphysik]

↪ *Gesamtwellenfunktion*

$$\boxed{\Psi = u_{a,s}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{s,a}} \quad (8.19)$$

damit Gesamtwellenfunktion immer antisymmetrisch ist.

Grundzustandswellenfunktion für Helium $S = 0$:

$$\Psi = u_{1,0,0}(1) u_{1,0,0}(2) \cdot \chi_a = u_{1,0,0}(1) u_{1,0,0}(2) \cdot |S = 0, m_S = 0\rangle \quad (8.20)$$

↔

$$E = -\frac{1}{2}\mu c^2 (Z\alpha)^2 \left\{ \frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} \right\} \quad (8.21)$$

$$= -108,8 \text{ eV} \quad . \quad (8.22)$$

Niedrigstmöglicher Zustand für $S = 1$ muss dagegen eine antisymmetrische Raum-Wellenfunktion haben:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{u_{1,0,0}(1) u_{2,0,0}(2) - u_{2,0,0}(1) u_{1,0,0}(2)\} \cdot \chi_s \quad (8.23)$$

↔

$$E = -\frac{1}{2}\mu c^2 (Z\alpha)^2 \left\{ \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} \right\} \quad (8.24)$$

$$= -68 \text{ eV} \quad . \quad (8.25)$$

↔ das Umlappen eines Spins „kostet“ $\sim 40 \text{ eV}$ – und das ohne dass eine explizite Spin-Abhängigkeit des Hamiltonoperators vorliegt!

Wie verändert die Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Lage der Energieniveaus?

Störungstheorie mit dem Störoperator $V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$

(a) für Singulett $S = 0$ Grundzustand

$$\Delta E = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 u_{1,0,0}^*(1) u_{1,0,0}^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} u_{1,0,0}(1) u_{1,0,0}(2) \quad (8.26)$$

$$= \int d\vec{r}_1 e |u_{1,0,0}(1)|^2 \underbrace{\int d\vec{r}_2 \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |u_{1,0,0}(2)|^2}_{\text{Potential aufgrund des zweiten Elektrons}} \quad (8.27)$$

$$= 34 \text{ eV} \quad (8.28)$$

$$\rightsquigarrow E_{1s \ 1s} = -74,8 \text{ eV} \quad E_{1s \ 1s}^{\text{exp}} = -78,975 \text{ eV} \quad . \quad (8.29)$$

(b) für ersten angeregten Zustand des Singulett- bzw. Triplett-Systems erhält man:

$$\Delta E^{s,t} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \int (u_{1,0,0}(1) u_{2,0,0}(2) \pm u_{1,0,0}(2) u_{2,0,0}(1))^* \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \times (u_{1,0,0}(1) u_{2,0,0}(2) \pm u_{1,0,0}(2) u_{2,0,0}(1)) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (8.30)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \underbrace{\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |u_{1,0,0}(1)|^2 |u_{2,0,0}(2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{=:J \quad \text{direktes Integral}} \pm \underbrace{\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 u_{1,0,0}^*(2) u_{2,0,0}^*(1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} u_{1,0,0}(1) u_{2,0,0}(2)}_{=:K \quad \text{Austausch-Integral}} \right\} \quad (8.31)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \{J \pm K\} \quad . \quad (8.32)$$

Die Austauschenergie beträgt $\sim 0,4 \text{ eV}$

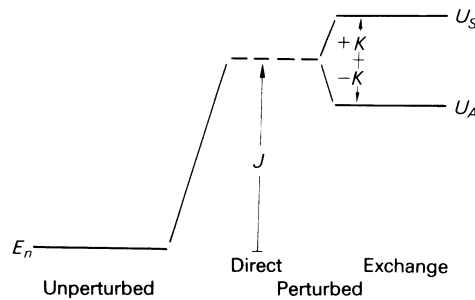


Abbildung 8.8: Energie-Niveaus für angeregten Helium-Zustand (schematisch). Gezeigt ist die Auswirkung des direkten Integrals J und des Austausch-Integrals K . [aus: Woodgate, Elementary Atomic Structure]

\rightsquigarrow Der Triplett-Zustand liegt energetisch etwas tiefer.

Grund: Im Triplett Zustand sind die Elektronen räumlich eher antikorreliert und schirmen den Kern wechselseitig weniger stark ab.

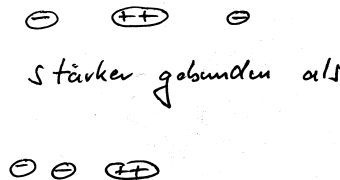


Abbildung 8.9: Zur Lage des Triplett-Zustands.

Wie sieht es mit doppelt angeregten Zuständen aus?

Bisher wurde immer nur die Anregung eines der beiden Elektronen betrachtet.

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.

↪ doppelt angeregtes Helium kann in He^+ und freies Elektron zerfallen – *Autoionisation*.

Energiebilanz dafür:

$$E_{2s\ 2s} = -\frac{1}{2}\mu c^2 (2\alpha)^2 \left\{ \frac{1}{2^2} + \frac{1}{2^2} \right\} \quad (8.33)$$

$$\sim -27,2\text{ eV} \quad (8.34)$$

$$E_{\text{He}^+} + E_e = -\frac{1}{2}\mu c^2 (2\alpha)^2 \frac{1}{1^2} + E_e \quad (8.35)$$

$$\sim -54,4\text{ eV} + E_e \quad (8.36)$$

$$\rightsquigarrow E_e \sim 27,2\text{ eV} \quad . \quad (8.37)$$

Helium-Term Schema

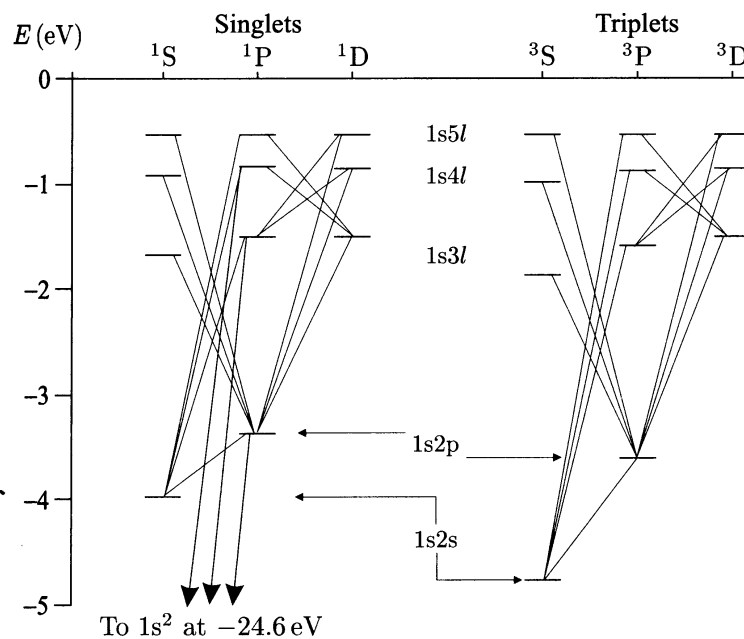


Abbildung 8.10: Termschema des Helium-Atoms mit erlaubten Übergängen. Links das Singulett-System ($S = 0$) „Parahelium“ – rechts das Triplett-System ($S = 1$) „Orthohelium“. [aus: Foot, Atomic Physics]

Optische Übergänge können nicht zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen stattfinden, **Interkombinations-Verbot**. Helium in Zuständen des Triplett-Systems heißt auch Orthohelium, Helium in Singulett-Zuständen auch Parahelium.

8.5 Mehrelektronensysteme

Wie können wir die Ideen vom Zwei-Elektronensystem auf Vielelektronensysteme erweitern?

Hamiltonoperator des Vielteilchensystems:

$$H = \sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad . \quad (8.38)$$

(1) Teile H in einen Zentralfeldanteil und einen nicht-Zentralfeldanteil:

$$H = H_c + H_1 \quad (8.39)$$

$$H_c = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(r_i) \right) \quad U(r_i) = \text{effektives Zentralpotential} \quad (8.40)$$

$$H_1 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U(r_i) \right) \quad (8.41)$$

$$. \quad (8.42)$$

(2) Wir nehmen an, dass $H_1 \ll H_c$, so dass wir H_1 störungstheoretisch behandeln können.

Lösungen von $H_c \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ einfach, da $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ als Produktwellenfunktion geschrieben werden kann.

$$H_c = \sum_i h_i \quad \rightsquigarrow \quad h_i \Psi(i) = E_i \Psi(i) \quad . \quad (8.43)$$

\rightsquigarrow Quantenzustand eines Elektrons wird durch $(n \ell m m_s) = \alpha$ gekennzeichnet.

$$\Psi_\alpha(1) = u_{n \ell m}(1) \chi_\pm(1) \quad \text{Einelektron-Wellenfunktion} \quad (8.44)$$

Definition: Elektronen mit gleichem n, ℓ werden „äquivalente Elektronen“ genannt.

Achtung: Gesamtwellenfunktion muß antisymmetrisch unter der Vertauschung zweier Teilchen sein.

Dies kann mit Hilfe der *Slater-Determinante* erreicht werden:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) & \cdots & \Psi_\alpha(N) \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(2) & \cdots & \Psi_\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_\vartheta(1) & \Psi_\vartheta(2) & \cdots & \Psi_\vartheta(N) \end{vmatrix} \quad (8.45)$$

Diese Form garantiert, dass $\Psi_A = 0$ wenn zwei Elektronen dieselben Quantenzahlen besitzen (Pauli-Prinzip).

Achtung: Wellenfunktion aus Slater-Determinante muss nicht notwendigerweise Eigenfunktion zu S^2 , S_z und L^2 , L_z sein.

Für Helium hatten wir 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. $u_a \chi_s(S = 1, M_S = 0)$ mit der Raumwellenfunktion u_a (antisymmetrisch bezüglich des Vertauschens der beiden Elektronen) und der symmetrischen Spinwellenfunktion $\chi_s(S = 1, M_S = 0)$.

Dies ist gleich der Linearkombination aus zwei Slater-Determinanten:

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_a(1) \chi_+(1) & u_a(2) \chi_+(2) \\ u_a(1) \chi_-(1) & u_a(2) \chi_-(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_a(1) \chi_-(1) & u_a(2) \chi_-(2) \\ u_a(1) \chi_+(1) & u_a(2) \chi_+(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (8.46)$$

Hier stehen zwei Slater-Determinanten: eine einzige würde ausreichen, um einen antisymmetrischen Vielteilchenzustand aus Einzelteilchenzuständen mit den Quantenzahlen n, ℓ, m_ℓ, m_s zu konstruieren. Dieser Zustand wäre aber i. Allg. kein Eigenzustand in der Drehimpuls-gekoppelten Basis LM_LSM_S . Das wird hier im Beispiel durch die obige Summe zweier Slater-Determinanten erreicht.

Konfiguration eines Atoms

Als *Konfiguration eines Atoms* wird die Besetzung der Eielektronenzustände unter Berücksichtigung des Pauliprinzipis bezeichnet.

Der Zustand des Mehrelektronensystems schreibt sich dann z. B. als

$$\begin{aligned} \text{He } & 1s^2 \\ \text{Li } & 1s^2 2s \\ \text{Ne } & 1s^2 2s^2 2p^6 \\ \text{Na } & 1s^2 2s^2 2p^6 3s \quad \text{oder auch} \quad [\text{Ne}] 3s \\ \text{Sc } & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d \end{aligned}$$

Diese Konfigurationen sind meist stark entartet.

Wie wirkt sich H_1 auf die Konfiguration aus?

Welche Quantenzahlen beschreiben die Zustände, die $H_c + H_1$ diagonalisieren?

Da $H_c + H_1$ keine Spin-Bahnterme enthält, gilt

$$\left[H_c + H_1, \vec{J} \right] = 0 \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (8.47)$$

$$\left[H_c + H_1, \vec{L} \right] = 0 \quad \vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{\ell}_i \quad (8.48)$$

$$\left[H_c + H_1, \vec{S} \right] = 0 \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad (8.49)$$

\rightsquigarrow Eigenzustände von $H_c + H_1$ können durch Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} gekennzeichnet werden. Dies sind die *Terme*

$$\boxed{2S+1 L_J} \quad (8.50)$$

J ist dabei die Quantenzahl für den Gesamt-Drehimpuls.

Jeder der Terme ist $(2L + 1)(2S + 1)$ -fach entartet.

$2S + 1$ nennt man die Multiplizität eines Terms,

$$2S + 1 = \begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{Singulett} & \text{Dublett} & \text{Triplet} & \text{Quartett} & \text{Quintett} \end{array}$$

Diese Terme spalten unter der Wirkung von H_1 auf.

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.

Dies erscheint schwierig, da viele Elektronen vorhanden sein können.

Eine Hilfe dabei ist: Abgeschlossene Unterschalen ergeben nur den Term 1S – kein Spin, kein Bahndrehimpuls.

$$\begin{aligned} \text{Grund: } M_L &= \sum_i m_{\ell_i} = 0 \text{ da } m_{\ell} \text{ von } -\ell \dots + \ell \text{ läuft} \\ M_S &= \sum_i m_{s_i} = 0 \\ \rightsquigarrow L &= 0, S = 0. \end{aligned}$$

\rightsquigarrow wir müssen dann nur noch Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen berücksichtigen.

Beispiel: zwei Elektronen in verschiedenen Unterschalen.

$$\boxed{np\ n'p} \quad \text{mit } n \neq n'$$

$$\rightsquigarrow \ell_1 = \ell_2 = 1 \quad s_1 = s_2 = 1/2$$

$$\rightsquigarrow L = 0, 1, 2 \quad S = 0, 1$$

$$\rightsquigarrow \text{gültige Terme: } \quad {}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3P, {}^3D \quad .$$

Das Pauli-Prinzip ist für alle Terme erfüllt, da die Elektronen sich in der Hauptquantenzahl unterscheiden.

$$\boxed{np\ n'd} \quad \text{mit } n \neq n'$$

$$\rightsquigarrow \ell_1 = 1, \ell_2 = 2 \quad s_1 = s_2 = 1/2$$

$$\rightsquigarrow L = 1, 2, 3 \quad S = 0, 1$$

$$\rightsquigarrow \text{gültige Terme: } \quad {}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^3P, {}^3D, {}^3F \quad .$$

Drei Elektronen in verschiedenen Unterschalen

$$\boxed{np\ n'p\ n'd}$$

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.

$$\begin{aligned} {}^1S &\longrightarrow {}^2D \\ {}^1P &\longrightarrow {}^2P, {}^2D, {}^2F \\ {}^1D &\longrightarrow {}^2S, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G \\ {}^3S &\longrightarrow {}^2D, {}^4D \\ {}^3P &\longrightarrow {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^4P, {}^4D, {}^4F \\ {}^3P &\longrightarrow {}^2S, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^4S, {}^4P, {}^4D, {}^4F, {}^4G \end{aligned}$$

Zwei Elektronen in äquivalenten Unterschalen

$$\boxed{np^2}$$

Hier können manche Terme wegfallen, da sie aufgrund des Pauli-Prinzips verboten sind.

Beispiel: Terme bei zwei äquivalenten p -Elektronen

Hier wird gezeigt, dass für zwei äquivalente p Elektronen nur die Zustände $^1S_0, ^1D_2$ und 3P_i existieren.

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

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (8.51)$$

und zum Triplett

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (8.52)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (8.53)$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (8.54)$$

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 Maximalzustand ist gegeben durch

$$|2, 2\rangle = |1, 1\rangle|1, 1\rangle \quad (8.55)$$

Alle weiteren D Zustände können durch Anwendung des Absteigeoperators L_- konstruiert werden, wobei gilt

$$L_-|L, M\rangle = \hbar\sqrt{(L \mp M)(L \pm M + 1)}|L, M - 1\rangle \quad (8.56)$$

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:

$$|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 0\rangle|1, 1\rangle - |1, 1\rangle|1, 0\rangle) \quad (8.57)$$

Dieser Zustand ist antisymmetrisch unter Teilchenaustausch. Mit demselben Argument wie oben folgert 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 gehe man zur Konstruktion des S Zustands vor und zeige, dass dieser symmetrisch ist.

Es sind nur drei Terme möglich: 1S , 1D , 3P .

Hund'sche Regeln

Empirische Regeln für den Grundzustand einer Konfigurationen mit äquivalenten Elektronen.

- (1.) Wenn mehrere Elektronen aus einer Unterschale zu einem Gesamtspin S gekoppelt werden, so liegt der Term mit dem größten Wert von S am tiefsten. – dort ist die Wirkung der Elektron-Elektron-Abstoßung aufgrund der Symmetrie-Eigenschaften der Wellenfunktion am geringsten.
- (2.) Bei gegebenem Wert von S liegt der Term mit dem größten Wert von L am tiefsten. – dort ist die Wirkung der Elektron-Elektron-Abstoßung am niedrigsten.

Beispiel: bei der Konfiguration $np \ n'p$ ist der Term 3D der Grundzustand

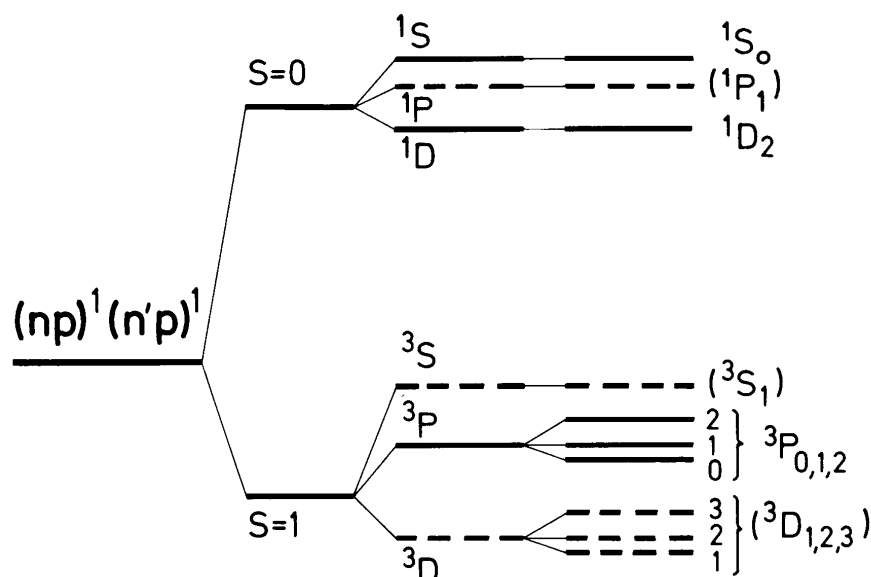


Abbildung 8.11: Kopplung von zwei p -Elektronen. Links die Konfiguration $np \ n'p$ – Lösung von H_c . Mitte: die Terme der Konfiguration spalten unter H_1 auf. Rechts: die Spin-Bahn-Wechselwirkung führt bei den Triplett-Termen 3P und 3D zu einer weiteren Aufspaltung. Wenn beide Elektronen äquivalent sind (Konfiguration np^2), dann sind die gestrichelt eingezeichneten Terme wegen des Pauli-Prinzips verboten. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

8.6 Spin-Bahn-Kopplung

Zusätzlich zu $H_c + H_1$ tritt noch eine Spin-Bahn-Kopplung auf

$$H_2 = \sum_i \xi(\vec{r}_i) \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i \quad (8.58)$$

Der gesamte Hamiltonoperator ist dann $H = H_c + H_1 + H_2$.

LS-Kopplung (Russell-Saunders-Kopplung)

bezeichnet den Fall, dass $H_2 \ll H_1 \ll H_c$

H_2 kann störungstheoretisch auf Terme berechnet werden

Man kann zeigen, dass $H_2 \iff A \vec{L} \cdot \vec{S}$

$\rightsquigarrow H_2$ kann dann diagonalisiert werden für die gekoppelten Drehimpulszustände $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

\rightsquigarrow Feinstrukturaufspaltung der Terme

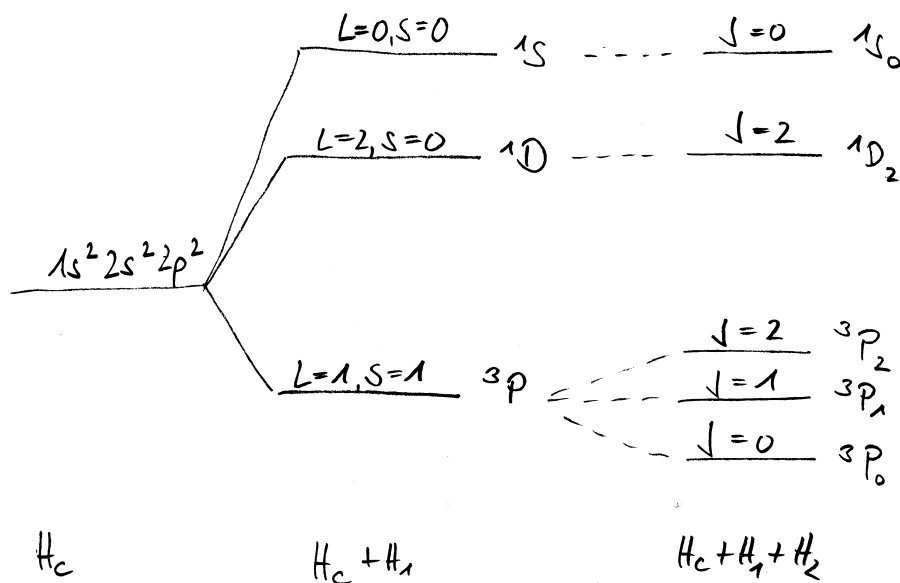


Abbildung 8.12: Feinstruktur-Aufspaltung bei LS -Kopplung: Aufspaltung der Grundzustandskonfiguration von Kohlenstoff durch den Nicht-Zentralfeldanteil der Coulomb-Wechselwirkung H_1 und unter der Spin-Bahn-Wechselwirkung H_2 .

jj -Kopplung

bezeichnet den Fall, dass $H_1 \ll H_2 \ll H_c$

Ist wichtig bei schweren Atomen, weil die Spin-Bahn-Kopplung für jedes einzelne Elektron mit der Kernladungszahl Z stark zunimmt.

Beispiel für zwei Elektronen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Kopplung: } \vec{\ell}_1 + \vec{s}_1 \rightarrow \vec{j}_1 \\ \vec{\ell}_2 + \vec{s}_2 \rightarrow \vec{j}_2 \end{array} \right\} \text{ koppeln zu } \vec{J} \quad . \quad (8.59)$$

Notation für die Terme: $(j_1, j_2)_J$.

