

Experimentalphysik 6:

Atome, Moleküle und Licht

Claus Zimmermann, Tübingen 2018

Kapitel 1: Wasserstoffatom im Schrödinger-Modell	5
1.1 Physikalisches Bild und Größenordnungen	5
1.2 Quantenmechanische Beschreibung des Elektrons	9
1.3 Zwei Teilchen im Schwerpunktsystem	12
1.4 Zentralpotenzial	15
1.5 Das Wasserstoffatom	17
Kapitel 2 Optische Spektroskopie	28
2.1 Grundsätzliches zu Licht und Lichtstreuung	28
2.2 Plancksche Strahlungsformel	35
2.3 Einsteinsche Ratengleichungen	39
2.4 Linienbreiten optischer Resonanzen	46
2.5 Der Laser	51
Kapitel 3 Das H_2^+-Molekül	56
3.1 Molekülbindung und LCAO-Ansatz	56
3.2 H_2^+ -Molekülion	60
3.3 Potenzialkurven	63
Kapitel 4 Atomarer Magnetismus: Dirac-Gleichung und Hyperfeinstruktur	65
4.1 Die relativistische Wellengleichung für ein freies Fermion	65
4.2 Das Elektron im Coulomb-Potential	69
4.3 Nichtrelativistischer Grenzfall	71
4.4 Interpretation der σ -Matrizen	73
4.5 Diracgleichung im elektromagnetischen Feld	74
4.6 Spin-Bahn-Kopplung	76
4.7 Weitere Korrekturen in α^4	78
4.8 Hyperfeinstruktur	79
4.9 Weitere Kernkorrekturen	83
Kapitel 5 Atome und Moleküle mit mehreren Elektronen	85
5.1 Wellenfunktion von zwei elementaren Fermionen	85
5.2 Energiespektrum von Helium	91
5.3 Schalenmodell der Atome	96
5.4 Magnetische Kopplung und Drehimpuls	100
5.5 Moleküle mit mehreren Elektronen	102
5.6 Molekülorbitale von homonukleare Dimeren	105
5.7 Hybridisierung und Benzol-Ring	109
Kapitel 6 Elektron im Magnetfeld	118
6.1 Pauli-Gleichung im homogenen Magnetfeld	118
6.2 Landau-Niveaus	119

6.3 Zweiniveausystem: Spin im statischen Magnetfeld	123
6.4 Zeitabhängige Störungen	134
Kapitel 7 Atome im statischen Feld	146
7.1 Magnetfallen für Neutralatome	146
7.2 Hyperfeinstruktur des Wasserstoff-Grundzustands im äußeren Magnetfeld	147
7.3 Myonium und Positronium	150
7.4 Spin-Bahn-Kopplung im äußeren Magnetfeld	153
7.5 Stark-Effekt und elektrisches Dipolmoment	157
Kapitel 8 Optische Übergänge	167
8.1 Optische Bloch-Gleichungen	167
8.2 Raten und Rabi-Oszillation	175
8.3 Auswahlregeln für optische Übergänge	180
Kapitel 9 Lichtkräfte	187
9.1 Strahlungsdruck	187
9.2 Magnetooptische Falle	191
9.3 Dunkelzustandskühlen	197
Kapitel 10 Molekülspektroskopie	202
10.1 Vibrationszustände und Vibrationsspektren	202
10.2 Schwingungsmoden von mehratomaren Molekülen	205
10.3 Rotationen und Rotationsspektren	208
10.4. Rotations-Vibrationsspektren	211
10.5 Raman-Übergänge im Dreiniveausystem	213
10.6 Raman-Übergänge in Molekülen	217

Literatur:

Das Skript basiert auf Material aus den folgenden Quellen:

- A) S. Gasiorowicz, Quantenphysik, Oldenbourg, München.
- B) J.D. Bjorken, S. D. Drell, Relativistische Quantenmechanik, BI Wissenschaftsverlag
- C) H. Friedrich, Theoretische Atomphysik, Springer, Heidelberg
- D) Haken und Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie, Springer, Heidelberg.
- E) T. Mayer-Kuckuk, Atomphysik, Teubner, Stuttgart.
- F) W. Demtröder, Laserspektroskopie, Springer, Heidelberg
- G) R. Loudon, The Quantum Theorie of Light, Clarendon Press, Oxford.
- H) C. Cohen- Tannoudji, Quantum Mechanics, Wiley, New-York.
- I) P. Schmüser Feynman-Graphen und Eichtheorien für Experimentalphysiker, Springer, Heidelberg.
- J) H. Metcalf und P. van der Straaten, Springer 1999.

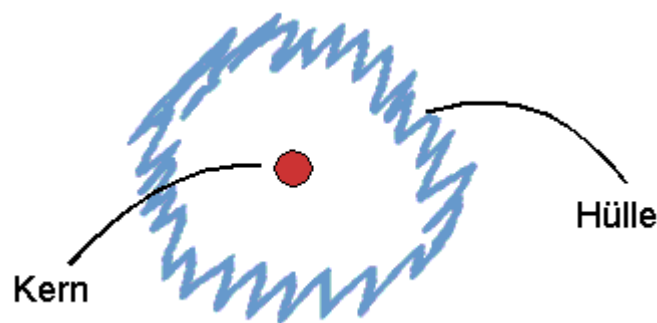
Kapitel 1, 3 und 5 sind im Wesentlichen Zusammenfassungen und Auszüge aus Quelle A. Kapitel 4 ist eine Zusammenfassung der erste Kapitel aus B. Kapitel 2 hat keine direkte Vorlage. Man findet die Thematik in vielen Büchern, z.B. E, F und G. Kapitel 6 ist H entnommen. Kapitel 7 ist an die entsprechenden Kapitel von E und A angelehnt. Kapitel 8 ist an G angelehnt. Kapitel 9 hat keine direkte Vorlage und ist eine Zusammenfassung der entsprechenden Originalarbeiten. Der Inhalt von Kapitel 10 findet sich in D.

Die Stoffauswahl ist in E ganz gut und entspricht ziemlich genau dem traditionellen Prüfungstoff in Atomphysik. 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 H: sehr didaktisch, sehr genau und für Kapitel 6 wärmstens zu empfehlen, ansonsten sehr umfangreich. Die Bücher A, G, C, I, und B behandeln die Theorie, wobei A eine sehr gelungene Mischung aus Knappheit und Verständlichkeit ist. C ist noch knapper und bringt die Dinge auf wenigen Seiten auf den Punkt. Allerdings ist das Buch vergriffen und nur in der Bibliothek oder antiquarisch zu bekommen. Die Themenauswahl ist etwas unkonventionell und für ein Lernen auf die Prüfung nicht ideal. G ist ein typisches Quantenoptik-Lehrbuch und ein Klassiker, allerdings in Englisch. I ist etwas für künftige Teilchenphysiker. Es beginnt mit Dirac-Gleichung und arbeitet sich über Eichtheorien und Higgs-Boson bis zur QCD vor. Sehr zu empfehlen für Experimentalphysiker und als Einstieg ins Gebiet. Für die Atomphysik ist das erste Kapitel mit seiner kompakten und ballastfreien Darstellung der Dirac-Theorie interessant. Kapitel 9 der Vorlesung beinhaltet unter anderem Themen der heutigen Forschung. Es gibt für diese Themen bisher noch kein allgemein etabliertes Lehrbuch. Hier muss man findig sein und teilweise Originalarbeiten lesen (etwas für besonders Interessierte, die Atomphysik als Schwerpunkt weitermachen wollen). Inzwischen beginnt sich allerdings das Buch von Metcalf und van der Straaten durchzusetzen (J). Es erklärt die Physik sehr gut, vernachlässigt aber etwas die mathematische Beschreibung und ist für theoretisch Interessierte nicht ganz befriedigend.

Kapitel 1: Wasserstoffatom im Schrödinger-Modell

1.1 Physikalisches Bild und Größenordnungen

In diesem Kapitel wird das Wasserstoffatom behandelt. Es ist das einfachste Atom und dient als Ausgangspunkt für das Verständnis auch komplexerer Atome. Beim Wasserstoff haben wir es mit einem gebundenen System aus einem Proton und einem Elektron zu tun. Das Proton bildet einen kleinen und schweren Kern, der fast die gesamte Masse des Atoms ausmacht. Er ist positiv geladen und sein elektrisches Potential bildet eine "Falle", in der das negativ geladene Elektron gefangen wird. Das Elektron ist leicht und muss quantenmechanisch behandelt werden. Die Ausdehnung der Wellenfunktion des Elektrons bestimmt die Größe des Atoms.



Für Wasserstoff ist der Radius des Atomkernes mit

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

etwa 100000-mal kleiner als der Radius der Elektronenhülle von etwa

$$a_0 = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0.53 \text{ \AA}$$

Diesen Radius nennt man den Bohrradius. Er ist eine zentrale Größe und bestimmt die räumliche Skala der atomaren und molekularen Welt. 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 Protonendurchmesser 1 cm, hätte die Wellenfunktion des Elektrons etwa die Ausdehnung der Innenstadt von Tübingen (600 m).

Die Masse des Protons von

$$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1836 m_e$$

ist 1836-mal größer als die Masse des Elektrons von

$$m = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}.$$

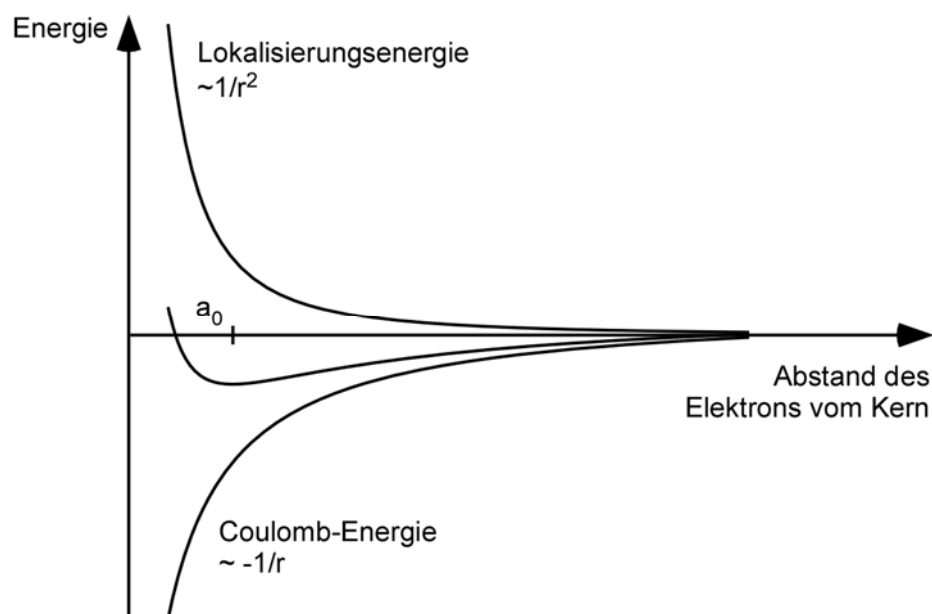
Schätzen wir die Energieskala ab, mit der wir es beim Wasserstoff zu tun haben. Die potentielle Energie, die frei wird, wenn das Elektron aus dem Unendlichen bis auf ein halbes Angström an den Kern herangeführt wird, ist

$$U = \int_{\infty}^{r_H} F dr = \int_{\infty}^{a_0} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} dr = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} = 4.36 \times 10^{-18} \text{ J} = 27.2 \text{ eV}.$$

Um ein Elektron auf diese Energie zu beschleunigen, reichen also drei normale Taschenlampe-Batterien von 9V. Die experimentellen Apparaturen, die man in der Atomphysik benutzt, sind also vergleichsweise einfache "table top" Experimente und keine Beschleunigeranlagen, wie man sie aus der Teilchenphysik kennt.

Warum fällt das Elektron nicht einfach auf den Kern? Dies war zu Beginn der modernen Atomphysik die alles entscheidende Frage. Um sie zu beantworten, musste die klassische Physik in wesentlichen Punkten revidiert werden. Heraus kam die Quantenmechanik, als zentrale Theorie zur Beschreibung atomarer und subatomarer Teilchen.

Atome eignen sich bis heute auch besonders gut, um Quantentheorien zu testen. Bis heute basiert einer der besten Tests der Quantenelektrodynamik auf Messungen am Wasserstoff. Theorie und Experiment stimmen dabei auf mehr als 12 Stellen überein. Neuerdings werden mit kalten Atomen auch quantenmechanische Vielteilchenfeldtheorien untersucht und getestet, die eigentlich für die Beschreibung von Elektronen in Festkörpern entwickelt wurden. Man versucht so z.B., das Phänomen der Supraleitung oder auch des Magnetismus besser zu verstehen. Der große Glücksfall der Atomphysik besteht darin, genügend kompliziert zu sein, um interessant zu sein. Sie ist aber gleichzeitig auch genügend einfach, um fast vollständig verstanden zu werden. Außerdem ist Theorie und Experiment mit ähnlicher Genauigkeit durchführbar: ein idealer Match.



Was sagt uns also die Unschärferelation über die Stabilität des Wasserstoffatoms? Wenn das Elektron an ein ortsfestes Proton gebunden ist, ist damit auch zwangsläufig die Position des

Elektrons festgelegt und zwar umso genauer, je enger die Bindung ist. Aufgrund der Ort-Impuls-Unschärfe wird dann der Impuls zunehmend unscharf und das Elektron bekommt zusätzliche kinetische Energie. Diese Art der kinetischen Energie wird auch Lokalisierungsenergie genannt. Sie wirkt der potentiellen Energie entgegen und kann sie bei genügend kleinem Abstand zum Proton kompensieren. Die Coulomb-Energie nimmt mit $1/r$ ab, während die Lokalisierungsenergie mit $1/r^2$ zunimmt. Die Summe der beiden Energien muss also ein Minimum haben, bei dem das Elektron stabil um den Kern schwebt (siehe Abbildung).

Um dieses Bild zu überprüfen, berechnen wir die Lokalisierungsenergie für eine sinnvoll gewählte Test-Wellenfunktion für das Elektron im Grundzustand. Die einfachste Wahl ist eine kugelsymmetrische exponentiell abfallende Funktion des Abstands r :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} .$$

Der Vorfaktor ergibt sich aus der Normierung. Der Parameter a_0 bestimmt die Abfalllänge und damit die Größe der Wellenfunktion. Später werden wir sehen, dass dies tatsächlich die richtige Wellenfunktion für den Grundzustand ist. Der Erwartungswert für die kinetische Energie lautet für diese Wellenfunktion:

$$\int \varphi^* E_{kin} \varphi dV = \int \varphi^* \frac{p^2}{2m} \varphi dV = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-r/a_0} \nabla^2 e^{-r/a_0} dV$$

Der Nabla-Operator in Kugelkoordinaten lautet

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

Da die Testfunktion nur vom Radius abhängt, fallen die Ableitungen nach den Winkeln weg. Das verbleibende Integral kann man lösen

$$\begin{aligned} \int e^{-r/a_0} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-r/a_0} dV &= \int e^{-r/a_0} \left(\frac{1}{a_0^2} - \frac{2}{a_0 r} \right) e^{-r/a_0} r^2 dr d\varphi \sin \theta d\theta \\ &= 4\pi \left(\frac{1}{a_0^2} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 dr - \frac{2}{a_0} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r dr \right) = 4\pi \left(\frac{1}{a_0^2} \frac{a_0^3}{4} - \frac{2}{a_0} \frac{a_0^2}{4} \right) = -\pi a_0 \quad , \end{aligned}$$

so dass man schließlich für die kinetische Energie den Ausdruck

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m a_0^2} = 2.19 \cdot 10^{-18} J = 13.6 eV$$

erhält.

Das ist gerade um einen Faktor 2 kleiner als die potentielle Energie, die wir oben bestimmt haben.

Kann man den Unterschied zwischen potentieller und kinetischer Energie um den Faktor 2 erklären? Dazu machen wir Gebrauch vom Virialsatz der Thermodynamik. Es macht eine Aussage über den mittleren Impuls und den mittleren Ort eines Teilchens, das sich in einem Potential bewegt:

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

wobei die Hamilton-Funktion H in unserem Falle so lautet:

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

Ableiten und Einsetzen liefert

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

Die mittlere kinetische Energie ist also gerade halb so groß wie die mittlere potentielle Energie, was den Faktor 2 zwischen den 13.6 eV kinetischer und den 27.2 eV potentieller Energie erklärt. Um das Elektron vom Proton zu trennen, erwarten wir also eine notwendige Energie von $27.2\text{eV} - 13.6\text{eV} = 13.6\text{eV}$. Außerdem zeigt sich, dass unsere Testfunktion mit dem Ergebnis des Virialsatzes zusammen passt.

Wenn sich kinetische Energie und potentielle Energie durch einen Faktor 2 unterscheiden, also

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2},$$

kann man nach dem Bohrradius auflösen:

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

Benötigen wir neben der quantenmechanischen Theorie auch eine relativistische Beschreibung? Dazu müssen wir abschätzen, wie schnell das Elektron im Gleichgewichtszustand ist. Die Geschwindigkeit ergibt sich aus der kinetischen Energie:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} mv^2$$

$$v = \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m}} = \sqrt{2 \frac{\hbar^2}{2m^2 a_0^2}} = \frac{\hbar}{ma_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = 2.1877 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 2187 \frac{\text{km}}{\text{s}}$$

(in 18 s einmal um die Erde). Das sind etwa 0.7 Prozent der Lichtgeschwindigkeit:

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

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 1, 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 hat und das Elektron nicht nur über seine Ladung, sondern auch durch eine magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung wahrnimmt. Diese "Hyperfeinstruktur" 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 zumindest qualitativ 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.

Die Energieskala von etwa 10 eV entspricht einer Temperatur von

$$10\text{ eV} = k_B T \rightarrow T \simeq 100\,000\text{ K}$$

Um das Elektron vom Proton zu lösen, muss man das Atom in eine sehr heiße Umgebung bringen. Die Oberfläche der Sonne reicht dazu nicht aus, wohl aber das Innere der Sonne. Man findet also in der Nähe der Oberfläche von Sternen durchaus Atome, die praktisch von hinten durch den Stern beleuchtet werden (Chromosphäre). Das Sonnenlicht, das man auf der Erde sieht, hat die Chromosphäre der Sonne durchlaufen. Damit hat man ein natürliches Absorptionsspektrometer: Manche Farben werden von der Chromosphäre ausgefiltert und kommen auf der Erde nicht an. Fraunhofer hat das im 1800 Jahrhundert bereits beobachtet und diese fehlenden Linien im Spektrum "dunkle Linien" genannt. Sie entstehen durch die Absorption von Licht durch Wasserstoffatome.

1.2 Quantenmechanische Beschreibung des Elektrons

In diesem Kapitel kümmern wir uns noch nicht um relativistische Effekte sondern betrachten das einfachste quantenmechanische Modell des Wasserstoffatoms, das Schrödinger-Modell. Es beschränkt sich auf die Bewegung einer negativen, punktförmigen Einheitsladung (Elektron) im elektrostatischen Coulomb-Potential einer positiven, punktförmigen Einheitsladung (Proton). Wir rekapitulieren zunächst die quantenmechanische Beschreibung des Elektrons und stellen die Schrödinger-Gleichung für zwei Teilchen auf, die durch ein Coulomb-Potential miteinander wechselwirken. 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 und Linearkombinationen von Lösungen werden wieder auftauchen. Tatsächlich wird die Berechnung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffproblem dieselben mathematischen Methoden verwenden und derselben 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 sind die Wellen, die das Elektron um das Proton herum bildet, die "Töne" einer dreidimensionalen "Trommel".

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

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

Ist das Potential $V(\vec{r})$ nicht von der Zeit abhängig, kann man die Schrödinger-Gleichung in eine Gleichung für den Ort und eine für die Zeit zerlegen. Man macht dazu den Produktansatz

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

und setzt ihn in die Schrödinger-Gleichung ein

$$\left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) u(\vec{r}) \cdot T(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u(\vec{r}) \cdot T(t)$$

Nach Division durch

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

erhält man

$$\underbrace{\frac{1}{u(\vec{r})} \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) u(\vec{r})}_{\text{unabhängig von } t} = \underbrace{i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial}{\partial t} T(t)}_{\text{unabhängig von } \vec{r}} = E$$

Da der Ort und die Zeit unabhängige Variablen sind, also die Gleichung an einem bestimmten Ort für alle Zeiten gelten muss und umgekehrt, bleibt nur, dass beide Seiten der Gleichung einen konstanten Wert haben, den wir E nennen. Man erhält so die beiden Gleichungen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T(t) = E \cdot T(t)$$

und

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

mit dem Hamilton-Operator

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

Die Lösung der zeitabhängigen Gleichung ist eine Exponentialfunktion,

$$T(t) = C \cdot e^{-i(E/\hbar)t}$$

mit einer beliebigen Konstanten C .

Die ortsabhängige Gleichung heißt stationäre Schrödinger-Gleichung. Sie hat die Form einer Eigenwertgleichung mit den Eigenwerten E_n und den Eigenzuständen

$$u_n(\vec{r})$$

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

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

Bevor wir in den nächsten Abschnitten das Wasserstoff-Eigenproblem behandeln, noch eine Bemerkung zur Interpretation der Wellenfunktion. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der stationären Lösungen ist zeitlich konstant

$$|\psi_n(\vec{r}, t)|^2 = |u_n(\vec{r}) \cdot e^{-i(E_n/\hbar)t}|^2 = |u_n(\vec{r})|^2 \cdot \underbrace{|e^{-i(E_n/\hbar)t}|^2}_1$$

Da die Schrödinger-Gleichung eine lineare Differentialgleichung ist, ist die allgemeine Lösung eine Linearkombination der stationären Lösungen

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

Berechnet man die Wahrscheinlichkeitsverteilung für einen solchen Zustand, erhält man gemischte Terme, die jetzt von der Zeit abhängen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung kann sich dann also zeitlich ändern. Dies legt folgende Strategie zur Beschreibung atomarer Phänomene nahe: Man nimmt zunächst an, dass sich ein ungestörtes Atom in einem stationären Zustand befindet mit konstanter Dichteverteilung des Elektrons und scharfer Energie. 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 Wahrscheinlichkeitsverteilung 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 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.

In der quantenmechanischen Beschreibung fliegt das Elektron in einem stationären Zustand nicht um das Proton ähnlich wie die Erde um die Sonne, sondern es bildet eine Wahrscheinlichkeitsverteilung um das Proton, die seine Form zeitlich nicht ändert. Es scheint also zu ruhen, was aber im Widerspruch zu unserem Modell im Abschnitt 1.1 steht, wo eine kinetische Lokalisierungsenergie im Spiel war und sogar eine Geschwindigkeit des Elektrons abgeschätzt werden konnte. In welchem Sinn also bewegt sich das Elektron im Energie-Eigenzustand um das Proton. Eine Antwort liefert die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}),$$

die sich aus der Schrödinger-Gleichung ableiten lässt, mit folgenden Definitionen für die Dichte des Elektrons

$$\rho(\vec{r}, t) := |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

und die Wahrscheinlichkeitsflussdichte

$$\vec{j}(\vec{r}) := \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*).$$

Für stationäre Zustände verschwindet die Wahrscheinlichkeitsflussdichte nicht notwendigerweise, d.h. die Elektronenhülle ändert zwar nicht die Form, sie trägt aber trotzdem einen Strom. In diesem Sinn "umrundet" das Elektron den Kern, ohne dass sich die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Ort des Elektrons ändert. Das ist bei mechanischen Wellen ganz ähnlich: Bei einer transversalen ebenen Welle entlang eines Seils ist das Quadrat der Amplitude zwar konstant, es kann aber Energie transportiert werden. Eine noch klassischere Analogie wäre ein Gartenschlauch: Die Wasserdichte ist konstant, trotzdem bewegt sich das Wasser.

1.3 Zwei Teilchen im Schwerpunktsystem

Beim Wasserstoff haben wir es neben dem Elektron auch noch mit dem Proton zu tun. Im Schrödinger-Modell ist es punktförmig und drei Größenordnungen schwerer als das Elektron. Wir müssen also zunächst ein Zweiteilchenproblem betrachten mit dem Zweiteilchen-Hamilton-Operator

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

Die Nabla-Operatoren beziehen sich jeweils auf die Ortskoordinate des entsprechenden Teilchens.

Proton und Elektron bewegen sich umeinander auf Kreisbahnen. Das Ruhesystem des kreisenden Protons ist also kein Inertialsystem. Um Scheinkräften aus dem Weg zu gehen, wollen wir das Atom aber in einem System beschreiben, das sich relativ zum Labor höchstens

mit konstanter Geschwindigkeit, aber nicht beschleunigt bewegt. Das Schwerpunktsystem wäre ein solches Inertialsystem. Wir gehen also zu den Schwerpunktvariablen über:

$$\vec{R} := \frac{m}{m+m_p} \cdot \vec{r}_e + \frac{m_p}{m+m_p} \cdot \vec{r}_p = \underbrace{\frac{m \cdot m_p}{m+m_p}}_{:=\mu} \left(\frac{1}{m_p} \cdot \vec{r}_e + \frac{1}{m} \cdot \vec{r}_p \right)$$

und

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p.$$

In diesen Variablen lauten die Orte des Elektrons und des Protons

$$\vec{r}_e = \vec{R} + \frac{\mu}{m} \cdot \vec{r} \quad \vec{r}_p = \vec{R} - \frac{\mu}{m_p} \cdot \vec{r}.$$

Die Nabla-Operatoren lauten im Schwerpunktsystem (ohne Beweis)

$$\vec{\nabla}_e^2 = \vec{\nabla}_R^2 \left(\frac{\mu}{m_K} \right)^2 + \vec{\nabla}_r^2 + \frac{\mu}{m_K} (\vec{\nabla}_R \vec{\nabla}_r + \vec{\nabla}_r \vec{\nabla}_R)$$

$$\vec{\nabla}_p^2 = \vec{\nabla}_R^2 \left(\frac{\mu}{m} \right)^2 + \vec{\nabla}_r^2 - \frac{\mu}{m} (\vec{\nabla}_R \vec{\nabla}_r + \vec{\nabla}_r \vec{\nabla}_R).$$

Eingesetzt in den Hamilton ergibt:

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

Wir lösen die dazu gehörige stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2(m+m_p)} \vec{\nabla}_R^2 + \frac{-\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_r^2 + V(\vec{r}) \right) \tilde{\varphi}(\vec{R}, \vec{r}) = E \tilde{\varphi}(\vec{R}, \vec{r})$$

mit dem Produktansatz

$$\tilde{\varphi}(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R}) \cdot \varphi(\vec{r}).$$

Einsetzen ergibt

$$\varphi(\vec{r}) \cdot \frac{-\hbar^2}{2(m+m_p)} \vec{\nabla}_R^2 \phi(\vec{R}) + \phi(\vec{R}) \cdot \frac{-\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_r^2 \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \cdot \varphi(\vec{r}) = E \phi(\vec{R}) \varphi(\vec{r})$$

Nach Division mit $\phi(\vec{R}) \cdot \varphi(\vec{r})$ erhält man

$$\underbrace{\frac{1}{\phi(\vec{R})} \frac{-\hbar^2}{2(m_e + m_p)} \vec{\nabla}_R^2 \phi(\vec{R})}_{:=E_R} + \underbrace{\frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_r^2 \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \right)}_{:=E_r} = E$$

nur von \vec{R} abhängig,
(Schwerpunktbewegung)
nur von \vec{r} abhängig,
(Relativbewegung)

Da Schwerpunktbewegung und Relativbewegung unabhängig sein sollen, müssen beide Terme auf der rechten Seite unabhängig voneinander konstant sein. Die beiden Konstanten nennen wir E_R und E_r . Man bekommt so zwei unabhängige Gleichungen für die Schwerpunktbewegung

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

und die Relativbewegung

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

Die Gleichung für die Schwerpunktbewegung ist schnell gelöst:

$$\phi(\vec{R}, t) = C \cdot e^{i\left(\vec{K} \cdot \vec{R} - \frac{E_R \cdot t}{\hbar}\right)},$$

mit

$$E_R = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m + m_p)}$$

Diese Wellenfunktion beschreibt die Bewegung eines freien Teilchens mit der Gesamtmasse $m + m_p$, also das Gesamtatom. Die zweite Gleichung ist die stationäre Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung. Sie ist formal identisch mit einem Teilchen der reduzierten Masse

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

im Potential $V(\vec{r})$.

1.4 Zentralpotenzial

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 Zentralpotential ist es sinnvoll, zu Polarkoordinaten überzugehen.

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

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

$$z = r \cdot \cos \theta.$$

Der Laplace Operator lautet dann (ohne Beweis):

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

mit der Abkürzung

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

Der Operator L ist gerade der Drehimpuls-Operator

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

Die Schrödinger-Gleichung lautet in Polarkoordinaten

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

Der Produktansatz

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

ergibt

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

Nach Division durch $R \cdot Y$ erhält man

$$\underbrace{\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \cdot R + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V)}_{\text{abhängig nur von } r} = \underbrace{\frac{1}{Y} \left(\frac{L}{\hbar} \right)^2 Y}_{\text{abhängig nur von } \varphi, \theta} = \text{Konstante}.$$

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 zwei Gleichungen. Die erste Gleichung hat die Form einer Eigengleichung für den Operator L^2

$$L^2 \cdot Y = \hbar^2 \cdot \text{Konstante} \cdot Y$$

Diese Gleichung kennt man aus der quantenmechanischen Theorie des Drehimpulses. Sie hat die Eigenwerte

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

Die Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{l,m}(\varphi, \theta).$$

Die zweite Gleichung ist die sogenannte "radiale Schrödinger-Gleichung":

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

Sie ist schwieriger zu lösen. Formal enthält sie drei Terme. Der erste ist die kinetische Energie, die mit einer radialen Bewegung verbunden ist. Der zweite Term ist das "Zentrifugalpotential"

$$V_z(r) := \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2},$$

Es ist repulsiv und wächst mit zunehmendem Drehimpuls. Zusammen mit dem radialen Potential $V(r)$ erhält man ein effektives Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = V_z(r) + V(r).$$

Damit erhalten wir schließlich das zu lösende eindimensionale Eigenwertproblem für ein Zentralpotential im Schwerpunktsystem zweier Teilchen,

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V_{\text{eff}}(r) \right\} R(r) = E R(r).$$

1.5 Das Wasserstoffatom

Als nächstes müssen wir das Zentralpotential genauer festlegen. Das Coulomb-Potential lässt sich unter Verwendung der dimensionslosen Feinstrukturkonstanten

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

kompakt schreiben als:

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

Die radiale Schrödinger-Gleichung mit Coulomb-Potential kann man mit folgendem Ansatz lösen (Sommerfeldsche Polynomansatz),

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

mit den Parametern n , r_0 , j_{\max} und den Koeffizienten b_j . Die Zahl n ist dimensionslos. Sie wird sich gleich als eine natürliche Zahl herausstellen. Die Atomradius r_0 legt offenbar die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion fest. Wir werden sehen, dass er fast identisch mit dem Bohrschen Atomradius ist.

Setzt man den Ansatz in die radiale Schrödinger-Gleichung ein, erhält man nach etwas länglichem Ausdifferenzieren den Ausdruck

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

mit

$$A(j) = \frac{1}{n^2 r_0^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad B(j) = \frac{2\mu \alpha c}{\hbar} - \frac{2}{nr_0} (j+l+1) \quad C(j) = 2jl + j^2 + j.$$

Wir versuchen eine Lösung zu finden, indem wir zunächst verlangen, dass der Term A verschwindet, also

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu (nr_0)^2}.$$

Von der verbleibenden Summe betrachten wir zunächst den letzten Term: Er lässt sich umstellen zu

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

Da $C(0) = 0$ und $b_{j_{\max}+1} = 0$ (die Summe geht nur bis j_{\max}), verschwinden die beiden letzten Terme und man erhält für die Gleichung

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

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

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

Dies ergibt eine Rekursionsformel für die Koeffizienten b_j

$$\frac{b_{j+1}}{b_j} = -\frac{B(j)}{C(j+1)} = \frac{2}{nr_0} \frac{j+l+1 - \alpha\mu cnr_0/\hbar}{j^2 + 2jl + 3j + 2l + 2}$$

Da die Summe endlich ist, müssen für $j > j_{\max}$ die Koeffizienten b_j verschwinden also

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

Das geht nur, wenn der Zähler in der Rekursionsformel verschwindet

$$j_{\max} + l + 1 - \alpha\mu cnr_0/\hbar = 0$$

Umstellen liefert

$$\alpha\mu cnr_0/\hbar = j_{\max} + l + 1$$

Da die rechte Seite eine natürliche Zahl ist, muss auch die linke Seite eine natürliche Zahl größer Null sein:

$$n \cdot \alpha\mu cr_0/\hbar \in \mathbb{N}$$

Die einfachste Wahl ist

$$n = 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad \alpha\mu cr_0/\hbar = 1$$

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

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2} = \frac{\hbar}{m c \alpha}$$

nur durch das Verhältnis der Ruhemassen von Elektron und Proton:

$$\frac{r_0}{a_0} = \frac{m}{\mu} = \frac{m_p + m}{m_p} = 1 + \frac{m}{m_p} = 1 + \frac{1}{1836.2}.$$

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 einen Ausdruck für die Energie (siehe oben):

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu(nr_0)^2} = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{\alpha^2}{n^2}.$$

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

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

Den kleinsten Wert für n erhält man, wenn $j_{\max} = 0$ und $l = 0$. Die Hauptquantenzahl ist dann

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

was die Wahl oben bestätigt. Die Hauptquantenzahl durchläuft damit alle natürlichen Zahlen ausgenommen die Null. 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

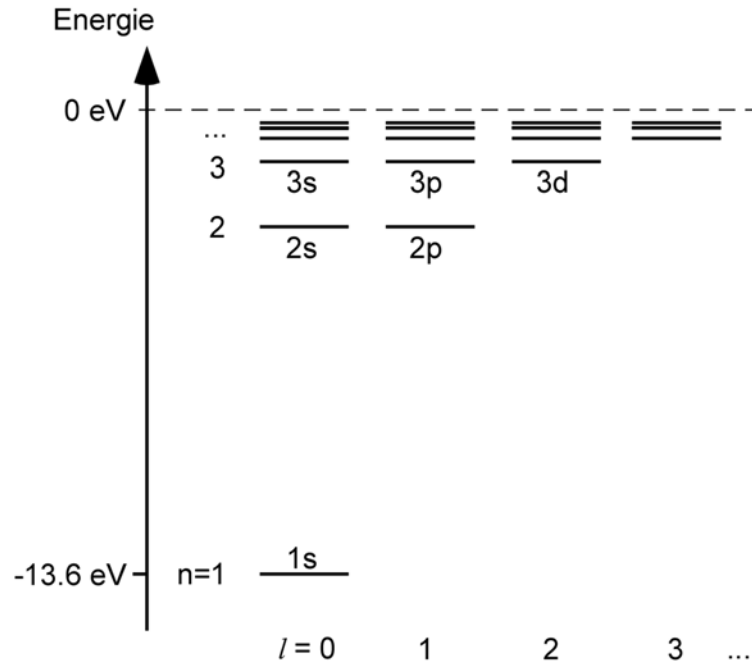
$$l_{\max} = n - 1.$$

Zusammenfassend erhält man folgende Regeln für die Quantenzahlen

$$n \geq 1 \quad \text{und} \quad 0 \leq l \leq n - 1.$$

Durch diese Zahlen werden die Lösungen gekennzeichnet und deren Energie bestimmt. Um sich die möglichen Zustände zu veranschaulichen, hat sich die Darstellung als "Termschema" durchgesetzt. 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. Für Wasserstoff sieht das Termschema so aus:



Der Grundzustand (1s) ist im Schrödinger-Modell nicht entartet. Seine Energie von

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

ist rund 4 Größenordnungen kleiner als die Ruhemasse des Elektrons von 0.511 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

$$10.2 \text{ eV} = k_B \cdot T \simeq k_B \cdot 100000 \text{ K} .$$

Bei Raumtemperatur 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.

Dazu benötigt man ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge von

$$10.2eV = \hbar\omega = \hbar ck = \hbar c \frac{2\pi}{\lambda} \quad \rightarrow \quad \lambda = \hbar c \frac{2\pi}{10.2eV} = 121nm .$$

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 technisch aufwendig und ineffizient. Neuerdings gelingt es aber auch 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 vergleichsweise einfachen 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 enorm und bildet eine der Hauptforschungsrichtungen innerhalb der Atomphysik und der Quantenoptik.

Aus der Rekursionsformel können wir jetzt die Zustände konstruieren. Die Grundzustandswellenfunktion erhält man für $n = 1, l = 0$. Daraus folgt $j_{\max} = 0$. Einsetzen in den allgemeinen Ansatz

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

liefert

$$R_{0,0}(r) = b_0 e^{-r/r_0} .$$

Die Gesamtwellenfunktion,

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

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

$$Y_{0,0}(\varphi, \theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} ,$$

Aus der Normierungsbedingung

$$\int |\psi(r, \varphi, \theta)|^2 r^2 dr d\varphi d \cos \theta = \int |R(r) Y(\varphi, \theta)|^2 r^2 dr d\varphi d \cos \theta = 1$$

berechnen wir b_0 . Das Integral über die Winkel ist

$$\int |Y_{0,0}(\varphi, \theta)|^2 d\varphi d \cos \theta = \frac{1}{4\pi} \int d\varphi d \cos \theta = \frac{1}{4\pi} 4\pi = 1 .$$

Das Integral über den Ort liefert

$$\int_0^{\infty} |R_{1,0}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{\infty} |b_0 e^{-r/r_0}|^2 r^2 dr = b_0^2 \int_0^{\infty} e^{-2r/r_0} r^2 dr = b_0^2 \frac{r_0^3}{4} = 1.$$

Damit lautet

$$b_0 = 2r_0^{-3/2}$$

und der Grundzustand

$$\psi_{1,0,0}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} \cdot e^{-r/r_0}.$$

Mit Hilfe der Rekursionsformel können wir jetzt alle anderen Zustände nacheinander berechnen. Die genauen Ausdrücke kann man in fast allen Lehrbüchern zum Thema nachschlagen (z.B. Atomphysik von T. Mayer-Kuckuk, bei Teubner). Wichtiger als der genaue Ausdruck ist die Struktur der Wellenfunktionen, die wir jetzt diskutieren.

Die Kugelflächenfunktionen, die als Eigenzustände zum Drehimpuls ins Spiel gekommen sind, haben die Form

$$Y_{l,m}(\varphi, \theta) = N(l, m) \cdot (-1)^m \cdot P_l^m(\cos \theta) \cdot e^{im\varphi}$$

mit der Normierungskonstanten

$$N(l, m) := \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Die Funktionen $P_l^m(\cos \theta)$ sind die zugeordneten Legendre-Polynome. Die Kugelflächenfunktion zum Drehimpuls $l = 0$ lautet

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

Für $l = 1$ erhält man

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

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

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

und die Zustände mit $l = 2$ lauten

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

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

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

wobei allgemein gilt, dass

$$Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{l,m}^*$$

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 $Y_{0,0}$ 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 $Y_{2,0}$ z.B. ist proportional zu $3\cos^2(\theta)-1$ also maximal am Nordpol und Südpol und minimal am Äquator. Die Linearkombination $Y_{0,0}-cY_{2,0}$ mit einer bestimmten Konstanten c beschreibt also die tatsächliche Temperaturverteilung zumindest grob. Durch Hinzunehmen immer weiterer Kugelflächenfunktionen wird die Beschreibung immer detailgetreuer. Die Abhängigkeit von θ wird dabei von den zugeordneten Legendre-Polynomen P_l^m übernommen. Die Funktionen $e^{im\varphi}$ beschreiben das Verhalten für verschiedene Längengrade. Die Kugelflächenfunktionen bilden ein vollständiges Funktionensystem, mit der sich jede Funktion auf einer Kugeloberfläche beschreiben lässt, ähnlich wie z.B. jede eindimensionale Funktion 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).

Die Kugelflächenfunktionen sind komplexwertige Funktionen zweier Variablen und daher schwer graphisch darzustellen. Uns interessiert allerdings weniger die Funktion selber als deren Betragsquadrat, das wir als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretieren. Dazu muss man sich zunächst klar machen, dass die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem Volumen V zu finden durch das Integral

$$\begin{aligned} \int_V |\Psi|^2 dV &= \int_V |R(r) \cdot Y(\varphi, \theta)|^2 dV = \iiint |R(r)|^2 \cdot |Y(\varphi, \theta)|^2 r^2 dr d\varphi d\cos\theta \\ &= \int_{r_1}^{r_2} |R(r)|^2 r^2 dr \cdot \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} |Y(\varphi, \theta)|^2 \sin\theta d\varphi d\theta \end{aligned}$$

gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit ist also das Produkt der Wahrscheinlichkeit, das Elektron zwischen den Kugelschalen mit Radius r_1 und r_2 zu finden (erstes Integral) multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, das Elektron in dem Raumwinkel zu finden, der durch die Winkel $\varphi_1, \varphi_2, \theta_1$ und θ_2 bestimmt ist. Das Betragsquadrat der Kugelflächenfunktionen ist der Integrand

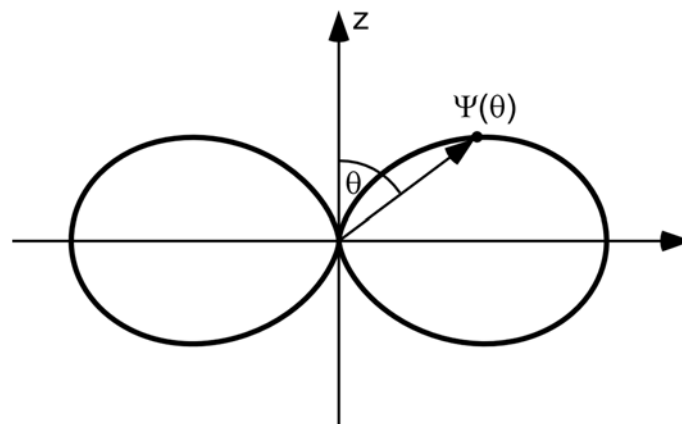
und damit eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Man kann sie als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, das Elektron im Raumwinkelement $d\varphi d\cos\theta$ um die Richtung φ, θ zu finden. Analog ist der Integrand des ersten Integrals $|R(r)|^2 r^2$ die Wahrscheinlichkeit das Elektron in einer unendlich dünnen Kugelschale mit Radius r zu finden. Der Faktor r^2 entsteht durch das Volumen der infinitesimalen Kugelschale $r^2 dr$. Größere Radien erzeugen größerer Einheitsvolumina und damit eine größerer Chance für das Elektron das Volumen zu besetzen.

Betrachten wir zunächst die Winkelwahrscheinlichkeitsdichten.

$$|Y_{0,0}|^2 = \frac{1}{4\pi}$$

$$|Y_{1,0}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2(\theta) \quad |Y_{1,-1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2(\theta) \quad |Y_{1,1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2(\theta).$$

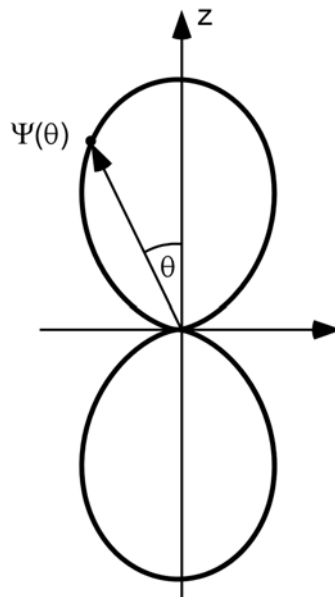
Diese positiv definiten Funktionen stellt man am besten mit Polardiagrammen dar. Dabei wird der Wert der Funktion als Länge eines Pfeils dargestellt, dessen Richtung durch den Polarwinkel θ und den Azimut-Winkel φ gegeben ist. Die Menge aller Pfeilendpunkte bildet eine Fläche, die die Funktion darstellt. Eine konstante Funktion wie Y_{00} wird z.B. durch eine Kugelschale repräsentiert. Bei komplizierteren Abbildungen sollte man nicht versuchen, eine dreidimensionale Ansicht der Oberflächen zu zeichnen, sondern sich Schnitte durch die Oberfläche ansehen. Die folgende Abbildung zeigt z.B. den Schnitt durch die Funktion $\sin^2(\theta)$ für irgendein konstantes φ .



Die Funktion $\sin^2(\theta)$ hängt nicht von φ ab und ist daher rotationssymmetrisch um die vertikale z -Achse. Man kann sich also ein Bild von der kompletten Fläche machen, indem man sich die Abbildung um die vertikale z -Achse gedreht denkt. Es entsteht ein Torus.

Das dargestellte Polardiagramm ist proportional zur Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände $Y_{1,1}$ und $Y_{1,-1}$. Es ist folgendermaßen zu lesen: Wenn man vom Ort des Protons aus in Richtung des Pfeils schaut, sieht man das Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit, die der Pfeillänge entspricht. (Der Pfeil zeigt *nicht* den Abstand des Elektrons zum Proton, der hier gar keine Rolle spielt.) Schaut man genau in Richtung Norden oder Süden, wird man das Elektron in diesem Fall nie sehen. In Richtung Äquator taucht es am häufigsten auf.

Für den Zustand $2p$ mit $m = -1$ ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung dieselbe wie für $m = 1$. Der Schnitt des $2p$ -Zustands mit $m = 0$ folgt dagegen einer $\cos^2(\theta)$ -Funktion:



Die Rotationssymmetrie erzeugt hier die Form einer dreidimensionalen aufrecht stehenden Hantel.

Oft wird in diesem Zusammenhang vor allem in der Chemie auch von einer Hantel in x- oder y-Richtung gesprochen. Sie kommen folgendermaßen zustande. Da die Zustände $2p, m = 1$ und $2p, m = -1$ dieselbe Energie haben, sind die Linearkombinationen

$$Y_{1,x} = -Y_{1,1} + Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta)(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) = 2\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \cos(\varphi)$$

$$Y_{1,y} = Y_{1,1} + Y_{1,-1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta)(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) = -2i\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \sin(\varphi)$$

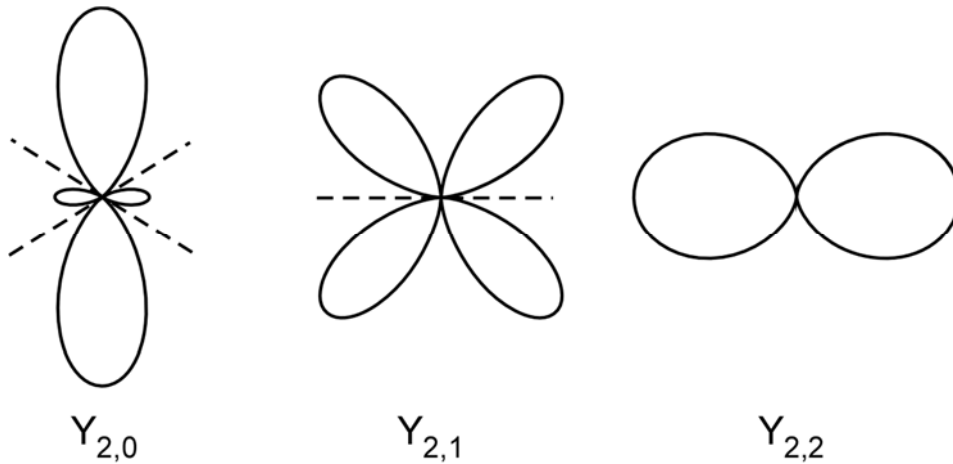
ebenfalls Lösungen der Schrödinger-Gleichung, deren Betragsquadrate

$$|Y_{1,x}|^2 = \frac{3}{2\pi} \sin^2(\theta) \sin^2(\varphi)$$

$$|Y_{1,y}|^2 = \frac{3}{2\pi} \sin^2(\theta) \cos^2(\varphi)$$

jetzt aber von φ abhängen und nicht mehr rotationsinvariant sind. Die Wahrscheinlichkeitsdichte hat jetzt genau dieselbe Form wie die z-Hantel, nur ist sie orientiert entlang der x- bzw. der y-Achse. Im Falle der Toruslösungen läuft das Elektron als Materiewelle links bzw. rechts um den Äquator. Die Hanteln sind die entsprechenden Stehwellen, die man aus den laufenden Wellen zusammensetzen kann. Man kann eine allgemeine Lösung mit gleicher Berechtigung in der einen oder der anderen Basis beschreiben.

Hier noch die Wahrscheinlichkeitsdichten der Kugelflächenfunktionen mit $l = 2$:



Alle drei Verteilungen sind wieder rotationssymmetrisch und gelten gleichermaßen für positive wie negative m . Man kann durch die Rotationsformen Knotenebenen legen, auf denen die Wahrscheinlichkeit komplett verschwindet. Die sind als gestrichelte Linien angedeutet. Man erhält für jede Figur $l-m$ Knotenflächen, d.h. je mehr der Drehimpuls in Richtung der z -Achse orientiert ist, umso weniger Knotenflächen gibt es.

Zum Schluss müssen wir noch die Abstandsabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten betrachten also die radialen Wahrscheinlichkeitsdichten. Sie sind durch die radialen Wellenfunktionen gegeben. Sie lauten für $n=1$:

$$R_{1,0}(r) \sim e^{-r/r_0}.$$

Für die Zustände $n=2$ erhält man

$$R_{2,0}(r) \sim \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2r_0}$$

$$R_{2,1}(r) \sim \frac{r}{a_0} e^{-r/2r_0}$$

und für $n=3$

$$R_{3,0}(r) \sim \left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{r_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] e^{-r/3r_0}$$

$$R_{3,1}(r) \sim \frac{r}{a_0} \cdot \left(1 - \frac{r}{6r_0}\right) e^{-r/3r_0}$$

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

Die Normierungsvorfaktoren sind hier unterschlagen. Die Funktionen haben die Form eines exponentiellen Abfalls mit immer längerer Reichweite, der durch ein Polynom moduliert ist. Die Ordnung des Polynoms ist $n-1$. Die radialen Wellenfunktionen verschwinden alle im Ursprung außer die Funktionen mit $l=0$, also die s -Zustände. Die Anzahl der Nulldurchgänge

ist $n-l-1$. Je höher die Drehimpulsquantenzahl umso weniger Nullstellen hat die Wellenfunktion. Für maximales $l = n-1$ hat man keinen Nulldurchgang mehr, sondern nur noch einen exponentiellen Abfall.

Die Wahrscheinlichkeit $W(r)$, mit der man das Elektron innerhalb eines infinitesimalen Schalenvolumens $r^2 dr$ im Abstand r vom Proton findet, erhält man durch das Produkt

$$W(r) = R_{nl}^2(r) \cdot r^2.$$

Im Ursprung verschwindet diese Wahrscheinlichkeit, da dort das Schalenvolumen verschwindet. Für den Grundzustand lautet die Wahrscheinlichkeit für den Abstand

$$W(r) \sim \exp(-2r/r_0) \cdot r^2$$

und hat ein Maximum genau beim Atomradius r_0 , der somit als der wahrscheinlichste Abstand zwischen Elektron und Proton interpretiert werden kann.

Die Wahrscheinlichkeit das Elektron in einem Volumenelement $dx dy dz$ anzutreffen ist dagegen direkt durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion gegeben. Für den Grundzustand erhält man

$$\left| \psi_{1,0,0}(r, \varphi, \theta) \right|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} \cdot e^{-r/r_0} \right|^2 = \frac{1}{\pi r_0^3} e^{-2r/r_0}.$$

Sie ist am Ort des Kerns am größten. Die Elektronendichte ist für den Grundzustand im Kern maximal.

