

Experimentalphysik VI: Atome, Moleküle und Licht

Claus Zimmermann

July 19, 2019

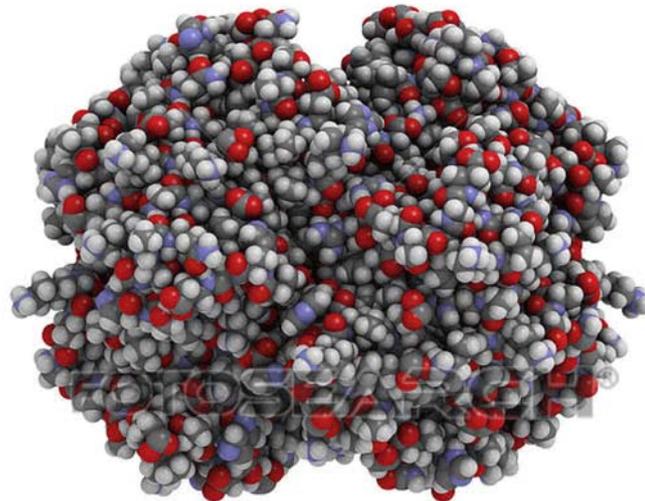
Contents

Worum geht es in der Vorlesung	3
1. Das Wasserstoffatom im Schrödinger-Modell	5
1.1 Physikalisches Bild und Größenordnungen	5
1.2 Quantenmechanische Beschreibung des Elektrons	13
1.3 Zentralpotenzial	18
1.4 Das Wasserstoffatom	19
1.5 Orbitale	25
2. Optische Anregung eines Zweiniveausystems	36
2.1 Stark-Effekt	36
2.2 Optische Bloch Gleichungen	43
3. Laser-Spektroskopie	58
3.1 Absorptionsspektroskopie	58
3.2 Kohärente und Inkohärente Streuung	70
3.3 Polarisation und Auswahlregeln	76
4. Atomarer Magnetismus	82
4.1 Die relativistische Wellengleichung für ein freies Fermion	82
4.2 Wasserstoff	87
4.3 Nichtrelativistischer Grenzfall für ein freies Teilchen	89
4.4 Diracgleichung im äußeren elektromagnetischen Feld	91
4.5 Spin-Bahn-Kopplung	95
4.6 Weitere Korrekturen in α^4	97
4.7 Hyperfeinstruktur	99
5. Atome mit mehreren Elektronen	104
5.1 Gemeinsame Beschreibung zweier Spins	104
5.2 Helium	110
5.3 Schalenmodell der Atome	116
5.4 Magnetische Kopplung und Drehimpuls	120
6. Moleküle	125
6.1 Molekülbindung qualitativ	125
6.2 H_2^+ -Molekülion und LCAO-Methode	130
6.3 Molekülorbitale von homonukleare Dimeren	137
6.4 Hybridisierung	143
6.5 Vibration von Molekülen	150

6.6 Rotationen	154
7. Laser und Anwendungen	159
7.1 Ratengleichungen	159
7.2 Spektroskopie im Ratenmodell	163
7.3 Der Laser	165
7.4 Laserbeispiele und Anwendungen	170
7.5 Einsteinsches Modell des schwarzen Strahlers	175
8. Radiofrequenz-Spektroskopie	182
8.1 Magnetisches Moment im Magnetfeld	182
8.2 Kernspinresonanz	189
8.3 Penning-Falle und g-2-Experiment	197
8.4 Hyperfeinstruktur und äußeres Magnetfeld	202
8.5 Atomuhren	206
9. Kalte Atome und Ionen	210
9.1 Optisches Kühlen	210
9.2 Gefangene Atome	216
9.3 Gefangene Ionen	221
9.4 Beobachtung des Vorzeichenwechsels bei einem 2π -Puls	230
9.5 Quantengatter mit zwei Ionen	231

Worum geht es in der Vorlesung

- Das folgende Bild ist eine graphische Darstellung von Hämoglobin.



Es ist ein komplexes Molekül an der Grenze zwischen klassischer Physik und Quantenphysik. Mit einem Durchmesser von $55 \text{ nm} = 5.5 \times 10^{-8} \text{ m}$, ist es etwa zehnmal kleiner als die Wellenlänge von grünem Licht und damit auch zehnmal kleiner als die Auflösungsgrenze eines optischen Mikroskops. Hämoglobin setzt sich aus sehr vielen Atomen zusammen, die hier als kleine Kügelchen dargestellt sind. Wir fragen in dieser Vorlesung nach der Beschaffenheit dieser Kügelchen. Aus was bestehen sie, wie binden sie aneinander und wie kann man sie mit Licht und anderen elektromagnetischen Feldern manipulieren? Wir verlassen dabei die Welt solcher anschaulichen Bilder. Atome sind eben gerade keine kleinen Kügelchen, sondern quantenmechanische Materiewellen, die im elektrischen Feld der Atomkerne eingeschlossen sind und dort vielfältige Schwingungen ausführen können. Um zu verstehen, was damit gemeint ist, muss man die Sprache der Quantenmechanik sprechen.

- Atome und Quantenphysik

Die Quantenmechanik wurde in den 1920er Jahren speziell mit dem Ziel entwickelt, die Physik der Atome zu verstehen. Heute weiß man, dass die Quantenphysik die fundamentalere Theorie ist und die klassische Physik eine Näherung. Die Quantenmechanik spielt daher in fast jedem Gebiet der modernen Physik eine wichtige Rolle, von Quarks bis schwarze Löcher. Atome bleiben allerdings bis heute die Objekte, die man mit den Methoden der Quantenmechanik mit einzigartiger Genauigkeit verstehen und beschreiben kann. In der Atomphysik findet man die genauesten Experimente in der Physik überhaupt und es ist kein Zufall, dass die besten Uhren heute auf der Wechselwirkung zwischen Licht und Atomen basiert. Die theoretische und

experimentell Zugänglichkeit der Atomphysik nutzt man seit Jahren dazu, synthetische Modellsysteme zu entwickeln, an denen sich die Eigenarten der Quantenphysik besonders klar und vielseitig untersuchen lassen. Daraus resultieren nicht selten neuartige Anwendungen. Quantencomputer, Quantensimulator, Quantenkryptographie sind einige aktuelle Schlagworte. Nach der technischen Revolution, die die Erfindung des Halbleiter-Transistors 1960 ausgelöst hat, spricht man heute von einer zweiten Welle der Quantentechnologie, die derzeit weltweit intensiv gefördert wird. Atome spielen in diesem Spiel eine der Hauptrollen.

- Literatur

Das Skript basiert auf Material aus den folgenden Quellen:

- A) T. Mayer-Kuckuk, Atomphysik, Teubner, Stuttgart.
- B) C. Cohen-Tannoudji, Quantum Mechanics, Wiley, New-York.
- C) Haken und Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie, Springer, Heidelberg.
- D) S. Gasiorowicz, Quantenphysik, Oldenbourg, München.
- E) J.D. Bjorken, S. D. Drell, Relativistische Quantenmechanik, BI Wissenschaftsverlag
- F) R. Loudon, The Quantum Theorie of Light, Clarendon Press, Oxford.
- G) H. Metcalf, Laser Cooling and Trapping, Springer 1999.

Die Stoffauswahl ist in A ganz gut und entspricht ziemlich genau dem traditionellen Lehrstoff in Atomphysik. Molekülphysik sowie moderne Themen wie Atom-Licht-Wechselwirkung und kalte Atome werden allerdings nicht behandelt. An vielen Stellen ist die Darstellung knapp und teilweise sehr verkürzt, was das Verständnis erschwert. Das genaue Gegenteil ist B: sehr didaktisch, sehr genau, allerdings sehr umfangreich. Die Molekülphysik ist ausführlich in C behandelt. Gut verständlich und umfassend.

Die Bücher D und E sind Theoriebücher zur Atomphysik, wobei D eine sehr gelungene Mischung aus Knappheit und Verständlichkeit ist. E ist ein theoretisches Standardbuch über relativistische Quantenmechanik, sehr ausführlich und genau. Dort findet man z.B. die Herleitung der Lösung des relativistischen Wasserstoffs, die wir in der Vorlesung nur zitieren.

F ist ein typisches Quantenoptik-Lehrbuch und ein Klassiker zum Thema Atom-Licht-Wechselwirkung, allerdings in Englisch. Im letzten Kapitel der Vorlesung geht es um eine Auswahl aus der modernen Quantenoptik. Es gibt für diese Themen bisher noch kein allgemein etabliertes Lehrbuch. Hier muss man findig sein und teilweise Originalarbeiten lesen. Zum Thema optisches Kühlen beginnt sich das Buch von Metcalf und van der Straaten durchzusetzen (G). Es erklärt die Physik sehr gut, vernachlässigt aber etwas die mathematische Beschreibung und ist für Theorie-Interessierte nicht ganz befriedigend.

1. Das Wasserstoffatom im Schrödinger-Modell

In diesem Kapitel analysieren wir das Wasserstoffatom mit dem nichtrelativistischen Schrödinger-Modell. Wasserstoff ist das einfachste Atom und dient als Ausgangspunkt für das Verständnis komplexerer Atome.

1.1 Physikalisches Bild und Größenordnungen

- Wasserstoff als Elektronfalle

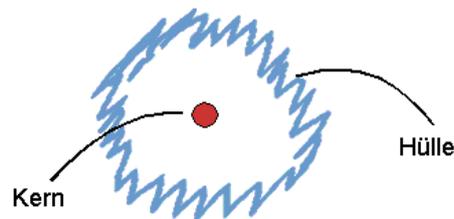
Das Wasserstoffatom ist das stabile gebundene System eines Protons und eines Elektrons. Beide Teilchen sind so leicht, dass man sie nicht mehr klassisch behandeln kann. Die Masse des Elektrons von

$$m = 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

ist allerdings 1836-mal kleiner als die Masse des Protons von

$$m_p = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1836 \cdot m$$

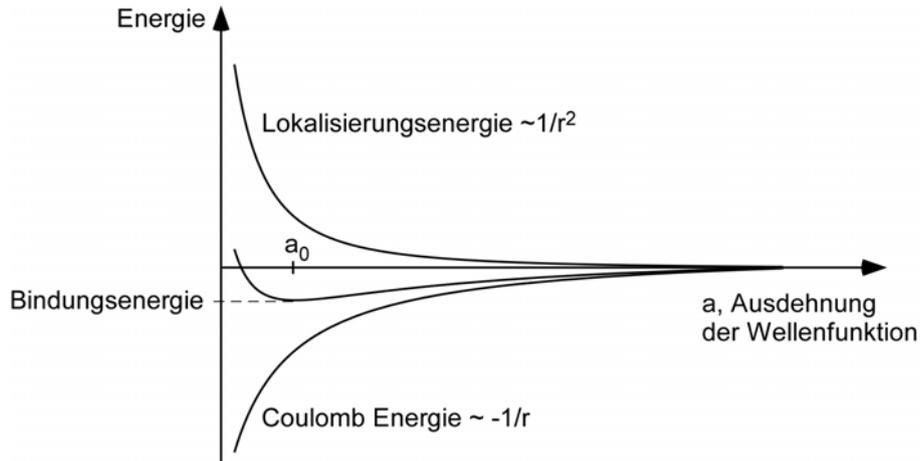
(Was geschah im Jahre 1836?). Die quantenmechanischen Wellenfunktion des Elektrons ist damit sehr viel größer als die des Protons. Sie bestimmt damit die Größe des Gesamtatoms. Wir können uns das Atom also näherungsweise als ein ortfestes, durch das Proton verursachte Coulomb-Potential vorstellen, in dem die Wellenfunktion des Elektrons wie in einer Falle gefangen ist.



- Warum ist Wasserstoff stabil?

Das attraktive Coulomb-Potential tendiert dazu die Ausdehnung a der Wellenfunktion des Elektrons zu verkleinern. Warum kollabiert die Wellenfunktion nicht in den Kern? Mit einer Kompression der Wellenfunktion wird aber zwangsläufig die Position des Elektrons auf die Position des Protons festgelegt und zwar umso genauer, je enger des Elektron an das Proton gebunden ist. Aufgrund der Ort-Impuls-Unschärfe wird dann der Impuls zunehmend unscharf und das Elektron gewinnt kinetische Energie. Diese Art der kinetischen Energie wird auch Lokalisierungsenergie genannt. Je

kleiner die Ausdehnung a der Wellenfunktion umso größer ist die Lokalisierungsenergie. Wie wir gleich sehen werden, nimmt die Coulomb-Energie mit $1/a$ ab, während, die Lokalisierungsenergie mit $1/a^2$ zunimmt. Die Summe der beiden Energien muss also ein Minimum haben, bei dem die Wellenfunktion des Elektrons stabil um den Kern schwebt (siehe Abbildung).



- Lokalisierungsenergie

Um dieses noch etwas vage Bild zu präzisieren, berechnen wir die Lokalisierungsenergie für eine sinnvoll gewählte Test-Wellenfunktion für das Elektron. Die einfachste Wahl ist eine kugelsymmetrische, exponentiell abfallende Funktion des Abstands r ,

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}.$$

Der Faktor vor der Exponentialfunktion ergibt sich aus der Normierung des Betragsquadrats der Wellenfunktion auf eins. Der Parameter a bestimmt die Skala, auf der die Wellenfunktion exponentiell abfällt und damit die Ausdehnung der Wellenfunktion. Später werden wir sehen, dass dies tatsächlich die richtige Form für die Wellenfunktion des Grundzustands ist. Der Erwartungswert für die kinetische Energie lautet für diese Wellenfunktion,

$$\begin{aligned} \int \varphi^* E_{kin} \varphi dV &= \int \varphi^* \frac{\vec{p}^2}{2m} \varphi dV \\ &= \int \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} dV \\ &= \frac{1}{\pi a^3} \frac{-\hbar^2}{2m} \int e^{-r/a} \vec{\nabla}^2 e^{-r/a} dV \end{aligned}$$

Der Nabla-Operator in Kugelkoordinaten lautet

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1 \cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \varphi} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Da die Testfunktion nur vom Radius abhängt, fallen die Ableitungen nach den Winkeln weg. Das verbleibende Integral hat eine sehr einfache Lösung

$$\begin{aligned} & \int e^{-r/a} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-r/a} dV \\ &= \int_0^\pi \int_{-\pi}^\pi \int_0^\infty e^{-r/a} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} e^{-r/a} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} e^{-r/a} \right) r^2 dr d\varphi \sin \theta d\theta \\ &= 4\pi \int_0^\infty e^{-r/a} \left(\frac{1}{a^2} e^{-r/a} - \frac{2}{ar} e^{-r/a} \right) r^2 dr \\ &= 4\pi \frac{1}{a^2} \int_0^\infty e^{-2r/a} r^2 dr - 4\pi \frac{2}{a} \int_0^\infty e^{-2r/a} r dr \\ &= 4\pi \frac{1}{a^2} \frac{a^3}{4} - 4\pi \frac{2}{a} \frac{a^2}{4} \\ &= -\pi a. \end{aligned}$$

Der Erwartungswert der kinetischen Energie, die das Elektron durch Lokalisierung um den Kern gewinnt, ist also

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}.$$

Sie wächst umgekehrt propotional zum Quadrat der Ausdehnung a .

- Erwartungswert der potentiellen Energie

Genauso kann man die mittlere potentielle Energie berechnen. Dazu bilden wir den Erwartungswert des Coulomb-Potentials

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

$$\begin{aligned}
\langle V \rangle &= \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty e^{-r/a} \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) e^{-r/a} dV \\
&= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty e^{-r/a} \frac{1}{r} e^{-r/a} r^2 dr d\varphi \sin\theta d\theta \\
&= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a^3} 4\pi \int_0^\infty e^{-2r/a} r dr \\
&= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a^3} 4\pi \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^2 \int_0^\infty e^{-2r/a} \frac{2r}{a} d\left(\frac{2r}{a}\right) \\
&= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a} \int_0^\infty e^{-x} x dx \\
&= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a}
\end{aligned}$$

Da beim Fall auf den Kern potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt wird, potentielle Energie also verloren geht, ist der Wert von $\langle V \rangle$ negativ. Die potentielle Energie zwischen Elektron und Proton bei unendlichem Abstand setzt man sinnvollerweise auf Null.

- Gleichgewicht

Im Gleichgewicht ist die Gesamtenergie minimal. Um die Gleichgewichtsausdehnung a_0 zu bestimmen setzen wir also die Ableitung der Gesamtenergie Null

$$\frac{d}{da} (E_{kin} + \langle V \rangle) = 0.$$

Einsetzen,

$$\begin{aligned}
\frac{d}{da} \left(\frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a} \right)_{a=a_0} &= 0 \\
-2 \frac{\hbar^2}{2ma_0^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0^2} &= 0,
\end{aligned}$$

und auflösen nach a_0 , liefert die Gleichgewichtsausdehnung der Testwellenfunktion,

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{e^2 m} = 5.2917721092 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.52917721092 \text{ \AA}.$$

Diese Kombination von Naturkonstanten nennt man den "Bohrschen Atomradius a_0 ". Er ist eine zentrale Größe und bestimmt die räumliche Skala der atomaren und molekularen Welt.

Der Radius des Protons ist mit

$$r_p = 8 \times 10^{-16} \text{ m} = 0.8 \text{ fm}$$

etwa 10^5 -mal kleiner als der Bohr-Radius. Der Bohrradius ist wiederum etwa 10000-mal kleiner als die Wellenlänge von blauem Licht, die etwa 100-mal kleiner ist als der Durchmesser eines Haars. Wäre der Protondurchmesser 1 cm, hätte die Wellenfunktion des Elektrons etwa die Ausdehnung der Innenstadt von Tübingen (600 m).

- Gesamtenergie

Wir können jetzt a_0 in die Ausdrücke für die kinetische Energie und die mittlere potentielle Energie einsetzen und erhalten

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = 2.19 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV} .$$

$$\langle V \rangle = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} = -4.36 \times 10^{-18} \text{ J} = -27.2 \text{ eV}$$

Die Gesamtenergie beträgt also

$$E = E_{kin} + \langle V \rangle$$

$$= 13.6 \text{ eV} - 27.2 \text{ eV} = -13.6 \text{ eV} .$$

(Haben Sie oder jemand, den Sie kennen, am 13. Juni Geburtstag?). Sie ist also insgesamt negativ und heißt "Bindungsenergie" des Grundzustand. Um das Elektron vom Proton zu trennen, muss man die Bindungsenergie überwinden.

Die Bindungsenergie entspricht in etwa der Potentialdifferenz von neun in Reihe geschalteten 1.5 V Batterien. Die experimentellen Apparaturen, die man in der Atomphysik benutzt, sind also vergleichsweise einfache "table top" Experimente und keine großen Beschleunigeranlagen, wie man sie aus der Teilchenphysik kennt.

- Virialsatz

Kann man den Faktor zwei zwischen potentieller und kinetischer Energie erklären? Man kann ihn zumindest motivieren. Dazu machen wir Gebrauch vom Virialsatz der klassischen Thermodynamik. Er macht eine Aussage über den mittleren Impuls und den mittleren Ort eines klassischen Teilchens, das sich in einem Potential bewegt,

$$\left\langle p \frac{dH}{dp} \right\rangle = \left\langle r \frac{dH}{dr} \right\rangle .$$

In unserem Fall lautet die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} .$$

Ableiten und Einsetzen liefert

$$\begin{aligned} \left\langle p \frac{p}{m} \right\rangle &= \left\langle r \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \right\rangle \\ \underbrace{2 \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle}_{\text{doppelte mittlere kinetische Energie}} &= \underbrace{\left\langle \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right\rangle}_{\text{mittlere potentielle Energie}} \end{aligned}$$

In einem Coulomb-Potential ist die mittlere kinetische Energie ist also gerade halb so groß wie die mittlere potentielle Energie, was den Faktor zwei zwischen kinetischer und den potentieller Energie erklären würde, wenn das Elektron ein klassisches Teilchen wäre. Interessanterweise liefert die Quantenmechanik zumindest in unserem Spezialfall das selbe Ergebnis. (Wie ist das Verhältnis von potentieller Energie und kinetischer Energie in einem harmonischen Oszillator mit $V(r) \sim r^2$).

- Relativistische Beschreibung?

Müssen wir das Elektron relativistisch beschreiben? Dazu müssen wir abschätzen, wie schnell das Elektron im Grundzustand ist. Die klassische Geschwindigkeit ergibt sich aus der kinetischen Energie,

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \frac{1}{2}mv^2 \\ v &= \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m}} = \sqrt{\frac{2}{m} \frac{\hbar^2}{2ma_0^2}} = \frac{\hbar}{ma_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = 2.1877 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} \\ &= 2187 \frac{\text{km}}{\text{s}} \end{aligned}$$

Das sind etwa 0.7 Prozent der Lichtgeschwindigkeit,

$$\frac{v}{c} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \simeq 0.73 \times 10^{-2} \simeq 0.73\%$$

Diese dimensionslose Kombination von Naturkonstanten heißt "Feinstrukturkonstante":

$$\alpha := \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} = 7.2973525698 \times 10^{-3} \simeq \frac{1}{137.036}$$

Sie ist deutlich kleiner als eins, d. h. relativistische Effekte sind zwar zu erwarten, aber eher klein. Wir sehen später, dass sie die so genannte "Feinstruktur" des Atoms verursachen. Es stellt sich bei der relativistischen Behandlung weiterhin heraus, dass das Elektron außer seiner Ladung auch ein magnetisches Moment hat, sich also wie ein kleiner Permanentmagnet verhält. Dazu kommt, dass auch das Proton ein magnetisches Moment trägt. Elektron und Proton beeinflussen sich also nicht nur vermitteltes

der Coulomb-Kraft sondern auch durch die Wechselwirkung der beiden magnetischen Momente. Diese magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung heißt "Hyperfeinstruktur". Sie ist gar nicht so klein, wie der Name suggeriert, und kann bei Wasserstoff ähnlich groß werden wie die Feinstruktur. All diese Effekte lassen sich am Wasserstoff sehr genau theoretisch beschreiben und auf größerer Atome mit vielen Elektronen übertragen. Die Berechnung der Details kann für kompliziertere Atome allerdings aufwändig werden, was wir dann auch den Spezialisten überlassen und in dieser Vorlesung nur andeuten.

- Temperatur

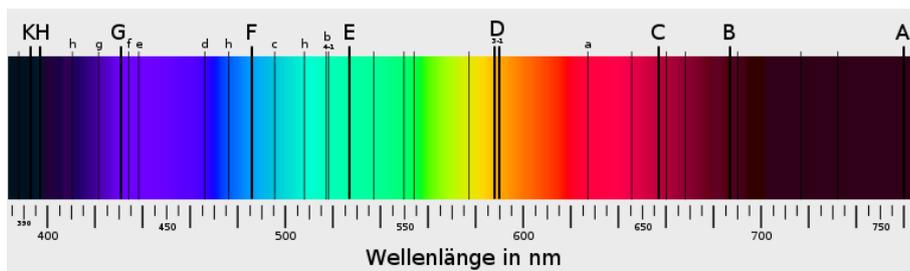
Die Energieskala von 13.6 eV entspricht einer Temperatur von

$$T = \frac{13.6 \text{ eV}}{k_B} \simeq \frac{13.6 \text{ eV}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}} \simeq 10^5 \text{ K}$$

Um das Elektron vom Proton durch thermische Fluktuationen zu lösen, muss man das Atom in eine sehr heiße Umgebung bringen.

- Fraunhofers dunkle Linien im Sonnenspektrum

In einer heißen Umgebung kann man Atome nicht nur ionisieren sondern auch anregen, d.h. in einen Zustand versetzen, in dem die Elektronen der Hülle zwar noch an den Kern gebunden sind aber sich nicht mehr im energetisch niedrigsten Zustand befinden. Man findet eine derartige thermische Anregung in der Nähe der Oberfläche von Sternen. Fraunhofer hat 1814 das Sonnenspektrum mit Prismen systematisch untersucht und dabei folgende dunkle Linien gefunden.



Sie erklären sich durch die Photosphäre der Sonne. Diese 5778 K heiße und 400 km dicke Gasschicht umgibt die Sonne und enthält Moleküle, Atome und Ionen. Diese heiß glühende Schicht sendet zunächst Licht in allen Farben aus. Man nennt diese Lichtstrahlung "Plancksche Schwarzkörperstrahlung" über die wir noch genauer sprechen werden. Bei den Wellenlängen der dunklen Linien wird die Schwarzkörperstrahlung von den Atomen der Photosphäre absorbiert. Man kann daher den so entstehenden dunklen Linien bestimmte Anregungen in Atomen und Ionen zuordnen

Die wichtigsten Fraunhoferlinien

Symbol	Element	Wellenlänge in nm	Symbol	Element	Wellenlänge in nm
y	O ₂	898,765	c	Fe	495,761
Z	O ₂	822,696	F	H β	486,134
A	O ₂	759,370	d	Fe	466,814
B	O ₂	686,719	e	Fe	438,355
C	H α	656,281	G'	H γ	434,047
a	O ₂	627,661	G	Fe	430,790
<u>D</u> ₁	Na	589,594	G	<u>Ca</u>	430,774
<u>D</u> ₂	Na	588,997	h	H δ	410,175
D ₃ oder d	He	587,562	H	Ca ⁺	396,847
e	Hg	546,073	K	Ca ⁺	393,368
E ₂	Fe	527,039	L	Fe	382,044
b ₁	Mg	518,362	N	Fe	358,121
b ₂	Mg	517,270	P	<u>Ti</u> ⁺	336,112
b ₃	Fe	516,891	T	Fe	302,108
b ₄	Fe	516,751	t	<u>Ni</u>	299,444
b ₄	Mg	516,733			

Die Wasserstofflinien (H α , H β , H γ und H δ) entstehen durch thermisch angeregten Wasserstoff. Neben dieser "Balmer-Serie" findet man auch dunkle Linien, die man auf andere Atom zurückführen kann, z.B. die D_1 und D_2 Linie von Natrium. Diese von Fraunhofer gewählte Bezeichnung für die beiden stärksten Absorptionslinien wurde für alle Alkaliatome (Lithium, Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium, Francium) entsprechend übernommen. Die Sauerstoffmoleküllinien (y,Z,A,B,a) entstehen durch Absorption von Sonnenlicht in der Erdatmosphäre. Zu klären, wie genau die Absorption stattfindet und warum die Fraunhofer-Linien genau bei diesen Wellenlängen auftreten ist Aufgabe der Atomphysik.

- Wassertoff als dreidimensionale "Trommel"

In diesem Kapitel kümmern wir uns noch nicht um relativistische Effekte sondern betrachten erstmal nur das einfachste quantenmechanische Modell des Wasserstoffatoms, das Schrödinger-Modell. Wir rekapitulieren zunächst die quantenmechanische Beschreibung des Elektrons und stellen die Schrödinger-Gleichung für Wasserstoff auf. Die Gleichung müssen wir dann lösen. Da die Schrödinger-Gleichung eine Wellengleichung ist, kann man viel von dem verwenden, was man über klassische Wellen weiß. Begriffe wie Wellenfunktion, stationäre Lösungen werden wieder auftauchen. Tatsächlich wird

die Berechnung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffproblem dieselben mathematischen Methoden verwenden und einer sehr ähnlichen Argumentation folgen, wie man sie auch für die Berechnung des akustischen Spektrums einer Trommel benötigt. (Siehe Skript zum Optikteil von Physik III). In diesem Sinn kann man die stationären Wellen, die das Elektron um das Proton herum bildet, als "Töne" einer dreidimensionalen "Trommel" auffassen. Mit Licht kann man diese "Töne" anregen, was z.B. zu den Fraunhoferschen Linien führt.

Der Rest des Kapitels wird ziemlich technisch, es ist aber wichtig, die Argumentation wenigstens einmal nachzuvollziehen. Die Begriffe, die eingeführt werden und die Lösungen der Wellengleichung bilden die Grundlage für alles was folgt.

1.2 Quantenmechanische Beschreibung des Elektrons

- Wellenfunktion und Schrödingergleichung

Das Elektron wird durch eine komplexwertige Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron zu einer Zeit t am Ort \vec{r} zu finden, ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi(\vec{r}, t)|^2$. Die Wellenfunktion gehorcht der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t).$$

Die Funktion $V(\vec{r})$ ist ein mechanisches Potential, das die Kraft zwischen Proton und Elektron beschreibt. Die Schrödinger-Gleichung ist eine komplexe, dreidimensionale Wellengleichung. Die Wellenfunktion ist daher komplexwertig. Darin unterscheidet sie sich wesentlich von der Maxwell'schen Wellengleichung zur Beschreibung von Licht und den Wellengleichungen der Mechanik. Auch wenn man diese klassischen Wellenfunktionen aus Gründen der mathematischen Vereinfachung oft komplex schreibt, kann man sie immer auch rein reellwertig schreiben. Bei der Schrödingergleichung ist das nicht so.

- Hamilton-Operator

In der Quantenmechanik ist der Hamilton-Operator H definiert als

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

Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert

$$H\psi(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t)$$

oder

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

Dies ist der Hamilton-Operator der Schrödingergleichung.

- Separation des Zeitanteils

Wir suchen zunächst die sogenannten stationären Lösungen, die sich als Produkt einer rein zeitabhängigen Funktion mit einer rein ortsabhängigen Funktion schreiben lassen

$$\psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r}) \cdot T(t)$$

Mit

$$\frac{d}{dt}\psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r}) \cdot \frac{d}{dt}T(t)$$

und

$$\vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r}, t) = T(t) \vec{\nabla}^2 u(\vec{r})$$

erhält man

$$i\hbar u(\vec{r}) \cdot \frac{d}{dt}T(t) = -T(t) \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} u(\vec{r}) + V(\vec{r}) u(\vec{r}) \cdot T(t).$$

Teilen durch $u(\vec{r})$ ergibt

$$i\hbar \cdot \frac{d}{dt}T(t) = -\frac{T(t)}{u(\vec{r})} \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} u(\vec{r}) + V(\vec{r}) \cdot T(t).$$

Erneutes Teilen durch $T(t)$ liefert

$$i\hbar \cdot \frac{1}{T(t)} \frac{d}{dt}T(t) = -\frac{1}{u(\vec{r})} \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} u(\vec{r}) + V(\vec{r}).$$

Der linke Ausdruck ist nur von der Zeit abhängig und der rechte nur vom Ort. Wenn die Gleichung für alle Zeiten und Orte gelten soll, müssen beide Terme konstant und gleich sein. Den jetzt noch unbekanntem konstanten Wert nennen wir E . Damit erhält man zwei Gleichungen. Die erste lautet

$$\begin{aligned} i\hbar \cdot \frac{1}{T(t)} \frac{d}{dt}T(t) &= E \\ \frac{d}{dt}T(t) &= -i \frac{E}{\hbar} T(t) \end{aligned}$$

Mit der Lösung

$$T(t) = T_0 \exp(-i\omega t)$$

und der Definition

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

- Stationäre Schrödingergleichung

Die zweite Differentialgleichung lautet

$$-\frac{1}{u(\vec{r})} \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} u(\vec{r}) + V(\vec{r}) = E$$

$$\left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) u(\vec{r}) = E u(\vec{r}).$$

Unter Verwendung des Schrödingerschen Hamilton-Operators von oben lautet die Gleichung

$$H u(\vec{r}) = E u(\vec{r}).$$

Dies ist die stationäre Schrödingergleichung. Sie hat die Form einer Eigenwertsgleichung. E ist also der Eigenwert des Hamilton-Operators und lässt sich daher als Energie des Atoms interpretieren. Diese Gleichung muss man lösen, d.h. man muss für gegebene Randbedingungen sowohl die Wellenfunktion $u(\vec{r})$ als auch die Konstante E finden. Es gibt in der Regel mehrere Lösungen.

- Normierung

Da die Schrödingergleichung linear in $\psi(\vec{r}, t)$ ist kann man jede Lösung mit einer komplexen Zahl N multiplizieren und erhält wieder eine Lösung. Man benutzt den unbestimmten Vorfaktor um die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ auf eins zu normieren,

$$\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 1.$$

(irgendwo ist das Teilchen immer). Der zeitabhängig Teil fällt bei der Betragsbildung heraus, so dass

$$\int N^* e^{i\omega t} u^*(\vec{r}) N e^{-i\omega t} u(\vec{r}) d\vec{r} = \int |N|^2 u^*(\vec{r}) u(\vec{r}) d\vec{r} = 1$$

$$|N|^2 = \frac{1}{\int u^*(\vec{r}) u(\vec{r}) d\vec{r}}$$

Die Konstante N ist also nur bis auf einen Phasenfaktor festgelegt. Wenn man also mit beliebigem φ ersetzt

$$N \rightarrow N e^{i\varphi},$$

sollte die neue Wellenfunktion die physikalische Situation genauso beschreiben wie die alte. Diese so genannte "globale Eichinvarianz" ist eine Eigenschaft von Theorien mit komplexer Wellenfunktion.

- Allgemeine Lösung

Hat man das Eigenwertsproblem der stationären Schrödinger-Gleichung gelöst, erhält man die stationären Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung als

$$\psi_n(\vec{r}, t) = u_n(\vec{r}) \cdot e^{-i(E_n/\hbar)t}.$$

Wir haben hier die möglichen Lösungen willkürlich mit n nummeriert. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der stationären Lösungen ist zeitlich konstant,

$$\begin{aligned} |\psi_n(\vec{r}, t)|^2 &= |u_n(\vec{r}) e^{-i(E_n/\hbar)t}|^2 \\ &= u_n(\vec{r}) e^{-i(E_n/\hbar)t} u_n^*(\vec{r}) e^{i(E_n/\hbar)t} \\ &= u_n(\vec{r}) u_n^*(\vec{r}) \\ &= |u_n(\vec{r})|^2. \end{aligned}$$

Eine einzelne stationäre Lösung kann also keinen zeitabhängigen Vorgang beschreiben. Da die Schrödinger-Gleichung eine lineare Differentialgleichung ist, ist die allgemeine Lösung aber eine Linearkombination der stationären Lösungen

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}, t).$$

Berechnet man die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ für einen solchen Zustand, erhält man gemischte Terme, die jetzt von der Zeit abhängen. Die Wahrscheinlichkeitsdichte kann sich dann also zeitlich ändern. Dies legt folgende Strategie zur Beschreibung zeitabhängiger atomarer Phänomene nahe: Man nimmt zunächst an, dass sich ein ungestörtes Atom in einem stationären Zustand befindet mit zeitlich konstanter Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons und scharfer Energie E . Kommt das Atom in Kontakt mit der Umwelt, werden die Eigenzustände durch die externen Kräfte "gemischt" und das Elektron muss durch eine Überlagerung von stationären Zuständen beschrieben werden. Es hat dann keine scharfe Energie mehr und die Wahrscheinlichkeitsdichte kann sich zeitlich ändern. Je größer die Störung, umso mehr verliert das Atom seinen ursprünglichen Charakter. Im Extremfall verliert es seinen Charakter vollständig und verwandelt sich z.B. in ein Ion oder ein Molekül. In diesem Bild ergeben sich für die Atomphysik zwei Aufgaben. Erstens muss man die Eigenzustände der ungestörten Atome berechnen und zwar optimaler Weise aller Atome des Periodensystems einschließlich der Fein- und Hyperfein-Struktur (ein heute noch lange nicht vollständig abgeschlossenes Programm). Und zweitens muss man Modelle entwickeln, mit denen sich äußere Einflüsse auf ein Atom und die damit verbundene Mischung der Zustände beschreiben lässt. Diese Grundstrategie werden wir in Vorlesung in verschiedensten Formen immer wieder finden.

- Zwei Teilchen im Schwerpunktsystem

Bisher haben wir angenommen, dass sich das Elektron in einem ortsfesten Potential $V(\vec{r})$ befindet. Tatsächlich bewegen sich Proton und Elektron aber um einen

gemeinsamen Schwerpunkt. Man muss also eigentlich die Bewegung von zwei Teilchen beschreiben. Der Zweiteilchen Hamilton-Operator ist die Summe der Einteilchenoperatoren zuzüglich eines Wechselwirkungspotentials.

$$H = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_e^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_p^2}{2m_p} + V(\vec{r}_e - \vec{r}_p).$$

Die Wellenfunktion enthält jetzt zwei Ortskoordinaten

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p, t).$$

Die Zufallsvariablen sind \vec{r}_e, \vec{r}_p und t . Das Betragsquadrat ist also die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t das Elektron am Ort \vec{r}_e und das Proton am Ort \vec{r}_p zu finden.

Man kann die Zweiteilchen-Schrödingergleichung in zwei Einteilchen-Schrödingergleichungen umwandeln, wenn man in das Schwerpunktsystem transformiert. Dazu zerlegt man die Ortskoordinaten \vec{r}_e und \vec{r}_p von Elektron und Proton in eine Relativkoordinate \vec{r} und eine Schwerpunktskoordinate \vec{R}

$$\begin{aligned} \vec{r} &: = \vec{r}_e - \vec{r}_p \\ \vec{R} &: = \frac{m}{m + m_p} \vec{r}_e + \frac{m_p}{m + m_p} \vec{r}_p \end{aligned}$$

In diesen Koordinaten zerfällt die Zweiteilchen-Schrödingergleichung in eine potentialfreie Schrödingergleichung für die Schwerpunktsbewegung, also die Bewegung des Gesamtatoms,

$$\frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}_R^2}{2(m + m_p)} \phi(\vec{R}) = E_r \phi(\vec{R}),$$

und eine Schrödingergleichung für die Relativbewegung,

$$\frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}_r^2}{2\mu} \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) = E_r \varphi(\vec{r}),$$

wobei die "reduzierte Masse" definiert ist als

$$\mu := \frac{m \cdot m_p}{m + m_p}.$$

Um also von der Bewegung des Elektrons in einem ortsfesten Potential auf die Bewegung des Elektrons aus der Sicht des Schwerpunktsystems zu schließen, muss man lediglich die Masse des Elektrons m durch die reduzierte Masse μ ersetzen. Die Einzelheiten dieser Rechnung findet man z.B. im Buch von Gasiorowicz (Literaturhinweis D).

1.3 Zentralpotenzial

- Polarkoordinaten

Als nächstes verwenden wir die Symmetrie des Wasserstoffatoms und nehmen an, dass das Potential zwischen Elektron und Kern nur vom Abstand abhängt,

$$V(\vec{r}) = V(r).$$

Für ein solches Zentralpotential ist es sinnvoll, zu Polarkoordinaten überzugehen.

$$\begin{aligned}x &= r \cdot \cos \varphi \cdot \sin \theta \\y &= r \cdot \sin \varphi \cdot \sin \theta \\z &= r \cdot \cos \theta\end{aligned}$$

Der Laplace Operator lautet in Polarkoordinaten

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \cdot \left(\frac{L}{\hbar} \right)^2$$

wobei

$$\left(\frac{L}{\hbar} \right)^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Der Operator L ist gerade der Drehimpuls-Operator

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

- Schrödingergleichung in Polarkoordinaten

Die stationäre Schrödinger-Gleichung lautet in Polarkoordinaten

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \left(\frac{L}{\hbar} \right)^2 \right) + V(r) \right) \Psi(r, \varphi, \theta) = E \cdot \Psi(r, \varphi, \theta)$$

Wir machen einen Produktansatz,

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

Einsetzen liefert

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

Nach Division durch $R(r) \cdot Y(\varphi, \theta)$ erhält man

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

Da r und die Winkel φ und θ unabhängiger Variablen sind, muss jede Seite der Gleichung unabhängig von der anderen und damit konstant sein. Man erhält also wieder wie oben bei der Separation von Ort und Zeit zwei Gleichungen eine für den Radius und eine für die Winkel.

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

$$\frac{1}{Y} \left(\frac{L}{\hbar} \right)^2 \cdot Y = \text{Konstante}$$

- Winkelgleichung

Die zweite Gleichung hat die Form einer Eigengleichung für den Operator L^2

$$L^2 \cdot Y(\varphi, \theta) = \hbar^2 \cdot \text{Konstante} \cdot Y(\varphi, \theta)$$

Man kennt diese Gleichung aus der quantenmechanischen Theorie des Drehimpulses \vec{L} . Sie hat die Eigenwerte

$$\text{Konstante} = l(l+1)$$

Die Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}(\varphi, \theta)$. Details finden sich wieder in der Literaturangabe D.

- Radiale Schrödingergleichung

Die erste Gleichung ist die sogenannte "radiale Schrödinger-Gleichung". Einsetzen der Konstanten und Umstellen liefert

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

Die Gleichung enthält drei Terme. Der erste ist die kinetische Energie, die mit einer radialen Bewegung verbunden ist. Der zweite Term ist das "Zentrifugalpotential". Es ist repulsiv und wächst mit zunehmender Drehimpulsquantenzahl l . Der dritte Term ist das Zentralpotential des Kerns.

1.4 Das Wasserstoffatom

- Coulomb-Potential

Als nächstes setzen wir für $V(r)$ das Coulomb-Potential ein. Es lässt sich unter Verwendung der dimensionslosen Feinstrukturkonstanten α schreiben als

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

Wir suchen also eine Lösung des Eigenwertproblems

$$H_r R(r) = E \cdot R(r)$$

$$H_r : = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\alpha \cdot \hbar \cdot c}{r}$$

Eine übliche Methode, eine Eigengleichung zu lösen, besteht darin, zunächst mit irgendeiner Strategie den Eigenwert zu bestimmen und dann die Differentialgleichung für dieses feste E zu lösen. In unserem Fall geht das sogar analytisch.

- Sommerfeldscher Polynomansatz und Randbedingung

Man benutzt folgenden Ansatz,

$$R_{nl}(r) = e^{-r/(nr_0)} \cdot r^l \cdot \sum_{j=0}^{j_{\max}} b_j r^j$$

Für vorgegebenes l und j_{\max} muss man jetzt Werte für n , r_0 und die b_j finden, sodass der Ansatz die Eigenwertgleichung erfüllt. Der erste Term legt die Randbedingung der Zustände fest. Er dominiert für große Abstände und erzwingt einen exponentiellen Abfall der Wellenfunktion bei großen Abständen des Elektrons vom Proton. Die Atomradius r_0 legt dabei die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion fest. Wir werden sehen, dass er fast identisch mit dem Bohrschen Atomradius ist.

- Rekursionsformel

Setzt man den Ansatz in die Eigengleichung ein, erhält man nach etwas länglichem Ausdifferenzieren die Gleichung

$$\sum_{j=0}^{j_{\max}} b_j (Ar^{j+l} + Br^{j+l-1} + Cr^{j+l-2}) = 0$$

mit

$$A = \frac{1}{n^2 r_0^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$B(j) = \frac{2\mu \alpha c}{\hbar} - \frac{2}{nr_0} (j+l+1)$$

$$C(j) = 2jl + j^2 + j$$

(siehe z.B. Gasiorowicz, Literaturangabe D). Wir versuchen eine Lösung zu finden, indem wir zunächst verlangen, dass der Term A verschwindet, also

$$\frac{1}{n^2 r_0^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} = 0$$

Umstellen liefert

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \frac{1}{n^2}.$$

Damit kennen wir die Energie, wenn wir r_0 und n kennen.

Von der verbleibenden Summe betrachten wir zunächst die C-Terme. Sie lassen sich umstellen zu

$$\sum_{j=0}^{j_{\max}} b_j C(j) r^{j+l-2} = \sum_{j=0}^{j_{\max}} b_{j+1} C(j+1) r^{j+l-1} + b_0 C(0) r^{l-1} - b_{j_{\max}+1} C(j_{\max}+1) r^{j_{\max}+l-1}$$

Da

$$C(0) = 2 \cdot 0 \cdot l + 0^2 + 0 = 0$$

und

$$b_{j_{\max}+1} = 0,$$

die Summe geht ja nur bis j_{\max} , verschwinden die beiden letzten Terme und man erhält für die verbleibende Gleichung einschließlich der B-Terme

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{j_{\max}} b_j B(j) r^{j+l-1} + b_{j+1} C(j+1) r^{j+l-1} &= 0 \\ \sum_{j=0}^{j_{\max}} (b_j B(j) + b_{j+1} C(j+1)) r^{j+l-1} &= 0 \end{aligned}$$

Wir suchen eine Lösung für beliebige Werte von r , d.h. jede Potenz von r muss unabhängig von den anderen Potenzen verschwinden, also

$$b_j B(j) + b_{j+1} C(j+1) = 0$$

Dies ergibt eine Rekursionsformel für die Koeffizienten b_j

$$\frac{b_{j+1}}{b_j} = -\frac{B(j)}{C(j+1)} = \frac{-\frac{2\mu\alpha c}{\hbar} + \frac{2}{nr_0}(j+l+1)}{2(j+1)l + (j+1)^2 + (j+1)}$$

Dies ist die zentrale Gleichung, aus der sich Energie und Zustände ableiten lassen.

- Hauptquantenzahl, Radius und Energie

Welche Werte für n sind möglich? Da die Summe endlich ist, müssen für $j > j_{\max}$ die Koeffizienten b_j verschwinden also insbesondere $b_{j_{\max}+1} = 0$. Da $b_j \neq 0$ muss

$$\frac{b_{j_{\max}+1}}{b_{j_{\max}}} = \frac{\frac{2\mu\alpha c}{\hbar} + \frac{2}{nr_0}(j_{\max}+l+1)}{2(j_{\max}+1)l + (j_{\max}+1)^2 + (j_{\max}+1)} = 0$$

Das geht nur, wenn der Zähler verschwindet

$$\frac{2\mu\alpha c}{\hbar} - \frac{2}{nr_0}(j_{\max} + l + 1) = 0$$

Umstellen liefert

$$n \frac{r_0 \mu \alpha c}{\hbar} = j_{\max} + l + 1.$$

Da die rechte Seite eine von Null verschiedene natürliche Zahl ist, muss auch die linke Seite eine natürliche Zahl größer Null sein. Die einfachste Wahl ist

$$\frac{r_0 \mu \alpha c}{\hbar} = 1.$$

n ist dann eine natürliche Zahl.

$$n \in \mathbb{N}$$

Die Zahl n heißt Hauptquantenzahl. Damit liegt jetzt auch der Atomradius r_0 fest,

$$r_0 = \frac{\hbar}{\mu c \alpha}$$

Er unterscheidet sich vom Bohrradius

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar}{mc\alpha}$$

nur durch das Verhältnis der Ruhemassen von Elektron und Proton,

$$\frac{r_0}{a_0} = \frac{m}{\mu} = \frac{m_p + m}{m_p} = 1 + \frac{m}{m_p} = 1 + \frac{1}{1836}$$

Oft werden beide Größen nicht genau unterschieden. Man muss also aufpassen, wenn man Zahlenwerte haben will, die genauer sind als 0.1%.

Weiterhin erhält man mit oben für die Energie

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{\alpha^2}{n^2}.$$

- Zusammenhang zwischen n und l

Außerdem kennen wir jetzt den Zusammenhang zwischen der Hauptquantenzahl n und j_{\max} ,

$$n = j_{\max} + l + 1.$$

Den kleinsten Wert für n erhält man, wenn $j_{\max} = 0$ und $l = 0$. Der kleinste Wert für die Hauptquantenzahl ist also

$$n_{\min} = 1.$$

Die möglichen Werte für l erkennt man durch Umstellen nach l ,

$$l = n - j_{\max} - 1.$$

l wird offenbar dann am größten, wenn j_{\max} am kleinsten ist, also $j_{\max} = 0$. Dann ist

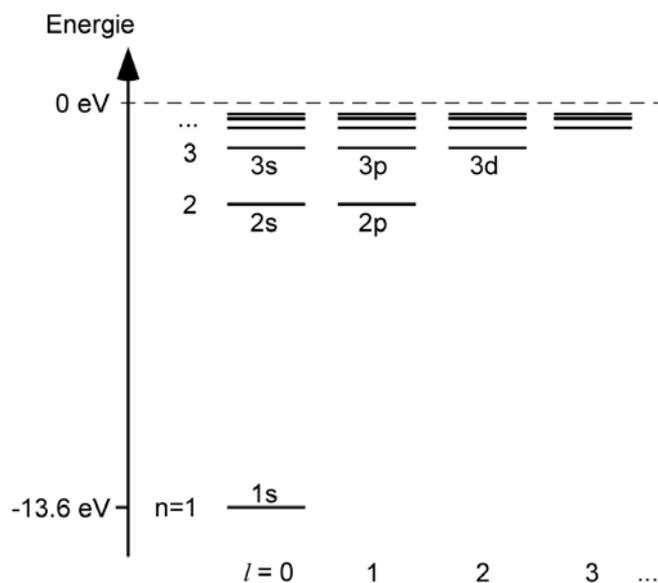
$$l_{\max} = n - 1.$$

Zusammenfassend erhält man folgende Regeln für die Quantenzahlen

$$\begin{aligned} n &\geq 1 \\ 0 &\leq l \leq n - 1 \end{aligned}$$

Durch diese Zahlen werden die Lösungen gekennzeichnet und deren Energie bestimmt. Hat man sich auf ein bestimmtes l und n festgelegt, kennt man auch die Ordnung des Polynoms $j_{\max} = n - l - 1$ und man kann die b_j rekursiv bestimmen. Der erste Wert b_0 ergibt sich aus der Normierung des Grundzustands. Das betrachten wir gleich genauer. Zunächst veranschaulichen wir das Ergebnis in einem Termschema.

- Termschema



Jeder Zustand wird durch einen horizontalen Strich symbolisiert. Die vertikale Position des Strichs ist durch dessen Energie festgesetzt. Der Strich wird mit den Quantenzahlen des Zustands markiert. Aus historischen Gründen werden die l -Quantenzahlen nicht als Zahlen, sondern als Buchstaben geschrieben. Die Buchstaben s, p, d, f, g, h... stehen für die Zahlen 0, 1, 2, 3, 4, 5, Haben zwei Zustände dieselbe Energie,

bekommt jeder Zustand einen eigenen Strich auf derselben Höhe. Zustände gleicher Energie nennt man entartet. Nur der Grundzustand (1s) ist im Schrödinger-Modell nicht entartet. Er hat die Energie

$$E_{1s} = -\frac{1}{2}\mu c^2 \alpha^2 = -13.6 \text{ eV}$$

Sie ist rund 4 Größenordnungen kleiner als die Ruhemasse des Elektrons von $mc^2 = 0.511 \text{ MeV}$. Die höheren Zustände sind entartet, d.h. es gibt mehrere Zustände gleicher Energie. Sie unterscheiden sich in ihren Drehimpuls-Quantenzahlen l . Insgesamt gibt es unendlich viele gebundene Zustände, die energetisch mit wachsender Hauptquantenzahl immer näher beieinander liegen. Solch hochliegende Zustände mit Hauptquantenzahlen von $n > 10$ nennt man auch Rydberg-Zustände. Der energetische Abstand vom 1s-Grundzustand zu den nächst höher gelegenen Zuständen 2s und 2p beträgt 10.2 eV . Dies entspricht einer thermischen Energie von etwa 10^5 K . Bei Raumtemperatur von etwa 300 K ist das Elektron also fest im Grundzustand gebunden. Im Alltag spielen die angeregten Zustände hauptsächlich bei chemischen Bindungen eine Rolle. Im Labor kann man angeregten Wasserstoff mit Gasentladungen erzeugen oder mit Hilfe ziemlich spezieller Laser.

- UV-Laser

Dazu benötigt man ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 2\pi\hbar c/10.2 \text{ eV} = 121 \text{ nm}$. Für solch kurzwelliges Licht gibt es keine Laser. Man kann aber nichtlineare Effekte in Gasen ausnutzen, um die die Frequenz von blauem Licht zu verdoppeln oder die Frequenzen verschiedener Laserstrahlen zu addieren. Das ist allerdings vergleichsweise aufwendig und ineffizient. Neuerdings gelingt es aber immer besser, mit Hilfe von gepulsten Lasern, UV-Laserlicht effizient herzustellen. Dabei nutzt man eine Technik, mit der es vor etwa 20 Jahren erstmals gelang, extrem kurze und intensive Lichtpulse mit so genannten "passiv modengekoppelten Titan-Saphire-Lasern" zu erzeugen. Da die Effizienz der nichtlinearen Frequenzkonversion mit der Lichtintensität sehr stark zunimmt, ist es besser, viele kurze aber intensive Pulse zu konvertieren als kontinuierliches Licht derselben mittleren Leistung. Die Physik mit solchen modengekoppelten Femtosekunden-Lasern boomt derzeit und bildet eine der Hauptforschungsrichtungen innerhalb der Atomphysik und der Quantenoptik. Der Nobelpreis 2018 wurde zum Teil für die Entwicklung gepulster Laser vergeben.

- Grundzustand

Zurück zu den Zuständen. Die Grundzustandswellenfunktion erhält man für $n = 1$, $l = 0$. Daraus folgt $j_{max} = 0$. Einsetzen in den Polynom-Ansatz oben liefert

$$R_{10}(r) = b_0 e^{-r/r_0}$$

Die Gesamtwellenfunktion, enthält noch die Kugelflächenfunktion, die aber für $l = 0$ konstant ist,

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Die Normierung erfordert, dass

$$\int |R_{10} \cdot Y_{00}|^2 r^2 dr d\varphi \sin \theta d\theta = 1$$

Einsetzen liefert

$$\begin{aligned} \int \left| b_0 e^{-r/r_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right|^2 r^2 dr d\varphi \sin \theta d\theta &= 1 \\ \frac{1}{4\pi} b_0^2 \int_0^\infty e^{-2r/r_0} r^2 dr \int d\varphi \sin \theta d\theta &= 1 \\ b_0^2 \int_0^\infty e^{-2r/r_0} r^2 dr &= 1 \\ b_0^2 \frac{r_0^3}{4} &= 1 \\ b_0 &= 2 \frac{1}{r_0^{3/2}} \end{aligned}$$

Damit lautet der Grundzustand

$$\psi_{100}(r, \varphi, \theta) = Y_{00} \cdot R_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-r/r_0}$$

Für angeregte Zustände kann man jetzt auch die Entwicklungskoeffizienten $b_{j>0}$ mit Hilfe der Rekursionsformel ausgehend von b_0 berechnen.

- Orbitale

Die Zustände in der Ortsdarstellung, die ein Elektron in einem Atom oder einem Molekül einnehmen kann, heißen Atom- bzw. Molekülorbitale. Nicht nur ihre energetische Lage sondern auch ihre Form spielen eine wichtige Rolle, z.B. bei der Beschreibung chemischer Bindungen. Ausgangspunkt für die Beschreibung solche Orbitale auch in komplexeren Atomen und Molekülen sind die Orbitale von atomarem Wasserstoff. Wir betrachten daher die angeregten Wasserstoffzustände im nächsten Abschnitt etwas ausführlicher.

1.5 Orbitale

1.5.1 Zustände ohne Drehimpuls

- Darstellung

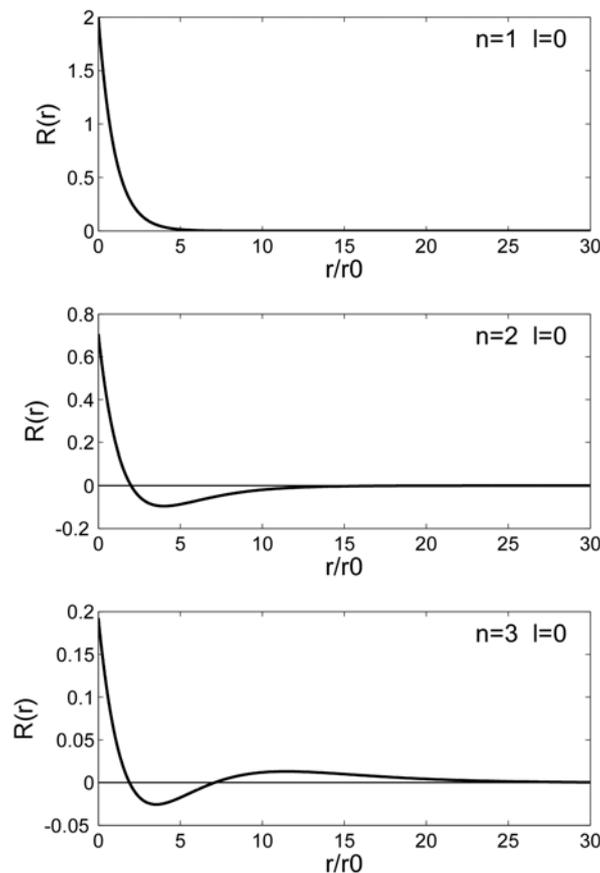
Die radialen Wellenfunktionen für $l = 0$ lauten für $n = 1, 2, 3$,

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2} e^{-r/r_0}$$

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{r_0} \right) e^{-r/(2r_0)}$$

$$R_{3,0}(r) = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{r}{r_0} + 2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right) e^{-r/(3r_0)}.$$

Die Zustände bilden Kugelwellen, die für große r exponentiell abfallen. Angeregte Zustände mit $n > 1$ haben bei bestimmten Abständen Nulldurchgänge. Man erhält also eine Abfolge sphärischer Knotenflächen. Je höher die Hauptquantenzahl umso mehr Knotenflächen kommen hinzu und umso langsamer ist der exponentielle Abfall also umso größer ist das Atom. Da die Wellenfunktionen reell sind und nur von der radialen Variablen r abhängen, ist die graphische Darstellung einfach:



- Wahrscheinlichkeitsdichte in Polarkoordinaten

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Volumen V zu finden, berechnet sich als Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(V) = \int_V |\psi(\vec{r})|^2 dx dy dz.$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{r})|^2$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem Kasten mit Kantenlänge dx , dy und dz zu finden.

Transformiert man in Kugelkoordinaten erhält man

$$\rho(V) = \int_V |\psi(r, \varphi, \theta)|^2 r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta.$$

Im Spezialfall, dass die Wellenfunktion nicht vom Winkel abhängt erhält man

$$\begin{aligned} \rho(V) &= \int_V |\psi(r)|^2 r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta \\ &= 4\pi \int_V |\psi(r)|^2 r^2 dr. \end{aligned}$$

Der Integrand $|\psi(r)|^2 r^2$ ist jetzt die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass sich das Elektron in einer Kugelschale mit Radius r und Dicke dr aufhält.

Die Frage, an welchem Punkt im Raum sich das Elektron befindet, bezieht sich auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem infinitesimalen Würfel $dx dy dz$ an einem bestimmten Ort \vec{r} . Die Frage nach dem Abstand vom Proton bezieht sich auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einer infinitesimal dünnen Kugelschale mit Radius r .

- Größe des Wasserstoffatoms

Für ein Elektron im Grundzustand $R_{1,0}$ gilt also, dass zwar am Ort des Protons die Aufenthaltswahrscheinlichkeit maximal ist, dass aber der wahrscheinlichste Abstand vom Proton derjenige ist, bei dem die Funktion

$$r^2 |e^{-r/r_0}|^2$$

ihr Maximum hat, nämlich bei

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} (r^2 e^{-2r/r_0}) &= 0 \\ r &= r_0. \end{aligned}$$

In diesem Sinne ist der Radius des Wasserstoffatoms gerade r_0 .

1.5.2 Zustände mit Drehimpuls

- Drehimpuls-Eigenfunktionen im Ortsraum

Als nächstes wenden wir uns Zuständen mit Drehimpuls zu, also Zuständen

$$\psi(\vec{r}, t) \sim R_{nl}(r) Y_{lm}(\varphi, \theta),$$

bei denen $Y_{lm}(\varphi, \theta)$ nicht konstant ist. Die Kugelflächenfunktionen lauten

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,1} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$$

etc. Allgemein gilt, dass $Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{l,m}^*$. Die Funktionen mit $l = 3$ und höher findet man im Internet (z.B. Wikipedia). Wir brauchen sie im Folgenden aber nicht.

Man kann die Kugelflächenfunktionen in ein Produkt zweier Funktionen zerlegen wobei die eine nur vom Azimutwinkel φ und der Quantenzahl m abhängt und die andere nur vom Polwinkel θ und den Quantenzahlen l und m ,

$$Y_{lm}(\varphi, \theta) = \underbrace{\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}}_{\text{Normierung}} \cdot \underbrace{P_l^m(\cos \theta)}_{\substack{\text{zugeordnete} \\ \text{Legendre-Polynome}}} \cdot e^{im\varphi}.$$

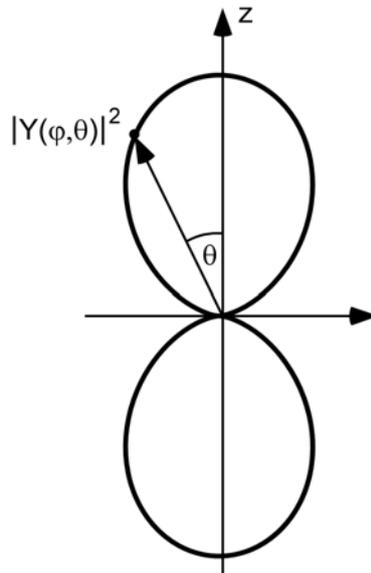
- Kugelflächenfunktionen

Mit Kugelflächenfunktionen kann man ganz allgemein Strukturen auf einer beliebigen Kugeloberfläche beschreiben. Zum Beispiel könnte man die Temperaturverteilung

auf der Erdoberfläche durch eine Überlagerung von Kugelflächenfunktionen darstellen. Ein Punkt auf der Erdoberfläche wird dabei durch den Winkel φ entlang des Äquators (Längengrad, Azimutwinkel) und den Winkel θ vom Pol runter zum Äquator (Breitengrad, Polarwinkel) angegeben. Eine bestimmte Kugelflächenfunktion $Y_{lm}(\varphi, \theta)$ liefert dann eine bestimmte Temperaturverteilung. Die erste Kugelflächenfunktion $Y_{00}(\varphi, \theta)$ ist die konstante Funktion und eignet sich, um die mittlere Temperatur der Erdoberfläche zu beschreiben. Für die Abweichungen von der mittleren Temperatur benötigt man höhere Kugelflächenfunktionen. Die Kugelflächenfunktion $Y_{20}(\varphi, \theta)$ z.B. ist proportional zu $3 \cos(2\theta) - 1$ also maximal am Nordpol und Südpol und minimal am Äquator. Die Linearkombination $Y_{00} - cY_{20}$ mit einer bestimmten Konstanten c beschreibt also die tatsächliche Temperaturverteilung zumindest grob. Durch Hinzunehmen immer weiterer Kugelflächenfunktionen wird die Beschreibung immer detailgetreuer. Die Kugelflächenfunktionen bilden ein vollständiges Funktionensystem, mit der sich jede Funktion auf einer Kugeloberfläche beschreiben lässt, ähnlich wie z.B. jede Funktion kartesischer Koordinaten als Überlagerung von Wellen dargestellt werden kann. Deshalb heißen die Kugelflächenfunktionen im Englischen auch spherical harmonics in Anlehnung an die harmonischen Funktionen, mit denen man Wellen beschreibt. (Übrigens: Die Winkelkoordinaten eines Punkts auf der Erdoberfläche bekommt man bequem bei Google. In Google maps mit der rechten Maustaste auf einen Ort klicken und im pull down Menü auf "was ist hier". Achtung: der Polwinkel wird bei Google vom Äquator aus gemessen).

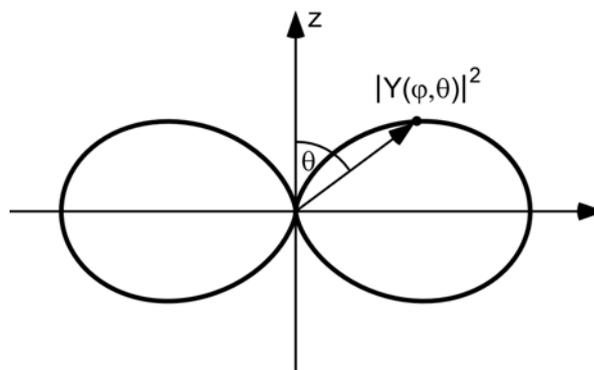
- Polardiagramme

Zustände mit Drehimpuls sind ebenfalls Kugelwellen mit sphärische Knotenflächen, allerdings ändert sich die Amplitude mit der "Himmelsrichtung". Das Betragsquadrat der Kugelflächenfunktion liefert die Wahrscheinlichkeit, vom Proton aus das Elektron in einer bestimmten Richtung zu finden. Für eine graphische Darstellung der Richtungsabhängigkeit der (stehts positiven) Wahrscheinlichkeitsdichte benutzt man Polardiagramme. Für den Zustand $l = 1, m = 0$ (p-Wellen) sieht das so aus:



Durch die Bildung des Betragsquadrats fällt die Abhängigkeit vom Azimutwinkel φ heraus und die Wahrscheinlichkeit hängt nur noch vom Polwinkel θ ab. Vom Ursprung aus zeichnet man einen Pfeil in die Richtung, für die man die Wahrscheinlichkeit wissen will. Der Schnittpunkt des Pfeils mit der starken Linie legt die Pfeillänge fest. Die Pfeillänge ist die gesuchte Wahrscheinlichkeitsdichte (Wahrscheinlichkeit pro Einheitsraumwinkel). In diesem Zustand taucht, vom Proton aus betrachtet, das Elektron also mit größter Wahrscheinlichkeit an den "Polen" auf (positive und negative z -Achse) aber nie am "Äquator" (x - y -Ebene).

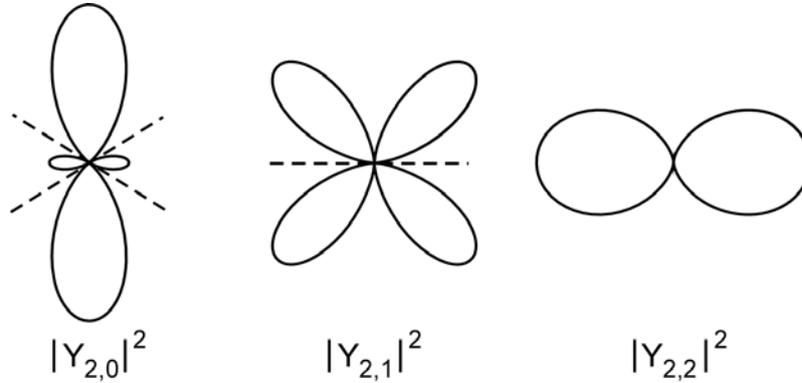
Für den Zustand $l = 1, m = \pm 1$ sieht das Polardiagramm so aus.



Jetzt ist die Situation genau umgekehrt, Maximum am Äquator, Null an den Polen.

- Winkelverteilung für $l = 2$

Für $l = 2$ (d-Wellen) erhält man drei unterschiedliche Polardiagramme entsprechend den Quantenzahlen $m = 0, \pm 1, \pm 2$.



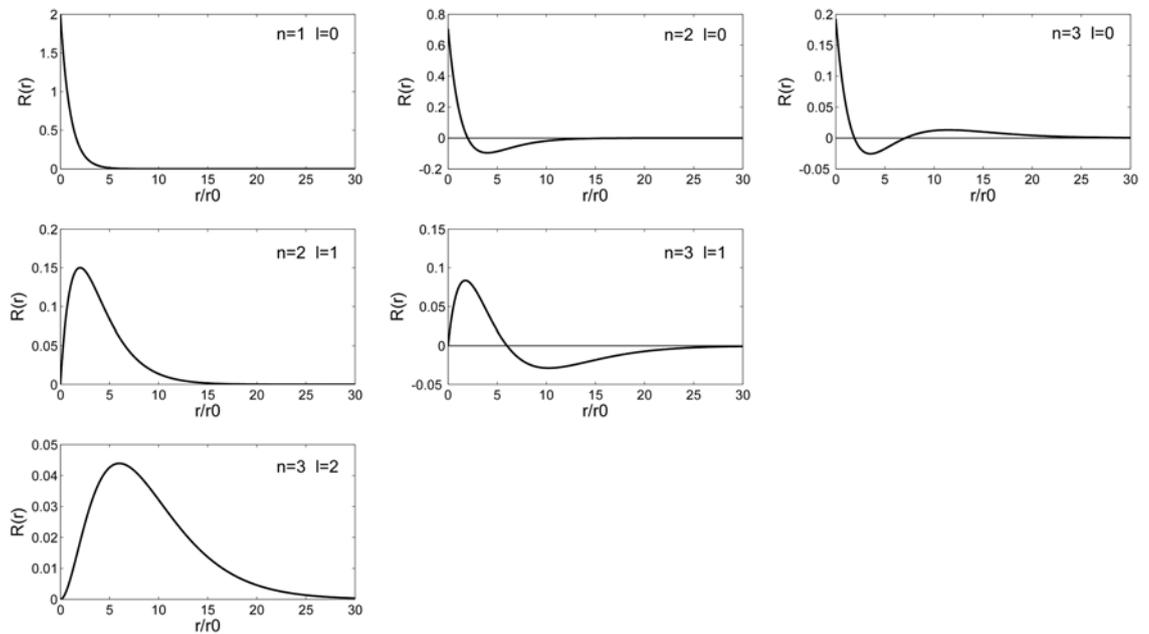
Die Diagramme gelten gleichermaßen für positive wie negative m .

- Radialteil von Zuständen mit Drehimpuls

Die radialen Wellenfunktionen $R_{nl}(r)$ für $l > 1$ lauten

$$\begin{aligned}
 R_{21}(r) &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{r_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{r}{r_0} e^{-r/2r_0} \\
 R_{31}(r) &= \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \left(\frac{1}{r_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{r}{r_0} \left(6 - \frac{r}{r_0}\right) e^{-r/3r_0} \\
 R_{32}(r) &= \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}} \left(\frac{1}{r_0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 e^{-r/3r_0}.
 \end{aligned}$$

Das Betragsquadrat der radialen Wellenfunktion $R_{l,m}$ liefert die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem bestimmten Abstand r zu finden. Die niedrigsten radialen Wellenfunktionen noch mal auf einen Blick:



- Dreidimensionale Form der Wellenfunktion

Um sich ein dreidimensionales Bild der Wellenfunktion zu machen, muss man die radiale Wellenfunktion mit den Kugelflächenfunktionen kombinieren. Der allgemeine Fall ist schwierig, da die Wellenfunktion komplexwertig sein kann und man an jedem Punkt im Raum einen Realteil und einen Imaginärteil darstellen muss. Einfacher ist die Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte, die immer reell und positiv ist. Als Beispiel betrachten wir den einfachsten Zustand mit Drehimpuls

$$\begin{aligned}
 \psi_{2,1,0} &= Y_{1,0} \cdot R_{2,1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{r_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{r}{r_0} e^{-r/2r_0} \\
 &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r_0^{3/2}} \cdot \cos \theta \cdot \frac{r}{r_0} e^{-r/2r_0}
 \end{aligned}$$

und dessen Betragquadrat

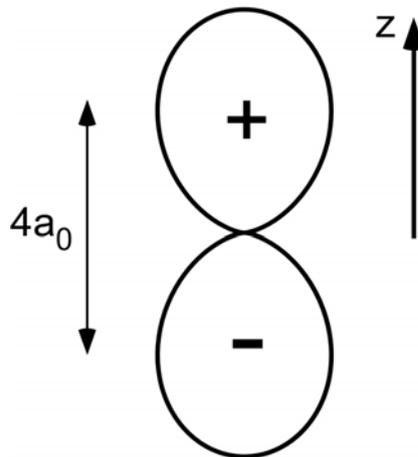
$$\begin{aligned}
 |\psi_{2,1,0}|^2 &= \left(\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r_0^{3/2}} \frac{r}{r_0} \right)^2 \\
 &= \frac{1}{32\pi r_0^3} \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 e^{-r/r_0} \cos^2 \theta.
 \end{aligned}$$

Die Maxima liegen bei den Winkeln $\theta = 0, \pi$ da bei diesen Werten die $\cos^2 \theta$ - Funktion maximal ist. Der Abstand dieser Maxima vom Ursprung ist durch den r -abhängigen Term gegeben. Wir finden das Maximum durch Ableiten und Nullsetzen,

$$\frac{d}{dr} \left(\left(\frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} \right) = 0$$

$$r_{\max} = 2a_0.$$

Es gibt also zwei Maxima der Wahrscheinlichkeitsdichte auf der z -Achse im Abstand von $\pm 2a_0$ vom Ursprung. Die Funktion $|\psi_{2,1,0}|^2$ hängt nicht explizit vom Azimutwinkel φ ab. Sie ist also rotationssymmetrisch um die z -Achse und bildet eine senkrecht stehende, im Zentrum eingeschnürte Säule.



