

15.04.08 Prof. Martin Wegener

Experimentalphysik IV (Atom-/Molekülphysik)

Übungsblätter Di 11.³⁰ Abgabe im Hochhaus

30% Übung

70% Hauptklausur

50% von 100% für Schein

uni-home page Institut

<http://www.aph.uni-karlsruhe.de/wegener/de/>

studium-und-lehre/physik-iv-atomphysik-ss08

Hauptklausur Do 10.07.08 11.³⁰ - 13.³⁰ Audimax

Inhaltsverzeichnis

1. Historisches

1.1. Experimente

1.1.1. Beugung von masselastigen Teilchen am Doppelspalt

1.1.2. Feldemission (Tunneln von Elektronen)

1.1.3. Optische Spektren von Atomen

1.1.4. Das Experiment von Franck und Hertz

1.2 Das Bohrsche Atommodell

2. Wellenmechanik einzelner Teilchen

2.1 Schrödingers Gleichung

2.1.1. Die klassische Hamilton-Funktion

2.1.2. Hamilton-Operator (Orbraumdarstellung)

2.1.3. Was wird gemessen?

2.2. Eindimensionale Probleme

2.2.1 Analogie zu elektromagnetischen Wellen bzw. zur Optik

2.2.2 Ebene Wellen und de Broglie Wellenlänge

2.2.2.1 Dispersion und Wellenpaketdynamik

2.2.2.2 Orts-Impuls Unschärferelation und min. Unsicherheit

2.2.3 Geladenes Teilchen im homogenen elektrischen Feld

2.2.3.1 Stationärer Fall: Airy-Zustände

2.2.3.2 Harmonische oszillierendes Feld: Volkov-Zustände

2.2.4 Der unendlich tiefe Potentialtopf

2.2.4.1 Wellenpaketdynamik

2.2.5 Das Zweifeldraum Modell: Ein Quantenbit (Bloch-Gleichungen)

2.2.6 Harmonischer Oszillator

2.2.7. Der endlich tiefe Potentialtopf ($\hat{=}$ Schichtwellenleiter Optik)
mathematisch

2.2.8. Gekoppelte Potentialtöpfe

2.2.9 Potentialbarrieren: Teilchenströme, Transmissionskoeff. und Transfermatrixmethode

2.2.10. Feldionisation

2.2.10.1 Der Keldysh-Parameter

2.3 Zweidimensionale Probleme

2.3.1 Geladenes Teilchen im stationären homogenen mag. Feld
(Landau-Zustände)

2.4 Dreidimensionale Probleme

2.4.1 Drehimpulsquantisierung

2.4.2. Das Wasserstoffatom

2.4.3. Magnetisches Moment und Zeeman-Energie

3. Wellenmechanik ununterscheidbarer Teilchen

3.1 Spin und magnetisches Moment des Elektrons

3.1.1. Spin-Bahn-Wechselwirkung

3.1.2 Landé- g -Faktor

3.2 Fermionen, Bosonen und das Pauli-Prinzip

3.2.1 Zwei Elektronen im Potentialtopf: Verschränkte Zustände

3.2.2 Zwei und mehr Bosonen im Potentialtopf:

Bose-Einstein-Kondensation (von Atomen)

3.2.2.1 „Magneto-Optical-Traps“ (MOT)

4. Atome in äußeren Feldern

4.1 Statische Felder

4.1.1 Magnetische Felder

4.1.1.1 Der Zeemann-Effekt

4.1.1.2 Der Paschen-Back-Effekt

4.1.2 Elektrische Felder

4.1.2.1 Der Stark-Effekt (Pöschel-Frage?)

4.2 Zeitveränderliche elektromagn. Felder

4.2.1 Dynamischer Stark-Effekt

4.2.1.1 Atome im optischen Gitter

4.2.2 Magnetische Resonanz und Larmor-Frequenz

5. Mehrerelektronen-Atome

5.1 Zusammenhänge der Einzeldrehimpulse

5.1.1. Russell-Saunders-Kopplung (LS-Kopplung)

5.1.2 Die jj-Kopplung

5.2 Das Periodensystem der Elemente

5.2.1 Die Hund'schen Regeln

6. Moleküle

6.1 Grundlegende Konzepte

6.1.1. Molekülbindung

6.1.2. Born-Oppenheimer-Näherung

6.2 Schwingungs- und Rotationsanwendungen

6.2.1. Molekülschwingungen

6.2.2. Frank-Condon-Prinzip (Hilfsfrage?)

6.2.3 Molekülrotationen

6.2.4 Optische Spektroskopie

6.3 Molekülsymmetrien und Gruppentheorie

Literaturliste:

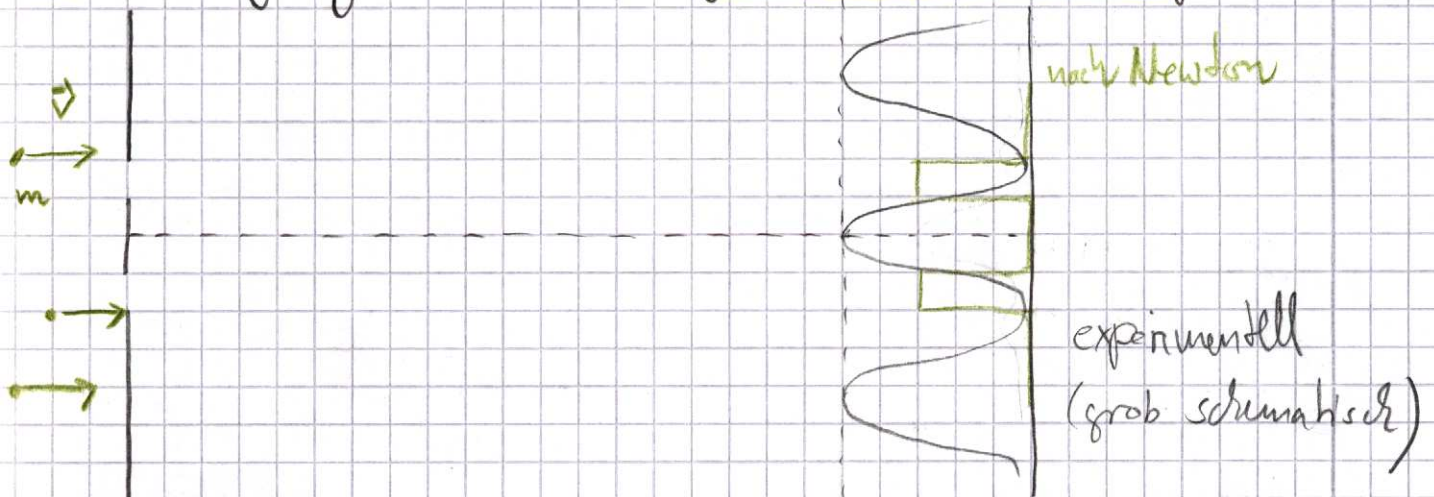
- H. Haken und H.-C. Wolf „Atom und Quantenphysik“ Springer
- W. Demtröder „Molekülphysik“ Oldenbourg
- B. Thaller „Visual Quantum Mechanics“
und „Advanced Visual Quantum Mechanics“
- R. Gillman „Alice in Quantumland“ Copernicus

1. Historisches

1.1 Experimente

Welche experimentellen Befunde sind nicht verstehbar im Rahmen der klassischen (Newton'schen) Mechanik?

1.1.1 Beugung von masselose Teilchen am Doppelspalt



(Optik)

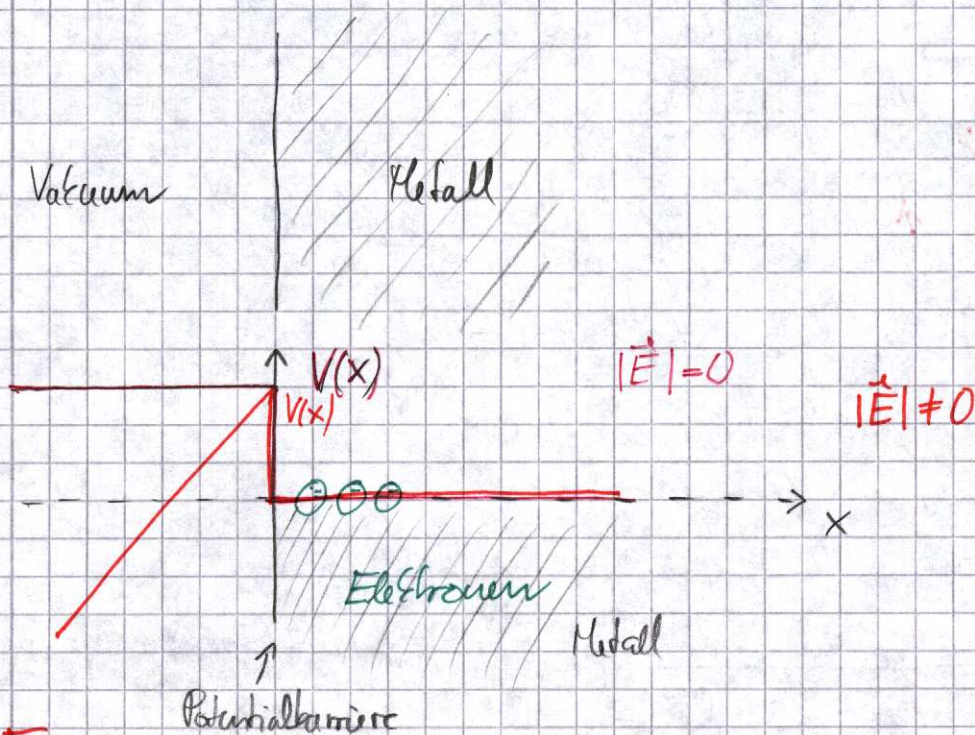
Zur Erinnerung: Für monochromatische, ideale koherente Lichtwellen und kleine Einzelspalt ergibt sich $\cos^2(\dots)$ -förmiges Intensitätsmuster auf dem Schirm.

- Einzelne Photonen, Taylor 1909
- Elektronen, Jönsson + Möllenstedt 1959
- Atome, Canal + Mlynet, 1991
- C_{60} Moleküle, Zeilinger, 1999

17.04.08 1.1.2 Feldemission (Tunneln von Elektronen)

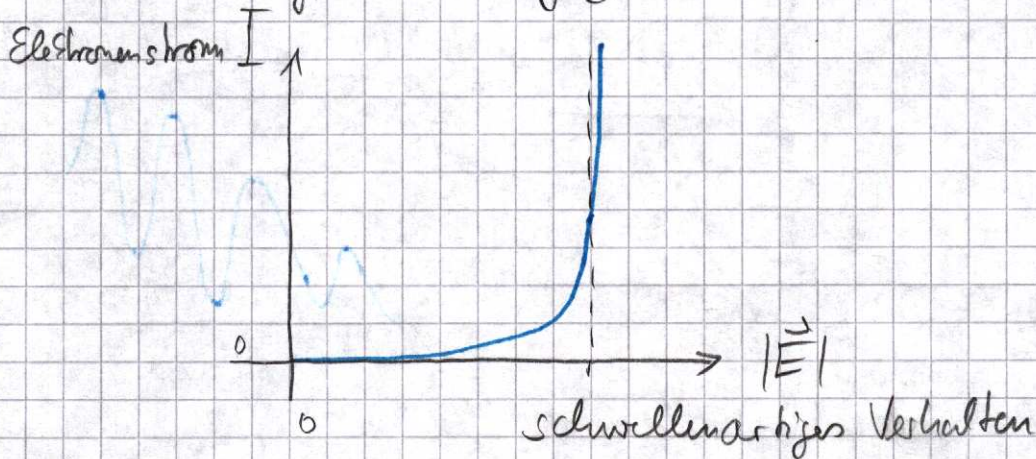
legt man an eine Metalloberfläche ein Senkrechtes starkes elektrisches Feld ($|\vec{E}| \approx 10^9 \frac{V}{m}$) an, so können Elektronen aus dem Festkörper austreten. Praktisch geschieht dies an sehr scharfen Spitzen.

Einfaches Modell:



Classisch können die Elektronen nicht durch die Potentialbarriere hindurch. Eine thermische Aktivierung über die Potentialbarriere wäre stark temperaturabhängig. Widerspruch zum Experiment ∇

Man beobachtet typischerweise folgende Stromcharakteristike



1.1.3 Optische Spektren von Atomen

Klassisch: führt die Coulombkraft zwischen dem positiv geladenen Kern und dem negativ geladenen Elektron wieder auf das Kepler-Problem, d.h. alle Elektronenenergien E sind möglich.

Experimentell: Regt man (elektrisch neutrale) Atome an (optisch, thermisch, oder durch eine Gasentladung), so findet man in den optischen Emissionsspektren diskrete Linien. Empirisch findet man

$$h\nu = Z^2 R_y \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1, n_2 \in \mathbb{N}; n_2 > n_1$$

Kernladungszahl Z
 R_y Rydbergkonstante mit $R_y \approx 13,6 \text{ eV}$

Lyman-Serie: $n_1 = 1; n_2 = 2, 3, \dots$ \uparrow ultravioletter Bereich

Balmer-Serie: $n_1 = 2; n_2 = 3, 4, \dots$

Brackett-Serie: $n_1 = 3; n_2 = 4, 5, \dots$

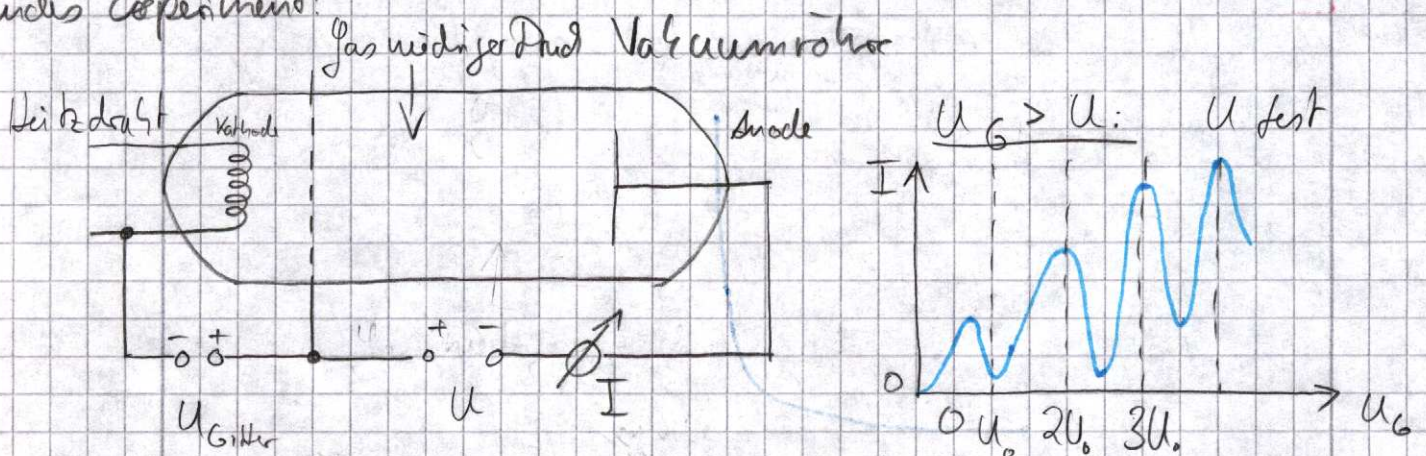
Pfund-Serie: $n_1 = 4; n_2 = 5, 6, \dots$ \downarrow infraroter Bereich

Dieses Verhalten suggeriert sehr stark, dass sich die Elektronenenergien E verhalten wie

$$E_n = -Z^2 R_y \frac{1}{n^2} \quad n \in \mathbb{N}$$

1.1.4. Das Experiment von Franck und Hertz

Quantisierung der Elektronenenergien im Atom suggeriert auch folgendes Experiment:



Interpretation: e^- werden im Feld durch Gitterspannung U_G beschleunigt. Nur wenn ihre Energie am Gitter größer ist als eU können sie zum Strom I beitragen. Bei der Spannung $U_G = U_0$ hat das Elektron (fast) seine gesamte Energie durch einen Stoß mit einem Atom

(für Ne) abgegeben, bei $U_0 = 2U_0$ zwei Stöße usw.

⚡ zur klassischen Erwartung

1.2 Das Bohrsche Atommodell

Klassisch: Kern positiv geladen mit $+Ze$, $Z \in \mathbb{N}$

Elektron negativ geladen mit $-e$

⇒ Coulombanziehung

⇒ Gravitation Zentralkraft Problem analog Kepler Problem

Zentrifugalkraft = Coulombkraft
(radial nach außen) (radial nach innen)

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2}$$

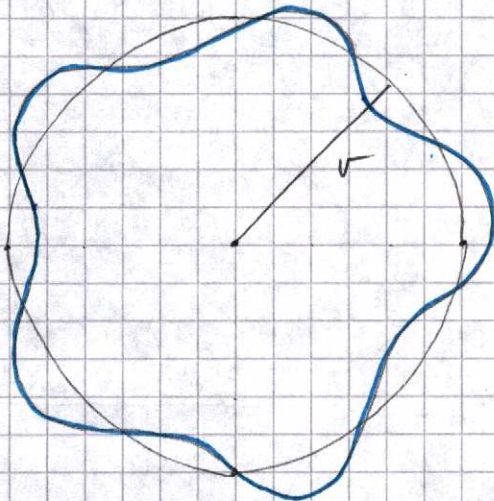
⇒ jede Geschwindigkeit v ist möglich und jede Energie E mögl.

Bohrsches Atommodell

Idee: Elektronen verhalten sich wie Wellen. Stehende Wellen auf

Klassischer Kreisbahn.

⇒ $2\pi r = n \cdot \lambda$ $n \in \mathbb{N}$



Aber! Was ist die Wellenlänge λ ?

Postulat:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

p = Impuls

de Broglie Wellenlänge

Plancksche Konstante mit $h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Quantisierung des Drehimpulses: (L senkrecht zu kern. Ebene)

$$L = r \cdot p = \frac{v r}{2\pi} \frac{h}{\lambda} \quad (L^{\vec{}} = \vec{r} \times \vec{p}^{\vec{}})$$

⇒ $L = n \cdot \hbar$ $n \in \mathbb{N}$ $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Was bedeutet dies für die Elektronenenergie?

$$E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{m}{2} v_n^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \quad (r_n = \text{Radius der } n\text{-ten Bahn})$$

$$m v^2 = \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Rightarrow \boxed{v_n = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi\epsilon_0}{ze^2 m}}$$

⇒ entspricht den erlaubten Bahnradien

Beispiel: H-Atom mit $z=1 \Rightarrow r_1 = 0,0529 \text{ nm}$

$$\Rightarrow v_n = \frac{ze^2}{m \hbar 4\pi\epsilon_0} \hat{=} \text{erlaubten Geschwindigkeiten}$$

Einsetzen in die Gesamtenergie E :

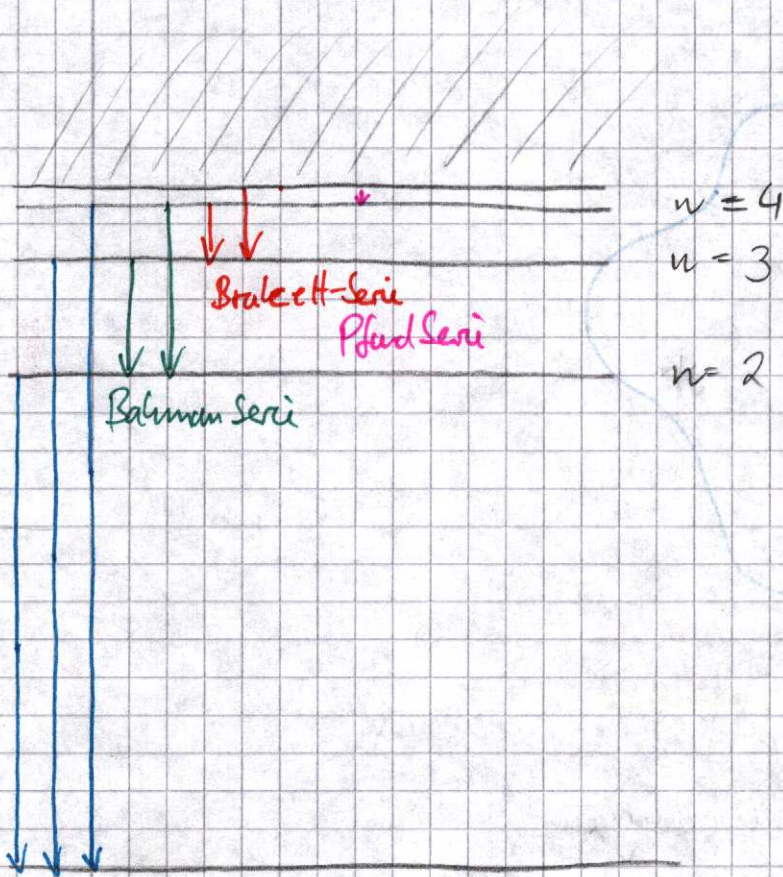
$$\Rightarrow E_n = - \frac{z^2 e^4 m}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad n \in \mathbb{N} \hat{=} \text{erlaubten Energien}$$

$:= R_y = 13,6 \text{ eV}$

$$\boxed{E_n = -z^2 R_y \frac{1}{n^2}} \quad n \in \mathbb{N}$$

im Einklang mit dem Experiment (siehe 1.1.3)

graphisch:



Man darf dem Elektron keinen genauen Ort zuordnen können (sonst Besch. \Rightarrow Abstrahlung)

⇒ Beschreibung muß Wahrscheinlichkeitsaussagen umfassen und dem Wellencharakter Rechnung tragen

Lyman-Serie

ABER! Kreisbewegung entspricht notwendiger Weise einer Beschleunigung $\hat{=} \text{kostet Ladung}$
 $\hat{=} \text{Hertzscher Dipol} \Rightarrow \text{Energie abstrahlung} \Rightarrow e^- \text{ fällt auf Kern zu}$
 ⚡ Widerspricht zur ~~Theorie~~ Realität

22.04.08

2. Wellenmechanik einzelner Teilchen

2.1.1 Die klassische Hamilton-Funktion

Erinnerung: (Theo A+B):

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \underbrace{\frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m}}_{\text{kinetische E}} + \underbrace{V(\vec{r})}_{\text{pot E}}$$

\vec{A} : Vektorpotential

\vec{p} : Impuls

q : elektr. Ladung

m : Ruhe Masse

\vec{A}, \vec{V} nicht eindeutig

\Rightarrow verschiedene "Eichungen"

$V(\vec{r})$: elektrostatisches Potential \cdot Ladg. $V = q \cdot \phi$

oder eindimensional: $H(x, p) = \frac{(p + qA)^2}{2m} + V(x)$

oder 1D für $\vec{A} = 0$ (keine äußeren Felder): $H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$

2.1.2 Hamilton Operator (Ortraumdarstellung)

Messgrößen ("Observablen") \mathcal{G} werden ersetzt durch Vorschriften ("Operatoren")

$\mathcal{G} \rightarrow \hat{\mathcal{G}}$ Operator

in dem man ersetzt:

$$\begin{aligned} \vec{r} &\rightarrow \hat{\vec{r}} = \vec{r} \\ \vec{p} &\rightarrow \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} \end{aligned}$$

Ortoperator im Ortraum bleibt

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

z.B. für Hamiltonoperator ($\vec{A} = 0$)

$$H \rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$$

Drehimpuls $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

$$\vec{L} \rightarrow \hat{\vec{L}} = \vec{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla})$$

2.1.3 Was wird gemessen?

Im Kap. 2.1 haben wir gesehen, dass der Ort ~~ein~~ Teilchen nicht "scharf" definiert sein darf.

