

130 Verpfl auf des 6. Semster

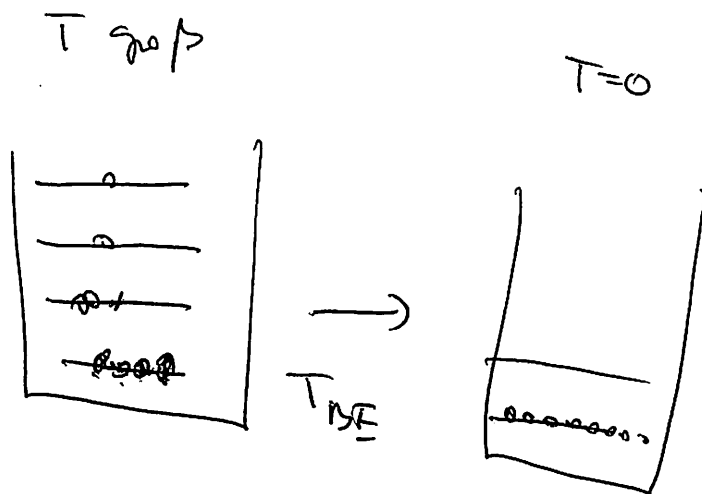
therodynamische Beschreibung

Klassische Teilchen: Boltzmann $\frac{1}{e^{\frac{E}{kT}}} = e^{-\frac{E}{kT}}$

Fermionen: Fermi-Dirac $\frac{1}{e^{\frac{E}{kT}} + 1}$

Bosonen: Bose-Einstein $\frac{1}{e^{\frac{E}{kT}} - 1}$

Bose-Einstein Kondensation (Phänomen) also fassen aus Bosonen



Wie groß ist T_{DE} ?

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{p^2}{2m} \rightarrow p = \sqrt{3mk_B T}$$

De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$$

(141)

BE Kondensat ist keine Flüssigkeit

kein quantenmechanischer Effekt, ganz ohne Wechselwirkung

Aber können Bosonen sein, wenn Spin der Elektronen + Spin des Korns ganzzahlig ist!

Beispiel

⁸²

Pb

37 Elektronen

$$S = 1/2$$

(Wasserschiff ähneln)

Kernspin $3/2$

$\Rightarrow$ Boson

$$m = 1.44 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

$$\left(\frac{N}{V}\right) \approx 2.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$$

$$N \approx 10^6$$

$$\text{Messung } T_{DE} \approx 170 \text{ nK}$$

$$\text{Formel } T_{DE} \approx 136 \text{ nK}$$

in MO Fallen!

(140)

Zu T groß haben wir also eine hohe ^{mittlere} Geschwindigkeit mit großem σ . Wo wissen p nicht genau, wir können N relativ genau berechnen (Hustenzug).

Wird $T \rightarrow 0$, so kann wir die Geschwindigkeit nicht genau $\rightarrow$ Ortsunsicherheit wird größer. Da Proportional Wellenlänge wird größer und erreicht möglicherweise die Frequenz der mittleren Teilchenabstände

$\rightarrow$ Wellenfunktionen beginnen sich zu überlappen!

$$\Delta x = \left(\frac{N}{V} \right)^{-1/3} \quad \begin{array}{l} N: \text{Teilchenanzahl} \\ V: \text{Volumen} \end{array}$$

$\propto \Delta x$ Phasenänderung

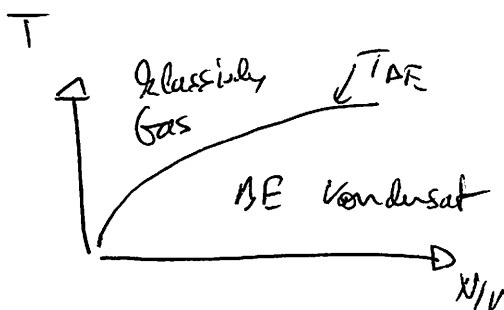
$$\rightarrow \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{-1/3}$$

$$\rightarrow T_{BE} = \frac{h^2}{3mk_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

kritisch BE Temperatur hängt von der Dichte ab!

genauer Nachg. liefert hier $2\pi(2S+1)\zeta(\frac{3}{2})$

Riemannsche Zetafunktion mit $\zeta(\frac{3}{2}) \approx 2,6124$



142

5.2 Das Heliumatom

Experimentell: Ionisationsenergie für $\text{He} \rightarrow \text{He}^+$: 24,6 eV

" " $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{2+}$: 54,4 eV

~~$E = -79 \text{ eV}$~~

~~dh. experimentell liegt der Grundzustand von He bei 79~~

$\Rightarrow$ experimentell ist der Grundzustand energie etwa -79 eV.