Die Bereiche um die beiden Maxima werden oft auch als Keulen bezeichnet. Die Gesamtsäule wäre dann eine Doppelkeule. Die Vorzeichen deuten an, dass die Wellenfunktion im entsprechenden Bereich positiv bzw. negativ ist.

Die Form ähnelt auf den ersten Blick einem Polardiagramm. Bei der z -Doppelkeule handelt es sich aber nicht um ein exakt lesbares Diagramm sondern um eine skizzenhafte Darstellung einer dreidimensionalen Wellenfunktion.

- x-Keule und y-Keule

Die Wellenfunktionen mit $n, l, m = 2, 1, \pm 1$ sind komplexwertige Lösungen gleicher Energie. Man betrachtet daher oft die folgenden Linearkombinationen, die dann wieder

Lösungen zur selben Energie sind,

$$\begin{aligned}
 Y_{1,x} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) \\
 &\sim -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi} - \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right) \\
 &\sim \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\
 &\sim \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi
 \end{aligned}$$

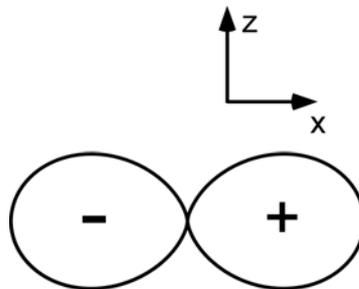
und

$$\begin{aligned}
 Y_{1,y} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) \\
 &\sim \frac{i}{\sqrt{2}}\left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi} + \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right) \\
 &\sim \sqrt{\frac{3}{16\pi}}\sin\theta \cdot i(-e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\
 &\sim \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta \cdot \sin\varphi
 \end{aligned}$$

Die Wellenfunktionen sind jetzt rein reell. Die Wahrscheinlichkeitsdichten lauten

$$\begin{aligned}
 |Y_{1,x}|^2 &\sim \frac{3}{4\pi}\sin^2\theta\cos^2\varphi \\
 |Y_{1,y}|^2 &\sim \frac{3}{4\pi}\sin^2\theta\sin^2\varphi.
 \end{aligned}$$

Die Maxima liegen jetzt bei einem Polwinkel von $\pi/2$, also in der Äquatorialebene. Bezüglich des Azimutwinkels ist die Funktion $Y_{1,x}$ maximal für $\varphi = 0, \pi$. Die beiden Maxima liegen also auf der x-Achse und man erhält eine Doppelkeule in x-Richtung.



Entsprechen liegen die Maxima von $Y_{1,y}$ auf der y-Achse. Zusammen mit der z-Keule erhält man also insgesamt je eine Doppelkeule entlang der drei Raumachsen.

- Bildliche Darstellungen der Wellenfunktionen

Es gibt im Internet jede Menge Darstellungen der Wellenfunktionen von Wasserstoff. Man kann z.B. bei Google nach Bildern zum Stichwort "Wasserstofforbitale" suchen. Manche teilweise animierte dreidimensionale Darstellungen sind sehr instruktiv, man muss sich nur genau klar machen, was eigentlich dargestellt wird. Die Verwirrung ist manchmal groß.

2. Optische Anregung eines Zweiniveausystems

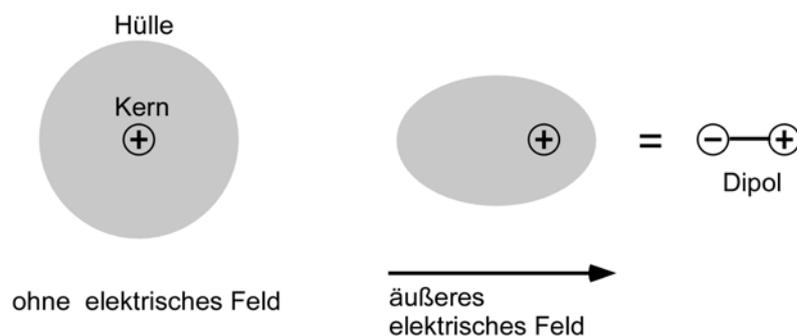
Neben dem Schrödinger-Modell des Wasserstoffatoms benötigen wir noch ein trägfähiges Modell für die Atom-Licht-Wechselwirkung. Später im Semester entwickeln wir, basierend auf diesen beiden Modellen, die physikalischen Bilder, die sich in der AMOL-Physik durchgesetzt haben.

Um die Atom-Licht-Wechselwirkung zu beschreiben, gehen wir vom klassischen Lorentz-Modell aus (siehe Grundkurs III, Optik). Dieses Modell beschreibt das Licht als elektromagnetische Welle gemäß der Maxwell-Theorie und die Elektronen als Punktteilchen, die mit einem harmonischen Potential an die Ionenrümpfe gebunden sind. Sie bilden Hertzsche Dipole aus, die durch das oszillierende elektrische Feld des Lichts zu Schwingungen angeregt werden und dann selber ein elektromagnetisches Feld abstrahlen. Wir müssen jetzt dieses Bild an unsere quantenmechanische Vorstellung eines Atoms anpassen. Wir bleiben bei der klassischen Beschreibung des Lichtfelds und bei der Vorstellung, dass die Atome Hertzsche Dipole bilden, müssen aber erklären, wie sich diese Dipole ausbilden und wie man sie mit dem Schrödinger-Modell beschreiben kann. Wir betrachten daher zunächst einmal ganz allgemein ein Atom in einem statischen elektrischen Feld.

2.1 Stark-Effekt

- Atom im statischen homogenen elektrischen Feld

Die negativ geladene elektronische Hülle bildet zusammen mit dem positiv geladenen Kern eine Ladungsverteilung, auf die in einem äußeren elektrischen Feld Kräfte wirken. Elektron und Proton werden vom Feld in entgegengesetzte Richtungen gezogen und die Hülle wird verzerrt. Diese Verzerrung müssen wir im Schrödinger-Modell beschreiben.



- Energie

In der Quantenmechanik wird die zeitliche Dynamik durch den Hamilton-Operator gegeben also durch die Energie. Wir sind also an der elektrostatischen Energie der verzerrten Ladungsverteilung interessiert. In der klassischen Elektrodynamik wird die Ladungsverteilung üblicherweise in Multipolmomente entwickelt (Monopol, Dipol, Quadrupol

etc.). Der Energiebeitrag aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung lässt sich als Summe über Produkte schreiben, bei denen jeweils ein Multipolmoment mit einer bestimmten Ableitungen des elektrischen Potentials multipliziert wird: Die Gesamtladung (Monopol) mit dem elektrischen Potential (nullte Ableitung), das Dipolmoment mit dem Feld, (erste Ableitung des Potentials nach dem Ort) und die höheren Multipolmomente mit den höheren Ortsableitungen (siehe z.B. Nolting, Band 3, Kapitel 2.2). In einem homogenen Feld (keine Ortsabhängigkeit) des insgesamt neutralen Atoms (kein Monopol) wird die Polarisationsenergie also vollständig durch den Dipolterm beschrieben.

$$E_p = -\vec{\rho} \cdot \vec{F}$$

Wir bezeichnen das elektrische Feld hier mit \vec{F} um Verwechslungen mit der Energie E zu vermeiden. Das Dipolmoment $\vec{\rho}$ ist das erste Moment der Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$:

$$\vec{\rho} = \int \rho(\vec{r}) \cdot \vec{r} \cdot d\vec{r}.$$

- Dipolmoment und Wellenfunktion

Legt man den Koordinatenursprung in den Kern verschwindet das Dipolmoment $+e \cdot \vec{r}$ des Kerns wegen $\vec{r} = 0$. Das Dipolmoment wird also durch die Ladungsverteilung der Hülle bestimmt. Befindet sich nur ein Atom in der Hülle können wir den Ansatz machen

$$\rho(\vec{r}) = -e |\psi(\vec{r})|^2.$$

Die Ladungsverteilung ist das Produkt aus der Ladung des Elektrons und der Wahrscheinlichkeit, das Elektron an einem bestimmten Ort zu finden. Das Dipolmoment des Atoms lässt sich dann aus der Wellenfunktion des Elektrons berechnen,

$$\vec{\rho} = -e \int |\psi(\vec{r})|^2 \vec{r} d\vec{r}.$$

- Symmetrie und Dipolmoment des ungestörten Atoms

Die stationären Lösungen von Wasserstoff haben alle eine definierte Symmetrie, d.h. unter Spiegelung am Ursprung $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ sind sie entweder symmetrisch

$$\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r})$$

oder antisymmetrisch

$$\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r}).$$

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion ist in beiden Fällen symmetrisch

$$|\psi(\vec{r})|^2 = |\psi(-\vec{r})|^2$$

Da das Produkt einer symmetrischen Funktion mit einer antisymmetrischen Funktion antisymmetrisch ist, ist der Integrand $|\psi(\vec{r})|^2 \cdot \vec{r}$ im Integral oben antisymmetrisch.

Das Integral über den gesamten Raum verschwindet daher. Die stationären Lösungen des ungestörten Wasserstoffatoms tragen daher kein permanentes Dipolmoment. Um ein Atom mit verzerrter Hülle zu beschreiben benötigt man Linearkombinationen von stationären Lösungen.

- Zustandsmischung und Mischungswinkel

Als Ansatz zur Beschreibung der verzerrten Wellenfunktion verwenden wir eine Linearkombination des 1s-Wasserstoff-Grundzustands ($n = 1, l = 0$) mit dem ersten angeregten 2p-Zustand ($n = 2, l = 1, m = 0$). Die Entwicklungskoeffizienten sollen reell sein. In dem Fall kann man die Linearkombination folgendermaßen ansetzen:

$$\psi(\vec{r}) = \cos\theta \cdot \psi_{100}(\vec{r}) + \sin\theta \cdot \psi_{210}(\vec{r}).$$

Wählt man als Entwicklungskoeffizienten die Funktionen $\cos(\theta)$ und $\sin(\theta)$, garantiert man automatisch, dass der neue Zustand normiert ist, denn

$$\begin{aligned} \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} &= \int |\cos\theta \cdot \psi_{100}(\vec{r}) + \sin\theta \cdot \psi_{210}(\vec{r})|^2 d\vec{r} \\ &= \cos^2\theta \int |\psi_{100}(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \sin^2\theta \int |\psi_{210}(\vec{r})|^2 d\vec{r} \\ &\quad + \cos\theta \sin\theta \int \psi_{100}^*(\vec{r}) \psi_{210}(\vec{r}) d\vec{r} + \cos\theta \sin\theta \int \psi_{210}^*(\vec{r}) \psi_{100}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \cos^2\theta \int |\psi_{100}(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \sin^2\theta \int |\psi_{210}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \cos^2\theta + \sin^2\theta = 1 \end{aligned}$$

Die gemischten Terme (dritte Zeile) verschwinden, da die Zustände $\psi_{100}(\vec{r})$ und $\psi_{210}(\vec{r})$ orthogonal sind. Die Integrale über die reinen Terme sind aufgrund der Normierung eins.

Der Winkel θ ist damit der einzige Parameter, der die Überlagerung bestimmt. Man nennt ihn "Mischungswinkel". Er variiert zwischen 0 und $\pi/2$. Bei $\theta = \pi/4$ ist der Zustand "vollständig gemischt", d.h. beide Zustände tragen gleichermaßen bei. Das Atom befindet sich mit je 50% Wahrscheinlichkeit in jedem der beiden Zuständen.

- Dipolmoment in der Zweizustandsnäherung

Wir berechnen mit diesem Ansatz das Dipolmoment,

$$\begin{aligned} \frac{\vec{p}}{-e} &= \int |\psi(\vec{r})|^2 \cdot \vec{r} \cdot d\vec{r} \\ &= \left(\cos^2\theta \int |\psi_{100}(\vec{r})|^2 \cdot \vec{r} \cdot d\vec{r} + \sin^2\theta \int |\psi_{210}(\vec{r})|^2 \cdot \vec{r} \cdot d\vec{r} \right) \\ &\quad + \cos\theta \sin\theta \int (\psi_{100}^*(\vec{r}) \psi_{210}(\vec{r}) + \psi_{210}^*(\vec{r}) \psi_{100}(\vec{r})) \cdot \vec{r} \cdot d\vec{r}. \end{aligned}$$

Die beiden ersten Terme verschwinden, da die Dipolmomente der ungestörten Wasserstoffzustände aus Symmetriegründen verschwinden. Es bleiben die beiden letzten Terme, die man kompakt schreiben kann als

$$\vec{\rho} = 2 \cos \theta \sin \theta \cdot \operatorname{Re}(\vec{M})$$

$$\vec{M} : = \int \psi_{100}^*(\vec{r}) \cdot (-e\vec{r}) \cdot \psi_{210}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}.$$

Die Abkürzung \vec{M} nennt man "Dipolmatrixelement". Das Produkt $-e\vec{r}$ aus Ladung des Elektrons und Ortsoperator nennt man "Dipoloperator". Für $\theta = \pi/4$ ist das Dipolmoment maximal und hat den Wert von \vec{M} .

Da das Dipolmoment durch das äußere Feld induziert wird, stehen $\vec{\rho}$ und \vec{F} parallel. Wählt man die z-Achse parallel zur Richtung des Feldes, erhält man für die elektrostatische Energie

$$E_p = -\vec{\rho} \cdot \vec{F} = -\rho_z \cdot F_z = -2 \cos \theta \sin \theta \cdot \operatorname{Re}(M_z) \cdot F_z$$

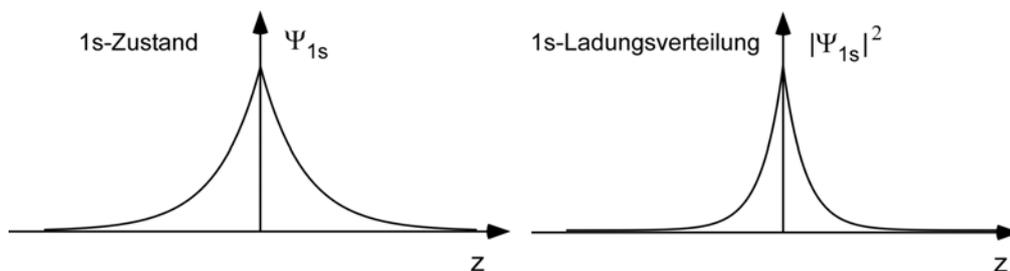
$$M_z = -e \int \psi_{100}^*(\vec{r}) \cdot z \cdot \psi_{210}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

Da die betrachteten Wellenfunktionen reell sind, ist auch das Matrixelement reell. Für die beiden angegebene Zustände kann man M_z direkt ausrechnen mit dem Ergebnis

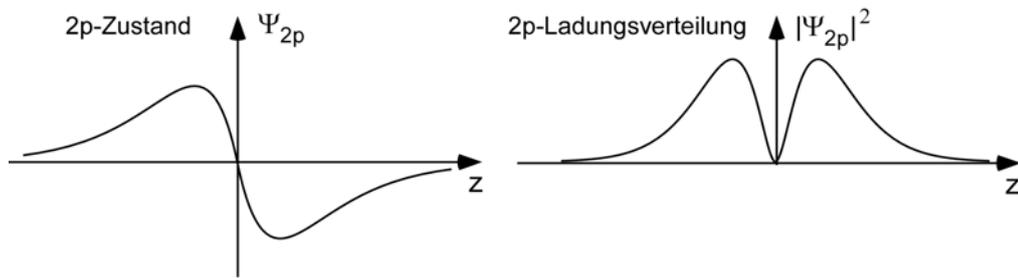
$$M_z = -0.74 \cdot ea_0.$$

- Anschaulich

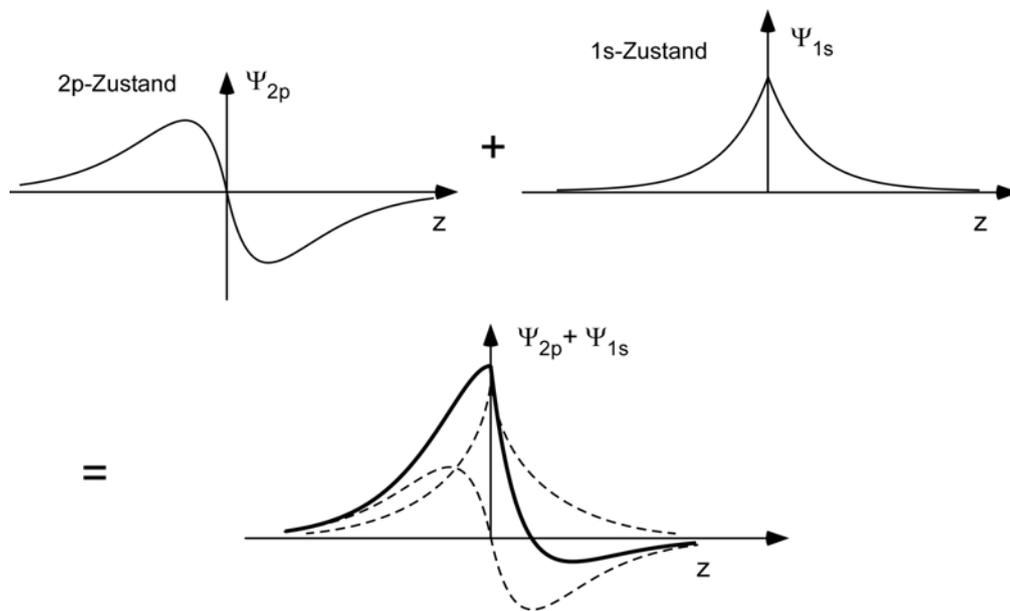
Das ganze noch mal graphisch. Der 1s-Zustand ist symmetrisch und hat eine symmetrische Ladungsverteilung.



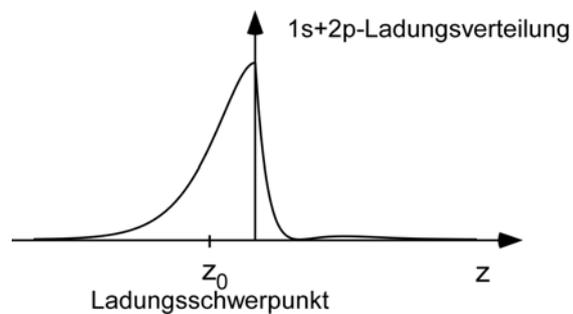
Der 2p-Zustand ist antisymmetrisch und hat eine symmetrische Ladungsverteilung.



Eine Überlagerung der beiden Zustände hat keine definierte Symmetrie.



Die Ladungsverteilung hat ebenfalls keine Symmetrie und einen Ladungsschwerpunkt, der von Null verschieden ist.



Das Dipolmoment ist dann $-ez_0$.

Die Wellenfunktion beschreibt die quantenmechanische Unschärfe der Ortvariable. Das Dipolmoment eines Atoms entsteht also durch eine asymmetrische Unbestimmtheit im Aufenthalt des Elektrons.

- Energie und Mischungswinkel

Die Ausbildung eines Dipols ist also nur möglich, wenn der 2p-Zustand zum Grundzustand beigemischt wird. Das Elektron befindet sich damit zum Teil im angeregten Zustand. Woher kommt die notwendige Anregungsenergie? Warum bildet sich "freiwillig" ein Dipol aus, wenn das doch Energie kostet? Neben den Kosten der Anregungsenergie gibt es auch einen Energiegewinn. Indem das Elektron der Kraft des polarisierenden Feldes über die Strecke z_0 folgt, gewinnt das System die Polarisationsenergie $-\rho_z \cdot F_z$, die es in Anregungsenergie investieren kann. Es entsteht so ein Gleichgewicht bei dem die Gesamtenergie minimal ist. Wir können den Mischungswinkel berechnen, indem wir die Gesamtenergie aus positiver Anregungsenergie und negativer Polarisationsenergie minimieren. Die Anregungsenergie E_a , die für die Verzerrung der Hülle aufgebracht werden muss, berechnet sich aus der Energiedifferenz zwischen polarisiertem Zustand und Grundzustand

$$E_a = (E_{2p} \sin^2 \theta + E_{1s} \cos^2 \theta) - E_{1s}.$$

Der Term in Klammern ist die Energie des polarisierten Zustands, der sich aus der Energie der beteiligten Zustände gewichtet mit deren Besetzung bestimmt. Umformen liefert

$$(E_{2p} \sin^2 \theta + E_{1s} \cos^2 \theta) - E_{1s} = E_{2p} \sin^2 \theta + E_{1s} (\cos^2 \theta - 1) = \sin^2 \theta (E_{2p} - E_{1s}).$$

Dazu kommt die Polarisationsenergie, die man gewinnt

$$E_p = -\rho_z \cdot F_z = -2 \cos \theta \sin \theta \cdot \text{Re}(M_z) \cdot F_z$$

- Näherung schwacher Felder

Wir betrachten kleine Mischungswinkel also nur schwache Felder und ersetzen den Sinus durch sein Argument und den Kosinus durch eins.

$$E_a + E_p \simeq \theta^2 (E_{2p} - E_{1s}) - 2\theta \cdot \text{Re}(M_z) \cdot F_z$$

Ableiten nach θ und Nullsetzen ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\theta} (E_a + E_p) &= 2\theta (E_{2p} - E_{1s}) - 2 \cdot \text{Re}(M_z) \cdot F_z = 0 \\ \theta &= \frac{\text{Re}(M_z)}{E_{2p} - E_{1s}} \cdot F_z \end{aligned}$$

Mit dem jetzt bekannten Mischungswinkel kann man das Dipolmoment bestimmen.

$$\rho_z = 2 \cos \theta \sin \theta \cdot \operatorname{Re}(M_z) \simeq 2\theta \cdot \operatorname{Re}(M_z) = 2 \underbrace{\frac{(\operatorname{Re}(M_z))^2}{E_{2p} - E_{1s}}}_{\alpha} \cdot F_z$$

- Polarisierbarkeit

Das Dipolmoment ist in der Näherung kleiner Felder proportional zum Feld. Die Proportionalitätskonstante α heißt "Polarisierbarkeit". Sie ist offenbar eine Eigenschaft des Atoms, die sich aus der Energie und den Wellenfunktionen der beteiligten Zustände berechnen lässt. Sie wird in der Literatur oft im cgs-Einheitensystem angegeben, in dem sie die Einheit $[\alpha_{cgs}] = \text{m}^3$ hat. Der Wasserstoff-Grundzustand hat z.B. eine sehr kleine Polarisierbarkeit von $\alpha = 2.5 \cdot a_0^3$. Für die Umrechnung in SI-Einheiten gilt

$$\alpha_{SI} = 4\pi\epsilon_0 \cdot \alpha_{cgs}.$$

- Stark Effekt

Die Anregungsenergie lautet (siehe oben)

$$\begin{aligned} E_a &= \sin^2 \theta (E_{2p} - E_{1s}) \simeq \theta^2 (E_{2p} - E_{1s}) \\ &= \left(\frac{\operatorname{Re}(M_z)}{E_{2p} - E_{1s}} \right)^2 \cdot F_z^2 \cdot (E_{2p} - E_{1s}) \\ &= \frac{(\operatorname{Re}(M_z))^2}{E_{2p} - E_{1s}} \cdot F_z^2 = \frac{1}{2} \alpha \cdot F_z^2 \end{aligned}$$

Für die Polarisationsenergie liefert der Mischungswinkel den Ausdruck

$$\begin{aligned} E_p &= -2 \cos \theta \sin \theta \cdot \operatorname{Re}(M_z) \cdot F_z \simeq -2\theta \cdot \operatorname{Re}(M_z) \cdot F_z \\ &= -2 \frac{\operatorname{Re}(M_z)}{E_{2p} - E_{1s}} \cdot F_z \cdot \operatorname{Re}(M_z) \cdot F_z \\ &= -2 \frac{(\operatorname{Re}(M_z))^2}{E_{2p} - E_{1s}} \cdot F_z^2 \\ &= -\alpha \cdot F_z^2 \end{aligned}$$

Die Polarisationsenergie ist negativ und doppelt so groß wie die positive Anregungsenergie. Insgesamt senkt also das Gesamtsystem seine Energie ab. Durch das externe elektrische Feld entsteht also ein neuer Grundzustand, der eine Linearkombination des 1s- und des 2p-Zustands ist und dessen Energie um

$$\Delta E = -\frac{1}{2} \alpha \cdot F_z^2$$

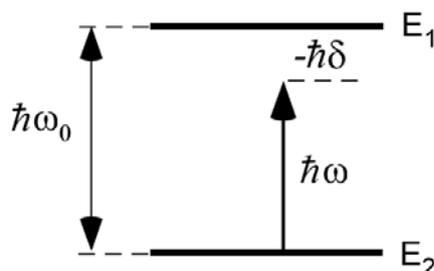
niedriger liegt als die Energie des Grundzustands des ungestörten Atoms. Diese Energieverschiebung nennt man "Stark-Effekt".

2.2 Optische Bloch Gleichungen

Wir betrachten jetzt das Atom im klassischen Lichtfeld. Wir machen zwei Näherungen

- Zweiniveaunäherung

Wir nehmen an, dass das durch das Licht induzierte Dipolmoment ausreichend genau durch die Überlagerung von nur zwei stationären Zuständen des ungestörten Atoms beschrieben wird. Dies ist tatsächlich eine gute Näherung, wenn die Frequenz des Lichtfeldes in etwa dem energetischen Abstand der beiden Zustände entspricht.



Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen drückt man oft als Frequenz aus

$$\omega_0 := \frac{E_1 - E_2}{\hbar}.$$

Diese Kreisfrequenz heißt "Bohrfrequenz". Die Lichtfrequenz ω soll in der Nähe der Bohrfrequenz liegen, d.h. die Verstimmung

$$\delta := \omega - \omega_0$$

soll klein sein. Die Zustände bezeichnen wir entsprechend mit $\psi_1(\vec{r})$ und $\psi_2(\vec{r})$. Konkret kann man sich die Wasserstoffzustände ψ_{210} und ψ_{100} vorstellen.

- Dipolnäherung

Die Wellenlänge des Lichts ist mit einigen hundert nm viel größer als das Atom. Das elektrische Feld des Lichts zu einem festen Zeitpunkt ändert sich damit kaum über die Größe des Atoms. Man kann also in sehr guter Näherung ein räumlich homogenes Feld annehmen, das sich zeitlich periodisch mit der Lichtfrequenz ω ändert. Die Wechselwirkungsenergie aufgrund der Verzerrung der Elektronenhülle durch das Lichtfeld ist damit durch den Dipolterm beschrieben.

$$H_i = -\vec{\rho} \cdot \vec{F}(t) = -\vec{\rho} \cdot \vec{F} \cos(\omega t)$$

Wir interpretieren H_i als Operator da $\vec{\rho} = -e\vec{r}$ ein Operator ist (er enthält den Ortsoperator). H_i ist das Produkt einer quantenmechanischen Größe ($\vec{\rho}$), die die Eigenschaft des Atoms beschreibt und einer klassischen Größe (\vec{F}), die die Eigenschaft des Lichts beschreibt. Man nennt dieses Modell daher auch "halbklassische Beschreibung" der Atom-Licht-Wechselwirkung.

- Transformation in die Energiedarstellung

In der Ortsdarstellung lautet unser Gesamt-Hamilton-Operator jetzt

$$H = H_s + H_i$$

mit dem aus Kapitel 1 bekannten Schrödinger-Operator

$$H_s = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(r).$$

Wir transformieren den Hamilton-Operator H jetzt in die Energiedarstellung und wählen als Basis die beiden Eigenzustände des ungestörten Schrödinger-Operators H_s . Um von der Ortsbasis in die Energiebasis zu transformieren, bilden wir die Matrix aller möglicher Erwartungswerte

$$H_{i,j} := \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | H_s | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | H_i | \psi_j \rangle$$

mit $i, j \in \{1, 2\}$. Da die Zustände $|\psi_j\rangle$ Eigenzustände von H_s sind, kann man den ersten Term schreiben als

$$\langle \psi_i | H_s | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | E_j | \psi_j \rangle = E_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = E_j \delta_{ij}$$

wobei das Kroneker-Delta δ_{ij} , die diagonale Einheitsmatrix ist, $\delta_{i=j} = 1$ und $\delta_{i \neq j} = 0$. In Matrixschreibweise erhält man

$$H_s = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}.$$

Der Wechselwirkungs-Hamilton hat die Matrixelemente

$$\begin{aligned} H_i &= \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | H_i | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | H_i | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | H_i | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | H_i | \psi_2 \rangle \end{pmatrix} \\ &= -\vec{F} \cos(\omega t) \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \vec{\rho} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \vec{\rho} | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | \vec{\rho} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | \vec{\rho} | \psi_2 \rangle \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- Hamilton, Dipoloperator und Rabi-Frequenz

Die Diagonalelemente von H_i sind aus Symmetriegründen Null, wie wir oben gesehen haben (Abschnitt 2.1). Wenn wir annehmen, dass das induzierte Dipolmoment parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet ist,

$$\vec{F} \cdot \vec{r} = F_z \cdot z,$$

erhält man

$$H_i = -F_z \cos(\omega t) \begin{pmatrix} 0 & \langle \psi_1 | -ez | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | -ez | \psi_1 \rangle & 0 \end{pmatrix}$$

Die Matrix ist der Dipoloperator in der Energiedarstellung.

$$\rho_z = \begin{pmatrix} 0 & \langle \psi_1 | -ez | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | -ez | \psi_1 \rangle & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & M_z \\ M_z^* & 0 \end{pmatrix}.$$

Für reelle Wellenfunktionen $\psi_{1,2}$ ist auch M_z reell und $M_z^* = M_z$. Man kann dann den Hamilton kompakt schreiben als

$$H_i = \hbar\Omega \cos(\omega t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Abkürzung

$$\Omega := \frac{1}{\hbar} eF_z \langle \psi_1 | z | \psi_2 \rangle = \frac{1}{\hbar} F_z M_z.$$

Ω nennt man 'Rabi-Frequenz'. Sie enthält die Stärke des Lichtfeldes F_z und damit indirekt die Lichtintensität. M_z ist das Dipol-Matrixelement aus Abschnitt 2.1. Da die Ladung des Elektrons negativ ist, $q_e = -e$, verschwindet das negative Vorzeichen von H_i und die Rabi-Frequenz ist eine positive reelle Größe.

- Hamilton des periodisch angeregten Zweiniveausystems

Der Gesamt-Hamilton in der Energie-Darstellung lautet also

$$H(t) = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \hbar \Omega \cos(\omega t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Den Energie-Nullpunkt haben wir in die Mitte zwischen E_1 und E_2 gelegt. Dieser Hamilton Operator ist sehr allgemein und eignet sich zur Beschreibung sehr unterschiedlicher physikalischer Phänomene. Wir werden ihn zur Beschreibung von optischen Anregungen verwenden und später zur Beschreibung von Elektronen in einem homogenen Magnetfeld.

- Zustände

Der Hamilton-Operator ist zweidimensional. Der dazugehörige Hilbert-Raum ist daher ebenfalls zweidimensional. Als Basis zur Beschreibung der Zustände verwenden wir die Eigenbasis des ungestörten Atomes also die von H_s . Sie lautet

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ zum Eigenwert } \frac{\omega_0}{2}$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ zum Eigenwert } -\frac{\omega_0}{2}$$

Die ungestörten Zustände sind stationäre Zustände, bei denen die Zeitabhängigkeit faktorisiert. Die Zeitabhängigkeit erhält man also durch Multiplikation mit $e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$. Die

zeitabhängigen Eigenzustände von H_s lauten in der Energiedarstellung also

$$\begin{aligned}\vec{\phi}_1(t) &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} \\ \vec{\phi}_2(t) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_0}{2}t}\end{aligned}$$

Bezogen auf unser Wasserstoffbeispiel sind dies die beiden Wasserstoffzustände $\psi_{210}(\vec{r})$ und $\psi_{100}(\vec{r})$ in der Energiedarstellung. Einen allgemeinen Zustand kann man als Linearkombination der beiden Basiszustände schreiben

$$\vec{\psi}(t) = c_1(t) \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) \vec{\phi}_2(t).$$

Wir setzen die Entwicklungskoeffizienten c_1 und c_2 als zeitlich variable an. Da der Hamiltonoperator H selber zeitabhängig ist, erscheint das sinnvoll. Das Problem reduziert sich jetzt darauf, die zeitliche Entwicklung von c_1 und c_2 zu bestimmen.

- Bewegungsgleichung

Die zeitliche Dynamik eines Zustands ψ ist durch den Hamilton-Operator gegeben,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \vec{\psi}(t) = H \vec{\psi}(t).$$

Einsetzen des Operator und des Zustands liefert

$$\begin{aligned}& i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(c_1(t) \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) \vec{\phi}_2(t) \right) \\ &= \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \hbar \Omega \cos(\omega t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right) \left(c_1(t) \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) \vec{\phi}_2(t) \right).\end{aligned}$$

Für die linke Seite der Gleichung erhält man

$$\begin{aligned}& i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(c_1(t) \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) \vec{\phi}_2(t) \right) \\ &= i\hbar \vec{\phi}_1(t) \frac{\partial}{\partial t} c_1(t) + i\hbar c_1(t) \frac{\partial}{\partial t} \vec{\phi}_1(t) + i\hbar \vec{\phi}_2(t) \frac{\partial}{\partial t} c_2(t) + i\hbar c_2(t) \frac{\partial}{\partial t} \vec{\phi}_2(t) \\ &= i\hbar \vec{\phi}_1(t) \frac{\partial}{\partial t} c_1(t) + i\hbar \vec{\phi}_2(t) \frac{\partial}{\partial t} c_2(t) + c_1(t) H_s \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) H_s \vec{\phi}_2(t)\end{aligned}$$

Der erste Term der rechte Seite lautet

$$\begin{aligned}& \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \left(c_1(t) \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) \vec{\phi}_2(t) \right) \\ &= H_s \left(c_1(t) \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) \vec{\phi}_2(t) \right) \\ &= c_1(t) H_s \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) H_s \vec{\phi}_2(t)\end{aligned}$$

Er kürzt sich mit den entsprechenden Termen der linken Seite heraus. Der zweite Term auf der rechten Seite lautet

$$\begin{aligned}
& \hbar\Omega \cos(\omega t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \left(c_1(t) \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) \vec{\phi}_2(t) \right) \\
= & \hbar\Omega \cos(\omega t) \left(c_1(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \vec{\phi}_1(t) + c_2(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \vec{\phi}_2(t) \right) \\
= & \hbar\Omega \cos(\omega t) \left(c_1(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + c_2(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \right) \\
= & \hbar\Omega \cos(\omega t) \left(c_1(t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + c_2(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \right)
\end{aligned}$$

Zusammen mit den verbleibenden Termen der linken Seite lautet die Bewegungsgleichung jetzt

$$\begin{aligned}
& i\hbar \vec{\phi}_1(t) \frac{\partial}{\partial t} c_1(t) + i\hbar \vec{\phi}_2(t) \frac{\partial}{\partial t} c_2(t) \\
= & \hbar\Omega \cos(\omega t) \left(c_1(t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + c_2(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \right)
\end{aligned}$$

Einsetzen der Zustände in die linke Seite

$$\begin{aligned}
& i\hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} \frac{\partial}{\partial t} c_1(t) + i\hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \frac{\partial}{\partial t} c_2(t) \\
= & \hbar\Omega \cos(\omega t) \left(c_1(t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + c_2(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \right)
\end{aligned}$$

und Multiplikation mit dem Vektor $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ liefert die Gleichung

$$\begin{aligned}
i\hbar e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} \frac{\partial}{\partial t} c_1(t) &= \hbar\Omega \cos(\omega t) c_2(t) e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \\
\frac{\partial}{\partial t} c_1(t) &= -i\Omega \cos(\omega t) c_2(t) e^{i\omega_0 t}.
\end{aligned}$$

Die Multiplikation mit dem Vektor $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ liefert eine zweite die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} c_2(t) = -i\Omega \cos(\omega t) c_1(t) e^{-i\omega_0 t}.$$

Zusammengefasst erhält man für die Entwicklungskoeffizienten also die gekoppelten Differentialgleichungen

$$\begin{aligned}
\dot{c}_1 &= -i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} c_2 \\
\dot{c}_2 &= -i\Omega \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} c_1
\end{aligned}$$

- Dichtematrix

Üblicherweise geht man jetzt zur so genannten Dichtematrix über. Das hat Vorteile, die wir später erkennen. Die Dichtematrix ρ ist eine bestimmte Darstellung der Koeffizienten c_1 und c_2 ,

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* \end{pmatrix}.$$

Die Matrix ist hermitisch. Die reellen Diagonalelemente sind gerade die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die beiden Zustände ϕ_1 und ϕ_2 . Die Nebendiagonalelemente nennt man "Kohärenzen". Später werden wir sehen, dass sie die Stärke des induzierten Dipolmoments beschreiben.

Aus den Differentialgleichungen für c_1 und c_2 kann man Differentialgleichungen für die Elemente der Dichtematrix ableiten.

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11} &= \frac{\partial}{\partial t} (c_1 c_1^*) = c_1 \frac{\partial}{\partial t} c_1^* + c_1^* \frac{\partial}{\partial t} c_1 \\ &= c_1 (i\Omega \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} c_2^*) + c_1^* (-i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} c_2) \\ &= i\Omega \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} \rho_{12} - i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} \rho_{21} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{22} &= \frac{\partial}{\partial t} (c_2 c_2^*) = c_2 \frac{\partial}{\partial t} c_2^* + c_2^* \frac{\partial}{\partial t} c_2 \\ &= c_2 (i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} c_1^*) + c_2^* (-i\Omega \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} c_1) \\ &= i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} \rho_{21} - i\Omega \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} \rho_{12} \\ &= -\dot{\rho}_{11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{12} &= \frac{\partial}{\partial t} (c_1 c_2^*) = c_2^* \frac{\partial}{\partial t} c_1 + c_1 \frac{\partial}{\partial t} c_2^* \\ &= c_2^* (-i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} c_2) + c_1 (i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} c_1^*) \\ &= -i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} \rho_{22} + i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} \rho_{11} \\ &= i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{21} &= \frac{\partial}{\partial t} (c_2 c_1^*) = c_2 \frac{\partial}{\partial t} c_1^* + c_1^* \frac{\partial}{\partial t} c_2 \\ &= c_2 (i\Omega \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} c_2^*) + c_1^* (-i\Omega \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} c_1) \\ &= i\Omega \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} (\rho_{22} - \rho_{11}) = \dot{\rho}_{12}^* \end{aligned}$$

Man erhält also zwei Gleichungen für die beiden unabhängigen Größen ρ_{11} und ρ_{12} ,

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11} &= i\Omega \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} \rho_{12} + c.c. = -\dot{\rho}_{22} \\ \dot{\rho}_{12} &= i\Omega \cos(\omega t) e^{i\omega_0 t} (\rho_{11} - \rho_{22}) = \dot{\rho}_{21}^* \end{aligned}$$

- Drehwellen-Näherung

Diese Gleichungen lassen sich nicht exakt lösen. Man macht daher die Drehwellen-näherung (im Englischen "rotating wave approximation"). Dazu betrachten wir den Term

$$\begin{aligned}\cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} &= \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{-i\omega_0 t} \\ &= \frac{1}{2} e^{i(\omega-\omega_0)t} + \frac{1}{2} e^{-i(\omega+\omega_0)t}\end{aligned}$$

Für kleine Verstimmung oszilliert der erste Term langsam mit der Verstimmung $\delta = \omega - \omega_0$ während der zweite Term mit etwa der doppelten optischen Frequenz oszilliert. Die Verstimmungen liegen im Bereich weniger GHz und sind damit viele Größenordnungen kleiner als die optische Frequenz im Bereich einiger 100 THz. Wir sind an Änderungen von c_1 und c_2 auf langsamen Zeitskalen interessiert. Wir vernachlässigen daher die schnellen Terme mit dem Argument, dass sie sich auf langsamen Zeitskalen herausmitteln. Mit dem selben Argument vernachlässigen wir auch den schnellen Term in $\cos(\omega t) e^{i\omega_0 t}$. Damit erhält man

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{11} &= \frac{1}{2} i\Omega (e^{i\delta t} \rho_{12} - e^{-i\delta t} \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{12} &= \frac{1}{2} i\Omega e^{-i\delta t} (\rho_{11} - \rho_{22})\end{aligned}$$

Dies sind die so genannten "Bloch-Gleichungen", die man analytisch lösen kann.

- Rabi-Oszillation

Mit der Anfangsbedingung, dass das Atom zur Zeit $t = 0$ im energetisch niedrigen Zustand 2 ist, erhält man für die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands 1

$$\rho_{11}(t) = \left(\frac{\Omega}{\tilde{\Omega}}\right)^2 \sin^2\left(\frac{1}{2}\tilde{\Omega}t\right)$$

mit

$$\tilde{\Omega} := \sqrt{\delta^2 + \Omega^2}.$$

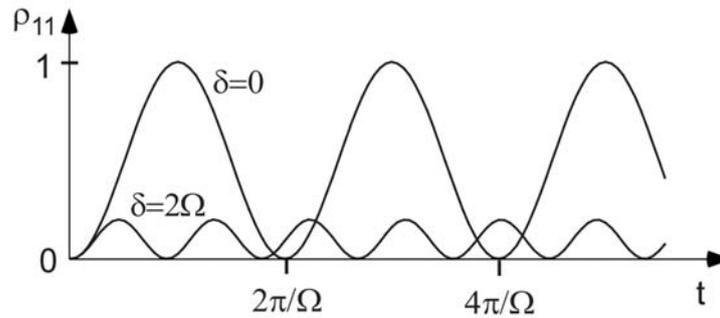
Für die Besetzung des Grundzustands erhält man

$$\rho_{22}(t) = 1 - \rho_{11}(t)$$

und für die Kohärenzen

$$\begin{aligned}\rho_{12}(t) &= \frac{\Omega}{\tilde{\Omega}} \sin\left(\frac{1}{2}\tilde{\Omega}t\right) e^{i\delta t} \cdot \left(\cos\left(\frac{1}{2}\tilde{\Omega}t\right) - \frac{\delta}{\tilde{\Omega}} \sin\left(\frac{1}{2}\tilde{\Omega}t\right)\right) \\ \rho_{21}(t) &= \rho_{21}^*(t)\end{aligned}$$

Die Besetzungen der Zustände oszillieren also. Die Oszillationsfrequenz nimmt mit der Verstimmung zu, wobei die Oszillationsamplitude abnimmt. Der Grundzustand geht nur bei verschwindender Verstimmung, $\delta = 0$, vollständig in den angeregten Zustand über.



- Rabi-Zyklus

Diese Oszillation kann man folgendermaßen physikalisch interpretieren. Das Atom ist anfänglich im Grundzustand. Dies ist ein stationärer Eigenzustand von H_s und hat daher kein Dipolmoment. Das Licht induziert jetzt eine atomare Dipolschwingung durch Beimischung des angeregten Zustands. Wie bei einem getriebenen harmonischen Oszillator fließt Energie vom Licht in die Schwingung, die immer größer wird (denken Sie an eine Schaukel, die man durch periodisches Anstoßen im richtigen Takt zum Schwingen bringt). Die Energie wird vom Atom aufgenommen und der Anteil des angeregten Zustands wächst. Dadurch wächst auch das Dipolmoment und der Energiefluss vom Licht in das Atom. Das geht solange bis man volle Mischung hat, d.h. das Elektron mit gleicher Wahrscheinlichkeit im Grundzustand wie im angeregten Zustand ist. Jetzt ist Dipolmoment und Energiefluss maximal und die Besetzung des angeregten Zustands wächst am schnellsten während die des Grundzustands entsprechend schrumpft. In der Folge wird die Mischung und damit auch das Dipolmoment wieder kleiner. Damit sinkt der Energiefluss bis das Atom schließlich im angeregten Zustand ist. Der Zustand des Elektrons ist jetzt wieder ein stationärer Zustand ohne Dipolmoment.

Die zweite Hälfte des Rabi-Zyklus beginnt wieder damit, dass das Licht einen Dipol induziert, diesmal durch Beimischung des Grundzustands. Der Unterschied besteht jetzt darin, dass die Phase der Dipolschwingung relativ zur Lichtschwingung verschoben ist und das Licht der Dipolschwingung Energie entzieht (die Schaukel wird durch periodisches Anstoßen abgebremst). Das Atom verliert Energie und die Besetzung des angeregten Zustands sinkt, die des Grundzustands wächst bis wieder volle Mischung erreicht ist. Der Energiefluss vom Atom in das Licht ist jetzt maximal. Im weiteren Verlauf wächst die Besetzung des Grundzustands immer weiter bis die Mischung schließlich verschwindet und damit das Dipolmoment. Das Atom ist wieder im Grundzustand.

- Dämpfung

In Abwesenheit von anregendem Licht kann ein angeregtes Atom auch spontan in einen energetisch niedrigeren Zustand zerfallen und dabei die freiwerdende Energie als Licht abstrahlen. Diese "spontane Emission" kann man nur mit einer vollen Quantentheorie verstehen, die aber hier zu weit führt. Später dazu mehr. In unsere halbklassische Beschreibung der Atom-Licht-Wechselwirkung können wir diesen Effekt trotzdem einbauen, wenn wir zwei Dämpfungsterme hinzufügen. Wir übernehmen diese Tatsache ohne weitere Begründung der vollen Theorie.

Die Bloch-Gleichungen mit Dämpfung lauten

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{11} &= \frac{1}{2}i\Omega (e^{i\delta t} \rho_{21} - e^{-i\delta t} \rho_{12}) - \gamma_{\parallel} \rho_{11} \\ \dot{\rho}_{12} &= \frac{1}{2}i\Omega e^{-i\delta t} (\rho_{11} - \rho_{22}) - \gamma_{\perp} \rho_{12}.\end{aligned}$$

Die "longitudinale Zerfallsrate" γ_{\parallel} beschreibt den Zerfall der Besetzung des angeregten Zustands. Die "transversale Zerfallsrate" γ_{\perp} beschreibt den Zerfall der Kohärenzen, also des Dipolmoments. Im Fall spontaner Emission gilt

$$\gamma_{\perp} = \frac{1}{2}\gamma_{\parallel}.$$

Die Rate

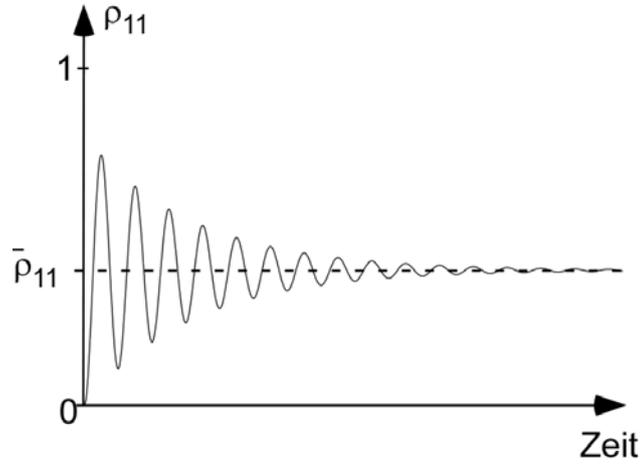
$$\gamma := \gamma_{\parallel}$$

nennt man "natürliche Zerfallsrate".

Man kann mit diesen Gleichungen auch andere Formen der Dämpfung beschreiben, bei denen z.B. das Dipolmoment durch Stöße mit anderen Atomen zerfällt, ohne dass im Mittel dabei Energie ausgetauscht wird. In anderen Bereichen der Physik, in denen das Zweiniveaumodell verwendet wird, haben die Zerfallsraten entsprechend anderer Bedeutung. Wir werden später im Kapitel über Elektronen in Magnetfelder noch Beispiele kennenlernen.

- Dynamik mit Dämpfung

Löst man die Bloch-Gleichungen numerisch (gute Übung), findet man eine gedämpfte Schwingung für die Besetzung des angeregten Zustands.



Nach anfänglichen Schwingungen stellt sich eine konstante Besetzung ein. Wir suchen einen analytischen Ausdruck für die Besetzung $\bar{\rho}_{11}$ des angeregten Zustands nach langen Zeiten, wenn das Atom eingeschwungen ist. Dazu formulieren wir die Gleichungen noch einmal etwas um, indem wir die Größe $\tilde{\rho}_{12}$ einführen

$$\tilde{\rho}_{12} := \rho_{12} e^{i\delta t}.$$

Einsetzen in die Bloch-Gleichungen liefert

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{11} &= \frac{1}{2} i\Omega (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{12}^*) - \gamma \rho_{11} \\ \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_{12} &= i\delta \tilde{\rho}_{12} + \frac{1}{2} i\Omega (2\rho_{11} - 1) - \frac{\gamma}{2} \tilde{\rho}_{12}. \end{aligned}$$

Die Gleichungen sind jetzt nicht mehr explizit zeitabhängig und man findet die eingeschwungene Besetzung, indem man die Ableitungen Null setzt,

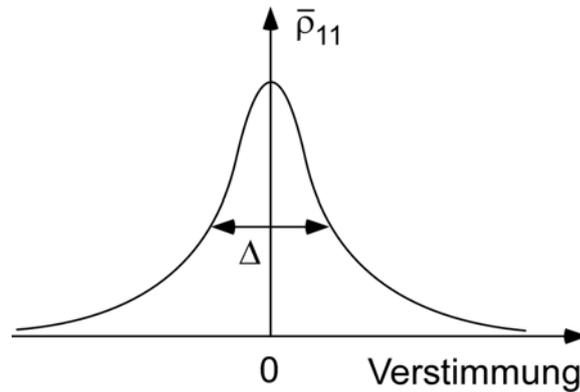
$$\frac{d}{dt} \rho_{11} = \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_{12} = 0.$$

Dies liefert die eingeschwungene Lösung

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{11} &= \frac{1}{4} \Omega^2 \frac{1}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2} \Omega^2} \\ \bar{\rho}_{12} &= \frac{\frac{1}{2} \Omega (\delta - i\frac{\gamma}{2})}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2} \Omega^2} \end{aligned}$$

Für Besetzung $\bar{\rho}_{11}$ erhält man eine Lorentz-Funktion mit einer vollen Breite bei halbem Maximum von

$$\Delta := \sqrt{\gamma^2 + 2\Omega^2}$$



Die Besetzung des angeregten Zustands hat ein ausgeprägtes Maximum für $\delta = 0$, also wenn die Laserfrequenz gerade der Bohr-Frequenz entspricht. Die Breite dieser Resonanz ist für kleine Lichtintensitäten, $\Omega \ll \gamma$, gerade die natürlichen Zerfallsrate γ .

- Sättigung, Sättigungsintensität

Auf Resonanz, $\delta = 0$, hängt die eingeschwungene Besetzung $\bar{\rho}_{11}$ des angeregten Zustands nur noch von der Rabi-Frequenz Ω ab.

$$\bar{\rho}_{11} = \frac{1}{4} \Omega^2 \frac{1}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2} \Omega^2} = \frac{1}{2} \frac{2\frac{\Omega^2}{\gamma^2}}{1 + 2\frac{\Omega^2}{\gamma^2}}$$

Die Rabi-Frequenz ist per Definition proportional zum elektrischen Feld des Licht

$$\Omega = \frac{1}{\hbar} F_z M_z.$$

Das Lichtfeld hängt aber mit der Intensität des Lichts über

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 F_z^2$$

zusammen (siehe Optik-Skript). Damit kann man die Rabi-Frequenz durch die Intensität ausdrücken

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \left(\frac{\hbar \Omega}{M_z} \right)^2 = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \left(\frac{\hbar}{M_z} \right)^2 \frac{\gamma^2}{2} \cdot \frac{\Omega^2}{\frac{\gamma^2}{2}} = I_{sat} \cdot \frac{2\Omega^2}{\gamma^2}$$

oder

$$\frac{2\Omega^2}{\gamma^2} = \frac{I}{I_{sat}}$$

mit

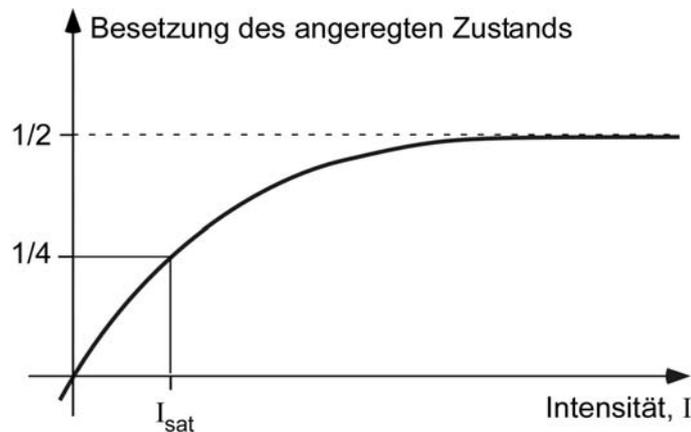
$$I_{sat} := \frac{1}{4} c \varepsilon_0 \left(\frac{\hbar \gamma}{M_z} \right)^2.$$

Die so genannte Sättigungsintensität I_{sat} enthält nur atomare Größen, nämlich das Matrixelement M_z und die natürliche Zerfallsrate γ . Sie charakterisiert die optischen Eigenschaften des Atoms. Typische Werte sind wenige mW/cm^2 . Das sind Intensitäten, wie man sie mit einem einfachen Laserpointer erreicht.

Die Besetzung des angeregten Zustands in Resonanz kann man jetzt schreiben als

$$\bar{\rho}_{11} = \frac{1}{2} \frac{\frac{I}{I_{sat}}}{1 + \frac{I}{I_{sat}}}.$$

Mit wachsender Intensität steigt die eingeschwungene Besetzung des angeregten Zustands zunächst linear an um dann für $I > I_{sat}$ zu sättigen.



Im Grenzwert hoher Intensitäten ist der angeregte Zustand maximal zur Hälfte besetzt. Bei Sättigungsintensität ist die Besetzung gerade $1/4$, also die Hälfte der Maximalbesetzung.

- Dipolschwingung

Für den eingeschwungenen Fall können wir jetzt auch die Dynamik des elektrischen Dipols ausrechnen. Dazu betrachten wir den Erwartungswert des Dipoloperators

$$\rho_z = \begin{pmatrix} 0 & M_z \\ M_z & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \langle \rho \rangle &= \langle \vec{\psi} | \rho_z | \vec{\psi} \rangle \\ &= \langle c_1 \vec{\phi}_1 + c_2^* \vec{\phi}_2 | \rho_z | c_1 \vec{\phi}_1 + c_2^* \vec{\phi}_2 \rangle \end{aligned}$$

Mit (siehe oben)

$$\begin{aligned}\vec{\phi}_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} \\ \vec{\phi}_2 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_0}{2}t}\end{aligned}$$

erhält man

$$\begin{aligned}\langle \rho \rangle &= \langle \vec{\psi} | \rho_z | \vec{\psi} \rangle \\ &= \left\langle c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \middle| \begin{pmatrix} 0 & M_z \\ M_z & 0 \end{pmatrix} \middle| c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \right\rangle \\ &= \langle c_1 e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} | M_z | c_2 e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \rangle + \langle c_2 e^{i\frac{\omega_0}{2}t} | M_z | c_1 e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} \rangle \\ &= M_z (c_1^* c_2 e^{i\omega_0 t} + c_2^* c_1 e^{-i\omega_0 t}) \\ &= M_z (\rho_{21} e^{i\omega_0 t} + \rho_{12} e^{-i\omega_0 t}).\end{aligned}$$

Wir drücken die Kohärenzen durch die Gleichgewichtskohärenzen aus

$$\begin{aligned}\rho_{12} &= e^{-i\delta t} \cdot \tilde{\rho}_{12} = e^{-i\delta t} \cdot \frac{\frac{1}{2}\Omega (\delta - i\frac{\gamma}{2})}{\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \\ \rho_{21} &= \rho_{12}^*\end{aligned}$$

und erhalten für das Dipolmoment im eingeschwungenen Zustand

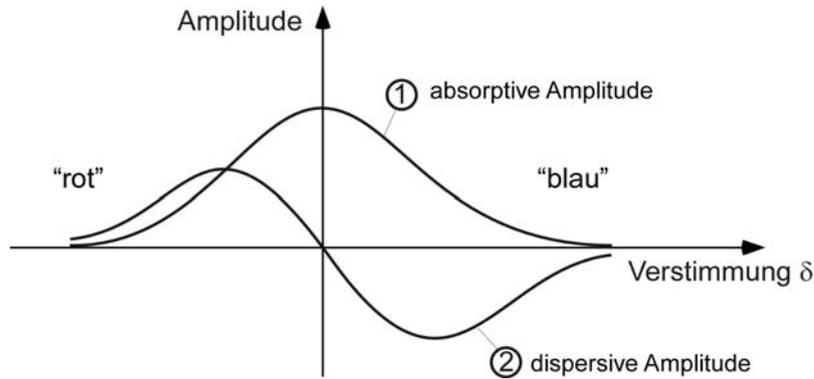
$$\begin{aligned}\langle \rho \rangle &= M_z \left(e^{i\delta t} \cdot \frac{\frac{1}{2}\Omega (\delta + i\frac{\gamma}{2})}{\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} e^{i\omega_0 t} + e^{-i\delta t} \frac{\frac{1}{2}\Omega (\delta - i\frac{\gamma}{2})}{\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} e^{-i\omega_0 t} + \right) \\ &= M_z \frac{\frac{1}{2}\Omega}{\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \left((\delta + i\frac{\gamma}{2}) e^{i(\omega_0 + \delta)t} + (\delta - i\frac{\gamma}{2}) e^{-i(\omega_0 + \delta)t} \right)\end{aligned}$$

Da $\omega_0 + \delta = \omega$ erhält man

$$\begin{aligned}\langle \rho \rangle &= M_z \frac{\frac{1}{2}\Omega}{\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \left(\delta (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) + i\frac{\gamma}{2} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \right) \\ &= M_z \frac{\Omega}{\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \left(\delta \cos(\omega t) - \frac{\gamma}{2} \sin(\omega t) \right)\end{aligned}$$

- Dispersive und absorptive Amplitude

Das Atom bildet damit einen Hertzschen Dipol, der mit der Frequenz des Lasers schwingt. Die Schwingung ist eine Überlagerung aus einer Sinus- und einer Kosinus-Schwingung mit unterschiedlichen Vorfaktoren.



Der Vorfaktor vor dem Kosinus ist die so genannte dispersive Amplitude (2). Der Vorfaktor vor dem Sinus ist die absorptive Amplitude (1). Für den klassischen gedämpften, getriebenen, harmonischen Oszillator erhält man fast dasselbe Ergebnis mit dem Unterschied, dass bei uns im Nenner zusätzlich noch die Rabi-Frequenz steht. Für kleine Intensitäten unterhalb der Sättigungsintensität kann man den Term vernachlässigen und man erhält das klassische Verhalten.

- Relativphase zwischen Licht und Atom

Mit dem allgemeinen Zusammenhang

$$a \cos x + b \sin x = \sqrt{a^2 + b^2} \cos \left(x - \arctan \left(\frac{b}{a} \right) \right)$$

kann man die Überlagerung der beiden Schwingungen in eine Kosinusschwingung umrechnen. Mit

$$a = M_z \frac{\Omega}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \delta$$

und

$$b = M_z \frac{\Omega}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \left(-\frac{\gamma}{2} \right)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \langle \rho \rangle &= M_z \frac{\Omega}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \sqrt{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \cdot \cos(\omega t - \varphi) \\ &= \rho_0 \cdot \cos(\omega t - \varphi), \end{aligned}$$

mit der Amplitude

$$\rho_0 := M_z \frac{\Omega \sqrt{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\Omega^2}$$

und der Realivphase φ

$$\varphi = \arctan\left(\frac{b}{a}\right) = \arctan\left(-\frac{\gamma}{2\delta}\right).$$

Die undefiniertheit für $\delta = 0$ kann man umgehen durch Umstellen zunächst nach

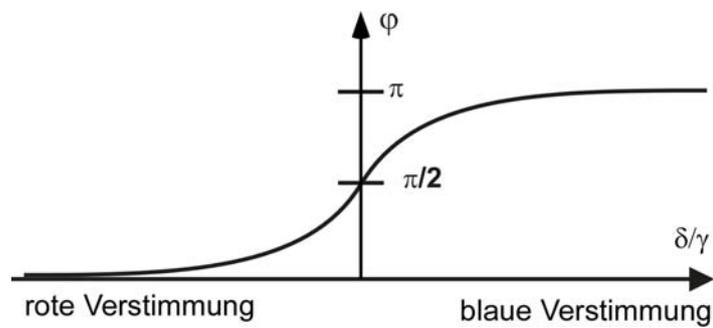
$$\begin{aligned}\tan \varphi &= -\frac{\gamma}{2\delta} \\ \cot \varphi &= -\frac{2\delta}{\gamma}.\end{aligned}$$

Mit dem allgemeinen Zusammenhang

$$\cot x = \tan\left(\frac{\pi}{2} - x\right)$$

erhält man

$$\begin{aligned}\cot \varphi &= -\frac{2\delta}{\gamma} = \tan\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) \\ \arctan\left(-\frac{2\delta}{\gamma}\right) &= \frac{\pi}{2} - \varphi \\ \varphi &= \frac{\pi}{2} + \arctan\left(\frac{2\delta}{\gamma}\right)\end{aligned}$$

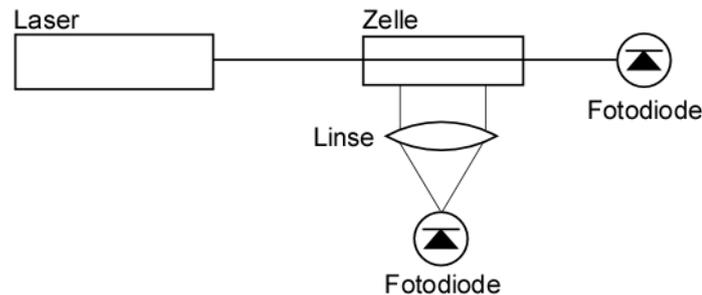


3. Laser-Spektroskopie

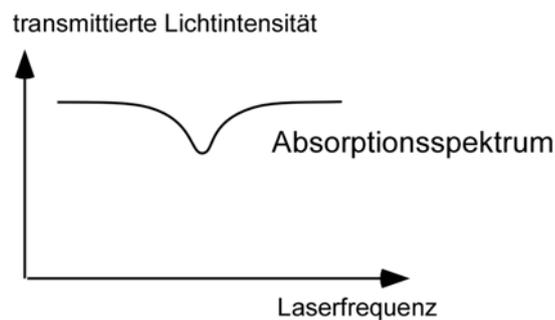
3.1 Absorptionsspektroskopie

- Spektroskopie an Zellen

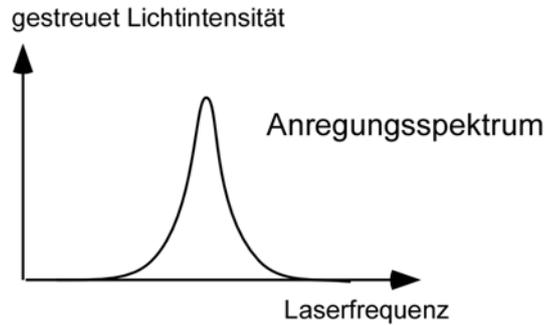
Wir betrachten den idealisierten Standardaufbau zur Beobachtung optischer Übergänge mit einem durchstimmbaren Laser.



Die Atome befinden sich in einer Glaszelle als ideales Gas bei einer Temperatur T (z.B. Raumtemperatur $\simeq 300\text{ K}$) und werden mit einem Lichtstrahl aus einem Laser beleuchtet. Der Laser strahlt idealerweise eine monochromatische Lichtwelle ab, also eine Welle mit nur einer Kreisfrequenz ω , die der Experimentator beliebig variieren kann. Die Lichtintensität I hinter der Glaszelle wird mit einer Photodiode gemessen. Die gemessene Intensität als Funktion der Laserfrequenz $I(\omega)$ nennt man Absorptionsspektrum. Typischerweise zeigt es bei der Bohrfrequenz, wenn $\omega = \omega_0$, einen Einbruch, d.h. Licht wird aus dem Laserstrahl heraus gestreut und fehlt am Ende der Zelle.



Man kann auch das von den Atomen aus dem Laserstrahl heraus gestreute Licht mit einer Linse einsammeln und auf einer Photodiode bündeln. Derartige Spektren heißen Anregungsspektren.



- Streuung aus dem Laserstrahl

Multipliziert man die Blochgleichung für die Besetzung des angeregten Zustands

$$\frac{d}{dt}\rho_{11} = \frac{1}{2}i\Omega(\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{12}^*) - \gamma\rho_{11}$$

mit der Energie des angeregten Zustands $\hbar\omega_0$

$$\frac{d}{dt}(\hbar\omega_0\rho_{11}) = \frac{1}{2}i\hbar\omega_0\Omega(\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{12}^*) - \gamma\hbar\omega_0\rho_{11},$$

erhält man die Energiebilanz des Atoms. Die linke Seite beschreibt die zeitliche Änderung der Energie des Atoms. Der erste Term auf der rechten Seite ist die Energie pro Zeit, die das Atom durch optische Anregung dem Laser entnimmt. Der zweite Term beschreibt den Energieverlust durch Dämpfung.

Im Gleichgewicht müssen sich beide Terme kompensieren.

$$\frac{1}{2}i\hbar\omega_0\Omega(\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{12}^*) = \gamma\hbar\omega_0\bar{\rho}_{11}$$

Die Energie E , die dem Laser pro Zeit entnommen wird, ist damit

$$\frac{dE}{dt} = \gamma\hbar\omega_0\bar{\rho}_{11}.$$

- Photon und Streurrate

Die Energiemenge $\hbar\omega_0$ bezeichnen wir als "Photon" und deuten damit an, dass das Atom mit dem Licht Energie in bestimmten kleinsten Einheiten austauscht. Später mehr dazu. Hier ist das Photon nur eine Name für eine bestimmte Energiemenge. Teilt man die Gleichung durch $\hbar\omega_0$ erhält man die Streurrate

$$\frac{\frac{dE}{dt}}{\hbar\omega_0} = \gamma\bar{\rho}_{11}.$$

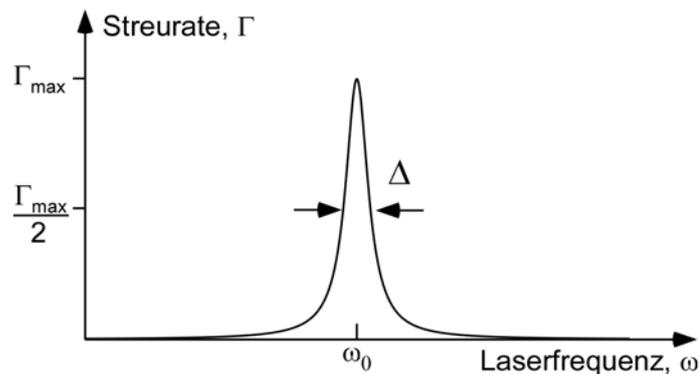
Sie bezeichnet die Anzahl von Photonen, die pro Zeit dem Laser durch das Atom entnommen wird. Ein Ansammlung von N unabhängigen Atomen streut Photonen aus dem Laserlicht mit der Rate

$$\Gamma = N \cdot \gamma \cdot \bar{\rho}_{11}.$$

- Anregungsspektrum

Setzt man die eingeschwungene Lösung der Bloch-Gleichungen ein, erhält man für die Streurrate eine Lorentz-Kurve

$$\begin{aligned} \Gamma &= N \cdot \gamma \cdot \frac{1}{4} \Omega^2 \frac{1}{\delta^2 + (\gamma/2)^2 + \Omega^2/2} \\ &= \frac{1}{2} \cdot N \cdot \gamma \cdot \frac{I}{I_{sat}} \frac{1}{\left(\frac{2\delta}{\gamma}\right)^2 + 1 + \frac{I}{I_{sat}}} \end{aligned}$$



- Linienbreite

Die Streurrate ist auf die Hälfte des Maximalwerts gesunken, wenn

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\delta_{1/2}}{\gamma}\right)^2 + 1 + \frac{I}{I_{sat}} &= 2 \left(1 + \frac{I}{I_{sat}}\right) \\ \left(\frac{2\delta_{1/2}}{\gamma}\right)^2 &= 1 + \frac{I}{I_{sat}} \\ \delta_{1/2} &= \frac{\gamma}{2} \sqrt{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \end{aligned}$$

Die volle Breite bei halbem Maximum (FWHM-Breite) ist doppelt so groß

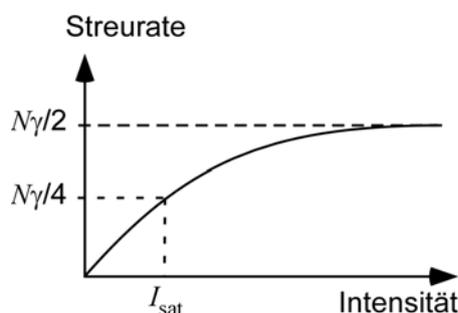
$$\Delta = \gamma \sqrt{1 + \frac{I_{in}}{I_{sat}}}.$$

Bei kleinen Intensitäten $I < I_{sat}$ ist $\Delta \simeq \gamma$. Dies ist die "natürliche" Linienbreite. Sie begrenzt die Genauigkeit, mit der man die Bohrfrequenz messen kann.

Bei Intensitäten oberhalb der Sättigungsintensität ist das Anregungsspektrum "leistungsverteilt". Die Leistungsverbreiterung ergibt sich auch aus der Tatsache, dass wegen der Sättigung nie mehr als die Hälfte der Atome angeregt werden können und das Maximum der Kurve bei steigender Lichtintensität nicht weiter wachsen kann. Abseits der Resonanz ist die maximale Anregung noch nicht erreicht, so dass die Flanken mit der Intensität noch anwachsen können. Die Linie verbreitert sich dadurch.

- Sättigung

Auf Resonanz, $\delta = 0$, erhält man die Sättigungskurve, die wir schon aus Kapitel 2 kennen.