In Reinform tritt die jj -Kopplung nur bei sehr schweren Atomen auf. Die Übergangsform zwischen LS -Kopplung und jj -Kopplung heißt intermediäre Kopplung.

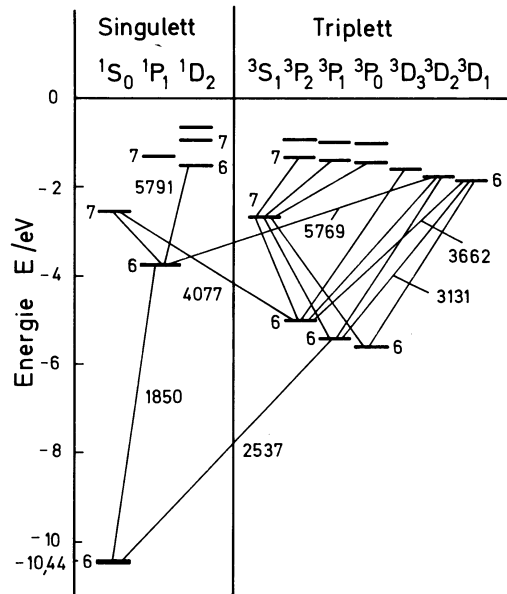


Abbildung 8.13: Beispiel für intermediäre Kopplung: Vereinfachtes Termschema des Quecksilber-Atoms mit den Termsymbolen nach der $L S$ -Kopplung. Die Wellenlänge einiger wichtiger Übergänge (in Å) ist angegeben. [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

Die Abbildung zeigt Übergänge zwischen dem Singulett- und dem Triplet-System. 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 $J = 0 \rightarrow J' = 0$.

8.7 Zusammenstellung von Auswahlregeln für optische Dipol-Übergänge

nach: Haken-Wolf: Atomphysik

$$\begin{aligned}\Delta J &= 0, \pm 1 && [\text{ohne } (J = 0) \rightarrow (J = 0)] \\ \Delta m_J &= 0, \pm 1 && [\text{ohne } (m_J = 0) \rightarrow (m_J = 0) \text{ bei } \Delta J = 0]\end{aligned}$$

bei LS -Kopplung:

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0 && \text{für das Atom} \\ \Delta L &= 0, \pm 1 && \text{für das Atom} \\ \Delta l &= \pm 1 && \text{für das seine Konfiguration ändernde Elektron}\end{aligned}$$

bei jj -Kopplung:

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad \text{für eines der Elektronen}$$

Die Bedeutung von j und die Unschärfe der Drehimpulskomponenten

nach: A. Lindner: Drehimpulse in der Quantenmechanik, Kap. 2.4

Wir betrachten einen allgemeinen Drehimpulsoperator \vec{J} . Es gibt einen Satz gemeinsamer Eigenvektoren zu J^2 und J_z mit den Eigenwertgleichungen:

Der Operator J^2 hat die Eigenwerte $j(j+1)$ mit $j = \text{halbzahlig oder ganzzahlig}$
 Der Operator J_z hat die $2j+1$ Eigenwerte $m = j, j-1, \dots, -j$

Es gibt hier aber keinen Operator mit einer Eigenwertgleichung in der j als Eigenwert auftritt. Was ist also die Bedeutung von j ?

- j ist der größte Eigenwert zu J_z innerhalb eines Multipletts von Eigenzuständen mit gleichem Eigenwert zu J^2 .
- $(-j)$ ist der kleinste Eigenwert zu J_z dieses Multipletts.
- Das Multiplett besteht aus $2j+1$ Eigenzuständen mit verschiedenen Richtungsquantenzahlen m .
- j ergibt sich eindeutig aus $j(j+1)$, dem Eigenwert zu J^2 . (Eindeutig, weil $j \geq 0$.)

Wichtig: $\text{Eigenwerte zu } J^2 \text{ sind } j(j+1)$ und nicht etwa j^2 .

Eine Folge davon ist:

$$\langle J^2 \rangle \geq \langle J_z^2 \rangle \quad (\text{Gleichheitszeichen nur für } j = 0) \quad . \quad (8.60)$$

Der Grund dafür ist die Nichtvertauschbarkeit der Drehimpulsoperatoren.

Wenn J_z scharf ist, dann sind J_x und J_y i. Allg. unscharf.

Die Erwartungswerte verschwinden

$$\langle J_x \rangle = \frac{1}{2} \langle J_+ + J_- \rangle = 0 \quad (8.61)$$

$$\langle J_y \rangle = \frac{1}{2i} \langle J_+ - J_- \rangle = 0 \quad , \quad (8.62)$$

aber nicht die Unschärfen

$$(\Delta J_x)^2 = \langle (J_x - \langle J_x \rangle)^2 \rangle = \langle J_x^2 \rangle \quad (8.63)$$

$$(\Delta J_y)^2 = \langle J_y^2 \rangle \quad (8.64)$$

Der Fehlbetrag

$$\langle J^2 \rangle - \langle J_z^2 \rangle = \langle J_x^2 + J_y^2 \rangle = (\Delta J_x)^2 + (\Delta J_y)^2 \quad (8.65)$$

kommt also von den Unschärfen der x - und der y -Komponente.

Bemerkungen:

- Beide Unschärfen sind gleich groß $\Leftrightarrow \langle J_x^2 - J_y^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle J_+^2 + J_-^2 \rangle$ verschwindet, wenn J_z scharf ist.
- Bei festem $\langle J^2 \rangle$ ist die Unschärfe umso kleiner, je größer $\langle J_z^2 \rangle$ ist.
- Veranschaulichung: Kegelmantel
 - enthält Vektoren gleicher Länge, also mit gleichem $\sqrt{j(j+1)}$
 - und mit gleicher z -Komponente, also mit gleichem m
 - andere Komponenten sind auf dem Kegelmantel verschieden, also „unscharf“.

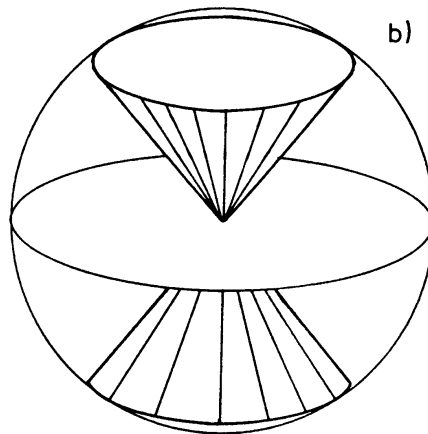


Abbildung 8.14: Beispiel: $j = 1, m = 1, 0, -1$ [aus: Lindner, Drehimpulse in der QM]

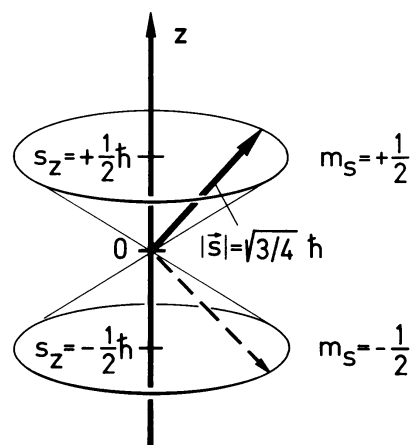


Abbildung 8.15: Beispiel: Elektronenspin [aus: Haken-Wolf, Atomphysik]

9 Atome in äußeren Feldern

9.1 Der Zeeman-Effekt

Normaler Zeeman-Effekt: Tritt nur bei Zuständen mit Gesamtspin $S = 0$ auf und bezeichnet die Aufspaltung von entarteten Energieniveaus im Magnetfeld aufgrund des mit dem Bahndrehimpuls verknüpften magnetischen Moments. Spektrallinien spalten in drei äquidistante Komponenten auf, eine σ^+ -, eine π - und eine σ^- -Komponente, wobei die π -Komponente bei Beobachtung/Anregung entlang der Magnetfeldrichtung nicht auftritt.

Anomaler Zeeman-Effekt: Tritt bei Zuständen mit Gesamtspin $S \neq 0$ auf. Die Aufspaltung hängt vom Landè-Faktor g_J ab und ist für Niveaus mit unterschiedlichen Quantenzahlen J und L verschieden. Das Aufspaltungsbild der Spektrallinien ist i. Allg. komplizierter.

Paschen-Back-Effekt: Grenzfall des anomalen Zeeman-Effekts bei hohen Feldstärken. Die Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls wird durch das externe Magnetfeld aufgebrochen. Das Aufspaltungsmuster von Spektrallinien gleicht dem des normalen Zeeman-Effekts.

Im Jahr 1896 beobachtet P. Zeeman eine Aufspaltung der Spektrallinien in einem äußeren Magnetfeld.

Wodurch kommt diese Aufspaltung zustande?

Wir wissen bereits: Teilchen mit magnetischem Moment $\vec{\mu}$ besitzt in einem externen \vec{B} -Feld eine Energie $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$.

(1.) Elektron besitzt magnetisches Moment aufgrund seines Bahndrehimpulses

$$\boxed{\vec{\mu}_L = -\frac{e\hbar}{2m} \vec{L} = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}} \quad \mu_B = \text{Bohr'sches Magneton} = \frac{e\hbar}{2m} \quad , \quad (9.1)$$

(2.) und aufgrund des Spins

$$\boxed{\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \vec{s} = -g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar}} \quad , \quad (9.2)$$

dabei ist g_s der g -Faktor des Elektrons (nach der Dirac-Theorie $g_s = 2$).

Hamiltonoperator des Gesamtsystems

↪ Hamiltonoperator für Wasserstoff-Atom + Spin-Bahn-Kopplung + Magnetfeld-Terme

$$\boxed{H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{H_0} + \underbrace{\xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}}_{H_{\text{FS}}} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}}_{H_B}} \quad . \quad (9.3)$$

Wir wollen hier annehmen, dass \vec{B} entlang der z -Achse zeigt, also $\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix}$

$$H = H_0 + H_{\text{FS}} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z)}_{H_B} \cdot B_z \quad (9.4)$$

9.1.1 (a.) Grenzfall starker B -Felder „normaler Zeeman-Effekt“

Wir betrachten den Fall $H_B \gg H_{\text{FS}}$.

Dafür sind jedoch extrem hohe Magnetfelder $B > Z^4$ Tesla erforderlich (Z ist die Kernladungszahl), was für schwere Atome nicht im Labor 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 hierfür aus historischen Gründen der Begriff „normaler Zeeman-Effekt“ eingebürgert.

Wir können dann H_{FS} vernachlässigen und in der ungekoppelten Drehimpulsbasis aus \vec{L} und \vec{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 aufgehoben.

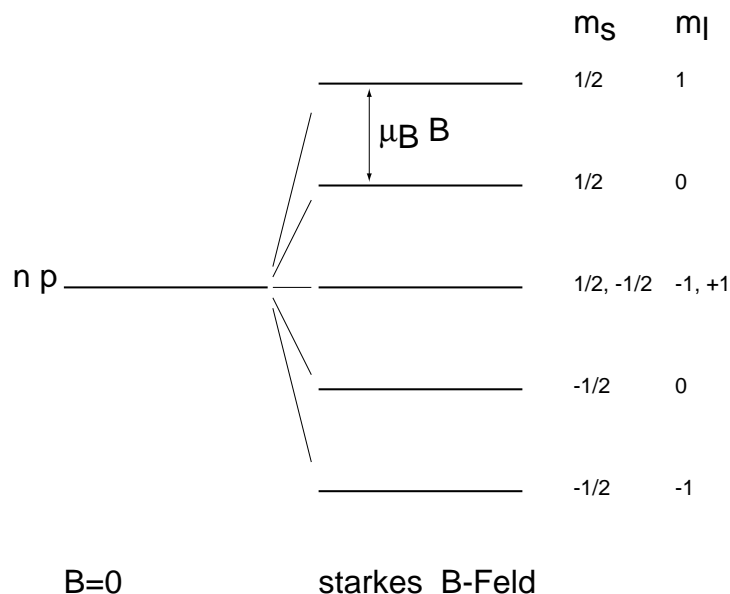


Abbildung 9.1: „normaler“ Zeeman-Aufspaltung für $n p$ -Zustand.

Auswahlregeln für optische Dipolstrahlung

$$\Delta m_s = 0 \quad \Delta m_\ell = 0, \pm 1 \quad (9.6)$$

↪ Eine Spektrallinie $n \rightarrow n'$ spaltet in *drei* Linien auf.

$\Delta m_\ell = 0$ ursprüngliche Frequenz π -Übergang

$\Delta m_\ell = \pm 1$ Frequenz verschoben σ^\pm -Übergang.

$$\nu_{n' n}^\pm = \nu_{n' n} \pm \frac{\mu_B B}{h}$$

mit der Larmor-Frequenz $\frac{\mu_B B}{h}$

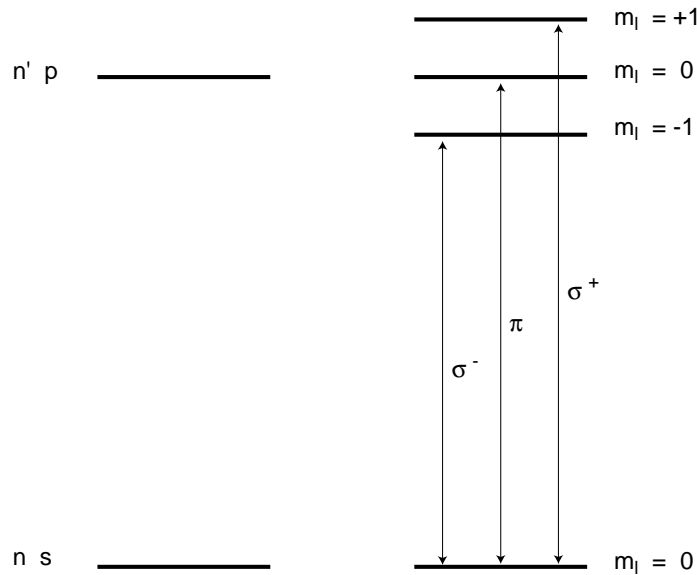


Abbildung 9.2: Übergänge beim „normalen“ Zeeman-Effekt am Beispiel $n s \rightarrow n p$ für $m_s = 1/2$

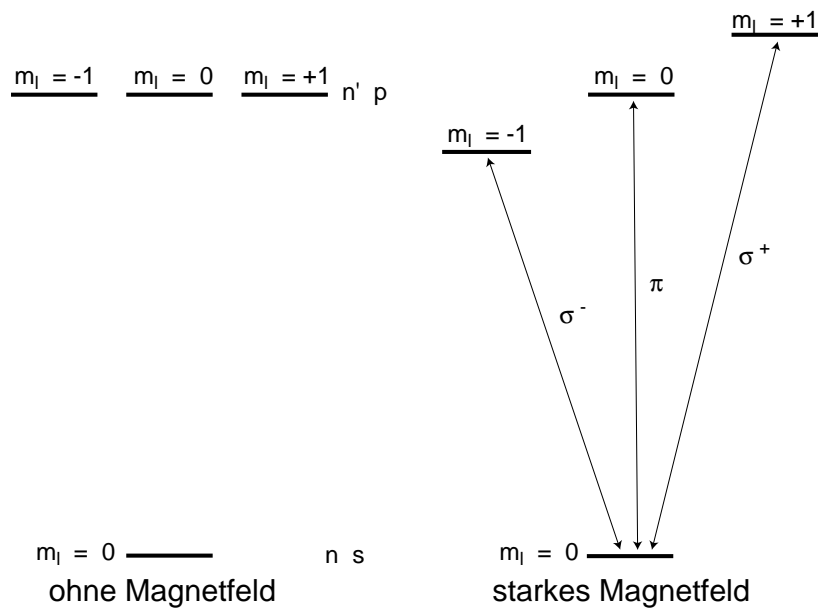


Abbildung 9.3: Übergänge beim „normalen“ Zeeman-Effekt am Beispiel $n s \rightarrow n p$ für $m_s = 1/2$ – anders aufgezeichnet

9.1.2 Grenzfall schwacher Felder „anomaler Zeeman Effekt“

Dies ist eigentlich immer der Normalfall, wenn B nicht extrem groß ist. Hier gilt $H_{\text{FS}} \gg H_B$. Unglücklicherweise heisst dies aus historischen Gründen anomaler Zeeman-Effekt.

Eigenzustände von $H_0 + H_{\text{FS}}$ werden in gekoppelter Drehimpulsbasis angegeben $|n\ell s j m_j\rangle$ mit $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, da H_{FS} in dieser Basis diagonal ist. H_B wird als Störoperator behandelt.

$$H_B = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) \quad B_z = \frac{\mu_B}{\hbar} (J_z + S_z) \quad B_z \quad (9.7)$$

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 mit Hilfe des sogen. Wigner-Eckart Theorems (siehe Anhang) zeigen, dass

$$\hbar^2 j(j+1) \langle \ell s j m_j | S_z | \ell s j m_j \rangle = \hbar m_j \langle \ell s j m_j | \vec{S} \cdot \vec{J} | \ell s j m_j \rangle \quad (9.10)$$

Mit

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \left(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2 \right) / 2 \quad (9.11)$$

ergibt sich dann

$$\langle \ell s j m_j | S_z | \ell s j m_j \rangle = \hbar m_j \left\{ \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \right\} \quad (9.12)$$

$$\boxed{\Delta E = g_j \mu_B B m_j} \quad (9.13)$$

mit dem Landé g -Faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \quad (9.14)$$

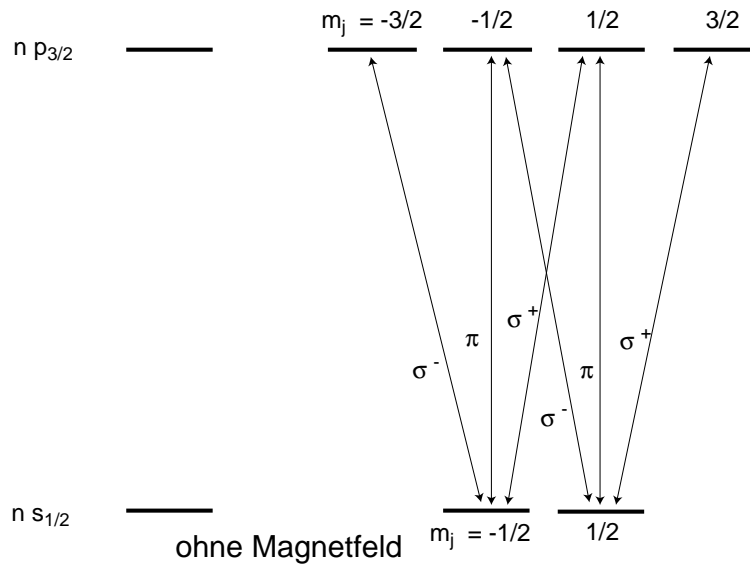


Abbildung 9.4: Übergänge für $n s_{1/2} \rightarrow n p_{3/2}$ ohne Magnetfeld. Die σ^- , σ^+ - und π -Übergänge sind entartet. Beobachtet wird deshalb nur eine Spektrallinie.

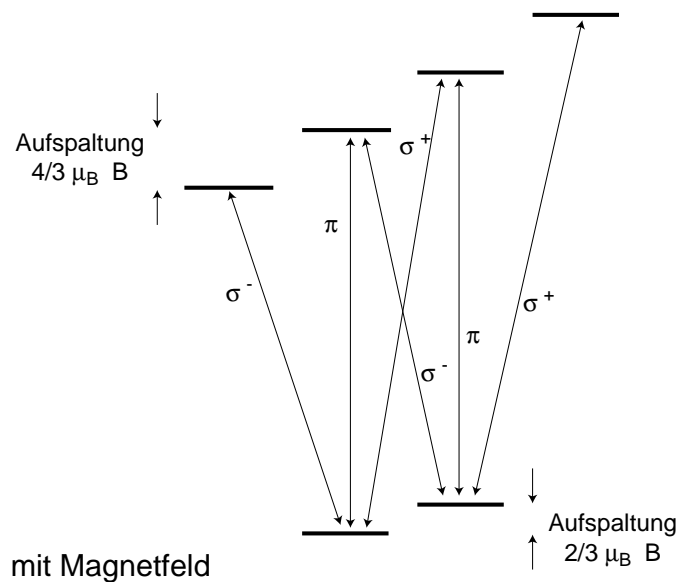


Abbildung 9.5: Beispiel für den „anormalen“ Zeeman-Effekt für $n s_{1/2} \rightarrow n p_{3/2}$. Alle Übergänge haben unterschiedliche Frequenzen. Bei Anregung/Beobachtung transversal zum Magnetfeld treten deshalb sechs Spektrallinien auf. Bei longitudinaler Anregung/Beobachtung nur vier – erklären Sie welche und warum!

9.2 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:

$$\Delta E = g_F \mu_B B m_F \quad (9.15)$$

mit g_F Landé-Faktor

$$g_F \sim g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \quad (9.16)$$

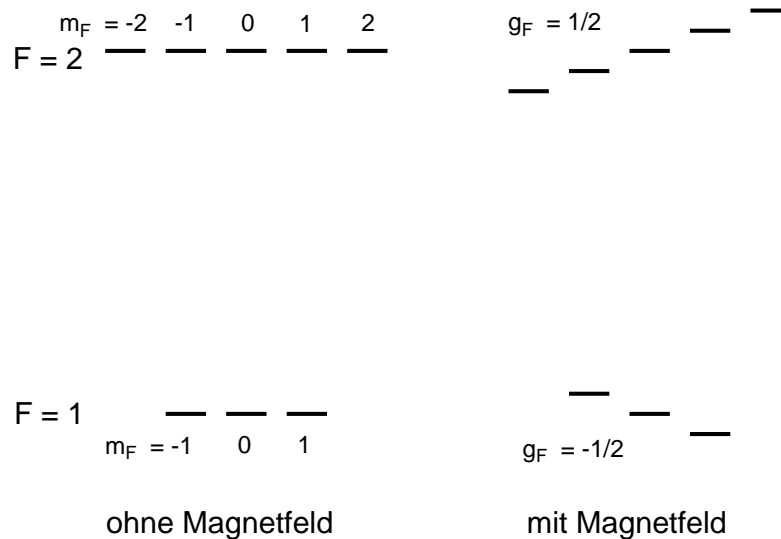


Abbildung 9.6: Zeeman-Aufspaltung am Beispiel für die Hyperfeinniveaus des Grundzustands von ^{87}Rb . Die Hyperfeinzustände spalten im schwachen Feld jeweils in $2F + 1$ Komponenten auf.

Definition: Atome in einem definierten magnetische 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.