Die relative Häufigkeit, ein Teilchen am Ort \vec{r} zur Zeit t zu messen, ist proportional zu $|\psi(\vec{r}, t)|^2$

Beinormierung (nicht immer möglich)

$$\int_{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3x = 1$$

\uparrow über ganzen Raum

kann $|\psi|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden
 Der Erwartungswert (Mittelwert) einer Observablen \hat{G} ist gegeben durch:

$$\langle \hat{G} \rangle_\psi = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}, t) \hat{G} \psi(\vec{r}, t) d^3x$$

↳ Abhängig von ψ
 $=: \langle \psi | \hat{G} | \psi \rangle$
 "bra" "ket"

In jeder (idealen) Einzelmessung werden jedoch die Eigenwerte G_n von $\hat{G} \neq \hat{G}(t)$ (z.B. Teilchen prüfen) gemessen mit

$$\hat{G} \psi_n = G_n \cdot \psi_n \rightarrow \text{Eigenwert}$$

Nach dieser ^{Operator auf Ekt.} Messung ist das Teilchen im Zustand ψ_n
 Messung verändert das System

⇒ "Kollaps der Wellenfkt ψ "

Aus physikalischer Sicht müssen alle Messwerte zu reell sein
 (sind sie auch)

Man kann zeigen (hier ohne Beweis), dass die Eigenfkt ψ_n
 ein vollständiges Orthonormalsystem bilden,
 jede Funktion $\psi(\vec{r})$ kann dargestellt werden

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n a_n \psi_n(\vec{r})$$

Linearkombination des Eigenfkt.

und es gilt: $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) d^3x = \delta_{n,m}$

für $n \neq m \Rightarrow 0$
 $n = m \Rightarrow 1$
 $=: \langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{n,m}$

Die Wellenfkt. $\psi(\vec{r}, t)$ erhält man schließlich aus der Lösung
 der Schrödinger-Gleichung 2.1

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t)$$

↳ Plancksche konst $\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Spezialfall: $\hat{H} \neq \hat{H}(t)$ d.h. zeitunabhängiges Problem

Ansatz: $\psi(\vec{r}, t) = f(t) \cdot \tilde{\psi}(\vec{r})$

Einsetzen: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (f(t) \tilde{\psi}(\vec{r})) = \hat{H} (f(t) \tilde{\psi}(\vec{r}))$

$\Rightarrow \underline{f(t)} \cdot \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) \right) = \underline{f(t)} \left(\hat{H} \tilde{\psi}(\vec{r}) \right)$ ord Zeit

2 Gleichungen:

$$\hat{H} \tilde{\psi}(\vec{r}) = E \cdot \tilde{\psi}(\vec{r}) \quad \textcircled{1}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E \cdot f(t) \quad \textcircled{2}$$

$E = \text{Konst Energie}$

① Stationäre Schrödingers Gleichung

② Ansatz: $f(t) = e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \tilde{\psi}(\vec{r})$$

✓ Eigenwert d. bei zeitunabhängigkeit

Beispiel:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \psi_n(\vec{r})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3x = 1$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}, t) \cdot \psi(\vec{r}, t) d^3x$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_n a_n^* e^{+i \frac{E_n}{\hbar} t} \psi_n^*(\vec{r}) \right) \left(\sum_m a_m e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} \psi_m(\vec{r}) \right) d^3x$$

$$= \sum_{n,m} e^{i \frac{(E_n - E_m)}{\hbar} t} a_n^* a_m \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) d^3x$$

für $n=m$

$$= \sum_n |a_n|^2 = 1$$

$$= \delta_{n,m} \text{ (für } n=m \Rightarrow 1)$$

$\Rightarrow |a_n|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit das Teilchen (z.B. Elektron) im Zustand ψ_n zu finden.

$$\Rightarrow \langle \hat{H} \rangle_\psi = \sum_n |a_n|^2 \cdot E_n$$

Erwartungswert der Energie im Zustand ψ

Energie eigenwerte

Analogie Wurfel bzw. Thermodynamik

$$\langle \hat{H} \rangle_\psi = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_n a_n^* e^{i \frac{E_n}{\hbar} t} \psi_n^*(\vec{r}) \right) \cdot \hat{H} \left(\sum_m a_m e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} \psi_m(\vec{r}) \right) d^3x$$

$$= \sum_{n,m} e^{i \frac{(E_n - E_m)}{\hbar} t} a_n^* a_m \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_m(\vec{r}) d^3x$$

$E_m \psi_m(\vec{r})$

$$= \sum_{n,m} e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} a_n^* a_m E_m \int_{\infty} \underbrace{\psi_n^*(\vec{r})}_{\psi_n^*(\vec{r})} \underbrace{\psi_m(\vec{r})}_{\psi_m(\vec{r})} d\vec{r}$$

$$\stackrel{n=m}{=} \sum_n |a_n|^2 E_n = \langle \hat{H} \rangle_{\psi} \quad \checkmark$$

Der Energieeigenwert E_n wird mit der Wahrscheinlichkeit $|a_n|^2$ gemessen.

2.2 Ein dimensionale Probleme

2.2.1 Analogie zu elektromagnetischen Wellen bzw zur Optik

Physik II+III:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} E(x,t) - \frac{1}{c^2(x)} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(x,t) = 0$$

c : lokale Phasengeschwindigkeit

$$c(x) = \frac{c_0}{n(x)}$$

E : elektrisches Feld

n : Brechzahl abh. von Medium

Ansatz $E(x,t) = E(x) e^{-i\omega t} + E(x) e^{i\omega t}$

24.04.08

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} E(x,t) + \underbrace{\left(\frac{\omega^2 n^2(x)}{c_0^2(x)} \right)}_{a(x)} E(x) = 0$$

Stationäre Schröd. gl. $a(x)$ (1D):

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

$$= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x) = \overset{\text{Energie}}{E} \psi(x)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \underbrace{\left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \right)}_{a(x)} \psi(x) = 0$$

Fazit: Identische math. Form., Beides sind Wellen

Bemerkung: $|E(x)|^2 \sim$ elektromagn. Energiedichte
 \sim Photondichte

analog zu $|\psi(x)|^2 \sim$ Teilchendichte

2.2.2 Ebene Wellen und de Broglie Wellenlänge

Beispiel: konstante potentielle Energie $V(x)$, d.h. ab. d. A $V(x) = 0$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi(x) = 0 \quad \text{ist linear Dgl}$$

\rightarrow Superpositionsprinzip

Ansatz: $\psi(x) = e^{ikx}$

$\Rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E = E_{kin} \quad (\text{da } V(x) = 0)$

\Rightarrow Impuls $p = \hbar \cdot k \xleftarrow{\text{Wellenzahl}} \hbar \frac{2\pi}{\lambda}$

$\Rightarrow \lambda = \frac{\hbar}{p}$ de Broglie Wellenlänge

gilt auch für Photonen, heißt aber nicht de Br...

Zahlenbeispiel (de Broglie Wellenlänge eines Menschen)

$v = 1 \frac{m}{s}, m = 70 \text{ kg} \Rightarrow \lambda \approx 10^{-35} \text{ m}$ (Wellencharakter nicht nötig)

de Broglie Wellenlänge eines Elektrons

$v = 1 \frac{m}{s}, m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \Rightarrow \lambda \approx 1 \text{ nm}$ (hier nötig)

\Rightarrow Wellencharakter ist (oft) irrelevant in der makroskopischen Welt, aber im mikroskopischen Bereich wichtig.

Zeitabhängige Wellenfunkt.

$\psi(x,t) = \psi(x) e^{i \frac{E}{\hbar} t} \Rightarrow \psi(x,t) = e^{i(kx - \omega t)}$

$\omega = \frac{E}{\hbar}$

$|\psi(x,t)|^2 = 1 = \text{konst}$

2.2.2.1 Dispersion und Wellenpaketdynamik

Phasengeschwindigkeit: $v_{Phase} = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{\hbar} \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}} = \sqrt{\frac{E}{2m}} \neq \frac{p}{m} = v$

Gruppengeschwindigkeit: $v_{Gruppe} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\frac{dk}{d\omega}} = \frac{1}{\hbar \frac{dk}{dE}}$

Dispersionsrelation: $\epsilon = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$
aus $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$
 $v_{Gruppe} = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \frac{p}{m}$

normale Dispersion: $v_G < v_P$ (Optik)

hier aber: $v_G = 2v_P > v_P \Rightarrow$ anormale Dispersion in Optik

$\sim \sqrt{E} \sim \sqrt{\omega}$

$v_P \neq v_G \Rightarrow$ Dispersion, d.h. ein Wellenpaket läuft z.B. auseinander

2.2.2. Orts-Impuls-unschärferelation und min. Unscharfe

Beispiel: (Gaußförmiges Wellenpaket) (ψ Lösung der Schr. G.)

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

mit $f(k) = e^{-\delta^2(k-k_0)^2}$ (nicht Normalform der Gaußkurve)

und der Dispersionsrelation $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$

$$\Rightarrow \psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\delta^2(k-k_0)^2} e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} dk$$

Subst: $q = k - k_0 \Rightarrow k = k_0 + q \quad dk = dq$

$$\Rightarrow \psi(x, t) = e^{i(k_0 x - \frac{\hbar k_0^2}{2m} t)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\delta^2 q^2} e^{i q x - i \frac{\hbar}{2m} (2k_0 q + q^2) t} dq$$

mit $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a q^2 + b q + c} dq = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \cdot e^{(\frac{b^2}{4a} + c)}$

$$\Rightarrow \psi(x, t) = e^{i(k_0 x - \omega t)} \sqrt{\frac{\pi}{\delta^2 + i \frac{\hbar}{2m} t}} \exp \left[\frac{-\left(x - \frac{\hbar k_0}{2m} t\right)^2}{4\left(\delta^2 + i \frac{\hbar}{2m} t\right)} \right]$$

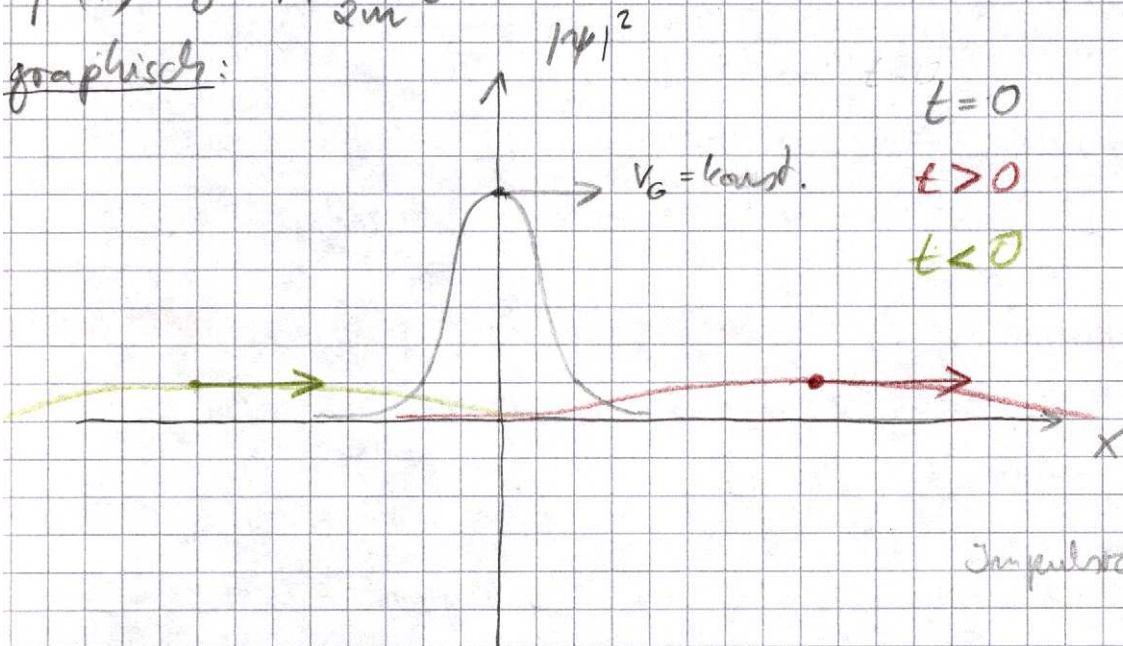
$$\Rightarrow \psi(x, t) = \frac{\sqrt{\pi}}{\Gamma(t)} e^{i(k_0 x - \omega t)} e^{-\frac{(x - R(t))^2}{4 \Gamma^2(t)}}$$

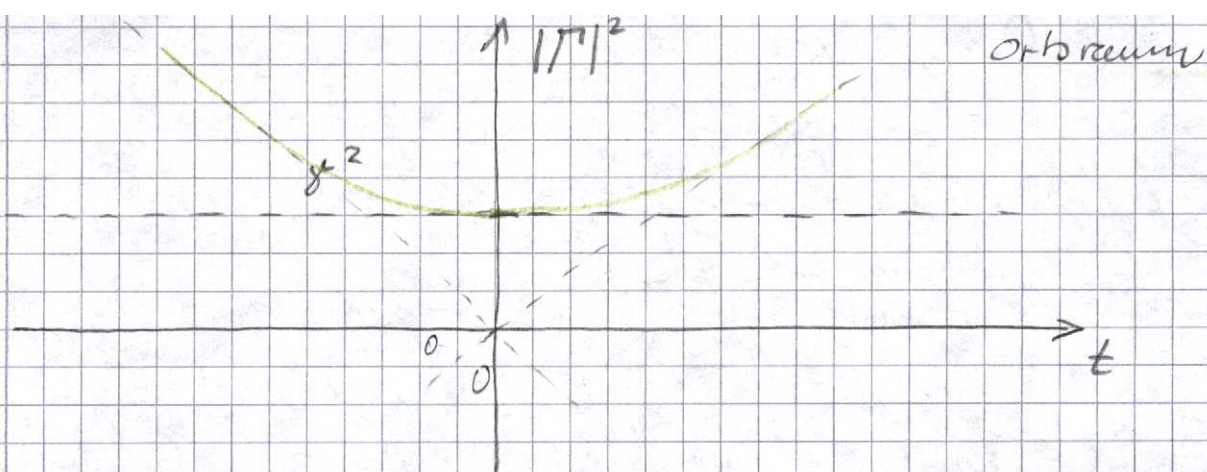
$|\Gamma(t)|^2 =$ Breite der Gaußkurve (Betrag davon)

mit Schwerpunkt $R(t)$ der Gaußkurve: $R(t) = v_{\text{Gruppe}} \cdot t$

$$\Gamma^2(t) = \delta^2 + i \frac{\hbar}{2m} t$$

graphisch:





Präzisierung:

Normalform (Gauß):
$$F(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}}$$

σ_x = Standardabweichung (der Einzelmessung)

$\Rightarrow \sigma_x \geq \delta$ (beruht nicht auf $|y|^2$)

und mit $f(k) = e^{-2\delta^2(k-k_0)^2} = e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\sigma_k^2}}$

$\Rightarrow \sigma_k^2 = \frac{1}{4\delta^2} \Rightarrow \sigma_k = \frac{1}{2\delta}$

oder $\sigma_p = \hbar \sigma_k$

$\Rightarrow \sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$ Unschärferelation

gilt auch für Lichtwellen

29.04.'08

Zahlenbeispiele 1:

$m = 1g, \sigma_x = 1\mu m$ d.h.

$\sigma_p \geq 10^{-28} \frac{kg \cdot m}{s} \Rightarrow \sigma_v = \frac{\sigma_p}{m} \geq 10^{-25} \frac{m}{s}$

2 $m = 9,1 \cdot 10^{-31} kg, \sigma_x = 1\mu m$

$\Rightarrow \sigma_v = \frac{\sigma_p}{m} \geq 100 \frac{m}{s}$

Obj: $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

"Ort und Impuls können nicht gleichzeitig scharf gemessen werden."

Diese Aussage bezieht sich auf die Einzelmessung aber nicht auf den Mittelwert

Ähnliche Unschärferelationen gelten auch für andere Observablen.

Allgemeine Definition:
$$\sigma_G = \sqrt{\langle \hat{G}^2 \rangle - \langle \hat{G} \rangle^2}$$

Kann man zeigen, dass gilt:

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} | \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi |$$

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \text{ Kommutator}$$

Beispiel: $\hat{A} = \hat{X} = x$

$\hat{B} = \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ Produktregel

$$[\hat{X}, \hat{p}] = x(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) - (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})x$$
$$= x(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) - (-i\hbar + x \cdot (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}))$$
$$= i\hbar$$

$\Rightarrow \sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \checkmark$

2.2.3 geladene Teilchen im homogenen elektr. Feld

2.2.3.1. Stationärer Fall: Airy-Zustände

Klassisch: Betrachte Elektron mit Ladung $q = -e$

$m\ddot{x} = -e \tilde{E}_0$ (Elektrische Feldstärke)

$\Rightarrow x(t) = -\frac{1}{2} \frac{e \tilde{E}_0}{m} t^2 \hat{=} \text{gleichförmig besch. Bewegung}$

Potenitielle Energie $V(x) = e \tilde{E}_0 x$

QU:

$\hat{H}\psi = E\psi$

$= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x) = E \psi(x)$

$= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + e \tilde{E}_0 x \right) \psi(x)$

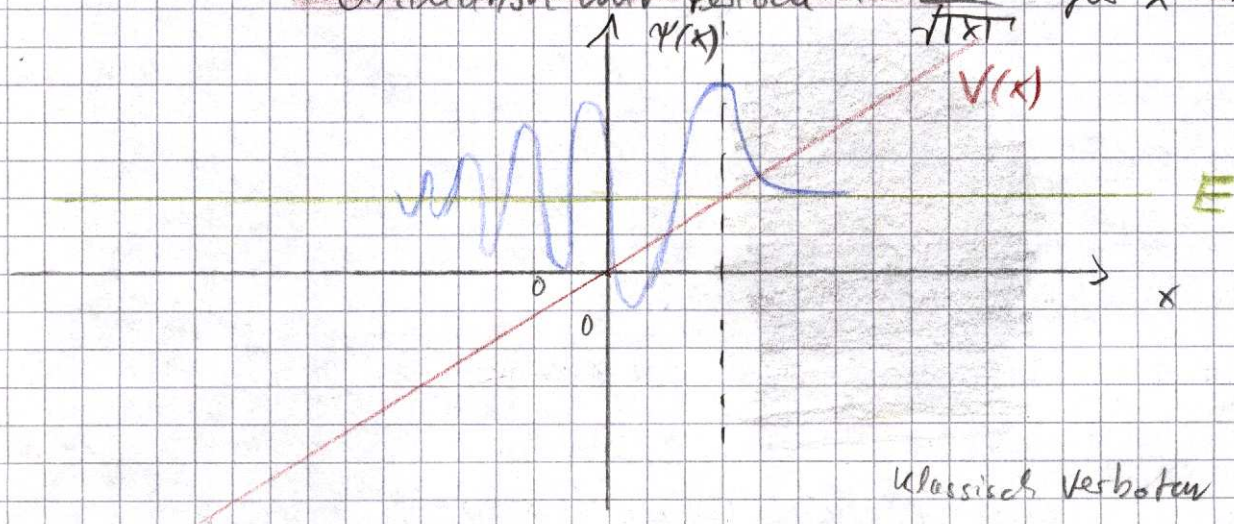
mit der Substitution $X := x \left(\frac{2me\tilde{E}_0}{\hbar^2} \right)^{1/3} - \frac{2mE}{\hbar^2} \left(\frac{2me\tilde{E}_0}{\hbar^2} \right)^{-1/3}$

$\Rightarrow \frac{d^2}{dX^2} \psi(X) = X \psi(X)$ Standard nicht-lineare Dgl.

mit Lösung: $\psi(x) = Ai(x) \hat{=} \text{Airy-Funktion}$

Eigenschaften: • exponentieller Abfall für $x \rightarrow +\infty$

• Oszillation mit Periode $\sim \frac{1}{\sqrt{|x|}}$ für $x \rightarrow -\infty$



Klassisch verboten

2.2.3.2 Harmonisch oszillierendes Feld

Klassisch: $m\ddot{x} = -e\vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$

$\Rightarrow v(t) = -\frac{e\vec{E}_0}{m\omega_0} \sin(\omega_0 t)$

\Rightarrow kinet. Energie $= \frac{1}{2} m v^2(t)$ oszillierend $\sim \sin^2$

Zyklusmittel: $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{4} \frac{e^2 \vec{E}_0^2}{m \omega_0^2}$

ponderomotorische Energie

! wichtige Größe bei Atomen in starken Laserfeldern!

QM: $\hat{H} = \hat{H}(t)$ die Gesamtenergie E ist nicht erhalten
 $= \frac{(p + qA(t))^2}{2m} + V(x,t)$

(räuml. homogenes E-Feld) (siehe Kap 2.1.1)

Zur Erinnerung: $\vec{E}(\vec{r},t) = -\frac{\partial \vec{A}(\vec{r},t)}{\partial t} - \vec{\nabla} \phi(\vec{r},t)$

$(\vec{B}(\vec{r},t) = \vec{\nabla} \times \vec{A})$

verschiedene Eichungen möglich!

(i) Elektrische-Feld Eichung (nicht relativistisch, Lorentz-invariant)

d. h. wähle $\vec{A}(\vec{r},t) = 0$ (siehe statischer Fall)

$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + e x \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \right) \psi(x,t)$

nicht analytisch geschlossen lösbar!

(ii) Strahlungseichung (Lorentzinvariant)

d. h. wähle $\phi(\vec{r},t) = 0$

$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e\vec{E}_0}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) \right)^2 \psi(x,t)$

Ausatz: (siehe Ausatz \hat{p} 1. Übungszeitel)

$\psi(x,t) = e^{ikx} \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n e^{-i\omega_n t}$

unendl. viele Seitenbanden

$\hbar \omega_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle E_{kin} \rangle + n \cdot \hbar \omega_0$

Photonenenergie

Vollresonanz-Zustände

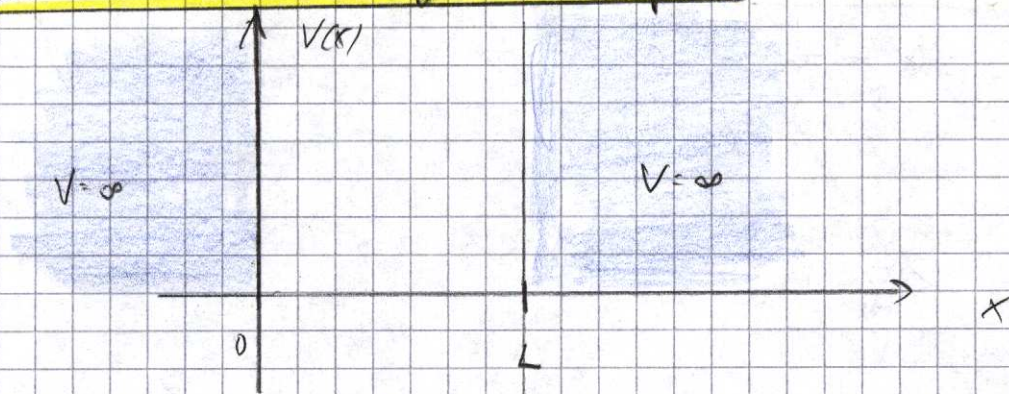
Verschiebung ($\langle E_{kin} \rangle > 0$) Seitenbanden

$\Rightarrow a_n = e^{i\frac{\pi}{2} \cdot n} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_{m-n} \left(\frac{\langle E_{kin} \rangle}{2\hbar \omega_0} \right) \cdot J_n \left(-\frac{k \vec{E}_0 e}{m \omega_0^2} \right)$

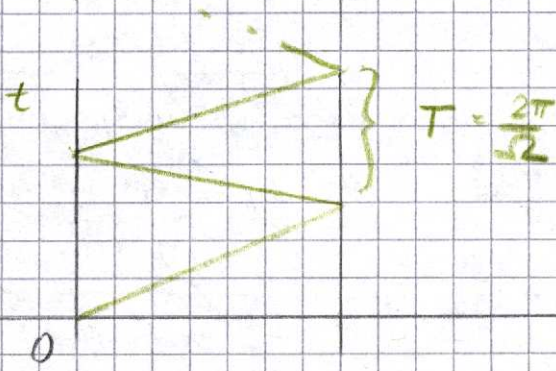
Besselfkt 1. Art m-ter Ordnung

2.2.4 Der unendlich tiefe Potentialtopf

8.5.08



Klassisch:



Frequenz Ω kann beliebige Werte annehmen.

QM:

$$V(x) = \infty \Rightarrow \psi(x) = 0 \Rightarrow \text{Randbedingungen}$$

$$\psi(0) = \psi(L) = 0$$

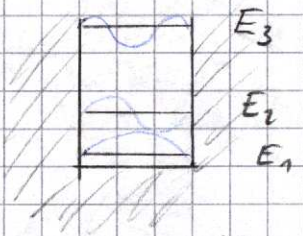
für $x \in [0, L], V(x) = 0 \quad \hat{H}\psi = E\psi$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi = E\psi$$

Ansatz: $\psi_n(x) = \sin\left(n \cdot x \cdot \frac{\pi}{L}\right) \quad n \in \mathbb{N}$

$$\Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (n=0 \text{ nicht phys. d\u00e4rj})$$



Normierung: $\psi_n(x) \rightarrow N\psi_n(x) \quad N^2 \int_0^L |\psi_n|^2 dx \stackrel{!}{=} 1$

$$N^2 \int_0^L \sin^2\left(n \cdot x \cdot \frac{\pi}{L}\right) dx = N^2 \frac{L}{n} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2(nX) dX \stackrel{!}{=} 1$$

$\begin{matrix} \text{:= } X & x = \frac{L}{\pi} X & & = \frac{\pi}{2} \end{matrix}$

$$\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$$

$$\Rightarrow \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n \cdot x \cdot \frac{\pi}{L}\right) \quad \text{zeitabh. Wellenfkt: } \psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n \cdot x \cdot \frac{\pi}{L}\right) e^{-i\omega_n t}$$

2.2.4.1 Wellenpaketdynamik

Aufgrund des Superpositionsprinzips ist z.B. auch

$$\psi(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x) \quad \text{bzw.} \quad \psi(x,t) = \psi_1(x,t) + \psi_2(x,t)$$

eine Lösung.

