

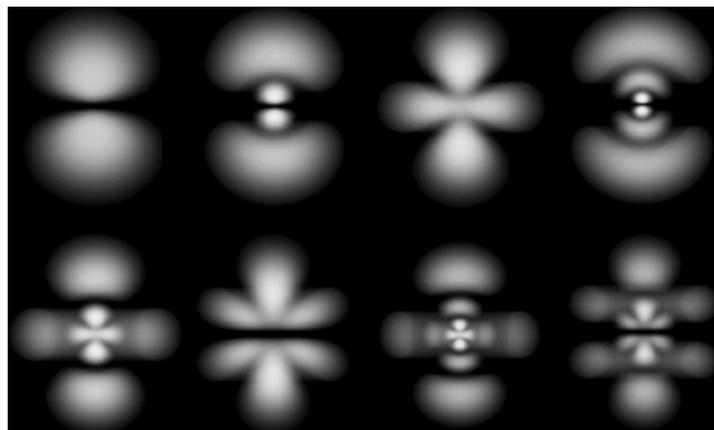
# Moderne Experimentalphysik (Prof. Dr. Wulf Wulfhekel)

Zusammenfassung  
von

Julian Baader, Fabian Riemer

## **Moderne Experimentalphysik I Atome, Moleküle und Kerne**

Eine Vorlesung von Wulf Wulfhekel  
mit  
mit Übungen von Nicolas Jobbitt





# Inhaltsverzeichnis

<b>0 Disclaimer</b>	<b>1</b>
<b>1 Experimentelle Grundlagen der Atomphysik</b>	<b>3</b>
1.1 Masse und Größe der Atome	3
1.1.1 Historisches	3
1.1.2 Quantifizierung	3
1.1.3 Atome sichtbar machen	4
1.1.3.1 Feldionenmikroskopie	4
1.1.3.2 Rastertunnelmikroskopie	4
1.2 Die Ladung des Elektrons	5
1.2.1 Versuch von Millikan (1913)	5
1.2.2 Die Methode von Faraday	6
1.2.3 Die spezifische Ladung des Elektrons	7
1.2.4 Quadrupol - Massenspektrometer	7
1.2.5 Carbon-Dating	7
1.2.6 Der Photoelektrische Effekt	8
1.2.6.1 Quantitative Messung im Gegenfeld	8
1.2.7 Elektronenbeugung	9
1.3 Struktur der Atome	10
1.3.1 Thomson'sche Atommodell	10
1.3.2 Rutherfordsches Atommodell	10
1.4 Diskrete Spektren der Atome	11
1.4.1 Das Wasserstoffspektrum	11
1.4.2 Franck-Hertz-Versuch	11
1.4.3 Bohrsche Atommodell	12
<b>2 Elemente der Quantenmechanik</b>	<b>15</b>
2.1 Die Schrödinger Gleichung	15
2.1.1 Was ist $\psi$ ?	16
2.1.2 Zeitentwicklung	16
2.2 Teilchen im 1D-Kastenpotential	17
2.3 Der harmonische Oszillator	19
2.4 Die Heisenbergsche-Unschärferelation	20
2.5 Der Hilbertraum	21
<b>3 Das Wasserstoffatom</b>	<b>23</b>
3.1 Der Drehimpuls	23
3.1.1 Überführung in Kugelkoordinaten	25
3.2 Radialteil	26
3.2.1 Aufenthaltswahrscheinlichkeit	27
3.3 Der Spin des Elektrons	28
3.3.1 Experiment von Stern und Gerlach	29

3.3.2	Versuch von Einstein und de Haas . . . . .	29
3.4	Feinstruktur . . . . .	31
3.4.1	Spin-Bahn Kopplung . . . . .	31
3.4.2	Störungsrechnung . . . . .	32
3.4.2.1	1. Ordnung Störungsrechnung für die Spin-Bahn Kopplung	33
3.5	Der Kernspin und die Hyperfeinstruktur . . . . .	34
3.6	Der Lamb-Shift . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Atome im magnetischen und elektrischen Feld</b>	<b>37</b>
4.1	Der Zeeman Effekt . . . . .	37
4.1.1	Der anormale Zeemann-Effekt . . . . .	38
4.2	Der Paschen- Back-Effekt . . . . .	38
4.3	Elektrische und magnetische Dipolübergänge . . . . .	39
4.3.1	Linienverbreiterung . . . . .	43
4.3.2	Druckverbreiterung . . . . .	43
4.3.3	Laser-Kühlung . . . . .	44
4.3.4	Magnetooptische Falle . . . . .	44
4.3.5	Magnetische Dipolübergänge . . . . .	44
4.4	Der Stark Effekt . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Mehrelektronensysteme</b>	<b>47</b>
5.1	Fermionen und Bosonen . . . . .	47
5.1.1	Ausblick in die statistische Mechanik . . . . .	48
5.2	Das Heliumatom . . . . .	49
5.2.1	Röntgenspetren von Atomen . . . . .	50
5.3	Die Hundschen Regeln . . . . .	50
5.3.1	Sonderfälle . . . . .	51
5.3.1.1	Halbvolle Schale . . . . .	51
5.3.1.2	Halbvolle Schale -1 . . . . .	51
5.3.1.3	Sehr schwere Atome . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Moleküle</b>	<b>53</b>
6.1	Die Molekülbindung . . . . .	53
6.1.1	Kovalente Bindung . . . . .	53
6.1.2	Van der Waals Bindung . . . . .	54
6.2	Schwingungs- und Rotationsanregung . . . . .	55
6.2.1	Rotationsanregung . . . . .	55
6.3	Optische Übergänge und das Franck-Condon Prinzip . . . . .	56
<b>7</b>	<b>Atomphysik</b>	<b>59</b>
7.1	Isotope . . . . .	59
7.2	Der Atomkern in der Streuung . . . . .	59
7.3	Das Tröpfchenmodell . . . . .	60
7.4	Kernprozesse . . . . .	61
7.4.1	Radioaktiver Zerfall . . . . .	61
7.4.2	Kernspaltung . . . . .	62
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>63</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Feldionenmikroskopie . . . . .	4
1.2	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	5
1.3	Millikan Versuchsaufbau zur Bestimmung der Elektronenladung (Phys Rev 1913) . . . . .	6
1.4	Aufbau $\frac{e}{m}$ -Bestimmung . . . . .	7
1.5	Aufbau Quadrupol - Massenspektrometer . . . . .	8
1.6	Photoeffekt . . . . .	9
1.7	Versuchsaufbau Elektronenbeugung . . . . .	10
1.8	Thomsonsche Atommodell . . . . .	10
1.9	Energieniveaus des Wasserstoff Atoms . . . . .	12
1.10	Aufbau Franck-Hertz-Versuch . . . . .	13
1.11	Franck-Hertz-Kurve . . . . .	14
2.1	Kastenpotential . . . . .	17
2.2	Wellenfunktion im Kasten . . . . .	18
2.3	Quantenmechanischer-Harmonischer Oszillator . . . . .	20
3.1	Energieniveaus . . . . .	28
3.2	Stern Gerlach Versuch . . . . .	29
3.3	Versuch von Einstein de Haas . . . . .	30
3.4	Spin-Bahn Kopplung . . . . .	32
3.5	Feynman Diagramme beim Lamb-Shift . . . . .	35
4.1	Einfluss vom Magnetfeld . . . . .	39
4.2	Übergang Zeeman Paschen-Back . . . . .	40
4.3	Absorption, spontane Emission und stimulierte Emission . . . . .	42
4.4	4 Niveau Schema eines Lasers . . . . .	44
4.5	Magnetooptische Falle . . . . .	44
5.1	Besetzungsreihenfolge . . . . .	51
6.2	Effektives Potential und Harmonische Näherung . . . . .	55
6.3	Dipolübergänge in Molekülen . . . . .	56
6.4	Bindungsenergien nach Anzahl der Nukleonen . . . . .	57
7.1	Tröpfchemodell . . . . .	60
7.2	Bindungsenergien . . . . .	61
7.3	Geiger Müller Zähler . . . . .	61
7.4	Potentialtopf . . . . .	62

7.5	Masse der Kerne beim Betazerfall . . . . .	62
-----	--	----

## Tabellenverzeichnis

1.1	Anteile in natürlichem Kohlenstoff . . . . .	8
1.2	Austrittsarbeit für verschiedene Elemente . . . . .	9

# 0. Disclaimer

Dies ist ein Mitschrieb aus der Vorlesung ohne Anspruch auf Richtigkeit. Teile wurden mit den Notizen von Prof. Wulf Wulfhekel überarbeitet. Insbesondere die **[grün markierten ToDo Abschnitte]** sind noch nicht vollständig überarbeitet worden.

Geld für Paulaner Spezi über PayPal an [julian.baader@gmx.de](mailto:julian.baader@gmx.de) ;)



# 1. Experimentelle Grundlagen der Atomphysik

## 1.1 Masse und Größe der Atome

### 1.1.1 Historisches

In der Antike legt das Gedankenexperiment von Demokrit ein unteilbares Objekt nahe, das  $\alpha\tau\omicron\mu\omicron$  (Atom). Im 17. Jahrhundert wird wiederum aufgrund der neu entwickelten Infinitesimalrechnung von Leibniz und Newton von einem Kontinuum ausgegangen. Heute ist das Modell des Atoms akzeptiert, allerdings ist dieses teilbar in das Elektron und den Kern, welcher wieder aus Neutronen und Protonen besteht. Diese bestehen wiederum aus Quarks.

Die Atomphysik ist also die Physik der Elektronen, die elektrostatisch an den Kern gebunden sind.

Erste Hinweise für dieses Modell bietet das **Gesetz der Konstanten und Multiplen Proportionen** von Dalton. Ein weitere Hinweis ist die **Brownsche Molekular Bewegung**. Auch die **Rayleigh Streuung** impliziert eine inhomogene Luft und grenzt die Größe des Atoms auf  $r \ll 500 \text{ nm}$  ein.

### 1.1.2 Quantifizierung

**Definition 1** 1 mol ist eine fixe Anzahl von Atomen/Molekülen.

- *Ursprünglich:*  $1 \text{ gH} \hat{=} 1 \text{ molH}$
- *Vor kurzem:*  $12 \text{ g}^{12}\text{C} \hat{=} 1 \text{ mol}^{12}\text{C}$

$$N_{\text{A}} = (6,022\,140\,857 \pm 0,000\,000\,074) \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \text{ Avogadro Konstante}$$

mit einem vergleichsweise großen Fehler von  $\frac{\Delta N_{\text{A}}}{N_{\text{A}}} \approx 10^{-8}$

- *Heute:*  $N_{\text{A}} := 6,022\,140\,7 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

Die Bestimmung der Avogadro Konstante erfolgte historisch über die Gaskonstante  $R = k_{\text{B}} N_{\text{A}}$  wobei  $R$  über das **ideale Gas** und  $k_{\text{B}}$  über den **Gleichverteilungssatz** bestimmt wird.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin den  $\alpha$ -Zerfall von Radon mit einem Geigerzähler zu messen und das entstandene Helium zu wiegen.

Die heutige Methode ist mithilfe von Beugung an einem Kristall das Volumen der Atome  $d^3 \propto V_{\text{A}}$  zu bestimmen.  $\rightarrow N_{\text{A}} = \frac{V}{V_{\text{A}}}$ . Daraus ergibt sich auch gleich eine bessere

## 1. Experimentelle Grundlagen der Atomphysik

## Feldionenmikroskopie

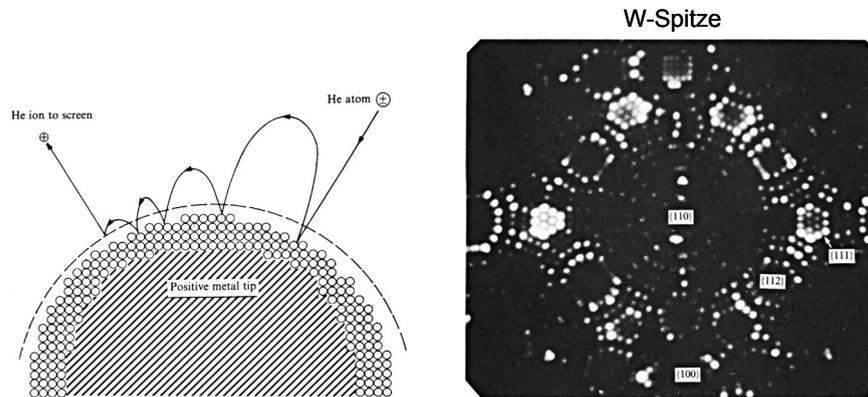


Abbildung 1.1: Feldionenmikroskopie

Einschätzung der Atomgröße:  $d \approx 1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$ . Hierzu muss allerdings die Wellenlänge bekannt sein. Um diese zu bestimmen wird ein Gitter mit größerer, aber bekannter Gitterkonstante unter einem sehr großen Einfallswinkel bestrahlt, was in der Projektion einer kleineren Gitterkonstante entspricht.

Ein weiterer Weg die Größe des Atoms zu bestimmen ist die **Van-der-Waals-Gleichung (1873)** nach dem Kovolumen umzustellen.

### 1.1.3 Atome sichtbar machen

Da die Auflösung eines Mikroskops durch  $d = \frac{\lambda}{A_N \sin \alpha} > \frac{1}{3} \lambda$  beschränkt ist, müssten Röntgenstrahlen verwendet werden. Für diese ist es allerdings nicht möglich Linsen zu bauen, da Röntgenstrahlen durch die meisten Materialien durchgehen ohne gebrochen zu werden.

#### 1.1.3.1 Feldionenmikroskopie

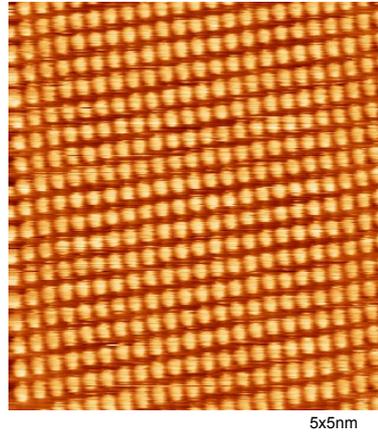
Bei der Feldionenmikroskopie werden an einer stark geladenen scharfen Spitze polarisierte Heliumatome ionisiert, wenn sie nahe einem starken elektrischen Feld (an den Kanten der Atome) sind. Von dort aus strahlen sie dann auf einen Schirm. An der diskreten Verteilung am Schirm wie in Abb. 1.1 sind die Kanten der Atomlagen klar zu erkennen.

#### 1.1.3.2 Rastertunnelmikroskopie

Bei der Rastertunnelmikroskopie fließt zwischen Objekt und Spitze ein Strom aufgrund des Tunneleffektes. Um zu vermeiden, dass sich die Atome wegen der Wärme bewegen und so das Bild verwischen, kann die zu beobachtende Probe stark abgekühlt werden. Diese Art der Mikroskopie ist die aktuell hochauflösendste. Der Stromfluss abhängig von der Position kann wie in Abb. 1.2 visualisiert werden.

## Rastertunnelmikroskopie

Cu(100) bei 300K



AG Wulfhekel



Abbildung 1.2: Rastertunnelmikroskopie

## 1.2 Die Ladung des Elektrons

## 1.2.1 Versuch von Millikan (1913)

Wir betrachten einen fallenden Öltropfen in einem elektrischen Feld. Dann wirken folgende Kräfte.

- Elektrische Kraft  $F_e = \frac{U}{d}$
- Gravitation  $F_G = \frac{4\pi}{3}\rho_t N^3 g$
- Auftrieb  $F_A = -\frac{4\pi}{3}\rho_L r^3 g$  mit Dichte der Luft  $\rho_L$
- Reibung  $F_S = 6\pi\eta r v$  mit Viskosität der Luft  $\eta$

Man betrachtet nun den Tropfen im freien Fall (Spannung  $U = 0$ ) und im Schwebestand. Dies erlaubt eine Messung der Ladung. Im freien Fall gibt es im Grenzfall ein Kräftegleichgewicht und somit keine Beschleunigung  $a = 0$ .

$$6\pi\eta r v - \frac{4\pi}{3}(\rho_T - \rho_L)r^3 g = 0$$

$$\Rightarrow r = \sqrt{\frac{9v_1\eta}{2(\rho_T - \rho_L)g}}$$

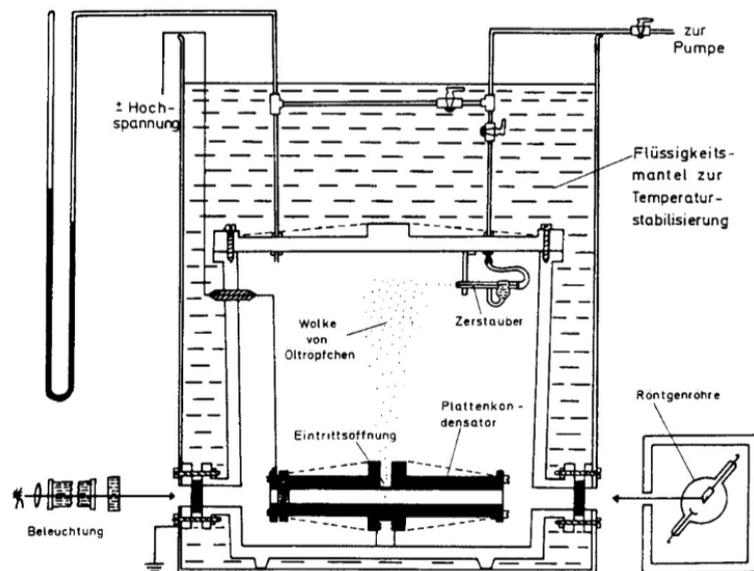
Im Schwebezustand ist  $F_S = 0$ . Dann gilt

$$\begin{aligned} 0 &= F_e + F_g + F_a \\ &= q \frac{U}{d} + \frac{4\pi}{3} (\rho_T - \rho_L) r^3 g \\ \Rightarrow q &= -\frac{4\pi}{3} (\rho_T - \rho_L) r^3 g \frac{d}{U} \end{aligned}$$

**Experimentelles Ergebnis:** Es gibt nur Ladungen  $q$ , die ein ganzzahliges Vielfaches von  $-e$  sind.

$$e = 1,592 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad (1913)$$

$$e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad (\text{heute})$$



**Abbildung 1.3:** Millikan Versuchsaufbau zur Bestimmung der Elektronenladung (Phys Rev 1913)

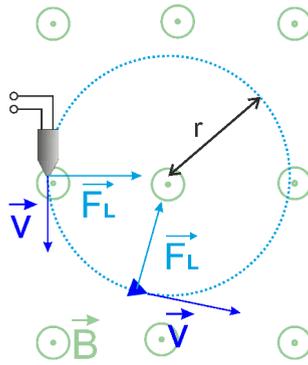
### 1.2.2 Die Methode von Faraday

Die Methode von Faraday ist eine präzisere Methode zur Bestimmung der Elektronenladung. Zwei Elektroden mit einer Spannung  $U$  werden in eine Natriumchlorid Lösung gegeben. An der Anode setzt sich das Natrium ab.