9.3 Stark-Effekt

Für bestimmte Energieniveaus kann auch ein äußeres elektrisches Feld zum Aufspalten der Zustände führen.

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (9.17)$$

Die Richtung des elektrischen Felds sei in z -Richtung, $\vec{E} = (0, 0, E_0)$

$$\boxed{H' = eE_0 z} \quad (9.18)$$

Beachte die Ähnlichkeit zum Wechselwirkungsterm $H' = -\vec{d} \cdot \vec{E}$ bei der Licht-Atom-Wechselwirkung.

Wir betrachten H' als Störoperator gegenüber H_0
 \rightsquigarrow Energiekorrektur in 1. Ordnung Störungstheorie

$$E_{nlm}^{(1)} = eE_0 \langle \Psi_{nlm} | z | \Psi_{nlm} \rangle \quad (9.19)$$

Die Wellenfunktionen Ψ_{nlm} haben die Parität $(-1)^\ell$. Also ist:

$$\langle nlm | \hat{P}^{-1} \hat{P} z \hat{P}^{-1} \hat{P} | nlm \rangle = -\langle nlm | z | nlm \rangle \quad (9.20)$$

$$\rightsquigarrow E_{nlm}^{(1)} = 0 \quad , \quad (9.21)$$

d. h. der Stark-Effekt zwischen Zuständen gleicher Parität verschwindet.

[Für „Fußgänger“: \hat{P} ist der Paritätsoperator mit den Eigenwerten $+1$ und -1 . Es gilt: $\hat{P}^2 |\vec{r}\rangle = |\vec{r}\rangle$ und $\hat{P}^{-1} = \hat{P}^\dagger = \hat{P}$. Weiter gilt: \vec{r} und \hat{P} antikommutieren, also z. B. $z\hat{P} = -\hat{P}z$. In kleinen Schritten kommt die Beziehung (9.20) so zustande:

$$\begin{aligned} \langle nlm | z | nlm \rangle &= \langle nlm | \mathbf{1} z \mathbf{1} | nlm \rangle = \langle nlm | \hat{P}^{-1} \hat{P} z \hat{P}^{-1} \hat{P} | nlm \rangle = \langle nlm | \hat{P}^{-1} (-z) \hat{P} \hat{P}^{-1} \hat{P} | nlm \rangle = \\ &= \langle nlm | \hat{P}^{-1} (-z) \mathbf{1} \hat{P} | nlm \rangle = -\langle nlm | \hat{P}^{-1} z \hat{P} | nlm \rangle = -(-1)^\ell \langle nlm | z (-1)^\ell | nlm \rangle = \\ &= -(-1)^{2\ell} \langle nlm | z | nlm \rangle = -\langle nlm | z | nlm \rangle. \end{aligned}$$

Aber Vorsicht: Wir haben bisher nur Störungstheorie für nicht-entartete Zustände verwendet! Wie sieht Störungstheorie zwischen entarteten Zuständen aus?

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 (nlm) (200) (21-1) (210) (211)

Ziel: Diagonalisiere H' um neue Eigenzustände zu finden.

Viele Matrixelemente verschwinden:

$$\langle nlm | z | n'l'm' \rangle \neq 0 \quad \text{nur für} \quad m = m' \quad \ell = \ell' \pm 1 \quad . \quad (9.22)$$

↪ nur

$$eE_0 \langle 200 | z | 210 \rangle = H'_{12} \quad (9.23)$$

$$eE_0 \langle 210 | z | 200 \rangle = H'_{21} \quad (9.24)$$

sind $\neq 0$.

Hier ist

$$H'_{12} = H'_{21} \quad (9.25)$$

↪ Eigenwertgleichung $H'|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ in Matrixform:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H'_{21} \\ 0 & 0 & H'_{12} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \quad (9.26)$$

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

$$\det(H - \mathbf{1} E) = 0 \quad (9.27)$$

also

$$\begin{vmatrix} -E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E & H'_{21} \\ 0 & 0 & H'_{21} & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.28)$$

↔

$$E^2 \begin{vmatrix} -E & H'_{21} \\ H'_{21} & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.29)$$

↪

$$E = 0 \quad \text{unverschobener Zustand} \quad (9.30)$$

oder

$$\begin{vmatrix} -E & H'_{21} \\ H'_{21} & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.31)$$

$$E^2 - H'_{12}{}^2 = 0 \quad (9.32)$$

$$E = \pm |H'_{12}| \quad (9.33)$$

Für Wasserstoff $2s\ 2p$ gilt

$$eE_0 \langle 210 | z | 200 \rangle = -3eE_0 a_0 / Z \quad (9.34)$$

$$\rightsquigarrow \boxed{E = \pm 3ea_0E_0/Z} \quad (9.35)$$

mit den Eigenzuständen

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{|200\rangle + |210\rangle\} \quad \text{für } E = -3ea_0E_0/Z \quad (9.36)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{|200\rangle - |210\rangle\} \quad \text{für } E = +3ea_0E_0/Z \quad (9.37)$$

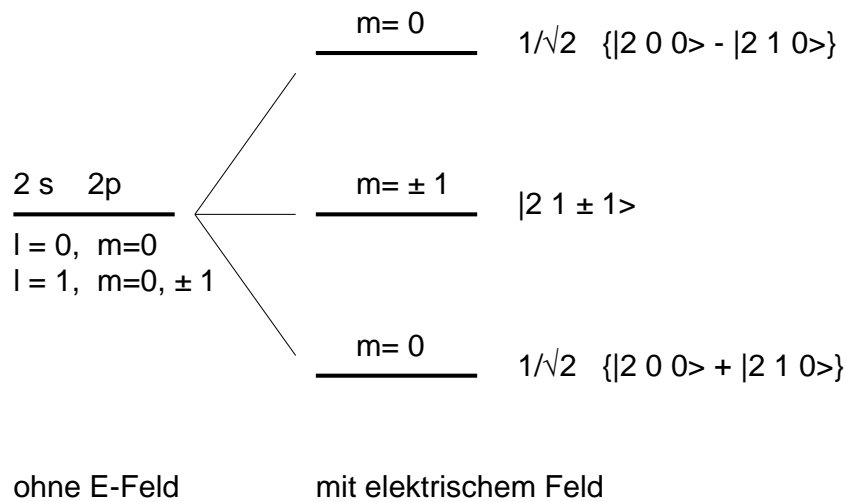


Abbildung 9.7: Linearer Stark-Effekt für $n = 2$ Niveaus von Wasserstoff.

Die Eigenzustände im elektrischen Feld sind nicht mehr Eigenzustände zum Paritätsoperator und zu L^2 . Aber

$$[L_z, H'] \rightsquigarrow m_\ell \text{ ist gute Quantenzahl} \quad (9.38)$$

Ganz allgemein gilt: Ein Atom in einem nicht-entarteten Zustand kann kein permanentes Dipolmoment besitzen!

9.4 Quadratischer Stark-Effekt

In erster Ordnung Störungstheorie zeigt der Wasserstoff-Grundzustand keinen Stark-Effekt – kein linearer Stark-Effekt.

Wie sieht es mit der 2. Ordnung Störungstheorie aus? Der Ausdruck

$$E_{100}^{(2)} = e^2 E_0^2 \sum_{n \neq 1, \ell, m} \frac{\langle \Psi_{100} | z | \Psi_{n \ell m} \rangle \langle \Psi_{n \ell m} | z | \Psi_{100} \rangle}{E_1 - E_n} \quad (9.39)$$

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

$$E_{100}^{(2)} = -2,25 (4\pi\epsilon_0) \frac{a_0^3}{Z^4} E_0^2 \quad . \quad (9.40)$$

Mit $E = -dE_0$ gilt

$$-\frac{\partial E}{\partial E_0} = d = \alpha E_0 \quad , \quad (9.41)$$

dabei bezeichnet α die Polarisierbarkeit des Atoms,

$$\alpha = 2e^2 \sum_{n \neq 1, \ell, m} \frac{|\langle \Psi_{n \ell m} | z | \Psi_{100} \rangle|^2}{E_n - E_1} \quad . \quad (9.42)$$

Also ist

$$E_{100}^{(2)} = -\frac{1}{2} \alpha E_0^2 = -\frac{1}{2} (\alpha E_0) E_0 = -\frac{1}{2} \times \text{induziertes Dipolmoment} \times E_0 \quad . \quad (9.43)$$

Das äußere elektrische Feld induziert also im Atom ein Dipolmoment. Beim quadratischen Stark-Effekt wechselwirkt dieses induzierte Dipolmoment mit dem externen elektrischen Feld.

9.5 Anhang: Projektionstheorem und g -Faktor

Das Projektionstheorem ist eine Folge des Wigner-Eckart-Theorems für Vektoroperatoren (siehe z.B. Cohen-Tanoudji - Quantenmechanik 2). Es besagt:

Ist der Drehimpuls \vec{J} eine Konstante der Bewegung, so kann jede, beliebige vektorielle Größe \vec{V} im Unterraum mit Energiequantenzahl k und Drehimpulsquantenzahl J durch ihre Projektion auf \vec{J} dargestellt werden, also

$$\vec{V} = \frac{\langle (\vec{V} | \vec{J}) \rangle}{\langle \vec{J}^2 \rangle} \vec{J} \quad (9.44)$$

Um den g -Faktor zu berechnen betrachtet man zunächst den Störoperator

$$H_s = \frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \vec{B} \quad (9.45)$$

Orientieren wir das Magnetfeld in z -Richtung, so ergibt sich:

$$H_s = \frac{e}{2m} (L_z + 2S_z) B_z \quad (9.46)$$

Das Problem besteht nun darin, dass sich das System in einem Eigenzustand der Observablen $\vec{J}^2, J_z, \vec{L}^2, \vec{S}^2$ 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

$$S_z = \frac{\langle (\vec{S} | \vec{J}) \rangle}{\langle \vec{J}^2 \rangle} J_z \quad (9.47)$$

$$L_z = \frac{\langle (\vec{L} | \vec{J}) \rangle}{\langle \vec{J}^2 \rangle} J_z \quad (9.48)$$

Setzen wir den Operator $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ein, so ergibt sich:

$$S_z = \frac{\langle (\vec{S} | \vec{L} + \vec{S}) \rangle}{\langle \vec{J}^2 \rangle} J_z \quad (9.49)$$

Das Skalarprodukt ergibt

$$(\vec{S} | \vec{L} + \vec{S}) = (\vec{S} | \vec{L}) + \vec{S}^2 = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2) + \vec{S}^2 \quad (9.50)$$

Dies kann man nun bezüglich der Basis $|J, M, L, S\rangle$ auswerten. Analog geht man beim Skalarprodukt $(\vec{L} | \vec{J})$ vor. Einsetzen und Auswerten ergibt schließlich

$$\Delta E = g_j \mu_B M B_z \quad \text{mit dem Faktor} \quad g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (9.51)$$

10 Laser

Übersicht:

- Laserverstärker
- Laseroszillation
- Halbleiterlaser

10.1 Laserverstärker

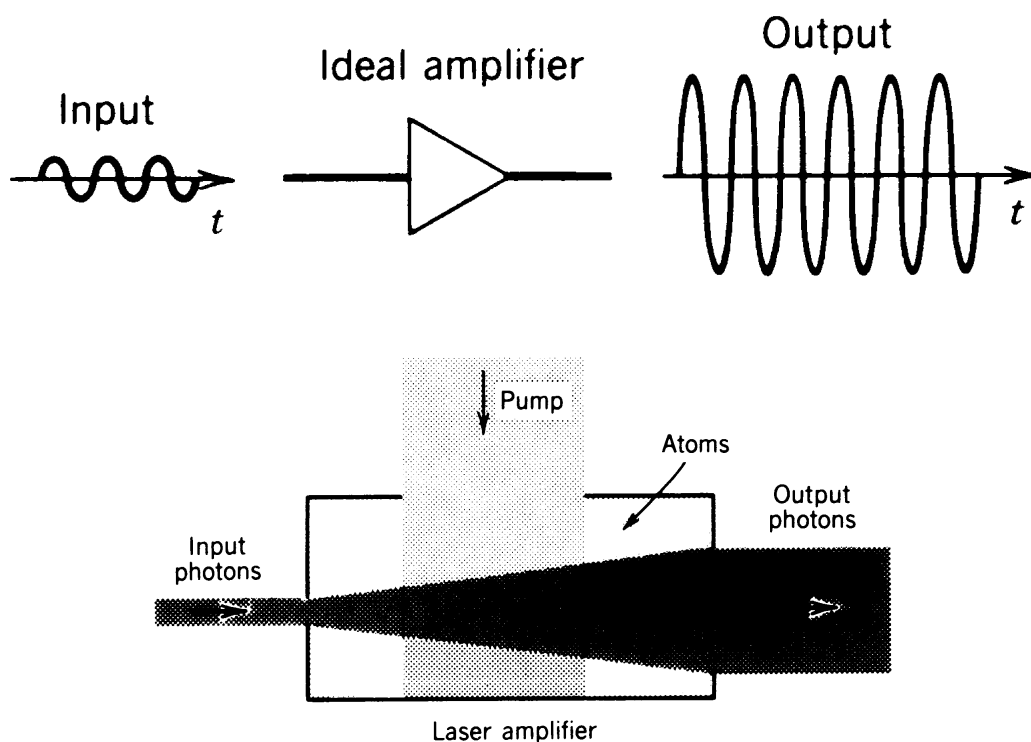


Abbildung 10.1: Der Laserverstärker verstärkt idealerweise die Amplitude einer einlaufenden Lichtwelle linear.

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, Photonics]

Die elementaren Licht-Atom-Wechselwirkungsprozesse sind:

- (1) Absorption, mit der Rate $B W(\omega)$
- (2) Stimulierte Emission, mit der Rate $B W(\omega)$. Bei diesem Prozeß wird in der Mode des einfallenden Photons ein neues Photon phasenkohärent erzeugt.
- (3) Spontaner Zerfall mit der Rate A_{21} .

Die Übergangsrate für die induzierten Prozesse ist:

$$W_i = B W(\nu_L) \quad (10.1)$$

mit dem Einstein B -Koeffizient und der Energiedichte des Strahlungsfelds $W(\nu_L)$, oder umgeschrieben

$$W_i = \Phi \sigma(\nu_L) \quad (10.2)$$

mit der Photonenflußdichte Φ (Anzahl der Photonen pro Zeit und Fläche) und dem Wirkungsquerschnitt für den Übergang $\sigma(\nu_L)$,

$$\sigma(\nu_L) = \frac{\lambda^2}{8\pi t_{sp}} g(\nu_L) \quad , \quad (10.3)$$

wobei t_{sp} die Lebensdauer des angeregten Niveaus ist, λ ist die Übergangswellenlänge und $g(\nu_L)$ ist das normierte Linienprofil, z. B. ein Lorentz-Profil.

Die Anzahl der absorbierten Photonen pro Volumen und Zeit ist

$$N_1 \cdot W_i \quad , \quad (10.4)$$

mit N_1 der Anzahldichte der Atome im unteren Zustand $|1\rangle$, und die Anzahl der stimuliert erzeugten Photonen pro Volumen und Zeit ist

$$N_2 \cdot W_i \quad , \quad (10.5)$$

mit N_2 der Anzahldichte der Atome im oberen Zustand $|2\rangle$. Die Nettorate der erzeugten bzw. absorbierten Photonendichte ist

$$N \cdot W_i = (N_2 - N_1) \cdot W_i \quad . \quad (10.6)$$

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.

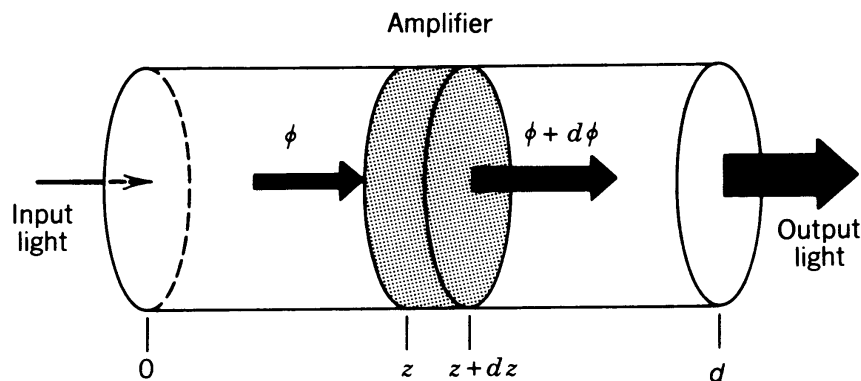


Abbildung 10.2: Anwachsen der Photonenflußdichte Φ in einem Laserverstärker auf $\Phi + d\Phi$ auf der Länge dz . [aus: Saleh & Teich, Photonics]

Entlang des verstärkenden Mediums wächst die Photonenflußdichte an,

$$d\Phi = N W_i dz \quad , \quad (10.7)$$

bzw.

$$\frac{d}{dz} \Phi(z) = N \sigma(\nu_L) \Phi(z) = \gamma(\nu) \Phi(z) \quad (10.8)$$

mit dem Verstärkungskoeffizient

$$\gamma(\nu) = N \sigma(\nu) = N \frac{\lambda^2}{8\pi t_{sp}} g(\nu_L) \quad . \quad (10.9)$$

Die Photonenflußdichte wächst also exponentiell an,

$$\Phi(z) = \Phi(0) e^{\gamma(\nu_L)z} \quad , \quad (10.10)$$

entsprechend gilt für die Intensität

$$I(z) = h\nu_L \Phi(z) = I(0) e^{\gamma(\nu_L)z} \quad . \quad (10.11)$$

10.2 Der Pump-Prozeß

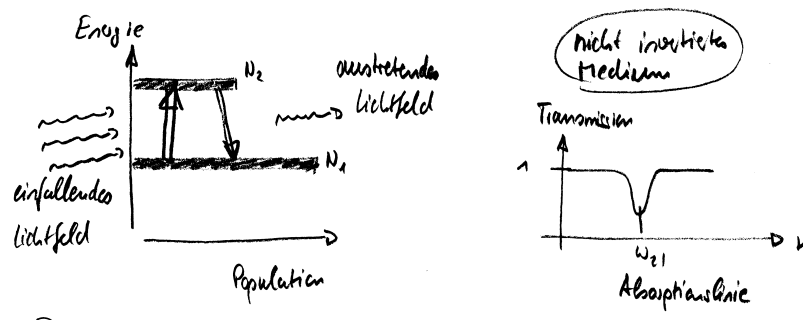


Abbildung 10.3: Die Wechselwirkung eines einlaufenden Lichtfelds mit einem nicht-invertierten Medium führt bei Resonanz zur Absorption.

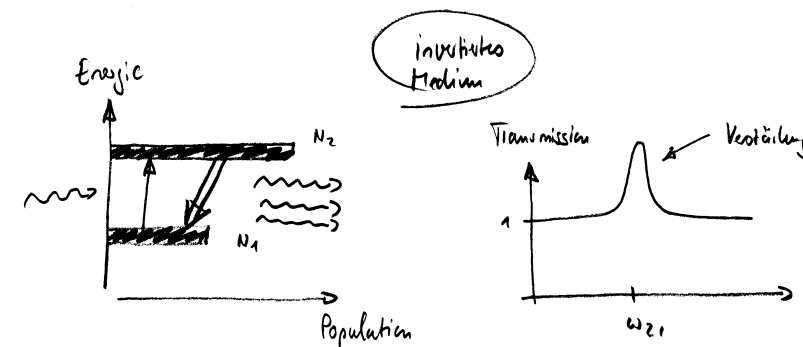


Abbildung 10.4: Die Wechselwirkung eines einlaufenden Lichtfelds mit einem invertierten Medium führt bei Resonanz zu Verstärkung.

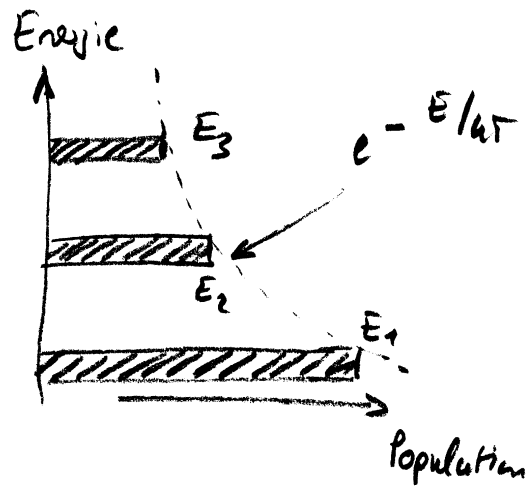


Abbildung 10.5: Thermische Verteilung.

Bitte beachten: bei einer thermischen Verteilung ist die Besetzung von atomaren Niveaus proportional einem Boltzmann-Faktor

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \quad (10.12)$$

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 Populationsinversion wird manchmal als „negative Temperatur“ bezeichnet.

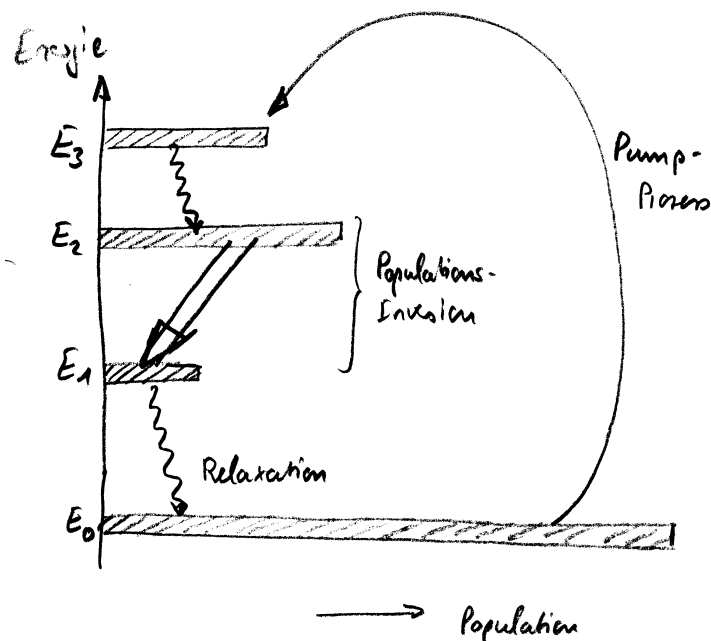


Abbildung 10.6: Populations-Inversion kann erzeugt werden, wenn mehr als zwei Zustände vorhanden sind. Wenn hier der Zustand $|2\rangle$ schneller zerfällt als der Zustand $|1\rangle$, dann wird Inversion erzeugt.