Normierung: $\psi(x) \rightarrow N\psi(x)$

$$N^2 \int_0^L (\psi_1(x) + \psi_2(x))^2 dx \stackrel{!}{=} 1$$

$$= N^2 \left(\underbrace{\int_0^L \psi_1^2(x) dx}_{=1} + \underbrace{\int_0^L \psi_2^2(x) dx}_{=1} + \underbrace{\int_0^L 2\psi_1(x)\psi_2(x) dx}_{=0} \right) = 1$$

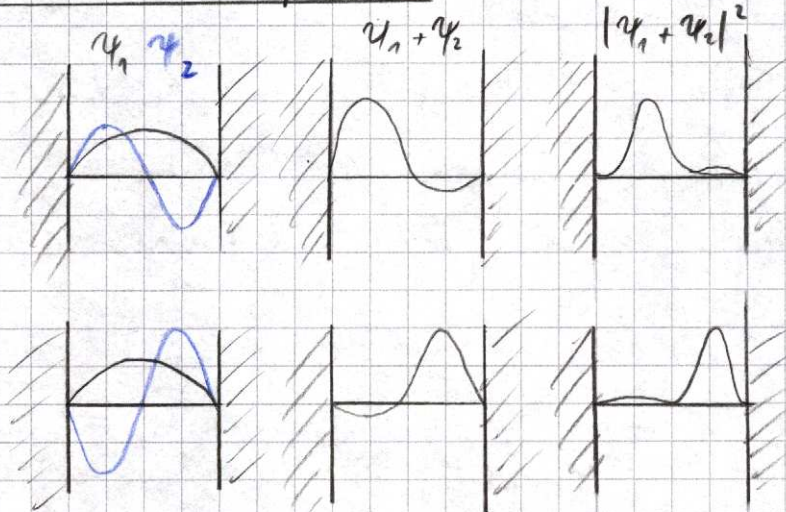
$$N = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(x) + \psi_2(x))} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(x,t) + \psi_2(x,t))}$$

Was ist das Verhalten von $|\psi(x,t)|^2$

Ausschauliche Interpretation:

Konstruktive / Destruktive Interferenz von ψ_1, ψ_2



\Rightarrow Erwartungswert $x =$ Mittelwert (Schwerpunkt) oszillieren in Folge einer Schwebung mit der Frequenz $\Omega = \omega_2 - \omega_1$ $\hbar\omega_n = E_n$

Bestimmen der Schwerpunktbewegung: (Mittelwert)

$$\langle x \rangle(t) = \frac{1}{2} \int_0^L (\psi_1^*(x,t) + \psi_2^*(x,t)) \cdot x (\psi_1(x,t) + \psi_2(x,t)) dx$$

$$= \frac{1}{2} \left(\underbrace{\int_0^L |\psi_1(x,t)|^2 x dx}_{\frac{L}{2}} + \underbrace{\int_0^L |\psi_2(x,t)|^2 x dx}_{\frac{L}{2}} + \underbrace{\int_0^L (\psi_1^*(x,t)\psi_2(x,t) + \psi_1(x,t)\psi_2^*(x,t)) x dx}_0 \right)$$

$$= 2 \cos(\Omega t) \int_0^L \psi_1(x) \cdot x \cdot \psi_2(x) dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin(2x \frac{\pi}{L}) x \sin(x \frac{\pi}{L}) dx$$

Subst: $X = x \frac{\pi}{L}$

$$\langle x \rangle(t) = L \left(\frac{1}{2} - \frac{16}{2\pi^2} \cos(\Omega t) \right)$$

$$= \frac{2}{L} \int_0^{\frac{L}{2}} \sin(2X) X \sin(X) dX$$

Diese beschleunigte harmonische Bewegung führt zur Abstrahlung elektromagnetischer Wellen. (Hertzscher Dipol)

$|\psi_1|^2$ oder $|\psi_2|^2$ strahlen nicht ab. (nur Eigenzustände sind stabil)

⇒ einfaches Modell für diskrete Emissionslinien beim Atom (siehe Kap. 1.1.3)

Wir erwarten, dass Umgekehrt Einstrahlung von Licht bei der Frequenz Ω einen Überlagerungszustand ausregt.

2.2.5 Das Zwei-Niveau-Modell: Ein Quantenbit und die Blochgleichungen

Ein eingestrahktes elektromagn. Feld

$$|\vec{E}(t)| = E_0 \cdot \cos(\omega_0 t)$$

elekt. Felderregung: führt es zu einer zusätzlichen pol. Energie für ein Elektron mit Ladung $q = -e \Rightarrow \hat{H} \rightarrow \hat{H}(t)!$

$$x \in [0, L]: \quad \hat{H}(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + e \cdot x \cdot |\vec{E}(t)|$$

Dieses Problem ist im Allgemeinen nicht exakt analytisch lösbar.

Näherung: Betrachtet man Überlagerungszustand aus z.B. $n=1$ und $n=3$

(Falls $\omega_0 \approx \Omega \stackrel{!}{=} \text{resonante Einstrahlung}$)

$$\psi(x,t) = a_1(t) \psi_1(x) + a_2(t) \psi_2(x)$$

Normierung: $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,t)|^2 dx \stackrel{!}{=} 1 \quad \Rightarrow \quad |a_1(t)|^2 + |a_2(t)|^2 = 1$

Ziel: Bestimmung der beiden komplexwertigen Koeffizienten

$a_1(t)$ und $a_2(t) \stackrel{!}{=} 4-1=3$ unabhängigen reellen Größen.

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + e x |\vec{E}(t)| \right) \psi(x,t) \quad | \cdot \psi_1^*(x) | \int dx$$

$$i \hbar \dot{a}_1 = E_1 a_1 - d E(t) a_2$$

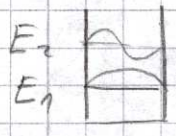
Dipol Matrixelement

$$d = -e \int \psi_1^*(x) \cdot x \cdot \psi_2(x) dx$$

Dipolmatrixelement

08.05.08

elektrisches Feld: $E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t) = -\frac{\partial}{\partial x} \phi(x,t)$



Ausatz: (Näherung)

$$\psi(x,t) = a_1(t) \psi_1(x) + a_2(t) \psi_2(x)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + e \left(x - \frac{L}{2} \right) E(t) \right) \psi(x,t) \quad | \cdot \psi_1^* \int_0^L dx$$

$$\Rightarrow i\hbar \dot{a}_1 = E_1 a_1 - d E(t) a_2$$

$$\text{Dipolmatrixelement: } d = -e \int_0^L \psi_1^*(x) x \psi_2(x) dx$$

$$\Rightarrow i\hbar \dot{a}_2 = E_2 a_2 - d^* E(t) a_1$$

oder als Matrix:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & -\hbar \Omega_R(t) \\ \hbar \Omega_R(t) & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (*)$$

Rabienergie: $\hbar \Omega_R(t) = d E(t) \hat{=}$ Energie des elektr. Dipols im elektr. Feld

Beispiel: $E(t) = \text{const} \Rightarrow \Omega_R(t) = \text{const} = \Omega_R$

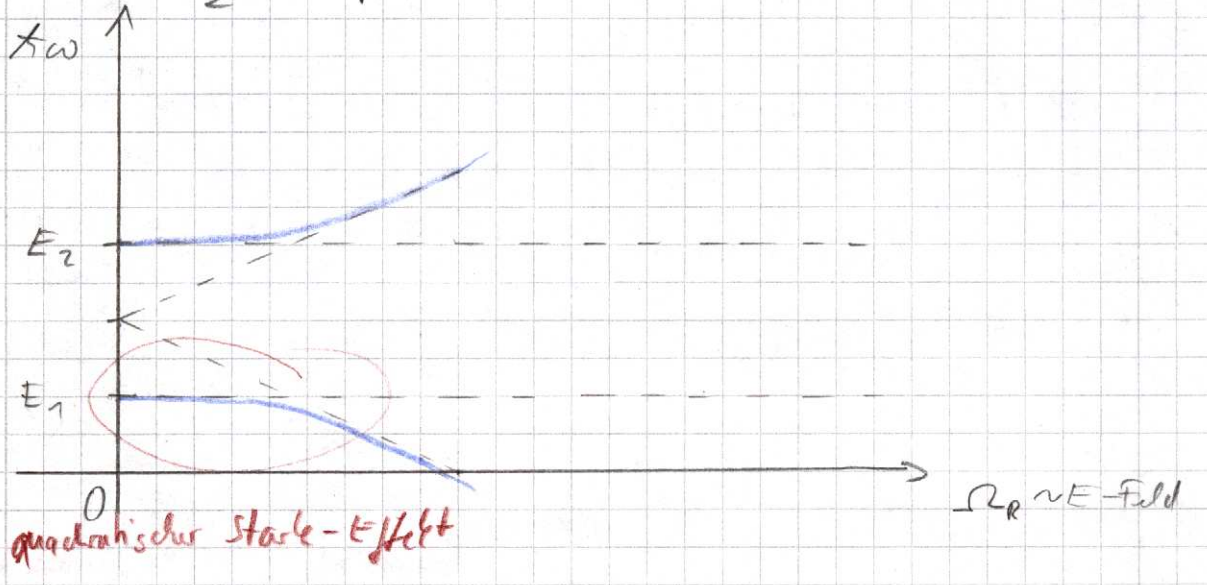
$$\text{Ausatz: } \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{a}_1 \\ \tilde{a}_2 \end{pmatrix} e^{-i\omega t} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \end{pmatrix} = \hbar \omega \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \text{Suche Eigenwerte der Matrix: } \begin{pmatrix} E_1 & -\hbar \Omega_R \\ \hbar \Omega_R & E_2 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \omega_1 & -\Omega_R \\ -\Omega_R & \omega_2 \end{pmatrix}$$

$$(\omega_1 - \omega)(\omega_2 - \omega) - \Omega_R^2 = 0$$

$$= \omega^2 - \omega(\omega_1 + \omega_2) - \Omega_R^2 = 0$$

$$\omega_{1,2} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \right)^2 - \omega_1 \omega_2 + \Omega_R^2} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \right)^2 + \Omega_R^2}$$



Auswahl: Äußeres Feld induziert Dipol

Energie = - Dipolmoment · Feld \rightarrow quadratisch

Für große Felder nähert Dipolmoment ($\ll eL$) \Rightarrow linear
(siehe auch Kap 4.1.2.1 für Atome)

Sehr häufig formuliert man (*) in den Blockgleichungen um für den Blockvektor.

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1^* a_2 + a_1 a_2^* \\ i(a_2^* a_1 - a_1^* a_2) \\ a_2^* a_1 - a_1^* a_2 \end{pmatrix}$$

Ω = Übergangsfrequenz

Inversion $w = |a_2|^2 - |a_1|^2$

$$\begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \\ \dot{w} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega & 0 \\ -\Omega & 0 & -2\Omega_R(t) \\ 0 & 2\Omega_R(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

Blockgleichungen $\Leftrightarrow (*)$

und $u^2 + v^2 + w^2 = \text{const} = 1$ Durchnormiert

Beispiel: Schwaches Feld $\Omega_R(t) = \Omega_R \cos(\omega_0 t)$, d.h. $\Omega_R \ll \Omega$

$\Rightarrow |a_2|^2 \ll 1 \Rightarrow w \approx -1$

$\Rightarrow \ddot{u} + \Omega^2 u = 2\Omega \Omega_R(t)$ $\hat{=}$ getriebenem harmonischem Oszillator
 $\hat{=}$ Rabi-Oszillationsmodell

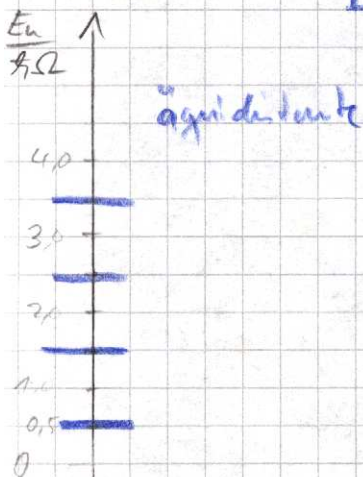
2.2.6 Der harmonische Oszillator

Klassisch: $m\ddot{x} = -Dx$ Eigenfrequenz $\Omega = \sqrt{\frac{D}{m}}$

$x(t) = A \cos(\Omega t)$

QM: $\hat{H}\psi = E\psi$ mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} D x^2$

Energieeigenwerte: $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \Omega$ $n = 0, 1, 2, \dots$



Eigenfunktion: $\psi_n = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)$

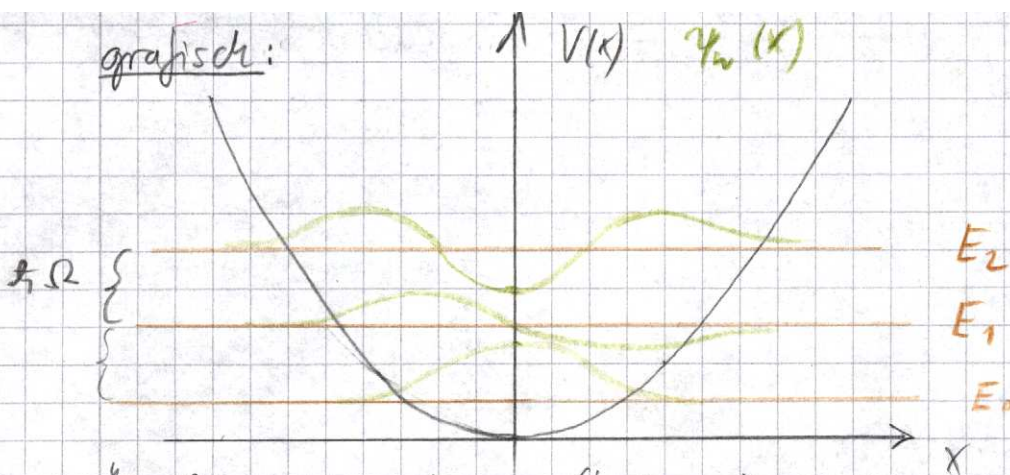
mit $\xi = x \sqrt{\frac{m\Omega}{\hbar}}$ $[\xi] = 1$

hermitesche Polynome:

$H_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!}} e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \frac{1}{\sqrt{n! \sqrt{\pi}}}$

$H_0(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$ $H_1(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\sqrt{\pi}}} \cdot 2\xi$

grafisch:



Überlagerungszustand (kohärente überlagerungszustände)

$$\Psi_N = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{N^n}{n!} \psi_n(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi_n(x, t)$$

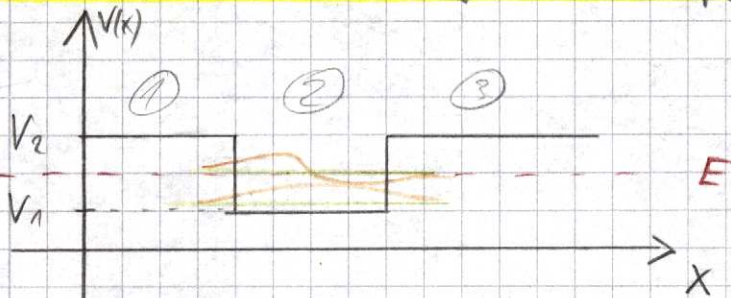
$$\Rightarrow |a_n|^2 = \frac{N^{2n}}{n!} e^{-N^2} \hat{=} \text{Wahrscheinlichkeit des Zustands } \psi_n \text{ zu finden}$$

$$\hat{=} \text{Poisson-Verteilung}$$

(wie häufig messe ich n Regentropfen in einem Eimer, wenn der Mittelwert N Tropfen ist)

überlagerungszustände oszillieren im Ortsraum ohne zu zerfließen.

2.2.7 Der endlich tiefe Potentialtopf



$n \hat{=} \text{den Teilbereichen } 1, 2, 3, \dots$

18.05.08 $\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_n\right) \psi_n(x) = E \psi_n(x)$

Ausatz: $\psi_n(x) = e^{ax}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} a^2 \psi_n(x) + V_n \psi_n(x) = E \psi_n(x)$$

$$a = \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_n - E)} = \pm b_n$$

1) $E \geq V_0 \quad a_n = \pm i k_n \quad \text{mit } k_n = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_n)}$

$$\psi_n(x) = A_+ e^{i k_n x} + A_- e^{-i k_n x}$$

2) $E < V_0 \quad a_n = \pm b_n \quad \psi_n(x) = A_+ e^{b_n x} + A_- e^{-b_n x}$

Stetigkeit der Wellenfkt $\psi_n(x)$ sowie $\frac{\partial}{\partial x} \psi_n(x)$ an den Grenzflächen.

und $\psi(x \rightarrow \infty) = \psi(x \rightarrow -\infty) = 0$ sonst Zustand nicht normierbar

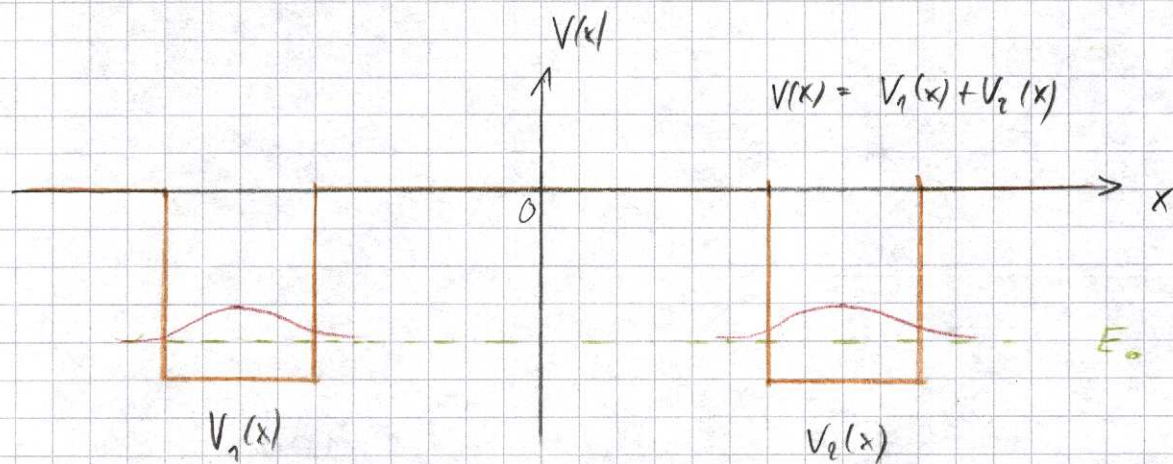
(Im Bild oben heißt das, dass $A_- = 0$ und $A_+ = 0 \Rightarrow \psi$ linksamte und ψ rechtsamte Grenzflächen.)

Problem identisch zum Schichtwellenleiter der Optik (Kap. 3.2.5)

⇒ ∃ immer mind. ein gebundener Zustand ($V_1 < V_2$)

• Je tiefer der Topf umso mehr gebundene Zustände

2.2.8 gekoppelte Potentialtöpfe (ein einfaches Modell für Moleküle)

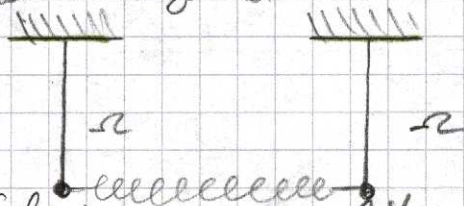


(Entartete Energie: 2 Wellenf. zu einer E)

Was passiert mit dem entarteten Grundzustand der Energie E_0 , wenn die beiden Töpfe näher aneinander gebracht werden.

Klassisches Analogon:

⇒ Aufspaltung in eine



niedrige frequente symmetrische Schwingung und eine höhere frequente antisymm. Mode.
≠ bindenden Zustand

QM:
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_1(x) + V_2(x)$$

Ansatz: (Näherung)
$$\psi(x) = a_1 \psi_1(x) + a_2 \psi_2(x)$$

ψ Eigenfunktion zum Eigenwert E_0
nur ein Potentialtopf

Einschieben:
$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\begin{cases} = a_1 E_0 \psi_1(x) + a_1 V_2(x) \psi_1(x) + a_2 E_0 \psi_2(x) + a_2 V_1(x) \psi_2(x) \\ = a_1 E \psi_1(x) + a_2 E \psi_2(x) \end{cases}$$

$$\Rightarrow a_1 E_0 + a_1 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x) V_2(x) \psi_1(x) dx + a_2 E_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx + a_2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) V_1(x) \psi_2(x) dx$$

$$= a_1 E + a_2 E \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx$$

von ①:

$$a_1 E_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \psi_1^*(x) dx + a_1 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) V_2(x) \psi_1^*(x) dx + a_2 E_0 + a_2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^*(x) V_1(x) \psi_2(x) dx$$

$$= a_1 E \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \psi_1^*(x) dx + a_2 E$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & b \\ b & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

$$A^{-1} = \frac{1}{1-b^2} \begin{pmatrix} 1 & -b \\ -b & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_0 & k \\ k & \tilde{E}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

(Alle Überlappintegrale = 0 $\Rightarrow \tilde{E}_0 = E_0$ und $k = 0$)

(siehe Kap 2.2.5)

\Rightarrow Eigenwerte:

$$E = \tilde{E}_0 \pm |k|$$

$\hat{=}$ Aufhebung der Entartung

Zugehörige Eigenfunktionen: Beachte $k < 0$

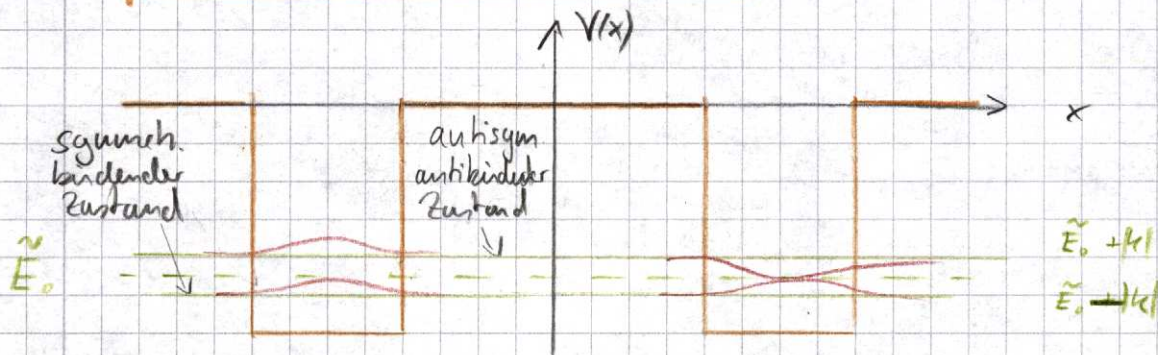
$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_0 & k \\ k & \tilde{E}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{E}_0 \pm |k| \\ \tilde{E}_0 \pm |k| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \tilde{E}_0 a_1 + k a_2 = \tilde{E}_0 a_1 \pm |k| a_1$$

$$\Rightarrow a_1 = \mp a_2 \quad (\text{da } k < 0)$$

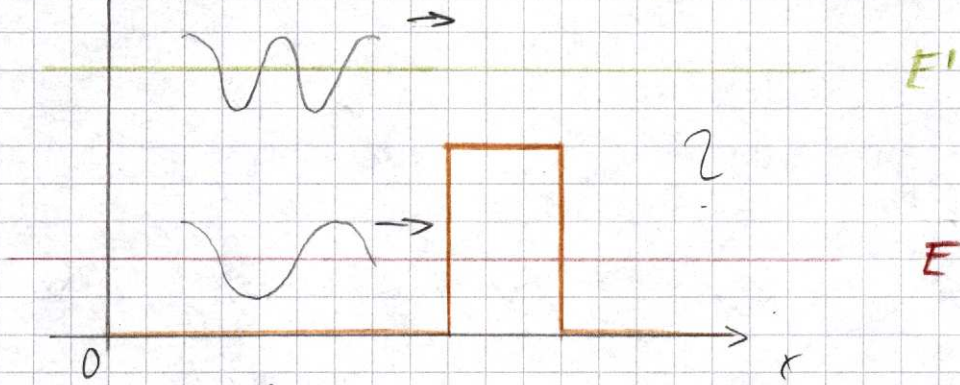
$$\Rightarrow \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(x) \mp \psi_2(x))$$

asymmetr. Fall
symmetrischer Fall (beiden)

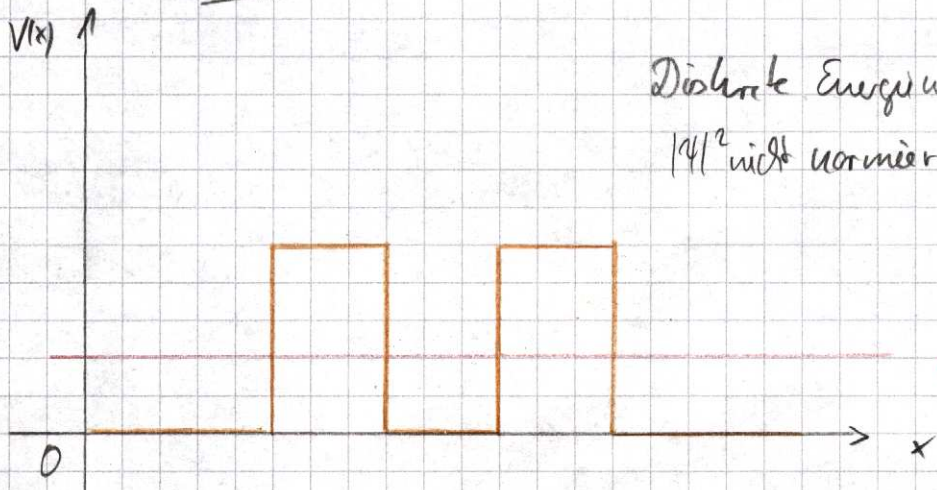


2.2.9 Potentialbarrieren: Teilchenströme, Transmissionskoeff.

Koeffizienten und Transmissionsmethode



oder



Diskrete Energiewerte?
 $|\psi|^2$ nicht normierbar

Idee: lasse ebene Welle von links einfallen und frag nach

Transmissionswahrscheinlichkeit T .