Die Anzahl der Reaktionen kann mithilfe der Gewichtsänderung der Anode bestimmt werden, während die Ladung nach den **Faradayschen Gesetzen** über Integration des geflossenen Stroms berechnet wird. Hieraus ergibt sich, dass 96 485 C benötigt werden um 1 mol Natrium abzusetzen.

$$e = \frac{96\,485 \text{ C}}{N_A}$$

Abbildung 1.4: Aufbau  $\frac{e}{m}$ -Bestimmung

### 1.2.3 Die spezifische Ladung des Elektrons

Wir verwenden einen nichtrelativistischen Ansatz: Die Elektronen werden mit der Spannung  $U$  beschleunigt und in ein senkrecht stehendes Magnetfeld geschickt.

$$\frac{m}{2}v^2 = eU \Leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

Im magnetischen Feld wirkt die Lorentzkraft als Zentripetalkraft, es entsteht eine Kreisbewegung aus deren Radius sich  $e/m$  berechnen lässt.

$$Bev = \frac{mv^2}{r} \Leftrightarrow \frac{e}{m} = \frac{v}{rB} = \frac{2U}{r^2B^2}$$

Aus der Ladung und spezifischen Ladung des Elektrons ergibt sich nun auch die Elektronenmasse.

$$\frac{e}{m} = 1,758\,820 \cdot 10^{11} \frac{\text{C}}{\text{kg}}$$

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \hat{=} 5,49 \cdot 10^{-4} \text{ Da}$$

### 1.2.4 Quadrupol - Massenspektrometer

Es werden Ionen zwischen zwei Lochblenden durchgeschossen. Parallel zur Wegstrecke sind vier Leiter angebracht, die unter Wechselspannung stehen. Jeweils die diagonalen Stäbe haben die gleiche Ladung.

$$U = U_0 + U_z \cos(\omega t)$$

Die Ionen werden elektrisch von den gleich geladenen Stäben abgestoßen und so fokussiert. Bei einer passenden Flugzeit  $\tau = \frac{L}{v} = n \frac{2\pi}{\omega}$  kommt es zu einer Fokussierung in der Ebene der zweiten Lochblende und auf der anderen Seite wird eine hohe Intensität gemessen. Durch passende Einstellung der Frequenz der Spannung kann so die Masse bestimmt werden.

$$eU = \frac{m}{2}v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} = \frac{L}{h 2\pi} \omega \Rightarrow m \propto \omega^{-2}$$

Für natürliches Kohlenstoff ergibt sich beispielsweise Tabelle 1.1.

### 1.2.5 Carbon-Dating

Die lange Halbwertszeit von  $^{14}\text{C}$  ermöglicht den Prozess des Carbon-Datings, mit dem das Alter von toten Lebewesen bestimmt wird. Da Lebewesen nach ihrem Tod keinen neuen Kohlenstoff aufnehmen und das bestehende  $^{14}\text{C}$  zerfällt, kann durch Untersuchung des Anteils von  $^{14}\text{C}$  ein grober Todeszeitraum bestimmt werden.

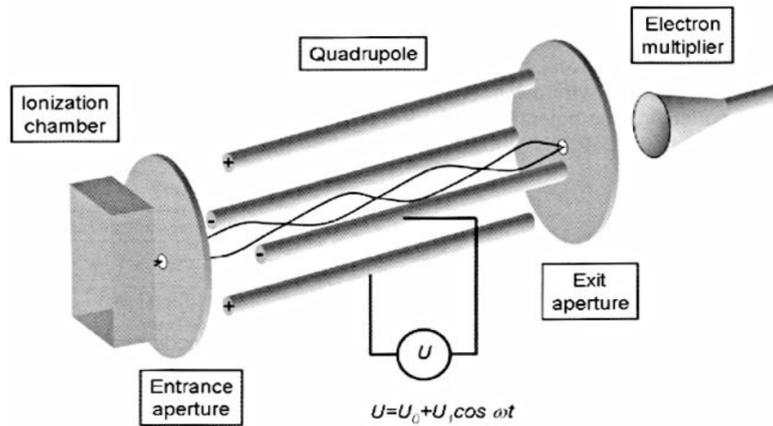


Abbildung 1.5: Aufbau Quadrupol - Massenspektrometer

Bezeichnung	Anteil	Radioaktiver Zerfall	Aufbau
$^{12}\text{C}$	98,9 %	stabil	$6e^- + 6p + 6n$
$^{13}\text{C}$	1,1 %	stabil	$6e^- + 6p + 7n$
$^{14}\text{C}$	$1 \cdot 10^{-9}$	5730 Jahre	$6e^- + 6p + 8n$

Tabelle 1.1: Anteile in natürlichem Kohlenstoff

## 1.2.6 Der Photoelektrische Effekt

Der Photoeffekt wurde erstmals 1888 von Hallwachs beobachtet. Es wird ein Elektrometer elektrisch aufgeladen und danach mit Licht bestrahlt. Bei einer negativen Ladung entlädt sich das Elektrometer bei Bestrahlung mit UV-Licht. Bei positiver Ladung des Elektrometers kommt es jedoch nicht zu einer Entladung.

### 1.2.6.1 Quantitative Messung im Gegenfeld

Für eine quantitative Messung wird eine Spannung zwischen der geladenen Platte und einer Elektrode angelegt und der Stromfluss gemessen. Man stellt fest, es gibt eine Spannung  $U_{max}$  des Gegenfeldes, ab der unabhängig wie groß die Intensität des Lichts gewählt wird, kein Strom mehr fließt. Die Elektronen haben nicht mehr genügend Energie um das Gegenfeld zu überwinden. Die Intensität ist also nicht proportional zur Energie. Diese Beobachtung ist klassisch nicht erklärbar!

Man stellt fest: Die Gegenspannung hängt linear von der Frequenz  $\nu$  ab. Mit dem Achsenabschnitt  $U_A$ , der mit der Austrittsarbeit  $\Phi$  (siehe Tabelle 1.2) zusammenhängt, kann die kinetische Energie der Elektronen bestimmt werden.

$$E_{kin} = eU_{max} - eU_A$$

bzw. umgeschrieben mit der Steigung  $h$  und der Austrittsarbeit  $\Phi$ :

$$E_{kin} = h\nu - \Phi$$

Wir finden für das Plancksche Wirkungsquantum  $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js. Heute ist es als Naturkonstante auf  $h = 6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34}$  Js  $\approx 6,58 \cdot 10^{-16}$  eV s festgelegt. Einstein erklärte den Photoeffekt durch Photonen in den *Annalen der Physik* (1905). Die Energie des Lichts

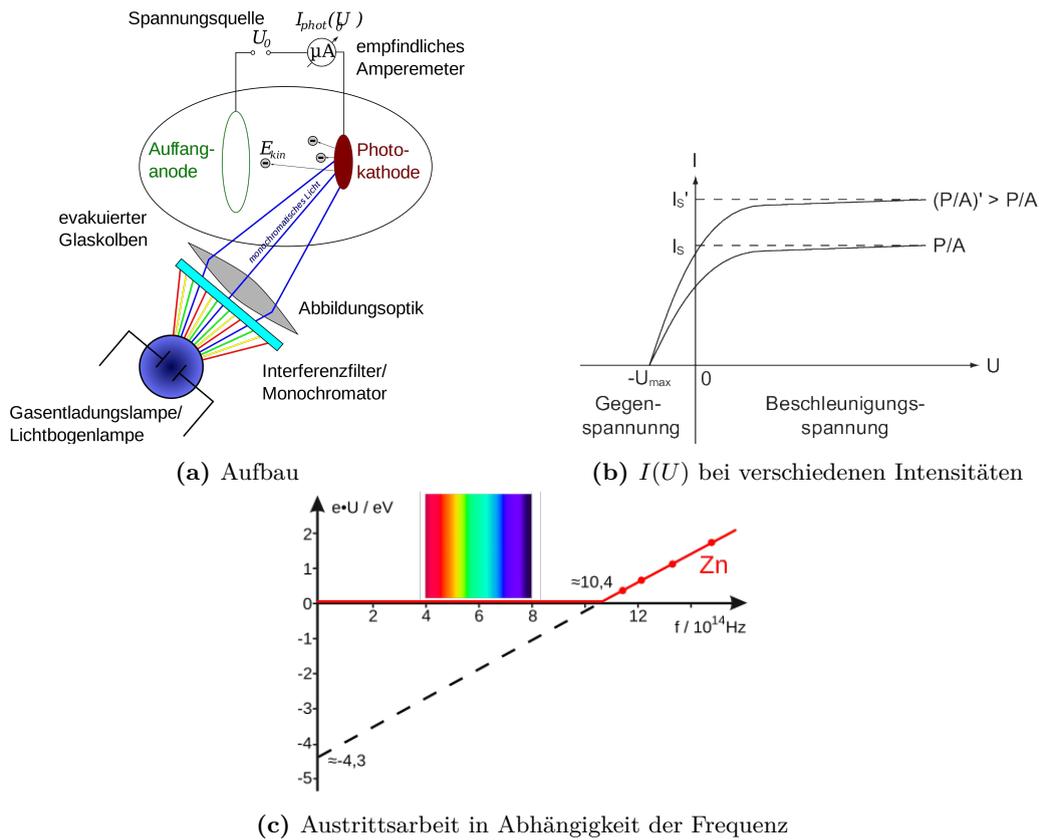


Abbildung 1.6: Photoeffekt

Element	Austrittsarbeit
Li	2,46 eV
Na	2,28 eV
K	2,25 eV
Ca	4,48 eV

Tabelle 1.2: Austrittsarbeit für verschiedene Elemente

entspricht der Summe aus der kinetischen Energie des Elektrons und der Austrittsarbeit:  $E = h\nu$ . Oder umgeschrieben mit  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$E = \hbar\omega$$

Es wird die Einheit *Kayser*  $\equiv \frac{1}{\lambda[\text{incm}]}$  eingeführt. Es gilt  $1 \text{ eV} \equiv 8066 \text{ Kayser}$ .

### 1.2.7 Elektronenbeugung

In einem Experiment wie in Grafik 1.7 werden Elektronen beschleunigt und der Elektronenstrahl auf eine Kristall geschickt. Hierbei lässt sich Beugung beobachten. Es lässt sich also folgern, dass sich Elektronen wie Wellen verhalten können. Experimentell ergibt sich die De-Broglie-Wellenlänge:

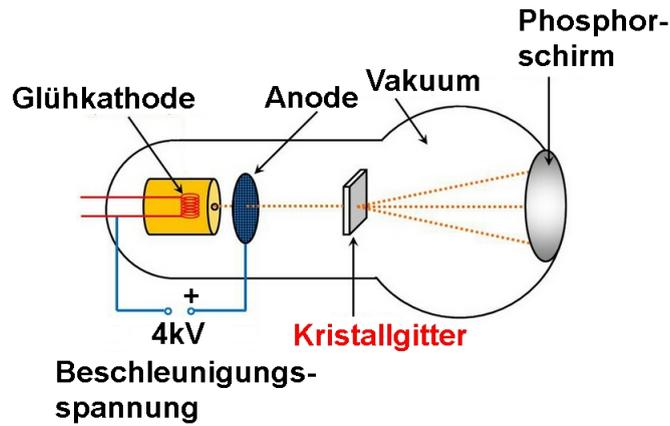


Abbildung 1.7: Versuchsaufbau Elektronenbeugung

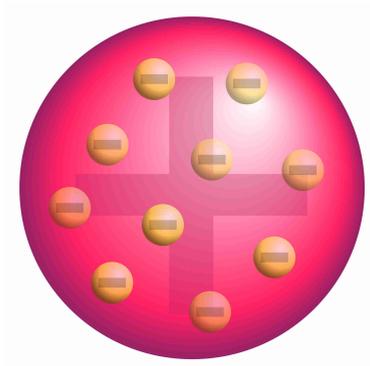


Abbildung 1.8: Thomsonsche Atommodell

**Definition 2** De-Broglie-Wellenlänge:

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

Auch größere Dinge verhalten sich wellenartig. Z.B. wurde auch bei  $C_{60}$ -Molekülen Interferenz beobachtet. Makroskopische Körper, wie z.B. ein Fußball, haben allerdings eine derart kleine Wellenlänge ( $\lambda \approx 10^{-33}$  m), dass sich Interferenz experimentell nicht beobachten lässt.

## 1.3 Struktur der Atome

### 1.3.1 Thomson'sche Atommodell

1903 entwickelte Thomson ein Atommodell, das das Atom als positiv geladene Kugel mit kleinen negativen Ladungen innen darstellt. Die Elektronen sitzen wie in Grafik 1.8 im Atom wie Rosinen in Teig.

### 1.3.2 Rutherford'sches Atommodell

1909 schoss Rutherford  $\alpha$ -Teilchen durch eine Goldfolie auf einen Schirm und beobachtete die Streuung. Unter der Annahme eines festen positiv geladenen Goldatoms, der elektromagnetischen Abstoßungskraft zwischen Atom und  $\alpha$ -Teilchen, und der Drehimpulserhaltung ließ sich die Streuung bis zu einem Winkel von  $150^\circ$  erklären was einem vertikalen Abstand

$b = 6 \cdot 10^{-15} \text{ m}$  entspricht. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der zuvor bestimmte Atomdurchmesser  $d = 10^{-10} \text{ m}$ . Die Konsequenz ist, dass das Atom, ähnlich zum Sonnensystem, im wesentlichen leer ist und nur in der Mitte einen positiven Kern hat. Das Modell der kreisenden Elektronen hat jedoch das Problem, dass es nach Maxwell EM-Wellen aussenden würde und so Energie verlieren und in den Kern fallen würde, was in der Realität nicht passiert.

## 1.4 Diskrete Spektren der Atome

### 1.4.1 Das Wasserstoffspektrum

Zur Lösung dieses Problems betrachtet man zunächst das Wasserstoffatom. Betrachtet man dieses klassisch, so ist die Energie des Elektrons auf einem gegebenen Bahn-Radius kontinuierlich.

Ein angeregtes Wasserstoff-Atom strahlt ein Spektrum ab. Nun wird dieses durch ein Prisma betrachtet. Balmer stellte fest, dass sich die Wellenlänge als eine Serie der Form

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{n_1^2}{n_1^2 - 4} \cdot G & n_1 &= 3, 4, \dots, \infty \\ \frac{1}{\lambda} &= R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) & n &> 2 \\ R_H &= \frac{4}{G} & & \text{Rydbergkonstante} \end{aligned}$$

beschreiben lässt.

In anderen Spektren ergaben sich Serien der Form

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > m$$

1. Lyman (UV)
2. Balmer
3. Paschen (IR)
4. Brackett

Verwendet man nun die Tatsache, dass die Energie des Photons durch  $E = \frac{hc}{\lambda}$  gegeben ist, lassen sich diese Wellenlängen erklären. Jede Wellenlänge entspricht einer Energieänderung  $\Delta E_{mn}$ . Für die Energien ergibt sich dann

$$\begin{aligned} E_n &= R_H hc \cdot \frac{1}{n^2} \\ \Delta E_{mn} &= E_m - E_n \end{aligned}$$

Diese sind in Abbildung 1.9 dargestellt.

### 1.4.2 Franck-Hertz-Versuch

Der Aufbau ist in Abbildung 1.10 gezeigt. Die Elektronen haben am Gitter eine Energie von  $E_{\text{kin}} \geq e \cdot U_B$ . Bei Messung des Anodenstroms in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung sind mehrere Maxima und Minima zu beobachten. An den Stellen im Graph 1.11, wo der Strom stark abfällt, entspricht die Energie, die den Elektronen mitgegeben wird, dem Vielfachen einer Differenz von zwei Energieniveaus des Gases. Die Elektronen sind in der Lage ihre Energie an ein Atom abzugeben und dieses anzuregen. Bei höheren Energien kann dieser Vorgang auch mehrfach nacheinander stattfinden. Danach haben sie nicht mehr genug Energie um die Gegenspannung zu überwinden und der Anodenstrom fällt ab.

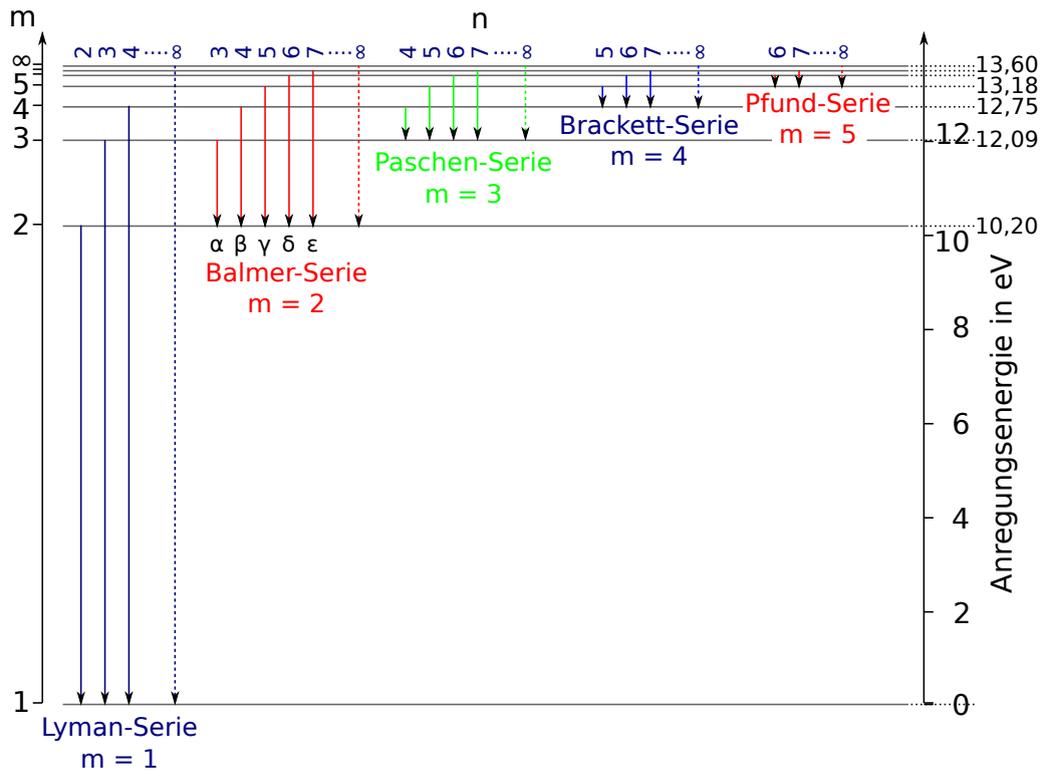


Abbildung 1.9: Energieniveaus des Wasserstoff Atoms

### 1.4.3 Bohrsche Atommodell

Um dies zu erklären betrachten wir das Bohrsche Atommodell. Der Kern erzeugt ein Potential  $V(r) = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  wobei  $z$  die Ordnungszahl des Atoms ist. Dieses Potential lässt eine Kraft  $\vec{F} = -\nabla V(r)$  auf das Elektron wirken, welche gleich der Zentripetalkraft ist, wenn das Elektron bei einem konstanten Radius bleibt.

$$\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} = \frac{pv}{r} \quad (1.1)$$

$$\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 v} = pr = \frac{h}{\lambda} r \quad (1.2)$$

Im Bohrschen Atommodell befinden sich die Elektronen also auf festen Umlaufbahnen um den Kern. Nun gehen wir über zu einer Welle. Dann müssen die Radien dieser Umlaufbahnen einem Vielfachen der De-Broglie-Wellenlänge entsprechen, da es nur so zu einer stehenden Welle kommen kann.

$$2\pi r = n \cdot \lambda$$

Durch Einsetzen dieses Radiuses in Gleichung (1.2) erhält man die Geschwindigkeit  $v_n$  und den Radius  $r_n$ .

$$v_n = \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 n \hbar}$$

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi\epsilon_0}{ze^2 m_e}$$

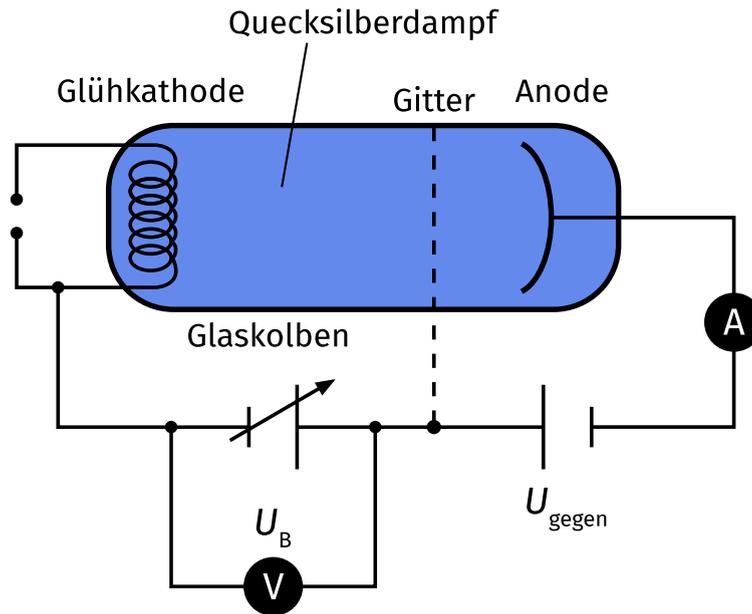


Abbildung 1.10: Aufbau Franck-Hertz-Versuch

Weiterhin folgt die Energie  $E_n = E_{\text{kin}}(v_n) + V(r_n)$

$$E_n = - \frac{m_e z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.3)$$

$$= - \frac{z^2}{n^2} R_y = - \frac{z^2}{n^2} R_\infty hc \quad (1.4)$$

**Definition 3** *Rydberg-Konstante*

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar} = \frac{\alpha^2 m_e c}{2h}$$