Kapitel 2 Optische Spektroskopie

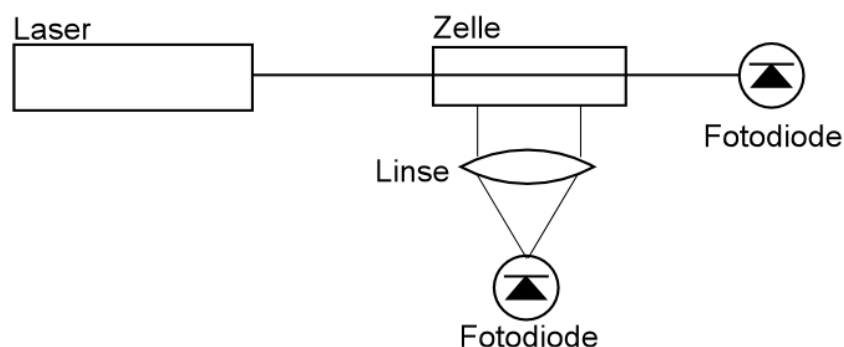
Wie kann man die elektronische Struktur des Wasserstoffs und ganz allgemein von Atomen und Molekülen messen? Seit Fraunhofers Zeiten war klar, dass Licht und Atome einander beeinflussen. Diese Wechselwirkung ist stark genug, um messbar zu sein, aber ausreichend klein, um nicht allzu sehr zu stören und die atomare Struktur zu verzerren. Tatsächlich kann man fast alles mit unglaublicher Präzision über die innere Struktur der Atome erfahren, wenn man den "Abdruck" untersucht, den die Atome in einem eingestrahlten Lichtfeld hinterlassen. In diesem Kapitel besprechen wir daher zunächst einige grundlegende Konzepte der Wechselwirkung von Licht mit Atomen bzw. Molekülen zusammen mit einigen Szenarien, wie man mit Licht die elektronischen Energieniveaus von Atomen und Molekülen untersuchen kann.

Die Verwendung von Licht zur Erkundung der elektronischen Struktur von Atomen und Molekülen nennt man optische Spektroskopie. Die Anfänge gehen bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts zurück, als Josef Fraunhofers das Sonnenlicht mit Glasprismen untersuchte. Besonders aber durch die Erfindung des Lasers vor 52 Jahren hat sich das Gebiet noch einmal dramatisch weiter entwickelt. Heute kann man mit Hilfe von Laserlicht die Struktur der atomaren Materie in einer Detailfülle und Genauigkeit untersuchen, die in der gesamten Physik seinesgleichen sucht. Dabei hat sich aber auch die Physik der Wechselwirkung selbst, mit der Licht und Atome sich gegenseitig beeinflussen, als außerordentlich reichhaltig herausgestellt und dann zu dem entwickelt, was man heute Quantenoptik nennt. Insbesondere seitdem man weiß, wie man atomare Gase mit Laserlicht auf extrem niedrige Temperaturen von weniger als 1 Mikrokkelvin kühlen kann, hat man neben der Bewegung der Elektronen um den Kern auch die Schwerpunktsbewegung der Atome als Ganzes unter Kontrolle. Bei derart niedrigen Temperaturen kommen hier die Gesetze der Quantenmechanik auch für die Schwerpunktsbewegung der Atome voll zum Tragen. Die Kombination aus Licht und einfachen Atomen bildet einen Modelbaukasten, mit dem man Themen und Fragestellungen aus der gesamten Physik exemplarisch untersuchen kann. Vieles von dem, was wir in dieser Vorlesung lernen, kann man daher auf andere Bereiche der Physik übertragen. Dabei erhellt sich vor allem auch die etwas merkwürdige Interpretation der Quantenmechanik.

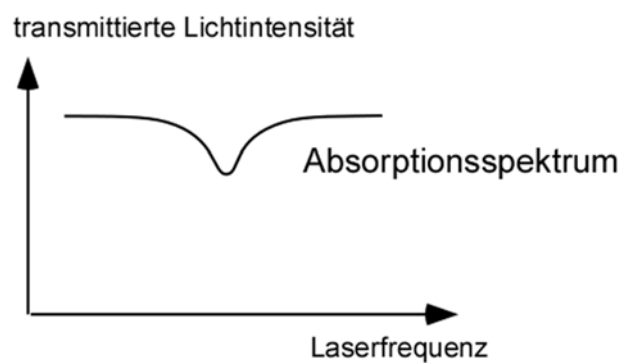
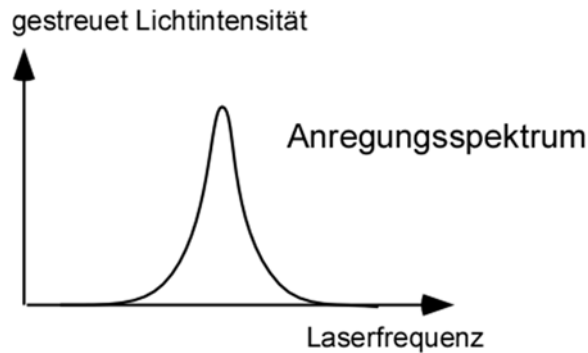
2.1 Grundsätzliches zu Licht und Lichtstreuung

2.1.1 Laser-Spektroskopie

Wir betrachten folgende Situation. Licht aus einer Laserquelle trifft auf Atome, die in einer Glaszelle als Gas herumfliegen. Die Dichte des Gases ist klein, so dass Stöße zwischen den Atomen selten sind und nicht beachtet werden müssen. Mit einer Fotodiode wird die Leistung des Lichts gemessen, das die Zelle durchlaufen hat. Man kann aber auch Licht beobachten, das durch den Kontakt mit den Atomen die Zelle seitlich verlässt. Es wird mit einer Linse eingesammelt und die Intensität gemessen.



Die Frequenz des Laserlichts wird kontinuierlich geändert und die Intensitäten des transmittierten und des gestreuten Lichts gegen die Laserfrequenz aufgetragen. Bei der Kurve für das transmittierte Licht spricht man von einem Transmissionsspektrum. Die Kurve für das seitlich beobachtete Licht heißt Anregungsspektrum. Hält man die Frequenz der Quelle fest und untersucht die Frequenz des seitlich abgestrahlten Lichts, erhält man ein Emissionsspektrum.



2.1.1 Lichtwellen

Wie beschreiben wir ein solches Szenario? Aus der Elektrodynamik des zweiten Semesters und der Optik des dritten Semesters wissen wir, dass sich Licht als eine elektromagnetische Welle ausbreitet, die der Maxwell'schen Wellengleichung gehorcht. Die einfachste Welle ist eine linear polarisierte monochromatische ebene Welle

$$\vec{E} = \vec{A} \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega t + \varphi) = \frac{\vec{A}}{2} \left(e^{i\vec{k}\vec{x} - i\omega t + \varphi} + c.c. \right).$$

Die Amplitude \vec{A} des elektrischen Feldstärkevektors \vec{E} zeigt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts, die durch den Wellenvektor \vec{k} bestimmt ist. Das Feld oszilliert an einem festen Ort mit einer Frequenz $\nu = \omega / 2\pi$ von einigen hundert Terahertz. Die Phase φ der Welle ergibt sich aus der Feldstärke am Ort $x = 0$ zur Zeit $t = 0$.

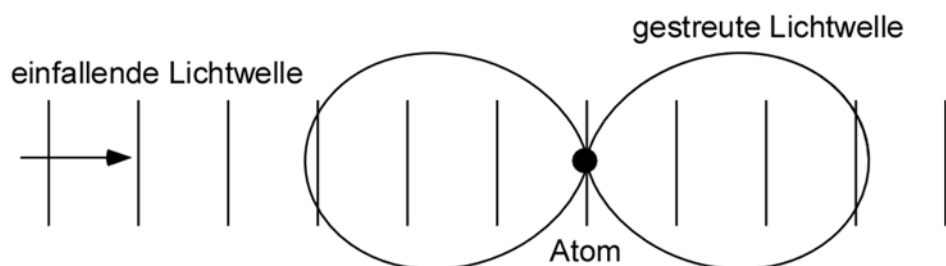
Das Laserlicht, mit dem die Atome beleuchtet werden kommt einer idealen monochromatischen Welle sehr nahe. Sie ist daher ein einfaches und hinreichend zutreffendes Modell für das

anregende Licht. Die Atome strahlen wie ein Hertzscher Dipol eine Kugelwelle mit Dipolcharakteristik ab, d.h. einer Winkelverteilung, die durch die Kugelflächenfunktionen mit $l = 1$ gegeben sind.

Monochromatische ebene Wellen und Kugelwellen sind Idealisierungen und werden in der Natur nicht realisiert. Das sieht man schon daran, dass sie in der Zeit unendlich ausgedehnt sind und weder Anfang noch Ende haben. Auch räumlich sind sie unteilbare Objekte, die sich global über den ganzen Raum ausdehnen. Natürliches Licht, wie das von Feuer oder der Sonne, aber auch Licht aus üblichen technischen Lichtquellen, ist alles andere als linear polarisiert, monochromatisch und zeitlich sowie räumlich unendlich. Trotzdem sind monochromatische ebene Wellen und Kugelwellen wichtig, da sich aus ihnen realistische Lichtfelder durch Fourier-Synthese zusammensetzen lassen. Vor allem erlauben monochromatische Wellen die Definition des Frequenzbegriffs, der in der Quantenphysik gleichbedeutend mit Energie ist. Genauso ist die Wellenzahl mit dem Impuls verknüpft und genauso zentral. Ganz allgemein ist es sinnvoll, die räumliche Form des Lichtfeldes durch die stationären Lösungen der Maxwell'schen Wellengleichung zu beschreiben. Man macht dazu einen Produktansatz für die Wellen mit einem zeitabhängigen und einem ortsabhängigen Faktor und setzt ihn in die Maxwell'sche Wellengleichung ein. Man erhält dann eine Differentialgleichung für den räumlich abhängigen Faktor. Die Lösungen dieser Gleichung nennt man "Moden". Neben ebenen Wellen und Kugelwellen werden häufig auch so genannte Gauß'sche Moden verwendet, die die räumliche Form von Laserstrahlen haben. Die Moden sind mit den Orbitalen vergleichbar, die wir im letzten Kapitel kennengelernt haben. Sie sind durch bestimmte Parameter charakterisiert, die die Quantenzahlen der Lichtmode sind. Diese Quantenzahlen können diskret oder kontinuierlich sein, also ganze Zahlen oder reelle Zahlen. Bei ebenen Wellen sind dies die drei reellwertigen Komponenten des Wellenvektors, bei Kugelwellen sind es die diskreten Indizes l und m der Kugelflächenfunktionen zusammen mit der reellwertigen Wellenzahl des Radialteils. Bei Gaußstrahlen gibt es natürliche Indizes n und m , die die sogenannten "transversalen Moden" nummerieren. Zusammen mit der reellwertigen Wellenlänge charakterisieren sie das transversale Feldprofil des Laserstrahls. Jede Mode schwingt zeitlich mit einer bestimmten Frequenz, die von den Quantenzahlen der Mode abhängt.

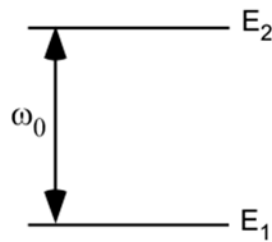
2.1.2 Kohärente Lichtstreuung

Die Wellenlänge von sichtbarem Licht ist mit einigen hundert Nanometern etwa 10000-mal größer als die räumliche Ausdehnung eines Atoms, so dass ein Atom von der räumlichen Änderung des Lichtfelds fast nichts merkt. Das Atom spürt ein homogenes elektrisches Feld, das auf die Elektronen des Atoms eine Kraft ausübt und sie zu einer Dipolschwingung anregt. Wie genau ein Atom ein schwingendes Dipolmoment aufbaut, muss man mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung ausrechnen. Das Dipolmoment strahlt dann nach den Gesetzen der Maxwell-Theorie selber wieder ein elektrisches Dipolfeld ab.



Dieses Konzept nennt man halbklassische Theorie der Lichtstreuung: Das Atom wird "quantenmechanisch" durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben, das Lichtfeld "klassisch" mit Hilfe der Maxwell-Theorie.

Es zeigt sich, dass beim Aufbau einer Dipolschwingung im Atom hauptsächlich zwei elektronische Energieniveaus des Atoms beteiligt sind.

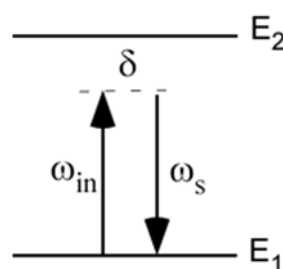


Die Frequenz,

$$\omega_0 := \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar},$$

die durch den Energieabstand der beiden Niveaus gegeben ist, heißt Übergangsfrequenz oder Bohrfrequenz. Bei kleinen Lichtintensitäten verhält sich ein solches atomares Zweiniveausystem wie ein klassischer harmonischer Oszillator mit einer Resonanzfrequenz, die durch die Bohrfrequenz ω_0 gegeben ist. Das einfache Bild des Lorentz-Modells aus der Optik Vorlesung des dritten Semesters behält also bei kleinen Lichtintensitäten auch bei quantenmechanischer Beschreibung des Atoms seine Gültigkeit und man kann sich das Elektron so vorstellen, als wäre es mit einer Feder an den Kern gebunden. Die Polarisation des abgestrahlten Feldes hängt von der Schwingungsrichtung des Dipols ab, die wiederum von der Feldrichtung der einfallenden Lichtwelle am Ort des Atoms bestimmt wird. Genauso überträgt sich auch die Phase der einfallenden Welle zunächst auf den Dipol und damit auch auf die Phase der gestreuten Welle. Eine Streuung, bei der Polarisation und Phase der gestreuten Welle von der einfallenden Welle bestimmt wird, nennt man kohärent. Das gestreute Licht ist dann mit dem einfallenden Licht interferenzfähig.

Zur bildlichen Darstellung von Streuvorgängen fügt man dem Diagramm Pfeile hinzu. Jeder Pfeil symbolisiert eine Lichtwelle und zeigt an, ob die Welle Energie verliert (Aufwärtspfeil) oder gewinnt (Abwärtspfeil). Die Länge des Pfeils entspricht der Frequenz der Welle. Die elastische Streuung einer einfallenden Welle der Frequenz ω_{in} an einem Zweiniveausystem mit Energien E_1 und E_2 in eine gestreute Welle der Frequenz ω_s sieht so aus:



Die einfallende Welle verliert Energie, die gestreute Welle gewinnt Energie und das Atom behält seine Energie bei. Es baut sich zwar eine kleine Dipolschwingung auf, die Energie, die das Atom damit aufnimmt, bleibt in dieser Näherung aber unberücksichtigt. Elastische kohärente Streuung an einem Zweiniveausystem nennt man Rayleigh-Streuung. Sie ist z.B. für die Lichtstreuung in der Atomsphäre verantwortlich, also dafür, dass der Himmel blau und der Sonnenuntergang rot ist. Liegt die Lichtfrequenz in der Nähe der Bohrfrequenz, wird die Streuung besonders stark, d.h. die Dipolschwingung wird schon bei kleinen Intensitäten effizient angeregt. Eine Resonanz erhält man, wenn Bohrfrequenz und Lichtfrequenz gleich sind. Die Differenz zwischen der Frequenz des einfallenden Lichts und der Bohrfrequenz ist die Verstimmung

$$\delta = \omega_{in} - \omega_0.$$

Bei negativer Verstimmung ist die Lichtfrequenz kleiner als die Bohrfrequenz und man sagt auch, das Lichtfeld ist gegenüber der Resonanz "rotverstimmt".

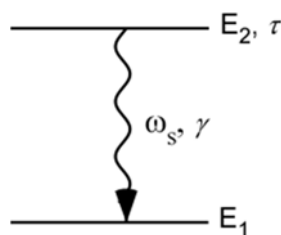
2.1.3 Absorption, Emission und Spontaner Zerfall

Wenn sich im Lichtfeld eine atomare Dipolschwingung aufbaut, fließt Energie vom Licht ins Atom. Bei einem klassischen Dipol würde dies die Schwingungsamplitude kontinuierlich erhöhen. Sie ist für einen idealen harmonischen Oszillator im Prinzip unbegrenzt und kann immer weiter anwachsen. Ein Atom kann aber nur ein Dipolmoment mit einer begrenzten Maximalamplitude ausbilden. Fließt dann noch mehr Energie in das Atom, nimmt die Dipolschwingung wieder ab und verschwindet dann sogar vollständig, wenn das Atom mit 100% Wahrscheinlichkeit im angeregten Zustand angekommen ist. Dieser Vorgang heißt Absorption.



Genauso kann ein Atom, das sich im angeregten Zustand befindet, im Feld der einfallenden Lichtwelle eine Dipolschwingung ausbilden. Das in Vorwärtsrichtung abgestrahlte Dipolfeld interferiert mit der Lichtwelle konstruktiv und es wird Energie vom Atom auf das Lichtfeld übertragen. Das Dipolmoment baut sich zunächst auf und verschwindet wieder, wenn das Atom im Grundzustand angekommen ist. Dies nennt man stimulierte Emission. Bei Emission und Absorption wird Energie direkt zwischen Atom und einfallender Welle ausgetauscht, die dadurch entweder geschwächt oder verstärkt wird. Dieser Energieaustausch lässt sich durch die halbklassische Theorie im Detail gut verstehen. Beide Vorgänge können sich zeitlich aneinander anschließen. Das Atom wird dann periodisch an und wieder abgeregt. Eine solche Oszillation der Zustandsbesetzungen nennt man Rabi-Oszillation. Emission und Absorption sind dabei kohärente Vorgänge in dem Sinn, dass die Phase der Lichtwelle und die Phase des schwingenden Dipols zu jeder Zeit in einer festen Beziehung zu einander stehen. Absorption und Emission sind resonante Vorgänge, d.h. sie werden besonders effizient, wenn die Frequenz des einfallenden Lichts mit der Bohrfrequenz übereinstimmt.

Schließlich kann ein angeregtes Atom spontan in einen energetisch niedrigeren Zustand übergehen und die dabei frei werdende Energie in Form von Licht abgeben.



Der Abgabevorgang findet statistisch statt, d.h. es kann nicht genau vorhergesagt werden wann er stattfindet. Man kann allerdings die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der der Übergang nach einer bestimmten Zeit stattgefunden hat. Die mittlere Zeit, in der die Energie im angeregten Zustand gespeichert bleibt, ist die natürliche Lebensdauer τ . Der Kehrwert ist die natürliche Zerfallsrate

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

Der Energieabgabevorgang heißt spontaner Zerfall und ist mit der halbklassischen Theorie nicht mehr zu verstehen.

Solche statistischen Vorgänge sind bemerkenswert, da man die Natur im Allgemeinen für determiniert hält, also jeden Vorgang als Wirkung einer Ursache verstehen will und nicht als zufälliges Ereignis. Ein solcher Zufall kommt allerdings über die Quantenphysik ins Spiel und basiert auf der prinzipiellen Unschärfe von nicht kommutierenden Observablen. Die Quantentheorie des elektrischen Feldes zeigt nun, dass Phase und Amplitude nicht kommutieren. Die damit verbundene Unschärfe verteilt sich bei normalem Licht auf beide Größen zu gleichen Teilen. Im absoluten Vakuum, in dem keine Energie messbar ist, gibt es daher immer noch ein Amplitudenrauschen des Feldes. Dieses statistisch fluktuierende Feld stimuliert dann die Energieabgabe des Atoms, also die Fluoreszenz.

Absorption und spontaner Zerfall können sich ebenfalls zeitlich aneinander anschließen. Wie bei der Absorption baut sich dabei im Atom eine Dipolschwingung auf und es fließt Energie in das Atom. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Atom im angeregten Zustand befindet, wächst dabei an, so dass parallel dazu auch die Wahrscheinlichkeit eines spontanen Zerfalls anwächst, bei dem die Energie in Form von Licht wieder entschwindet. Diese Art der Streuung nennt man Resonanz-Fluoreszenz. Sie ist inkohärent, d.h. die Phase des abgestrahlten Lichts hat nichts mit der Phase des anregenden Lichts oder der Phase der Dipolschwingung zu tun. Auch die Polarisationen des einfallenden und des abgestrahlten Feldes hängen nicht zusammen.

2.1.4 Photonen

Oft werden diese Streuvorgänge mit dem Begriff des Photons behandelt. Dieser Ansatz geht davon aus, dass Lichtfelder ihre Energie nicht um beliebige Beträge ändern, sondern immer in Einheiten von

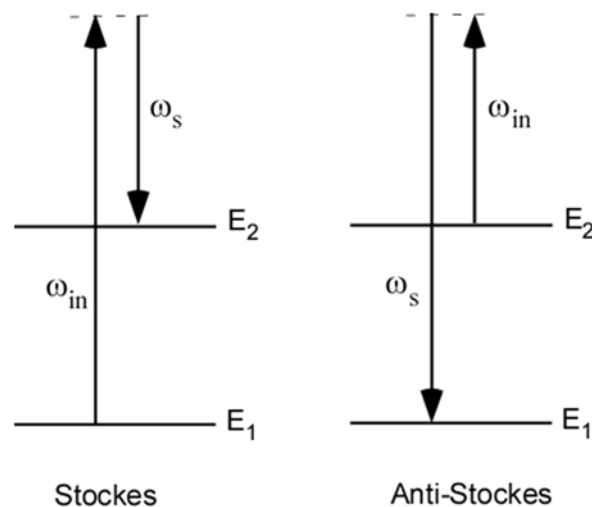
$$\Delta E = \hbar\omega.$$

Eine solche Energieeinheit nennt man Photon. Die Annahme gequantelter Lichtenergie geht auf Max Planck zurück, der damit erstmals thermische Strahlung richtig beschreiben konnte, also z. B. das Licht, das der heiße Wolframfaden einer Glühbirne abstrahlt. Die Energiequantisierung des Lichtfeldes ist nicht weiter begründbar, sondern eine Grundannahme. Wir haben es hier also mit neuer Physik zu tun, die nicht in den Maxwellschen Gleichungen enthalten ist.

Das Photon ist das einfachste Elementarteilchen, es trägt keine Ladung und keine Ruhemasse, aber einen Impuls von $\hbar\vec{k}$. Außerdem kann es mit der Umwelt einen Drehimpuls vom Betrag \hbar austauschen. Das Photon darf man sich dabei nicht als kleines, punktförmiges Teilchen vorstellen, das sich entlang einer Bahn im Lichtstrahl bewegt. Es verhält sich vielmehr so wie ein Elektron in einem Atomorbital, wobei das "Orbital" des Photons die monochromatische Lichtwelle ist. Das Betragsquadrat des elektrischen Feldes gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit man das Photon, sprich die Energiemenge $\hbar\omega$ an einem bestimmten Ort vorfindet. Das Photon besitzt genauso wenig eine klassische Trajektorie wie das Elektron im Atom.

Im Photonenbild besteht die Wechselwirkung zwischen Atomen und Licht im Austausch von Photonen. Die Pfeile im Streudiagramm des letzten Absatzes haben die Länge der Frequenz des Lichtfeldes sind also proportional zur Energie eines Photons. Bei der Rayleigh-Streuung vernichtet das Atom ein Photon in der einfallenden Welle (Aufwärtspfeil) und erzeugt ein Photon in der gestreuten Welle (Abwärtspfeil). Da das Atom dabei seine Energie nicht ändert, muss die Frequenz der gestreuten Welle die gleiche sein wie die Frequenz der einfallenden Welle.

Neben der elastischen Streuung gibt es auch die inelastische Streuung, bei der das Atom bzw. Molekül beim Streuvorgang Energie aufnehmen. Bei Atomen kann sich die elektronische Energie ändern oder auch die kinetische Energie des Gesamtatoms. Hat man es mit Molekülen zu tun, können außerdem Molekülschwingungen und Drehungen an- oder abgeregt werden sein. Man erhält in jedem Fall dann ein gestreutes Lichtfeld, dessen Frequenz um die im Atom deponierte Energie verringert ist. Die Pfeile sind dann nicht mehr gleich lang:



Im Photonenbild wird im einfallenden Feld ein Photon der Energie $\hbar\omega_{in}$ vernichtet und ein Photon der Energie $\hbar\omega_{in}$ im gestreuten Feld erzeugt, wobei

$$\omega_s = \omega_{in} \pm \frac{E_2 - E_1}{\hbar},$$

Die relative Phasenbeziehung ist aber immer noch erhalten, d.h. die Streuung ist zwar inelastisch, aber immer noch kohärent. Inelastische kohärente Streuung heißt Raman-Streuung. Wird dabei Energie vom Streuteilchen aufgenommen, spricht man von Stokes-Streuung, verliert das Teilchen bei der Streuung Energie, ist das die Anti-Stokes-Streuung. Auch Raman-Streuung kann man halbklassisch beschreiben, was allerdings etwas kompliziert wird. Zusätzliche resonante Verstärkungen können auftreten, wenn sich in der Nähe der gestrichelten Linie ein weiteres Energieniveau des Atoms befindet.

Wir werden Emission und Absorption im Zweiniveausystem und die Ramanstreuungen im Dreiniveausystem später noch ausführlich quantenmechanisch beschreiben. In diesem Kapitel behandeln wir die Atom-Licht-Wechselwirkung zunächst in einem vereinfachten Ratenmodell. Dazu benötigen wir zunächst die Planck'sche Strahlungsformel.

2.2 Planck'sche Strahlungsformel

Die Planck'sche Strahlungsformel beschreibt die thermische Strahlung eines Körpers, der das gesamte Spektrum der elektromagnetischen Strahlung komplett absorbiert und nicht etwa bestimmte Frequenzen oder Farben spiegelt oder streut. Er ist eine Idealisierung, die oft als erste Näherung zur Beschreibung thermischer Quellen (Glühfaden, Gasflamme, Sonne, Universum etc.) herangezogen wird. Die Planck'sche Strahlungsformel ist so zentral, dass wir sie hier noch einmal herleiten. Wir benötigen sie außerdem für das Einstein'sche Ratenmodell im nächsten Abschnitt.

2.2.1 Photonenzahl pro Mode

Wir betrachten zunächst eine ebene Lichtwelle und deren Energie

$$E_m = m \cdot \hbar\omega .$$

Sie ist durch die Anzahl m der Photonen gegeben, die in der Lichtwelle stecken. Die Welle kann also verschiedene Energiezustände haben. Die Lichtwelle soll in thermischen Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T stehen. Wir haben es also mit einem kanonischen Ensemble zu tun, bei dem das kleine System aus den Photonen der Lichtwelle besteht und das Wärmebad z.B. der elektrisch geheizte Faden einer Glühbirne ist. Die Wahrscheinlichkeit $P(E)$, dass das kleine System die Energie E hat, ist durch den Boltzmann-Faktor gegeben.

$$P_m = \frac{1}{\underbrace{\sum_{m'} e^{-E_{m'}/k_B T}}_{\text{Normierungsfaktor}}} \cdot e^{-E_m/k_B T} .$$

Mit der Abkürzung

$$U := e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

erhält man

$$P_m = \frac{U^m}{\sum_m U^m} .$$

Mit der Lösung der geometrischen Reihe

$$\sum_m^{\infty} U^m = \frac{1}{1-U}$$

folgt

$$P_m = (1-U) \cdot U^m .$$

Die mittlere Photonenzahl in der Lichtwelle ist dann

$$\begin{aligned}
\bar{n} &= \sum_m m P_m = (1-U) \sum_m m U^m \\
&= (1-U) U \frac{d}{dU} \sum_m U^m \\
&= (1-U) U \frac{d}{dU} \left(\frac{1}{1-U} \right) \\
&= \frac{U}{1-U}
\end{aligned}$$

oder

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$

2.2.2 Spektrale Modendichte

Man hat es jetzt aber nicht nur mit einer Lichtwelle zu tun, sondern mit vielen ebenen Wellen unterschiedlicher Frequenzen und Ausbreitungsrichtungen. Um die Lichtintensität in einem Frequenzintervall $\omega+d\omega$ zu berechnen, müssen wir die Anzahl der Wellen bestimmen, die sich in diesem Intervall befinden. Diese so genannte Modendichte berechnet man, indem man zunächst in Gedanken ideal reflektierende Wände einführt, die einen würfelförmigen Kasten der Kantenlänge L bilden. Den Kasten kann man beliebig groß machen, da sich seine Größe am Ende der Rechnung herauskürzt.

Jede Welle hat Knoten an den ideal reflektierenden Wänden. Die entlang der Länge L aufgesammelte Phase $k \cdot L$ muss also ein Vielfaches von π sein:

$$k \cdot L = n\pi$$

oder

$$k = n \frac{\pi}{L}.$$

Die in drei Dimensionen möglichen Wellenvektoren ergeben sich aus den Komponenten

$$k_i = n_i \cdot \frac{\pi}{L},$$

wobei

$$i = x, y, z.$$

Die Endpunkte dieser Vektoren liegen auf einem kubischen Gitter mit der Gitterkonstanten π/L . Wir bestimmen zunächst die Anzahl N der Wellenvektoren mit einem Betrag kleiner k . Da man jedem Wellenvektor einen Gitterpunkt und jedem Gitterpunkt das Volumen der

Einheitszelle zuordnen kann, ergibt sich N aus dem Volumenverhältnis einer Kugel mit Radius k und dem Volumen der Einheitszelle $(\pi/L)^3$:

$$N = \frac{4}{3}\pi \cdot k^3 / \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \cdot \frac{1}{8}.$$

Der Faktor $1/8$ berücksichtigt den Umstand, dass nur positive Werte von k zugelassen sind, und somit nur das Segment mit positiven Achsenabschnitten im k -Raum zu N beiträgt. Die Anzahl der Zustände im Intervall $k+dk$ beträgt dann

$$\frac{dN}{dk} = \frac{1}{2}k^2 \cdot \frac{L^3}{\pi^2} \cdot 2$$

Der Faktor 2 berücksichtigt die Tatsache, dass jede Welle zwei Polarisationsrichtungen hat. Die Anzahl von Wellen, deren Beträge des Wellenvektors im Intervall $k+dk$ liegen, ist damit

$$\Delta N = \int dN = \int_k^{k+dk} \frac{L^3}{\pi^2} k^2 dk.$$

Den Integranden des letzten Integrals nennt man Spektrale Modendichte

$$\rho dk := \frac{L^3}{\pi^2} k^2 dk.$$

Mit

$$\omega = c \cdot k$$

erhält man

$$\rho_\omega d\omega = \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \cdot \omega^2 d\omega.$$

2.2.3 Strahlungsformel und Stefan-Boltzmann-Gesetz

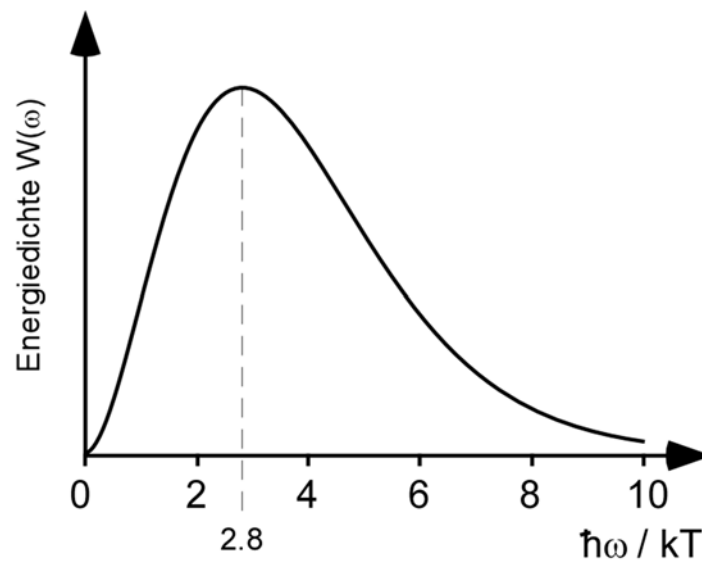
Die Spektrale Energiedichte $W(\omega)$, also die spektrale Energie pro Volumen L^3 und Frequenzintervall $\omega+d\omega$, ergibt sich als Produkt der Energie pro Welle und der Anzahl der Wellen pro Frequenzintervall:

$$W(\omega) d\omega = \frac{\bar{m} \cdot \hbar\omega \cdot \rho_\omega d\omega}{L^3}$$

oder

$$W(\omega) d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega.$$

Dies ist die Planck'sche Strahlungsformel. Dafür gab es den Nobelpreis.



Das Maximum der Kurve liegt bei

$$\hbar\omega_{\max} = 2,8 k_B T$$

Die lineare Temperaturabhängigkeit von ω_{\max} nennt man Wiensches Verschiebungsgesetz. Um die gesamte Energiedichte im Lichtfeld zu berechnen, muss man über alle Frequenzen integrieren.

$$W_g = \int_0^{\infty} W(\omega) d\omega = \frac{(k_B T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx,$$

wobei

$$x := \hbar\omega / k_B T.$$

Die Lösung des Integrals ist

$$W_g = \frac{\pi^2}{15 c^3 \hbar^3} k_B^4 T^4.$$

Interessant ist noch die Leistung, die eine Einheitsfläche abstrahlt. Die Intensität ergibt sich aus der Energiedichte durch Multiplikation mit der Lichtgeschwindigkeit. Die Fläche strahlt in alle Richtungen ab. Betrachtet man die Fläche jedoch unter einem Winkel, erscheint die Fläche verkürzt. Das muss man berücksichtigen. Die in eine Raumwinkelement $d\Omega$ in Richtung θ abgestrahlte Leistung dP ist daher um den Faktor $\cos(\theta)$ zu korrigieren, wenn die Fläche in der x-y-Ebene liegt und man unter einem Winkel θ relativ zu z-Achse (Polwinkel) beobachtet.

$$dP = c \cdot W_g \cdot \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi},$$

Die in alle Richtungen des Halbraums abgestrahlte Leistung erhält man durch Integration über den Halbraum

$$P = \int dP = \frac{1}{4\pi} \int c W \cos(\theta) d\Omega = c \cdot W_t \int_0^{2\pi} \left(\int_0^{\pi/2} \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta \right) d\varphi = \frac{1}{4} \cdot c \cdot W_g$$

Einsetzen von W_t liefert schließlich das Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$P = \frac{2\pi^5}{15c^2 h^3} k_B^4 T^4 := \sigma \cdot T^4.$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}.$$

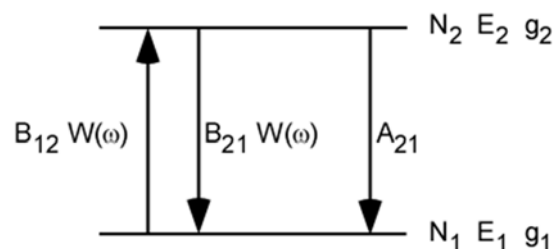
Es beschreibt die pro Oberfläche abgestrahlte Leistung eines Körpers der Temperatur T .

2.3 Einstein'sche Ratengleichungen

2.3.1 Einstein'sches Ratenmodell

Wenige Jahre nach der Einführung der Photonen durch Max Planck hat Albert Einstein ein einfaches, aber sehr leistungsfähiges Photonenmodell entwickelt. Es erklärt noch nicht die mikroskopischen Details des Streuvorgangs, erlaubt aber eine quantitative Behandlung der Streuvorgänge. Es ist so einfach und suggestiv, dass es bis heute überall in der Spektroskopie benutzt wird. Wie wir später sehen, kann man es außerdem aus dem halbklassischen Modell herleiten und so korrekt begründen.

Das Modell betrachtet eine Ansammlung von Atomen in einem Lichtstrahl und macht folgende heuristische Grundannahmen. Photonen können von Atomen erzeugt und vernichtet werden. Jedes Atom hat zwei Energieniveaus mit Energien E_1 und E_2 . Jedes Atom befindet sich ausschließlich in einem der beiden Zustände. Die Anzahl der Atome in den Energieniveaus sind die Zahlen N_1 und N_2 . Die Energie der Photonen entspricht dem Niveauabstand, $\hbar\omega = E_2 - E_1$.



Durch Absorption können Photonen vernichtet werden. Die Absorptionsrate, d.h. die pro Sekunde durch Absorption vernichtete Anzahl an Photonen, lautet

$$\Gamma_{abs} = N_1 B_{12} W(\omega).$$

Sie hängt von der spektralen Energiedichte des Lichtfeldes bei der Bohrfrequenz $W(\omega)$ ab und von einem Koeffizienten B_{12} , der als unbekannter Parameter die Details der mikroskopischen Physik erfasst. Genauso gibt es eine stimulierte Emission, bei der ein Photon an das Lichtfeld abgegeben wird. Es entsteht dabei keine neue Lichtwelle, sondern die einfallende Lichtwelle wird lediglich verstärkt. Die Emissionsrate ist

$$\Gamma_{em} = N_2 B_{21} W(\omega)$$

und hängt von der Intensität der einfallenden Welle ab. Die einfallende Welle stimuliert also die Photonenabgabe des angeregten Atoms. Dieser Term war damals neu und hat für Aufregung gesorgt, denn damit wurde klar, dass man eine Lichtwelle mit Atomen verstärken kann. Der Parameter B_{21} ist zunächst unabhängig vom entsprechenden Parameter der Absorption B_{12} .

Schließlich gibt es noch die spontane Emission mit einer Rate, die unabhängig vom einfallenden Licht ist,

$$\Gamma_{sp} = N_2 A_{21}.$$

Der Parameter A_{21} ist ebenfalls unbekannt.

Die Atomzahl im Grundzustand ändert sich also gemäß der Raten:

$$\dot{N}_1 = N_2 A_{21} - N_1 B_{12} W(\omega) + N_2 B_{21} W(\omega).$$

Die Anzahl wächst durch spontane und stimulierte Emission und sinkt aufgrund von Absorption. Man kann nach dem Gleichgewichtszustand fragen, bei dem sich die Atomzahl nicht mehr ändert. Für verschwindende Ableitung erhält man

$$\dot{N}_1 = 0 = N_2 A_{21} - N_1 B_{12} W(\omega) + N_2 B_{21} W(\omega),$$

was man nach der Energiedichte auflösen kann:

$$W(\omega) = \frac{A_{21}}{(N_1 / N_2) B_{12} - B_{21}}.$$

Nun kann man das Modell auf die Situation anwenden, die Planck untersucht hat nämlich einer Lichtwelle in Kontakt mit einem thermischen Bad, das hier durch die Atome realisiert wird. Die thermische Wahrscheinlichkeit, ein Atom bei der Energie E_i zu finden, ist durch den Boltzmann-Faktor gegeben:

$$N_i \sim e^{-E_i / k_B T}$$

mit $i = 1, 2$.

Das Verhältnis der Atomzahlen ist daher

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\hbar\omega/k_B T}.$$

Eingesetzt in den Ausdruck für die Energiedichte ergibt sich

$$W(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{\hbar\omega/k_B T} - B_{21}} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{\frac{B_{12}}{B_{21}}e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$

Der Ausdruck hat dieselbe Form wie die Plancksche Strahlungsformel und wird mit ihr identisch, wenn

$$B_{12} = B_{21}$$

und

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}.$$

Für die drei Parameter erhält man zwei Gleichungen, so dass nur ein unabhängiger Parameter übrig bleibt. Man wählt dafür den Parameter für die spontane Zerfallsrate A_{21} .

Schaltet man das einfallende Licht plötzlich aus, erhält man für die Atomzahl im angeregten Zustand den Ausdruck

$$\dot{N}_2 = N_2 A_{21}$$

mit der Lösung

$$N_2(t) = N_2(t=0) \cdot e^{-A_{21}t}.$$

Damit geht auch die Rate der spontan gestreuten Photonen exponentiell zurück:

$$\Gamma_{sp}(t) = N_2 A_{21} = A_{21} N_2(t=0) \cdot e^{-A_{21}t}.$$

A_{21} ist also die 1/e-Zerfallsrate der atomaren Fluoreszenzintensität:

$$A_{21} = \gamma = \frac{1}{\tau}.$$

Die natürliche Lebensdauer ist damit der zentrale Parameter der Atom-Licht-Wechselwirkung. Mit der so definierten Lebensdauer erhält man dann auch den Parameter für die stimulierten Prozesse:

$$B_{12} = B_{21} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3}.$$

Da sich die Plancksche Strahlungsformel mit dem Einsteinschen Ratenmodell reproduzieren lässt, spielt bei der Ausbildung thermischer Lichtfelder die kohärente Streuung offenbar keine Rolle. Dies ist auch einleuchtend, da für Zweiniveaumatome die kohärente Streuung elastisch ist (Rayleigh-Streuung) und sich die Energie des Atoms nicht ändert. Eine Thermalisierung des Strahlungsfeldes erfordert aber einen Energieaustausch zwischen atomarem Wärmebad und Licht.

2.3.2. Wirkungsquerschnitt

Etwas anschaulicher und für Anwendungen praktischer lässt sich das Einstein Modell formulieren, wenn man den Wirkungsquerschnitt

$$\sigma := \frac{\hbar \omega}{c \cdot \Delta \omega} B_{12} = \left(\frac{\lambda}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\tau \Delta \omega}$$

einführt. Er hat die Einheit einer Fläche und enthält, neben der Wellenlänge des Lichts und der natürlichen Lebensdauer, die Frequenz-Bandbreite $\Delta \omega$. Damit wird berücksichtigt, dass das Atom realistischer Weise nicht nur auf eine einzige unendlich genau festgelegte Frequenz reagieren wird. Es ist absurd anzunehmen, dass das Atom völlig unbeeinflusst bleibt, wenn die Lichtfrequenz infinitesimal von der Bohrfrequenz abweicht. Es wird also eine bestimmte Frequenztoleranz $\Delta \omega$ geben, innerhalb der das Atom auf das Licht reagiert. Eine Abschätzung für $\Delta \omega$ erhält man durch die Unschärferelation für den angeregten Zustand: Lebt der Zustand nur eine bestimmte Zeit, kann man dessen Energie auch nicht unendlich scharf bestimmen, sondern nur mit einer Unschärfe von

$$\Delta E \simeq \frac{\hbar}{\tau}.$$

Damit ist auch die Bohrfrequenz nicht unendlich genau festgelegt und das Atom wird innerhalb dieser Unschärfe auf das Licht reagieren:

$$\Delta \omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \simeq \frac{1}{\tau}.$$

Die Frequenzbreite des Übergangs kann aber auch durch andere Ursachen vergrößert werden, die wir später noch diskutieren. Es macht also Sinn, die Linienbreite $\Delta \omega$ als eigenständigen Begriff einzuführen.

Neben dem Wirkungsquerschnitt brauchen wir noch die Photonenflussdichte

$$j := \frac{c}{\hbar \omega} \cdot W(\omega) \Delta \omega.$$

Sie gibt an, wie viele Photonen mit Frequenzen im Intervall $\omega + \Delta\omega$ pro Sekunde durch eine Einheitsfläche "fliegen". Wir betrachten also diejenigen Photonen, die zu Lichtwellen gehören, auf deren Frequenzen das Atom reagiert. Wenn, wie oben betont, Photonen nicht auf klassischen Trajektorien "fliegen", ist dieser Begriff natürlich problematisch. Man kann ihn korrekter fassen als die Energie, die eine perfekt absorbierende Einheitsfläche pro Sekunde schluckt, wenn man sie in den Lichtstrahl hält. Teilt man diese Energieflussdichte durch die Energie eines Photons, erhält man die Photonenflussdichte.

Setzt man beide Begriffe in die Ausdrücke für die Raten ein, erhält man

$$\Gamma_{abs} = N_1 \cdot B_{12} \cdot W(\omega) = N_1 \cdot \frac{B_{12} \hbar \omega}{c \cdot \Delta\omega} \cdot j = N_1 \cdot \sigma \cdot j$$

$$\Gamma_{em} = N_2 \cdot B_{21} \cdot W(\omega) = N_2 \cdot B_{12} \cdot W(\omega) = N_2 \cdot \sigma \cdot j.$$

Anschaulich kann man sich also um jedes Atom eine Kreisfläche der Größe σ vorstellen. Immer wenn diese Fläche von einem Photon getroffen wird, erfolgt ein Übergang. Die Ratengleichungen lauten in dieser Formulierung

$$\dot{N}_1 = N_2 \gamma - N_1 \cdot \sigma \cdot j + N_2 \cdot \sigma \cdot j$$

$$\dot{N}_2 = -N_2 \gamma + N_1 \cdot \sigma \cdot j - N_2 \cdot \sigma \cdot j.$$

Wenn man nur die natürliche Linienbreite berücksichtigt, also

$$\Delta\omega \simeq \frac{1}{\tau},$$

ist der Wirkungsquerschnitt

$$\sigma \simeq \left(\frac{\lambda}{2} \right)^2.$$

Eine verbesserte Rechnung berücksichtigt die genaue Form der Resonanzlinie und liefert den korrekten Absorptionswirkungsquerschnitt für unpolarisiertes Licht von

$$\sigma_{abs} = \frac{2}{\pi} \cdot \left(\frac{\lambda}{2} \right)^2.$$

Für ein Zweiniveausystem hängt damit der Wirkungsquerschnitt nur von der Wellenlänge des resonanten Lichts, also dem Energieabstand der beiden Niveaus ab! Die Absorption und stimulierte Emission sind damit universell und unabhängig von der mikroskopischen Physik des Zweiniveausystems.

Einen Laserstrahl kann man bestenfalls auf einen Fleck der Größenordnung λ^2 fokussieren. Dies ist die so genannte Beugungsgrenze. Sie entspricht offenbar in etwa dem Wirkungsquerschnitt. Einen bis an die Beugungsgrenze gebündelten Lichtstrahl kann man also durch ein einziges Atom abschatten! Allerdings geht das nur, solange keine stimulierte Emission im Spiel ist, also nur bei sehr kleinen Leistungen. Solche Experimente

werden beispielsweise in München (Max-Planck-Institut für Quantenoptik) durchgeführt. Einzelne Atome fliegen dabei durch einen optischen Resonator, in dem ein Laserstrahl gespeichert und mit nur wenigen Photonen besetzt ist. Ein einzelnes Atom kann die Lichtmode im Resonator vollständig dämpfen.

2.3.3 Laserspektroskopie im Ratenmodell

Mit Hilfe des Einstein'schen Modells können wir jetzt das Spektroskopie-Szenario auch quantitativ behandeln. Wir berechnen zunächst die Anzahl der angeregten Atome. Im Gleichgewicht erhält man

$$0 = \dot{N}_2 = -N_2\gamma + N_1 \cdot \sigma \cdot j - N_2 \cdot \sigma \cdot j.$$

Mit der Gesamtatomzahl

$$N = N_1 + N_2$$

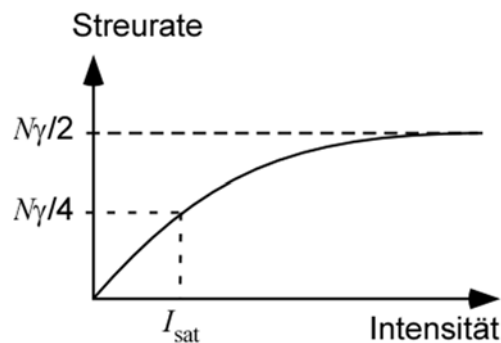
folgt das Ergebnis:

$$N_2 = N \cdot \frac{\sigma \cdot j}{\gamma + 2\sigma \cdot j}.$$

Jedes angeregte Atom zerfällt spontan mit einer Rate γ . Die von den Atomen spontan gestreute Photonenzahl ist dann

$$\Gamma = \gamma N_2 = \gamma N \cdot \frac{\sigma \cdot j}{\gamma + 2\sigma \cdot j}.$$

Dieses Licht fehlt am Ende der Zelle und wird seitlich aus dem Strahl heraus gestreut.



Die Streurate steigt zunächst linear mit der Photonendichte des einfallenden Lichts an und sättigt dann für große Intensitäten. In Sättigung ist die stimulierte Emission so groß, dass die spontane Emission für die Zahl angeregter Atome keine Rolle mehr spielt. Da Absorption und Emission gleich groß sind, wird die Atomzahl auf beide Energieniveaus gleich verteilt. Die Hälfte aller Atome befindet sich dann im angeregten Zustand und die Streurate wird entsprechend

$$\Gamma_{\text{max}} = \lim_{j \rightarrow \infty} \left(\gamma N \cdot \frac{\sigma \cdot j}{\gamma + 2\sigma \cdot j} \right) = \gamma \frac{N}{2}.$$

Die Sättigung wird durch die Sättigungsintensität charakterisiert. Sie ist als die Intensität definiert, bei der ein Viertel der Atome angeregt sind, die Streuung also den halben Maximalwert erreicht hat:

$$N(j_{sat}) = N \cdot \frac{\sigma \cdot j_{sat}}{\gamma + 2\sigma \cdot j_{sat}} = \frac{1}{4} N .$$

Auflösen nach j_{sat} ergibt

$$j_{sat} = \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\sigma} .$$

Die Intensität erhält man durch Multiplikation mit der Energie eines Photons:

$$I_{sat} = j_{sat} \cdot \hbar\omega .$$

Als weitere 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 Querschnitt A und Dicke Δl . In der Scheibe befinden sich

$$n \cdot A \cdot \Delta l$$

Atome, wobei n die Teilchendichte der Atome in der Zelle ist. Jedes Atom deckt eine Fläche σ ab. Die gesamte von den Atomen abgedeckte Fläche ist dann

$$\sigma \cdot n \cdot A \cdot \Delta l .$$

Das gilt natürlich nur, wenn die atomare Dichte so klein ist, dass nicht zwei Atome "hintereinander" stehen und denselben Schatten werfen. 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,

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\sigma \cdot n \cdot A}{A} \Delta l = \sigma \cdot n \cdot \Delta l$$

und damit

$$\frac{\Delta N}{\Delta l} = -N \cdot \sigma \cdot n .$$

Da die Intensität des Strahls proportional zur Photonenzahl ist

$$N \sim I ,$$

kann man N durch I ersetzen. Außerdem bilden wir den Grenzwert für unendlich dünne Scheiben, wodurch der Differenzenquotient zum Differentialquotient wird, also

$$\frac{dI}{dl} = -I \cdot \sigma \cdot n.$$

Die Lösung ist eine Exponentialfunktion

$$I(L) = I_0 e^{-n\sigma L} = I_0 e^{-\alpha L}$$

mit der Länge des Mediums L und dem Absorptionskoeffizienten

$$\alpha := n \cdot \sigma.$$

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.

Im Einstein'schen Ratenmodell sind Verluste des Lichtstrahls durch kohärente Streuung mit Dipolcharakteristik nicht enthalten. Tatsächlich zeigen genauere Untersuchungen, dass die kohärente Streuung bei kleinen Leistungen überwiegt. Sie steigt linear mit der Intensität des einfallenden Lichts an, während die inkohärente spontane Streuung quadratisch anwächst. Es gibt also eine Intensität, bei der die inkohärente Streuung die kohärente überholt und dominant wird. Diese Intensität ist identisch mit der Sättigungsintensität I_{sat} . Sie liegt bei wenigen mW/cm^2 und wird für Laserlicht schnell erreicht. Außerdem sinkt die kohärente abgestrahlte Leistung für Intensitäten größer als I_{sat} wieder, wohingegen die inkohärent gestreute Intensität weiter ansteigt und schließlich sättigt. Bei den typischen Intensitäten, die man z. B. für Sättigungsspektroskopie verwendet, ist die kohärente Streuung meist vernachlässigbar.

2.4 Linienbreiten optischer Resonanzen

Wir haben gesehen, dass man durch optische Absorptions- oder Anregungsspektroskopie die Bohrfrequenzen eines Atoms bestimmen kann und damit die Energiedifferenzen der atomaren Zustände. Mit dem Einstein'schen Modell lässt sich außerdem die Stärke der Absorption im Resonanzfall berechnen. Das Modell sagt allerdings nichts über die Form der Resonanz und damit der Linienbreite. Diese ist aber wichtig, da die Breite der beobachteten Absorptionskurven die mögliche experimentelle Genauigkeit einschränkt. Die tatsächliche Bohrfrequenz findet man, indem man eine theoretisch erwartete Kurvenform mit einer Fitroutine an die experimentellen Daten anpasst. Da jedes Signal verrauscht ist, hat dieses Verfahren seine Grenzen. Typischerweise kann man die Lage der Resonanz bis etwa auf 1% der Linienbreite bestimmen. Für den Experimentator ist es daher wichtig, alle Effekte zu vermeiden, die eine Resonanzlinie verbreitern können. Wenn man sie nicht vermeiden kann, will man die Linienform wenigstens theoretisch gut beschreiben können, um dann einen guten Fit zu erhalten. Wir besprechen in diesem Abschnitt die wesentlichen Verbreiterungsmechanismen.