Wir benötigen wir Teilchenzahldichte \dot{j} , $[\dot{j}] = \frac{1}{sm^2}$

Wir erwarten: $\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x)|^2 + \frac{\partial}{\partial x} \dot{j} = 0$

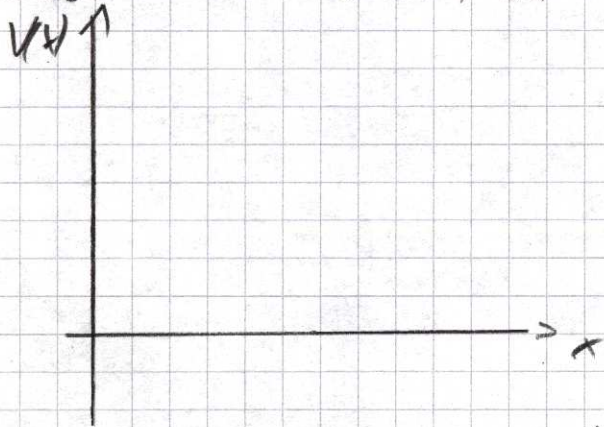
$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x)|^2 = \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = \frac{1}{i\hbar} (\psi^* \hat{H} \psi - \psi \hat{H} \psi^*)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x)|^2 = \frac{\hbar^2}{2m i \hbar} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) \stackrel{!}{=} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

$$\Rightarrow \dot{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

Betrachte Stückware konstantes Potential $V(x)$



Mit dem Ansatz: $\psi_n(x) = A_n e^{ik_n x} + B_n e^{-ik_n x}$

↳ nach rechts laufend ↳ nach links laufend

$$\Rightarrow \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = E - V_n$$

$$\Rightarrow k_n$$

Stetigkeit von $\psi(x)$ u. $\psi'(x)$ an den Stellen

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = M_n \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix}$$

Einsetzen:

$$(M_n)_{11} = \left(\frac{1}{2} + \frac{k_{n+1}}{2k_n} \right) e^{i(k_{n+1} - k_n)x_n} \quad (M_n)_{12} = \left(\frac{1}{2} - \frac{k_{n+1}}{2k_n} \right) e^{-i(k_{n+1} + k_n)x_n}$$

$$(M_n)_{21} = \left(\frac{1}{2} - \frac{k_{n+1}}{2k_n} \right) e^{i(k_{n+1} + k_n)x_n} \quad (M_n)_{22} = \left(\frac{1}{2} + \frac{k_{n+1}}{2k_n} \right) e^{-i(k_{n+1} - k_n)x_n}$$

Zelle ganz links $\hat{=} \# 1$
 Zelle ganz rechts $\hat{=} \# N$

15.5.08

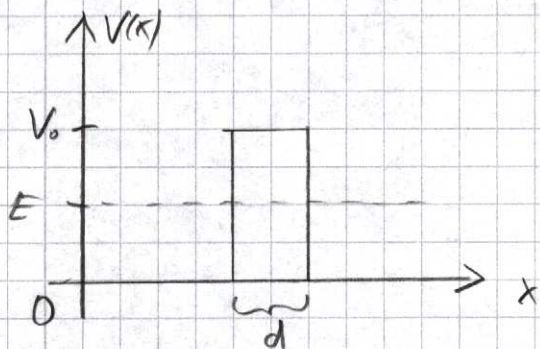
Transmissionskoeffizient

$T \in [0, 1]$

$$T = \frac{jU}{jI_R} = \frac{k_n}{k_1} \frac{|A_n|^2}{|A_1|^2}$$

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \underbrace{M_1 \cdot M_2 \cdot \dots \cdot M_{n-1}}_M \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} A_n \\ 0 \end{pmatrix} = M^{-1} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \quad \text{analoge Transzendentale Optik}$$

Beispiel:



$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4 \cdot E(V_0 - E)} \cdot \sinh^2(k \cdot d)}$$

$$k = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

Discussion

1) $(V_0 - E) > 0$: $\sinh^2(x) = (e^x - e^{-x})^2 \frac{1}{4}$

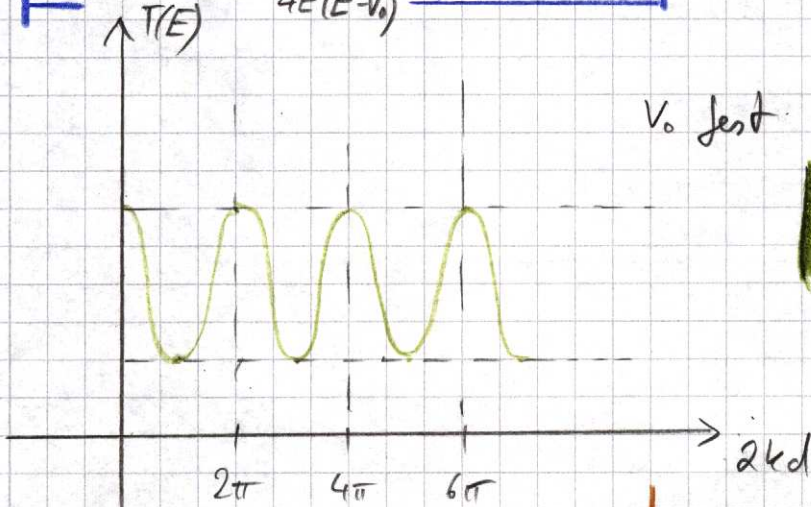
Grenzfall für $2kd \gg 1 \Rightarrow \frac{1}{x + \dots}$
 $T(E) = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2kd}$ (exponentiell mit d wegen $k \propto \sqrt{V_0 - E}$)

$T \sim e^{-\sqrt{V_0}}$

2) $(V_0 - E) < 0$: k rein imaginär, $k = iK$

$\sinh(iKx) = i \sin(Kx)$ $x \in \mathbb{R}$

$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(E - V_0)} \sin^2(2K \cdot d)}$ mit $K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)} \in \mathbb{R}$



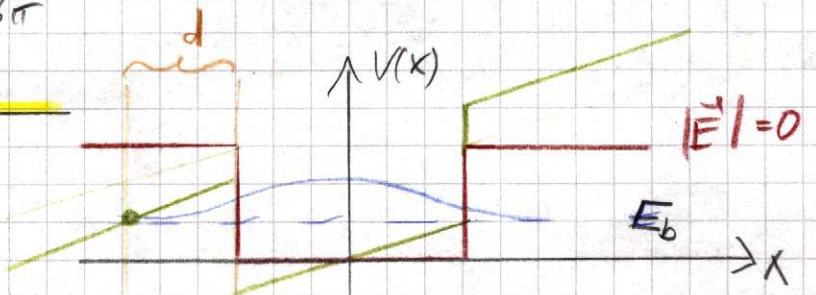
V_0 fest.

Analogie zu Fabry-Perot-Resonator

2.2.10 Feldionisation

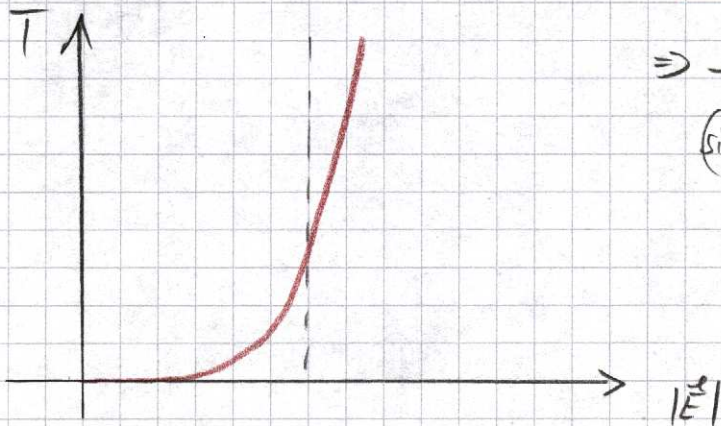
statischer Fall:

$d = \frac{E_b}{e \cdot |\vec{E}|}$



"Dreieckige Barriere" komplex. Approximierung durch kastenförmige Barriere (vgl. 2.2.3) mit effektiver Höhe und gleicher Dicke d .

⇒ Transmissionskoeff. $T \sim e^{-\text{const} \cdot d} \Rightarrow T \sim e^{-\frac{\text{const}}{|\vec{E}|}} \ll 1$



⇒ Schwellenartiges Verhalten (siehe Kap. 1.1.2)

Dynamischer Fall: $|\vec{E}| \rightarrow |\vec{E}| \cos(\omega_0 t)$

Wann kann man statisch nähern?

Verweilzeit in Barriere $t_{\text{tun}} \ll \frac{2\pi}{\omega_0}$ oder mit Keldysh-Parameter γ

$\gamma = t_{\text{tun}} \omega_0 \Rightarrow \gamma \ll 1$

Semiklassische Betrachtung:

$\gamma = t_{\text{tun}} \omega_0 = \frac{d}{\langle v \rangle} \cdot \omega_0 = \frac{d m}{\hbar |k|} \cdot \omega_0 = \frac{E_b}{e \cdot |\vec{E}|} \cdot m \cdot \omega_0 = \frac{E_b}{\hbar \sqrt{\frac{E_b \cdot m}{2 \hbar^2}}} \cdot \omega_0 = \sqrt{\frac{E_b}{2 \langle E_{kin} \rangle}}$

ponderatorische Energie E_{kin} (Kap 2.2.32)

Beispiel: (H-Atom) $E_n = 13,6 \text{ eV}$ $\hbar \omega_0 = 1,5 \text{ eV} \Rightarrow \gamma = 1$

⇒ $t_{\text{tun}} = 0,44 \text{ fs}$, $|\vec{E}| = 2,9 \cdot 10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$, $I = 10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$

⇒ Hochfeldausgang (Kap 4.2.2)

2.3 Zweidimensionale Probleme

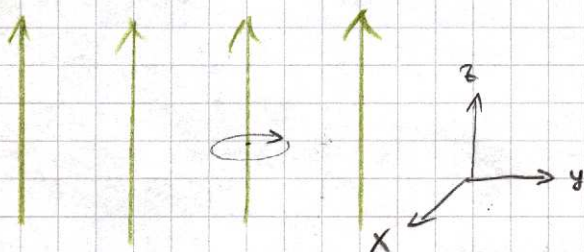
20.05.08

2.3.1. Geladenes Teilchen im stationären homogenen Magnetfeld

(Landau Zustände)

Klassisch:

$\vec{B} = B(\vec{e}_z)$ $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$



Kreisbahnen mit
Zyklotronfrequenz
 $\omega_c = \frac{eB}{m}$ und freie
Bewegung in z-Richtung

Hamilton-Funktion (siehe Kap 2.)

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q \vec{A})^2$$

$\vec{B} = (0, 0, B) = \text{rot } \vec{A}$ mögliche Wahl $\vec{A} = (0, Bx, 0)$ wobei $\text{div } \vec{A} = 0$

Landau-Eichung:

$$H = \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2m} (p_x^2 + (p_y + eBx)^2)$$

$$=: m\omega_c^2 \tilde{x}^2 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{x}}{\partial x} = 1$$

Quantenmechanik:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\text{Bewegung in z-Richtung}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2}}_{\text{Harmonischer Oszillator (Kap. 2.2.6.)}} + \frac{1}{2} m\omega_c^2 \tilde{x}^2$$

Energieeigenwerte:

$$E_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

Landau Niveaus

= 0 im 2D

2.4 Dreidimensionale Probleme

2.4.1 Drehimpulsquantisierung

Zur Erinnerung: Bohrsches Atommodell (Kap. 1.2)

Energie $E_n = -\frac{Ry}{n^2} \quad n \in \mathbb{N}$

Drehimpuls $L_n = n \cdot \hbar$ (z-Komponente) *gleiches n*

Drehimpulsoperator: $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = \hat{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla})$

$$L^2 := \hat{L}^2$$

Beachte: $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \Rightarrow$ gleichzeitig starke Messung möglich
(siehe Kap. 2.2.2.2)

Hingegen: $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \neq 0$ oder $[\hat{L}_x, \hat{L}_z] \neq 0, [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \neq 0$

$$\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi$$

Eigenwerte

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi$$

Lösung: (ohne Herleitung) in Kugelkoordinaten ($\psi =$ Wellenfunktion)

$$\hat{L}^2 Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

$$L \in \mathbb{N}_0$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = m_l \hbar Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

$$m_l \in \mathbb{Z} \quad |m_l| \leq l$$

$Y_{l,m_l} \hat{=} \text{Kugelflächenfunktionen}$

$$Y_{l,m_l} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} N_{l,m_l} P_{l,m_l}(\cos\theta) e^{i m_l \varphi}$$

Legendrepolyn. Strenge Winkel in Kugelmittelpunkt, auf Kreisbogen
 \Rightarrow ähnlich zum Drehwinkel Abstand

mit den Legendre Polynomen:

$$P_{l,m_l}(\cos\theta) = \frac{(-1)^{m_l}}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m_l}{2}} \frac{d^{l+m_l}}{dx^{l+m_l}} (x^2-1)^l$$

und der Normierungsfaktoren:

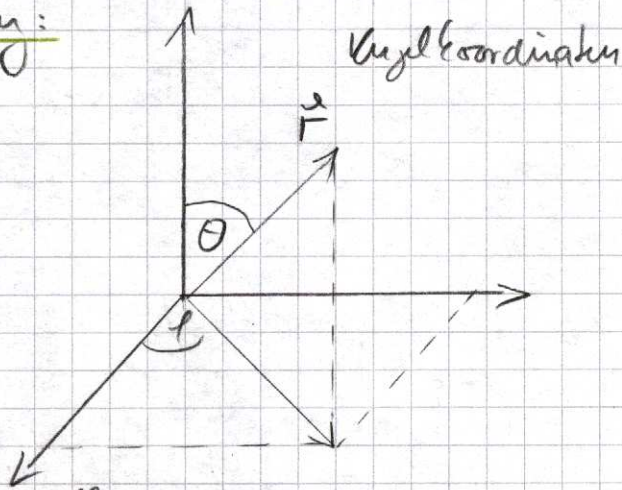
$$N_{l,m_l} = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m_l)!}{(l+m_l)!}}$$

Beispiele:

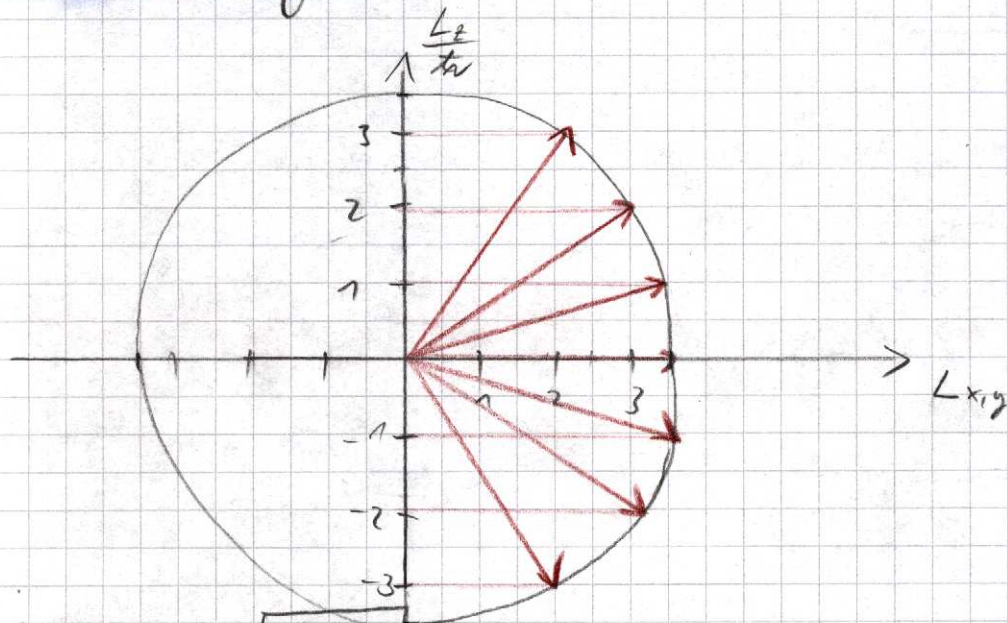
$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \text{const.} \quad (L=0, L_z=0)$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \frac{3}{\sqrt{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_{11}(\theta, \varphi) = \frac{3}{\sqrt{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi}$$

Erinnern:



Vektoraddition:



$$l=3 \Rightarrow L = \sqrt{l(l+1)} \hbar = 3,5 \hbar$$

$$m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

2.4.2 Wasserstoffatom

Das H-Atom besteht aus einem einfach positiv geladenen Kern. (Proton mit Masse $1,6748 \cdot 10^{-27}$ kg und einem einfach negativ geladenen Elektron mit Masse $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg.

Wir approximieren hier das Proton als unendl. schwer und im Ursprung fixiert. (sonst reduzierte Masse und Schwerpunktbewegung).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}|}$$

bei Anziehung zw. Kern u. Elektron



Eigenwertgleichung: $\hat{H}\psi = E\psi$

27.05.08 Bemerkung $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 = [\hat{H}, \hat{L}_z]$ beide kommutieren

\Rightarrow „gleichzeitige „scharfe“ Messung möglich!“

Lösung: (ohne Herleitung) in Kugelkoordinaten

Eigenfunktionen: siehe Kap 2.4.1 Radialteil

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \cdot R_{n,l}(r)$$

mit dem Radialteil:

$$R_{n,l} = N_{n,l} \cdot e^{-k_n \cdot r} \cdot r^l \cdot L_{n-l-1}(2k_n \cdot r)$$

$$k_n = \left[\frac{1}{a_B} \right]$$

mit dem inneren Radius: (Kap. 1.2)

$$k_n = \frac{1}{n} \frac{1}{r_1} = a_B^{-1} = 1. \text{ Bohrscher Radius} \approx 0,0529 \text{ nm}$$

und den Laguerreschen Polynomen:

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = e^x \frac{d^{n-l-1}}{dx^{n-l-1}} (e^{-x} x^{n-l-1})$$

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} L_{n-l-1}(x)$$

Normierungsfaktor $N_{n,l}$: $\int_0^\infty R_{n,l}^2(r) r^2 dr = 1$

Quantenzahlen: $n = 1, 2, 3, \dots$ $0 \leq l \leq n-1$ $-l \leq m_l \leq +l$

Hauptquantenzahl

Drehimpulsquantenzahl

magn. Quantenzahl

Eigenwerte:

$$E_{n,l,m_l} = E_n = -\frac{e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -R_y \frac{1}{n^2}$$

E_n wird endartet, hängen nicht von l und m_l ab, sondern nur von n.

Zu jeder Energie E_n gibt es:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=1}^{n-1} l + n = \frac{2(n-1)n}{2} + n = n^2$$

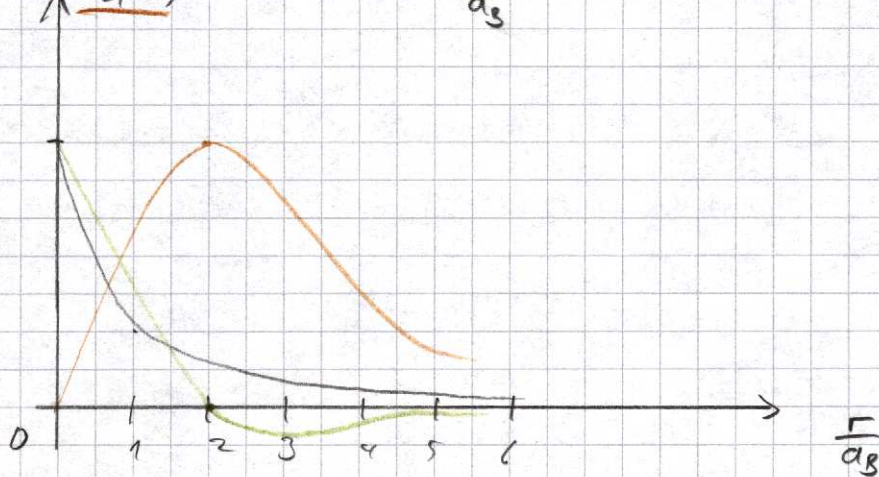
n^2 unterschiedliche Eigenfunktionen

Beispiele:

$$R_{10}(r) \propto e^{-\frac{r}{a_B}}$$

$$R_{20}(r) \propto e^{-\frac{r}{2a_B}} \left(2 - \frac{r}{a_B}\right)$$

$$R_{21}(r) \propto e^{-\frac{r}{2a_B}} \frac{r}{a_B}$$



3. Die Wellenfunktion darstellen (und konstante Wellenfunktion)

z.B. $n=1$: ($\Rightarrow l=0, m_l=0$)

Bei welchem Radius r ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit maximal $\propto r^2 |R|^2$

$$\frac{d}{dr} \left(e^{-\frac{2r}{a_B}} \cdot r^2 \right) = 0 = \overset{\text{Kettenregel}}{r^2 \left(-\frac{2}{a_B} e^{-\frac{2r}{a_B}} \right)} + e^{-\frac{2r}{a_B}} \cdot 2r$$

$$= \underbrace{e^{-\frac{2r}{a_B}}}_{\neq 0} \left(\underbrace{2r - r^2 \frac{2}{a_B}}_{=0} \right) \Rightarrow \boxed{r = a_B} \stackrel{!}{=} 1. \text{ Bohrscher Radius}$$

2.4.3 Magnetisches Moment und Zeeman-Energie

Drehimpuls \oplus Ladung \rightarrow magnetisches Moment

Klassisch: Drehimpuls $L^{\vec{}} = \vec{r} \times \vec{p} = m \vec{r} \times \vec{v} = m \vec{r} \times (\vec{\omega} \times \vec{r})$

Bewegung in x-y-Ebene: $\boxed{L = L_z = m \omega r^2}$

Magnetisches Moment = Strom \cdot Fläche = μ

(Zeit T = Periodendauer) $\frac{\text{Ladung}}{\text{zeit}} = -\frac{e \omega}{2\pi}$

$$\mu = -e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2 = \boxed{-L_z \frac{e}{2m}}$$

QM: $\boxed{\mu = m_l \hbar} = -m_l \cdot g_l \cdot \mu_B = -m_l \hbar \frac{e}{2m}$

Bohrsches Magneton: $\boxed{\mu_B = \frac{e \hbar}{2m}} \approx 9,732 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$

g-Faktor: $\boxed{g_l = 1}$

Stern-Gerlach Versuch

In einem inhomogenen (statischen) Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$ wirkt auf einen mag. Dipol $\vec{\mu} = (0, 0, \mu)$ eine Kraft

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} V$$

potentielle Energie V : $V = -\mu \cdot B$

→ Nachweis der Richtempfindlichkeit bzw. des diskontinuierlichen magnetischen Momentes von Atomen ✓

Aber: Für $l=0 \Rightarrow m_l=0$ also $\langle L_z \rangle = 0$ erwarten wir keinen Effekt.

Man misst aber ein mag. Moment $= \pm \mu_B$

⇒ Elektronen selbst haben einen Drehimpuls, verknüpft mit einem mag. Moment

29.05.'08 3. Wellen mehrerer ununterscheidbarer Teilchen

3.1 Spin und mag. Moment des Elektrons

Neben ihrer Masse m und der Ladung $-e$ haben die Elektronen noch eine weitere Eigenschaft, ein Spin S , einen Eigen Drehimpuls.