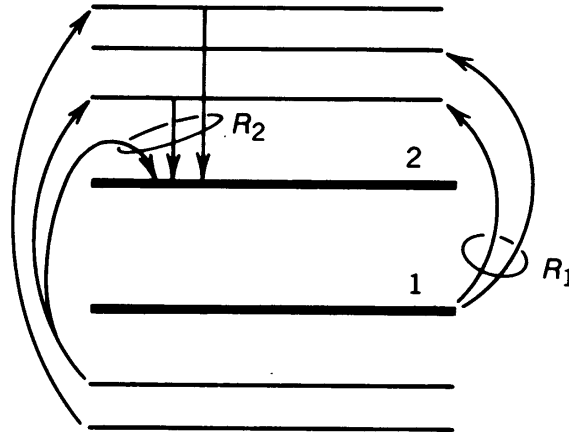


Abbildung 10.7: Modell für Laserverstärkung. Die Rate R_1 entvölkert den Zustand $|1\rangle$. Der obere Zustand $|2\rangle$ wird mit der Rate R_2 bevölkert. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

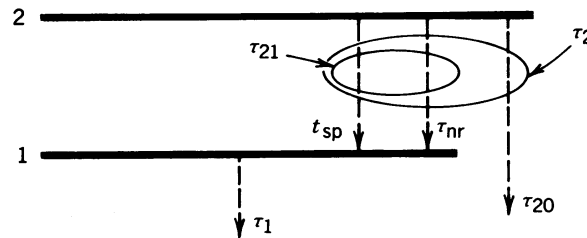


Abbildung 10.8: Modell für Laserverstärkung – Lebensdauern der Zustände. Der Zustand $|2\rangle$ zerfällt in den Zustand $|1\rangle$ mit der spontanen Zerfallsrate $1/t_{sp}$ und (möglicherweise) durch nicht-strahlende Übergänge (z. B. bei Stößen von Atomen) mit der Rate τ_{nr} . [aus: Saleh & Teich, Potonics]

Die Ratengleichungen für dieses System lauten – ohne Berücksichtigung des Lichtfelds, das verstärkt werden soll (im „Leerlauf“, sozusagen)

$$\frac{d N_2}{d t} = R_2 - \frac{N_2}{\tau_2} \quad (10.13)$$

$$\frac{d N_1}{d t} = R_1 - \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_{21}} \quad (10.14)$$

Im Gleichgewicht ist $d N_1/d t = d N_2/d t = 0$ und wir erhalten für die Inversion ohne das Verstärkungslicht N_0

$$N_0 = R_2 \tau_2 \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_{21}} + R_1 \tau_1 \right) \quad (10.15)$$

Hohe Inversionen lassen sich also erzeugen für große Pumpraten R_1 und R_2 – 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

$$\frac{dN_2}{dt} = R_2 - \frac{N_2}{\tau_2} - N_2 W_i + N_1 W_i \quad (10.16)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = R_1 - \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_{21}} + N_2 W_i - N_1 W_i \quad . \quad (10.17)$$

Die Gleichgewichtslösung dazu ist

$$N = \frac{N_0}{1 + \tau_s W_i} = \frac{N_0}{1 + \Phi / \Phi_s(\nu_L)} \quad \text{mit } \Phi_s(\nu_L) = \frac{1}{\tau_s \sigma(\nu_L)} \quad (10.18)$$

und

$$\tau_s = \tau_2 + \tau_1 \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_{21}} \right) \quad . \quad (10.19)$$

Für ein schwaches Lichtfeld $\Phi \ll \Phi_s(\nu_L)$ ist $N \sim N_0$.

Damit ergibt sich für den Verstärkungskoeffizient $\gamma(\nu_L) = N \sigma(\nu_L)$

$$\gamma(\nu_L) = \frac{\gamma_0(\nu_L)}{1 + \Phi / \Phi_s(\nu_L)} \quad (10.20)$$

mit dem „Kleinsignalverstärkungskoeffizienten“

$$\gamma_0(\nu_L) = N_0 \sigma(\nu_L) = N_0 \frac{\lambda^2}{8\pi t_{sp}} g(\nu_L) \quad . \quad (10.21)$$

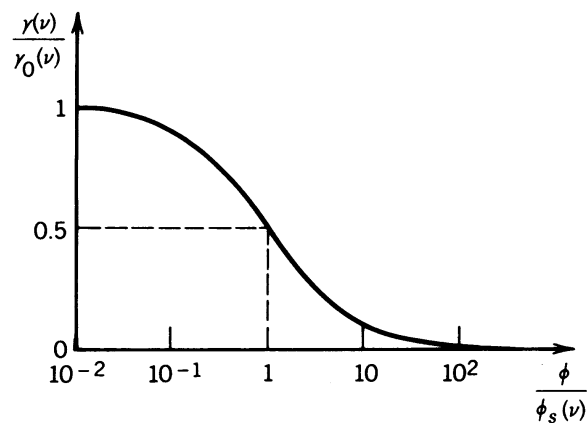


Abbildung 10.9: Abhängigkeit des normierten Verstärkungskoeffizienten γ/γ_0 von der normierten Photonenflußdichte Φ/Φ_s . Der Verstärkungskoeffizient nimmt mit zunehmender Photonenflußdichte ab. Bei der Sättigungs-Photonenflußdichte ist er die Hälfte des Kleinsignalverstärkungskoeffizienten. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

10.3 Laseroszillation

Der Laser ist ein optischer Oszillator.

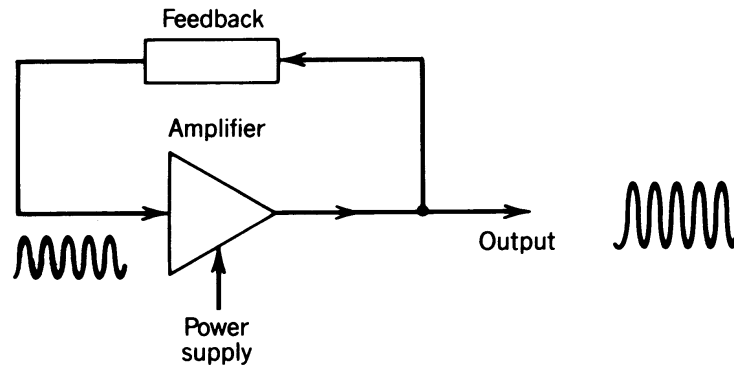


Abbildung 10.10: Ein elektronischer Oszillator besteht allgemein aus einem Verstärker mit positiver Rückkopplung. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

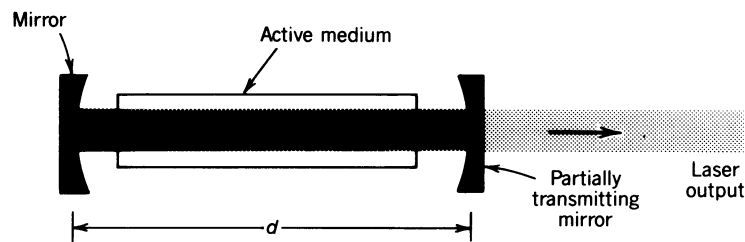


Abbildung 10.11: Die optische Rückkopplung erfolgt bei einem Laser durch einen optischen Resonator. Die Verstärkung erfolgt im aktiven (invertierten) Medium. Ausgekoppelt wird das Laserlicht mit einem teil-reflektierenden Spiegel. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

In optischen Resonator sind nur eine 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

$$\nu_n = n \cdot \frac{c}{2d} = n \cdot \nu_F \quad (10.22)$$

mit dem Spiegelabstand d und dem „freien Spektralbereich“ ν_F . Im Laser schwingt das Licht nur bei Frequenzen, die dem ganzzahligen Vielfachen des freien Spektralbereichs entsprechen.

Verluste im Resonator: Bei jedem Umlauf im Resonator wird die Lichtwelle durch Reflexionsverluste, Absorptionsverluste, usw. geschwächt.

$$e^{-2\alpha_r d} = r_1 r_2 e^{-2\alpha_s d} \quad , \quad (10.23)$$

wobei r_1 und r_2 die Reflektivitäten der Spiegel sind, α_s bezeichnet Verluste etwa durch Absorption und α_r ist der „verteilte“ Verlustkoeffizient.

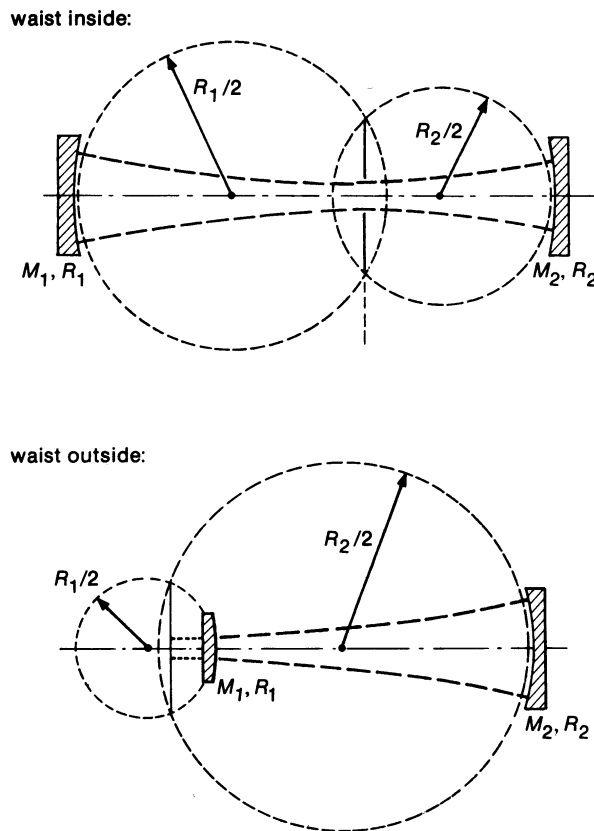


Abbildung 10.12: Stabilität eines Zwei-Spiegel-Resonators. Die Spiegel haben die Krümmungsradien R_1 und R_2 . Man zeichnet Kreise mit dem Durchmesser R_1 und R_2 jeweils tangential an die konkaven Seiten der Spiegel. Wenn diese Kreise sich schneiden, dann kann in dem Resonator ein gaußscher Strahl stabil umlaufen. Der Ort der Strahltaille „waist“ ist dann auf der Linie, die die beiden Schnittpunkte miteinander verbindet.

[aus: Sigmann, Lasers]

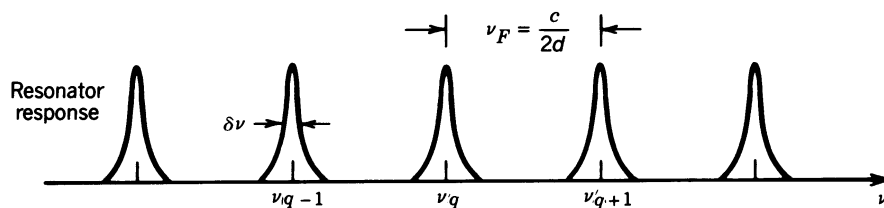


Abbildung 10.13: Die Lasermoden sind um den freien Spektralbereich $\nu_F = c/2d$ voneinander getrennt und haben Linienbreiten von $\delta\nu = \nu_F/\mathcal{F}$ wobei \mathcal{F} die Finesse des Resonators ist. Je geringer die Verluste eines Resonators (etwa durch nicht-ideale Reflektivitäten der Spiegel) 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]

Laserschwelle: Damit der Laser anschwingen kann, muß die Verstärkung die Verluste 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.

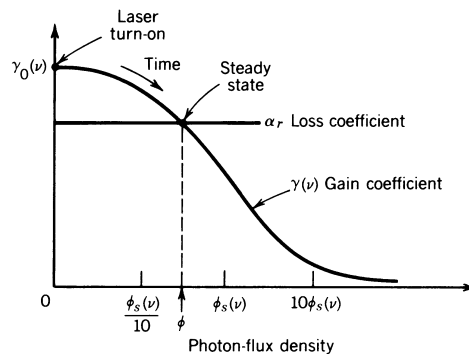


Abbildung 10.14: Zur stationären Photonenflußdichte Φ im Resonator. Zur Zeit $t = 0$ wird der Laser angeschaltet, $\Phi = 0$ und die Verstärkung ist gleich der Kleinsignalverstärkung. Mit der Zeit baut sich die Laseroszillation auf und aufgrund von Sättigung sinkt Verstärkungskoeffizient. Wenn γ gleich α_r ist, dann ist der Gleichgewichtszustand erreicht. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

Im Gleichgewicht kompensiert die Verstärkung also genau die Verluste,

$$\frac{\gamma_0(\nu)}{1 + \Phi/\Phi_s(\nu)} = \alpha_r \quad . \quad (10.24)$$

Die Photonenflußdichte im Resonator ist damit

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_s(\nu) \left[\frac{\gamma_0(\nu)}{\alpha_r} - 1 \right] & \gamma_0(\nu) > \alpha_r \\ 0 & \gamma_0(\nu) < \alpha_r \end{cases} \quad \text{oder} \quad \Phi = \begin{cases} \Phi_s(\nu) \left[\frac{N_0}{N_t} - 1 \right] & \gamma_0(\nu) > \alpha_r \\ 0 & \gamma_0(\nu) < \alpha_r \end{cases} \quad . \quad (10.25)$$

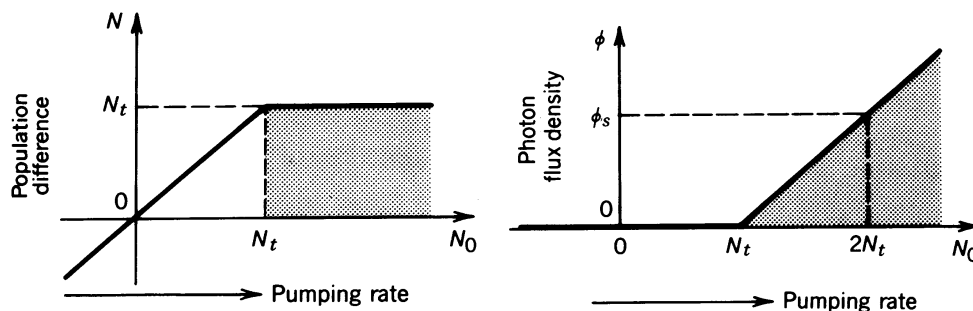


Abbildung 10.15: Populationsdifferenz N und interne Photonenflußdichte Φ als Funktion der „Leerlauf“-Populationsdifferenz N_0 . Laser-Oszillation setzt ein, wenn N_0 den Schwellenwert N_t überschreitet, und ist in den Bildern durch einen schraffierten Bereich gekennzeichnet. Der stationäre Wert von der Populationsdifferenz N sättigt und die Photonenflußdichte Φ steigt proportional zu $N_0 - N_t$. [aus: Saleh & Teich, Potonics]

10.4 Halbleiterlaser

Begriffe aus der Festkörperphysik:

Fermienergie: kommt aus dem Modell eines Fermigasess freier Elektronen im Kastenpotential.

Energiebänder: kommt aus der Behandlung von nahezu freien Elektronen im periodischen Potential der Ionenrümpfe.

Bandlücke: energetischer Abstand von der Oberkante des Valenzbandes zur Unterkante des Leitungsbandes.

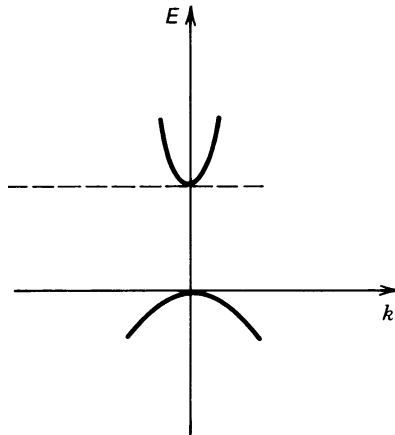


Abbildung 10.16: Bei Halbleitern mit **direkter Bandlücke** ist das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes bei demselben Elektronen-Impuls k . Halbleiter mit direkter Bandlücke strahlen effizient Licht ab. Beispiel: GaAs mit einer Energielücke $E_g = 1,42$ eV. [aus: Saleh & Teich, Photonics]

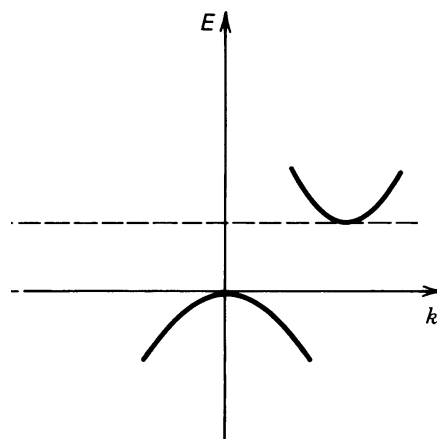


Abbildung 10.17: Bei Halbleitern mit **indirekter Bandlücke** ist das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes *nicht* bei demselben Elektronen-Impuls k . Der Übergang zwischen der Oberkante des Valenzbandes und der Unterkante des Leitungsbandes erfordert eine wesentliche Änderung des Elektronenimpulses. Halbleiter mit indirekter Bandlücke strahlen *nicht* effizient Licht ab. Beispiel: Si mit einer Energielücke $E_g = 1,11$ eV. [aus: Saleh & Teich, Photonics]

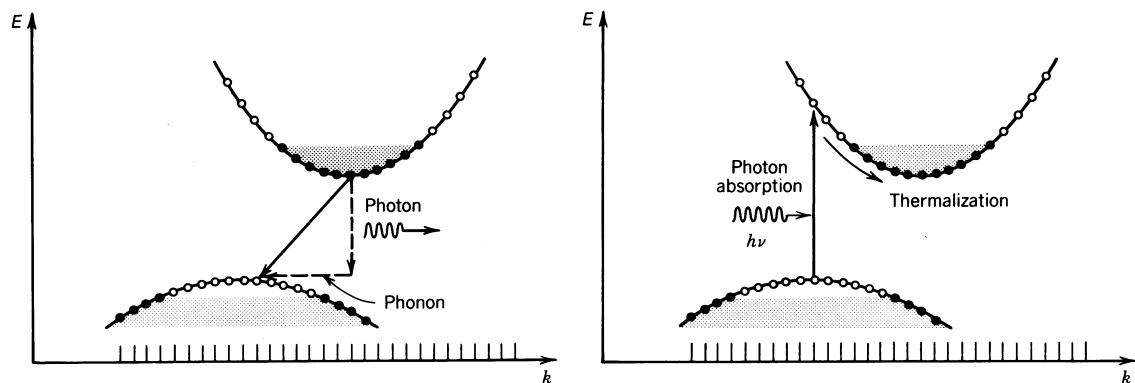


Abbildung 10.18: links: die Emission von Licht ist bei Halbleitern mit indirekter Bandlücke nicht effizient. Die Rekombination eines Elektrons in der Nähe der Unterkante des Leitungsbands mit einem Loch in der Nähe der Oberkante des Valenzbands erfordert neben der Änderung von Energie (durch die Emission des Photons) auch die Änderung von Impuls. Der Impuls des Photons trägt dazu nicht wesentlich bei, auf der Skala hier ist der Photonenimpuls nicht sichtbar. (Photonen entsprechen in diesen Bildern vertikalen Übergängen.) Die Impulsänderung muss also durch eine gleichzeitige Wechselwirkung mit Phononen erfolgen, und solche Prozesse sind unwahrscheinlich im Vergleich zu einfachen Photo-Absorptions- und Emissionsprozessen.

rechts: die effiziente Absorption von Licht bei Halbleitern mit indirekter Bandlücke ist dagegen durchaus möglich. Das Photon erzeugt hier ein angeregtes Elektron im Leitungsband und ein Loch im Valenzband. Elektron und Loch relaxieren anschließend und geben die überschüssige Energie in Form von Phononen ab. Weil der Relaxations-Prozess sequentiell zur Absorption erfolgt, macht er die Absorption *nicht* unwahrscheinlicher.

[aus: Saleh & Teich, Photonics]

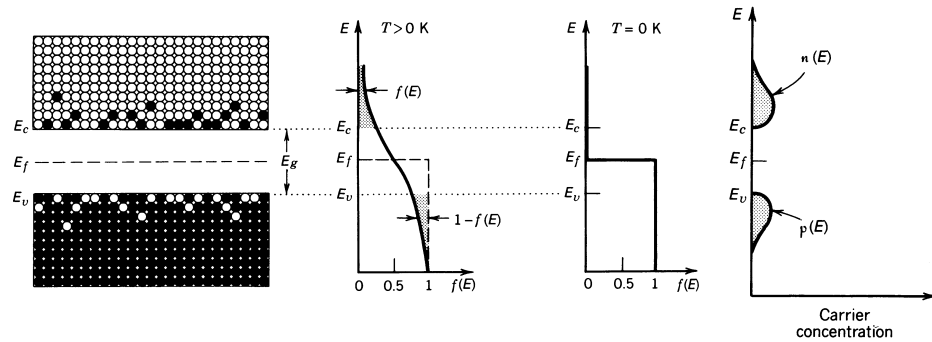


Abbildung 10.19: links: Fermi-Energie E_F und Fermi-Verteilungsfunktion $f(E)$. Bei $T = 0$ liegt die Fermi-Energie zwischen Valenz- und Leitungs-Band. Die Besetzung im Valenzband ist $f(E) = 1$, Elektronen können also nicht durch ein angelegtes elektrisches Feld in Zustände mit höherem Impuls beschleunigt werden, weil alle Zustände schon besetzt sind, und die Leitfähigkeit ist Null. Bei höherer Temperatur $T \neq 0$ können Elektronen in das Leitungsband angeregt werden und hinterlassen Löcher im Valenzband. Sowohl Elektronen im Leitungsband als auch Löcher im Valenzband tragen zur Leitfähigkeit des Halbleiters bei.

rechts: die Konzentration freier Ladungsträger.

[aus: Saleh & Teich, Potonics]

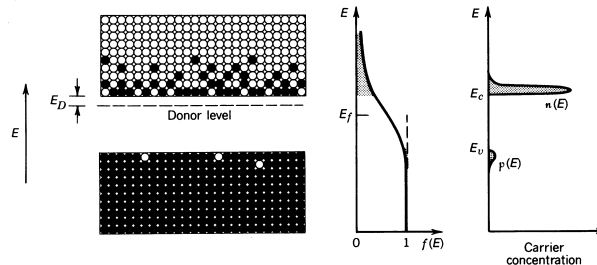


Abbildung 10.20: Der gezielte Einbau von Fehlstellen, die Elektronen in das Leitungsband abgeben führt bei **n-Typ Halbleitern** zu einer erhöhten Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband.