2.4.1 Natürliche Linienbreite

Der kleinste Verbreiterungseffekt geht auf das Konto der begrenzten Lebensdauer des angeregten Zustands. Dieser Effekt ist unvermeidbar und setzt eine natürliche Grenze für die Präzision, mit der Spektroskopie möglich ist.

Die Verbreiterung versteht man am einfachsten, wenn man das Atom als Dipolantenne betrachtet, deren Schwingungsamplitude exponentiell zerfällt. Damit zerfällt auch die Amplitude des abgestrahlten Feldes. Die Fourier-Zerlegung einer zerfallenden Schwingung liefert eine Resonanz-Kurve um eine zentrale Frequenz herum. Die Breite der Kurve wächst mit sinkender Lebensdauer.

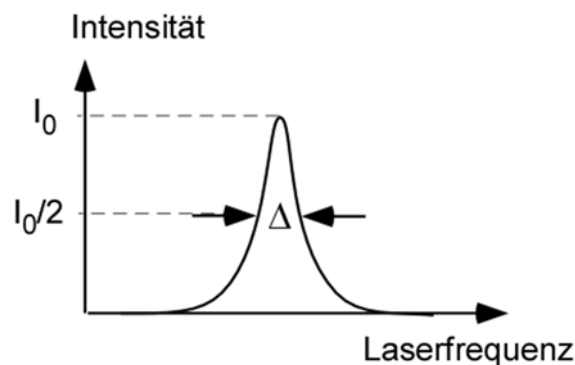
Für das Anregungsspektrum, also die Intensität des gestreuten Lichts $I(\delta)$ als Funktion der Verstimmung δ , erhält man eine Lorentz-Kurve

$$I(\delta) = I_{in} \frac{(\gamma/2)^2}{\delta^2 + (\gamma/2)^2 (1 + I_{in}/I_{sat})}$$

mit einer vollen Breite bei halbem Maximum (FWHM-Breite) von

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

Bei Intensitäten der einfallenden Welle I_{in} weit unterhalb der Sättigungsintensität I_{sat} kann man den zweiten Term in der Wurzel vernachlässigen. Die Linienbreite wird unabhängig von der Intensität und ist durch die natürliche Zerfallsrate gegeben.



Bei höheren Intensitäten wird die Resonanz verbreitert. Die Leistungsverbreiterung ergibt sich dadurch, 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.

2.4.2 Dopplerverbreiterung

Der wichtigste Verbreiterungsmechanismus ist die Dopplerverbreiterung. Er kommt dadurch zustande, dass sich die Atome bewegen. Beim Übergang ins bewegte System verschiebt der Dopplereffekt die Frequenz des einfallenden Lichts, die damit für jedes Atom verschieden ist.

Für ein Atom, das sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegt, erscheint die Lichtfrequenz dopplerverschoben. Den Betrag der Verschiebung kann man leicht berechnen wenn man eine sich in Richtung des \vec{k} -Vektors ausbreitende Welle aus der Sicht eines Atoms der Geschwindigkeit \vec{v} betrachtet:

$$\begin{aligned}\sin(\vec{k} \cdot \vec{x}(t) - \omega t) &= \sin(\vec{k} \cdot \vec{v} \cdot t - \omega t) \\ &= \sin\left(\left(\vec{k} \cdot \vec{v} - \omega\right)t\right) \\ &= \sin\left(-\left(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}\right)t\right)\end{aligned}$$

Die Lichtfrequenz erscheint also aus der Sicht des Atoms um den Wert

$$-\vec{k} \cdot \vec{v}.$$

verschoben.

In einer Zelle haben die Atome verschiedene Geschwindigkeiten und absorbieren wegen der Dopplerverschiebung bei verschiedenen Frequenzen. Die Absorption bei einer bestimmte Frequenz ist daher proportional zur Anzahl der Atome in einer bestimmten Geschwindigkeitsklasse. Die Geschwindigkeiten sind nach Maxwell verteilt:

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

mit der thermischen Geschwindigkeit

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

des Atoms der Masse M und der Gesamtatomzahl N . Für einen einfallenden Strahl entlang der z-Achse hat der k-Vektor nur eine z-Komponente und das Skalarprodukt vereinfacht sich zu

$$-\vec{k} \cdot \vec{v} = -kv_z.$$

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

$$n(v_z)dv_z = N \underbrace{\frac{1}{\pi v_0^2} \iint e^{-(v_x^2 + v_y^2)/v_0^2} dv_x dv_y}_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}v_0} e^{-v_z^2/v_0^2} \cdot dv_z.$$

Wir substituieren die Geschwindigkeitsvariable durch die Verstimmung

$$\delta = \omega - \omega_0 = kv_z,$$

die man benötigt, um den Dopplereffekt zu kompensieren. Für das Differential gilt dann

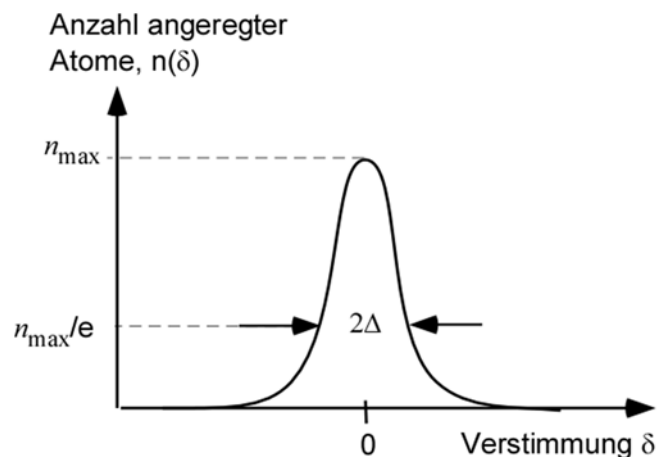
$$d\delta = kv_z.$$

Einsetzen ergibt die Resonanzkurve liefert

$$n(\delta)d\delta = \frac{1}{k} \frac{N}{\sqrt{\pi}v_0} e^{-\delta^2/\Delta^2} \cdot d\delta$$

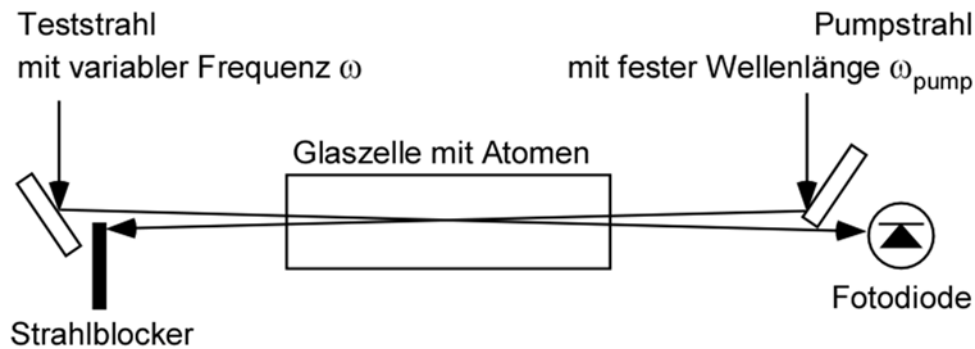
mit der halben $1/e$ -Breite

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

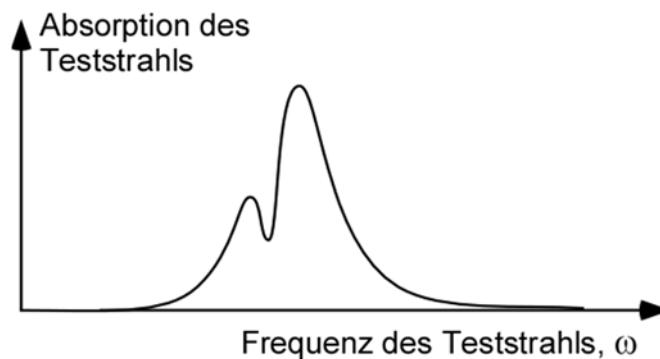


Die Breite der Resonanz wächst mit der Wurzel der Temperatur. Man muss die Temperatur stark senken, um den Effekt merklich zu verringern. Lange Zeit war die Dopplerverbreiterung der begrenzende Faktor bei der Spektroskopie in Zellen. In Atomstrahlen kann man den Dopplereffekt dadurch bekämpfen, dass man quer zum Atomstrahl das Licht einstrahlt und dadurch nur einen kleinen Effekt aufgrund der transversalen Geschwindigkeit der Atome erhält. Allerdings bleiben die Atome nur kurz im Lichtfeld, was die Wechselwirkungszeit klein macht und aufgrund der Energie-Zeitunschärfe wiederum zu einer Verbreiterung führt (Durchflugsverbreiterung).

In den 70er Jahren haben T. Hänsch und A. Schawlow allerdings einen Trick entdeckt, wie man die Dopplerverbreiterung auch in Zellen umgehen kann. Für die Entwicklung des Lasers und der Laserspektroskopie gab es in der Folge einen Nobelpreis für A. Schawlow. Um diese so genannte Sättigungsspektroskopie zu verstehen, betrachten wir zunächst folgenden Aufbau:



Zwei Laserstrahlen werden von entgegengesetzten Richtungen durch eine Zelle geschickt, wo sie möglichst dieselben Atome beleuchten. Beobachtet wird die Absorption des Teststrahls, dessen Frequenz auch durchgestimmt wird. Der entgegengesetzte Pumpstrahl hat eine feste Frequenz innerhalb des dopplerverbreiterten Spektrums. Man beobachtet ein Absorptionsspektrum mit einem Einbruch bei einer bestimmten Frequenz, die von der Pumpfrequenz abhängt. Der Einbruch heißt "Lamb-Dip".



Der Lamb-Dip entsteht durch Anregung der Atome, die mit dem Pumplaser resonant sind. Je nach Verstimmung des Pumplasers schiebt der Dopplereffekt eine ganz bestimmte Geschwindigkeitsklasse in Resonanz mit dem Pumplaser, d.h. die dopplerverschobene Frequenz des Pumplasers ist für diese Atome gerade die Bohrfrequenz:

$$\left(\omega_{pump} - \vec{v} \cdot \vec{k}_p\right) = \omega_0.$$

Diese Atome werden bei genügend großen Intensitäten maximal zur Hälfte angeregt, d.h. deren Absorption sättigt. Gerät beim Durchstimmen auch der Testlaser in Resonanz mit dieser Geschwindigkeitsklasse, kann er nicht mehr absorbiert werden, was den Einbruch im Spektrum erklärt. Dies geschieht also genau dann, wenn für die dopplerverschobene Frequenz des Testlasers ebenfalls die Resonanzbedingung erfüllt ist:

$$\left(\omega - \vec{v} \cdot \vec{k}_t\right) = \omega_0.$$

Die Summe der beiden Gleichungen ergibt einen Zusammenhang für die Frequenzen der beiden Laserstrahlen und die Geschwindigkeitsklasse für die der Einbruch zu beobachten ist.

$$\omega + \omega_{pump} - \vec{v} \left(\vec{k}_t + \vec{k}_p\right) = 2\omega_0.$$

Der Trick besteht jetzt darin, den Strahl eines einzigen Lasers mit einem halbdurchlässigen Spiegel in zwei gegenläufige Strahlen aufzuteilen und diese als Pump- und Teststrahl zu verwenden. Die Frequenz des Pumpstrahls ist dann gleich der Frequenz des Teststrahls und man erhält

$$2\omega - \vec{v}(\vec{k}_t + \vec{k}_p) = 2\omega_0.$$

Auflösen nach der Verstimmung des Testlasers relativ zur Bohrfrequenz ergibt

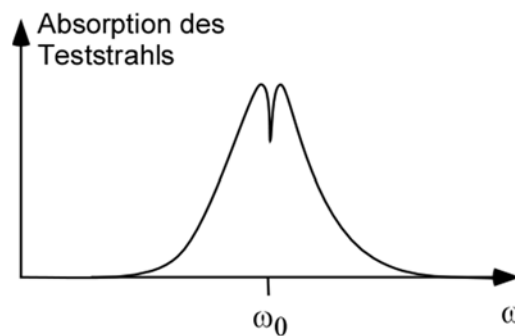
$$\delta = \omega - \omega_0 = \frac{1}{2} \vec{v}(\vec{k}_t + \vec{k}_p).$$

Wenn Pump- und Teststrahl antiparallel orientiert sind, also $\vec{k}_t = -\vec{k}_p$, folgt

$$\delta = \frac{1}{2} \vec{v}(-\vec{k}_p + \vec{k}_p) = 0.$$

Der Einbruch liegt dann genau bei $\omega = \omega_0$ also bei der Bohrfrequenz.

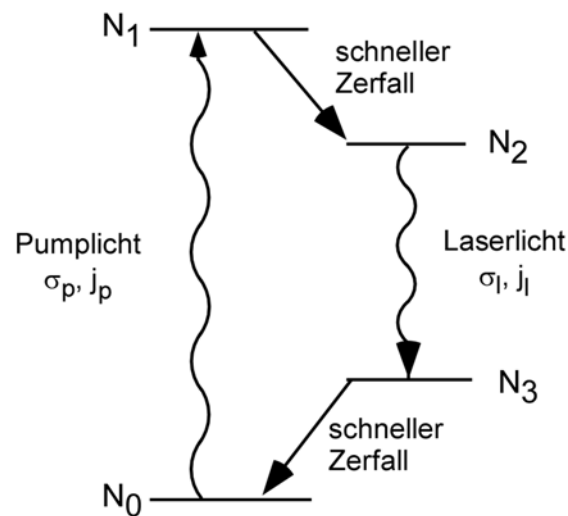
Entscheidend ist, dass der Einbruch nicht mehr dopplerverbreitert ist, da man nur noch eine einzige Geschwindigkeitsklasse beobachtet. Tatsächlich kann man so mit einem relativ einfachen Praktikumsaufbau bis fast an die natürliche Linienbreite herankommen. Wenn die Strahlen nicht genau antiparallel stehen, bleibt ein transversaler Dopplereffekt übrig.



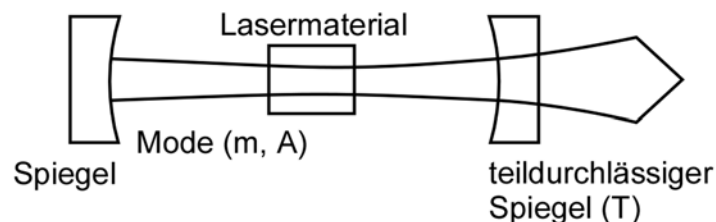
2.5 Der Laser

Die wichtigste Folge des Ratenmodells war die Erkenntnis, dass es stimulierte Emission geben muss und dass damit die Möglichkeit verbunden ist, Licht zu verstärken. Spiegelt man das Ausgangslicht eines Verstärkers in den Eingang zurück, beginnt er ab einer bestimmten Verstärkung selber zu schwingen, ähnlich wie das Pfeifen einer Mikrofonanlage, bei der das Mikro zu nahe an den Lautsprecher kommt. Mit einem solchen Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) hat man dann eine völlig neue Lichtquelle. Er wurde 1960 zum ersten Mal realisiert, was eine technische Revolution ausgelöst hat, die bis heute anhält. Ohne Laser keine schnelle Datenübertragung im Internet, keine Datenspeicherung auf DVD, keine Laserspektroskopie, keine Interferometrischen Abstandsmessungen, keine Holographie, kein Bar-Code-Scanner an der Supermarktkasse, keine Materialbearbeitung mit Lasern etc..

Die Welt wäre eine andere. Daher hier zum Abschluss dieses Kapitels ein einfaches Modell des Lasers. Mehr zum Thema erfährt man in der Wahlfachvorlesung "Laserphysik".



Wir betrachten eine Ansammlung von Atomen mit vier verschiedenen Energieniveaus. Der Grundzustand 0 eines Atoms 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, was auch nicht der Sinn der Sache ist. 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. Gelingt es, ein solches System zu realisieren, hat man einen Verstärker für Licht mit einer Frequenz, die der Bohrfrequenz des Laserübergangs von 2 nach 3 entspricht.



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. Vielmehr zeigt sich, dass die Verstärkung sättigt, das heißt sie nimmt bei starkem Laserlicht ab. Es stellt sich dann eine Gleichgewichtslaserleistung ein, bei der die Verstärkung genau 1 ist. Sättigung und Pumpschwelle lassen sich mit dem Ratenmodell beschreiben.

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:

$$N_1 = N_3 = 0.$$

Für die Atomzahl im oberen Laserzustand 2 erhält man die Ratengleichung

$$\dot{N}_2 = \Gamma_p - N_2 \cdot \frac{1}{\tau} - N_2 \sigma_L j_L$$

mit der Gesamtatomzahl

$$N = N_2 + N_0$$

und der Pumprate Γ_p also der Anzahl der Atome, die pro Sekunde aus dem Grundzustand in den Zustand 2 gepumpt wurde. Im Gleichgewicht gilt

$$\dot{N}_2 = 0 = \Gamma_p - N_2 \cdot \frac{1}{\tau} - N_2 \sigma_L j_L,$$

was man umstellen kann zu

$$j_L = \frac{1}{N_2 \sigma_L} \left(\Gamma_p - \frac{N_2}{\tau} \right).$$

Kennt man den Gleichgewichtswert von N_2 ist man fertig und hat die Photonenflussdichte, d.h. die Intensität des Laserlichts berechnet. Dafür betrachten wir die Photonenzahl m im Resonator. Sie ändert sich durch stimulierte Emission, durch die Transmission T am Auskoppelspiegel und durch sonstige ärgerliche, aber unvermeidbare Verluste L :

$$\dot{m} = N_2 \sigma_L j_L - (T + L) A j_L.$$

Den Photonenfluss $A \cdot j_L$ erhält man aus der Photonenflussdichte durch Multiplikation mit der Querschnittsfläche A des Laserstrahls. Im Gleichgewicht erhält man

$$\dot{m} = 0 = N_2 \sigma_L j_L - (T + L) A j_L.$$

Umstellen liefert

$$N_2 \sigma_L = (T + L) \cdot A.$$

Das wird in den Ausdruck für die Photonenflussdichte eingesetzt:

$$j_L = \frac{1}{T+L} \cdot \frac{\Gamma_p}{A} - \frac{1}{\sigma_L \tau}.$$

Uns interessiert die Ausgangsleistung, also der durch den halbdurchlässigen Spiegel ausgekoppelte Photonenfluss

$$j_{out} := T \cdot j_L = \frac{T}{T+L} \cdot \frac{\Gamma_p}{A} - \frac{T}{\sigma_L \tau}.$$

Im Labor messen wir Leistungen. Die Laserleistung ergibt sich aus der Photonenflussdichte durch Multiplikation mit der Energie eines einzelnen Photons und mit der Querschnittsfläche A des Laserstrahls:

$$P = \hbar\omega \cdot j \cdot A.$$

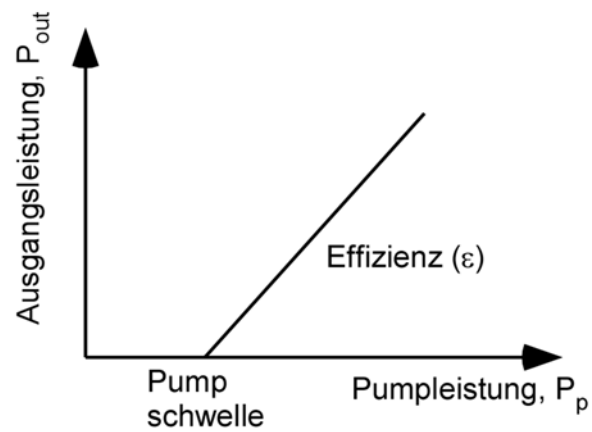
Damit schreibt sich die Laserleistung schließlich kompakt als

$$P_{out} = \varepsilon (P_p - P_s).$$

Hierbei sind

$\varepsilon := Q \cdot \alpha \cdot \frac{T}{T+L}$	Quanteneffizienz
$P_s := \frac{1}{g} \cdot (T+L)$	Pumpschwelle
$g := \frac{1}{\hbar\omega_p} \cdot \frac{\alpha}{A_L} \cdot \sigma_L \cdot \tau$	Kleinsignalverstärkung
$Q := \frac{\omega_L}{\omega_p}$	Quantendefekt
$\alpha := \frac{P_p}{\Gamma_{pump} \cdot \hbar\omega_p}$	Pumpeffizienz.

Die Pumpfrequenz ω_p ist die Bohrfrequenz des Pumpübergangs. Die Pumpeffizienz gibt an, welcher Prozentsatz der vom Verstärker absorbierten Pumpleistung tatsächlich zur Anregung von Zustand 1 genutzt wird. In realistischen Lasern kann der Pumpmechanismus sehr ineffizient sein, so dass die Pumpleistung hauptsächlich in Wärme umgewandelt wird. Große Ausnahme sind Diodenlaser mit mehreren 10 % Pumpeffizienz.



Positive Ausgangsleistung erhält man erst, wenn die Pumpleistung die Pumpschwelle erreicht. Für größere Pumpleistungen wächst die Laserleistung linear mit der Steigung ε . Im optimalen Fall ist die Pumpeffizienz $\alpha = 1$ und die ungewollten Verluste $L = 0$. Die Quanteneffizienz ist dann identisch mit dem Quantendefekt

$$\varepsilon = Q = \frac{\hbar\omega_L}{\hbar\omega_p}$$

Jedes Pumpphoton oberhalb der Schwelle wird dann in ein Laserphoton verwandelt.

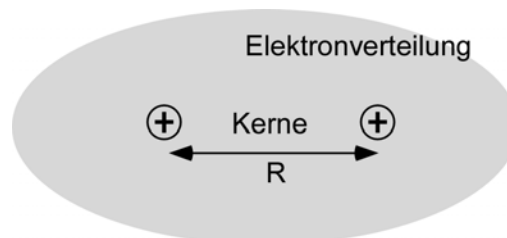
Kapitel 3 Das H_2^+ -Molekül

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 -Molekülgases. Auch Luft wird hauptsächlich aus N_2 - und O_2 -Molekülen gebildet. Solche einfachen Dimere, die sich aus zwei Atomen zusammensetzen, kann man sehr weitgehend analytisch verstehen und an ihnen viele Details mit großer Genauigkeit untersuchen. Oft sind sogar einfache Dimere besser zu verstehen als große Atome mit vielen Elektronen.

Nach den Kapiteln über das Wasserstoffatom und das Einstein'sche Ratenmodell der Atom-Licht-Wechselwirkung folgt jetzt das dritte Kapitel über das einfachste Molekül. Diese drei Beispiele zusammen sollen einen ersten Eindruck vermitteln, worum es in der Physik der Atome, der Moleküle und des Lichts (AMOL) geht.

3.1 Molekülbindung und LCAO-Ansatz

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 \vec{R} der 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 \vec{R} zwischen den Protonen ein? Wir versuchen zunächst zu erraten, wie die Gesamtenergie des Dreikörpersystems von \vec{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

$$E_1 = -13.6 eV.$$

Umgekehrt hat man bei sehr kleinen Abständen, wenn aus der Sicht des Elektrons die beiden Protonen einen einzigen Atomkern bilden, 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 skalieren. Für einen Kern mit einer Ladung Zq lautet das Coulomb-Gesetz

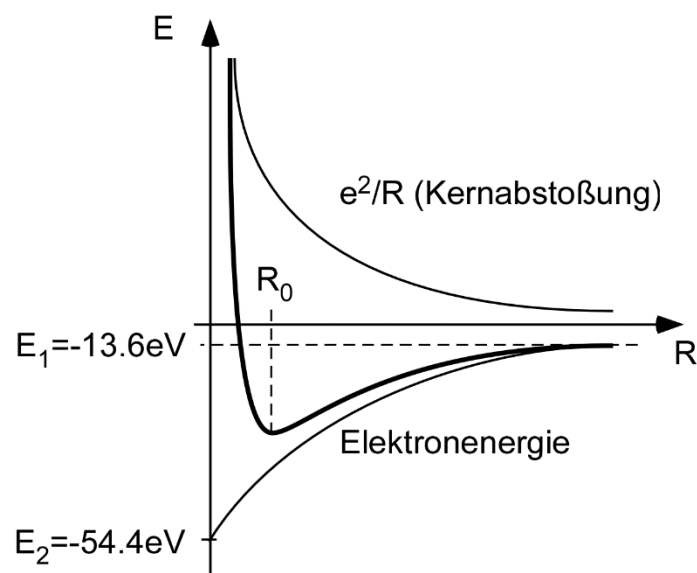
$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q \cdot Zq}{r} = -\frac{Z\alpha \cdot \hbar \cdot c}{r}.$$

Die Kernladungszahl Z taucht in Kombination mit der Feinstrukturkonstanten α auf. Man muss also im Ergebnis für die Energie des Wasserstoffatoms die Feinstrukturkonstante α durch $Z\alpha$ ersetzen

$$\alpha \rightarrow Z\alpha.$$

Da die Bindungsenergie des Elektrons im Wasserstoffatom mit α^2 skaliert, ist sie bei doppelter Ladung 4-mal größer:

$$E_2 = Z^2 \cdot (-13.6 \text{ eV}) = -54.4 \text{ eV}.$$

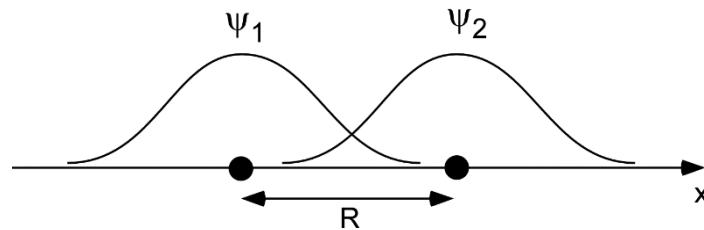


Die Bindungsenergie des Elektrons wird also mit sinkendem Protonabstand immer negativer. Das ist die untere Kurve der Abbildung. Dazu kommt die Coulomb-Abstoßung der beiden gleich geladenen Protonen (obere Kurve):

$$V_p(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}.$$

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 und Bindungsenergie. 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.

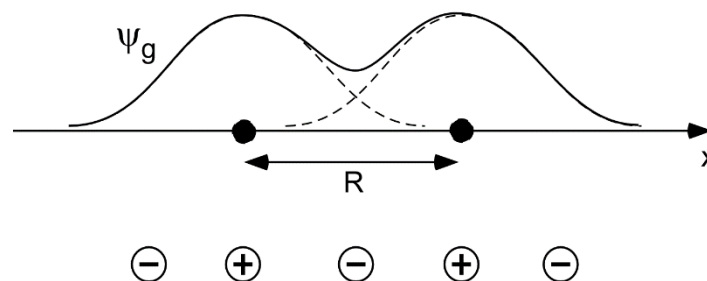
Ein detaillierteres quantenmechanisches Bild der Bindung erhält man, wenn man die atomaren Grundzustandsorbitale um jedes Proton betrachtet.



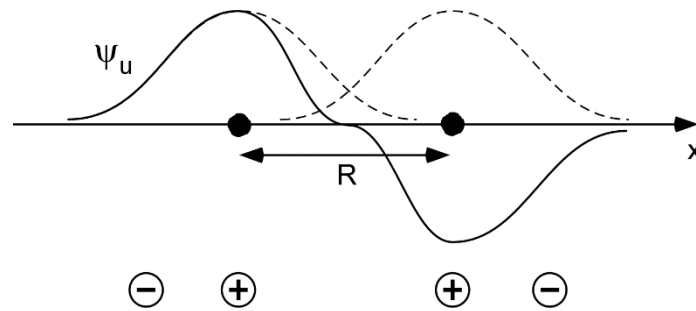
Die quantenmechanische Vorstellung dahinter nimmt an, dass die Orbitale auch existieren, wenn sie nicht mit einem Elektron besetzt sind. Das Elektron kann sich also das Proton aussuchen, dessen Orbital es besetzen will. Bei großen Abständen macht es energetisch keinen Unterschied, ob sich das Elektron in dem einen oder dem anderen Atomorbital 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 und die Differenz als das "ungerade" Molekülorbital. Bei großen Kernabständen ist es egal, ob man Atomorbitale oder Molekülorbitale als Basis zur Beschreibung des Elektrons wählt.

Verringert man den Abstand zwischen den beiden Protonen, fangen die ursprünglichen Atomorbitale irgendwann an zu überlappen. Für die symmetrische Überlagerung, also das gerade Molekülorbital, überlagern sich die beiden Atomorbitale zwischen den Protonen konstruktiv. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist dann zwischen den Protonen besonders hoch. Die antisymmetrische Überlagerung (ungerade Molekülorbital) interferiert 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.

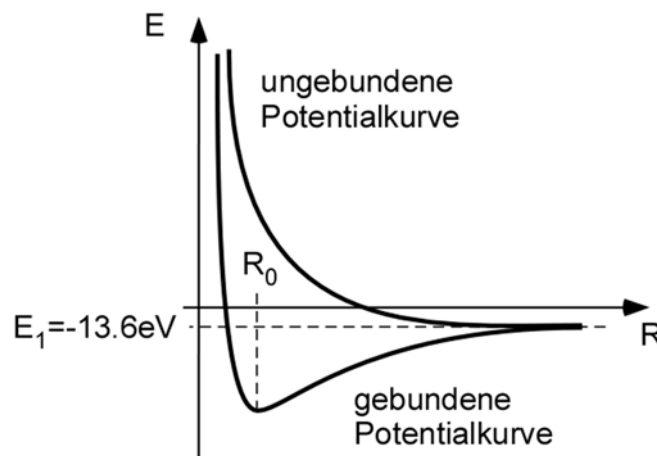
Die symmetrische Linearkombination ergibt allerdings eine elektrostatische Ladungsverteilung mit niedriger Energie:



Die antisymmetrische Linearkombination ist energetisch ungünstiger, da 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.



Wir haben bisher angenommen, dass sich nur das Elektron bewegt und die Kerne bei einem vorgegebenen Abstand R still stehen. Das tun sie natürlich nicht, sondern suchen den Abstand minimaler Energie. Für ein Elektron im ungebundenen Potential fliegen dazu die Protonen 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. Dieses Vorgehen nennt man adiabatische Näherung oder Born-Oppenheimer Näherung. Sie ist zentral für die quantitative Beschreibung von Molekülen. Formal besteht sie darin, dass man im Hamilton-Operator den Kernabstand nicht als dynamische Variable sondern als Parameter behandelt.

$$H = \frac{p_e^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} + \frac{1}{R} \right).$$

Die Eigenfunktionen des Eigenwertproblems $H\psi = \varepsilon(R)\psi$ sind die Molekülorbitale, die man als Überlagerung von Atomorbitalen ansetzt. Die Eigenwerte $\varepsilon(R)$ bilden dann die dazu gehörigen Potentialkurven. Das so skizzierte Modell bezeichnet man als LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals). Wir führen jetzt die Details für das Wasserstoffmolekül-Ion aus.

3.2 H_2^+ -Molekülion

Wir bilden zunächst die beiden Molekülorbitale als Linearkombinationen der Atom-Orbitale, also der Zustände bei unendlich großem Abstand. Im einfachsten Fall sind das die symmetrischen und antisymmetrischen Linearkombinationen der Wasserstoff-Grundzustände:

$$\psi_g(\vec{r}, R) = C_+ (\psi_1(\vec{r}, R) + \psi_2(\vec{r}, R))$$

$$\psi_u(\vec{r}, R) = C_- (\psi_1(\vec{r}, R) - \psi_2(\vec{r}, R))$$

mit

$$\psi_1(\vec{r}, \vec{R}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \cdot e^{-|\vec{r}-\vec{R}|/a_0}$$

$$\psi_2(\vec{r}, \vec{R}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \cdot e^{-|\vec{r}+\vec{R}|/a_0}$$

Die Konstanten C_+ und C_- ergeben sich aus der Normierung:

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

$$C_{\pm}^2 \int \left[|\psi_1(\vec{r}, R)|^2 + |\psi_2(\vec{r}, R)|^2 \pm (\psi_1^*(\vec{r}, R) \psi_2(\vec{r}, R) + c.c.) \right] d\vec{r}.$$

Auflösen nach C liefert

$$\frac{1}{C_{\pm}^2} = \underbrace{\int |\psi_1^*(\vec{r}, R)|^2 d\vec{r}}_1 + \underbrace{\int |\psi_2^*(\vec{r}, R)|^2 d\vec{r}}_1 \pm \int (\psi_1^*(\vec{r}, R) \psi_2(\vec{r}, R) + c.c.) d\vec{r}$$

und damit

$$C_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 \pm S(R)}}.$$

Die Abkürzung

$$S(R) := \frac{1}{2} \int (\psi_1^*(\vec{r}, R) \psi_2(\vec{r}, R) + c.c.) d\vec{r}$$

nennt man Überlappintegral. Es verschwindet für größere Kernabstände, bei denen die beiden Zustandswellenfunktionen nicht räumlich überlappen.

Für die symmetrische und die antisymmetrische Linearkombination berechnen wir den Erwartungswert des Hamilton-Operators

$$E_{g,u}(R) = \langle \psi_{g,u} | H | \psi_{g,u} \rangle = \frac{H_{11} \pm H_{12} \pm H_{21} + H_{22}}{2 \pm 2S(R)},$$

wobei

$$H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \int \psi_i^*(\vec{r}, R) H \psi_j(\vec{r}, R) d\vec{r}.$$

Da die Wellenfunktionen reell sind, findet man

$$H_{12} = \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle = H_{2,1}.$$

Außerdem unterscheiden sich die beiden anderen Integrale H_{11} und H_{22} nur durch eine Verschiebung des Ursprungs, was bei einem unendlichen Integrationsvolumen für den Wert des Integrals keinen Unterschied macht:

$$H_{11} = \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle = H_{22}$$

Die Energie enthält damit nur die Integrale H_{11} und H_{22} :

$$E_{g,u}(R) = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S(R)}.$$

Das erste Integral heißt Coulomb-Integral. Es enthält drei Terme:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \psi_1^*(\vec{r}, R) \left[\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} \right] \psi_1(\vec{r}, R) d\vec{r} \\ &+ \int \psi_1^*(\vec{r}, R) \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \right] \psi_1(\vec{r}, R) d\vec{r} \\ &+ \int \psi_1^*(\vec{r}, R) \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right] \psi_1(\vec{r}, R) d\vec{r} \end{aligned}$$

Man versteht die Beiträge, indem man sich zunächst das Elektron an eines der Protonen gebunden vorstellt. Dies ergibt die Energie des Wasserstoff-Grundzustands 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 ist einfach, da die eckige Klammer vor das Integral gezogen werden kann. Wegen der Normierung von $\psi_1(\vec{r}, R)$ ist das Integral dann gerade 1. Der Term beschreibt also die Kernabstoßung.

Darüber hinaus gibt es noch das zweite Integral H_{12} . Es ist das so genannte Resonanzintegral mit ebenfalls drei Termen

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= \int \psi_1^*(\vec{r}, R) \left[\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \right] \psi_2(\vec{r}, R) d\vec{r} \\
 &+ \int \psi_1^*(\vec{r}, R) \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} \right] \psi_2(\vec{r}, R) d\vec{r} \\
 &+ \int \psi_1^*(\vec{r}, R) \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right] \psi_2(\vec{r}, R) d\vec{r}
 \end{aligned}$$

Es lässt sich vereinfachen zu

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= \int \psi_1^*(\vec{r}, R) E_{1s} \psi_2(\vec{r}, R) d\vec{r} + K(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \int \psi_1^*(\vec{r}, R) \psi_2(\vec{r}, R) d\vec{r} \\
 &= E_{1s} S(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} S(R) + K(R).
 \end{aligned}$$

Die Abkürzung

$$K(R) := -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \psi_1^*(\vec{r}, R) \psi_2(\vec{r}, R) d\vec{r}$$

nennt man Austauschintegral. 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. Dieses zweite Integral ist damit rein quantenmechanischer Natur und klassisch nicht interpretierbar.

3.3 Potenzialkurven

Für das Wasserstoffmolekül-Ion kann man die Integrale analytisch lösen

$$H_{11} = E_{1s} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-2R/a_0}$$

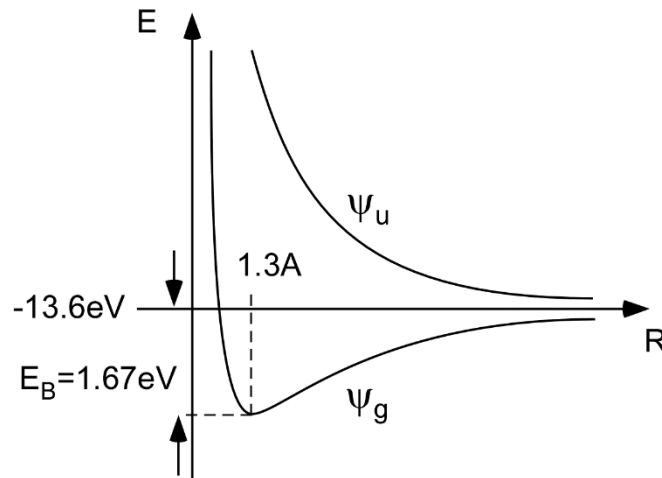
$$K(R) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0}$$

$$S(R) = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-R/a_0}$$

und damit die Energie

$$E_{g,u}(R) = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S(R)}$$

ausrechnen. Der Ausdruck ist etwas umfangreich, enthält aber nur die oben berechneten Terme. Man trägt ihn am besten gleich als Funktion 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 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.

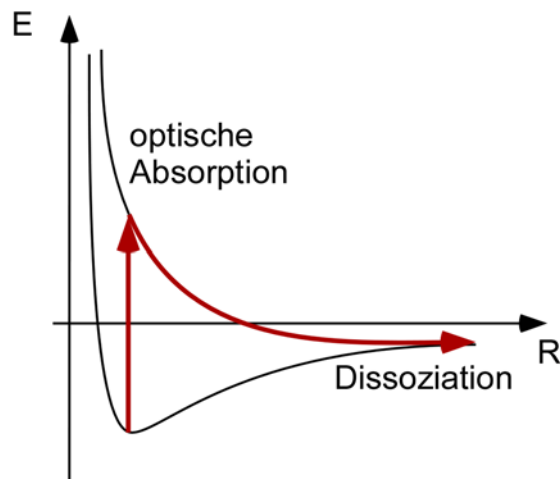
Die exakte Lösung beschränkt sich nicht nur auf die Grundzustands-Wellenfunktionen, sondern nimmt auch die angeregten Zustände des Elektrons mit. Die Rechnung wird dann

umfangreicher, aber genauer. Details werden wir in Kapitel 5 behandeln. Die experimentellen Werte für die Bindungsenergie und die Bindungslänge des Wasserstoffmolekül-Ions sind:

$$E_B = 2.79\text{eV} \quad R_0 = 1.058 \text{ \AA}$$

Die Abweichung ist deutlich. Höhere Atomorbitale müssen also mit berücksichtigt werden. Man bekommt dann auch neben den beiden hier berechneten Molekülpotentialen weitere Molekülpotentiale, bei denen sich das Elektron nicht mehr im Grundzustand, sondern in höheren angeregten Zuständen befindet. Übergänge in solche Zustände können durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung angeregt werden. Die entsprechenden Bohrffrequenzen 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.

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 in Richtung Unendlich auseinander.



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 (N_2 und O_2 -Moleküle). Ozon wird seinerseits durch Licht der Wellenlänge von etwa 310 nm zu $O + O_2$ 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.

Kapitel 4 Atomarer Magnetismus: Dirac-Gleichung und Hyperfeinstruktur

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 verblüffend 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.

4.1 Die relativistische Wellengleichung für ein freies Fermion

Die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen basiert auf der nichtrelativistischen Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

und den quantenmechanischen Definitionen für die Operatoren für Energie und Impuls

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

und

$$\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}.$$

Wie könnte eine relativistische Wellengleichung aussehen? Als nahe liegender Ansatz kann man die Definition der Operatoren in die relativistische Energie-Impulsbeziehung

$$E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4$$

einsetzen und erhält

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 = c^2 \left(-i\hbar \vec{\nabla} \right)^2 + m_0^2 c^4,$$

bzw.

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 + \left(\frac{m_0 c}{\hbar} \right)^2 \right) \phi = 0.$$

Dies ist die Klein-Gordon-Gleichung. Im Rahmen des Standardmodells geht man davon aus, dass Materie aus zwei fundamentalen Teilchentypen, den Bosonen und den Fermionen zusammengesetzt ist. Die fundamentalen Bosonen sind so genannte Austauscheteilchen, die für die Kräfte verantwortlich sind, die zwischen den Fermionen wirken. Solche Austauschbosonen gehorchen der Klein-Gordon-Gleichung. Fermionen kann man damit 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, der linear in \hat{E} und \hat{P} ist:

$$E = \alpha_1 c p_x + \alpha_2 c p_y + \alpha_3 c p_z + \beta m_0 c^2.$$

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

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = -i\hbar \left(\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial z} \right) \phi + \beta m_0 c^2 \phi.$$

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

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

$$\alpha_i \cdot \alpha_j + \alpha_j \cdot \alpha_i = 0 \quad \text{für } i \neq j$$

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

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.

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

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

und

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

Der Zustandsvektor muss ebenfalls vierdimensional sein. Man unterscheidet zwei "große" und zwei "kleine" Komponenten.

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \phi_1(\vec{r}, t) \\ \phi_2(\vec{r}, t) \\ \chi_1(\vec{r}, t) \\ \chi_2(\vec{r}, t) \end{pmatrix} \begin{array}{l} \text{gro\ss e Komponenten} \\ \text{kleine Komponenten} \end{array}$$

Diese Bezeichnung klärt sich später. Man kann die Dirac-Gleichung jetzt folgendermaßen schreiben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix} = \left(c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} + m_0 c^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix}.$$

Hier wurden die σ -Matrizen als dreidimensionaler Vektor

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

mit den Komponenten σ_x , σ_y und σ_z zusammengefasst.

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

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) \cdot \exp(-iE/\hbar \cdot t)$$

$$\chi(\vec{r}, t) = \chi(\vec{r}) \cdot \exp(-iE/\hbar \cdot t)$$

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

$$E \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix} = \left(c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} + m_0 c^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix}.$$

Wendet man die Matrizen auf den Vektor an, erhält man für die Komponenten des Zustandsvektors die zwei Gleichungen

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\phi}(r) = \frac{1}{c} (E + m_0 c^2) \vec{\chi}(r)$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\chi}(r) = \frac{1}{c} (E - m_0 c^2) \vec{\phi}(r).$$

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 untere Gleichung, multiplizieren von links mit $\vec{\phi}_{p=0}$ und integrieren über den ganzen Raum:

$$\langle \vec{\phi}_{p=0} | \vec{\sigma} \cdot \vec{p} | \vec{\chi}_{p=0} \rangle = \frac{1}{c} \langle \vec{\phi}_{p=0} | (E - m_0 c^2) | \vec{\phi}_{p=0} \rangle.$$

Die linke Seite verschwindet, da $\vec{\chi}_{p=0}$ den Eigenwert 0 hat und es bleibt

$$0 = \frac{1}{c} \langle \vec{\phi}_{p=0} | (E - m_0 c^2) | \vec{\phi}_{p=0} \rangle = (E - m_0 c^2) \langle \vec{\phi}_{p=0} | \vec{\phi}_{p=0} \rangle$$

$$E = m_0 c^2$$

Die großen Komponenten beschreiben also einen Zustand mit positiver Ruheenergie. Entsprechend erhält man aus der oberen Gleichung die Ruheenergie für die kleinen Komponenten.

$$E = -m_0 c^2.$$

Die Zustände negativer Energie werden als Antiteilchen interpretiert. Die Nichtdiagonalmatrix mischt also Teilchen und Antiteilchen.

Der Energieausdruck

$$(E - m_0 c^2) \vec{\phi}(r)$$

ist für die großen Komponenten die Differenz aus Gesamtenergie und Ruheenergie. Da wir freie Teilchen betrachten ist das gerade die kinetische Energie E_{kin} . Für die negative Ruhemasse der kleinen Komponenten ist

$$(E_{kin} + m_0 c^2) \vec{\chi}(r)$$

ebenfalls die Differenz aus Gesamtenergie und Ruheenergie. Es gilt also

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\chi}(r) = \frac{1}{c} E_{kin} \vec{\phi}(r)$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\phi}(r) = \frac{1}{c} E_{kin} \vec{\chi}(r).$$

4.2 Das Elektron im Coulomb-Potential

In der Atomphysik interessieren wir uns natürlich in erster Linie für Elektronen im Coulomb-Kraftfeld des Kerns. Wir müssen also ein elektrostatisches Potential in die Dirac-Gleichung einführen. Wir verwenden die Gleichungen für ein freies Teilchen und drücken die kinetische Energie E_{kin} als Gesamtenergie E aus, von der wir die Ruheenergie und potentielle Energie $V(r)$ abziehen. Die stationäre Dirac-Gleichung mit Potential lautet dann:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\chi}(\vec{r}) = \frac{1}{c} (E - V(\vec{r}) - m_0 c^2) \vec{\phi}(\vec{r})$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \vec{\phi}(\vec{r}) = \frac{1}{c} (E - V(\vec{r}) + m_0 c^2) \vec{\chi}(\vec{r})$$

Für das Coulomb-Potential

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

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

$$E_{n,j} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha}{n - \delta_j}\right)^2}}$$

mit

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

und

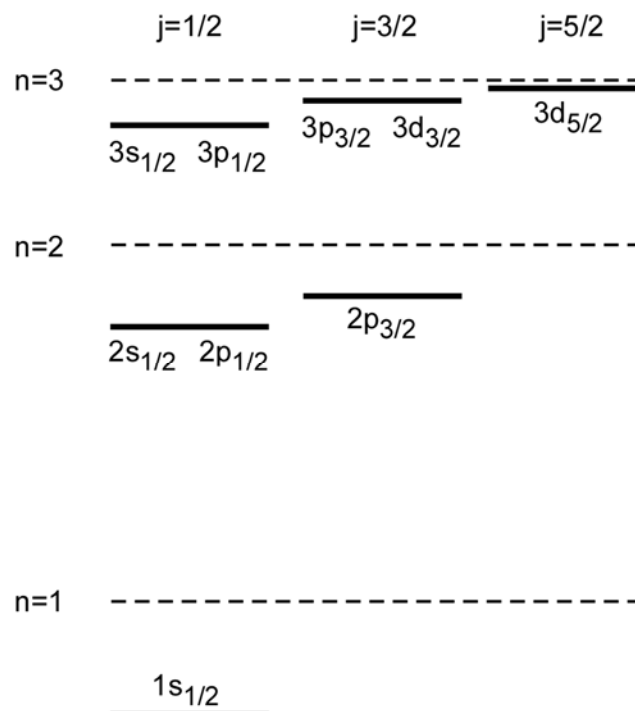
$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad \text{für } l > 0$$

$$j = \frac{1}{2} \quad \text{für } l = 0.$$

Die Energie hängt jetzt anders als im Schrödingermodell von zwei Quantenzahlen, n und j , ab. Die Drehimpulsentartung ist aufgehoben und die neue Quantenzahl neben der Hauptquantenzahl n ist die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls j . Den etwas unübersichtlichen Ausdruck für die Energie kann man nach Potenzen von α entwickeln.

$$E_{n,j} = m_0 c^2 \left(1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} - \underbrace{\frac{\alpha^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)}_{\text{Feinstruktur}} + \dots \right)$$

Neben der Ruhenergie des Elektrons (erster Term) findet man die Energie der Schrödingerschen Theorie wieder (zweiter Term). Darüber hinaus gibt es Korrekturterme in Potenzen von α^4 . Das neue Termschema sieht folgendermaßen aus.



Die Bezeichnung der Niveaus folgt dabei 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 j sind offenbar entartet. Für große n und für große j verschwindet die Feinstruktur.

4.3 Nichtrelativistischer Grenzfall

Wie kann man die Dirac-Gleichung mit der Schrödinger-Gleichung in Verbindung bringen? Wir betrachten ein freies Teilchen. Um zu einer nichtrelativistischen Gleichung zurück zu kommen, separieren wir eine schnelle Oszillation ab, deren Frequenz der Ruhemasse des Elektrons entspricht. Wir machen für die großen Komponenten, also für die Wellenfunktion des Elektrons mit positiver Ruheenergie, den Ansatz

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \vec{\phi}(\vec{r}, t) \\ \vec{\chi}(\vec{r}, t) \end{pmatrix} = e^{-i\omega_0 t} \begin{pmatrix} u(\vec{r}, t) \\ v(\vec{r}, t) \end{pmatrix}, \quad \hbar\omega_0 = m_0 c^2,$$

wobei u und v zweidimensionale Vektoren sind und nur schwach zeitabhängig sein sollen (die Vektorpfeile über u und v lassen wir im folgenden weg). Ableiten nach der Zeit liefert:

$$i\hbar\dot{\psi} = \left(m_0 c^2 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} + i\hbar \begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{pmatrix} \right) e^{-i\omega_0 t}.$$

Dies wird in die Dirac-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix} = \left(c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} + m_0 c^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix}.$$

eingesetzt,

$$\begin{aligned} \left(m_0 c^2 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} + i\hbar \begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{pmatrix} \right) e^{-i\omega_0 t} &= c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v \\ u \end{pmatrix} e^{-i\omega_0 t} + m_0 c^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ -v \end{pmatrix} e^{-i\omega_0 t} \\ &= \left(c \begin{pmatrix} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) v \\ (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) u \end{pmatrix} + m_0 c^2 \begin{pmatrix} u \\ -v \end{pmatrix} \right) e^{-i\omega_0 t} \end{aligned}$$

und ergibt schließlich

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

$$i\hbar\dot{v} = c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})u - 2m_0 c^2 v.$$

Da u und v nur schwach zeitabhängig sein sollen, sind die Ableitungen der linken Seite kleine Größen, die man näherungsweise vernachlässigen könnte. Die Forderung, dass beide Ableitungen ganz verschwinden sollen, ist zu stark. Sie führt nur zur trivialen Lösung $u = 0$ und $v = 0$. Die erste nichttriviale Lösung erhält man für die Forderung $dv/dt = 0$. Die untere Gleichung lautet dann

$$v = \frac{1}{2m_0 c} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) u.$$

Eingesetzt in die obere Gleichung ergibt sich:

$$i\hbar \dot{u} = c \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2}{2m_0 c} u.$$

Wir müssen also den Ausdruck $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2$ berechnen:

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

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2 = \vec{p}^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Eingesetzt in die Gleichung für u ergibt für jede der beiden Komponenten von u gerade die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen.

$$i\hbar \dot{u} = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} u.$$

Da beide Komponenten derselben Gleichung gehorchen brauchen wir nur eine Komponente betrachten und der Zustandsvektor wird zum Skalar. (Um das in der Notation anzudeuten haben wir von Anfang an die Vektorpfeile weggelassen)

Wieso wird die u -Komponente als „große“ Komponente bezeichnet? Wir betrachten dazu die Gleichung von oben (u und v sind Vektoren)

$$v = \frac{1}{2m_0 c} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) u.$$

Wir wollen nur die Größe abschätzen und nehmen für u als typischen Vektor den Eigenvektor des Operators $\vec{\sigma} \cdot \vec{p}$ an. Der Eigenwert zu $\vec{\sigma}$ wird von der Größenordnung eins sein und der des Impulses von der Größenordnung des Impulsbetrags p . Also:

$$v \cong \frac{1}{2m_0 c} 1 \cdot p \cdot u$$

$$|v|^2 \cong \frac{1}{2m_0 c^2} \frac{p^2}{2m_0} \cdot |u|^2,$$

und da im klassischen Grenzfall

$$\frac{p^2}{2m_0} \ll m_0 c^2,$$

folgt

$$|v|^2 \ll |u|^2.$$

In der nichtrelativistischen Näherung sind also die oberen Komponenten viel größer als die unteren. Die Mischung zwischen Teilchen und Antiteilchen wird erst wichtig, wenn

$$\frac{p^2}{2m_0} \approx m_0 c^2$$

bzw.

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 \approx m_0 c^2 \quad \text{oder} \quad |v| \approx c.$$

Dem Elektron werden erst dann kleine Komponenten beigemischt, wenn es sich der Lichtgeschwindigkeit nähert. Im Wasserstoffatom gilt etwa für den Grundzustand $v/c = \alpha \sim 1/137$. Die Beimischung kleiner Komponenten ist also klein.