**Definition 4** *Rydberg-Energie*

$$R_y = hcR_\infty$$

**Definition 5** *Feinstrukturkonstante*

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

Betrachtet man das Wasserstoff Atom, also  $z = 1$ , fällt ein kleiner Unterschied zwischen  $R_\infty$  und  $R_H$  auf. Dies liegt daran, dass wir in der Herleitung den Kern als fest betrachtet haben. Betrachtet man das Problem allerdings als Zweikörperproblem, überführt also  $m_e$  zu  $m_r = \frac{m_e M}{m_e + M}$  ergibt sich

$$R_H = \frac{m_r}{m_e} R_\infty$$

Es fällt auf dass  $R_\infty \approx R_H$

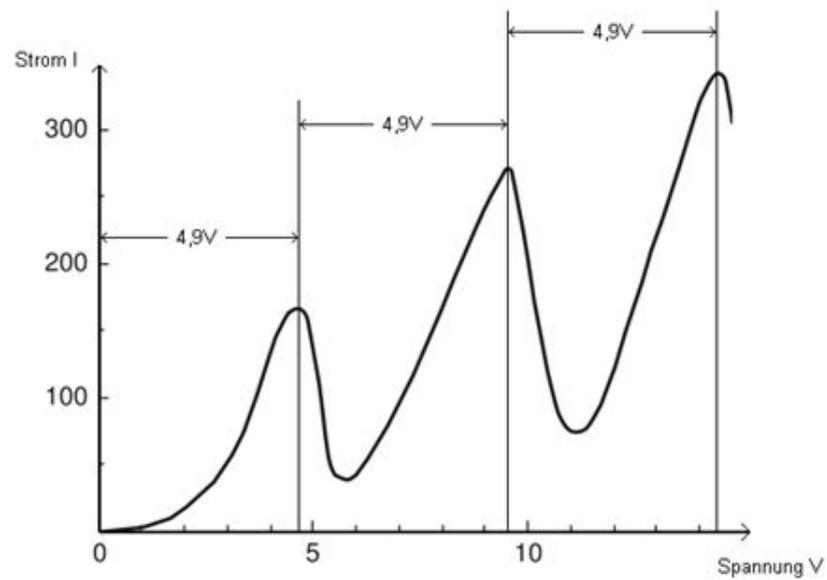


Abbildung 1.11: Franck-Hertz-Kurve

## 2. Elemente der Quantenmechanik

Dieses Kapitel bietet nur eine halbherzige Übersicht. Die genaueren Betrachtungen sollten aus [Met23] bekannt sein

### 2.1 Die Schrödinger Gleichung

Wir verwenden die Ergebnisse aus dem Photoeffekt 1.2.6

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (2.1)$$

und der Elektronenbeugung 1.2.7

$$\lambda = \frac{h}{|\vec{p}|} \Rightarrow \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.2)$$

und betrachten nun alle Teilchen als Welle.

In der klassischen Mechanik lautet die Hamiltonfunktion  $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ . In einem geschlossenen System ist diese Funktion entlang der klassischen Bahnen erhalten und gleich der Energie.

Die klassische Lösung  $x(t)$  soll nun in einen Wellenansatz  $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$  umgewandelt werden. (Wobei zunächst  $V(x) = \dot{H} = 0$  ist)

$$\text{Kl: } H(x(t)) = E(x(t)) = E \quad (2.3)$$

$$\text{QM: } \hat{H}\psi(x, t) = \hat{E}\psi(x, t) \quad (2.4)$$

Um  $H = \frac{p^2}{2m} \stackrel{(2.2)}{=} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  aus der Wellenfunktion zu erhalten kann zweimal nach dem Ort abgeleitet werden. Weiter kann um  $E \stackrel{(2.1)}{=} \hbar\omega$  zu erhalten einfach nach der Zeit abgeleitet werden.

Definiert man also den

**Definition 6** *Hamilton und Energie Operator*

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \quad \hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

so gilt  $\hat{H}\psi = H\psi$  und  $\hat{E}\psi = E\psi$

Durch Vergleich von  $\hat{H}$  und  $H$  kann auch der Impuls als Operator definiert werden.

$$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla} \quad (2.5)$$

1926 entwickelte sich so die Wellengleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi \quad (2.6)$$

**Definition 7** *Korrespondenzprinzip*

Die Quantenmechanik soll im klassischen Grenzfall das Resultat der klassischen Mechanik reproduzieren.

Für  $V \neq 0$  ist die Lösung  $\psi$  nicht unbedingt eine ebene Welle.

$$V(x) \rightarrow \hat{V}(x)$$

Damit wird  $\hat{H}$  zu  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2 + V$

**Definition 8** *Schrödinger Gleichung*

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

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

Dies ist eine lineare homogene DGL.

**2.1.1 Was ist  $\psi$ ?**

$\psi \in \mathbb{C}$ . Messbar sind allerdings nur reelle Größen.  $|\psi(r, t)|^2$  gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte an, bei einer Messung das „Teilchen“ am Ort  $r$  zum Zeitpunkt  $t$  zu finden.

Sei  $\psi_e$  die Wellenfunktion eines Elektrons. Dann muss

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_e(x, t)|^2 dx = 1$$

sein, da man das Elektron irgendwo finden muss. Eine Messung muss aus der komplexen Wellenfunktion wieder eine reelle Zahl machen.

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 x dx$$

$$\langle p \rangle = \langle -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) \psi dx$$

Allgemein für einen Operator  $\hat{O}$  ist

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{O} \psi dx$$

der „Erwartungswert“ für die Observable  $O$ .

In der Matrixschreibweise ist  $|\psi\rangle$  ein Vektor,  $|\psi\rangle^\dagger = \langle\psi|$  und  $\hat{O}$  eine Matrix.

**2.1.2 Zeitentwicklung**

Im Spezialfall  $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$  kann man den Separations-Ansatz  $\Psi(x, t) = f(t) \cdot \psi(x)$  anwenden.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t)$$

$$\psi(x) i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = f(t) \hat{H} \psi$$

Also mit  $E \in \mathbb{R}$

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi &= E \psi \\ i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} &= E f \end{aligned}$$

Mit geschickter Normierung folgt  $f(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ , also  $|\Psi|^2 = |\psi|^2$  und

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

Es reicht also die Wellenfunktion bei zu einem Zeitpunkt zu kennen.

## 2.2 Teilchen im 1D-Kastenpotential

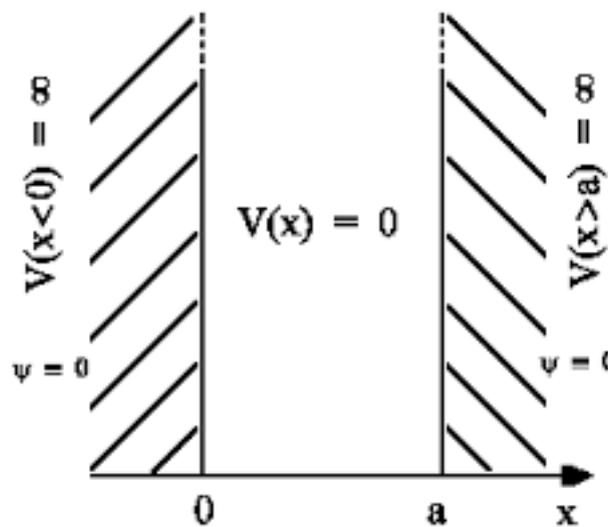


Abbildung 2.1: Kastenpotential

Die Hamiltonfunktion für  $x \in [0, a]$  lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x) + 0 = E \psi$$

Wir verwenden den Ansatz  $\psi = e^{ikx}$ .

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 = E \tag{2.7}$$

$$k_{1,2} = \pm \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \tag{2.8}$$

Bei  $x \notin [0, a]$  muss  $\psi(x) = 0$ , da ansonsten  $E \rightarrow \infty$ . Da die Wellenfunktion stetig ist, muss sie auch an den Rändern verschwinden. Durch die Randbedingung bei  $x = 0$  kann die Lösung mit  $k_1 = -k_2 = k$  als

$$\psi = c_1 (e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2ic_1 \sin kx.$$

geschrieben werden. Aus der Randbedingung bei  $x = a$  folgt, dass  $k_n = \frac{n\pi}{a}$  mit  $n \in \mathbb{N}$ . Schließlich folgt aus der Normierungsbedingung  $c_1 = \frac{-i}{\sqrt{2a}}$ .

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(x \cdot \frac{n\pi}{a}\right) \quad (2.9)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 \quad (2.10)$$

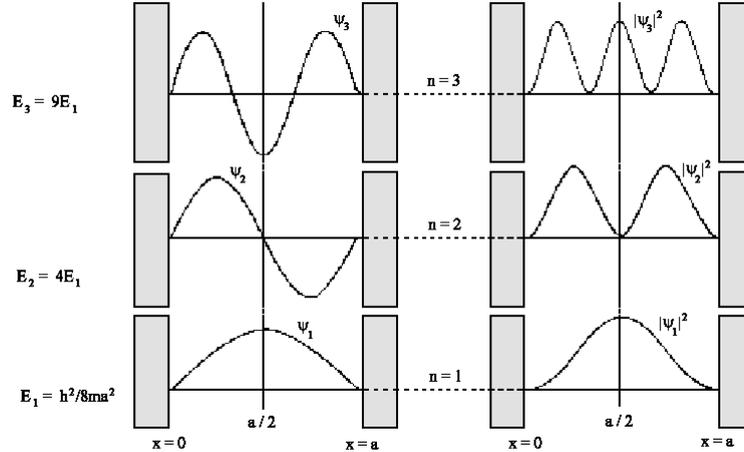


Abbildung 2.2: Wellenfunktion im Kasten

Das bedeutet, dass die Energie einen Minimalwert größer null hat. Weiter sind die Energien diskret. Die Wahrscheinlichkeit das Teilchen an einem bestimmten Punkt zu finden ist nicht gleichverteilt.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_m^* dx = \delta_{nm}$$

Also ist  $\psi_n$  eine Basis der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist zeitunabhängig.

Hängt  $H$  nicht von der Zeit ab, so können wir  $\psi(x)$  abseparieren und bekommen Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die nicht von der Zeit abhängen. Bilden wir Linearkombinationen von Lösungen unterschiedlicher Energien so hängt die Wahrscheinlichkeitsdichte allerdings von der Zeit ab.

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n(x)$$

aus  $\int |\Psi|^2 = 1$  folgt

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \sum_n a_n^* e^{\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n^*(x) \right) \left( \sum_m a_m e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} \psi_m(x) \right) dx \\ &= \sum_{n,m} e^{\frac{i(E_n - E_m)t}{\hbar}} a_n^* a_m \delta_{nm} \\ &= \sum_n a_n^* a_n = \sum_n |a_n|^2 = 1 \end{aligned}$$

Dann ist  $|a_n|^2$  die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Quantenzustand  $n$  zu finden.

Die Energie des Zustands  $\Psi(x, t)$  ist

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{H} \Psi dx \\ &= \sum_n |a_n|^2 E_n\end{aligned}$$

### 2.3 Der harmonische Oszillator

Klassisch gilt für einen harmonischen Oszillator  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Dx^2$ . Da  $H$  zeitunabhängig ist kann der Separationsansatz verwendet werden.

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}Dx^2 \right) \psi(x) = E\psi(x)$$

Man definiere  $\lambda := \frac{2mE}{\hbar^2}$  und  $\alpha^2 := \frac{mD}{\hbar^2}$

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (\lambda - \alpha^2 x^2) \right) \psi(x) = 0$$

Asymptotisch für  $x \rightarrow \pm\infty$  ist  $\alpha^2 x^2$  dominant. Also gilt für  $|x|$  groß  $|\psi|^2 \rightarrow 0$

Für  $\lambda = \alpha$  ist  $\psi_\infty(x) = Ae^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$  die exakte Lösung.

Der Ansatz  $\psi_n(x) = Ae^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} (a_0 x^0 + a_1 x^1 + a_2 x^2 + \dots a_n x^n)$  lässt sich durch hermitesche Polynome lösen (ohne Beweis).  $\lambda_n = \alpha(2n - 1)$  mit  $\lambda_n = \frac{2mE_n}{\hbar^2}$

Es ergeben sich die Energien

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \qquad \omega = \sqrt{\frac{D}{m}}$$

Die ersten Wellenfunktionen lauten

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \quad \psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \quad \psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (1 - 2\alpha x^2) e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}$$

Man macht die folgenden Beobachtungen.

1. Der Grundzustand hat eine Energie von  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ .
2. Es wechseln sich symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen ab.
3. Die Zustände sind äquidistant mit  $\Delta E_{n,n+1} = \hbar\omega$ .

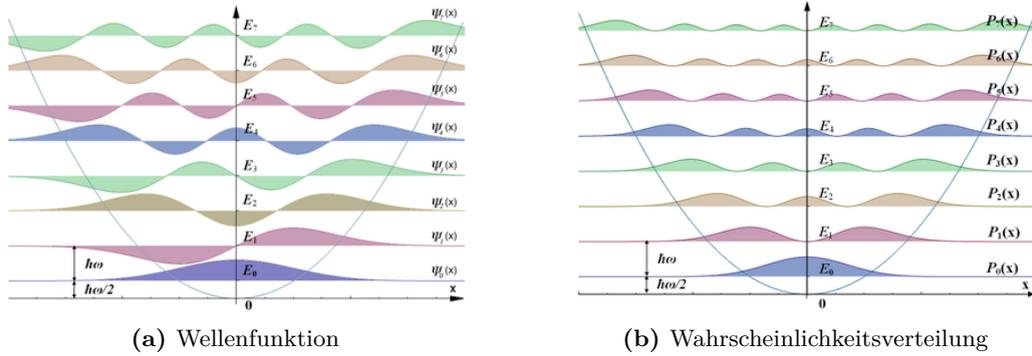


Abbildung 2.3: Quantenmechanischer-Harmonischer Oszillator

### 2.4 Die Heisenbergsche-Unschärferelation

Für  $V(x) = 0$  gilt  $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$  mit  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega$  und  $|k| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$ .

Die Phasengeschwindigkeit dieser Welle ist durch  $v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{2}v \neq v$  gegeben.

Die Gruppengeschwindigkeit lautet  $v_{Gr} = \frac{d\omega}{dk} = v$

Die klassische Position breitet sich mit dem Extremum der Wellenfunktion also der Gruppengeschwindigkeit aus. Die Wellenpakete laufen allerdings aufgrund der anormalen Dispersion auseinander.

Betrachten wir ein gaussförmiges Wellenpaket

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu^2(k-k_0)^2} e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t)} dk \\ &= e^{i(k_0x - \frac{\hbar k_0^2}{2m}t)} \end{aligned}$$

Substituiere  $q = k - k_0$  und verwende  $\int e^{-aq^2 + bq + c} dq = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a} + c}$  (Brownstein).

$$\begin{aligned} R(t) &= v_{Gr}t && \text{Schwerpunktsbewegung} \\ \Gamma(t) &= \mu^2 + \frac{i\hbar}{2m}t && \text{Breite des Wellenpakets} \\ \omega_0 &= \frac{\hbar k_0^2}{2m} \\ \psi(x, t) &= e^{i(k_0x - \omega_0 t)} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\Gamma(t)} \cdot e^{-\frac{(x-R(t))^2}{4\Gamma^2(t)}} \end{aligned}$$

Eine große Breite im Impuls-(k)-Raum führt zu einer kleinen Breite im Orts-(x)-Raum. Für die Breite gilt  $\delta_x \geq \Gamma$  (Gleichheit für  $t = 0$ ). Weiter gilt  $\delta_k = \frac{1}{2\Gamma}$  daraus  $\delta_p = \hbar\delta_k$ .

**Definition 9** Unschärferelation

$$\delta_x \cdot \delta_p \geq \frac{1}{2}\hbar$$

$x$  und  $p$  sind konjugierte Variablen, da  $\frac{1}{2}\hbar$  eine Wirkung ist.

Allgemein gilt für die Streuung eines Messwert  $G$  und für zwei Größen (ohne Beweis)

$$\delta_G = \sqrt{\langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle}$$

$$\delta_A \delta_B \geq \frac{1}{2} |\langle (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \rangle|$$

Kommutieren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  so ist  $\delta_A \delta_B = 0$  also beliebig genau messbar, dies ist z.B. bei  $\hat{p}$  und  $\hat{H}$  der Fall. Bei  $V = 0$  lassen gilt auch  $\delta_p = 0$  und  $\delta_H = \delta_E = 0$ .

## 2.5 Der Hilbertraum

$$(\hat{H} - \hat{E})\Psi = 0$$

Wir interpretieren  $\hat{H}$  und  $\hat{E}$  als Matrizen und  $\Psi$  als Vektoren im Hilbertraum  $\mathcal{H}$

**Definition 10** Skalarprodukt auf  $\mathcal{H}$

$$\langle a|b \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} a^* b dx$$

1.  $\langle a|b \rangle = \overline{\langle b|a \rangle}$
2.  $\forall \alpha, \beta \in \mathbb{C} \quad \langle c|\alpha a + \beta b \rangle = \alpha \langle c|a \rangle + \beta \langle c|b \rangle$   
 $\langle \alpha + \beta b|c \rangle = \alpha^* \langle a|c \rangle + \beta^* \langle b|c \rangle$
3.  $\langle a|a \rangle \geq 0$  und  $\langle a|a \rangle = 0 \Rightarrow a = 0$
4.  $|a| = \sqrt{\langle a|a \rangle}$

Die Lösungen für das Kastenpotential (siehe Gleichung 2.9) bilden eine Orthonormalbasis.

$$\hat{H} = \text{diag}(E_1, E_2, E_3, \dots)$$

### Einschub Hilbertraum

Sei  $y(x) = \sum_{n=0} a_n x^n$ . Nun ordnen wir diesem Polynom einen Vektor zu.

$$y(x) \mapsto \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Operatoren wie  $\hat{x}$ , der das Polynom mit  $x$  multipliziert, oder  $\frac{\partial}{\partial x}$  lassen sich nun als Matrix schreiben. Zu beachten ist, dass diese im Allgemeinen nicht kommutieren.



### 3. Das Wasserstoffatom

Das Zentralkörperproblem

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad V = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

mit  $r := |\vec{x}|$  lässt sich am einfachsten in Kugelkoordinaten lösen.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(r)$$

Da  $\hat{H}$  zeitunabhängig ist, gilt die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) - E \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] \Psi = 0$$

Multiplikation mit  $r^2$  erlaubt eine Separation in zwei DGLs mit

$$\Psi = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

und durch Umformen ergibt sich

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \quad (3.1)$$

$$= -\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right) = \text{const.} \quad (3.2)$$

#### 3.1 Der Drehimpuls

Im Zentralpotential ist der Drehimpuls  $\hat{l} = \hat{r} \times \hat{p}$  erhalten. Man kann die folgenden Kommutationen zeigen.

$$\begin{aligned} [\hat{p}_i, \hat{p}_j] &= 0 \\ [\hat{x}_i, \hat{x}_j] &= 0 \\ [x_i, \hat{p}_j] &= i\hbar \delta_{ij} \\ [\hat{l}_i, \hat{l}_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{l}_k \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung kann auch als  $\hat{l} \times \hat{l} = i\hbar \hat{l}$  geschrieben werden.