[aus: Saleh & Teich, Potonics]

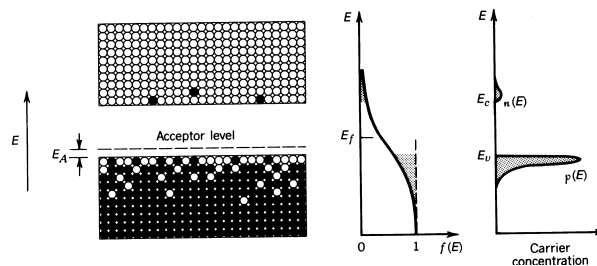


Abbildung 10.21: Der gezielte Einbau von Fehlstellen, die Elektronen aus dem Valenzband abziehen führt bei **p-Typ Halbleitern** zu einer erhöhten Ladungsträgerkonzentration im Valenzband.

[aus: Saleh & Teich, Potonics]

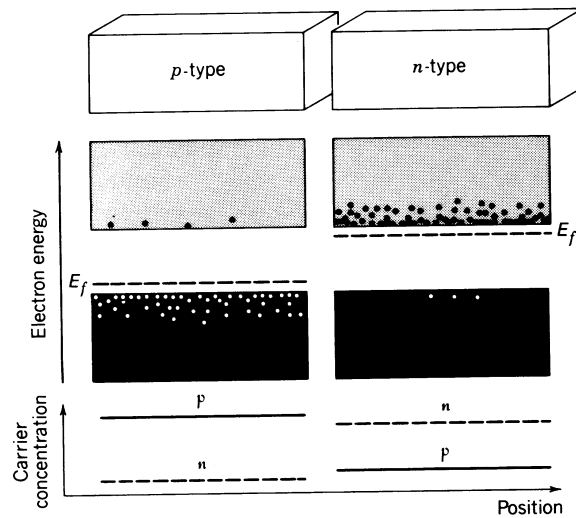


Abbildung 10.22: Energieschema und Ladungsträgerkonzentration links in einem p-Typ Halbleiter, rechts in einem n-Typ Halbleiter. Beide Halbleiter sollen zu einem p-n-Übergang zusammengefügt werden.

[aus: Saleh & Teich, Potonics]

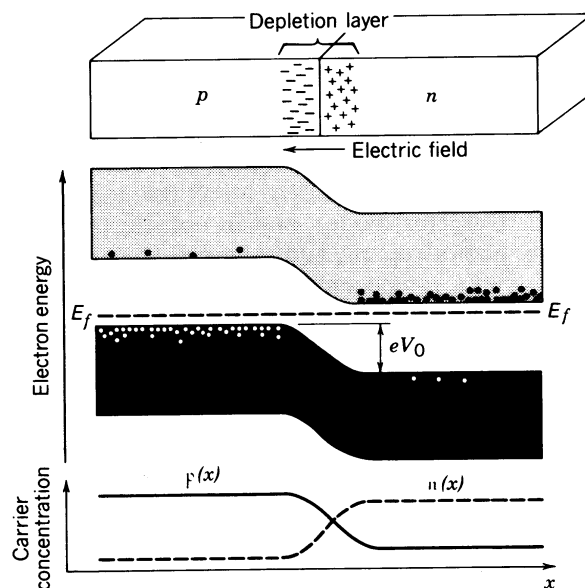


Abbildung 10.23: **p-n-Übergang**. Beim Zusammenbringen von p- und n-Typ Halbleitern diffundieren Elektronen in die p-Seite und rekombinieren dort mit Löchern. Löcher aus der p-Seite diffundieren in die n-Seite und rekombinieren dort mit Elektronen. Die Akzeptor- bzw. Donator-Fehlstellen sind aber fest eingebaut in das Kristallgitter und bewegen sich nicht. Es bleibt also eine Verarmungszone zurück ohne bewegliche Ladungsträger. Das elektrische Feld in der Verarmungszone verhindert die weitere Diffusion. Infolge des elektrischen Felds in der Verarmungszone entsteht eine Potentialdifferenz zwischen p- und n-Seite.

[aus: Saleh & Teich, Potonics]

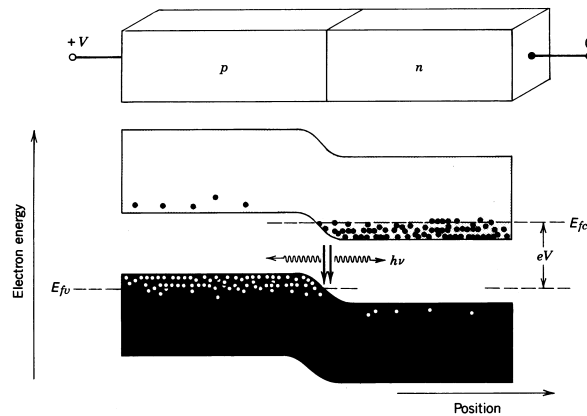


Abbildung 10.24: **p-n-Übergang mit Vorspannung in Durchlassrichtung**. Hier wird eine externe Spannung angelegt, die dem Potential durch die Verarmungszone entgegengerichtet ist. Infolgedessen wird die Dicke der Verarmungszone geringer, der Widerstand also kleiner, und ein Diffusionsstrom kann fließen. Der gleichzeitige Überschuss von Elektronen und Löchern in der Verbindungsregion bewirkt (bei Halbleitern mit direkter Bandlücke) eine Rekombination mit Abstrahlung von Licht.

[aus: Saleh & Teich, Potonics]

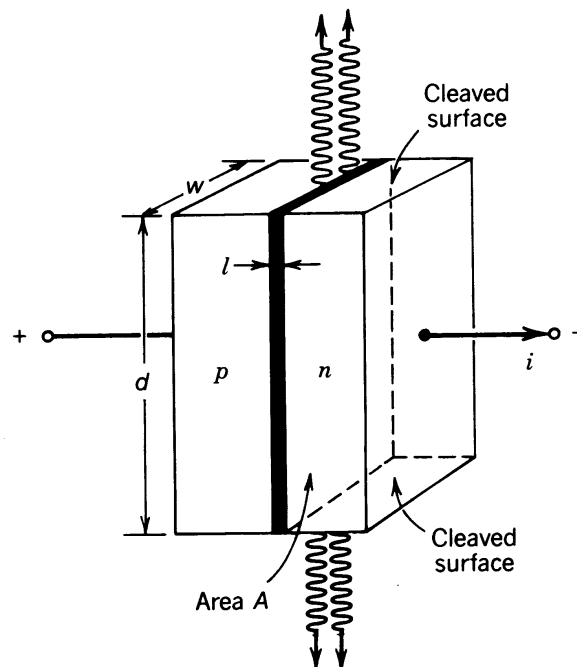


Abbildung 10.25: **Diodenlaser** bestehend aus einem p-n-Übergang mit Vorspannung in Durchlassrichtung. Auf Ober- und Unterseite werden Spiegelschichten aufgedampft, die als Resonatorspiegel wirken.

[aus: Saleh & Teich, Potonics]

Der Ausgangs-Photonenfluß Φ_0 eines Diodenlasers ist

$$\Phi_0 = \eta_e \eta_i \frac{i - i_t}{e} \quad , \quad (10.26)$$

dabei ist i der Injektionsstrom, i_t ist der Injektionsstrom bei der Laserschwelle, η_e ist die externe Quanteneffizienz (z. B. die Transmissionseffizienz der Spiegel) und η_i ist die interne Quanteneffizienz. Die interne Quanteneffizienz ist definiert als

$$\eta_i = \frac{\text{Rate für strahlende Elektron-Loch Rekombination}}{\text{Gesamt-Rekombinationsrate}} = \frac{\tau}{\tau_r} \quad , \quad (10.27)$$

wobei sich die Gesamt-Rekombinationsrate $1/\tau$ aus der strahlenden Rekombinationsrate $1/\tau_r$ und der nicht-strahlenden Rekombinationsrate $1/\tau_{nr}$ zusammensetzt,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad . \quad (10.28)$$

Zahlen-Beispiele für die interne Quanteneffizienz sind

Si	$\tau_r = 10 \text{ ms}$	$\tau_{nr} = 100 \text{ ns}$	$\eta_i = 10^{-5}$
GaAs	$\tau_r = 100 \text{ ns}$	$\tau_{nr} = 100 \text{ ns}$	$\eta_i = 0,5$

Bei GaAs drückt sich die Effizienz einer direkten Bandlücke für die Abstrahlung von Licht hier in Form einer hohen internen Quanteneffizienz aus.

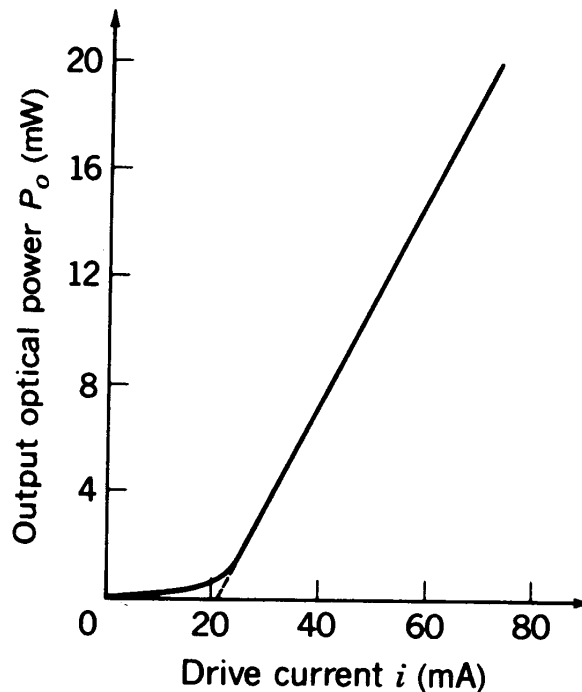


Abbildung 10.26: Beispiel für die optische Ausgangsleistung $h\nu \Phi_0$ eines Diodenlasers als Funktion des Injektionsstroms. [aus: Saleh & Teich, Photonics]

11 Moleküle

Übersicht:

- Molekülbindung – Grundzustands-Eigenschaften usw.
- molekulare Anregungen – Rotation, Vibration, Spektren ...
- Moleküldynamik – Wellenpakete

11.1 Molekülbindung

Die Schrödingergleichung für Moleküle ist i. Allg. nicht analytisch lösbar. \Rightarrow numerische Lösungen und/oder Näherungsverfahren.

Born-Oppenheimer Näherung – eine überaus wichtige Näherung: Die Kerne sind viel schwerer als die Elektronen. 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. \Rightarrow berechnet wird die Elektronen-Energie als Funktion des Kernabstands. Bei dem Minimum der Elektronen-Energie als Funktion der Kernpositionen ist der Gleichgewichtsabstand der Kerne.

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 (immerhin) eine Dreh-Symmetrie bezogen auf die Kernverbindungsachse.

11.1.1 Das H_2^+ -Molekülion

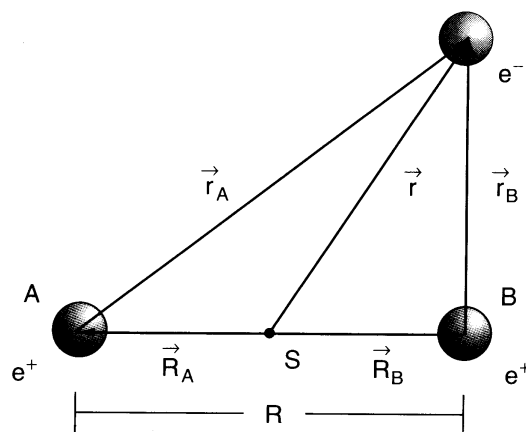


Abbildung 11.1: Das H_2^+ -Molekülion – Festlegung der Koordinaten.

[aus: Demtröder, Experimentalphysik 3]

Die stationäre Schrödingergleichung lautet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad (11.1)$$

Bei dieser Schrödingergleichung ist die Schwerpunktsbewegung schon herausgenommen. ∇_A bezeichnet den Gradienten bezogen auf \vec{R}_A 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 analytisch lösbar in elliptischen Koordinaten,

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R} \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R} \quad \tan \varphi = \frac{y}{x} \quad . \quad (11.2)$$

In den elliptischen Koordinaten (μ, ν, φ) separiert die Schrödingergleichung mit einem Produktansatz

$$\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, R) = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \Phi(\varphi) \quad . \quad (11.3)$$

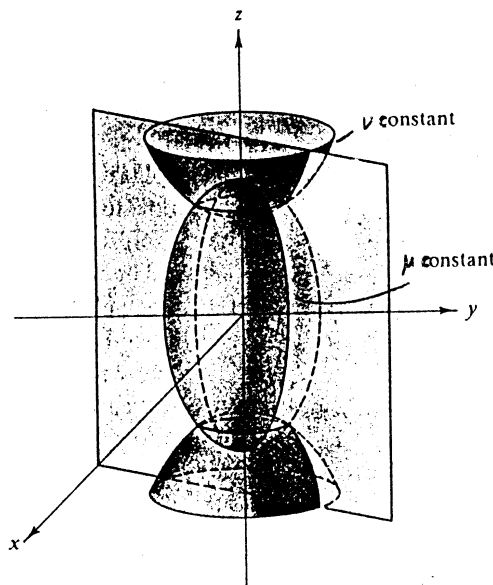


Abbildung 11.2: Bei den elliptischen Koordinaten (μ, ν, φ) sind die Flächen mit $\mu = \text{konst.}$ Ellipsen und die Flächen mit $\nu = \text{konst.}$ Hyperbeln. Dabei sind die beiden Protonen jeweils in den Brennpunkten der Ellipsen bzw. Hyperbeln.

[nach: Arfken, Mathematical Methods for Physicists]

Quantenzahlen

Der Anteil $M(\mu)$ der Wellenfunktion wird durch eine Quantenzahl n_μ charakterisiert. Diese Quantenzahl gibt die Anzahl der ellipsoidalen Knotenflächen an.

Der Anteil $N(\nu)$ der Wellenfunktion wird durch die Quantenzahl n_ν charakterisiert. Diese Quantenzahl gibt die Anzahl der hyperbolischen Knotenflächen an.

Der Drehimpuls ℓ des Elektrons ist nicht zeitlich konstant (weil keine Kugelsymmetrie).

Dagegen 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 codiert.

λ	0	1	2	3	
Bezeichnung	σ	π	δ	φ	...

Weitere Quantenzahl: die Einstellung des Elektronenspins, charakterisiert durch die Projektion auf die z -Achse, $m_s \cdot \hbar = \pm 1/2\hbar$.

Ein Satz von Quantenzahlen ist also $(n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s)$. Üblich ist jedoch eine andere „Sortierung“ $(n, n_\nu + \lambda, \lambda, m_s)$ mit:

Hauptquantenzahl: $n = n_\mu + n_\nu + \lambda + 1$ – wird mit einer Zahl codiert.

„Nebenquantenzahl“: $n_\nu + \lambda$ Diese Quantenzahl wird mit Buchstaben codiert

$n_\nu + \lambda$	0	1	2	3	
Bezeichnung	s	p	d	f	...

Die Bedeutung / den Sinn dieser Nebenquantenzahl kann man im Limes $R \rightarrow 0$ sehen: In diesem Grenzfall vereiniger Kerne sind die Elektronenzustände gleich denen des He^+ -Ions, also Wasserstoff-ähnlich. $n_\nu + \lambda$ ist dann die Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ des Wasserstoffproblems.

Beispiele:

- 3 d 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.
- 3 d 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. I. Allg. ist man auf Näherungsverfahren angewiesen. Wichtig sind in diesem Zusammenhang Variations-Methoden.

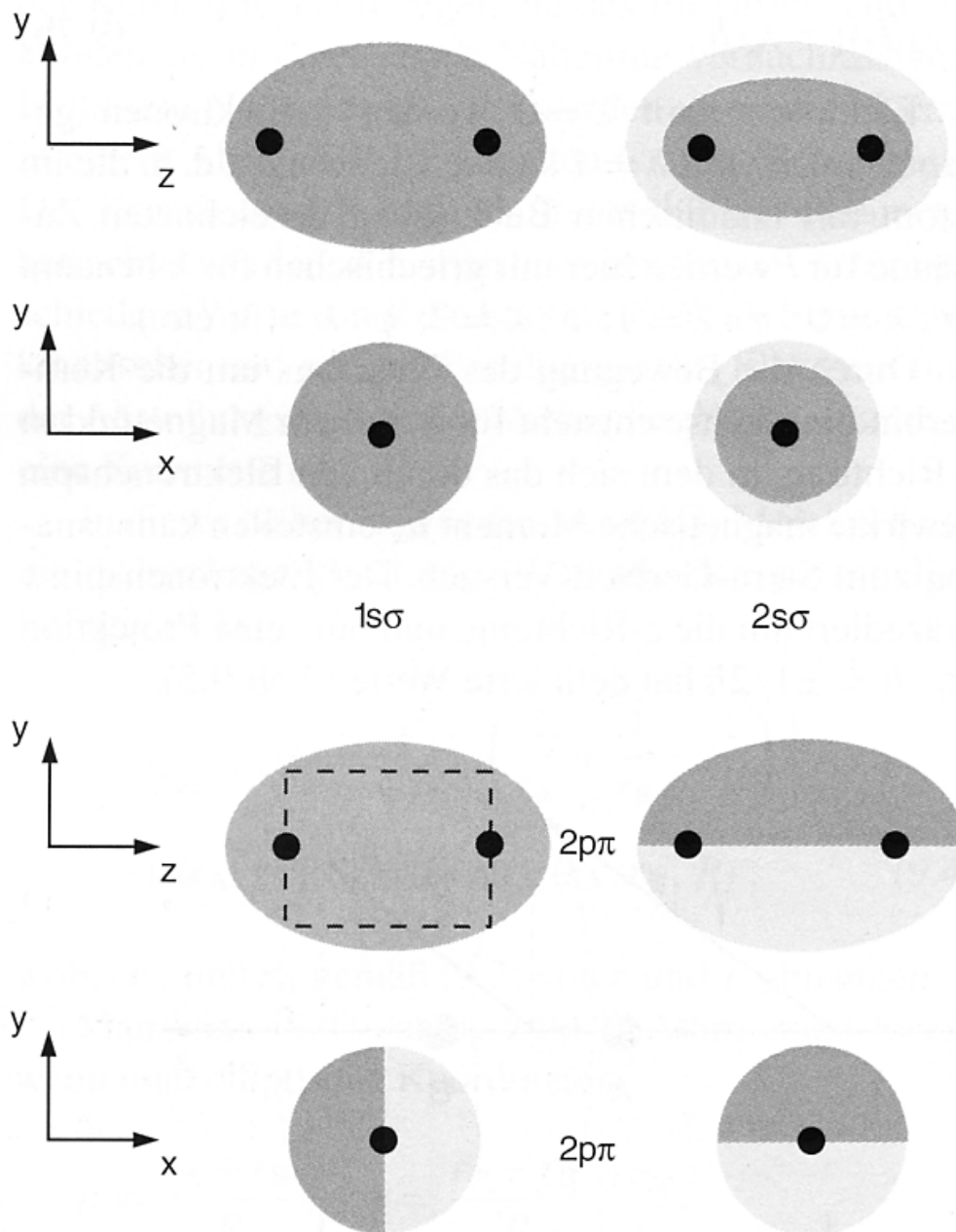


Abbildung 11.3: Beispiele für Molekülorbitale von H_2^+ . In den dunkelgrauen Bereichen ist $\Psi > 0$ und in den hellgrauen Bereichen ist $\Psi < 0$.

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 dem 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.

[aus: Demtröder, Experimentalphysik 3]

11.1.2 Einschub: Variations-Methoden

nach: J. J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Ch. 5.4

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

$$\bar{H} \equiv \frac{\langle \tilde{0} | H | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} \quad , \quad (11.4)$$

wobei durch den Nenner der Fall berücksichtigt ist, dass die Probierwellenfunktion nicht normiert ist.

Es gilt

$$\boxed{\bar{H} \geq E_0} \quad . \quad (11.5)$$

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 folgendes Verfahren „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
- das Ergebnis ist für die geratene funktionale Form die bestmögliche Näherung an die wahre Grundzustandswellenfunktion

Beziehung (11.5) zeigen:

Entwickle $|\tilde{0}\rangle$ nach Energie-Eigenfunktionen $|k\rangle$ von H ,

$$|\tilde{0}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |k\rangle \langle k | \tilde{0} \rangle \quad (11.6)$$

mit

$$H|k\rangle = E_k|k\rangle \quad . \quad (11.7)$$

Damit wird aus Gl. (11.4):

$$\bar{H} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} \langle \tilde{0} | H | k \rangle \langle k | \tilde{0} \rangle}{\sum_{k=0}^{\infty} \langle \tilde{0} | k \rangle \langle k | \tilde{0} \rangle} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} E_k |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2}{\sum_{k=0}^{\infty} |\langle k | \tilde{0} \rangle|^2} \quad (11.8)$$

mit

$$E_k = (E_k - E_0) + E_0 \quad (11.9)$$

wird daraus

$$\bar{H} = \left\{ \frac{\sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{(E_k - E_0)}_{\geq 0} \underbrace{|\langle k | \tilde{0} \rangle|^2}_{\geq 0}}{\sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{|\langle k | \tilde{0} \rangle|^2}_{\geq 0}} \right\} + E_0 \quad (11.10)$$

(Der erste Faktor im Nenner des ersten Terms ist ≥ 0 , weil die Energieeigenwerte E_k größer gleich der Grundzustandsenergie E_0 sind.) Der erste Term ist also ≥ 0 und damit ist Gl. (11.5) gezeigt.

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 Atomar Orbitalen). 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^+ -Molekulation als zusammengesetzt aus einem Wasserstoff-Atom im Grundzustand und einem Proton. Das Elektron kann sich dann bei Kern A aufhalten oder bei Kern B und der Ansatz für die Wellenfunktion ist

$$\Psi(\vec{r}, R) = c_1 \Phi_A(\vec{r}_A) + c_2 \Phi_B(\vec{r}_B) \quad (11.11)$$

Mit

$$\vec{r}_A = \vec{r} + \vec{R}/2 \quad \text{und} \quad \vec{r}_B = \vec{r} - \vec{R}/2 \quad (11.12)$$

und der Wasserstoff-Grundzustands-Wellenfunktion

$$\Phi_A(\vec{r}_A) = \Phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_A}{a_0}} \quad (11.13)$$

und entsprechend $\Phi_B(\vec{r}_B)$.