4.4 Interpretation der σ -Matrizen

Wir betrachten den Operator

$$\vec{S} := \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}$$

und berechnen die Vertauschungsrelationen seiner drei Komponenten. Mit

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

ergibt sich die Kommutatorrelation:

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

Allgemein 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. Tatsächlich lässt sich dieser Ansatz sehr gut mit einer allgemeinen Forderung nach Symmetrie unter Raumdrehungen begründen, was wir hier aber nicht vertiefen.

Betrachten wir die Eigenwertgleichung für S_z .

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

Die Eigenwerte sind offensichtlich

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

Die mit den S-Matrizen verbundene z-Komponente des Drehimpulses ist also halbzahlig. 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 eine zusätzliche Struktur zum Ortsraum und vergleichbar mit der Polarisation von Licht. Die Photonen eines zirkular polarisierten Lichtstrahls tragen ebenfalls einen Eigendrehimpuls, der allerdings ganzzahlig ist.

4.5 Diracgleichung im elektromagnetischen Feld

Die Kopplung an das elektromagnetische Feld geschieht wie üblich durch die sogenannte minimale Kopplung, also durch Übergang zum kanonischen Impuls:

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

Neben der Ersetzung des Impulses müssen wir noch das skalare Potential $q \cdot U$ hinzufügen und erhalten für die Dirac-Gleichung im äußeren elektromagnetischen Feld

$$i\hbar \dot{\vec{\psi}} = \left(c \cdot \vec{\alpha} \cdot \underbrace{(\vec{p} - q \cdot \vec{A})}_{:= \vec{\pi}} + mc^2 \beta + q \cdot U \right) \vec{\psi}.$$

Wir können für diese Gleichung den nichtrelativistischen Grenzfall suchen. Ganz analog zu oben erhält man Gleichungen für die großen und kleinen Komponenten. Die Gleichung für die große Komponente lautet im nichtrelativistischen Grenzfall (abweichend von oben bezeichnen wir hier die großen Komponenten nicht mit u , sondern mit φ):

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

Unter Verwendung der Kommutatorrelationen

$$[\sigma_1, \sigma_2] = i\sigma_3,$$

dem Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Vektorpotential

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

und der Ladung des Elektrons

$$q = -e$$

(wobei e die Einheitsladung ist) erhält man nach einiger Rechnung die so genannte Pauli-Gleichung

$$i\hbar\dot{\varphi} = \left(\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + e\vec{A} \right)^2 - \frac{q\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + qU \right) \varphi.$$

Die Wellenfunktion ist jetzt ein zweikomponentiger Vektor, dessen Komponenten orts- und zeitabhängig sind. Der Hilbertraum in dem diese Zustände leben ist das Tensorprodukt aus Orts- und Spinraum.

Wir vergleichen den zweiten Term mit der Energie eines magnetischen Moments im B -Feld

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

Dies legt folgenden Zusammenhang zwischen Spin und magnetischen Moment nahe:

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{q\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} = -\frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}.$$

Das Elektron trägt also neben Ladung, Masse und Spin noch ein magnetisches Dipolmoment

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

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

Der g-Faktor eines Systems mit einem Drehimpuls J ist definiert als die Proportionalitätskonstante zwischen dem μ_{Bohr} bezogenen Dipolmoment und dem auf hquer bezogenen Drehimpuls:

$$\frac{-\vec{\mu}_e}{\mu_{\text{Bohr}}} = g \cdot \frac{\vec{J}}{\hbar},$$

wobei das so genannte Bohrsche Magneton definiert ist als

$$\mu_{\text{Bohr}} := \frac{e\hbar}{2m}.$$

Für den g-Faktor des Elektrons erhält man also

$$g_e = 2.$$

Neutron und Proton sind ebenfalls Fermionen (Spin 1/2), gehorchen aber nicht der Dirac-Gleichung! Ihre g-Faktoren sind

$$g_{\text{Proton}} = 5.5858$$

$$g_{\text{Neutron}} = -3.8261.$$

Sie sind keine Elementarteilchen, sondern zusammengesetzte Fermionen. Die Abweichung von $g = 2$ weist also auf eine innere Struktur hin.

4.6 Spin-Bahn-Kopplung

Da mit dem Spin des Elektrons ein magnetisches Moment verbunden ist und das Atom bewegte Ladungen, also Ströme enthält, können wir uns nach magnetischen Effekten im Atom fragen. Sie sind in der Schrödinger-Gleichung nicht enthalten, wohl aber in der exakten Lösung der Dirac-Gleichung. Um besser 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

$$H_{LS} := -\frac{q\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} = 2\mu_{\text{Bohr}} \frac{1}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}_e = \frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}_e,$$

der den Spin mit einem äußeren Magnetfeld verbindet. Aus der Sicht des Elektrons kreist der positiv geladene Kern um das Elektron und erzeugt tatsächlich am Ort des Elektrons ein Magnetfeld \vec{B} . Die Energie des Elektrons hängt damit von der Orientierung seines magnetischen Moments in diesem Magnetfeld ab. Diesen Effekt nennt man Spin-Bahn-Kopplung.

Wie groß ist das Magnetfeld \vec{B}_e am Ort des Elektrons? Für einen Kreisstrom in einer Ebene, die durch den Normalenvektor \vec{n} beschrieben ist, ergibt die klassische Elektrodynamik ein Magnetfeld

$$\vec{B} = \frac{1}{2} \mu_0 \frac{I}{r} \vec{n}.$$

Der Strom ist definiert als Ladung pro Zeit. Da pro Umlaufzeit T das Proton einmal an einem bestimmten Ort auf dem Kreis vorbeikommt, gilt

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e\omega}{2\pi} = \frac{e\omega m r^2}{2\pi m r^2} = \frac{e}{2\pi m r^2} |\vec{L}|,$$

wobei der Drehimpuls

$$\vec{L} = \omega m r^2 \vec{n}$$

ins Spiel kommt. Damit erhält man für das Magnetfeld am Ort des Elektrons

$$\vec{B}_e = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e}{m} \frac{1}{r^3} \vec{L}$$

und

$$H_{LS} = \frac{e}{m} \vec{B}_e \cdot \vec{S} = B(r) \cdot \vec{L} \cdot \vec{S},$$

mit der Abkürzung

$$B(r) := \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m^2} \frac{1}{r^3} = \frac{\alpha \hbar}{2 c m^2} \cdot \frac{1}{r^3}.$$

Hier haben wir noch einen Faktor 1/2 eingefügt. Dieser so genannte Thomas-Faktor berücksichtigt die Transformation vom Ruhesystem des Elektrons in das Ruhesystem des Kerns. Eine genaue Herleitung ist kompliziert (siehe H. Friedrich, Theoretische Atomphysik). Wir betrachten den Faktor hier als heuristische Korrektur, die am Ende zum richtigen Ergebnis führt, das wir ja durch die Dirac-Gleichung bereits kennen.

Der Hamiltonoperator für das Wasserstoffatom inklusive Spin-Bahn-Kopplung hat nun die Form:

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(r) + \underbrace{\frac{1}{2\mu r^2} \vec{L}^2}_{\text{Zentrifugalpotential}} + \underbrace{B(r) \vec{L} \cdot \vec{S}}_{\text{Spin-Bahn-Kopplung}}.$$

Um die Eigenfunktionen zu bestimmen müssen wir nach gemeinsamen Eigenfunktionen von \vec{L}^2 und $\vec{L} \cdot \vec{S}$ suchen. Da für das Quadrat des Gesamtdrehimpuls \vec{J}^2 gilt:

$$\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S},$$

kann man den Spin-Bahn-Operator als Summe der Operatoren \vec{J}^2 , \vec{L}^2 und \vec{S}^2 schreiben:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2).$$

Im gemeinsamen Eigensystem von \vec{J}^2 , \vec{L}^2 und \vec{S}^2 ist der Hamilton also diagonal. Dieses Basissystem kennt man aus der Theorie der Drehimpulsaddition. Die Basiszustände sind Linearkombinationen der Funktionen

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix}.$$

die wir nicht weiter diskutieren. Es genügt zu wissen, dass sie existieren. Schreibt man die Eigenfunktionen in dieser Basis kann man die Drehimpuls-Operatoren durch ihre Eigenwerte ersetzen. Der Hamiltonoperator der Spin-Bahn-Kopplung lautet dann

$$H_{LS} := B(r) \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

Die Energieverschiebung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich durch Störungsrechnung in erster Ordnung mit den Wellenfunktionen der Schrödingerschen Theorie des Wasserstoffatoms:

$$E_{LS} \approx \langle R_{n,l}(r) | H_{LS} | R_{n,l}(r) \rangle = \xi_{n,l} \cdot (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

wobei

$$\xi_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{\alpha \hbar}{2m^2 c} \cdot \int_0^\infty R_{n,l}^* \frac{1}{r^3} R_{n,l} r^2 dr = \frac{1}{4} m c^2 \alpha^4 \frac{1}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}$$

(Für den letzten Schritt muss man etwas rechnen). Diese Korrektur ist proportional zu α^4 und abhängig von der Drehimpulsquantenzahl l . Die Drehimpulsentartung der Schrödinger-Gleichung ist damit aufgehoben.

4.7 Weitere Korrekturen in α^4

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 :

$$H = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 + V = \frac{p^2}{2m} - \underbrace{\frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2}}_{\text{rel. Korrektur}} + \dots + V$$

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 wieder durch Störungsrechnung in erster Ordnung:

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

Die zweite zu α^4 proportionale Korrektur 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

$$E_{Darwin} = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2.$$

Nur s-Zustände haben eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(0)|^2$ am Kernort. Sie skaliert ebenso wie die Spin-Bahn-Kopplung mit $1/n^3$.

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

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

Dies ist gerade der α^4 -Term in der Entwicklung des exakten Ergebnisses der Dirac-Gleichung von oben! Man kann auf diese Weise zumindest einen Teil der Dirac-Gleichung befriedigend physikalisch interpretieren.

4.8 Hyperfeinstruktur

Den Kern haben wir bisher nur als punktförmige Quelle eines Coulomb-Potentials betrachtet. Tatsächlich hat der Kern aber eine Ausdehnung und wie das Elektron ein magnetisches Dipolmoment. Damit sind zwei weitere Korrekturen verbunden: Der Volumeneffekt und die Hyperfeinstruktur. Der Volumeneffekt entsteht durch die mit der Kernausdehnung verbundene Abweichung von einem reinen Coulomb-Potential im Kern. Der Effekt ist klein und im Bereich

einer relativen Verschiebung der elektronischen Energieniveaus von 10^{-8} bis 10^{-10} . Mit modernen Methoden der hochauflösenden Spektroskopie ist er aber gut zu beobachten und kann dazu benutzt werden den Ladungsradius des Kerns zu messen. Im Normalfall spielt er allerdings nur eine kleine Rolle.

Die Hyperfeinstruktur ist dagegen deutlich größer. Sie entsteht durch die magnetische Wechselwirkung des Kernmoments mit dem Magnetfeld der Hülle. Die relative Verschiebung der Hyperfeinstruktur beträgt zwischen 10^{-4} und 10^{-6} . Außerdem muss natürlich die Masse des Kerns berücksichtigt werden, was durch Übergang zur reduzierten Masse geschieht (siehe Kapitel 2). Wir betrachten zunächst die Hyperfeinstruktur und dann im nächsten Abschnitt die anderen Effekte.

Mit dem Kernspin ist ein magnetisches Moment

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

verbunden. Das Bohrsche Magneton ist hier entsprechend durch das Kernmagneton ersetzt

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

Für die Quantenzahl I des Kernspins erhält man Werte je nach Kern zwischen 0 und $15/2$. Außerdem ist der g -Faktor von Kern zu Kern verschieden. Mit dem magnetischen Moment und dem Magnetfeld, das die Hülle am Ort des Kerns erzeugt, ist eine Energie

$$H_{\text{HFS}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{\text{Hülle}}$$

verbunden.

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.

$$\vec{B}_{\text{Hülle}} \sim \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S.$$

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

$$\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \sim -\left(\vec{L} + 2\vec{S}\right).$$

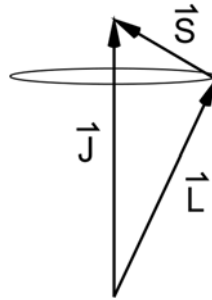
Wir können also nicht einfach den Gesamtdrehimpuls als Maß für das Magnetfeld nehmen, sondern müssen Spin und Bahnbeitrag getrennt behandeln.

Zunächst muss man feststellen, dass das gesamte magnetische Moment der Hülle keine zeitunabhängige Größe ist, sondern ständig seine Richtung ändert. Allerdings ist der

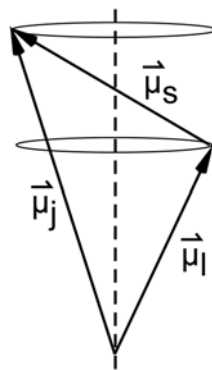
Gesamtdrehimpuls eine Erhaltungsgröße. Den Gesamtdrehimpuls haben wir ja eingeführt, um den Hamilton in einer Basis zu schreiben in der die Spin-Bahn-Wechselwirkung diagonal ist. In dieser Basis sind Spin und Bahndrehimpuls keine Erhaltungsgrößen, sondern nur deren Beträge. Die Spin-Bahn-Kopplung bewirkt gerade, dass \vec{L} und \vec{S} umeinander mit der Frequenz

$$\hbar\omega = E_{\text{FS}}$$

präzedieren.



Das gesamte magnetische Moment ist daher eine Größe, die ebenfalls in der x-y-Ebene präzediert.



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:

$$\vec{B}_{\text{Hülle}} = -B_0 \cdot \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} .$$

Damit lautet der Hamilton-Operator der Hyperfeinstruktur

$$H_{\text{HFS}} = g_p \mu_K \frac{\vec{I}}{\hbar} B_0 \cdot \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = \frac{g_p \mu_K B_0}{\hbar^2 \sqrt{j(j+1)}} \vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{g_p \mu_K B_0}{\hbar^2 \sqrt{j(j+1)}} \frac{1}{2} (\vec{F}^2 - \vec{I}^2 - \vec{J}^2) .$$

Wie bei der Behandlung der Feinstruktur schreiben wir den Operator unter Einführung eines Gesamtdrehimpulses

$$\vec{F} := \vec{I} + \vec{J}$$

als Summe von Quadraten von Drehimpulsen

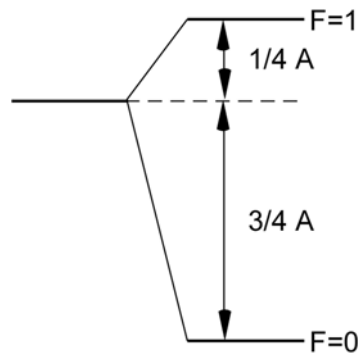
$$\vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(\vec{F}^2 - \vec{I}^2 - \vec{J}^2).$$

Im gemeinsamen Eigensystem dieser drei Operatoren ist der Hamilton diagonal und können die Drehimpulsoperatoren durch ihre Eigenwerte F , I und J ersetzen.

$$\begin{aligned} E_{\text{HFS}} &= \frac{g_p \mu_K B_0}{\sqrt{j(j+1)}} \cdot \frac{1}{2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) \\ &= \frac{A_{\text{HFS}}}{2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) \end{aligned}$$

Als Beispiel betrachten wir den Wasserstoffgrundzustand. Die Elektron- und Kerndrehimpulsquantenzahlen lauten für das Elektron $l = 0$, $s = 1/2$, $J = 1/2$ und für den Kern, also das Proton, $I = 1/2$. Man erhält damit zwei Energieniveaus:

$$\begin{aligned} F = 1 : \quad E_{\text{HFS}} &= \frac{1}{2} \frac{A_{\text{HFS}}}{2} = \frac{A_{\text{HFS}}}{4} \\ F = 0 : \quad E_{\text{HFS}} &= -\frac{3}{2} \frac{A_{\text{HFS}}}{2} = -\frac{3}{4} A_{\text{HFS}} \end{aligned}$$



Die Hyperfeinstrukturkonstante für den Wasserstoff-Grundzustand beträgt

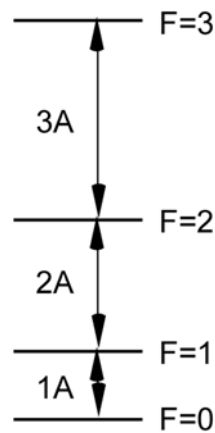
$$A_{\text{HFS}} = \hbar \cdot 2\pi \cdot 1.420 \text{ GHz}$$

Dies entspricht einer Wellenlänge von 21 cm.

Allgemein gilt folgende Intervallregel:

$$\Delta := E_{\text{HFS}}(F) - E_{\text{HFS}}(F-1) = \frac{A_{\text{HFS}}}{2} (F(F+1) - (F-1)(F-1+1)) = A_{\text{HFS}} \cdot F.$$

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.



4.9 Weitere Kernkorrekturen

Beim Wasserstoffatom haben wir den Einfluss der Kernbewegung durch Einführen der reduzierten Masse erfasst. Zumindest für wasserstoffähnliche Atome, also Atome, bei denen ein einzelnes Elektron um einen Ionenrumpf kreist, kann man abschätzen, wie sich das Spektrum ändert, wenn man das Isotop wechselt, also ein Neutron im Kern hinzunimmt oder wegnimmt.

Für Wasserstoff kann man diesen so genannten "Isotopieeffekt" sehr leicht angeben. Die Schrödinger-Energie

$$E = -\frac{1}{2} \mu c^2 \left(\frac{\alpha^2}{n^2} + \dots \right)$$

ist proportional zur reduzierten Masse

$$\mu_{\text{H}} = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} \cdot$$

Für Deuterium mit einem zusätzlichen Neutron erhält man

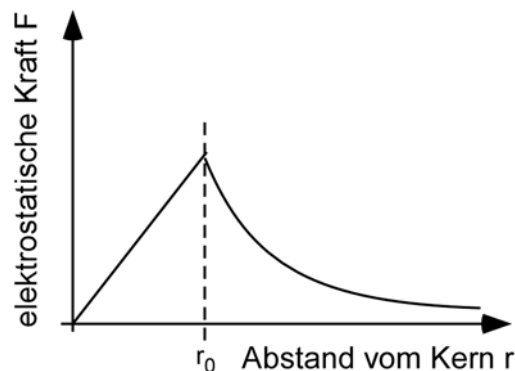
$$\mu_{\text{D}} = \frac{m_e (m_n + m_p)}{m_e + (m_n + m_p)} \cdot$$

Da die Masse von Proton und Neutron etwa gleich ist, erhält man für das Verhältnis der Energie von Wasserstoff und Deuterium

$$\frac{E_{\text{H}}}{E_{\text{D}}} = \frac{\mu_{\text{H}}}{\mu_{\text{D}}} = 1 - \frac{1}{2} \frac{m_e}{m_e + m_p} \simeq 1 - \frac{1}{2} \frac{m_e}{m_p} \simeq 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{1836} = 1 - 2.4 \times 10^{-4}.$$

Der Isotopieeffekt spielt also ab der vierten Stelle hinter dem Komma eine Rolle. Bei schweren Kernen ist die relative Massenänderung bei Änderung der Neutronenzahl um 1 kleiner als bei Wasserstoff. Der Isotopieeffekt ist für Wasserstoff am größten.

Die kleinste Kernkorrektur ist schließlich der Volumeneffekt. Er kommt durch die endliche Ausdehnung des Kerns zustande. Dringt das Elektron in den Kern ein, bewegt es sich nicht mehr im Coulomb-Potential einer positiven Punktladung, sondern im Potential einer annähernd homogen geladenen Kugel. Das tatsächliche Potential sieht also so aus:



Die Abweichung vom exakten Coulomb-Potential kann man in Störungsrechnung erster Ordnung für einen homogen geladenen Kern analytisch berechnen (siehe z.B. Cohen Tannoudji, Complement D_{XI}). Man erhält für den Grundzustand die Korrektur

$$\Delta E = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{m} \frac{r_0^2}{a_0^4}.$$

Bei einem Protonenradius von nur etwa $r_0 = 1.3 \text{ fm}$ ist die Korrektur im Vergleich zur Grundzustandsenergie

$$E_{1s} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{a_0^2}$$

sehr klein,

$$\frac{\Delta E}{E_{1s}} = \frac{4}{5} \cdot \frac{r_0^2}{a_0^2} = 5.4 \cdot 10^{-10}.$$

Sie spielt erst bei Präzisionsmessungen eine Rolle. Für alle Zustände außer den s-Wellen steigen die Wellenfunktionen von 0 aus linear mit dem Abstand vom Kern an. Nur die s-Wellen haben eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ursprung. Daher ist für angeregte Zustände mit $l > 0$ der Volumeneffekt noch deutlich kleiner.

Kapitel 5

Atome und Moleküle mit mehreren Elektronen

Bisher haben wir hauptsächlich Wasserstoff und wasserstoffähnliche Atome betrachtet, also Atome mit einem Kern und einem Elektron. Atome können allerdings bis zu über hundert Elektronen enthalten, was die genaue Beschreibung sehr kompliziert macht. Wir betrachten daher zunächst nur die Spinzustände von zwei Elektronen, die sich zu zwei Gruppen mit unterschiedlichem Gesamtspin zusammenfassen lassen. Damit lässt sich dann das Energieschema von Helium verstehen, das ganz wesentlich vom Pauliprinzip und der Quantenstatistik geprägt ist. Das Bild lässt sich dann auf allgemeine Mehrelektronensysteme entsprechend ausbauen.

5.1 Wellenfunktion von zwei elementaren Fermionen

Um kompliziertere Atome als das Wasserstoffatome zu verstehen, müssen wir zunächst wiederholen, wie man mit mehreren Elektronen quantenmechanisch umgeht. Beginnen wir mit zwei Elektronen und betrachten zunächst nur die Spins. Bei zwei Elektronen haben wir zwei mal zwei unabhängige Komponenten. Der Zustand des Zweiteilchensystems ist daher Element eines vierdimensionalen Hilbertraum. Man kann diesen Hilbertraum als Produktraum der beiden Hilberträume konstruieren, in denen jeweils das einzelne Elektron beschrieben wird. Der Produktraum entsteht durch die Tensorprodukte der Vektoren

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = a_i \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = b_j.$$

Vektor \vec{a} ist Element des zweidimensionalen Raums A, in dem der Spin des ersten Elektrons beschrieben wird. Vektor \vec{b} ist Element eines weiteren zweidimensionalen Raums B, in dem der Spin des zweiten Elektrons beschrieben wird. Das Tensorprodukt ist definiert als der vierdimensionale Vektor mit den Komponenten c_k :

$$\vec{c} := \vec{a} \otimes \vec{b} = a_i b_j = c_k,$$

wobei $k \in \{1, 2, 3, 4\}$. Die Indexbelegung von k ist Konvention, wir einigen uns hier auf:

i	j	k
1	1	1
1	2	2
2	1	3
2	2	4
$\in A$	$\in B$	$\in C$

Der neue Vektor ist Element des vierdimensionalen Produktraumes C. Also

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 \\ a_1 b_2 \\ a_2 b_1 \\ a_2 b_2 \end{pmatrix}$$

oder kompakter

$$\vec{a} \otimes \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 \vec{b} \\ a_2 \vec{b} \end{pmatrix}.$$

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

$$\dim(\vec{c}) = \dim(\vec{a}) \cdot \dim(\vec{b}).$$

Eine Basis im Produktraum C erhält man, indem man das Tensorprodukt der Basisvektoren der Unterräume bildet:

$$\vec{c}_k = \vec{a}_n \otimes \vec{b}_m,$$

wobei \vec{a}_n und \vec{b}_m die Basisvektoren im Raum A bzw. B sind.

Das Tensorprodukt von Operatoren ist folgendermaßen definiert:

$$\underbrace{(\alpha \otimes \beta)}_{\text{Operator}} \underbrace{(\vec{a} \otimes \vec{b})}_{\text{Zustand}} = \underbrace{\alpha \vec{a} \otimes \beta \vec{b}}_{\text{neuer Zustand}}.$$

Jeder Operator wirkt also zunächst auf "seinen" Zustand und anschließend werden die resultierenden Vektoren tensoriell multipliziert. Die Matrix, die genau das leistet, lautet so (hier ohne Herleitung):

$$\alpha \otimes \beta = \begin{pmatrix} \alpha_{11} \beta & \alpha_{12} \beta \\ \alpha_{21} \beta & \alpha_{22} \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} \beta_{11} & \alpha_{11} \beta_{12} & \alpha_{12} \beta_{11} & \alpha_{12} \beta_{12} \\ \alpha_{11} \beta_{21} & \alpha_{11} \beta_{22} & \alpha_{12} \beta_{21} & \alpha_{12} \beta_{22} \\ \alpha_{21} \beta_{11} & \alpha_{21} \beta_{12} & \alpha_{22} \beta_{11} & \alpha_{22} \beta_{12} \\ \alpha_{21} \beta_{21} & \alpha_{21} \beta_{22} & \alpha_{22} \beta_{21} & \alpha_{22} \beta_{22} \end{pmatrix}.$$

Man kann das Tensorprodukt zweier Operatoren auch mit Hilfe der zweidimensionalen Einheitsmatrix

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

schreiben:

$$\begin{aligned} \alpha \otimes \beta &= (\alpha \otimes E) \cdot (E \otimes \beta) \\ &= \begin{pmatrix} \alpha_{11} E & \alpha_{12} E \\ \alpha_{21} E & \alpha_{22} E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \beta & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11}\beta & \alpha_{12}\beta \\ \alpha_{21}\beta & \alpha_{22}\beta \end{pmatrix} . \end{aligned}$$

normale Matrizenmultiplikation

Die Matrizen

$$\tilde{\alpha} = \alpha \otimes E$$

$$\tilde{\beta} = E \otimes \beta$$

sind die Darstellungen der Operatoren α und β im Tensorraum C .

Wir wenden den Formalismus nun auf ein Elektronenpaar an. Die Zustände, die zwei Elektronen einnehmen können, sind

$$\vec{c}_1 := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{beide Elektronen} \\ \text{"Spin up"} \end{array}$$

$$\vec{c}_2 := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{a: "Spin up"} \\ \text{b: "Spin down"} \end{array}$$

$$\vec{c}_3 := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{a: "Spin down"} \\ \text{b: "Spin up"} \end{array}$$

$$\vec{c}_4 := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{beide Elektronen} \\ \text{"Spin down"} \end{array} .$$

Entsprechend erhält man für die Spinoperatoren:

$$S_z^{(a)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad S_z^{(b)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$S_x^{(a)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_x^{(b)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_y^{(a)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y^{(b)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} .$$

Mit diesen im Raum 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

$$S_z = S_z^{(a)} + S_z^{(b)} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

und entsprechend

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

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

Der Operator für das Betragsquadrat des Gesamtpins berechnet sich dann folgendermaßen:

$$\vec{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Als nächstes suchen wir die Eigenwerte des Gesamtpins. Die Eigenwertgleichung der z-Komponente S_z lautet:

$$\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \vec{\phi} = \hbar m_s \cdot \vec{\phi}$$

Die noch unbekanntenen Eigenwerte $\hbar m_s$ schreiben wir als Vielfache des Drehimpulses \hbar . S_z ist diagonal und man kann die Eigenwerte an der Diagonalen ablesen:

$$S_z \cdot \vec{c}_1 = \hbar \vec{c}_1$$

$$S_z \cdot \vec{c}_2 = 0 \cdot \vec{c}_2$$

$$S_z \cdot \vec{c}_3 = 0 \cdot \vec{c}_3$$

$$S_z \cdot \vec{c}_4 = -\hbar \vec{c}_4$$

Man erhält also für m_s die ganzen Zahlenwerte -1,0 und 1.

Die Eigenwertgleichung für S^2 ist die 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 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 $2\hbar^2$ und $0\hbar^2$:

$$\vec{S}^2 \vec{c}_s = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 2\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = S(S+1)\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{S}^2 \vec{c}_a = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = S(S+1)\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Schreibt man die Eigenwerte von S^2 wie für Drehimpulse üblich 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).

Es gibt es also drei Zustände mit $S = 1$ ("Triplet"-Zustände):

$$\left. \begin{array}{l} \vec{c}_1 \quad m_s = 1 \\ \vec{c}_4 \quad m_s = -1 \\ \vec{c}_s \quad m_s = 0 \end{array} \right\} \text{Triplet, } S = 1,$$

und einen Zustand mit $S = 0$ ("Singulett"-Zustand).

$$\vec{c}_a \quad m_s = 0 \quad \text{Singulett, } S = 0.$$

Wir benutzen hier für die Gesamtspinquantenzahl den Großbuchstaben S um anzudeuten, dass es sich um einen aus mehreren Einteilchenspins zusammengesetzten Gesamtspin handelt. Man muss also den Operator S 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 haben entsprechend dann einen kleinen oder großen Index.

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 d.h. Die Komponenten der Einzelspins werden ausgetauscht. $a_1 \leftrightarrow b_1, a_2 \leftrightarrow b_2$ Damit verändert sich der vierdimensionale Zustand entsprechend

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 \\ a_1 b_2 \\ a_2 b_1 \\ a_2 b_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 a_1 \\ b_1 a_2 \\ b_2 a_1 \\ b_2 a_2 \end{pmatrix},$$

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-Triplett-Basis ist die gängige Basis, in der man zwei gleiche Fermionen (Teilchen mit halbzahligem 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 Tripletzustände haben eine Gesamtspinquantenzahl $S = 1$ und sind symmetrisch unter Teilchenaustausch. Sie unterscheiden sich 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 Energiespektrum von Helium

Betrachten wir jetzt Helium genauer. Der Hamilton-Operator des Heliumatoms setzt sich aus zwei wasserstoffähnlichen Hamilton-Operatoren und einem Wechselwirkungsoperator zusammen:

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

Magnetische Effekte werden bei dieser ersten Betrachtung nicht berücksichtigt.

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

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2).$$

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. α wird ersetzt durch 2α :

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

Die Gesamtwellenfunktion besteht aus dem Produkt der Ortswellenfunktion und dem Spinzustandsvektor

$$\vec{\psi} = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ \psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ \psi_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ \psi_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{pmatrix} = \vec{c} \otimes u(\vec{r}_1, \vec{r}_2).$$

Die Elektronen sind Fermionen, d.h. die Gesamtwellenfunktion muss antisymmetrisch unter Teilchenaustausch sein. Betrachten wir zunächst die Ortswellenfunktion. Wir fordern, dass sie unter Austausch von Teilchen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein soll. Dies können wir durch folgende Ansätze garantieren:

$$u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_{q_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_2}(\vec{r}_2) + \phi_{q_1}(\vec{r}_2) \cdot \phi_{q_2}(\vec{r}_1) \right) \quad \text{für } q_1 \neq q_2$$

und

$$u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_q(\vec{r}_1) \cdot \phi_q(\vec{r}_2) \quad \text{für } q_1 = q_2 = q.$$

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

$$u_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_{q_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_2}(\vec{r}_2) - \phi_{q_1}(\vec{r}_2) \cdot \phi_{q_2}(\vec{r}_1) \right) \quad \text{für } q_1 \neq q_2.$$

Einen antisymmetrischen Gesamtzustand erhält man wenn der Spinzustand antisymmetrisch und die Ortswellenfunktion symmetrisch ist

$$\vec{\psi}_s = \underbrace{\phi_{1,0,0}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{1,0,0}(\vec{r}_2)}_{\text{symmetrisch}} \cdot \underbrace{\vec{c}_a}_{\text{antisymmetrisch}} .$$

Dies ist der Singulett-Helium Grundzustand. Seine Energie ist (für $V=0$)

$$E = -\frac{1}{2} \mu c^2 (2\alpha)^2 \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} \right) = -4\mu c^2 \alpha^2 = -108.8 \text{ eV} .$$

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.

$$\vec{\psi}_t = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\left(\phi_{1,0,0}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{2,0,0}(\vec{r}_2) - \phi_{1,0,0}(\vec{r}_2) \cdot \phi_{2,0,0}(\vec{r}_1) \right)}_{\text{antisymmetrisch}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \vec{c}_1 \\ \vec{c}_4 \\ \vec{c}_s \end{pmatrix}}_{\text{symmetrisch}} .$$

Er hat die Energie

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \mu c^2 (2\alpha)^2 \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} \right) \\ &= -\frac{5}{2} \mu c^2 \alpha^2 = -68.0 \text{ eV} . \end{aligned}$$

Das Umklappen des Spins eines Elektrons kostet also 40.8 eV, ohne dass der Hamilton explizit vom Spin-Operator abhängt!

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:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \vec{\psi}_s \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \vec{\psi}_s = \\ &= \int d\vec{r}_1 e |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \cdot \underbrace{\int d\vec{r}_2 \frac{e}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_{100}(\vec{r}_2)|^2}_{:= U(\vec{r}_1)} = \dots \end{aligned}$$

Potential aufgrund des zweiten Elektrons

nach einigem Rechnen folgt:

$$\frac{5}{2} \left(\frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 \right) = 34 \text{ eV}$$

Damit lautet die Energie des Grundzustands

$$E_{1s,1s} = -74.8 \text{ eV},$$

was dem experimentellen Wert von -78.975 eV immerhin nahe kommt.

Interessant ist auch die Energiekorrektur zum ersten angeregten Zustand von Singulett- bzw. Triplett-Helium:

$$\begin{aligned} \Delta E^{s,t} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left(\phi_{100}(r_1) \phi_{200}(r_2) \pm \phi_{100}(r_2) \phi_{200}(r_1) \right)^* \\ &\cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \left(\phi_{100}(r_1) \phi_{200}(r_2) \pm \phi_{100}(r_2) \phi_{200}(r_1) \right) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\phi_{200}(\vec{r}_2)|^2 \cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right. \\ &\left. \pm \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{200}(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{200}^*(\vec{r}_1) \phi_{100}^*(\vec{r}_2) \right]. \end{aligned}$$

Austauschenergie $\approx \pm 0.4 \text{ eV}$

Das Triplett liegt also energetisch tiefer. Der Grund dafür ist der, dass im Triplett-Zustand die Ortswellenfunktion antisymmetrisch ist. Damit verschwindet die Wahrscheinlichkeit dafür, dass beide Elektronen am selben Ort sind.

$$u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2 = \vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_{q_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_2}(\vec{r}_1) - \phi_{q_1}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{q_2}(\vec{r}_1) \right) = 0$$

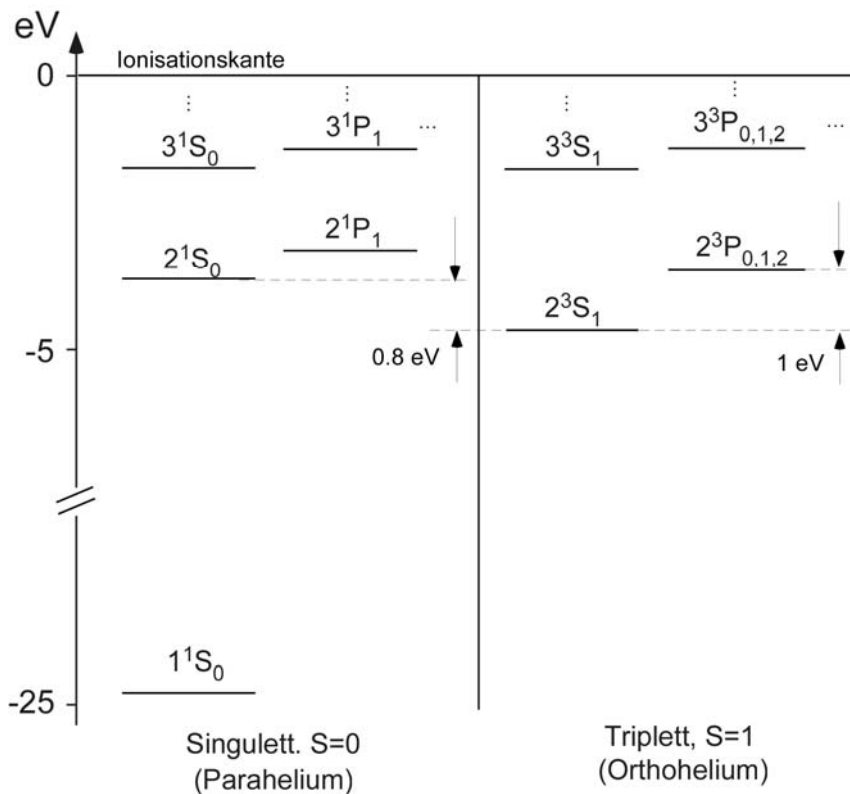
Die Elektronen schirmen dann wechselseitig den Kern weniger stark ab, was zu einer stärkeren Bindung führt. Eine Ladungsverteilung der Form



ist stärker gebunden als eine Verteilung der Form



Das Termschema von Helium sieht also etwa so aus:



Die Zustände werden durch das Kürzel

$$n^{2S+1}L_J$$

gekennzeichnet mit der Hauptquantenzahl n , dem Gesamtspin S , dem Gesamtdrehimpuls L und dem Gesamtdrehimpuls J . Die Energieverschiebung zwischen 2^1S_0 und 2^3S_1 kommt durch die Austauschenergie zustande.

Die Aufspaltung von 2^3S_1 und 2^3P entsteht durch einen weiteren Abschirmeffekt. 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. 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.

Optische Übergänge kann man am einfachsten zwischen den Zuständen 2^3S_1 und $2^3P_{0,1,2}$ anregen. Der "Grundzustand" des Triplett-Heliums 2^3S_1 zerfällt nicht in den 1^1S_0 Zustand. 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 über die Feinstruktur gekoppelt sind. Da 2^3S_1 aber keinen Bahndrehimpuls hat, ist ein Zerfall unmöglich. Triplett-Helium ist also metastabil und die 2^3S_1 - $2^3P_{0,1,2}$ Übergänge können mit Laserdioden bei 1083 nm bequem angeregt werden.

Bisher haben wir ein Elektron im Grundzustand und eines im angeregten Zustand betrachtet. Natürlich können auch zwei Elektronen angeregt sein. Allerdings ist die Energie

$$E_{2s2s} = -\frac{1}{2} \mu c^2 (2\alpha)^2 \left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{2^2} \right) = -27.2 \text{ eV}$$

eines solchen doppelt angeregten Heliums immer größer als die Energie, die erforderlich ist, um von einem Grundzustands-Heliumatom ein Elektron zu entfernen:

$$E_{He^+} + E_e = \underbrace{-\frac{1}{2} \mu c^2 (2\alpha)^2 \frac{1}{1^2}}_{\text{He}^+ \text{ Grundzustand}} + E_e = -54.4 \text{ eV} + E_e$$

Der Zerfall eines doppelt angeregten Heliums in ein Helium Ion und ein freies Elektron ist also energetisch möglich und wird auch beobachtet. Einen solchen Zerfall nennt man Autoionisation. Der Energiegewinn von 27.2 eV geht an die kinetische Energie des freien Elektrons.

5.3 Schalenmodell der Atome

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.

$$\sum_{i=1}^Z \underbrace{\frac{p_i^2}{2m}}_{\text{kin. Energie}} - \underbrace{\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\text{Potential des Kerns}} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Wechselwirkung zw. Elektronen } H_{\text{ww}}}$$

Die Indizes i und j nummerieren die Elektronen und laufen von 1 bis zur Kernladungszahl Z . Wir vernachlässigen zunächst die Elektron-Elektron-Wechselwirkung H_{ww} . Man erhält dann für jedes Elektron ein Wasserstoffproblem, wobei das Coulomb-Potential des Wasserstoffatoms durch

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \rightarrow \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{Z\alpha \cdot \hbar \cdot c}{r}$$

ersetzt werden muss. Man kann also überall in der Rechnung wo α auftaucht das α durch $Z\alpha$ ersetzen. Insbesondere gilt das für die Energie, wie man es sie im Schrödinger-Modell berechnet. Die Energie des Atoms für $H_{\text{ww}} = 0$ lautet also

$$E = -\sum_{i=1}^Z \frac{1}{2} m c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n_i} \right)^2 = -Z^2 \cdot \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2} m c^2 \left(\frac{\alpha}{n_i} \right)^2$$

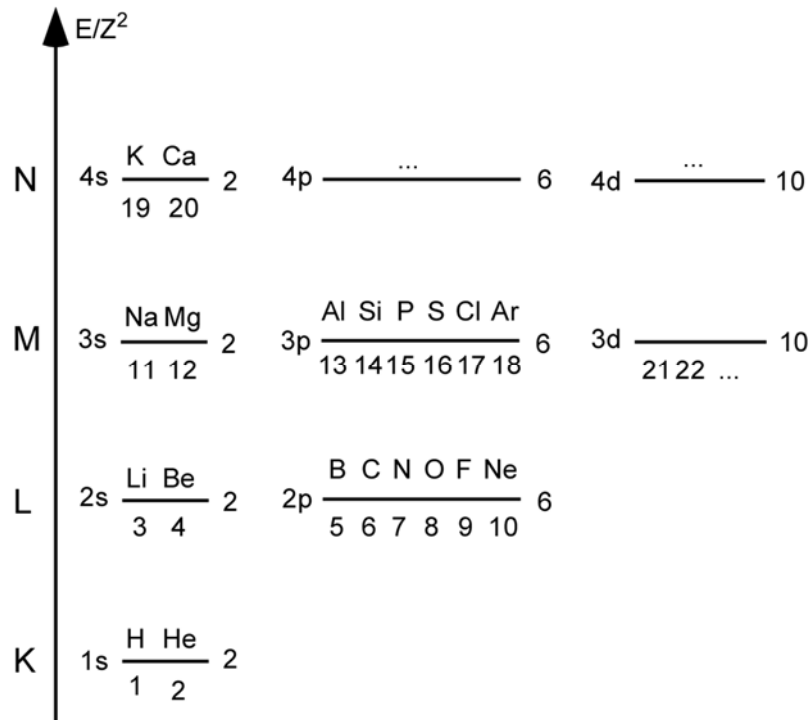
Wir interessieren uns im Folgenden nur für den Grundzustand der Atome. Wegen des Pauli-Prinzips können nicht alle Elektronen im Grundzustand mit $n = 1$ sein, sondern müssen sich auf die vorhandenen Zustände verteilen. Da ein Gesamtzustand mit der Hauptquantenzahl n_i außerdem einen Drehimpuls und einen Spinanteil hat mit den Quantenzahlen l , m_l , s und m_s , kann ein Elektron aus verschiedenen Drehimpulszuständen auswählen, ohne dass sich die Energie ändert. Für $n = 2$ z.B. sind dies die acht Zustände

$$|2s, m = 0, m_s = 1/2\rangle, \quad |2s, m = 0, m_s = -1/2\rangle$$

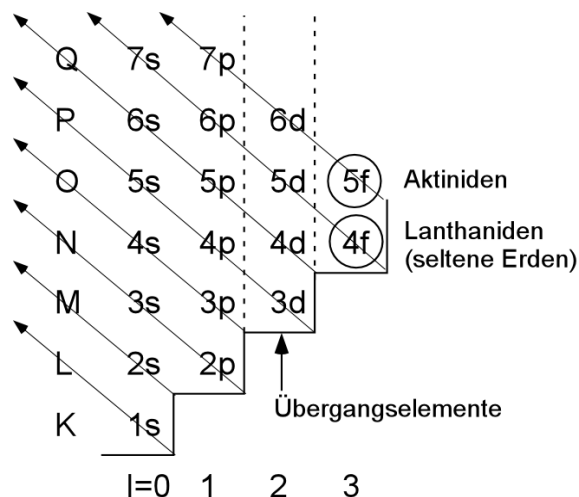
$$|2p, m = -1, m_s = 1/2\rangle, \quad |2p, m = -1, m_s = -1/2\rangle,$$

$$|2p, m = 1, m_s = 1/2\rangle, \quad |2p, m = 1, m_s = -1/2\rangle$$

Jeden dieser Zustände kann man gemäß dem Pauli-Prinzip mit nur einem Elektron besetzen. Auf diese Weise erhält man Elektronenkonfigurationen für die Atome des Periodensystems. In diesem Bild kann man die mit $1/Z^2$ korrigierte Grundzustandsenergie für die Elemente in folgendes Schema eintragen



Dies funktioniert nur für die Atome bis $Z=18$ (Argon). Nach vollständiger Befüllung der $3p$ Schale wird nicht die $3d$ -Schale sondern die $4s$ -Schale besetzt. Für die Besetzungsfolge kann man folgendes Schema finden:



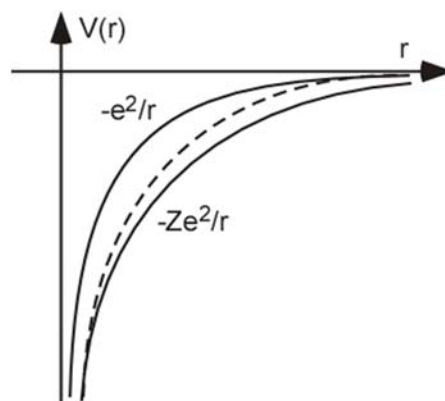
Die Anomalien ab $Z=18$ entstehen durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Dazu betrachten wir ein Elektron im mittleren Feld aller anderen Elektronen. Das Elektron befindet sich dann in einem effektiven Potential, das sowohl für große als auch für kleine Abstände in ein Coulomb-Potential übergeht. Für kleine Abstände sieht das Elektron nur die positive Punktladung des Kerns und das Potential ist proportional zu αZ :

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

Für große Abstände bilden der Kern und alle anderen Elektronen zusammen eine nahezu kugelförmige kleine Ladungsquelle, den so genannten Ionenrumpf, und man kann das Potenzial durch

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

nähern. Das tatsächliche Potenzial geht mit wachsendem Kernabstand von einem in den andern Verlauf über (gestrichelt):



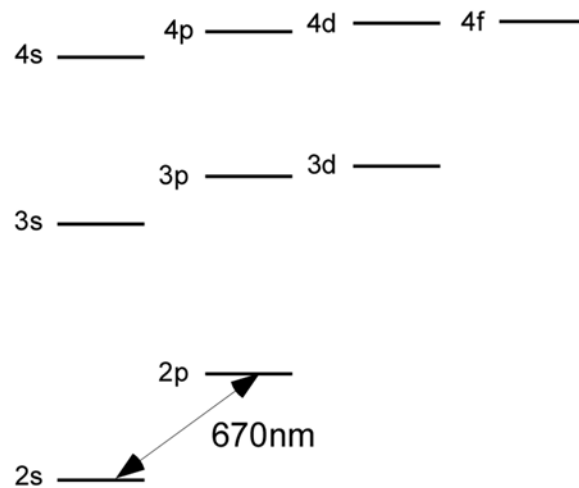
In Kernnähe schirmen die Elektronen den Kern schlechter ab als für große Abstände. Damit liegen Zustände mit einer geringen Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort energetisch höher. Also

$$E_{2s} < E_{2p}$$

und

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d} \quad .$$

Die Drehimpulsentartung des Schrödinger-Modells wird so aufgehoben. Der Abschirmeffekt ist, wie man am Beispiel der angeregten Zustände von Lithium sehen kann, ein großer Effekt im Bereich einiger eV.



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.

Ein besonders einfacher Atomtyp sind die Alkaliatome: Wasserstoff, Lithium, Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium und das radioaktive Franzium. Sie bestehen aus einer vollständigen Edelgasschale mit einem zusätzlichen Valenzelektron. Das Spektrum ist daher wasserstoffähnlich. Man macht den empirischen Ansatz:

$$E_{n,l} = -\frac{1}{2} \mu_{EG} c^2 \cdot \frac{\alpha^2}{(n - \Delta(n,l))^2}.$$

wobei μ_{EG} die reduzierte Masse bezüglich des Edelgasrumpfes ist und $\Delta(n,l)$ der so genannte Quantendefekt. Er ist ein dimensionsloser Korrekturterm zur Quantenzahl und für die meisten Alkalizustände tabelliert. Besonders wichtig ist er für energetisch niedrig liegende Zustände. 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

Der Quantendefekt verschwindet für Zustände mit großen Quantenzahlen. Das Elektron ist dann weit vom Kern entfernt und das Potenzial weitgehend wasserstoffähnlich.

Alkali-Atome sind die derzeit gängigen 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 vergleichsweise einfachen Laserquellen angeregt werden. Die Lebensdauern der angeregten Zustände liegen im Bereich von 30 ns . Damit beträgt die natürliche Linienbreite etwa $2\pi \times 5 \text{ MHz}$ und man kann in den meisten Fällen die Hyperfeinstruktur auch der angeregten Zustände noch auflösen. Die Sättigungsintensitäten betragen typischerweise $1\text{-}5 \text{ mWcm}^{-2}$, was gut mit Laserdioden erreicht werden kann. 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 Dichte von

$$n = \frac{p}{kT} \approx 10^{10} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$$

5.4 Magnetische Kopplung und Drehimpuls

Wie richten sich die Drehimpulse der einzelnen Elektronen zueinander aus und welches gesamte magnetische Moment entwickelt das Atom? Wir beschränken uns hier nur auf den Grundzustand des betreffenden Atoms und versuchen zunächst die Physik des Heliums auf die anderen Atome zu erweitern.

Wir erwarten zunächst, dass sich aufgrund des Pauli-Prinzips die Spins zweier Elektronen antiparallel ausrichten wenn sich die Elektronen dieselbe Ortswellenfunktion teilen. Wenn alle Elektronen nacheinander auf die energetisch sortierten Orbitale paarweise verteilt sind, bildet sich also ein bestimmter Gesamtspin aus.

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

Die Spins aller Elektronen s_i koppeln so zu einem Gesamtspin S (Großbuchstabe). Die Edelgasatome bilden eine abgeschlossene Hülle, d.h. alle Elektronen gepaart sind. Der Gesamtspin ist daher 0.

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.

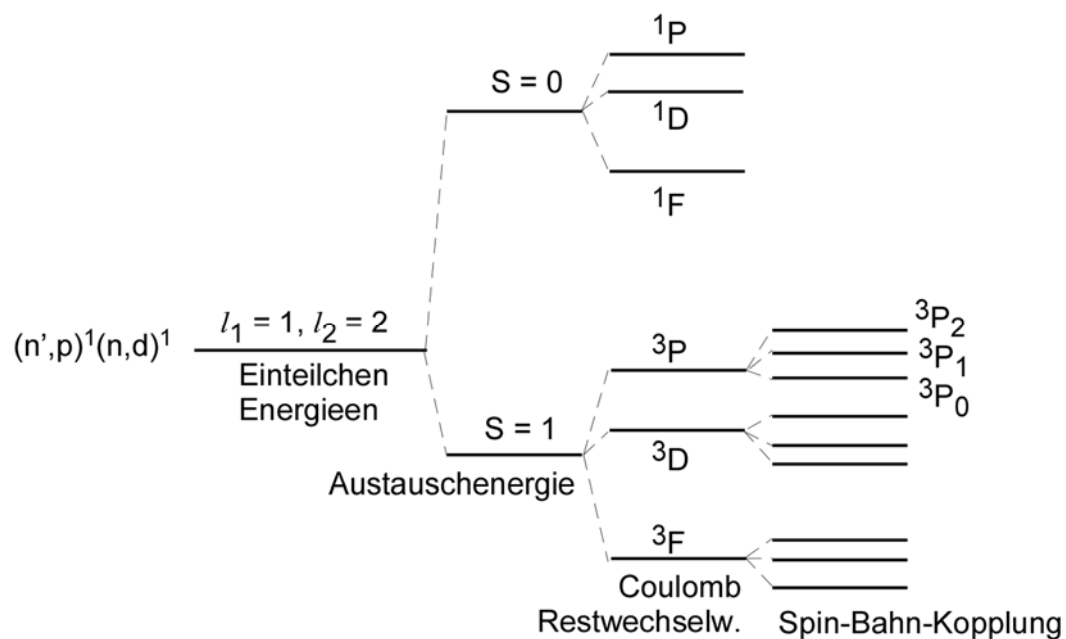
Die Erdalkali-Atome Be, Mg, Ca, Sr, Ba und Rd der zweiten Hauptgruppe sind Atome mit einer abgeschlossenen Edelgasschale plus zwei weitere Elektronen. Sie sind Helium-ähnlich und haben eine entsprechende Spinwellenfunktion, die sich in Triplett- und Singulett-Zustände zerlegen lässt. Im Grundzustand koppeln die beiden Spins, genau wie bei Helium, zum Gesamtspin 0. Auf diese Weise kann man alle Gruppen des Periodensystems durchgehen und den Gesamtspin festlegen.