Es gilt:

$$S = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar$$

$$\text{vgl: } L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$$

(Kap 24.1)

und:

$$S_z = m_s \cdot \hbar$$

$$L_z = m_l \cdot \hbar$$

aber: $s = \frac{1}{2}$, also nicht ganzzahlig (abgrenzbare Schritte)
 $\Rightarrow m_s = \pm \frac{1}{2}$ bei $s = \frac{1}{2}$

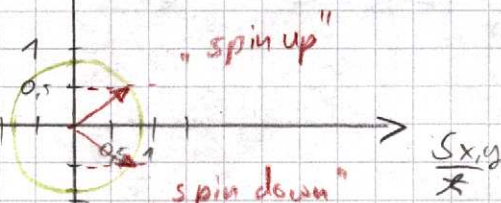
Es folgt das magnetische Moment μ_s :

$$\mu_s = -m_s \cdot g_s \cdot \mu_B$$

$$\mu = -m_l \cdot g_l \cdot \mu_B \quad (\text{Kap 24.3})$$

aber: $g_s = 2,0023 \approx 2$

$$\uparrow \frac{S_z}{\hbar} \quad g_l = 1$$



$$s = \frac{1}{2} \quad S = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \cdot \hbar = \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \hbar = 0,866 \cdot \hbar$$

$$m_s = 0,5, -0,5$$

Eine systematische theoretische Beschreibung des Elektronenspins ist möglich im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik. (Dirac-Gleichung)

Diese Diskussion liefert $g_s = 2$. Berücksichtigt man weiterhin quanten elektrodynamische Effekte (=Quantenoptik) erhält man

$$g_s = 2,0023$$

aus der relativistischen QM ergeben sich die Spinoperatoren

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{Pauli-Matrizen}$$

$$\Rightarrow S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left(\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) = \hbar^2 \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die Eigenvektoren von S_z sind offensichtlich $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ mit den Eigenwerten $\pm \frac{\hbar}{2}$

Mit Spin wird die elektronische Wellenfunkt. zu einem "E-Vektor"

$$\Psi(\vec{r}, t) \rightarrow \Psi_{\uparrow}(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_{\downarrow}(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow}(\vec{r}, t) \\ \Psi_{\downarrow}(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

Durch das magnetische Moment des Elektrons μ_s resultiert eine Energie im stationären homogenen Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$

$$E = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B \cdot B \Rightarrow \text{Zeeman-Energie des Elektrons}$$

$$= m_s \quad \text{vgl.} \quad E = +m_l \cdot g_l \cdot \mu_B \cdot B \quad (\text{Kap 2.4.3})$$

3.1.1. Spin-Bahn Kopplung

Die Bahnbewegung des Elektrons ($L \neq 0$) führt zu einem lokalen Magnetfeld im Atom. Dieses kann an den Spin des Elektrons über die Zeeman-Energie des Elektrons ankopplern.

$$\text{Es gilt: } H \rightarrow H + \underbrace{\frac{e}{m} \vec{L} \cdot \vec{B}}_{(1)} + \underbrace{\frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m^2} \frac{1}{r^3} (\vec{L} \cdot \vec{S})}_{(2)}$$

m : Ruhemasse des Elektrons

(1): Zeeman-Energie (3.1) $E = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B \cdot B$

(2): kann auch aus dem Bohrschen Atommodell gewonnen werden.

\vec{S} : ein "Vektor" $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$

Abgesehen davon resultiert ein

$$\boxed{\text{Gesamt Drehimpuls} = \text{Bahndrehimpuls} + \text{Spin}} \quad (\text{Luis})$$

und ein

$$\boxed{\text{Gesamtdragn. Moment} = \text{Bahn dragn. Moment} + \text{Spin dragn. Moment}} \quad \text{Kap 3.1.2}$$

Beachte: Hier müssen Vektoren addiert werden.

Gesamtdrehimpuls J : (dabei j ist Halbganzzahlig)

$$\boxed{J = \sqrt{j(j+1)} \hbar} \quad \text{mit } j = |l \pm s| \quad s = \frac{1}{2}$$

$$\boxed{L = \sqrt{l(l+1)} \hbar} \quad (\text{Kap 2.4.1}) \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

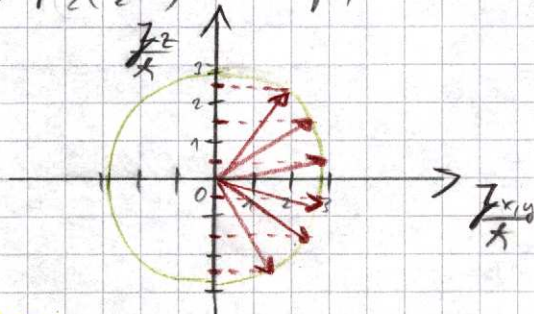
und $\boxed{J_z = m_j \cdot \hbar}$ $m_j = -j, \dots, 0, \dots, +j$ $(2j+1)$ Möglichkeiten

$$\boxed{L_z = m_l \cdot \hbar} \quad m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

Beispiel: $j = \frac{5}{2}$ $(= |l - \frac{1}{2}|)$ (j Gesamt Drehimpulsquantenzahl)

$$\Rightarrow J = \sqrt{\frac{5}{2}(\frac{5}{2}+1)} \hbar = \sqrt{\frac{35}{4}} \hbar \approx 2,96 \hbar$$

$(2j+1) = 6$ Möglichkeiten



3.1.1.1 Feinstrukturkonstante

Beispiel: (H-Atom)

Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung und relativistischer Massenerhöhungseffekte (gleiche Größenordnung) führt zu den Eigenenergien (Dirac). $\vec{B} = 0$

$$\boxed{E_{nj} = -\frac{R_H}{n^2} \left(1 + \frac{\alpha^2}{n} \cdot \left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right)}$$

Kap 2.4.2

kleine (feine) Korrektur

α : Feinstrukturkonstante

$$\alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c_0} \approx \frac{1}{137}$$

$$\alpha = \frac{v_e}{c_0}$$

α kann als das Verhältnis der Elektronengeschwindigkeit auf der 1. Bohrschen Bahn v und der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 interpretiert werden.

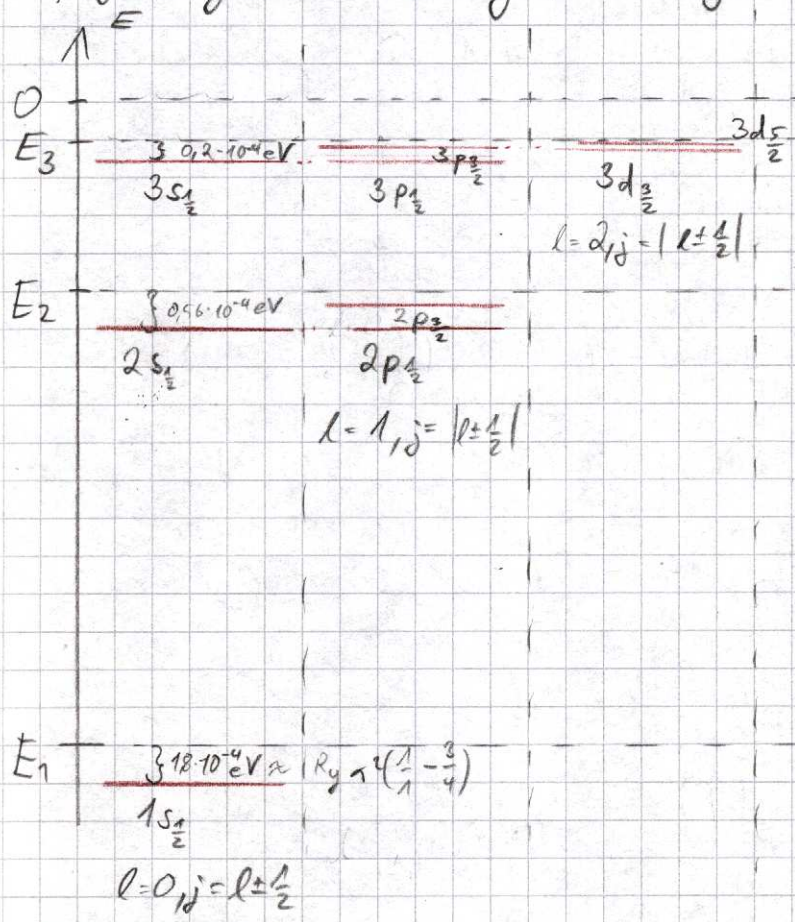
Gesamt auf 1. Bohrer Bahn

$$V_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

3.06.08

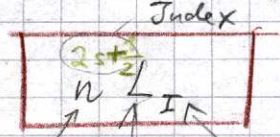
• wirzige Effekte $\frac{\Delta E}{E} < 10^{-4}$

• Aufhebung der Entartung (war n^2 -fach entartet)



$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

Schreibweisen



Hauptquantenzahl Index Gesamt Drehimpulsquantenzahl (in Einheiten von \hbar)
 Bahndrehimpulsquantenzahl

für L:

	Bezeichnung 1e ⁻ (nach \hbar)	Ursprung
$l=0$	s (S)	sharp
$l=1$	p (P)	prinzipal
$l=2$	d (D)	diffuse
$l=3$	f (F)	fundamental
$l=4$	g (G)	?
$l=5$	h (H)	

Es verbleibt die Entartung bzgl. der Drehimpulsquantenzahl l .

Beispiel:

$$2s_{1/2} = 2p_{1/2} \quad (\text{gleiche Energie})$$

$$j = |l \pm \frac{1}{2}|$$

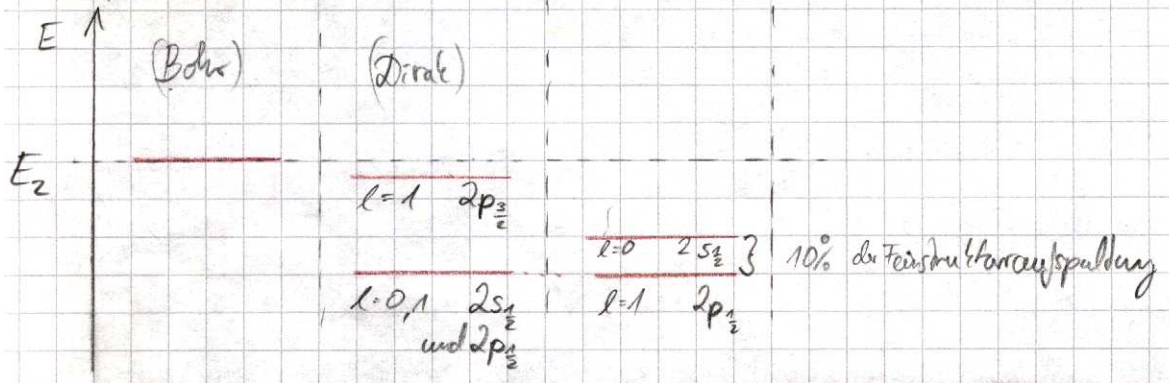
$l=0$

$$j = |l \pm \frac{1}{2}|$$

$l=1$

Diese Entartung ist aber „zufällig“. Beim Wasserstoffatom wird sie durch die Lamb-Verschiebung aufgehoben.

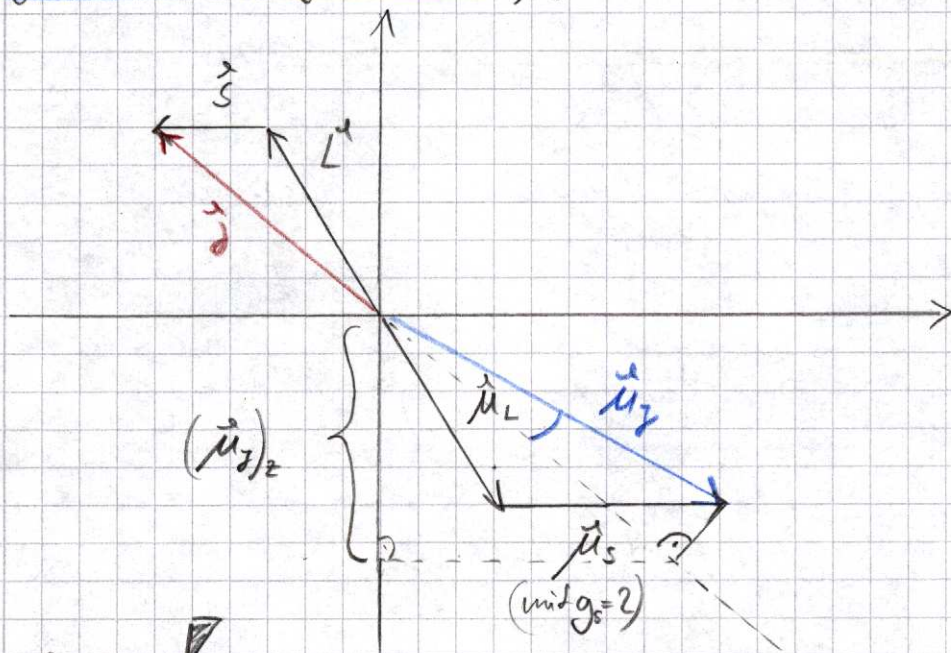
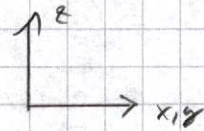
Experiment: (Lamb und Rutherford)



Theorie: relativistische QM und Quantenelektrodynamik

3.1.2 Länderscher g-Faktor

Gesamtes magn. Moment $\vec{\mu}_J$:



Wichtig!

$\vec{j} \neq \vec{\mu}_J$, Das kann klassisch nicht auftreten (klass auf 1 Achse)

Heuristische Vorgehensweise:

Projiziere $\vec{\mu}_J$ auf die \vec{j} -Achse.

$$(\vec{\mu}_J)_z = -m_j \cdot g_J \cdot \mu_B$$

mit dem Länderschen g-Faktor:

$$g_J = g_e \frac{j(j+1) - s(s+1) + l(l+1)}{2j(j+1)} + g_s \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

oder mit der Näherung $g_s = 2$

$$\Rightarrow g_J \approx 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Beispiel: $j = \frac{5}{2}, l = 3, s = \frac{1}{2}$

$$g_J = 1 + \frac{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - 3 \cdot 4}{2 \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2}} = 1 - \frac{1}{7} = \frac{6}{7} < 1$$

„spin arbeitet gegen den Bahndrehimpuls“

$$j = \frac{5}{2} = (3 - \frac{1}{2})$$

↓
Spin

Beispiel: $s = 0$ (bei e^- aber nicht der Fall) $g_s = g_L = 1$

$l = 0$ (möglich bei e^-) $g_s = g_L = 2$

(vgl. Funktionsweise eines permanent Magneten)

3.2 Fermionen, Bosonen und das Pauli-Prinzip

BOSONEN := Spin ganzzahlig (inklusive 0) (z.B. Photon)

FERMIONEN := Spin halbganzzahlig (ohne 0) (z.B. Elektron)

Bei ununterscheidbaren Teilchen (z.B. 2 Elektronen) kann man quantenmechanisch nicht mehr sagen, wo ein best. Elektron ist.

Die Wellenfunktion ist $\Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, t)$

$|\Psi|^2$ ist eine kombinierte Wahrscheinlichkeit, ein Elektron mit Spin \vec{s}_1 am Ort \vec{r}_1 zu finden und ein anderes Elektron mit Spin \vec{s}_2 am Ort \vec{r}_2 zu finden.

(mit $\int_{\vec{r}_1}$ und $\int_{\vec{s}_1} \Rightarrow$ Wahrscheinlichkeit von e^- mit \vec{s}_2 an \vec{r}_2)

Schreibweise:

$$\Psi(\underbrace{\vec{r}_1, \vec{s}_1}_1, \underbrace{\vec{r}_2, \vec{s}_2}_2, t) =: \Psi(1, 2, t)$$

Produkt der Quantenmechanik

• Bei FERMIONEN ist die Wellenfunktion antisymmetrisch bezgl. der Vertauschung der Teilchen, d.h.

$$\Psi(1, 2, t) = -\Psi(2, 1, t)$$

$\Rightarrow \Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_1, \vec{s}_2, t) = 0$, d.h. die Wahrscheinlichkeit zwei Elektronen mit gleichem Spin am gleichen Ort zu finden ist identisch Null.

Pauli-Prinzip

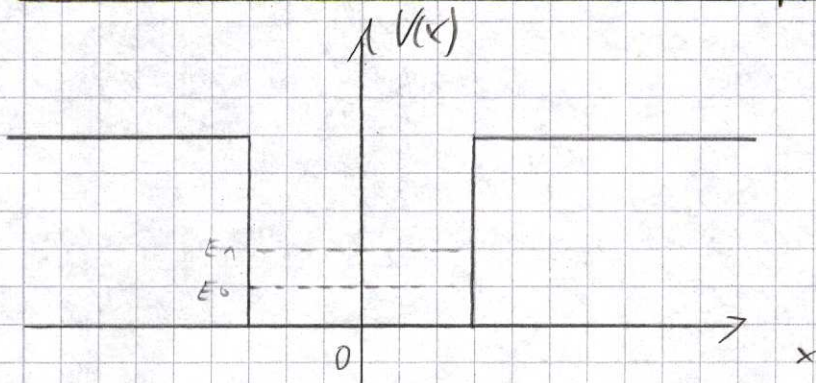
• Bei BOSONEN ist die Wellenfunktion symmetrisch bezgl. der Vertauschung zweier Teilchen 5.6. '08

$$\Psi(1, 2, t) = \Psi(2, 1, t)$$

$\Rightarrow \Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_1, \vec{s}_2, t) \neq 0$ das heißt zwei BOSONEN mit gleichem Spin können durchaus am gleichen Ort gefunden werden.

Bei $N > 2$ Teilchen entsprechend

3.2.1 Zwei Elektronen im Potentialtopf: Verschränkte Zustände



a) Spins identisch (\$s_1 = s_2\$) ausdrücken Spin in Formeln

1 dim. stat. Schrödgl.: $\hat{H} \Psi(x_1, x_2) = E \Psi(x_1, x_2)$

Hamilton Operator: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_1) + V(x_2) + \text{Coulomb Wechselw. der } e^-$

Ausatz: $\Psi_{n,m}(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \cdot \Psi_m(x_2)$

Einzelteilchen wellenfkt. (Kap 2.2.4, 2.2.7)

Einsetzen:

$$\hat{H} \Psi_{n,m} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + V(x_1) \right) \Psi_n(x_1) \cdot \Psi_m(x_2)$$

$$+ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_2) \right) \Psi_m(x_2) \Psi_n(x_1)$$

$$= E_n \Psi_n(x_1) + E_m \Psi_m(x_2)$$

$$= (E_n + E_m) \Psi_n(x_1) \Psi_m(x_2) = (E_n + E_m) \Psi_{n,m}(x_1, x_2)$$

ABER: Ausatz nicht kompatibel mit Pauli-Prinzip

Neuer Ansatz: (Superpositionsprinzip)

$$\Psi_{n,m}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_n(x_1) \Psi_m(x_2) - \Psi_n(x_2) \Psi_m(x_1)) \quad \text{löst Schr. Gl.}$$

"Verschränkter" Zustand \neq Produktzustand

Diskussion: $n=m$: $\Rightarrow \Psi_{n,n}(x_1, x_2) = 0$ triviale Lösung

das heißt zwei Elektronen mit gleichem Spin können nicht in gleichen Einzelteilchenzustand sein (folgt aus dem Pauli-Prinzip)

$n \neq m$: $\Rightarrow \Psi_{n,m}(x_1, x_2) = -\Psi_{n,m}(x_2, x_1)$ ✓

b) Spins verschieden ($s_1 \neq s_2$)

Erweiterung: $s = m_s = +\frac{1}{2}$: $\Psi(\vec{r}, s, t) = \Psi(\vec{r}, t) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

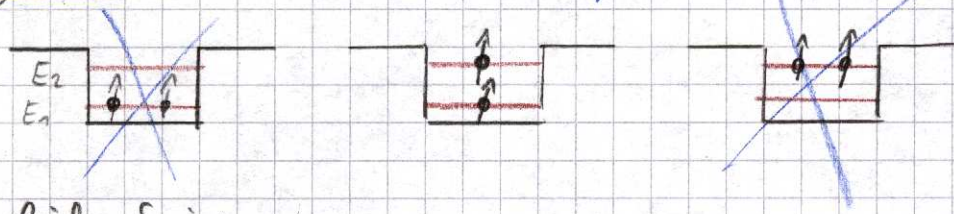
$s = m_s = -\frac{1}{2}$: $\Psi(\vec{r}, s, t) = \Psi(\vec{r}, t) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Ansatz: $\Psi_{n,m}(x_1, s_1, x_2, s_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_m(x_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

ist antisymmetrisch wegen Spinanteil, obwohl der Ortsanteil beliebig ist, also auch für $n=m$ und für $x_1=x_2$

Zwei Elektronen mit ungleichem Spin können im gleichen Ein teilchenzustand und/oder am gleichen Ort sein.

gleicher Spin:



ungleicher Spin:



Verallgemeinerung auf viele Elektronen (N ≥ 2)

N=2: $\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1(1) \Psi_2(2) - \Psi_2(1) \Psi_1(2))$
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{pmatrix}$

N > 2: $\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \Psi_1(1) & \dots & \Psi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(1) & \dots & \Psi_N(N) \end{pmatrix}$

≙ Slater-Determinante

3.2.2 Zwei und mehr Bosonen im Potentialtopf

Bose-Einstein-Kondensation

Ansatz: $\Psi_{n,m}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_n(x_1) \Psi_m(x_2) + \Psi_n(x_2) \Psi_m(x_1))$

n = m und n ≠ m: $\Psi_{n,m}(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1)$ ✓

Das heißt zwei (und mehr) Bosonen können im gleichen Ein teilchenzustand sein.

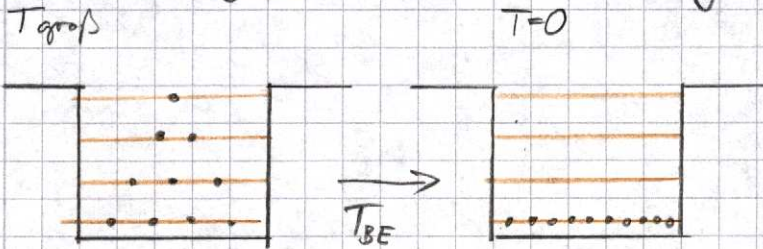
Spin=1:



"alles erlaubt"

Befinden sich alle Bosonen (bzw. der größte Teil) im Grundzustand dann spricht man von Bose-Einstein-Kondensation.

10.06.18 Wie haben kritisches Temperatur $T=0$ diskutiert. Als FET der Temperatur $T > 0$ mit ein Phasenübergang auf von einem Klassischen Gas zu einem Quantengas aus.



Übergangstemperatur?

Vereinzelte Herleitung:

Idee: Wenn die thermische de Broglie Wellenlänge vergleichbar wird zum mittleren Teilchenabstand, erwarten wir etwas Besonderes.