Die Wellenfunktion Ψ soll normiert sein, also

$$c_1^2 + c_2^2 + 2 c_1 c_2 S_{AB} = 1 \quad (11.14)$$

mit dem „Überlappintegral“

$$S_{AB} = \text{Re} \int \Phi_A(\vec{r}_A) \Phi_B(\vec{r}_B) d^3r \quad (11.15)$$

Weil das Problem symmetrisch bezüglich der Rolle der Kerne A und B ist, muss gelten

$$|c_1|^2 = |c_2|^2 \quad \Rightarrow \quad c_1 = \pm c_2 \quad , \quad (11.16)$$

und es ergeben sich also zwei Möglichkeiten für das Molekülorbital, eine symmetrische Kombination,

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2 S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B) \quad (11.17)$$

und eine asymmetrische Kombination,

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2 S_{AB}}} (\Phi_A - \Phi_B) \quad (11.18)$$

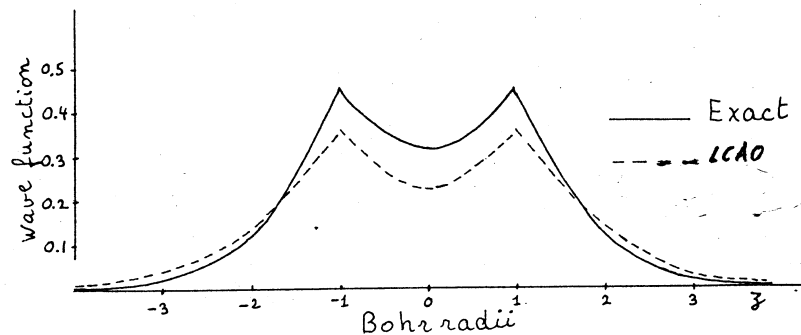


Abbildung 11.4: Schnitt des Molekülorbitals Ψ_s entlang der z -Achse. Dieses Molekülorbital hat keine Knotenflächen, hat also die Quantenzahlen $1s\sigma$. Durchgezogen die exakte Lösung, gestrichelt die LCAO-Näherung.

[nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

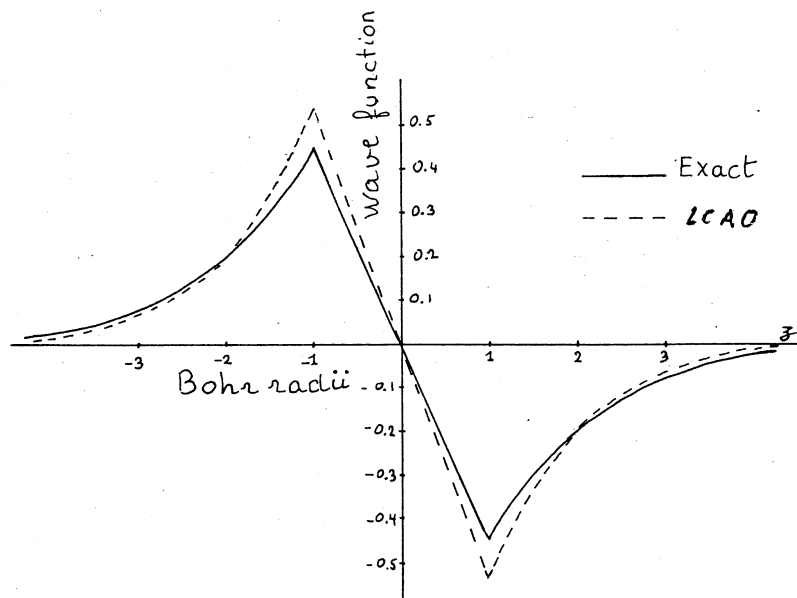


Abbildung 11.5: Schnitt des Molekülorbitals Ψ_a entlang der z -Achse. Dieses Molekülorbital hat eine Knotenebene bei $z = 0$, also eine hyperbolische Knotenfläche. Die Quantenzahlen sind $2p\sigma$. Durchgezogen die exakte Lösung, gestrichelt die LCAO-Näherung.

[nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

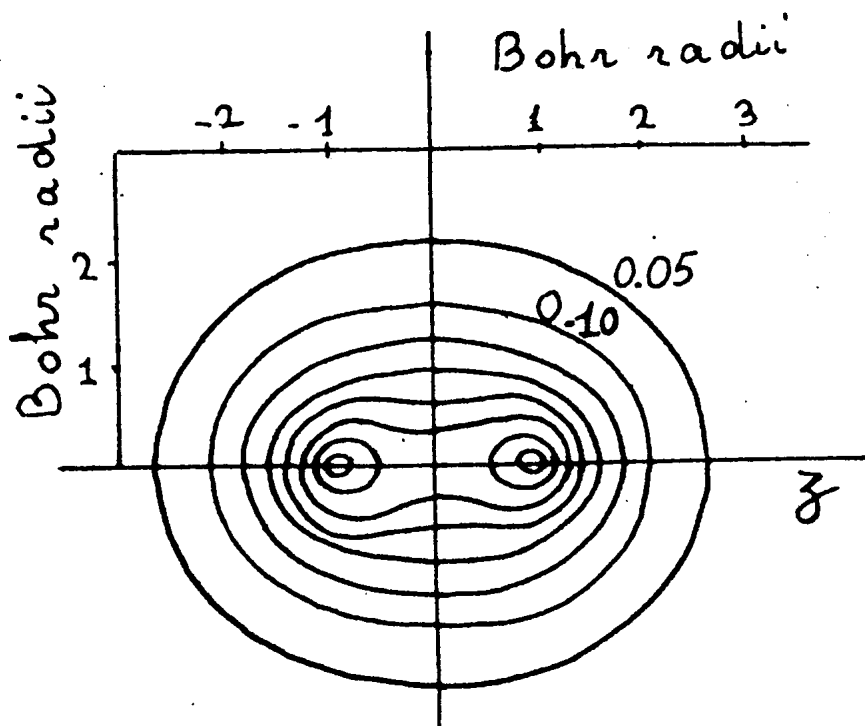


Abbildung 11.6: Höhenlinien des Molekülorbitals Ψ_s ($1s\sigma$) über der (x, z) -Ebene.
 [nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

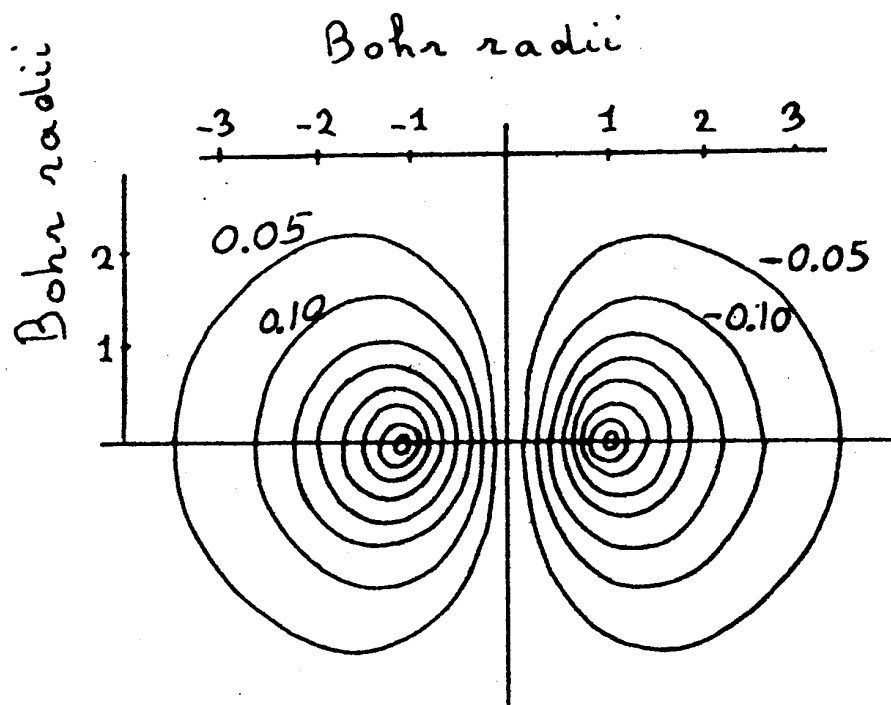


Abbildung 11.7: Höhenlinien des Molekülorbitals Ψ_a ($2p\sigma$) über der (x, z) -Ebene.
 [nach: Fano & Fano, Physics of Atoms and Molecules]

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.)

$$E(R) = \langle E \rangle = \int \Psi^* H \Psi d^3 r \quad (11.19)$$

mit $\Psi = \Psi_s(\vec{r}, R)$, bzw. $\Psi_a(\vec{r}, R)$

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.

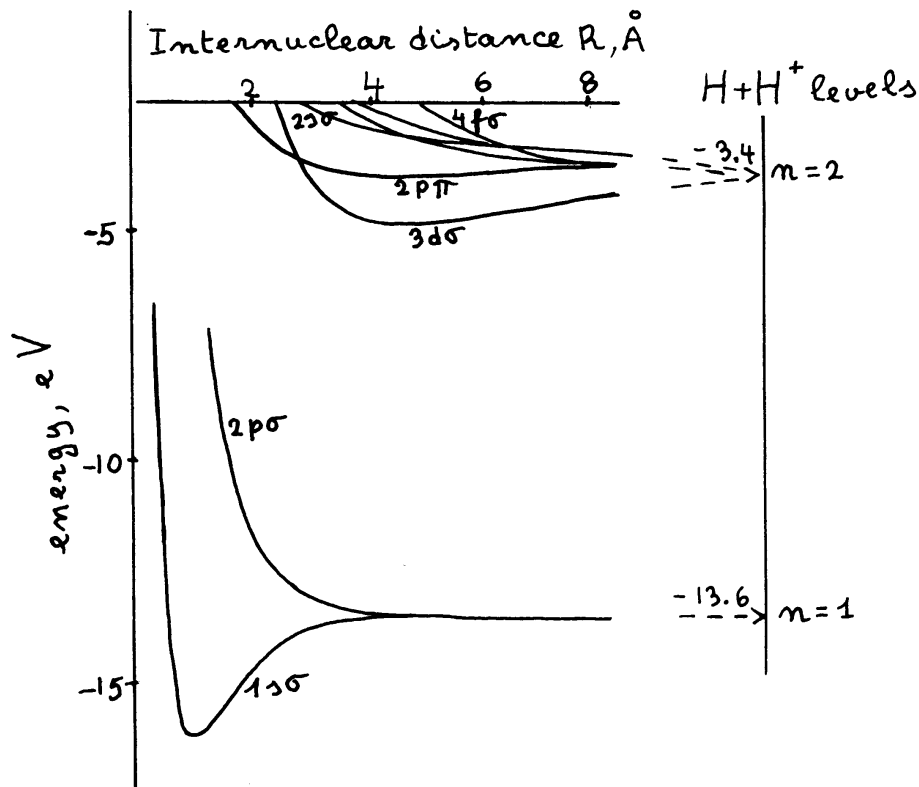


Abbildung 11.8: Potentialkurven für das H_2^+ -Molekülion. Der $1s\sigma$ -Zustand ist bindend und das Minimum liegt bei einem Gleichgewichtsabstand $R_e = 2,0 a_0$. Bezogen auf den Limes entfernter Kerne $R \rightarrow \infty$ ist die Bindungsenergie $E_B = -2,79 \text{ eV}$. (Die einfache LCAO-Rechnung 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_a ergibt einen abstoßenden, nicht-bindenden Zustand. Die Elektronendichte wird zwischen den Kernen verdrängt. Es gibt dann keinen anziehenden Bereich zwischen den Protonen.

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.

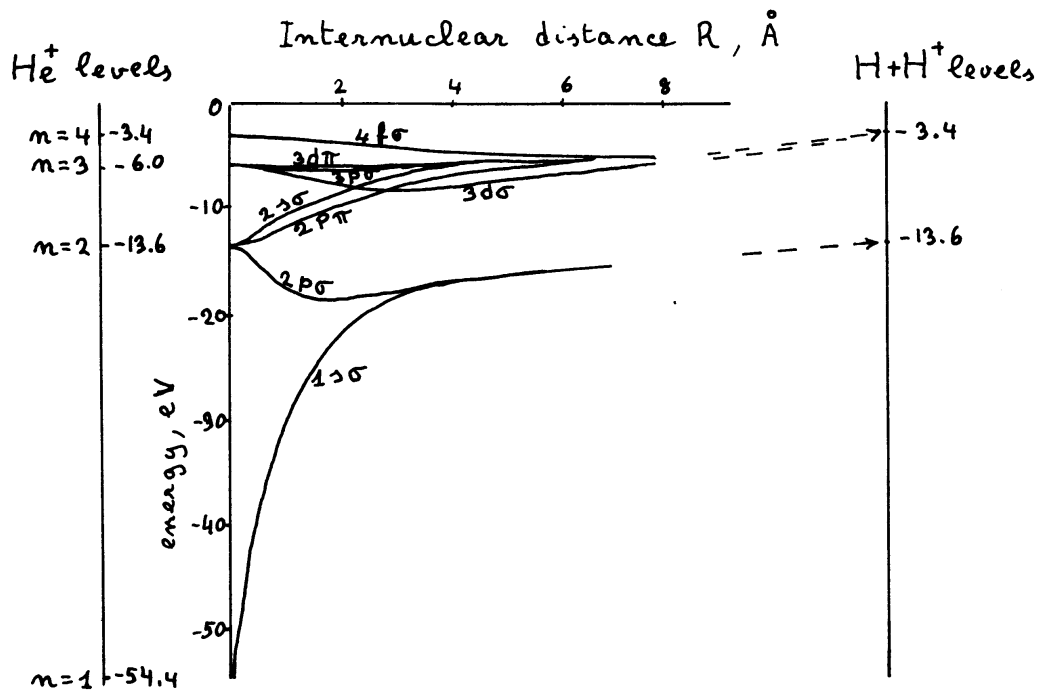


Abbildung 11.9: Der Anteil der elektronischen Energie für das H_2^+ -Molekülion als Funktion des Kernabstands R . Hier ist $E(R) - e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$ aufgetragen, von der Potentialkurve ist also der Anteil der Coulombabstoßung der Protonen abgezogen. Im Limes $R \rightarrow 0$ ist hier zu erkennen, 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]

11.1.4 Das H₂-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 H₂-Wellenfunktion einerseits aus zwei H₂⁺-Wellenfunktionen zusammensetzen, oder andererseits aus Wellenfunktionen für Wasserstoff-Atome.

(a) Molekülorbital-Näherung für das H₂-Molekül

Der Ansatz für eine Wellenfunktion mit symmetrischen Ortsanteil ist hier:

$$\Psi = \underbrace{[\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)]}_{\text{Spinanteil} \rightarrow \text{Antisymmetrie bzgl. Teilchenaustausch}} \times \Psi_s(\vec{r}_1) \Psi_s(\vec{r}_2) \quad . \quad (11.20)$$

Mit den symmetrischen H₂⁺-Ortswellenfunktionen für jeweils ein Elektron nach Gl. (11.17) wird daraus

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{2 + S_{AB}} [\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)] \times \\ &\quad \{[\Phi_A(\vec{r}_1) + \Phi_B(\vec{r}_1)] \cdot [\Phi_A(\vec{r}_2) + \Phi_B(\vec{r}_2)]\} \quad (11.21) \\ &= \frac{1}{2 + S_{AB}} [\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)] \times \\ &\quad \{\Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_A(\vec{r}_2) + \Phi_B(\vec{r}_1) \Phi_B(\vec{r}_2) + \Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_B(\vec{r}_2) + \Phi_B(\vec{r}_1) \Phi_A(\vec{r}_2)\} \quad (11.22) \end{aligned}$$

(b) Heitler-London-Näherung für das H₂-Molekül

Die Moleküllwellenfunktion wird hier direkt aus zwei Grundzustands-Wasserstoff-Wellenfunktionen konstruiert. Der Ansatz für eine Wellenfunktion mit symmetrischem Ortsanteil ist

$$\Psi_g = \underbrace{[\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)]}_{\text{antisymmetrische Spinfunktion}} \times \underbrace{[\Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_B(\vec{r}_2) + \Phi_B(\vec{r}_1) \Phi_A(\vec{r}_2)]}_{\text{symmetrische Ortswellenfunktion „gerade“}} \times \mathcal{N} \quad . \quad (11.23)$$

\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

$$\Psi_u = \chi^+(1)\chi^+(2) \times [\Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_B(\vec{r}_2) - \Phi_B(\vec{r}_1) \Phi_A(\vec{r}_2)] \times \mathcal{N} \quad . \quad (11.24)$$

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 $\Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_A(\vec{r}_2)$ und $\Phi_B(\vec{r}_1) \Phi_B(\vec{r}_2)$. 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 $\Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_B(\vec{r}_2)$ und $\Phi_B(\vec{r}_1) \Phi_A(\vec{r}_2)$. In einer verbesserten Näherung werden die ionischen Zustände deshalb als Beimischung mit einem Gewichtungsparmeter behandelt. In einem Variationsverfahren wird der bestmögliche Gewichtungsparmeter bestimmt.

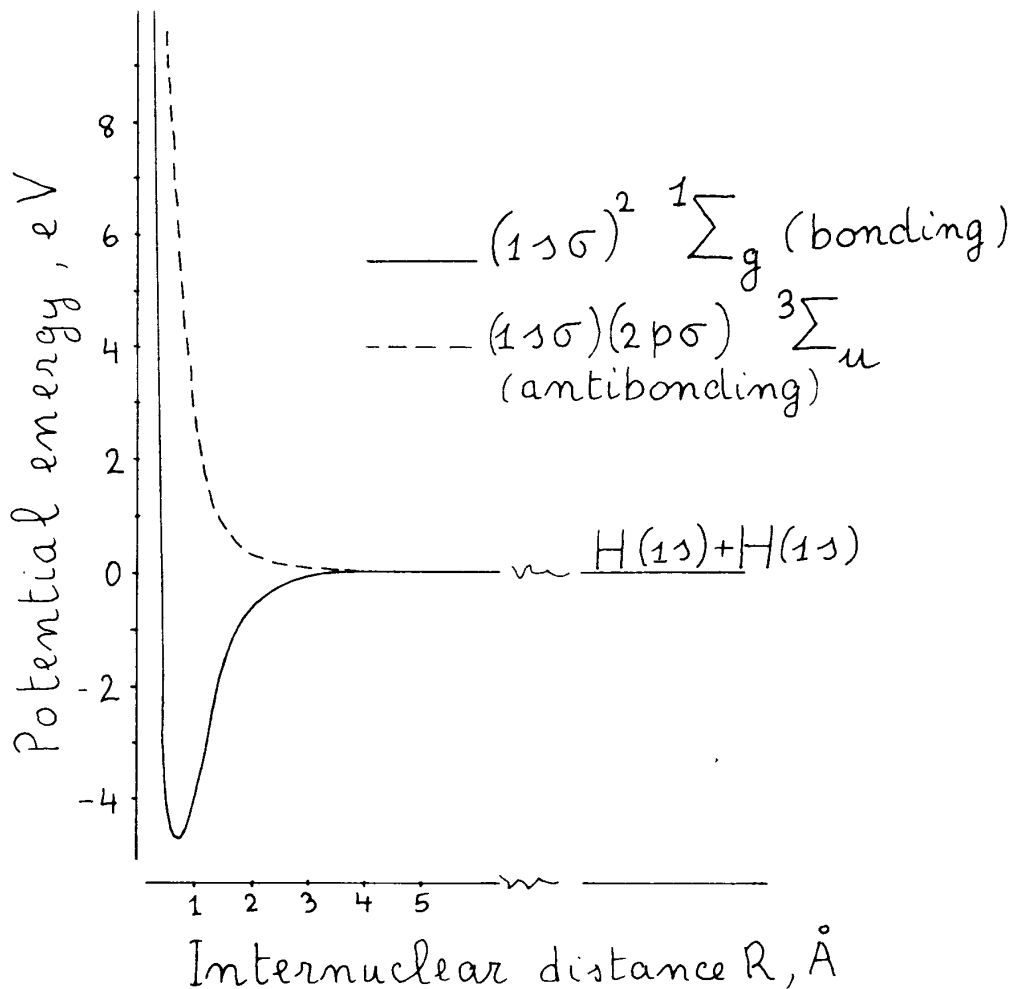


Abbildung 11.10: Potentialkurven für das H_2 -Molekül als Funktion des Kernabstands R . Bei der oberen, nicht-bindenden Potentialkurve ist der Spin-Zustand ein Triplett-Zustand mit Gesamtspin $S = 1$ und die untere, bindende Potentialkurve ist ein Singulett-Zustand mit $S = 0$. Bezogen auf den Limes entfernter Kerne $R \rightarrow \infty$ ist die Bindungsenergie $E_B = -4,47 \text{ eV}$ bei einem Gleichgewichtsabstand $R_e = 0,074 \text{ nm}$. – 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

Die Notation der Terme bei Atomen ist (zur Erinnerung):

$${}^{2S+1}L_J \quad (11.25)$$

mit der Spin-Multiplizität $2S + 1$, dem Gesamt-Bahndrehimpuls L und dem Gesamt-Elektronendrehimpuls J .

Der Gesamt-Bahndrehimpuls wird dabei mit Buchstaben codiert:

$L =$	0	1	2	3	
Bezeichnung	S	P	D	F	...

Die entsprechende Notation der Terme bei zweiatomigen Molekülen ist:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega,g/u}^{\pm} \quad (11.26)$$

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. $\Psi^+(x, y, z) = +\Psi^+(-x, y, z)$, $\Psi^-(x, y, z) = -\Psi^-(-x, y, z)$, 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“, $\Psi_g(\vec{r}) = +\Psi_g(-\vec{r})$ und u steht für „ungerade“, $\Psi_u(\vec{r}) = -\Psi_u(-\vec{r})$.

Die Projektion des Gesamt-Bahndrehimpulses auf die Molekülachse Λ wird mit großen griechischen Buchstaben codiert:

$\Lambda =$	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,

$$\Psi_{\{k\}}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = \chi(\{\vec{R}_j\}) \cdot \Psi_{\{k\}}^0(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad , \quad (11.27)$$

wobei $\{\vec{R}_j\}$ den Satz von Kern-Koordinaten darstellt, $\{\vec{r}_i\}$ ist der Satz von elektronischen Koordinaten. In Gleichung (11.27) ist $\chi(\{\vec{R}_j\})$ die Wellenfunktion der Kernbewegung und $\Psi_{\{k\}}^0(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ ist die elektronische Wellenfunktion für das starre Molekül mit den Quantenzahlen $\{k\}$. Die Kernkoordinaten $\{\vec{R}_j\}$ sind hier lediglich ein Satz von Parametern.