Somit gilt für den Drehimpuls nach der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\langle \sigma_{l_i}^2 \rangle \langle \sigma_{l_j}^2 \rangle \geq \epsilon_{ijk}^2 \left( \frac{\hbar}{2} \right)^2 \langle \hat{l}_k \rangle^2$$

Es ist im allgemeinen also unmöglich zwei Komponenten von  $\hat{l}$  gleichzeitig genau zu kennen. Es gibt somit keine gemeinsamen Eigenvektoren verschiedener Komponenten von  $\hat{l}$ !

Nach dem Noether-Theorem gibt es für jede Symmetrie eine Erhaltungsgröße. Bei Rotationssymmetrie ( $\phi$  und  $\theta$ ) sollte es zwei Erhaltungsgrößen geben. Die klassische Mechanik liefert allerdings drei.

Um diese zweite Erhaltungsgröße zu finden definieren wir den Gesamtdrehimpuls

$$\hat{l}^2 := \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

Für diesen findet man, dass er mit allen Komponenten kommutiert:  $[\hat{l}^2, \hat{l}_i] = 0$ . Also wird ein vollständiger Satz an kommutierenden Operatoren durch den Gesamtdrehimpuls und eine Komponente beschrieben. Nach Konvention wird die z-Komponente gewählt.

Nun gilt es die Eigenwerte und Eigenvektoren dieser Operatoren zu finden. Sei  $|\psi\rangle$  ein Eigenvektor mit dem Eigenwert  $\hat{l}_z |\psi\rangle = \hbar m |\psi\rangle$  ( $m \in \mathbb{R}$ )

Wir definieren die Leiteroperatoren und finden die Kommutatorrelationen

$$\hat{l}_{\pm} := \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y \quad (3.3)$$

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_{\pm}] = 0 \quad (3.4)$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_{\pm}] = \pm \hbar \hat{l}_{\pm} \quad (3.5)$$

Nun berechnen wir unter Verwendung von (3.5)

$$\hat{l}_z \hat{l}_{\pm} |\psi\rangle = (\hat{l}_{\pm} \hat{l}_z \pm \hbar \hat{l}_{\pm}) |\psi\rangle \quad (3.6)$$

$$= \hbar(m \pm 1) \hat{l}_{\pm} |\psi\rangle \quad (3.7)$$

Dies bedeutet, dass auch  $\hat{l}_{\pm} |\psi\rangle$  ein Eigenvektor von  $\hat{l}_z$  ist und den Eigenwert  $\hbar(m \pm 1)$  hat.

Weiter ist  $\hat{l}^2 |\psi\rangle = \hbar^2 \lambda |\psi\rangle$  mit  $\lambda \geq 0$ , da der Gesamtdrehimpuls eine reelle Größe größer-gleich null sein muss.

Dann gilt

$$\hat{l}^2 \hat{l}_{\pm} |\psi\rangle \stackrel{(3.4)}{=} \hat{l}_{\pm} \hat{l}^2 |\psi\rangle = \hbar^2 \lambda \hat{l}_{\pm} |\psi\rangle$$

Also hat  $\hat{l}_{\pm} |\psi\rangle$  denselben Eigenwert bezüglich  $\hat{l}^2$ .

Wir betrachten die Norm

$$|\hat{l}_{\pm} |\psi\rangle|^2 = \hbar^2 (\lambda - m^2 \mp m) \geq 0 \quad (3.8)$$

Diese Bedingung ist durch  $|m|(|m| + 1) \leq \lambda := l(l + 1)$  mit  $l \geq 0$  also  $m \in [-l, l]$  erfüllt.

Ab hier bezeichnen wir die Eigenvektoren mit  $|\psi_{lm}\rangle = |l, m\rangle$ .

Sei der maximale Eigenwert, der  $|m| \leq l$  erfüllt  $M$  so muss  $l - 1 < M \leq l$  sein, da sonst ein Zustand  $\hat{l}_+^n |l, m\rangle \propto |l, m + n\rangle$  existieren würde, der einen höheren Eigenwert hat.

Weiter muss  $\hat{l}_+ |l, M\rangle = 0$  gelten, da es ansonsten einen Zustand mit  $m = M + 1 > l$  geben würde. Betrachtet man diesen Fall in Gleichung (3.8) so gilt

$$0 = \left| \hat{l}_\pm |l, M\rangle \right|^2 = \hbar^2(l(l+1) - M(M \pm 1)) \quad (3.9)$$

Also gilt  $M = l$  und analog für den minimalen Wert  $m_{\min} = -l$

Also muss  $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$  sein. Dies funktioniert nur, wenn  $l \in \left\{ \frac{n}{2}; n \in \mathbb{N} \right\}$  ist. Dies bedeutet, dass der Drehimpuls in der Quantenmechanik ebenfalls quantisiert ist.

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 |l, m\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \\ \hat{l}_z |l, m\rangle &= \hbar m |l, m\rangle \\ \hat{l}_\pm |l, m\rangle &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle \end{aligned}$$

### 3.1.1 Überführung in Kugelkoordinaten

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

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.11)$$

Einsetzen in Gleichung (3.2) ergibt

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E_U(r)) = \frac{1}{Y} \frac{1}{\hbar^2} \hat{l}^2 Y = l(l+1)$$

womit man die gesuchte Separationskonstante bestimmt hat.

Die Funktion  $Y(\theta, \phi)$  kann wieder mit einem Separationsansatz ( $Y = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ ) bestimmt werden, wobei die Separationskonstante  $\Pi^2$  genannt wird.

Für den Azimutalteil gilt

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = \Pi^2 \Rightarrow \Phi_\Pi(\phi) = A e^{i\Pi\phi}$$

Aus der Rotationssymmetrie ( $\phi(\varphi) = \phi(\varphi + 2\pi)$ ) folgt, dass  $\Pi$  ganzzahlig ist.

Weiter folgt aus der Normierung von  $\phi$ , dass  $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

Für den Polaranteil gilt

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta \left( \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + l(l+1) \right) &= \Pi^2 \\ \Rightarrow \Theta(\theta) &= N_l^\Pi P_l^\Pi(\cos \theta) \\ N_l^\Pi &= \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-\Pi)!}{(l+\Pi)!}} \end{aligned}$$

Wobei  $P_l^\Pi$  die (zugeordneten) Legendre-Polynome sind.

Insgesamt gilt also

**Definition 11** Kugelflächenfunktionen

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (3.12)$$

Nach der Konstruktion von  $Y_{lm}$  ist  $\hat{l}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$ . Weiter ist leicht zu sehen, dass  $\hat{l}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}$  ist, wenn  $\Pi = m$ .

Zurück beim Zentralkörperproblem ist also mit den **Kugelflächenfunktionen**  $Y_{lm}$  der Winkelanteil in Gleichung (3.2) gelöst und auch die Separationskonstante bekannt. Die Kugelflächenfunktionen sind also die Ortsdarstellung der Drehimpuls Eigenzustände. Sie bilden einen vollständigen Satz an normierten orthogonalen Funktionen zur Entwicklung einer beliebigen Funktion auf einer Sphäre.  $\langle l'm' | lm \rangle = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$

Für den Paritätsoperator  $\hat{P}$  gilt  $\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$

$$\hat{P}Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}$$

Es gibt also eine gerade (+) Parität und eine ungerade (-) Parität.

**3.2 Radialteil**

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

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

Wobei  $m$  die reduzierte Masse ist. Mit der Substitution  $u(r) = rR(r)$  und Wechsel zum dimensionslosen  $\rho$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E - V - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u = 0$$

$$r = n \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \rho = na_0 \rho$$

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{R_y}{n^2}$$

ergibt sich

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2} - \left[ 1 - \frac{2n}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0$$

$u(\rho)$  muss quadratintegrabel sein. Das bedeutet, dass  $\lim_{\rho \rightarrow \infty} u = 0$  ist.

Dann gilt im Grenzwert  $\rho \rightarrow \infty$   $\frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2} = u$  also  $u(\rho) \simeq e^{-\rho}$ . Weiter muss  $\lim_{\rho \rightarrow 0} u = 0$  sein, damit  $R(0) < \infty$  also  $u(\rho) \simeq \rho^{l+1}$ . Zusammen mit einem noch unbekanntem Polynom  $L_s^l$  vom Grad  $s+1$  ergibt sich so

$$u_n(\rho) = \rho^{l+1} \cdot e^{-\rho} \cdot L_s^l(\rho)$$

$L_n^k$  sind die **zugeordneten Laguerre-Polynome** (ohne Beweis).

$$\begin{aligned}
R_{nl}(\rho) &= N_{nl} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \\
\rho &= \frac{2r}{na_0} \\
a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \\
N_{nl} &= \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{1}{a_0^3} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \\
E_n &= -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}
\end{aligned}$$

$n \in \mathbb{N}_+$  ist die Hauptquantenzahl;  $l < n \in \mathbb{N}_0$

Mit Definition 11 ergibt sich

$$\Psi_{nlm} = R_{nl} Y_{lm}$$

Die Quantenzahlen  $l$  und  $m$  gelten ganz allgemein für alle Zentralkörperprobleme. Für das  $\frac{1}{r}$ -Potential erhält man die Quantenzahl  $n$  und  $l < n$ , sowie  $E = E_n$ .

Anders als im Bohrschen-Atommodell hängt die Energie nur von  $n$ , nicht von  $l$  und  $m$  ab. Insgesamt gibt es  $n^2$  Zustände mit der Energie  $E_n$

### 3.2.1 Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit  $P_{nl}(r)dr$ , dass das Elektron irgendwo im Abstand  $(r, r + dr)$  zu finden ist?

Aus Integration von  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  über den Raumwinkel folgt, da die Integration über die Kugelflächenfunktion 1 ergibt

$$P_{nl}(r) = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \quad (3.13)$$

Für den mittleren Abstand  $\langle r_{nl} \rangle$  gilt ohne Beweis

$$\langle r_{nl} \rangle = n^2 a_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right) \quad (3.14)$$

In dieser Formel findet man den Bohrschen Atomradius  $r = n^2 a_0$  wieder, allerdings auch einen Korrekturfaktor.

Achtung: Die Resultate der Schrödingergleichung weichen im Grundzustand vom Bohrmodell ab. Da  $l < n$  ist, hat das Elektron bei  $n=1$  keinen Drehimpuls ( $l=0$ ), im Gegensatz zum Bohrmodell, wo das Atom im Grundzustand  $n=1$  den Drehimpuls  $l=1$  hat.

Abhängig von  $n$  hat das Atom eine höhere Energie. Die gebundenen Zustände haben eine Energie kleiner 0 und Energien größer Null entsprechen ionisierten Atomen. Die Zustände werden mit einer Zahl und einem Buchstaben beschrieben. Die Zahl entspricht der Hauptquantenzahl  $n$  und der Buchstabe beschreibt den Drehimpuls  $l$  ( $s \equiv l = 0$ ,  $p \equiv l = 1$ ,  $d \equiv l = 2$ ,  $f \equiv l = 3$ ). Jeden dieser Zustände kann es in Abhängigkeit von  $m$  mehrfach geben. Der Grundzustand ist also  $1s$

Die Summe über alle Kugelflächenfunktionen ist konstant. Edelgase, die alle Zustände gefüllt haben sind also kugelsymmetrisch.

$$\sum_m |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = const \quad (3.15)$$

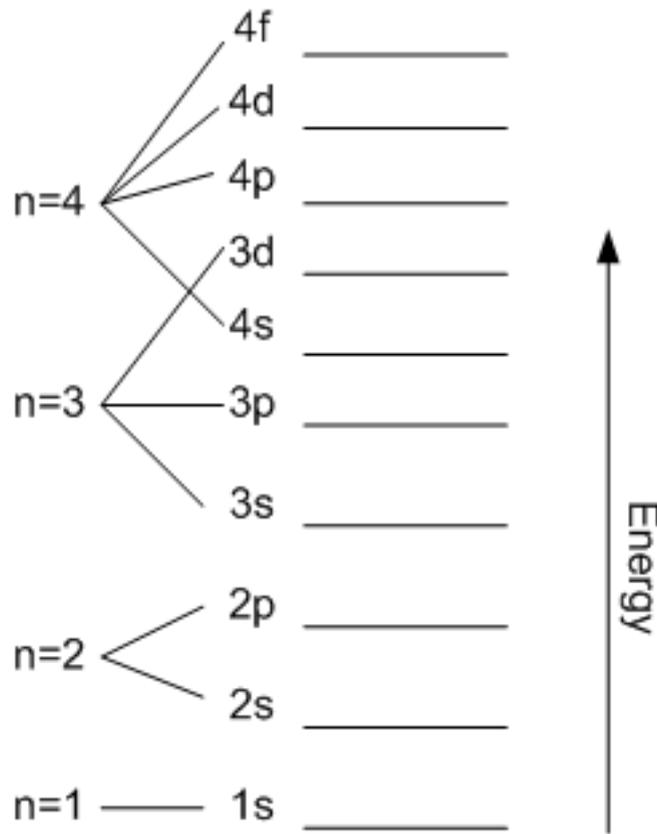


Abbildung 3.1: Energieniveaus

### 3.3 Der Spin des Elektrons

Der Bahndrehimpuls  $\vec{l} = m\vec{r} \times \vec{v}$  des Elektrons entspricht klassisch einem Kreisstrom und somit einem magnetischen Dipol, der ein Magnetfeld erzeugt.

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \rho \cdot \vec{r} \times \vec{v} = -\frac{e}{2m} \vec{l}$$

In einem äußeren Magnetfeld führt dies zu einer magnetischen Dipolenergie

$$V_{mag} = -\vec{\mu} \vec{B} \quad (3.16)$$

und damit auch zu einem Drehmoment  $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ . Dieses führt zu Präzession des Drehimpulses mit einer Frequenz  $\omega$  um die Feldrichtung von  $\vec{B}$ .

Wir wählen  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ . Dann löst der Ansatz

$$\vec{l}(t) = l \cdot \begin{pmatrix} \cos \omega t \cdot \sin \theta \\ \sin \omega t \cdot \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

die Differentialgleichung  $\vec{\tau} = \dot{\vec{l}}$  mit  $\omega_{Larmor} := \omega = \frac{eB}{2m}$

Wir versuchen nun die Energie durch bekannte Operatoren auszudrücken.

$$V_{mag} = -\vec{\mu} \vec{B} = -\text{const.} \cdot \vec{l} \vec{B} \equiv \pm g_l \mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar} \vec{B} = \pm g_l \mu_B \frac{l_z}{\hbar} B$$

$$\mu_B := \frac{e\hbar}{2m} \quad \text{Bohrsches Magneton}$$

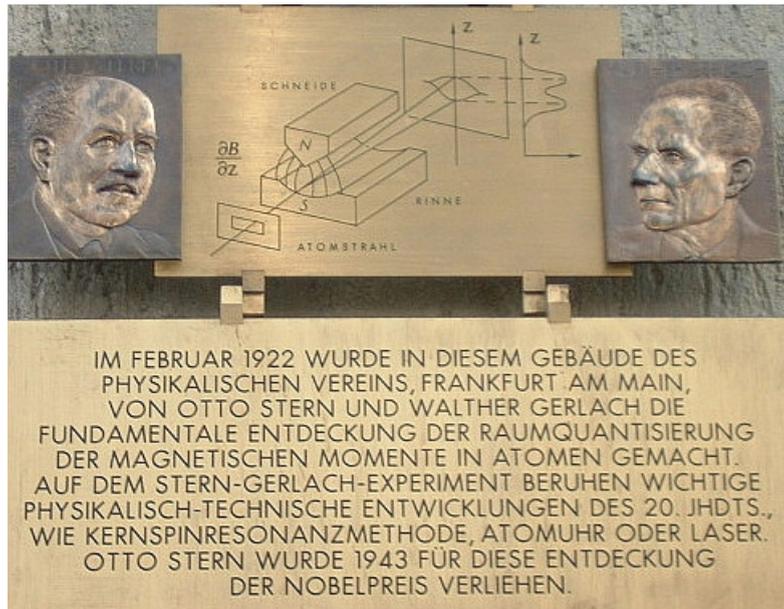


Abbildung 3.2: Stern Gerlach Versuch

wobei  $g_l$  eine noch zu bestimmende Konstante ist.

$$\text{Kl: } V_{\text{mag}} = -\mu_z B_z = \frac{e\hbar}{2m} B_z$$

$$\text{QM: } V_{\text{mag}} = \pm g_l \mu_B \frac{\hat{l}_z}{\hbar} B_z = \pm g_l \frac{e\hbar}{2m} B_z$$

im Vergleich ergibt sich mit dem Korrespondenzprinzip und dem Eigenwert  $\pm 1$  von  $\hat{l}_z$  finden wir  $g_l = 1$

Ändert sich  $m$  also um 1 so ändert sich die Magnetische Energie um  $\hbar\omega_{Larmor}$

$$\omega_{Larmor} = \frac{g\mu_B B}{\hbar}$$

### 3.3.1 Experiment von Stern und Gerlach

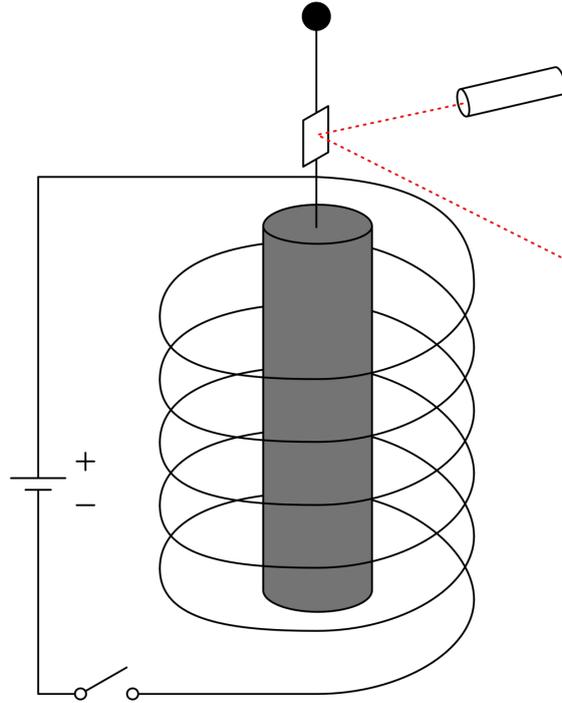
Bei dem Experiment wird ein Atomstrahl durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt, dass die Teilchen entsprechend des Drehimpulses ablenkt. Die auf sie wirkende Kraft ist dementsprechend

$$F_z = -\frac{\partial V_{\text{mag}}}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

Nach unserer bisherigen Vermutung müsste sich eine ungerade Anzahl an Peaks finden, da  $\mu_z \propto m \in M = \{-l, \dots, 0, \dots, l\}$  ist. Man beobachtet hier allerdings eine gerade Anzahl an Peaks. Für Wasserstoff findet man zum Beispiel einen Wert von 2 für  $|M| = 2l + 1$ , weshalb  $l = \frac{1}{2}$  sein müsste.