Neben dem Spin haben die Elektronen noch jeweils Bahndrehimpulse, die verschieden zueinander orientiert sein können. Der gesamte Bahndrehimpuls ist die Summe der einzelnen Bahndrehimpulse:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

Eine bestimmte Kombination von Bahndrehimpulsen führt zu einer bestimmten räumlichen Verteilung der Elektronen und damit zu einer bestimmten elektrostatischen Energie. Verschiedene Gesamtbahndrehimpulse haben daher unterschiedliche Energien. Eine detaillierte Analyse liefert die einfache Regel, dass der größte Gesamtbahndrehimpuls die niedrigste Energie hat.

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 kleinste Spin-Bahn-Kopplungs-Energie (siehe die Diskussion der Spin-Bahnkopplung bei Wasserstoff). Dieses Kopplungsschema für die Bahndrehimpulse und die Spins nennt man Russel-Saunders-Kopplung oder LS-Kopplung.



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 $l_2=2$.

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.

Mit wachsender Kernladungszahl steigt die Energie der Spin-Bahn-Wechselwirkung dramatisch an:

$$E_{LS} \sim (Z\alpha)^4 \sim Z^4.$$

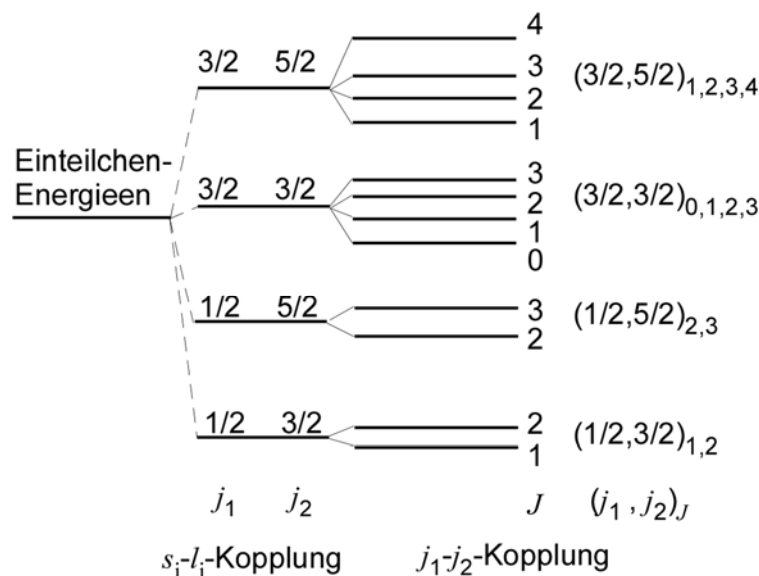
Für schwere Atome mit großer Kernladungszahl kann die Spin-Bahn-Kopplung sogar größer werden als die Austauschenergie und die Coulomb-Restwechselwirkung. Für ein einzelnes Elektron bringt die Orientierung von \vec{l}_i relativ zu \vec{s}_i mehr Energie, als die Austausch- und Restenergie kosten. Der Spin und Bahndrehimpuls eines einzelnen Elektrons koppeln zu daher zunächst zum Gesamtdrehimpuls

$$\vec{j}_i = \vec{s}_i + \vec{l}_i .$$

Die Gesamtdrehimpulse der einzelnen Elektronen koppeln dann untereinander gemäß

$$H_{FS} \sim \vec{j}_i \cdot \vec{j}_k .$$

Diesen Effekt nennt man *jj*-Kopplung. Als Beispiel betrachten wir wieder zwei Elektronen in den Einteilchen-Zuständen mit den Quantenzahlen n,p und n,d.



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.

5.5 Moleküle mit mehreren Elektronen

Auch Moleküle können mehreren Elektronen haben. Wir beschränken uns auf Dimere, also auf Moleküle mit zwei Kernen. Statt der atomaren Orbitale müssen wir jetzt die Molekülorbitale mit Elektronen besetzen. Beim H_2^+ -Molekül haben wir zwei Molekülorbitale diskutiert, was daran lag, dass wir die Molekülorbitale als Linearkombination von nur zwei atomarer Orbitalen konstruiert haben. Tatsächlich gibt es aber auch noch die angeregten atomaren Zustände, die man alle zu Molekülorbitalen kombinieren kann. Damit erhält man eine unendliche Serie von Molekülorbitalen, die man alle paarweise mit Elektronen besetzen kann. Wir betrachten zunächst die Methode, mit der man diese Molekülorbitale berechnen kann.

Ein Molekülorbital für ein einzelnes Elektron wird als Linearkombination von N Atomorbitalen ϕ_n angesetzt (LCAO-Methode)

$$\psi = \sum_{n=1}^N c_n \phi_n .$$

Die Entwicklungskoeffizienten c_n erhält man, indem man die dazugehörige Energie E durch Variation der Koeffizienten c_n minimiert. Man erhält N Lösungen des Variationsproblems, die dann gemäß dem Pauli-Prinzip mit den Elektronen besetzt werden können.

Wir benötigen also zunächst den Erwartungswert der Energie

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \left(\sum_{n=1} c_n^* \phi_n^* \hat{H} \sum_{m=1} c_m \phi_m \right) d\vec{r} = \sum_{n,m} c_n^* c_m H_{nm}$$

wobei

$$H_{nm} := \int \phi_n^* \hat{H} \phi_m d\vec{r} .$$

Außerdem gilt

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \sum_{n=1} c_n^* \phi_n^* \sum_{m=1} c_m \phi_m d\vec{r} = \sum_{n,m} c_n^* c_m S_{nm} ,$$

wobei wieder das Überlappintegral auftaucht:

$$S_{nm} := \int \phi_n^* \phi_m d\vec{r} .$$

Um die Energie zu minimieren bilden wir die Ableitungen nach den Entwicklungskoeffizienten und setzen sie 0.

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial c_k} + \langle \psi | H | \psi \rangle \left(-\frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial c_k} \right) = 0 .$$

Umstellen liefert

$$\frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial c_k} - \underbrace{\left(\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right)}_E \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial c_k} = 0 .$$

Mit

$$\frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial c_k} = 2 \sum_m c_m H_{km}$$

und

$$\frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial c_k} = 2 \sum_m c_m S_{km}$$

erhält man ein lineares Gleichungssystem, die so genannte Säkulargleichung:

$$\sum_m (H_{km} - ES_{km}) c_m = 0 \quad .$$

Die charakteristische Gleichung

$$\det(H_{km} - ES_{km}) = 0$$

liefert die Energiewerte E , mit deren Hilfe sich dann die Säkulargleichung lösen lässt. Zur Lösung der charakteristischen Gleichung muss man offenbar die Nullstellen eines Polynoms der Ordnung k mal n bestimmen. Dies geht in der Regel nur numerisch.

Als einfaches Beispiel betrachten wir Lithiumhydrid LiH. Um analytisch zu bleiben, berechnen wir nur zwei Molekülorbitale, nutzen also das Verfahren nicht wirklich aus um auch höhere Molekülorbitale zu bestimmen. Trotzdem ist das einfache Beispiel instruktiv vor allem da wir es auf ein Dimer aus zwei unterschiedlichen Atomen anwenden. Die Molekülorbitale sind daher nicht notwendigerweise eine symmetrische und eine antisymmetrische Linearkombination sondern die Koeffizienten c_1 und c_2 können allgemeine Werte annehmen.

Das Lithium-Atom besteht aus einem Helium-Ionenrumpf mit einem zusätzlichen 2s Valenzelektron. Das Wasserstoffatom steuert ein weiteres Elektron bei. Wie beim H_2^+ betrachten wir nur Überlagerungen der atomaren Grundzustandsorbitale. Allerdings haben wir jetzt 2 Elektronen und unterschiedliche Kerne mit unterschiedlichen Wellenfunktionen. Als Ansatz für die Einteilchenzustände der beiden Elektronen verwenden wir

$$\psi = c_1 \phi_{Li} + c_2 \phi_H \quad .$$

Die Zustände ϕ_{Li} und ϕ_H sind die Einteilchen-Grundzustände der Atome. Die Säkulargleichung lautet (beachte $S_{11} = S_{22} = 1$):

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} .$$

Die Determinante der Matrix liefert die Energieeigenwerte:

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S}{2(1 - S^2)} \pm \frac{\sqrt{(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S)^2 - 4(1 - S^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}}{2(1 - S^2)} .$$

Man erhält zwei Molekülorbitale mit zwei Energien. Das energetisch tiefere kann man mit den zwei Elektronen besetzen und erhält so den Grundzustand des Moleküls. Die Matrixelemente

$$H_{22} = -13.6 \text{ eV}$$

und

$$H_{11} \approx -5 \text{ eV}$$

sind gerade die Grundzustands-Bindungsenergien der ungestörten Atome. Die anderen Matrixelemente H_{ij} und das Überlappintegral S_{ij} hängen vom Kernabstand R ab. Die Grundzustandsenergie hat ein Minimum bei der Bindungslänge R_e . Für diesen Abstand findet man die Werte

$$H_{12} = H_{21} \approx -2 \text{ eV}$$

$$S := S_{12} = S_{21} \approx 0.4 .$$

Setzt man die Zahlen ein, erhält man für die beiden Orbitale die Energien

$$E_{\pm} = -15.2 \text{ eV} \pm 4.1 \text{ eV}$$

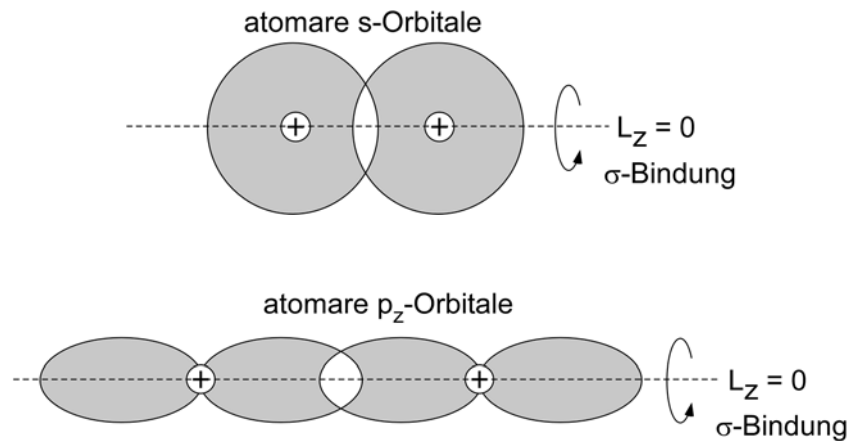
5.6 Molekülorbitale von homonukleare Dimeren

Welche Form haben die Molekülorbitale und wie muss man sich die Bindung räumlich vorstellen? Wir beschränken uns auf homonukleare Dimere, also Dimere mit zwei gleichen Kernen. Die Molekülorbitale, die sich aus den atomaren Orbitalen zusammensetzen, müssen zunächst sinnvoll bezeichnet werden. Die Quantenzahlen der Atomorbitale bezeichnen nicht mehr die Energieeigenzustände des Moleküls und sind daher "schlecht". Gute Quantenzahlen erhält man unter Verwendung der Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale. Ein bestimmtes Molekülorbital hat zunächst eine Symmetrie bezüglich der Punktspiegelung am Symmetriezentrum, also dem Punkt, der die Verbindungslinie zwischen den beiden Kernen halbiert. Zustände Ψ_u , die bei der Spiegelung das Vorzeichen wechseln, haben eine ungerade Parität. Zustände Ψ_g , die das Vorzeichen beibehalten, haben eine gerade Parität. Die Parität wird im Index der Wellenfunktion vermerkt.

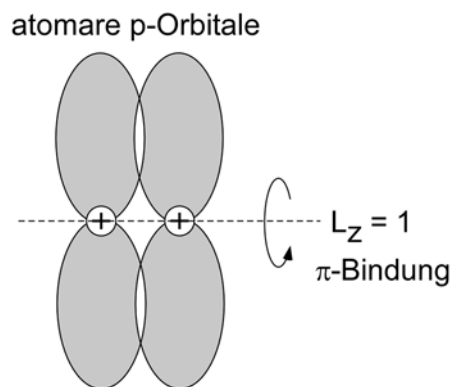
Als nächstes nutzt man die Rotationssymmetrie des Gesamtpotentials der beiden Kerne um die internukleare Achse. Wegen dieser Symmetrie ist die Drehimpuls-Komponente L_z parallel zu dieser Achse erhalten und m daher eine gute Quantenzahl. Diese "magnetische Quantenzahl" wird mit griechischen Buchstaben gekennzeichnet.

$m = 0$	σ
$m = \pm 1$	π
$m = \pm 2$	δ
...	...

Die Orbitale der σ -Bindungen sind rotationssymmetrisch um die internukleare Achse. Sie entstehen durch Überlagerung aus s - oder p_z -Atomorbitalen:



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.

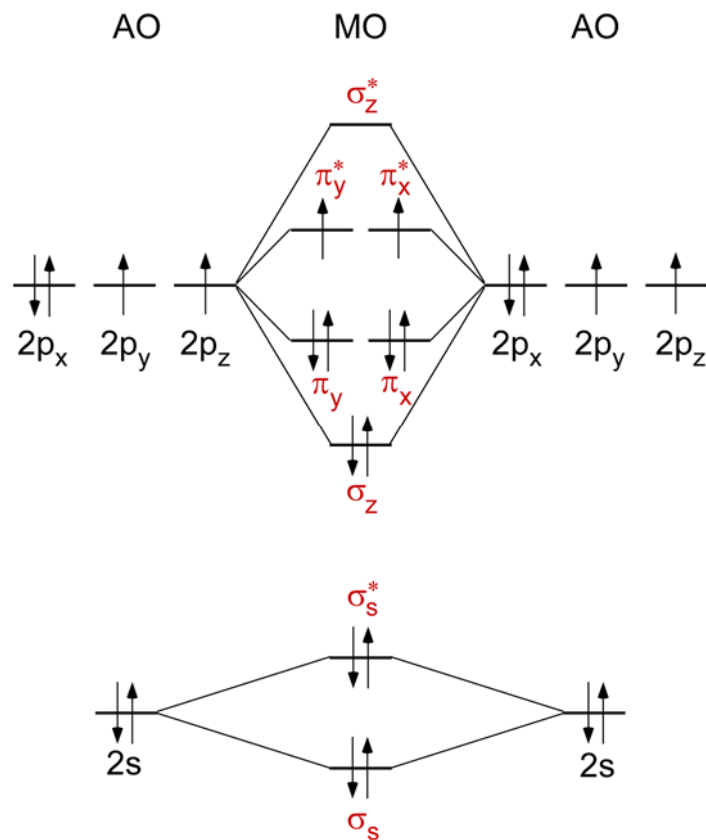


Solche Bindungen können wiederum gerade und ungerade sein. Analog kann man σ -Bindungen und π -Bindungen auch aus d -Wellenfunktionen zusammensetzen. Entsprechend setzen sich δ -Bindungen aus Orbitalen mit $L \geq 2$ zusammensetzen.

Als Beispiel betrachten wir die 2×8 Elektronen des Sauerstoff-Dimers O_2 . Die $1s$ -Orbitale überlagern sich zu zwei σ -Bindungen, die je mit zwei Elektronen 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

$$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)(\pi_y^*).$$

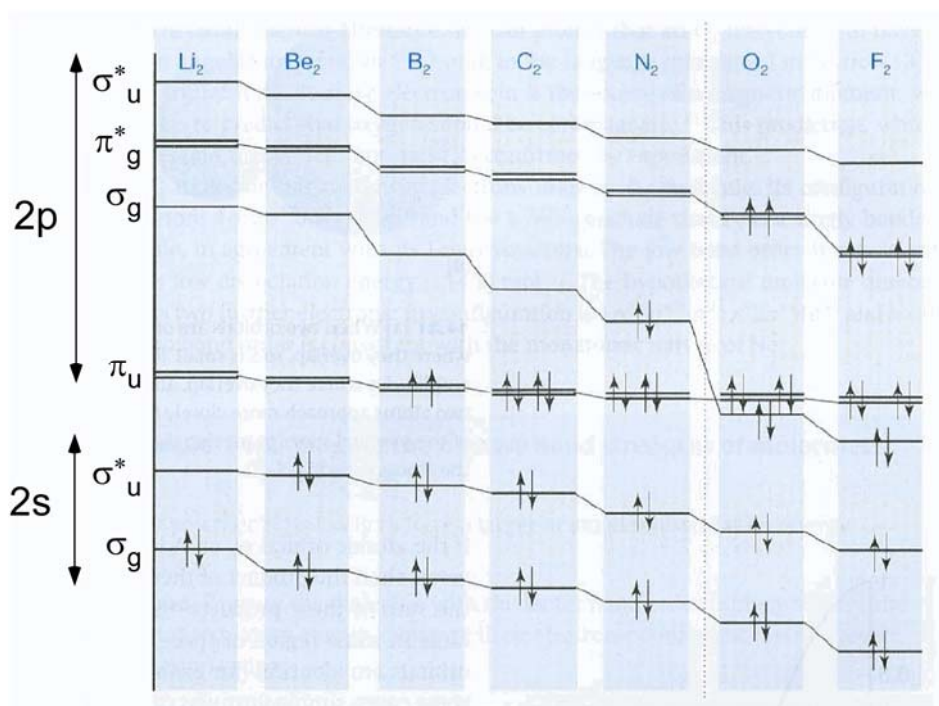
Je zwei Elektronen besetzen die drei unteren σ -Zustände, von denen sich zwei aus der geraden und ungeraden Überlagerung von atomaren s-Zuständen zusammensetzen (σ_s) und einer aus der bindenden Überlagerung zweier atomarer p_z -Orbitale (σ_z).



Die nächsten 4 Elektronen besetzen die zwei bindenden π -Orbitale, die sich aus den atomaren p_x - und p_y -Zuständen zusammensetzen. Die beiden verbleibenden Elektronen besetzen die beiden antibindenden π -Zustände, also die antisymmetrischen Linearkombinationen der atomaren p_x - und p_y -Zustände. Die antibindende Linearkombination der atomaren p_z -Zustände bleibt unbesetzt.

Wir können anhand des Schemas auch die anderen Dimere der zweiten Periode diskutieren. Fluor verhält sich analog zu Sauerstoff mit zwei weiteren besetzten π -Orbitalen. Für die leichteren Moleküle (N_2 bis Li_2) wandert das bindende σ_z -Orbital (σ_g) energetisch über die bindenden π_u -Orbitale, so dass diese zuerst besetzt werden. (Achtung: Anders als bei σ -Orbitalen sind bei π -Orbitalen aufgrund der Spiegelsymmetrie gerade die antibindenden Orbitale gerade.) 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 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.



Allgemein wird ein Molekülzustand, also die Gesamtheit aller besetzten Molekülorbitale nach folgender Regel bezeichnet:

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega}^{(\pm)}$$

S: Gesamtspin der Hülle

Λ : Gesamtbahndrehimpuls der Hülle

Ω : Parität (gerade ungerade)

\pm : Symmetrie bei Spiegelung an Symmetrieebene in der die beiden Kerne liegen

Schließlich noch eine Tabelle einiger Eigenschaften homonuklearer Dimere. Interessant ist der Begriff der Bindungsordnung

$$b := \frac{n - n^*}{2},$$

die als die Differenz aus Anzahl der bindenden (n) und der nicht bindenden Orbitale (n^*), definiert ist. 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.

	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 ⁺

5.7 Hybridisierung und Benzol-Ring

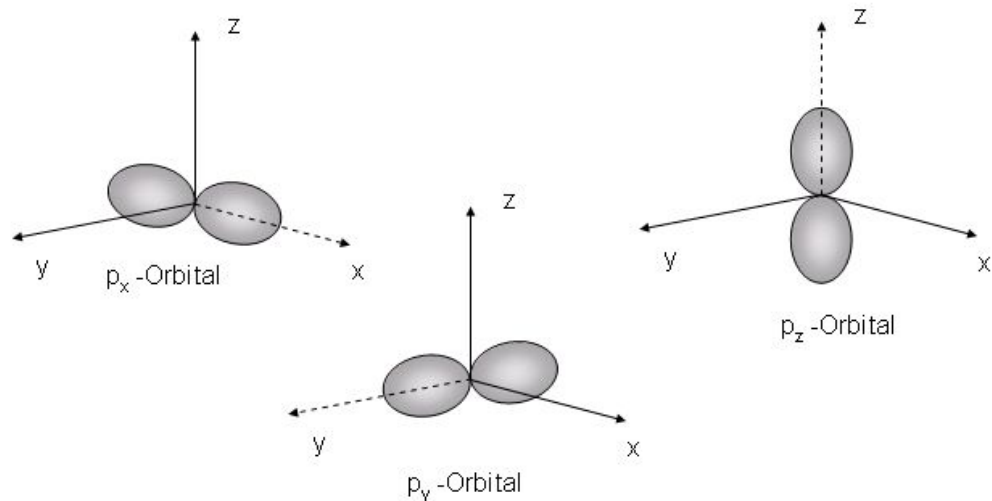
Atomare Wellenfunktionen mit gleicher Energie kann man überlagern und so eine neue Basis von atomaren Orbitalen erzeugen. Durch die Wahl der richtigen atomaren Basis lässt sich die die Konstruktion der Molekülorbitale entscheidend vereinfachen. Wir betrachten als Beispiel die Orbitale mit den Quantenzahlen $l = 0, 1$.

1) Zunächst kann man die komplexwertigen Kugelflächenfunktionen $Y_{l,1}$ und $Y_{l,-1}$ durch die Linearkombinationen

$$Y_{1,x} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1})$$

$$Y_{1,y} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1})$$

ersetzen. Die neuen Orbitale haben dieselbe Form wie die "z-Hantel" des Zustands $Y_{1,0}$ sind aber entlang der x- bzw. der y-Achse orientiert. Zusammen mit dem s-Orbital erhält man ein System aus vier Orbitalen (s-Orbital, p_x, p_y, p_z-Hantel).



2) Beim sp^2 - Hybrid überlagert man das s - p_x - und p_y -Orbital zu einer Art dreiblättrigen Kleeblatt in der x - y -Ebene. Jedes Blatt ist eine asymmetrisch verzerrte Hantel mit einer kleinen und einer großen Keule.

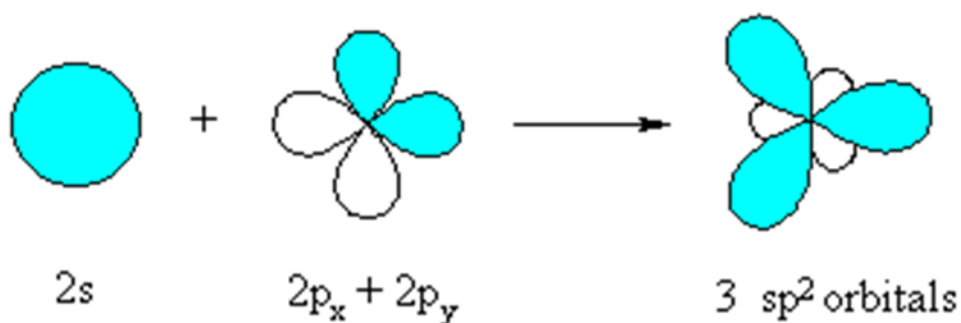
$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{0,0} + \sqrt{\frac{2}{3}}Y_{1,y}$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{0,0} + \sqrt{\frac{1}{2}}Y_{1,x} - \sqrt{\frac{1}{6}}Y_{1,y}$$

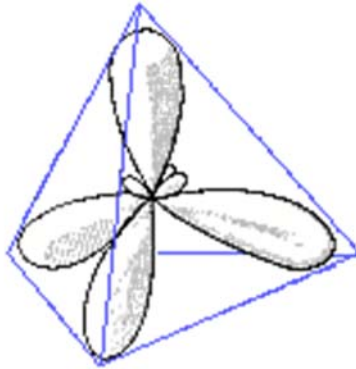
$$\psi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{0,0} - \sqrt{\frac{1}{2}}Y_{1,x} - \sqrt{\frac{1}{6}}Y_{1,y}$$

$$\psi_4 = Y_{1,z}$$

Das vierte Orbital ist das unveränderte z -Orbital, das senkrecht zum Kleeblatt steht. In der Aufsicht auf die x - y -Ebene sieht das so aus:

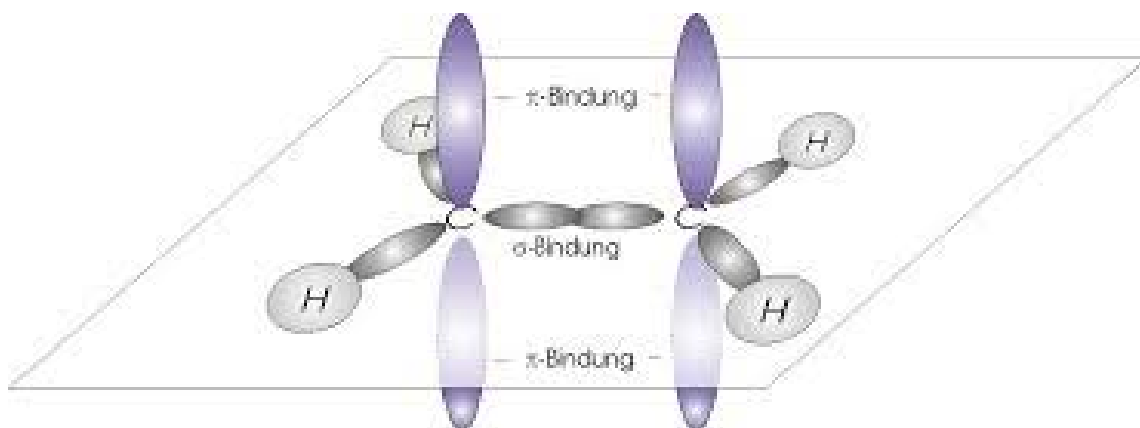


3) Beim sp^3 - Hybrid werden alle vier Orbitale überlagert und man erhält vier gleiche asymmetrisch verzerrte Hanteln, deren große Keulen in den Ecken eines Tetraeders sitzen.

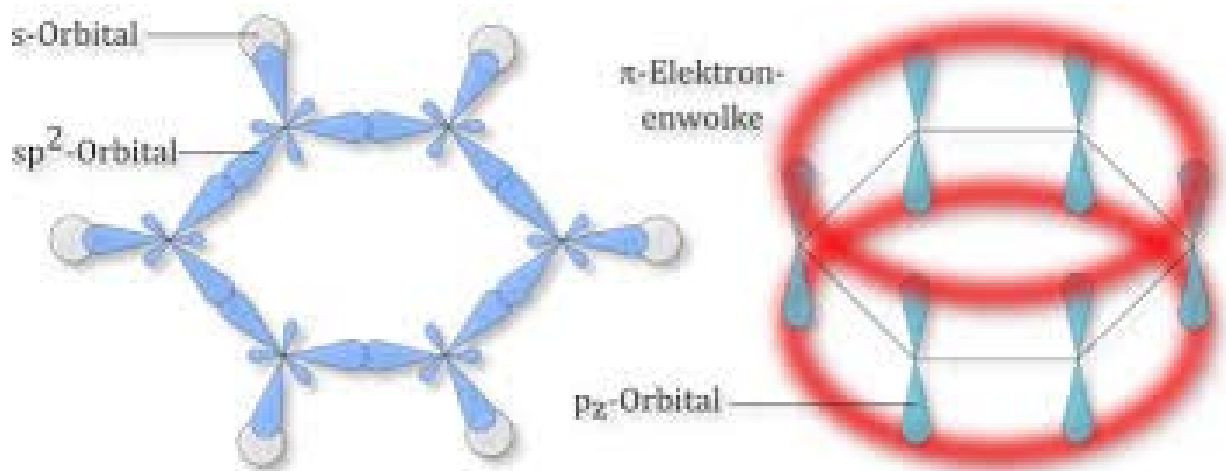


Ein Atom kann zwischen den verschiedenen Hybrid-Systemen mit geringem Energieaufwand wechseln. Es wird die Konfiguration einnehmen, die in der Molekülbindung die Gesamtenergie minimiert.

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.



Eine wichtige Erweiterung dieser Bindungsform ist der Benzol-Ring. Benzol besteht aus sechs sp^2 -hybridisiert Kohlenstoffatome, die in einem sechseckigen Ring angeordnet sind. Jedes Kohlenstoffatom bringt 6 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. Das letzte Elektron besetzt den nicht hybridisierten p_z-Zustand und ist schwächer gebunden. Diese p_z-Elektronen können 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.



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. Ein einzelnes p_z-Elektron bewegt sich im mittleren Potential der Kerne und aller anderen Elektronen einschließlich der anderen p_z-Elektronen. Wir nehmen vernünftigerweise an, dass dieses mittlere Potential ebenfalls eine sechszählige Symmetrie hat.

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

$$\varphi_j(\vec{r}) = \varphi_z(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

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 $\varphi_j(\vec{r})$ 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 $\psi_j(\vec{r})$. Diese Änderung sei durch den Operator C₆ 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. Das erste Argument geht so: Wenn das mittlere Potential sechszählige Symmetrie hat, hat auch der Hamilton-Operator eine sechszählige Symmetrie. Die elektronische Dichteverteilung sollte daher bei Drehung um 60° konstant bleiben.

Hat die Dichteverteilung eine andere Symmetrie als der Hamilton-Operator, spricht man von spontaner Symmetriebrechung. Solche Symmetriebrechungen sind in der Physik eher untypisch und haben, wenn sie dennoch auftauchen, meist einen besonderen Grund. Spontane Symmetriebrechungen kommen z.B. bei Phasenübergängen, bei der Beschreibung der Masse von Elementarteilchen mit Hilfe des Higgs-Bosons oder bei der Inflation des Universums vor. Bei Benzol kommt sie nicht vor.

Damit kann C_6 nur die Phase des Zustands ändern:

$$C_6\psi(\vec{r}) = e^{i\theta}\psi(\vec{r})$$

Wir nehmen an, dass der Zustand nach 6 Drehungen in sich selbst überführt wird, also dass gilt

$$\left(e^{i\theta}\right)^6 = 1$$

Dies 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 größere als 5 sind, erzeugen nur die alten Winkel plus ein Vielfaches von 2π .

Andererseits kann man die Wirkung einer Drehung um 60° auf den Zustand aber auch unmittelbar im Ansatz

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{j=1}^6 c_j \varphi_j(\vec{r})$$

erkennen. 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 $\varphi_{j+1}(\vec{r})$:

$$C_6\psi(\vec{r}) = C_6 \sum_{j=1}^6 c_j \varphi_j(\vec{r}) = \sum_{j=1}^6 c_j C_6 \varphi_j(\vec{r}) = \sum_{j=1}^6 c_j \varphi_{j+1}(\vec{r})$$

Beide Wirkungen von C_6 müssen gleich sein, was folgenden Ausdruck liefert,

$$\sum_{j=1}^6 c_j \varphi_{j+1}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^6 e^{i\theta} c_j \varphi_j(\vec{r}).$$

Da die $\varphi_j(\vec{r})$ linear unabhängig sind, müssen Summanden mit gleichen Funktionen auch gleiche Vorfaktoren haben und man erhält schließlich

$$c_j \varphi_{j+1}(\vec{r}) = e^{i\theta} c_{j+1} \varphi_{j+1}(\vec{r})$$

$$c_j = e^{i\theta} c_{j+1}$$

$$c_{j+1} = c_j e^{-i\theta} = \left(e^{-i\theta}\right)^j c_0$$

wobei c_0 eine durch Normierung festzulegende Konstante ist. Damit lautet der Zustand

$$\psi(\vec{r}) = c_0 \sum_{j=1}^6 \left(e^{i\theta}\right)^j \varphi_j(\vec{r})$$

Da der Winkel θ die sechs Werte

$$\theta_k = \frac{2\pi}{6} k$$

annehmen kann, erhält man insgesamt sechs Lösungen, für jeden Wert von k eine:

$$\psi_k(\vec{r}) = c_0 \sum_{j=1}^6 \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k}\right)^j \varphi_j(\vec{r})$$

Hier haben wir die Zustände gefunden ohne den Hamilton diagonalisiert zu haben. Symmetrieüberlegungen sind offenbar mächtige Werkzeuge und sind in der Molekülphysik ein zentrales Thema (Gruppentheorie).

Die Energie der Zustände erhalten wir aus der Eigengleichung für den Hamilton

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$\int \psi^*(\vec{r}) H\psi(\vec{r}) dV = \int \psi^*(\vec{r}) E\psi(\vec{r}) dV$$

$$\sum_{j,j'} c_j^* c_{j'} \int \varphi_j^*(\vec{r}) H \varphi_{j'}(\vec{r}) dV = E \sum_{j,j'} c_j^* c_{j'} \int \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_{j'}(\vec{r}) dV$$

$$\sum_{j,j'} c_j^* c_{j'} H_{j,j'} = E \sum_{j,j'} c_j^* c_{j'} S_{j,j'}$$

mit den Matrizen

$$H_{j,j'} := \int \varphi_j^*(\vec{r}) H \varphi_{j'}(\vec{r}) dV$$

$$S_{j,j'} := \int \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_{j'}(\vec{r}) dV$$

Um den Grundzustand zu erhalten, muss die Energie minimal sein und daher

$$\frac{dE}{dc_j^*} = 0$$

Man muss also nach E auflösen

$$E = \frac{\sum_{j,j'} c_j^* c_{j'} H_{j,j'}}{\sum_{j,j'} c_j^* c_{j'} S_{j,j'}}$$

und dann Ableiten:

$$\frac{dE}{dc_j^*} = -\frac{\sum_{j,j'} c_j^* c_{j'} H_{j,j'}}{\left(\sum_{j,j'} c_j^* c_{j'} S_{j,j'}\right)^2} \sum_{j'} c_{j'} S_{j,j'} + \frac{\sum_{j'} c_{j'} H_{j,j'}}{\sum_{j,j'} c_j^* c_{j'} S_{j,j'}} = 0$$

$$\sum_{j'} H_{j,j'} c_{j'} = E \sum_{j'} S_{j,j'} c_{j'}$$

Da die Wellenfunktionen benachbarter Atome nur schwach überlappen, kann man nähern

$$S_{j \neq j'} \approx 0$$

$$S_{jj} = 1$$

Die Diagonalelemente

$$H_{j,j} = A$$

beschreiben die Energien der ungestörten p -Orbitale, die wegen der Symmetrie für alle Zustände gleich sind. Außerdem nehmen wir an, dass die Elemente $H_{j \neq j'}$ nur für nächste Nachbarn signifikant groß sind und außerdem alle die gleichen Werte haben, also

$$H_{j,j \pm 1} = B$$

Die Matrixgleichung lautet also

$$\begin{pmatrix} A & B & 0 & 0 & 0 & B \\ B & A & B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & A & B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B & A & B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B & A & B \\ B & 0 & 0 & 0 & B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix}$$

Damit auch das Atom an Platz $j = 1$ und $j = 6$ zwei Nachbarn hat muss man die Definition von H_{ij} für $j = 0$ und $j = 7$ fortsetzen wobei man verwendet, dass $c_0 = c_6$ und $c_7 = c_1$. Dadurch kommen die beiden Einträge in der Matrix rechts oben und links unten zustande. Die erste Zeile der Matrix lautet

$$Ac_1 + Bc_2 + Bc_6 = Ec_1$$

Da wir die Koeffizienten aus der Symmetrieüberlegung kennen, ergibt sich

$$A \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k} \right) + B \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k} \right)^2 + B \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k} \right)^6 = E_k \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k} \right)$$

$$A + B \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k} \right) + B \left(e^{i\frac{2\pi}{6}k} \right)^5 = E_k$$

$$A + Be^{i\frac{2\pi}{6}k} + Be^{i2\pi\frac{5}{6}k} = E_k$$

$$A + Be^{i\frac{2\pi}{6}k} + Be^{-i\frac{2\pi}{6}k} = E_k$$

$$A + 2B \cos\left(\frac{2\pi}{6}k\right) = E_k$$

Mit den Umbenennungen $E_{-1} := E_5$ und $E_{-2} := E_4$ erhält man die Energien

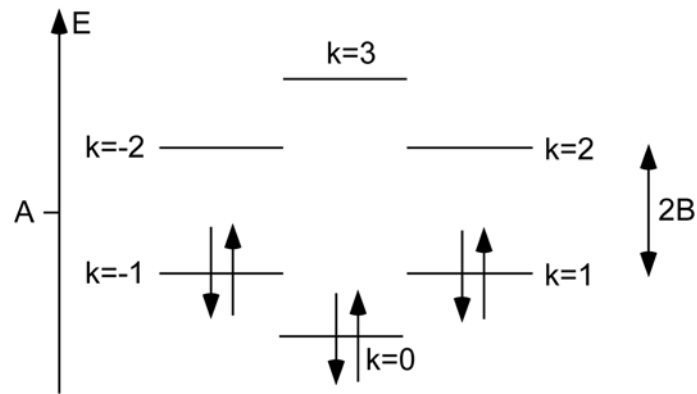
$$E_0 = A + 2B$$

$$E_{\pm 1} = A + B$$

$$E_{\pm 2} = A - B$$

$$E_3 = A - 2B$$

Da die nächsten Nachbarn gebunden sind und B die Energie zwischen den Nachbaratomen beschreibt, ist B negativ. Man erhält also folgendes Termschema:



Die Einteilchenzustände werden wie üblich doppelt 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 $k = 2,3$ ist die Überlagerung destruktiv und die Elektronen meiden die Orte zwischen den Kernen. Die Kerne werden weniger abgeschirmt. Die Bindung ist daher schwach und die Energie maximal.

Wie oben schon erwähnt, kann man den Benzolring als Prototyp für ein System von schwach gebundenen Elektronen in einem eindimensionalen Gitter auffassen. Tatsächlich lässt sich die Symmetrie-Argumentation auf Kristall und Festkörper mit Elektronen in dreidimensionalen Gittern erweitern.

Kapitel 6 Elektron im Magnetfeld

Bisher haben wir Atome unabhängig von der Umgebung betrachtet. Ein Atom oder Molekül befindet sich jedoch meist im Verbund mit anderen Atomen entweder in einem Gas, in einem Festkörper oder in einer Flüssigkeit. Die anderen Teilchen machen sich im Wesentlichen durch ihr elektromagnetisches Feld bemerkbar, das sie am Ort des Atoms erzeugen. Atome können aber auch äußeren elektromagnetischen Feldern wie z.B. dem von Licht ausgesetzt sein. In jedem Fall ist es wichtig zu verstehen, wie sich ein Atom in einem externen Feld verhält. Als einfaches Modellsystem betrachten wir in diesem Kapitel ein einziges Elektron in einem äußeren Magnetfeld. Das Feld kann statisch sein oder zeitabhängig. Wir lernen dadurch die quantenmechanische Beschreibung eines durch äußerer Felder angetriebenen Zweiniveausystems kennen. Dieses Modellsystem ist neben dem harmonischen Oszillator eines der wichtigsten in der Physik überhaupt. Es wird für die Erklärung vieler physikalischer Phänomene verwendet, angefangen bei optischen Anregungen von Atomen bis hin zu Neutrino-Oszillationen in der Teilchenphysik.

6.1 Pauli-Gleichung im homogenen Magnetfeld

Wir beginnen mit der stationären Pauli-Gleichung. Wie wir in Kapitel 4 gesehen haben, liefert die Dirac-Theorie in klassischer Näherung eine Gleichung für ein Elektron im Magnetfeld:

$$E\vec{\psi}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}))^2 + \frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}) \right) \vec{\psi}(\vec{r}) .$$

Ist das Magnetfeld nicht ortsabhängig, zerfällt der Hamilton Operator in einen ortsabhängigen und einen spinabhängigen Teil. In diesem Fall kann man die Wellenfunktion als Produkt aus Ortswellenfunktionen und Spinwellenfunktion ansetzen.

$$\vec{\psi}(r) = u(\vec{r})\vec{\phi} .$$

Einsetzen in die Pauli-Gleichung

$$E \cdot u(\vec{r})\vec{\phi} = \left(\frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}))^2 + \frac{e}{m} \vec{B} \cdot \vec{S} \right) u(\vec{r})\vec{\phi}$$
$$E \cdot u(\vec{r})\vec{\phi} - \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}))^2 u(\vec{r})\vec{\phi} = \frac{e}{m} \vec{B} \cdot \vec{S} \cdot u(\vec{r})\vec{\phi} .$$

und Teilen durch $u(r)$ liefert einen Teil, der nur vom Ort abhängt, und einen Teil, der nur vom Spin abhängt.

$$\underbrace{\left(E - \underbrace{\frac{1}{u(\vec{r})} \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}))^2}_{:=E_p} u(\vec{r}) \right)}_{:=E_s} \vec{\phi} = \frac{e}{m} \vec{B} \cdot \vec{S} \vec{\phi}$$

Beide Teile müssen unabhängig voneinander konstant sein. Man erhält die beiden Gleichungen

$$E_s \vec{\phi} = \frac{e}{m} \vec{B} \cdot \vec{S} \vec{\phi}$$

und

$$\frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}))^2 u(\vec{r}) = E_p u(\vec{r}),$$

wobei

$$E = E_p + E_s$$

Die erste Gleichung beschreibt die Spin-Dynamik, die zweite Gleichung die Bahnbewegung. Im homogenen Magnetfeld entkoppeln Spin und Bahn.

6.2 Landau-Niveaus

Betrachten wir zunächst die Bahnbewegung des Elektrons im Magnetfeld.

6.2.1 Quantenmechanische Lösung

Das Vektorpotential eines homogenen Magnetfeldes in z-Richtung kann man ansetzen als

$$\vec{A} = \frac{B_z}{2} \begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Die Rotation liefert offenbar ein konstantes Magnetfeld in z-Richtung:

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \partial A_y / \partial x - \partial A_x / \partial y \end{pmatrix} = \frac{B_z}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix}.$$

Einsetzen des Vektorpotentials in die Pauli-Gleichung liefert

$$E_p u(\vec{r}) = \frac{1}{2m} \left(p_z^2 + \left(p_x - \frac{1}{2} e B_z y \right)^2 + \left(p_y + \frac{1}{2} e B_z x \right)^2 \right) u(\vec{r}) .$$

Die z-Bewegung kann man durch erneute Variablenseparation abspalten. Mit

$$u(\vec{r}) = u(x, y) \cdot v(z)$$

folgt nach Teilen durch $u(x, y)v(z)$ und Trennen der von z und der von x, y -abhängigen Teile eine Eigengleichung für die z-Bewegung:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \cdot v(z) = E_z \cdot v(z)$$

mit der Lösung

$$v(z) = v_0 e^{ik_z z} .$$

Sie beschreibt eine freie Bewegung in z-Richtung und ist nicht weiter interessant: Das Atome spürt keine Lorentzkraft, wenn Magnetfeld und Geschwindigkeit parallel sind.

Die zweite Eigengleichung beschreibt die interessantere radiale Bewegung

$$\underbrace{(E_p - E_z)}_{E_c} u(x, y) = \frac{1}{2m} \left(\left(p_x - \frac{1}{2} e B_z y \right)^2 + \left(p_y + \frac{1}{2} e B_z x \right)^2 \right) u(x, y) .$$

Mit den Abkürzungen

$$\omega_c := \frac{e}{m} B_z$$

$$Q := \frac{1}{2} x + \frac{1}{e B_z} p_y$$

$$P := p_x - \frac{1}{2} e B_z y$$

erhält man die Gleichung

$$\left(\frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 Q^2 \right) u(x, y) = E_c u(x, y) ,$$

die formal der Gleichung eines harmonischen Oszillator entspricht, vorausgesetzt P und Q vertauschen wie Ort und Impuls, was der Fall ist:

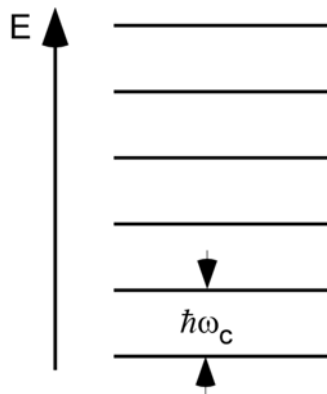
$$[Q, P] = \left[\frac{1}{2} x, p_x \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{eB_z} p_y, -\frac{1}{2} eB_z y \right] = \frac{1}{2} [x, p_x] + \frac{1}{2} [y, p_y] = i\hbar .$$

Damit können die Lösungen des harmonischen Oszillators formal übernommen werden, denn in die Lösungsmethode mit Aufwärts und Abwärtsoperatoren geht nur die Vertauschungsrelation zwischen Orts- und Impulsoperator ein.

Man erhält äquidistante Energieniveaus, die sogenannten Landau-Niveaus, mit einem Energieabstand

$$\Delta E = \hbar\omega_c ,$$

Die Frequenz ω_c nennt man Zyklotronfrequenz.



6.2.2 Halbklassisches Modell

Dasselbe Ergebnis bekommt man mit einem halbklassischen Modell. Wir berechnen die 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:

$$\underbrace{mr\omega^2}_{\text{Zentrifugalkraft}} = \underbrace{e\vec{v} \times \vec{B}}_{\text{Lorentzkraft}} = evB = er\omega B .$$

Auflösen nach der Umlauffrequenz liefert die Zyklotronfrequenz:

$$\omega = \frac{e}{m} B = \omega_c .$$

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 Vielfaches von 2π sein:

$$\phi = k \cdot \underbrace{2\pi r}_{\text{Umfang}} \stackrel{!}{=} n \cdot 2\pi,$$

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:

$$k \cdot r = k \cdot \frac{\hbar k}{m\omega_c} = n.$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2} n \cdot \hbar\omega_c.$$

Umgekehrt kann man k eliminieren und erhält den Radius der Umlaufbahn

$$r = \sqrt{n \cdot \frac{\hbar}{m\omega_c}} = \sqrt{n \cdot \frac{\hbar}{eB}}.$$

Neben der kinetischen Energie gibt es noch die potentielle Energie. Die entsteht durch die Ausrichtung des magnetischen Moments der Bahnbewegung im homogenen Magnetfeld. Das magnetische Moment einer Leiterschleife lautet

$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{A}$$

mit dem Strom I und der vom Leiter umschlossene Fläche \vec{A} . Der Strom entspricht 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

$$|\vec{\mu}| = -\frac{e}{2\pi} \frac{v}{r} \pi r^2 = \frac{e}{2m} m v \cdot r = \frac{e}{2m} \cdot |\vec{L}| = \underbrace{\frac{e\hbar}{2m}}_{=\mu_{\text{Bohr}}} \cdot \frac{|\vec{L}|}{\hbar}$$

oder

$$\frac{\vec{\mu}}{\mu_{\text{Bohr}}} = -\frac{\vec{L}}{\hbar}.$$

Für den g-Faktor der Bahnbewegung

$$\frac{\vec{\mu}}{\mu_{\text{Bohr}}} = -g \frac{\vec{L}}{\hbar}$$

erhält man offenbar den Wert von 1. Die potenzielle Energie ist damit

$$E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} mvrB.$$

Eliminiert man r mit Hilfe der Resonanzbedingung $kr = n$, erhält man schließlich

$$E_{\text{pot}} = \frac{eB}{2m} \hbar kr = \frac{eB}{2m} \hbar n = \frac{1}{2} \hbar \omega_c n.$$

Die kinetische und potentielle Energie sind also gleich groß und die Gesamtenergie lautet

$$E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \hbar \omega_c n.$$

was mit der quantenmechanischen Rechnung identisch ist.

6.3 Zweiniveausystem: Spin im statischen Magnetfeld

Als nächstes betrachten wir die Gleichung für den Spin

$$\left(\frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} \right) \vec{\phi} = E_s \vec{\phi}.$$

Sie entspricht der Eigenwertgleichung für einen Hamiltonoperator der Form

$$\begin{aligned} H &= \frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{e}{m} (S_x \cdot B_x + S_y \cdot B_y + S_z \cdot B_z) \\ &= \frac{e}{m} \frac{\hbar}{2} \left(B_x \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + B_y \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + B_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right). \end{aligned}$$

6.3.1 Larmor Präzession

Für ein homogenes Feld in z-Richtung

$$\vec{B} = B\vec{e}_z$$

folgt

$$E_s \vec{\phi} = \frac{e \hbar}{m} \frac{B_z}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{\phi}.$$

Mithilfe des $g_e = 2$ Faktors der Dirac-Gleichung und der Definition des Bohrschen Magnetons

$$\mu_{Bohr} = \frac{e\hbar}{2m}$$

schreibt sich das als

$$E_s \vec{\phi} = \frac{1}{2} g_e \mu_{Bohr} B_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{\phi} = \frac{1}{2} \hbar \omega_L \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{\phi}.$$

Die Larmor-Frequenz ist dabei definiert als

$$\hbar \omega_L := g_e \mu_{Bohr} B$$

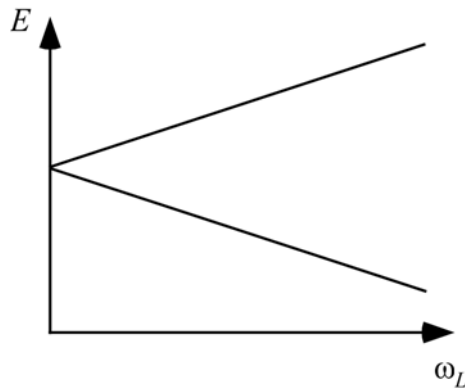
Das Eigenwertsproblem

$$\frac{1}{2} \hbar \omega_L \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{\phi} = E_s \vec{\phi}$$

wird gelöst durch die Zustände und die Eigenwerte

$$\begin{aligned} \vec{\phi}_+ &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & E_+ &= \frac{1}{2} \hbar \omega_L \\ \vec{\phi}_- &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} & E_- &= -\frac{1}{2} \hbar \omega_L \end{aligned}.$$

Die Energie ändert sich also linear mit dem Magnetfeld und man bekommt zwei entartete Zustände bei $B = 0$.