PHYSIKS: Optik

mittlere kin. Energie pro Teilchen in 3D (kl. ideales Gas)

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B \cdot T = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{3 m k_B T} \quad (1)$$

de Broglie Wellenlänge (siehe Kap 2.2.2)

$$\lambda = \frac{h}{p} \text{ mit (1) zu } \lambda = \frac{h}{\sqrt{3 m k_B T}}$$

Mittlerer Teilchenabstand Δx im 3D-Raum

$$\Delta x = \left(\frac{N}{V} \right)^{-\frac{1}{3}}$$

N: Teilchenzahl
V: Volumen

$$\lambda \approx \Delta x \text{ bei dem } \lambda \Rightarrow \text{Phasenübergang}$$

$$\Rightarrow T = T_{BE} = \frac{h^2}{3 m k_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \text{ kritische Temperatur} \hat{=} \text{FET der Dichte}$$

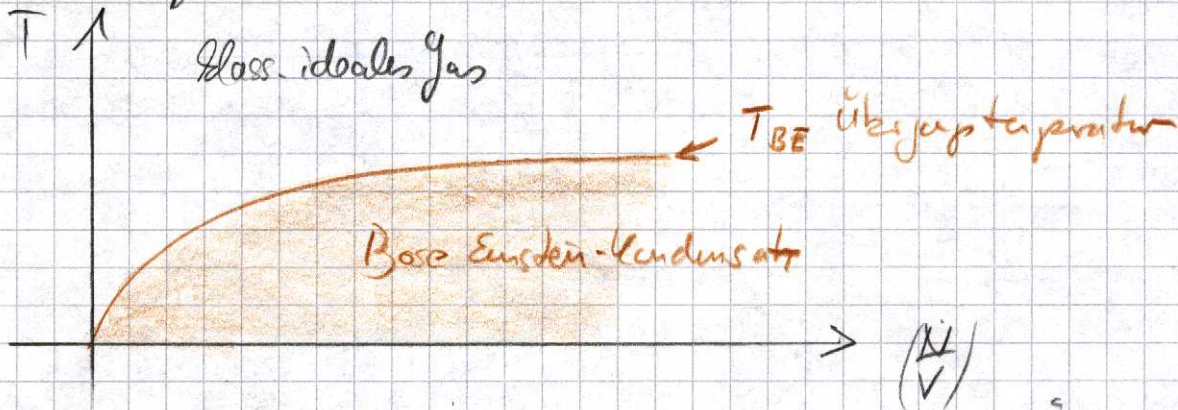
Korrekte Quantenstatistische Behandlung führt zu

$$T_{BE} = \frac{h^2}{2\pi (2S+1)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{2} \right) m k_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$2.3 S = 0,1$$

$$\downarrow \text{Riemannsche Zeta-Fkt } \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,6124$$

Phasendiagramm:



! BE-Kondensation ist prinzipiell derselbe vom Übergang gasförmig \rightarrow flüssig in (Thermodynamik 3)

Dort war die Wechselwirkung der Atome entscheidend (reales Gas)

BE-Kondensation tritt konzeptionell durch Wdh auf adit Folge der totalen Spinne distanz der Wellenlängen der BOSONEN

Beispiel:

BE-Kondensation wurde 1995 erstmals beobachtet an Rubidium-

Atomen. • Jodap ^{87}Rb mit Masse $m = 1,44 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ (Radioaktives Jodap ^{85}Rb)

• Dichte $\left(\frac{N}{V}\right) = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ $N \approx 10^6$

• Messung $T_{BE} = 170 \text{ nK} \approx 10^{-7} \text{ K}$

Für diese Parameter liefert unsere Formel: $T_{BE} = 136 \text{ nK}$

Beispiel: (Exzitonen im Festkörper)

hier $m = m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ $T_{BE} \propto \frac{1}{m} \Rightarrow$ stark um 10^7

Erhöhung der Dichte auf $\left(\frac{N}{V}\right) = 10^{18} \text{ cm}^{-3} = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ realistische

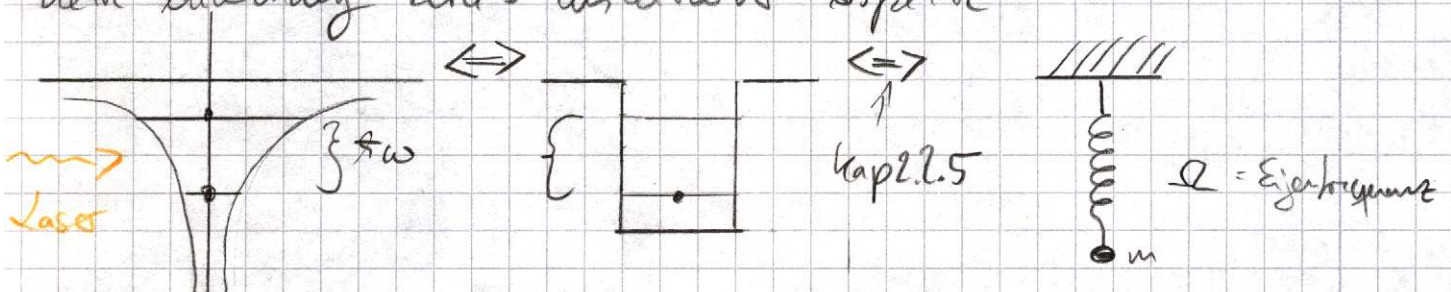
$T_{BE} \propto \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \Rightarrow$ stark um 10^4

$\rightarrow T_{BE}$ von einigen μK bzw 10K möglich!

3.2.2.1 "Magneto-Optical-Traps" (MOT)

• essenziell für die Bose-Einstein-Kondensation

• nette Auswendig lernt des letzten Teils Aspekte

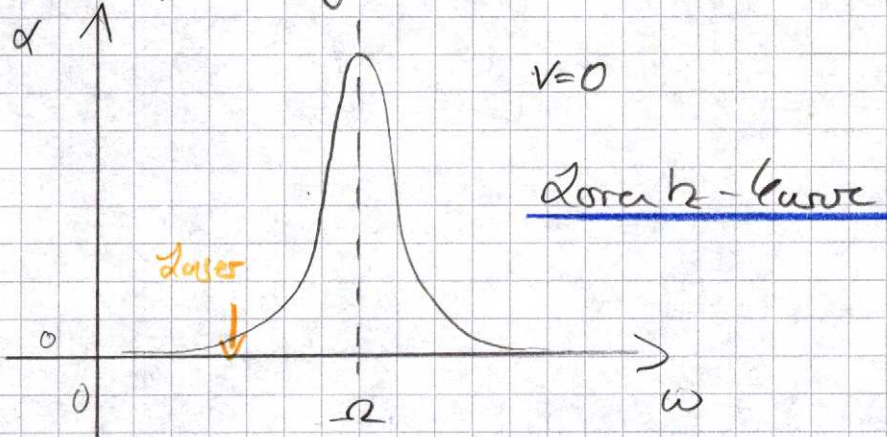


(Die Abtastung der beiden Zustände muss oszillieren)

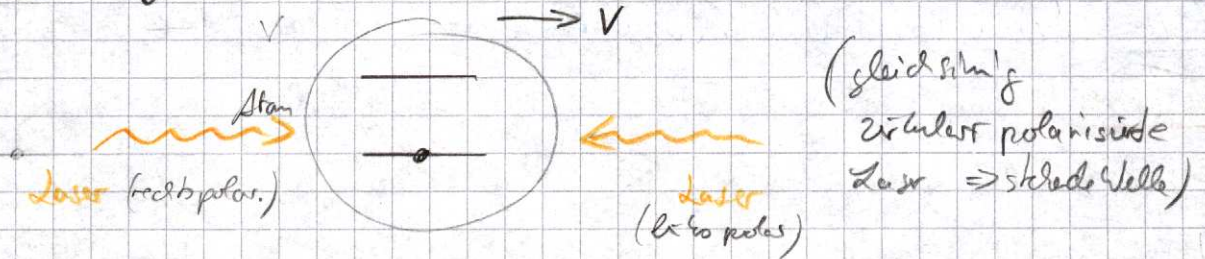
Das Dipolmatrixelement $d \neq 0 \Leftrightarrow \Delta l = \pm 1$

$\hat{=}$ zirkular polarisiertes Licht

\Rightarrow Absorptionskoeffizient α



Laserkühlung:



- ① $v \neq 0 \Rightarrow$ Doppler-Effekt. "Beobachtung vom Atom aus
z.B. Geschwindigkeit v zeigt nach rechts \Rightarrow blau Verschiebung
die Frequenz des rechten LASERS schiebt zu höheren Spektren
 \Rightarrow Absorptionswahrscheinlichkeit steigt (rechts größer als links)
 \Rightarrow Impulsübertrag entgegen v des Atoms \Rightarrow Abkühlung

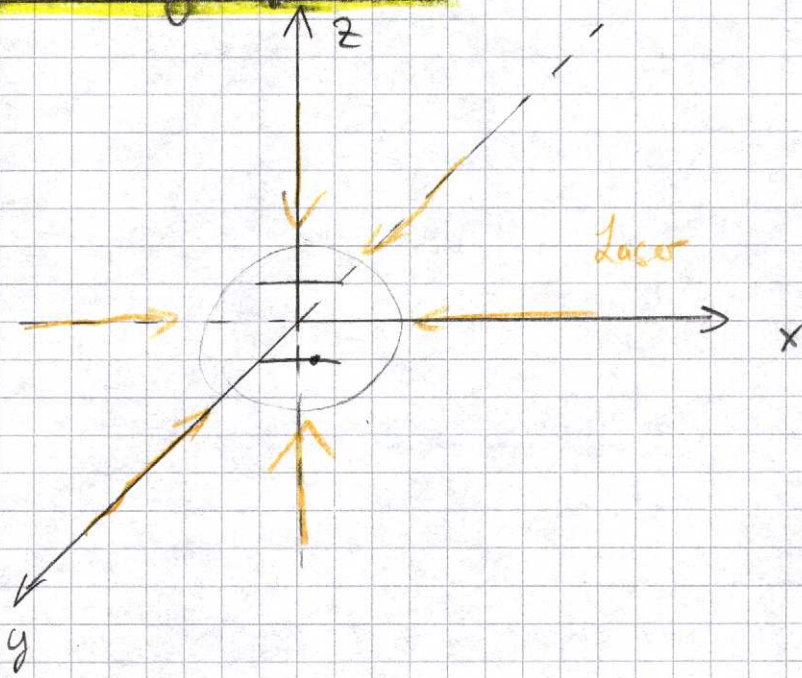
② Spontane Emission (wegen der Energie des Atoms) \Rightarrow im Mittel zum Impulsübertrag

① und ② \Rightarrow Abkühlung

Hohes v nach links analog.

Verallgemeinerung auf 3 Dim:

12.6.08



⇒ "optische Molasse"

ABER! keine räumliche Einschränkung, d.h. kein Fallenpotential

PROBLEM: Atome sind elektrisch neutral (sonst starke Wechselwirkung)

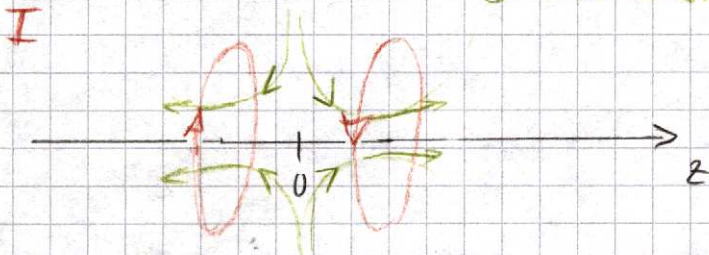
⇒ elektr. Felder nutzlos ⇒ Magnetfeld + Zeeman-Effekt

IDEE: Nutze räumlich inhomogenes Magnetfeld von anti-Helmholtz-Spulenpaar.

$$\vec{B}(r=0) = 0$$

\vec{B} -Feldlinien

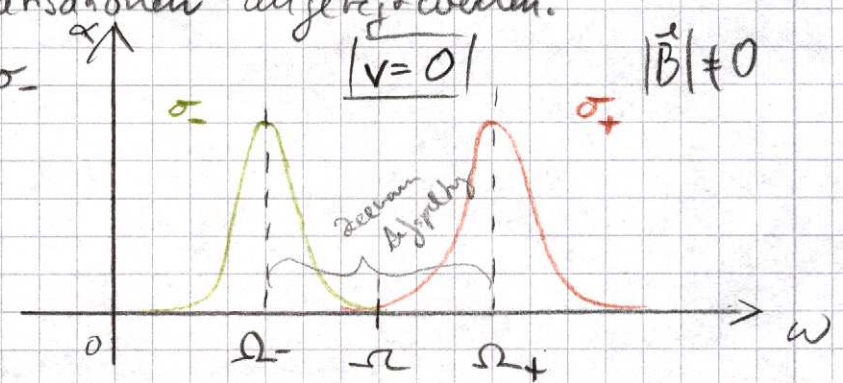
$$\vec{B} \neq 0$$



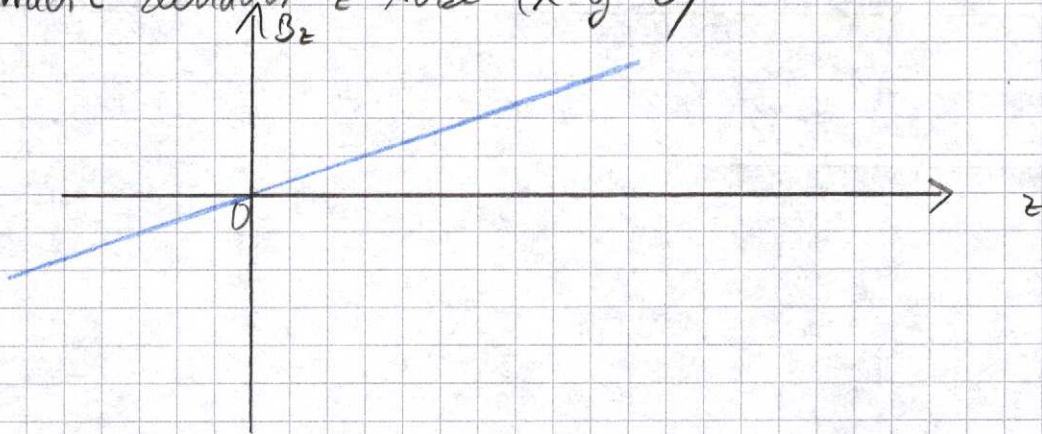
Due to the Zeeman-Effekt kommt es zu einer Aufspaltung $\propto |\vec{B}|$ im Absorptionsspektrum.

Drehimpuls-Erhaltung: ⇒ jede Resonanz kann nur von einer der beiden zirkularen Polarisationen angeregt werden.

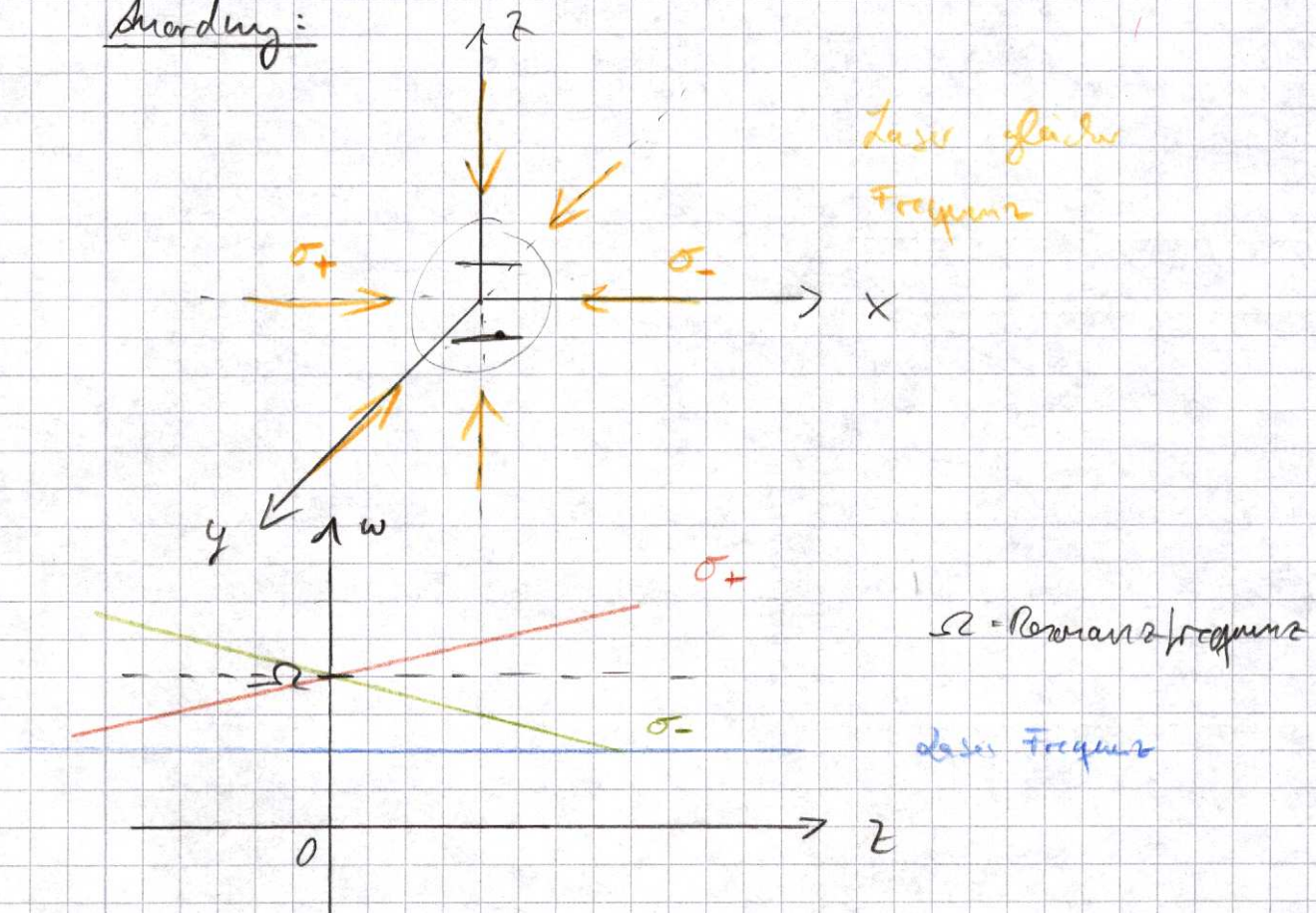
Nomenklatur: σ_+ und σ_-



Betrachte zunächst z -Achse ($x=y=0$)



Anordnung:



Betrachte zunächst $v=0$:

Bei $z=0$ ist die Wahrscheinlichkeit gleich groß, ein Photon aus dem linken als aus dem rechten LASER zu absorbieren.

\Rightarrow keine effektive Kraft

Bei $z > 0$: ist die Wahrscheinlichkeit größer, ein Photon aus dem rechten LASER zu absorbieren. \Rightarrow Impulsübertrag nach links

\Rightarrow effektiv rücktreibende Kraft

Bei $z < 0$: analog

Fallen wirken in x - und y -Richtung entsprechend.

Bei $v \neq 0$: kommen Fallenwirkung und Laserlicht zusammen

4. Störere in äußeren Feldern (siehe auch: 2.2.3, 2.2.3 und 2.3.2)

4.1 statische Felder

4.1.1 magnetische Felder

Im allgemeinen haben wir 3 Magnetfelder

- äußeres Magnetfeld \vec{B}
- magn. Moment der Bahnbewegung
- magn. Moment des (Elektronen) Spins

die miteinander koppeln, Vergleichbar große Kopplungen

→ undeutliches Problem

Wir betrachten zwei Spezialfälle: Zeeman Effekt und Paschen-Back-Effekt

4.1.1.1 Der Zeeman Effekt

Beim Zeeman-Effekt ist $|\vec{B}|$ klein, sodass das magn. Moment des Gesamtdrehimpulses an das größte Feld koppelt (siehe Kap. 3.1.2).

Die Zeeman-Energie ist: g_J : Landé'scher g-Faktor (Kap. 3.1.2)

$$E = + m_J \cdot g_J \cdot \mu_B |\vec{B}| \quad \mu_B: \text{Bohrsches Magneton}$$

4.1.1.2 Der Paschen-Back-Effekt

Bei sehr großen $|\vec{B}|$ koppeln L und S einzeln zu stark an das äußere Feld, die Spin-Bahn-Kopplung wird vernachlässigbar.

Die Paschen-Back-Energie wird zu:

$$E = + m_L \cdot g \cdot \mu_B |\vec{B}| \pm \frac{1}{2} g_S \cdot \mu_B |\vec{B}| \quad \begin{matrix} g = 1 \\ g_S = 2 \end{matrix}$$

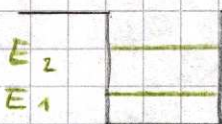
4.1.2 elektrische Felder

4.2.1 Der Stark-Effekt

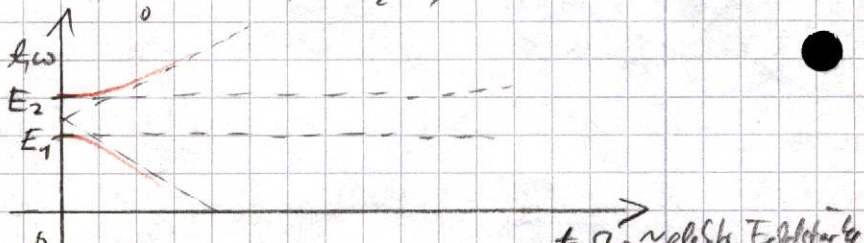
Zusammenfassung: Die grundlegende Physik des Stark-Effekts (schwache Felder) haben wir in Kap. 2.2.5 diskutiert anhand des zwei-Niveau Modells.

Dipolmatrixelement: $d = -e \int \psi_1^*(x) x \psi_2(x) dx$

Rabienergie: $\hbar \Omega_R = d \cdot |\vec{E}|$



⊕ additives Feld



Im Atom haben „wir“ aus das 1D Kastenpotential zu ersetzen durch das 3D Coulomb potential.

Die Übergangsenergie bleibt:

$$\hbar \Omega = E_2 - E_1$$

Das Dipolmatrixelement wird zu:

$$\hat{d} = -e \int \psi_1^*(\vec{r}) \cdot \vec{r} \psi_2(\vec{r}) d\vec{r}$$

• Zeigen keine Entartungen vor, können wir unsere Rechnung aus Kap 2.2.5 direkt auf die Atome übertragen. Es resultiert (für kleine $|\vec{E}|$) eine quadratische Verschiebung mit $|\vec{E}|$.

Das ist z.B. der Fall für $l=0$.

• Bei Entartung ($E_1 = E_2$) wird die Verschiebung linear mit $|\vec{E}|$

Aus Störungstheorie mit Entartung folgt das gleiche Resultat.

Bei Atomen tritt dieser Fall für $l \neq 0$ auf, sofern die Entartung nicht durch andere Effekte bereits aufgehoben ist.

(siehe Kap 3.1.1)

• Der quadratische Stark-Effekt ist der Normalfall.

17.06.'08 4.2 Zeitveränderliche elektromagn. Felder

Das Zwei-Niveausystem spielt in der Atomphysik eine große Rolle \Rightarrow Bloch-Gleichungen (Kap 2.2-5)

4.2.1 Dynamischer Stark-Effekt

Wir beginnen mit (2.2.5)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & -\hbar \Omega_R(t) \\ -\hbar \Omega_R(t) & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

mit der Rabi-Frequenz $\Omega_R(t)$

$$\hbar \Omega_R(t) = \hat{d} \cdot \vec{E}$$

$$\text{mit } \vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) = \frac{1}{2} \vec{E}_0 (e^{+i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t})$$

Mit dem Def.:

$$-\Omega_R := \hat{d} \cdot \vec{E}_0 \cdot f(t)$$

$$\hbar \omega_1 := E_1 \quad \hbar \omega_2 := E_2$$

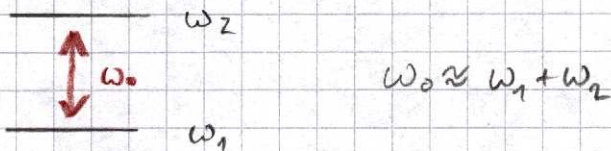
und den Ansatz:

$$a_1 = \tilde{a}_1 e^{-i\omega_1 t} \quad a_2 = \tilde{a}_2 e^{-i\omega_2 t}$$

= Abspaltung der Frequenzen des ungestörten Problems ($\Omega_R = 0$)

$$\begin{aligned} \Rightarrow i \dot{\tilde{a}}_1 &= -\frac{1}{2} \Omega_R (e^{i\omega_1 t} + e^{-i\omega_2 t}) \tilde{a}_2 e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} \\ i \dot{\tilde{a}}_2 &= -\frac{1}{2} \Omega_R (e^{i\omega_1 t} + e^{-i\omega_2 t}) \tilde{a}_1 e^{+i(\omega_2 - \omega_1)t} \end{aligned}$$

nicht resonante Terme

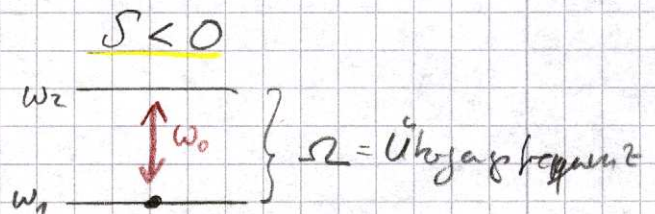
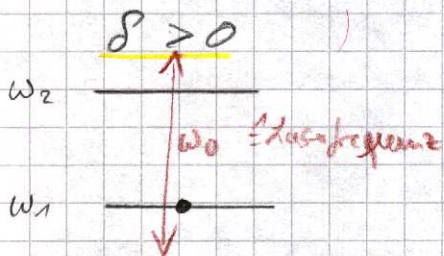


= rotating-wave-approximation (RWA)

lasse schnell oszillierende Terme weg, da diese nicht resonant sind.

$$\Rightarrow \begin{cases} \dot{\tilde{a}}_1 = i \frac{1}{2} \Omega_R \tilde{a}_2 e^{i\delta t} \\ \dot{\tilde{a}}_2 = i \frac{1}{2} \Omega_R \tilde{a}_1 e^{-i\delta t} \end{cases}$$

Mit der Verstimmung $\delta := \omega_0 - (\omega_2 - \omega_1)$



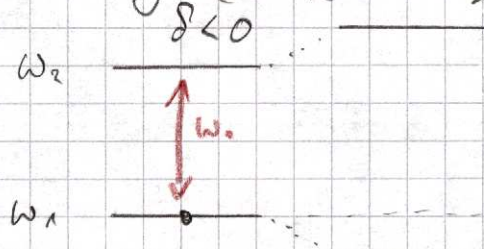
Ansatz:

$$\begin{aligned} \tilde{a}_1(t) &= \tilde{a}_1(0) e^{-i\tilde{\omega}_1 t} \\ \tilde{a}_2(t) &= \tilde{a}_2(0) e^{-i\tilde{\omega}_2 t} \end{aligned} \quad \dots \quad \begin{aligned} \omega_1 &\rightarrow \omega_1 + \tilde{\omega}_1 = \omega_1 - \frac{\delta}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + \Omega_R^2} \\ \omega_2 &\rightarrow \omega_2 + \tilde{\omega}_2 = \omega_2 + \frac{\delta}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + \Omega_R^2} \end{aligned}$$