### 3.3.2 Versuch von Einstein und de Haas

Aus [Wikipedia](#): „Ein dünner, magnetisierbarer Stab (z. B. aus Eisen, Nickel) hängt senkrecht an einem Torsionsfaden in einer senkrecht stehenden Magnetspule. Da das Magnetfeld zum Stab parallel und die ganze Anordnung rotationssymmetrisch ist, kann das Magnetfeld kein Drehmoment auf den Stab ausüben. Trotzdem beginnt er sich beim Einschalten oder Umpolen des Magnetfelds um die Aufhängerichtung zu drehen.“Durch



**Abbildung 3.3:** Versuch von Einstein de Haas

Umpolen wird das magnetische Moment  $\vec{\mu}$ , welches proportional zum Drehimpuls ist umgedreht ( $\vec{\mu} \rightarrow -\vec{\mu}$ ). Die Messung liefert  $g_s = 2$ , was doppelt so groß wie von der Umdrehung des Bahndrehimpulses erwartet ist. Gelöst werden kann dies, indem dem Elektron ein Eigendrehimpuls (Spin) zugeordnet wird. Der Gesamtdrehimpuls ist  $s = \frac{1}{2}$  und die  $z$ -Komponente ist  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Zur Beschreibung des Spins muss die Wellenfunktion ergänzt werden (allerdings nicht im Ortsteil).

$$\Psi_{\uparrow} = \psi(r, t)\chi^{+}$$

$$s_z = +\frac{1}{2}\hbar$$

$$\Psi_{\downarrow} = \psi(r, t)\chi^{-}$$

$$s_z = -\frac{1}{2}\hbar$$

$$\text{allg: } \Psi = \alpha^{+}\Psi_{\uparrow} + \alpha^{-}\Psi_{\downarrow} = \psi(r, t)(\alpha^{+}\chi^{+} + \alpha^{-}\chi^{-}) \equiv \psi(r, t)\chi(\vec{s})$$

Normierung liefert  $|\chi^{\pm}|^2 = 1$  und  $|\alpha^{+}|^2 + |\alpha^{-}|^2 = 1$

Wie beim Bahndrehimpuls gilt

$$\hat{\vec{S}} = \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix}$$

$$\hat{s}_z |\chi^{\pm}\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\chi^{\pm}\rangle \quad (3.17)$$

$$\hat{S}^2 |\chi^{\pm}\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |\chi^{\pm}\rangle \quad (3.18)$$

Man kann auch die Spin- bzw. **Paulimatrizen** definieren

$$\hat{\vec{s}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\vec{\sigma}} \quad (3.19)$$

Als Vektoren und Matrizen

$$\chi^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \chi^- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Analog zum Bahndrehimpuls gibt es auch hier ein magnetisches Moment und eine entsprechende Energie

$$\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar} = -\mu_B \vec{\sigma} \quad (3.20)$$

$$V_m = -\vec{\mu}_s \vec{B} = \mu_B \vec{\sigma} \vec{B} \quad (3.21)$$

Die Wellenfunktion ist also ein Produkt aus einer Funktion vom Ort und einer zwei komponentigen Vektorfunktion vom Spin.

Dass der Spin in der Schrödinger Gleichung nicht auftritt, liegt daran, dass diese nur in der nicht relativistischen Näherung gilt. Ersetzt man in der relativistischen Energie den Impuls durch den Impulsoperator ergibt sich

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi &= (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + (m_0 c^2)^2) \psi \\ \Leftrightarrow \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} &= \left( \nabla^2 - \left( \frac{m_0 c}{\hbar} \right)^2 \right) \psi \quad \text{Klein-Gordon-Gleichung} \end{aligned}$$

Mit der Wurzel eines Operators  $\hat{x} = \sqrt{\hat{y}} := \hat{x}^2 = \hat{y}$  folgt

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta m_0 c^2) \psi$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind 4x4 Matrizen und  $\psi$  ein Vierdimensionaler Vektor.

Zwei Komponenten beschreiben Spin up und Spin down, während die zwei anderen Komponenten die entsprechende Antimaterie beschreibt.

Auch die Dirac Gleichung liefert  $g_s = 2$

### 3.4 Feinstruktur

In vielen Spektren findet man für die Übergänge zwischen verschiedenen Hauptquantenzahlen mehrere Spektrallinien. Dies lässt vermuten, dass die Entartung in  $l$  aufgehoben wird.

#### 3.4.1 Spin-Bahn Kopplung

Die Energie im elektrostatischen Feld ist nach Gleichung (3.21) durch  $V_{ls} = \mu_B \frac{2}{\hbar} \vec{s} \vec{B}_l$  gegeben, wobei  $B_l$  das durch die Bahnbewegung vom Elektron hervorgerufene Magnetfeld ist.

Um dieses zu bestimmen wechseln wir die Perspektive zur Position des Elektron. Der Kern erzeugt dann den Strom  $I = \frac{q}{T}$ .

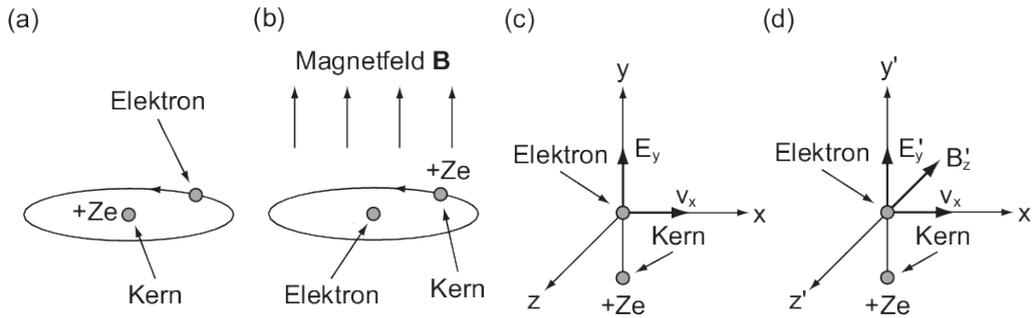


Abbildung 3.4: Spin-Bahn Kopplung

Dieser erzeugt (z.B. nach dem **Biot-Savart-Gesetz**) das Magnetfeld

$$B_l = + \frac{e\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{v} \times (-\vec{r})) = \frac{e\mu_0}{4\pi r^3 m_e} \vec{l}$$

Die Energie ist dann  $V_{ls} = \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} \vec{l} \vec{s}$  (inklusive **Thomasfaktor** aufgrund der Relativistik)

Der Hamiltonoperator muss entsprechend erweitert werden  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ls}$ . Nun funktioniert der Separationsansatz allerdings nicht mehr. Für  $H$  ergibt sich mit  $B_l \approx 1 \text{ T}$  ein vergleichsweise kleiner Wert von  $V_{ls} \approx 10^{-4} \text{ eV}$ .

Da  $V_{ls}$  nun sowohl den Spin als auch den Bahndrehimpuls enthält, sind die einzelnen Größen keine Erhaltungsgrößen mehr. Der Gesamtdrehimpuls  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$  ist allerdings erhalten. Dementsprechend definieren wir einen Operator  $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$ . Wir suchen nun wieder gute Quantenzahlen, also Operatoren die mit  $\hat{H}$  kommutieren.

$$\begin{aligned} [\hat{l}_z, \hat{H}] &\neq 0 \neq [\hat{s}_z, \hat{H}] \\ [\hat{l}^2, \hat{H}] &= 0 = [\hat{s}^2, \hat{H}] \\ [\hat{j}^2, \hat{H}] &= 0 = [\hat{j}_z, \hat{H}] \end{aligned}$$

Gute Quantenzahlen sind daher

1.  $\hat{H} \rightarrow n = 1, 2, 3, \dots$
2.  $\hat{l}^2 \rightarrow l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$
3.  $\hat{s}^2 \rightarrow s = \frac{1}{2}$
4.  $\hat{j}^2 \rightarrow j = l \pm s$
5.  $\hat{j}_z \rightarrow m_j = -j, \dots, j$

Wobei die Eigenwerte der Drehimpulsoperatoren  $\hbar^2 k(k+1)$  bzw  $\hbar m_j$  sind.

### 3.4.2 Störungsrechnung

Mit  $H = H_0 + \lambda H'$  und  $0 \leq \lambda \leq 1$  gilt es  $H\psi_n = E_n\psi$  zu lösen. Die Lösung  $\psi_n$  und die Energie  $E_n$  werden nach  $\lambda^{(i)}$  Taylor-entwickelt und man kann die Terme nach den Ordnungen von  $\lambda$  sortieren und getrennt lösen.

$$(H_0 + \lambda H')\psi_n^T = E_n^T \psi_n^T$$

Die nullte Ordnung, also  $H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$  ist bereits gelöst. Für die erste Ordnung findet man die Energiekorrektur 1. Ordnung:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

### 3.4.2.1 1. Ordnung Störungsrechnung für die Spin-Bahn Kopplung

Gesucht ist also  $\Delta E_{ls} = \langle \psi_{nlsm_j} | V_{ls} | \psi_{nlsm_j} \rangle$  Im Heisenbergschen Bild ist

$$\begin{aligned} \Delta E_{ls} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \phi_{ljm_j}^*(\vec{l}\vec{s}) \phi_{ljm_j} \sin \theta d\theta d\phi \cdot \int_0^\infty R_{nl}^* \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} R_{nl} r^2 dr \\ &= \langle \vec{l}\vec{s} \rangle_{ljm_j} \cdot \langle \xi(r) \rangle_{nl} \end{aligned}$$

Verwende  $\vec{l}\vec{s} = \frac{1}{2}(\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2)$  womit

$$\langle \vec{l}\vec{s} \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

Weiter ist  $s = \frac{1}{2}$  und  $j$  kann nur  $l \pm \frac{1}{2}$  sein. Damit gilt  $\langle \vec{l}\vec{s} \rangle = \pm \left( l + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} \Delta E_{l+\frac{1}{2}} &= l \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi \rangle_{nl} \\ \Delta E_{l-\frac{1}{2}} &= -(l+1) \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi \rangle_{nl} \end{aligned}$$

Der Linienschwerpunkt, also die Summe der Energien der verschiedenen Spins, wird nicht verschoben. Bei einem negativen Spin wird das Energieniveau nach unten und bei einem positiven Spin nach oben verschoben und die unterschiedlichen Energiedifferenzen gleichen sich mit der unterschiedlichen Anzahl der realisierbaren Zustände aus.

Für den Radialteil ergibt sich

$$\frac{\hbar^2}{2} \langle \xi \rangle_{nl} = \frac{mc^2}{4} \alpha^4 \frac{1}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l - \frac{1}{2})} \quad (3.22)$$

Dieses Ergebnis stimmt allerdings nicht mit dem Experiment überein, da wir nicht relativistisch gerechnet haben.

Da  $0 \neq E_{kin} \approx 136 \text{ eV} \ll mc^2 = 512 \text{ keV}$ , wird  $H = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 + V$  nach  $x = \frac{p^2}{m_0^2 c^2}$  Taylor-entwickelt und es ergibt sich

$$H \approx \frac{p^2}{2m_0} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^3 c^2} + V \quad (3.23)$$

Diese Korrektur  $V_{rel} = -\frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m_0^3 c^2}$  führt (ohne Beweis) zu einer Energieverschiebung von

$$\Delta E_{rel} = -\frac{mc^2}{2} \alpha^4 \left( \frac{1}{n^3(l + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^4} \right) \quad (3.24)$$

Einsetzen liefert

$$\Delta E_{FS} = \Delta E_{ls} + \Delta E_{rel} = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad (3.25)$$

und schließlich für die Gesamtenergie

$$E_{nj} = E_n + \Delta E_{FS} = E_n \left( 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right) \quad (3.26)$$

Die korrigierten Energieniveaus sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

### 3.5 Der Kernspin und die Hyperfeinstruktur

Dieser Abschnitt ist nicht besonders ausführlich gehalten. Eine bessere und tiefer gehende Erklärung ist in [HS08] zu finden.

Auch der Kern (das Proton) ist ein geladenes Teilchen und hat einen Spin von  $\frac{1}{2}$ . Der  $g$  Faktor ist 5.58, da das Proton keine Punktladung ist. Damit ist  $\mu_B = 658\mu_P$ .

Es muss eine Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron geben.  $\Delta E_{HF} \approx 10^{-6} \text{ eV}$

Der Gesamtdrehimpuls  $\vec{F} = \vec{j} + \vec{I}$  mit dem Kernspin  $\vec{I}$  ist erhalten und es folgt analog zum vorherigen Kapitel für die Energie

$$\Delta E_{HF} = \frac{A}{2}(F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)) \quad (3.27)$$

Gute Quantenzahlen sind wieder  $n, l, s, j, F$  für  $\hat{F}^2$  und  $m_F$  für  $\hat{F}_z$ .

Im Wasserstoff-Atom ist  $I = \frac{1}{2}$  also ist  $F = j \pm \frac{1}{2}$

Die Termschreibweise  $1^2S_{\frac{1}{2}}$  wird folgendermaßen dekodiert: Der Prefix entspricht der Hauptquantenzahl  $1 = n$ , der Superskript kodiert den Spin und bedeutet  $2 = 2s + 1$ ,  $s$  kodiert den Drehimpuls  $l$  und das Subskript gibt  $\frac{1}{2} = j$  an.

Am Kernort ist das Magnetfeld  $|B_0| = \frac{8}{3}\pi g_s s \mu_B |\psi_{n0}(r=0)|^2$  (1s Zustand)

Für das Kontaktpotential  $A$  in Gleichung 3.27 findet sich

$$A_{1s} = 5,87 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \hat{=} 1420,4 \text{ MHz} \hat{=} \lambda = 21 \text{ cm}$$

Dies weicht nur noch leicht von der Messung 1418,9 MHz ab.

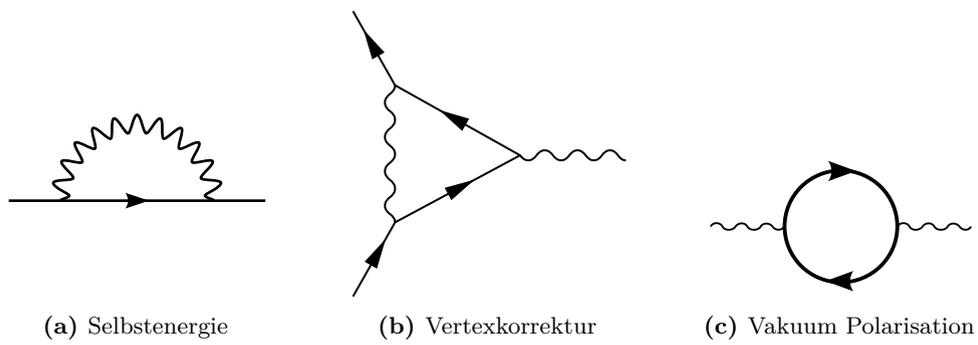
### 3.6 Der Lamb-Shift

Mit der Quantenfeldtheorie (Kräfte und Potential werden durch Teilchen erzeugt/verursacht), Feynman-Graphen und virtuellen Photonen als Austauscheteilchen zwischen Kern und Elektron folgt  $g_s = 2(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.329 \dots \frac{\alpha^2}{\pi^2} + \dots)$ . Bzw.

$$\begin{aligned} g_s - 2 &= 0,002319310 \text{ Theorie} \\ &= 0,002319314 \text{ Messung} \end{aligned}$$

Die Quantenfeldtheorie beschreibt die Prozesse innerhalb der Störungsrechnung. Hierbei wird die Selbstenergie (Wechselwirkung mit Vakuumfluktuationen 3.5a), Vertexkorrektur (Elektron sendet Photon aus und absorbiert es selber wieder 3.5b) und Vakuumpolarisation (Photon teilt sich kurzzeitig in Elektron und Positron auf 3.5c) berücksichtigt.

Weitere Folgen sind die Aufhebung der Entartung von  $2s_{\frac{1}{2}}$  und  $2p_{\frac{1}{2}}$  Zustand. Es ergibt sich eine Energiekorrektur von  $\Delta E_{Lamb} \approx 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$



**Abbildung 3.5:** Feynman Diagramme beim Lamb-Shift



## 4. Atome im magnetischen und elektrischen Feld

### 4.1 Der Zeeman Effekt

Peter Zeeman machte 1896 die experimentelle Beobachtung, dass die Spektrallinien der Atome sich im magnetischen Feld aufspalten.

Die Wellenfunktion  $\Psi$  hängt von  $n, l, s, j, m_j$  ab.

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$s = \frac{1}{2} \text{ für Wasserstoff}$$

$$j = l \pm s$$

$$m_j = -j, \dots, j$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) + V_{ls} + V_{rel}$$

Der Hamilton Operator ist mit der Spin-Bahn-Kopplung und der relativistischen Korrektur aus Gleichung (3.23)  $H = \frac{p^2}{2m} + V(r) + V_{ls} + V_{rel}$ . Der Spin koppelt an den Bahndrehimpuls über das Magnetfeld das durch den Bahndrehimpuls erzeugt wird. Wobei  $\vec{\mu}_l = \frac{-e}{2m} \vec{l} \approx 1 \text{ T}$  das Bahnmoment mit der Energie  $V_{mag} = -g_l \mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar} \vec{B}$  ( $g_l = 1$ ) ist. Wir betrachten zunächst den Fall, dass  $B$  deutlich kleiner als das innere Feld ist,  $\vec{s}$  und  $\vec{l}$  also noch koppeln. Wir wählen die z-Achse parallel zu  $\vec{B}$ .

$$\vec{\mu}_l = g_l \mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar} \tag{4.1}$$

$$V_{mag,l} = -g_l \mu_B \frac{\hat{l}_z}{\hbar} B = -g_l \mu_B m_l B \quad g_l = 1 \tag{4.2}$$

$$\vec{\mu}_s = g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar} \tag{4.3}$$

$$V_{mag,s} = -g_s \mu_B \frac{\hat{s}_z}{\hbar} B = -g_s \mu_B m_s B \quad g_s = 2 \tag{4.4}$$

Für den z-Komponente des Gesamtdrehimpulses ( $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ) findet man  $m_j = m_l + m_s$

Mit einem gesamt magnetischen Moment  $\vec{\mu}_j = g_j \mu_B \frac{\vec{j}}{\hbar}$  kann das Gesamtpotential geschrieben werden als

$$V_{mag,j} = -g_j \mu_B \frac{\hat{j}_z}{\hbar} B = -\mu_B \left( g_l \frac{\hat{l}_z}{\hbar} + g_s \frac{\hat{s}_z}{\hbar} \right) B \quad (4.5)$$

Ist  $l$  oder  $s$  gleich null so folgt sofort  $g_j = g_s$  bzw.  $g_j = g_l$

Um  $g_j$  allgemein zu bestimmen wird verwendet, dass  $\vec{\mu}_j \parallel \vec{j}$

$$g_j \mu_B \vec{j} = \vec{\mu}_j = \frac{\vec{\mu}_j \vec{j}}{j^2} j \quad (4.6)$$

$$\Rightarrow g_j = \frac{1}{\mu_B} \frac{\vec{\mu}_j \vec{j}}{j^2} \quad (4.7)$$

Verwendet man nun noch, dass das gesamt magnetische Moment gleich der Summe der beiden Momente ist ( $\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$ ) so ergibt sich

$$g_j = \frac{g_l(\vec{l} \cdot \vec{j}) + g_s(\vec{s} \cdot \vec{j})}{\hbar^2 j(j+1)} \quad (4.8)$$

Mit  $\vec{s} = \vec{j} - \vec{l}$ , also  $\vec{s} \cdot \vec{j} = j^2 + l^2 - 2\vec{j} \cdot \vec{l}$  folgt für den ersten Term

$$\vec{l} \cdot \vec{j} = \frac{1}{2}(j(j+1) + l(l+1) - s(s+1))\hbar^2 \quad (4.9)$$

Analog folgt mit  $\vec{l} = \vec{j} - \vec{s}$  für den zweiten Term

$$\vec{s} \cdot \vec{j} = \frac{1}{2}(j(j+1) - l(l+1) + s(s+1))\hbar^2 \quad (4.10)$$

Durch Einsetzen und umformen erhält man den Landé'sche g-Faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}, \quad (4.11)$$

welcher die oben geforderten Bedingungen für  $l$  bzw  $s$  gleich null erfüllt.

#### 4.1.1 Der anormale Zeemann-Effekt

Die nun gefundene Energie  $V_j = -g_j \mu_B \frac{\hat{j}_z}{\hbar} B$  kann in Störungsrechnung 1. Ordnung betrachtet werden.

$$\Delta E = \langle V \rangle_{n l s_j m_j} = -g_j \mu_B \frac{m_j}{\hbar} B \quad (4.12)$$

#### 4.2 Der Paschen- Back-Effekt

Für  $B_z \gg B_{intern}$  bricht das äußere Feld die Spin-Bahn Kopplung.  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  stellen sich unabhängig voneinander zum Magnetfeld ein.

$$\Delta E = -g_l \mu_B m_l B - g_s \mu_B m_s B$$

Der Übergang zwischen Zeeman-Effekt und Paschen-Back-Effekt ist fließend.

Ähnlich kann man vorgehen, um auch den Kernspin zu berücksichtigen.