- Doppler-Verschiebung

In einem thermischen Gas bewegen sich die Atome mit hoher Geschwindigkeit. Im thermischen Gleichgewicht trägt laut Thermodynamik jeder Freiheitsgrad die Energie $k_B T/2$. Die Bewegung entlang einer vorgegebenen Richtung (z.B. die z-Achse) ist ein solcher Freiheitsgrad. Die mittlere kinetische Energie, die in der geradlinigen kräftefreien Bewegung eines Atoms der Masse M in einem Gas der Temperatur T steckt, ist also

$$E_{kin} = \frac{1}{2} M v_t^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

Auflösen nach der Geschwindigkeit liefert

$$v_t = \sqrt{\frac{k_B T}{M}}$$

Für Wasserstoff bei Raumtemperatur (ca. 300 K) erhält man

$$v_t = \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}{1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 1575 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

was etwa der vierfachen Schallgeschwindigkeit in Luft entspricht. Wasserstoff bewegt sich mit Mach 4. Die Sauerstoff- und Stickstoff-Moleküle, die die Luft bilden, sind deutlich schwerer und daher langsamer (selber ausrechnen).

Aus Sicht des bewegten Atoms verschiebt sich die Laserfrequenz aufgrund des Dopplereffekts. Nach einer Gallilei-Transformation der Laborkoordinate \vec{x} in die Koordinate \vec{x}' des mitbewegten Systems

$$\vec{x}' = \vec{x} - \vec{v}t,$$

erhält man für die Lichtwelle des anregenden Lasers aus Sicht des Atoms

$$\begin{aligned} \sin(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) &= \sin(\vec{k} \cdot (\vec{x}' + \vec{v}t) - \omega t) \\ &= \sin(\vec{k} \cdot \vec{x}' + (\vec{k} \cdot \vec{v} - \omega) t) \\ &= \sin(\vec{k} \cdot \vec{x}' - \omega' t) \end{aligned}$$

mit

$$\omega' = -\vec{k} \cdot \vec{v} + \omega.$$

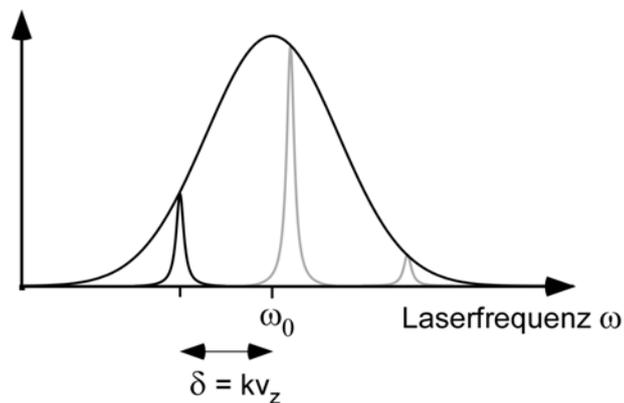
Die Laserfrequenz ω ist im Ruhesystem des Atom also um

$$\Delta\omega = \omega' - \omega = -\vec{k} \cdot \vec{v}$$

verschoben.

- Dopplerverbreiterung

In einer Zelle haben die Atome verschiedene Geschwindigkeiten und absorbieren wegen der Dopplerverschiebung bei verschiedenen Laserfrequenzen. Insgesamt erhält man ein verbreitertes Absorptionsspektrum



Die Absorption bei einer bestimmten Frequenz ist proportional zur Anzahl der Atome in einer bestimmten Geschwindigkeitsklasse. Die Geschwindigkeiten sind thermisch gemäß dem Boltzmann-Faktors verteilt.

$$\rho(\vec{v}) d\vec{v} = \rho_0 e^{-\frac{E}{k_B T}} d\vec{v}$$

Für ein freies Gas ist E die kinetische Energie

$$E = \frac{1}{2} M \cdot \vec{v}^2 = \frac{1}{2} M \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2).$$

Einsetzen und normieren auf die Gesamtatomzahl N liefert

$$\rho(\vec{v}) d\vec{v} = N \frac{1}{\pi^{3/2} v_0^3} \exp\left(-\frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{v_0^2}\right) d\vec{v}.$$

Der Parameter

$$v_0 := \sqrt{\frac{2k_B T}{M}}$$

enthält die Temperatur T des Gases und die Masse M des Atoms. Er entspricht bis auf einen Faktor $\sqrt{2}$ der mittleren thermischen Geschwindigkeit v_t von oben.

Für einen einfallenden Strahl entlang der z -Achse hat der k -Vektor nur eine z -Komponente und die Dopplerverschiebung vereinfacht sich zu

$$\Delta\omega = -k v_z.$$

Die Anzahl n der Atome im Geschwindigkeitsintervall dv_z erhält man durch Integration der Geschwindigkeitsverteilung über die x - und y -Komponenten:

$$\begin{aligned} ndv_z &= N \int \int \frac{1}{\pi^{3/2} v_0^3} \exp\left(-\frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{v_0^2}\right) dv_x dv_y dv_z \\ &= N \underbrace{\frac{1}{\pi v_0^2} \int \int \exp\left(-\frac{v_x^2 + v_y^2}{v_0^2}\right) dv_x dv_y}_{=1} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi} v_0} \exp\left(-\frac{v_z^2}{v_0^2}\right) dv_z \end{aligned}$$

- Näherung kleiner natürlicher Linienbreite

Wir nehmen an, dass nur resonante Atome angeregt werden. Wir betrachten also den Grenzfall kleinen natürlicher Linienbreite γ . Ist der Laser gegenüber der Bohrfrequenz um δ verstimmt, werden die Atome angeregt, deren Dopplereffekt die Verstimmung gerade kompensiert,

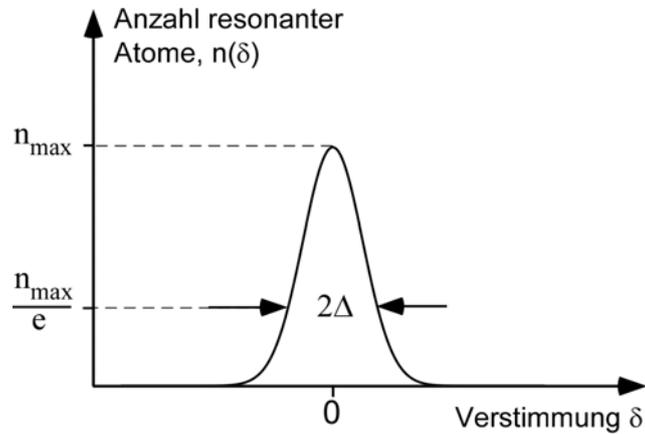
$$\delta = \omega - \omega_0 = -\Delta\omega = k v_z.$$

Die Variable v_z kann man durch die Variable δ substituieren. Mit

$$d\delta = k dv_z$$

ergibt sich

$$n(\delta) d\delta = \frac{1}{k} \frac{N}{\sqrt{\pi} v_0} \exp\left(-\frac{\delta^2}{(k v_0)^2}\right) d\delta$$



Die Resonanzkurve ist proportional zur Anzahl der resonanten Atome und hat die Form einer Gaußfunktion, die man unter Verwendung der "Dopplerbreite"

$$\Delta_d := k \cdot v_0 = k \cdot \sqrt{\frac{2k_B T}{M}}$$

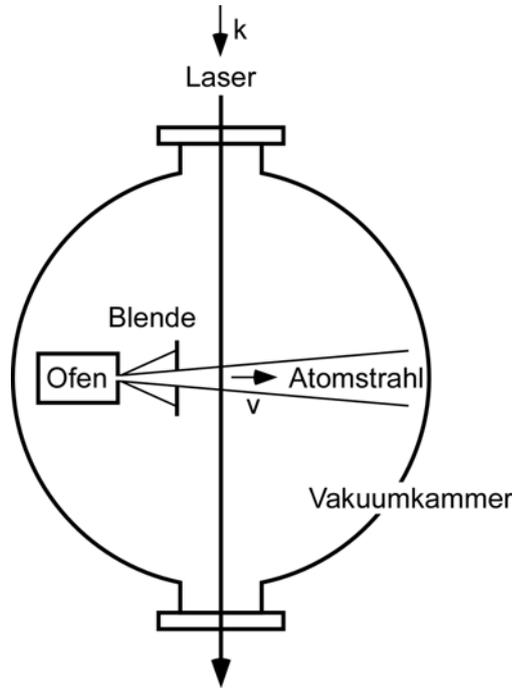
schreiben kann als

$$n(\delta) = \frac{1}{k} \frac{N}{\sqrt{\pi} v_0} \exp\left(-\frac{\delta^2}{\Delta_d^2}\right).$$

Die Dopplerbreite Δ_d ist die Verstimmung, bei der die Streurate auf $1/e$ abgefallen ist. Die Breite der Resonanz wächst mit der Wurzel der Temperatur. Man muss die Temperatur stark senken, um die Dopplerverbreiterung merklich zu verringern. Lange Zeit war die Dopplerverbreiterung der begrenzende Faktor bei der Spektroskopie in Zellen.

- Molekülstrahl und Durchflugsverbreiterung

Um die Dopplerverbreiterung zu umgehen, kann man einen Atom bzw. Molekülstrahl verwenden.



Man präpariert die Atom wieder als ideales Gas in einem beheizten Ofen, in dem sich ein Loch befindet, aus dem die Atome ballistisch austreten und in eine Vakuummutter fliegen. Mit Blenden kann man einen Strahl mit kleiner transversaler Geschwindigkeit formen. Mit einem Laserstrahl beleuchtet man die Atome rechtwinklig zur Flugrichtung. Der Dopplereffekt ist dann wegen des Skalarprodukts $\vec{k} \cdot \vec{v} \simeq 0$ sehr klein. Allerdings darf die Geschwindigkeit v der Atome nicht zu hoch und der Radius des Laserstrahls w_0 nicht zu klein sein, da sonst die Durchflugszeit der Atome durch den Strahl,

$$T = \frac{2w_0}{v},$$

zu klein wird. Aufgrund der Unschärferelation ist die Unschärfe $\Delta\omega_0$, mit der man die Bohrfrequenz, d.h. die Energie des angeregten Zustands messen kann, durch die Messdauer also die Durchflugszeit T gegeben. Bestenfalls erhält man

$$\Delta\omega_0 = \frac{1}{T} = \frac{v}{2w_0}.$$

Für typische Geschwindigkeiten von 10^3 m/s und Laserradien von ca. 1 mm erhält man Frequenzgenauigkeiten von

$$\Delta\omega_0 = \frac{v}{2w_0} = \frac{10^3 \text{ m/s}}{2 \cdot 1 \text{ mm}} = 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1} = 2\pi \cdot 80 \text{ kHz}$$

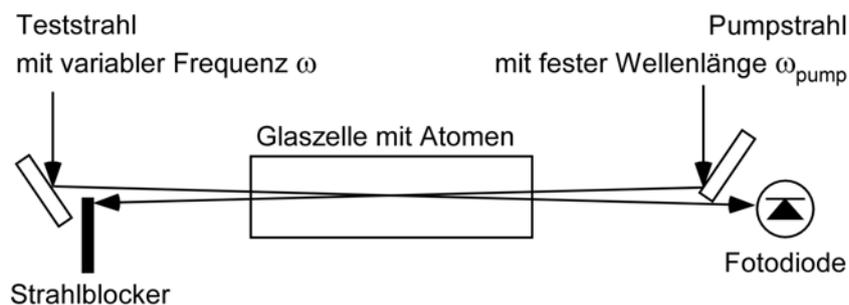
Dies ist deutlich kleiner als typische Werte für die natürliche Linienbreite aber immer noch deutlich größer als die natürliche Linienbreite der Übergänge, die man z.B. zum

Bau von optischen Uhren verwendet. Im Normalfall ist die Durchflugsverbreiterung unwichtig im Spezialfall allerdings nicht.

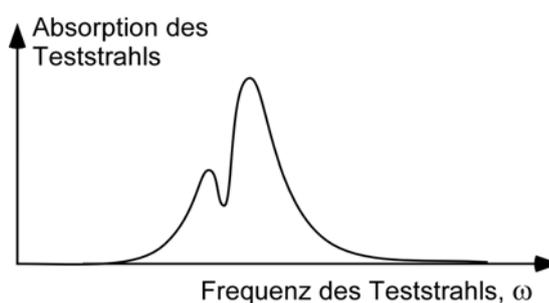
Wegen des notwendigen Vakuums ist die Molekülstrahlmethode deutlich aufwändiger als die Spektroskopie in Zellen.

- Lamb-dip

In den 1970er Jahren haben T. Hänsch und A. Schawlow einen Trick entdeckt, wie man die Dopplerverbreiterung in Zellen umgehen kann. Um diese so genannte Sättigungsspektroskopie zu verstehen, betrachten wir zunächst folgenden Aufbau:



Zwei Laserstrahlen werden überlagert und von entgegengesetzten Richtungen durch eine Zelle geschickt. Beobachtet wird die Absorption des Teststrahls, dessen Frequenz durchgestimmt wird. Der entgegengesetzte Pumpstrahl hat eine feste Frequenz innerhalb des dopplerverbreiterten Spektrums der Atome. Variiert man die Frequenz des Testlasers beobachtet man ein Absorptionsspektrum mit einem Einbruch bei einer bestimmten Frequenz, die von der festen Pumpfrequenz abhängt. Der Einbruch heißt "Lamb-dip".



Der Lamb-Dip entsteht durch Anregung der Atome, die mit dem Pumplaser resonant sind. Für jede Verstimmung des Pumplasers gerät aufgrund des Dopplereffekts eine ganz bestimmte Geschwindigkeitsklasse in Resonanz mit dem Pumplaser. Die

dopplerverschobene Frequenz des Pumplasers entspricht für diese Atome gerade der Bohrfrequenz,

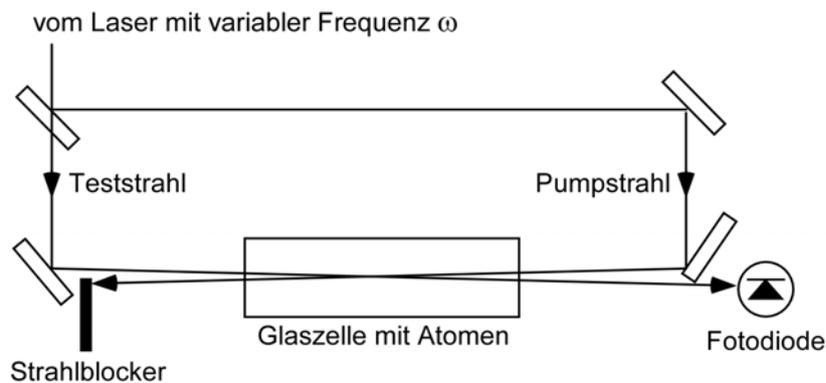
$$\omega_{pump} - \vec{k}_p \cdot \vec{v} = \omega_0.$$

Die resonanten Atome werden durch den Pumplaser angeregt, wodurch die Besetzung des Grundzustands abnimmt. Gerät beim Durchstimmen auch der Testlaser in Resonanz mit dieser Geschwindigkeitsklasse, wird der Testlaser weniger absorbiert, da der Grundzustand der Atome bereits entvölkert ist. Es werden also weniger Atome angeregt und entsprechend weniger Photonen gestreut. Dies erklärt den Einbruch im Absorptionsspektrum. Der Testlaser ist dann resonant mit der ausgebleichten Geschwindigkeitsklasse, wenn die dopplerverschobene Frequenz des Testlasers ebenfalls die Resonanzbedingung erfüllt,

$$\omega - \vec{k}_t \cdot \vec{v} = \omega_0.$$

- Sättigungsspektroskopie

Der Trick besteht jetzt darin, Pump und Teststrahl durch den selben Laser zu erzeugen. Der Strahl des Lasers wird mit einem halbdurchlässigen Spiegel in zwei gegenläufige Strahlen aufgeteilt und als Pump- und Teststrahl verwendet. Die Frequenz des Pumpstrahls ist dann gleich der Frequenz des Teststrahls, $\omega_{pump} = \omega$.



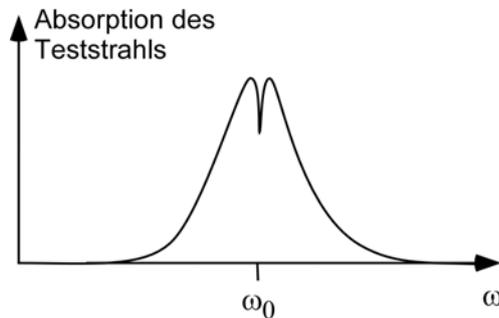
Einsetzen in die erste Gleichung und addieren beider Gleichungen liefert

$$\begin{aligned} \omega + \omega - \vec{v} \left(\vec{k}_t + \vec{k}_p \right) &= 2\omega_0 \\ 2(\omega - \omega_0) &= \vec{v} \left(\vec{k}_t + \vec{k}_p \right) \\ \omega - \omega_0 &= \frac{1}{2} \vec{v} \left(\vec{k}_t + \vec{k}_p \right) \end{aligned}$$

Da Pump und Teststrahl in entgegengesetzte Richtung laufen, also $\vec{k}_t = -\vec{k}_p$, erhält man

$$\omega - \omega_0 = 0.$$

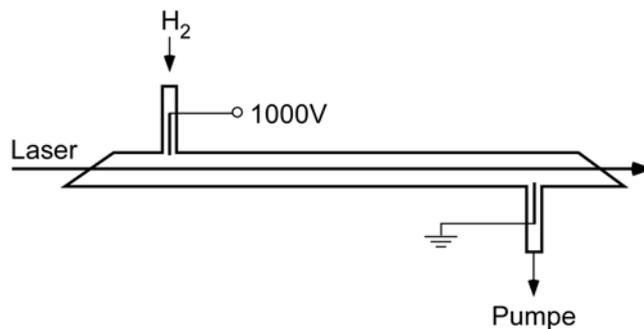
Man beobachtet den Einbruch, wenn die Laserfrequenz identisch mit der Bohrfrequenz ist.



Der Witz besteht darin, dass der Einbruch nicht mehr dopplerverbreitert ist, da man nur noch eine einzige Geschwindigkeitsklasse beobachtet nämlich die, die gesättigt ist. Tatsächlich kann man so mit einem relativ einfachen Aufbau mit der Auflösung fast an die natürliche Linienbreite herankommen. Wir schauen uns als nächstes an, wie man so ein Spektrum für Wasserstoff beobachten kann.

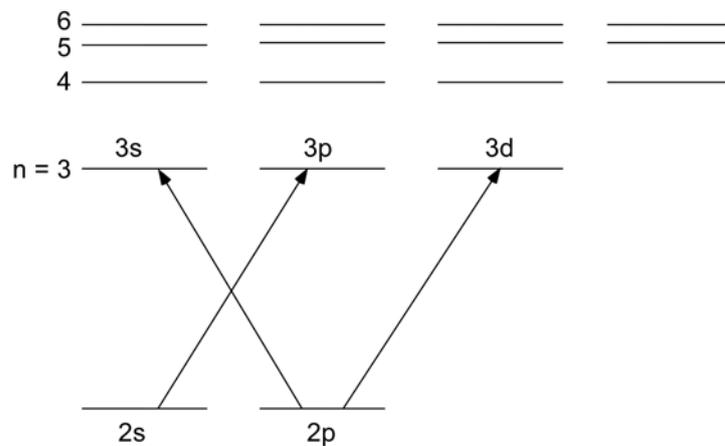
- Dopplerfreie Wasserstoff-Spektren

Um Wasserstoffatome vom Grundzustand aus in den nächsten energetisch höheren Zustand anzuregen, benötigt man Licht der Wellenlänge von 121 nm. Laser gibt es bei der Wellenlänge nicht und Anregung mit Lampen ist sehr ineffizient. Die Standardmethode zur Beobachtung von Wasserstoffspektren benutzt daher eine Gasentladungsröhre.

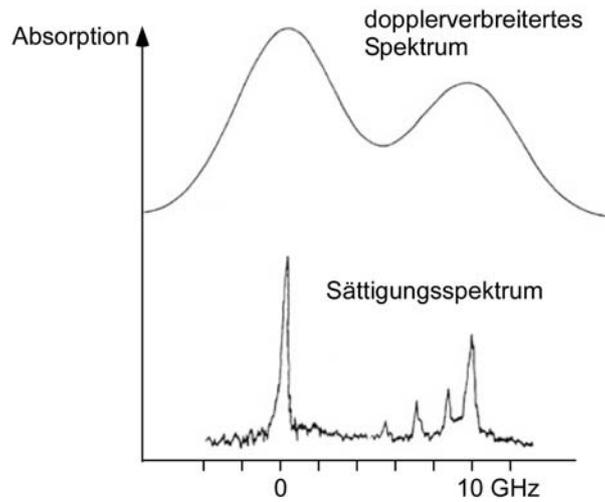


Wasserstoffmolekülgas wird dabei durch eine Glasröhre gepumpt. Mit zwei Elektroden wird ein hohes elektrisches Feld in der Größenordnung von einigen hundert V/m erzeugt. Der Druck in der Röhre ist mit wenigen mbar ausreichend klein, dass ein Elektron in diesem Feld auf eine Energie von über 10 eV beschleunigt wird, bevor es mit einem Molekül stößt. Das Molekül kann bei dem Stoß in zwei Wasserstoffatome auseinanderbrechen. Die Wasserstoffatome sind danach entweder direkt elektronisch

angeregt oder ein weiteres Elektron regt das Atom durch einen Stoß an. Atome können auch ionisiert werden, wodurch ein zusätzliches Elektron entsteht, das im Feld beschleunigt wird. Bei den richtigen Werten für den Druck und die Spannung entsteht in der Glasröhre eine Mischung aus Atomen und Molekülen, die immer wieder durch Elektronen angeregt werden und dann durch spontane Emission zerfallen. Die Röhre leuchtet hell. Durch die Röhre kann man einen Laserstrahl schicken, der bereits angeregte Atome im 2s- oder 2p-Zustand in höhere Zustände mit $n = 3, 4, 5...$ anregt. Diese Übergänge heißen Balmer-Serie ($H\alpha, H\beta, H\gamma...$). Die Wellenlänge des $H\alpha$ -Übergangs liegt mit 656 nm im roten Spektralbereich. Die möglichen Übergänge der Balmer $H\alpha$ -Linie laut Schrödingermodell sind folgende:



Da immer nur ein symmetrischer Zustand mit einem antisymmetrischen Zustand koppelt, kann es keinen Übergang von $2s$ nach $3d$ oder $3s$ geben und keinen von $2p$ nach $3p$. Alle Übergänge haben die selbe Bohrfrequenz. Man erwartet also eine einzige Resonanzlinie, die sich aus drei Übergängen zusammensetzt. Das Absorptionsspektrum zeigt dagegen zwei Resonanzen im dopplerverbreiterten Spektrum und mindestens fünf im Sättigungsspektrum.



Das Schrödingermodell ist bei einer Genauigkeit von besser als 10 GHz offenbar nicht mehr korrekt und muss erweitert werden. Dazu später mehr im Kapitel 4 über den atomaren Magnetismus.

- Optogalvanische Zelle

Interessanterweise kann man ein Dopplerspektrum auch im Strom der Gasentladung nachweisen. Trifft der Laser ein Resonanz ändert sich das Gleichgewicht aus Molekülen, Atomen, Ionen und Elektronen und die Ladungsträgerdichte in der Zelle. Das hat einen Einfluss auf den elektrischen Widerstand und damit auf den Strom, der durch die Gasentladung fließt. Solche "optogalvanischen Zellen" kann man für eine Reihe von Atomen kaufen. Als einfache aber nicht sehr genau Frequenzreferenzen sind sie für viele Anwendungen sehr praktisch.

- Natriumdampflampe

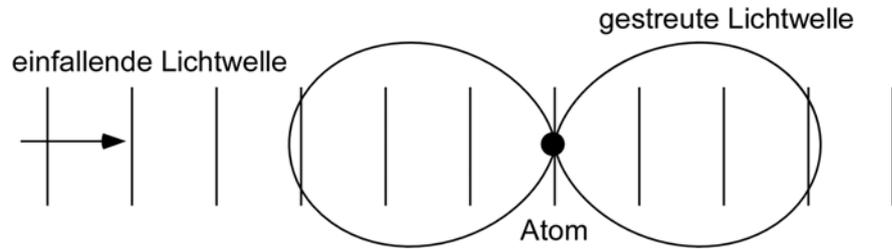
Die üblichen orangene Straßenlaternen erzeugen ihr Licht durch eine Natriumdampf-Gasentladung. Man kann die Fraunhoferschen D-Linien bereits mit einem einfachen Handspektrometer (Beugungsgitter) gut beobachten.

3.2 Kohärente und Inkohärente Streuung

- Rayleigh-Streuung

Wir haben den Bloch-Gleichungen entnommen, dass ein atomares Zweiniveausystem im eingeschwingenen Fall eine Dipolschwingung mit der Frequenz des Lasers ω ausführt. Diese Dipolschwingung strahlt gemäß der Theorie des Hertzschen Dipols Licht ab. Das abgestrahlte Licht ist kohärent in dem Sinne, dass die Phase zwischen anregendem Laserlicht und abgestrahltem Licht festgelegt ist. Auch die Polarisation des

abgestrahlten Lichts ist durch die Schwingungsebene des Laserlichts festgelegt. Die Abstrahlrichtung entspricht einer Dipolcharakteristik. Diese Art der Lichtstreuung heißt Rayleigh-Streuung. Sie ist in der Gesamtstreurate Γ von oben bereits enthalten.



- Kohärente Streurrate

Laut klassischer Elektrodynamik ist die abgestrahlte Leistung eines Dipols der Amplitude ρ_0 gegeben durch

$$P = \frac{\omega^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} \rho_0^2$$

Die Bloch-Gleichungen liefern für die Amplitude der Dipolschwingung im eingeschwungenen Zustand

$$\rho_0 = M_z \frac{\Omega}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \sqrt{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

und damit die Leistung

$$P = \frac{\omega^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} \left(M_z \frac{\Omega}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \sqrt{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \right)^2.$$

- Sättigungsparameter

Wir führen den "Sättigungsparameter" s ein

$$s := \frac{\Omega^2/2}{\delta^2 + (\gamma/2)^2} = \frac{1}{\left(\frac{2\delta}{\gamma}\right)^2 + 1} \frac{I}{I_{sat}}$$

und benutzen

$$\delta^2 + (\gamma/2)^2 = \frac{\Omega^2/2}{s},$$

um P kompakt zu schreiben als,

$$\begin{aligned} P &= \frac{\omega^4 M_z^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} \left(\frac{\Omega}{\frac{\Omega^2/2}{s} + \frac{1}{2}\Omega^2} \sqrt{\frac{\Omega^2/2}{s}} \right)^2 \\ &= \frac{\omega^4 M_z^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} \cdot 2 \frac{s}{(1+s)^2}. \end{aligned}$$

Wir teilen durch $\hbar\omega$, multiplizieren mit der Atomzahl N und erhalten so die Rate, mit der N unabhängige Atome Energieeinheiten der Größe $\hbar\omega$ kohärent aus dem Laserlicht heraus streuen,

$$\Gamma_c = N \cdot \eta \cdot \frac{s}{(1+s)^2},$$

wobei

$$\eta := \frac{\omega^3 M_z^2}{6\pi\epsilon_0 c^3 \hbar}.$$

- Inkohärente Streurrate

Zum Vergleich schreiben wir auch die Gesamtstreurrate als Funktion von s .

$$\begin{aligned} \Gamma &= N \cdot \gamma \cdot \rho_{11} \\ &= N \cdot \gamma \cdot \frac{1}{4} \Omega^2 \frac{1}{\delta^2 + (\gamma/2)^2 + \Omega^2/2} \\ &= N \cdot \gamma \cdot \frac{1}{4} \Omega^2 \frac{1}{\frac{\Omega^2/2}{s} + \Omega^2/2} \\ &= \frac{1}{2} N \gamma \frac{s}{1+s}. \end{aligned}$$

Sie unterscheidet sich von der kohärenten Streurrate um

$$\Gamma_i := \Gamma - \Gamma_c = \frac{1}{2} N \gamma \frac{s}{1+s} - N \cdot \eta \cdot \frac{s}{(1+s)^2}.$$

Diese Differenz ist die inkohärente Streurrate. Ihre Ursache ist die spontane Emission.

- Spontane Emission

Die inkohärente Streurrate basiert auf dem Rauschen des elektromagnetischen Vakuums. Eine volle Quantentheorie des Lichts liefert die erstaunliche Erkenntnis, dass im freien Raum, selbst wenn man ihm alle entziehbare Lichtleistung entzogen hat, es also völlig dunkel sein müsste, ein elektromagnetisches Rauschen übrig bleibt. Diese so genannten "Vakuumschwankungen" sind eine Energieform, die sich nicht in eine andere, möglicherweise nützlichere Form umwandeln lässt. Trotzdem sind sie da und machen sich vielfältig bemerkbar.

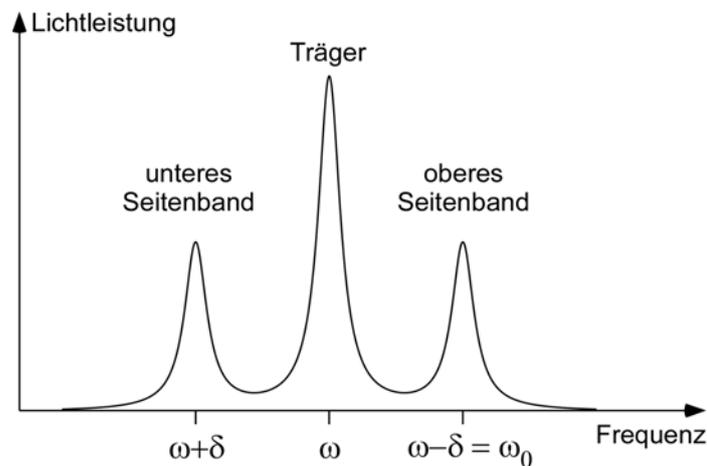
Im Fall angeregter Atome führen die Vakuumschwankungen dazu, dass die Energie eines angeregten Atoms in Form von inkohärentem Licht abgestrahlt wird. Damit ist gemeint, dass die Frequenz des abgestrahlten Lichts einen beliebigen, nicht vorher-sagbaren Wert innerhalb eines bestimmten Frequenzintervalls aufweist. Ebenso ist die Phase, die Abstrahlrichtung und die Schwingungsebene (Lichtpolarisation) des abgestrahlten Wellenzugs beliebig. Die während des Zerfalls insgesamt abgestrahlte Energiemenge E_s ist durch die Energie des angeregten Zustands, also durch die Bohrfrequenz gegeben,

$$E_s = \hbar\omega_0.$$

Diese Energie nennt man "spontanes Photon".

- Resonanzfluoreszenz

Wird das Atom durchgehend von einem Laser angeregt und streut dabei immer wieder spontane Photonen haben nicht alle spontanen Photonen dieselbe Energie. Das Emissionsspektrum, also die spektrale Energiedichte des abgestrahlten Lichts besteht tatsächlich aus drei Komponenten. Die stärkste Komponente heißt "Träger" und hat dieselbe Frequenz ω wie der anregende Laser. Im Abstand von $\pm\sqrt{\Omega^2 + \delta^2}$ gibt es zwei Seitenbänder, die umso schwächer sind, je größer die Verstimmung ist. Bei kleinen Intensitäten, $\Omega \ll \delta$, fällt also, je nach Verstimmung, das obere oder untere Seitenband mit der Bohrfrequenz zusammen. Bei negativer Verstimmung und kleiner Laserleistung erhält man etwa folgendes Emissionsspektrum



Diese Form des Spektrums ist mit der Vorstellung verträglich, dass ein Laserstrahl der Frequenz ω Energie mit der Umwelt nur in Energieeinheiten von $\hbar\omega$ austauscht, also selber aus Photonen besteht. Betrachten wir z.B. negative Verstimmung, so absorbiert das Atom Laserphotonen der Frequenz $\omega < \omega_0$. Würde das Atom spontane Photonen nur mit der Bohrfrequenz ω_0 abstrahlen, wäre dessen Energie $\hbar\omega_0$ größer als die des absorbierten Photons und die Energieerhaltung wäre verletzt. Tatsächlich strahlt das Atom auch Photonen bei der Frequenz $\omega + \delta = 2\omega - \omega_0$ ab, deren Energie kleiner ist als die des Laserphotons. Zumindest im Mittel ist die Energie dann erhalten. Bei der Streuung eines einzelnen Photons kann die Energieerhaltung jedoch tatsächlich verletzt sein.

Die Theorie des Emissionsspektrums kann man auf dem Niveau dieser Vorlesung durchaus verstehen. Man kann aber leider in einem Semester nicht alles machen. In Lehrbüchern findet man die Diskussion des Emissionsspektrums der Resonanzfluoreszenz oft auch unter dem Stichwort "Mollow-triplett". Eine besonders elegante Beschreibung ist möglich durch das so genannte "dressed state model".

- Natürliche Lebensdauer

Die spontane Emission ist durch den Dämpfungsterm in den Blochgleichungen enthalten. Ohne anregendes Licht, $\Omega = 0$, lautet die Blochgleichung für den angeregten Zustand ($\gamma = \gamma_{\parallel}$)

$$\dot{\rho}_{11} = -\gamma\rho_{11}$$

mit der Lösung

$$\rho_{11}(t) = \rho_{11}(0) e^{-\gamma t}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein anfänglich angeregtes Atom ($\rho_{11}(0) = 1$) nach einer Zeit t im angeregten Zustand zu finden, zerfällt also exponentiell mit einer Rate γ . Die Werte für γ sind für viele Atome und Übergänge tabelliert. Den Kehrwert der Zerfallsrate γ ,

$$\tau := \frac{1}{\gamma},$$

nennt man die "natürliche Lebensdauer".

- Kohärente und inkohärente Streuung

Wir werden später in Kapitel 7 bei der Diskussion der Einsteinschen Ratengleichungen sehen, dass die natürliche Zerfallsrate und das Dipol-Matrixelement zusammenhängen. Diesen Zusammenhang können wir mit der obigen Definition von η schreiben als,

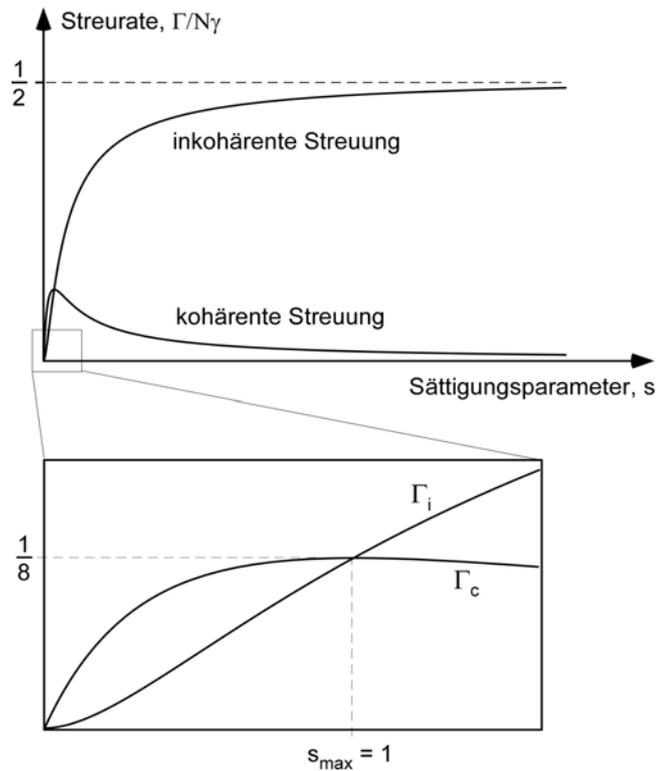
$$\eta = \frac{\gamma}{2}.$$

Die inkohärente Streurrate vereinfacht sich dadurch zu

$$\begin{aligned} \Gamma_i &= \frac{1}{2}N\gamma\frac{s}{1+s} - \frac{1}{2}N\gamma \cdot \frac{s}{(1+s)^2} \\ &= \frac{1}{2}N\gamma\frac{s^2}{(1+s)^2} \end{aligned}$$

und die kohärente Streurrate lässt sich schreiben als

$$\Gamma_c = \frac{1}{2}N\gamma \cdot \frac{s}{(1+s)^2}.$$



Die kohärente Streurrate wächst zunächst linear an, um nach einem Maximum für große Intensitäten zu verschwinden. Die inkohärente Streurrate wächst zunächst nur quadratisch, um dann bei hohen Intensitäten zu dominieren und bei $N\gamma/2$ zu sättigen. Im Maximum von Γ_c sind außerdem die beiden Streuraten gleich groß. Die Summe $\Gamma_i + \Gamma_c$ ergibt die Sättigungskurve der Gesamtstreurrate Γ (siehe oben), die zunächst linear ansteigt um ebenfalls bei $N\gamma/2$ zu sättigen.

- Natürliche Zerfallsrate und Sättigungsintensität

Der Zusammenhang

$$\eta = \frac{\gamma}{2}$$

verknüpft die natürliche Zerfallsrate γ mit dem Matrixelement M . Einsetzen von η und umformen ergibt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}N\gamma &= \frac{N\omega^3 M_z^2}{6\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} \\ \gamma &= \frac{\omega_0^3}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} M_z^2. \end{aligned}$$

Mit der Definition der Sättigungsintensität (siehe Kapitel 2),

$$I_{sat} = \frac{1}{4}c\epsilon_0 \left(\frac{\hbar\gamma}{M} \right)^2,$$

kann man das Matrixelement M eliminieren und erhält

$$\begin{aligned} I_{sat} &= \frac{1}{4} c \varepsilon_0 \left(\hbar \gamma \sqrt{\frac{\omega_0^3}{3\pi \varepsilon_0 c^3 \hbar \gamma}} \right)^2 \\ &= \frac{\hbar \omega_0^3}{12\pi c^2} \gamma = \frac{\pi \hbar c}{3\lambda^3 \tau}. \end{aligned}$$

Damit bleibt die Zerfallsrate γ bzw. die natürliche Lebensdauer $\tau = 1/\gamma$ als einziger Parameter übrig, der die Eigenschaften eines bestimmten Übergangs vollständig charakterisiert.

3.3 Polarisation und Auswahlregeln

- Lichtpolarisation rechtwinklig zur Quantisierungsachse

Bisher haben wir linear polarisiertes Licht betrachtet. Der elektrische Feldstärkevektor war dabei parallel zur Quantisierungsachse (z-Achse) ausgerichtet und hat durch Überlagerung des Grundzustands (ψ_{100}) mit der z-Keule (ψ_{210}) ein Dipolmoment in z-Richtung erzeugt. Was geschieht, wenn man zirkular polarisiertes Licht einstrahlt? Man kann sich zirkular polarisiertes Licht aus zwei linearen Schwingungen zusammengesetzt vorstellen, die rechtwinklig zueinander orientiert sind und um 90° zeitlich phasenverschoben schwingen. Wir müssen uns also überlegen, wie das Atom auf Licht reagiert, das senkrecht zur Quantisierungsachse schwingt. Welche Dipolmomente entstehen, wenn man die Schwingungsebene des Lichts in die x-y-Ebene kippt? Welche Übergänge kann man mit einer solchen Geometrie anregen?

Die Kopplung zwischen Atom und Licht geschieht durch den Operator

$$H_i = -\vec{p} \cdot \vec{F}$$

Sein Erwartungswert ist proportional zu

$$\vec{M} \cdot \vec{F} = M_x F_x + M_y F_y + M_z F_z$$

Ein Lichtfeld mit Polarisation in x-Richtung koppelt also das Licht mit dem Atom proportional zur x-Komponente des Dipolmatrixelements

$$M_x = -e \langle \psi_i | x | \psi_f \rangle$$

und die beiden anderen Polarisationsrichtungen entsprechend durch Komponenten M_y und M_z .

- Licht-Polarisation in x-Richtung

Wir berechnen das Dipolmatrixelement M_x für Wasserstoff zwischen einem Anfangszustand ψ_{nlm} und dem Endzustand $\psi_{n'l'm'}$. Die Wasserstoffzustände haben die Form

$$\psi_{nlm}(r, \varphi, \theta) = N \cdot P_m(\theta) \cdot e^{im\varphi} \cdot R_{nl}(r),$$

mit einer Normierungskonstanten N , die uns hier nicht explizit interessiert. Die x-Komponente des Matrixelements lautet

$$M_x = -e \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \psi_{nlm}^*(r, \varphi, \theta) \cdot x \cdot \psi_{n'l'm'}(r, \varphi, \theta) r^2 dr d\varphi \sin \theta d\theta$$

Wir schreiben die x-Koordinate in sphärischen Koordinaten

$$x = r \cos \varphi \sin \theta$$

und teilen das Integral auf

$$\begin{aligned} M_x &= -e \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty R_{nl}^*(r) P_{lm}^*(\theta) \cdot e^{-im\varphi} \cdot r \cos \varphi \sin \theta \cdot R_{n'l'}(r) P_{l'm'}(\theta) \cdot e^{im'\varphi} r^2 dr d\varphi \sin \theta d\theta \\ &= -e \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{nl}^*(r) P_{lm}^*(\theta) r \sin \theta \cdot R_{n'l'}(r) P_{l'm'}(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi \\ &= -e \int_0^\pi P_{lm}^*(\theta) P_{l'm'}(\theta) \sin^2 \theta d\theta \cdot \int_0^\infty R_{nl}^*(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr \cdot \int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi \end{aligned}$$

Das Matrixelement ist nur von Null verschieden, wenn jedes der drei Integrale von Null verschieden ist.

- Auswahlregeln

Die Analyse der drei Integrale liefert so genannte "Auswahlregeln", die besagen, für welche Quantenzahlen n, l, m und n', l', m' das Matrixelement von Null verschieden ist. Das kann sehr technisch werden und wir beschränken uns hier auf die Analyse des letzten Integrals.

- Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl m

Das Integral über φ lässt sich einfach lösen,

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi &= \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m+1)\varphi} d\varphi + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m-1)\varphi} d\varphi \\ &= \pi \delta(m' - m + 1) + \pi \delta(m' - m - 1) \end{aligned}$$

Hier haben wir verwendet, dass das Integral

$$\delta(q) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{iq\varphi} d\varphi$$

eine Darstellung des Kroneckerschen δ . Es verschwindet für $q \neq 0$ und hat den Wert 1 für $q = 0$. Das Matrixelement lautet damit

$$M_x = K \cdot (\delta(m' - m + 1) + \delta(m' - m - 1)).$$

Die Konstante K enthält die beiden Integrale über r und θ , den Faktor π und den Faktor $-e$. Das Matrixelement ist also nur dann von Null verschieden, wenn

$$m' - m + 1 = 0$$

oder

$$m' - m - 1 = 0$$

Die Differenz der magnetischen Quantenzahl muss also

$$\Delta m := m - m' = \pm 1$$

erfüllen.

- Lichtpolarisation in y-Richtung

Mit

$$y = r \sin \varphi \sin \theta$$

lautet das Integral über φ ganz analog

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \sin \varphi e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi &= \int_0^{2\pi} \frac{1}{2i} (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi \\ &= \frac{1}{2i} \left(\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m+1)\varphi} d\varphi - \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m-1)\varphi} d\varphi \right) \\ &= -i \frac{1}{2} (2\pi \delta(m' - m + 1) - 2\pi \delta(m' - m - 1)) \end{aligned}$$

Das Matrixelement

$$M_y = -iK \cdot (\delta(m' - m + 1) - \delta(m' - m - 1))$$

ist etwas anders als M_x aber die Auswahlregeln sind die selben.

- Lichtpolarisation in z-Richtung

Mit

$$z = r \cos \theta$$

entfällt die φ -Abhängigkeit und das Integral über φ lautet

$$\int_0^{2\pi} \varphi e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi = 2\pi \delta(m' - m)$$

Die Differenz muss also verschwinden.

$$\Delta m = 0$$

- σ - und π -Übergänge

Übergänge mit

$$\Delta m = 1$$

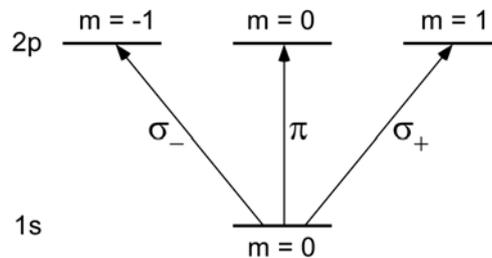
nennt man σ_+ -Übergänge, die mit

$$\Delta m = -1$$

heißen σ_- -Übergänge und die mit

$$\Delta m = 0$$

heißen π -Übergänge. Das Diagramm möglicher Übergänge zwischen dem 1s-Zustand und dem 2p-Zustand sieht so aus:



Linear polarisiertes Licht in x- oder y-Richtung regt also immer gleichzeitig sowohl einen σ_+ - als auch einen σ_- Übergang an. Nach dem Übergang ist das Elektron also in einer Überlagerung aus linksdrehender und rechtsdrehender Teilchenflussdichte. Kann man auch einen reinen σ_+ -Übergang oder σ_- -Übergang anregen?

- Anregung mit zirkular polarisiertem Licht

Wir fragen, welche Dipolschwingung durch die Überlagerung zweier Zustände mit unterschiedlichem m entsteht. Wir bilden dafür den Erwartungswert des Dipoloperator $\vec{p} = -e\vec{r}$ für eine Überlagerung eines Anfangszustands ψ_i (i für "initial") und eines Endzustands ψ_f (f für "final")

$$\psi = \psi_i e^{-i\omega_i t} + \psi_f e^{-i\omega_f t},$$

wobei wir diesmal die Zeitabhängigkeit der beiden beteiligten Zustände mitnehmen. Der Erwartungswert lautet also

$$\vec{p} = -e \int (\psi_i e^{-i\omega_i t} + \psi_f e^{-i\omega_f t})^* \cdot \vec{r} \cdot (\psi_i e^{-i\omega_i t} + \psi_f e^{-i\omega_f t}) d\vec{r}.$$

Man erhält vier Terme, von denen die reinen Terme wieder aus Symmetriegründen verschwinden und die gemischten zueinander komplex konjugiert sind.

$$\begin{aligned}
 \vec{\rho} &= -e \cdot \int (\psi_i^* e^{i\omega_i t} \cdot \vec{r} \cdot \psi_f e^{-i\omega_f t} + c.c.) d\vec{r} \\
 &= -e \cdot e^{-i(\omega_f - \omega_i)t} \int \psi_i^* \cdot \vec{r} \cdot \psi_f d\vec{r} + c.c. \\
 &= -e \cdot 2 \operatorname{Re} \left(\vec{M} e^{-i(\omega_f - \omega_i)t} \right)
 \end{aligned}$$

Für $\Delta m = 1$, also $m' = m + 1$ lauten die Matrixelemente gemäß oben

$$\begin{aligned}
 M_x &= K \cdot (\delta((m+1) - m + 1) + \delta((m+1) - m - 1)) = K(0 + 1) = K \\
 M_y &= -iK \cdot (\delta((m+1) - m + 1) - \delta((m+1) - m - 1)) = -iK(0 - 1) = iK
 \end{aligned}$$

Einsetzen liefert

$$\begin{aligned}
 \vec{\rho} &= -e \cdot 2 \operatorname{Re} \left(\begin{pmatrix} K \\ iK \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_f - \omega_i)t} \right) \\
 &= -e \cdot 2K \begin{pmatrix} \operatorname{Re} \left(e^{-i(\omega_f - \omega_i)t} \right) \\ \operatorname{Re} \left(i e^{-i(\omega_f - \omega_i)t} \right) \\ 0 \end{pmatrix} \\
 &= -e \cdot 2K \begin{pmatrix} \cos((\omega_f - \omega_i)t) \\ \sin((\omega_f - \omega_i)t) \\ 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Das Dipolmoment rotiert also in der x-y-Ebene mit der Bohrfrequenz $\omega_0 = \omega_f - \omega_i$ im Uhrzeigersinn. Auf einen solchen Dipol kann ein elektrisches Feld Energie übertragen, wenn der Feldstärkevektor in der x-y-Ebene und ebenfalls im Uhrzeigersinn rotiert. Bei einem Lichtstrahl muss dazu der \vec{k} -Vektor parallel zur Quantisierungsachse orientiert sein und der Feldstärkevektor entlang \vec{k} eine Rechtsschraube bilden. Das Licht ist dann linkszirkular polarisiert. (In der Sprache der Optik bedeutet linkszirkular, dass ein Beobachter, auf den das Licht zukommt, den Feldstärkevektor im Gegenuhrzeigersinn drehend beobachtet. Der Feldstärkevektor bildet dann in Ausbreitungsrichtung eine Rechtsschraube.)

Ganz analog verhält es sich mit σ_- -Übergängen. Für eine Quantisierungsachse parallel zur z-Achse erhält man zusammengefasst:

$\Delta m = 0$	π - Übergang	z-Achse	linear	linear-polarisiert
$\Delta m = 1$	σ_+ - Übergang	x-y-Ebene	Rechtsschraube	linkszirkular-pol.
$\Delta m = -1$	σ_- - Übergang	x-y-Ebene	Linksschraube	rechtszirkular-pol.

- Manipulation von Atomen

Man kann also durch Wahl der Lichtpolarisation bestimmte magnetische Unterzustände gezielt anregen und z.B. überprüfen, ob sie energetisch entartet sind. Wir werden später sehen, dass ein äußeres Magnetfeld die magnetischen Unterzustände gegeneinander energetisch verschiebt (daher der Name). Magnetfeld und Lichtpolarisation sind zusammen mit Lichtfrequenz und Lichtintensität die wichtigsten Größen, mit denen der experimentelle Quantenoptiker Atome gezielt manipulieren kann. In der modernen Quantenoptik wird davon vielfältig Gebrauch gemacht. Wir werden noch Beispiele diskutieren.

- Auswahlregeln für Wasserstoff

Ähnlich wie die Auswahlregeln für m erhält man die Auswahlregel für die Drehimpulsquantenzahl l formal aus den verbleibenden Integralen, die von r und θ abhängen. Man kann aber auch wie beim Stark-Effekt mit der Symmetrie der Wellenfunktionen argumentieren. Die Symmetrie (Parität) hängt nämlich von l ab,

$$P = (-1)^l$$

wobei der Zustand symmetrisch ist wenn $P = 1$ und antisymmetrisch wenn $P = -1$. Da nur die Kombination eines symmetrischen und eines antisymmetrischen Zustands ein Dipolmoment ausbilden kann, muss $\Delta l = l - l'$ ungerade sein. Nimmt man noch hinzu, dass ein Photon einen Drehimpuls von einem \hbar trägt, kann sich auch der Drehimpuls des Atoms nur um maximal ein \hbar ändern und es bleibt nur

$$\Delta l = \pm 1.$$

Zusammen mit

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

erhält man so die Auswahlregeln für die Wasserstoff-Dipolübergänge im Schrödinger-Modell. Für Änderungen der Hauptquantenzahl Δn gibt es keine Einschränkungen.

4. Atomarer Magnetismus

Die Schrödinger-Gleichung beschreibt das Wasserstoffatom in nichtrelativistischer Näherung. Wir haben im ersten Kapitel gesehen, dass relativistische Effekte klein, aber nicht völlig vernachlässigbar sind. Tatsächlich liefert eine relativistische Beschreibung nicht nur eine bessere Genauigkeit, sondern fördert auch eine überraschende Eigenschaft des Elektrons zu Tage, nämlich den Spin. Mit dem Spin ist ein magnetisches Moment verbunden. Das Elektron ist also ein kleiner Permanentmagnet, der um den geladenen Kern fliegt. Mit diesem Kreisstrom der Bahnbewegung ist ein Magnetfeld verbunden, in dem sich das magnetische Moment des Elektrons ausrichten kann. Ganz allgemein koppelt der Strom, der mit einer beliebigen Bahnbewegung des Elektrons verbunden ist, mit dessen magnetischen Moment. Dieser Zusammenhang zwischen der Bahnbewegung des Elektrons und Spin wird auf sehr elegante Art durch die Dirac-Theorie beschrieben. Außerdem liefert die Dirac-Theorie gleich noch die Beschreibung von Antiteilchen mit, die für relativistische Fermionen zwangsläufig folgt. Die relativistischen Korrekturen der Hülle fasst man unter dem Begriff Feinstruktur zusammen. Schließlich hat auch der Kern einen Spin und ein magnetisches Moment. Er reagiert damit auf das Magnetfeld, das die Hülle am Ort des Kerns erzeugt. Dieses Phänomen ist die Hyperfeinstruktur.

4.1 Die relativistische Wellengleichung für ein freies Fermion

- Fermionen und Bosonen

Das Standardmodell der Teilchenphysik unterscheidet zwei fundamentale Teilchentypen, die Bosonen und die Fermionen. Die fundamentalen Bosonen sind so genannte Austauschteilchen, die für die Kräfte verantwortlich sind, die zwischen den Fermionen wirken. Das Elektron ist z.B. ein Fermion wohingegen man das Photon als Austauschboson auffassen kann. Austauschbosonen gehorchen der so genannten Klein-Gordon-Gleichung. Sie ist eine naheliegende und einfache relativistische Erweiterung der Schrödinger-Gleichung. Fermionen kann man damit allerdings nicht beschreiben. Der damals 26 jährige Paul Dirac entwickelte 1928 einen zweiten Ansatz für eine relativistische Wellengleichung. Ausgangspunkt war die Frage, ob man nicht einen Ansatz machen kann, bei dem die Energie E linear von \vec{p} abhängt und die gleichzeitig die relativistische Energie-Impuls-Beziehung

$$E^2 = \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4$$

erfüllt.

- Linearer Ansatz

Die Dirac-Gleichung basiert auf dem linearen Ansatz

$$E = \alpha_1 c p_x + \alpha_2 c p_y + \alpha_3 c p_z + \beta m c^2$$

Die Koeffizienten α_i und β sind noch zu bestimmende Größen. Ersetzt man Energie und Impuls durch die entsprechenden Operatoren, erhält man:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi = \left(i\hbar \left(\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial z} \right) + \beta mc^2 \right) \phi$$

Die obige relativistische Energie-Impuls-Bedingung ist erfüllt, wenn folgende Bedingungen gelten,

$$\alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha_3^2 = \beta = 1$$

sowie für $i \neq j$,

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 0$$

$$\alpha_i \beta + \beta \alpha_i = 0$$

wobei $i, j \in \{1, 2, 3\}$.

- Matrizen

Wenn α_i und β Zahlen sind, kann man diese Gleichungen nicht erfüllen. Die mittlere Gleichung z.B. besagt, dass für das Produkt zweier α_i das Kommutativitätsgesetz nicht erfüllt ist, was für Zahlen nicht stimmt. Dirac's Idee bestand darin, die Größen α_i und β als Matrizen zu interpretieren. Diese Matrizen wirken als Operatoren auf entsprechende Zustände, die jetzt nicht mehr skalare Wellenfunktionen sind, sondern Vektoren. Jede Komponente des Vektors ist eine Wellenfunktion im üblichen Sinn. Der Hilbertraum wird entsprechend erweitert und ist jetzt der Produktraum aus den üblichen Ortswellenfunktionen und einem endlichdimensionalen Vektorraum. Die kleinsten Matrizen, die die obigen Bedingungen erfüllen, sind vierdimensional und sehen so aus,

$$\alpha_j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \hat{E} & 0 \\ 0 & \hat{E} \end{pmatrix}$$

wobei $j \in \{x, y, z\}$ und

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

sowie

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Die Matrizen σ_x , σ_y und σ_z heißen "Pauli-Matrizen".

- Zustandsvektor

Der Zustandsvektor muss ebenfalls vierdimensional sein.

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \phi_1(r, t) \\ \phi_2(r, t) \\ \chi_1(r, t) \\ \chi_2(r, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{\phi}(r, t) \\ \vec{\chi}(r, t) \end{pmatrix}$$

Die Funktionen ϕ_1 und ϕ_2 nennt man "große Komponenten" und χ_1 und χ_2 "kleine Komponenten". Wir sehen später warum.

- Dirac-Gleichung als Matrix-Gleichung

Man kann die Dirac-Gleichung jetzt folgendermaßen schreiben,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix} = \left(c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix}$$

Hier wurden die σ -Matrizen als dreidimensionaler Vektor

$$\vec{\sigma} := \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}$$

zusammengefasst. Die großen und kleinen Komponenten wurden zu zweidimensionalen Vektoren zusammengefasst,

$$\vec{\phi}(r, t) := \begin{pmatrix} \phi_1(r, t) \\ \phi_2(r, t) \end{pmatrix} \quad \vec{\chi}(r, t) := \begin{pmatrix} \chi_1(r, t) \\ \chi_2(r, t) \end{pmatrix}.$$

- Stationäre Dirac-Gleichung

Ähnlich wie bei Behandlung der Schrödinger-Gleichung kann man zu einer stationären Dirac-Gleichung gelangen, indem man die Zeitvariable absepariert. Wir machen für den Zeitanteil gleich einen Exponentialansatz

$$\begin{aligned} \vec{\phi}(r, t) &= \vec{\phi}(r) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \\ \vec{\chi}(r, t) &= \vec{\chi}(r) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \end{aligned}$$

und erhalten die gekoppelten stationären Gleichungen für die großen und kleinen Komponenten,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix} &= i\hbar \begin{pmatrix} -i\frac{E}{\hbar} \\ -i\frac{E}{\hbar} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\phi}(r) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \\ \vec{\chi}(r) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \end{pmatrix} \\ &= \left(c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{\phi}(r) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \\ \vec{\chi}(r) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Kürzen der zeitabhängigen Faktoren ergibt

$$E \begin{pmatrix} \vec{\phi}(r) \\ \vec{\chi}(r) \end{pmatrix} = \left(c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{\phi}(r) \\ \vec{\chi}(r) \end{pmatrix}.$$

Anwenden der Matrizen auf den Zustandsvektor führt zu

$$E \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\chi} \\ (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\phi} \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ -\vec{\chi} \end{pmatrix}$$

und damit zu den beiden gekoppelten Gleichungen

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\chi} &= \frac{1}{c} (E - mc^2) \vec{\phi} \\ (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\phi} &= \frac{1}{c} (E + mc^2) \vec{\chi}. \end{aligned}$$

- Antiteilchen

Welche Energie hat ein ruhendes Teilchen? Wir betrachten einen Impulseigenzustand mit verschwindendem Impulseigenwert und bezeichnen seine großen und kleinen Komponenten mit $\vec{\phi}_{p=0}$ und $\vec{\chi}_{p=0}$. Wir benutzen die obere der beiden Gleichungen, multiplizieren von links mit $\vec{\phi}_{p=0}$ und integrieren über den ganzen Raum,

$$\langle \vec{\phi}_{p=0} | (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) | \vec{\chi}_{p=0} \rangle = \langle \vec{\phi}_{p=0} | \frac{1}{c} (E - mc^2) | \vec{\phi}_{p=0} \rangle$$

Die linke Seite verschwindet, da per Definition $\vec{p} \cdot \vec{\chi}_{p=0} = 0$. Es bleibt

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \vec{\phi}_{p=0} | \frac{1}{c} (E - mc^2) | \vec{\phi}_{p=0} \rangle \\ &= \frac{1}{c} (E - mc^2) \langle \vec{\phi}_{p=0} | \vec{\phi}_{p=0} \rangle \\ &= \frac{1}{c} (E - mc^2) \\ E &= mc^2 \end{aligned}$$

Entsprechend erhält man aus der unteren der beiden Gleichungen die Ruheenergie für die kleinen Komponenten.

$$E = -mc^2.$$

Die großen Komponenten beschreiben also einen Zustand mit positiver Ruheenergie und die kleinen Komponenten einen Zustand mit negativer Ruheenergie. Physikalisch interpretiert man die Zustände mit positiver Ruheenergie als Elektronen und die Zustände mit negativer Ruheenergie als deren Antiteilchen also als Positronen. Die Dirac-Gleichung sagt also voraus, dass es zu jedem Fermion eine Antiteilchen gibt.

- Spin-Operator

Welche physikalische Interpretation haben die σ -Matrizen? Wir betrachten den so genannten Spin-Operator

$$\vec{S} := \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$$

und berechnen die Vertauschungsrelationen seiner drei Komponenten,

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

Man erhält

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 2i & 0 \\ 0 & -2i \end{pmatrix} \\ &= i\hbar S_z \end{aligned}$$

Entsprechende Ausdrücke erhält man für die anderen Kommutatoren. Zusammengefasst gilt

$$[S_i, S_j] = \varepsilon_{i,j,k} i\hbar S_k$$

Interessant ist der Vergleich mit der Vertauschungsrelation des Bahndrehimpulses L ,

$$[L_i, L_j] = \varepsilon_{i,j,k} i\hbar L_k$$

Dies suggeriert einen verallgemeinerten Begriff des Drehimpulses: Jeder dreikomponentige Vektoroperator, der die obigen Vertauschungsrelationen erfüllt, ist demnach ein Drehimpuls.

- Eigenwerte der Spin-Matrizen

Welche Eigenwerte haben die Spin-Matrizen? Die Eigenwertgleichung S_z lautet

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = m_s \hbar \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$$

Die Matrix ist diagonal, d.h. die Eigenwerte m_s sind die beiden Diagonalelemente

$$m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

Die mit den S-Matrizen verbundene z-Komponente des Drehimpulses ist also halbzahlige. Dies ist eine völlig neue Art von Drehimpuls. Er ist in der üblichen Definition des Bahndrehimpulses

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

nicht enthalten. Dieser neue Typ Drehimpuls heißt Spin oder Eigendrehimpuls eines Teilchens. Der Spin ist vergleichbar mit der Polarisation von Licht. Die Photonen eines zirkular polarisierten Lichtstrahls tragen ebenfalls einen Eigendrehimpuls, der allerdings ganzzahlig ist. Die Wellenfunktion des Elektrons hat also ebenfalls eine Vektorstruktur, die mit einem Drehimpuls verbunden ist.

Die großen und kleinen Komponenten des Dirac-Zustands beschreiben also Elektronen und Positronen jeweils mit Spin.

4.2 Wasserstoff

- Teilchen im äußeren Potential

Für freie Teilchen ohne potentielle Energie ist die Gesamtenergie E die Summe aus kinetischer Energie und Ruheenergie. Dies ist die Bedeutung von E in der freien Dirac-Gleichung. Um das nicht zu vergessen, bezeichnen wir die Energie E mit dem Index "f" für "frei" $E = E_f$. Befindet sich das Teilchen im Potential V erhält man die Gesamtenergie

$$E_g = E_f + V$$

Umstellen

$$E_f = E_g - V,$$

und Einsetzen in die Dirac-Gleichung ergibt

$$\begin{aligned}(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\chi} &= \frac{1}{c} (E_g - V - mc^2) \vec{\phi} \\(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\phi} &= \frac{1}{c} (E_g - V + mc^2) \vec{\chi}.\end{aligned}$$

Wenn wir mit E immer die Gesamtenergie bezeichnen (mit oder ohne Potential), können wir den Index g auch weglassen, $E_g = E$.

- Energie im Coulomb-Potential

Für das Coulomb-Potential

$$V(r) = -\frac{\alpha \hbar c}{r}$$

lässt sich die Dirac-Gleichung algebraisch lösen (siehe z.B. J.D. Bjorken, S. D. Drell, Relativistische Quantenmechanik) mit dem Ergebnis:

$$E_{n,j} = -\frac{mc^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha}{n-\delta_j}\right)^2}}$$

wobei

$$\delta_j := j + \frac{1}{2} - \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha^2}.$$

Die Energie hängt von der neuen halbzahligen Quantenzahl j ab.

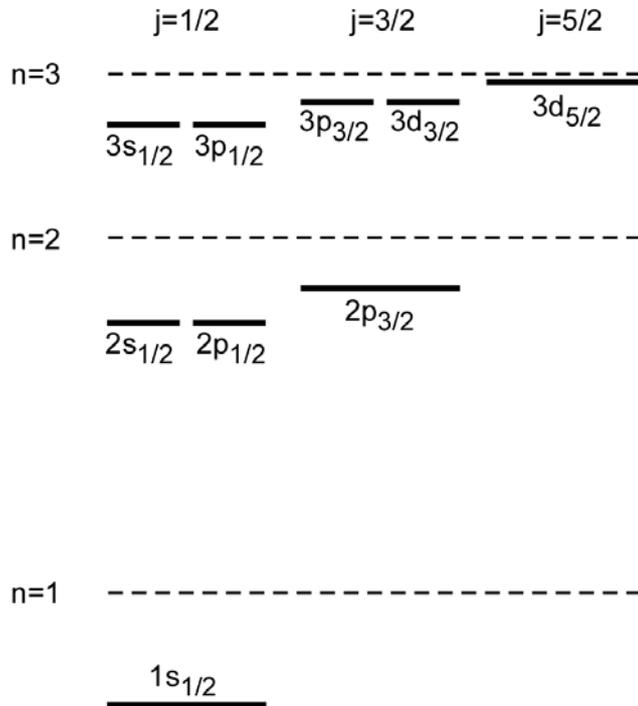
$$\begin{aligned}j &= l \pm \frac{1}{2} \quad \text{für } l > 0 \\j &= \frac{1}{2} \quad \text{für } l = 0.\end{aligned}$$

- **Feinstruktur**

Den Energieausdruck kann man nach Potenzen von α entwickeln,

$$E_{n,j} = mc^2 \left(1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} - \underbrace{\frac{\alpha^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)}_{\text{Feinstruktur}} + \dots \right)$$

Neben der Ruhenergie des Elektrons (erster Term) findet man die Energie der Schrödinger-chen Theorie wieder (zweiter Term). Darüber hinaus gibt es Korrekturterme, die mit α^4 skalieren. Diese Korrekturen nannte man "Feinstruktur". Das Termschema nach Dirac sieht folgendermaßen aus.



Die gestrichelten Linien bezeichnen die Energieniveaus des Schrödinger-Modells. Die Bezeichnung der Dirac-Zustände folgt der Nomenklatur nl_j . Der Zustand $3d_{5/2}$ hat also die Hauptquantenzahl $n = 3$, einem Drehimpuls $l = 2$ und einem Gesamtdrehimpuls $j = 5/2$. Zustände mit gleichem n und j sind offenbar entartet. Für große n und für große j wird die Feinstruktur immer kleiner.

- **j-Quantenzahl**

Die Quantenzahl j ist die Quantenzahl für den Drehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

also den Gesamtdrehimpuls eines Elektrons. Die möglichen Werte (siehe oben) gehorchen den Regeln der Drehimpulsaddition wonach

$$j = |l - s|, |l - s| + 1, \dots, |l + s|.$$

Für die Spinquantenzahl $s = 1/2$ gibt es für jedes $l > 0$ genau die beiden Werte

$$j = l \pm 1/2.$$

Für $l = 0$ gibt es nur den Wert

$$j = 1/2.$$

4.3 Nichtrelativistischer Grenzfall für ein freies Teilchen

Wie kann man das Spektrum physikalisch interpretieren? Woher kommt die Aufspaltung der Drehimpulszustände. Welche Rolle spielt der Spin? Diese Fragen sind wichtig und interessant. Um Antworten zu bekommen, muss man etwas weiter ausholen und überlegen, wie die Dirac-Gleichung näherungsweise in die Schrödingergleichung übergeht. Man kann den Verdacht hegen, dass im nichtrelativistischen Grenzfall nicht genau die Schrödingergleichung heraus kommt, sondern bestimmte Korrekturen übrig bleiben, die z.B. den Spin enthalten. Die Methode, mit der man den nichtrelativistischen Grenzfall erhält, schauen wir uns zunächst für ein freies Teilchen an.

- Separation der Ruhemasse

Um zu einer nichtrelativistischen Gleichung zurück zu kommen, separieren wir eine schnelle Oszillation ab, deren Frequenz der Ruhemasse des Elektrons entspricht. Wir machen dazu den Ansatz

$$\vec{\psi}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \vec{\phi}(\vec{r}, t) \\ \vec{\chi}(\vec{r}, t) \end{pmatrix} = e^{-i\omega_0 t} \begin{pmatrix} \vec{u}(\vec{r}, t) \\ \vec{v}(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

wobei

$$\hbar\omega_0 := mc^2$$

Die Komponenten \vec{u} und \vec{v} sollen nur schwach zeitabhängig sein im Vergleich zur sehr schnellen Oszillation ω_0 aufgrund der Ruhemasse. Die Oszillationen von \vec{u} und \vec{v} entsprechen also kleinen Energien im klassischen Bereich von eV (im Vergleich zur Ruhemasse des Elektrons von 0.5 MeV). Einsetzen in die Dirac-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix} = \left(c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix}$$

liefert (die Vektorpfeile über u und v lassen wir im Folgenden weg)

$$mc^2 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} e^{-i\omega_0 t} + i\hbar \begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{pmatrix} e^{-i\omega_0 t} = c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} e^{-i\omega_0 t} + mc^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} e^{-i\omega_0 t}$$

$$mc^2 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} + i\hbar \begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) v \\ (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) u \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} u \\ -v \end{pmatrix}$$

$$mc^2 u + i\hbar \dot{u} = c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) v + mc^2 u$$

$$mc^2 v + i\hbar \dot{v} = c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) u + mc^2 (-v)$$

und schließlich

$$i\hbar \dot{u} = c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) v$$

$$i\hbar \dot{v} = c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) u - 2mc^2 v$$

- Adiabatische Eliminierung von v

Wir betrachten die untere Gleichung. Die Zeitabhängigkeit von v ist aufgrund des zweiten Terms viel schneller als die von u . Man kann also näherungsweise den ersten Term konstant setzen und die Gleichung direkt lösen

$$i\hbar \dot{v} = \text{const} - 2mc^2 v$$

$$v(t) = \frac{1}{2} \frac{\text{const}}{mc^2} + C e^{2i\omega_0 t}$$

Der schnell oszillierende zweite Term mittelt sich auf der fraglichen langsamen Zeitskala heraus und wir lassen ihn weg. Die untere Gleichung lautet dann

$$v = \frac{1}{2mc} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) u$$

Einsetzen in die obere Gleichung ergibt

$$i\hbar \dot{u} = \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2}{2m} u.$$

- Berechnen von $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2$

Wir müssen also den Ausdruck $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})$ berechnen

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) = \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2 &= \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} p_z p_z + (p_x - ip_y)(p_x + ip_y) & (p_x - ip_y)(p_z - p_z) \\ (p_x + ip_y)(p_z - p_z) & p_z p_z + (p_x - ip_y)(p_x + ip_y) \end{pmatrix} \\ &= \vec{p}^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- Schrödinger-Gleichung

Eingesetzt in die Gleichung für \dot{u} ergibt für jede der beiden Komponenten von u gerade die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen,

$$i\hbar\dot{u} = \frac{\vec{p}^2}{2m}u.$$

Da beide Komponenten derselben Gleichung gehorchen, brauchen wir nur eine Komponente betrachten. Der Zustandsvektor \vec{u} wird dann zum Skalar, den wir mit $\varphi(\vec{r}, t)$ bezeichnen

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ u \end{pmatrix} \rightarrow u =: \varphi(\vec{r}, t).$$

Wir schreiben den Impuls außerdem als Operator um zur gewohnten Form der freien Schrödingergleichung zu gelangen:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m}\varphi(\vec{r}, t).$$

4.4 Diracgleichung im äußeren elektromagnetischen Feld

Die freie Dirac-Gleichung geht also in die Schrödinger-Gleichung über ohne Hinweis auf neue Physik. Wie sieht es aus, wenn wir statische elektrische und magnetische Felder hinzu nehmen?