Die Lösungen der entsprechenden zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung lauten also

$$\vec{\phi}_+(t) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_L/2)t}$$

$$\vec{\phi}_-(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega_L/2)t}$$

Der allgemeine Zustand ist eine Überlagerung der beiden Zustände.

$$\vec{\phi}(t) = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_L/2)t} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega_L/2)t}.$$

Wir zerlegen die Koeffizienten in Betrag und Winkel

$$c_1 = |c_1| e^{i\varphi_1} \quad c_2 = |c_2| e^{i\varphi_2}$$

Da wegen der Normierung des Zustands

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

kann man die Beträge als Kreisprojektionen schreiben

$$|c_1| = \cos(\theta) \quad |c_2| = \sin(\theta).$$

und damit

$$c_1 = \cos(\theta) e^{i\varphi_1} \quad c_2 = \sin(\theta) e^{i\varphi_2}$$

θ nennt man Mischungswinkel, wobei $\theta \in (0 \dots \pi/2)$. Der allgemeine Zustand lautet damit

$$\begin{aligned}
\vec{\phi}(t) &= \cos(\theta) e^{i\varphi_1} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_L/2)t} + \sin(\theta) e^{i\varphi_2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega_L/2)t} \\
&= e^{i\varphi_1} e^{-i(\omega_L/2)t} \left(\cos(\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sin(\theta) e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\omega_L t} \right) \\
&= e^{i\varphi_1} e^{-i(\omega_L/2)t} \left(\cos(\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sin(\theta) e^{i(\varphi + \omega_L t)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right)
\end{aligned}$$

mit der Relativphase

$$\varphi := \varphi_1 - \varphi_2.$$

Die übliche anschauliche Darstellung des Zustands eines Zweiniveausystems erhält man, wenn man den Erwartungswert des Spins im Ortsraum

$$\langle \vec{S} \rangle = \begin{pmatrix} \langle S_x \rangle \\ \langle S_y \rangle \\ \langle S_z \rangle \end{pmatrix}$$

betrachtet. Dazu muss man zunächst die einzelnen Komponenten berechnen. Für die x-Komponenten erhält man

$$\begin{aligned}
\langle S_x \rangle &= \left(c_1^* \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega_L/2)t} + c_2^* \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_L/2)t} \right) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \left(c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_L/2)t} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega_L/2)t} \right) \\
&= \frac{\hbar}{2} \left(c_1^* \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega_L/2)t} + c_2^* \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_L/2)t} \right) \left(c_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i(\omega_L/2)t} + c_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega_L/2)t} \right) \\
&= \frac{\hbar}{2} \left(c_1^* e^{i(\omega_L/2)t} c_2 e^{i(\omega_L/2)t} + c_2^* e^{-i(\omega_L/2)t} c_1 e^{-i(\omega_L/2)t} \right) = \frac{\hbar}{2} \left(c_1^* c_2 e^{i\omega_L t} + c_1 c_2^* e^{-i\omega_L t} \right) \\
&= \hbar \operatorname{Re} \left(c_1^* c_2 e^{i\omega_L t} \right)
\end{aligned}$$

Für die y- und z-Komponente erhält man entsprechend

$$\begin{aligned}
\langle S_y \rangle &= -\hbar \operatorname{Im} \left(c_1 c_2^* e^{-i\omega_L t} \right) \\
\langle S_z \rangle &= \frac{\hbar}{2} \left(c_1 c_1^* - c_2 c_2^* \right).
\end{aligned}$$

Einsetzen der Winkeldarstellung von c_1 und c_2 liefert:

$$\langle S_x \rangle = \hbar \operatorname{Re} \left(c_1 c_2^* e^{-i\omega_L t} \right) = \hbar \operatorname{Re} \left(\cos \theta \sin \theta e^{-i\omega_L t + i(\varphi_1 - \varphi_2)} \right)$$

$$\hbar \cos \theta \sin \theta \operatorname{Re} \left(e^{-i\omega_L t + i(\varphi_1 - \varphi_2)} \right) = \frac{\hbar}{2} \sin(2\theta) \cos(\omega_L t - \Delta\varphi)$$

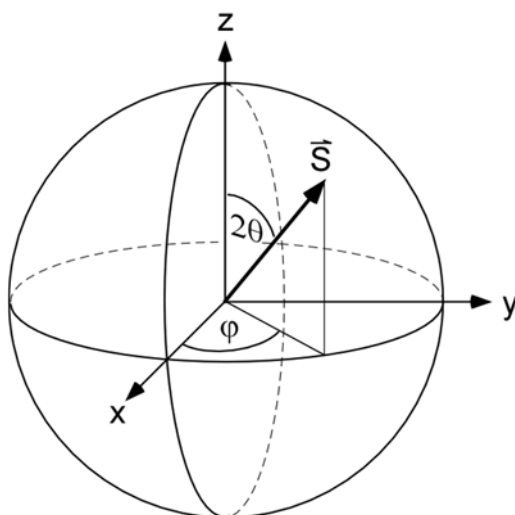
$$\Delta\varphi := \varphi_1 - \varphi_2$$

Entsprechend erhält man

$$\langle S_y \rangle = -\hbar \operatorname{Im} \left(\cos \theta \sin \theta e^{-i\omega_L t + i(\varphi_1 - \varphi_2)} \right) = \frac{\hbar}{2} \sin(2\theta) \sin(\omega_L t - \Delta\varphi)$$

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = \frac{\hbar}{2} \cos(2\theta) .$$

Dies ist gerade die Beschreibung des Spinvektors in Polarkoordinaten mit dem Polwinkel 2θ und dem Azimutwinkel $\varphi = \omega_L t - \Delta\varphi$. Die Darstellung des Spinzustands als Punkt 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 mit $0 < \theta < 45^\circ$, rotiert der Spin in der x-y-Ebene mit der Larmor-Frequenz.

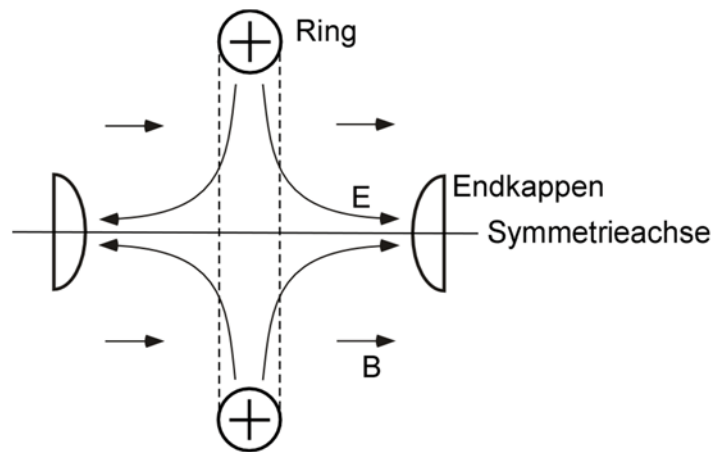
Im Fall des Spins im Magnetfeld liegt der Zustand mit Spin parallel zum Magnetfeld („Spin up“-Zustand) energetisch höher. Da wegen der negativen Ladung des Elektrons der Spin und das magnetische Moment antiparallel stehen, sind in diesem Zustand auch das magnetische Moment und das Magnetfeld antiparallel orientiert, was wegen $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ der energetisch höhere Zustand ist.

Diese Darstellung beschränkt sich nicht nur auf echte Spin-Systeme sondern findet sich auch für beliebige Zwei-Niveausysteme in ganz unterschiedlichen Bereichen der Physik. Betrachtet man z.B. ein Teilchen in einem Doppelmuldenpotential und beschränkt sich auf die beiden Möglichkeiten, das Teilchen entweder im Grundzustand der linken Mulde oder im Grundzustand der rechten Mulde zu finden, so könnte man denselben Hamilton Operator verwenden. Später werden wir das Modell auch auf optische Übergänge zwischen zwei

elektronischen Niveaus in einem Atom anwenden. Solche Zweiniveausysteme mit völlig anderer Interpretation nennt man manchmal auch Pseudospin-Systeme. Den allgemeinen Zustand eines Zweiniveausystems kann man sich immer als Vektor in einem fiktiven Ortsraum veranschaulichen.

6.3.2 Penning-Falle

Als Beispiel betrachten wir ein Experiment, mit dem der g-Faktor des Elektrons gemessen wurde. Ausgangspunkt ist die Präparation eines einzelnen Elektrons in einer so genannten Penning-Falle. 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. Elektronen 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 Elektronen auf Kreisbahnen, so dass sie nicht auf den Ring fallen können. Es bilden sich Landau-Niveaus aus und das Elektron ist in der Anordnung gefangen.



Benutzt man starke Magnetfelder von etwa $1\text{T} = 10000\text{ Gauß}$ (zum Vergleich: Erdmagnetfeld 0.5 Gauß), liegt die Zyklotronfrequenz im oberen Mikrowellenbereich:

$$\omega_c = \frac{e}{m} B = 2\pi \times 27\text{GHz} .$$

Bei diesen hohen Frequenzen ist die Beschleunigung des Elektrons so groß, dass es beginnt, elektromagnetische Wellen abzustrahlen oder auch aufzunehmen. Dadurch thermalisiert das Elektron mit der Schwarzkörperstrahlung der Umgebung. Die ganze Anordnung kommt deshalb in einen Kryostat, also eine Metallkammer, die man auf tiefe Temperaturen absenken kann. Kühlt man mit flüssigem Helium, erhält man eine Temperatur von 4K . Die entsprechende thermische Energie $k_B T$ entspricht einer Frequenz von etwa 90GHz . Das Elektron besetzt dann also nur wenige Landau-Niveaus.

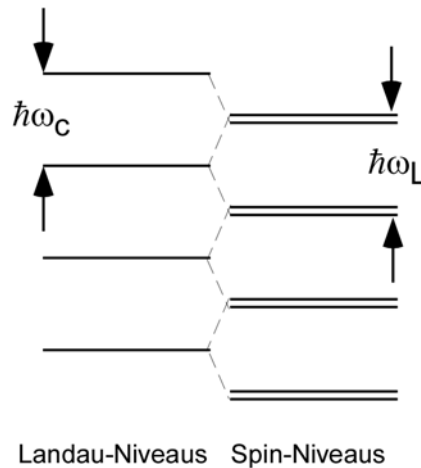
Wir betrachten das Termschema des Elektrons in der Penning-Falle. Neben den Landau-Zuständen mit den Energien

$$E_L = n\hbar\omega_c$$

gibt es noch die beiden Spin-Zustände mit den Energien

$$E_s = \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_L.$$

Für einen g-Faktor von exakt $g = 2$ ist die Larmor-Frequenz und die Zyklotron-Frequenz identisch, $\omega_c = \omega_L$, und die durch die Spin-Energie aufgespaltenen Niveaus sind entartet. Tatsächlich ist aber der g-Faktor nicht exakt 2, sondern etwas größer. Die Larmor-Frequenz ist daher etwas größer als die Zyklotronfrequenz und man erhält Paare von fast entarteten Energien.



Durch Messen dieser kleinen Energiedifferenz kann man dann den g-Faktor bestimmen. Um die Energieniveaus des Elektrons in der Penningfalle zu messen, regt man Übergänge zwischen den Zuständen an. Dies gelingt durch ein zusätzliches Wechselfeld in x-Richtung. Hat dieses Feld eine ganz bestimmte Frequenz, reagiert das Elektron und ändert seinen Zustand. Durch genaue Bestimmung der Frequenz, bei der dies geschieht, erhält man den energetischen Abstand der beiden beteiligten Zustände. Man misst also das Energiespektrum durch Anregungsspektroskopie. Wir haben hier ein einfaches Modellsystem vorliegen, an dem wir die Physik der Anregung durch ein Wechselfeld im Detail studieren können. Bevor wir uns dies genauer anschauen werfen wir noch einen Blick auf das Ergebnis des Experiments. Für den g-Faktor des Elektrons erhält man

$$g_e = 2.0023193043622$$

mit einer Messgenauigkeit von

$$\frac{\Delta g}{g} \approx 10^{-11}.$$

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

$$\sigma = \frac{\Delta a}{a} \approx 10^{-9}$$

bestimmt werden. Die Abweichung vom Wert der Dirac-Theorie erklärt sich durch die Quantenelektrodynamik also die Theorie des quantisierten elektromagnetischen Feldes. Details führen hier zu weit. Diese Korrekturen können allerdings mit sehr großer Genauigkeit numerisch bestimmt werden. Die Differenz zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert beträgt

$$a_{\text{theoretisch}} - a_{\text{experimentell}} = -2\sigma ,$$

die Theorie wird also weitgehend auf neun Stellen genau bestätigt mit einer nur kleinen, nicht wirklich signifikanten Abweichung.

6.3.4 Statische Störung

Um die Anregung von Übergängen zwischen den Niveaus des Elektrons in der Penningfalle zu verstehen, betrachten wir zunächst die Störung des Systems durch ein zusätzliches statisches Feld in x-Richtung. Es entsteht ein homogenes Feld mit zusätzlicher Komponente in x-Richtung

$$\vec{B} = B\vec{e}_z + B_x\vec{e}_x$$

Die Eigengleichung für den Spin lautet jetzt

$$E_s\vec{\phi} = \left(\frac{e}{m}\vec{S} \cdot \vec{B}\right)\vec{\phi}$$

$$E_s\vec{\phi} = \frac{\hbar}{2} \left(\underbrace{\frac{e}{m} B_x}_{:=\Omega} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \omega_L \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \vec{\phi} .$$

Den Vorfaktor vor der x-Matrix kann man zu einer Frequenz

$$\Omega := \frac{e}{m} B_x$$

zusammenfassen. Umformen liefert

$$\begin{pmatrix} \hbar\omega_L - 2E & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & -\hbar\omega_L - 2E \end{pmatrix} \vec{\phi} = 0 .$$

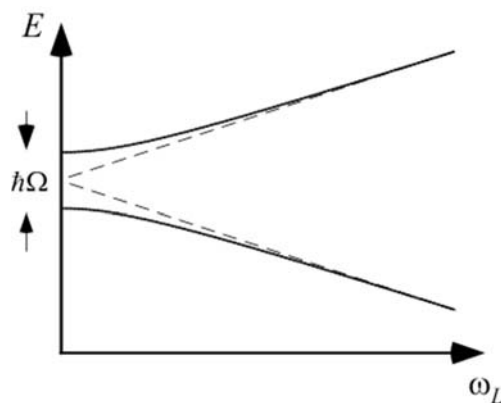
Dies ist ein lineares Gleichungssystem mit der charakteristischen Gleichung

$$\det \begin{pmatrix} \hbar\omega_L - 2E & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & -\hbar\omega_L - 2E \end{pmatrix} = (\hbar\omega - 2E)(-\hbar\omega - 2E) - \hbar^2\Omega^2 = 0 .$$

Sie hat die beiden Lösungen

$$E_{1,2} = \pm \frac{\hbar}{2} \sqrt{\omega_L^2 + \Omega^2} .$$

Ohne Störung, d.h. für $\Omega = 0$, steigt die Energie linear mit dem Magnetfeld in z-Richtung an. Das hatten wir oben in Abschnitt 6.3.1 schon gesehen. Mit der Störung bekommt man den größten Effekt am Kreuzungspunkt an dem die beiden ungestörten Zustände entartet sind. Dort hebt die Störung die Entartung auf. Die Energieniveaus stoßen sich ab und man erhält eine so genannte Antikreuzung (englisch: "avoided crossing" oder "anticrossing").



Die Eigenzustände des gestörten Systems sind Zustände eines zweidimensionalen Hilbert-raums.

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} \quad \text{Eigenzustand zu } E_1$$

$$\vec{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{pmatrix} \quad \text{Eigenzustand zu } E_2 .$$

Da der Hamiltonoperator reell ist, können wir uns auf reellwertige Vektoren beschränken. Eingesetzt in obiges Gleichungssystem ergibt für $E=E_1$

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{2E_1 - \hbar\omega_L}{\hbar\Omega} = \sqrt{\left(\frac{\omega_L}{\Omega}\right)^2 + 1} - \frac{\omega_L}{\Omega}$$

bzw. für $E=E_2$

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{2E_2 - \hbar\omega_L}{\hbar\Omega} = -\sqrt{\left(\frac{\omega_L}{\Omega}\right)^2 + 1} - \frac{\omega_L}{\Omega} .$$

Die Normierung ergibt eine zusätzliche Bedingung:

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 = 1 = \beta_1^2 + \beta_2^2 .$$

Diese unübersichtlichen Ausdrücke vereinfachen sich, wenn man die Zustände des zweidimensionalen Hilbertraums wie in Abschnitt 6.3.1 mit Hilfe von Polarkoordinaten schreibt.

$$\alpha_1 = \cos \theta, \quad \alpha_2 = \sin \theta$$

$$\beta_1 = -\sin \theta, \quad \beta_2 = \cos \theta .$$

Die Normierungsbedingung ist dann automatisch erfüllt und man hat nur noch den Mischungswinkel θ als einzigen Parameter. Man kann ihn leicht berechnen:

$$\tan \theta = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \sqrt{\left(\frac{\omega_L}{\Omega}\right)^2 + 1} - \frac{\omega_L}{\Omega} .$$

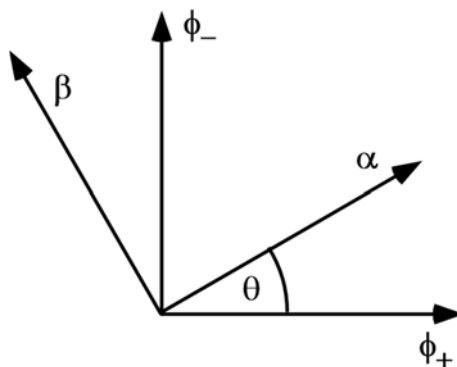
Mit dem allgemeinen Zusammenhang

$$\tan(2\theta) = \frac{2 \tan(\theta)}{1 - \tan^2(\theta)}$$

erhält man den einfachen Ausdruck

$$\tan(2\theta) = \frac{\Omega}{\omega_L} .$$

Der Mischungswinkel eines Zweiniveausystems ist also auf einfache Weise mit den beiden einzigen Parametern des Hamiltonoperators verknüpft.



Der Mischungswinkel ist gerade der Winkel, um den die Eigenbasis des gestörten Hamiltonoperators gegenüber der Eigenbasis des ungestörten Hamiltonoperators gedreht ist.

Betrachten wir nun noch die Orientierung des Spins im Ortsraum. Der Erwartungswert von $\langle \vec{s} \rangle$ für den Zustand α berechnet sich zu

$$\frac{2}{\hbar} \langle S_z \rangle = \vec{\alpha} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{\alpha} = \cos 2\theta$$

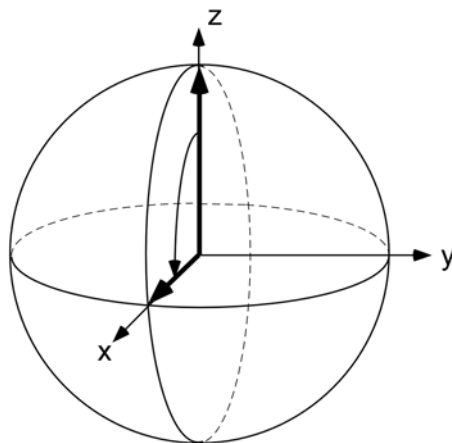
$$\frac{2}{\hbar} \langle S_x \rangle = \vec{\alpha} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \vec{\alpha} = \sin 2\theta$$

$$\frac{2}{\hbar} \langle S_y \rangle = \vec{\alpha} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \vec{\alpha} = 0$$

Der Spinvektor im Ortsraum lautet also

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{\hbar}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sin 2\theta \\ 0 \\ \cos 2\theta \end{pmatrix}.$$

Der Spin dreht sich durch die Störung in der x-z-Ebene um den doppelten Mischungswinkel. Ist das Feld in x-Richtung viel größer als Feld in z-Richtung geht der Mischungswinkel gegen 45° und der Erwartungswert des Spins ist nur für S_x von Null verschieden. Der Spin steht dann parallel zur x-Achse.



Der Erwartungswert für den Zustand β lautet

$$\langle \vec{S} \rangle = -\frac{\hbar}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sin 2\theta \\ 0 \\ \cos 2\theta \end{pmatrix}.$$

Der Spin des Zustands β ist also relativ zum Zustand α am Ursprung gespiegelt. Im Ortsraum zeigt der Spin in den Zuständen α und β damit in entgegengesetzte Richtungen.

6.4 Zeitabhängige Störungen

Wenn wir Änderungen des Systems von außen bewirken wollen, muss die Störung ein und ausgeschaltet werden. Geschieht dies genügend langsam, folgt das System der Störung adiabatisch. d.h. das System ist immer in einem Eigenzustand des momentanen Hamilton. Bei genügend schnellen Störungen kann das System nicht mehr folgen und bildet Überlagerungen von Eigenzuständen. Bei schnell oszillierenden Störungen kann man gezielt zwei Eigenzustände des ungestörten Systems ineinander überführen d.h. man induziert einen Übergang.

6.4.1 Adiabatische Störungen

Ändert sich das störende Magnetfeld in x-Richtung nur langsam, kann man die so genannte adiabatische Näherung machen. Dazu betrachten wir einen Hamilton mit langsamer Zeitabhängigkeit und versuchen, die dazu gehörige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d\vec{\varphi}}{dt} = H(t) \cdot \vec{\varphi}$$

durch den Ansatz

$$\vec{\varphi}(t) = e^{-i\omega t} \cdot \vec{u}(t),$$

zu lösen. Die Frequenz ω wird so gewählt, dass $u(t)$ sich zeitlich nur langsam ändert. (Für eine Elektron im Magnetfeld z.B. ist sinnvollerweise $\omega = \omega_L$). Einsetzen des Ansatzes liefert

$$i\hbar \dot{\vec{\varphi}}(t) = i\hbar(-i\omega)e^{-i\omega t} \cdot \vec{u}(t) + i\hbar e^{-i\omega t} \cdot \dot{\vec{u}}(t) = H(t) \cdot e^{-i\omega t} \cdot \vec{u}(t)$$

also

$$\hbar\omega \cdot \vec{u}(t) + i\hbar \dot{\vec{u}}(t) = H(t) \cdot \vec{u}(t).$$

Die Näherung besteht jetzt darin, den zweiten Term auf der linken Seite wegzulassen. Das geht dann, wenn

$$i\dot{\vec{u}}(t) \ll \omega \cdot \vec{u}(t).$$

Die Näherung ist gut, wenn der Exponentialfaktor im Ansatz tatsächlich bereits den Großteil der Zeitabhängigkeit erfasst und sich u nur noch langsam ändert. Für $u(t)$ erhält man die Gleichung

$$H(t) \cdot \vec{u}(t) = \hbar\omega \cdot \vec{u}(t).$$

Dies ist eine "stationäre Gleichung" für $u(t)$ zum momentanen Hamilton $H(t)$. Man löst für jeden Zeitpunkt die stationäre Gleichung und reiht die Lösungen dann zeitlich aneinander.

Als Beispiel betrachten wir einen Spin in einem homogenen Magnetfeld, das langsam seine Richtung ändert. Wandert der Spin mit oder behält er seine Richtung bei?

Wir schreiben das Magnetfeld als Funktion des sich zeitliche ändernden Drehwinkels $\delta(t)$,

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_x \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} = B_0 \begin{pmatrix} \sin \delta(t) \\ 0 \\ \cos \delta(t) \end{pmatrix}.$$

Der Hamilton-Operator lautet damit

$$\begin{aligned} H &= \frac{e}{m} (S_x B_x + S_z B_z) \\ &= \frac{e}{m} B_0 (S_x \sin \delta(t) + S_z \cos \delta(t)) \\ &= \omega_L (S_x \sin \delta(t) + S_z \cos \delta(t)) \end{aligned}$$

In adiabatischer Näherung erhält man die quasistationäre Gleichung:

$$\omega_L (S_x \sin \delta(t) + S_z \cos \delta(t)) \cdot \vec{u}(t) = \hbar \omega \cdot \vec{u}(t).$$

Einsetzen der Spinmatrizen liefert

$$\hbar \omega_L \cdot \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \delta(t) & \sin \delta(t) \\ \sin \delta(t) & -\cos \delta(t) \end{pmatrix} \cdot \vec{u}(t) = \hbar \omega \cdot \vec{u}(t)$$

oder

$$\begin{pmatrix} \cos \delta(t) - \frac{2\omega}{\omega_L} & \sin \delta(t) \\ \sin \delta(t) & -\cos \delta(t) - \frac{2\omega}{\omega_L} \end{pmatrix} \cdot \vec{u}(t) = 0.$$

Das Gleichungssystem muss man lösen. Die Determinante der Matrix ist Null, wenn

$$\omega = \pm \frac{\omega_L}{2}.$$

Für das positive Vorzeichen erhält man den zugehörigen Eigenzustand durch Lösen des Gleichungssystems

$$\begin{pmatrix} \cos \delta(t) - 1 & \sin \delta(t) \\ \sin \delta(t) & -\cos \delta(t) - 1 \end{pmatrix} \cdot \vec{u}(t) = 0$$

mit dem Ergebnis

$$\vec{u}_1(t) = \begin{pmatrix} \cos(\delta/2) \\ \sin(\delta/2) \end{pmatrix}.$$

Die negative Eigenfrequenz liefert den dazu orthogonalen Eigenzustand

$$\vec{u}_2(t) = \begin{pmatrix} -\sin(\delta/2) \\ \cos(\delta/2) \end{pmatrix}.$$

Die Eigenbasis dreht sich im Spinraum halb so schnell wie das Magnetfeld im Ortsraum. Eine vollständige Drehung im Ortsraum führt nur zu einer halben Drehung im Spinraum oder einem Vorzeichenwechsel. Die Zustände sind invariant unter einer Drehung von 4π ! Das ist nicht weiter schlimm, denn bei der Bildung von Erwartungswerten und Betragsquadraten hebt sich der Vorzeichenwechsel wieder heraus, so dass die Observablen wieder invariant sind unter einer Drehung um 2π . Bei Interferenzexperimenten kann das Vorzeichen des Zustands jedoch durchaus eine Rolle spielen. Insbesondere gibt es in der Quanteninformationsverarbeitung ein Vorschlag zur Erzeugung eines Quantengatters, der gerade auf diesem Vorzeichenwechsel basiert ("Cirac-Zoller quantum gate").

6.4.2 Harmonisch zeitabhängige Störungen

Die wichtigste Form der zeitabhängigen Störung eines Zweiniveausystems ist die Störung durch ein Wechselfeld in x- oder y-Richtung oder beidem mit einer bestimmten relativen Phaselage. Wir beschränken uns hier auf eine harmonische Störung in x-Richtung mit der Frequenz ω und der Stärke B_x . Das Magnetfeld hat dann die Form

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_x \cos \omega t \\ 0 \\ B \end{pmatrix}.$$

Der Hamilton

$$H = \frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

lautet jetzt

$$H(t) = \underbrace{\frac{1}{2} \hbar \omega_L \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{H_0} + \underbrace{\hbar \Omega \cos(\omega t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{H_i(t)},$$

wobei die "Rabi-Frequenz" definiert als

$$\Omega := \frac{1}{2} \frac{e}{m} B_x.$$

Sie unterscheidet sich von der oben für statische Störungen verwendeten Frequenz Ω durch einen Faktor 2. Der Hamilton-Operator ist zeitabhängig und beschreibt daher kein abgeschlossenes System mehr. Die Energie des Zweiniveausystems ist keine Erhaltungsgröße sondern zeitabhängig.

Beschreibt man die zeitlich sich ändernden Zustände als Linearkombinationen der zeitlich konstanten Basiszustände des ungestörten Hamiltons, müssen sich offenbar die Linearkoeffizienten zeitlich ändern. Wir machen daher den Ansatz

$$\vec{\psi}(t) = c_1(t) \vec{\phi}_+(t) + c_2(t) \phi_-(t) = c_1(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_L}{2}t} + c_2(t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\frac{\omega_L}{2}t}$$

Einsetzen in Schrödinger-Gleichung

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

liefert zwei Gleichungen für die beiden Koeffizienten:

$$i\dot{c}_1 = \Omega \cos \omega t e^{i\omega_L t} \cdot c_2$$

$$i\dot{c}_2 = \Omega \cos \omega t e^{-i\omega_L t} \cdot c_1.$$

Typischerweise sucht man als nächstes nicht nach Lösungen dieser Gleichungen sondern geht zu den analogen Gleichungen für die so genannte "Dichtematrix" über. Das hat den Vorteil, dass man mit physikalisch interpretierbaren Größen hantiert und dass man später Dämpfungseffekte einfach beschreiben kann. Dazu werden die Koeffizienten zu folgender Dichtematrix kombiniert.

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

Aufgrund ihrer Definition ist die Dichtematrix hermitesch. Die Diagonalelemente sind reell und identisch mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Zustände. Wegen der Normierung der Wahrscheinlichkeit ist daher $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$. Zusammen mit der Hermitezität erhält man zwei Bedingungen, so dass von den vier Einträgen der Matrix nur zwei unabhängig sind, nämlich ρ_{11} und ρ_{12} , wobei ρ_{11} reell und ρ_{12} komplex ist. Die Nebendiagonalelemente ρ_{12} heißen Kohärenzen. Später beschreiben wir mit dem Modell auch optische Übergänge in Atomen. Die Kohärenzen erweisen sich dann als proportional zum Dipolmoment, das im Atom durch das elektrische Feld des Lichts induziert wird.

Mit den Differential-Gleichungen für die Koeffizienten kann man Differentialgleichungen für die Komponenten der Dichtematrix ableiten (Übung). Man erhält

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{11} &= -\dot{\rho}_{22} = i\Omega \cos \omega t \left(e^{-i\omega_L t} \rho_{12} - e^{i\omega_L t} \rho_{21} \right) \\ \dot{\rho}_{12} &= \dot{\rho}_{21}^* = i\Omega \cos \omega t \cdot e^{i\omega_L t} \left(\rho_{11} - \rho_{22} \right)\end{aligned}$$

Diese Gleichungen kann man in der so genannte Drehwellennäherung (englisch: "rotating wave approximation") lösen. Sie ist dann gültig, wenn die Störfrequenz ω und die Bohrfrequenz ω_0 ähnlich sind. Dazu betrachten wir die zeitabhängigen Terme der Form:

$$\cos \omega t \cdot e^{\pm i\omega_L t} = \frac{1}{2} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) e^{\pm i\omega_L t} = \frac{1}{2} \left[e^{i(\omega \pm \omega_L)t} + e^{-i(\omega \mp \omega_L)t} \right]$$

Für $\omega \sim \omega_0$ entwickeln sich die Terme mit positivem Vorzeichen zeitlich viel schneller als die mit negativem Vorzeichen. Für die Drehwellennäherung nehmen wir an, dass sich die schnellen Terme mit positiven Vorzeichen auf der Zeitskala, auf der sich die Zustände ändern, zeitlich herausmitteln.

Ignoriert man die schnell drehenden Terme erhält man die so genannten Bloch-Gleichungen:

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

Diese Gleichungen kann man lösen. Für Atome, die anfänglich im Grundzustand („spin down“) sind, also für den Anfangswert

$$c_1(t=0) = 0,$$

erhält man für die Besetzung des angeregten Zustands („spin up“).

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

mit der Verstimmung

$$\delta := \omega - \omega_L,$$

der bereits oben definierten Rabi-Frequenz

$$\Omega := \frac{1}{2} \frac{e}{m} B_0$$

und der "verstimmten Rabi-Frequenz"

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

Für den Grundzustand erhält man

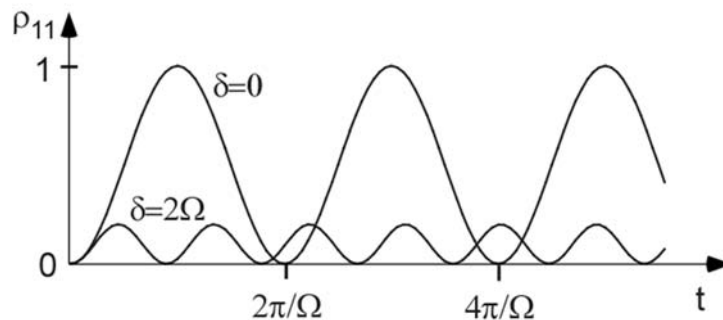
$$\rho_{22}(t) = 1 - \rho_{11}(t)$$

und für die Kohärenzen

$$\rho_{12}(t) = \frac{\Omega}{\tilde{\Omega}} \sin\left(\frac{1}{2}\tilde{\Omega}t\right) e^{i\delta t} \times \left\{ \cos\left(\frac{1}{2}\tilde{\Omega}t\right) - \frac{\delta}{\tilde{\Omega}} \sin\left(\frac{1}{2}\tilde{\Omega}t\right) \right\}$$

$$\rho_{12}(t) = \rho_{21}^*(t).$$

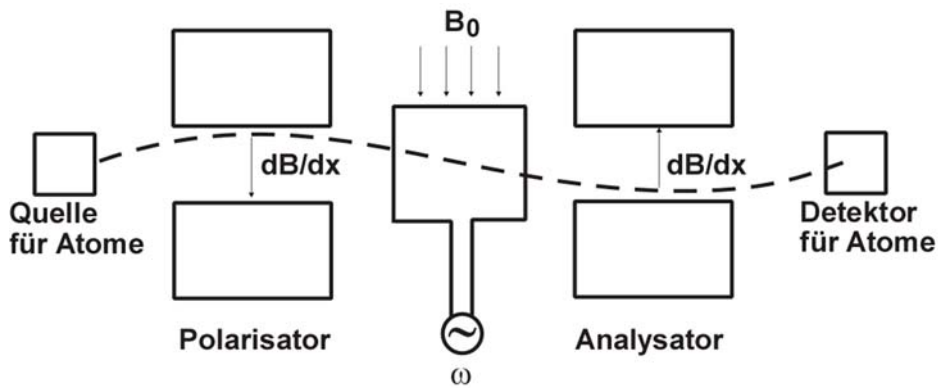
Die Besetzung der Zustände oszilliert mit der Zeit. Die Oszillationsfrequenz nimmt mit der Verstimmung zu, wobei die Oszillationsamplitude abnimmt. Der Grundzustand geht also nur bei verschwindender Verstimmung, $\delta = 0$, vollständig in den angeregten Zustand über. Man spricht dann von einer Resonanz. Je größer die Verstimmung ist, umso kleiner wird die maximale Wahrscheinlichkeit, das System im Grundzustand („spin-down“) zu finden.



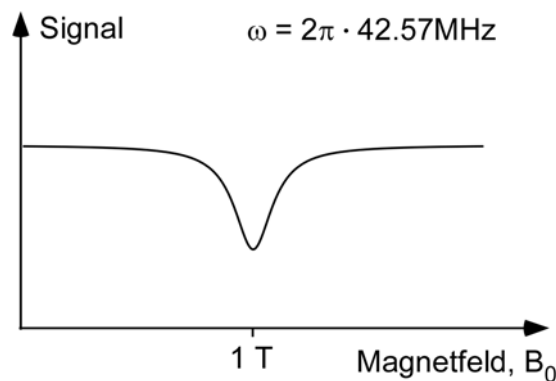
6.4.3 Kernspinresonanz

Als Beispiel, das durch das Modell sehr gut beschrieben wird, betrachten wir die Kernspinresonanz, die in der Medizin als MRT (Magnetresonanz-Tomographie) eine große Rolle spielt. Untersucht werden Atome und Moleküle mit verschwindendem Spin der Hülle z. B. Hg, Cu, C, S, H₂O, CaO, CO₂, H₂, NH₃. Es gibt also eine ganze Reihe biologisch und medizinisch interessanter Verbindungen, bei denen das Hüllmoment verschwindet und daher das gesamte magnetische Moment nur durch den Kern erzeugt wird. Am wichtigsten ist dabei Wasser. Es kommt überall im Körper vor und eignet sich daher für medizinische Anwendungen. Da der Kernspin von O₁₆ Null ist, basiert der Kernspin von Wasser auf den Kernspins der beiden Wasserstoffkerne, also den Protonen.

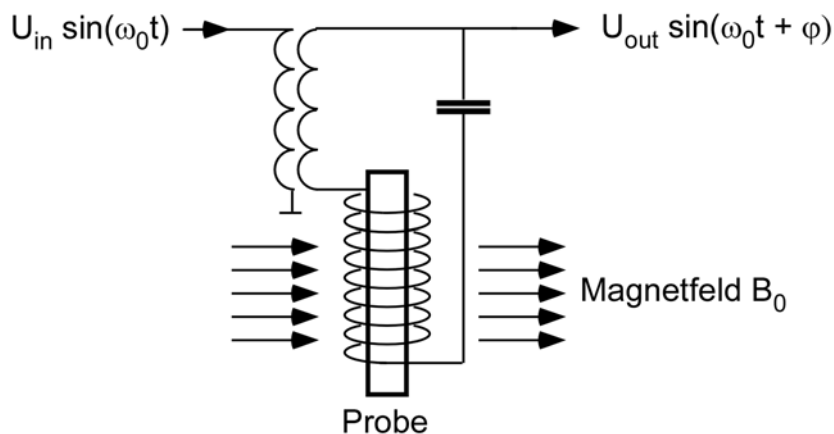
Werfen wir zunächst einen Blick auf die historische Apparatur von I. Rabi, der sich ab 1930 für Kernspins zu interessieren begann und für seine Arbeiten 1944 den Nobelpreis bekam. Aufgrund der großen Kernmasse sind die magnetischen Momente von Atomkernen allerdings viel kleiner als das magnetische Moment des Elektrons. Mit einer Stern-Gerlach-Apparatur war den Kernmomenten nicht beizukommen. Er hat deren Apparatur daher weiterentwickelt.



Wie bei 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 in z-Richtung und einem schwächeren magnetisches Wechselfeld in x-Richtung. Hier erfolgt die Anregung. 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, wie das Atom im zweiten Magnet weiter 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. Für 1T liegt die Larmor-Frequenz für H_2 (Kernspin 1) bei 42MHz



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 $\varphi(B)$ und Stärke $U_{\text{out}}(B)$ 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 Wasserstoffkerne von Wassermolekülen werden angeregt. Ähnlich wie in einer Mikrowelle wird das Wasser in der Probe warm. Es fließt also Energie aus dem Schwingkreis in die Probe, wodurch der Schwingkreis gedämpft wird. Damit reduziert sich die Spannung im Schwingkreis, es ändert sich aber auch die Relativphase zwischen der antreibenden Spannung und der Spannung im Schwingkreis. Für beide Größen erhält man bei Variation des statischen Feldes eine Resonanzkurve.

Allgemein sind bei MRT-Verfahren hohe Magnetfelder wichtig damit die Energiedifferenz zwischen den beiden Kernspinzustände möglichst hoch ist. Sie wird aber auch bei sehr starken Magnetfeldern immer noch wesentlich kleiner sein als die thermische Energie bei Raumtemperatur. Bei Zustände sind daher thermisch fast gleich besetzt. Laut Einsteinschen Ratenmodell ist die spontane Zerfallsrate ist bei den niedrigen Frequenzen vernachlässigbar klein. Die Raten für die Absorption

$$\gamma_1 = N_1 \cdot B_{1,2} \cdot W$$

und die stimulierte Emission

$$\gamma_2 = N_2 \cdot B_{2,1} \cdot W$$

führen zu einer Nettorate von

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (N_1 - N_2) \cdot B_{1,2} \cdot W,$$

die bei Gleichbesetzung, $N_1 = N_2$, offenbar verschwindet. Die Größe tatsächlichen thermischen Besetzungsdifferenz ist durch die Boltzmann-Faktoren gegeben:

$$N_1 - N_2 = N \cdot e^{-E_1/k_B T} - N \cdot e^{-E_2/k_B T} = N \cdot e^{-E_1/k_B T} \left(1 - e^{-(E_2-E_1)/k_B T}\right)$$

oder

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} = \frac{N}{N_1} \cdot e^{-E_1/k_B T} \left(1 - e^{-(E_2-E_1)/k_B T}\right) = 1 - e^{-(E_2-E_1)/k_B T}.$$

Für H_2 in einem Feld von 1T erhält man für Raumtemperatur (300K)

$$\frac{E_2 - E_1}{kT} = \frac{\hbar \omega_c}{kT} = \frac{\hbar \cdot 2\pi \cdot 42\text{MHz}}{k \cdot 300\text{K}} = 6.3 \times 10^{-6}$$

oder

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} = 1 - e^{-6.3 \times 10^{-6}} \approx 6.3 \times 10^{-6}.$$

Nur diese winzige Asymmetrie zugunsten des Grundzustands verursacht die Dämpfung des Schwingkreises. Also: je höher das Feld, umso größer das Signal. Kernspintomographen verwenden oft supraleitende Magnete und sind auch deshalb so teuer.

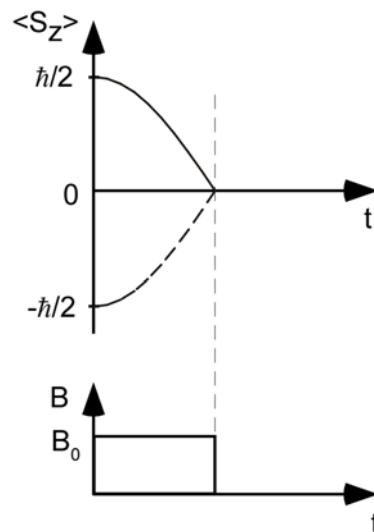
6.4.4 Spinecho, freier Induktionszerfall und chemische Verschiebung

Ein Problem bei der Magnetresonanzspektroskopie sind inhomogene Magnetfelder. Leicht unterschiedliche Magnetfeldstärken führen an verschiedenen Stellen in der Probe zu verschiedenen Larmor-Frequenzen. Das Signal wird dadurch inhomogen verbreitert und dadurch schwächer. Mit einem Trick kann man jedoch auch in inhomogenen Feldern starke Signale bekommen. Dazu benötigt man gepulste Wechselfelder.

Man unterscheidet verschiedene Pulstypen. Bei einem " $\pi/2$ -Puls" schaltet man das Wechselfeld nur solange ein, bis, bei resonanter Wechselwirkung, der Spinvektor im Ortsraum sich gerade um 90° um die y-Achse gedreht hat. Die Dauer $t_{\pi/2}$ des Pulses erfüllt die Bedingung

$$\Omega t_{\pi/2} = \pi/2.$$

Startet man mit einem Energie-Eigenzustand wird der Mischungswinkel bei einem $\pi/2$ -Puls von 0° auf 45° erhöht. Die neuen Eigenzustände sind die symmetrische und antisymmetrische Linearkombination der Anfangszustände. Die Wahrscheinlichkeit für den angeregten Zustand ist gerade $1/2$, genau wie für den Grundzustand. Der Erwartungswert für die z-Komponente des Spins verschwindet.

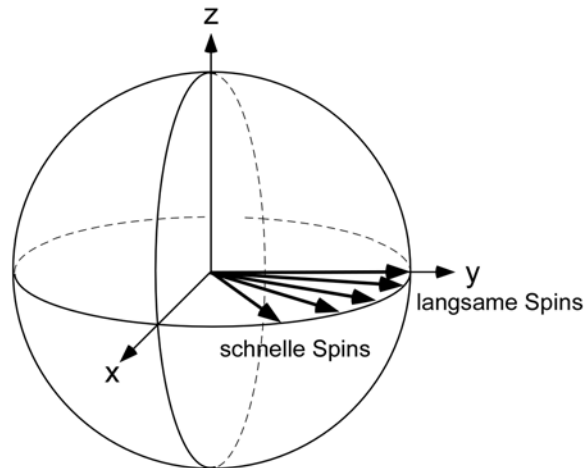


Ein π -Puls ist doppelt so lang. Die Pulslänge t_π erfüllt die Bedingung

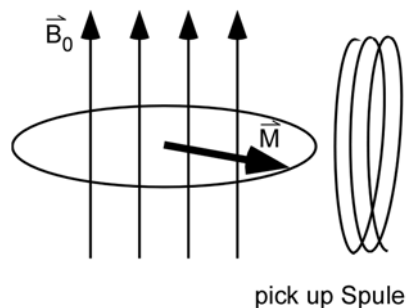
$$\Omega t_\pi = \pi.$$

Der Puls dreht den Spin im Ortsraum um 180° um die y-Achse, was einer Spiegelung an der y-Achse gleichkommt. Zum Beispiel invertiert er das System vom „Spin-up“-Zustand in den „Spin-down“-Zustand und umgekehrt. Der Mischungswinkel wächst von 0 Grad auf 90 Grad.

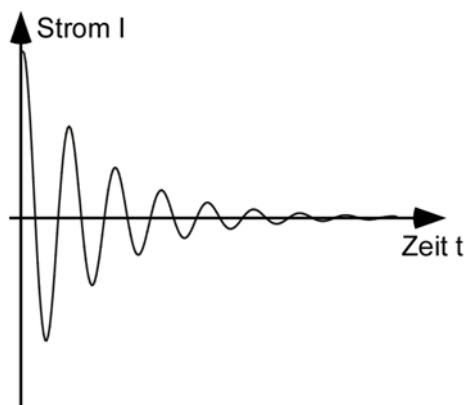
Wir betrachten jetzt eine Anzahl von Spin-1/2-Teilchen. Anfänglich sind alle Spins entlang des homogenen Magnetfeldes in z-Richtung ausgerichtet. Ein $\pi/2$ Puls kippt die Spins um die y-Achse in die x-y-Ebene, wo sie um das lokale homogene Magnetfeld präzedieren. Aufgrund von Restinhomogenitäten des Magnetfeldes weichen die Präzessionsfrequenzen der einzelnen Teilchen leicht voneinander ab. Die Spins laufen auseinander und verteilen sich in der x-y-Ebene. Der Gesamtspin und das damit verbundene gesamte magnetische Moment verschwinden im Mittel.



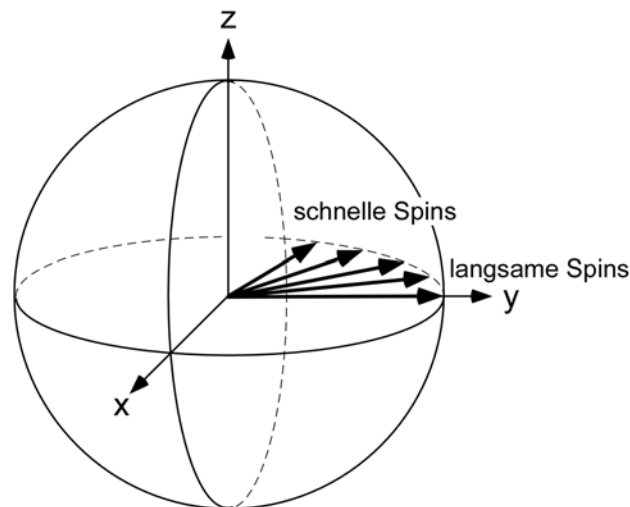
Das Abklingen des magnetischen Moments kann man direkt beobachten. Das drehende Dipolmoment erzeugt in x-y-Ebene ein drehendes Magnetfeld, das in einer extra "pick up" Spule eine Induktionsspannung erzeugt.



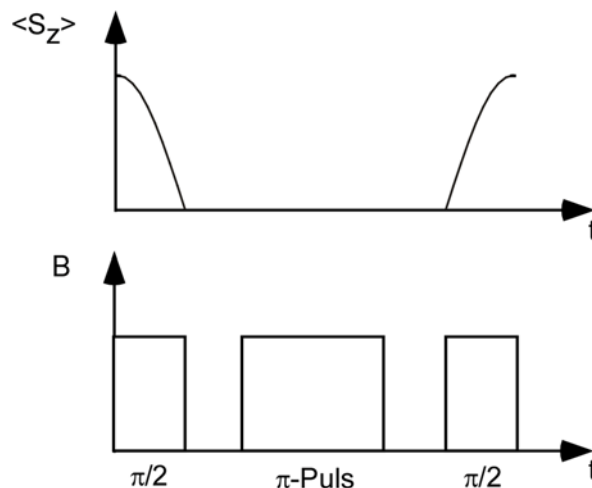
Man beobachtet ein oszillierendes Signal, das in dem Maße zerfällt, wie die Spins auseinander laufen. Diese "Dekohärenz" bestimmt die Einhüllende des Signals und wird durch die transversale Zerfallszeit T_2 charakterisiert.



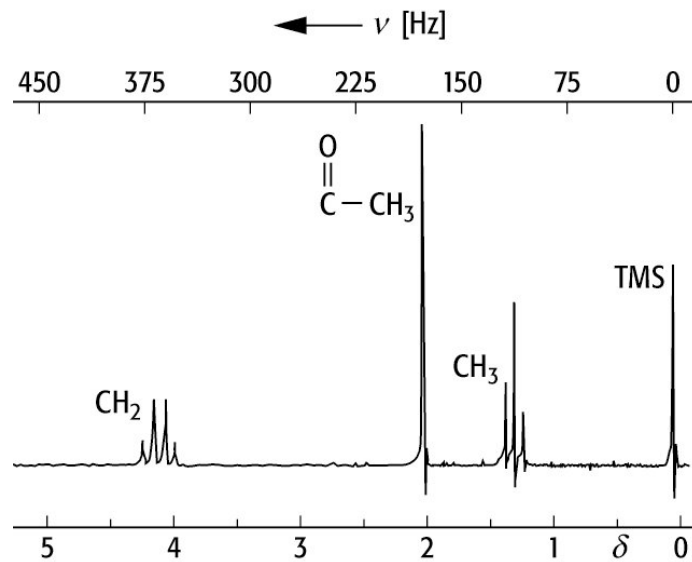
Das Phänomen nennt man auch "free induction decay" (freier Induktionszerfall). Nachdem das Signal vollständig zerfallen ist, werden mit einem π -Puls alle Spins weiter um 180° um die y-Achse gedreht und so an der y-Achse gespiegelt.



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. Mit einem zweiten $\pi/2$ -Puls kann man jetzt alle Spins aus der x-y-Ebene wieder zurück in die anfängliche Richtung klappen. Trägt man die Stärke des Echos gegen die Verstimmung, i.e. das statische Feld auf, erhält man trotz Magnetfeldinhomogenitäten sehr scharfe und starke Resonanzkurven.



Die Magnetfeldinhomogenitäten können auch in der Probe selber entstehen. Spektroskopiert man z.B. Protonen, hängt das Magnetfeld am Ort des Protons auch davon ab, in welcher molekularen Umgebung sich das Proton befindet. Als Wasserstoffkern in H_2O z.B. schirmt die Elektronenhülle des Wasser-Moleküls das äußere Magnetfeld geringfügig ab. Damit verschiebt sich die Larmorfrequenz um wenige ppm (parts per million= 10^{-6}). Dies ist "chemische Verschiebung". Sie bietet die Möglichkeit das chemische Umfeld des Kerns zu bestimmen.



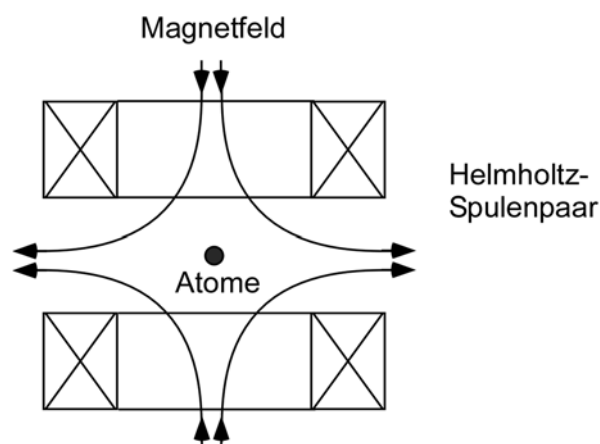
Hier das Spektrum von Protonen in verschiedenen Molekülen. Auf der x-Achse unten ist die relative Verschiebung der Resonanz in Einheiten von ppm angegeben. Die oberer x-Achse gibt die absoluten Werte an. TMS (Tetramethylsilan) ist ein Referenzmolekül, das per Konvention den Nullpunkt der Skala festlegt. Bei chemisch-biologischen Vorgängen kann sich das Umfeld und damit die Abschirmung zeitlich ändern, was man in einer veränderten Larmor-Frequenz manchmal sogar in Echtzeit beobachten kann. In der Medizin kann man so z. B. Stoffwechselstörungen erkennen wenn man Spektren in Ruhe und unter Belastung aufnimmt.

Kapitel 7 Atome im statischen Feld

Die innere Struktur von Atomen basiert auf der elektromagnetischen Wechselwirkung. Gravitation, starke und schwache Wechselwirkung spielen bei der Physik der Hülle fast keine Rolle. Es ist daher nicht verwunderlich, dass Atome auch ihre Umgebung fast ausschließlich durch elektrische und magnetische Felder wahrnehmen. Der Haupteffekt äußerer statischer Felder besteht in der Verschiebung der elektronischen Energieniveaus. Bei Magnetfelder spricht man dabei vom Zeeman- und vom Paschen-Back-Effekt, bei elektrischen Felder vom Stark Effekt. Man kann durch äußerer Felder nicht nur die theoretischen Vorstellungen über die Hülle überprüfen sondern es bieten sich vor Allem faszinierende Möglichkeiten maßgeschneiderte Quantensysteme zu konstruieren und für technische Anwendungen nutzbar zu machen. Diskutiert werden aktuell nicht nur besonders empfindliche Quantensensoren sondern auch Szenarien der Quanteninformationsverarbeitung wie Quantencomputer, Quantenkryptographie und Quantensimulatoren. In diesem Kapitel betrachten wir die grundlegenden Mechanismen und einige wichtige Anwendungen, um einen ersten Eindruck zu bekommen, was mit Atomen in äußeren Feldern möglich ist.