Stetiger Anschluss am ungestörten Fall, $\Omega_R \rightarrow 0$

oder für Taylor-Reihenentwicklung ($\Omega_R^2 \ll \delta^2$)

$$\begin{aligned} \omega_1 &\rightarrow \omega_1 + \frac{1}{4} \frac{\Omega_R^2}{\delta} \\ \omega_2 &\rightarrow \omega_2 - \frac{1}{4} \frac{\Omega_R^2}{\delta} \end{aligned}$$



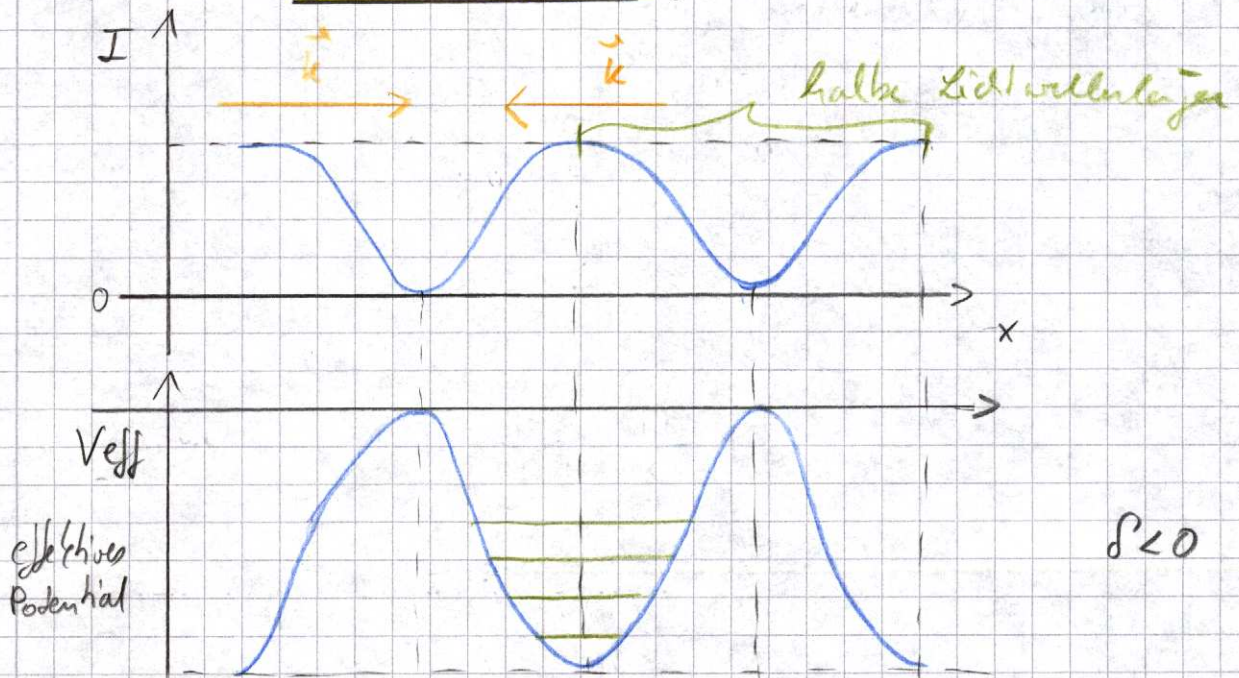
ohne Feld

mit Feld

Abstand $\sim \Omega_R^2$
 \sim Intensität

4.2.1.1 Kalte Atome in optischen Gittern

Beispiel: Für zwei kontrapropagierende ebene Lichtwellen ergibt sich ein 1D Stehwellenmuster der Intensität.



Energieeigenwerte im Näherungswert des H.O.-Potential

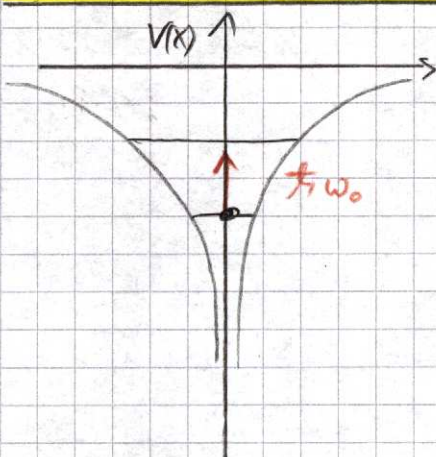
typische Potentialtiefe $\approx \hbar 2\pi 10^4 \text{ Hz} \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ eV}$

$\approx k_B T$ mit

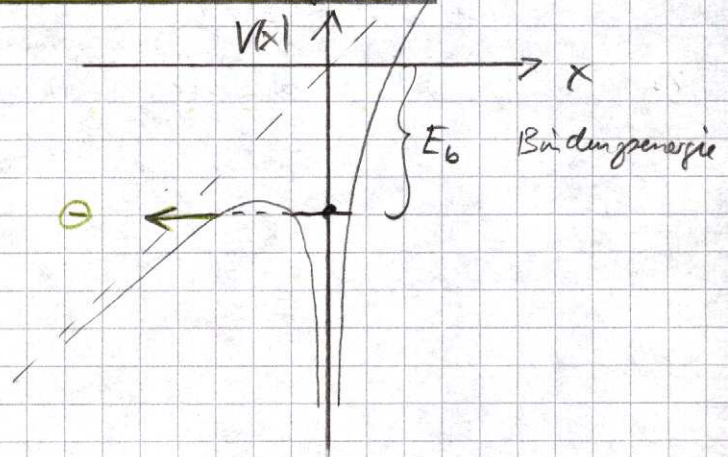
$T = 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}$

$= 500 \text{ nK}$

4.2.2 Atome in nicht-perturbativen Laserfeldern



Bisher



Jetzt

Klassisch (Kap 7. nicht lineare Optik III)

Polarisation: $P = \epsilon_0 \chi^{(1)} |\dot{E}| + \epsilon_0 \chi^{(2)} |\dot{E}|^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} |\dot{E}|^3 + \dots$
 gerade Terme verschwinden bei Invertierungsebene

$|\dot{E}| = |\dot{E}_0| \cos(\omega_0 t)$

\Rightarrow n-ter Term versch. hält Beitrag mit Frequenz $n \cdot \omega_0$

Beobachtung:

Es gibt eine maximale Ordnung

$$N_{\max} \approx \frac{E_b + 3.17 \langle E_{\text{kin}} \rangle}{\hbar \omega_0}$$

E_b : Ionisationspotential (um äußeres Elektron zu entfernen) (2.2.10.1)

$\langle E_{\text{kin}} \rangle$: Ponderomotorische Energie (siehe 2.2.3.2)

QM:

19.06.'08

Numerische Rechnungen, wie auch Experimente zeigen, dass Harmonische bis zur N_{\max} -ten Ordnung erzeugt werden ("cut-off")

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{4} e^2 \tilde{E}_0^2 \cdot \frac{1}{m \omega_0^2} \approx \frac{1}{\omega_0^2}$$

\approx Intensität (Pondingvector)

anschauliche semi-klassische Diskussion:

Beachte linear polarisiertes Licht.

3-Schritt Szenario:

- 1) Feldionisation zum Zeitpunkt t_0 . Falls der Keldyshparameter $\gamma \ll 1$ (siehe Kap. 2.2.10.1) wie tunneln im statischen elektr. Feld statt mit $E_{\text{kin}} = 0$
- 2) Näherungsweise freies Elektron (siehe Kap. 2.2.3) wird im Laserfeld beschleunigt und kommt (ggf.) zum Zeitpunkt t an dem Ort des Kerns zurück. $\Rightarrow x(t) = 0$.
- 3) Rekombination unter Aussendung von Licht.

zu 2): Welche maximale kin. Energie kann es dort haben?

$$\begin{aligned} m \ddot{x} &= -e \tilde{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 t) && \text{mit } x(t_0) = 0 \text{ und } \dot{x}(t_0) = 0 \\ \Rightarrow x(t) &= \frac{e \tilde{E}_0}{m \omega_0^2} \left((\cos(\omega_0 t) - \cos(\omega_0 t_0)) + \sin(\omega_0 t_0) (\omega_0 t - \omega_0 t_0) \right) \\ \Rightarrow v(t) = \dot{x}(t) &= -\frac{e \tilde{E}_0}{m \omega_0} \left(\sin(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t_0) \right) \\ \Rightarrow E_k &= \frac{m}{2} \cdot v^2 = 2 \langle E_{\text{kin}} \rangle \left(\sin(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t_0) \right)^2 \end{aligned}$$

Maximum E_{kin}^{\max} unter der Nebenbedingung $x(t) = 0$?

$$\Rightarrow E_{\text{kin}}^{\max} = 3,17 \cdot \langle E_{\text{kin}} \rangle$$

zu 3) $\hbar \omega_{\max} = E_b + E_{\text{kin}}^{\max}$

wegen periodischer Ausgang der Harmonischen von $\hbar \omega_0$

$\Rightarrow \hbar \omega_{\max} \approx N_{\max} \cdot \hbar \omega_0 = E_b + 3,17 \langle E_{\text{kin}} \rangle$

$\Rightarrow N_{\max} \approx \frac{E_b + \langle E_{\text{kin}} \rangle 3,17}{\hbar \omega_0}$

Zahlenbeispiele:

Atom	Ionisationspotential
H	$R_y = 13,6 \text{ eV}$
He	24,6 eV
Ne	21,6 eV
Ar	15,8 eV
Kr	14,0 eV
Xe	12,1 eV

H-Atom, $\hbar \omega_0 = 1,5 \text{ eV}$, $\delta = 1$

$\hat{=} E_{\text{kin}} = 0,44 \text{ fs}$

$\hat{=} E_0 = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$

$\hat{=} I = 1 \cdot 10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$

Mit $\hbar \omega_0 = 1,5 \text{ eV}$ sind Harmonische bis $N_{\max} \cdot \hbar \omega_0 \approx 1 \text{ keV}$ experimentell erzeugt worden.

$\hat{=}$ extremes UV oder weiche Röntgenstrahlung

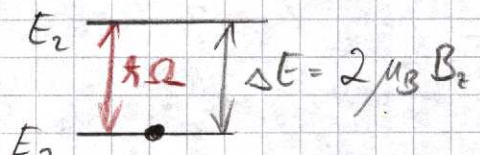
Kohärenz! Attosekundenimpulse!

4.23 Magnetische Resonanz

Betrachte $s = \frac{1}{2}$ System im stat. Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B_z)$.

Die Zeemanenergie (siehe 3.1) ist

$E = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B \cdot B_z$



Regen wir zusätzlich mit einem senkrecht zeitveränderlichen Magnetfeld an, so ergibt sich eine magv. Dipolenergie völlig analog zur elektrischen Dipolenergie in den Blochgleichungen.

Gleiche Mathematik!

Interessanter Weise kommt man klassisch auch auf die Blochgleichungen.

Drehmoment \vec{L} auf ein magn. Moment $\vec{\mu}$ (Physik II)

$$\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

mit $\vec{\mu} = -\vec{L} \frac{e}{m} \quad (\text{siehe Kap 2 u. 3}) \quad \mu = -L g \frac{e}{m}$

$$\Rightarrow \vec{L} = -\frac{e}{m} \vec{L} \times \vec{B} \quad \text{Blockgleichungen}$$

In Komponenten: $L_x = -\frac{e}{m} (L_y B_z - L_z B_y)$

$$L_y = -\frac{e}{m} (L_z B_x - L_x B_z)$$

$$L_z = -\frac{e}{m} (L_x B_y - L_y B_x)$$

mit $B_y = 0$ (o. b. d. A), $L_x = u$, $L_y = v$, $L_z = w$

$$-\frac{e}{m} B_z = \Omega \quad \text{Überschwingfrequenz = Präzessionsfrequenz = Larmorfrequenz}$$

$$-\frac{e}{m} B_x(t) = 2\Omega_R(t) \quad \text{Rabi Frequenz}$$

$$\begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \\ \dot{w} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega & 0 \\ -\Omega & 0 & -2\Omega_R(t) \\ 0 & 2\Omega_R(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad \text{siehe 2.2.5}$$

$$|\hbar \Omega| = 2\mu_B B_z = 2 \frac{e\hbar}{2m} B_z = \text{Übergangsenergie}$$

24.06.08

5. Mehr elektronen Atome

Alle (elektrisch neutralen) Atome - außer dem H-Atom besitzen mehr als ein Elektron.

5.1 Zusammenfassung der Drehimpulse

Drehimpuls L und Spin S führen zu wichtigen Quantenzahlen beim H-Atom.

5.1.1 Russell-Saunders Kopplung (LS-Kopplung)

Annahme: Kopplung der Bahndrehimpulse untereinander ist viel größer als die Spin-Bahn Kopplung. Die Kopplung der Elektronenspin untereinander ebenfalls groß gegenüber Spin-Bahn-Kopl.

\Rightarrow Bahndrehimpulse addieren sich zum Gesamtbahndrehimpuls

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \dots$$

Weiter gilt:

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

$L \hat{=}$ Quantenzahl statt l

⇒ auch die Einzel spins addieren nicht zum Gesamtspin.

Fazit: Rechnen mit \vec{L} und \vec{S} wie bei Einzel Elektronen

Beispiel: He-Atom ($Z=2$, $N=2$ Elektronen)

• $n_1 = n_2 = 1$; (Hauptquantenzahl)

$l_1 = l_2 = 0$;

① Spins parallel ⇒ verboten (Pauli)

② Spins antiparallel ⇒ $L=0$, $S=0$, $J=0 = L+S$

Bezeichnung:

$1S_0$

$2s+1$ "L" J

oder Spin singulett

• $n_1 = 1$; $n_2 = 2$; $l_1 = l_2 = 0$

① Spins parallel ($n_1 \neq n_2$ also erlaubt) ⇒ $L=0$, $S=1$, $J=1$

Bezeichnung:

$$^3S_1 \hat{=} \text{Spin-Triplett}$$

② Spins antiparallel ⇒ $L=0$, $S=0$, $J=0$

Bezeichnung:

$$^1S_0 \hat{=} \text{Spin-Singulett}$$

parallele Spins: $S=1$ "Orthohelium"

antiparallele Spins: $S=0$ "Parahelium"

Es gibt keine optischen Übergänge zwischen Orthohelium \leftrightarrow Parahelium.

$\hat{=}$ zwei mögliche Zustände von Helium

Für $N=2, 3, 4, \dots$ Elektronen

N	mögliche Zustände		
2	$S=0$: Singulett	$S=1$: Triplett	
3	$S=\frac{1}{2}$: Dublett	$S=\frac{3}{2}$: Quartett	
4	$S=0$: Singulett	$S=1$: Triplett	$S=2$: Quintett
5	$S=\frac{1}{2}$: Dublett	$S=\frac{3}{2}$: Quartett	$S=\frac{5}{2}$: Sextett

5.1.2 Die j-j-Kopplung

Annahme: Spin-Bahn wird stark (schwere Atome)

⇒ erst koppeln Einzelbahndrehimpulse mit Einzel spins zum

Gesamt drehimpuls (siehe Kap 3.1.1)

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

dann koppeln die Gesamtdrehimpulse der einzelnen Elektronen.
(j-j-Kopplung)

⇒ der Gesamtdrehimpuls ist nicht mehr definiert, L ist also keine Quantenzahl mehr.

5.2 Das Periodensystem der Elemente

Was sind die Grundzustände für N Elektronen, die nicht über die Coulomb-WH abstufen?

5.2.1 Die Hund'schen Regeln ⇒ Folien

26.6.08

6. Moleküle

6.1 Grundlegende Konzepte

Für das einfachste Molekül H_2 mit zwei Kernen (Protonen) der Masse M und zwei e^- mit der Masse m ergibt sich der Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}_2} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}_1} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|} \right)$$

Eine exakte Lösung ist nicht möglich.

ABER! Die Kerne sind viel schwerer als die Elektronen

⇒ Kernbewegung viel langsamer

6.1.2 Born-Oppenheims Näherung

Definition: $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$; $R = |\vec{R}|$

Annahme: Das Molekül rotiert nicht, d.h. die Richtung von \vec{R} ist fest
Wähle Koord. system: mit $\vec{R} = R \vec{e}_r$

Idee: Halte auch R gedanklich fest und berechne Gesamtenergie:

$$E(R) = V_{\text{eff}}(R) \quad \forall R$$

Beachte: Diese Gesamtenergie hängt vom elektronischen Zustand ab.

Benutze diese Gesamtenergie als potentielle Energie im Hamilton-

Operator der Kerne: ↙ Potential Energie

$$H_{\text{Kerne}} = -\frac{\hbar^2}{2M_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{\text{eff}}(R)$$

↙ reduzierte Masse

$$\frac{1}{M_r} = \frac{1}{M} + \frac{1}{M}$$

hierbei haben wir eine mögliche Translationsbewegung des Moleküls unterdrückt.

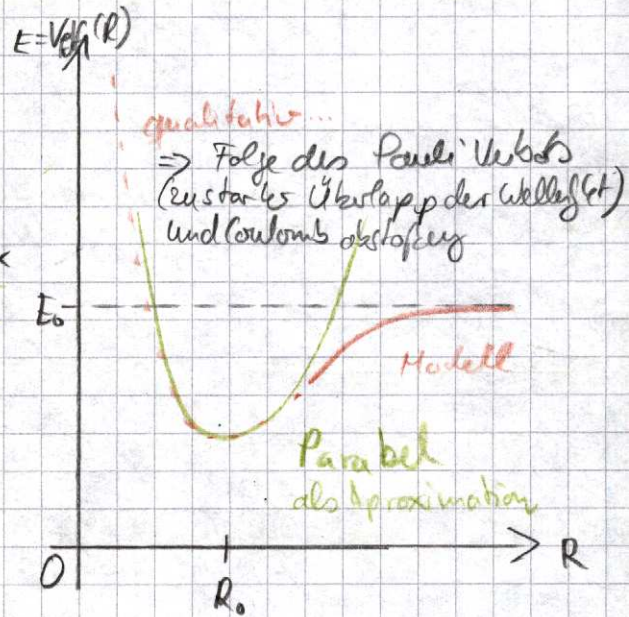
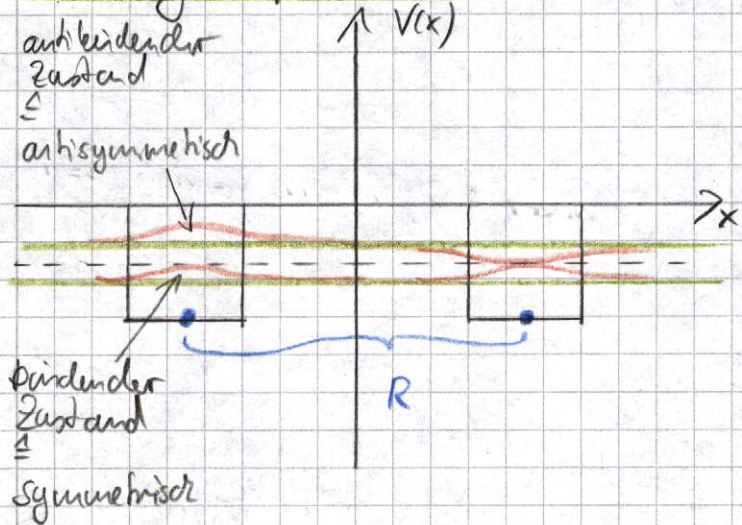
Die Berechnung von $V_{eff}(R)$ ist aber auch nicht leicht und in allgem. nur Näherung wäre möglich.

6.1.2 Molekülbinding

6.1.2.1. Homöopolare (oder kovalente) Binding

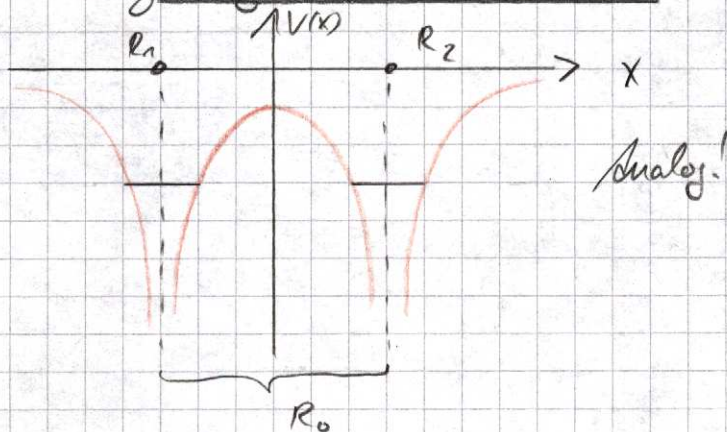
"Linear Combination of Atomic Orbitals" (LCAO)

Erinnerung Kap. 2.2.8



\Rightarrow Energieabsenkung (Binding)

\Rightarrow Der Gleichgewichtskernabstand oder auch Bindenlänge = R_0

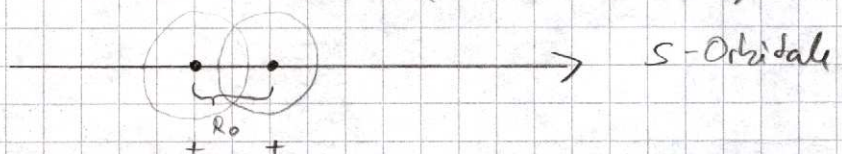


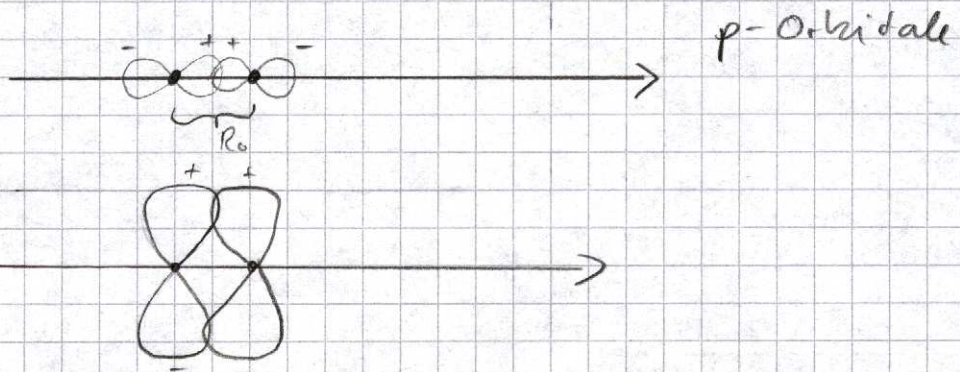
Beispiel:

$$R_0 \propto 2 \text{ bis } 3 a_B \quad a_B: \text{erster Bohrscher Radius}$$

Ausdrücklich: bei $R = 2a_B$ überlappen die Maxima der einzelnen Elektronen auf der halbwegscheinlichen. (nicht am "selben" Ort)

" σ -Binding":





"π-Bindung":

Typische Bindungsenergien: 1-10 eV

6.1.2.2 Van-der-Waals Bindung

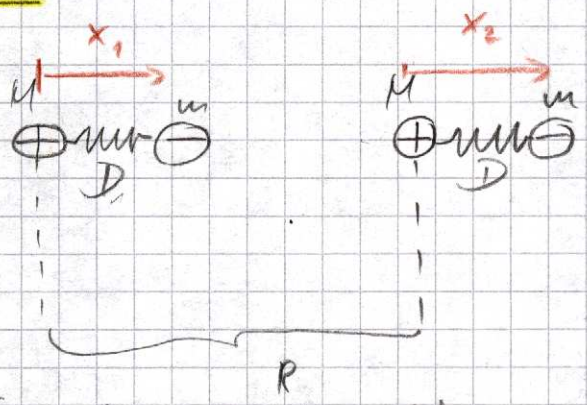
Edelgasatome (z.B. He) besitzen bereits eine sehr stabile Konfiguration.

⇒ kovalente Bindung nicht "attraktiv"

Induzierte Dipolwechselwirkung funktioniert immer, ist aber recht schwach.