Mit diesem Produktansatz separiert die Schrödingergleichung in eine Schrödingergleichung für das Elektronenproblem und folgende Schrödingergleichung für die Bewegung der Kerne:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M_A} \Delta_A + \frac{-\hbar^2}{2M_B} \Delta_B + E_{\text{pot}}(\{\vec{R}_j\}; \{k\}) \right) \chi(\{\vec{R}_j\}) = E \chi(\{\vec{R}_j\}) \quad . \quad (11.28)$$

Dabei ist $E_{\text{pot}}(\{\vec{R}_j\}; \{k\})$ die Potentialkurve aus dem Elektronen-Problem des starren Moleküls im elektronischen Zustand mit dem Satz von Quantenzahlen k und dem Parameter-Satz von Kernkoordinaten $\{\vec{R}_j\}$.

Im Schwerpunktsystem lautet die Schrödingergleichung für die Bewegung der Kerne im zweiatomigen Molekül

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M} \Delta + E_{\text{pot}}(R; k) \right) \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}) \quad , \quad (11.29)$$

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,

$$\chi(R, \vartheta, \varphi) = S(R) \cdot Y(\vartheta, \varphi) \quad . \quad (11.30)$$

Die Behandlung des Winkelanteils ist 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

$$\left\{ \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} \left[E - E_{\text{pot}} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \right] \right\} S(R) = 0 \quad . \quad (11.31)$$

11.2.1 Der starre Rotator

Für konstanten Kernabstand verschwindet der erste Term in der Gl. (11.31) 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,

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \quad . \quad (11.32)$$

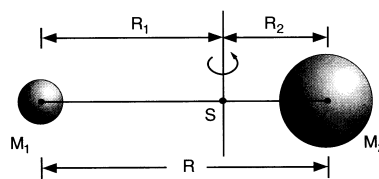


Abbildung 11.11: Das zweiatomige Molekül als starrer Rotator

[aus: Demtröder, Experimentalphysik 3]

Alternative Überlegung zur Rotationsenergie: Betrachten wir einen starren Rotator, dann ist die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{|J|^2}{I} \quad (11.33)$$

mit dem Trägheitsmoment $I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = MR^2$. $|J| = I \omega$ ist der Betrag des Drehimpulses, quantenmechanisch $|J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$. Damit ergibt sich Gl. (11.32) für die Rotationsenergie.

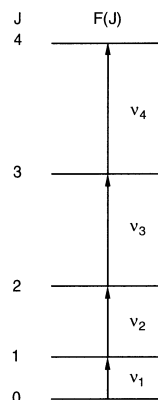


Abbildung 11.12: Bitte beachten: Die Energieniveaus für den starren Rotator sind *nicht* äquidistant, sondern der Abstand zwischen benachbarten Rotationsenergieniveaus wächst linear mit der Rotationsquantenzahl J .

[aus: Demtröder, Experimentalphysik 3]

11.2.2 Zentrifugalaufweitung

Durch die Rotation wird der Kernabstand aufgeweitet. Dadurch wird das Trägheitsmoment größer und bei gleichem Drehimpuls wird die Rotationsenergie kleiner,

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2M^2kR_e^6} + \dots \quad , \quad (11.34)$$

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, $J = 0$. Die Lösungen von Gl. (11.31) 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

$$\vec{F}_r = -k (R - R_e) \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|} \quad . \quad (11.35)$$

Die Energieniveaus zur Vibrationsquantenzahl ν sind dann

$$E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (11.36)$$

mit der Frequenz $\omega = \sqrt{k/M}$, wobei M die reduzierte Masse ist. Diese Energieniveaus sind äquidistant mit einem Abstand

$$\Delta E = \hbar\omega \quad . \quad (11.37)$$

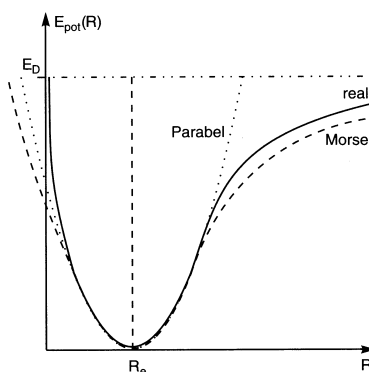


Abbildung 11.13: Ein reales Molekülpotential kann in der Nähe des Minimums durch ein harmonisches Potential genähert werden. Die Abweichung bei höheren Vibrationsquantenzahlen führt dazu, dass der Abstand zwischen benachbarten Energieniveaus mit zunehmender Vibrationsenergie kleiner wird.

[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 einfachem 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: (ν'', J'') und oben (ν', J') .

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):

$$\Delta\nu = \nu' - \nu'' = \pm 1 \quad . \quad (11.38)$$

Auswahlregel für die Rotation:

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1 \quad , \quad (11.39)$$

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

$$\bar{\nu}(\nu', J' \leftrightarrow \nu'', J'') = \bar{\nu}_0 + B'_\nu J'(J'+1) - D'_\nu J'^2(J'+1)^2 - B''_\nu J''(J''+1) + D''_\nu J''^2(J''+1)^2 \quad . \quad (11.40)$$

Dabei ist $\bar{\nu}_0$ der sogen. Bandenursprung, die Terme $B_\nu = B_e - \alpha_e(\nu + 1/2)$ sind die Rotationskonstanten mit

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c M R_e^2} \quad , \quad (11.41)$$

und die Terme $D_\nu = D_e - \beta_e(\nu + 1/2)$ berücksichtigen die Zentrifugalaufweitung mit

$$D_e = \frac{\hbar^3}{4\pi c k M^2 R_e^6} \quad . \quad (11.42)$$

Die Terme mit α_e und β_e sind Korrekturterme, die die Abhängigkeit der Rotationskonstante von der Schwingungsquantenzahl berücksichtigen ($\alpha_e \ll B_e$ und $\beta_e \ll D_e$).

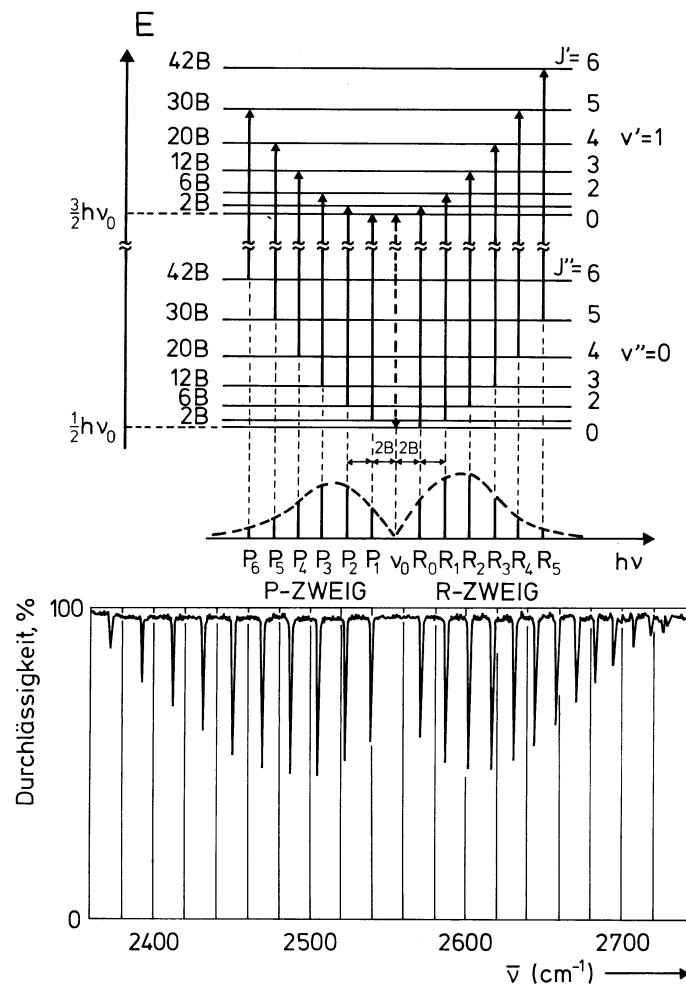


Abbildung 11.14: Unten: eine Bande aus dem Rotations-Schwingungsspektrum des HBr. Oben ist das Termschema mit den Übergängen gezeigt. Die Stärke der Absorptionslinien hängt von der thermischen Besetzung der Ausgangszustände ab. Die Linien im P- und im R-Zweig werden durchnummeriert, wobei die Nummer 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]

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

$$\begin{aligned} \Delta J = J'_i - J''_k = +1 & \quad \text{R-Zweig} \\ \Delta J = -1 & \quad \text{P-Zweig} \\ \Delta J = 0 & \quad \text{Q-Zweig} \end{aligned} ,$$

wobei die Q-Linien nur auftreten, wenn $\Delta\Lambda = \pm 1$, wenn sich also die Projektion des Elektronen-Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse ändert.

Beispiel dazu: 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 einzuzichnen.

Das Franck-Condon-Prinzip besagt, dass ein elektronischer Übergang umso wahrscheinlicher ist, je größer das Überlappintegral der beteiligten Schwingungswellenfunktionen ist.

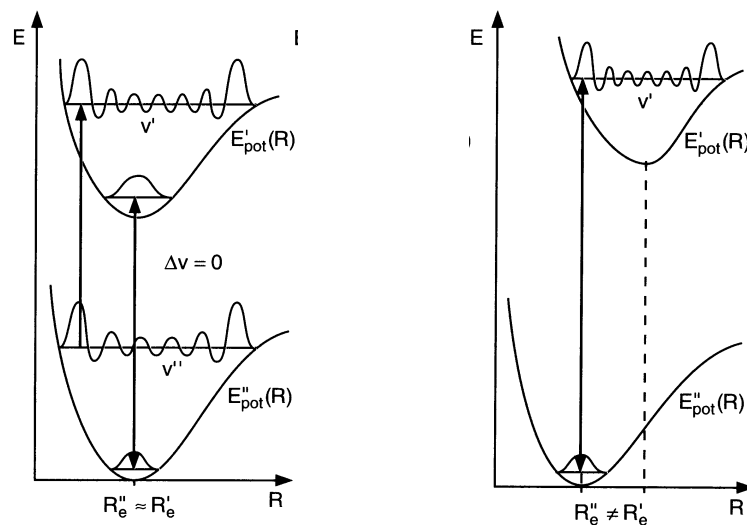


Abbildung 11.15: Zum Franck-Condon Prinzip. links: Wenn die Potentialkurven für den unteren elektronischen Zustand und den oberen elektronischen Zustand ähnlichen Verlauf haben, und die Minima bei annähernd gleichem Kernabstand liegen, dann sind die Franck-Condon-Faktoren für Übergänge mit kleinem $\Delta\nu$ maximal. rechts: Wenn die Potentialkurven für den unteren und für den oberen Zustand gegeneinander verschoben sind, dann haben Übergänge mit $\Delta\nu \neq 0$ 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.

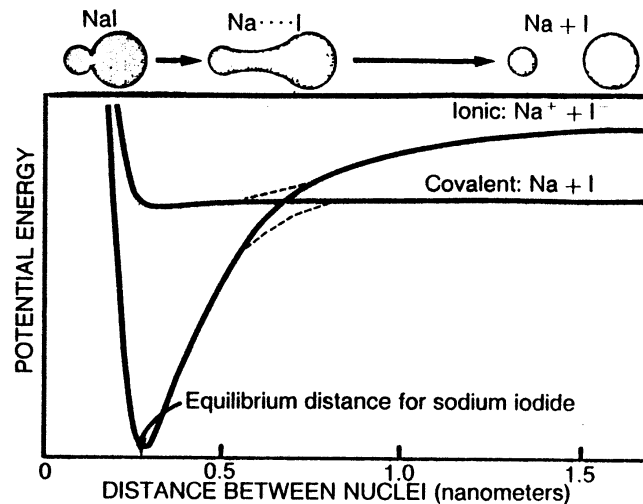


Abbildung 11.16: Aus dem Grundzustand des NaI-Moleküls wird durch einen kurzen Laserpuls ein Wellenpaket in einen höherliegenden Zustand angeregt. Der höherliegende Zustand hat hier für kleine Kernabstände kovalenten Charakter und für große Kernabstände ionischen Charakter. Ein zweiter kurzer Abfrage-Laserpuls 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]

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 „schwapp“ für den der 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, so dass 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 „schwapppt“ wird ein Teil des Wellenpaket durch einen adiabatischen Übergang in den ungebundenen Teil der kovalenten Potentialkurve „ausgekoppelt“.

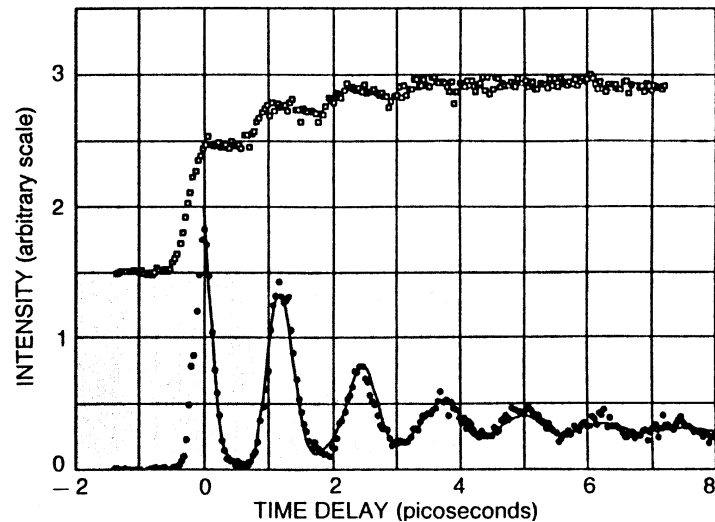


Abbildung 11.17: Für zwei verschiedene Wellenlängen des Abfrage-Laserpulses ist die Fluoreszenz aus dem höherliegenden Zustand als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfrage-Laserpuls aufgetragen.

[aus: Gruebele & Zewail, Phys. Today, May 1990, pp. 24]

11.3.1 Landau-Zener-Übergänge

Ein allgemeines Modell für Übergänge an Niveaureuzungen ist das Landau-Zener-Modell. Dieses Modell kann auf das „Aus koppeln“ eines Teils des Wellenpakets in Abb. (11.17) angewendet werden.

Dazu wird eine vermiedene Niveaureuzungen 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 Fall der ionische und der kovalente Zustand, die sich bei einem bestimmten Kernabstand kreuzen. Ein Störoperator V kople 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

$$(H_0 + V) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad \text{mit} \quad |\Psi\rangle = C_a |\varphi_a\rangle + C_b |\varphi_b\rangle \quad (11.43)$$

gelöst werden: Die Diagonal-Elemente des Störoperators sollen verschwinden $V_{aa} = V_{bb} =$

0, und es bleibt

$$(E_a - E) \cdot C_a + V_{ab} \cdot C_b = 0 \quad (11.44)$$

$$(E_b - E) \cdot C_b + V_{ba} \cdot C_a = 0 \quad , \quad (11.45)$$

woraus für die gestörten Energie-Eigenwerte folgt

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(E_a + E_b) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4|V_{ab}|^2} \quad . \quad (11.46)$$

Durch die Kopplung wird also die Kreuzung der Energieniveaus vermieden und der energetische Abstand von E_1 und E_2 am vermiedenen 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

$$H = \begin{bmatrix} \alpha & V \\ v & -\alpha \end{bmatrix} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{2}(E_a - E_b) \quad (11.47)$$

betrachtet, wobei die Kopplung V als zeitlich konstant angesehen wird und der Energieabstand sich linear mit der Zeit über den vermiedenen Kreuzungspunkt hinweg ändern soll $\alpha = \lambda \cdot t$. In unserem Fall entspricht diese Zeitabhängigkeit näherungsweise dem Durchgang des Kernabstands durch den vermiedenen Kreuzungspunkt während der Schwingung des Wellenpakets.

Gefragt ist die Wahrscheinlichkeit für den Populationstransfer zwischen den Potentialkurven. Zu lösen ist dafür die zeitabhängige Schrödingergleichung in der ungekoppelten Basis

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix} = \Lambda \cdot \begin{bmatrix} \tau & 1 \\ 1 & -\tau \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix} \quad , \quad (11.48)$$

mit dem Parameter für die Kopplungsstärke

$$\Lambda = \frac{V^2}{\lambda \cdot \hbar} \quad , \quad (11.49)$$

und $\tau = T/\tau_0$, $\tau_0 = V/\lambda$. Die Anfangsbedingungen sind

$$|C_a(-\infty)| = 1 \quad \text{und} \quad C_b(-\infty) = 0 \quad . \quad (11.50)$$

Das Ergebnis für die Wahrscheinlichkeit für den Populationstransfer ist (L. D. Landau (1932) und C. Zehner (1932))

$$P_b = |C_b(+\infty)|^2 = 1 - \exp(-\pi \cdot \Lambda) \quad . \quad (11.51)$$

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: loc. cit. 83 (1991) 349.

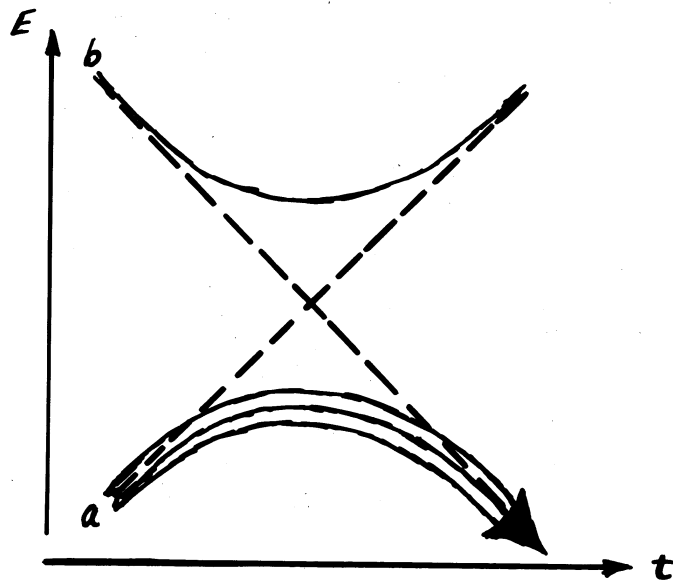
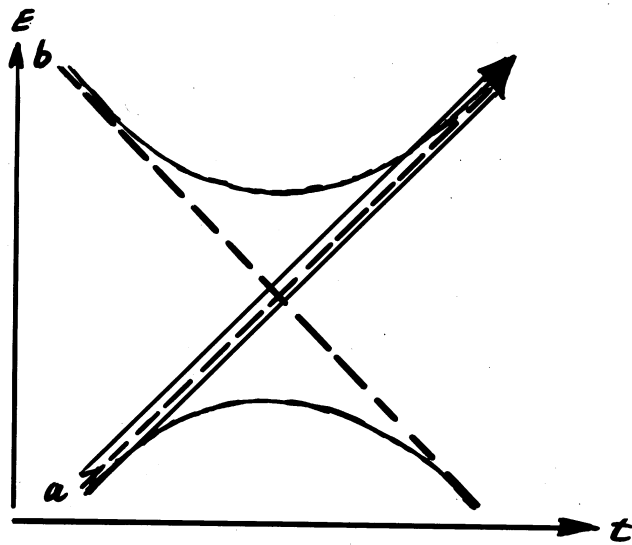


Abbildung 11.18: Oben: Grenzfall schwacher Kopplung für das Landau-Zener-Modell. Hier ist Λ klein, nach Gl. (11.51) findet also näherungsweise kein Populationstransfer statt, $P_b \approx 0$.

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. (11.51) findet näherungsweise vollständiger Populationstransfer statt, $P_b \approx 1$.

12 Quanteninformationsverarbeitung

Darstellung folgt: Ch. J. Foot, Atomic Physics, Chap. 13

12.1 Qubits

Die kleinste Informationseinheit in einem gewöhnlichen Computer ist das Bit, also eine einstellige binäre Zahl, mit den Werten 0 und 1.

Bei einem Quantencomputer ist die Informationseinheit ein Qubit – der Zustand eines Quantensystems etwa mit den Eigen-Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$. Ein Beispiel dafür ist ein Spin-1/2-System mit den Eigen-Zuständen $|m_s = -1/2\rangle$ und $|m_s = +1/2\rangle$.

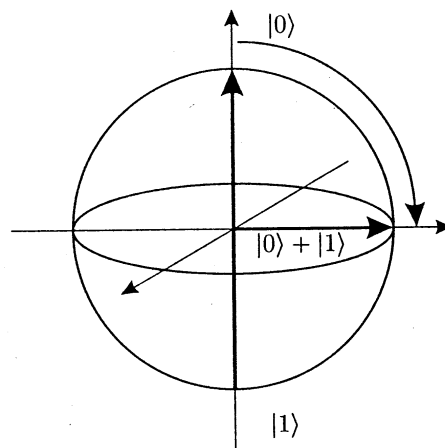


Abbildung 12.1: Darstellung eines Qubits auf der Bloch-Kugel. Der Zustand $|0\rangle$ liegt oben am Nordpol und der Zustand $|1\rangle$ liegt unten am Südpol. Die Achsen in der Äquatorialebene sind die Kohärenz und die Quadratur-Komponente dazu. (Siehe das frühere Kapitel zur Licht-Atom-Wechselwirkung.) [aus: Foot, Atomic Physics]

Allgemein ist der Zustand eines Qubits eine Superposition der Eigenzustände

$$\Psi_{\text{Qubit}} = a|0\rangle + b|1\rangle \quad , \quad (12.1)$$

mit der Normierungsbedingung $|a|^2 + |b|^2 = 1$. Dies kann auch in der Form

$$\Psi_{\text{Qubit}} = \left\{ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |0\rangle + e^{i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |1\rangle \right\} e^{i\phi'} \quad (12.2)$$

dargestellt werden.

Diese Darstellung hat neben dem gemeinsamen Phasenfaktor ϕ' einen *kontinuierlichen* Werte-Bereich für die „Mischungswinkel“ θ und ϕ . Dies erweckt den Eindruck, dass ein Qubit mehr klassische Informationen „speichern“ kann als ein gewöhnliches Bit.

Dem ist aber *nicht* so, der klassische Informationsgehalt eines Qubits ist wie der eines gewöhnlichen Bits: Die klassische Information in einem Qubit bekommt man durch eine

Messung. Als Ergebnis der Messung ist das System im gemessenen Zustand und eine etwaige Superposition ist zerstört.