- Kompakte Schreibweise mit Hilfe von $\vec{\alpha}$

Wir schreiben zunächst den Diracschen Ansatz

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi = \left(i\hbar \left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3\frac{\partial}{\partial z} \right) + \beta mc^2 \right) \phi$$

mit Hilfe des Impulsoperators

$$\vec{p} = -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

und des Vektors

$$\vec{\alpha} := \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix},$$

der die vierdimensionalen α -Matrizen zusammenfasst, kompakt als

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi = (c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2) \phi.$$

- Minimale Kopplung

Die Kopplung eines Teilchens an ein elektromagnetisches Feld geschieht üblicherweise durch die sogenannte "minimale Kopplung". Man ersetzt dabei den Impuls \vec{p} durch den kanonischen Impuls $\vec{\pi}$,

$$\vec{p} \rightarrow \vec{\pi} = \vec{p} - q\vec{A}.$$

Gibt es neben dem Vektorpotential \vec{A} noch ein skalares Potential U , muss man noch den Term $q \cdot U$ hinzufügen, der die Energie einer Ladung q in einem elektrischen Potential U beschreibt. Damit erhält man die Dirac-Gleichung für ein Elektron im elektromagnetischen Feld

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi = \left(c\vec{\alpha} \left(\vec{p} - q\vec{A} \right) + \beta mc^2 + qU \right) \phi.$$

- Pauli-Gleichung

Wir können für diese Gleichung den nichtrelativistischen Grenzfall suchen. Ganz analog zu oben für die freie Dirac-Gleichung erhält man eine Gleichung für die beiden identischen großen Komponenten.

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m} \varphi(\vec{r}, t) + qU \varphi(\vec{r}, t).$$

Unter Verwendung der Kommutatorrelationen

$$[\sigma_x, \sigma_x] = i\sigma_z,$$

dem Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Vektorpotential

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

erhält man nach einiger Rechnung die so genannte "Pauli-Gleichung"

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left(\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \right) - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} + qU \right) \varphi(\vec{r}, t).$$

mit der Definition des Spinoperators

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$$

von oben.

Hätten wir auf die Schrödingergleichung das Prinzip der minimalen Kopplung angewendet, hätte der zweite Term auf der rechten Seite gefehlt. Der lange Gang durch die Dirac-Gleichung hatte neben der Einführung des Spins und der exakten Lösung des Wasserstoffproblems das Ziel, diesen Term zu begründen. Er besagt, wie der Spin an ein Magnetfeld koppelt.

- Magnetisches Moment

Wir vergleichen den zweiten Term mit der Energie E eines magnetischen Moments $\vec{\mu}$ im B-Feld \vec{B} wie wir es aus der klassischen Elektrodynamik kennen,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}.$$

Dies legt für das Elektron den Zusammenhang nahe

$$\vec{\mu} = \frac{q}{m} \cdot \vec{S}.$$

Da die Ladung des Elektrons negativ ist, $q = -e$, sind magnetisches Moment und Spin antiparallel orientiert.

- g-Faktor allgemein

Der g-Faktor ist allgemein definiert als das Verhältnis von magnetischem Dipolmoment $\vec{\mu}$ und Drehimpuls \vec{J} , wobei das Dipolmoment in Einheiten von μ_{Bohr} angegeben wird und der Drehimpuls in Einheiten von \hbar :

$$\frac{\vec{\mu}}{\mu_{Bohr}} = g \cdot \frac{\vec{J}}{\hbar}$$

wobei das so genannte "Bohrsche Magneton" definiert ist als

$$\mu_{Bohr} := \frac{\hbar e}{2m} = 9.2740154 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}.$$

Um den Begriff etwas zu motivieren betrachten wir eine klassische Punktladung mit Einheitsladung e und Masse m auf einer Kreisbahn. Der Drehimpuls L soll den Wert \hbar haben. Daraus ergibt sich die Kreisfrequenz ω

$$\begin{aligned} \hbar &= L = r \cdot p = r \cdot m \cdot v = r \cdot m \cdot r\omega = r^2 m \omega \\ \omega &= \frac{\hbar}{r^2 m} \end{aligned}$$

An einem fixen Punkt auf der Umlaufbahn kommt pro Umlaufdauer T ein Einheitsladung vorbei. Es entsteht also ein Kreisstrom der Stärke

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e}{2\pi} \omega = \frac{e}{2\pi} \frac{\hbar}{r^2 m}.$$

Laut klassischer Elektrodynamik erzeugt ein Kreisstrom ein magnetisches Moment proportional zum Strom und zur umflossenen Fläche A

$$\mu = I \cdot A = \frac{e}{2\pi} \frac{\hbar}{r^2 m} \cdot \pi r^2 = \frac{\hbar e}{2m}.$$

Das ist genau die Definition des Bohrschen Magnetons. Für eine klassische Situation ist der g-Faktor also exakt eins.

$$g = 1.$$

- g-Faktor des Elektrons

Einsetzen des Zusammenhang von Spin und magnetischem Moment aus der Pauli-Gleichung,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{m} \cdot \vec{S},$$

in die Gleichung für den g-Faktor,

$$\frac{\vec{\mu}}{\mu_{Bohr}} = g \cdot \frac{\vec{S}}{\hbar},$$

liefert

$$\begin{aligned} \frac{\frac{q}{m} \cdot \vec{S}}{\mu_{Bohr}} &= g \cdot \frac{\vec{S}}{\hbar} \\ \frac{\hbar \frac{-e}{m}}{\frac{\hbar e}{2m}} &= g \\ g &= -2. \end{aligned}$$

Das negative Vorzeichen ist nicht überraschend und besagt lediglich, dass das Elektron gegenüber der Ladung in der Definition von μ_{Bohr} negativ geladen ist. Wichtiger ist die Abweichung vom klassischen g-Faktor um einen Faktor zwei. Mit dem Eigendrehimpuls ist offenbar ein anomales magnetisches Moment verbunden! Es ist laut Dirac-Gleichung doppelt so groß, wie es sein sollte.

- g-Faktor von Proton und Neutron

Man kann ganz analog g-Faktoren für Proton und Neutron definieren, indem man statt des Bohrschen Magnetons das "Kernmagneton" verwendet

$$\mu_K := \frac{\hbar e}{2 m_p}$$

das statt der Elektronenmasse die Protonenmasse verwendet. Es ist also 1836 mal kleiner als das Bohrsche Magneton. Mit dieser Definition lauten die gemessenen g-Faktoren

$$\begin{aligned} g_{Proton} &= 5.5858 \\ g_{Neutron} &= -3.8261. \end{aligned}$$

Erstaunlich ist, dass selbst das elektrisch neutrale Neutron ein magnetisches Moment trägt. Zusammen mit den nicht ganzen Zahlen für die Werte von g weist das auf eine innere Struktur von Proton und Neutron hin, die dem Elektron fehlt. In der Tat ist das Elektron ein Elementarteilchen, Proton und Neutron dagegen sind aus Quarks zusammengesetzt.

4.5 Spin-Bahn-Kopplung

- Magnetfeld im Atom

Um zu verstehen, durch welche physikalischen Effekte sich das Dirac-Modell vom Schrödinger-Modell unterscheidet, betrachten wir die die Pauli-Gleichung und den dort zusätzlich auftretenden Term ($q = -e$),

$$H_{LS} := \frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}.$$

Welches Magnetfeld spürt das Elektron im Atom? Aus Sicht des Atoms umkreist der positiv geladene Kern das Elektron. Dadurch entsteht ein Kreisstrom von (siehe oben)

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e}{2\pi} \omega = \frac{e}{2\pi} \omega \frac{mr^2}{mr^2} = \frac{e}{2\pi} \frac{1}{mr^2} |\vec{L}|.$$

der mit dem Drehimpuls

$$\vec{L} = \omega mr^2 \vec{n}$$

verbunden ist, wobei der Vektor \vec{n} auf eins normiert ist und senkrecht zur Kreisfläche steht. Laut Elektrodynamik erzeugt ein Kreisstrom im Zentrum des Kreises ein Magnetfeld von

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 I}{2 r} \cdot \vec{n}$$

Einsetzen von I liefert

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \frac{\mu_0}{2} \frac{1}{r} \frac{e}{2\pi} \frac{1}{mr^2} |\vec{L}| \cdot \vec{n} \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e}{m} \frac{1}{r^3} \vec{L}. \end{aligned}$$

Damit lautet der Hamilton

$$H_{LS} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

- Thomas Faktor

Bei der Transformation vom rotierenden System des Elektrons ins Laborsystem entsteht noch ein Faktor $1/2$, so dass das Ergebnis lautet

$$\begin{aligned} H_{LS} &= B(r) \vec{S} \cdot \vec{L} = B(r) (S_x L_x + S_y L_y + S_z L_z) \\ B(r) &: = \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{1}{r^3} = -\frac{\alpha \hbar}{2cm^2} \frac{1}{r^3}. \end{aligned}$$

Der Faktor $1/2$ heißt "Thomas-Faktor". Die Transformation ist aufgrund der auftretenden Scheinkräfte im rotierenden System nicht trivial. Das Ergebnis eines Faktors $1/2$ überrascht daher. Manchmal wird nicht ganz überzeugend argumentiert, dass vom ruhenden Proton aus betrachtet die bei einer Kreisbahn auftretende zusätzliche Umdrehung des Elektrons um sich selber Anlass zum Faktor $1/2$ gäbe. Als Argument kann man das nicht werten, höchstens als Interpretation einer vollständigen Rechnung, die wir hier auslassen.

- Erwartungswert

Um die mit H_{LS} verbundene Energieverschiebung der Wasserstoffzustände zu berechnen, bilden wir den Erwartungswert

$$E_{LS} = \left\langle \vec{\psi}(r, \varphi, \theta) \left| B(r) \vec{S} \cdot \vec{L} \right| \vec{\psi}(r, \varphi, \theta) \right\rangle.$$

Da die S_x , S_y und S_z zweidimensionale Matrizen sind, muss man die Wasserstoffzustände entsprechend zu Vektoren erweitern.

$$\vec{\psi}(r, \varphi, \theta) = \begin{pmatrix} \psi_1(r, \varphi, \theta) \\ \psi_2(r, \varphi, \theta) \end{pmatrix}$$

Wie die Komponenten ψ_1 und ψ_2 aussehen ist noch unklar.

- Zustände

Wir fordern, dass $\vec{\psi}(r, \varphi, \theta)$ ein simultaner Eigenzustand der Operatoren L^2 und $\vec{S} \cdot \vec{L}$ ist. In dem Fall kann man, erstens, in der Schrödingergleichung das Zentrifugalpotential nach wie vor mit Hilfe der Eigenwerte $\hbar l(l+1)$ darstellen und die radiale Schrödingergleichung wie bisher lösen. Zweitens kann man dann auch die Wirkung des Operators $\vec{S} \cdot \vec{L}$ durch dessen Eigenwerte beschreiben. Welche Struktur haben diese Zustände? Da der Operator $\vec{S} \cdot \vec{L}$ nur auf die Winkelabhängigkeit und den Vektor wirkt, kann man die Radialabhängigkeit separieren. Wir machen also den Ansatz

$$\vec{\psi}(r, \varphi, \theta) = R(r) \begin{pmatrix} s_1(\varphi, \theta) \\ s_2(\varphi, \theta) \end{pmatrix}$$

Der Erwartungswert zerfällt damit in zwei Teile

$$E_{LS} = \langle R(r) | B(r) | R(r) \rangle \cdot \left\langle \begin{pmatrix} s_1(\varphi, \theta) \\ s_2(\varphi, \theta) \end{pmatrix} \left| \vec{S} \cdot \vec{L} \right| \begin{pmatrix} s_1(\varphi, \theta) \\ s_2(\varphi, \theta) \end{pmatrix} \right\rangle$$

- Radialteil

Der erste Teil lässt sich direkt berechnen wenn wir die radialen Wellenfunktionen $R(r) = R_{nl}(r)$ des Schrödingermodells verwenden. Uns interessiert hier nur das Ergebnis

$$\langle R_{nl}(r) | B(r) | R_{nl}(r) \rangle = \frac{\alpha \hbar}{2mc^2} \int R_{nl}^* \frac{1}{r^3} R_{nl} r^2 dr = \frac{1}{4} mc^2 \alpha^4 \frac{2}{\hbar^2} \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}.$$

- Einführen des Gesamtdrehimpulses

Die Eigenwerte von $\vec{S} \cdot \vec{L}$ findet man durch Einführung des "Gesamtdrehimpuls des Elektrons" als Summe von \vec{L} und \vec{S}

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Umformen liefert

$$\begin{aligned}\vec{J}^2 &= \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L} \\ \vec{S} \cdot \vec{L} &= \frac{1}{2} \left(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2 \right).\end{aligned}$$

Wenn man eine gemeinsame Basis $\vec{\psi}_{j,l,s}(r, \varphi, \theta)$ für die drei Operatoren der rechten Seite findet, ist die Wirkung von $\vec{S} \cdot \vec{L}$ durch die Eigenwerte von J^2 , L^2 und S^2 gegeben,

$$\begin{aligned}(\vec{S} \cdot \vec{L}) \vec{\psi}(r, \varphi, \theta) &= \frac{1}{2} \left(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2 \right) \vec{\psi}(r, \varphi, \theta) \\ &= \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \vec{\psi}(r, \varphi, \theta)\end{aligned}$$

Nach den Regeln der Drehimpulsaddition kann j die Werte

$$|l - s| \leq j \leq |l + s|$$

annehmen.

Es bleibt zu zeigen, dass eine gemeinsame Basis existiert. Dazu muss man zeigen, dass J^2 , L^2 und S^2 vertauschen (selber versuchen als Übung).

- Spin-Bahn-Korrektur

Damit können wir jetzt die Energieverschiebung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung bestimmen

$$E_{LS} = \frac{1}{4} mc^2 \alpha^4 \frac{2}{\hbar^2} \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \cdot \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

oder

$$\begin{aligned}E_{LS} &= \xi_{n,l} \cdot (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \\ \xi_{n,l} &: = \frac{1}{4} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}\end{aligned}$$

Diese Korrektur ist zwar proportional zu α^4 , sie entspricht aber noch nicht der Feinstruktur. Es muss also noch andere Effekte geben.

4.6 Weitere Korrekturen in α^4

- relativistische Masse

Man kann sich zwei weitere relativistische Korrekturen "von Hand" überlegen, die ebenfalls proportional zu α^4 sind und daher ähnlich groß wie die Spin-Bahn-Kopplung.

Der erste Term betrifft die relativistische Masse. Dazu ziehen wir von der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung die Ruhemasse ab und entwickeln den Rest nach p ,

$$H = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2} + \dots$$

Die kinetische Energie der Schrödinger-Gleichung erhält also eine Korrektur

$$H_{rel} = -\frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2}.$$

Die damit verbundene Energie ergibt sich durch Störungsrechnung in erster Ordnung mit den Zuständen des Schrödingermodells

$$\begin{aligned} E_{rel} &= \langle \psi_{nlm} | H_{rel} | \psi_{nlm} \rangle = - \int \psi_{nlm}^* \frac{1}{8} \frac{\hbar^4}{m^3 c^2} \nabla^4 \psi_{nlm} r^2 dr d\varphi \sin \theta d\theta \\ &= -\frac{mc^2}{2} \alpha^4 \left(\frac{1}{n^3 (l+1/2)} - \frac{3}{4n^4} \right) \end{aligned}$$

- Darwin Term

Die zweite Korrektur, die mit α^4 skaliert, ist der so genannte Darwin-Term. Er wirkt nur auf Zustände, die am Ort des Kerns nicht verschwinden, also nur auf s-Zustände. Sein physikalischer Ursprung basiert auf der Tatsache, dass man ein Elektron nicht besser als die Compton-Wellenlänge lokalisieren kann. Nimmt man für das Elektron eine geladene Kugel von der Größe der Compton-Wellenlänge an, die sich in einem Coulomb-Potential bewegt, erhält man gegenüber der Schrödinger-Energie eine Energieverschiebung von

$$E_{Darwin} = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} |\psi_{nlm}(r=0)|^2$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort für s-Zustände lässt sich analytisch lösen.

- Feinstruktur

Fasst man alle drei Terme in α^4 zusammen, erhält man tatsächlich die Feinstruktur

$$E_{LS} + E_{rel} + E_{Darwin} = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) = E_{FS}$$

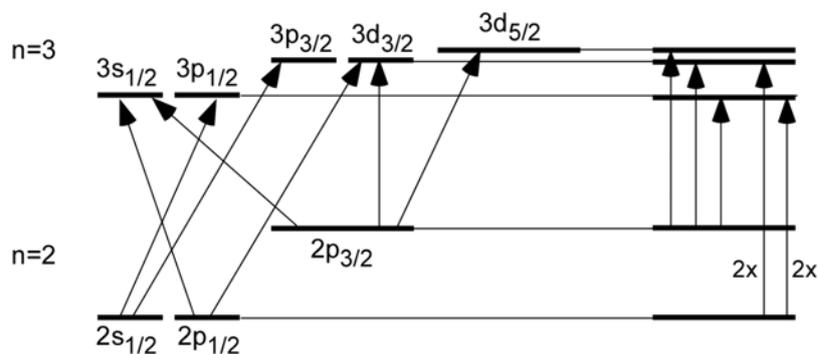
- Auswahlregeln und Spektrum von $\text{H}\alpha$

Um die möglichen Übergänge zu bestimmen und das in Kapitel 3 gezeigte $\text{H}\alpha$ -Spektrum zu interpretieren, muss man die Auswahlregeln kennen. Die Berechnung wird durch

die Einführung des Spins entsprechend komplizierter. Man erhält aber ein einfaches Resultat

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

Das Wasserstoffspektrum der Übergänge von $n = 2$ nach $n = 3$ setzt sich damit aus sieben Übergängen zusammen, die fünf Resonanzen ergeben sollten:



Da die Feinstrukturaufspaltung für $n = 2$ größer ist als für $n = 3$, kann man die Resonanzen in zwei Gruppen zusammenfassen, nämlich solche, die von $j = 1/2$ starten und solche, die von $j = 3/2$ starten. Das dopplerverbreiterte Spektrum zeigt in der Tat zwei Resonanzen, die den beiden Gruppen entsprechen. Das dopplerfreie Spektrum weist tatsächlich fünf Resonanzen auf. Wenn man allerdings die relative Lage der Resonanzen zu einander berechnet, stimmt aber noch etwas nicht. Mehr dazu in der Übungen.

4.7 Hyperfeinstruktur

Der Kern eines Atoms hat nicht nur eine Ladung sondern ebenfalls einen Spin, mit dem ein magnetisches Moment verbunden ist. Die magnetische Wechselwirkung des Kernmoments mit dem Magnetfeld der Hülle führt zur Hyperfeinstruktur. Die relative Verschiebung durch die Hyperfeinstruktur beträgt zwischen 10^{-4} und 10^{-6} . Sie ist damit nicht wesentlich kleiner als die Feinstruktur und muss berücksichtigt werden. Vor allem spielt sie eine Rolle beim Bau von Atomuhren und in der Astrophysik.

- Kernmoment

Mit dem Kernspin ist ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = g_K \cdot \mu_K \cdot \frac{\vec{I}}{\hbar}$$

verbunden. Der Kernspin ist mit Operator \vec{I} bezeichnet. Der g-Faktor des Kerns g_K ist analog zum dem des Protons und des Neutrons definiert und verwendet das Kernmagneton

$$\mu_K := \frac{1}{2} \frac{e}{m_p} \hbar$$

mit der Masse des Protons m_p . Für die Quantenzahl I des Kernspins erhält man typische Werte je nach Kern zwischen 0 und 15/2. Außerdem ist der g-Faktor von Kern zu Kern verschieden.

- Hamilton der Hyperfeinstruktur

Mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ und dem Magnetfeld $\vec{B}_{H\ddot{u}lle}$, das die Elektronenhülle am Ort des Kerns erzeugt, ist eine Energie

$$H_{HFS} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{H\ddot{u}lle}$$

verbunden.

- Magnetfeld der Hülle

Der Betrag des Magnetfelds der Hülle am Ort des Kerns ist für die meisten Atome schwer zu berechnen. Wir können aber eine Aussage über die Richtung dieses Feldes machen. Es entsteht durch die magnetischen Momente der Elektronen, die wiederum durch deren Bahnbewegungen und durch deren Spins zustande kommen. Im Fall von Wasserstoff erzeugt das Elektron also ein Magnetfeld, das proportional zum gesamten magnetischen Moment des Elektrons ist,

$$\vec{B}_{H\ddot{u}lle} \sim \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S.$$

Aufgrund des anomalen g-Faktors des Elektrons trägt allerdings der Spin doppelt so viel zum magnetischen Moment bei wie ein Bahndrehimpuls derselben Größe

$$\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \sim -(\vec{L} + 2\vec{S}).$$

Wir können also nicht einfach den Gesamtdrehimpuls als Maß für das Magnetfeld nehmen, sondern müssen Spin und Bahnbeitrag getrennt behandeln.

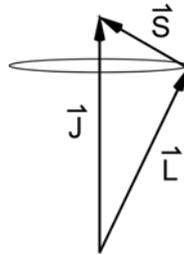
- Erhaltungsgrößen

Zunächst muss man feststellen, dass aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung das gesamte magnetische Moment der Hülle keine zeitunabhängige Größe ist, sondern ständig seine Richtung ändert. Allerdings ist der Gesamtdrehimpuls \vec{J} eine Erhaltungsgröße. Den Gesamtdrehimpuls haben wir ja eingeführt, um den Hamilton in einer Basis zu schreiben, in der der Hamilton-Operator H_{LS} der die Spin-Bahn-Wechselwirkung diagonal ist. In

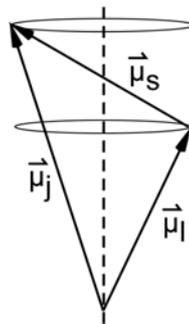
dieser Basis sind allerdings \vec{S} und \vec{L} keine Erhaltungsgrößen, sondern nur deren Beträge L^2 und S^2 . Die Spin-Bahn-Kopplung bewirkt gerade, dass \vec{L} und \vec{S} umeinander mit der Frequenz

$$\hbar\omega = E_{LS}$$

präzedieren.



Das gesamte magnetische Moment ist daher eine Größe, die ebenfalls in der x-y-Ebene präzediert.



- Mittelung

Im zeitlichen Mittel heben sich dann die Komponenten in der x-y-Ebene auf und es bleibt nur die Projektion auf die z-Achse. Das zeitlich gemittelte Moment steht also parallel zu \vec{J} und wir können ansetzen

$$\vec{B}_{H\ddot{u}lle} = -B_0 \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|}$$

Wegen der negativen Ladung des Elektrons erzeugt ein positiver Drehimpuls ein negatives magnetisches Moment. Daher das Vorzeichen. Mit diesem Zusammenhang lautet

der Hamilton der Hyperfeinstruktur

$$\begin{aligned} H_{HFS} &= -g_K \mu_K \frac{\vec{I}}{\hbar} \cdot \left(-B_0 \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} \right) \\ &= \frac{g_K \mu_K B_0}{\hbar^2 |\vec{J}|} \vec{I} \cdot \vec{J}. \end{aligned}$$

- Gesamtdrehimpuls des Atoms

Analog zur Spin-Bahn-Kopplung führen wir den atomaren Gesamtdrehimpuls \vec{F} als Summe von \vec{J} und \vec{I} ein

$$\vec{F} := \vec{J} + \vec{I}$$

In der gemeinsame Eigenbasis von F^2 , J^2 und I^2 können wir die Operatoren durch die Quantenzahlen ersetzen und erhalten für den Erwartungswert

$$E_{HFS} = \frac{A_{HFS}}{2} \cdot (F(F+1) - i(i+1) - j(j+1)),$$

wobei die Abkürzung

$$A_{HFS} := \frac{g_K \mu_K B_0}{\sqrt{j(j+1)}}$$

als "Hyperfeinstrukturkonstante" bezeichnet wird. Sie enthält das Magnetfeld der Hülle.

- Hyperfeinstruktur des Grundzustands

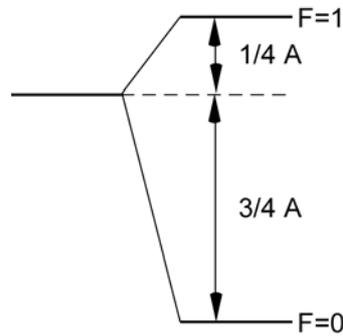
Als Beispiel betrachten wir den Wasserstoffgrundzustand. Die Elektron- und Kern-drehimpulsquantenzahlen lauten für das Elektron $l = 0$, $s = 1/2$, $j = 1/2$ und für den Kern, also das Proton, $i = 1/2$. Der atomare Gesamtdrehimpuls kann die Werte annehmen

$$\begin{aligned} F &= j - i = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \\ F &= j + i = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \end{aligned}$$

Man erhält damit zwei Energieniveaus:

$$F = 1 \quad E_{HFS} = \frac{A_{HFS}}{2} (1(1+1) - 1/2(1/2+1) - 1/2(1/2+1)) = \frac{1}{4} A_{HFS}$$

$$F = 0 \quad E_{HFS} = \frac{A_{HFS}}{2} (0(0+1) - 1/2(1/2+1) - 1/2(1/2+1)) = -\frac{3}{2} A_{HFS}$$



Die Hyperfeinstrukturkonstante für den Wasserstoff-Grundzustand beträgt

$$\frac{A_{HFS}}{\hbar} = 2\pi \cdot 1.420 \text{ GHz}$$

Für elektromagnetische Wellen im Vakuum entspricht diese Frequenz einer Wellenlänge von

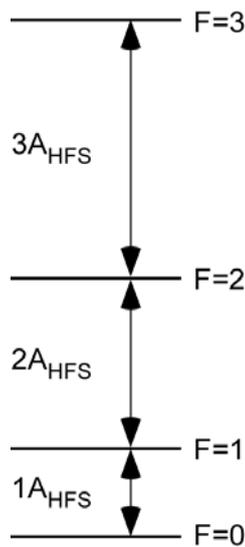
$$\lambda_{HFS} = 21 \text{ cm} .$$

- Intervallregel

Allgemein gilt für benachbarte Hyperfeinniveaus die "Intervallregel"

$$\Delta := E_{HFS}(F) - E_{HFS}(F-1) = A_{HFS} \cdot F$$

(selber kurz überprüfen). Der energetische Abstand eines Niveaus mit Gesamtdrehimpulsquantenzahl F zum nächst tieferen Niveau ist proportional zu F . Die Proportionalitätskonstante ist gerade die Hyperfeinstrukturkonstante A_{HFS} , die daher auch der "Intervallfaktor" heißt.



5. Atome mit mehreren Elektronen

Große Atome können bis zu über hundert Elektronen enthalten. Die Elektronenhülle bildet dann ein quantenmechanisches System winziger geladener Permanentmagnete, die sich um sich selber drehen, im Potential des Kerns gefangen sind und untereinander elektrisch und magnetisch wechselwirken. Eine ebenso exakte Beschreibung wie für das Wasserstoffatom kann man bei dieser Komplexität nicht erwarten. Man kann aber doch eine grundlegende Struktur finden, die sich im Periodensystem der Elemente niederschlägt, auf das wir jetzt hinsteuern. Die grundsätzlich neuen Effekte, die bei mehr als einem Elektron auftreten, können wir am Helium studieren, das mit nur zwei Elektronen noch vergleichsweise einfach ist.

5.1 Gemeinsame Beschreibung zweier Spins

- Spinzustände

Beginnen wir mit zwei Elektronen und betrachten zunächst nur die Spins. Bei zwei Elektronen wird jeder der beiden Spins durch einen zweikomponentigen Vektor beschrieben, wir haben es also mit zwei mal zwei unabhängige Komponenten zu tun.

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = a_i$$
$$\vec{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = b_i$$

Der Zustand des Zweiteilchensystems ist daher Element eines vierdimensionalen Hilbertraum. Wir benötigen also einen Formalismus, der uns von den beiden zweidimensionalen Spinräumen der einzelnen Elektronen in den vierdimensionalen Raum einer gemeinsamen Beschreibung beider Elektronen bringt. Dieser Formalismus ist ziemlich simpel.

- Produktraum

Man kann diesen Hilbertraum als sogenannten "Produktraum" der beiden einzelnen Spinräume konstruieren. Der Produktraum entsteht durch die Tensorprodukte der Vektoren. Das Tensorprodukt \otimes ist definiert als der vierdimensionale Vektor

$$\vec{c} = \vec{a} \otimes \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 \\ a_1 b_2 \\ a_2 b_1 \\ a_2 b_2 \end{pmatrix}$$

Der Vektor \vec{c} enthält also alle möglichen Produkte zwischen den Komponenten der Vektoren \vec{a} und \vec{b} . Kompakter kann man auch schreiben

$$\vec{c} = \vec{a} \otimes \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 \vec{b} \\ a_2 \vec{b} \end{pmatrix}.$$

Das so definierte Tensorprodukt ist distributiv und bilinear aber nicht kommutativ! Man muss unterscheiden, welcher Vektor aus welchem Raum stammt. In dieser Schreibweise ist der Vektor vor dem Produktzeichen aus Raum A und der nach dem Produktzeichen aus Raum B . Für die Dimension des neuen Raums C gilt

$$\dim(C) = \dim(A) \cdot \dim(B)$$

Als natürliche Basis \vec{c}_k des Produktraums kann man verwenden

$$\vec{c}_k = \vec{a}_n \otimes \vec{b}_m$$

wobei \vec{a}_n und \vec{b}_m die Basisvektoren im Raum A bzw. Raum B sind.

- Tensorprodukt von Operatoren

Man möchte die Operatoren der Räume A und B im auch im Produktraum verwenden können. Dazu müssen wir das Tensorprodukt von Operatoren definieren. Wirkt die Matrix α auf Zustände im Raum A und die Matrix β auf Zustände im Raum B gilt für die Wirkung des Tensorprodukts $\alpha \otimes \beta$ auf einen Produktzustand $\vec{a} \otimes \vec{b}$,

$$\underbrace{(\alpha \otimes \beta)}_{\text{Operator}} \underbrace{(\vec{a} \otimes \vec{b})}_{\text{Zustand}} := \underbrace{\alpha \vec{a}}_{\text{Zustand}} \otimes \underbrace{\beta \vec{b}}_{\text{Zustand}}$$

Jeder Operator wirkt also zunächst auf "seinen" Zustand und anschließend werden die resultierenden Vektoren tensoriell multipliziert. Die Matrix, die genau das leistet sieht so aus

$$\alpha \otimes \beta = \begin{pmatrix} \alpha_{11}\beta & \alpha_{12}\beta \\ \alpha_{21}\beta & \alpha_{22}\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11}\beta_{11} & \alpha_{11}\beta_{12} & \alpha_{12}\beta_{11} & \alpha_{12}\beta_{12} \\ \alpha_{11}\beta_{21} & \alpha_{11}\beta_{22} & \alpha_{12}\beta_{21} & \alpha_{12}\beta_{22} \\ \alpha_{21}\beta_{11} & \alpha_{21}\beta_{12} & \alpha_{22}\beta_{11} & \alpha_{22}\beta_{12} \\ \alpha_{21}\beta_{21} & \alpha_{21}\beta_{22} & \alpha_{22}\beta_{21} & \alpha_{22}\beta_{22} \end{pmatrix}.$$

Sie enthält alle möglichen Produkte der Matrixelemente von α und β .

Man kann das Tensorprodukt zweier Operatoren auch mit Hilfe der zweidimensionalen Einheitsmatrix

$$E := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

schreiben

$$\alpha \otimes \beta = (\alpha \otimes E) \underset{\text{normale Matrizenmultiplikation}}{\cdot} (E \otimes \beta)$$

denn

$$\begin{aligned} (\alpha \otimes E) \cdot (E \otimes \beta) &= \begin{pmatrix} \alpha_{11}E & \alpha_{12}E \\ \alpha_{21}E & \alpha_{22}E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \beta & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \alpha_{11}\beta & \alpha_{12}\beta \\ \alpha_{21}\beta & \alpha_{22}\beta \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die Matrizen $\alpha \otimes E$ und $E \otimes \beta$ sind die Darstellungen der Operatoren α und β im Tensorraum C .

- Spinzustände im Produktraum

Wir wenden den Formalismus nun auf ein Elektronenpaar an. Die Zustände, die zwei Elektronen einnehmen können, sind

$$\begin{aligned} \vec{c}_1 &:= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} && \text{beide Elektronen "spin up"} \\ \vec{c}_2 &:= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} && \begin{array}{l} \text{Elektron a "spin up"} \\ \text{Elektron b "spin down"} \end{array} \\ \vec{c}_3 &:= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} && \begin{array}{l} \text{Elektron a "spin down"} \\ \text{Elektron b "spin up"} \end{array} \\ \vec{c}_4 &:= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} && \text{beide Elektronen "spin down"} \end{aligned}$$

- Spinoperatoren im Produktraum

Entsprechend erhält man für die Spinoperatoren $S_z^{(a)}$, der auf die Zustände im Raum A wirkt und $S_z^{(b)}$, der auf die Zustände im Raum B wirkt:

$$\begin{aligned} S_z^{(a)} &= S_z \otimes E = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \cdot E & 0 \cdot E \\ 0 \cdot E & -1 \cdot E \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \\ S_z^{(b)} &= E \otimes S_z = \begin{pmatrix} 1 \cdot S_z & 0 \cdot S_z \\ 0 \cdot S_z & 1 \cdot S_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Entsprechend

$$S_x^{(a)} = S_x \otimes E = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \cdot E & 1 \cdot E \\ 1 \cdot E & 0 \cdot E \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & 1 & & \\ & & & 1 \\ 1 & & & \\ & 1 & & \end{pmatrix}$$

$$S_x^{(b)} = E \otimes S_x = \begin{pmatrix} 1 \cdot S_x & 0 \cdot S_x \\ 0 \cdot S_x & 1 \cdot S_x \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

und

$$S_y^{(a)} = S_y \otimes E = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \cdot E & -i \cdot E \\ i \cdot E & 0 \cdot E \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & -i & \\ i & & -i \\ & i & \end{pmatrix}$$

$$S_y^{(b)} = E \otimes S_y = \begin{pmatrix} 1 \cdot S_y & 0 \cdot S_y \\ 0 \cdot S_y & 1 \cdot S_y \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & -i & \\ i & & \\ & i & -i \end{pmatrix}.$$

- Gesamtspin

Mit diesen im Raum \mathbb{C} wirkenden Operatoren können wir jetzt neue Operatoren bilden. Betrachten wir zunächst den Operator für die drei Komponenten des Gesamtspins. Der Gesamtspin ist die Summe der Einzelspins, also

$$S_z = S_z^{(a)} + S_z^{(b)} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

und entsprechend

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & 1 & 1 \\ 1 & & 1 \\ 1 & & 1 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} & -i & -i \\ i & & -i \\ i & & -i \end{pmatrix}.$$

- Quadrat des Gesamtspins

Das Quadrat des Gesamtspins sieht so aus

$$\vec{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & & \\ & 1 & 1 \\ & 1 & 1 \\ & & & 2 \end{pmatrix}.$$

- Eigenzustände von S_z

Für die z-Komponente des Gesamtspins lautet die Eigengleichung

$$\hbar \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \cdot \vec{\phi} = \hbar m_S \vec{\phi}$$

Die Matrix ist diagonal. Die Eigenzustände sind also die kanonische Basis \vec{c}_k mit dem Eigenwerten

$$\begin{aligned} S_z \vec{c}_1 &= 1 \cdot \hbar \vec{c}_1 \\ S_z \vec{c}_2 &= 0 \cdot \hbar \vec{c}_2 \\ S_z \vec{c}_3 &= 0 \cdot \hbar \vec{c}_3 \\ S_z \vec{c}_4 &= -1 \cdot \hbar \vec{c}_4 \end{aligned}$$

Die Zahlenwerte für

$$m_S = 0, \pm 1.$$

- Gemeinsame Eigenzustände von S_z und S^2

Die Eigenwertgleichung für S^2 ist interessanter, da die S^2 -Matrix nicht diagonal in der kanonischen Basis ist. Man kann aber eine gemeinsame Basis für S_z und S^2 konstruieren, indem man die Vektoren \vec{c}_2 und \vec{c}_3 durch die beiden zueinander orthogonale Linearkombinationen

$$\vec{c}_s := \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{c}_2 + \vec{c}_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

und

$$\vec{c}_a := \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{c}_2 - \vec{c}_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

ersetzt. Sie sind Linearkombinationen von Eigenzuständen von S_z zum selben Eigenwert $m_S = 0$. Damit sind sie ebenfalls Eigenzustände von S_z zum Eigenwert $m_S = 0$.

Sie sind aber auch Eigenzustände zu S^2 mit den Eigenwerten $2\hbar$ und $0\hbar$,

$$\begin{aligned} \vec{S}^2 \vec{c}_s &= \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & & & \\ & 1 & 1 & \\ & 1 & 1 & \\ & & & 2 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 2\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{S}^2 \vec{c}_a &= \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & & & \\ & 1 & 1 & \\ & 1 & 1 & \\ & & & 2 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Schreibt man die Eigenwerte von S^2 als $S(S+1)\hbar^2$, so erhält man für den Zustand \vec{c}_s den Wert $S = 1$ und für \vec{c}_a den Wert $S = 0$. Außerdem sind die Zustände \vec{c}_1 und \vec{c}_4 weitere Eigenzustände von S^2 mit $S = 1$ (selber überprüfen).

- Triplet und Singulett

Es gibt es also drei Zustände mit $S = 1$ ("Triplet"-Zustände)

$$\begin{array}{ll} \vec{c}_1 & m_S = 1 \\ \vec{c}_4 & m_S = -1 \\ \vec{c}_s & m_S = 0 \end{array} \quad \text{Triplet, } S = 1$$

und ein Zustand mit $S = 0$ ("Singulett"-Zustand).

$$\vec{c}_a \quad m_S = 0 \quad \text{Singulett, } S = 0 .$$

Wir benutzen hier für die Gesamtspinzahlen den Großbuchstaben S um anzudeuten, dass es sich um einen aus mehreren Einteilchenspins zusammengesetzten Gesamtspin handelt. Man muss also den Operator S^2 und die Quantenzahl S sorgfältig auseinanderhalten und notfalls aus dem Kontext erschließen. Die Kleinbuchstaben s , l , und j , wie wir sie aus der Dirac-Gleichung kennen, werden typischerweise nur für die Drehimpulsquantenzahlen eines einzelnen Teilchens verwendet. Die magnetischen Quantenzahlen m_S haben entsprechend dann einen kleinen oder großen Index.

- Symmetrie unter Teilchenaustausch

Für das Folgende ist eine interessante Symmetrieeigenschaft der Zustände wichtig. Man kann sich fragen, wie sich der Gesamtzustand ändert, wenn man die beiden Elektronen vertauscht. Damit ist gemeint, dass das Elektron in Raum A den Spin-Zustand des Elektrons in Raum B übernimmt und umgekehrt. Die Komponenten der Einzelspins werden also ausgetauscht. $a_1 \leftrightarrow b_1, a_2 \leftrightarrow b_2$. Damit verändert sich der vierdimensionale Zustand entsprechend

$$\vec{a} \otimes \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 \\ a_1 b_2 \\ a_2 b_1 \\ a_2 b_2 \end{pmatrix} \rightarrow \vec{b} \otimes \vec{a} = \begin{pmatrix} b_1 a_1 \\ b_1 a_2 \\ b_2 a_1 \\ b_2 a_2 \end{pmatrix} .$$

d.h. die erste und die vierte Komponente bleiben wie sie sind aber die zweite wird mit der dritten vertauscht. Für die Triplet-Zustände und den Singulett-Zustand heißt das

$$\vec{c}_1 \rightarrow \vec{c}_1 \quad \vec{c}_4 \rightarrow \vec{c}_4 \quad \vec{c}_s \rightarrow \vec{c}_s \quad \vec{c}_a \rightarrow -\vec{c}_a$$

Die Triplet-Zustände sind also symmetrisch unter Teilchenaustausch und der Singulettzustand ist antisymmetrisch. Die Singulett-Triplet-Basis ist die gängige Basis, in der man zwei gleiche Fermionen (Teilchen mit halbzahligen Spin) beschreiben will,

da sie sowohl durch die Quantenzahlen des Gesamtspins charakterisiert werden können als auch eine wohldefinierte Austauschsymmetrie besitzen. Diese wird wichtig, wenn man das Pauli-Prinzip hinzuzieht. Als Resultat halten wir fest:

1. Die Triplettzustände haben eine Gesamtspinquantenzahl $S = 1$ und sind symmetrisch unter Teilchenaustausch. Sie unterscheiden sich untereinander durch die "magnetische Quantenzahl" $m_S = 0, 1, -1$.
2. Der Singulett-Zustand hat eine Gesamtspinquantenzahl $S = 0$ und ist antisymmetrisch unter Teilchenaustausch. Seine magnetische Quantenzahl ist $m_S = 0$.

5.2 Helium

- Hamilton

Betrachten wir jetzt Helium genauer. Der Hamilton-Operator des Heliumatoms setzt sich aus zwei wasserstoffähnlichen Hamilton-Operatoren und einem Wechselwirkungsoperator zusammen:

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

Magnetische Effekte werden nicht berücksichtigt. Auch die Kernbewegung ist vernachlässig und wir benutzen die Elektronenmasse m und nicht die reduzierte Masse μ , die die Kernbewegung nicht mehr richtig beschreibt.

- Kernladungszahl

Die Kernladungszahl ist die Anzahl der positiven Einheitladungen im Kern. Für Helium ist $Z = 2$. Wie wir aus Kapitel 1 wissen, kann man das Coulomb-Potential zwischen dem Proton mit der Ladung $q_k = e$ und dem Elektron mit der Ladung $q_e = -e$ in der Form

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{\alpha \cdot \hbar \cdot c}{r}$$

schreiben. Ist die Ladung des Kern q_K ein ganzzahliges Vielfaches der Einheitsladung,

$$q_k = Ze,$$

lautet das Potential

$$-\frac{Ze \cdot e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{Z\alpha \cdot \hbar \cdot c}{r}.$$

Man kann also zu einem mehrfach geladenen Kern übergehen, indem man ersetzt

$$\alpha \rightarrow Z\alpha.$$

- Energie für $V = 0$

Als erstes vernachlässigt wir die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen also den letzten Term ($V = 0$). Die Operatoren $H^{(1)}$ und $H^{(2)}$ vertauschen und man kann die Ortswellenfunktion als Produkt zweier Wasserstoffzustände ansetzen

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{nlm}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{n'l'm'}(\vec{r}_2)$$

Damit gilt dann

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

und für die Energie der Zustände erhält man zweimal die Energie des Wasserstoffatoms, allerdings mit doppelt geladenem Kern, d.h. $\alpha \rightarrow 2\alpha$.

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

- Zustände

Um die Gesamtwellenfunktion zu konstruieren, bilden wir das Tensorprodukt aus Ortswellenfunktion und Spinzustandsvektor

$$\vec{\psi} = \vec{c} \otimes u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ \psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ \psi_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ \psi_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{pmatrix}.$$

Da die Ortswellenfunktion eine skalare Größe ist, unterscheidet sich das Tensorprodukt nicht vom üblichen Produkt eines Vektors mit einem Skalar.

- Symmetrisierung der Ortswellenfunktion

Die Elektronen sind Fermionen, d.h. die Gesamtwellenfunktion muss antisymmetrisch unter Teilchenaustausch sein (Pauli-Prinzip). Betrachten wir zunächst die Ortswellenfunktion. Wir fordern, dass sie unter Austausch beider Elektronen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein soll. Dies können wir durch folgende Ansätze garantieren:

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{q_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_2}(\vec{r}_2) + \phi_{q_2}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_1}(\vec{r}_2)) \quad \text{für } q_1 \neq q_2$$

und

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_q(\vec{r}_1) \cdot \phi_q(\vec{r}_2) \quad \text{für } q_1 = q_2 = q$$

Die Quantenzahlen der Zustände wurden mit $q_1 = n_1 l_1 m_1$ und $q_2 = n_2 l_2 m_2$ abgekürzt. Entsprechend lautet der Ansatz für die antisymmetrische Ortswellenfunktionen

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{q_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_2}(\vec{r}_2) - \phi_{q_2}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_1}(\vec{r}_2)) \quad \text{für } q_1 \neq q_2$$

Für $q_1 = q_2$ ist $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, d.h. der Zustand existiert nicht: Zwei Fermionen können nicht im gleichen Zustand sein.

- Singulett-Grundzustand

Einen antisymmetrischen Gesamtzustand erhält man wenn der Spinzustand antisymmetrisch und die Ortswellenfunktion symmetrisch ist

$$\vec{\psi}_s = \underbrace{\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{100}(\vec{r}_2)}_{\text{symmetrisch}} \cdot \underbrace{\vec{c}_a}_{\text{antisymmetrisch}}$$

Dies ist der Singulett-Helium Grundzustand mit der Energie ist (für $V = 0$),

$$E = -\frac{1}{2}mc^2 (2\alpha)^2 \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} \right) = -8 \cdot 13.6 \text{ eV} = -108.8 \text{ eV}$$

- Triplett-Grundzustand

Einen antisymmetrischen Gesamtzustand erhält man auch, wenn der Spinzustand symmetrisch und die Ortswellenfunktion antisymmetrisch ist. Der energetisch niedrigste Zustand dieser Art ist der Grundzustand von Triplett-Helium.

$$\vec{\psi}_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{(\phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{200}(\vec{r}_2) - \phi_{200}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{100}(\vec{r}_2))}_{\text{antisymmetrisch}} \cdot \underbrace{\begin{Bmatrix} \vec{c}_1 \\ \vec{c}_4 \\ \vec{c}_s \end{Bmatrix}}_{\text{symmetrisch}}$$

Er hat die Energie

$$E = -\frac{1}{2}mc^2 (2\alpha)^2 \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} \right) = -5 \cdot 13.6 \text{ eV} = -68.0 \text{ eV}.$$

Das Umklappen des Spins eines der beiden Elektronen kostet also 40.8 eV ohne, dass der Hamilton explizit vom Spin-Operator abhängt!

- Wechselwirkung, $V \neq 0$

Wir müssen jetzt noch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigen. Dazu berechnen wir den Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung mittels Störungstheorie in erster Ordnung. Man erhält dann für den Grundzustand von

Singulett-Helium:

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \int \vec{\psi}_s^* \cdot V \cdot \vec{\psi}_s d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &= \int \vec{\psi}_s^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \vec{\psi}_s d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &= \int e |\phi_{100}(\vec{r}_1)| \underbrace{\left(\int \phi_{100}^*(\vec{r}_2) \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{100}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right)}_{\text{mittleres Potential aufgrund des zweiten Elektrons}} d\vec{r}_1
 \end{aligned}$$

nach einigem Rechnen folgt

$$\Delta E = \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 = \frac{5}{2} \cdot 13.6 \text{ eV} = 34.0 \text{ eV}.$$

Damit lautet die Energie des Singulett-Grundzustands in erster Ordnung Störungstheorie

$$E_{1s,1s} = -108.8 \text{ eV} + 34 \text{ eV} = -74.8 \text{ eV}.$$

was dem experimentellen Wert von

$$E_{\text{exp}} = -78.975 \text{ eV}$$

immerhin schon näher kommt. Die Übereinstimmung ist allerdings noch unbefriedigend und man muss das Modell noch verfeinern. Wir sind aber hier nur an der Struktur von Mehrelektronensystemen interessiert und nicht an einer präzisen Beschreibung von Helium.

- Austauschwechselwirkung

Interessant ist auch die Energiekorrektur zum ersten angeregten Zustand von Singulett- bzw. Triplett-Helium:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{s,t} &= \int \int \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{200}(\vec{r}_2) \pm \phi_{200}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{100}(\vec{r}_2)) \right)^* \\
 &\quad \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\
 &\quad \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{200}(\vec{r}_2) \pm \phi_{200}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{100}(\vec{r}_2)) \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\phi_{200}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &\quad \pm \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \phi_{100}^*(\vec{r}_1) \phi_{200}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{100}(\vec{r}_2) \phi_{200}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}_{\text{Austauschenergie } \simeq \pm 0.4 \text{ eV}}
 \end{aligned}$$

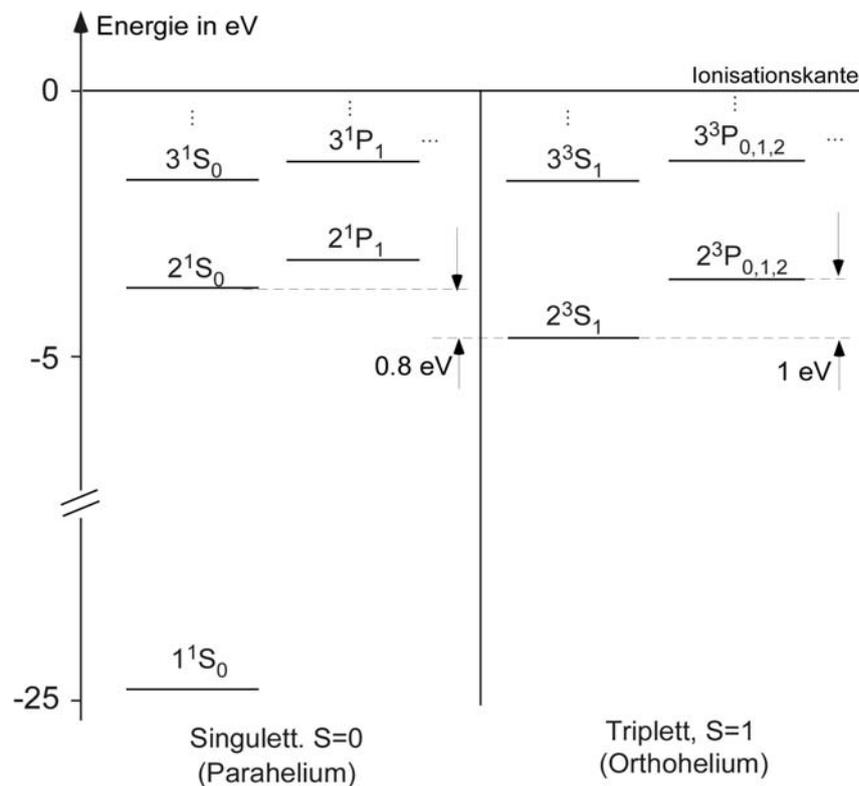
Das Triplett liegt also energetisch tiefer. Der Grund dafür ist der, dass im Triplett-Zustand die Ortswellenfunktion antisymmetrisch ist und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass beide Elektronen am selben Ort sind verschwindet,

$$u(\vec{r}_1 = \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{q_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_2}(\vec{r}_1) - \phi_{q_2}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_1}(\vec{r}_1)) = 0.$$

Die Elektronen schirmen dann wechselseitig den Kern weniger stark ab, was zu einer stärkeren Bindung führt.

- Termschema

Wir betrachten das Termschema der angeregten Zustände von Helium. Dabei ist eines der beiden Elektronen immer im Grundzustand mit $n = 1$. Das anderer Elektron kann verschiedene angeregte Zustände annehmen. Die Gesamtenergie wird relativ zur Ionisationsenergie des zweiten Elektrons angegeben (nicht zu verwechseln mit der gesamten Bindungsenergie beider Elektronen) :



Die Zustände werden durch das Symbol

$$n^{2S+1}L_J$$

gekennzeichnet mit der Hauptquantenzahl des zweiten Elektrons n , dem Gesamtspin S , dem Gesamtbahndrehimpuls L und dem Gesamtdrehimpuls der Hülle J . Die Energieverschiebung zwischen 2^1S_0 und 2^3S_1 kommt durch die Austauschwechselwirkung zustande.

- Abschirmung

Die Aufspaltung von 2^3S_1 und 2^3P lässt sich als Abschirmungseffekt interpretieren. In den s-Orbitalen befinden sich die Elektronen näher am Kern und spüren die komplette Kernladung. Im p-Orbital ist der Abstand zum Kern größer und das zweite Elektron kann sich gelegentlich dazwischen schieben und den Kern abschirmen. Dies lockert die Bindung für Zustände mit großem Bahndrehimpuls.

- Feinstruktur

Neben diesen Coulomb-Effekten gibt es noch magnetische und relativistische Korrekturen. Die drei Zustände $2^3P_{0,1,2}$ mit dem Gesamtdrehimpuls $J = 0, 1, 2$ sind z.B. durch die Feinstruktur aufgespalten (hier nicht dargestellt).

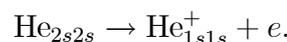
- Auswahlregeln

Der Grundzustand des Triplett-Heliums 2^3S_1 zerfällt nicht in den Singulett-Grundzustand 1_1S_0 . Bei einem solchen Übergang müsste der Spin eines der beiden Elektronen umklappen. Dies geht unter Abgabe von Licht, nur wenn Spin und Bahnbewegung des Elektrons gekoppelt sind. Da 2^3S_1 aber keinen Bahndrehimpuls hat, ist ein Zerfall unmöglich. Triplett-Helium ist also metastabil.

Optische Übergänge können bequem zwischen den Zuständen 2^3S_1 und $2^3P_{0,1,2}$ angeregt werden, z.B. mit Laserdioden bei 1083 nm.

- Autoionisation

Bisher haben wir ein Elektron im Grundzustand und eines im angeregten Zustand betrachtet. Natürlich können auch zwei Elektronen angeregt sein. Dieser Zustand ist allerdings instabil da das doppelt angeregte Helium unter Energiegewinn in ein Helium-Ion zerfallen kann,



Die freiwerdende Energie ist die Differenz der Bindungsenergie von He_{2s2s}

$$E_{2s2s} = -\frac{1}{2}mc^2(2\alpha)^2 \left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{2^2} \right) = -2 \cdot 13.6 \text{ eV} = -27.2 \text{ eV}$$

und der Energie des erzeugten Ions

$$E_{\text{He}^+} = \underbrace{-\frac{1}{2}mc^2(2\alpha)^2 \left(\frac{1}{1^2} \right)}_{\text{He}^+ \text{ Grundzustand}} = -4 \cdot 13.6 \text{ eV} = -54.4 \text{ eV}$$

Es werden also

$$-27.2 \text{ eV} - (-54.4 \text{ eV}) = 27.2 \text{ eV}$$

frei, die hauptsächlich in die kinetische Energie des freiwerdenden Elektrons übergehen.

5.3 Schalenmodell der Atome

- Hamilton-Operator

Wir sind jetzt in der Lage, Atome mit mehreren Elektronen qualitativ zu diskutieren. Wie beim Helium besteht der Hamilton-Operator aus der Summe der kinetischen Energien der Elektronen und der Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander.

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i|} \right)}_{Z \text{ wasserstoffartige Probleme}} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Elektron-Elektron-Wechselwirkung}}$$

Die Indizes i und j nummerieren die Elektronen und laufen von 1 bis zur Kernladungszahl Z .

- Grundzustandsenergie ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung

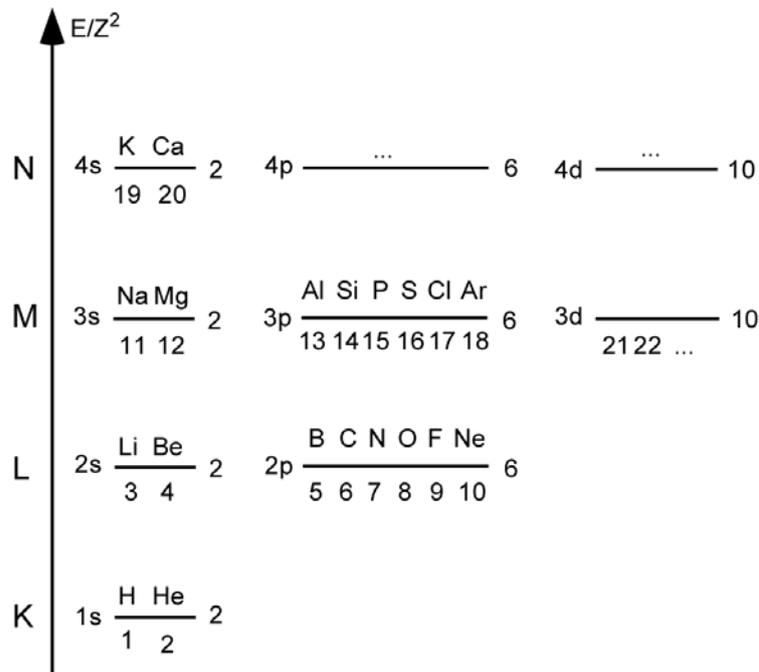
Wir vernachlässigen zunächst die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Man erhält dann für jedes Elektron ein Wasserstoffproblem. Die Energie des Atoms lautet dann also

$$E = - \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n_i^2} = -Z^2 \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2} mc^2 \frac{(\alpha)^2}{n_i^2}$$

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

- Besetzung

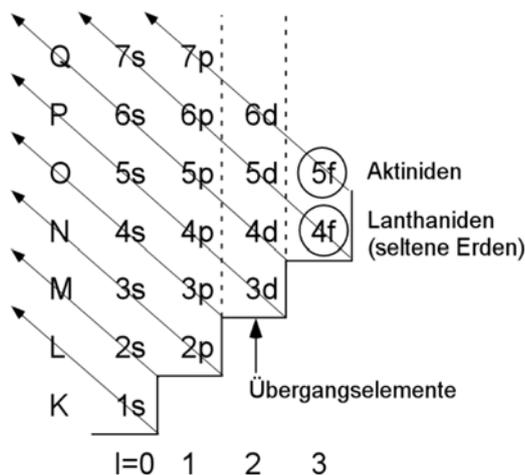
Wir interessieren uns im Folgenden nur für den Grundzustand der Atome. Wegen des Pauli-Prinzips können sich nicht alle Elektronen im Zustand mit $n = 1$ befinden, sondern müssen sich so auf die vorhandenen Zustände verteilen, dass keiner der Zustände mehrfach besetzt ist. Den Grundzustand des Atoms erhält man, indem man mit dem Zustand $n = 1$ anfängt und dann nacheinander den jeweils nächsten freien Zustand niedrigster Energie mit einem Elektron besetzt, bis alle Elektronen untergebracht sind. In diesem Bild kann man die um $1/Z^2$ korrigierte Grundzustandsenergie für die Elemente in folgendes Schema eintragen.



Es liefert die Elektronenkonfigurationen für die Atome des Periodensystems. Der 1s-Zustand kann zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin (Singulett) aufnehmen. Ebenso der 2s-Zustand. Der 2p-Zustand besteht aus drei Hanteln. Jede kann wieder zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen, etc.. Dies funktioniert allerdings nur bis $Z = 18$ (Argon). Nach vollständiger Befüllung der 3p-Schale wird nicht die 3d-Schale sondern die 4s-Schale besetzt. Dazu gleich mehr.

- Besetzungsfolge

Für die Besetzungsfolge kann man folgendes einfaches Schema finden, das auch für $Z > 18$ gültig ist:



- Abschirmung

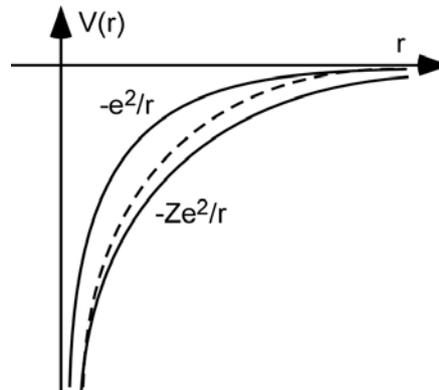
Die Anomalien ab $Z = 18$ entstehen durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Dazu betrachten wir ein Elektron im mittleren Feld aller anderen Elektronen. Das Elektron befindet sich dann in einem effektiven Potential, das sowohl für große als auch für kleine Abstände in ein Coulomb-Potential übergeht. Für kleine Abstände sieht das Elektron nur die positive Punktladung des Kerns und das Potential ist proportional zu $Z\alpha$,

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

Für große Abstände bilden der Kern und alle anderen Elektronen zusammen eine nahezu kugelförmige kleine Ladungsquelle, den so genannten Ionenrumpf, und man kann dessen Potential durch das Wasserstoff-Potential

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

nähern. Das tatsächliche Potential geht mit wachsendem Kernabstand von dem einem in den andern Verlauf über (gestrichelt),



In Kernnähe schirmen die Elektronen den Kern schlechter ab als für große Abstände. Anders als bei Wasserstoffatom haben in einem solchen Potential die Zustände mit großem l einen größeren mittleren Abstand zum Kern. Der Kern ist für solche Zustände stärker abgeschirmt und die Bindung schwächer. Also z.B.

$$E_{2s} < E_{2p}$$

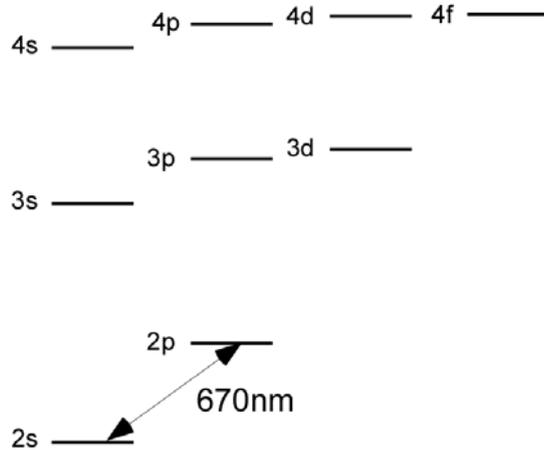
und

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$

Die Drehimpulsentartung des Schrödinger-Modells wird so aufgehoben.

- D-Linie bei Alkalien

Der Abschirmeffekt ist, wie man am Beispiel der angeregten Zustände von Lithium sehen kann, ein großer Effekt im Bereich einiger eV.



Der wichtigste Übergang, nämlich die D-Linie, liegt bei einer Wellenlänge von 670 nm und verbindet zwei Niveaus mit gleicher Hauptquantenzahl, die nur durch die unterschiedliche Abschirmung energetisch gegeneinander verschoben sind. Die Abschirmung führt auf ähnliche Weise zu den Konfigurationsanomalien im Periodensystem, wie z.B. bei K oder Ca. Da $E_{4s} < E_{3d}$, wird zuerst der 4s-Zustand besetzt. Ähnliche Anomalien treten auch bei Rb (5s), Cs (6s) und Fr (7s) auf.

- Alkali-Atome

Die Alkali-Atome nämlich Lithium, Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium und das radioaktive Franzium sind ein besonders einfacher Atomtyp. Sie bestehen aus einer vollständigen Edelgasschale mit einem zusätzlichen Valenzelektron. Das Spektrum ist daher wasserstoffähnlich. Man macht den empirischen Ansatz

$$E_{n,l} = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{(n - \Delta_{n,l})^2}$$

wobei μ die reduzierte Masse bezüglich des Edelgasrumpfes ist. Der dimensionslose Korrekturterm $\Delta(n, l)$ ist der sogenannte Quantendefekt. Er ist für die meisten Alkalizustände tabelliert. Für Natrium lauten die Werte z.B.

L	n=3	n=4	n=5	n=6
s	1.37	1.36	1.35	1.34
p	0.88	0.87	0.86	0.86
d	0.10	0.11	0.13	0.11
f	-	0.00	-0.01	0.008

Besonders groß ist der Quantendefekt für energetisch niedrig liegende Zustände, bei denen die Wasserstoffähnlichkeit keine sehr gute Annahme ist. Für Zustände mit großen Quantenzahlen dagegen verschwindet der Quantendefekt. Das Elektron ist dann weit vom Kern entfernt und das Potenzial weitgehend wasserstoffähnlich.

Alkali-Atome sind die derzeit gängigsten Laboratome der Quantenoptik. Sie sind vergleichsweise einfach aufgebaut, besitzen aber genügend Struktur, um interessant zu sein. Die elektronischen Übergänge liegen im nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich und können mit einfachen Halbleiter-Laserquellen angeregt werden. Die Lebensdauern der angeregten Zustände liegen im Bereich von 30 ns. Damit beträgt die natürliche Zerfallsrate etwa $\gamma = 2\pi \cdot 5 \text{ MHz}$ und man kann in den meisten Fällen die Hyperfeinstruktur auch der angeregten p -Zustände noch auflösen. Die Sättigungintensitäten im Bereich von $\approx 2 \text{ mW/cm}^2$ können gut mit Laserdioden erreicht werden. Die Schmelzpunkte liegen zwischen 28°C für Cäsium und 180°C für Lithium. In einer Dampfzelle wird ein Dampfdruck von 10^{-6} mbar bei Temperaturen von 307°C (Li) bzw. -7°C (Cs) erreicht. Dieser Druck entspricht einer Teilchendichte von

$$n = \frac{p}{k_B T} \approx 10^{10} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}.$$

5.4 Magnetische Kopplung und Drehimpuls

Wie richten sich die Drehimpulse der einzelnen Elektronen zueinander aus und welches gesamte magnetische Moment entwickelt das Atom in den verschiedenen Energie-Eigenzuständen?

- Gesamtspin

Wie bei Helium erwarten wir, dass aufgrund der Austauschwechselwirkung der Triplett-Zustand energetisch niedriger liegt, da dann die Ortswellenfunktion antisymmetrisch ist und die Elektronen sich weniger stark abstoßen. Allerdings können dann nicht beide Elektronen im Grundzustand sein, da die antisymmetrisierte Ortswellenfunktion für gleiche Orbitale verschwindet. Die Grundzustände der Atome bestehen daher aus

symmetrischen Ortswellenfunktionen und antisymmetrischen Spin-Zustände. Bei angeregten Zuständen liegt der Triplett-Zustand in der Regel energetisch tiefer. Wenn alle Elektronen nacheinander auf die Orbitale verteilt sind, bildet sich zu jeder Gesamtenergie ein bestimmter Gesamtspin mit Spinquantenzahl S aus.

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i.$$

Die Spins aller Elektronen \vec{s}_i koppeln so zu einem Gesamtspin \vec{S} . Die Drehimpulse einer Ansammlung von Elektronen bezeichnen wir mit Großbuchstaben, die der einzelnen Elektronen mit Kleinbuchstaben.

- Grundzustand der Edelgasatome

Die Edelgasatome bilden im Grundzustand eine abgeschlossene Hülle, d.h. alle Elektronen sind zu Singulettzuständen gepaart. Der Gesamtspin ist daher Null. Es gibt für eine abgeschlossenen Hülle auch keinen Bahndrehimpuls.

$$S = L = J = 0$$

- Alkalis sind wasserstoffähnlich

Die Alkali-Atome der ersten Hauptgruppe, also Li, Ka, Na, Rb, Cs und Fr sind wasserstoffähnlich und haben neben einer geschlossenen Edelgashülle nur ein weiteres Elektron. Der Gesamtspin ist damit $1/2$ und das magnetische Moment beträgt ein Bohrsches Magneton.

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

$$|\vec{\mu}| = \mu_{Bohr}$$

- Erdalkalis sind heliumähnlich

Die Erdalkali-Atome Be, Mg, Ca, Sr, Ba und Rd der zweiten Hauptgruppe sind Atome mit einer abgeschlossenen Edelgasschale plus zwei weiteren Elektronen. Sie sind heliumähnlich und haben eine entsprechende Triplett- und Singulett-Spinwellenfunktion. Im Grundzustand koppeln die beiden Spins, genau wie bei Helium, zum Gesamtspin 0.

- Bahndrehimpuls

Neben dem Spin haben die Elektronen noch jeweils Bahndrehimpulse, die verschieden zueinander orientiert sein können und einen gesamten Bahndrehimpuls mit Quantenzahl L ergeben.

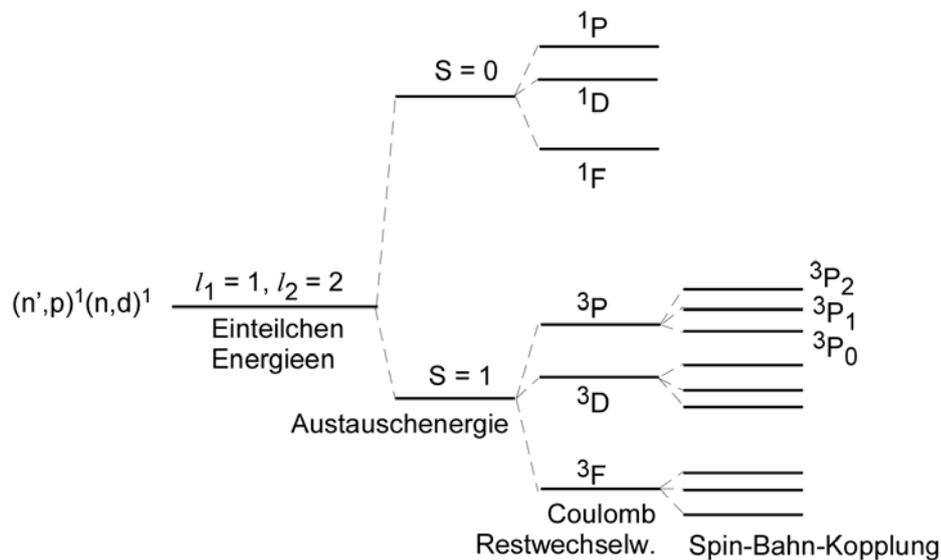
Eine bestimmte Kombination von Bahndrehimpulsen führt zu einer bestimmten räumlichen Verteilung der Elektronen und damit zu einem bestimmten elektrostatischen

Potential, in dem sich die einzelnen Elektronen bewegen. Dieses Potential kann man in einen sphärisch symmetrischen Anteil zerlegen und eine so genannte "Restwechselwirkung", die keine bestimmte Symmetrie hat. Man kann zeigen, dass in einem sphärisch symmetrischen Zentralpotential alle Gesamtbahndrehimpulse entartet sind. Eine Aufspaltung durch die Restwechselwirkung ist allerdings möglich. Verschiedene Gesamtbahndrehimpulse haben daher unterschiedliche Energien. Eine detaillierte Analyse liefert die einfache Regel, dass der größte Gesamtbahndrehimpuls die niedrigste Energie hat.

- Gesamtdrehimpuls

Nachdem der Gesamtspin und der Gesamtbahndrehimpuls feststehen, muss man sich noch um deren relative Orientierung kümmern. Sie ist durch die Spin-Bahn-Kopplung festgelegt: Die Bahnbewegungen in der Hülle erzeugen ein gemeinsames magnetisches Feld, in dem sich dann der Gesamtspin ausrichtet. Je nach Orientierung erhält man unterschiedliche Gesamtdrehimpulse. Der kleinste Gesamtdrehimpuls hat dabei die größte Spin-Bahn-Kopplungs-Energie also die größte energetische Absenkung (siehe die Diskussion der Spin-Bahn-Kopplung bei Wasserstoff).

- Als Beispiel betrachten wir zwei Elektronen in den Einteilchen-Zuständen $n'p$ und nd . Die beiden Elektronen haben also verschiedene Hauptquantenzahlen und befinden sich in Zuständen mit Bahndrehimpuls $l_1 = 1$ und $l_2 = 2$.



- Russel-Saunders-Kopplung

Dieses Kopplungsschema bei dem man zunächst alle Spins zu einem Gesamtspin und alle Bahndrehimpulse zu einem Gesamt-Drehimpuls kombiniert nennt man Russel-Saunders-Kopplung oder LS-Kopplung. Leider gibt es zu diesem Schema eine Reihe

Ausnahmen, so dass es nicht zuverlässig anwendbar ist. Es ist allerdings als Orientierungshilfe nützlich und gebräuchlich. Außerdem gibt es noch kleine Korrekturen aufgrund der direkten magnetischen Wechselwirkung der Bahndrehimpulse verschiedener Elektronen sowie der direkten magnetischen Spin-Spin-Wechselwirkungen verschiedener Elektronen. Schließlich fehlen noch die relativistischen Korrekturen und die Hyperfeinstrukturaufspaltung.