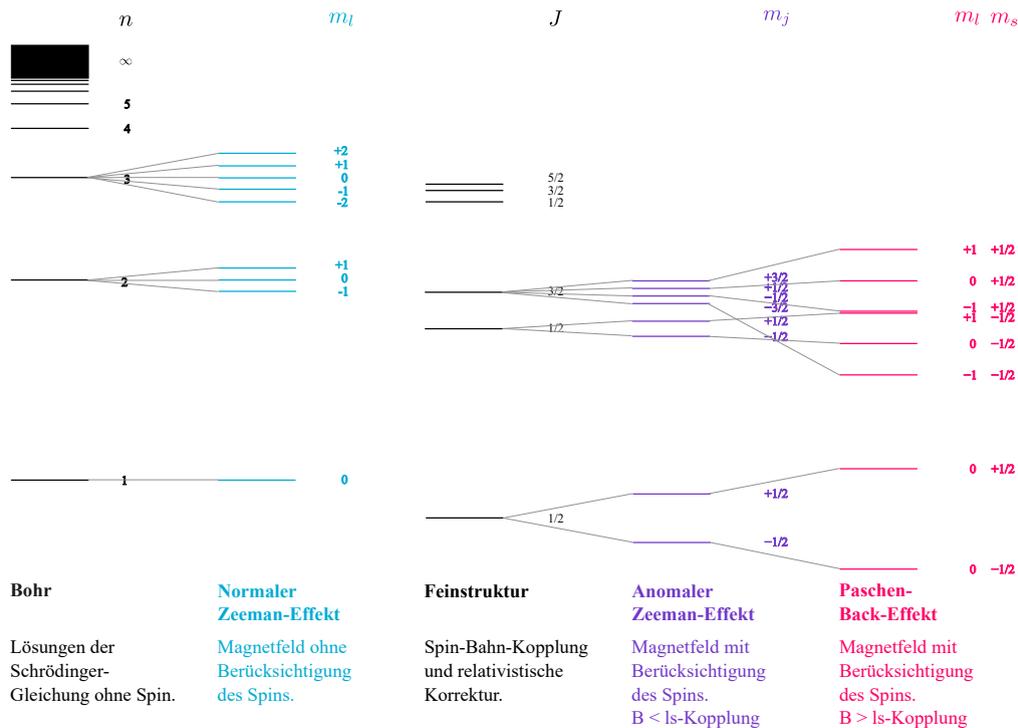


Abbildung 4.1: Einfluss vom Magnetfeld

### 4.3 Elektrische und magnetische Dipolübergänge

Die elektrischen Dipolübergänge werden experimentell mit beliebigen  $\Delta n$  beobachtet. Legt man ein externes Magnetfeld an, so werden die Zustände aufgespalten und man findet, dass nicht jeder Übergang existiert, sondern beobachtet:

Zirkular polarisierte Linien zwischen Zuständen mit  $\Delta m_j = \pm 1$  für  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  Licht (entlang z-Achse)

Zusätzlich linear polarisierte Linien  $\pi$  Licht, zwischen Zuständen  $\Delta m_j = 0$  (Beobachtung aus der z-Achse verkippt)

Systematische Untersuchung liefert sogenannte „Auswahlregeln“

$$\begin{aligned} \Delta n &= 0, 1, 2, \dots \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1, 0 \\ \Delta m_j &= 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Wobei  $\Delta m_j = 0$  für  $\pi$  Licht und  $\pm 1$  für  $\sigma^\pm$  Licht.

Die naheliegende Erklärung ist, dass das Photon den Drehimpuls  $1\hbar$  hat.

Das Experiment [Bet36] bestätigt, der Spin des Photons ist  $\pm\hbar$  in Ausbreitungsrichtung. Also  $\Delta m = \pm 1$  in Ausbreitungsrichtung und  $\Delta m = 0$  auch möglich durch Überlagerung.

Im Allgemeinen ist die Wellenlänge des Lichts deutlich größer als die Ausdehnung des Atoms, weshalb in der „Dipolnäherung“ davon ausgegangen wird, dass das elektrische Feld des Lichts räumlich konstant über die Ausdehnung des Atoms ist.

Um die Kopplung zwischen Elektrischem Feld und Atom zu betrachten, verwenden wir, dass die Klassische Kraft auf die Ladung  $q$  durch ein oszillierendes  $\vec{E}$ -Feld durch

$$\vec{F}(t) = q\vec{E}_0 \cos(\omega t)$$

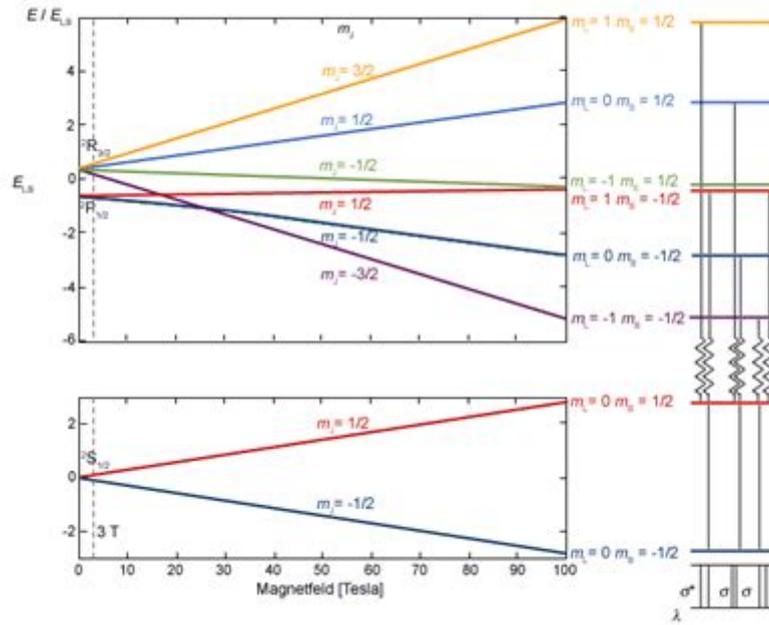


Abbildung 4.2: Übergang Zeeman Paschen-Back

Diese wird nach  $\vec{F} = -\nabla V$  durch das Störpotential

$$V_{Stör} = -q\vec{E}_0\vec{r}\cos(\omega t) \quad (4.13)$$

hervorgerufen. Insgesamt ist der Hamiltonoperator also  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_H + V_{Stör}$ . Betrachten wir zwei Zustände mit  $\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \pm\hbar\omega$  also genau der Energie des Photons.

$$|\alpha\rangle = \Psi_\alpha = \psi_\alpha e^{-iE_\alpha t/\hbar} = e^{-iE_\alpha t/\hbar} |a\rangle \quad (4.14)$$

$$|\beta\rangle = \Psi_\beta = \psi_\beta e^{-iE_\beta t/\hbar} = e^{-iE_\beta t/\hbar} |b\rangle \quad (4.15)$$

Als Ansatz für den Zustand während dem Übergang wird eine Linearkombination der beiden Zustände gewählt.

$$|\Psi\rangle = c_\alpha(t) |\alpha\rangle + c_\beta(t) |\beta\rangle \quad (4.16)$$

Es gilt nun  $\hat{H}|\Psi\rangle = i\hbar\frac{\partial|\Psi\rangle}{\partial t}$  mit den Anfangsbedingungen  $c_\alpha(0) = 1$  und  $c_\beta(0) = 0$  und  $V(t < 0) = 0$  zu lösen. Die Terme aus der ungestörten Schrödingergleichung heben sich auf und es bleibt

$$c_\alpha V_{Stör} |\alpha\rangle + c_\beta V_{Stör} |\beta\rangle = i\hbar\left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} |\alpha\rangle + \frac{\partial c_\beta}{\partial t} |\beta\rangle\right) \quad (4.17)$$

Nun wird auf beide Seiten  $\langle\beta|$  angewandt. Es bleibt

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}(c_\alpha \langle\beta| V_{Stör} |\alpha\rangle + c_\beta \langle\beta| V_{Stör} |\beta\rangle) \quad (4.18)$$

Ist  $V_{Stör} \ll V_H$  so ist die zeitliche Änderung von  $c_{\alpha/\beta}$  innerhalb der Oszillationsperiode von  $\frac{2\pi}{\omega}$  klein, also ist  $c_\alpha$  weiterhin ungefähr 1 und  $c_\beta$  weiterhin deutlich kleiner als 1

$$c_\alpha \approx 1 \quad c_\beta \ll 1$$

In Gleichung (4.18) kann der zweite Term also weggelassen werden und es bleibt

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial t} \approx \frac{1}{i\hbar} \langle \beta | V_{Stör} | \alpha \rangle = \frac{1}{i\hbar} e^{i\Delta E t / \hbar} q \vec{E}_0 \cos(\omega t) \langle b | \vec{r} | a \rangle \quad (4.19)$$

Damit ein Übergang möglich ist muss also das Matrixelement  $\langle b | \vec{r} | a \rangle \neq 0$  sein.

$$\langle \vec{r} \rangle_{\beta\alpha} = \left\langle b \left| \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right| a \right\rangle = \quad \text{Hängt ab von} \quad (4.20)$$

$$\int_0^\infty R_b^* R_a r^3 dr \quad n, l \quad (4.21)$$

$$\int_0^\pi \theta_b^* \theta_a \begin{pmatrix} \sin^2 \vartheta \\ \sin^2 \vartheta \\ \sin \vartheta \cos \vartheta \end{pmatrix} d\vartheta \quad l, m \quad (4.22)$$

$$\int_0^{2\pi} \phi_b^* \phi_a \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \\ 1 \end{pmatrix} d\varphi \quad m \quad (4.23)$$

(4.21) ist nie 0, weshalb  $\Delta n$  beliebig ist.

(4.23) ist

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \delta_{(m_a - m_b), \pm 1} \\ \pm \frac{1}{2} \delta_{(m_a - m_b), \pm 1} \\ \delta_{m_a, m_b} \end{pmatrix}$$

Für den Fall von Linearpolarisiertem Licht wählen wir O.B.d.A  $\vec{E}_0 \parallel \vec{z}$ , weshalb nur diese Komponente relevant ist. Also muss  $\Delta m = 0$  sein. Aus (4.22) folgt (ohne Beweis aus den Eigenschaften von  $P_l^m$ )  $\Delta l = \pm 1$  Linear Polarisiertes Licht wird also nicht in  $z$ -Richtung emittiert.

Für den Fall von zirkularpolarisiertem ( $+\hat{=} \odot$  und  $-\hat{=} \ominus$ ) für Licht wählen wir O.B.d.A

$$\begin{aligned} E_x^\pm &= E_0 \cos(\omega t) \\ E_y^\pm &= \pm E_0 \sin(\omega t) \\ E_z &= 0 \end{aligned}$$

Dann gilt für  $\sigma^\pm$  Licht  $\Delta m = \pm 1$  und wieder ohne Beweis unabhängig von der Polarisation  $\Delta l = \pm 1$  Zirkular polarisiertes Licht wird daher nur in  $z$ -Richtung emittiert.

Zurück zu Gleichung (4.19) wird mit  $\omega_{\beta\alpha} = \frac{\Delta E}{\hbar}$  zu

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial t} = -\frac{q \vec{E}_0 \langle \vec{r} \rangle_{\beta\alpha}}{2i\hbar} \left( e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t} + e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} \right) \quad (4.24)$$

$$c_\beta \stackrel{c_\beta(0)=0}{\Rightarrow} c_\beta = \frac{q \vec{E}_0 \langle \vec{r} \rangle_{\beta\alpha}}{2\hbar} \left( \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t} - 1}{\omega_{\beta\alpha} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} - 1}{\omega_{\beta\alpha} - \omega} \right) \quad (4.25)$$

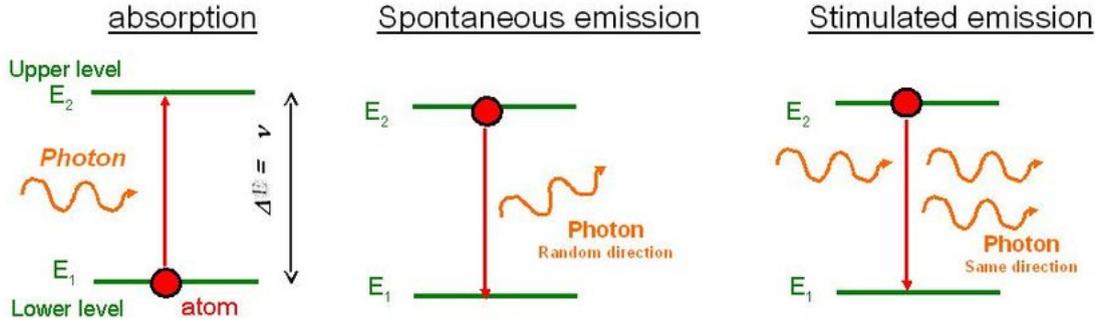


Abbildung 4.3: Absorption, spontane Emission und stimulierte Emission

Logischerweise muss die Frequenz der Energiedifferenz ungefähr der Energie des Photons entsprechen, also  $\omega_{\beta\alpha} \approx \omega$

Bei Absorption ist  $\omega_{\beta\alpha} > 0$  und damit  $|\omega_{\beta\alpha} + \omega| \gg |\omega_{\beta\alpha} - \omega|$ , weshalb der erste Term in Gleichung (4.25) vernachlässigt werden kann.

$$|c_{\beta}|^2 = \frac{\vec{E}_0^2 |\langle \vec{r} \rangle_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2(\frac{\Delta\omega}{2}t)}{\Delta\omega^2} \quad \Delta\omega := \omega_{\beta\alpha} - \omega \quad (4.26)$$

Das Licht wird absorbiert und der Zustand des Atoms angeregt.

Bei der stimulierten Emission ist  $\omega_{\beta\alpha} < 0$ . Analog zu oben kann der zweite Term vernachlässigt werden

$$|c_{\beta}|^2 = \frac{\vec{E}_0^2 |\langle \vec{r} \rangle_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2(\frac{\Delta\omega}{2}t)}{\Delta\omega^2} \quad \Delta\omega := \omega_{\beta\alpha} + \omega \quad (4.27)$$

Das Licht regt eine Emission von weiterem Licht an und der Zustand des Atoms abgeregt

Die Rate der Absorption und der stimulierten Emission berechnet sich zu

$$R = \frac{1}{6} \frac{\pi}{\hbar^2} \rho(\omega) E_0^2 |\langle \vec{r} \rangle_{\beta\alpha}|^2$$

wobei  $\rho$  die Zustandsdichte der Photonen ist.

$$N(\omega) = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8\pi L^3}{3(2\pi)^3 c^3} \omega^3 = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^3 \quad (4.28)$$

$$\rho(\omega) = \frac{\partial N(\omega)}{\partial \omega} = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (4.29)$$

wobei der Faktor 2 aus den zwei Polarisationsrichtungen kommt. Einstein interpretierte die spontane Emission als stimulierte Emission durch Hohlraum Strahlung, damit das thermische Gleichgewicht ( $N = N_0 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$ ) erhalten bleibt.

Mit der Energiedichte  $I(\omega) = \frac{\hbar\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$  findet sich die Rate für die spontane Emission

$$S = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\langle \vec{r} \rangle_{\beta\alpha}|^2$$

Dies bedeutet nun allerdings, dass die Zeit und der Ort nicht mehr wie bisher angenommen separiert werden können.

**ToDo** [Referenz auf Kapitel 2 und dann ab hier den Rest des Kapitels]

Nun gehen wir zurück zum Harmonischen Oszillator:  $\Psi(r, t) = \psi(r)e^{-\frac{i}{\hbar}(E + \frac{1}{2}\Gamma)t}$  wobei  $\Gamma$  die Linienbreite ist. Es gilt also  $\frac{d}{dt}N_i = -\lambda N_i$  mit der natürlichen Lebensdauer  $\tau = \frac{1}{\lambda}$  und  $|\Psi(x, t)|^2$  fällt wie  $e^{-\frac{\Gamma}{\hbar}t}$ . Also gilt auch

$$\frac{\hbar}{\Gamma} = \tau \quad (4.30)$$

### 4.3.1 Linienverbreiterung

Die natürliche Linienbreite entsteht durch die Lebensdauer des angeregten Zustands. Die Atome im Gas sind allerdings nicht in Ruhe, es kommt also zu einer Dopplerverbreiterung

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{v_x}{c}\right)^{-1}$$

Diese ist inhomogen und abhängig von der Geschwindigkeit der einzelnen Atome, lässt sich aber mit der Maxwell-Verteilung beschreiben.

$$\frac{dN(v_x)}{dV_x} \propto e^{-\frac{mv_x^2}{2RT}}$$

$$\frac{\Delta\nu_{Doppler}}{\nu_0} \approx 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{m}}$$

mit  $T$  in Kelvin und  $m$  in u.

### 4.3.2 Druckverbreiterung

Durch Stöße zwischen Atomen kann es zur Emission von Photonen kommen. Im thermischen Gleichgewicht gilt

$$N_\beta = N_\alpha e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (4.31)$$

Also kann die Anzahl der stimulierten Emissionen  $RN_\beta$ , der Absorption  $RN_\alpha$  und der spontanen Emission  $SN_\alpha$  bestimmt werden. Auf diese Art kann allerdings niemals mehr als die Hälfte alle Atome im angeregten Zustand sein. Um dies zu erreichen wird ein 3-Niveau-Schema betrachtet. Durch Pumpen werden die Atome in den hohen Zustand gehoben, fallen schnell in das mittlere Niveau, bleiben dort aber länger, da sie sich nur langsam abregen. Unter diesen Bedingungen kann eine Invasion der Zustände 0 und 1 erzeugt werden.

Werden auf beiden Seiten Spiegel aufgestellt (Abstand  $l$ ), von denen einer semitransparent ist, hat man einen LASER (Light Amplification by stimulated Emission of Radiation).

Die stehende elektromagnetische Welle hat Eigenmoden und es wird nur eine Eigenmode verstärkt.

$$n\lambda = 2l \quad (4.32)$$

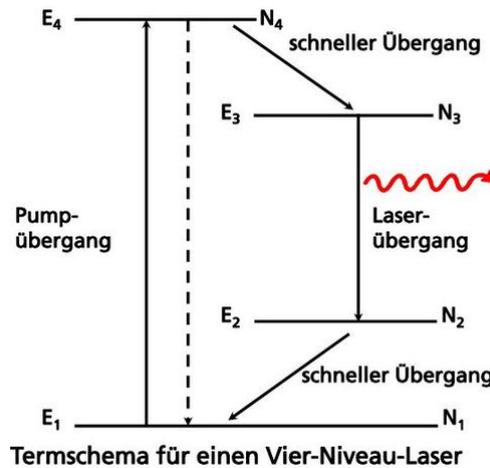


Abbildung 4.4: 4 Niveau Schema eines Lasers

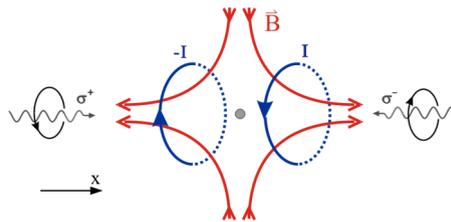


Abbildung 4.5: Magnetooptische Falle

### 4.3.3 Laser-Kühlung

In einem warmen Gas bewegen sich die Atome in alle Richtungen. Das Gas wird mit einem Laser beschossen und durch den Dopplereffekt, haben Laser, die entgegen der Bewegungsrichtung verlaufen, eine kleiner Wellenlänge und somit einen größeren Impuls. Der Impuls wird an das Atom übertragen, die spontane Emission findet in alle Richtungen gleichmäßig statt und es kommt netto zu einer Abbremsung der Atome. Es ist auf diese Art möglich Gase bis zu nano-Kelvin abzukühlen.

### 4.3.4 Magnetooptische Falle

Würde man nur das Prinzip der Kühlung anwenden, so erhielte man zwar gekühlte Atome, sie würden aber aus dem Bereich der Kühlung heraus-diffundieren, da es nur eine geschwindigkeitsabhängige, aber keine ortsabhängige Kraft gibt. Fügt man nun ein mit dem Abstand zum Kühlbereich linear ansteigendes Magnetfeld hinzu (z. B. mittels einer Anti-Helmholtz-Anordnung von Spulen), so ergibt sich aufgrund der Zeeman-Aufspaltung der Atomzustände, die proportional zum Magnetfeld ist, eine rückstellende Kraft durch den Laser. Aufgrund der Auswahlregeln des Zeeman-Effekts ist es nun nötig, zirkular polarisiertes Licht einzustrahlen, da sonst keine Wechselwirkung mit den Atomzuständen möglich wäre.