Der Hamiltonoperator lautet (ohne Spin-Bahn):

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|}$$

$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$
kinetische kinetische Energie Coulombenergie Elektron 1 Elektron 2 Elektron Elektron
Energie von Elektron 1 der Elektron 1 Elektron 2 w.w.

analog mit $z=2$

3 Körper Problem, nicht analytisch lösbar, aber

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V(r_1) + U(r_2) \quad \text{ist lösbar.}$$

Wir kennen die Wasserstoff quantenzahlen für Elektron 1 und 2 mit

$$E = -13,6 \text{ eV} \cdot z^2 = -54,4 \text{ eV} \quad \text{für das Entfernen des}$$

~~des~~ eines jeden Elektrons also

$$E_{G_1}^0 = (-13,6 \text{ eV}) z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_1 = n_2 = 1 \quad \text{ANNAHEHERUNG!} = -108,8 \text{ eV}$$

$\approx 90\% \text{ F.d.W.!!}$

143

Schlechte Näherung, Fehler ist 30% !

Ansatz: Störperturbation (mit recht großer Störung)

$$V_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} > 0$$

z = -2p

$(1s)^2 \uparrow \uparrow S_0$ ← beide Elektronen im Grundzustand 1s
 $\uparrow \uparrow$
 $l_1+l_2 \quad s_1+s_2$

⇒ Ortsanteil der Wellenfunktion ist symmetrisch, Spin antisymmetrisch

$$\psi_{\text{Gesamt}} = \underbrace{\psi_{100}(r_1) \cdot \psi_{100}(r_2)}_{\text{sym.}} \cdot \underbrace{\chi_0^0(s_1, s_2)}_{\text{antisym.}}$$

antisym.

1. ordng Störperturbation: $\Delta E = \langle \psi_{\text{Gesamt}} | V_{12} | \psi_{\text{Gesamt}} \rangle$
 $\uparrow$
 enthält keinen Spin Teilchen

⇒

$$= \iint_{\text{alle } \vec{r}_1, \vec{r}_2} \psi_{100}^*(r_1, r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \psi_{100}(r_1, r_2) \cdot r_1^2 \sin \theta_1 d\varphi_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1 \cdot r_2^2 \sin \theta_2 d\varphi_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2$$

(144)

Gauges Regel liefert

$$\Delta E = \frac{5}{4} \frac{m e^4}{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2} Z = \frac{5}{4} \cdot 2 \cdot 136 \text{ eV} = 34 \text{ eV}$$

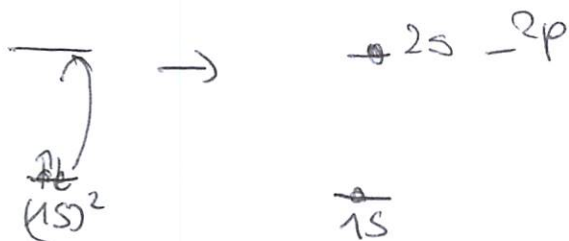
$$E_G = E_G^0 + \Delta E = -74.8 \text{ eV}$$

 $\approx 5\%$ Fehler

Im Prinzip kann durch Stör. Regeln höhere ordng. Lösungsgenauigkeit erreicht werden.

Grundzustandsproblem also prinzipiell numerisch lösbar.

Nun zu angeregten Zuständen



Konfigurationen: $(1s)^1(2s)^1$
 oder $(1s)^1(2p)^1$

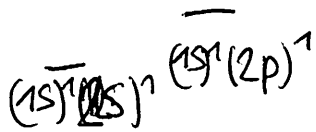
Welcher liegt tiefer?

2s Zustand hat weit verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe des Kerns. Hier ist das Kernpotential mit so stark abgeschirmt von 1s Elektron $\rightarrow$ stärker gebunden.

2p Zustand liegt weit so dicht am Kern, ^{stärker} ~~weniger~~ Abschirmung, höhere Energie. Die 2p, 2p Entartung ist durch das 1s

145 Elektron aufbauen.

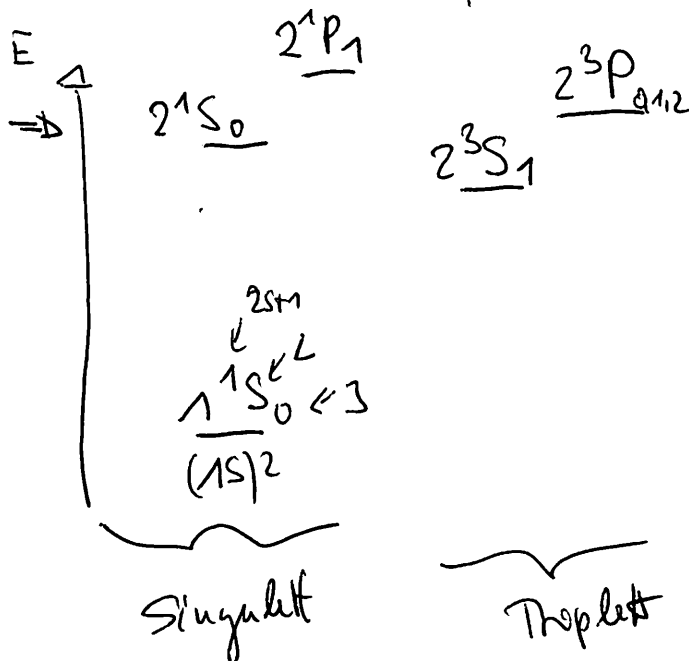
Wir erwarten qualitativ:



also: 200% angeregter Zustand $(1s)^1(2s)^1$

Für beide angeregte Zustände befinden sich die Elektronen in unterschiedlichen Zuständen, d.h. wir können symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen haben und ein Singulett oder Triplett Zustand in Spin.