7.1 Magnetfallen für Neutralatome

Die Penning-Falle des letzten Kapitels kann offenbar keine neutralen Teilchen fangen. Dies ist jedoch in inhomogenen Magnetfelder möglich. Allerdings sind die Fallen sind nicht sehr tief und die kinetische Energie der gefangenen Teilchen muss entsprechend klein sein. Im Vergleich zu geladenen Teilchen ist die Wechselwirkung zwischen gefangenen neutralen Atomen sehr viel kleiner und es lassen sich sehr viele Atome gleichzeitig speichern (bis 10^{14} Atome). Die vorherrschende kurzreichweitige van der Waals Wechselwirkung zwischen den Atomen ist gerade ausreichend groß, um durch Stöße innerhalb weniger Sekunden thermisches Gleichgewicht zu erreichen und man kann in erster Näherung eine solche Ansammlung von Atomen als ideales Gas beschreiben. Die geringe Falltiefe entspricht in diesem Bild Temperaturen von unter einem Millikelvin. Solche utopisch niedrigen Temperaturen waren lange Zeit völlig außerhalb jeder Realisierungsmöglichkeit. Der entscheidende Durchbruch kam mit der Erfindung des Laserkühlens Mitte der 1980 er Jahre mit dem sich in wenigen Millisekunden noch viel niedrigere Temperaturen erreichen lassen (siehe Kapitel 9). Damit wurde die Magnetfalle in den kommenden Jahren zu einem der wichtigsten experimentellen Geräte der modernen Atomphysik.



Die einfachste 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).

Atome haben ein magnetisches Moment, das durch die Elektronen der Hülle zustande kommt. Dieses atomare Moment kann im lokalen Magnetfeld am Ort der Atome so ausgerichtet sein, dass die Energie durch die Wechselwirkung zwischen magnetischen Moment und Magnetfeld mit der Stärke des Magnetfeldes zunimmt. Atome mit derart ausgerichtetem Moment heißen "low field seeker" und können gefangen werden. Entfernt sich ein solches Atom 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 (siehe letztes Kapitel), sofern das Atom nicht zu schnell ist. Ein Maß für diese Bedingung ist das Verhältnis aus Fallenfrequenz und Larmor-Frequenz. Ist dieses 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 im Wahlfach Quantenoptik.

Wir betrachten als nächstes den zugrundeliegenden Mechanismus der Zeeman-Verschiebung im äußeren Magnetfeld genauer.

7.2 Hyperfeinstruktur des Wasserstoff-Grundzustands im äußeren Magnetfeld

Beispielhaft für die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes ist wieder das Wasserstoffatom. Wir beginnen daher mit dem Einfluss eines äußeren Feldes auf die Hyperfeinstruktur des Wasserstoff-Grundzustands.

Der Hamilton lautet:

$$H = \mu_{\text{Bohr}} \frac{2}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B} + \mu_K g \frac{1}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{B} + A_{\text{HFS}} \frac{1}{\hbar^2} \vec{S} \cdot \vec{I} .$$

Den zweiten Term können wir in guter Näherung vernachlässigen, da das Kernmagneton sehr viel kleiner als das Bohrsche Magneton ist. Es bleibt also der Hamilton

$$H = \omega_L S_z + A_{\text{HFS}} \frac{1}{\hbar^2} \vec{S} \cdot \vec{I} ,$$

den wir uns als Matrix im Produktraum von \vec{S} und \vec{I} anschauen. Zunächst berechnen wir:

$$\begin{aligned}\vec{S} \cdot \vec{I} &= S_x \otimes I_x + S_y \otimes I_y + S_z \otimes I_z \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Zusammen mit

$$\omega_L S_z = \frac{1}{2} \hbar \omega_L \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

lautet der Hamilton dann

$$H = \begin{pmatrix} a+b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a-b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a-b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a+b \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2b & 0 \\ 0 & 2b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

wobei

$$a = \frac{1}{2} \hbar \omega_L$$

und

$$b = \frac{1}{4} A_{HFS}.$$

Der xy -Anteil von $\vec{S} \cdot \vec{I}$ ist nicht diagonal und mischt die beiden mittleren Zustände \vec{e}_2 und \vec{e}_3 . Die Energie dieser gemischten Zustände erhält man durch Diagonalisieren des mittleren Teils des Hamiltons.

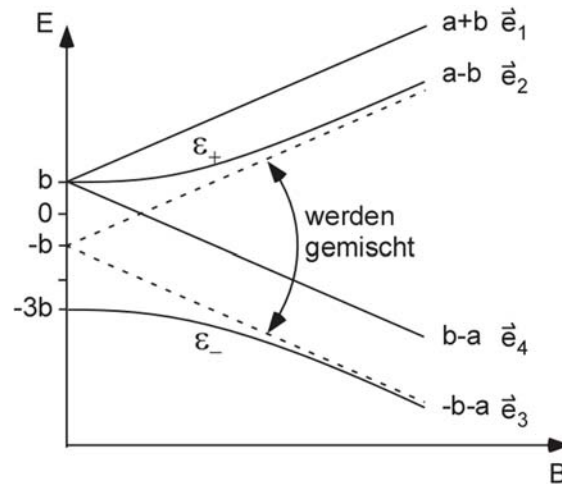
$$\begin{pmatrix} a-b & 2b \\ 2b & -a-b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix}.$$

Die charakteristische Gleichung

$$(a-b-\varepsilon)(-a-b-\varepsilon) - 4b^2 = 0$$

führt zu den Eigenwerten.

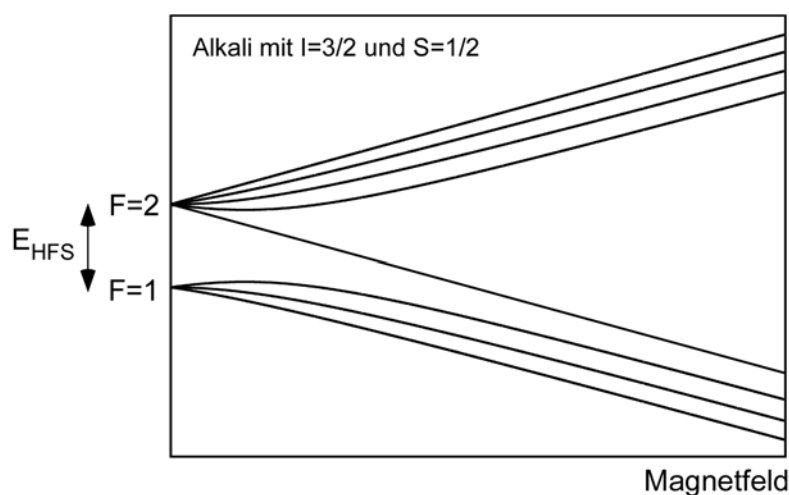
$$\varepsilon_{\pm} = -b \pm \sqrt{a^2 + 4b^2}.$$



Die Hyperfeinstruktur mischt die beiden Zustände \vec{e}_2 und \vec{e}_3 . Die Angaben rechts neben den Kurven beziehen sich auf hypothetische ungestörte Zustände, bei denen die Matrix mit den Nebendiagonalelementen vernachlässigt ist.

Bei den beiden oberen Zuständen wächst die Energie mit dem Magnetfeld. Dies sind die magnetisch fangbaren "low field seeking" Zustände. Die beiden unteren Zustände sind die magnetisch nicht gefangenen "high field seeker".

Diese Rechnung kann man für allgemeine Kernspins, also kompliziertere Atome erweitern. Eine analytische Formel die so genannte Breit-Rabi-Formel erhält man, wenn der Spin der Hülle $1/2$ ist. Insbesondere Alkali lassen sich damit beschreiben, da nur das äußerste Elektron zum Hüllenspin mit $1/2$ 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. Rubidium und Lithium) sieht demnach so aus:



Es koppeln immer zwei Zustände und bilden eine verbotene Kreuzung (Anticrossing). Die "gestreckten" Zustände mit parallelem Kern und Elektron-Spin bleiben ungemischt (die beiden Geraden, die von $F=2$ ausgehen). Man erhält vier fangbare und vier nicht fangbare Zustände.

Die magnetische Struktur von Atomen lässt sich mit magnetischen Wechselfeldern spektroskopieren. Die Physik ist dabei dieselbe wie die Spinanregung von Elektronen in homogenen Magnetfeldern. Ganz analog erhält man Rabi-Oszillationen, kann π -Pulse anwenden und Spinecho beobachten.

Eine besonders wichtige Anwendung ist der Wasserstoffmaser, der zwischen den beiden Hyperfeinniveaus des Grundzustandes bei 1.4 GHz betrieben wird. Wasserstoff ist das häufigste Element im Universum und spielt deshalb bei der Radioastronomie eine wichtige Rolle. Mit großen Antennen kann man die 21 cm Welle beobachten, die vom Wasserstoff-Hyperfeinübergang abgestrahlt wird. Die Mikrowellen-Spektroskopie von Atomen ist derart weit entwickelt und präzise, dass man den Hyperfeinstruktur-Übergang des Grundzustands von Cäsium dazu benutzt, um die Sekunde zu definieren. Relative Genauigkeiten von bis zu 10^{-15} werden heute bereits erreicht und man arbeitet daran, solche Uhren in Satelliten zu betreiben, wodurch sich verschiedene systematische Fehler eliminieren lassen. Die Präzisionsspektroskopie ist eine der wichtigen Anwendungen der modernen Quantenoptik, die bereits mehrmals mit dem Nobelpreis gewürdigt wurde.

Magnetisch gefangene Atome kann man mit Mikrowellen manipulieren. Man kann z.B. einen Übergang zwischen einem gefangenen und einem nicht gefangenen Zustand induzieren. Aufgrund des Zeeman-Effekts ist der Übergang je nach gewählter Anregungsfrequenz nur in einem bestimmten Abstand von Zentrum resonant möglich. Man kann also Atome mit einer ganz bestimmten potentiellen Energie gezielt aus der Falle entfernen. Entfernt man nur Atome mit überdurchschnittlich hoher potentieller Energie kann man das Gas dadurch abkühlen. (Mehr zum Verdampfungskühlen im Vertiefungsfach Quantenoptik)

7.3 Myonium und Positronium

Bei Myonium, also einem wasserstoffähnlichen Atom, bei dem das Proton durch ein Myon ersetzt wird, kann man den Kernspin nicht mehr ohne weiteres vernachlässigen. Das Myon ist 207 mal schwerer als das Elektron und hat daher ein magnetisches Moment, das zwischen dem des Elektrons und dem des Protons liegt. Beim Positronium ist das magnetische Moment des Kerns (Positron) und des Elektrons sogar gleich groß. Was ändert sich also, wenn man den Kernspin mit berücksichtigt?

Der Kernspin im äußeren Magnetfeld führt zu einem zusätzlichen Energiebeitrag der Form

$$-\mu_K g \frac{1}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{B} = -c \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

mit der Abkürzung

$$c := \frac{1}{2} \hbar \omega_K = \frac{1}{2} \mu_K g B .$$

Der Hamilton lautet dann:

$$H = \begin{pmatrix} a+b-c & & & \\ & a-b+c & & \\ & & -a-b-c & \\ & & & -a+b+c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} & & & 0 \\ & & 2b & \\ & 2b & & \\ 0 & & & \end{pmatrix} .$$

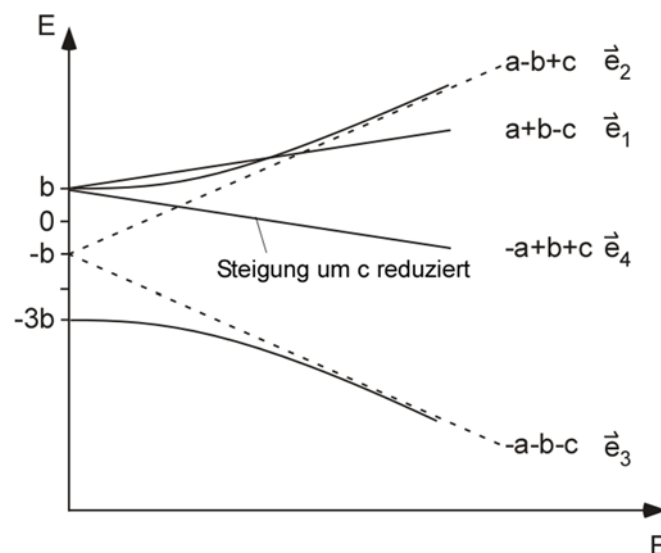
Er hat dieselbe Struktur wie beim Wasserstoff oben und kann genauso diagonalisiert werden. Für Myonium mit

$$\frac{a}{c} = \frac{\mu_B g_e}{\mu_\mu g_\mu} = \frac{m_\mu}{m_e} \approx 207$$

und einer Hyperfeinstruktur von

$$A_{\text{HFS}} = 2\pi\hbar \cdot 4.46 \text{ GHz}$$

Qualitativ erhält man das folgende Zeeman-Diagramm:



Die Angaben rechts neben den Kurven beziehen sich auf hypothetische ungestörte Zustände, bei denen die Matrix mit den Nebendiagonalelementen vernachlässigt ist.

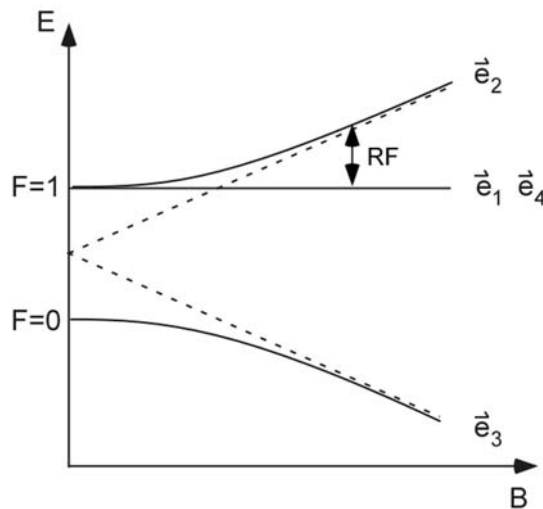
Die Steigungen der Zustände e_1 und e_4 sind um 0.5% gegenüber den hypothetischen ungestörten Zuständen verringert. Dies ist ein kleiner quantitativer Effekt, der aber zu einem Levelcrossing (kein anticrossing!) führt. In der Nähe des Levelcrossings kann man mit vergleichsweise niedrigen Frequenzen Spektroskopie an den magnetischen Zuständen machen und die Theorie testen.

Für Positronium ist der Effekt größer, da der Kern dieselbe Masse hat wie das Elektron

$$\frac{a}{c} = \frac{\mu_{\text{Bohr}} g_e}{-\mu_{\text{Bohr}} g_{e^+}} = 1 .$$

Die Steigung der ungemischten Zustände verschwindet jetzt ganz und die ungemischten Triplet-Zustände werden komplett unabhängig vom Magnetfeld. In diesen Zuständen stehen

die Spins ja gerade parallel und kompensieren dann ihr magnetisches Moment exakt (die g-Faktoren von Positron und Elektron haben dieselbe Stärke, aber unterschiedliches Vorzeichen).



Man kann mit dem äußeren Magnetfeld die Lebensdauer des Positroniums drastisch verändern. Das Positronium zerfällt durch Paarannihilation, bei der Positron und Elektron zu einem Gammaquant zerfallen. Das Gammaquant trägt den Drehimpuls von einem hquer. Der Triplett-Zustand kann also nur in eine ungerade Anzahl von Gammas zerfallen. Ein Gammaquant scheidet dabei wegen Energie-Impuls-Erhaltung aus. Der Triplett-Zustand zerfällt also in mindestens in drei Gammas, von denen zwei ihren Drehimpuls gerade kompensieren. Der Singulett-Zustand hat keinen Drehimpuls und zerfällt daher in zwei Gammaquanten. Der Prozess ist deutlich schneller und die Lebensdauer eines Singulett-Positroniums entsprechend kürzer:

$$\tau_{\text{Triplett}} = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ s}, \quad \tau_{\text{Singulett}} = 1.25 \cdot 10^{-10} \text{ s}.$$

Das Magnetfeld mischt Triplett- und Singulett-Zustände. Da die ungemischten Zustände stark unterschiedliche Lebensdauern haben, hängen die Lebensdauern der gemischten Zustände über das Mischungsverhältnis vom Magnetfeld ab. Bei hohem Magnetfeld werden die beiden Zustände voll gemischt, d.h. das Positronium befindet sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit im Triplett- wie im Singulett-Zustand. Da der Triplett-Zustand wesentlich länger lebt als der Singulett-Zustand und der vollgemischte Zustand mit halber Wahrscheinlichkeit im Singulett Zustand zu finden ist, leben die voll gemischten Zustände etwa doppelt so lang wie der reine Singulett-Zustand.

$$\vec{e}_1, \vec{e}_4 : \tau = \tau_{\text{Triplett}}$$

$$\vec{e}_2 : \text{zwischen } \tau_{\text{Triplett}} \text{ und } 2\tau_{\text{Singulett}}$$

$$\vec{e}_3 : \text{zwischen } \tau_{\text{Singulett}} \text{ und } 2\tau_{\text{Singulett}}$$

Man kann auch Spektroskopie machen, indem man mit einer Radiofrequenz die Triplett-Zustände an den oberen gemischten Zustand koppelt, der je nach Mischungsgrad im Magnetfeld zum Teil wie ein Singulett-Zustand zerfällt, also kürzer lebt.

7.4 Spin-Bahn-Kopplung im äußeren Magnetfeld

Bisher haben wir nur Zustände ohne Bahndrehimpuls im äußeren Magnetfeld betrachtet. Nimmt man den Bahndrehimpuls dazu wird die Sache etwas komplizierter. Wir vernachlässigen in diesem Absatz den Kernspin und betrachten nur die Kopplung des Elektronspins an seinen Bahndrehimpuls. Wie also ändert sich die Spin-Bahn-Kopplung in Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes.

Das Elektron und dessen magnetisches Moment befindet sich jetzt sowohl im inneren Magnetfeld aufgrund der Bahnbewegung um den Kern als auch im äußeren Magnetfeld. Ist das äußere Feld kleiner als das innere kann man das äußere Feld als Störung behandeln. Diese Näherung bezeichnet man als den "Zeeman-Bereich" und die magnetfeldabhängige Verschiebung der Energieniveaus heißt entsprechend "Zeeman-Effekt". Für größere Felder kann man schließlich das innere Feld vernachlässigen und man kommt in den "Paschen Back-Bereich". Wir betrachten hier zunächst den Zeeman-Effekt.

Wir nehmen ein homogenes äußeres Magnetfeld in z-Richtung an und schreiben das Magnetfeldes am Ort des Elektrons als Summe des äußeren Feldes und des Feldes der Hülle.

$$\vec{B}_o = B_z \vec{e}_z + \vec{B}_{\text{Hülle}} .$$

Völlig analog zur Herleitung der Spin-Bahn-Kopplung erhält man den Hamilton:

$$H = H_0 \underbrace{-\mu_z \cdot B_z}_{H_{\text{mag}}} + \underbrace{A_{\text{FS}} \vec{L} \cdot \vec{S}}_{H_{\text{FS}}}$$

mit dem Coulomb Hamilton

$$H_0 := \frac{p^2}{2m} + V$$

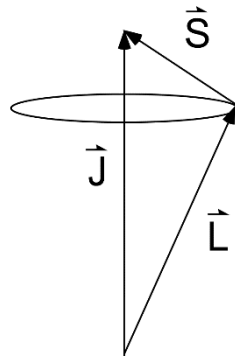
und der z-Komponente des magnetischen Moments des Elektrons

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} (L_z + 2S_z) .$$

Der Faktor 2 vor S_z kommt vom g-Faktor des Elektrons.

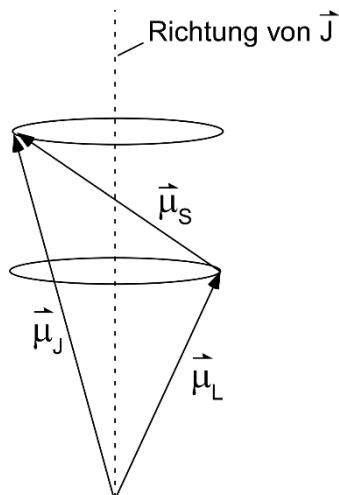
Wir haben im letzten Abschnitt gesehen, dass selbst bei einem System mit nur zwei Spins die Matrizenbeschreibung unhandlich wird. Bei beliebigem Bahndrehimpuls wird das schnell noch deutlich komplizierter. Man kann aber auf das Modell zurückgreifen mit dem wir die Spin-Bahn-Kopplung beschrieben haben und entsprechend erweitern. Wir wiederholen kurz die Argumentation. Die Spin-Bahn-Kopplung verbindet den Spin und den Bahndrehimpuls zu einem konstanten Gesamtdrehimpuls J

schnelle Präzession



Dabei präzediert der Spin schnell in dem vom Bahndrehimpuls erzeugten Magnetfeld und umgekehrt. Das magnetische Moment des Elektrons ist die Summe der Einzelmomente die durch Spin und Bahn zustande kommen,

$$\vec{\mu}_{\vec{J}} = \vec{\mu}_{\vec{L}} + \vec{\mu}_{\vec{S}} = -\frac{\mu_{\text{Bohr}}}{\hbar} (2\vec{S} + \vec{L}).$$



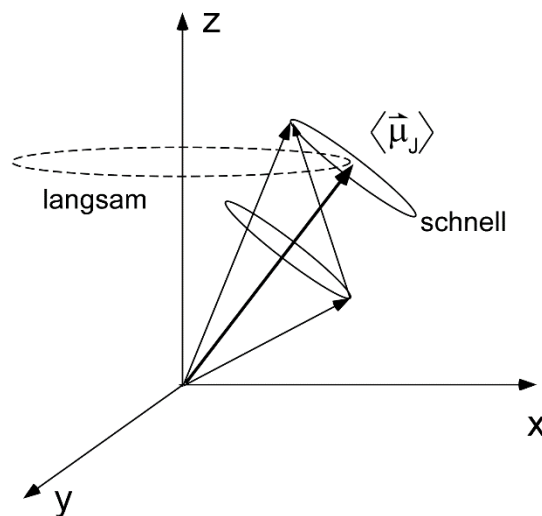
Wegen $g = 2$ steht es nicht parallel zum Gesamtdrehimpuls, sondern präzediert schnell um die Richtung des Gesamtdrehimpulses. Falls die Präzession schnell ist im Vergleich zu allen anderen zeitlichen Änderungen, kann man über diese Drehung mitteln. Das zeitlich gemittelte mittlere magnetische Moment ist die Projektion des Moments auf die Richtung von J . Es hat den Betrag

$$\left\langle \left| \vec{\mu}_{\vec{J}} \right| \right\rangle = \left| \vec{\mu}_{\vec{J}} \cdot \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} \right|$$

und die Richtung $\vec{J}/|\vec{J}|$. Das gemittelte Moment ist damit

$$\begin{aligned}\langle \vec{\mu} \rangle &= \left| \langle \vec{\mu}_J \rangle \right| \cdot \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = \left(\frac{\vec{\mu}_J \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} \right) \vec{J} = -\frac{\mu_{Bohr}}{\hbar} \frac{(2\vec{S} + \vec{L}) \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} \vec{J} \\ &= -\frac{\mu_{Bohr}}{\hbar} \frac{(\vec{S} + \vec{J}) \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} \vec{J}\end{aligned}$$

(beachte $2S + L = S + J$). Dies ist das magnetische Moment eines gebundenen Elektrons unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Im Zeeman-Bereich, also für kleine äußere Magnetfelder, bleibt diese Beschreibung näherungsweise korrekt und das zeitlich gemittelte magnetische Dipolmoment präzediert langsam mit der entsprechenden Larmor-Frequenz. Die Präzession des Spins und des Bahndrehimpulses umeinander ist dagegen schnell und mittelt sich heraus.



Die Energieverschiebung im äußeren Feld ist dann

$$H_{\text{mag}} = -\langle \vec{\mu} \rangle_z \cdot B_z = \frac{\mu_{Bohr}}{\hbar} \frac{(\vec{S} + \vec{J}) \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} (J_z \cdot B_z) = \mu_{Bohr} B \cdot \frac{J_z}{\hbar} \cdot \frac{J^2 + \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2)}{J^2}$$

Im letzten Schritt wurde verwendet, dass

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

In der Basis J^2, J_z, S^2, L^2 , ist H_{mag} diagonal und man erhält:

$$E_{\text{mag}} = \mu_{\text{Bohr}} B \cdot m_j \cdot \underbrace{\left(1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right)}_{\text{Landescher g-Faktor}} .$$

Im Zeeman-Bereich wächst die Energie demnach linear mit dem Feld. Die Steigung ist von m_j abhängig und vom Landéschen g-Faktor.

Erhöht man das äußere Feld bis in einen Bereich hinein, in dem es mit dem inneren Feld konkurrieren kann, bricht die Beschreibung zusammen. Die Präzession im äußeren Feld wird ähnlich schnell wie im inneren Feld. Man sagt Spin und Bahn "entkoppeln". Für sehr starkes äußeres Feld, bei dem das äußerer Feld dominiert kann man die Spin-Bahn-Wechselwirkung H_{FS} vernachlässigen. Bahn und Spin präzedieren beide unabhängig im äußeren Feld und man kann die Basis L^2, L_z, S^2, S_z verwenden:

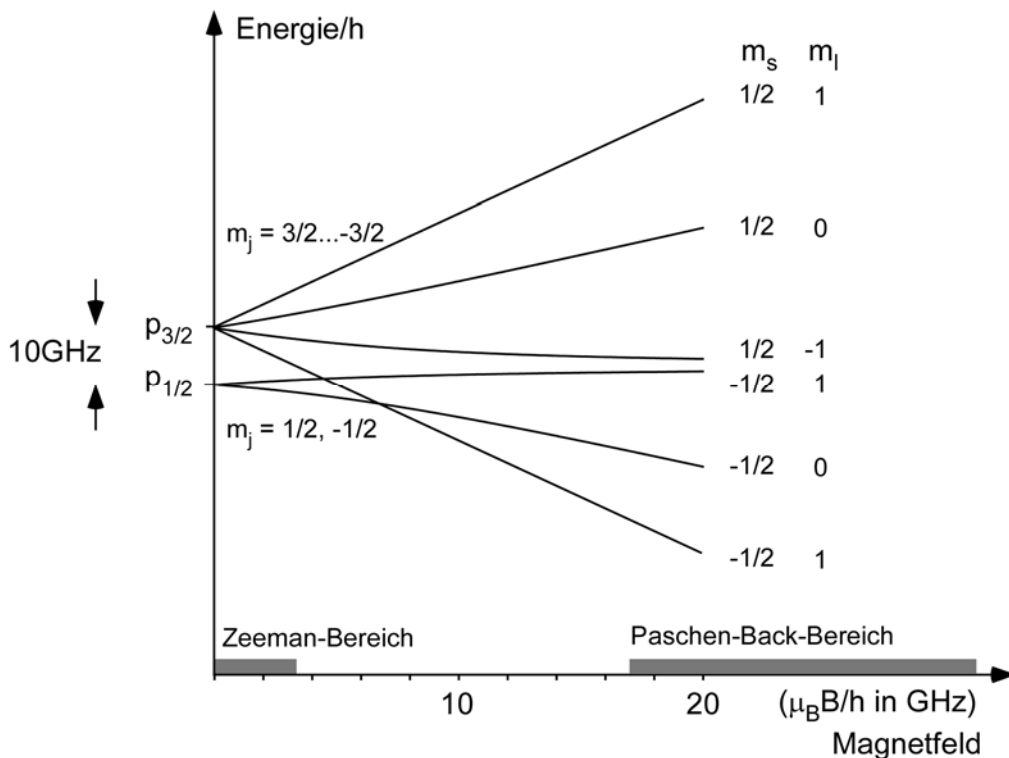
$$E = -\mu_z \cdot B_z = -\frac{\mu_{\text{Bohr}}}{\hbar} (2S_z + L_z) B_z = \frac{e\hbar}{2m} B_z (2m_s + m_l) .$$

Gilt diese Näherung spricht man vom Paschen-Back-Bereich.

Als Beispiel betrachten wir die Wasserstoff Zustände des $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$ Niveaus. Die Landésche g-Faktoren des Zeeman Bereichs lauten

$$p_{1/2}\text{-Zustände} : m_j = \pm \frac{1}{2}, \quad g = 2/3$$

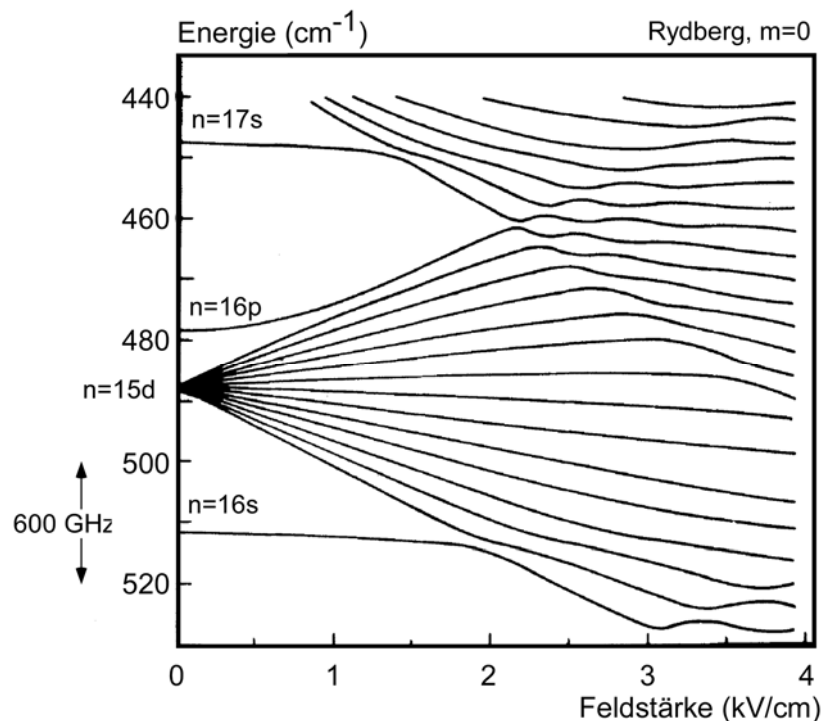
$$p_{3/2}\text{-Zustände} : m_j = -\frac{3}{2}, \dots, \frac{3}{2}, \quad g = 4/3$$



Im Paschen-Back-Bereich ist j keine gute Quantenzahl mehr und die Zustände werden mit (m_s, m_l) bezeichnet. Im Übergangsbereich zwischen Zeeman- und Paschen-Back-Bereich muss man den Hamilton-Operator diagonalisieren. Man kann analytische Ausdrücke finden, die wir hier aber nicht herleiten.

7.5 Stark-Effekt und elektrisches Dipolmoment

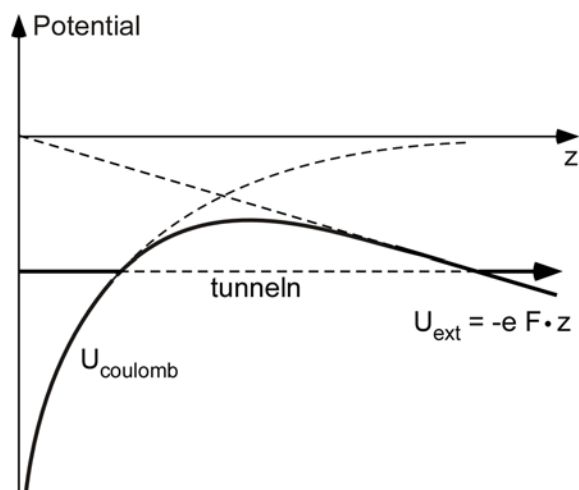
Die Wirkung eines externen statischen elektrischen Felds auf Atome nennt man allgemein Stark-Effekt. Atome werden durch statische elektrische Felder in der Regel weit weniger beeinflusst als durch statische magnetische Felder. Das Elektron ist in der Regel eng an den Kern gebunden und nur schwach polarisierbar. Anders sieht die Sache für Rydberg-Atome aus, bei denen das Elektron in einem Zustand hoher Hauptquantenzahl nur schwach gebunden ist. Hier eine so genannte "Stark-map".



Es zeigt die Energieverschiebung mit wachsendem elektrischen Feld für die Zustände um $n = 15$. Es gibt also viel Struktur, an deren genaue Berechnung und Vermessung bis heute gearbeitet wird.

Aufgrund ihrer großen Polarisierbarkeit ist auch die Wechselwirkung zwischen zwei Rydberg-Atomen besonders groß. Ein Rydberg-Atom ändert beispielsweise seine optische Anregungsfrequenz in Gegenwart eines zweiten Rydberg-Atoms, so dass nur Atome optisch angeregt werden können die keinen Nachbarn haben. Man kann mit Hilfe dieser "Rydberg-Blockade" in einem kalten Gas Physik mit einzelnen Atomen machen. Kalte Rydberg-Quantengase sind daher aktuell interessant um stark wechselwirkende Quantengase zu untersuchen aber auch zum Speichern von Quanteninformation (z.B. hier in Tübingen in der Arbeitsgruppe Fortagh).

Rydbergatome in noch höheren Quantenzahlen können in moderaten Feldern sogar ionisiert werden. Das Elektron wird dabei durch das äußere Feld dem Ionenrumpf entrissen. Das kann man sich anhand des Gesamtpotentials klar machen, in dem sich das Elektron bewegt. Es setzt sich aus dem Coulomb-Potential des Ionenrumpfs und dem äußeren Feld zusammen. Das Coulomb-Potential wird durch das äußere Potential so verändert, dass ein Potentialberg entsteht durch den ein hoch angeregtes Elektron entweder tunneln kann oder direkt entkommt, wenn der Potentialberg entsprechend niedrig ist.

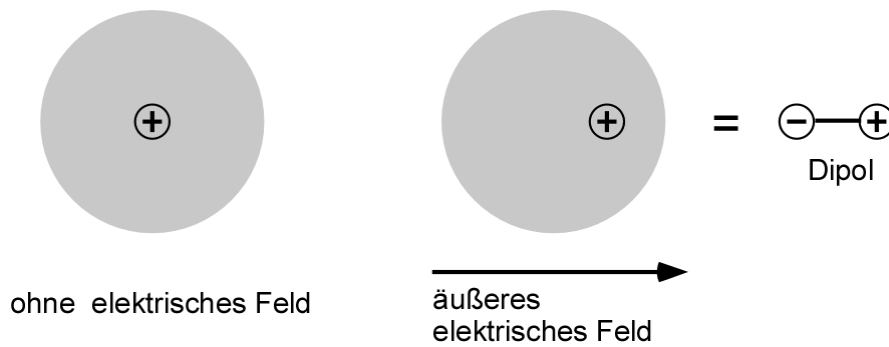


Auch bei beliebig kleinem Feld und Atomen im Grundzustand besteht im Prinzip eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit für das Elektron, aus seinem Coulomb-Potential heraus zu tunneln. Im elektrischen Feld sind die elektronischen Zustände daher grundsätzlich metastabil. Bei Atomen in niedrigen Hauptquantenzahlen ist die Tunnelwahrscheinlichkeit allerdings utopisch klein. Bei Rydberg-Atomen mit hoher Hauptquantenzahl (bis zu $n=500$, typisch eher $n=50$) und geringer Bindungsenergie wächst die Ionisationswahrscheinlichkeit allerdings schnell an. Tatsächlich kann man Rydberg-Atome mit einem $n=50$ schon mit Feldern von wenigen V/cm ionisieren.

Das entstehende Ion kann man in einem elektrischen Feld von einigen 1000V/m beschleunigen und in einem Elektronenvervielfacher nachweisen. Ähnlich wie in einem Photomultiplier schlägt das Ion einige Elektronen aus der Innenwand eines Röhrchens, die dann entlang des Röhrchens elektrisch beschleunigt werden und ihrerseits weitere Elektronen aus der Innenwand herausschlagen. Es entsteht eine Kaskade von einigen 10^8 Elektronen, die sich leicht als elektrischer Spannungspuls messen lassen. Einzelne Rydberg-Atome können so nachgewiesen werden.

Die Polarisation von Grundzustandsatomen durch elektrische Felder ist wichtig, wenn man elektrische Wechselfelder betrachtet. Obwohl die Amplitude der elektrischen Feldstärke in Licht nicht besonders hoch ist, führt die resonante periodische Kraft auf das Elektron zu einem sehr effektiven Energieübertrag vom Licht auf das Atom. Die elektrische Polarisierbarkeit von Atomen bildet also die Grundlage für optische Anregungen. In diesem Absatz betrachten wir daher die quantenmechanische Beschreibung der elektrischen Polarisation von Atomen.

Das Feld induziert im Atom ein elektrisches Dipolmoment, indem es die Ladungsverteilung um den Kern verzerrt.



Die mit dem Dipolmoment verbundene Energie beträgt laut klassischer Elektrodynamik

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

mit dem elektrischen Dipolmoment

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

Die Funktion $\rho(\vec{r})$ ist die Ladungsverteilung im Atom. Das Dipolmoment wird vom Feld induziert, so dass man ansetzt

$$\vec{\rho} = \alpha \cdot \vec{F}.$$

Dabei ist α die Polarisierbarkeit und im Allgemeinen eine Matrix da sie einen Vektor mit einem Vektor verbindet. Dieser lineare Zusammenhang zwischen Feld und Dipol gilt bei nicht zu große Feldstärken. Im optischen Wechselfeld eines intensiven, gepulsten Laserstrahls versagt der lineare Ansatz. Bei typischen statischen Feldern und schwachen Lasern, funktioniert er jedoch sehr gut.

Für die Ladungsverteilung im Atom gilt

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

Damit ergibt sich das Dipolmoment zu

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

Das Integral ist ein Produkt zweier Funktionen, von denen die eine, nämlich \vec{r} , antisymmetrisch ist, d.h. unter Raumspiegelung lediglich ihr Vorzeichen wechselt. Wenn die andere Funktion, nämlich $|\psi(\vec{r})|^2$, symmetrisch ist, also bei Raumspiegelung in sich selber übergeht, verschwindet das Integral und das Atom bildet kein Dipolmoment aus. Aufgrund der Quadratbildung ist die Funktion $|\psi(\vec{r})|^2$ aber symmetrisch, wenn die Wellenfunktion entweder symmetrisch oder antisymmetrisch ist. In beiden Fällen verschwindet das Dipolmoment.

Um die Symmetrie einer Wellenfunktion zu charakterisieren, kann man den Paritätsoperator bemühen, dessen Wirkung darin besteht, r durch $-r$ zu ersetzen:

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

Man kann nach Eigenzuständen des Paritätsoperators suchen und die Eigengleichung aufstellen:

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

Da

$$PP\psi(\vec{r}) = P\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r}) = p^2\psi(\vec{r}),$$

kann der Eigenwert p nur die Werte ± 1 haben. Paritätseigenfunktionen sind also entweder symmetrisch oder antisymmetrisch und tragen deshalb kein Dipolmoment. Ein Dipol entsteht also nur für Zustände, die eine Überlagerung von Zuständen mit unterschiedlicher Parität sind. Sie sind dann weder symmetrisch noch antisymmetrisch unter Punktspiegelung.

Man kann zeigen, dass die Parität von der Drehimpulsquantenzahl l abhängt:

$$p = (-1)^l.$$

Zustände mit Dipolmoment bestehen daher aus einer Überlagerung von Zuständen mit ungerader Differenz der Drehimpulsquantenzahlen

$$\Delta l = l_1 - l_2 = 2n + 1.$$

Vertauscht der Hamiltonoperator eines Systems mit dem Paritätsoperator, so haben die Energie-Eigenzustände definierte Parität und tragen kein elektrisches Dipolmoment. Der Hamilton für das Wasserstoffproblem im Schrödinger-Modell vertauscht z.B. mit dem Paritätsoperator:

$$PH = P\left(\frac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\sqrt{r^2}}\right) = \left(\frac{\hbar^2(-\vec{\nabla})^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\sqrt{(-r)^2}}\right)P = HP.$$

Wasserstoffeigenzustände sind damit Paritätseigenfunktionen und tragen daher kein Dipolmoment.

Wir berechnen das Dipolmoment einer Überlagerungen

$$\psi(r) = aS(r) + bA(r),$$

wobei die Funktion $S(r)$ symmetrisch,

$$S(-r) = S(r),$$

und die Funktion $A(r)$ antisymmetrisch ist,

$$A(-r) = -A(r).$$

Die Elektronenverteilung ist dann

$$|\psi(r)|^2 = a^2 |S(r)|^2 + b^2 |A(r)|^2 + ab(S(r)A^*(r) + S^*(r)A(r)).$$

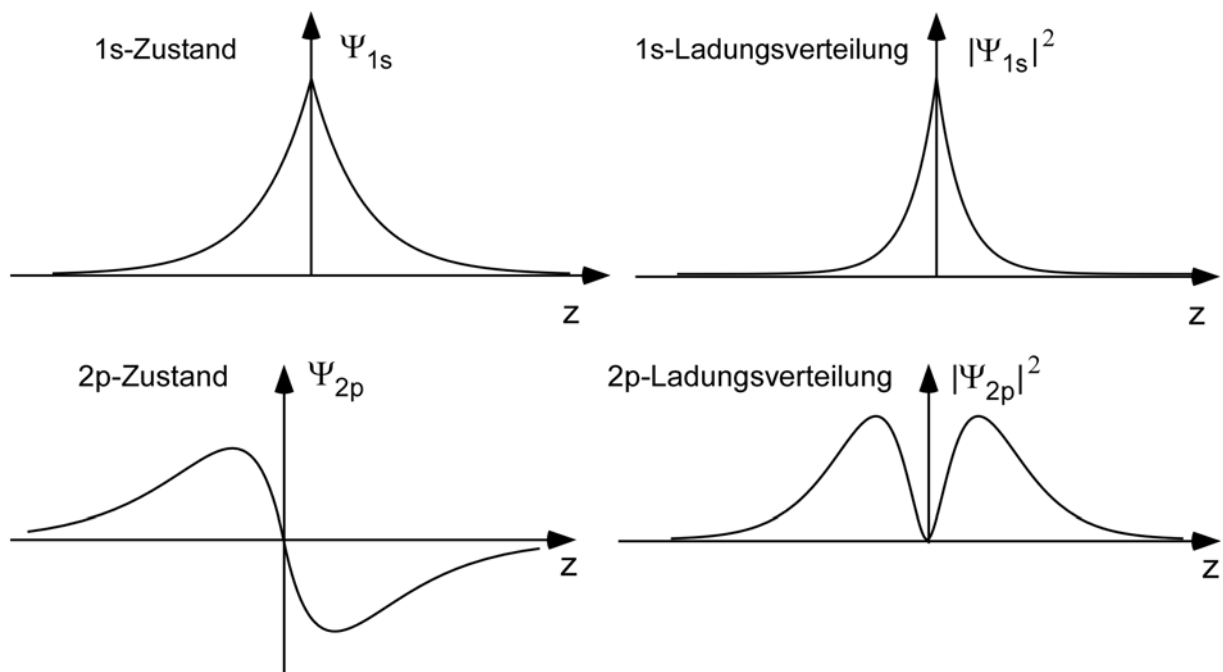
Die beiden ersten Terme sind symmetrisch und tragen nicht zum Dipolintegral bei. Der Mischterm ist immer antisymmetrisch und trägt allein zum Dipolmoment bei. Mit

$$a := \cos \beta \quad \text{und} \quad b := \sin \beta$$

erhält man

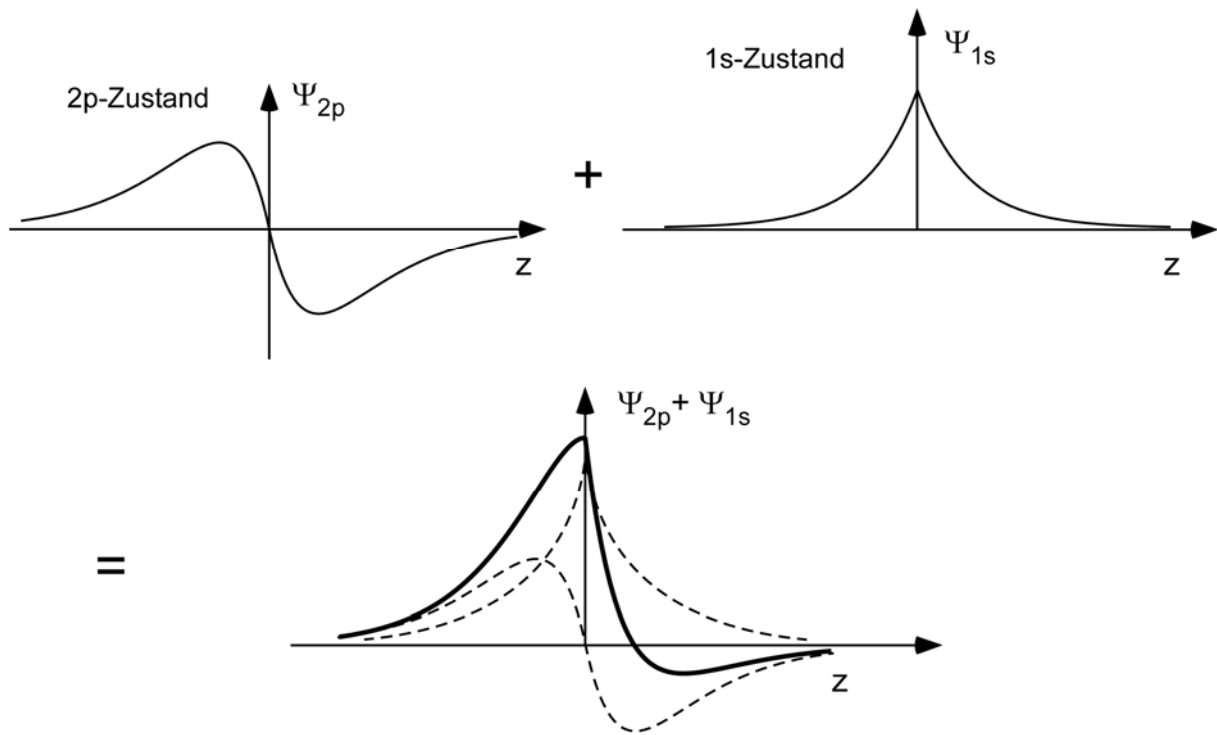
$$z_0 = \int ab(S(\vec{r})A^*(\vec{r}) + S^*(\vec{r})A(\vec{r}))z d\vec{r}.$$

Ein Beispiel dafür sind die Wasserstoff-Zustände mit 1s und 2p. Die Skizze zeigt links qualitativ den räumlichen Verlauf der Wellenfunktion und rechts die dazugehörige Ladungsverteilung.

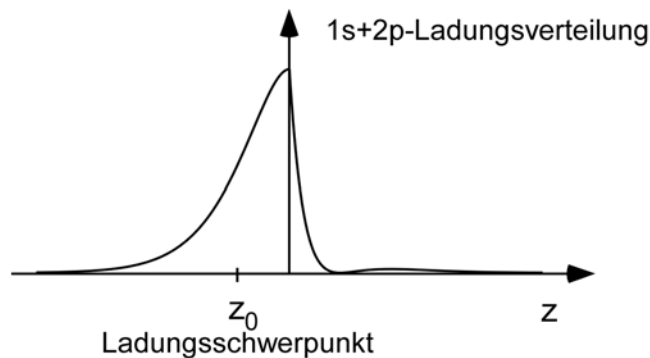


Die Ladungsverteilung ist symmetrisch und trägt kein Dipolmoment.

Überlagerungen aus Energie-Eigenzuständen haben dagegen keine Symmetrie. Zum Beispiel sieht eine Überlagerung aus 1s und 2p so aus:



Für die Ladungsverteilung erhält man qualitativ folgenden Verlauf



Der Schwerpunkt von $|\psi(r)|^2$ ist vom Nullpunkt verschoben. Entsprechend erhält man ein Dipolmoment von $\rho_z = ez_0$. Quantitativ kann man das Dipolmoment einfach aus dem Mischungswinkel β berechnen:

$$z_0 = \int ab(S(\vec{r})A^*(\vec{r}) + S^*(\vec{r})A(\vec{r}))z d\vec{r}$$

$$= \underbrace{\frac{\sin \beta \cos \beta}{2}}_{\frac{1}{2} \sin 2\beta} \cdot \underbrace{\int (\psi_{1s} \psi_{2p,m=0}^* + \psi_{1s}^* \psi_{2p,m=0}) z d\vec{r}}_{2 \cdot 0.74 \cdot a_0} = 0.74 a_0 \sin 2\beta$$

Die Deformation der Hülle durch das von außen angelegte Feld findet also auf der Skala des Hüllenradius statt. Bei maximaler Mischung ($\beta = 45^\circ$) erhält man das maximale Dipolmoment mit dem Zahlenwert

$$\rho_{\max} = 0.74 \cdot e \cdot a_0 = 1.118 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}.$$

Um den Mischungswinkel zu bestimmen, benötigen wir den entsprechenden Hamilton-Operator. Den Ausdruck für den Hamilton, der die Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld beschreibt, erhält man aus dem Korrespondenzprinzip. Die klassische Energie $-\vec{\rho} \cdot \vec{F}$ geht in den Operator

$$-\vec{\rho} \cdot \vec{F} = e\vec{r} \cdot \vec{F}$$

über, wobei ρ der Dipoloperator ist und F das elektrische Feld am Ort des Atoms. Der Störoperator ist also im Wesentlichen der Ortsoperator verziert mit der Ladung des Elektrons. Wir haben zwei Eigenzustände und behandeln das Problem in der zweidimensionalen Energiedarstellung. Die Hamilton-Matrixelemente

$$H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle,$$

ergeben mit den Zuständen $\psi_1 = \psi_{1s}$ und $\psi_2 = \psi_{2p,m=0}$ die Matrix

$$H = \begin{pmatrix} E_{1s} & \langle \psi_{1s} | -\vec{\rho} \cdot \vec{F} | \psi_{2p} \rangle \\ \langle \psi_{2p} | -\vec{\rho} \cdot \vec{F} | \psi_{1s} \rangle & E_{2p} \end{pmatrix}$$

Für ein homogenes Feld in z-Richtung erhält man

$$H = \begin{pmatrix} E_{1s} & 0 \\ 0 & E_{2p} \end{pmatrix} + F \begin{pmatrix} 0 & M \\ M^* & 0 \end{pmatrix}$$

mit der Abkürzung

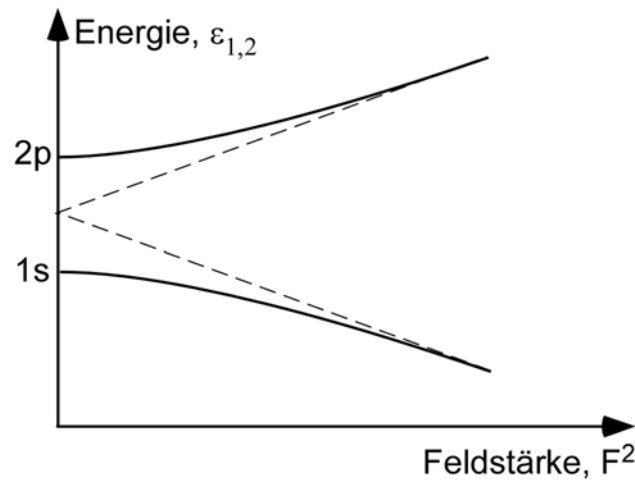
$$M := \langle \psi_{1s} | ez | \psi_{2p} \rangle.$$

M nennt man das Dipolmatrixelement. Die charakteristische Gleichung

$$(E_{1s} - \varepsilon)(E_{2p} - \varepsilon) - F^2 MM^* = 0$$

führt auf die Energiewerte

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2}(E_{1s} + E_{2p}) \pm \frac{1}{2}(E_{1s} - E_{2p}) \cdot \sqrt{1 + \frac{4F^2 MM^*}{(E_{1s} - E_{2p})^2}} .$$



Die Eigenzustände sind wie beim Spin durch den Mischwinkel gegeben, den man jetzt explizit erhält als

$$\tan(2\beta) = \frac{2F^2 M}{E_{2p} - E_{1s}} .$$

(siehe Übungen)

Typische äußere Felder sind klein gegenüber dem Feld des Kerns. Man kann daher den Energieausdruck entwickeln. Unter Verwendung von

$$\sqrt{1+x^2} = 1 + \frac{1}{2}x^2$$

ergibt sich für die Energie

$$\varepsilon_1 = E_{1s} + \frac{|M|^2}{E_{1s} - E_{2p}} \cdot F_z^2$$

$$\varepsilon_2 = E_{2p} - \frac{|M|^2}{E_{1s} - E_{2p}} \cdot F_z^2 .$$

Dies entspricht genau der Störungsrechnung 2. Ordnung. Die erste Ordnung existiert nicht. Sie wäre proportional zu

$$\sim F \langle \psi_1 | \rho | \psi_1 \rangle ,$$

was wie besprochen aus Symmetriegründen verschwindet. Die Energie ändert sich bei kleinen Feldern also quadratisch mit der Feldstärke. Man spricht vom quadratischen Stark-Effekt. Das Dipolmoment berechnet sich aus der Energie durch

$$\rho = -\frac{d\varepsilon}{dF}.$$

Für kleine Felder kann die Population des angeregten Zustandes vernachlässigt werden

$$\varepsilon \approx \varepsilon_1,$$

so das man nur die Energie des Grundzustands ableiten muss. Für den quadratischen Zeeman-Effekt erhält man

$$\rho = -\frac{e^2 \langle \psi_{1s} | z | \psi_{2p} \rangle}{E_{1s} - E_{2p}} 2F_z.$$

Das Matrixelement lässt sich berechnen mit dem Ergebnis

$$\rho = 1.1 \cdot \underbrace{ea_0}_{\substack{\text{"natürliches"} \\ \text{Dipolmoment}}} \cdot \frac{ea_0 F_z}{\underbrace{E_{1s} - E_{2p}}_{\text{Energiedifferenz}}}.$$

Bei hohen Feldern wird der Verlauf linear. Vom linearen Stark-Effekt spricht man allerdings üblicherweise, wenn es keinen quadratischen Bereich gibt. Dies ist der Fall, wenn die beiden Zustände entartet sind, also $E_1 = E_2$. Bei Rydberg-Atomen ist das für viele Zustände der Fall.