- Schwere Atome

Mit wachsender Kernladungszahl steigt die Energie der Spin-Bahn-Wechselwirkung dramatisch an

$$E_{LS} \sim (Z\alpha)^4$$

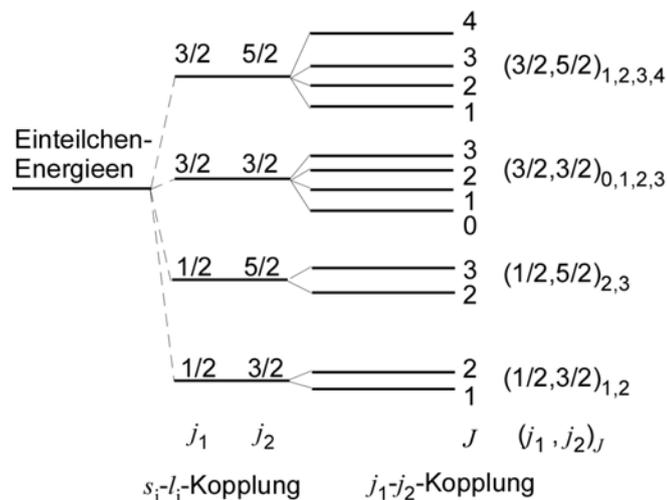
Für schwere Atome mit großer Kernladungszahl Z kann die Spin-Bahn-Kopplung sogar größer werden als die Austauschenergie und die Coulomb-Restwechselwirkung. Für ein einzelnes Elektron bringt die Orientierung von \vec{L}_i relativ zu \vec{S}_i mehr Energie, als die Austausch- und Restenergie kosten. Der Spin und Bahndrehimpuls eines einzelnen Elektrons koppeln daher zunächst zum Gesamtdrehimpuls

$$\vec{j}_i = \vec{s}_i + \vec{l}_i.$$

Die Gesamtdrehimpulse der einzelnen Elektronen koppeln dann untereinander gemäß

$$H_{FS} = \vec{j}_i \cdot \vec{j}_j.$$

Diese Energiehierarchie nennt man j-j-Kopplung. Als Beispiel betrachten wir wieder zwei Elektronen in den Einteilchen-Zustände mit den Drehimpuls-Quantenzahlen p und d .



Die Gesamtdrehimpulse der einzelnen Elektronen koppeln zu $1/2$ und $3/2$ bzw. $3/2$ und $5/2$. Der energetisch niedrigste Zustand ist zunächst der, bei dem beide Elektronen das jeweils niedrigste j haben, also

$$|j_1, j_2\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle.$$

Im Beispiel hier ist die Spin-Bahn-Kopplung des ersten Elektrons offenbar doppelt so groß wie die des zweiten Elektrons, denn das Umklappen des Spins des zweiten Elektrons zum Zustand $|\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\rangle$ bewirkt eine halb so große Energieerhöhung wie im Fall des ersten Elektrons der Übergang in den Zustand $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$. Stehen die einzelnen Gesamtdrehimpulse \vec{j}_i fest, koppeln diese zum Gesamtdrehimpuls des Atoms, wobei wie bei der Spin-Bahn-Kopplung Zustände mit kleinem J energetisch tiefer liegen.

Bei den meisten Atomen findet man nicht die reine LS- oder jj-Kopplung vor, sondern eine Mischung (intermediäre Kopplung). Am Ende muss man jedes Atom für sich betrachten und seine Eigenarten studieren.

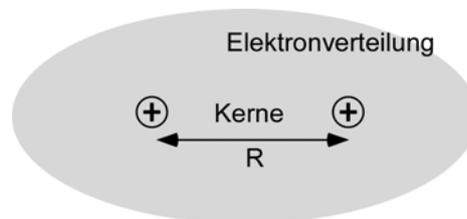
6. Moleküle

Da die meisten Atome chemische Bindungen eingehen, sind rein atomare Gase in einer normalen Umgebung eher selten. Erzeugt man z.B. Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser, erhält man ein Gemisch eines H_2 - und eines O_2 -Molekül-gases. Auch Luft wird hauptsächlich aus N_2 - und O_2 -Molekülen gebildet. Solche einfachen Dimere, die sich aus zwei Atomen zusammensetzen, betrachten wir jetzt genauer.

6.1 Molekülbindung qualitativ

- Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+

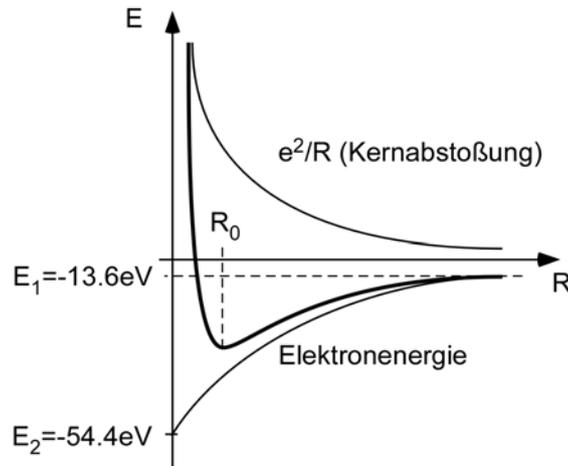
Das einfachste Molekül ist das H_2^+ -Molekül: Zwei Protonen werden durch ein Elektron gebunden. Die Elektronenwolke umfasst jetzt, anders als beim Wasserstoffatom, nicht nur ein Proton, sondern zwei.



Neben der Lage des Elektrons \vec{r} (gemessen vom Schwerpunkt aus) gibt es als neue Variable den Abstand R zwischen beiden Protonen. Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik bilden zwei positive und eine negative Ladung kein gebundenes System. Wie kommt also diese Bindung zustande, d.h. warum stellt sich ein stabiler Abstand R_0 zwischen den Protonen ein?

- Molekülpotentialkurve

Wir versuchen zunächst zu erraten, wie die Gesamtenergie des Dreikörpersystems von R abhängt und wo diese ein Minimum hat.



Bei sehr großen Abständen haben wir die Situation eines Wasserstoffatoms und eines freien Protons, das zu weit weg ist, um mit dem Wasserstoffatom in Wechselwirkung zu treten. Falls beide Protonen ruhen, ist die Gesamtenergie einfach die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms von

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}.$$

Umgekehrt bilden bei sehr kleinen Abständen die beiden Protonen einen einzigen Atomkern und man erhält ein wasserstoffähnliches Atom mit doppelt geladenem Kern, also einer Kernladungszahl $Z = 2$. Wir können die Lösung für das Wasserstoffatom übernehmen, wenn wir das Coulomb-Potential entsprechend mit Z^2 skalieren. Die Grundzustandsenergie ist dann also

$$E_2 = -54.4 \text{ eV}.$$

Die Bindungsenergie des Elektrons wird also mit sinkendem Protonenabstand immer negativer. Das ist die untere Kurve der Abbildung.

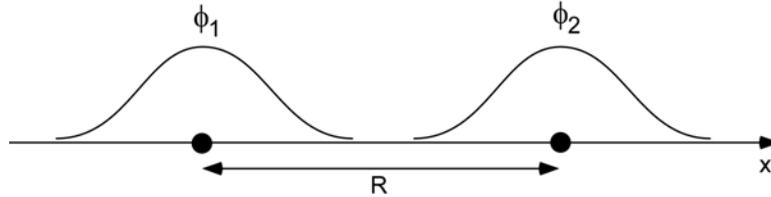
Dazu kommt die Coulomb-Abstoßung der beiden gleich geladenen Protonen (obere Kurve),

$$V_p(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}$$

Addiert man beide Energien zu einer Gesamtenergie (fette Kurve), entsteht ein Energieverlauf mit einem Minimum bei einem bestimmten Abstand. Die Lage des Minimums bestimmt Bindungslänge R_0 und Bindungsenergie E_b . Die Gesamtenergie als Funktion der Lage der Kerne nennt man Potentialkurve oder bei komplizierteren Molekülen mit mehr als zwei Kernen und entsprechend mehr Abstandsvariablen auch Potentialfläche.

- Molekülorbitale bei großen Abständen

Ein anschaulicheres quantenmechanisches Bild der Bindung erhält man, wenn man die beiden atomaren Grundzustandsorbitale $\phi_1(\vec{r})$ und $\phi_2(\vec{r})$ um jedes der beiden Protonen herum betrachtet. Man muss sich dabei klar machen, dass die Atomorbitale auch existieren, wenn sie nicht mit einem Elektron besetzt sind. Das Elektron kann sich also das Proton aussuchen, dessen Orbital es besetzen will.



Bei großen Abständen ist Energie des Elektrons unabhängig davon in welchem der beiden Atomorbitale es sich befindet. Es gibt damit zwei entartete Zustände gleicher Energie.

Nun sind beliebige Linearkombinationen von Lösungen gleicher Energie wieder Lösungen der Schrödinger-Gleichung zur selben Energie. Man kann also statt der beiden Grundzustandsorbitale auch die Summe und die Differenz der beiden Orbitale betrachten. Es ergeben sich wieder zwei entartete orthogonale Zustände, die für das Elektron zur Auswahl stehen. Solche Überlagerungen von Atomorbitalen nennt man Molekülorbitale. In unserem Fall bezeichnet man die Summe der Atomorbitale als das "gerade" Molekülorbital

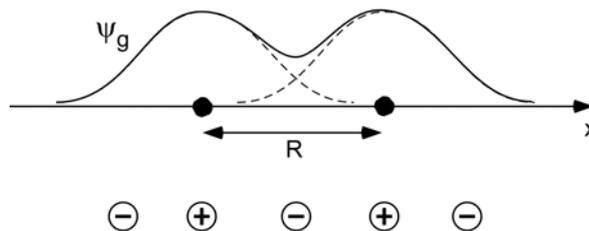
$$\psi_g(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\vec{r}) + \phi_2(\vec{r}))$$

und die Differenz als das "ungerade" Molekülorbital

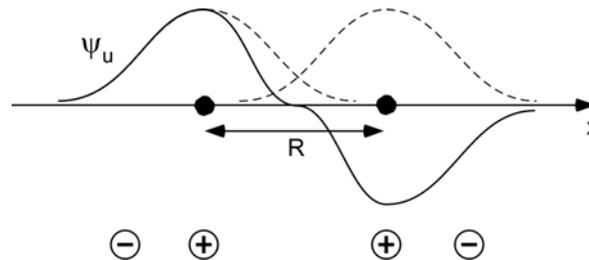
$$\psi_u(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\vec{r}) - \phi_2(\vec{r})).$$

- Molekülorbitale bei kleinen Abstände

Verringert man den Abstand zwischen den beiden Protonen, fangen die Atomorbitale irgendwann an zu überlappen. Für das gerade Molekülorbital überlagern sich die beiden Atomorbitale zwischen den Protonen konstruktiv.

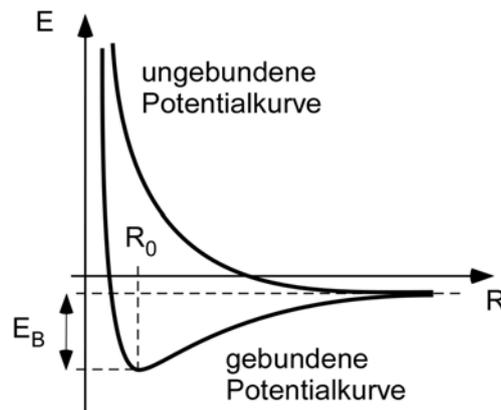


Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist dann zwischen den Protonen besonders hoch. Im ungeraden Molekülorbital interferieren die beiden Atomorbitale zwischen den Protonen destruktiv mit der Folge, dass dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron kleiner wird und genau zwischen den beiden Protonen sogar komplett verschwindet.



- Bindungsenergie

Das gerade Molekülorbital hat eine niedrigere elektrostatische Energie als das ungerade Orbital, in dem das Elektron die Kernladungen weniger abschirmt und die Coulomb-Abstoßung stärker zum Tragen kommt. Es gibt neben der Potentialkurve des gebundenen Molekülorbitals daher noch eine zweite Potentialkurve für das ungebundene Molekülorbital, auf der die Energie mit dem kleiner werdenden Kernabstand monoton zunimmt.



- Born-Oppenheimer Näherung

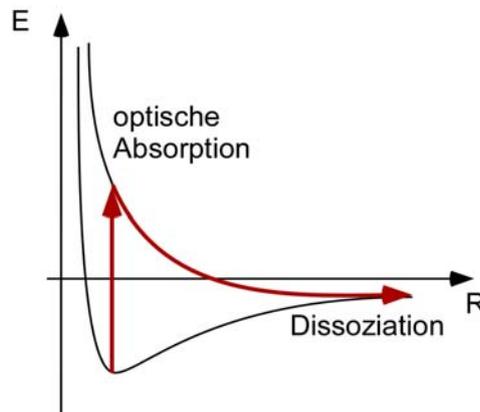
Wir haben bisher angenommen, dass sich nur das Elektron bewegt und die Kerne bei einem vorgegebenen Abstand R ruhen. Das tun sie natürlich nicht, sondern sie suchen den Abstand minimaler Energie. Für ein Elektron im ungebundenen Potential fliegen die Protonen aufgrund der Coulomb-Abstoßung beschleunigt auseinander. Für

gebundene Potentiale können die Protonen in der Potentialmulde um R_0 herum schwingen. Wir müssten also korrekterweise für das Elektron eine Schrödinger-Gleichung mit einem Coulomb-Potential lösen, das aufgrund der Kernbewegung zeitabhängig ist. Die Kernbewegung hängt aber seinerseits von der Potentialkurve ab, also von der noch unbekanntem Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Elektron. Die Sache ist also kompliziert.

Zum Glück sind die Kerne aber ausreichend träge, so dass man sie für die Berechnung der Elektronbewegung in guter Näherung als ruhend betrachten kann. Die Kernbewegung $R(t)$ kann man dann ausrechnen indem man annimmt, dass in jedem Augenblick die Elektronenhülle in dem Zustand ist, den man unter der Annahme eines fixen Kernabstands $R = R(t)$ berechnet. Die Kerne bewegen sich also in einem Potential, das durch die Potentialkurve $E(R)$ beschrieben ist. Dieses Vorgehen nennt man adiabatische Näherung oder Born-Oppenheimer Näherung. Sie ist zentral für die quantitative Beschreibung von Molekülen. Experimentelle Abweichungen vom Ergebnis der zur Born-Oppenheimer kann man störungstheoretisch beschreiben. Sie heißen nichtadiabatische Korrekturen.

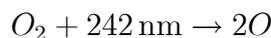
- Photodissotiation

Die Existenz des antibindenden Potentials erklärt auch das Phänomen der Photodissoziation, also des Zerfalls von Molekülen unter Lichteinstrahlung: Wird das Elektron im bindenden Potential optisch ins nichtbindende Potential angeregt, fliegen die beiden Kerne entlang der antibindenden Potentialkurve auseinander.



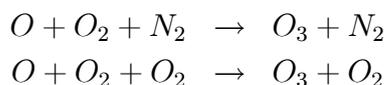
- Ozonschicht

In der Stratosphäre wird z.B. O_2 durch das UV-Licht der Sonne bei einer Wellenlänge von 242 nm photodissoziiert.



Die freien Atome können dann mit den verbliebenen O_2 -Molekülen zu O_3 (Ozon) binden. Die Bindung funktioniert nur in Gegenwart eines dritten Stoßpartners, der

die Bindungsenergie als kinetische Energie mitnimmt (N₂ und O₂-Moleküle).



Ozon wird seinerseits durch Licht der Wellenlänge von etwa 310 nm zu O + O₂ photodissoziiert,



Durch die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle in der Stratosphäre wird also das schädliche UV-Licht der Sonne absorbiert und in kinetische Energie der Atome und Moleküle (Wärme) umgewandelt.

6.2 H₂⁺-Molekülion und LCAO-Methode

- LCAO-Methode

Um die Molekülpotentialkurven zu bestimmen muss man den Hamilton

$$H = \frac{p_e^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right)$$

lösen wobei \vec{R} der Abstandsvektor zwischen beiden Protonen ist und der Koordinatenursprung im Schwerpunkt liegt.

Die Eigenfunktionen des Eigenwertproblems

$$H\psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m(R)\psi_m(\vec{r})$$

sind die Molekülorbitale und die Eigenwerte $\varepsilon_m(\vec{R})$ bilden die Potentialkurven.

Die Molekülorbitale $\psi_m(\vec{r})$ setzt man als Überlagerung von Atomorbitalen an

$$\psi_m(\vec{r}) = \sum c_{n,m} \cdot \phi_n(\vec{r}).$$

Das so skizzierte Modell bezeichnet man als LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals). Als Beispiel betrachten wir jetzt die Rechnung für das Wasserstoffmolekülion.

- Zustände

Die beiden Molekülorbitale setzen sich aus den Wasserstoffwellenfunktionen zusammen. Im einfachsten Fall sind das die beiden Linearkombinationen der atomaren Grundzustände

$$\begin{aligned} \psi_g(\vec{r}) &= C_+ (\phi_1(\vec{r}) + \phi_2(\vec{r})) \\ \psi_u(\vec{r}) &= C_- (\phi_1(\vec{r}) - \phi_2(\vec{r})) \end{aligned}$$

wobei die Funktionen

$$\begin{aligned}\phi_1(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{1}{\pi a_0}} e^{-(\vec{r}-\vec{R}/2)/a_0} \\ \phi_2(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{1}{\pi a_0}} e^{-(\vec{r}+\vec{R}/2)/a_0}.\end{aligned}$$

die Grundzustands-Wellenfunktionen im Coulomb-Potential des rechten Protons (ϕ_1) bzw. des linken Protons (ϕ_2) sind. Die Konstanten C_+ und C_- ergeben sich aus der Normierung:

$$\begin{aligned}1 &= \int |\psi(r)|^2 d\vec{r} \\ &= C_{\pm}^2 \int |\phi_1(r)|^2 + |\phi_2(r)|^2 \pm (\phi_1^*(r) \phi_2(r) + c.c.) d\vec{r}\end{aligned}$$

Auflösen nach C liefert

$$\frac{1}{C_{\pm}^2} = \underbrace{\int |\phi_1(r)|^2 d\vec{r}}_1 + \underbrace{\int |\phi_2(r)|^2 d\vec{r}}_1 \pm \int (\phi_1^*(r) \phi_2(r) + c.c.) d\vec{r}$$

und damit

$$C_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 \pm S(R)}}$$

Die Abkürzung

$$S(R) = \frac{1}{2} \int (\phi_1^*(r) \phi_2(r) + c.c.) d\vec{r}$$

nennt man Überlappintegral. Es verschwindet für größere Kernabstände, bei denen die beiden Zustandswellenfunktionen nicht räumlich überlappen.

- Energie

Für die symmetrische und die antisymmetrische Linearkombination berechnen wir den Erwartungswert des Hamilton-Operators

$$\begin{aligned}H_{u,g} &= \langle \psi_{u,g} | H | \psi_{u,g} \rangle \\ &= \langle C_{\pm} (\phi_1(\vec{r}) \pm \phi_2(\vec{r})) | H | C_{\pm} (\phi_1(\vec{r}) \pm \phi_2(\vec{r})) \rangle \\ &= |C_{\pm}|^2 (\langle \phi_1(\vec{r}) | H | \phi_1(\vec{r}) \rangle + \langle \phi_2(\vec{r}) | H | \phi_2(\vec{r}) \rangle \\ &\quad \pm |C_{\pm}|^2 (\langle \phi_1(\vec{r}) | H | \phi_2(\vec{r}) \rangle + \langle \phi_2(\vec{r}) | H | \phi_1(\vec{r}) \rangle) \\ &= \frac{H_{11} \pm H_{12} \pm H_{21} + H_{22}}{2(1 \pm S(R))}\end{aligned}$$

wobei die Matrixelemente

$$H_{ij} = \int \phi_i^*(\vec{r}) H \phi_j(\vec{r}) d\vec{r}$$

Da die Atomorbitale in der Regel reell sind, ist $H_{12} = H_{21}$. Außerdem unterscheiden sich die beiden anderen Integrale H_{11} und H_{22} nur durch eine Verschiebung des Ursprungs, was bei einem unendlichen Integrationsvolumen auf den Wert des Integrals keinen Einfluss hat. Die Energie enthält damit nur die Integrale H_{11} und H_{12} ,

$$E_{g,u} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S(R)}$$

- Coulomb-Integral

Das erste Integral heißt Coulomb-Integral. Es enthält drei Terme,

$$\begin{aligned} H_{11} = & \int \phi_1^*(\vec{r}) \underbrace{\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} \right)}_{\text{Wasserstoff-Hamilton für rechtes Proton}} \phi_1(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \int \phi_1^*(\vec{r}) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \right) \phi_1(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \int \phi_1^*(\vec{r}) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) \phi_1(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

Man kann die Beiträge interpretieren, wenn an sich zunächst das Elektron an das rechte Proton gebunden vorstellt. Dies ergibt die Energie des Wasserstoff-Grundzustands, E_1 , und damit den ersten Term.

Nähert sich das zweite Proton mit seinem Potential, kann man dessen zusätzlichen Beitrag zur Energie des Elektrons als Erwartungswert in erster Ordnung Störungstheorie berücksichtigen. Dies ist der zweite Term. Die Näherung besteht darin, dass der Erwartungswert mit den ungestörten Wasserstoff-Funktionen gebildet wird. Da wir uns von vorne herein auf die beiden Grundzustands-Wellenfunktionen beschränkt haben, können wir auch nichts anderes erwarten.

Der dritte Term enthält die Kernabstoßung, die aber nicht von der Position des Elektrons \vec{r} abhängt und vor das Integral gestellt werden kann. Das Integral ist dann wegen der Normierung des Atomorbitals Eins.

Man kann also vereinfachen

$$H_{11} = E_1 + \int \phi_1^*(\vec{r}) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \right) \phi_1(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

- Resonanzintegral

Darüber hinaus gibt es noch das zweite Integral H_{12} . Es ist das so genannte Resonanzintegral mit ebenfalls drei Termen

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= \int \phi_1^*(\vec{r}) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} \right) \phi_2(\vec{r}) d\vec{r} \\
 &+ \int \phi_1^*(\vec{r}) \underbrace{\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \right)}_{\text{Wasserstoff-Hamilton für linkes Proton}} \phi_2(\vec{r}) d\vec{r} \\
 &+ \int \phi_1^*(\vec{r}) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) \phi_2(\vec{r}) d\vec{r}
 \end{aligned}$$

Umformen analog zu oben liefert

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= K(R) + \int \phi_1^*(\vec{r}) E_2 \phi_2(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} S(R) \\
 &= K(R) + \left(E_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) S(R)
 \end{aligned}$$

wobei die Abkürzung

$$K(R) := -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_1^*(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} \phi_2(\vec{r}) d\vec{r}$$

als Austauschintegral bezeichnet wird. Man beachte dessen negatives Vorzeichen. Es wird sich als entscheidend für die Bindung herausstellen. Alle drei Terme hängen vom Überlapp der Wellenfunktionen ab und beschreiben die Interferenzeffekte zwischen den Orbitalen.

- Potenzialkurven

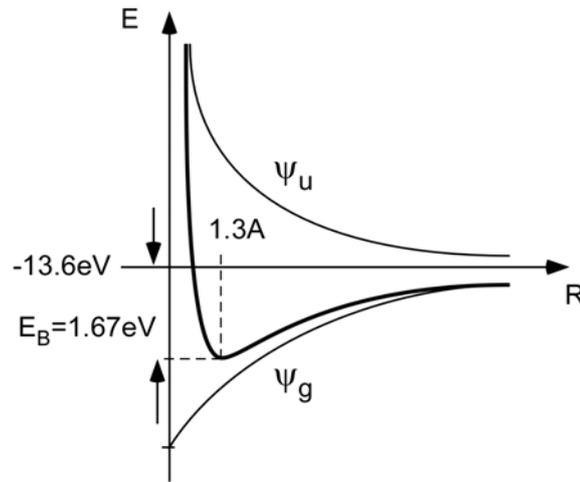
Für das Wasserstoffmolekül-Ion kann man die Integrale analytisch lösen,

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \\
 K(R) &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0} \\
 S(R) &= \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-R/a_0}
 \end{aligned}$$

und damit die Energie

$$E_{g,u} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S(R)}$$

ausrechnen. Der Ausdruck ist etwas umfangreich, enthält aber nur die oben berechneten Terme. Man trägt ihn am besten gleich als Funktion von R auf.



Wie erwartet erhält man ein bindendes und eine antibindendes Potential. Das Minimum des bindenden Potentials bestimmt die Bindungsenergie und die Bindungslänge. Bindung erhält man nur, wenn die Wellenfunktionen konstruktiv interferieren. Vernachlässigt man die vom Überlapp der Wellenfunktionen abhängigen Beiträge $S(R)$ und $H_{12}(R)$, so ist die Energie des symmetrischen und des antisymmetrischen Orbital gleich und steigt mit sinkendem Kernabstand an. Die Bindung ist also ein quantenmechanisches Phänomen, das durch den negativen Wert des Austauschintegrals $K(R)$ zustande kommt.

- Experiment

Die experimentellen Werte für die Bindungsenergie und die Bindungslänge des Wasserstoffmolekül-Ions sind:

$$E_B = 2.79 \text{ eV}$$

und

$$R_0 = 1.058 \text{ \AA}.$$

Die Abweichung ist deutlich. Eine bessere Beschreibung beschränkt sich nicht nur auf die Grundzustands-Wellenfunktionen, sondern nimmt auch die angeregten Atomorbitale mit. Die Rechnung wird dann umfangreicher, aber genauer. Wie so eine solche Rechnung im Prinzip aussehen kann, schauen wir uns noch kurz an.

- Berücksichtigung vieler Atomorbitale

Wir betrachten ein bestimmtes Molekülorbital und beschreiben es als Linearkombination von Atomorbitalen,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N c_n \cdot \phi_n(\vec{r}),$$

wobei die c_k und die $\phi_n(\vec{r})$ reell sein sollen. Wir beschränken uns nicht wie oben auf zwei Atomorbitale sondern lassen N Atomorbitale zu. Wir suchen die Energie des Molekülorbitals, indem wir die Eigenwertgleichung

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

von links mit dem Zustand $\langle\psi|$ multiplizieren und nach E auflösen

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \langle\psi|E|\psi\rangle \\ \langle\psi|H|\psi\rangle &= E\langle\psi|\psi\rangle \\ E &= \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}.\end{aligned}$$

Den Zähler kann man schreiben als

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \int \sum_{n=1}^N c_n \cdot \phi_n(\vec{r}) H \sum_{m=1}^N c_m \cdot \phi_m(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{n,m}^N c_n c_m \cdot \int \phi_n(\vec{r}) H \phi_m(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{n,m}^N c_n c_m \cdot H_{n,m},\end{aligned}$$

mit der Matrix

$$H_{nm} := \int \phi_n(\vec{r}) H \phi_m(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Außerdem gilt

$$\begin{aligned}\langle\psi|\psi\rangle &= \int \sum_{n=1}^N c_n \cdot \phi_n(\vec{r}) \sum_{m=1}^N c_m \cdot \phi_m(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{n,m}^N c_n c_m \cdot \int \phi_n(\vec{r}) \phi_m(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{n,m}^N c_n c_m \cdot S_{nm}\end{aligned}$$

wobei die Matrix

$$S_{nm} = \int \phi_n(\vec{r}) \phi_m(\vec{r}) d\vec{r}$$

alle Überlappintegrale der am Molekülorbital beteiligten Atomorbitale enthält.

- Energiebedingung

Von den Entwicklungskoeffizienten c_n fordern wir, dass die Energie des betreffenden Zustands in erster Ordnung nicht von den c_n abhängt, also

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0.$$

Diese Bedingung gilt sicherlich für den Grundzustand, der ein Zustand minimaler Energie ist. Sie führt aber auch auf die richtigen angeregten Molekülorbitale.

Anwenden auf obigen Energieausdruck liefert

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_k} &= \frac{\partial}{\partial c_k} \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial c_k} + \langle \psi | H | \psi \rangle \left(\frac{-1}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial c_k} \right) = 0 \end{aligned}$$

Multiplikation mit $\langle \psi | \psi \rangle$ und Umstellen

$$\frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial c_k} = \underbrace{\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}}_E \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial c_k}.$$

Die Ableitungen kann man berechnen,

$$\frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial c_k} = \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_{n,m} c_n c_m \cdot H_{n,m} = \sum_n c_n H_{nk} + \sum_m c_m H_{km}.$$

Die Hamiltonmatrix ist hermitesch und bei rein reellen Einträgen symmetrisch, $H_{nk} = H_{kn}$. Damit gilt

$$\frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial c_k} = 2 \sum_m c_m H_{km}$$

und entsprechend

$$\frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial c_k} = 2 \sum_m c_m S_{km}.$$

Einsetzen liefert die "Säkulargleichung"

$$\begin{aligned} 2 \sum_m c_m H_{km} &= E \cdot 2 \sum_m c_m S_{km} \\ \sum_m (H_{km} - E S_{km}) c_m &= 0 \end{aligned}$$

Die Energiewerte erhält man aus der Bedingung für die Lösung des Gleichungssystems

$$\det(H_{km} - E S_{km}) = 0.$$

Die Determinante ist ein Polynom in E von der Ordnung N und hat damit N Nullstellen. Man erhält also N Werte für E . Jedes E erzeugt eine bestimmte Säkulargleichung und, als deren Lösung, einen bestimmten Satz c_n . Es lassen sich so N Molekülorbitale bestimmen einschließlich deren Energien. Für $N > 2$ lässt sich diese Methode in der Regel nur numerisch umsetzen.

- Symmetrien

Numerische Rechnungen liefern zwar quantitative Ergebnisse, sie sind aber weniger hilfreich für eine Klassifizierung der möglichen Molekülorbitale. Symmetrieeigenschaften des Molekülpotentials, in dem sich die Elektronen bewegen, helfen hier weiter. Dieser Ansatz lässt sich am Wasserstoff im Schrödingermodell erläutern. Das Zentralpotential des Kerns ist rotationssymmetrisch um eine beliebige Achse durch den Ursprung. Operatoren, die den Hamilton invariant lassen vertauschen mit dem Hamilton. Andererseits sind Operatoren, die mit dem Hamilton vertauschen, Erhaltungsgrößen. Bei Wasserstoff ist die Rotationsymmetrie mit der Drehimpulserhaltung verbunden, d.h. die Operatoren \vec{L}^2 und L_z vertauschen mit dem Hamiltonoperator. Es gibt für alle drei Operatoren ein gemeinsames Basissystem und man kann diese Basiszustände mit Hilfe der Eigenwerten der drei Operatoren klassifizieren. Die Atomorbitale hängen also von den Quantenzahlen n , l und m ab,

$$\psi = \psi_{n,l,m}.$$

(Die Rotationssymmetrie des Wasserstoffatoms erzwingt dabei offenbar keine Rotationssymmetrie der Atomorbitale.)

Analog sucht man für die Klassifikation von Molekülorbitalen Operatoren, die das Coulombpotential, das die Kerne erzeugen, unverändert lassen und daher mit dem Molekülhamilton vertauschen. Die Molekülorbitale werden dann mit den Eigenwerten dieser Operatoren bezeichnen. Als Beispiel betrachten wir im nächsten Absatz die homonuklearen Dimere der zweiten Periode, also Moleküle, die sich aus zwei gleichen Atomen der zweiten Periode des Periodensystems zusammensetzen.

6.3 Molekülorbitale von homonukleare Dimeren

- Rotationssymmetrie

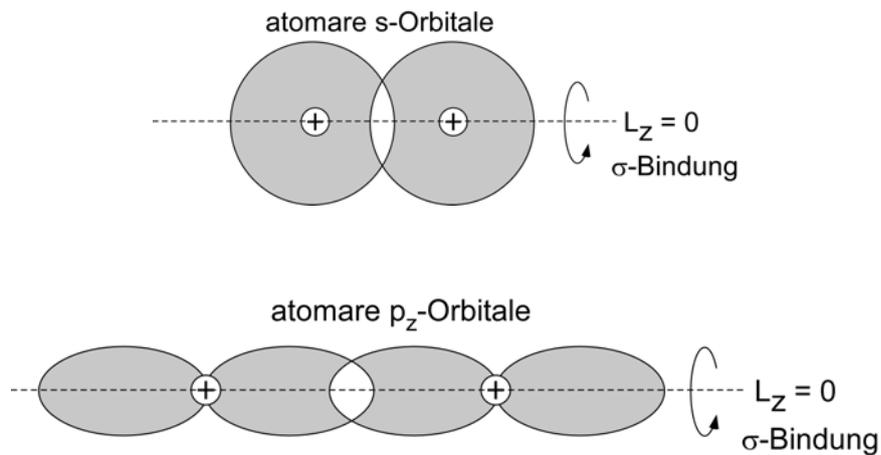
Das Coulomb-Potential der beiden Kerne ist rotationssymmetrisch um die internukleare Achse, also die Verbindungslinie zwischen den beiden Kernen. Wie legen die z -Achse parallel zur Verbindungslinie. Wegen dieser Symmetrie ist die Drehimpuls-Komponente L_z erhalten und m daher eine gute Quantenzahl zur Beschreibung der Molekülorbitale. Die magnetische Quantenzahl m wird mit griechischen Buchstaben

gekennzeichnet.

$$\begin{array}{ll}
 m = 0 & \sigma \\
 m = \pm 1 & \pi \\
 m = \pm 2 & \delta \\
 \dots & \dots
 \end{array}$$

- σ -Bindungen

Bei σ -Bindungen sind auch die Orbitale rotationssymmetrisch um die internukleare Achse. Sie entstehen durch Überlagerung aus s- oder p_z -Atomorbitalen



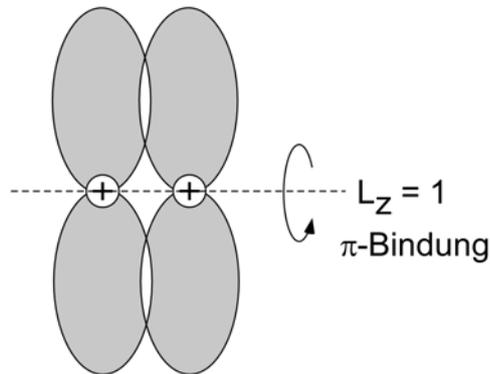
Integriert man die Phase des Orbitals entlang eines geschlossenen Kreises um die internukleare Achse herum, erhält man Null. Die Phasenänderung pro Weg verschwindet, es gibt keinen Tangentialimpuls und damit auch keinen Drehimpuls. Der Erwartungswert von L_z ist für σ -Orbitale in der Tat Null

$$\langle L_z \rangle = \langle -i\hbar \partial / \partial \varphi \rangle = 0.$$

- π -Bindungen

Die Orbitale der π -Bindungen sind nicht rotationssymmetrisch um die internukleare Achse, sondern wechseln bei einer vollen Drehung zweimal das Vorzeichen. Sie entstehen durch Überlagerung aus zwei p_x -Orbitalen oder zwei p_y -Orbitalen.

atomare p-Orbitale



Integriert man die Phase des Orbitals entlang eines geschlossenen Kreises um die internukleare Achse herum, erhält man 2π . Der Erwartungswert von L_z ist für π -Orbitale

$$\langle L_z \rangle = 1\hbar.$$

- Inversionssymmetrie und Parität

σ - und π -Bindungen können gerade und ungerade sein. Gerade Orbitale sind invariant unter Punktspiegelung am Symmetriezentrum, also dem Punkt, der die Verbindungslinie zwischen den beiden Kernen halbiert. Ungerade Orbitale ändern bei Punktspiegelung nur ihr Vorzeichen und bleiben sonst unverändert. Die Symmetrieeigenschaft unter Punktspiegelung nennt man Parität. Gerade Orbitale haben eine gerade Parität, ungerade Orbitale eine ungerade Parität. Die Parität wird im Index der Wellenfunktion mit einem kleinen u bzw. g vermerkt.

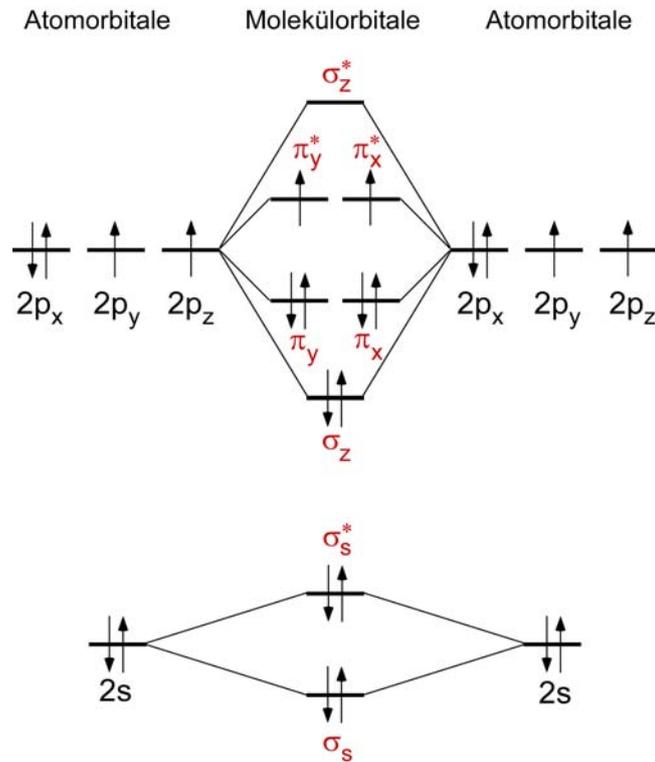
- Parität und Bindung

Bei σ -Orbitalen ist der gerade Zustand bindend, da sich die Atomorbitale zwischen den beiden Kernen konstruktiv überlagern. Das ungerade σ -Orbital ist antibindend. Bei π -Orbitalen ist es gerade umgekehrt. Bei geraden Orbitalen ist eine der beiden oberen Keulen positiv und die andere negativ. Die Atomorbitale interferieren also negativ und das Molekülorbital ist antibindend. Das ungerade π -Orbital ist entsprechend bindend.

Wegen des schlechteren Überlapps der Wellenfunktionen sind π -Orbitale weniger stark gebunden als σ -Orbitale.

- Sauerstoff, O_2

Als Beispiel betrachten wir die 2×8 Elektronen des Sauerstoff-Dimers O_2 . Die $1s$ -Atomorbitale überlagern sich zu zwei σ -Bindungen, die je mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt sind, $(1\sigma_s)^2(1\sigma_s^*)^2$. Der hochgestellte Stern bezeichnet das antibindende Orbital. Die verbleibenden 2×6 Elektronen besetzen die Molekülorbitale, die sich aus den Atomorbitalen mit $n = 2$ zusammensetzen:

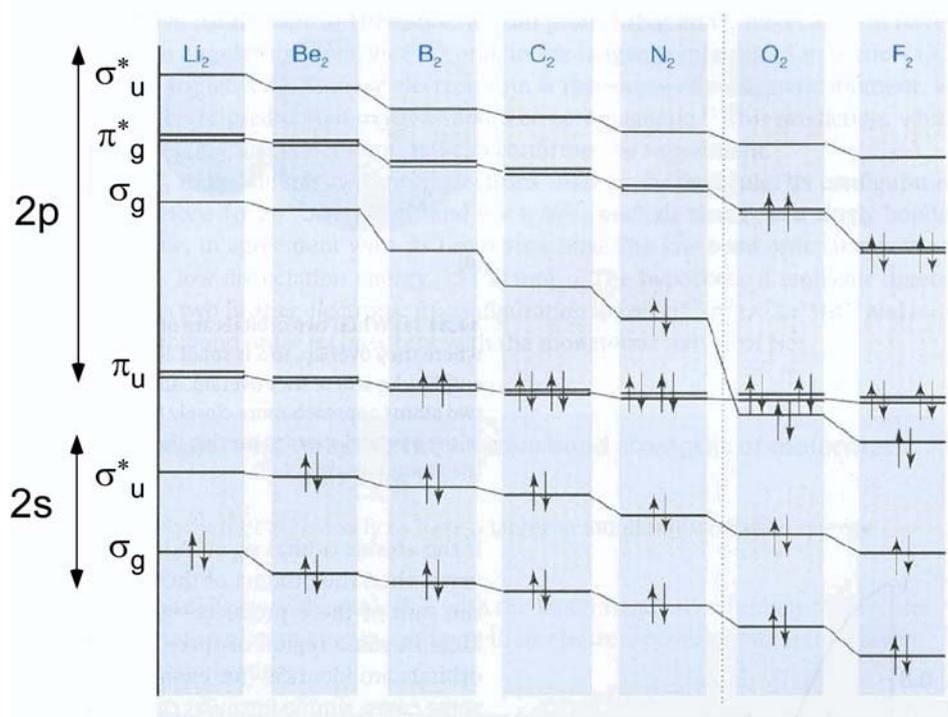


Je zwei Elektronen besetzen die drei unteren σ -Molekülorbitale, von denen sich zwei aus der geraden und ungeraden Überlagerung von atomaren s-Orbitalen zusammensetzen (σ_s) und einer aus der bindenden Überlagerung zweier atomarer p_z -Orbitale (σ_z). Die nächsten 4 Elektronen besetzen die zwei bindenden π -Orbitale, die sich aus den atomaren p_x - und p_y -Orbitalen zusammensetzen. Die beiden verbleibenden Elektronen besetzen die beiden antibindenden π -Zustände, also die symmetrischen Linearkombinationen der atomaren p_x - und p_y -Zustände. Die antibindende Linearkombination der atomaren p_z -Zustände bleibt unbesetzt. Diese Elektronenkonfiguration wird typischerweise so geschrieben als

$$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)(\pi_y^*).$$

- Dimerer der zweiten Periode

Wir können anhand des Schemas auch die anderen Dimere der zweiten Periode diskutieren.



Flour verhält sich analog zu Sauerstoff mit zwei weiteren besetzten π -Orbitalen. Für die leichteren Moleküle (N_2 bis Li_2) wandert das bindende σ_2 -Orbital (hier als σ_g bezeichnet) energetisch über die bindenden π_u -Orbitale, so dass diese zuerst besetzt werden. Die Ursache dafür liegt darin, dass man auch Mischungen aus verschiedenen atomaren Orbitalen betrachten muss. Es bilden sich nicht nur Linearkombinationen aus jeweils gleichen Zuständen der beiden Atome, sondern es können mehrere energetisch nahe beieinanderliegende Zustände gemischt werden. Das berücksichtigt man durch die Vorstellung, dass man zunächst in jedem der Bindungspartner die verschiedenen atomaren Orbitale zu einem Hybridorbital (Linearkombination) überlagert, mit dem man dann die Molekülbindung beschreibt. Diese Hybridisierung kostet möglicherweise Energie, für die dann aber die verbesserte Bindungsenergie des Moleküls aufkommt. Dies funktioniert besonders gut für leichte Atome, die wasserstoffähnlich sind. Die 2s- und 2p-Orbitale liegen energetisch noch nahe beieinander und können leicht zu einem Hybrid kombiniert werden. Dieser Effekt schiebt für leichte Atome den σ_g -Zustand über den π_u -Zustand.

- Einige Eigenschaften homonuklearer Dimere

	Electron config.	Excess bonding e's	Number unpaired e's	Bond length/ Å	Diss ⁿ energy/ kJ mol ⁻¹	Term Symbol
Li ₂	(2σ _g) ²	2	0	2.67	107	¹ Σ _g ⁺
Be ₂	(2σ _g) ² (2σ _u) ²	0	0	2.45	9	¹ Σ _g ⁺
B ₂	[Be](1π _u) ²	2	2	1.59	291	³ Σ _g ⁻
C ₂	[Be](1π _u) ⁴	4	0	1.24	590	¹ Σ _g ⁺
N ₂ ⁺	[C](3σ _g) ¹	5	1	1.12	841	² Σ _g ⁺
N ₂	[C](3σ _g) ²	6	0	1.09	942	¹ Σ _g ⁺
O ₂ ⁺	[N](1π _g) ¹	5	1	1.12	644	² Π _g
O ₂	[N](1π _g) ²	4	2	1.21	494	³ Σ _g ⁻
F ₂	[N](1π _g) ⁴	2	0	1.44	154	¹ Σ _g ⁺

- Nomenklatur

Allgemein wird ein Molekülzustand, also die Gesamtheit aller besetzten Molekülorbitale nach folgender Regel bezeichnet,

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega}^{(\pm)},$$

wobei

S : Gesamtspin der Hülle

Λ : Gesamtbahndrehimpuls der Hülle

Ω Parität (gerade ungerade)

\pm : Symmetrie bei Spiegelung an Symmetrieebene in der die beiden Kerne liegen

- Bindungsordnung

Die Bindungsordnung ist die halbe Differenz aus der Anzahl n von bindenden Molekülorbitalen und der Anzahl n^* von antibindenden Molekülorbitalen,

$$b := \frac{n - n^*}{2}.$$

Sie ist gerade die Hälfte des Überschuss an bindenden Elektronen (excess bonding electrons), die in der Tabelle aufgelistet ist. Bei Beryllium ist sie gerade Null, d.h. es gibt gleich viele besetzte bindende wie besetzte nicht bindende Orbitale. Entsprechend klein ist die Dissoziationsenergie (Dissn energy) also die Bindungsenergie, die man zum Trennen der beiden Atome aufwenden muss (9kJ/mol für Be). Bis zu Stickstoff nimmt die Dissoziationsenergie mit der Bindungsordnung zu, um bei Sauerstoff wieder abzufallen, da jetzt die hochliegenden nichtbindenden π -Orbitale besetzt werden müssen. Bei Neon ist die Bindungsordnung dann wieder Null: Edelgase bilden keine Dimere.

- Optische Übergänge

Genau wie bei Atomen sind optische Übergänge in angeregte Molekülorbitale möglich. Die entsprechenden Bohrfrequenzen liegen meist im ultravioletten Bereich. Nichtresonante Rayleigh-Streuung für Licht im sichtbaren Bereich ist dann rotverstimmt. Entsprechend des Lorentz-Modells erhält man einen Brechungsindex größer als 1. Für Luft z.B., also im Wesentlichen N_2 , liegt er unter Normalbedingungen bei etwa 1,00029.

6.4 Hybridisierung

Atomare Orbitale mit gleicher Energie kann man ohne Energieaufwand überlagern und so eine neue Basis atomarer Orbitale erzeugen. Diese kombinierten Orbitale nennt man Hybridorbitale. Durch die Wahl der richtigen Hybridorbitale lässt sich die die Konstruktion der Molekülorbitale entscheidend vereinfachen. Wir betrachten als Beispiel die Orbitale mit den Quantenzahlen $l = 0, 1$.

- sp^2 -Hybrid

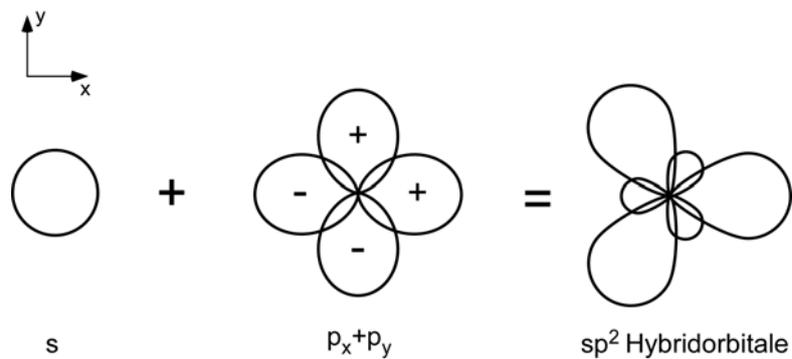
Wir bilden eine Linearkombination eines s-Zustands $\psi_{n,0,0}$ und der beiden p-Hanteln (Doppelkeulen) $\psi_{n,1,x}$ und $\psi_{n,1,y}$.

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{n,0,0} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{n,1,y} \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{n,0,0} + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{n,1,x} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{n,1,y} \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_{n,0,0} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{n,1,x} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{n,1,y}\end{aligned}$$

Die z-Hantel bleibt unverändert

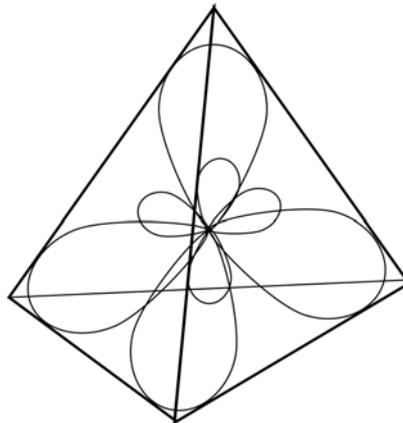
$$\psi_4 = \psi_{n,1,z}$$

Die Hybridorbitale bilden ein dreiblättriges Kleeblatt in der x-y-Ebene. Die z-Hantel steht senkrecht zur x-y-Ebene.



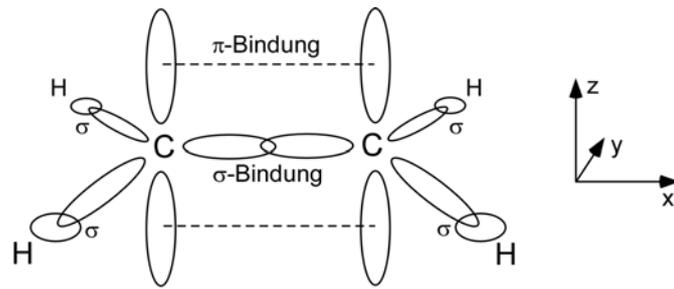
- sp^3 -Hybrid

Beim sp^3 -Hybrid werden alle vier Orbitale überlagert einschließlich der z-Hantel und man erhält vier gleiche, asymmetrisch verzerrte Hanteln, deren große Keulen in den Ecken eines Tetraeders sitzen.



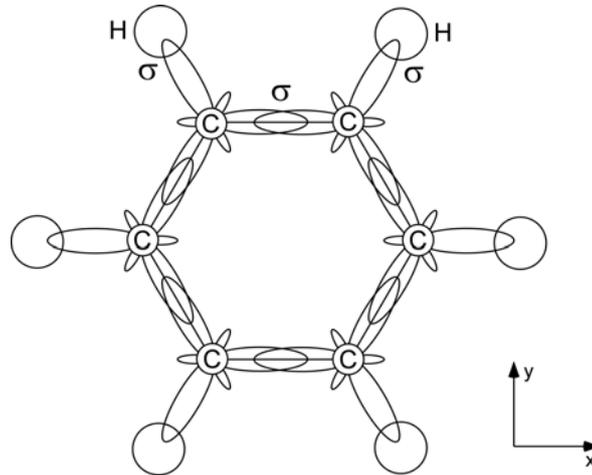
- Äthylen

Ein Atom kann zwischen den verschiedenen Hybrid-Systemen mit geringem Energieaufwand wechseln. Es wird die Konfiguration einnehmen, die in der Molekülbindung die Gesamtenergie minimiert. Ein Standardbeispiel sind Kohlenstoff-Verbindungen. Beim Äthylen (C_2H_4) sind die beiden C-Atome sp^2 -hybridisiert und binden über jeweils einen der drei Arme in der x-y-Ebene. Die vier verbleibenden Arme binden die H-Atome. Es bleiben die beiden z-Hanteln, die eine zusätzliche π -Bindung zwischen den C-Atomen erzeugen.

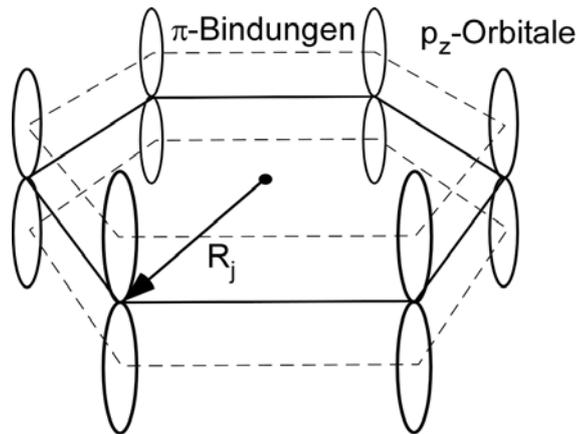


- Benzol

Eine wichtige Erweiterung dieser Bindungsform ist der Benzol-Ring. Benzol besteht aus sechs sp^2 -hybridisiert Kohlenstoffatome, die in einem sechseckigen Ring angeordnet sind. Hier die Aufsicht



Jedes Kohlenstoffatom bringt sechs Elektronen mit in das Molekül ein. Der $1s$ -Zustand ist doppelt besetzt und die drei hybridisierten Zustände $2s$, $2p_x$ und $2p_y$ jeweils einfach. Zwei davon bilden die σ -Bindungen zwischen den C-Atomen. Das dritte hybridisierte Orbital bindet jeweils ein Wasserstoffatom. Das letzte der sechs Kohlenstoffelektronen besetzt den nicht hybridisierten p_z -Zustand. Diese z -Hanteln bilden einen Ring von π -Bindungen zwischen den C-Atomen. In diesem Ring können die Elektronen zwischen den p_z -Orbitalen tunneln und sich über den ganzen Ring verteilen.



Damit haben wir so etwas wie einen kleinen ringförmigen Kristall mit einem periodischen Potential für die schwach gebundenen p_z -Elektronen entlang des Umfangs.

- Zustände der p_z -Elektronen

Wir schauen uns den Benzolring etwas genauer an. Die p_z -Elektronen sind am schwächsten gebunden. Sie werden also am ehesten auf die Umwelt reagieren. Wir fragen also nach deren Energie. Für die Wellenfunktion eines einzelnen p_z -Elektrons machen wir den Ansatz

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{j=1}^6 c_j \varphi_j(\vec{r})$$

wobei die Wellenfunktion

$$\varphi_i(\vec{r}) = \varphi_z(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

ein p_z -Orbital am Ort des j -ten Atoms im Ring ist. Es ergibt sich durch Verschieben des p_z -Orbitals $\varphi_z(\vec{r})$ an den Ort \vec{R}_j des j -ten Atoms. Die sechs Funktionen $\varphi_i(\vec{r})$ und sind alle linear unabhängig aber nicht unbedingt orthogonal. Wählt man als Koordinatenursprung die Mitte des Moleküls so zeigt der Vektor \vec{R}_j von der Mitte auf den Ort des j -ten Ionenrumpfs.

Das interessante an Benzol ist, dass die Entwicklungskoeffizienten c_j allein aus der Symmetrie des Problems abgeleitet werden können. Dreht man das Molekül im Ortsraum um 60° , so ändert sich damit auch der Zustand $\psi(\vec{r})$. Diese Änderung sei durch den Operator C_6 beschrieben, den man auf zwei unterschiedliche Weisen ermitteln kann. Die beiden Ergebnisse werden dann gleichgesetzt, wodurch man eine Gleichung erhält, aus der man die Werte für c_j ableiten kann.

Die erste Methode C_6 zu ermitteln benutzt die sechszählige Symmetrie des Moleküls. Die elektronische Dichteverteilung sollte daher bei Drehung um 60° konstant bleiben. Der Operator C_6 kann also nur die Phase des Zustands ändern

$$C_6 \psi(\vec{r}) = e^{i\theta} \psi(\vec{r}).$$

Wir nehmen außerdem an, dass der Zustand nach 6 Drehungen in sich selbst überführt wird, also dass gilt

$$(e^{i\theta})^6 = 1$$

Diese Bedingung wird durch die sechs Winkel

$$\theta_k = \frac{2\pi}{6}k$$

erfüllt, wobei

$$k := 0, 1, 2, \dots, 5.$$

Es gibt also sechs verschiedene Operatoren, die eine Drehung um 60° beschreiben. Werte von k , die größer als 5 sind, erzeugen nur die alten Winkel plus ein Vielfaches von 2π

Die zweite Methode betrachtet die Wirkung einer Drehung um 60° unmittelbar im Ansatz. Dort wird das Elektron nämlich um einen Platz weitergerückt, d.h. \vec{R}_j geht über in \vec{R}_{j+1} und damit geht $\varphi_j(\vec{r})$ über in $\varphi_{j+1}(\vec{r})$. Also

$$\begin{aligned} C_6\psi(\vec{r}) &= C_6 \sum_{j=1}^6 c_j \varphi_j(\vec{r}) = \sum_{j=1}^6 c_j C_6 \varphi_j(\vec{r}) \\ &= \sum_{j=1}^6 c_j \varphi_{j+1}(\vec{r}). \end{aligned}$$

Beide so ermittelten Wirkungen von C_6 müssen gleich sein,

$$\sum_{j=1}^6 c_j \varphi_{j+1}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^6 e^{i\theta} c_j \varphi_j(\vec{r}).$$

Da die $\varphi_j(\vec{r})$ linear unabhängig sind, müssen Summanden mit gleichen Funktionen auch gleiche Vorfaktoren haben

$$c_j \varphi_{j+1}(\vec{r}) = e^{i\theta} c_{j+1} \varphi_{j+1}(\vec{r})$$

und man erhält schließlich eine Iterationsgleichung für

$$\begin{aligned} c_j &= e^{i\theta} c_{j+1} \\ c_{j+1} &= e^{-i\theta} c_j \end{aligned}$$

Beginnen wir mit c_0 erhält man

$$c_j = (e^{-i\theta})^j c_0.$$

Damit lautet der Zustand

$$\psi(\vec{r}) = c_0 \sum_{j=1}^6 (e^{i\theta})^j \varphi_j(\vec{r}).$$

Die Konstante c_0 wird durch die Normierung festgelegt.

Da laut oben der Winkel θ sechs Werte haben kann, erhält man insgesamt sechs Orbitale,

$$\psi_k(\vec{r}) = c_0 \sum_{j=1}^6 \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k}\right)^j \varphi_j(\vec{r}),$$

die man mit Elektronen besetzen kann.

Wichtig ist, dass man die Zustände finden kann, ohne den Hamilton zu diagonalisieren. Symmetrieüberlegungen sind offenbar mächtige Werkzeuge und sie sind in der Molekülphysik ein zentrales Thema (Gruppentheorie).

- Energie von Benzol

Die Energie der Zustände erhalten wir aus der Säkulargleichung

$$\sum_j (H_{jj'} - ES_{jj'}) c_j = 0$$

Da die Wellenfunktionen benachbarter Atome nur schwach überlappen, kann man nähern

$$\begin{aligned} S_{j \neq j'} &\simeq 0 \\ S_{jj} &= 1. \end{aligned}$$

Die Diagonalelemente des Hamilton

$$A := H_{jj}$$

beschreiben die Energien der Elektronen in den p_z -Orbitalen, die wegen der Symmetrie für alle Zustände gleich sind. Außerdem nehmen wir an, dass die Elemente $H_{jj'}$ nur für nächste Nachbarn signifikant groß sind und außerdem alle die gleichen Werte haben, also

$$B := H_{jj \pm 1}.$$

Wir betrachten die Säkulargleichung für $j' = 1$,

$$(A - E)c_1 + Bc_2 + Bc_6 = 0$$

Einsetzen der Koeffizienten liefert

$$(A - E_k) c_0 \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k}\right)^1 + Bc_0 \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k}\right)^2 + Bc_0 \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k}\right)^6 = 0.$$

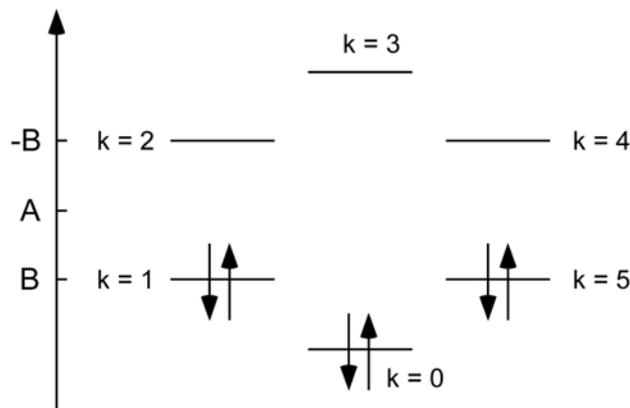
Umformen liefert

$$\begin{aligned}
 A + Be^{i2\pi\frac{1}{6}k} + Be^{i2\pi\frac{5}{6}k} &= E_k \\
 A + Be^{i2\pi\frac{1}{6}k} + Be^{-i2\pi\frac{1}{6}k} &= E_k \\
 A + 2B \cos\left(2\pi\frac{1}{6}k\right) &= E_k.
 \end{aligned}$$

Man erhält also die Energien

$$\begin{aligned}
 E_0 &= A + 2B \cos\left(2\pi\frac{0}{6}\right) = A + 2B \\
 E_1 &= A + 2B \cos\left(2\pi\frac{1}{6}\right) = A + B \\
 E_2 &= A + 2B \cos\left(2\pi\frac{2}{6}\right) = A - B \\
 E_3 &= A + 2B \cos\left(2\pi\frac{3}{6}\right) = A - 2B \\
 E_4 &= A + 2B \cos\left(2\pi\frac{4}{6}\right) = A - B \\
 E_5 &= A + 2B \cos\left(2\pi\frac{5}{6}\right) = A + B
 \end{aligned}$$

Die Energie B ist die Energie, mit der ein Elektron an den Nachbarionenrumpf gebunden ist. Der Ionenrumpf ist positiv geladen und zieht das Elektron an. B ist daher wie A negativ. Man erhält also folgendes Termschema,



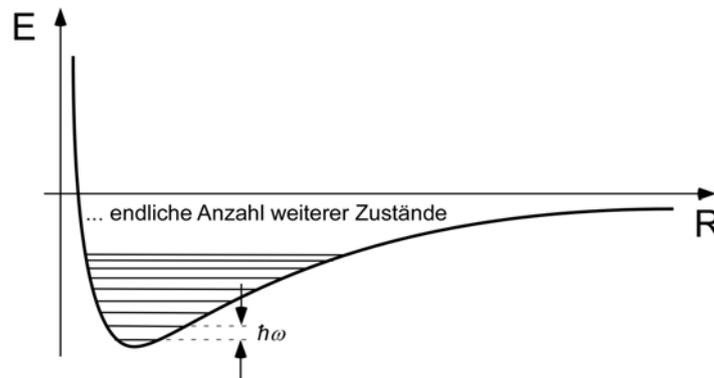
Im Grundzustand werden die Einteilchenzustände mit aufsteigender Energie je mit einem Elektronenpaar im Singulett-Zustand besetzt, so dass nur die untersten drei Zustände gefüllt sind.

Die Wellenfunktionen unterscheiden sich durch ihren Wert für die Phase θ_k , die die Wellenfunktion bei einem Drehwinkel von 60° aufammelt. Dies ist also auch die Phase, mit der sich benachbarte p_z -Orbitale überlagern. Ist diese Überlagerung konstruktiv, befinden sich die Elektronen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit zwischen den Kernen und die Energie ist minimal. Für $k = 2, 3, 4$ ist die Überlagerung destruktiv und die Elektronen meiden die Orte zwischen den Kernen. Die Kerne werden weniger abgeschirmt. Diese Zustände sind antibindend.

6.5 Vibration von Molekülen

- Vibrationen

Die Kerne können im Minimum der Molekülpotentialkurve um die Bindungslänge herum gegeneinander schwingen.



Diese Relativbewegung der Kerne wird im gemeinsamen Schwerpunktsystem durch eine entsprechende Schrödingergleichung beschrieben

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2\mu} + V(R) \right) \psi(R) = E \cdot \psi(R).$$

Die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2},$$

ergibt sich aus den Massen $M_{1,2}$ der beteiligten Kerne. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi(R)|^2$ liefert die Wahrscheinlichkeit, beide Kerne im Abstand R zu messen.

- Näherung durch Harmonischen Oszillator

Bei Raumtemperatur stehen aus dem Wärmebad der Umgebung im Mittel eine Energie von $k_B T = 1/40 \text{ eV}$ zur Verfügung. Das ist fast zwei Größenordnungen kleiner, als die

Bindungsenergie der beiden Kerne von 1.67 eV. An der Erdoberfläche sind die Kerne also kaum ausgelenkt und man kann die Potentialkurve nach Taylor entwickeln.

$$V(R) = E_B + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2}{dR^2} V(R) \right]_{R=R_0} R^2 + \dots$$

In der Ruhelage ist die Steigung Null und damit verschwindet der erste Term der Entwicklung. Der zweite Term beschreibt einen harmonischen Oszillator

$$V_{HO} = \frac{1}{2} \mu \omega^2 R^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{d^2}{dR^2} V(R) \right]_{R=R_0} R^2$$

der Frequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{\mu} \left[\frac{d^2}{dR^2} V(R) \right]_{R=R_0}},$$

die man aus der Molekülpotentialkurve berechnen kann. Die Lösung der Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator steht in jedem Lehrbuch über die Grundlagen der Quantenmechanik. Man erhält unendlich viele Zustände, die mit der Quantenzahl n bezeichnet werden. Die Energie dieser Zustände beträgt

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \omega$$

Die Energieabstände benachbarter Zustände beträgt also $\hbar \omega$.

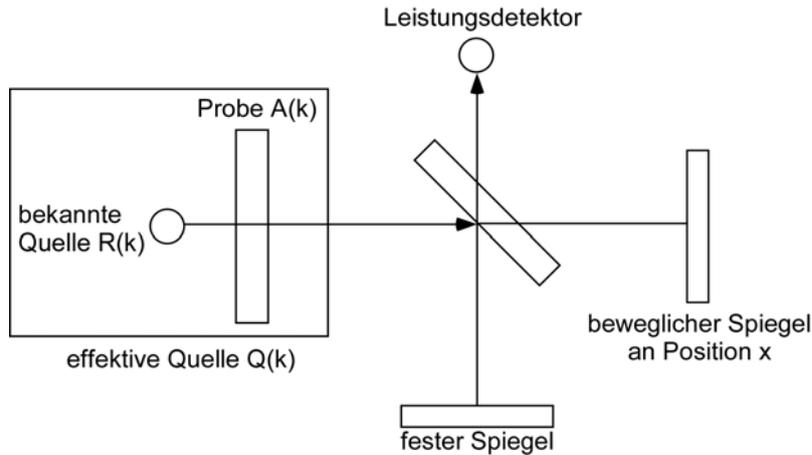
Bei höheren Energien versagt die harmonische Näherung. Die Energieniveaus rücken dann enger zusammen. Die Anzahl an Zuständen wird endlich und es gibt einen letzten gebundenen Zustand.

- Infrarotspektroskopie

Die Schwingungsfrequenzen liegen typischerweise im fernen infraroten Spektralbereich zwischen $2\pi \cdot 20$ THz und $2\pi \cdot 80$ THz, also etwa einen Faktor 10 unterhalb des optischen Spektrums. In diesem Bereich gibt es bei manchen Frequenzen Laserquellen, die aber nur über einen begrenzten Bereich durchstimmbare sind. Man kann aber thermische Quellen verwenden und diese mit Beugungsgittern filtern. Aus den Spektren, also dem Abstand benachbarter Niveaus kann man ω bestimmen und daraus die Krümmung des Molekülpotentials beim Gleichgewichtsabstand.

- Fouriertransform-Spektrometer

Besser ist die so genannte Fouriertransform-Spektroskopie. Dazu betrachten wir ein einfaches Michelson-Interferometer mit 50:50-Strahlteiler und einem Spiegel, den man auf beliebige Positionen x bewegen kann.



Das Interferometer wird mit einer effektiven Quelle beleuchtet dessen Strahlungsleistung $Q(k)$ bei der Wellenzahl $k = \omega/c$, also dessen Leistungsspektrum $Q(k)$ unbekannt ist. Dieses Spektrum will man messen. Für eine feste Spiegelposition x liefert jede spektrale Komponente $Q(k)$ der effektiven Quelle am Detektor einen Leistungsbeitrag proportional zu $Q(k) \cdot \frac{1}{2}(1 + \cos(kx))$ (selber rechnen). Die Gesamtleistung ist das Integral über alle Spektralkomponenten

$$\begin{aligned}
 P(x) &= \int Q(k) \frac{1}{2}(1 + \cos(kx)) dk \\
 &= \frac{1}{2} \int Q(k) dk + \frac{1}{2} \int Q(k) \cos(kx) dk.
 \end{aligned}$$

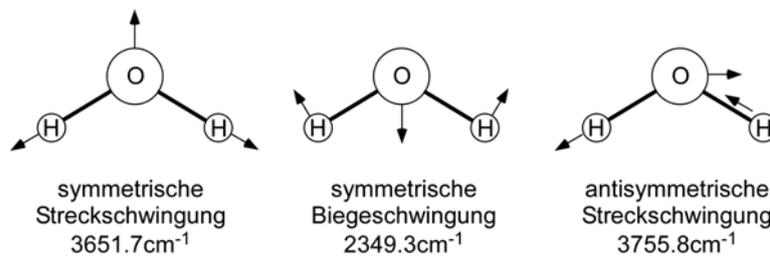
Der erste Term ist die halbe Gesamtleistung und bildet einen uninteressanten Untergrund. Der zweite Term ist gerade die Kosinus-Fouriertransformation des Spektrums. Nimmt man durch Verschieben des Spiegels die Funktion $P(x)$ auf, ergibt dessen digital ermittelte Fourier-Rücktransformation gerade das Spektrum der Quelle. Ein Transmissionsspektrum $T(k)$ einer unbekannt Probe kann man jetzt messen, indem man die Probe zwischen eine Quelle mit bekanntem Spektrum $R(k)$ (R für Referenz) und dem Interferometer plaziert. Die effektive Quelle ist dann $Q(k) = R(k) \cdot T(k)$. Aus dem gemessenen Spektrum $Q(k)$ kann man bei bekanntem $R(k)$ das gewünschte Transmissionsspektrum $T(k) = Q(k)/R(k)$ einfach berechnen.

Da sowohl die Probe (bei kleinen Intensitäten unterhalb der Sättigung) als auch das Interferometer linear in der Leistung sind (Ausgangsleistung ist proportional zur Eingangsleistung) kann man die Probe auch vor den Detektor stellen ohne das Ergebnis zu ändern. Technisch ist das einfacher, da der Hersteller die bekannte Referenzquelle und das Interferometer als ein Gerät bauen kann. Mit solchen Interferometern kann man Spektren zwischen 10 THz und 100 THz aufnehmen. Das Interferometer kann Wellenzahlen umso feiner auflösen, je mehr vollständige Kosinusschwingungen bei der Aufnahme von $P(x)$ durchlaufen werden, je größer also der Bereich ist, über den x

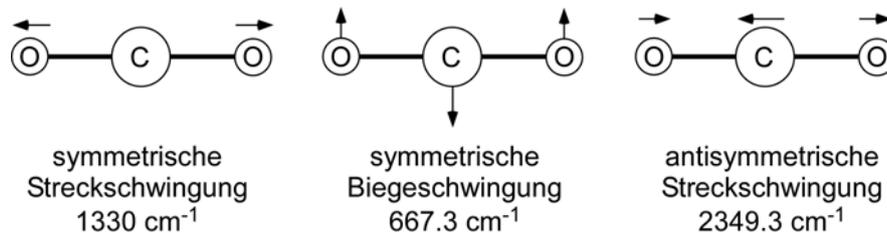
verstellt wird. Technisch hat das seine Grenzen. Gute relative Auflösungen liegen im Bereich von 10^{-4} .