Für das Triplett muss die Wellenfunktion antisymmetrisch sein, d.h. die Elektronen können nicht an selben Ort sein und V_{12} wird minimal, für das Singulett durch die Elektronen an selben Ort sein und V_{12} wird maximal.



(146)

Gruener Redy für $(1s)^1(2s)^1$

$$\psi_{SA}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{100}(N_1) \psi_{200}(N_2) \pm \psi_{100}(N_2) \psi_{200}(N_1) \right] \chi_{AS}$$

ist antisymmetrisch.

$$\Delta E_{SA} = \frac{1}{2} \iint \psi_{SA}^*(1,2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{SA}(1,2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$\text{Spinantwahl: } \chi_{AS}^* \chi_{AS} = 1$$

$$= \frac{1}{2} \iint \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{100}^*(N_1) \psi_{200}^*(N_2) + \psi_{100}^*(N_2) \psi_{200}^*(N_1) + \right. \right. \\ \left. \left. \psi_{100}^*(N_1) \psi_{200}(N_2) \psi_{100}(N_2) \psi_{200}(N_1) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\psi_{100}^*(N_1) \psi_{200}(N_2) \psi_{100}(N_2) \psi_{200}(N_1) \right. \right. \right. \\ \left. \left. + \psi_{100}^*(N_2) \psi_{200}^*(N_1) \psi_{100}(N_1) \psi_{200}(N_2) \right) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

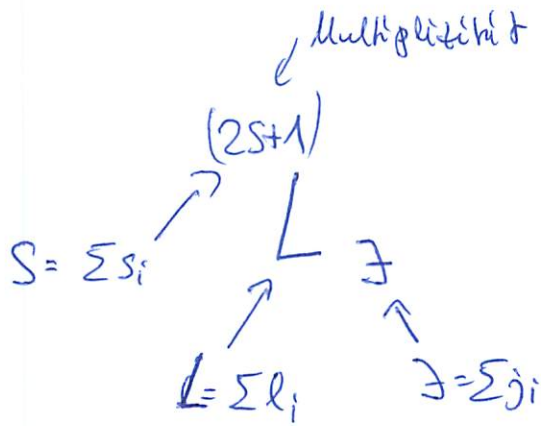
1. Term ist die Coulomb Wechselwirkung $\Delta E^{\text{Coulomb}}$ 2. Term ist Interaktionen, in der die beiden Teilchen
vertauscht sind $\Delta E^{\text{Austausch}}$

$$\Rightarrow \Delta E_S = \Delta E^{\text{Coulomb}} + \Delta E^{\text{Austausch}} \quad \text{für } S=0 \text{ Singulett}$$

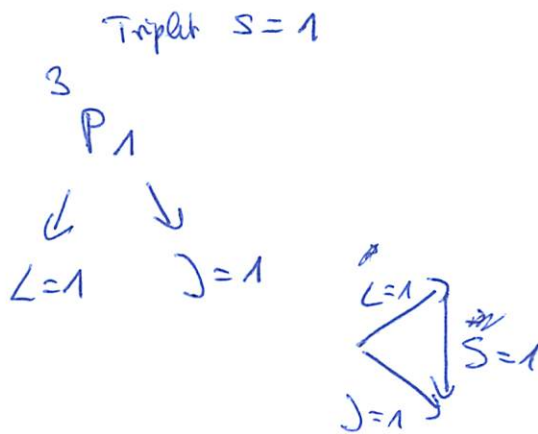
$$\Delta E_A = \Delta E^{\text{Coulomb}} - \Delta E^{\text{Austausch}} \quad \text{für } S=1 \text{ Triplett}$$

Austauschenergie wird also von der Symmetrie bestimmt und
nur von Gesamtspin S !

Allgemeine Schreibweise der Terme für Systeme mit vielen Elektronen



z.B.



Helium

Singulett $S=0$ Parahehlium	Triplet $S=1$ Orthohehlium
2^1P_1 $\underline{2^1S_0}$	$2^3P_{0,1,2}$ $\underline{2^3S_1}$
$\underline{1^1S_0}$	

(148)

Helium wurde zuerst durch seine Spektrallinien in der Sonne entdeckt. Es gibt also zwei disjunkte Spektralsysteme.

Keine Kopplung zwischen Ortho- und Para-Helium, da

Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m = \pm 1, 0$$

$$\Delta S = 0$$

"Intakombinationsverbot"

Geht nur streng unter Vernachlässigung der Spin-Bahn Wechselwirkung.

⇒ Bei schweren Atomen (Spin-Bahn $\propto Z^4$)

führt es zur Aufhebung des Intakombinationsverbots