Typische Bindungsenergien: 0,01 - 0,1 eV

Ein faches Modell:



rein QM Effekt (mit klassischer Argumentation bearbeitet)

Hamilton-Fkt ohne WW:

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2} D x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2} D x_2^2$$

Jeder Oszillator schwingt mit der Frequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m}}$$

Quantenmechanische Grundzustands Energie:

$$E_0 = 2 \sqrt{\frac{D}{m}} \frac{\hbar}{2} \quad \left(\text{Für beide Atome gleich} \right)$$

Hamilton-Fkt mit Coulomb WW:

$$H = H_0 + H_{WW} \quad \text{mit } H_{WW} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R-x_2} \right)$$

$$H_{WW} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(1 + \frac{1}{1+\frac{x_1-x_2}{R}} - \frac{1}{1+\frac{x_1}{R}} - \frac{1}{1+\frac{x_2}{R}} \right)$$

Taylorreihenentwicklung für $R \gg |x_1|, |x_2|$ $\left(\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 + \dots \right)$

$$H_{WW} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(1 + \left(1 - \frac{x_1-x_2}{R} + \frac{(x_1-x_2)^2}{R^2} \right) - \left(1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_1^2}{R^2} \right) - \left(1 + \frac{x_2}{R} + \frac{x_2^2}{R^2} \right) \right)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (x_1^2 - 2x_1x_2 + x_2^2 - x_1^2 - x_2^2) = - \frac{2x_1x_2 e^2}{R^3} \approx H_{WW}$$

Einführung von Normalschwingungen:

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2) \hat{=} \text{symmetrische Mode}$$

$$x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2) \hat{=} \text{antisymmetrische Mode}$$

$$\Leftrightarrow x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s + x_a) \quad \text{und} \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s - x_a)$$

$$1.7.08 \quad \text{und} \quad p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_s + p_a); \quad p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_s - p_a)$$

$$\Rightarrow H = H_0 + H_{\text{CW}} = \frac{p_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(D - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) \cdot x_s^2 + \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(D + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_a^2$$

Eigenfrequenzen:

$$\omega_{s,a} = \sqrt{\frac{D \pm \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}}{m}} = \sqrt{\frac{D}{m}} \sqrt{1 \pm \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D}}$$

Taylorentwicklung von $\sqrt{1 \pm x} \approx 1 \pm \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2$

$$\omega_{s,a} \approx \sqrt{\frac{D}{m}} \left(1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right)^2 \right)$$

QM Grundzustandsenergie:

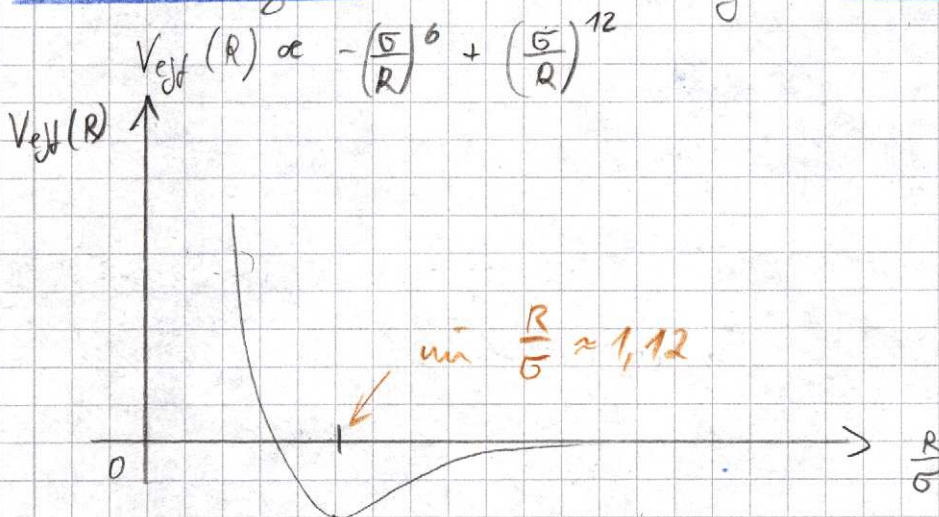
$$E_0 = (\omega_s + \omega_a) \frac{\hbar}{2} = 2 \sqrt{\frac{D}{m}} \frac{\hbar}{2} - \frac{2}{8} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right)^2 \frac{\hbar}{2}$$

Energieabsenkung

$$E_0 \propto \frac{1}{R^6}$$

rein QM Effekt!

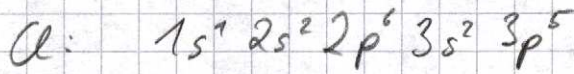
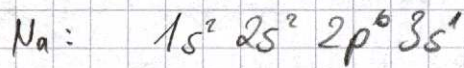
- In einer rein QM Rechnung tritt der Effekt erst bei Störungsrechnung 2. Ordnung auf.
- Bei kleinem Kernabstand R tritt eine effektive Abstoßung wegen des Pauli-Prinzips auf.
- Phänomenologisch verwendet man oft das Lennard-Jones-Potential



6.1.2.3 Heteropolare (oder ionische) Bindung

Betrachte die Bindung zweier verschiedener Atome z.B. Na und Cl

Elektronenkonfiguration:



Gibt das Na ein e^- an das Cl ab, so werden beide abgeschlossene Schalen auf. Es entsteht ein Na^+ und ein Cl^- Ion, die sich aufgrund der Coulombwechselwirkung anziehen.

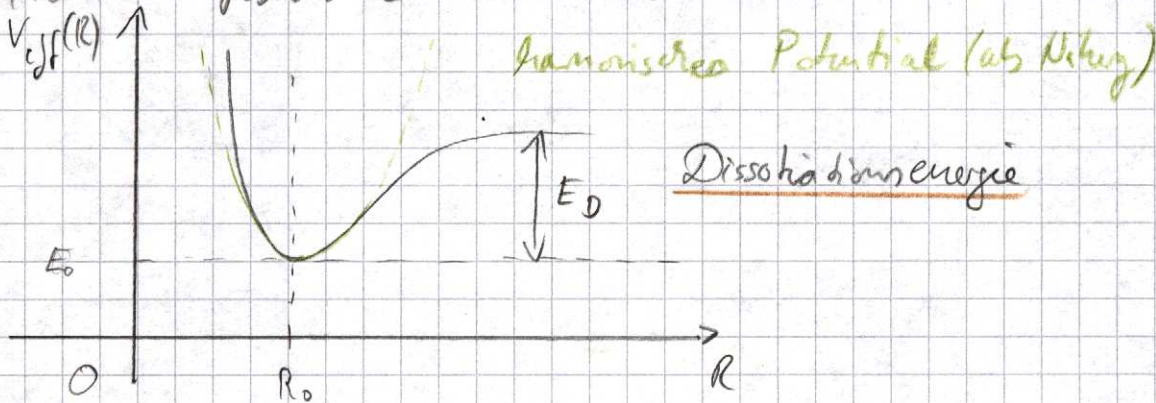
typische Bindungsenergien: 1-10 eV

Zwischen der heteropolaren (oder ionischen) Bindung und der homopolaren (kovalenten) Bindung gibt es einen kontinuierlichen Übergang.

6.2 Schwingungs- und Rotationsanregung

6.2.1 Molekülschwingungen

Bisher haben wir festen Kernabstand R betrachtet



$$V_{\text{eff}}(R) = \frac{1}{2} D(R - R_0)^2$$

Dies führt zum harmonischen Oszillator (siehe Kap. 2.2.6).

Energieeigenwerte (Zustatsenergie)

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \Omega \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \text{mit} \quad \Omega = \sqrt{\frac{D'}{M_r}} \leftarrow \text{Reduzierte Masse der Kerne}$$

Für größere Schwingungsquantenzahl ν machen sich Anharmonizitäten bemerkbar.

Analytisches Modell: (Morse-Potential)

Phänomenologisch: (erfundene Funktion)

$$V_{eff}(R) = E_D \cdot (1 - e^{-a(R-R_0)})^2$$

a: irgendein Parameter

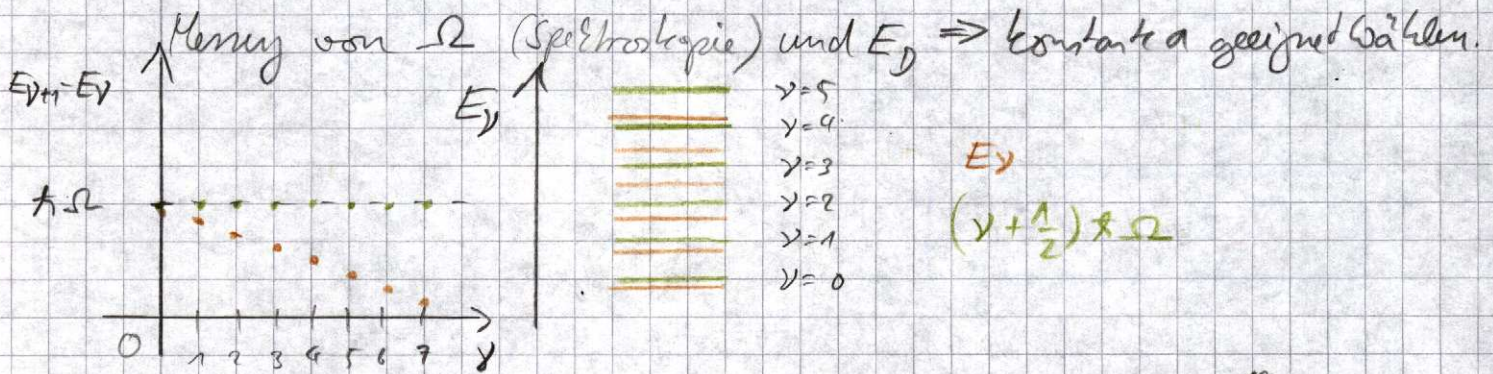
Taylorreihenentwicklung:

$$V_{eff}(R) \approx E_D (1 - (1 - a(R-R_0)))^2$$
$$= E_D a^2 (R-R_0)^2$$

$$= \frac{1}{2} D$$

Energie Eigenwert: (ohne Rotierung)

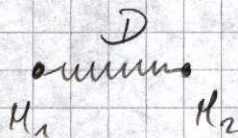
$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \Omega - \frac{\hbar^2 \Omega^2}{4 E_D} (v + \frac{1}{2})^2$$



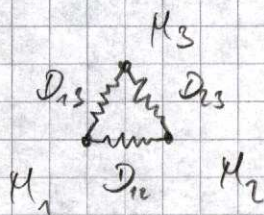
Typische Schwingungsenergie $\hbar \Omega$: 0,1 eV oder 10^{14} Hz

6.2.1.1 Mehratomige Moleküle

Zweiatomige Molekül: (harmonische Näherung)



Mehratomige Molekül: (harmonische Näherung)



oder auch nicht-planare Moleküle...

Für die Normalschwingungen: (d.h. alle Kerne schwingen mit gleicher Frequenz.)

Zur Erinnerung: (Klass Mechanik)

N Kerne \Rightarrow $3N$ gekoppelte Bewegungsgleichungen.

$$\left. \begin{aligned} M_1(\ddot{\vec{R}}_1 - \dot{\vec{R}}_1^0) &= M_1 \begin{pmatrix} x_1 - x_1^0 \\ y_1 - y_1^0 \\ z_1 - z_1^0 \end{pmatrix} \\ M_2(\ddot{\vec{R}}_2 - \dot{\vec{R}}_2^0) &= M_2 \begin{pmatrix} x_2 - x_2^0 \\ y_2 - y_2^0 \\ z_2 - z_2^0 \end{pmatrix} \\ \vdots \end{aligned} \right\} =: \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ \vdots \\ q_{3N} \end{pmatrix}$$

Newton'sche Bewegungsgleichung:

$$\ddot{\vec{q}} + \underline{D} \vec{q} = 0$$

Matrix

nur lineare Theorie wegen des Hookeschen Gesetzes

$$[\Sigma q] = k_f \cdot m; \quad [D] = k_f \cdot \frac{m}{s^2}$$

Ausatz: $\vec{q} = \vec{q}_0 \cos(\omega t)$

$$(\underline{D} - \omega^2 I) \vec{q}_0 = 0$$

Eigenwertgleichung

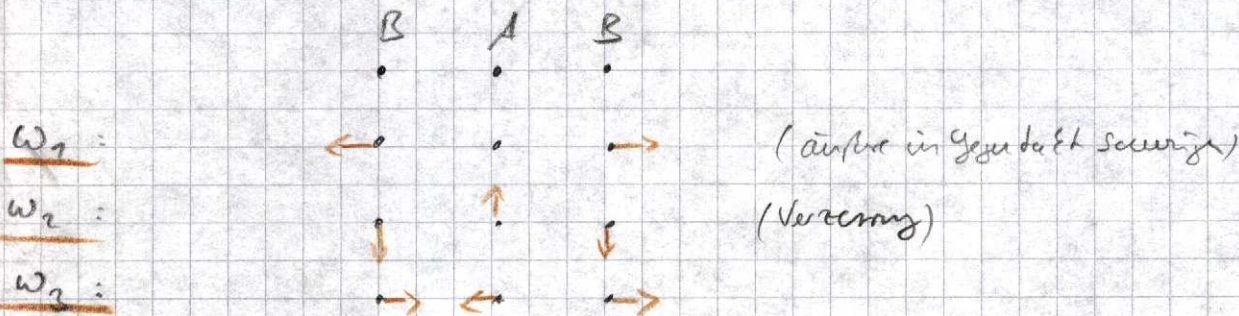
nur nicht-triviale Lösungen falls

$$\det(\dots) = 0$$

\Rightarrow Eigenfrequenzen ω

\Rightarrow Eigenmoden \vec{q}_0

Beispiel: lineares dreiatomiges Molekül AB_2



15.07.08 6.2.2 Molekülrotation

Klassisch $E_{\text{rot}} = \frac{p^2}{2I}$ $E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}$ $I \leftarrow$ Trägheitsmoment

Beisp: zweiatomiges starres Molekül ("starres Rotator")

$I = M_r R^2$ M_r : reduzierte Kernmasse

(In Kap 4.2.1 $\Rightarrow L$ quantisiert) R : Kernabstand $R = R_0$

$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ $l = 0, 1, 2, \dots$

hier üblich $l \rightarrow J$ aber nicht Bahndrehimpuls, Gesamtdrehimpuls der e^-

$\Rightarrow E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = E_0 J(J+1)$ $J = 0, 1, 2, 3, \dots$

6.2.2.1 Optische Übergänge

Typischer Frequenzbereich: $10^{10} - 10^{12} \text{ Hz}$ $\approx 100 \mu\text{eV} - 1 \text{ meV}$

Auswahlregeln: kann formal über den Winkelanteil in Kap 6.2.1.2 ableiten.

Aus anschauliches Argument: (rechts oder links-) zirkular polarisiertes Licht entspricht Photonen mit einem Spin $\pm \hbar$.

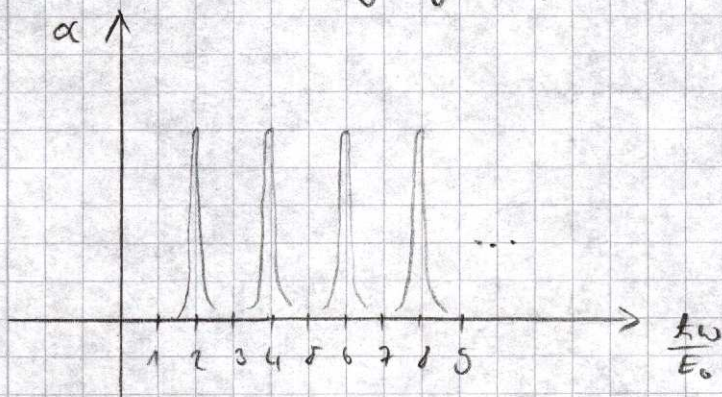
Drehimpulserhaltung führt zu $\Delta J = \pm 1$

\Rightarrow Bei starren Rotator sind Spinübergänge zwischen benachbarten Rotationsniveaus möglich.

Energiedifferenz: (Übergang von $J+1$ zu J)

$E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) = E_0((J+1)(J+2) - J(J+1)) = 2E_0(J+1)$

\Rightarrow äquidistante Übergangsenergien



In der Gasphase treten die Rotationsmaxima auch wirklich auf, in Flüssigkeiten oder in Polymeren nicht. ("Dämpfung")

Bei komplizierteren Molekülen kommen die indifferenteren verschiedene Trägheitsmomente ins Spiel.

6.3 Molekülsymmetrie

Punktoperationen:

- Drehungen um Achse
- Spiegelung an Ebene
- Drehspiegelungen
- Inversion

Diese Operationen können Moleküle in sich selbst überführen. Man kann sie als Matrizen darstellen. Die Gesamtheit der Punktoperationen bilden eine Gruppe, die den Molekülen zugehörige

Punktgruppe

Darstellung durch Matrizen:

Drehungen um den Winkel $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ $n \in \mathbb{N}$
 n ist die Zählfrequenz der Achse

Bezeichnung der Symmetrioperation: C_n

Beispiel: um z-Achse

$$M_{C_n} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \varphi > 0 \hat{=} \text{Drehung im Uhrzeigersinn}$$

• Spiegelung z. B. an yz-Ebene $M_{\sigma_{yz}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Bezeichnung σ_{yz}

• Inversion $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ $M_i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Bezeichnung i

Identische Abbildung: („nich“)

Bezeichnung: J $M_J = \mathbb{1}$

Gruppen eigenschaft: Axiome

1) Das Produkt zweier beliebiger Gruppenelemente ergibt wieder ein Gruppenelement ($a, b \in G \quad a \cdot b \in G$)

2) Assoziativgesetz $(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c) \quad M_i (M_k M_l) = (M_i M_k) M_l$

3) \exists Einselement (Identität) $(1 \cdot a = a \cdot 1 = a \quad a \in G)$

4) Zu jedem Gruppenelement muss ein Inverses existieren

Beimutung: Ordnet man jeder Symmetrioperation die Zahl 1 zu (1×1 -Matrix), erhält man eine triviale Darstellung der Punktgruppe.

Definition: Ordnung der Gruppe $\hat{=}$ Anzahl der Symmetrioperationen der Gruppe.

Jeder Symmetrioperation können wir einen Operator \hat{O} zuordnen

z.B. $\hat{O}_C \psi(\vec{r}) = \psi(M_C \vec{r})$ am Beispiel der Drehung

Idee: Der Hamiltonoperator vertauscht mit allen Symmetrioperationen einer zugehörigen Punktgruppe. Das heißt:

$$[\hat{H}, \hat{O}_n] = 0 \quad \forall \text{ Symmetrioperationen der Punktgruppe}$$

$\Rightarrow \hat{H}$ und \hat{O}_n haben gemeinsame Eigenfunktionen!

Erinnerung: $[\hat{H}, L^2] = [\hat{H}, L_z] = 0$

\Rightarrow Quantenzahlen l und m

ψ sei Lösung der Schrödingergleichung

$$\Rightarrow \hat{O}_n \hat{H} \psi = E \psi$$

$$\Rightarrow \hat{O}_n \hat{H} \psi = \hat{O}_n E \psi \Rightarrow \hat{H} (\hat{O}_n \psi) = E (\hat{O}_n \psi) \Rightarrow \hat{H} \psi' = E \psi'$$

Fazit: $\psi' = \hat{O}_n \psi$ ist Lösung der Schrödingergleichung mit dem gleichen

Energieeigenwert E .

\Rightarrow Endlichgradigkeit von E :

Voricht: Es kann sein, dass $\hat{O}_n \psi = \pm \psi$, keine neue Welle! etc.

\Rightarrow Energieeigenwert E mit dem Namen des irreduziblen Darstellens
kennzeichnet (vereinfachbar)

17.07.08 Beispiel: Oben haben wir die Drehung C_n dargestellt durch eine Matrix M_{C_n} .
Hält man die gleiche Drehung in einem „schiefen“ Koordinatensystem dar, stellt,
so wären alle Elemente der Matrix von Null verschieden. Durch
geeignete Transformation kann man die Darstellung vereinfachen. Kann sie
nicht weiter vereinfacht werden, spricht man von einer irreduziblen
Darstellung

Wohin wissen wir, ob wir fertig sind?

Theorem: (ohne Beweis)

Die Summe der Quadrate aller Charaktere ist für jede irreduzible Darstellung gleich der Ordnung der Gruppe.

Definition:

Charakter = Spur der Matrix = Summe der Diagonalelemente

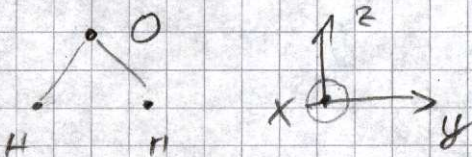
Theorem:

Die Dimensionalität einer irreduziblen Darstellung entspricht dem Entartungsgrad in der Quantenmechanik (= Charakter (Spur) der Einheitsoperation)

Beispiel 1: 1dim. Darstellung, d.h. Zahl $\Rightarrow \psi \rightarrow \pm \psi$ für alle Symmetrieoperationen \Rightarrow keine Entartung

Beispiel 2: 2dim. Darstellung, d.h. (2×2) Matrix \Rightarrow zweifache Entartung

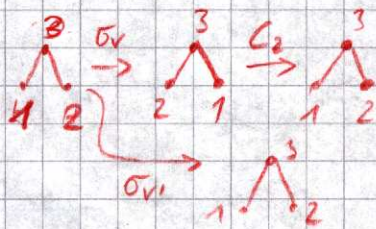
Beispiel 3: H_2O Molekül (C_{2v})



Symmetrieoperationen: $I, C_2, \sigma_{xz} = \sigma_{xz}, \sigma_{yz} = \sigma_{yz}$
 Drehung um z-Achse \uparrow Spiegeln an xz-Ebene

Produkttafeln:

C_{2v}	I	C_2	σ_v	σ_v
I	I	C_2	σ_v	σ_v
C_2	C_2	I	σ_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v	I	C_2
σ_v	σ_v	σ_v	C_2	I



Jede Darstellung der Gruppe muss die Produkttafel erfüllen.

(Reduzible) Darstellung durch (3×3) Matrizen

Drehung um z-Achse C_2

$M_{C_2} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ mit $\varphi = \frac{2\pi}{2} = \pi$ $M_{C_2} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Spiegeln an der xz-Ebene ($\sigma_{xz} = \sigma_v$)

$M_{\sigma_v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Spiegeln an der yz-Ebene ($\sigma_{yz} = \sigma_v$)

$M_{\sigma_v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Identische Abbildung

$M_I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Irreduzible Darstellung als nicht?

Die Ordnung der Gruppe $(I, C_2, \sigma_v, \sigma_v') = 4$

Summe der Charakterquadrate:

$$(3)^2 + (-1)^2 + (1)^2 + (1)^2 = 12 \neq 4$$

Irreduzible Darstellung

(alle Darstellungen der Gruppe 1D, daher identisch mit Charaktertafel)

Charaktertafel	G_v	I	C_2	σ_v	σ_v'	transformiert
	Γ_1	1	1	1	1	$z, x^2+y^2+z^2$
	Γ_2	1	1	-1	-1	xy
	Γ_3	1	-1	1	-1	x
	Γ_4	1	-1	-1	1	y

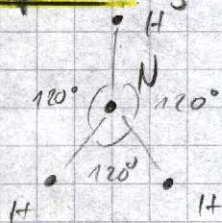
Die Summe des Quadrats der Charaktere = 4

für jede Darstellung Γ_i

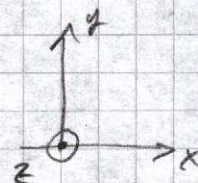
→ alle irreduzible Darstellungen

⇒ keine Entartung des Moleküls

Beispiel 4 NH_3 -Molekül (C_{3v}) (Ammoniak)



N liegt mittlere Ebene der H.



Produkttafel:

C_{3v}	I	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
I	I	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	I	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^2	C_3^2	I	C_3	σ_v	σ_v'	σ_v''
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	I	C_3	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3	I	C_3^2
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3^2	C_3	I

$C_3^2 \hat{=} 2$ mal um z-Achse drehen 2 mal um 120°

(Reduzible) Darstellung durch (3×3) -Matrizen

• Drehung um 120° in Uhrzeigersinn C_3 um z-Achse
 $120^\circ = \frac{2\pi}{3}$

$$M_{C_3} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

zufällig =
2988800

• Drehung um 240° in Uhrzeigersinn C_3^2 (2x2)-Matrix, Zahl

$$120^\circ = \frac{4\pi}{3} \quad M_{C_3^2} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

• Spiegelung an der yz Ebene $\sigma_{yz} = \sigma_v$

$$M_{\sigma_v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

und die zwei um 120° bzw 240° gedrehte Spiegelebenen:

$$M_{\sigma_v'} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M_{\sigma_v''} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

• Identität

$$M_I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

⇒ keine irreduzible Darstellung

Ordnung der Gruppe $(I, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'') = 6$

Summe der Charakterquadrate $(3)^2 + (0)^2 + (0)^2 + (1)^2 + (1)^2 + (1)^2 = 12 \neq 6$

Charaktertabelle der Punktgruppe C_{3v}

Γ_{3v}	I	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''	transformiert
Γ_1	1	1	1	1	1	1	$z, x^2 + y^2 + z^2$
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1	$R_z \equiv$ Rotation um z-Achse
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0	(x, y) Charakter der (2×2) -Blöcke

\Rightarrow es gibt nicht (1) entartet und 2-fach (2) entartete Energieebenen