### 4.3.5 Magnetische Dipolübergänge

Matrixelement

- $\langle g\mu_B \vec{B} \vec{S} \rangle$  nicht relativistisch
- $\langle g\mu_B \vec{B} \vec{L} \rangle$  Bahndrehimpuls
- $\langle g\mu_B \vec{B} \vec{J} \rangle$  relativistisch

Bei einem homogenen, zeitlich variables Magnetfeld gilt in erster Näherung  $\Delta n = 0$ ,  $\Delta l = 0$ ,  $\Delta m_l = 0, \pm 1$  und  $\Delta m_s = 0, \pm 1$ .

In der relativistischen Betrachtung (mit Spin-Bahn) gilt  $\Delta n = 0$ ,  $\Delta l = 0$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ ,  $\Delta m_j = 0, \pm 1$ .

Wir wählen  $\vec{B}_0 \parallel \vec{z}$  und  $\vec{B}(t) \perp \vec{B}_0$  ( $\vec{B}(t) = \vec{B} \cos \omega t$ )

Anwendungen sind zum Beispiel die Elektronenspinresonanz zur Untersuchung von chemischen Substanzen oder die Kernspinresonanz im MRT.

#### 4.4 Der Stark Effekt

Atome im statischen Elektrischen Feld  $V_S = -e\vec{E}\vec{r}$  mit  $\vec{E} \parallel \vec{z}$

$$\Delta E = -eE_z \langle \Psi | z | \Psi \rangle = 0$$

aufgrund der Symmetrie. Allerdings nicht bei einer Superposition z.B.  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2p_{\frac{1}{2}}} + \Psi_{2s_{\frac{1}{2}}})$ . Hier tritt der nach der entarteten Störungsrechnung der lineare Stark-Effekt auf.

Der quadratische Stark-Effekt findet sich in der Störungsrechnung 2. Ordnung.

$$E_n^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle u_n | V | u_m \rangle|^2}{E_m^{(2)} - E_n^{(0)}}$$



# 5. Mehrelektronensysteme

## 5.1 Fermionen und Bosonen

Wir untersuchen ein System mit zwei Teilchen  $H = H(r_1, r_2)$ . Klassisch ergibt sich eine Lösung, die die Bahn von den beiden Teilchen beschreibt  $r_1(t)$  und  $r_2(t)$ . Quantenmechanisch kann man jedoch nicht die zwei Teilchen unterscheiden. Die Bahn der Teilchen kann nicht verfolgt werden.  $|\Psi|^2$  beschreibt nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wir haben eine Wellenfunktion mit zwei Teilchen  $\psi = \psi(r_1, r_2, t)$  und führen den Operator  $\hat{P}_{12}$  ein, der  $r_1$  und  $r_2$ , also beide Teilchen, vertauscht.

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}^2 &= \mathbb{1} \\ \Rightarrow \hat{P}_{12} |\psi(r_1, r_2, t)\rangle &= \pm |\psi(r_2, r_1, t)\rangle\end{aligned}$$

Eine Teilchenvertauschung ändert daher höchstens das Vorzeichen der Wellenfunktion. Das heißt

$$|\psi(r_1, r_2, t)|^2 = |\psi(r_2, r_1, t)|^2$$

Wir versuchen eine Zweiteilchen-Wellenfunktion  $\psi_{\pm}(r_1, r_2, t)$  als zwei Einzelteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_1(r), \psi_2(r)$  zu schreiben, sodass  $P_{12}\psi_{\pm} = \pm\psi_{\pm}$  gilt.

$$\psi_{\pm}(r_1, r_2, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \pm \psi_1(r_2)\psi_2(r_1)]$$

$\psi_{\pm}$  stellen zwei Möglichkeiten der Kombination von Einteilchenwellenfunktionen dar, die beide in der Natur realisiert sind.

$$\begin{aligned}|\psi_{\pm}|^2 &= \frac{1}{2} \left[ |\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)|^2 + |\psi_1(r_2)\psi_2(r_1)|^2 \right. \\ &\quad \left. \pm \left( \psi_1^*(r_1)\psi_2^*(r_2)\psi_1(r_2)\psi_2(r_1) + \psi_1^*(r_2)\psi_2^*(r_1)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \right) \right]\end{aligned}$$

Da die Teilchen ununterscheidbar sind, haben sie die gleichen Terme im Hamiltonoperator

$$[H(r_1, r_2), P_{12}] = 0$$

Ganz allgemein gilt also, dass Eigenfunktionen von  $H$  entweder symmetrisch oder antisymmetrisch unter  $P_{12}$  sind. Bei  $r_1 = r_2 = r$  gilt

$$|\psi_{\pm}|^2 = \begin{cases} 2|\psi_1|^2|\psi_2|^2 & \text{für symmetrisch (+)} \\ 0 & \text{für antisymmetrisch (-)} \end{cases}$$

Dies bedeutet, dass zwei Teilchen, die eine asymmetrische Wellenfunktion haben, nicht gleichzeitig am selben Ort sein können, symmetrische jedoch schon. (Siehe **Pauli-Prinzip**)

Das Experiment zeigt, dass bei Fermionen, d.h. Teilchen mit halbzahligen Spin, die Wellenfunktion antisymmetrisch und bei Bosonen, d.h. Teilchen mit ganzzahligem Spin, symmetrisch ist.

Wir betrachten das Beispiel von zwei Elektronen, also  $\psi(r_1, r_2, s_1, s_2) = -\psi(r_2, r_1, s_2, s_1)$ . Die Spinfunktion kann symmetrisch oder antisymmetrisch sein

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)]$$

$$\chi_s = \begin{cases} \chi^+(1)\chi^+(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi^+(1)\chi^-(2) + \chi^+(2)\chi^-(1)] \\ \chi^-(1)\chi^-(2) \end{cases}$$

Der Asymmetrische Zustand wird als Singulett bezeichnet, die drei symmetrischen als Triplett.

Es folgt:  $\chi_s \Rightarrow \psi_r$  antisymmetrisch und  $\chi_a \Rightarrow \psi_r$  symmetrisch.

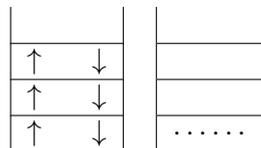
Bei  $N$  Fermionen muss die Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich paarweiser Vertauschung aller Elektronen sein. Diese Eigenschaft wird von der Slater Determinante erfüllt.

$$\psi_A(N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{pmatrix}$$

Dies ist eine Summe aus  $N!$  Produkten und ist somit schnell nicht mehr lösbar.

### 5.1.1 Ausblick in die statistische Mechanik

6 Fermionen mit  $T = 0$ : Jeder Zustand darf maximal von zwei Fermionen besetzt werden. Bosonen können alle den selben Zustand annehmen.



Die Thermische Besetzungswahrscheinlichkeit ist klassisch von Boltzmann durch  $\propto e^{-\frac{E}{k_B T}}$  gegeben. (Für unterscheidbare Teilchen)

Bei Fermionen gilt die Fermi-Dirac Verteilung  $\propto \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} + 1}$

Bei Bosonen gilt die Bose-Einstein Verteilung  $\propto \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1}$

Bei großer Temperatur haben sie also eine hohe mittlere Geschwindigkeit mit einer großen Streuung. Dementsprechend kann der Ort sehr genau bestimmt werden. Im Grenzfalle  $T \rightarrow 0$  wird die Impulsunschärfe geringer, dafür aber die Ortsunschärfe größer, also auch die De-Broglie Wellenlänge.

Um die Temperatur  $T_{BE}$  zu bestimmen betrachten wir die kinetische Energie der Teilchen und berechnen daraus die Wellenlänge.

$$E_{kin} = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$$

$T_{BE}$  tritt dann ein, wenn der Abstand der Teilchen der Wellenlänge entspricht.

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

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

Genaue Rechnung liefert  $2\pi(2s+1)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$  wobei  $\zeta$  die **Riemannsche Zeta Funktion** ist.

$^{87}\text{Rb}$  hat einen Gesamtdrehimpuls von  $F = 1, 2$  und kann als Boson betrachtet werden. Im Bose-Einstein-Kondensat ist  $S = 0$  Die Messung liefert  $T_{BE} \approx 170 \text{ nK}$  was in der Größenordnung des berechneten Ergebnisses von  $T_{BE} \approx 136 \text{ nK}$  liegt.

## 5.2 Das Heliumatom

Experimentell ist die erste Ionisationsenergie  $24,6 \text{ eV}$  und die zweite  $54,4 \text{ eV}$ . Wir erwarten also experimentell eine Energie von  $-79 \text{ eV}$  für den Grundzustand. Die Hamiltonfunktion

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

ist nicht lösbar. Vernachlässigt man allerdings die Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann man das Problem mit einem Separationsansatz und zwei Wasserstoff-Wellenfunktionen lösen.

Für jedes Elektron gibt sich eine Energie von  $-54,4 \text{ eV}$  also insgesamt  $E_G = -108,8 \text{ eV}$ . Dies entspricht einem Fehler von 30%

Wir können also Störungsrechnung erster Ordnung machen um diesen *kleinen* Fehler zu verringern. Im Grundzustand ist  $n_1 = n_2 = 1, l_1 = l_2 = 0$ . Damit ist der Gesamtdrehimpuls  $L = l_1 + l_2 = 0$ . Für den Spin gilt nach dem Pauli Prinzip, da 2 Elektronen mit identischer Ortswellenfunktion eine antisymmetrische Spinfunktion haben müssen  $S = s_1 + s_2 = 0$ . Das Potential schreiben wir als

$$V_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} > 0$$

Mit der Schreibweise  $\psi_{nlm}$  können wir also die Wellenfunktion nullter Ordnung schreiben als  $\psi_G = \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)\chi_a^0(s_1, s_2)$  Die erste Energiekorrektur berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle \psi_G | V_{12} | \psi_G \rangle \\ &= \frac{5}{4} \frac{me^4}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} z = 34 \text{ eV} \\ E_G + \Delta E &= -74,8 \text{ eV} \end{aligned}$$

Mit höherer Ordnung Störungsrechnung kann dieser Fehler von 5% immer weiter reduziert werden (bis andere Effekte Relevanz zeigen).

Der nächst höhere Zustand ist entweder der  $(1s)^1(2s)^1$  oder der  $(1s)(2p)$  Zustand.

Der  $2s$  Zustand hat eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe des Kerns. Hier ist das Kernpotential also nicht so stark abgeschirmt von den  $1s$  Elektronen. Das  $2s$  Elektron ist dementsprechend stärker gebunden. Der  $2p$  Zustand liegt nicht so dicht beim Kern, das Kernpotential wird also vom  $1s$  Elektron mehr abgeschirmt, was zu einer geringeren Bindung führt, was im negativen einer höheren Energie entspricht. Die Entartung des Drehimpulses wird also durch das  $1s$  Elektron aufgehoben.

Also ist der nächste Zustand der  $(1s)^1(2s)^1$  Zustand. Da die beiden in unterschiedlichen Zuständen sind, kann die Ortsfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch sein. Im Spin muss bei einer symmetrischen Ortsfunktion ein Triplett und bei einer antisymmetrischen ein Singulett sein. Da bei der Triplett Spin Funktion die zwei Teilchen nicht am selben Ort sein dürfen, wird  $V_{12}$  dort minimal. Wir erwarten also, dass die Singulett Zustände eine höhere Energie haben.

$$\psi_{s/a}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(r_1)\psi_{200}(r_2) \pm \psi_{100}(r_2)\psi_{200}(r_1)]\chi_{a/s}$$

berechnet man nun die Energiekorrektur so ergeben sich zwei Terme, die Coulomb Wechselwirkung und der Interferenzterm, in der die beiden Teilchen vertauscht sind.

$$\Delta E_{s/a} = \Delta E_{Coulomb} \pm \Delta E_{Austausch}$$

Zustände werden geschrieben  $N^{2S+1}L_J$

Bei einem Singulett ist  $S = 0$  und die Austausch Energie wird addiert. Dies wird als Para-Helium bezeichnet. Bei einem Triplett hingegen ist  $S = 1$  und die Austausch Energie wird subtrahiert. Dies wird als Ortho-Helium bezeichnet. Dies stimmt mit den obigen Erwartungen überein.

Betrachtet man die Spektrallinien der Sonne, so findet man zwei disjunkte Spektralsysteme für Para- und Ortho-Helium. Es finden also keine Übergänge zwischen diesen statt, da  $\Delta S = 0$ . Diese Auswahlregelung gilt allerdings nur unter Vernachlässigung der Spin-Bahnkopplung. Bei schweren Atomen spielt diese eine größere Rolle ( $\propto z^4$ ), es kommt also auch zu Interkombination mit  $\Delta S \neq 0$ .

### 5.2.1 Röntgenspetren von Atomen

Durch einen Elektronenstoß kann ein tief-liegendes Elektron herausgeschlagen werden. Es bleibt ein Loch in einem tief-liegenden Orbital zurück. Wenn ein Elektron aus einer höheren Schale das Loch füllt, emittiert es ein Photon mit der Energiedifferenz. Umgekehrt können auch entsprechende Photonen absorbiert werden.

## 5.3 Die Hundschen Regeln

Pauli Prinzip: Jeder Zustand ist jeweils nur einfach zu besetzen, da sonst die Wellenfunktion nicht antisymmetrisch sein kann.

Jedem Drehimpuls  $l$  können  $2(2l + 1)$  Elektronen sein (2 pro Spin und  $2l + 1$  Möglichkeiten von  $m_l$ ). Diese Zahlenfolge (2,6,10,14) finden sich auch im Periodensystem wieder.

Um den Grundzustand eines beliebigen Atoms zu bestimmen werden zunächst die Elektronen der vollen Schalen nach dem Schema aus Abbildung 5.1 aufgefüllt. Da diese Kugelsymmetrisch sind ist sowohl der Gesamtdrehimpuls als auch der Gesamtspin  $L = S = 0$

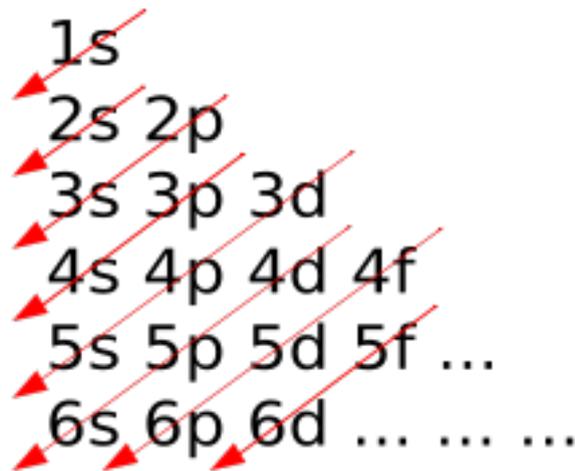


Abbildung 5.1: Besetzungsreihenfolge

Für leichte Elemente ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach. Wir addieren zuerst Spins und Bahndrehimpulse und dann beide zu  $J$

Die Hund'schen Regeln lauten:

0. Volle Schalen haben  $S = \sum s_i = 0$  und  $L = \sum l_i = 0$
1. Maximiere  $S$ , d.h. fülle alle Orbitale mit  $s_z = +\frac{1}{2}$  auf und dann erst die mit  $s_z = -\frac{1}{2}$ .  
 → möglichst symmetrischen Spinwellenfunktion und daher eine antisymmetrische Ortswellenfunktion  
 → die Coulombabstoßung zwischen Elektronen wird reduziert
2. Maximiere  $L$ , wodurch die Coulombwechselwirkung im Ortsraum reduziert wird.
3.  $J = L - S$  für weniger als halb besetzte Schalen.  
 $J = L + S$  für mehr als halb besetzte Schalen

### 5.3.1 Sonderfälle

#### 5.3.1.1 Halbvolle Schale

Da die Summe  $\sum_{m_l=-l}^{+l} m_l = L = 0$  und  $S = \frac{1}{2}(2l + 1) = l + \frac{1}{2}$  ist verschwindet die Spin-Bahnkopplung erster Ordnung

#### 5.3.1.2 Halbvolle Schale -1

$L = l, S = l$  also  $J = L - S = 0$ . Da der Gesamtdrehimpuls verschwindet, verschwindet auch das Magnetsiche Moment  $\propto \vec{J}$ .

#### 5.3.1.3 Sehr schwere Atome

Hier wird die Spin-Bahn-Kopplung so groß, dass zuerst  $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$  koppelt und dann  $J = \sum j_i$ . In diesem Fall gelten die Hund'schen Regeln nicht mehr für die Berechnung von  $L, S, J$ . Das Pauliprinzip gilt allerdings weiterhin.



## 6. Moleküle

Wir betrachten zunächst das einfachste Molekül  $H_2$ . Es hat den folgenden Hamiltonoperator, aus der kinetischen Energie der zwei Elektronen, der kinetischen Energie der Protonen und der elektrischen Wechselwirkung zwischen allen Teilchen.

$$H = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} + \frac{p_3^2}{2m_p} + \frac{p_4^2}{2m_p} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{|r_3 - r_4|} - \frac{1}{|r_1 - r_3|} - \frac{1}{|r_2 - r_4|} - \frac{1}{|r_1 - r_4|} - \frac{1}{|r_2 - r_3|} \right)$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung halten wir, da die Kerne deutlich schwerer als die Elektronen sind und wir somit eine geringere Bewegung erwarten, gedanklich den Kern-Kern-Abstand  $\vec{R} = \vec{r}_3 - \vec{r}_4$  fest und berechnen die Energie des elektrischen Systems  $E(R)$ , welche von der Elektronen-Wellenfunktion abhängt. Danach lösen wir die Schrödingergleichung für  $R$  in  $E(R)$ .

$$H_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E(R)$$

mit  $\mu_r = \frac{m_p}{2}$  als reduzierte Masse.

$E(R)$  muss dann mittels Störungsrechnung aus den Wasserstoff-Wellenfunktionen für beide Wasseratome entwickelt werden.

[

ToDo

### 6.1 Die Molekülbindung

]

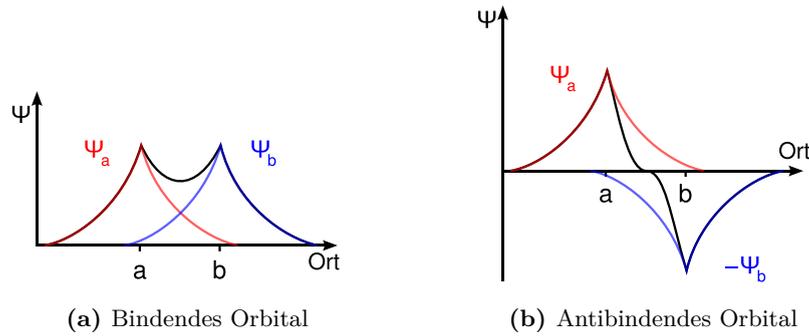
#### 6.1.1 Kovalente Bindung

Wir betrachten das Beispiel von  $H_2^+$  mit 2p, 1e und verwenden die LCAO-Methode (Linearkombination von Atomorbitalen) der **Molekülorbitaltheorie**. Wir erhalten eine Linearkombination von  $\Psi_L$  und  $\Psi_R$ , den Wasserstoffwellenfunktionen des Elektrons gebunden an das linke bzw. rechte Proton.

$$\Psi_{s/a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_L \pm \psi_R) \quad (6.1)$$

$|\Psi_s|^2$  verschwindet nicht bei  $x = 0$  ist also ein bindendes Orbital.

$|\Psi_a|^2$  verschwindet bei  $x = 0$  ist also ein antibindendes Orbital.