- Molekülschwingungen mit mehratomigen Molekülen

Betrachten wir einige Schwingungsmoden von typischen Molekülen genauer. Generell erhält man die Anzahl der Schwingungsmoden durch eine einfache Überlegung. Jedes der N Atome eines Moleküls hat drei Bewegungsfreiheitsgrade der Translation des Gesamtmoleküls und drei Bewegungsfreiheitsgrade der Rotation des Gesamtmoleküls. Bei linear angeordneten Molekülen hat die Rotation nur zwei Freiheitsgrade, da eine Rotation um die Molekülachse die Atome relativ zueinander nicht bewegt. Also hat man $3N - 6$ Schwingungsmoden für nicht linear angeordnete Moleküle und $3N - 5$ Schwingungsmoden für linear angeordnete Moleküle. Wasser z.B. ist ein nichtlineares Molekül mit 3 Atomen und hat daher 3 Schwingungsmoden:



Kohlendioxid ist (CO_2) ist ein lineares Molekül mit 4 Schwingungsfreiheitsgraden:



(Wo ist die vierte Mode?)

Diese Schwingungen spielen z.B. beim CO_2 -Laser die entscheidende Rolle. Der Laserübergang findet zwischen ν_3 und ν_1 oder ν_3 und ν_2 statt. Die inversen Wellenlängen der Übergänge sind in reziproken Zentimetern angegeben. Es gilt

$$\frac{1}{\lambda} = 1000\text{ cm}^{-1} \longleftrightarrow \lambda = 10\ \mu\text{m} \longleftrightarrow \omega = 2\pi \cdot 30\text{ THz}$$

- Gasanalyse

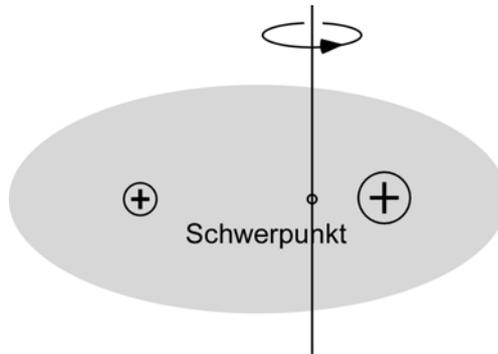
In großen Molekülen haben chemische Untergruppen typische Vibrationsfrequenzen. Damit kann man Vibrationspektroskopie zur chemischen Analyse z.B. von Gasen aber auch von Sprengstoffen etc. nutzen.

Bond-stretching		Bond-stretching	
Group	ω/cm^{-1}	Group	ω/cm^{-1}
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{O}-\text{H}$	3600 [†]
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$>\text{N}-\text{H}$	3350
except $\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800	$>\text{P}=\text{O}$	1295
$>\text{C}-\text{H}$	2960	$>\text{S}=\text{O}$	1310
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	Angle bending	
$>\text{C}=\text{C}<$	1650	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$>\text{C}-\text{C}<$	900	$=\text{C}-\text{H}$	1100
$>\text{Si}-\text{Si}<$	430	$\text{C}-\text{H}$	1000
$>\text{C}=\text{O}$	1700	$\text{C}-\text{H}$	1450
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$>\text{C}-\text{F}$	1100		
$>\text{C}-\text{Cl}$	650		
$>\text{C}-\text{Br}$	560		
$>\text{Cl}-\text{I}$	500		

6.6 Rotationen

- Rotationen

Moleküle können außerdem rotieren. Neben den Schwingungen und den elektronischen Anregungen ist das die dritte Energieform, die bei Molekülen auftritt. Wir betrachten die Drehung um ein Achse, die durch den Schwerpunkt des Moleküls geht und senkrecht auf der internuklearen Achse steht.



Die Energie eines so rotierenden starren Körpers ist

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$$

Das Trägheitsmoment I kann man einfach berechnen, wenn man in sehr guter Näherung annimmt, dass auf der Skala der Bindungslänge R_0 die Kerne Punktteilchen sind.

$$I = \mu R_0^2.$$

μ ist, wie bei den Vibrationen, die reduzierte Masse. Den Drehimpuls müssen wir quantenmechanisch behandeln. Wir schreiben also die stationäre Schrödingergleichung auf

$$Hu(\vec{r}) = Eu(\vec{r})$$

wobei wir für den Hamilton-Operator die Rotationsenergie einsetzen

$$H = \frac{L^2}{2I}.$$

Die Gleichung wird durch die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}(\varphi, \theta)$ gelöst mit den Energien

$$E_l = \frac{1}{2I} \hbar^2 (l(l+1)) = 2\hbar \cdot c \cdot B \cdot l(l+1)$$

wobei die "Rotationskonstante" B definiert ist als

$$B := \frac{\hbar}{4\pi \cdot c \cdot I}$$

Sie hat wieder, wie bei den Vibrationen, die Einheit cm^{-1} .

- Rotationspektren

Das Photon trägt einen Drehimpuls von einem \hbar , d.h. bei der Absorption oder Emission eines Photons kann sich der Drehimpuls des Moleküls um eine bestimmte Achse (L_z)

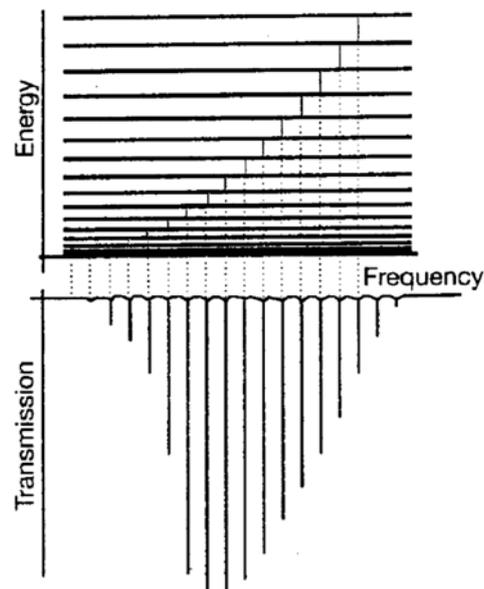
nur um maximal $\pm 1\hbar$ ändern. Damit gilt für Übergänge zwischen Rotationszuständen die Auswahlregel

$$\Delta l = \pm 1.$$

Es gibt also nur Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus. Der Energieabstand benachbarter Zustände beträgt

$$\begin{aligned} E_{l+1} - E_l &= 2\hbar \cdot c \cdot B \cdot ((l+1)(l+1+1) - l(l+1)) \\ &= 2\hbar \cdot c \cdot B \cdot 2(l+1) \end{aligned}$$

Regt man Übergänge zwischen den Rotationen an, erhält man also Resonanzen, deren Übergangsfrequenzen linear mit l zunehmen.



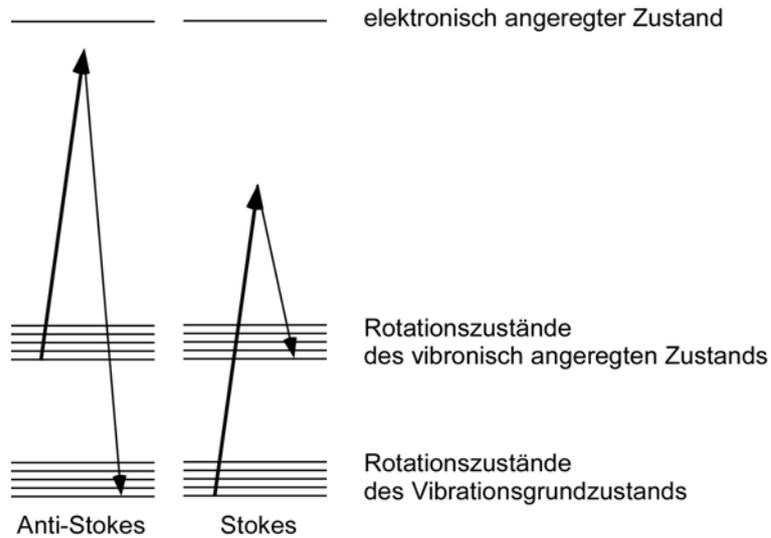
Der Energieabstand zwischen zwei Resonanzen, gemessen in reziproken Zentimetern, beträgt $2B$. Für CO_2 misst man

$$2B = 4 \text{ cm}^{-1} \longleftrightarrow 2\pi \cdot 120 \text{ GHz}.$$

Aus den Resonanzfrequenzen von Rotationsspektren kann man B und damit das Trägheitsmoment I bestimmen und daraus wiederum die Bindungslänge. Rotationsspektren und Vibrationsspektren liefern also die Lage des Minimums der Potentialkurve sowie deren Krümmung im Minimum.

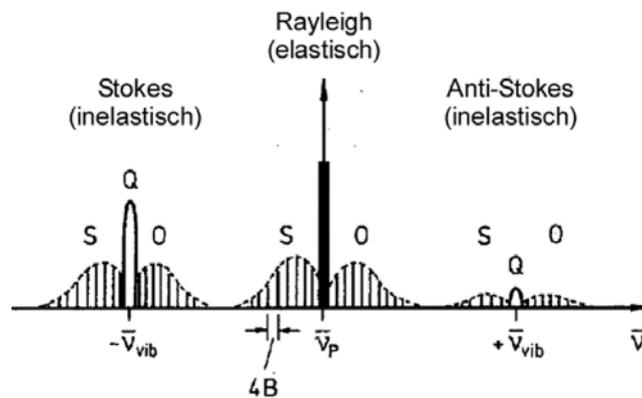
- Raman-Spektren

Durchstimmbare, monochromatische Quellen für Infrarotstrahlung sind im Vergleich zum Laser technisch weniger weit entwickelt. Die Raman-Spektroskopie bietet eine Methode, Laser im sichtbaren Spektralbereich für die Infrarotspektroskopie einzusetzen.



Ein Photon eines Laserstrahls (fette Linie) wird absorbiert und gleichzeitig wird ein Photon (dünne Linie) abgestrahlt. Dies erfordert, dass es einen elektronisch angeregten Zustand gibt, der im Prinzip durch den Laser vom elektronischen Grundzustand aus angeregt werden kann. Der Laser ist aber weit aus der Resonanz für eine elektronische Anregung verstimmt, so dass effektiv keine elektronische Anregung stattfindet. Der Streuprozess ist ein Zweiphotonenprozess, bei dem Absorption und Emission simultan stattfinden. Das absorbierte Photon wird dabei nicht im Atom zwischengespeichert sondern die Wahrscheinlichkeit, das Laserphoton nicht mehr im Laser zu finden, sinkt genau in dem Maße wie die Wahrscheinlichkeit, ein gestreutes Photon zu beobachten, anwächst.

Experimentell beobachtet man üblicherweise das Emissionsspektrum, mit dem ein Molekülgas unter Laserbestrahlung leuchtet. Spontane Emission ist sowohl in die Rotationszustände des Vibrations-Grundzustands möglich als auch in die des ersten vibronisch angeregten Zustands.



Da zwei Photonen im Spiel sind, kann sich der Drehimpuls des Moleküls um $\pm 2\hbar$ ändern. Die Auswahlregel unterscheidet sich also von der der Infrarotspektroskopie. Der Abstand benachbarter Resonanzen ist daher mit $4B$ doppelt so groß wie bei Infrarotspektroskopie.

Normalerweise befinden sich die meisten Atome im vibronischen Grundzustand. Es finden also hauptsächlich Übergänge vom "Stokes"-Typ statt, bei denen das emittierte Photon langwelliger ist als das Laserphoton. Es gibt aber auch einige Atome, die thermisch in den ersten angeregten Vibrationszustand angeregt sind. Für diese Atome beobachtet man gestreute Photonen mit kürzer Wellenlänge als die des Lasers. Das sind die schwächeren "Anti-Stokes"-Übergänge. Ändert sich bei der Raman-Streuung der Vibrationszustand nicht, erhält man Rayleigh-Streuung ebenfalls mit entsprechenden Rotationsbanden. Diese Streuung ist in so fern elastisch, als das Molekül zwar als Ganzes zur einer Rotation angeregt werden kann, aber seine innere Schwingungsenergie nicht ändert.

7. Laser und Anwendungen

Wie die Festkörperphysik mit der Erfindung des Transistors, die Kernphysik mit der Entwicklung der Kernenergie hat auch die Atomphysik zu weltverändernden Anwendungen geführt. Die prominenteste Entwicklung ist sicherlich der Laser und seine vielfältigen Anwendungen in der Messtechnik, der optischen Datenübertragung und der Materialbearbeitung. Also betrachten wir hier das Thema etwas genauer.

7.1 Raten Gleichungen

Bei praktischen Anwendungen werden oft vereinfachte physikalische Bilder verwendet. In der Optik und der Laserphysik ist das Ratenmodell sehr populär.

- Adiabatische Näherung

Wir vereinfachen die Bloch-Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\rho_{11} &= \frac{1}{2}i\Omega(\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{12}^*) - \gamma_{\parallel}\rho_{11} \\ \frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{12} &= i\delta\tilde{\rho}_{12} + \frac{1}{2}i\Omega(2\rho_{11} - 1) - \gamma_{\perp}\tilde{\rho}_{12}.\end{aligned}$$

durch die Annahme, dass

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{12} = 0.$$

Diese Annahme ist dann gerechtfertigt, wenn die Änderung von ρ_{11} viel langsamer ist als die von $\tilde{\rho}_{12}$. Den zweiten Term auf der rechten Seite der zweiten Gleichung ist dann nur schwach zeitabhängig im Vergleich zu $\tilde{\rho}_{12}$. Setzt man diesen Term näherungsweise konstant, nimmt die zweite Gleichung die Form einer inhomogenen linearen Differentialgleichung erste Ordnung an. Die allgemeine Lösung besteht aus der homogenen Lösung plus partikuläre Lösung. Die homogene Lösung zerfällt schnell mit γ_{\perp} und es bleibt die eingeschwingene partikuläre Lösung, deren Zeitableitung verschwindet. Die Näherung besteht also darin, dass wir für die Amplitude der Dipolschwingung nur die eingeschwingene Lösung betrachten.

Die Näherung ist berechtigt, wenn z.B. die Dipolschwingung schneller zerfällt als die Besetzungen, $\gamma_{\perp} \gg \gamma_{\parallel}$, was bei den meisten Lasertypen der Fall ist. Ob die Näherung tatsächlich erfüllt ist, muss man im Einzelfall prüfen.

- Bewegungsgleichung für die Besetzung

Falls die Näherung erfüllt ist, erhält man

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{12} &= i\delta\tilde{\rho}_{12} + \frac{1}{2}i\Omega(2\rho_{11} - 1) - \gamma_{\perp}\tilde{\rho}_{12} = 0 \\
(i\delta - \gamma_{\perp})\tilde{\rho}_{12} &= -\frac{1}{2}i\Omega(2\rho_{11} - 1) \\
\tilde{\rho}_{12} &= \frac{1}{2}\frac{i\Omega}{\gamma_{\perp} - i\delta}(2\rho_{11} - 1).
\end{aligned}$$

Einsetzen in die Gleichung für ρ_{11} ergibt

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\rho_{11} &= \frac{1}{2}i\Omega\left(\frac{1}{2}\frac{i\Omega}{\gamma_{\perp} - i\delta}(2\rho_{11} - 1) + \frac{1}{2}\frac{i\Omega}{\gamma_{\perp} + i\delta}(2\rho_{11} - 1)\right) - \gamma_{\parallel}\rho_{11} \\
&= -\frac{1}{4}\Omega^2\left(\frac{1}{\gamma_{\perp} - i\delta} + \frac{1}{\gamma_{\perp} + i\delta}\right)(2\rho_{11} - 1) - \gamma_{\parallel}\rho_{11} \\
&= -\frac{1}{2}\frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp}}\frac{1}{1 + (\delta/\gamma_{\perp})^2}(2\rho_{11} - 1) - \gamma_{\parallel}\rho_{11}
\end{aligned}$$

- Ratengleichung für resonantes monochromatisches Licht

Wir betrachten resonantes Licht, $\delta = 0$, und ein Gas mit N Atomen. Wir interessieren uns für die Anzahl der Atome im angeregten Zustand

$$N_1 := N\rho_{11}$$

und im Grundzustand

$$N_2 := N\rho_{22}.$$

Wir multiplizieren also die Gleichung für ρ_{11} mit N . Insbesondere erhält man dann für

$$N \cdot (2\rho_{11} - 1) = N\rho_{11} - N\rho_{22} = N_1 - N_2.$$

Außerdem benutzen wir statt der Rabi-Frequenz die Intensität

$$\frac{I}{I_{sat}} = \frac{2\Omega^2}{\gamma_{\parallel}^2}.$$

Damit lautet der Vorfaktor

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp}} &= \frac{1}{2}\frac{1}{\gamma_{\perp}} \cdot \frac{1}{2}\frac{I}{I_{sat}}\gamma_{\parallel}^2 = K \cdot I \\
K &: = \frac{1}{4}\frac{\gamma_{\parallel}^2}{\gamma_{\perp} I_{sat}}.
\end{aligned}$$

und man erhält eine einfache Gleichung für die Anzahl angeregter Atome im Gas

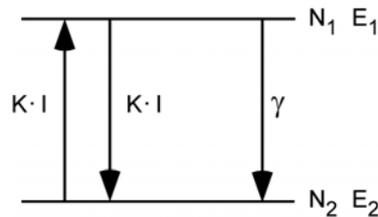
$$\dot{N}_1 = -K \cdot I \cdot N_1 + K \cdot I \cdot N_2 - \gamma_{\parallel} \cdot N_1.$$

Wegen $N_1 + N_2 = N$ gilt

$$\dot{N}_2 = -\dot{N}_1$$

- Interpretation

Üblicherweise interpretiert man die drei Terme physikalisch folgendermaßen.



Zunächst können durch "Absorption" Photonen vernichtet und dabei Atome angeregt werden. Die Absorptionsrate, d.h. die pro Sekunde durch Absorption vernichtete Anzahl an Photonen, und entsprechend die Anzahl der pro Sekunde angeregter Atome ist das Produkt aus Lichtintensität und Atomzahl im Grundzustand,

$$\Gamma_{abs} = K \cdot I \cdot N_2.$$

Als Zweites gibt es auch den umgekehrten Vorgang, die "stimulierte Emission". Photonen werden mit einer Rate

$$\Gamma_{em} = K \cdot I \cdot N_1$$

an das Lichtfeld abgegeben und angeregte Atome in den Grundzustand überführt. Die abgegebenen Photonen haben dieselben Eigenschaften wie das stimulierende Licht. Es entsteht also keine neue Lichtwelle, sondern die einfallende Lichtwelle wird lediglich verstärkt. Man nennt den Vorgang manchmal auch kohärent. Der Laser basiert auf der stimulierten Emission.

Schließlich gibt es noch die "spontane Emission" mit einer Rate

$$\Gamma_{sp} = \gamma_{\parallel} \cdot N_1,$$

die unabhängig vom einfallenden Licht ist. Das spontan emittierte Licht wird in beliebige Richtung abgestrahlt.

Meist wird das spontan emittierte Licht als inkohärent bezeichnet, was allerdings nur stimmt, wenn $I = 0$, also lediglich zuvor bereits angeregte Atome zerfallen. Aus Kapitel 3 wissen wir, dass für $I \neq 0$ das in alle Richtungen abgestrahlte Licht sowohl aus kohärenter Dipolstrahlung als auch aus durch Vakuumfluktuationen ausgelöste

inkohärente Strahlung besteht. Da wir die Dipolschwingung durch die adiabatische Näherung eliminiert haben, können wir nicht erwarten, dass das Ratenmodell die Kohärenz des "spontan" emittierten Lichts richtig beschreibt. Die Gesamtrate der in beliebige Richtungen abgestrahlten Photonen ist allerdings korrekt.

- Wirkungsquerschnitt

Etwas anschaulicher und für Anwendungen praktischer lässt sich das Ratenmodell formulieren, wenn man die Photonenflussdichte

$$j := \frac{I}{\hbar\omega}$$

eingführt, also die Anzahl der Photonen pro Zeit und Fläche. Damit wird das Produkt

$$K \cdot I = K \cdot \hbar\omega \cdot j = \sigma \cdot j$$

wobei der Wirkungsquerschnitt eingeführt wird als

$$\sigma := K \cdot \hbar\omega.$$

Einsetzen der Definition von

$$K = \frac{1}{4} \frac{\gamma_{\parallel}^2}{\gamma_{\perp}} \frac{1}{I_{sat}}$$

und (aus Kapitel 3)

$$I_{sat} = \frac{1}{4} c \varepsilon_0 \left(\frac{\hbar \gamma_{\parallel}}{M_z} \right)^2$$

liefert

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{4} \frac{\gamma_{\parallel}^2}{\gamma_{\perp}} \frac{\hbar\omega}{\frac{1}{4} c \varepsilon_0 \left(\frac{\hbar \gamma_{\parallel}}{M_z} \right)^2} \\ &= \frac{\omega}{c \varepsilon_0 \hbar \gamma_{\perp}} M_z^2. \end{aligned}$$

Die Einheit von σ ist eine Fläche,

$$\left[\frac{1}{4} \frac{\gamma_{\parallel}^2}{\gamma_{\perp}} \frac{\hbar\omega}{I_{sat}} \right] = \frac{\left(\frac{1}{s}\right)^2 \frac{J}{m^2}}{\frac{1}{s} \frac{W}{m^2}} = \frac{\frac{1}{s} J}{W} m^2 = \frac{W}{W} m^2 = m^2$$

- Interpretation

Unter Verwendung von σ schreiben sich die Raten als

$$\begin{aligned} \Gamma_{abs} &= N_2 \cdot \sigma \cdot j \\ \Gamma_{em} &= N_1 \cdot \sigma \cdot j. \end{aligned}$$

Anschaulich kann man sich also um jedes Atom eine Kreisscheibe der Fläche σ vorstellen. Immer wenn die Scheibe von einem Photon "getroffen" wird, erfolgt ein Übergang.

Die Ratengleichungen lauten in dieser Formulierung

$$\begin{aligned}\dot{N}_1 &= -N_1 \cdot \sigma \cdot j + N_2 \cdot \sigma \cdot j - \gamma_{\parallel} \cdot N_1 \\ \dot{N}_2 &= -\dot{N}_1\end{aligned}$$

Mit dieser Version der Ratengleichungen können wir jetzt praktische Anwendungen beschreiben.

7.2 Spektroskopie im Ratenmodell

Wir stellen zunächst fest, wie die bekannte Gleichgewichtslösung aus Kapitel 3 für ein resonant beleuchtetes atomares Gas in der Ratenschreibweise aussieht.

- Gleichgewicht

Wir betrachten Atome, die mit resonantem Licht beleuchtet werden und fragen nach der Rate, mit der Photonen gestreut werden. Dazu berechnen wir zunächst die Anzahl der angeregten Atome, nachdem sich ein Gleichgewicht zwischen Absorption und Emission eingestellt hat. Im Gleichgewicht verschwindet die Änderung der angeregten Atomzahl

$$\dot{N}_1 = 0 = N_2 \cdot \sigma \cdot j - N_1 \cdot \sigma \cdot j - \gamma_{\parallel} \cdot N_1$$

Unter Verwendung der Gesamtatomzahl

$$N := N_1 + N_2$$

erhält man

$$\begin{aligned}0 &= (N - N_1) \cdot \sigma \cdot j - N_1 \cdot \sigma \cdot j - \gamma_{\parallel} \cdot N_1 \\ 0 &= N \cdot \sigma \cdot j - (\sigma \cdot j + \sigma \cdot j + \gamma_{\parallel}) N_1\end{aligned}$$

Auflösen nach N_1 ergibt

$$N_1 = N \cdot \frac{\sigma \cdot j}{\gamma_{\parallel} + 2\sigma \cdot j}.$$

- Streurrate

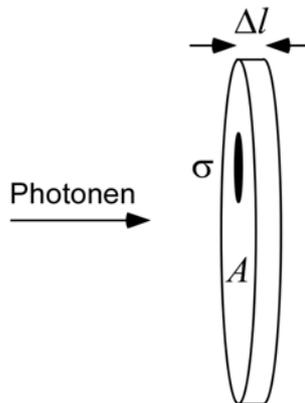
Jedes angeregte Atom zerfällt spontan mit einer Rate γ_{\parallel} . Die von den Atomen spontan gestreute Photonenzahl ist dann

$$\Gamma = \gamma_{\parallel} N_2 = \gamma_{\parallel} N \cdot \frac{\sigma \cdot j}{\gamma_{\parallel} + 2\sigma \cdot j}$$

Wie auch schon im Bloch-Modell steigt die Streurrate zunächst linear mit der Photonendichte des einfallenden Lichts an und sättigt dann für große Intensitäten.

- Lambert-Beer'sches Gesetz

Als typische Anwendung des Ratenmodells berechnen wir den Intensitätsverlauf des einfallenden Strahls entlang der Strahlrichtung. Man erhält einen einfachen Ausdruck, wenn man die stimulierte Emission gegenüber der spontanen Emission vernachlässigen kann, also für kleine Intensitäten.



Dazu betrachten wir eine dünne Scheibe senkrecht zum Strahl mit Querschnittsfläche A und Dicke Δl . In der Scheibe befinden sich $n \cdot A \cdot \Delta l$ Atome, wobei n die Teilchendichte in der Zelle beschreibt. Jedes Atom deckt eine Fläche σ ab. Wenn man ein dünnes Gas annimmt, in dem sich die Wirkungsquerschnitte zweier Atome innerhalb des Volumens $A \cdot \Delta l$ sich nicht gegenseitig abschatten, ist die gesamte von den Atomen abgedeckte Fläche ist $\sigma \cdot n \cdot A \cdot \Delta l$. Trifft ein Photon die abgedeckte Fläche wird es absorbiert und nachfolgend spontan emittiert. Es verlässt also den Lichtstrahl. Das Verhältnis von ΔN absorbierten Photonen zu den N einfallenden Photonen entspricht damit dem Verhältnis aus abgedeckter Fläche zu Gesamtfläche,

$$\frac{\Delta N}{N} = -\frac{\sigma \cdot n \cdot A \cdot \Delta l}{A} = -\sigma \cdot n \cdot \Delta l.$$

Da die Intensität des Strahls proportional zur Photonenzahl ist, $I \sim N$ und $\Delta I \sim \Delta N$, erhält man die relative Änderung der Intensität des Laserstrahls durch die Atome im Volumen $A \cdot \Delta l$

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta N}{N} = -\sigma \cdot n \cdot \Delta l$$

Umstellen liefert

$$\frac{\Delta I}{\Delta l} = -\sigma \cdot n \cdot I$$

Wir bilden den Grenzwert für unendlich dünnen Scheiben und erhalten für den Intensitätsverlauf entlang der Ausbreitungs des Lichts die Gleichung

$$\lim_{\Delta l \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta I}{\Delta l} \right) = \frac{dI}{dl} = -\sigma \cdot n \cdot I$$

mit der Lösung

$$I(l) = I_0 e^{-\sigma \cdot n \cdot l} = I_0 e^{-\alpha \cdot l}$$

Hier haben wir den "Absorptionskoeffizienten"

$$\alpha := n \cdot \sigma$$

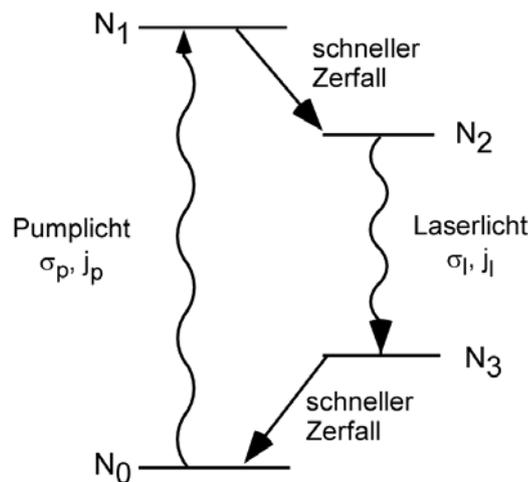
eingeführt. Sein Kehrwert heißt Absorptionslänge und gibt an, auf welcher Länge die Lichtintensität auf $1/e$ abfällt. Der exponentielle Abfall der Lichtintensität entlang eines absorbierenden Mediums heißt manchmal auch das "Lambert-Beer'sche Gesetz". Es gilt nur für kleine Intensitäten, für die stimulierte Emission vernachlässigbar ist.

7.3 Der Laser

Licht kann offenbar durch stimulierte Emission verstärkt werden. Spiegelt man das Ausgangslicht eines optischen Verstärkers in den Eingang zurück, beginnt er ab einer bestimmten Verstärkung selber zu schwingen. Mit einem solchen Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) hat man dann eine Lichtquelle völlig neuen Typs. Er wurde 1960 zum ersten Mal realisiert, was eine technische Revolution auslöste, die bis heute anhält. Ohne Laser keine schnelle optische Datenübertragung im Internet, kein Bar-Code-Scanner an der Supermarktkasse, keine Materialbearbeitung mit Lasern etc. ganz abgesehen von den wissenschaftlichen Anwendungen wie Laserspektroskopie, interferometrischen Abstandsmessungen, Holographie, "guide star" Technologie für Teleskope, Gravitationswellenantennen... Die Welt wäre eine andere.

- Vierniveau-Laserschema

Wir betrachten eine Ansammlung von Atomen mit vier verschiedenen Energieniveaus.



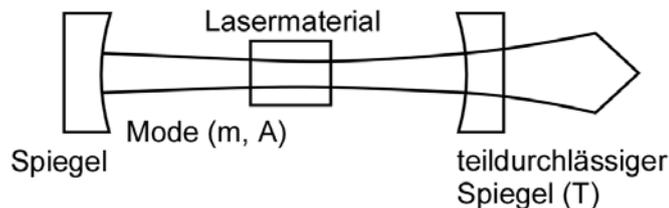
Der Grundzustand eines Atoms mit Besetzung N_0 wird durch einen Pumpmechanismus in den Zustand 1 angeregt, von wo aus das Atom durch einen schnellen spontanen Zerfall in den Zustand 2 übergeht. Der spontane Zerfall aus Zustand 2 soll möglichst vernachlässigbar klein sein, so dass das Atom nur durch stimulierte Emission in den Zustand 3 übergehen kann. Dabei wird das Laserlicht verstärkt. Zustand 3 soll wieder schnell spontan in den Grundzustand zerfallen.

Durch die schnellen Zerfälle verhindert man, dass sich Atome im Zustand 1 oder 3 ansammeln. Bei verbleibender Besetzung des Zustands 1 kann sonst Pumplicht stimuliert emittiert werden, was mit der Bevölkerung von Zustand 2 konkurriert, der möglichst hoch besetzt sein soll. Bei Besetzung von Zustand 3 kann Laserlicht in den Zustand 2 reabsorbiert werden, wodurch das gerade erzeugte Licht wieder verlorengeht.

Den Zustand 1 kann man mit Licht aus einer thermischen Lichtquelle pumpen oder durch Stöße des Atoms mit Elektronen in einer Gasentladung, in der elektrisch beschleunigte Elektronen mit den Atomen kollidieren und sie dabei anregen.

- Optischer Resonator

Um den Ausgang des Verstärkers mit dem Eingang zu koppeln, benutzt man einen optischen Resonator, also zwei Spiegel, die sich gegenüberstehen und zwischen denen der Verstärker platziert ist. Bei jedem Durchgang durch den Verstärker wird das Licht verstärkt.



Sind die Verluste am teildurchlässigen Spiegel genügend klein, so dass pro Umlauf eine Nettoverstärkung übrigbleibt, baut sich im Resonator aus dem Rauschen ein kohärentes Lichtfeld auf, das einer monochromatischen Welle sehr nahe kommt. Es gibt eine Pumpschwelle, also eine minimale absorbierte Pumpleistung, ab der der Laser schwingt. Ist der Laser in Betrieb, würde aufgrund der Nettoverstärkung das Licht immer weiter bis ins Unendliche anwachsen. Dies geschieht natürlich nicht, da die Verstärkung bei starkem Laserlicht sättigt, d.h. kleiner wird. Es stellt sich dann eine Gleichgewichtslaserleistung ein, bei der die Verstärkung genau 1 ist. Sättigung und Pumpschwelle lassen sich mit dem Ratenmodell beschreiben.

- Bewegungsgleichungen im Ratenmodell

Wir gehen zunächst davon aus, dass aufgrund der schnellen Zerfälle die Zustände 1 und 3 nicht besetzt sind. Die Anzahl der Atome in diesen Zuständen verschwindet

näherungsweise,

$$N_1 = N_3 = 0.$$

Für die Atomzahl N_2 im oberen Laserzustand erhält man die Ratengleichung,

$$\dot{N}_2 = \Gamma_p - N_2 \frac{1}{\tau} - N_2 \cdot \sigma \cdot j,$$

wobei die Pumprate Γ_p die Anzahl der Atome ist, die pro Sekunde aus dem Grundzustand in den Zustand 2 gepumpt werden. Statt der Zerfallsrate verwenden wir die Lebensdauer des angeregten Zustands

$$\tau := \frac{1}{\gamma_{\parallel}}.$$

Um eine Gleichung für j zu finden, betrachten wir die Photonenzahl m im Resonator. Da bei jedem stimulierten Zerfall ein Photon im Resonator neu hinzukommt, ist die Rate \dot{m} zunächst durch die stimulierte Zerfallsrate gegeben. Allerdings verlassen Photonen den Resonator auch durch Transmission T am Auskoppelspiegel und durch sonstige unerwünschte, aber unvermeidbare Verluste L , so dass

$$\dot{m} = N_2 \cdot \sigma \cdot j - (T + L) \cdot A \cdot j$$

Der zweite Term auf der rechten Seite enthält den Photonenfluss $A \cdot j$, wobei A die Querschnittsfläche des Laserstrahls ist. Der Faktor $(T + L)$ ist der Anteil des Photonenflusses, der am Spiegel ausgekoppelt wird oder durch Verluste verloren geht. Durch diesen Abfluss reduziert sich die Photonenzahl m mit der Rate $(T + L) \cdot A \cdot j$.

- Gleichgewichtslösung

Im Gleichgewicht ist $\dot{m} = \dot{N} = 0$ und man erhält die beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} 0 &= \Gamma_p - N_2 \frac{1}{\tau} - N_2 \cdot \sigma \cdot j \\ 0 &= N_2 \cdot \sigma \cdot j - (T + L) \cdot A \cdot j \end{aligned}$$

Die zweite Gleichung lösen wir nach N_2 auf,

$$N_2 = (T + L) \cdot \frac{A}{\sigma},$$

und setzen sie in die erste Gleichung ein,

$$0 = \Gamma_p - (T + L) \cdot \frac{A}{\sigma} \frac{1}{\tau} - (T + L) \cdot \frac{A}{\sigma} \cdot \sigma \cdot j$$

Auflösen nach j ergibt

$$j = \frac{\Gamma_p}{(T + L) A} - \frac{1}{\sigma \tau}$$

Uns interessiert die Lichtstärke hinter dem Auskopplespiegel, also die durch den halbdurchlässigen Spiegel ausgekoppelte Photonenflussdichte

$$j_{out} = T \cdot j = \frac{T\Gamma_p}{(T+L)A} - \frac{T}{\sigma\tau}$$

- Gleichung für die Leistung

Im Labor messen wir Leistungen. Die Laserleistung P ergibt sich aus der Photonenflussdichte durch Multiplikation mit der Energie eines einzelnen Photons und mit der Querschnittsfläche A des Laserstrahls,

$$P = \hbar\omega \cdot j \cdot A$$

Damit schreibt sich die Ausgangs-Laserleistung schließlich als

$$\begin{aligned} P_{out} &= \hbar\omega \cdot j_{out} \cdot A = \hbar\omega \cdot \left(\frac{T\Gamma_p}{(T+L)A} - \frac{T}{\sigma\tau} \right) \cdot A \\ &= \hbar\omega\Gamma_p \frac{T}{T+L} - \frac{\hbar\omega A}{\sigma\tau} T \end{aligned}$$

- Pumpleistung und Pumpeffizienz

Man verwendet in der Regel nicht die mikroskopischen Größen sondern schreibt die Gleichung in praktische Größen um. Dazu bestimmen wir zunächst die Pumprate aus der Leistung, die man mindestens in das System stecken muss, um die Atome vom Grundzustand in das obere Pumpniveau N_1 mit der Rate Γ_p anzuregen. Die Energie E_1 des oberen Pumpniveaus schreiben wir mit Hilfe der "Pumpfrequenz" ω_p ,

$$E_1 = \hbar\omega_p,$$

Um eine Pumprate Γ_p zu erreichen, muss man also mindestens eine Pumpleistung $\Gamma_p \hbar\omega_p$ investieren. Die tatsächlich notwendige Pumpleistung ist typischerweise deutlich größer, da der Pumpmechanismus meist nicht sehr effizient ist. Als Pumpleistung P_p bezeichnen wir daher die tatsächlich notwendige Leistung, die um einen Faktor $1/\alpha$ größer ist als die minimal notwendige

$$\begin{aligned} P_p &= 1/\alpha \cdot \Gamma_p \cdot \hbar\omega_p \\ \Gamma_p &= \frac{\alpha P_p}{\hbar\omega_p} \end{aligned}$$

Die "Pumpeffizienz" α ist also eine Zahl zwischen Null und Eins, die die Effizienz des Pumpvorgangs beschreibt.

- Quanteneffizienz und Quantendefekt

Einsetzen der Pumpleistung in die Gleichung für die Ausgangsleistung ergibt

$$\begin{aligned}
 P_{out} &= \frac{\omega}{\omega_p} \alpha P_p \frac{T}{T+L} - \frac{\hbar \omega A}{\sigma \tau} T \\
 &= \frac{\omega}{\omega_p} \alpha \frac{T}{T+L} \left(P_p - \frac{\omega_p}{\omega \alpha} \frac{T+L}{T} \frac{\hbar \omega A}{\sigma \tau} T \right) \\
 &= \frac{\omega}{\omega_p} \alpha \frac{T}{T+L} \left(P_p - \hbar \omega_p \frac{A}{\alpha} \frac{1}{\sigma \tau} (T+L) \right).
 \end{aligned}$$

Den Vorfaktor vor der Klammer nennt man Quanteneffizienz oder "slope efficiency"

$$\varepsilon := \frac{\omega}{\omega_p} \alpha \frac{T}{T+L}$$

Bei optimal effizientem Pumpen ($\alpha = 1$) und vernachlässigbaren Verlusten im Resonator ($L = 0$) erhält man

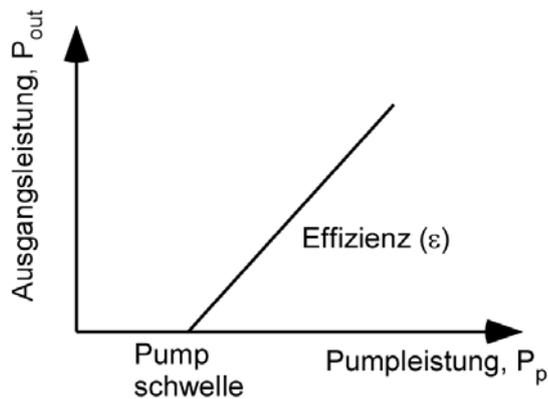
$$\varepsilon_{\max} = \frac{\omega}{\omega_p} = Q,$$

wobei der "Quantendefekt" Q das Frequenzverhältnis zwischen Laserfrequenz ω und Pumpfrequenz ω_p ist. Der zweite Term in der Klammer hat die Einheit einer Leistung. Man nennt ihn die "Pumpschwelle"

$$P_s := \hbar \omega_p \frac{A}{\alpha} \frac{1}{\sigma \tau} (T+L).$$

Mit diesen Abkürzungen schreibt sich die Ausgangsleistung kompakt als

$$P_{out} = \varepsilon (P_p - P_s)$$



Man erhält eine Gerade der Steigung ε und dem x-Achsenabschnitt P_s . Da es keine negative Leistungen geben kann, gibt es für $P_p < P_s$ nur die triviale Lösung $P_{out} = 0$. Die Pumpschwelle P_s markiert also die Pumpleistung bei der Laser anschwingt.

- Schwelle und Kleinsignalverstärkung

Die Pumpschwelle schreibt man oft in der Form

$$P_s = \frac{1}{g} (T + L)$$

mit dem Verstärkungskoeffizient

$$g := \frac{\alpha \sigma \tau}{A \hbar \omega_p}.$$

Er hat die Einheit 1/W. An der Schwelle ist die Pumpleistung identisch mit der Pumpschwelle

$$\begin{aligned} P_p &= P_s = \frac{1}{g} (T + L) \\ gP_p &= T + L. \end{aligned}$$

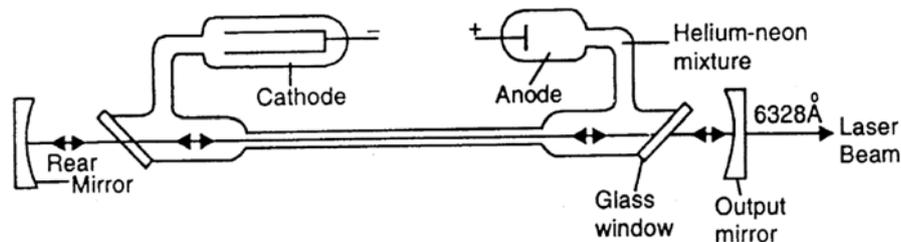
Da an der Schwelle die Verstärkung gerade den Verlusten $T + L$ entsprechen, ist das Produkt gP_p offenbar gerade die Verstärkung pro Umlauf, also der Faktor, um den die Intensität pro Umlauf erhöht wird. Dies motiviert den Namen für g als "Verstärkungskoeffizient". Die Interpretation des Produkts gP_p als Verstärkung gilt nur für kleine Intensitäten, also an der Schwelle. Für große Intensitäten im Resonator sättigt die Verstärkung. Man nennt gP_p daher auch die "Kleinsignalverstärkung".

Im Fall, dass $\varepsilon = Q$ steigt die Ausgangsleistung oberhalb der Schwelle linear mit der Pumpleistung mit der Steigung Q . Es wird also oberhalb der Schwelle jedes Pump-photon in ein Ausgangsphoton umgewandelt.

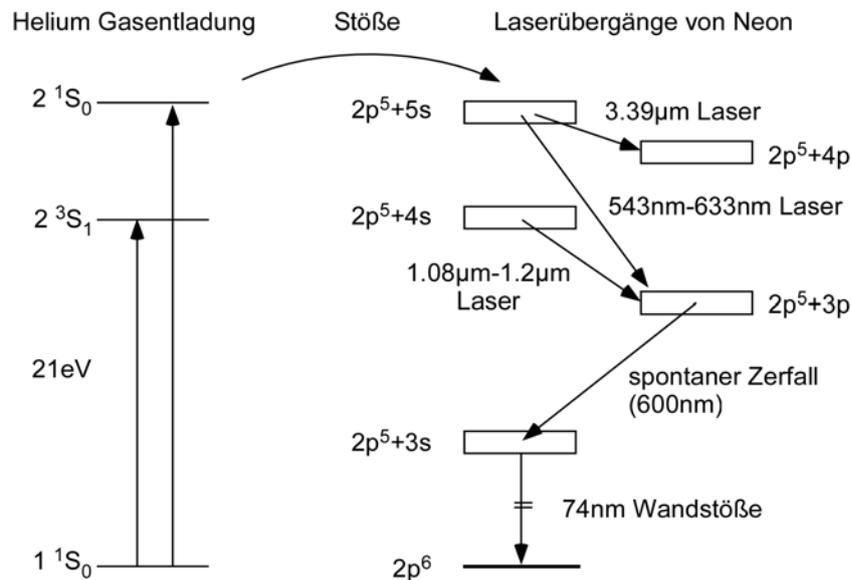
7.4 Laserbeispiele und Anwendungen

- Helium-Neon Laser

In einer Glaszelle wird eine Gasentladung mit Helium betrieben. Dem Gas sind etwa 10% Neon beigemischt. Die Glaszelle hat optische Fenster im Brewster-Winkel, die bei p-Polarisation das Licht ohne Reflektion transmittieren. Außerhalb der Zelle bilden zwei Spiegel einen optischen Resonator.



Das Termschema der Atome sieht vereinfacht folgendermaßen aus.



In der Gasentladung wird durch Stöße mit den Elektronen Helium vom Singulett-Grundzustand in Triplet und Singulett-Zustände der 2s-Schale angeregt. Diese Zustände leben ausreichend lange, um mit einem Neon-Atom zu stoßen und dabei die Anregungsenergie auf das Neon zu übertragen. Ein Elektron der abgeschlossenen 2p-Schale wird dabei in den 5s oder 4s-Zustand angeregt. Laserübergänge gibt es jetzt bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 543 nm bis 3.39 μm . Der prominenteste Übergang liefert rotes Licht mit einer Wellenlänge von 633 nm. Der stärkste Übergang ist im Infraroten bei 3.39 μm . Die tatsächliche Wellenlänge, bei der der Laser abstrahlt, wird durch die Wahl der Spiegel festgelegt. Das untere Laserniveau zerfällt schnell in einen Zustand, in dem das Elektron immer noch im 3s-Zustand angeregt ist. Ein optischer Zerfall in den Grundzustand ist nicht möglich da das Matrixelement aus Symmetriegründen verschwindet. Durch Stöße mit der Wand der Glaszelle zerfällt der Zustand dann doch in den Grundzustand.

Das abgestrahlte Licht ist wegen der Brewsterfenster polarisiert. Die Ausgangsleistung ist durch die nötigen Wandstöße auf einige 10 mW begrenzt. In der Regel schwingt im Resonator nur Licht mit einer Frequenz an. Der Laser ist daher nahezu monochromatisch und eignet sich gut für Interferometrie und Holographie.

- Single Mode Laser

Eine besondere Herausforderung ist die Konstruktion durchstimmbarer, monochromatischer Laser. In einem Resonator kann Licht nur existieren, wenn es nach einem Umlauf konstruktiv mit sich selbst interferiert. Die Wegstrecke eines Umlauf muss also

ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein. Für einen Stehwellenresonator der Länge L lautet diese Bedingung

$$\begin{aligned}q \cdot \lambda &= 2L \\ \lambda_q &= \frac{2L}{q}\end{aligned}$$

Die natürliche Zahl q numeriert also die verschiedenen "Moden" des Lichtfeldes. Für einen monochromatischen Laser muss sichergestellt sein, dass nur eine dieser Moden anschwingt. Dazu muss man zusätzliche optische Filter in den Resonator einbringen.

Außerdem muss der Laser durchstimmbar sein, was man in der Regel dadurch erreicht, dass man die Länge L mechanisch ändert. Dabei muss man oft auch die Filter im Resonator mit durchstimmen. Das Ganze kann also kompliziert werden.

- Gepulste Laser

Unterbricht man den optischen Resonator periodisch z.B. mit einem mechanischen Flügelrad, wird die stimulierte Emission periodisch unterbunden. Da der Pumpprozess aber weiterläuft, sammelt sich in den Dunkelzeiten eine Besetzung im angeregten Zustand an, die deutlich größer sein kann als die Gleichgewichtsbesetzung. In der Hellzeit springt der Laser daher besonders heftig an und gibt die aufgestaute Inversion in Form eines starken kurzen Lichtpulses ab. Diese Methode, Laserpulse zu bilden, nennt man Güteschaltung (englisch "Q-switching"). Heute gibt es eine Vielzahl von Methoden kurze Laserpulse zu erzeugen. Die kürzesten Pulse mit einer Länge von $< 1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ sind kürzer als die Dauer einer optischen Schwingung!

- Halbleiterlaser

Aus Galliumarsenid-Halbleiterdioden lassen sich ebenfalls sehr effiziente Laser bauen. Das Verständnis der Details benötigt die Kenntnis des Bändermodells der Festkörperphysik, was hier zu weit führt. Heute kann man Laserdioden mit Ausgangsleistungen von über 10 W bauen. Kontinuierlich betriebene, durchstimmbare Single-Mode-Dioden mit nachgeschaltetem Halbleiterverstärker gibt es bis etwa 5 W. Als gepulste Laser werden Diodenlaser in der Datenübertragung per Glasfaser eingesetzt. Halbleiterlaser sind vergleichsweise günstig, kompakt, direkt elektrisch ansteuerbar, sehr zuverlässig, unanfällig gegen mechanische Störungen und die Effizienz, mit der Strom aus der Steckdose in Licht umgewandelt werden kann, beträgt bis zu 30%. Halbleiterlaser lösen die konventionellen Laser derzeit in fast allen Bereichen ab. Ausnahmen sind extreme Kurzpulslaser und Hochleistungslaser zur Materialbearbeitung. Für solche Laser werden Blöcke von Halbleiterlaser immerhin zum Pumpen eingesetzt.

- Lidar

Man kann mit gepulsten Lasern chemische und physikalische Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten aus der Ferne messen. Solche Anlagen heißen LIDAR in Anlehnung an das bekannte Mikrowellen-RADAR.

1. Beispiel. Temperatur von N_2 in den oberen Schichten der Atmosphäre (Fuchao Liu and Fan Yi, *Optics Express* 22, 27833 (2014)). Man benutzt, dass das ro-vibronische Raman-Molekülspektrum von der Temperatur abhängt (siehe Kapitel 6). Mit einem gepulsten Laser wird die Atmosphäre angeregt und das Raman-gestreute Licht mit einem sehr empfindlichen Gitterspektrograph spektral zerlegt. An der relativen Stärke der Raman-Linien kann man die Temperatur ablesen. Berücksichtigt man die Laufzeit des Lichts und beobachtet nur Licht in einem bestimmten Zeitfenster nach Abgabe des Pulses, kann man die Temperatur in verschiedenen Höhen messen.

2. Beispiel. Salzgehalt von Wasser (Dahe Liu, Jianfeng Xu, Rongsheng Li, Rui Dai, Wenping Gong, *Optics Communications* 203, 335 (2002)). Ähnlich wie bei Raman-Spektren, kann man mit Licht auch akustische Wellen in Wasser anregen. Die Molekülschwingung wird dabei durch eine longitudinale Wasserdichtewelle ersetzt. Je nach Salzgehalt und Temperatur ist die Wellengeschwindigkeit unterschiedlich, was sich in einer Frequenzverschiebung des rückgestreuten Lichts bemerkbar macht. Die Raman-Streuung an Dichtewellen heißt Brillouin-Streuung. Mit derselben Methode lässt sich auch die Temperatur im Ozean messen (sehr lesbare Doktorarbeit dazu: Kai-Matthias Schorstein, Dissertation, Uni Darmstadt 2009)

- Guide-Star Laser

In etwa 90 km Höhe gibt es in der Atmosphäre eine etwa 10 km dicke Schicht aus atomarem Natrium. Leuchtet man diese Schicht auf der Frequenz der $D2$ oder $D1$ Linie an, beginnt das angeleuchtete Volumen aufgrund von Resonanzfluoreszenz zu leuchten. Auf diesen so erzeugten künstlichen Stern kann man die adaptive Optik eines Teleskops scharf stellen. Die Turbulenzen der Atmosphäre können durch permanentes Nachstellen der Spiegelform ausgegletet werden. Man erhält Bilder, die schärfer sind als die besten Bilder, die man mit Weltraumteleskopen wie z.B. dem Hubble-Teleskop aufnehmen kann. Anders als einen natürlichen "guide star" kann man einen "laser guide star" beliebig am Himmel positionieren insbesondere in der Richtung, in der man die Aufnahmen machen möchte.

- Optische Pinzette

Laserlicht ist intensiv und lässt sich auf sehr kleine Flächen bündeln. Auf diese Weise erhält man große Intensitätsgradienten. Staubteilchen aber auch Zellen, Bakterien, Viren und sogar Moleküle und Atome werden durch so genannte Dipolkräfte in den Fokus eines Laserstrahls gezogen. Wie mit einer Pinzette kann man kleinste Objekte festhalten und bewegen. In der Regel bindet man das zu untersuchende Objekt mit biochemischen Methoden an eine kleine Plastikugel von wenigen 100 nm Durchmesser, die man dann mit dem Laser festhält.

Wie kommt es zu der Dipolkraft. Dazu betrachten wir die Energie E eines Dipols ρ im Feld des Lasers mit räumlich variablen Amplitude $\vec{F}(\vec{r})$

$$E(\vec{r}) = -\vec{\rho} \cdot \vec{F}(\vec{r}) \cdot \cos(\omega t)$$

Da das Dipolmoment durch das Feld induziert wird, stehen $\vec{\rho}$ und \vec{F} parallel,

$$E(\vec{r}) = -\rho \cdot F(\vec{r}) \cdot \cos(\omega t).$$

Das Zweiniveaumodell liefert für den Erwartungswert des Dipols

$$\langle \rho \rangle = M_z \frac{\Omega}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \left(\delta \cos(\omega t) - \frac{\gamma}{2} \sin(\omega t) \right).$$

Die beleuchteten Materialien sind transparent und haben ihre Resonanzfrequenz typischerweise weit oberhalb der Lichtfrequenz. Für große rote Verstimmung ($\delta \ll 0$) kann man nähern

$$\langle \rho \rangle = M_z \frac{\Omega}{\delta} \cos(\omega t).$$

Die Rabi-Frequenz ist proportional zur Feldamplitude und dem Betrag des Matrixelements

$$\Omega = \frac{1}{\hbar} |M_z| F(\vec{r}).$$

Alles zusammen ergibt

$$\begin{aligned} E(\vec{r}) &= -M_z \frac{\frac{1}{\hbar} |M_z| F(\vec{r})}{\delta} \cos(\omega t) \cdot F(\vec{r}) \cdot \cos(\omega t) \\ &= \frac{M_z^2}{\hbar \delta} F^2(\vec{r}) \cdot \cos^2(\omega t) \end{aligned}$$

(Achtung: $M_z < 0$). Im zeitlichen Mittel ist

$$\langle \cos^2(\omega t) \rangle = \frac{1}{2}$$

und man erhält die ortsabhängige Energie

$$E(\vec{r}) = \frac{1}{2} \frac{M_z^2}{\hbar \delta} F^2(\vec{r}).$$

Das Feld hängt mit der Intensität zusammen

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 F_z^2$$

so dass

$$E(\vec{r}) = \frac{M_z^2}{\hbar \delta c \varepsilon_0} I(\vec{r}).$$

Die Kraft \vec{K} erhält man durch Ableiten der Energie nach dem Ort,

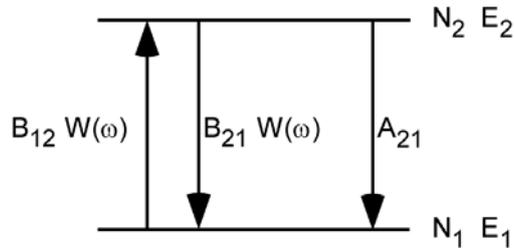
$$\vec{K} = -\vec{\nabla} E = -\frac{1}{\hbar c \varepsilon_0} \cdot \frac{M_z^2}{\delta} \cdot \vec{\nabla} I(\vec{r}).$$

Da $\delta < 0$ werden die Teilchen in Richtung hoher Intensität gezogen, d.h. in den Brennpunkt des Lasers.

7.5 Einsteinsches Modell des schwarzen Strahlers

- Einsteins Photonenmodell

Einstein war der erste, der das Photons als physikalische Realität ernst genommen hat. Er suchte eine Gleichung, mit der man die Erzeugung und Vernichtung von Photonen beschreiben kann und schlug ohne tiefere Begründung eine Ratengleichung vor, die wie oben in Abschnitt 7.1 drei Terme hat. Allerdings hatte Einstein die Wechselwirkung mit Licht betrachtet, dessen spektrale Breite viel größer ist als die Breite der atomaren Resonanz. Er konnte mit seinem Modell die Plancksche Strahlungsformel reproduzieren und durch Vergleich mit Planck's Ergebnis die freien Parameter seines Modells einschränken. Für uns ist die Diskussion nicht nur von historischem Interesse, sondern dient dazu, einen Zusammenhang zwischen dem Übergangsmatrixelement M und der spontanen Zerfallsrate γ herzustellen. Bei der Diskussion über die kohärente und inkohärente Abstrahlung in Kapitel 3 haben wir mit der Behauptung $\eta = \gamma/2$ diesen Zusammenhang vorweggenommen.



Anders als oben bezeichnet Einstein den Grundzustand mit 1 und den angeregten Zustand mit 2. Er beschreibt die Absorption und die stimulierte Emission durch die Raten

$$\Gamma_{abs} = N_1 B_{12} W(\omega)$$

und

$$\Gamma_{em} = N_2 B_{21} W(\omega).$$

Sie hängen linear von der spektralen Energiedichte des Lichtfeldes $W(\omega)$ bei der Bohrfrequenz $\omega = \omega_0$ ab und von den zunächst unabhängigen Koeffizienten B_{12} und B_{21} , die als unbekannte Parameter die Details der mikroskopischen Physik erfassen soll. Die spontane Emissionrate lautet wie oben

$$\Gamma_{sp} = N_2 A.$$

Der Parameter A ist ebenfalls unbekannt. Um mehr über die Koeffizienten zu erfahren, hat Einstein sein Modell mit dem schwarzen Strahler verglichen.

- Schwarzen Strahler

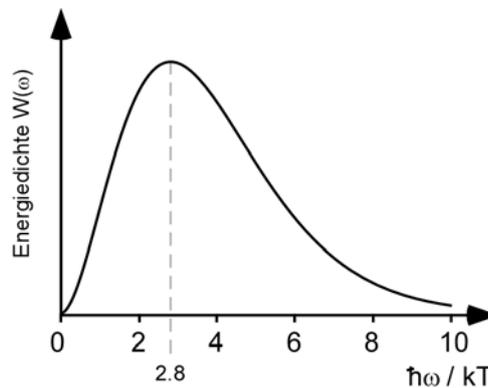
Der "Schwarze Strahler" ist üblicherweise Gegenstand der Theorievorlesungen über Quantenmechanik. Wir werden ihn daher hier nur zitieren und das Wesentliche zusammenfassen.

Als Schwarzen Strahler bezeichnet man ein Objekt, das nur aufgrund seiner Temperatur elektromagnetische Strahlung abgibt. Beispiele sind der Faden einer Glühlampe, die Sonne oder die kosmische Hintergrundstrahlung. Reale Objekte strahlen nur näherungsweise wie ein schwarzer Strahler. Er ist also eine Idealisierung. Seine Bedeutung erlangte er Ende des 19. Jahrhunderts als es einem nicht gelang, mit Hilfe der Maxwell'schen Elektrodynamik auszurechnen, mit welcher spektralen Verteilung und mit welcher Gesamtleistung ein glühendes Stück Metall Licht abstrahlt. Mit beginnender Elektrifizierung des Alltags insbesondere bei der Einführung der Glühlampe war das auch ein technisches Problem, für das sich z.B. der TÜV interessierte. Die Lösung hat Max Planck im Jahre 1900 entdeckt. Er führte die Quantisierung der Lichtenergie ein und begründete damit die Quantenphysik. Seine Strahlungsformel,

$$W(\omega) d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega,$$

wurde berühmt und 1918 mit dem Nobelpreis geehrt. Sie beschreibt die spektrale Energiedichte $W(\omega)$, also die elektromagnetische Energie pro Volumen und pro Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$. Neben der Lichtgeschwindigkeit c und der Boltzmann-Konstante k_B enthält die Strahlungsformel nur noch die von Planck eingeführte Konstante

$$h = 2\pi \cdot \hbar = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}.$$



- Beschreibung des schwarzen Strahlers mit dem Ratenmodell

Das Ratenmodell beschreibt den schwarzen Strahler, indem man den Gleichgewichtszustand sucht, bei dem sich die Besetzungen nicht mehr ändern. Für verschwindende Ableitung z.B. der Grundzustandsbesetzung erhält man

$$\dot{N}_1 = 0 = N_2 A - N_1 B_{12} W(\omega) + N_2 B_{21} W(\omega).$$

Umstellen liefert die Energiedichte

$$W(\omega) = \frac{A}{\frac{N_1}{N_2} B_{12} - B_{21}}.$$

Die Atome sind in Kontakt mit einem thermischen Bad der Temperatur T . Die Wahrscheinlichkeit, ein Atom bei der Energie E_i zu finden, ist daher durch den Boltzmann-Faktor gegeben,

$$N_i \sim e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

mit $i = 1, 2$. Das Verhältnis der Atomzahlen ist daher

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}} = e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} = e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

Der Ausdruck für die Energiedichte

$$W(\omega) = \frac{A}{B_{21}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \frac{B_{12}}{B_{21}} - 1}.$$

erhält damit dieselbe Form wie die Plancksche Strahlungsformel und wird mit ihr identisch, wenn

$$B_{12} = B_{21} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} A$$

Es gibt also nur noch einen unabhängigen Parameter.

- Natürliche Zerfallsrate

Schaltet man das einfallende Licht plötzlich aus, erhält man für die Atomzahl im angeregten Zustand die Gleichung

$$\dot{N}_2 = -AN_2$$

mit der Lösung

$$N_2(t) = N_0 e^{-At}.$$

Der Parameter A ist also die Zerfallsrate des angeregten Zustands.

$$A = \gamma_{\parallel} = \frac{1}{\tau} = \gamma.$$

Der Zerfall ist unabhängig von äußeren Einflüssen und findet immer statt. Man nannte ihn daher "natürlichen Zerfall". Heute wissen wir, dass die Vakuumfluktuationen für den Zerfall verantwortlich sind.

- Vergleich mit dem Zweiniveaumodell

Einstein hat unpolarisiertem Licht mit einem Spektrum betrachtet, das viel breiter ist als die atomare Resonanz. Wir müssen daher die Ratengleichung aus Abschnitt 7.1

$$\frac{d}{dt}\rho_{11} = -\frac{1}{2}\frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp}}\frac{1}{1+(\delta/\gamma_{\perp})^2}(2\rho_{11}-1) - \gamma_{\parallel}\rho_{11}$$

über alle Lichtfrequenzen mitteln. Das betrifft den Vorfaktor, der die Verstimmung enthält,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp}} \frac{1}{1+(\delta/\gamma_{\perp})^2} d\delta &= \frac{1}{2} \Omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1+(\delta/\gamma_{\perp})^2} d\left(\frac{\delta}{\gamma_{\perp}}\right) \\ &= \frac{1}{2} \Omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1+x^2} dx \\ &= \frac{1}{2} \Omega^2 \cdot \pi. \\ &= \frac{\pi}{4} \gamma_{\parallel}^2 \frac{I}{I_{sat}}. \end{aligned}$$

Um die Lichtstärke auszudrücken, benutzt Einstein die spektrale Energiedichte $W(\omega)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(\omega) d\omega := \frac{I}{c}.$$

Die beiden Integrale hängen offenbar über die Intensität zusammen

$$\begin{aligned} \frac{4I_{sat}}{\pi\gamma_{\parallel}^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp}} \frac{1}{1+(\delta/\gamma_{\perp})^2} d\delta &= I = c \cdot \int_{-\infty}^{\infty} W(\omega) d\omega \\ &= c \cdot \int_{-\infty}^{\infty} W(\delta) d\delta \end{aligned}$$

Vergleich der Integranden ergibt

$$\begin{aligned} \frac{4I_{sat}}{\pi\gamma_{\parallel}^2} \frac{1}{2} \frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp}} \frac{1}{1+(\delta/\gamma_{\perp})^2} &= c \cdot W(\delta) \\ \frac{1}{2} \frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp}} \frac{1}{1+(\delta/\gamma_{\perp})^2} &= \frac{\pi\gamma_{\parallel}^2 c}{4I_{sat}} \cdot W(\delta) \end{aligned}$$

Die spektrale Energiedichte ändert sich in Einsteins Szenario mit der Frequenz nur wenig, zumindest in dem Frequenzbereich, in dem das Atom seine Resonanz aufweist. Wir können also setzen

$$W(\delta) \simeq W(\delta=0) = W(\omega_0)$$

Einsetzen in die Gleichung für ρ_{11} ergibt

$$\frac{d}{dt}\rho_{11} = -\frac{\pi\gamma_{\parallel}^2 c}{4I_{sat}} \cdot W(\omega_0) \cdot (2\rho_{11} - 1) - \gamma_{\parallel}\rho_{11}$$

und mit den Ersetzungen N_1 , N_2 und A von oben erhält man die "Einsteinsche Raten-gleichung"

$$\begin{aligned}\dot{N}_2 &= \frac{\pi\gamma_{\parallel}^2 c}{4I_{sat}} \cdot W(\omega_0) \cdot (N_1 - N_2) - A \cdot N_2 \\ &= B \cdot W(\omega_0) \cdot N_1 - B \cdot W(\omega_0) \cdot N_2 - A \cdot N_2,\end{aligned}$$

wobei

$$B = \frac{\pi\gamma_{\parallel}^2 c}{4I_{sat}}.$$

Mit

$$I_{sat} = \frac{1}{4}c\varepsilon_0 \left(\frac{\hbar\gamma_{\parallel}}{M}\right)^2$$

erhält man

$$B = \frac{\pi\gamma_{\parallel}^2 c}{4I_{sat}} = \frac{\pi\gamma_{\parallel}^2 c}{4 \cdot \frac{1}{4}c\varepsilon_0 \left(\frac{\hbar\gamma_{\parallel}}{M}\right)^2} = \frac{\pi}{\varepsilon_0\hbar^2} M^2$$

Das Matrixelement M bezieht sich auf Anregung mit unpolarisiertem Licht.

- Matrixelement und natürliche Lebensdauer

Der Zusammenhang zwischen den Einsteinkoeffizienten

$$B = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3} A = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3} \gamma$$

und dem Matrixelement

$$B = \frac{\pi}{\varepsilon_0\hbar^2} M^2$$

kann man kombinieren, um die natürliche Lebensdauer durch das Matrixelement auszu-drücken.

$$\begin{aligned}\frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3} \gamma &= \frac{\pi}{\varepsilon_0\hbar^2} M^2 \\ \gamma &= \frac{\omega^3}{\pi\varepsilon_0 c^3 \hbar} M^2\end{aligned}$$

- Polarisiertes Licht

In diesem Ausdruck wird die Anregung durch unpolarisiertes Licht angenommen. Tatsächlich ist die Anregung mit unpolarisiertem Licht dreimal weniger effizient als mit polarisiertem Licht (was wir hier nicht begründen).

$$M^2 = \frac{1}{3}M_z^2$$

Für linear polarisiertes Licht gilt damit

$$\gamma = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} M_z^2.$$

Mit der Definition aus Kapitel 3 im Zusammenhang mit der Diskussion der Kohärenz des gestreuten Lichts

$$\eta := \frac{\omega^3 M_z^2}{6\pi\epsilon_0 c^3 \hbar},$$

erhält man den dort verwendeten Zusammenhang

$$\eta = \frac{\gamma}{2}.$$

- Wirkungsquerschnitt

Wir können jetzt auch den Wirkungsquerschnitt kompakter schreiben. Ersetzt man in der Definition von oben,

$$\sigma = \frac{\omega}{c\epsilon_0 \hbar \gamma_{\perp}} M_z^2,$$

das Matricelement, ergibt sich

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\omega}{c\epsilon_0 \hbar \gamma_{\perp}} \gamma \frac{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar}{\omega^3} = 3\pi \frac{\gamma}{\gamma_{\perp}} \frac{c^2}{\omega^2} \\ &= 3\pi \frac{\gamma}{\gamma_{\perp}} \frac{1}{k^2} = 3\pi \frac{\gamma}{\gamma_{\perp}} \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^2 \\ &= \frac{3}{4\pi} \frac{\gamma}{\gamma_{\perp}} \lambda^2 \end{aligned}$$

Für ein Zweiniveausystem, das nur durch die Vakuumsfluktuationen gedämpft wird gilt (siehe Kapitel 2)

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\perp}} = \frac{\gamma_{\parallel}}{\gamma_{\perp}} = 2$$

und damit lautet der Wirkungsquerschnitt für polarisiertes Licht

$$\sigma_p = \frac{6}{\pi} \left(\frac{\lambda}{2} \right)^2.$$

Für unpolarisiertes Licht ist der Querschnitt um ein Drittel kleiner

$$\sigma_u = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\lambda}{2} \right)^2 .$$

Der Wirkungsquerschnitt hängt also nur noch von der Wellenlänge der resonanten Strahlung ab! Er ist von der Größenordnung λ^2 und damit sehr viel größer als die physikalische Fläche des Atoms. Das Licht "sieht" Atome unscharf vergrößert was man auch erwartet, wenn man bedenkt, dass man mit einem Lichtmikroskop nur eine Auflösung von etwa λ erreicht.

8. Radiofrequenz-Spektroskopie

Bisher haben wir nur die Wirkung eines elektrischen Feldes auf ein Atom betrachtet. Sie beruht auf der Energie des elektrischen Dipolmoments im elektrischen Feld,

$$H = -\vec{\rho} \cdot \vec{F}.$$

Welche Physik erhält man, wenn man nach der Wirkung

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

eines äußeren Magnetfeldes auf das magnetischen Moment des Atoms fragt? Es stellt sich heraus, dass man mit einem externen Magnetfeld künstliche Zweiniveausysteme herstellen kann und mit zusätzlichen, zeitlich oszillierenden Feldern auch Übergänge zwischen dessen Zuständen anregen kann. Technisch liegen die interessanten Frequenzen im Radio- und Mikrowellen Bereich von einigen MHz bis zu einigen zehn GHz. Man hat es also nicht mehr mit Licht und Lasern zu tun sondern mit Funk- und Radar- und Mikrowellentechnologie. Neben der in Kapitel 3 und 7 diskutierte Laserspektroskopie ist die Radio- und Mikrowellenspektroskopie ein zweites wichtiges Anwendungsfeld in der Atom- und Molekülphysik.

8.1 Magnetisches Moment im Magnetfeld

Als Beispiel für ein Teilchen mit magnetischem Moment in einem äußeren Magnetfeld können wir uns ein Elektron vorstellen oder aber auch ein Proton oder einen Atomkern.

- Hamilton-Operator

Die Energie eines allgemeinen magnetischen Dipolmoments $\vec{\mu}$ in einem Magnetfeld \vec{B} lautet

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}.$$

Mit dem Spin des Elektrons ist ein magnetisches Moment verbunden.

$$\frac{\vec{\mu}}{\mu_{Bohr}} = g \frac{\vec{S}}{\hbar}$$

Auflösen nach $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu} = \mu_{Bohr} g \frac{\vec{S}}{\hbar}$$

und Einsetzen der Pauli-Matrizen ergibt

$$\vec{\mu} = \mu_{Bohr} g \frac{\hbar}{2} \frac{\vec{\sigma}}{\hbar} = \frac{g}{2} \mu_{Bohr} \vec{\sigma}.$$

Der Hamilton lautet dann

$$\begin{aligned} H &= -\frac{g}{2} \mu_{Bohr} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \\ &= -\frac{g}{2} \mu_{Bohr} \left(B_x \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + B_y \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + B_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \end{aligned}$$

- Hamilton für ein homogenes Feld

Wir betrachten ein räumlich homogenes Feld, legen die Quantisierungsachse parallel zum Feld und nennen diese Richtung z-Achse.

$$\vec{B} = B\vec{e}_z.$$

Der Hamilton reduzierte sich auf

$$H = \frac{1}{2}\hbar\omega_L \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

mit der Abkürzung

$$\omega_L := -g \frac{\mu_{Bohr}}{\hbar} B = \frac{-g}{2} \frac{e}{m} B$$

Die Frequenz ω_L heißt Larmor-Frequenz und ist ein Maß für die Stärke des Magnetfeldes. Für ein Elektron ist $g < 0$ und ω_L positiv.