Unitäre Operationen mit Qubits lassen sich auf der Bloch-Kugel darstellen. Ein Beispiel ist die sogen. *Hadamard*-Transformation mit der Transformationsmatrix

$$\hat{U}_H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad , \quad (12.3)$$

die die Transformation

$$\hat{U}_H|0\rangle \rightarrow |0\rangle + |1\rangle \quad (12.4)$$

$$\hat{U}_H|1\rangle \rightarrow |0\rangle - |1\rangle \quad (12.5)$$

bewirkt. In der Abb. (12.1) transformiert die Hadamard-Transformation den Zustand $|0\rangle$ am "Nordpol", in den gezeigten Überlagerungs-Zustand in der Äquatorebene.

12.2 Verschränkung

Von Verschränkung (engl. entanglement) spricht man dann, wenn die Wellenfunktion etwa eines Zweiteilchen-Systems *nicht* in zwei Einteilchen-Wellenfunktionen faktorisiert werden kann.

Ein Beispiel ist die Wellenfunktion für ein System mit zwei unterscheidbaren Qubits 1 und 2, wobei die tiefgestellte Zahl das jeweilige System kennzeichnet,

$$\Psi = |0\rangle_1 |1\rangle_2 - |1\rangle_1 |0\rangle_2 \quad (12.6)$$

$$\equiv |01\rangle - |10\rangle \quad . \quad (12.7)$$

Diese Wellenfunktion kann nicht als Produkt von Wellenfunktionen der Einteilchensysteme geschrieben werden:

$$\Psi \neq \Psi_1 \Psi_2 \quad . \quad (12.8)$$

Das kann man sehen, indem man das Produkt von Einteilchen-Wellenfunktionen schreibt als

$$\Psi_1 \Psi_2 = [a|0\rangle + b|1\rangle]_1 \times [c|0\rangle + d|1\rangle]_2 \quad (12.9)$$

$$= a|0\rangle_1 c|0\rangle_2 + a|0\rangle_1 d|1\rangle_2 + b|1\rangle_1 c|0\rangle_2 + b|1\rangle_1 d|1\rangle_2 \quad . \quad (12.10)$$

Man findet keine Kombination der Koeffizienten a , b , c , und d , so dass nur die beiden Terme $|0\rangle_1 |1\rangle_2$ und $|1\rangle_1 |0\rangle_2$ übrig bleiben.

Nicht verschränkt ist dagegen der Zustand

$$|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle \quad , \quad (12.11)$$

weil er als Produkt von Einteilchenzuständen geschrieben werden kann,

$$[|0\rangle + |1\rangle]_1 \times [|0\rangle + |1\rangle]_2 \quad . \quad (12.12)$$

Verschränkung ist uns bereits begegnet im Zusammenhang mit dem EPR-Paradoxon (siehe Kapitel 5).

Verschränkung führt zu völlig anderen Eigenschaften als von klassischen Systemen her erwartet und das macht den großen Unterschied zwischen Quantencomputing und gewöhnlichem Computing aus.

Verschränkung hat Korrelationen zur Folge. Realisiert man beispielsweise ein System aus zwei Qubits in Form von zwei Ionen in einer Ionenfalle. $|0\rangle$ bezeichne einen Zustand der beim Beleuchten des Ions mit Laserlicht keine Fluoreszenz zeigt und $|1\rangle$ bezeichne einen Zustand, der Fluoreszenz zeigt. Dann ergibt eine Messung an ein System, das im verschränkten Zustand $|01\rangle - |10\rangle$ präpariert ist, Fluoreszenz entweder bei dem einen Ion oder bei dem anderen Ion. Dabei ist zufällig, ob das Ion 1 etwa bei einer Messung leuchtet oder nicht. Es wird aber stets eine Korrelation mit dem anderen Ion beobachtet.

Umgekehrt bedeutet aber Korrelation nicht zwangsläufig Verschränkung. Wenn man beispielsweise in einem rein klassischen Experiment mit einer Urne und einer schwarzen und einer weißen Kugel beide Kugeln nacheinander zieht, dann findet man gleichfalls eine Korrelation.

Quanteninformation kann in einem verschränkten System als kombinierte Eigenschaft der Qubits gespeichert werden. Diese Quanteninformation enthält mehr Information als in den einzelnen Komponenten gespeichert werden kann. Diese Quanteninformation ist aber fragil und wird durch Dekohärenz zerstört.

12.3 Gatter für Quantenlogik

Jede unitäre Operation für das Quantencomputing kann zusammengesetzt werden aus (1) der Manipulation der einzelnen Qubits und (2) aus einer Operation, die Qubits miteinander verknüpft.

Ein Beispiel für eine Operation die zwei Qubits miteinander verknüpft ist das controlled-NOT (CNOT) Gatter. Die Transformation durch ein CNOT-Gatter ist

$$|00\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (12.13)$$

$$|01\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (12.14)$$

$$|10\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (12.15)$$

$$|11\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (12.16)$$

das zweite Qubit ändert also den Wert, wenn das erste Qubit eins ist. (In der gewöhnlichen digitalen Elektronik wird das entsprechende Gatter exclusive-OR (XOR) genannt.)

Die Transformation eines allgemeinen zwei-Qubit Zustands ist

$$\hat{U}_{\text{CNOT}} \{A|00\rangle + B|01\rangle + C|10\rangle + D|11\rangle\} \quad (12.17)$$

$$\rightarrow \{A|00\rangle + B|01\rangle + D|10\rangle + C|11\rangle\} \quad (12.18)$$

mit den komplexen Zahlen A , B , C und D , die den Betrag und die Phase der Zustände innerhalb der Superposition darstellen.

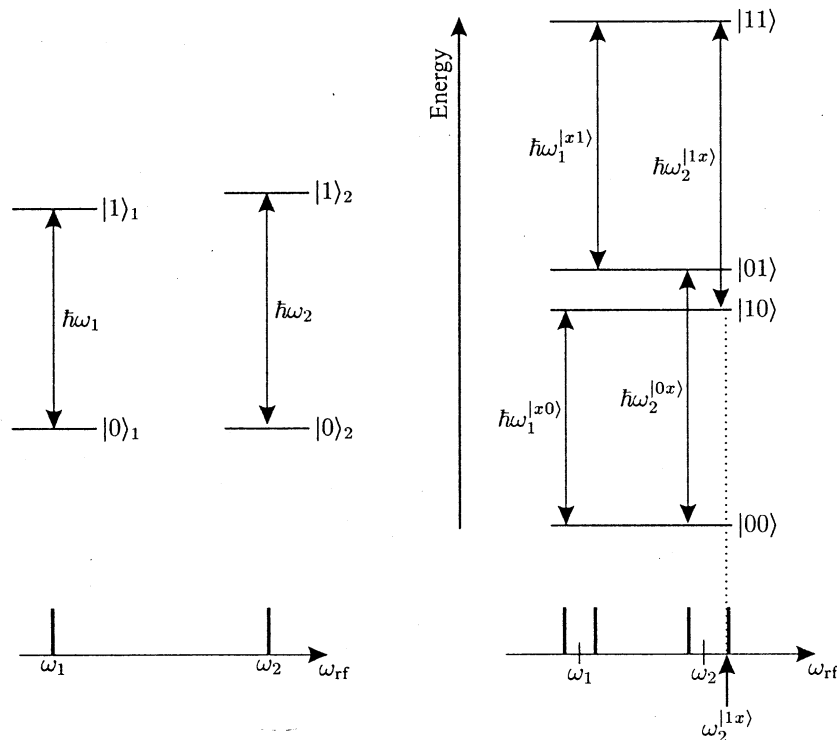


Abbildung 12.2: Für ein Quantengatter können Kernspins in einem Molekül verwendet werden, bei denen die Kernspin-Frequenz des einen Qubits vom Zustand des anderen Qubits abhängt. Dies ist hier schematisch dargestellt. Links im Teil (a) zwei nicht-wechselwirkende Qubits. Die Übergangsfrequenz für das Qubit $|x\rangle_1$ ist ω_1 und die Übergangsfrequenz für das Qubit 2 ist ω_2 . Rechts im Teil (b) das Energieschema für zwei wechselwirkende Qubits: Die Übergangsfrequenz für ein Qubit hängt vom Zustand des anderen Qubits ab. Die Übergangsfrequenz für das Qubit 2 ist beispielsweise $\omega_2^{|1x\rangle}$, wenn das Qubit 1 im Zustand $|1\rangle$ ist – das ist der Übergang $|11\rangle \leftrightarrow |10\rangle$. Ein Hochfrequenz-Puls bei der Kreisfrequenz $\omega_2^{|1x\rangle}$ wirkt also auf das Qubit 2 genau dann, wenn das Qubit 1 im Zustand $|1\rangle_1$ ist. Ein π -Puls bei $\omega_2^{|1x\rangle}$ „schaltet“ das Qubit 2 also dann, wenn Qubit 1 im Zustand $|1\rangle_1$ ist – ein Beispiel für die Realisierung eines CNOT-Gatters.

[aus: Foot, Atomic Physics]

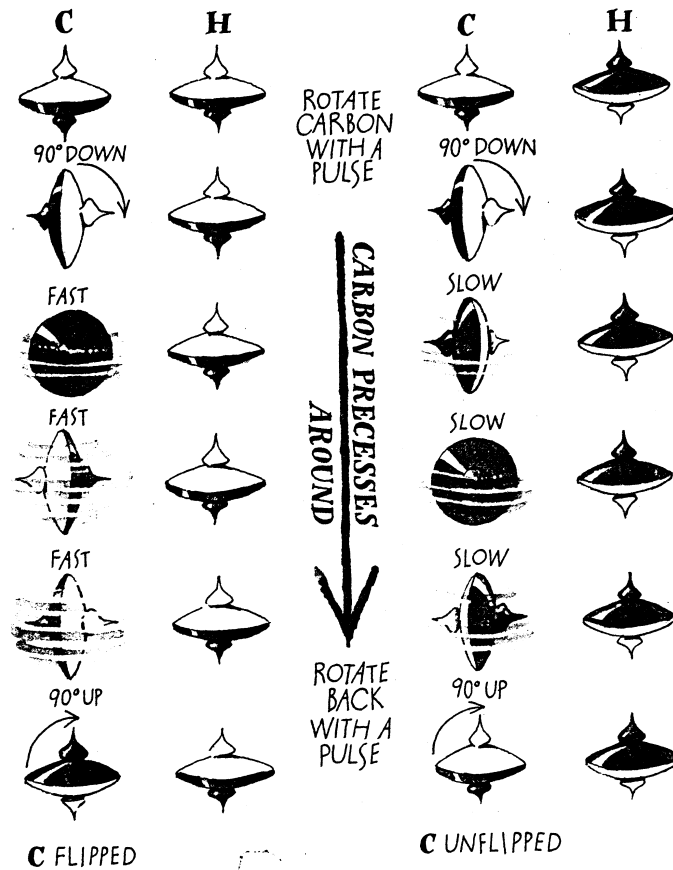


Abbildung 12.3: Beispiel für ein CNOT-Gatter mit dem Chloroform-Molekül CHCl₃. (Verwendet wird das Kohlenstoff-Isotop ¹³C, das einen Kernspin hat). Von oben nach unten passiert Folgendes: zunächst wird der Kohlenstoff-Kernspin mit einem $\pi/2$ -Puls gedreht, dann wird eine Zeit gewartet und anschliessend ein zweiter $\pi/2$ -Puls für Kohlenstoff angelegt. Die Kernspin-Frequenz des Kohlenstoffs hängt nun vom Zustand des Wasserstoff-Kernspins ab. Auf der linken Seite ist der Wasserstoff-Kernspin im Zustand eins und die Kernspin-Frequenz des Kohlenstoffs ist „schnell“. Auf der rechten Seite ist der Wasserstoff-Kernspin im Zustand null und die Kernspin-Frequenz des Kohlenstoffs ist „langsam“. Wenn die Dauer der Wartezeit entsprechend gewählt ist, dann bewirkt der zweite $\pi/2$ -Puls eine Inversion des Kohlenstoff-Kernspins genau dann, wenn der Wasserstoff-Kernspin im Zustand eins ist – ein CNOT-Gatter.

[aus: Gershenfeld & Chuang, Sci. Am. June 1998 pp. 50]

Bemerkung: Wie bei Abb. (12.2) diskutiert, könnte man im Prinzip auch einfach einen π -Puls verwenden. Hier wird stattdessen ein Ramsey-Schema mit zwei $\pi/2$ -Pulsen und Wartezeit verwendet.

12.4 Parallelismus beim Quantum-Computing

Ein Quantengatter kann als Superposition aller Eingangs-Zustände präpariert werden, z. B. für den Fall von $N = 3$ Qubits:

$$\begin{aligned} \Psi = & A|000\rangle + B|001\rangle + C|010\rangle + D|011\rangle \\ & + E|100\rangle + F|101\rangle + G|110\rangle + H|111\rangle \quad . \end{aligned} \quad (12.19)$$

Durch das Quanten-Computing wird nun Ψ mit dem Operator \hat{U} transformiert,

$$\Psi' = \hat{U}\Psi \quad (12.20)$$

$$= A\hat{U}|000\rangle + B\hat{U}|001\rangle + \dots \quad . \quad (12.21)$$

Im Falle von $N = 3$ Qubits wird also die Rechnung (Transformation) für alle acht möglichen Eingangszustände simultan ausgeführt.

Dieser Parallelismus ist der Riesen-Vorteil beim Quanten-Computing, weil die Anzahl der möglichen Eingangszustände exponentiell mit der Zahl der Qubits wächst. Mit einem 64-Qubit Quantengatter (derzeit noch nicht realisierbar) können im Prinzip $2 \cdot 10^{19}$ Zustände parallel verarbeitet werden.

Aber: Bei einer Messung am Ende der Rechnung kommt nur *ein* Zustand heraus. Die Messung kann aber so gemacht werden, dass sie etwas über alle Zustände verrät. Ein Beispiel dazu ist: wenn ein Register von Qubits als binäre Zahl aufgefasst wird, und es wird stets für das geringst-wertige Qubit eine Null gemessen, dann besteht die Superposition von Zuständen aus lauter geraden Zahlen.

12.5 Faktorisierung von großen Zahlen

Die Faktorisierung / Primzahlzerlegung von großen Zahlen ist ein Problem, das mit herkömmlichen Computern schwer lösbar ist. „Schwer“ bedeutet, dass der Aufwand z. B. exponentiell mit der Anzahl der Stellen steigt. Das umgekehrte Problem, die Multiplikation von Zahlen ist dagegen „leicht“ machbar. Auf diesem stark unterschiedlichen Aufwand für Problem und inverses Problem beruhen kryptographische Verfahren.

Der Parallelismus von Quantencomputern kann verwendet werden, um die Faktorisierung von großen Zahlen „leicht“ zu lösen. „Leicht“ bedeutet, dass der Aufwand z. B. proportional mit der Anzahl der Stellen steigt.

P. W. Shor hat 1994 einen Algorithmus vorgestellt, der hier die Vorteile des Quanten-Computings zum Tragen bringt. Betrachtet wird anstelle der Faktorisierung von großen Zahlen das verwandte Problem, die Periode r einer periodischen Funktion f zu finden.

In Abb. (12.4) Teil (a) wird ein Quanten-Computer mit den Quanten-Registern X und Y auf den Zustand Null für beide Register initialisiert. Das Register X soll im folgenden die Argumente von f enthalten und das Register Y die Funktionswerte. Die Breite w des Registers X ist groß genug, dass die Zahl der möglichen Zustände $Q = 2^w$ größer ist als

das Quadrat der größten erwarteten Periode. Das Y Register soll breit genug sein, dass alle Funktionswerte von f gespeichert werden können.

In (b) wird das Quanten-Register X auf eine gleichförmige Überlagerung aller möglichen Eingangszustände gebracht.

Nach dem Schritt (c) enthält das Quanten-Register Y die Funktionswerte f . Nachdem das Quanten-Register X mit den Argumenten dafür eine Überlagerung aller möglicher Eingangszustände ist, ist das Quanten-Register Y eine kohärente Überlagerung der entsprechenden Ergebnisse. Nachdem die gesuchte Periode r kleiner als Q ist, enthält die Darstellung X - Y mindestens \sqrt{Q} vollständige Perioden.

Im Schritt (d) wird eine diskrete Fourier-Transformation auf dem X Register durchgeführt. Diese Fourier-Transformation kann als unitäre Operation implementiert werden, wofür $\mathcal{O}(w^2)$ XOR Operationen und Rotationen benötigt werden. Die Werte von X häufen sich dann bei Positionen einer Vielfachen der Frequenz Q/r .

Im Schritt (e) wird der Zustand des X -Registers gemessen. Das Ergebnis k ist eine ganze Zahl in der Nähe eines Vielfachen der Frequenz Q/r , woraus die Periode r bestimmt werden kann.

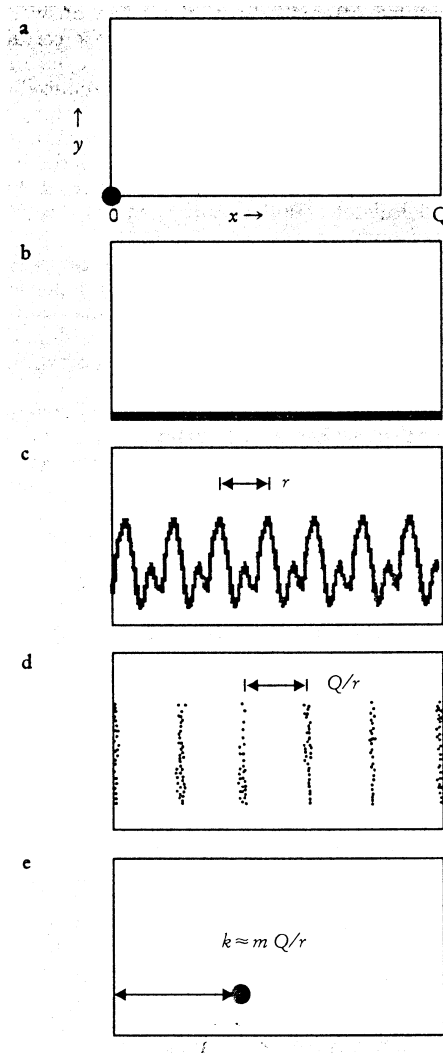


Abbildung 12.4: Schema des Shor-Algorithmus. Erläuterung siehe Text.

[aus: Bennett, Phys. Today Oct. 1995 pp. 24]

12.6 Thermodynamik von Computern

Unter anderem im Zusammenhang mit Quanten-Computing stellt sich die Frage: Wieviel Energie braucht man mindestens für eine Rechnung?

Die Antwort ist, dass es für das Rechnen kein prinzipielles unteres Energie-Limit gibt – solange die Rechnung reversibel ist. Die unitären Transformationen beim Quanten-Computing sind ein Beispiel für eine reversible Rechnung.

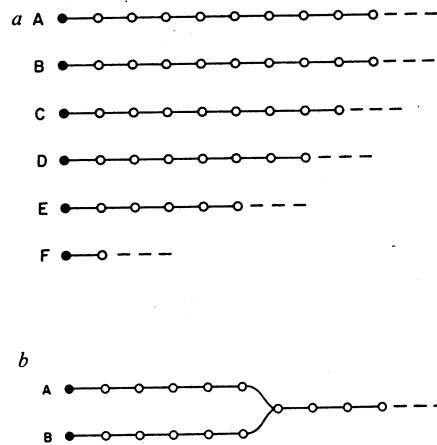


Abbildung 12.5: Oberer Teil (a): eine reversible Rechnung. Die Punkte ganz links auf den Ketten A–F stellen einen Anfangszustände dar. Jeder der folgenden Punkte (offene Kreise) stellt einen Rechenschritt dar. Unterer Teil (b): Eine Verknüpfung, bei der Information verloren geht (z. B. die Addition von zwei Zahlen). Zwei mögliche Rechenpfade vereinigen sich. Aus einem End-Zustand rechts kann nicht eindeutig auf den Anfangszustand zurückgerechnet werden. [aus: Landauer, Nature 335 (1988) 779]

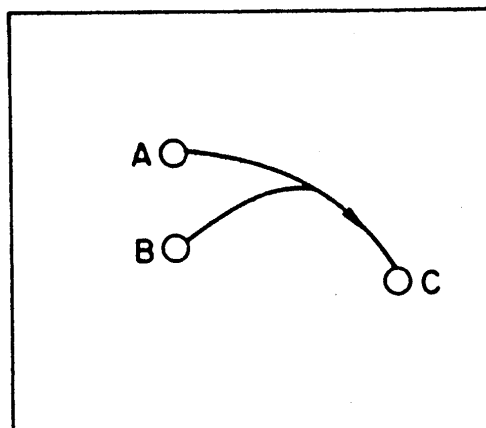


Abbildung 12.6: Symbolische Darstellung des Phasenraums für einen Computer. Eine Rechnung, bei der man von zwei verschiedenen Zuständen A und B auf denselben Endzustand C gelangt, entspricht einem dissipativen Prozess und verbraucht also Energie. [aus: Landauer, Nature 335 (1988) 779]

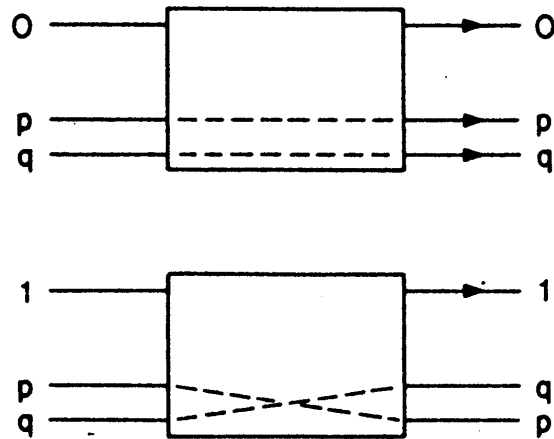


Abbildung 12.7: Beispiel für ein reversibles Gatter: Beim sogen. Fredkin-Gatter werden die beiden Eingänge p und q „durchgeschaltet“, wenn der Kontroll-Eingang Null ist. Ist der Kontroll-Eingang Eins, dann werden die Eingänge p und q vertauscht auf die Ausgänge geschaltet. Beim Durchgang durch ein solches Gatter geht keine Information verloren und es kann – im Prinzip – nicht-dissipativ arbeiten. [aus: Landauer, Nature 335 (1988) 779]

Überraschend ist vielleicht, dass prinzipiell für das Rechnen selber keine Energie verbraucht werden muß, dagegen aber schon für das Löschen des Speichers am Ende einer Rechnung. Eine solche Operation entspricht nämlich einem dissipativen Prozeß und ist nicht reversibel.