Die Energie beider Zustände spaltet durch die elektrostatische Wechselwirkung mit dem Proton auf.  $E(\psi_S) < E(\psi_a)$

Wenn wir  $H_2$  berechnen wollen, lösen wir das analoge Problem mit zwei Elektronen. Beachte, die Linearkombinationen müssen auch unter Vertauschung der Elektronen antisymmetrisch sein.

$$\Delta E_{s/a} = \Delta E_{Coulomb} \pm \Delta E_{Austausch}$$

$\Delta E_{Austausch}$  hängt vom Spin ab (+ für  $S = 0$  und - für  $S = 1$ )

### 6.1.2 Van der Waals Bindung

Einfaches Modell: zwei harmonische Oszillatoren mit je einer positiven großen Masse  $M$  und einer negativen kleinen Masse  $m$ . Insgesamt sind beide neutral.

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} D x_i^2$$

Der Quantenmechanische Grundzustand hat die Energie  $E_0 = 2\omega_0 \frac{\hbar}{2}$  mit  $\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m}}$ .

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{ww} \\ &= H_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_1-x_2} - \frac{1}{R+x_1} - \frac{1}{R-x_2} \right) \\ &\approx H_0 - \frac{2x_1x_2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \end{aligned}$$

Die Entartung wird aufgehoben. Es finden sich zwei Normalschwingungen

$$\begin{aligned} x_{s/a} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 \pm x_2) \\ p_{1/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s \pm p_a) \\ \omega_{a/s} &= \sqrt{\frac{D}{m}} \sqrt{1 \pm \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D}} \\ &\approx \omega_0 \left( 1 \pm \frac{1}{2} \left( \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right) - \frac{1}{8} \left( \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right)^2 \right) \\ E_0 &= (\omega_a + \omega_s) \frac{\hbar}{2} \\ &= \hbar\omega_0 - \frac{2}{8} \left( \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right)^2 \frac{\hbar}{2} \omega_0 \end{aligned}$$

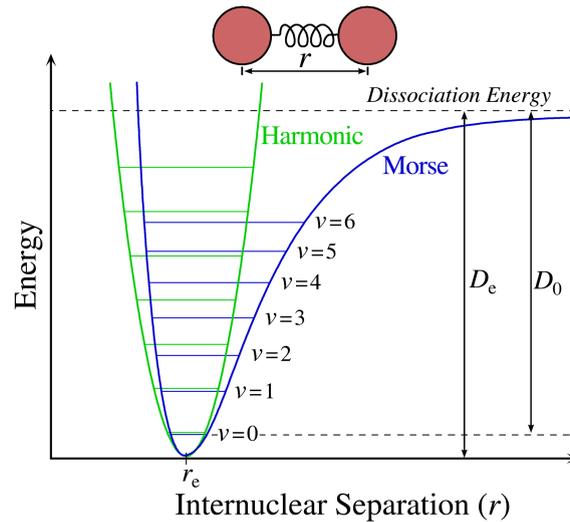


Abbildung 6.2: Effektives Potential und Harmonische Näherung

Aufgrund der Grundzustandsvibration können sich die zwei harmonischen Oszillatoren anziehen. Es gibt die Van-der-Waals-Anziehung, die proportional zu  $R^{-6}$  ist und bei mittelgroßen Abständen überwiegt und die Pauli-Repulsion proportional zu  $R^{-12}$ , welche bei kleinen Abständen überwiegt.

[

ToDo

## 6.2 Schwingungs- und Rotationsanregung

]  $U_{eff}(R)$  mit einem Minimum bei  $R_0$  und  $R$  als Abstand der Kerne. Die Energie zwischen  $U_{eff}(R_0)$  und 0 ist die Dissoziationsenergie  $E_D$

Für kleine  $n$ , ist der harmonische Oszillator mit  $\omega = \sqrt{\frac{D}{m_r}}$  eine gute Approximation, aber für größere  $n$  weicht das harmonische Potential von  $E$  ab.

$$\text{Korrektur } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4E_D} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \text{ mit } \omega_0 \approx 0,1 \text{ eV}$$

Für mehratomige Moleküle mit  $N$  Atomen finden sich  $3N$  gekoppelte Bewegungsgleichungen.

$$\begin{aligned} \ddot{\vec{q}} + D\vec{q} &= 0 \\ \rightarrow \vec{q} &= \vec{q}_i \cos \omega_i t \\ (D - \omega_i)^2 \vec{q}_i &= 0 \end{aligned}$$

### 6.2.1 Rotationsanregung

Bei einem starren Rotator war  $E_{kin} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \approx 1 \text{ meV}$

Klassisch mit Zentrifugalkraft  $m_r R \omega^2 = k(R - R_0)$

$$\Delta R = R - R_0 = \frac{m_r^2 R^4 \omega^2}{k m_r R^3} = \frac{(I \omega)^2}{k m_r R^3} = \frac{L^2}{k m_r R^3}$$

mit der Taylorentwicklung über  $R = R_0 + \Delta R$  ergibt sich

$$\Delta R \approx \frac{L^2}{k m_r R_0^3}$$

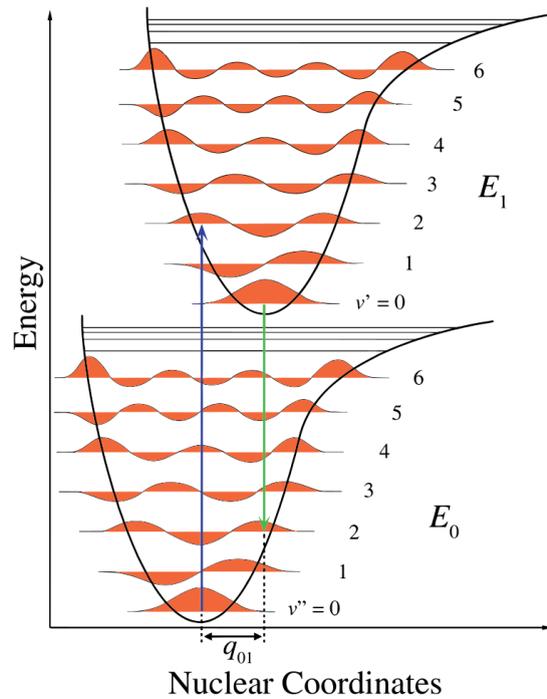


Abbildung 6.3: Dipolübergänge in Molekülen

und damit  $E_{Rot} \approx \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} - \frac{\hbar^4 (J(J+1))^2}{2kI^2 R_0^3}$

ToDo [

### 6.3 Optische Übergänge und das Franck-Condon Prinzip

] Wir betrachten wieder die Born-Oppenheimer-Näherung, dass sich  $R$  langsam ändert:

$$\Psi(r_i, R_j) = \psi_e(r_i) \psi_k(R_j)$$

Beim Dipolübergang kann es einen optischen Übergang geben (erster Term) oder eine vibronische Anregung im Infrarot-Bereich (zweiter Term).

$$\langle x \rangle_{fi} = \langle \psi_{ef} \psi_{kf} | x | \psi_{ei} \psi_{ki} \rangle = -e \langle \psi_{ef} | \sum r_i | \psi_{ei} \rangle \langle \psi_{kf} | \psi_{ki} \rangle + e \langle \psi_{ef} | \psi_{ei} \rangle \langle \psi_{kf} | \sum R_j | \psi_{ki} \rangle$$

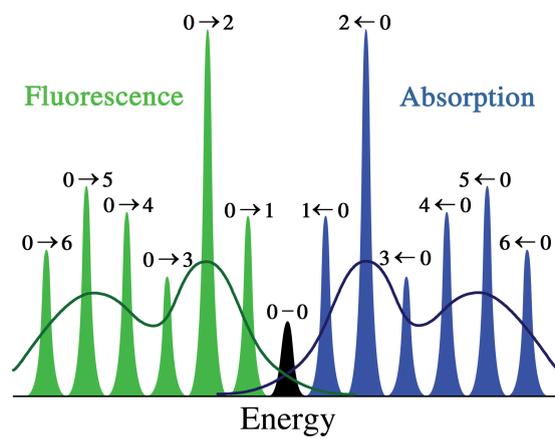


Abbildung 6.4: Bindungsenergien nach Anzahl der Nukleonen



## 7. Atomphysik

[Komplettes Kapitel] Im Experiment findet man, dass die Masse der Atome nicht allein durch die Masse der Elektronen und Protonen zustande kommt. Dies lässt darauf schließen, dass zusätzlich neutrale Teilchen (Neutronen) im Kern vorhanden sein können. Die Masse eines freien Neutrons (1,008 665 0 u) ist ungefähr die eines freien Protons (1,007 276 47 u).

ToDo

### 7.1 Isotope

Wir nennen die Anzahl der Neutronen  $n$   $N$  und Anzahl der Protonen  $p$   $Z$ . So findet sich neben Wasserstoff auch **Deuterium**

$$\begin{aligned} {}^1\text{H} &= 1p + 1n \approx 1 \text{ u} \\ {}^2\text{H} &= 1p + 1n + 1e \approx 2 \text{ u} \end{aligned}$$

Die Masse eines freien Protons kann im Magnetfeld über  $e/m$  und die Neutronenmasse durch Vergleich von Isotopen bestimmt werden.

Die Summe der Einzelmassen weicht allerdings immernoch von der Gesamtmasse eines Teilchens ab. Dies kommt daher, dass die Bindungsenergie nach  $E = mc^2$  eine große Rolle spielt.

Die Bindungsenergie des Kerns ergibt sich unter Vernachlässigung der Bindungsenergie der Elektronen zu:

$$B(Z, N) = (Zm_p + Nm_n - m(Z, N))c^2.$$

### 7.2 Der Atomkern in der Streuung

Wir betrachten einen Teilchenstrahl, der auf einen Kern trifft und untersuchen den Streuquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ . Da Detektor und Quelle weit weg vom Kern sind, entspricht der Teilchenstrahl ebenen Wellen.

Einlaufende Welle  $\psi_i = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , Auslaufende Welle  $\psi_f = e^{i\vec{k}'\vec{r}}$

$$M_{fi} = \langle \psi_f | V(r) | \psi_i \rangle$$

Da  $V(r) \ll E_{kin}$  kann Störungsrechnung erster Ordnung verwendet werden.

$$M_{fi} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\vec{k}'\vec{r}} V(r) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3r = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\vec{q}\vec{r}} V(r) d^3r$$

mit dem Streuvektor  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ . Das Matrixelement ist also die Fouriertransformierte des Potentials.

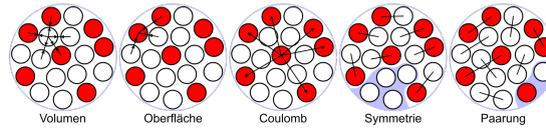


Abbildung 7.1: Tröpfchenmodell

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \frac{du}{dE} / j = \frac{m^2}{4\pi\hbar^4} |V(q)|^2$$

Wobei bei einer Punktladung  $V(q) \propto \frac{8\pi Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{q^2}$  also  $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{q^4}$ .

Für eine beliebige Ladungsverteilung  $\rho(r)$  gilt

$$\mathcal{F}(V(r)) = \mathcal{F}(\rho(r)) \cdot \mathcal{F}\left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}\right)$$

Dies ergibt  $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{q^4} \cdot |\rho(q)|^2$

Beispielsweise  $\rho(r) \propto \theta(R_{\text{kern}} - r)$  liefert eine Besselfunktion und somit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{q^6} \left[ \sin\left(q \frac{R}{\hbar}\right) - \left(q \frac{R}{\hbar}\right) \cos\left(q \frac{R}{\hbar}\right) \right]^2$$

Auch die Messung zeigt  $\rho(r) \approx \text{const.}$ . Also eine gleichmäßige Verteilung der Protonen im Kern.

$$\rho = \rho(p) + \rho(n) = \rho_0 = 0,17 \frac{Ze}{A} \frac{1}{\text{fm}^3}$$

mit  $A = N + Z$ .

Das Kernmaterial verhält sich also wie eine inkompressible Flüssigkeit, welches sich durch das Tröpfchenmodell beschreiben lässt.

### 7.3 Das Tröpfchenmodell

Aus den Daten lässt sich ein empirisches Modell für die Bindungsenergie des Kerns aufstellen.

$$E = a_v \cdot A - a_0 A^{\frac{2}{3}} - a_c Z(Z-1) A^{-\frac{1}{3}} - a_s \frac{(N-Z)^2}{4A} + E_{\text{paar}}$$

$$a_v \approx 15,67 \text{ } \mu\text{eV} \quad a_0 \approx 17,23 \text{ } \mu\text{eV} \quad a_c \approx 0,714 \text{ } \mu\text{eV} \quad a_s \approx 93,15 \text{ MeV} \quad a_p \approx 11,2 \text{ MeV}$$

Der erste Term beschreibt die paarweise Anziehung zwischen Nachbarn, der zweite Term die Oberflächenenergie durch fehlende Anziehung an der Oberfläche und der dritte Term die Abstoßung der Protonen. Der vierte Term ist die symmetrische Energie, die darauf abzielt eine gleiche Anzahl von Protonen und Neutronen zu haben. Der letzte Term ist der Paarungsterm, der auf eine gerade Anzahl von Protonen und Neutronen abzielt. Wenn beide gerade sind ist er  $a_p A^{-\frac{1}{2}}$ , wenn beide ungerade sind ist er  $-a_p A^{-\frac{1}{2}}$  und, wenn entweder die Anzahl der Protonen oder der Neutronen gerade ist, ist er null.

Es ist möglich ein Proton in ein Neutron zu verwandeln. Es bedarf eines Elektrons und eines Anti-Elektronen-Neutrino, damit die Ladung und der Spin erhalten bleibt.

$$n \rightarrow p + e + \bar{\nu}_e$$

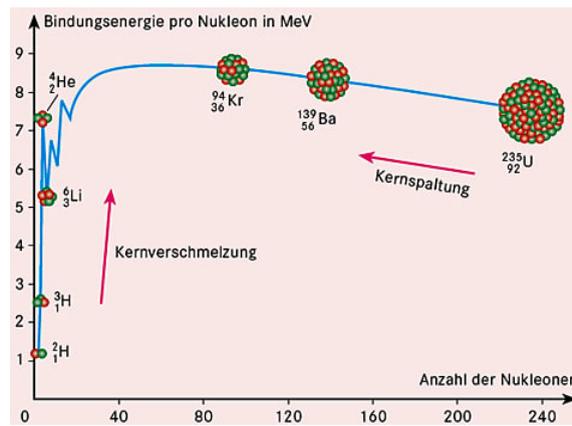


Abbildung 7.2: Bindungsenergien

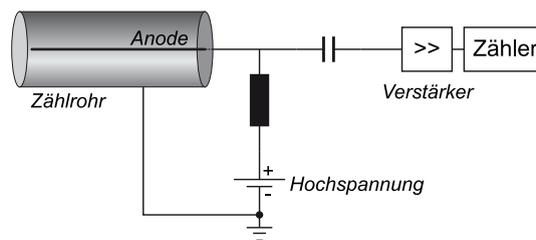


Abbildung 7.3: Geiger Müller Zähler

## 7.4 Kernprozesse

### 7.4.1 Radioaktiver Zerfall

Atomkerne können unter Abgabe von Energie zerfallen. Die Detektion dieses Prozesses ist mit einem Geiger-Müller-Zähler möglich.

Trifft ein Kern auf das Gas so kann es das Atom ionisieren und die so entstandenen geladenen Teilchen ionisieren wieder andere Teilchen und es entsteht eine Art Plasma, wodurch sich die Spannung am Widerstand ändert.

Es gibt verschiedene Strahlungsarten:

- $\gamma$ : hochenergetisches Photon (starke Durchdringung)
- $\alpha$ :  ${}^4\text{He}$  Kern (schwache Durchdringung)
- $\beta$ :  $e^-$  Elektron (mittlere Durchdringung)

Beim  $\alpha$ -Zerfall löst sich ein  $\alpha$ -Teilchen aus dem Kern, indem es durch die Coloumbwand tunnelt.

$$(Z, A) \rightarrow (Z - 2, A - 4) + 2n2p$$

Beim  $\beta$ -Zerfall zerfällt das Neutron in ein Proton, ein Elektron und ein Anti-Elektron-Neutrino.

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$$

$$(Z, A) \rightarrow (Z + 1, A) + e^- + \bar{\nu}_e$$

Da das Elektron emittiert wird, wird dieser Prozess auch  $\beta^-$  Zerfall genannt.

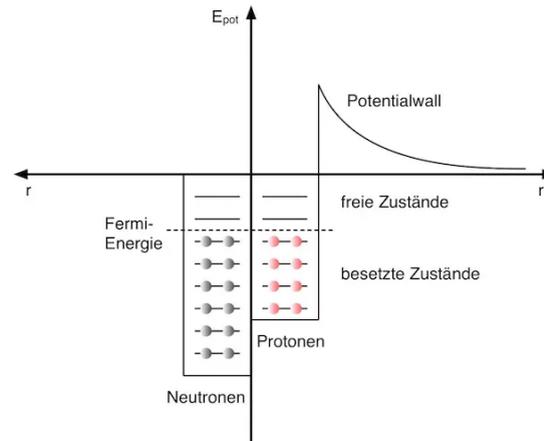


Abbildung 7.4: Potentialtopf

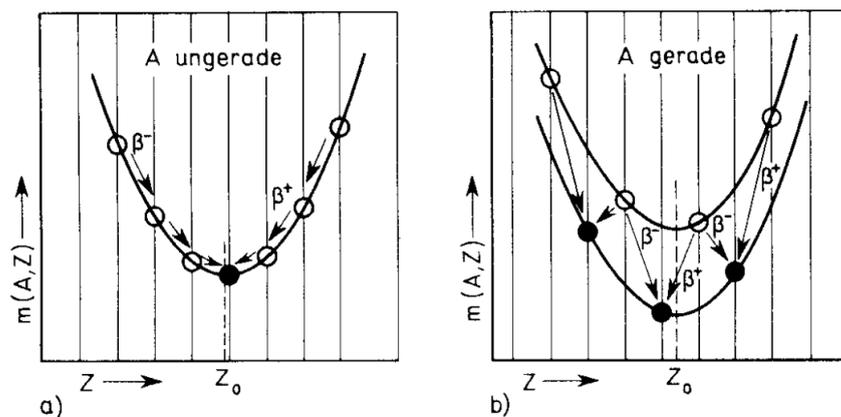
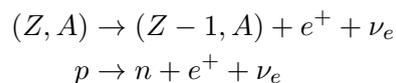
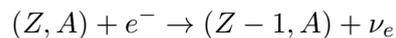


Abbildung 7.5: Masse der Kerne beim Betazerfall

Beim  $\beta^+$  Zerfall gilt

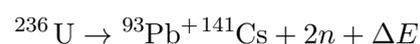


Es ist auch möglich ein Elektron einzufangen



Durch  $\beta^+$ - und  $\beta^-$ -Zerfall können Protonen und Neutronen ineinander umgewandelt werden, um einen möglichst energetisch günstigen Kern zu erzeugen. Dies ist aufgrund des symmetrischen Energie-Terms bei einem gerade A einfacher, als bei einem ungeraden A.

### 7.4.2 Kernspaltung



Für einen Kernreaktor verwendet man  $^{235}\text{U}$ . Schießt man ein Neutron auf dieses, so wird es zu  $^{236}\text{U}$ , welches wie oben zerfällt. Die zwei austretenden Neutronen können wieder einen neuen Zerfall anregen. Dies ist ein exponentielles Wachstum (Atombombe). Im Kernreaktor wird der Neutronen-Überschuss durch einen Moderator (Graphit) geregelt.

# Literaturverzeichnis

- [Bet36] Beth, Richard A.: *Mechanical Detection and Measurement of the Angular Momentum of Light*. Phys. Rev., 50:115–125, Jul 1936. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.50.115>.
- [HS08] Hertel, Ingolf Volker und Claus Peter Schulz: *Hyperfeinstruktur*, Seiten 347–389. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008, ISBN 978-3-662-46808-1. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-46808-1\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46808-1_9).
- [Met23] Metelmann, Anja: *Quantum Mechanics 101*. ILIAS, Juli 2023. [https://ilias.studium.kit.edu/goto.php?target=file\\_2181528\\_download&client\\_id=produktiv](https://ilias.studium.kit.edu/goto.php?target=file_2181528_download&client_id=produktiv).

*Alle hier aufgeführten Quellen sollten für Studenten des KITs zugänglich sein.*