Wir haben also ein künstliches Zweiniveausystem konstruiert, dessen Bohrfrequenz der Larmorfrequenz entspricht die man mit der Stärke des angelegten Magnetfeldes variieren kann.

- Eigenzustände

Die Eigengleichung

$$H\vec{\phi} = E\vec{\phi}$$

hat offenbar die Lösungen

$$\vec{\phi}_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ zur Energie } E_+ = \frac{1}{2}\hbar\omega_L$$

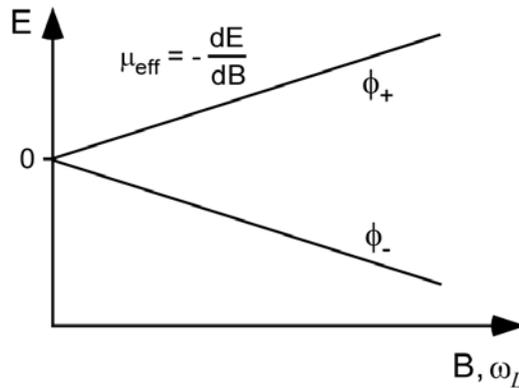
und

$$\vec{\phi}_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ zur Energie } E_- = -\frac{1}{2}\hbar\omega_L$$

Die Lösungen der entsprechenden zeitabhängigen Schrödingergleichung lauten

$$\begin{aligned} \vec{\phi}_+(t) &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_L/2)t} \\ \vec{\phi}_-(t) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega_L/2)t} \end{aligned}$$

Im äußeren Magnetfeld wird die Energieentartung der beiden Spinzustände aufgehoben und die beiden Energien verschieben sich linear mit dem Magnetfeld mit umgekehrten Vorzeichen. Der Betrag der Verschiebung beträgt 1.4 MHz / G. Mit einfachen Mitteln kann man mit Feldern von wenigen 10 G ein Zweiniveausystem konstruieren, dessen Energieabstand im Bereich einige 10 MHz liegt und mit dem angelegten Feld variiert werden kann.



Ein Diagramm, das die Energie der Eigenzustände in Abhängigkeit des Magnetfeld darstellt, nennt man Zeeman-Diagramm. Dieses hier ist sehr einfach. Später lernen wir noch interessantere Diagramme kennen. Die negative Steigung der Kurven nennt man manchmal "effektives magnetisches Moment" μ_{eff} . Das ist bei einem solchen linearen Diagramm trivial, da $E = -\mu \cdot B$. Allgemeine Zeeman-Diagramme können gekrümmt sein. Das effektive magnetische Moment hängt dann vom Magnetfeld ab.

- Allgemeine Lösung

Eine allgemeinen Lösung kann man als Überlagerung der Eigenzustände schreiben

$$\vec{\phi}(t) = c_1 \vec{\phi}_+(t) + c_2 \vec{\phi}_-(t).$$

Wir zerlegen die Koeffizienten in Betrag und Winkel

$$\begin{aligned} c_1 &= |c_1| e^{i\varphi_1} \\ c_2 &= |c_2| e^{i\varphi_2}. \end{aligned}$$

Da wegen der Normierung

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

kann man die Beträge als Kreisprojektionen schreiben

$$\begin{aligned} |c_1| &= \cos(\theta) \\ |c_2| &= \sin(\theta). \end{aligned}$$

Damit haben wir den "Mischungswinkel" $\theta \in (0, \pi/2)$ eingeführt. Die allgemein Lösung lautet jetzt

$$\begin{aligned} \vec{\phi}(t) &= \cos(\theta) e^{i\varphi_1} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_L/2)t} + \sin(\theta) e^{i\varphi_2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega_L/2)t} \\ &= e^{i\varphi_1} e^{-i(\omega_L/2)t} \left(\cos(\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sin(\theta) e^{i(\omega_L t - \Delta\varphi)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \\ \Delta\varphi &: = \varphi_1 - \varphi_2 \end{aligned}$$

- Erwartungswert des Spins

Wir können uns den allgemeinen Zustand besser veranschaulichen, wenn wir den Erwartungswert des Spinoperators

$$\langle \vec{S} \rangle = \begin{pmatrix} \langle S_x \rangle \\ \langle S_y \rangle \\ \langle S_z \rangle \end{pmatrix}$$

betrachten. Für die x-Komponente erhält man

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \left(e^{i\varphi_1} e^{-i(\omega_L/2)t} \left(\cos(\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sin(\theta) e^{i(\omega_L t - \Delta\varphi)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \right)^* \cdot \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \times e^{i\varphi_1} e^{-i(\omega_L/2)t} \left(\cos(\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sin(\theta) e^{i(\omega_L t - \Delta\varphi)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \\ &= \frac{\hbar}{2} \left(\cos(\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sin(\theta) e^{-i(\omega_L t - \Delta\varphi)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \\ &\quad \times \left(\cos(\theta) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \sin(\theta) e^{i(\omega_L t - \Delta\varphi)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right) \\ &= \frac{\hbar}{2} \left(\cos(\theta) \sin(\theta) e^{i(\omega_L t - \Delta\varphi)} + \sin(\theta) \cos(\theta) e^{-i(\omega_L t - \Delta\varphi)} \right) \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos(\theta) \sin(\theta) \left(e^{i(\omega_L t - \Delta\varphi)} + e^{-i(\omega_L t - \Delta\varphi)} \right) = \frac{\hbar}{2} \cdot \sin 2\theta \cdot \cos(\omega_L t - \Delta\varphi) \end{aligned}$$

entsprechend ist

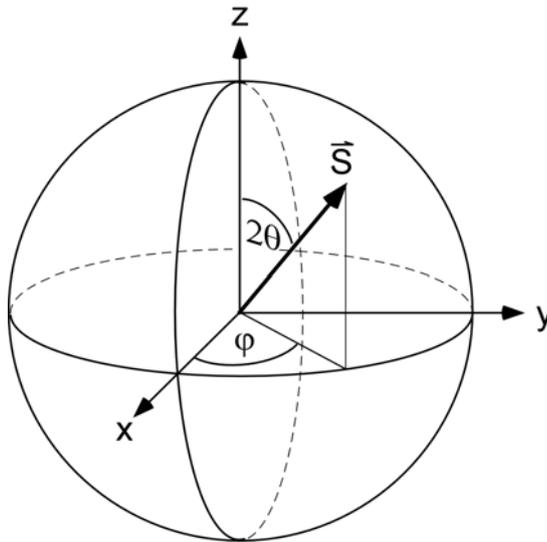
$$\langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \cdot \sin 2\theta \cdot \cos(\omega_L t - \Delta\varphi)$$

und

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) = \frac{\hbar}{2} \cos(2\theta).$$

- Darstellung eines Zweiniveausystems auf der Blochkugel

Dies ist gerade die Beschreibung des Spinvektors in Polarkoordinaten mit dem Polwinkel 2θ und dem Azimutwinkel $\varphi = \omega_L t - \Delta\varphi$. Die Darstellung der Spinzustände als Punkte auf einer Kugeloberfläche nennt man "Blochkugel".



Befindet sich das System in einem Energie-Eigenzustand, ist entweder $c_1 = 1$ und $c_2 = 0$ oder umgekehrt $c_1 = 0$ und $c_2 = 1$, d.h. $\theta = 0$ bzw. $\theta = 90^\circ$. In beiden Fällen verschwinden die Erwartungswerte für die x- und y-Komponente des Spins und nur die z-Komponente hat einen von Null verschiedenen Wert von $\pm\hbar/2$. Entsprechend spricht man von „spin-up“- und „spin-down“-Zuständen. Befindet sich das System in einer Überlagerung des spin-up und spin-down Zustands, ist der Zustand zeitlich nicht mehr konstant und der Spin rotiert in der x-y-Ebene mit der Larmor-Frequenz.

Den allgemeinen Zustand eines beliebigen Zweiniveausystems kann man sich immer als Vektor in einem fiktiven dreidimensionalen Spinraum veranschaulichen. Man nennt allgemein Zweiniveausysteme manchmal auch „Pseudospin-Systeme“.

- Übergänge

Kann man Übergänge zwischen den Zuständen induzieren? Dazu betrachten wir ein zusätzliches Wechselfeld in x-Richtung mit Kreisfrequenz ω . Der Hamilton lautet jetzt

$$\begin{aligned} H &= \frac{g}{2}\mu_{Bohr} \left(B_x \cos(\omega t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + B_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega_L \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \hbar\Omega \cos(\omega t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

mit der Abkürzung

$$\Omega := \frac{g}{2}\mu_{Bohr} B_x = \frac{1}{2} \frac{e}{m} B_x.$$

Der Hamilton hat exakt die Form des periodisch gestörten Zweiniveausystems, das wir in Kapitel 2 ausführlich diskutiert haben. Die Larmorfrequenz übernimmt die Rolle der Bohrfrequenz ω_0 als Maß für den Energieabstand beider Zustände. Die Rabi-Frequenz

Ω ist auch hier das Maß für die Stärke der periodischen Störung. Wir können die Erkenntnisse von Kapitel 2 direkt übernehmen.

- Spontane Emission

Bei Übergängen im Radiofrequenz und Mikrowellenbereich ist die Dämpfung aufgrund der Vakuumfluktuationen vernachlässigbar. Die spontane Zerfallsrate skaliert mit ω_0^3 und ist für Werte im MHz-Bereich viele Größenordnungen kleiner als im optischen Bereich. Das Ratenmodell ist daher nicht anwendbar und die Rabi-Oszillationen,

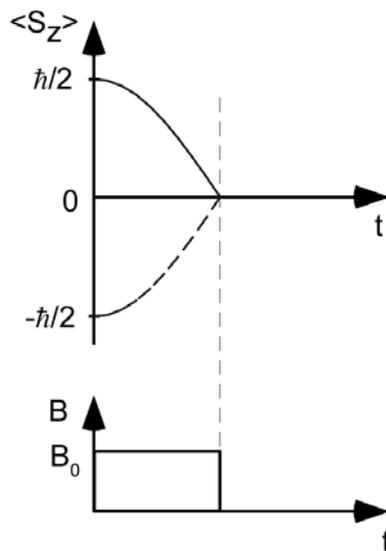
$$\rho_{11}(t) = \left(\frac{\Omega}{\tilde{\Omega}}\right)^2 \sin^2\left(\frac{1}{2}\tilde{\Omega}t\right)$$

$$\tilde{\Omega} = \sqrt{\Omega^2 + \delta^2}$$

dämpfen nicht aus. Anders als bei optischen Übergängen (Kapitel 3) gibt es keine eingeschwungene Lösung und keine Streurrate, mit der wir die Spektroskopie beschreiben können. Ein Ratenmodell ist ohne Dämpfung auch nicht möglich.

- $\pi/2$ -Puls

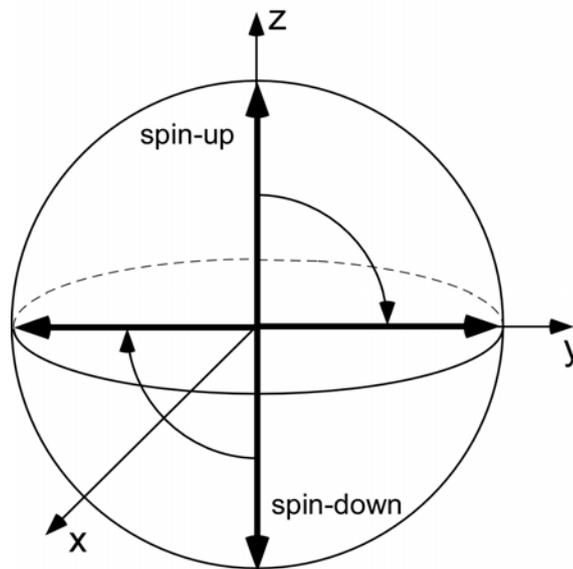
Typischerweise manipuliert man den aktuellen Zustand, indem man das oszillierende Feld in Resonanz stimmt ($\omega = \omega_L$) und nur für eine bestimmte Zeit einschaltet. Man unterscheidet verschiedene Pulstypen. Bei einem " $\pi/2$ -Puls" schaltet man das Wechselfeld nur solange ein, bis sich der Spinvektor aufgrund der Rabi-Oszillation gerade um 90° gedreht hat.



Die Dauer $t_{\pi/2}$ des Pulses erfüllt die Bedingung

$$t_{\pi/2} \cdot \Omega = \frac{\pi}{2}$$

Durch einen $\pi/2$ -Puls wird der Spin-up-Zustand in eine Überlagerung von spin-up und spin-down-Zustand überführt. Der Zustandsvektor auf der Blochkugel hat sich um die x-Achse vom Nordpol zum Äquator gedreht. Der Mischungswinkel beträgt dann 45° . Die Wahrscheinlichkeit, das System im angeregten Zustand zu finden, ist genau wie für den Grundzustand jeweils 50% und der Erwartungswert für die z-Komponente des Spins verschwindet. Ist das System ursprünglich im spin-down-Zustand dreht sich der Zustandsvektor im selben Drehsinn um die x-Achse in die Äquatorebene, so dass der Zustand dem transformierten spin-up-Zustand gerade gegenüber liegt.

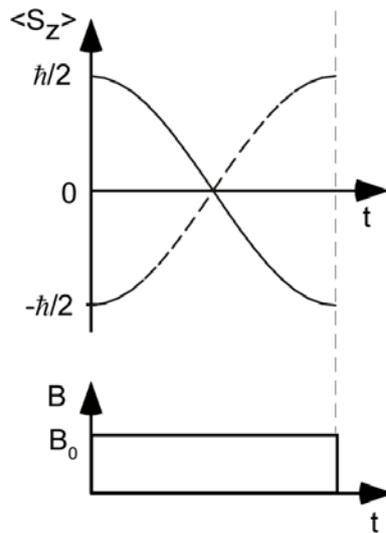


Nach dem Puls rotieren die transformierten Zustände in der Äquatorebene mit der Larmor-Frequenz.

- π -Puls

Ein Puls der doppelten Länge, $t_\pi = 2 \cdot t_{\pi/2}$, erfüllt die Bedingung

$$t_\pi \cdot \Omega = \pi.$$



Er dreht den Zustand um die x-Achse um 180° . Alle Punkte auf der Bloch-Kugel, die in der y-z-Ebene liegen, werden am Ursprung gespiegelt. Insbesondere wird der Nordpol in den Südpol transformiert, d.h. die Besetzung des spinup-Zustands geht über in die Besetzung des spindown-Zustands und umgekehrt. Die beiden Schnittpunkte der Bloch-Kugel mit der x-Achse bleiben unverändert.

8.2 Kernspinresonanz

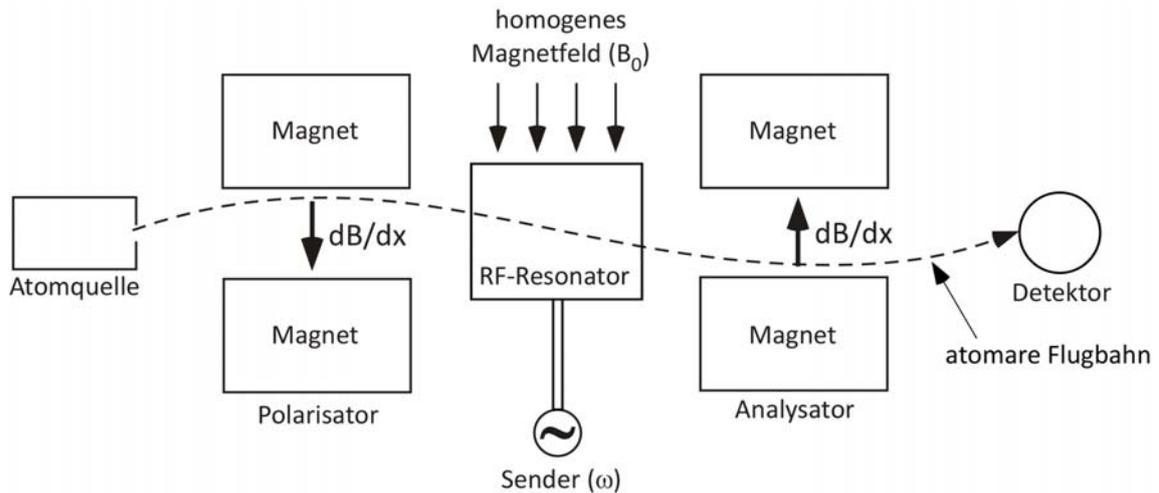
Die im letzten Abschnitt beschriebene Methode eignet sich dazu, den atomaren Kernspin zu untersuchen. Bei hochgenauer Spektroskopie des Kernspins, kann man, ähnlich wie bei der Raman-Spektroskopie, chemische Verbindungen identifizieren. Das hat zahlreichen Anwendungen in der Chemie, der Biologie, der Medizin bis hin zu Drogen und Sprengstofftests z.B. an Flughäfen.

- Moleküle mit Kernspin

Um das wesentlich kleinere magnetische Moment des Kerns beobachten zu können, muss das sonst dominante magnetische Moment der Hülle verschwinden. Geeignet sind z. B. Hg, Cu, C, S, H_2O , CaO, CO_2 , H_2 , NH_3 . Es gibt also eine ganze Reihe biologisch und medizinisch interessanter Verbindungen, bei denen das gesamte magnetische Moment nur durch den Kern erzeugt wird. Am wichtigsten ist dabei sicherlich Wasser. Es kommt überall im Körper vor und eignet sich daher für medizinische Anwendungen. Da der Kernspin von ^{16}O Null ist, basiert das magnetische Moment von Wasser auf den Kernspins der beiden Wasserstoffkerne, also den Protonen.

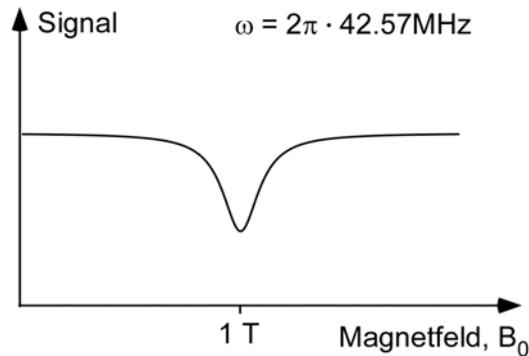
- Rabi-Apparatur

Werfen wir zunächst einen Blick auf die historische Apparatur von I. Rabi, der sich ab 1930 für Kernspins zu interessieren begann und für seine Arbeiten 1944 den Nobelpreis bekam.



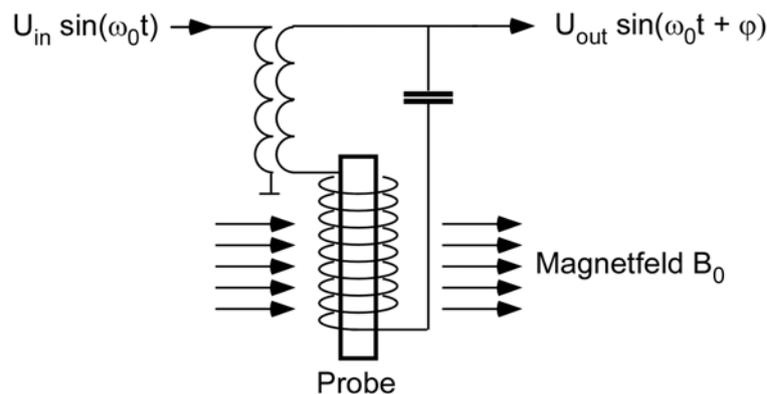
Wie im Experiment von Stern und Gerlach fliegen die Atome zunächst durch ein inhomogenes Magnetfeld, wo sie aus ihrer Bahn abgelenkt werden. Danach durchlaufen die Atome eine Wechselwirkungsregion mit einem starken statischen Magnetfeld B_0 in z-Richtung und einem schwächeren magnetisches Wechselfeld in x-Richtung. Das x-Feld wird in einem Mikowellenresonator erzeugt und hat eine feste Frequenz ω . Im Resonator erfolgt die Anregung des Übergangs. Danach werden die Atome in eine weiteren Magnet abgelenkt, aber diesmal in die Gegenrichtung. Am Ende werden die Atome nachgewiesen, die die Apparatur erfolgreich durchlaufen haben.

Das statische Feld wird verändert und die Atomzahl gegen das z-Feld aufgetragen. Wenn der Kernspin in der Wechselwirkungsregion einen Übergang macht, wird das Atom im zweiten Magnet weiter noch unten abgelenkt und kommt nicht im Detektor an. Man erhält einen Einbruch für ein Magnetfeld, bei dem die Larmor-Frequenz der Frequenz des Wechselfeldes entspricht. Man verwendet dabei möglichst große Magnetfelder. Bei einem Magnetfeld von $B_0 = 1 \text{ T}$ liegt die Larmor-Frequenz für H_2 bei 42 MHz.



- Kernspinresonanz-Spektroskopie

Heute wird Kernspinspektroskopie z.B. von medizinischen Proben mit Hilfe von Schwingkreisen durchgeführt. Die Probe befindet sich in einem starken statischen Magnetfeld im Kern einer Spule, die zusammen mit einem Kondensator einen Schwingkreis bildet.



Man beobachtet Phase $\varphi(B_0)$ und Stärke $U_{out}(B_0)$ der Wechselspannung im Schwingkreis als Funktion der Stärke des statischen Magnetfeldes B_0 . Stimmt die Larmorfrequenz mit der Frequenz des in der Spule resonant schwingenden Magnetfelds überein, erhält man eine Resonanz und die Spins der Wasserstoffkerne von Wassermolekülen beginnen mit der Rabi-Frequenz zwischen dem energetisch niedrigen und dem energetisch hohen Zustand zu oszillieren.

- Dämpfung

Durch Stöße mit anderen Molekülen oder Atomen kann der energetisch höhere spinup-Zustand in den energetisch niedrigeren spindown-Zustand zerfallen. Dabei wird die Energiedifferenz zwischen spinup- und spindown-Zustand als Wärme an die Flüssigkeit oder das Gas abgegeben. Die Rabi-Oszillation wird durch die Stöße ausgedämpft und man kann jetzt das Zweiniveaumodell mit Dämpfung benutzen wobei man zwischen

der Zerfallrate γ_{\parallel} der Besetzung und der Zerfallrate γ_{\perp} der Kohärenzen unterscheiden muss. Typischerweise benutzt man in der Literatur nicht die Raten, sondern die Dämpfungszeiten

$$T_1 : = \frac{1}{\gamma_{\parallel}}$$

$$T_2 : = \frac{1}{\gamma_{\perp}}.$$

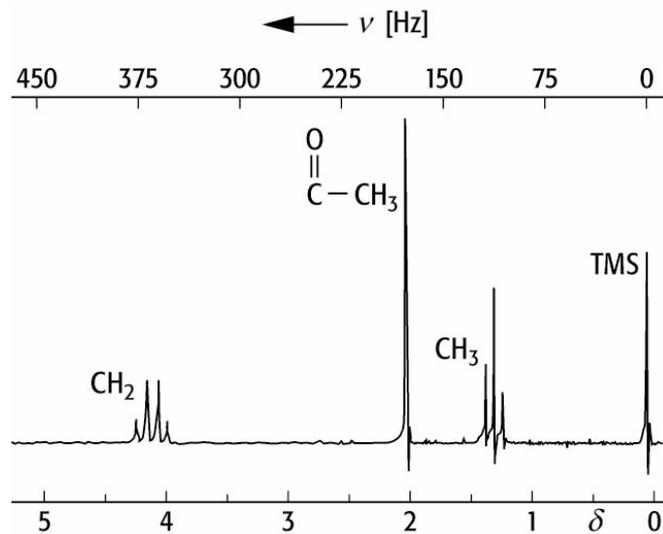
Die Dämpfungszeit T_1 beschreibt die Zeit, in der durch Dämpfung Energie von Atom in die Umgebung fließt, wohingegen T_2 die Zeit ist, in der die Amplitude einer in der Äquatorialebene rotierende Magnetisierung zerfällt. Es ist durchaus möglich, dass ein einzelner in der Äquatorialebene rotierender Spin seine Besetzung nicht ändert ($\gamma_{\parallel} = 0$), der Erwartungswert der Kohärenz und damit die Magnetisierung aber durch äußere Einflüsse zerfällt ($\gamma_{\perp} > 0$). Der Spin ist nach dem Zerfall dann mit gleicher Wahrscheinlichkeit über die ganze Äquatorialebene verteilt. Bei einer Einzelmessung wird man den Spin an einer bestimmten Position in der Äquatorialebene finden, der Mittelwert ist wegen der Gleichverteilung aber Null. Betrachten wir zunächst die Dämpfung der Besetzung, also den Energiefluss.

- Dämpfung der Besetzung

Durch Anregung und anschließenden Zerfall der Besetzung wird das Wasser in der Probe warm, ähnlich wie in einer Mikrowelle. Trifft man mit dem Magnetfeld die Kernresonanz, fließt Energie aus dem Schwingkreis in die Probe, wodurch der Schwingkreis gedämpft wird. Damit reduziert sich die Spannung im Schwingkreis und man erhält eine Resonanzkurve $U(B)$ mit einem Einbruch bei $\omega_L = \omega$. Außerdem durchläuft die Relativphase zwischen der antreibenden Spannungsschwingung und der Spannungsschwingung im Schwingkreis in Resonanz die 90° .

- chemische Verschiebung

Spektroskopiert man auf diese Weise die Kernspinresonanz von den Protonen in der Probe, erhält man nicht eine Resonanz sondern ein ganzes Bündel sehr dicht beieinanderliegender Resonanzen.



Auf der x-Achse ist die relative Verschiebung der Resonanzen in Einheiten von 10^{-6} aufgetragen. Die obere x-Achse gibt die absoluten Werte der Magnetfeldverschiebung in Einheiten von Larmorfrequenzen an. Woher kommt die Verschiebung? Das tatsächliche Magnetfeld am Ort des Protons hängt auch davon ab, in welcher molekularen Umgebung sich das Proton befindet. In H_2O z.B. schirmt die Elektronenhülle des Wasser-Moleküls das äußere Magnetfeld geringfügig ab und reduziert entsprechend das tatsächliche Feld am Ort der Protonen in den beiden Wasserstoffatomen. Um das zu kompensieren, muss man das äußere Magnetfeld leicht erhöhen. Damit verschieben sich die Kernspinresonanzen um wenige ppm (parts per million = 10^{-6}). Dies ist die so genannte "chemische Verschiebung". Sie bietet die Möglichkeit das chemische Umfeld des Kerns zu bestimmen.

Das Spektrum oben zeigt die Kernspinresonanzen von Protonen in verschiedenen Molekülen. TMS (Tetramethylsilan) ist ein Referenzmolekül, das per Konvention den Nullpunkt der Skala festlegt. Bei chemisch-biologischen Vorgängen kann sich das Umfeld und damit die Abschirmung zeitlich ändern, was man in einem veränderten Spektrum manchmal sogar in Echtzeit beobachten kann. In der Medizin kann man so z. B. Stoffwechselstörungen erkennen wenn man Spektren in Ruhe und unter körperlicher Belastung aufnimmt. Die chemische Verschiebung ist ein wichtiger Grund für die Entwicklung der Kernspinresonanzspektroskopie, die in diesem Zusammenhang oft auch Magnetresonanzspektroskopie genannt wird (MRS).

- Warum hohe Magnetfelder

Allgemein sind bei MRS-Verfahren hohe Magnetfelder wichtig, damit die Energiedifferenz zwischen den beiden Kernspinzuständen möglichst hoch ist. Bei typischen Lar-

morfrequenzen entspricht die Energiedifferenz einer Temperatur im Millikelvinbereich,

$$T = \frac{\hbar\omega_L}{k_B} = \frac{1.05 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 2\pi \cdot 42.57 \text{ MHz}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ K}.$$

Sie ist auch bei sehr starken Magnetfeldern immer noch fünf Größenordnungen kleiner als normale Raumtemperatur von etwa 300 K. Beide Zustände sind daher aufgrund der Boltzmann-Statistik thermisch fast gleich besetzt.

Betrachten wir kurz die Rate mit der ein Proton Energiequanten mit der Umgebung austauscht. Die Raten für die Absorption

$$\Gamma_a = N_2 \cdot B \cdot W$$

und die stimulierte Emission

$$\Gamma_e = N_1 \cdot B \cdot W$$

führen zu einer Nettorate von

$$\Gamma = \Gamma_a - \Gamma_e = (N_1 - N_2) \cdot B \cdot W$$

Im Gleichgewicht ist die thermischen Besetzungsdifferenz ist durch die Boltzmann-Faktoren gegeben,

$$N_1 - N_2 = N e^{-E_1/k_B T} - N e^{-E_2/k_B T}$$

Die Exponenten sind sehr klein und man kann nähern

$$\begin{aligned} N_1 - N_2 &= N \cdot (1 - (-E_1/k_B T)) - (1 - (-E_2/k_B T)) \\ &= \frac{N}{k_B T} (E_1 - E_2) \end{aligned}$$

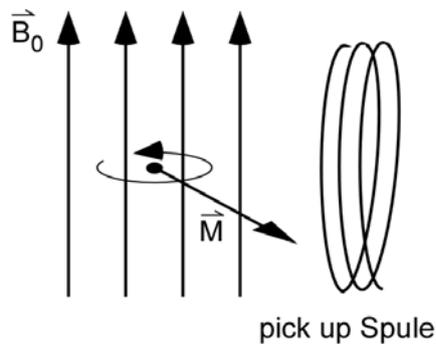
Die Netorate, ist also proportional zur Energiedifferenz und umgekehrt proportional zur Temperatur

$$\Gamma = \frac{N}{k_B T} (E_1 - E_2) \cdot B \cdot W$$

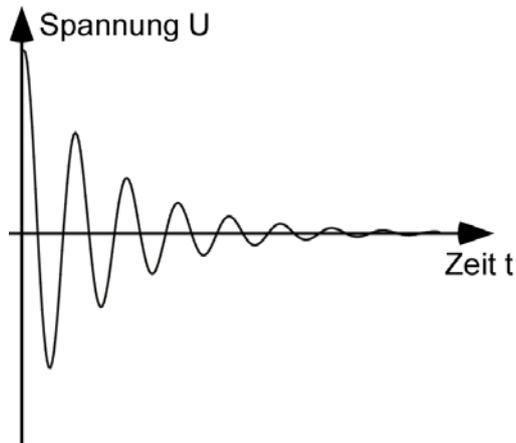
Da man die biologischen und medizinischen Proben schlecht sehr stark abkühlen kann, lässt sich das Signal nur optimieren, indem man die Energiedifferenz erhöht. Das geht nur in einem starken Magnetfeld, das man typischerweise mit supraleitenden Elektromagneten herstellt.

- Freier Induktionszerfall

Betrachten wir jetzt nicht die Energie sondern die Kohärenz, also das rotierende magnetische Moment des Protons. Man kann es direkt messen, indem man das durch das magnetische Moment erzeugt Magnetfeld beobachtet. Man startet mit einem $\pi/2$ -Puls, der alle Kernspins in die Äquatorialebene kippt. Das totale magnetische Moment aller Kerne präzediert dann in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld mit der Larmorfrequenz und erzeugen ein schwaches umlaufendes Magnetfeld, das man mit einer "pick up"-Spule aufnehmen kann,

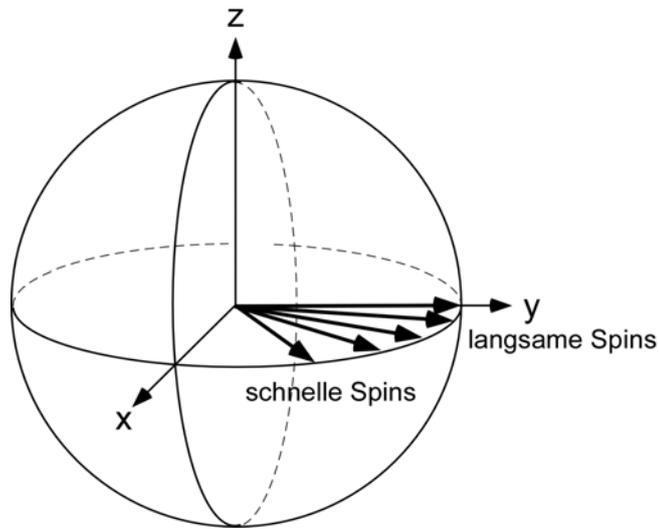


Die in der pickup-Spule induzierte Spannung oszilliert zeitlich mit der Larmorfrequenz und klingt dabei langsam ab. Benutzt man zur Beschreibung des Phänomens das Zweiniveaumodell wäre die Abklingzeit gerade T_2 .



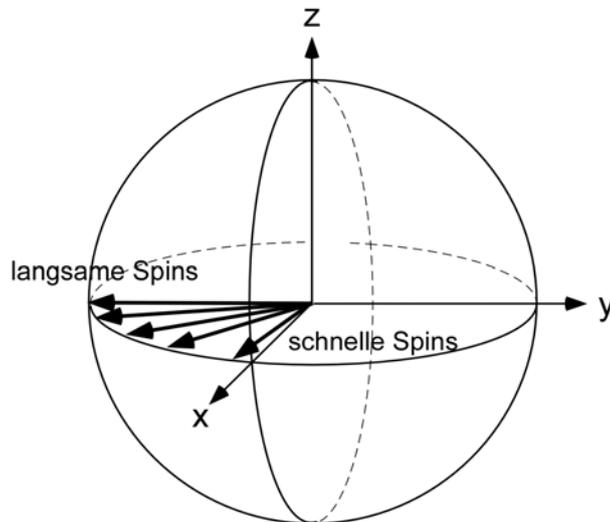
- Messen von T_2

Das Abklingen der Induktionskurve und das Messen von T_2 liefert ebenfalls Information über die chemische Umgebung der Wasserstoffprotonen und wäre nützlich, wenn es nicht einen lästigen technischen Grund für einen zusätzlichen Zerfall gäbe. Er beruht auf kleinen, schwer vermeidbaren Unterschieden des statischen Feldes B_0 an verschiedenen Stellen in der Probe, $B_0 = B_0(\vec{r})$. Durch diese räumlich inhomogene Verteilung der Larmor-Frequenzen präzedieren die Spins an verschiedenen Stellen der Probe unterschiedlich schnell. Wenn anfänglich alle Spins z.B. nach Osten zeigen und sich zu einem großen magnetischen Moment aufaddieren, verteilen sich die Spins aufgrund der unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten mit der Zeit über den ganzen Äquator und das gesamte magnetische Moment mittelt sich zu Null. Dieses Auseinanderdriften ist ein kollektiver Effekt aller Protonen und nicht mit der irreversiblen Dephasierung eines einzelnen Spins zu verwechseln, die durch die T_2 -Zeit beschrieben wird.



- Spin-Echo

Das kollektive Auseinanderdriften kann man mit einem Trick umgehen. Dazu strahlt man, nachdem das magnetische Moment verschwunden, ist einen π -Puls ein. Alle Spins werden dabei um die x-Achse um 180° gedreht, also an der x-Achse gespiegelt.



Der Vorsprung, den die Spins im größeren Magnetfeld und bei daher höherer Drehfrequenz erreicht haben, wird jetzt zum einem Nachhinken. Genauso wird das Nachhinken der langsamen Spins in einen Vorsprung verwandelt. Die Spins rotieren jetzt mit unveränderter Geschwindigkeit weiter. Die schnellen holen wieder auf und die langsamen verbrauchen ihren Vorsprung, bis alle Spins wieder in die gleiche Richtung zeigen. An

der „pick up“-Spule beobachtet man das Wiederaufleben der Oszillation. Dies ist das so genannte Spinecho.

Ein tatsächlicher Zerfall der Kohärenz wird jetzt dadurch sichtbar, dass das Echo nicht vollständig ist, also die Anfangsamplitude nicht vollständig wiederhergestellt wird. Auf diese Weise kann man auch sehr langsame T_2 -Zerfallszeiten nachweisen.

- **Magnetresonanztomographie**

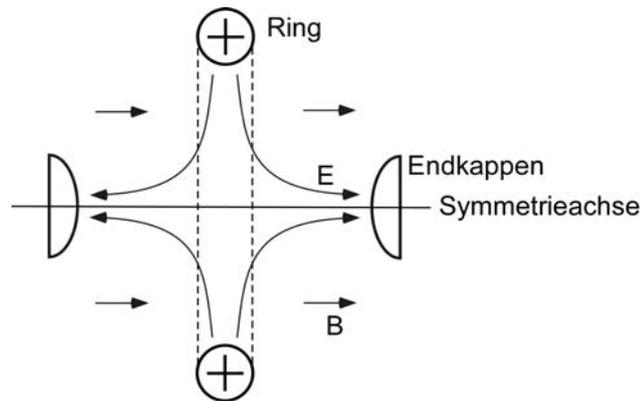
Man kann das Magnetresonanzverfahren auch verwenden, um Bilder zu erzeugen. Dazu legt man kein homogenes Magnetfeld B_0 an, sondern inhomogene Magnetfelder mit kleinen Gradienten. Die Larmorfrequenz ändert sich dadurch räumlich auf definierte Weise. Bei fester Anregungsfrequenz stammt das beobachtete Signal dann von den räumlichen Regionen, in denen die Larmorfrequenz gerade der Anregungsfrequenz entspricht. Alle Protonen innerhalb einer solchen Resonanzfläche tragen zum Signal bei. Das Signal ist also proportional zur über die Resonanzfläche aufintegrierten Protonendichte. Durch Variieren der Richtung und Stärke des Magnetfeldgradienten kann man so genügend orthogonale Information aufsammeln um später am Rechner mit entsprechenden mathematischen Methoden ein Bild zu konstruieren. Wegen der hohen benötigten Magnetfelder sind MRT-Apparate groß und sehr teuer in der Medizin aber fest etabliert.

8.3 Penning-Falle und g-2-Experiment

Man kann die Radiofrequenzspektroskopie in starken Magnetfeldern auch mit einzelnen Elektronen, Positronen, Protonen und sogar einzelnen Antiprotonen durchführen. Diese Teilchen sind geladen und man muss sie daher erst einmal geeignet präparieren. Dazu kann man eine Penning-Falle verwenden, die wir jetzt besprechen.

- **Penningfalle**

Der Aufbau besteht aus zwei negativ geladenen metallischen Kappen, die sich gegenüberstehen. Die Verbindungslinie zwischen den Kappen bildet die Symmetrieachse der Anordnung. In der Mittelebene senkrecht zur Symmetrieachse zwischen den Kappen befindet sich ein positiv geladener Ring. Die elektrischen Feldlinien laufen vom Ring zu den Endkappen und bilden ein rotationssymmetrisches Quadrupolfeld.



Negativ geladene Teilchen werden von den Kappen zum Ring hin beschleunigt. Die Bewegung senkrecht zur Symmetrieachse ist allerdings durch ein homogenes Magnetfeld unterdrückt, das parallel zur Symmetrieachse steht. Die Lorentzkraft zwingt die Teilchen auf Kreisbahnen, so dass sie nicht auf den Ring fallen können. Im folgenden betrachten wir Elektronen.

- Landau-Niveaus

Die kreisförmige Bahnbewegung des Elektrons ist quantisiert. Die Bewegungszustände heißen "Landau-Niveaus" und man kann deren Energie leicht mit einer halbklassischen Überlegung ausrechnen. Wir berechnen dazu die klassische Kreisbahn des Elektrons im Magnetfeld und lassen nur Zustände zu, die nach einem Umlauf mit sich selber konstruktiv interferieren.

Die Kreisbahn ergibt sich durch das Gleichgewicht von Zentrifugal- und Lorentz-Kraft:

$$\underbrace{mr\omega^2}_{\text{Zentrifugalkraft}} = \underbrace{e\vec{v} \times \vec{B} = evB = er\omega B}_{\text{Lorentzkraft}}$$

Auflösen nach der Umlauffrequenz liefert die Kreisfrequenz, mit der das Teilchen umläuft. Sie heißt Zyklotronfrequenz,

$$\omega_c := \omega = \frac{e}{m}B.$$

Wir fassen das Elektron als Welle auf, die sich entlang der Kreisbahn bewegt. Sie kann nur existieren, wenn sie mit sich selber nach einem Umlauf konstruktiv interferiert. Die Phase, die sich entlang einer Kreisbahn ansammelt, muss daher ein natürliches Vielfaches n von 2π sein,

$$\phi = k \cdot 2\pi r \stackrel{!}{=} n \cdot 2\pi$$

also

$$k \cdot r = n$$

Zusammen mit der Geschwindigkeit entlang der Kreisbahn

$$v = \frac{\hbar k}{m} = \omega \cdot r = \omega_c \cdot r$$

erhält man zwei unabhängig Gleichungen für den Radius und die Wellenzahl. Eliminiert man den Radius, erhält man die Wellenzahl und damit die kinetische Energie,

$$k \cdot r = k \cdot \frac{\hbar k}{m\omega_c} = n$$

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2} n \cdot \hbar\omega_c.$$

Neben der kinetischen Energie gibt es noch die potentielle Energie. Sie entsteht durch die Ausrichtung des magnetischen Moments der Bahnbewegung im homogenen Magnetfeld. Das magnetische Moment einer Leiterschleife mit Strom I steht senkrecht zu der vom Leiter umschlossenen Fläche A und hat den Betrag

$$\mu = I \cdot A.$$

Der Strom ergibt sich aus einer Elementarladung pro Umlaufzeit,

$$I = \frac{-e}{T} = -e \frac{\omega}{2\pi} = -\frac{e}{2\pi} \cdot \frac{v}{r}.$$

Mit

$$A = \pi r^2$$

folgt

$$\mu = -\frac{e}{2\pi} \frac{v}{r} \pi r^2 = -\frac{e}{2m} mvr.$$

Die potenzielle Energie ist

$$E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu \cdot B = \frac{e}{2m} \cdot mv \cdot rB = \frac{e}{2m} \cdot \hbar k \cdot rB.$$

Eliminiert man r mit Hilfe der Resonanzbedingung $kr = n$, erhält man schließlich

$$E_{pot} = n \cdot \frac{e\hbar}{2m} \cdot B = n \cdot \frac{1}{2} \hbar\omega_c$$

Die Gesamtenergie der Bahnbewegung ist damit

$$E_n = E_{kin} + E_{pot} = n \cdot \hbar\omega_c.$$

- Spektrum

entsprechende thermische Energie $k_B T$ entspricht einer Frequenz von etwa 90 GHz. Das Elektron besetzt dann also nur einige wenige der tiefsten Landau-Niveaus.

Mit einem Wechselfeld kann man Übergänge z.B. von

$$E_{n,+} \rightarrow E_{n+1,+}$$

anregen, bei denen der Spin unverändert bleibt und nur der Landau-Zustand erhöht wird. Die Resonanz tritt dann bei ω_c auf. Man kann aber auch Übergänge von

$$E_{n,-} \rightarrow E_{n,+}$$

anregen, bei denen nur der Spin umgeklappt wird. Die beobachtete Resonanzfrequenz ω_L ist aber überraschenderweise um einige hundert MHz größer als ω_c . Man kann diese Abweichung bis auf wenige Hz genau messen. Die relative Abweichung $(\omega_L - \omega_c) / \omega_c$ kann man bis auf elf Stellen genau bestimmen. Interpretiert man die Messung als eine Messung des g-Faktors des Elektrons erhält man

$$g = 2.0023193043622.$$

Um die Abweichung von der Dirac-Theorie zu quantifizieren benutzt man die Größe

$$\frac{a}{2} := \frac{g - 2}{2} = 0.0011596521811.$$

Sie kann offenbar mit einer Genauigkeit von

$$\sigma = \frac{\Delta a}{a} \simeq 10^{-9}$$

bestimmt werden.

- Interpretation

Die Abweichung des g-Faktors vom Wert der Dirac-Theorie gab zunächst Anlass zu Spekulationen darüber, ob das Elektron nicht auch, wie das Proton, ein zusammengesetztes Teilchen ist. Auch für Proton und Neutron ist der g-Faktor von 2 verschieden. Die richtige Erklärung lieferte dann allerdings die Quantenelektrodynamik (QED) also die Theorie des quantisierten elektromagnetischen Feldes. Diese Quantisierung führt zu Korrekturen des tatsächlich beobachtbaren magnetischen Moments. Details sind sehr spannend, führen hier aber leider zu weit. Die QED-Korrekturen können allerdings mit sehr großer Genauigkeit numerisch bestimmt werden. Die Differenz zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert beträgt etwa zwei Standardabweichungen

$$a_{the} - a_{exp} = -2\sigma.$$

Die Theorie wird also weitgehend auf neun Stellen genau bestätigt mit einer nur kleinen, nicht wirklich signifikanten Abweichung.

Man kann dieselben Messungen auch für Positronen durchführen und die g -Faktoren vergleichen. Jede Abweichung des Zahlenwerts wäre eine Verletzung des Standardmodells der Teilchenphysik, das eine völlige Symmetrie zwischen Teilchen und Antiteilchen annimmt. Innerhalb der außergewöhnlich großen Messgenauigkeit mit einer relativen Ungenauigkeit von 10^{-11} hat man bisher keinen Unterschied festgestellt. Die $g - 2$ Messung gehörte lange Zeit zu den genauesten Messungen, die die Menschheit je zustande gebracht hat und ist deshalb berühmt. Heute ist man bei der Entwicklung optischer Uhren in den Bereich von 10^{-17} vorgestoßen.

Die Teilchen-Antiteilchen-Symmetrie wurde in Penning-Fallen auch mit Protonen und Antiprotonen überprüft und bestätigt. In aktuellen Experimenten benutzt man Penning-Fallen um Antiwasserstoff herzustellen und die Symmetrie auch für Atome zu testen.

8.4 Hyperfeinstruktur und äußeres Magnetfeld

Betrachten wir jetzt das magnetische Moment eines Atoms einschließlich der Elektronenhülle in einem äußeren Feld. Im einfachsten Fall hätte das Atom keinen Kernspin und das magnetische Moment der Hülle wäre das eines einzelnen ungepaarten Elektrons in einem Zustand ohne Bahndrehimpuls. Ein solches hypothetisches Atom hätte dann ein magnetisches Moment nur aufgrund des einen Elektronenspins und man kann das Modell von Abschnitt 8.1 direkt übernehmen. Allerdings gibt es ein solches Atom nicht.

Es gibt zwar Atome ohne Kernspin. Unter den stabilen Kalzium-Isotopen hat z.B. nur ^{43}Ca einen Kernspin ($I = 7/2$). Das häufigere ^{40}Ca hat keinen Kernspin. Ähnlich verhält es sich mit anderen Erdalkalies wie Magnesium und Strontium. Beide Elemente haben stabile Isotope ohne Kernspin. Allerdings sind die Erdalkalies heliumartig d.h. auch die beiden Valenzelektronen haben im Singulett-Grundzustand keinen Spin und keinen Bahndrehimpuls und damit hätte das gesamte Atom im Grundzustand kein magnetisches Moment. Man könnte zu Ionen übergehen und z.B. dem ^{40}Ca ein Elektron entziehen. Beschränkt man sich aber auf neutrale Atome, kommt man nicht darum herum, den Kernspin und damit auch die Hyperfeinstruktur mit in Betracht zu ziehen. Wie immer betrachten wir als Beispiel erst mal Wasserstoff.

- Hamilton für den elektronischen Grundzustand

$$H = -\frac{e}{m}\vec{S} \cdot \vec{B} + \mu_K g \frac{1}{\hbar} \cdot \vec{I} \cdot \vec{B} + A_{HFS} \frac{1}{\hbar^2} \vec{S} \cdot \vec{I}$$

Der erste Term beschreibt wie im letzten Abschnitt das magnetische Moment des Elektrons im äußeren Magnetfeld. Der zweite Term beschreibt das magnetische Moment des Protons im äußeren Magnetfeld und der letzte Term ist die Hyperfeinstruktur von Wasserstoff. Den zweiten Term können wir in guter Näherung vernachlässigen, da das Kernmagneton sehr viel kleiner als das Bohrsche Magneton ist. Für ein homogenes Feld in z -Richtung (parallel zur Quantisierungsachse) reduziert sich der Hamilton zu

$$H = \omega_L S_z + A_{HFS} \frac{1}{\hbar^2} \vec{S} \cdot \vec{I}.$$

Wir schreiben den Hamilton in Produktraum von Elektronenspin und Protonspin. Die entsprechenden Operatoren lauten

$$\omega_L S_z = \omega_L S_z \otimes E = \frac{1}{2} \hbar \omega_L \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix}$$

und

$$\begin{aligned} \vec{S} \cdot \vec{I} &= S_x \otimes I_x + S_y \otimes I_y + S_z \otimes I_z \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \left(\begin{pmatrix} & & & 1 \\ & & 1 & \\ & 1 & & \\ 1 & & & \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} & & & -1 \\ & & 1 & \\ & -1 & & \\ -1 & & & \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} & & & 2 \\ & & 2 & \\ & 2 & & \\ 0 & & & \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Dmit lautet der Hamilton-Operator

$$H = \begin{pmatrix} a+b & & & \\ & a-b & 2b & \\ & 2b & -a-b & \\ & & & -a+b \end{pmatrix}$$

wobei

$$\begin{aligned} a &: = \frac{1}{2} \hbar \omega_L \\ b &: = \frac{1}{4} A_{HFS} \end{aligned}$$

Der x- und der y-Anteil von $\vec{S} \cdot \vec{I}$ ist nicht diagonal und mischt die beiden mittleren Zustände \vec{e}_2 und \vec{e}_3 der kanonischen Basis des Hilbertraums. Die Energie dieser gemischten Zustände erhält man durch Diagonalisieren des mittleren Teils des Hamiltons. Man muss also die Eigengleichung

$$\begin{pmatrix} a-b & 2b \\ 2b & -a-b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix}$$

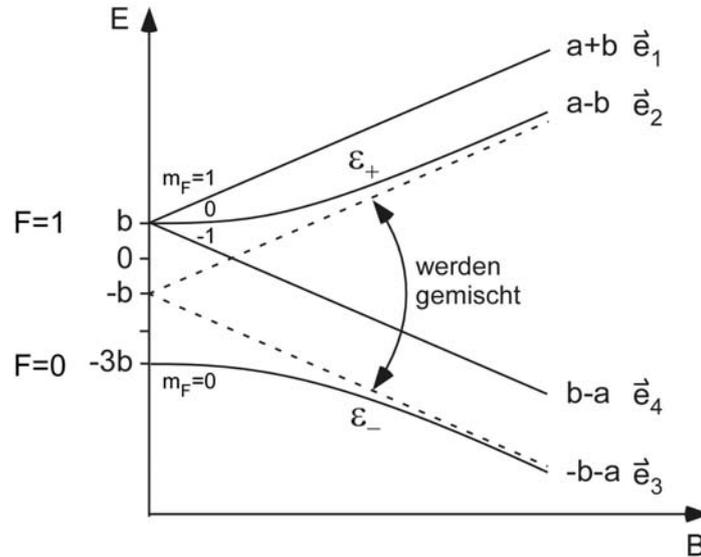
lösen. Die charakteristische Gleichung

$$(a-b-\varepsilon)(-a-b-\varepsilon) - 4b^2 = 0$$

führt zu den Eigenwerten

$$\varepsilon_{\pm} = -b \pm \sqrt{a^2 + 4b^2}$$

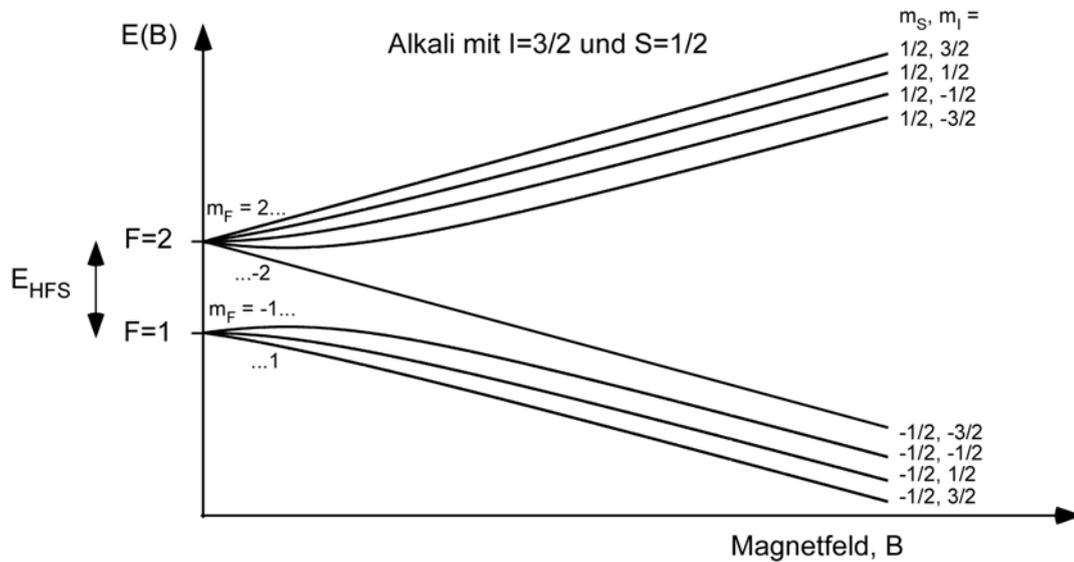
Das Zeeman-Diagramm lautet



Die Angaben rechts neben den Kurven und die gestrichelten Linien beziehen sich auf hypothetische ungestörte Zustände, also Lösungen eines Hamilton, bei denen die Nebendiagonalelemente vernachlässigt sind. Nimmt man die Nebendiagonalelemente hinzu werden die beiden Zustände \vec{e}_2 und \vec{e}_3 gemischt. Mit sinkendem Magnetfeld nähern sich die Energien dieser Zustände einander an, um sich dann bei kleinen Magnetfeldern "abzustoßen", so als wollten sie sich nicht schneiden. Man nennt diesen Verlauf "verbotene Kreuzung" oder englisch "avoided crossing". Die Zustände \vec{e}_1 und \vec{e}_4 mit parallelen Spins ("gestreckte Zustände") bleiben auch in Anwesenheit der Nebendiagonalelemente Eigenzustände des Hamiltons und bleiben ungemischt. Da die Nebendiagonalelemente proportional zu Hyperfeinaufspaltung sind, kann man das Ergebnis in kurzem Fachchinesisch mit dem Satz zusammenfassen, dass die "Hyperfeinstruktur die nicht gestreckten Spinzustände mischt".

- Zeeman-Diagramm für Alkalies

Die Rechnung für Wasserstoff kann man für beliebige Kernspins erweitern. Eine analytische Formel, die so genannte Breit-Rabi-Formel erhält man, wenn der Spin der Hülle $\hbar/2$ ist. Insbesondere Alkalies lassen sich mit der Breit-Rabi-Formel beschreiben, da nur das äußerste Elektron zum Hüllenspin mit $\hbar/2$ beiträgt. Alle anderen Elektronen kompensieren sich wie in einer Edelgas-Hülle. Die Breit-Rabi-Formel leiten wir hier nicht her sondern zeigen nur das Ergebnis. Das Zeeman-Diagramm für ein Alkali mit Kernspin $3/2$ (z.B. ^{87}Rb und ^7Li) sieht demnach so aus:



Es koppeln drei Paare von Zuständen und bilden drei verbotene Kreuzungen. Die "gestreckten" Zustände mit parallelem Kern und Elektron-Spin bleiben ungemischt (die beiden Geraden, die von $F=2$ nach oben und unten ausgehen).

- Zeeman- und Paschen-Back-Bereich

Für kleine Magnetfelder ist die magnetische Energie E_m im äußeren Feld proportional zur Stärke des Magnetfeldes B und man kann die Energie näherungsweise schreiben als

$$E_{F,m_F} = \mu_{Bohr} \cdot B \cdot m_F \cdot g_F.$$

Die Proportionalitätskonstante

$$g_F := g_J \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}$$

heißt Landéscher g-Faktor. Der Faktor g_J ist der g-Faktor des magnetischen Moments des Elektrons. Für den Grundzustand mit $L = 0$ und $J = S = 1/2$ ist $g_J = g = -2$. Man kann den Ausdruck durch ähnliche Überlegungen ableiten wie die, die wir im Zusammenhang mit der Spin-Bahn-Kopplung kennengelernt haben. Wir verzichten hier aber darauf. Man findet die Ableitung in jedem traditionellen Lehrbuch. Der Magnetfeldbereich, in dem die Landésche Formel gültig ist, heißt "Zeeman-Bereich". Die Zustände werden durch die Quantenzahlen F und m_F beschrieben.

Für große Magnetfelder ändert sich die magnetische Energie wiederum linear mit dem Magnetfeld,

$$E_{m_I, m_J} = \mu_{Bohr} \cdot B \cdot m_J \cdot g_j + A \cdot m_I \cdot m_J.$$

Die Konstante A ist der Intervalfaktor der Hyperfeinstruktur. Im obigen Beispiel für Alkalies ist $A = E_{HFS}/2$. Diesen Bereich nennt man Paschen-Back-Bereich. die Zustände werden durch die Quantenzahlen m_J und m_I beschrieben.

In modernen Experimenten kommt man allerdings oft nicht darum herum, die exakten Lösungen analog zum Wasserstoffatom zu berechnen. Der Verlauf im Zeeman und Paschen-Back-Bereich liefert jedoch eine gute erste Orientierung.

- Magnetische Kräfte

Am Zeeman-Diagramm kann man die Kraft ablesen, die auf ein Atom in einem bestimmten Zeeman-Unterszustand in einem inhomogenen Magnetfeld wirkt. Man erhält die Kraft wie bei der Dipolkraft als Gradient der potentiellen Energie. Im Zeeman-Bereich gilt

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \left(-\vec{\mu} \cdot \vec{B}(\vec{r}) \right) = \vec{\nabla} E(\vec{r}) = \mu_{Bohr} \cdot m_F \cdot g_F \cdot \vec{\nabla} B.$$

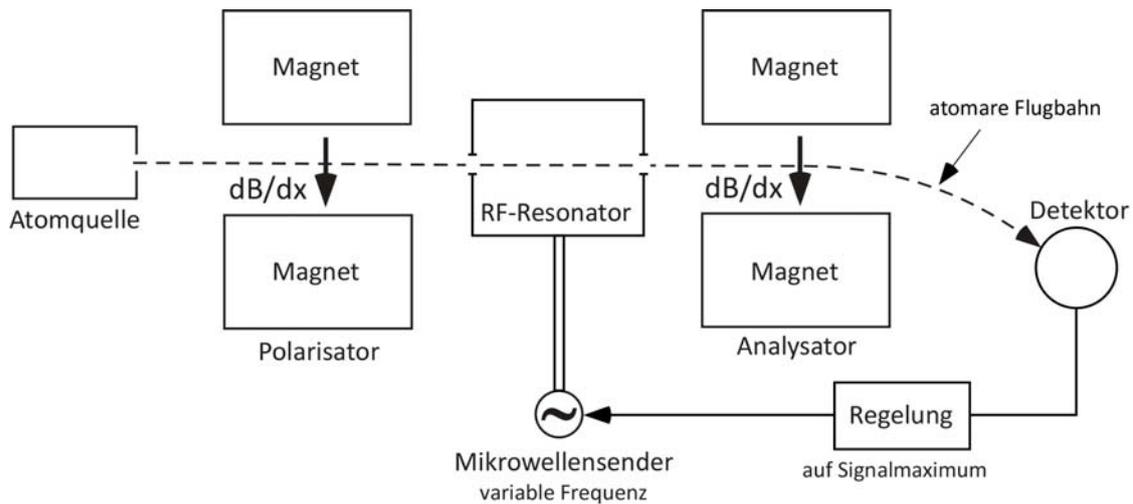
Für $F = 2$ ist g_F negativ und Atome in Zuständen mit positiven m_F werden antiparallel zum Magnetfeldgradienten beschleunigt. Die Atome zieht es zu den Magnetfeldminima. Dies Zustände nennt man "low field seeker". Entsprechend werden Atome mit negativem m_J in Bereiche hohen Magnetfeldes beschleunigt ("high field seeker"). Für $F = 1$ ist g_F positiv und Zustände mit negativem m_J wandern in die Minima.

8.5 Atomuhren

- Wegen des geringen Energieabstands zerfallen angeregte magnetische Zustände spontan nur extrem langsam ($\gamma \sim \omega_0^3$). Das erlaubt sehr lange Beobachtungszeiten und wegen der Energie-Zeit-Unschärfe sehr genaue Bestimmung der Energieabstände zwischen den Hyperfeinzuständen. Die Hyperfeinstrukturaufspaltung von Cäsium wird bis heute benutzt, um die Sekunde zu definieren. Sekundäre Zeitstandards, die auf der Grundzustands-Hyperfeinstruktur basieren, sind die Rubidium-Uhr und der Wasserstoff-Maser.

- Cäsiumuhr

Die typische Casium-Atomuhr besteht aus einer abgewandelten Rabi-Apparatur.



Cäsium-Atome aus einem thermischen Ofen treffen den Resonator nur, wenn sie nicht vom ersten Magnetfeldgradienten abgelenkt werden. Da die Magnetfelder im Zeeman-Bereich liegen, sind die Atome in Zuständen mit $m_F = 0$, also Atome, deren Energie bei kleinen Magnetfeldern nicht vom Magnetfeld abhängt. Der Resonator soll möglichst frei von statischen Magnetfeldern sein. Ist der Mikrowellensender und damit das Mikrowellenfeld im Resonator exakt auf die Hyperfeinstrukturaufspaltung von Cäsium eingestellt ($\omega = 2\pi \cdot 9192631770$ Hz), werden Atome zum Teil in Zustände des anderen Hyperfeinniveaus mit $m_F = 1$ angeregt. Atome mit $m_F = 1$ erfahren im zweiten Magnetfeldgradienten eine Kraft und werden in den Detektor abgelenkt und nachgewiesen. Eine elektronische Regelung optimiert das Signal im Detektor durch Variation der Mikrowellenfrequenz. Der Sender schwingt jetzt bei einer Frequenz, die durch die Hyperfeinstruktur von Cäsium gegeben ist. Ein Teil der Senderleistung wird über ein Kabel ausgegeben. Man kann die Schwingungen dann elektronisch zählen und erhält so eine Uhr.

- Wasserstoff-Maser

Beim Wasserstoff-Maser ist der Aufbau ähnlich, nur schickt man keine Mikrowelle in den Resonator. Außerdem sortiert man im ersten Gradienten alle Atome aus außer diejenigen in Zustand $F = 1$, $m_F = 1$. Die Atome sind im Resonator dann vollständig invertiert, d.h. alle Atome sind im energetisch angeregten Zustand. Tatsächlich beobachtet man bei einem genügend großen Durchfluss von Atomen Maser-Betrieb (**M**icrowave **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation). Dieser Effekt ist das Analogon zum Laser im Mikrowellenbereich. Man kann dann mit einer Antenne aus dem Resonator eine Mikrowelle auskoppeln, die genau bei der Frequenz des Wasserstoff-Hyperfeinübergangs oszilliert. Der Wasserstoff-Maser hat eine noch schmalere Frequenzbreite als die Cäsium-Uhr, driftet aber in der Frequenz über lange

Zeiten. Er wird daher als hochgenauer Zeitstandard auf kurzen Zeitskalen eingesetzt, der immer wieder mit der Cäsium-Uhr rekali­briert werden kann.

Wasserstoffmaser werden z.B. in der Radioastronomie eingesetzt, um die Phasen der Signale von weit auseinanderstehenden Antennen zu vergleichen (siehe Optik-Skript). Ein Beispiel ist die kürzlich gelungene Abbildung eines schwarzen Lochs. Prominent sind auch Test der Relativitätstheorie, die mit Wasserstoffmaser durchgeführt wurden

- Ramsey Spektroskopie

Eine Uhr ist umso genauer, je empfindlicher das Signal von der Senderfrequenz ω und damit von der Verstimmung $\delta = \omega - \omega_0$ abhängt, denn dann kann man den Sender genauer auf die atomare Resonanz mit der Bohrfrequenz ω_0 stabilisieren. Man verwendet daher im obigen Aufbau der Cäsium-Uhr nicht einen einfachen π -Puls sondern verlängert die Länge L des Resonators, so dass zusätzlich eine möglichst große Anzahl an vollständigen Rabi-Oszillationen durchlaufen werden. Wird in Resonanz ($\delta = 0$) während der Durchflugszeit τ durch den Resonator eine Anzahl $2n + 1$ von π -Pulsen durchlaufen,

$$\Omega\tau = (2n + 1)\pi,$$

ist die Wechselwirkungszeit bei konstanter Rabi-Frequenz entsprechend länger,

$$\tau = \frac{(2n + 1)\pi}{\Omega}.$$

Bei endlicher Verstimmung, $\delta \neq 0$, lautet die insgesamt aufgesammelte Phase dann

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}\tau &= \sqrt{\Omega^2 + \delta^2}\tau = \sqrt{(\Omega\tau)^2 + (\delta\tau)^2} \\ &= \sqrt{(2n + 1)\pi + \left(\frac{(2n + 1)\pi}{\Omega}\right)^2 \delta^2} \\ &= \sqrt{(2n + 1)\pi} \sqrt{1 + (2n + 1)\pi \left(\frac{\delta}{\Omega}\right)^2}. \end{aligned}$$

Im Vergleich zu einem einzigen π -Puls ($n = 0$) ist die Abhängigkeit von δ^2 ist also um den Faktor $2n + 1$ erhöht.

Man kann allerdings den Resonator nicht beliebig lang machen, denn je größer der Resonator ist, umso schwieriger ist es, ein oszillierendes Feld zu erzeugen, das an allen Orten im Resonator dieselbe Stärke hat. Diese Inhomogenitäten des anregenden magnetischen Felds in x-Richtung begrenzen die Genauigkeit der Uhr im Rabi-Aufbau.

Norman Ramsey hat 1949 den Rabi-Aufbau entscheidend verbessert und in die Form gebracht, in der heute noch die Standard-Atomuhren betrieben werden. Seine Idee bestand darin, statt eines Resonators zwei Resonatoren hintereinander zu verwenden, in denen jeweils ein $\pi/2$ -Puls erfolgt. Insgesamt ergibt das wieder einen π -Puls. Die

Resonatoren sind kurz, denn ein einzelner $\pi/2$ -Puls erfordert nur eine kurze Wechselwirkungszeit. Auch die Abhängigkeit von der Verstimmung ist entsprechend klein. Der Witz besteht allerdings darin, dass die beiden Resonatoren einem möglichst großen Abstand von einander haben. Während die Atome von einem zum anderen Resonator fliegen, rotiert der Spin in der Äquatorialebene mit der Larmor-Frequenz und sammelt während der Flugzeit T die Phase

$$\varphi_0 = \omega_0 \cdot T$$

auf. Parallel dazu schwingen die Felder in den Resonatoren synchron mit der Antriebsfrequenz ω und sammeln die Phase

$$\varphi_R = \omega \cdot T$$

auf. Trifft das Atom nach einer möglichst großen Anzahl von Rotationen auf das Feld im zweiten Resonator, das aufgrund einer eingestellten Verstimmung

$$\delta = \omega - \omega_0$$

in der Phase etwas verschoben ist, kann der zweite Puls den ersten nicht vollständig zu einem π -Puls ergänzen. Im schlimmsten Fall ist die Phasendifferenz

$$\Delta\varphi = \varphi_R - \varphi_0$$

gerade π . In diesem Fall dreht der zweite Puls den Spin nicht weiter sondern zum Ausgangszustand zurück. Ähnlich wie in einem optischen Interferometer variiert das Signal periodisch mit der Verstimmung. Der Abstand zwischen zwei Interferenzmaxima beträgt

$$\Delta\varphi = 2\pi$$

Einsetzen und Umformen

$$\begin{aligned} \varphi_R - \varphi_0 &= 2\pi \\ \omega \cdot T - \omega_0 \cdot T &= 2\pi \\ \delta \cdot T &= 2\pi \\ \delta &= \frac{2\pi}{T}. \end{aligned}$$

Je länger die Flugzeit T umso kleiner ist die notwendige Verstimmung um von einem zum nächsten Interferenzmaximum zu gelangen. Umso größer ist die Empfindlichkeit von der Verstimmung und umso genauer ist die Uhr. Norman Ramsey hat die Metrologie (Messkunde) damit revolutioniert und erhielt dafür 1989 den Nobelpreis.

9. Kalte Atome und Ionen

Vor etwa 30 Jahren hat die Erfindung des optischen Kühlens die Atomphysik revolutioniert. Mit verschiedenen optischen Kühlmethoden können atomare Gase, aber auch einzelne Atome und Ionen auf Temperaturen von bis zu einigen zehn Nanokelvin abgekühlt werden. Bei diesen Temperaturen bewegen sich die Atome so langsam, dass man auch die atomare Schwerpunktbewegung quantenmechanisch beschreiben muss. Nicht nur das Elektron im Coulomb-Potential sondern auch das Atom als Ganzes muss durch eine Wellenfunktion beschrieben werden.

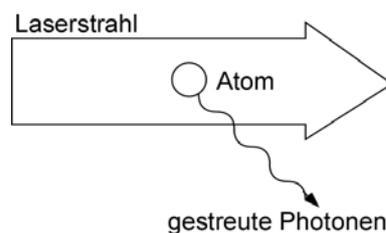
Die kinetische Energie ist außerdem so klein, dass sich atomare Wolken mit optischen Dipolkräften und magnetischen Kräften nicht nur ablenken sondern auch einfangen lassen. Mit dreidimensionalen Stehwellen z.B. lassen sich periodische Potential konstruieren, in denen sich die Atome ähnlich bewegen wie Elektronen im Festkörper ("optische Gitter"). Anders als Elektronen können Atome Licht streuen und man kann atomare Wolken und sogar einzelne Atome oder Ionen direkt auf eine CCD-Kamera abbilden.

Dies eröffnet ein Fülle von Möglichkeiten, quantenmechanische Vielteilchenphysik exemplarisch mit hoher Genauigkeit zu untersuchen. Auch Atomuhren profitieren von kalten Atomen und man kann optische Uhren mit um Größenordnungen verbesserter Genauigkeit bauen. Die besten dieser Uhren sind dann empfindlich auf die Gravitationsverschiebung, also auf die Zeitverschiebung im Gravitationsfeld der Erde. Das hat Anwendungen in der Geophysik bis hin zu Klimaforschung.

9.1 Optisches Kühlen

- Strahlungsdruck

Im Photonenbild entsteht Strahlungsdruck durch den Rückstoß, den ein Photon bei der Streuung auf das Atom überträgt. Wir betrachten Licht mit Wellenzahl k in der Nähe der Resonanz.



Das Atom absorbiert Photonen aus dem Laserstrahl und erfährt dabei einen Impulsübertrag. Der mittlere Impulsübertrag ist gerade der Impuls des Photons.

$$\langle p \rangle = \hbar k.$$

Bei der nachfolgenden spontanen Emission gibt es aufgrund des Rückstoßes einen zweiten Impulsübertrag. Die Emission erfolgt allerdings statistisch in alle Richtungen,

wobei entgegengesetzte Richtungen gleich wahrscheinlich sind. Der mittlere Impulsübertrag pro Photon mittelt sich bei der Emission daher heraus.

$$\langle p \rangle = 0.$$

Die Kraft F ergibt sich aus dem pro Zeit auf das Atom übertragenen Impuls. Die Anzahl der Photonen, die pro Zeit absorbiert werden, ist identisch mit der Zahl, die emittiert werden. Das Atom emittiert mit der natürlichen Zerfallsrate γ und proportional zur Besetzung ρ_{11} des angeregten Zustands mit der Rate $\rho_{11}\gamma$, also

$$F = \rho_{11}\gamma\hbar k.$$

Für hohe Leistung strebt die Besetzung gegen $\rho_{11} = 1/2$. Die maximale Lichtkraft ist damit

$$F_{\max} = \frac{1}{2}\gamma\hbar k.$$

Für Rubidium mit einer Übergangswellenlänge von $\lambda = 780 \text{ nm}$ und einer natürlichen Lebensdauer von $1/\gamma = 27 \text{ ns}$ erhält man

$$F_{\max} = \frac{1}{2} \frac{1.05 \times 10^{-34} \text{ J s}}{27 \text{ ns}} \frac{2\pi}{780 \text{ nm}} = 1.56 \times 10^{-20} \text{ N},$$

was winzig erscheint. Wenn man allerdings die Beschleunigung berechnet, die das Atom erfährt (das Isotop ^{87}Rb hat die Masse $M = 87m_p$), erhält man

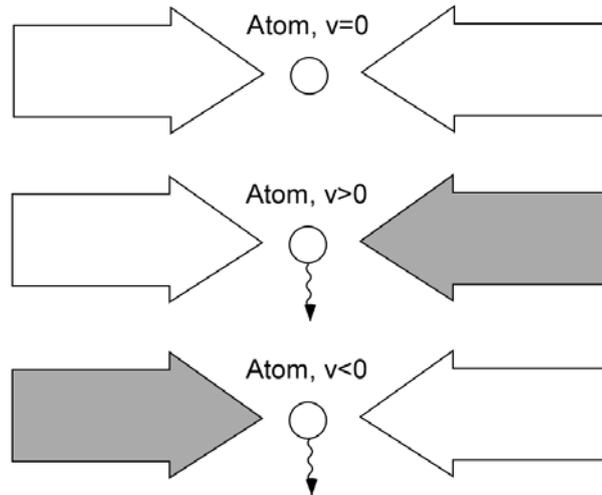
$$a = \frac{F}{M} = 1.56 \times 10^{-20} \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \frac{1}{87 \cdot 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}} = 1.07 \times 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

Das entspricht etwa 10^4 Erdbeschleunigungen! Für leichtere Alkalis wie z.B. ^6Li ist die Beschleunigung noch etwa 100 mal größer. Ein Atom, das sich bei thermischen Geschwindigkeiten von einigen 100 m/s bewegt, wäre in weniger als einer Millisekunde zum Stehen gebracht. Ruhende Atome würden in der selben Zeit aber beschleunigt. Kann man die Kraft nutzen, alle Atome, unabhängig von deren Geschwindigkeit zum Stillstand zu bringen und dadurch das Gas kühlen? Man müsste auf unterschiedlich schnelle Atome eine maßgeschneiderte Kraft ausüben, die die Atome individuell zum Stillstand bringen. Das geht mit Hilfe des Dopplereffekts.

- Dopplerkühlen

Aufgrund des Dopplereffekts werden die Atome relativ zur Resonanz verstimmt. Der Strahlungsdruck ist also abhängig von der atomaren Geschwindigkeit. Diesen Effekt kann man nutzen, um ein thermisches atomares Ensemble zu kühlen.

rotverstimmte Laserstrahlen



Dazu benutzt man zwei entgegengesetzt orientierte Laserstrahlen, die beide rotverstimmt sind gegenüber der atomaren Resonanz, $\delta = \omega - \omega_0 < 0$. Der Dopplereffekt stimmt das Atom dann immer in Resonanz mit dem Lichtstrahl, auf den das Atom zufliegt. Das Atom erfährt also einen "Gegenwind", der von der Geschwindigkeit der Atoms abhängt.

- Reibungskraft

Die Kraft

$$F = \rho_{11} \gamma \hbar k.$$

enthält die Besetzung $\rho_{11}(\delta)$. Sie ist eine Funktion der Verstimmung δ (siehe Kapitel 3).

$$\rho_{11} = \frac{1}{2} \frac{I}{I_{sat}} \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{I}{I_{sat}}\right)}$$

Die Verstimmung für ein Atom der Geschwindigkeit v wird durch den Dopplereffekt kv korrigiert, ($k = \left|\vec{k}\right|$). Die Gesamtkraft der beiden Strahlen ist damit

$$F = \gamma \hbar k \rho_{11}(\delta - kv) - \gamma \hbar k \cdot \rho_{11}(\delta + kv)$$

Diesen Ausdruck entwickeln wir nach der Geschwindigkeit v um $v = 0$.

$$F = \frac{dF}{dv} \Big|_{v=0} \cdot v + \dots$$

Die Reibungskonstante D berechnet sich zu

$$\begin{aligned}
 D & : = \frac{dF}{dv} \Big|_{v=0} = \gamma \hbar k \left(\frac{d}{dv} \rho_{11} (\delta - kv) - \frac{d}{dv} \rho_{11} (\delta + kv) \right) \Big|_{v=0} \\
 & = \gamma \hbar k \left(-k \frac{d}{d(\delta - kv)} \rho_{11} (\delta - kv) - k \frac{d}{d(\delta + kv)} \rho_{11} (\delta + kv) \right) \Big|_{v=0} \\
 & = -2\gamma \hbar k^2 \frac{d\rho_{11}}{d\delta}
 \end{aligned}$$

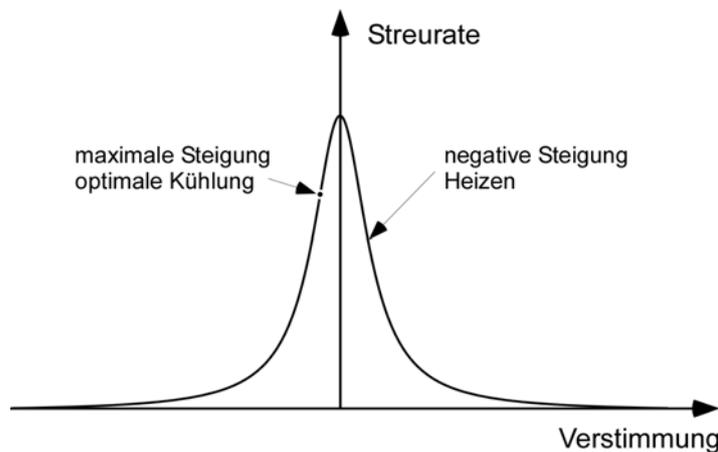
Mit der Ableitung

$$\frac{d\rho_{11}}{d\delta} = -\frac{I}{I_{sat}} \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{\left(\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{I}{I_{sat}}\right)\right)^2} \cdot \delta$$

erhält man schließlich

$$D = 2\gamma \hbar k^2 \cdot \delta \cdot \frac{I}{I_{sat}} \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{\left(\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{I}{I_{sat}}\right)\right)^2}.$$

Die Reibung ist bei der Verstimmung am größten, bei der die Resonanzkurve am steilsten ist. Bei positiver Verstimmung ("blaue" Verstimmung) ist die Steigung der Resonanzkurve negativ und die Dämpfungskonstante insgesamt positiv. Das Gas heizt sich auf.



- Heizen durch stochastische Emission

Um die Temperatur zu ermitteln, die man auf diese Weise erreichen kann, muss man zwei Heizeffekte berücksichtigen. Im Mittel verschwindet zwar der Impulsübertrag bei der Emission. Die nichtverschwindende Standardabweichung von diesem Mittelwert

führt aber zu einer fluktuierender Kraft, die heizt. Der bei Emissionen von N_p Photonen übertragene Impuls lautet

$$\vec{P}(t) = \sum_{i=1}^{N_p} \hbar \vec{k}_i$$

Die Längen der Impulsvektoren $|\vec{k}_i| = k$ sind immer gleich aber die Richtungen sind verschieden. Die Anzahl gestreuter Photonen wächst mit der Anzahl der Emissionen, $N_p = \rho_{11} \gamma t$.

Die zum Impuls $\vec{P}(t)$ gehörende kinetische Energie ist

$$E_{kin} = \frac{(\vec{P}(t))^2}{2M} = \frac{1}{2M} \left(\sum_{i=1}^{N_p} \hbar \vec{k}_i \right)^2.$$

Die Summe kann man in reine und gemischte Terme zerlegen:

$$\left(\sum_{i=1}^{N_p} \vec{k}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^{N_p} (\vec{k}_i)^2 + \sum_{i,j=1}^{N_p} \alpha_{ij} \vec{k}_i \vec{k}_j$$

Die Koeffizienten α_{ij} müssen wir gar nicht genau kennen, denn die gemischten Terme verschwinden, da die Skalarprodukte beliebige positive und negative Werte annehmen können und sich daher in der Summe herausmitteln. Mit

$$\sum_{i=1}^{N_p} (\vec{k}_i)^2 = k^2 \sum_{i=1}^{N_p} 1 = k^2 N_p = k^2 \rho_{11} \gamma t$$

erhält man

$$E^{(1)}(t) = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \rho_{11} \gamma t$$

Die Heizleistung ist die zeitliche Änderung der Energie

$$W^{(1)} = \frac{dE^{(1)}}{dt} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \rho_{11} \gamma$$

- Heizen durch Schrotrauschen

In einem Laserstrahl schwankt die Photonenzahl aufgrund von Quantenfluktuationen. Die Anzahl von Photonen N_p , die in einer Zeiteinheit absorbiert werden, fluktuiert daher ebenfalls um den Mittelwert N_p gemäß einer Poisson-Verteilung mit

$$\Delta N_p = \sqrt{N_p}.$$

Der Impulsübertrag bei Absorption fluktuiert dann genauso,

$$\Delta P = \hbar k \Delta N_p = \hbar k \sqrt{N_p} = \hbar k \sqrt{\rho_{11} \gamma t}$$

Die damit verbundene kinetische Energie lautet

$$E^{(2)} = \frac{(\Delta P)^2}{2M} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \rho_{11} \gamma t$$

Die Heizleistung ist also genauso groß wie diejenige aufgrund der Fluktuationen bei der Emission. Die gesamte Heizleistung für die zwei beteiligten Laserstrahlen lautet also

$$W^+ = 2 \cdot (E^{(1)} + E^{(2)}) = 2 \cdot 2 \frac{\hbar^2 k^2}{2M} N_2 \gamma = 2 \frac{\hbar^2 k^2}{M} \rho_{11} \gamma.$$

- Dopplertemperatur

Die Kühlleistung ergibt sich aus der Kühllkraft

$$W^- = F \cdot v = Dv^2.$$

Im Gleichgewicht kompensieren sich Kühlen und Heizen

$$\begin{aligned} W_+ + W_- &= 0 \\ 2 \frac{\hbar^2 k^2}{M} \rho_{11} \gamma + Dv^2 &= 0 \end{aligned}$$

Auflösen nach v^2 liefert die mittlere kinetische Energie des Atoms

$$E_{kin} = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} M \cdot \left(-2 \frac{\hbar^2 k^2}{DM} \rho_{11} \gamma \right) = -\hbar^2 k^2 \gamma \frac{\rho_{11}}{D}.$$

Einsetzen von D und ρ_{11} von oben führt zu

$$\begin{aligned} E_{kin} &= -\hbar^2 k^2 \gamma \frac{\frac{1}{2} \frac{I}{I_{sat}} \frac{(\frac{\gamma}{2})^2}{\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2} \left(1 + \frac{I}{I_{sat}}\right)}{2\gamma \hbar k^2 \cdot \delta \cdot \frac{I}{I_{sat}} \frac{(\frac{\gamma}{2})^2}{(\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2) \left(1 + \frac{I}{I_{sat}}\right)^2}} \\ &= -\frac{1}{4} \hbar \frac{1}{\delta} \left(\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{I}{I_{sat}}\right) \right) \end{aligned}$$

Da die kinetische Energie immer positiv sein muss, erhält man eine Lösung nur für $\delta < 0$. Für $\delta > 0$ gibt es keine Gleichgewichtslösung, denn das Gas heizt immer weiter auf. Um die Temperatur zu minimieren, muss man die Leistung und die Verstimmung so wählen, dass E_{kin} minimal wird

$$\frac{dE_{kin}}{d\delta} = -\frac{1}{4} \hbar \frac{-1}{\delta^2} \left(\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{I}{I_{sat}}\right) \right) - \frac{1}{4} \hbar \frac{1}{\delta} 2\delta = 0$$

Auflösen nach δ ergibt

$$\delta = \pm \frac{\gamma}{2} \sqrt{1 + \frac{I}{I_{sat}}}.$$

Die optimal Verstimmung ist also die halbe leistungverbreiterte Linienbreite. Einsetzen der negativen Lösung in die kinetische Energie liefert

$$\begin{aligned} E_{kin} &= -\frac{1}{4}\hbar \frac{1}{-\frac{\gamma}{2}\sqrt{1+\frac{I}{I_{sat}}}} \left(\left(-\frac{\gamma}{2}\sqrt{1+\frac{I}{I_{sat}}} \right)^2 + \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 \left(1 + \frac{I}{I_{sat}} \right) \right) \\ &= \frac{1}{4}\hbar\gamma\sqrt{1+\frac{I}{I_{sat}}} \end{aligned}$$

Jeder Bewegungsfreiheitsgrad trägt mit $\frac{1}{2}k_B T$ zur Energie bei. Wir haben nur eine Bewegungsrichtung berücksichtigt also nur einen Freiheitsgrad, so dass

$$k_B T = 2E_{kin} = \frac{1}{2}\hbar\gamma\sqrt{1+\frac{I}{I_{sat}}}.$$

Die niedrigste Tempertur erhält man offenbar für $I = 0$, also wenn der Laser aus ist. Das Erreichen des Gleichgewichts dauert dann aber auch unendlich lange. Man wählt also einen moderaten Wert etwas unterhalb der Sättigungsintensität, $0 < I < I_{sat}$. Der zweite Term in der Wurzel ist dann klein und kann vernachlässigt werden. Die so erreichbare minimale Temperatur heißt Doppler-Temperatur,

$$k_B T_D = \frac{1}{2}\hbar\gamma.$$

Typische Werte liegen zwischen $100\mu K$ und $200\mu K$.

9.2 Gefangene Atome

Bei derart niedrigen Temperaturen ist auch die kinetische Energie der Atome um 10^6 bis 10^8 mal kleiner als bei Raumtemperatur. Man kann dann die Schwerpunktsbewegung der Atome mit vergleichsweise kleinen Kräften kontrollieren. Tatsächlich lassen sich Atome in magnetischen und optischen Felder einfangen und ansammeln. Wir betrachten die wichtigsten Methoden.

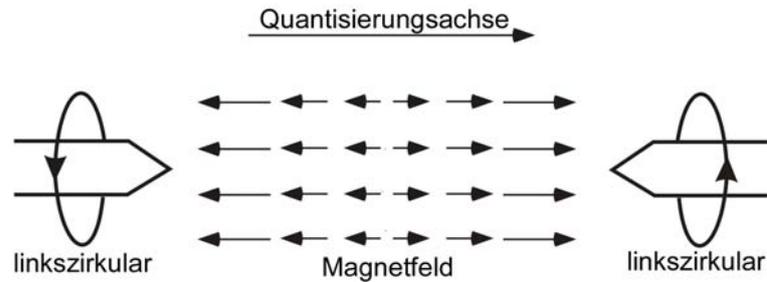
- Magnetooptische Falle

Möchte man Atome mit Strahlungsdruck fangen, benötigt man einen Punkt im Raum, in dem der Strahlungsdruck verschwindet. Die Strahlungsdruckkraft muss von allen Seiten in Richtung dieses Punkts zeigen. Mit einem Zweiniveausystem ist ein solcher inhomogener Strahlungsdruck nicht möglich, da die Kraft immer in Richtung des Energieflusses, also des Poyntingvektors \vec{S} zeigt. Da aber die Energie, die in einen Bereich hineinfließt, auch wieder heraus muss, also im ladungs- und stromfreien Raum im zeitlichen Mittel

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{S} = 0,$$

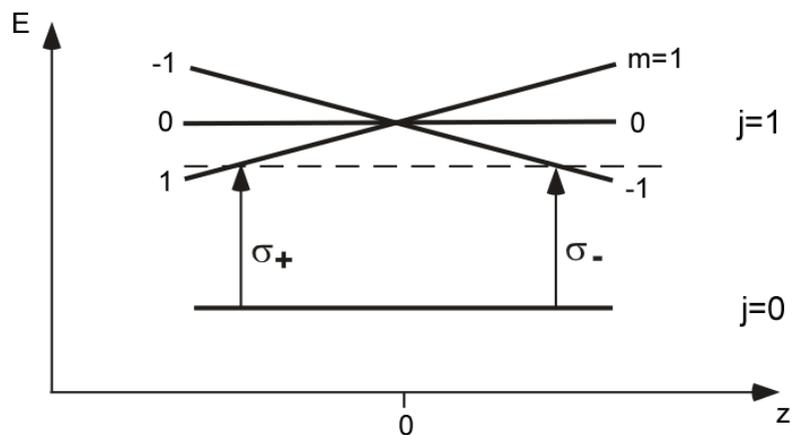
gibt es keine Senke für die Lichtkraft.

Eine Abhilfe ist eine räumlich inhomogene Kopplung von Atom und Licht mit Hilfe des Zeeman-Effekts. Dazu betrachten wir folgendes eindimensionales (hypothetisches) Szenario, mit einem Magnetfeld, das vom Zentrum wegweist und dessen Betrag in vertikaler Richtung linear zunimmt.



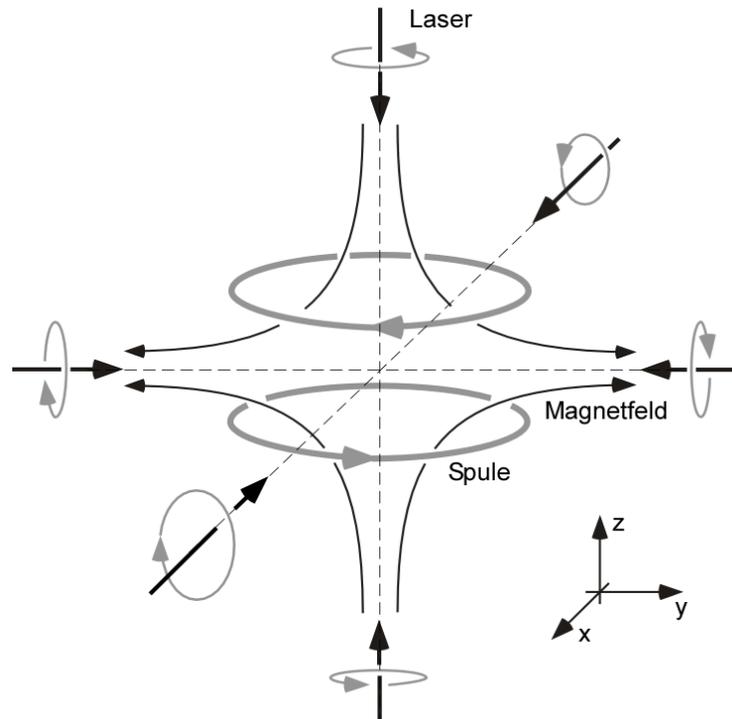
Außerdem betrachten wir ein Atom dessen Hüllendrehimpuls im Grundzustand verschwindet, $j = 0$, $m = 0$. Der angeregte Zustand mit $j = 1$ hat drei magnetische Unterzustände mit $m = -1, 0, +1$. Die beiden eingestrahelten zirkular polarisierten Laserstrahlen sind rotverstimmt relativ zur atomaren Resonanz.

Die Energie der Unterzustände mit $m_j = \pm 1$ werden durch den Zeeman-Effekt proportional zum Magnetfeld und damit auch proportional zur räumlichen Distanz vom Zentrum verschoben.



Im Zentrum verschwindet der Strahlungsdruck, da das Atom nicht resonant mit dem Laser ist. Wandert das Atom aus dem Zentrum nach rechts oder links, wird es durch den Zeeman-Effekt in die Resonanz mit dem jeweils entgegenkommenden Laserstrahl gestimmt und spürt dessen Strahlungsdruck. Dieser treibt das Atom zurück ins Zentrum.

In einem realistischen dreidimensionalen Szenario benutzt man ein sphärisches Quadrupolfeld, das durch ein Anti-Helmholtz Spulenpaar erzeugt wird. In der Symmetrieebene (x-y-Ebene) werden vier linkszirkular polarisierte Laser eingestrahlt. Sie treiben entsprechend dem obigen Schema die passenden σ_+ - und σ_- -Übergänge. Die Quantisierungsachsen sind parallel zum lokalen Magnetfeld gewählt. Entlang der z-Achse müssen die Laser rechtszirkular polarisiert sein, um die passenden Übergänge anzuregen.

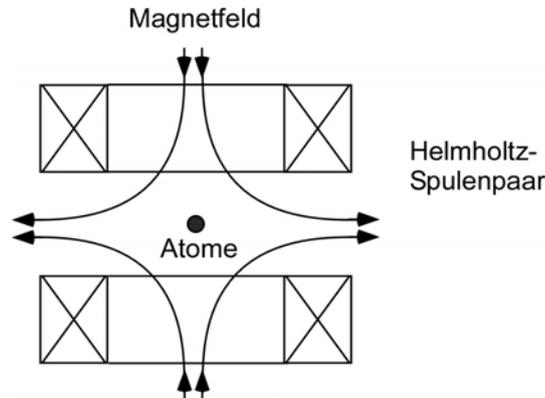


Neben der Fallenkraft erhält man automatisch noch die Doppler-Kühlkraft. Mit einer solchen "Magnetooptischen Falle" kann man einzelne Atome aus einem Hintergrundgas bei Raumtemperatur heraus in wenigen Millisekunden fangen und beobachten. Im Verlauf einiger Sekunden können sich auch große kalte Wolken mit bis zu 10^{10} Atomen bilden. Man erreicht Teilchendichten von 10^9 - 10^{11} cm^{-3} bei Temperaturen von 10 - $130 \mu\text{K}$. Diese niedrigen Temperaturen unterhalb der Dopplergrenze waren eine große Überraschung und weist auf einen weiteren Kühlmechanismus hin, den man erst später identifizieren konnte. Dieses so genannte Polarisationsgradientenkühlen diskutieren wir hier nicht. Es ist Thema der Vertiefungsfachvorlesung "Laserkühlen und Quantengase".

- Magnetische Fallen

Kalte Atome lassen sich auch in konservativen Potentialen fangen. Eine Möglichkeit besteht darin, das Atom an seinem magnetischen Moment zu packen. Zustände, deren Energie mit dem Magnetfeld ansteigen, erfahren in einem inhomogenen Magnetfeld

eine Kraft, die das Atom in Richtung kleiner Magnetfelder treibt (siehe Atomuhr). In einem Magnetfeld, das an einem Punkt im Raum ein Minimum hat, können Atome dann gefangen werden.



Die einfachste derartige Falle ist eine Quadrupolfalle, also ein magnetisches Quadrupolfeld, wie es ein Helmholtz-Spulenpaar erzeugt, bei dem eine der beiden Spulen umgepolt wurde. Die Magnetfeldlinien laufen durch das Loch in der Spule in die Anordnung hinein und verlassen das Spulenpaar in der Ebene zwischen den Spulen radial nach außen. Das Feld ist rotationssymmetrisch um die Symmetrieachse. Wichtig ist, dass der Betrag des Magnetfeldes im Zentrum verschwindet und von dort aus in alle Richtungen linear ansteigt (in einer Umgebung um den Nullpunkt).

Entfernt sich ein Atom, dessen Energie mit dem Magnetfeldbetrag ansteigt ("low field seeker") vom Fallenzentrum, steigt die Wechselwirkungsenergie an, was zu einer Potentialmulde im Zentrum führt. Atome mit entgegengesetzt orientiertem magnetischem Moment "sehen" einen Potentialberg und werden aus dem Zentrum herausgetrieben ("high field seeker").

Bewegt sich ein gefangenes Atome in der Falle, ändert sich die Richtung des Magnetfeldes aus der Sicht des Atoms. Die Orientierung des magnetischen Moments kann der Änderung der Magnetfeldrichtung adiabatisch folgen, sofern das Atom nicht zu schnell ist. Das müssen wir hier unbewiesen glauben. Ein Maß für diese Bedingung ist das Verhältnis aus der Fallenfrequenz mit der das Atom in der Falle hin und herschwingt und der Larmor-Frequenz. Ist dieses Verhältnis kleiner als Eins kann das Atom folgen und bleibt gefangen. Da im Zentrum das Magnetfeld und damit die Larmor-Frequenz verschwinden, muss es einen Abstand vom Zentrum geben, bei dem diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist. Die Quadrupolfalle hat also im Zentrum dummerweise ein Loch. Besserer Fallen ohne Loch lassen sich aber durchaus realisieren und man kann in inhomogenen Magnetfeldern sogar Atome auf Mikrochips speichern und manipulieren. Mehr dazu in der Vertiefungsfachvorlesung über optisches Kühlen und Quantengase (Wahlfach Quantenoptik).

- Verdampfungskühlen in das entartete Regime

Senkt man den Fallenrand einer Magnetfalle langsam ab stellt man fest, dass sich die Temperatur der Wolke weiter erniedrigt. Das liegt daran, dass es nur Atome mit überdurchschnittlich hoher kinetischer Energie über den Fallenrand schaffen. Dadurch senkt sich die mittlere kinetische Energie in der Falle. Obwohl Atome verloren gehen, steigt die Dichte an, da die jetzt kälteren Atome durch das Fallenpotential stärker komprimiert werden. Man erreicht Temperaturen von wenigen zehn Nanokelvin und Dichten von bis zu $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Der mittlere Abstand d zwischen den Atome ist dann kleiner als die de Broglie-Wellenlänge λ eines Atoms

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} < d = \frac{1}{n^{1/3}}.$$

Die Wellenzahl k hängt mit dem Impuls und der mit der kinetischen Energie zusammen,

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}.$$

Die kinetische Energie ist durch die thermische Energie gegeben

$$E_{kin} = k_B T.$$

Also wächst λ mit fallender Temperatur.

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2M \cdot k_B T}}.$$

Es gibt also eine kritische Temperatur T_c ab der $d < \lambda$

$$\begin{aligned} \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2M \cdot k_B T_c}} &\simeq \frac{1}{n^{1/3}} \\ k_B T_c &\simeq 2\pi^2 \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{M}. \end{aligned}$$

Für Temperaturen unterhalb von T_c spricht man vom entarteten Regime. Das klassische Gas wird dann zum Quantengas mit drastisch unterschiedlichen Eigenschaften.

- Bose-Einstein-Kondensation

Je nach Gesamtspin können Atome Fermionen oder Bosonen sein. Im Gegensatz zu Fermionen (halbzahliger Spin) tendieren identische Bosonen (ganzzahliger Spin) im entarteten Regime dazu, alle in den selben Zustand zu thermalisieren und ein so genanntes Bose-Einstein-Kondensat zu bilden. Alle Atome sind dann ununterscheidbar im selben Zustand. Ähnlich wie Photonen im Laser erhält man eine makroskopische Wellenfunktion, die z.B. interferenzfähig ist. Überlagert man zwei solche bosonische Quantengase erhält man Streifen von Vakuum im Wechsel mit Streifen erhöhter Teilchendichte. Mit kalten Atomen ist es 1996 erstmals gelungen, ein solches, von Einstein vorhergesagtes Kondensat zu beobachten. 2001 gab es dafür den Nobelpreis.

- Dipolfallen und optische Gitter

Man kann alternativ die Atome aus einer Magnetooptischen Falle (MOT) auch direkt in eine optische Pinzette laden. Solche Fallen, die die Atome mit Hilfe des induzierten Dipolmoments an ein Lichtfeld binden, heißen Dipolfallen. Üblicherweise verwendet man einen relativ leistungsstarken rotverstimmten Fallenlaser mit mehreren 10 W Leistung. Typisch sind infrarote Neodym-Faserlaser bei einer Wellenlänge von etwa 1070 nm. Bündelt man einen solchen Laserstrahl mit einer Linse auf die in der MOT gefangenen Atome, sammeln sich die Atome im Brennpunkt des Lasers an. Schaltet man die MOT dann aus, bleiben die Atome im Lichtstrahl des Fallenlasers gefangen. Diese Methode wendet man an, wenn man die Atome danach einem zeitlich variablen homogenen Magnetfeld aussetzen will, dessen Form und Stärke nicht durch die Geometrie einer Magnetfalle eingeschränkt sein soll.

Benutzt man als Fallenlaser optische Stehwellen, sind die Atome in periodischen Potentialen gefangen. Man kann durch Verändern der Laserleistung die Fallentiefe variieren und soweit absenken, dass die Atome zwischen benachbarten Potentialtöpfen tunneln. Es entstehen dann Bänder wie in der Festkörperphysik. Mit atomaren Fermionen kann man die Physik der Elektronen in Festkörpern nachstellen. Mit Bosonen erhält man eine völlig neue Physik.

- optische Gitteruhren

In tiefen optischen Gittern kann man Atome spektroskopieren, ohne dass die Atome untereinander stoßen, da jedes in seinem Topf isoliert ist. Solche kalten und völlig von der Umwelt abgeschotteten Atome eignen sich hervorragend als Uhren. Dabei sind sowohl Radiofrequenzübergänge interessant aber vor allem auch optische Übergänge. Speziell bei Erdalkalies wie z.B. Strontium gibt es optische Übergänge mit extrem kleiner natürlicher Linienbreite. Solche optischen Atomuhren werden derzeit entwickelt und immer weiter optimiert. Sie sind um Größenordnungen genauer als konventionelle Atomuhren. Mit solchen Uhren kann man die Zeitverschiebung im Gravitationsfeld der Erde aufgrund der allgemeinen Relativitätstheorie bereits bei einem Anheben der Uhr um 10 cm beobachten.

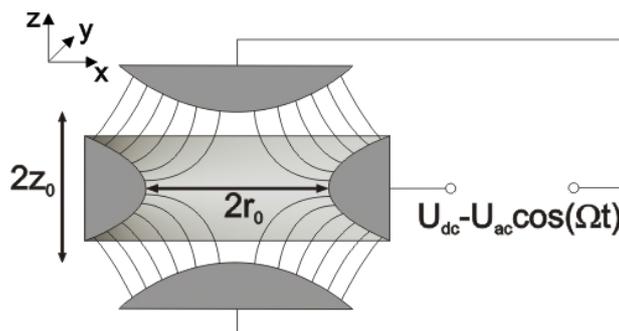
9.3 Gefangene Ionen

In Penningfallen ist die Kraft, mit der die geladenen Teilchen gefangen sind, nicht konservativ. Sie hängt aufgrund der Lorentzkraft von der Teilchengeschwindigkeit ab. Kühlt man die Ionen ab, ändert sich auch das Fallenpotential. Will man diese Komplikation vermeiden, kann man so genannte Paulfallen verwenden. Dieser Fallentyp wurde von Wolfgang Paul in den 1950er Jahren entwickelt. Erste einzelne atomare Ionen wurden in Paulfallen von Peter Toschek und Hans Dehmelt 1975 gefangen. Hans Dehmelt und Wolfgang Paul erhielten 1989 dafür den Nobelpreis. Peter Toschek lebt heute hochbetagt in Hamburg. Ionen in Paul-Fallen sind heute interessant um Quantencomputer zu entwickeln. Jedes Ion realisiert dabei ein Quantenbit (Q-bit). In linearen Paulfallen kann man bereits Quantenoperationen

mit bis zu 20 Q-bits durchführen. Ab etwa 50 Q-bits wäre ein Quantencomputer einem klassischen Computer für bestimmte Anwendungen prinzipiell überlegen. In diesem Abschnitt betrachten wir die Paulfalle und die optische Spektroskopie in Paulfallen.

- Sphärische Paulfalle

Die Paul-Falle oder Radiofrequenzfalle besteht aus einem Ring und zwei Endkappen. Der Aufbau ist rotationssymmetrisch um eine vertikale Symmetrie-Achse. Hier ein Schnitt durch die x-z-Ebene



Die Spannung zwischen Ring und Endkappen wird periodisch moduliert. Ein geladenes Ion wird abwechselnd zum Zentrum oder zum Rand getrieben. Die Kombination eines bindendes Potentials in radialer Richtung und einem abstoßenden Potential in z-Richtung wechselt sich mit der umgekehrten Kombination eines abstoßenden Potentials in radialer Richtung und einem bindenden Potential in z-Richtung periodisch ab. Wählt man die richtige Spannung und die richtige Frequenz, folgt ein geladenes Teilchen gerade so verzögert, dass es im Mittel immer ins Zentrum getrieben wird also gebunden ist. Das ist nicht offensichtlich, also muss man etwas rechnen.

- Bewegungsgleichung

Die Entwicklung des elektrischen Feldes in sphärische Multipole liefert in erster Ordnung ein sphärisches Quadrupolpotential,

$$\phi(\vec{r}, t) = (U_{dc} - U_{ac} \cos(\Omega t)) \cdot \frac{x^2 + y^2 - 2z^2}{r_0^2}.$$

Die Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein Teilchen mit Ladung Q und Masse M lauten

$$\begin{aligned} M\vec{a} &= \vec{F} = -Q\vec{\nabla}\phi = -Q\vec{\nabla}\phi \\ &= -Q(U_{dc} - U_{ac} \cos(\Omega t)) \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{x^2 + y^2 - 2z^2}{r_0^2} \right) \\ &= -Q(U_{dc} - U_{ac} \cos(\Omega t)) \cdot \frac{1}{r_0^2} \begin{pmatrix} 2x \\ 2y \\ -4z \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Damit erhält man drei Differentialgleichungen für die drei kartesischen Ortskoordinaten des Teilchens,

$$\begin{aligned}\frac{d^2 x}{dt^2} &= \left(\frac{-2QU_{dc}}{Mr_0^2} + \frac{2QU_{ac}}{Mr_0^2} \cos(\Omega t) \right) x \\ \frac{d^2 y}{dt^2} &= \left(\frac{-2QU_{dc}}{Mr_0^2} + \frac{2QU_{ac}}{Mr_0^2} \cos(\Omega t) \right) y \\ \frac{d^2 z}{dt^2} &= \left(\frac{4QU_{dc}}{Mr_0^2} - \frac{4QU_{ac}}{Mr_0^2} \cos(\Omega t) \right) z.\end{aligned}$$

Wir schreiben die Zeit in Einheiten von $2/\Omega$

$$\tau := \frac{t}{2/\Omega}$$

und erhalten für die x-Koordinate

$$\begin{aligned}\frac{d^2 x}{d\tau^2} \frac{\Omega^2}{4} &= \left(\frac{-2QU_{dc}}{Mr_0^2} + \frac{2QU_{ac}}{Mr_0^2} \cos(2\tau) \right) x \\ \frac{d^2 x}{d\tau^2} &= \left(\frac{-8QU_{dc}}{\Omega^2 Mr_0^2} + \frac{8QU_{ac}}{\Omega^2 Mr_0^2} \cos(2\tau) \right) x.\end{aligned}$$

Die Gleichung für die x-, y- und die z-Koordinate haben die selbe Form,

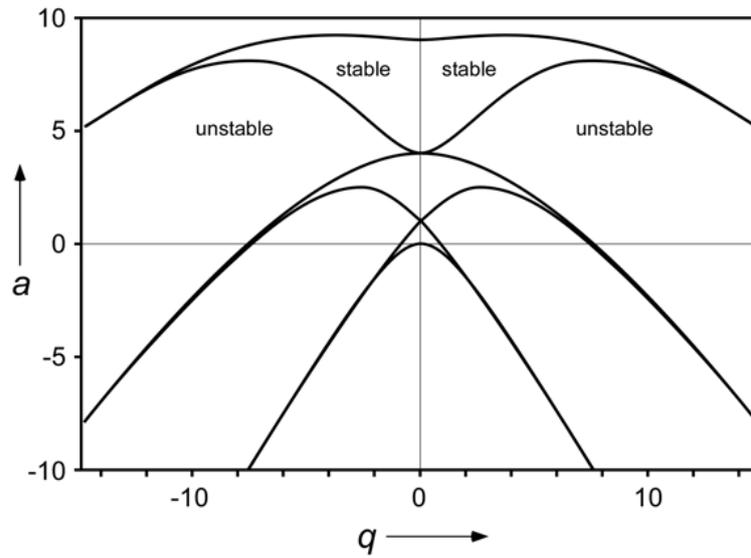
$$\frac{d^2 u}{d\tau^2} + (a - 2q \cos(2\tau)) \cdot u = 0,$$

wobei $u \in \{x, y, z\}$ und

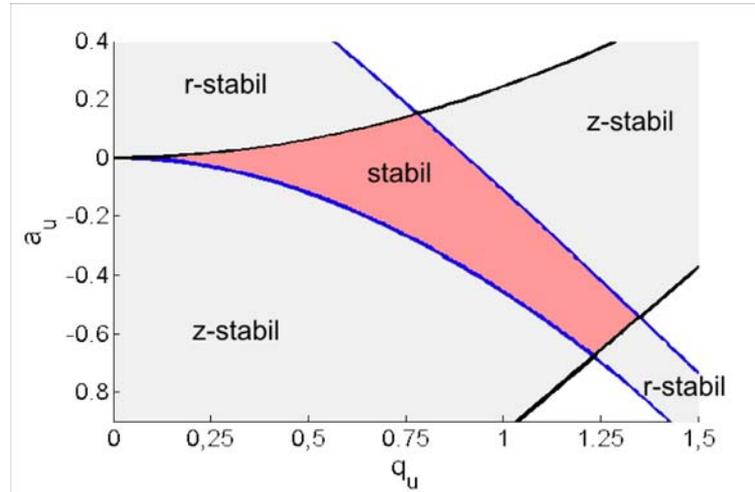
$$\begin{aligned}a_x &= a_y = -\frac{8QU_{dc}}{Mr_0^2 \Omega^2} = -a_z/2 \\ q_x &= q_y = -\frac{4QU_{ac}}{Mr_0^2 \Omega^2} = -q_z/2.\end{aligned}$$

- Mathieu-Gleichung

Dieser Typ Gleichung ist die Mathiesche Differentialgleichung. Sie lässt sich mit Hilfe der Floquet-Theorie analytisch untersuchen wobei man periodisch stabiles Verhalten mit begrenzten Werten für die Ortskoordinaten und instabiles Verhalten mit exponentiell anwachsenden Ortskoordinaten findet. Die Grenze zwischen dem stabilen und dem instabilen Bereich hängt von den Parametern a und q ab. Man kann folgendes Stabilitätsdiagramm ausrechnen.



Das Teilchen ist gefangen, wenn die Gleichungen sowohl bezüglich der radialen- (x,y) als auch der axialen (z) Bewegung stabil sind. Man muss also den Überlappbereich des radialen Stabilitätsdigramms und dem axialen Stabilitätsdiagramm (negative Werte für a und q) suchen.



Man benötigt also nicht notwendigerweise eine Gleichspannung und findet für $a = 0$ einen stabilen Bereich für q zwischen Null und etwa 0.9.

- Näherungslösung

Wir legen keine Gleichspannung an, d.h. $U_{DC} = 0$, und suchen Näherungslösungen von Gleichungen der Form

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = K \cos(\Omega t) \cdot u.$$

Dazu zerlegen wir die Auslenkung in einen sich langsam ändernden mittleren Wert \bar{u} und eine schnelle, oszillierende Bewegung mit kleiner Amplitude δ

$$u(t) = \bar{u}(t) + \delta(t).$$

Einsetzen in die DGL liefert

$$\frac{d^2 \bar{u}}{dt^2} + \frac{d^2 \delta}{dt^2} = K \cos(\Omega t) \cdot (\bar{u}(t) + \delta(t)).$$

Auf der Zeitskala, auf der sich δ ändert, ist \bar{u} näherungsweise konstant, also

$$\frac{d^2 \bar{u}}{dt^2} \simeq 0.$$

Außerdem soll δ klein gegenüber \bar{u} sein,

$$\bar{u}(t) + \delta(t) \simeq \bar{u}.$$

Man kann dann die vereinfachte Gleichung

$$\frac{d^2 \delta}{dt^2} = K \cos(\Omega t) \cdot \bar{u}$$

direkt integrieren und erhält als Lösung

$$\delta(t) = -\frac{K}{\Omega^2} \bar{u} \cos(\Omega t).$$

Mit dieser so genannten Mikrobewegung ist kinetische Energie verbunden,

$$E_{kin} = \frac{1}{2} M (\dot{\delta})^2 = \frac{1}{2} M \left(\frac{K \bar{u}}{\Omega} \right)^2 \sin^2(\Omega t),$$

mit einem zeitlichen Mittel

$$\begin{aligned} \langle E_{kin} \rangle &= \frac{1}{T} \int_0^T E_{kin} dt = \frac{MK^2}{2\Omega^2} \bar{u}^2 \frac{1}{T} \int_0^T \sin^2(\Omega t) dt \\ &= \frac{MK^2}{4\Omega^2} \bar{u}^2. \end{aligned}$$

Bewegt sich das Teilchen im Mittel vom Ursprung weg, nimmt die Energie quadratisch mit der Auslenkung \bar{u} zu. Es entsteht ein effektives Potential eines harmonischen Oszillators,

$$U_{eff} = \frac{MK^2}{4\Omega^2} \bar{u}^2.$$

Die Bewegungsgleichung für \bar{u} ist damit

$$\frac{d^2\bar{u}}{dt^2} = -\frac{1}{M}\vec{\nabla}U_{eff} = -\frac{1}{M}\frac{MK^2}{2\Omega^2}\bar{u} = -\frac{1}{2}\frac{K^2}{\Omega^2}\bar{u},$$

Die Lösung ist eine harmonische Schwingung mit der so genannten "Säkularfrequenz"

$$\omega = \frac{|K|}{\sqrt{2}\Omega}.$$

Vergleich mit der DGL vom Anfang liefert

$$K_z = \frac{4QU_{ac}}{Mr_0^2} = -2K_x = -2K_y.$$

Damit lauten die Säkularfrequenzen für die Koordinaten

$$2\omega_x = 2\omega_y = \omega_z = \frac{|K_z|}{\sqrt{2}\Omega} = \frac{\frac{4QU_{ac}}{Mr_0^2}}{\sqrt{2}\Omega} = \frac{4}{\sqrt{2}}\frac{Q}{M}\frac{U_{ac}}{\Omega r_0^2}$$

- Nanoteilchen

Die Eigenschaften des gefangenen Teilchens geht nur über das Verhältnis Q/M ein. Durch entsprechendes Aufladen und Anpassen von Ω , kann man Teilchen mit sehr unterschiedlichen Massen fangen. Paul-Fallen funktionieren für Staub genauso wie für einzelne atomare Ionen. Für Staub an Luft ist die Säkularbewegung durch Stokes'sche Reibung komplett ausgedämpft und wegen $\delta \sim \bar{u}$ auch die Mikrobewegung klein.

- Zahlenwerte für Ionen

Für Ionen sind folgende Werte realistisch.

$$\begin{aligned} r_0 &\simeq 0.25 \text{ mm} \\ M &\simeq 50 \cdot m_p = 50 \cdot 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg} = 8 \times 10^{-26} \text{ kg} \\ U_{ca} &\simeq 1000 \text{ V} \\ Q &\simeq 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \end{aligned}$$

Damit lautet die Frequenz der Mikrobewegung wenn

$$\begin{aligned} \frac{4QU_{ac}}{Mr_0^2} &= \frac{3\Omega^2}{8} \\ \Omega &= \sqrt{\frac{32QU_{ac}}{3Mr_0^2}} = \sqrt{\frac{32 \cdot 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 1000 \text{ V}}{3 \cdot 8 \times 10^{-26} \text{ kg} \cdot (0.25 \text{ mm})^2}} = 5.8 \times 10^8 \frac{1}{\text{s}} \\ &= 2\pi \cdot 92 \text{ MHz} \end{aligned}$$

und die Säkularfrequenz beträgt bei obiger Näherung etwa

$$\omega_z = \frac{3}{8\sqrt{2}}\Omega = 2\pi \cdot 24 \text{ MHz}.$$

Die Mittlung über die Mikrobewegung ist also einigermaßen gerechtfertigt.

- Massenspektrometer

In die Stabilitätsgrenze geht das Verhältnis aus Ionenladung und Ionenmasse Q/M ein. Durch Ausmessen des Stabilitätsbereichs kann man das Massenverhältnis bestimmen. Da Ionen in der Regel einfach ionisiert sind und eine Einheitsladung tragen, misst man damit vor allem die Masse. Daraus lässt sich das Element oder das Molekül bestimmen. Derartige Quadrupol-Massenspektrometer werden zur chemischen Analyse verwendet. Dazu wird die Probe erst ionisiert und dann im Massenspektrometer analysiert.

Wikipedia zum Spürpanzer "Fuchs" der Bundeswehr: "...Das Herzstück der Spürausrüstung ist neben einem Geigerzähler das Spürgerät MM-1, ein miniaturisiertes Massenspektrometer kombiniert mit einem Gaschromatographen. Im Einsatz können bis zu 22 Schadstoffe kontinuierlich nebeneinander detektiert werden, wobei Kampfstoffe bis zu einer Konzentration von unter einem Milliardstel Gramm (Nanogramm) in 30 Sekunden nachweisbar sind..."

- Quantenoszillator

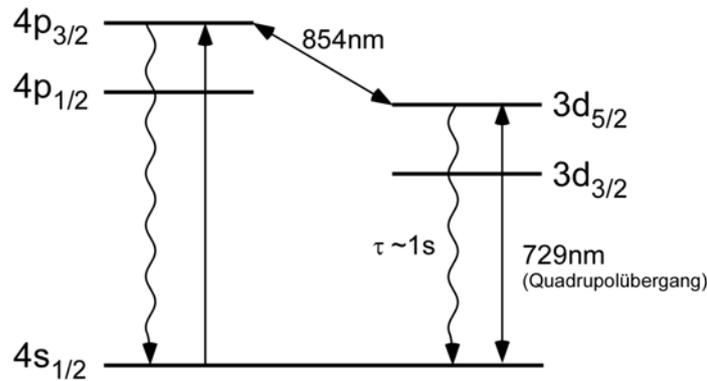
Muss man das Ion quantenmechanisch beschreiben? Dazu vergleichen wir die mit der Säkularfrequenz verbundene Energie mit der thermischen Energie und bestimmen die Temperatur, bei der beide gleich sind.

$$\begin{aligned} T &= \frac{\hbar}{k_B} \omega = \frac{1.05 \times 10^{-34} \text{ J s}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}} \cdot 2\pi \cdot 24 \text{ MHz} \\ &= 1.14 \times 10^{-3} \text{ K} \end{aligned}$$

Mit den Methoden des Dopplerkühlens kann das Ion also ohne Probleme in den Grundzustand des harmonischen Oszillators gekühlt werden. Man hat damit einen quantenmechanischen harmonischen Oszillator mit einzelnen atomaren Ionen realisiert.

- $^{40}\text{Ca}^+$ -Ion

Die einzelnen Ionen in einer Paul-Falle werden in der Regel durch optische Spektroskopie nachgewiesen und untersucht. Dazu jetzt einige Details am Beispiel des Kalzium-Ions. Kalzium hat eine gefüllte Argon-Schale plus zwei Elektronen im $4s$ -Zustand. Durch Photoionisation eines Kalzium-Atoms wird eines der beiden Elektronen entfernt und ein wasserstoffähnliches Ion erzeugt. Man hat dann eine Situation ähnlich wie bei Alkali-Atomen. Der Übergang des einen Außenelektrons vom Grundzustand in den $4p_{1/2}$ - und den $4p_{3/2}$ -Zustand (entsprechend der D1 und D2 Linie bei Alkalis) liegt im ultravioletten Spektralbereich bei 397 nm und 393 nm. Die natürliche Zerfallrate der beiden Zustände ist ähnlich groß wie bei Alkalis und man kann das Ion auf dem s - p -Übergang optisch kühlen. Dabei werden Photonen mit einer Rate im Bereich von $10^6/\text{s}$ abgestrahlt. Diese Photonen kann man mit einem Photomultiplier nachweisen und unter optimalen Umständen sogar mit dem bloßem Auge sehen! (Ein einzelnes Ion mit eigenen Augen zu sehen ist eine verblüffende Erfahrung.)



- Shelving und Quantum Jumps

Gelegentlich zerfällt die Anregung nicht in den Grundzustand sondern in einen $3d$ -Zustand. Die $3d$ -Zustände liegen aufgrund der Abschirmung oberhalb des $4s$ -Zustands aber immer noch unterhalb der $4p$ -Zustände. In den $4s$ -Zustand können die $3d$ -Zustände mit einem Dipolübergang nicht zerfallen. Erlaubt ist ein Quadrupolübergang der aber sehr schwach ist. Die Lebensdauer der $3d$ -Zustände beträgt daher etwa 1 s. Ionen, die in $3d$ -Zustände geraten, werden daher für etwa eine Sekunde unsichtbar. Diesen Effekt nennt man Shelving: Man legt das Ion gewissermaßen im d -Zustand wie in einem Regal ab. Der $3d$ -Zustand zerfällt spontan zurück in den $4s$ -Zustand. Ist der Zerfall erfolgt, leuchtet das Ion wieder. Man kann die Zustandsreduktion ("quantum jump") vom $3d$ -Zustand in den $4s$ -Zustand auf diese Weise unmittelbar beobachten. Will man auf den Zerfall nicht warten, kann man einen zusätzlichen Laser bei 866 nm bzw. 854 nm verwenden, der das Ion zurück in den $4p$ -Zustand "pumpt", wo es auf dem Kühlübergang wieder anfängt zu leuchten.

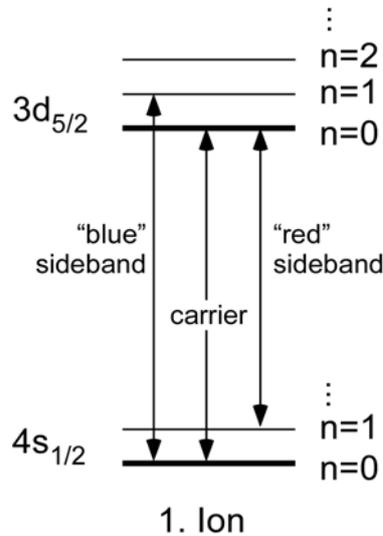
- Optische Uhr

Mit einem genügend starken Laser bei 729 nm kann man den Quadrupolübergang auch direkt anregen. Das lasergetriebene s-d-System bildet ein optisches Zweiniveausystem, mit einer Lebensdauer von 1 s. Die damit verbundene sehr schmale natürliche Linienbreite eignet sich z.B. zur Konstruktion von optischen Uhren. Der angeregte Zustand wird dann durch Einstrahlen des Lasers bei 854 nm ausgelesen. Das Ion wird durch den Laser in den $p_{3/2}$ -Zustand gepumpt, wo es auf dem starken s-p-Übergang leuchtet und mit dem Photomultiplier nachgewiesen werden kann.

- Berücksichtigung der Schwingungszustände

Wir betrachten ein ideales System, bei dem sich das Ion im elektronischen Grundzustand befindet und keine Energie in der Säkularschwingung. Ein Laser kann nun entweder nur das Elektron anregen ("Träger") oder auch gleichzeitig ein Schwingungsquant anregen ("blaues Seitenband"). Die Kopplung des Lasers an die Ionenbewegung erfolgt

über den Rückstoß, den das Photon bei Absorption und Emission überträgt. Befindet sich das Ion bereits in einem angeregten Schwingungszustand, kann es auch ein "rotes Seitenband" geben. Bei diesem Übergang wird bei der Anregung ein Schwingungsquant entfernt ($n = 1 \rightarrow n = 0$) und dessen Energie für die elektronische Anregung mit verwendet.



- Lamb-Dicke-Limit

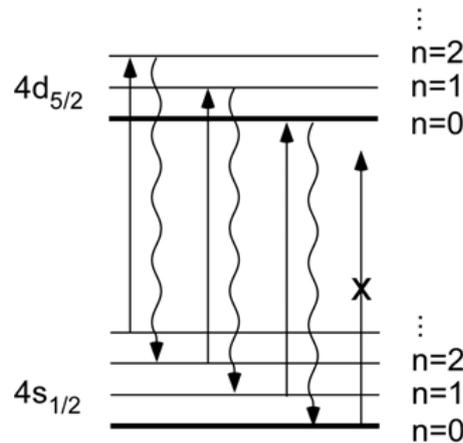
Man kann die Säkularfrequenz der Falle ω_F mit der Rückstoßfrequenz ω_r vergleichen. Die Rückstoßfrequenz beschreibt die kinetischen Energie, die ein ruhendes Ion bei Absorption oder Emission eines Photons mit dem Impuls $\hbar k$ des Photons aufnimmt,

$$\hbar\omega_r = \frac{(\hbar k)^2}{2M}.$$

Im klassischen Regime ist die Fallenfrequenz klein und ω_r viel größer als ω_F . Die Rückstoßenergie ist dann ausreichend um bei der Absorption eines Photons durch Rückstoß ein Schwingungsquant anzuregen. Im umgekehrten Fall, $\omega_r < \omega_F$ spricht man vom Lamb-Dicke-Limit. Die Rückstoßenergie reicht dann nicht mehr aus, um ein Schwingungsquant anzuregen. Mit wachsender Fallenfrequenz wird die Wahrscheinlichkeit ein Schwingungsquant anzuregen daher immer kleiner. Bei Absorption eines Photons aus einem Laserstrahl kann man diese sinkende Wahrscheinlichkeit durch entsprechend hohe Laserleistung kompensieren. Bei der spontanen Emission geht das nicht und es finden nur Übergänge statt, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl nicht ändert, $\Delta n = 0$.

- Seitenbandkühlen

Licht auf dem roten Seitenband kühlt das Ion in der Falle automatisch in den Schwingungs-Grundzustand ($n = 0$). Ist das Ion im Grundzustand, hört es auf zu leuchten, da es keinen resonanten Übergang mehr gibt. Das blaue Seitenband stirbt dagegen nicht aus, da man das Ion immer weiter anregen kann.



Mit einem zusätzlichen, schwachen Spektroskopie-Laser kann man aus der Unterdrückung des roten Seitenbands im Spektrum die Besetzung des Grundzustands und damit die Temperatur bestimmen.

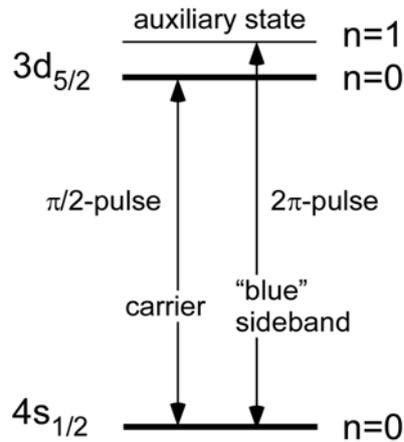
9.4 Beobachtung des Vorzeichenwechsels bei einem 2π -Puls

- Wirkung eines 2π -Pulses

Ein resonanter 2π -Puls ändert die Besetzung eines Zweiniveausystems nicht, er ändert aber das Vorzeichen des Zustands. So ein Vorzeichenwechsel entspricht einer Phase von π und ist nicht direkt messbar, da ein konstanter Phasenfaktor $e^{i\pi}$ vor dem Zustand sich bei der Erwartungswertbildung herauskürzt.

- Überlagerung

Die Phase eines Zustands kann man durch Interferenz mit einem Referenzzustand messen.



Wir wollen also z.B. einen Vorzeichenwechsel des Grundzustands beobachten. Der angeregte Zustand soll als Phasenreferenz dienen. Man bringt also das Zweiniveausystem zunächst mit einem $\pi/2$ -Puls in eine Überlagerung aus Grundzustand und angeregtem Zustand

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle).$$

- Zustandsinterferometrie

Jetzt koppelt man den Grundzustand an einen dritten Hilfszustand (auxiliary state) mit einem 2π -Puls und ändert so das Vorzeichen des Grundzustands. Durch den Vorzeichenwechsel verwandelt sich die symmetrische Linearkombination in eine antisymmetrische

$$|+\rangle \rightarrow |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|0\rangle + |1\rangle).$$

Schließlich wenden wir wieder einen $\pi/2$ -Puls an, der aber einen anderen Drehsinn als der erste $\pi/2$ -Puls hat. Ohne Vorzeichenwechsel würde er die Wirkung des ersten Pulses gerade aufheben und das System wäre im selben Zustand wie am Anfang. Findet ein Vorzeichenwechsel statt wirkt der zweite $\pi/2$ -Puls auf die antisymmetrische Linearkombination genau wie der erste auf die symmetrische Linearkombination, d.h. der Zustand dreht nicht zurück sondern weiter. Der anfängliche Zustand wird also in den orthogonalen Zustand umgeklappt. Durch Messen der Besetzung der Zustände kann man das Umklappen beobachten.

9.5 Quantengatter mit zwei Ionen

- Quantenbits

Ein Ion bildet ein so genanntes "Quantenbit" wobei der Zustand $|s, n = 0\rangle$ der Null-Zustand ist und $|d, n = 0\rangle$ der Eins-Zustand. Quantenbit wird im Englischen als "qbit"

abgekürzt. Wir übernehmen im folgenden die englische Sprechweise und Schreibweise. Das qbit kann mit Lichtpulsen auf der Trägerfrequenz manipuliert werden und in eine beliebige Linearkombination von Null- und Eins-Zustand gebracht werden. Jedes Ion wird mit einem eigenen Laser beleuchtet und unabhängig von den anderen qbits manipuliert.

- Quantengatter

Ein so genanntes "controlled-not" Quantengatter (CNOT-gate) ist eine Operation, die auf beide qbits wirkt mit folgendem Ergebnis

$$|\epsilon_1\rangle |\epsilon_2\rangle \rightarrow |\epsilon_1\rangle |\epsilon_1 \oplus \epsilon_2\rangle,$$

wobei $\epsilon \in 0, 1$ und \oplus die Addition modulo 2 bedeutet. Das erste qbit bleibt bei der Operation also unverändert ($\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1$). Ist das erste qbit im Grundzustand ($\epsilon_1 = 0$) ändert sich auch für das zweite qbit nichts da $0 \oplus \epsilon_2 = \epsilon_2$. Nur wenn das erste qbit im angeregten Zustand ist ändert das zweite qbit seinen Zustand ($1 \oplus 0 = 1$ und $1 \oplus 1 = 0$). Wenn das erste qbit in einer Überlagerung von beiden Zuständen ist, ist das System nach der Operation in einer Überlagerung der beiden Ergebnisse. Mit einem CNOT-gate kann man alle denkbaren Rechenoperationen zusammensetzen. Es ist der universelle Baustein eines Quantencomputers. Ein CNOT-gate lässt sich mit zwei Ionen in einer linearen Paul-Falle realisieren.

Manchmal wird die Wirkung eines CNOT-gates als Matrix geschrieben, die auf den gemeinsamen Zustand der beiden qbits wirkt,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 00 \\ 01 \\ 10 \\ 11 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 00 \\ 01 \\ 11 \\ 10 \end{pmatrix}.$$

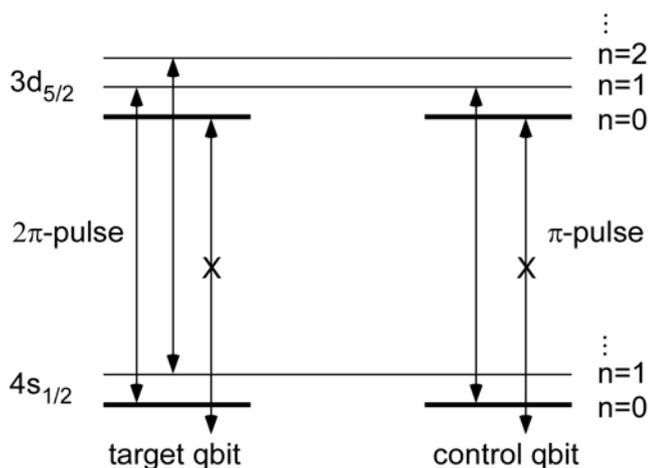
- Quantengatter mit zwei Ionen

Zwei $^{40}\text{Ca}^+$ Ionen befinden sich in einer linearen Paul-Falle mit starkem transversalem und schwachem longitudinalen Einschluss. Die transversale Schwingung ist ausgefroren, so dass nur die longitudinalen Schwingungen bleiben. Die longitudinalen Relativschwingung zwischen beiden Ionen entlang der y-Achse ("breathing mode") hat eine spezifische Schwingungsfrequenz, die sie von der Schwerpunktsschwingung unterscheidet. Sie kann also durch die richtige Wahl der Laserfrequenz selektiv angeregt werden. Die Relativschwingung ist quantisiert und kann mit n Schwingungsquanten (Phononen) besetzt werden. Wir starten mit einem perfekt gekühlten System, also mit beiden Ionen im elektronischen Grundzustand und keine Energie in der Relativschwingung. Jedes Ion wird mit einem eigenen Laserstrahl beleuchtet. Einer der Laser kann entweder nur das entsprechende Ion anregen (Träger) oder auch gleichzeitig ein Schwingungsquant anregen (blaues Seitenband) oder abregen (rotes Seitenband).

Übergänge auf den Seitenbändern beeinflussen auch das jeweils anderer Ion, das bei der Anregung einer Relativschwingung ja auch in Schwingung gerät. Dessen elektronischer Zustand bleibt dabei aber unverändert.

- Bedingte Zustandsinversion

Wir betrachten zunächst nur das Target-bit (linke Seite in der Abbildung) und unterwerfen es einer Folge von drei Laserpuls auf der Frequenz des blauen Seitenbands. Durch diese Operation soll erreicht werden, dass das qbit seinen Zustand wechselt und zwar nur dann, wenn die Relativschwingung mit einem Phonon besetzt ist ($n = 1$).



Wir beginnen mit dem mittlerern Puls. Er besteht aus einem 2π -Puls auf dem blauen Seitenband des Target-Ions. Falls er einen resonanten Übergang treiben kann, lässt der Puls die Besetzung unverändert, invertiert aber das Vorzeichen des Zustands. Ist die Schwingung mit einem Phonon besetzt ($n = 1$) gibt es sowohl für den Grundzustand als auch für den angeregten Zustand eine resonante Kopplung. Bei beiden Zuständen wird durch den Puls das Vorzeichen geändert. Im Falle einer unbesetzten Schwingung ($n = 0$) wird nur das Vorzeichen des Grundzustands gedreht, da der angeregte Zustand keine resonante Kopplung an einen dritten Zustand zur Verfügung hat. Das relative Vorzeichen zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ändert sich also nur, wenn $n = 0$.

Erster Puls: Um den Vorzeichenwechsel in einen Zustandswechsel zu verwandeln, schalten wir vor den 2π -Puls einen $\pi/2$ -Puls auf dem Träger des Target-Ions. Dadurch wird der Zustand des Target-Ions zu einer symmetrischen Linearkombination von Grundzustand und angeregtem Zustand. Im Fall, dass $n = 0$ ändert der 2π -Puls das Vorzeichen des Grundzustands aber nicht des angeregten Zustands. Dies verwandelt die symmetrische in eine antisymmetrische Linearkombination. Im Fall $n = 1$ ändern sowohl der Grundzustand als auch der angeregte Zustand das Vorzeichen. Die symmetrische Linearkombination bleibt symmetrisch.

Letzter Puls: Der dritte Puls ist wie der erste Puls ein $\pi/2$ -Puls auf dem Träger des Target-Ions, der aber invers zum ersten den Zustand wieder zurückdreht. Technisch muss dazu vor dem Puls die Phase des Lasers um π verschoben werden. Dieser dritte Puls führt bei einer symmetrischen Linearkombination zurück zum Anfangszustand und bei der antisymmetrischen zu einer Änderung des Zustands.

Wir fassen zusammen: Wenn $n = 0$ ändert die bedingte Inversionoperation den Zustand des Target-bits, für $n = 1$ lässt die Operation den Zustand des Target-bits unverändert.

- Control-bit

Um den Zustand des Control-bits mit der Schwingung zu verbinden wird vor der bedingten Zustandsinversion ein π -Puls auf dem blauen Seitenband des Control-Ions angewendet. Ist das Control-Ion im Grundzustand ist es nach dem Puls im angeregten Zustand und die Schwingung ist mit einem Phonon besetzt. Die bedingte Inversion ändert den Zustand des Target-Ions dann nicht. Ist das Control-Ion dagegen im angeregten Zustand, ist der Puls nicht resonant und es wird kein Phonon angeregt. Die bedingte Inversion ändert dann den Zustand des Target-bits. Am Ende wird noch ein letzter π -Puls auf dem blauen Seitenband des Control-bits angewendet, so das das bit in seinen Ausgangszustand zurückkehrt (sofern es seinen Zustand überhaupt gewechselt hat.) Am Ende ist das Control-bit im selben Zustand wie am Anfang und die Schwingungsmode unbesetzt ($n = 0$). Damit hat man ein CNOT-gate realisiert.

- Die Schwingung vermittelt die Information zwischen den beiden qbits und wird daher manchmal auch Quantendatenbus genannt.

- Zusammenfassung

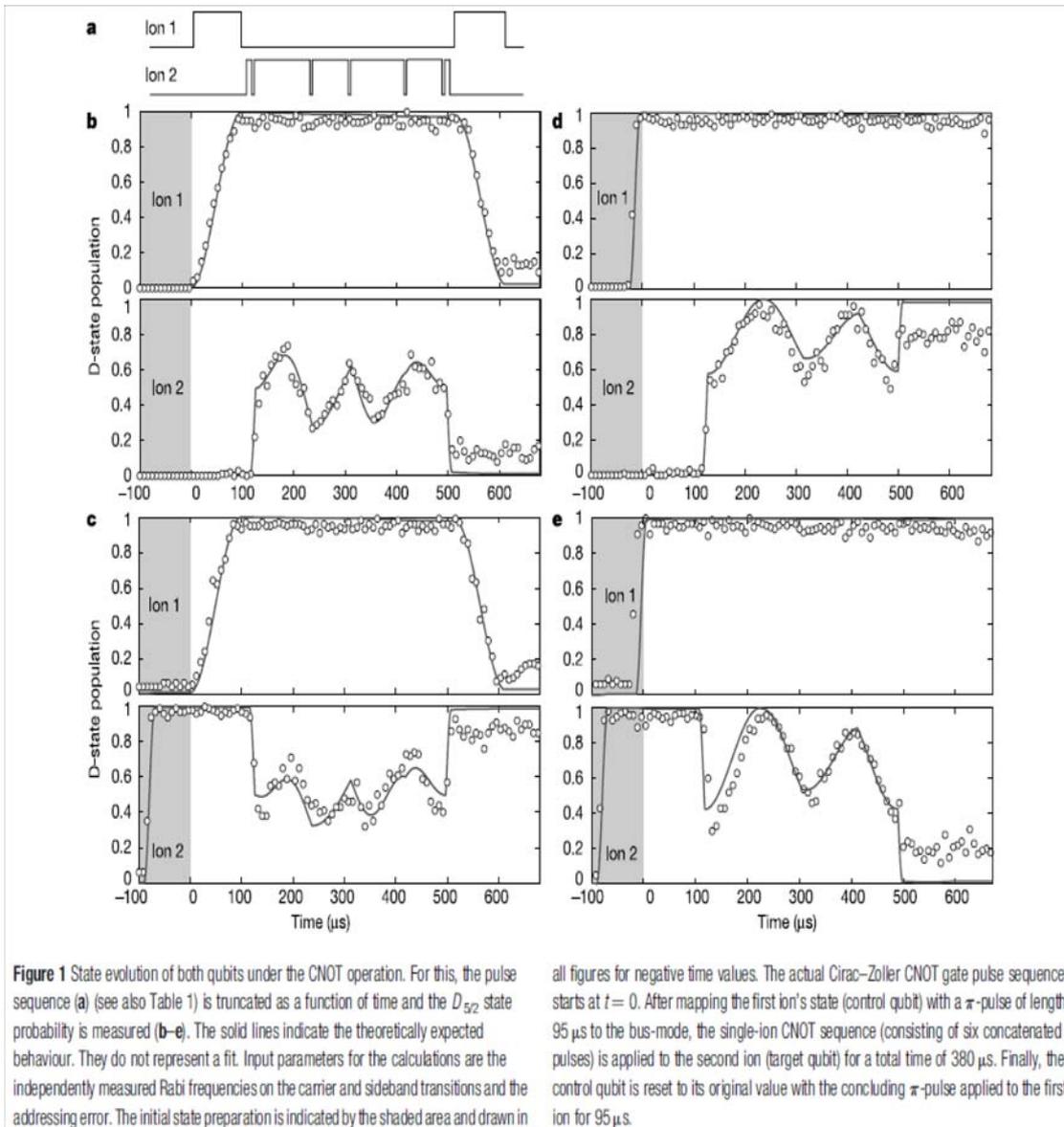
$$(\pi)_{cntr}^{bs} \rightarrow (\pi/2)_{ta}^t \rightarrow (2\pi)_{ta}^{bs} \rightarrow (-\pi/2)_{ta}^t \rightarrow (\pi)_{cntr}^{bs}$$

Abkürzungen: blaues Seitenband (bs) , Träger (t), Control-bit (cntr), Target-bit (ta).

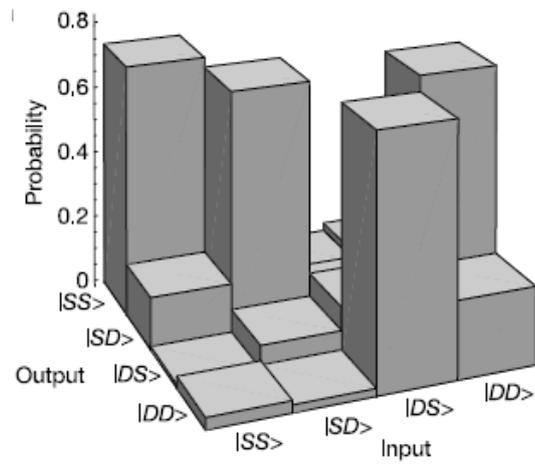
In Worten:

- schreiben des Zustands des Control-bits auf die Schwingung
- Erzeugung der Linearkombination beim Target-bit
- bedingter Vorzeichenwechsel
- Rückumwandlung der Linearkombination in die Eigenzustände
- wiederherstellen des Anfangszustands des Control-bits

- Messung in Innsbruck (Ferdinand Schmidt-Kaler et al., Nature 422, 408 (2003)) liefert folgendes Ergebnis für die Wirkung des Gatters



- Die gemessene Matrix, die das CNOT-gate beschreibt, sieht so aus



Für echte Quantencomputer ist die Güte bei weitem nicht ausreichend und man arbeitet daher an Methoden der Quantenfehlerkorrekturen. Außerdem sucht man weiter nach experimentellen Realisierungen von Quantengattern in anderen synthetischen Quantensystemen.