Die Beschränkung auf zwei Niveaus ist zwar instruktiv, aber keine sehr gute Näherung, wenn man an genauen Zahlen interessiert ist. Tatsächlich muss man alle Zustände berücksichtigen, was für komplizierte Atome schwierig wird. Für Wasserstoff ist die Rechnung jedoch einfach, wenn man sich auf die Störungstheorie in 2. Ordnung beschränkt. Die 1. Ordnung spielt keine Rolle und verschwindet, da die Matrixelemente wie oben erläutert aus Symmetriegründen verschwinden. Die Energieverschiebung in 2. Ordnung Störungsrechnung lautet:

$$\Delta E = e^2 |\vec{F}|^2 \sum_{n,l,m} \frac{|\langle \phi_{nlm} | z | \phi_{100} \rangle|^2}{E_1^0 - E_n^0}.$$

Für Wasserstoff kann man die Summe analytisch berechnen mit dem Ergebnis

$$\Delta E = \underbrace{4\pi\varepsilon_0 \cdot 2.5 \cdot a_0^3}_{\rho} |\vec{F}| \cdot |\vec{F}|.$$

Die Energieverschiebung ist das Produkt aus Dipolmoment und Feldstärke. Das Dipolmoment kann man seinerseits als Produkt der Feldstärke mit einem Faktor α schreiben, der nur von den Eigenschaften des Atoms abhängt. Diesen Faktor nennt man Polarisierbarkeit. Im cgs-System

wird die Polarisierbarkeit α in Einheiten von a_0^3 angeben. Wasserstoff hat eine sehr kleine Polarisierbarkeit von

$$\alpha = 2.5 \cdot a_0^3 = 0.371 \text{ \AA}^3 .$$

Rubidium hat im Grundzustand eine Polarisierbarkeit von etwa $320a_0^3$. Zur Umrechnung ins SI-System gilt der Zusammenhang

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

Kapitel 8 Optische Übergänge

Was macht ein Atom im Lichtfeld genau? In diesem Kapitel benutzen wir die halbklassische Beschreibung. Das Lichtfeld wird dabei durch die Maxwell-Gleichungen und das Atom durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben.

Das physikalische Bild sieht folgendermaßen aus: Das elektrische Feld des Lichts induziert im Atom ein oszillierendes Dipolmoment, das mit dem Feld des Lichtes Energie austauschen kann. Das Atom geht dabei in einen Überlagerungszustand aus Grund und angeregten Zustand über. Dieser Überlagerungszustand entwickelt sein maximales Dipolmoment bei vollständiger Mischung. Die Kopplung zwischen Licht und Atom ist dann am größten und das Atom nimmt am schnellsten Energie auf. Dabei wird der angeregte Zustand zwangsläufig immer stärker besetzt und die Beimischung des Grundzustands wird kleiner und kleiner, wodurch auch das Dipolmoment langsam verschwinden muss. Die Energieaufnahme rate verringert sich und das Atom landet schließlich im angeregten Zustand, wenn das Dipolmoment gerade verschwindet. Ab jetzt geschieht dasselbe umgekehrt. Es entsteht ein Dipol, der aber mit einer Phase schwingt, bei der dem Dipol (d.h. dem Atom) Energie entzogen und an das Feld abgegeben wird. Der Grundzustand wird beigemischt bis bei vollständiger Mischung die Energietransferrate wieder maximal ist, diesmal aber mit umgekehrten Vorzeichen. Das Atom landet schließlich im Grundzustand mit verschwindendem Dipolmoment. Ein kompletter Zyklus heißt Rabi-Zyklus. Er verläuft sinusförmig mit der Rabi-Frequenz $\tilde{\Omega}$. Diese Dynamik muss noch um den spontanen Zerfall ergänzt werden. Die Differenzialgleichungen, die dies alles beschreiben, heißen optische Blochgleichungen und sind formal identisch mit den Gleichungen für ein Elektron im Magnetfeld, wenn man noch die Dämpfung richtig einfügt. Im nächsten Absatz vernachlässigen wir die Dämpfung und betrachten zunächst den Zusammenhang zwischen der Dynamik eines Zweiniveausystems und den Einstein'schen Ratengleichungen.

8.1 Optische Bloch-Gleichungen

Wir betrachten ein Atom als Zweiniveausystem in einem elektrischen Feld mit periodischer Zeitabhängigkeit:

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

Wenn die Wellenlänge groß ist gegenüber der Ausdehnung des Atoms (500nm im Vergleich zu 0.1 nm), kann man die Ortsabhängigkeit des Feldes vernachlässigen:

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

Den Gesamthamilton-Operator in der Ortsdarstellung

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} - V_c(r) - \hat{\rho} \cdot \vec{F} \cos \omega t = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e\alpha\hbar}{|\vec{r}|^2} + e\vec{r} \cdot \vec{F} \cos \omega t$$

betrachten wir in einem zweidimensionalen Hilbertraum, der sich auf zwei Eigenfunktionen, des Schrödingermodells beschränkt, z.B. den 1s-Zustand und den 2p_z-Zustand:

$$|\psi_1\rangle = \psi_{1,0,0}(\vec{r}, t) \quad \text{und} \quad |\psi_2\rangle = \psi_{2,1,0}(\vec{r}, t).$$

Wir gehen über in die Energiedarstellung. Dazu bilden wir die Matrixelemente

$$H_{ij} := \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$$

Für den ungestörten Operator ohne äußeres Feld erhält man die Diagonalmatrix

$$\begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

Die Matrixelemente des Wechselwirkungs-Hamiltonoperators lauten:

$$\begin{aligned} H_{ij} &:= \langle \psi_i | H_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | -\vec{\rho} \vec{F} \cos(\omega t) | \psi_j \rangle = -\vec{F} \cos(\omega t) \langle \psi_i | \vec{\rho} | \psi_j \rangle \\ &= e\vec{F} \cos(\omega t) \langle \psi_i | \vec{r} | \psi_j \rangle \end{aligned}$$

Die Matrixelemente für gleiche Zustände verschwinden aus Symmetriegründen. Es bleiben die Nebendiagonalelemente

$$\vec{r}_{ij} := \langle \psi_i | \vec{r} | \psi_j \rangle = \vec{r}_{ji}^*$$

Insgesamt erhält man für den Hamiltonoperator in der Energiedarstellung

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + e\vec{F} \cos \omega t \begin{pmatrix} 0 & \vec{r}_{12} \\ \vec{r}_{21} & 0 \end{pmatrix}$$

Die Zustände transformieren sich entsprechend.

$$\psi_{1i} = \langle \psi_i | \psi_{1,0,0} \rangle = \delta(i, 1) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \psi_{2i} = \langle \psi_i | \psi_{2,1,0} \rangle = \delta(i, 2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Als nächstes beschränken wir uns auf ein linear polarisiertes Lichtfeld in z-Richtung:

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

und

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + eF \cos \omega t \begin{pmatrix} 0 & z_{12} \\ z_{21} & 0 \end{pmatrix}$$

Der Hamilton ist formal identisch mit dem Hamilton für den Spin im Magnetfeld:

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

mit der Rabi-Frequenz

$$\hbar \Omega = eF \underbrace{\langle \psi_1 | z | \psi_2 \rangle}_{:= \langle z \rangle}$$

und der Bohr-Frequenz

$$\hbar \omega_0 = E_1 - E_2,$$

wobei der Energienullpunkt auf

$$\frac{E_1 + E_2}{2}$$

gelegt ist.

Die Herleitung der Gleichungen für die Dichtematrix läuft ganz genauso wie für das Elektron im Magnetfeld und wir können das Ergebnis übernehmen:

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{1}{2} i \Omega (e^{i\delta t} \rho_{12} - c.c.) = -\dot{\rho}_{22}$$

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

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

Nun muss noch die Dämpfung durch spontanen Zerfall mit berücksichtigt werden. Die Schreibweise in Form der Dichtematrix erlaubt es, auf einfache Weise eine solche Dämpfung einzufügen. Dazu werden die Bloch-Gleichungen um Dämpfungsterme erweitert. In die Differentialgleichung für ρ_{11} fügt man die longitudinale Zerfallsrate ein:

$$-\gamma_{\parallel} \rho_{11},$$

und für ρ_{12} die transversale Zerfallsrate:

$$-\gamma_{\perp} \rho_{12}.$$

γ_{\parallel} beschreibt den Zerfall der Population im angeregten Zustand. Mit γ_{\parallel} ist immer ein Energiefluss verbunden.

γ_{\perp} beschreibt den Zerfall des Dipolmoments. Im Fall der Dämpfung durch das elektromagnetische Vakuum hängen beide Größen zusammen und es gilt

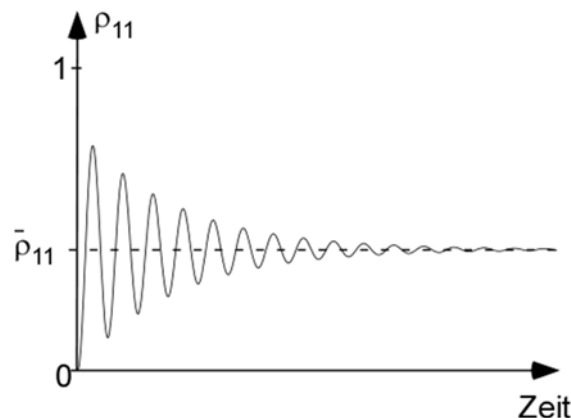
$$\gamma_{\parallel} = \gamma$$

und

$$\gamma_{\perp} = \frac{\gamma}{2}.$$

Man kann mit den Gleichungen aber auch andere Formen der Dämpfung beschreiben, bei denen z.B. das Dipolmoment zerfällt, ohne dass im Mittel Energie ausgetauscht wird. Ein Beispiel ist die Dephasierung des magnetischen Moments im inhomogenen Feld, wie wir sie im Zusammenhang mit der Diskussion des Spin-Echos besprochen haben. Für optische Übergänge können Stöße zwischen den Atomen eine ähnliche Rolle spielen und die Phase der Dipolschwingung eines Atoms stören, ohne dass die Besetzung der Zustände geändert wird. Es macht also Sinn, die beiden Zerfallskonstanten zu unterscheiden. In der Folge diskutieren wir nur Dämpfung durch das elektromagnetische Vakuum und verwenden daher das oben definierte γ .

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



Wir suchen einen Ausdruck für die eingeschwungene Lösung und machen den Ansatz

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

Einsetzen in Bloch-Gleichungen ergibt:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11} &= \frac{1}{2} i\Omega (\tilde{\rho}_{12} - c.c.) - \gamma \rho_{11} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{12} &= \frac{1}{2} i\Omega (2\rho_{11} - 1) - \frac{1}{2} \gamma \tilde{\rho}_{12} + i\delta \tilde{\rho}_{12} \\ \tilde{\rho}_{21} &= \tilde{\rho}_{12}^* \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht verschwinden die Ableitungen und man erhält

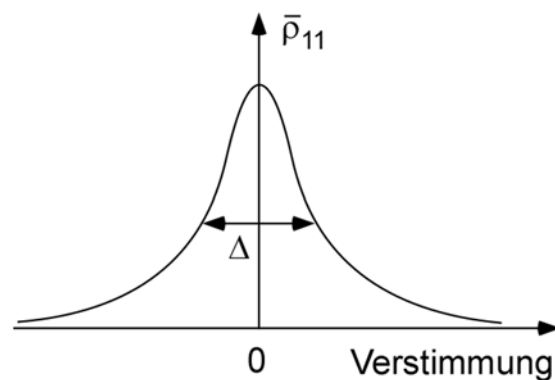
$$\bar{\rho}_{11} = \frac{1}{4} |\Omega|^2 \frac{1}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2} \Omega^2}$$

$$\tilde{\rho}_{12} = \frac{\frac{1}{2} \Omega (\delta - i \frac{\gamma}{2})}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2} \Omega^2} .$$

Für die Besetzung des angeregten Zustands erhält man eine Lorentz-Funktion mit einer Breite

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

Die Linienbreite ist für große Intensitäten leistungsverbreitert.



Da das Quadrat der Rabi-Frequenz proportional zur Intensität I ist,

$$|\Omega|^2 \sim F^2 \sim I ,$$

kann man die "Sättigungsintensität" definieren:

$$\frac{I}{I_{\text{Sat}}} = \frac{2\Omega^2}{\gamma^2} .$$

Mit Definition der Rabifrequenz

$$\hbar\Omega = eF\langle z \rangle$$

und Zusammenhang zwischen Intensität und Feld

$$I = c \cdot W = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 F^2$$

erhält man

$$I_{Sat} = \frac{\gamma^2}{2\Omega^2} I = \frac{\gamma^2}{2 \left(\frac{e \langle z \rangle \cdot F}{\hbar} \right)^2} I = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2e^2 \langle z \rangle^2} \frac{I}{F^2} = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2e^2 \langle z \rangle^2} \frac{c \epsilon_0 F^2}{2F^2} = \frac{c \epsilon_0 \hbar^2 \gamma^2}{4e^2 \langle z \rangle^2} .$$

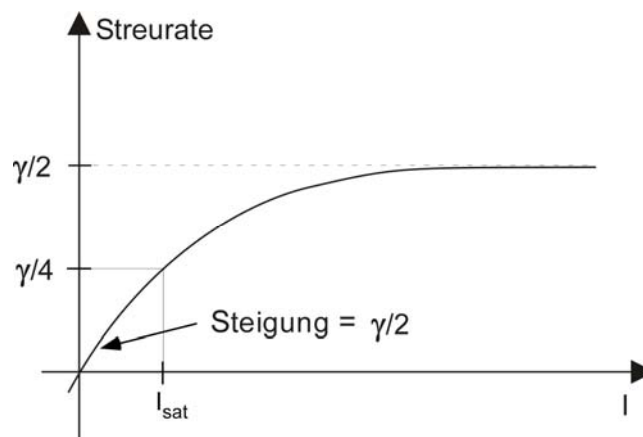
In der Praxis ist die Sättigungsintensität neben der natürlichen Zerfallsrate γ die entscheidende Kenngröße des Übergangs.

Jetzt können wir auch die Absorption direkt berechnen. Die Absorptionsrate ist gleich der Rate Γ , mit der Photonen vom Atom aus dem Laserstrahl gestreut werden:

$$\Gamma = \rho_{11} \gamma = \frac{1}{4} |\Omega|^2 \gamma \frac{1}{\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{1}{2} |\Omega|^2} ,$$

in Resonanz ($\delta=0$):

$$\Gamma = \frac{\Omega^2}{\gamma} \cdot \frac{1}{1 + 2 \frac{|\Omega|^2}{\gamma^2}} = \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{I_{Sat}}{I}} = \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{\frac{I}{I_{Sat}}}{1 + \frac{I}{I_{Sat}}} .$$



Für kleine Intensitäten gilt:

$$\rho_{11} = \frac{1}{2} \frac{I}{I_{Sat}}$$

Bei Sättigungsintensität beträgt die Besetzung des angeregten Zustands 25%:

$$\rho_{11} (I = I_{Sat}) = \frac{1}{4} .$$

Welche Bedeutung haben die Kohärenzen? Dazu betrachten wir den Erwartungswert ρ des Dipolmoments (die Einheitsladung e ist positiv):

$$\rho = -e \langle (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) | z | (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \rangle = -e \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* z (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) dz .$$

Mit den zeitabhängigen Wellenfunktionen

$$\psi_1 = \varphi_1(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_1 t}$$

$$\psi_2 = \varphi_2(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_2 t}$$

erhält man für das Integral

$$\rho = -e \langle z \rangle (c_1 c_2^* e^{-i\omega_0 t} + c_2 c_1^* e^{i\omega_0 t}) = -e \langle z \rangle (\rho_{12} e^{-i\omega_0 t} + \rho_{21} e^{i\omega_0 t}) .$$

mit dem Matrixelement

$$\langle z \rangle := \langle \varphi_1(\vec{r}) | z | \varphi_2(\vec{r}) \rangle = \int \varphi_1(\vec{r})^* z \varphi_2(\vec{r}) dz$$

Jetzt setzen wir die Gleichgewichtskohärenzen

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

$$\rho_{21} = \rho_{12}^*$$

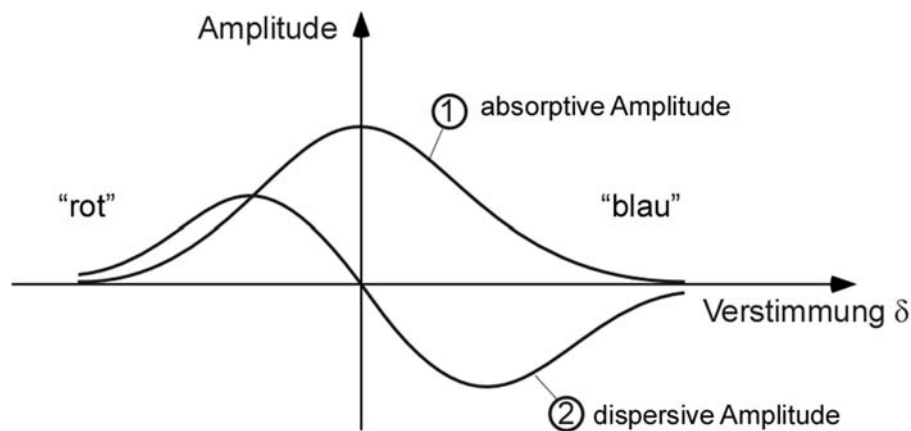
ein und erhalten das Dipolmoment im eingeschwungenen Zustand

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

Man erhält also eine Überlagerung aus einer Sinus- und einer Kosinus-Schwingung mit unterschiedlichen Vorfaktoren

$$\rho = e \langle z \rangle \Omega \left\{ \frac{-\delta}{\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \cos \omega t + \frac{\frac{\gamma}{2}}{\delta^2 + (\frac{\gamma}{2})^2 + \frac{1}{2}\Omega^2} \sin \omega t \right\} .$$

Das Atom bildet einen Hertzchen Dipol, der mit der Frequenz des Lasers schwingt. Der Vorfaktor vor 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 im Nenner zusätzlich noch die Rabi-Frequenz steht. Für kleine Intensitäten kann man den Term vernachlässigen und man erhält das klassische Verhalten, das wir in Kapitel 2 diskutiert haben.

Bisher haben wir nur den spontanen Zerfall besprochen. Er kommt durch das elektromagnetische Vakuum zustande, das ein angeregtes Atom auch ohne Gegenwart eines Laserfeldes zum Zerfall bringt. Das gestreute Licht hat dabei keine Erinnerung an das Anregungslicht. Die Frequenz des spontan emittierten Lichts ist durch die Bohrfrequenz des Atoms gegeben und das emittierte Licht hat eine beliebige Phase. Dieser Streuvorgang wird manchmal auch Resonanzfluoreszenz genannt. Die Diskussion des Dipolmoments zeigt jedoch, dass es noch einen zweiten Streuvorgang gibt, der ohne Zutun des Vakuums erfolgt: Das von Laserlicht beleuchtete Atom bildet offenbar eine Dipolschwingung aus, die wie ein Hertzcher Dipol ein elektromagnetisches Feld gemäß einer Dipolcharakteristik abstrahlt. Das abgestrahlte Feld hat dieselbe Frequenz wie das Laserlicht und steht mit ihm in einer festen Phasenbeziehung, die von der Verstimmung δ abhängt. Das gestreute Licht ist also mit dem anregenden Laserlicht interferenzfähig. Man redet daher von kohärenter Streuung. Das Spektrum des gestreuten Lichts ist dasselbe wie das des Lasers und wird durch das Atom nicht verbreitert. Die Anregung des Dipols ist am effizientesten bei der Bohrfrequenz, d.h. das Anregungsspektrum ist dasselbe wie bei Resonanzfluoreszenz. Dieser kohärente Streuprozess heißt Rayleigh-Streuung. Er wird uns noch einmal im Zusammenhang mit Raman-Streuung begegnen.

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 Phasenverzögerung φ zwischen Dipolschwingung und antreibender Welle berechnen:

$$\varphi = \arctan(b/a) = \arctan\left(-\frac{1}{2} \frac{\gamma}{\delta}\right)$$

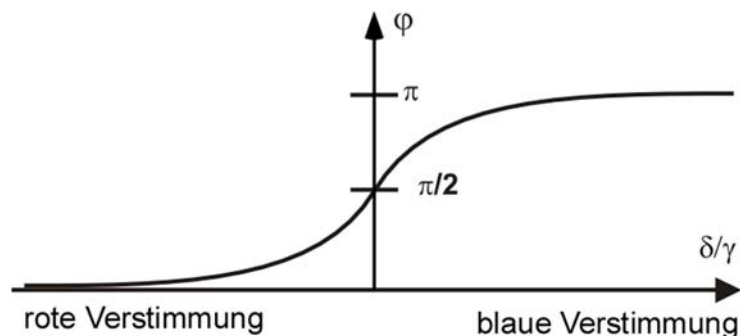
$$\tan \varphi = -\frac{1}{2} \frac{\gamma}{\delta}.$$

Relativphase als Funktion der Verstimmung δ :

$$-\frac{2\delta}{\gamma} = \cot \varphi = \tan\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)$$

oder

$$\varphi = \arctan\left(\frac{2\delta}{\gamma}\right) + \frac{\pi}{2}.$$



Für rote Verstimmung schwingt der Dipol synchron mit der antreibenden Welle. Das Dipolmoment und das elektrische Feld schwingen parallel, d.h. eine Felderhöhung verringert die Energie. Atome werden zu hohen Feldern gezogen. Für blaue Verstimmung gilt das Umgekehrte. Die Atome werden aus dem Feld getrieben.

Diese "Dipolkraft" ist die Grundlage für so genannte optische Pinzetten (optical tweezer), mit denen Atome, Moleküle, aber auch Viren und Bakterien bis hin zu kleinen Plastik­k­ü­gel­chen festgehalten und manipuliert werden können. Besonders intensiv erforscht werden derzeit "optische Gitter". Dabei werden drei optische Stehwellen überlagert, für jede Raumrichtung eine. Die dadurch erzeugten Intensitätsmaxima bilden ein dreidimensionales kubisches Gitter, in denen kalte Atome mit Dipolkräften gefangen werden können. Benutzt man fermionische Atome kann man so die Physik von Festkörper nachstellen und untersuchen. Die Atome übernehmen die Rolle der Elektronen und das optische Dipolpotential die Rolle der Ionenrümpfe. Inzwischen ist es gelungen damit eine Reihe fundamentaler Modelle der Festkörperphysik experimentell zu untersuchen, deren störungsfreie Realisierung mit echten Festkörpern oft schwierig ist. Generell besteht die Hoffnung mit einem solchen atomaren Modellsystem komplizierte, theoretisch kaum lösbare Probleme der Vielteilchenphysik simulieren zu können. Die Entwicklung solcher "Quantensimulatoren" wird derzeit von der EU intensiv vorangetrieben.

8.2 Raten und Rabi-Oszillation

Wie hängen die Raten des Einstein'schen Modells mit den Bloch-Gleichungen zusammen? Wir starten mit den Bloch-Gleichungen

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{1}{2} i\Omega(\tilde{\rho}_{12} - c.c.) - \gamma_{\parallel} \rho_{11}$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{12} = \frac{1}{2} i\Omega(\rho_{11} - \rho_{22}) - \gamma_{\perp} \tilde{\rho}_{12} + i\delta \tilde{\rho}_{12}$$

$$\tilde{\rho}_{21} = \tilde{\rho}_{12}^*$$

Für viele realistische Zweiniveausysteme stellt man fest, dass die Polarisation eine eigene Dynamik durchläuft, die sehr schnell ins Gleichgewicht kommt. Zum Beispiel schwingt die Polarisation synchron mit dem treibenden Feld. Enthält dieses Feld viele Frequenzkomponenten, hat also ein breites Spektrum besteht auch die Polarisation aus vielen Frequenzkomponenten, die sich alle gegenseitig wegheben. Die Polarisation zerfällt dann sehr schnell auf der Zeitskala der inversen Spektrumsbreite. Anderer Ursachen für eine schnelle Depolarisation können Stöße zwischen Atomen sein, die die Schwingung des atomaren Dipols stören. Betrachtet man statt eines einzelnen Atoms gleich eine ganze Wolke von Atomen kann man interessanterweise auch die Wolke als Ganzes mit einer Dichtematrix beschreiben (hier nehmen wir das ohne weitere Erklärung nur zur Kenntnis). Die Depolarisation des gesamten Dipolmoments entsteht dann durch den Dopplereffekt, da jedes Atom abhängig von seiner Geschwindigkeit mit einer anderen Frequenz angeregt wird und sich wieder alle Einzelpolarisationen gegenseitig herausmitteln. Schließlich kann man noch das Vierniveausystem eines Lasers als Beispiel nennen. Der untere Zustand des Laserübergangs zerfällt dabei schnell in den Grundzustand. Die Polarisation des Laserübergangs entsteht aber durch eine Überlagerung aus unterem und oberem Laserniveau. Zerfällt das untere Laserniveau zerfällt auch die Polarisation, ohne dass deshalb auch die Besetzung des oberen Laserniveaus zerfallen muss. In all diesen Fällen wird der schnelle Zerfall des Dipols von unserer Analyse eines isolierten Zweiniveausystems mit monochromatischer Anregung nicht beschrieben. Man kann aber man die so genannte "adiabatische Näherung" machen, die dann auf die Einstein'schen Ratengleichungen führt. Man nimmt bei dieser Näherung an, dass auf der Zeitskala γ_{\perp} , auf der das Dipolmoment zerfällt, die Besetzungen näherungsweise konstant sind ($\gamma_{\perp} > \gamma_{\parallel}$). Bei konstantem ersten Term lässt sich die Gleichung für

$$\dot{\tilde{\rho}}_{12} = \frac{1}{2} i\Omega(\rho_{11} - \rho_{22}) - \gamma_{\perp} \tilde{\rho}_{12} + i\delta \tilde{\rho}_{12}$$

einfach lösen: Die homogene Lösung zerfällt mit schnell mit der Rate γ_{\perp} und es bleibt dann nur die partikuläre Gleichgewichtslösung übrig. Setzt man $\dot{\tilde{\rho}}_{12} = 0$ erhält man

$$\tilde{\rho}_{12} = i \frac{\Omega}{\gamma_{\perp} - i\delta} (\rho_{11} - \rho_{22}).$$

Einsetzen in $\dot{\rho}_{11}$ liefert

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11} &= \Omega \operatorname{Im}(\tilde{\rho}_{12}) - \gamma_{\parallel} \rho_{11} \\ &= \Omega^2 (\rho_{11} - \rho_{22}) \operatorname{Im} \left(\frac{i\gamma_{\perp} + 2\delta}{\gamma_{\perp}^2 + \delta^2} \right) - \gamma_{\parallel} \rho_{11} \\ &= \frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp} (1 + (\delta/\gamma_{\perp})^2)} (\rho_{11} - \rho_{22}) - \gamma_{\parallel} \rho_{11} \end{aligned}$$

Diese Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung nur mit Hilfe der Besetzungen. Solche Gleichungen nennt man Ratengleichungen. Der Vorfaktor vor der Klammer enthält eine Lorentz-Funktion und damit auch das Resonanzverhalten des Atoms.

Vergleicht man die Ratengleichung mit Einsteins Ratengleichung für die Besetzung des angeregten Zustands N_2

$$\dot{N}_2 = N_1 \cdot B_{12} \cdot W(\omega_0) - N_2 \cdot B_{21} \cdot W(\omega_0) - N_2 \cdot A,$$

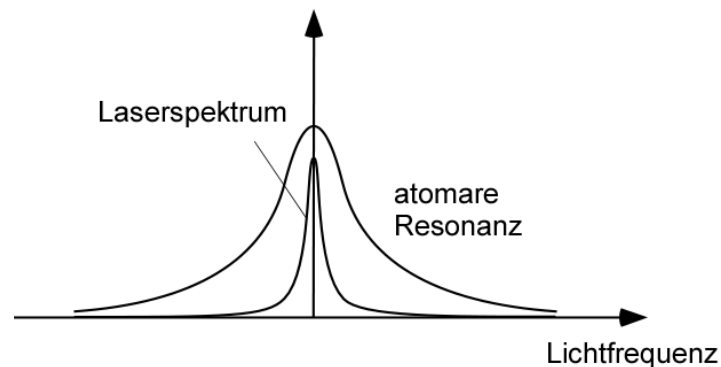
erhält man

$$N_2 = \rho_{11} \quad N_1 = \rho_{22} \quad A = \gamma_{\parallel}.$$

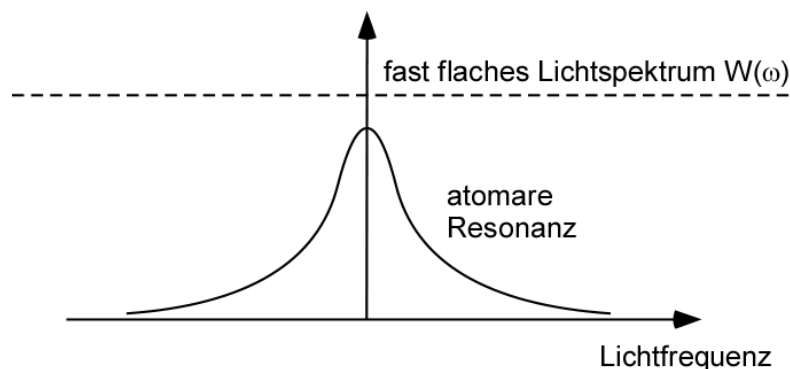
Für die stimulierten Raten liefert der Vergleich

$$B_{12}W(\omega_0) = B_{21}W(\omega_0) = \frac{\Omega^2}{\gamma} \frac{1}{1 + (\delta/\gamma_{\perp})^2}.$$

In den rechten Term geht über die Verstimmung δ auch die Frequenz des Lichts ein, wohingegen der linke Term die Lichtfrequenz nicht enthält sondern nur die Bohrfrequenz. Wie hängt das zusammen? In den optischen Bloch-Gleichungen ist das Licht monochromatisch. Dies ist eine gute Näherung, wenn das Laserlicht, mit dem das Atom beleuchtet wird, ein deutlich schmaleres Spektrum hat als die Linienbreite des atomaren Übergangs.



Einsteins Modell dagegen geht von einer thermischen Quelle aus (schwarzer Strahler), die unpolarisiert ist und eine Bandbreite von vielen atomaren Linienbreiten hat. Die Stärke des Lichtfeldes ist in einem großen Bereich um die atomare Resonanz herum für alle Frequenzen praktisch gleich. Im Modell taucht daher auch nicht die Verstimmung auf, sondern lediglich die relevante Lichtintensität d.h. die spektrale Energiedichte $W(\omega)$ im Bereich der atomaren Resonanz.



Um beide Modelle zu verbinden, integrieren wir die obige Gleichung über alle Frequenzen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} BW(\omega_0) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp}} \frac{1}{\left(1 - (\delta/\gamma_{\perp})^2\right)} d\omega$$

Die rechte Seite ergibt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Omega^2}{\gamma_{\perp}} \frac{1}{\left(1 + (\delta/\gamma_{\perp})^2\right)} d\omega &= \frac{\Omega^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\left(1 + (\delta/\gamma_{\perp})^2\right)} d\left(\frac{\delta}{\gamma_{\perp}}\right) = \frac{\Omega^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(1+x^2)} dx \\ &= \frac{\Omega^2}{2} \pi \end{aligned}$$

Die linke Seite ist

$$\int BW(\omega_0) d\omega = B \int W(\omega_0) d\omega = B \cdot \frac{1}{2} \varepsilon_0 F^2 = B \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0 \hbar^2 \Omega^2}{e^2 \langle z \rangle^2}$$

Hierbei haben wir verwendet, dass man durch Integration über die spektrale Energiedichte gerade die Energiedichte W erhält, die gemäß dem Poynting'schen Satz mit dem elektrischen Feld zusammenhängt über

$$\int W(\omega) d\omega = W = \frac{1}{2} \varepsilon_0 F^2.$$

Außerdem haben wir mit der Definition der Rabi-Frequenz

$$\hbar\Omega := e \langle z \rangle F$$

das elektrische Feld durch die Rabi-Frequenz ersetzt. Vergleicht man die linke und die rechte Seite, erhält man

$$\begin{aligned} B \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{\hbar^2 \Omega^2}{e^2 \langle z \rangle^2} &= \frac{\Omega^2}{2} \pi \\ B &= \frac{\pi e^2 \langle z \rangle^2}{\hbar^2 \varepsilon_0} \end{aligned}$$

Damit hat man den B-Koeffizient mit dem Dipolmatrixelement des Übergangs in Verbindung gebracht.

Wir können jetzt Einsteins Zusammenhang zwischen A und B benutzen, um auch die Lebensdauer des angeregten Zustands direkt aus den mikroskopischen Größen zu bestimmen. Dazu muss man sich allerdings daran erinnern, dass Einstein den Zusammenhang zwischen A und B durch Vergleich mit der Planck'schen Strahlungsformel erhalten hat. Das Strahlungsfeld in einem schwarzen Strahler ist allerdings unpolarisiert. Wir haben aber das Ratenmodell mit dem halbklassischen Modell verglichen, bei dem das anregende Licht eine feste Polarisation in z -Richtung hat. Tatsächlich ist die Anregung mit unpolarisiertem Licht dreimal weniger effizient als mit polarisiertem Licht (was wir hier nicht zeigen wollen sondern glauben müssen). Wir müssen also unser B von oben erst um den Faktor $1/3$ korrigieren und dann in den Einstein'schen Zusammenhang zwischen A und B nach Kapitel 2.3.1 einsetzen.

$$\gamma_{\parallel} = A = \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2 c^3} \frac{B}{3} = \frac{1}{3} \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2 c^3} \frac{\pi e^2 \langle z \rangle^2}{\hbar^2 \epsilon_0} = \frac{1}{3} \frac{e^2 \omega_0^3 \langle z \rangle^2}{\pi c^3 \hbar \epsilon_0}$$

Neben der Zerfallsrate ist die Sättigungsintensität die zweite praktische Größe. Wir setzen den Ausdruck für γ in die Definition von I_{sat} ein und erhalten einen Ausdruck, der nur noch von der Lebensdauer τ der Besetzung abhängt.

$$\begin{aligned} I_{sat} &= \frac{\gamma_{\parallel}^2}{2\Omega^2} I = \frac{c\epsilon_0 \hbar^2 \gamma_{\parallel}^2}{4e^2 \langle z \rangle^2} = \frac{c\epsilon_0 \hbar^2 \gamma_{\parallel}}{4e^2 \langle z \rangle^2} \gamma_{\parallel} = \frac{c\epsilon_0 \hbar^2 \gamma_{\parallel}}{4e^2 \langle z \rangle^2} \cdot \frac{1}{3} \frac{\omega_0^3 e^2 \langle z \rangle^2}{\pi c^3 \hbar \epsilon_0} \\ &= \frac{\hbar\omega_0^3}{12\pi c^2} \gamma_{\parallel} = \frac{\pi \hbar c}{3\lambda^3 \tau} \end{aligned}$$

Für Rubidium beträgt die Sättigungsintensität für die Komponenten der D₂-Linie typischerweise

$$I_{sat}^{(Rb)} = 1.6 \text{ mWcm}^{-2}$$

bei einer Lebensdauer von 27 ns.

Beim Zerfall von Wasserstoff $2p(m=0,1,-1) \rightarrow 1s$ aus einem der drei magnetischen Unterzustände erhält man für die spontane Rate

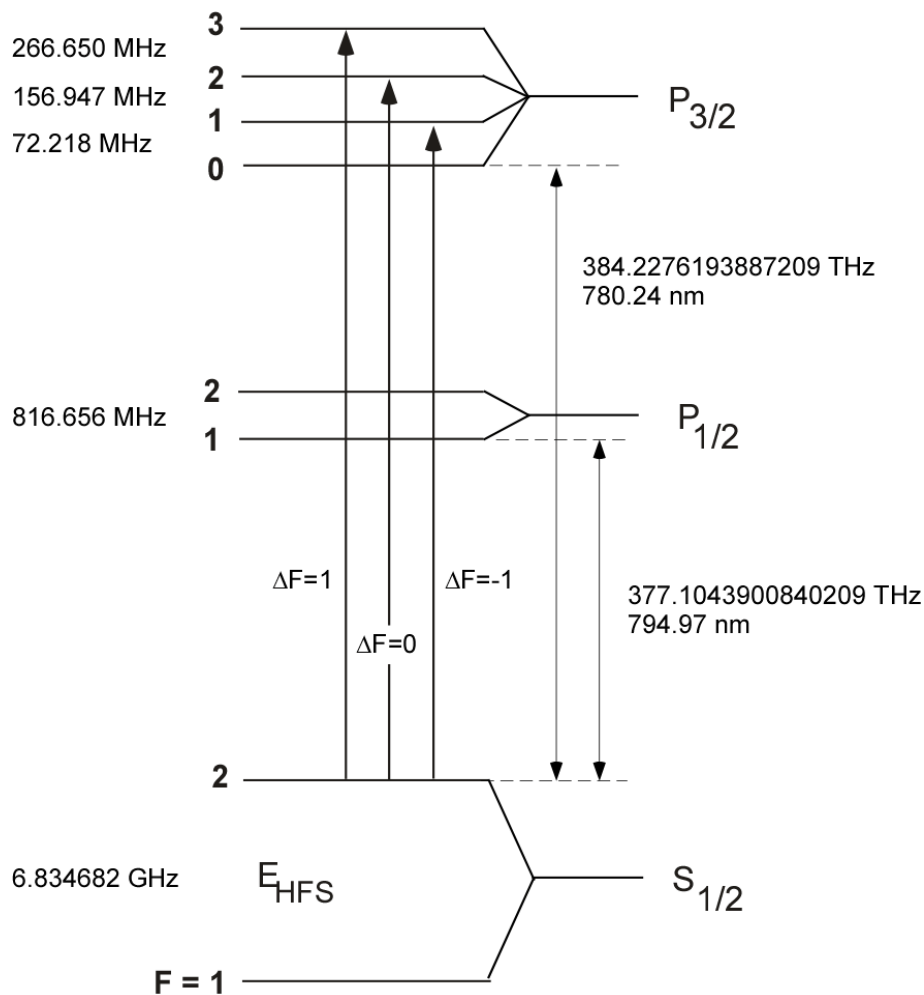
$$\frac{1}{\tau} = \frac{e^2 \omega_0^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \langle z \rangle^2 = \frac{1}{1.6 \text{ ns}}$$

bei einer natürlicher Linienbreite von $\Delta\omega = 2\pi \times 95 \text{ MHz}$.

Es ist bemerkenswert, wie die Physik des elektromagnetischen Vakuums, die ja die Ursache für den natürlichen Zerfall ist, in dieser Ableitung der Zerfallsrate enthalten ist. Es ist nicht nötig ein explizites Modell des Vakuums aufzustellen. In der Planck'schen Strahlungsformel und der Einstein'schen Rekonstruktion mit Hilfe des (durch die Blochgleichungen gerechtfertigten) Ratenmodells sind die für den Zerfall wesentlichen Eigenschaften des Vakuums indirekt beschrieben.

8.3 Auswahlregeln für optische Übergänge

Bisher haben wir nur linear polarisiertes Licht besprochen. Es gibt allerdings auch Übergänge mit zirkular polarisiertem Licht. Als Beispiel betrachten wir wieder Rubidium. Hier das Termschema für die Übergänge aus dem Grundzustand in die niedrigliegenden p-Zustände:



Durch Berechnung der Dipolmatrixelemente ergeben sich folgende Auswahlregeln für die Änderungen der Hülle bei einem optischen Übergang mit einem Photon:

1. Der Gesamtdrehimpuls der Hülle ändert sich bei einem Übergang gemäß

$$\Delta J = -1, 0, 1 \quad \Delta m_j = -1, 0, 1$$

mit der Einschränkung dass es keinen Übergang gibt von

$$J = 0 \rightarrow J = 0.$$

Im Falle, dass

$$\Delta J = 0,$$

ist der Übergang von

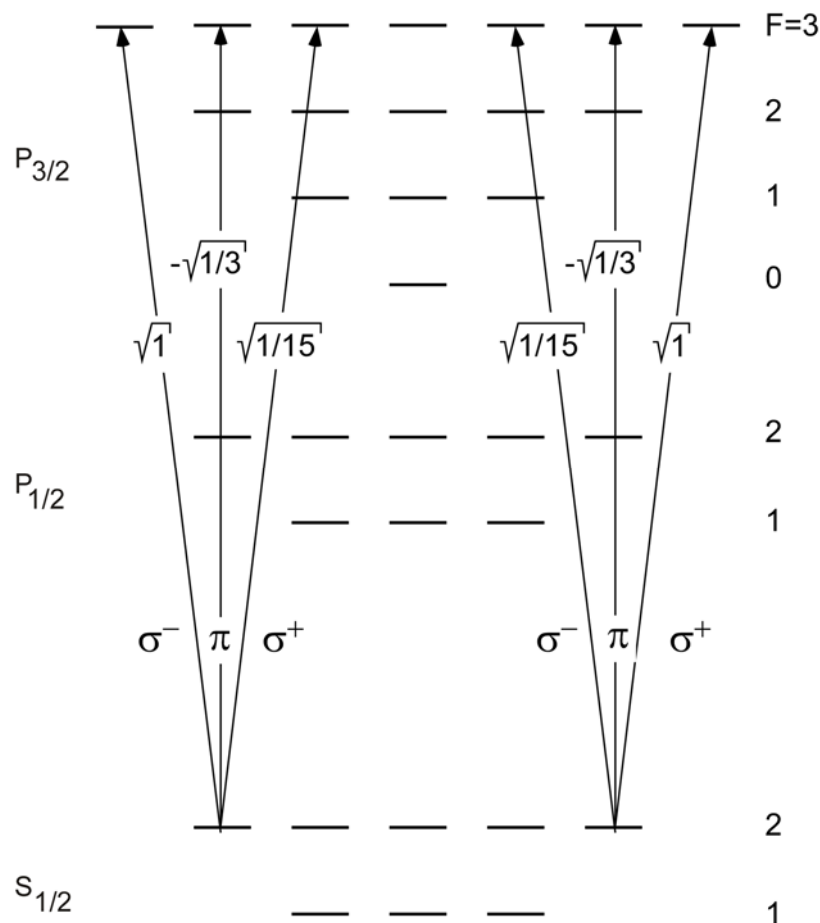
$$m_j = 0 \rightarrow m_j = 0$$

verboten.

2. Falls der Kern einen Spin trägt, erhält man für den Gesamtdrehimpuls des Atoms die Bedingungen $\Delta F = -1, 0, 1$ $\Delta m_F = -1, 0, 1$.

3. Außerdem müssen die beteiligten Zustände unterschiedliche Symmetrie haben, damit sie überhaupt einen Dipol ausbilden können. Im Falle der LS-Kopplung erfordert dies die Änderung des Bahndrehimpulses um $\Delta L = \pm 1$.

Hier sind sechs mögliche Übergänge zwischen verschiedenen Hyperfeinstrukturzuständen eines Alkaliatoms mit Kernspin $I=3/2$ gezeigt.



Die Übergänge, bei denen sich die magnetische Quantenzahl ändert, sind die σ -Übergänge. Ändert sie sich nicht, spricht man von einem π -Übergang. Die Wurzeln geben die relative Stärke der Übergangsmatrixelemente an.

Bei einem optischen Übergang ändert sich der Drehimpuls der Hülle gemäß des Drehimpulses, den das absorbierte oder emittierte Photon hat. Die Drehimpulszustände des Photons hängen aber mit dessen Polarisation zusammen und die ist an die Ausbreitungsrichtung des Lichts geknüpft. Im Folgenden wollen wir uns diesen Zusammenhang zwischen Drehimpuls, Polarisation des Lichts und Ausbreitungsrichtung klar machen. Um die Diskussion möglichst einfach zu halten vernachlässigen wir dazu den Kernspin und den Elektronspin und betrachten nur die Bahnbewegung des Elektrons, das bei dem Übergang seinen Zustand ändert. Es ist verantwortlich für die Ausbildung eines elektrischen Dipols, der an das elektrische Feld des Lichts ankoppeln kann.

Wir fragen zunächst nach der Form der Dipolschwingung, die während eines bestimmten Übergangs auftritt. Dazu müssen wir das Dipol-Matrixelement ausrechnen. Es liefert uns die Verschiebung des Schwerpunkts der Hülle.

$$\vec{M} := \langle \phi_i | \vec{r} | \phi_f \rangle = \begin{pmatrix} \langle \phi_i | x | \phi_f \rangle \\ \langle \phi_i | y | \phi_f \rangle \\ \langle \phi_i | z | \phi_f \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} .$$

Für Wasserstoff kann man die drei Komponenten direkt ausrechnen. Die Wellenfunktionen von Wasserstoff haben die Form

$$\phi_{n,m,l}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{nl}(r) \cdot P_{lm}(\theta) \cdot e^{im\varphi} .$$

In Polarkoordinaten mit

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

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

$$z = r \cos \theta$$

erhält man für

$$\begin{aligned} M_z &= \langle \phi_i | z | \phi_f \rangle \\ &= \int \underbrace{\phi_{n,m,l}^*(r, \theta, \varphi)}_z \cdot \underbrace{r \cos \theta}_{z} \cdot \underbrace{\phi_{n',m',l'}(r, \theta, \varphi)}_z \underbrace{r^2 dr d\varphi d(\cos \theta)}_{d\vec{r}} \\ &= K_z \frac{1}{2\pi} \int e^{-im\varphi} \cdot e^{im'\varphi} d\varphi \\ &= K_z \frac{1}{2\pi} \int e^{-i(m-m')\varphi} \cdot d\varphi = K_z \cdot \delta(m - m') . \end{aligned}$$

Die Konstante K_z enthält die Integrale über $d\theta$ und dr .

Entsprechend erhält man

$$M_x = \langle \phi_i | x | \phi_f \rangle = K_x \frac{1}{2\pi} \int \cos(\varphi) e^{-i(m-m')\varphi} \cdot d\varphi$$

$$= \frac{K_x}{2} \cdot (\delta(m - m' + 1) + \delta(m - m' - 1))$$

und

$$M_y = \langle \phi_i | y | \phi_f \rangle = K_y \frac{1}{2\pi} \int \sin(\varphi) e^{-i(m-m')\varphi} \cdot d\varphi$$

$$= i \frac{K_y}{2} \cdot (\delta(m - m' + 1) - \delta(m - m' - 1))$$

Es gibt also nur Übergänge mit

$$\Delta m = 0$$

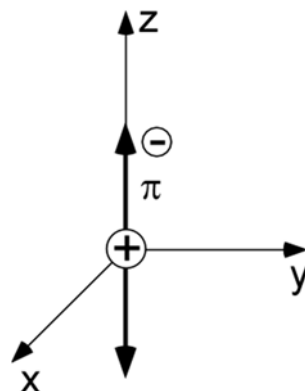
und

$$\Delta m = \pm 1.$$

Berechnet man die $K_{x,y}$ zeigt sich, dass $K_x = K_y := K$

Der Übergang mit $\Delta m = 0$ heißt π -Übergang. Er entspricht offenbar einer linearen Schwingung in z-Richtung denn für $\Delta m = 0$ ist nur M_z von Null verschieden.

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ K_z \end{pmatrix}.$$

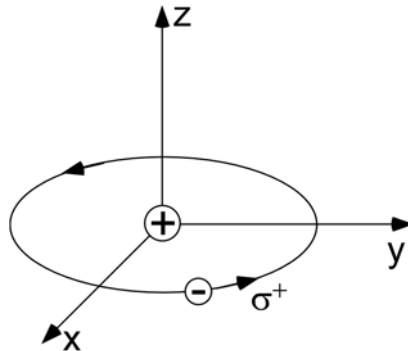


Dieser Übergang kann offenbar mit linear polarisiertem Licht entlang der z-Achse angeregt werden.

Der Übergang mit $\Delta m = 1$ heißt σ^+ -Übergang:

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} K_r/2 \\ -iK_r/2 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{K_r}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{K_r}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{-i\pi/2} \\ 0 \end{pmatrix} .$$

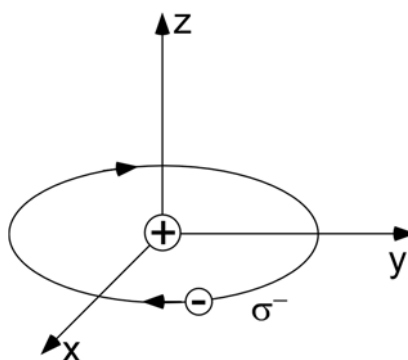
Wegen des Faktors $-i$ hinkt die Schwingung in y -Richtung der Schwingung in x -Richtung um 90° hinterher. Das Elektron dreht sich rechts herum um die z -Achse. Der Übergang wird entsprechend mit einem rechtsdrehenden elektrischen Feld angeregt.



Entsprechend erhält man für den σ^- -Übergang mit $\Delta m_F = -1$ ein linksdrehendes Elektron

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} K_r/2 \\ iK_r/2 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{K_r}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{K_r}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\pi/2} \\ 0 \end{pmatrix} ,$$

dessen Anregung einen linksdrehenden Feldstärkevektor erfordert.



Ob ein Feldstärkevektor ein bezüglich der Quantisierungsachse links oder rechtsdrehendes Feld hat, wird durch die Polarisation und die Ausbreitungsrichtung des Lichts bestimmt. Bei einem zirkular polarisierten Lichtfeld bezieht sich der Drehsinn des Feldes auf den Wellenvektor, also die Ausbreitungsrichtung des Lichts. Schaut man von *vorne* auf den k -Vektor, dreht sich rechtszirkulares Licht im Uhrzeigersinn. Um die Feldkomponente zu bestimmen, die einen π -Übergang anregt, muss man dieses Lichtfeld auf die Richtung der Quantisierungsachse projizieren. Die Feldkomponente, die einen σ -Übergang macht, ergibt sich aus der Projektion in die x - y -Ebene, die senkrecht zur Quantisierungsachse steht. Je nach Orientierung der

Quantisierungsachse kann man mit zirkular polarisiertem Licht σ^+ , σ^- oder π -Übergänge anregen. Steht der k-Vektor z.B. parallel zur Quantisierungsachse (Lichtstrahlung ist vertikal nach oben) regt recht zirkular polarisiertes Licht einen σ^- -Übergang an.

Das elektrische Feld des Lichts greift immer nur an der Bahn des Elektrons an. Durch die Spin-Bahn-Kopplung kann sich dabei aber auch der Spin ändern. Der Bahndrehimpuls zieht durch magnetische Wechselwirkung den Spin mit. Durch die Hyperfeinstruktur koppelt aber auch der Kernspin an den Bahndrehimpuls. Man kann also mit Licht den Kernspin drehen, obwohl er nicht direkt mit dem Lichtfeld wechselwirkt.

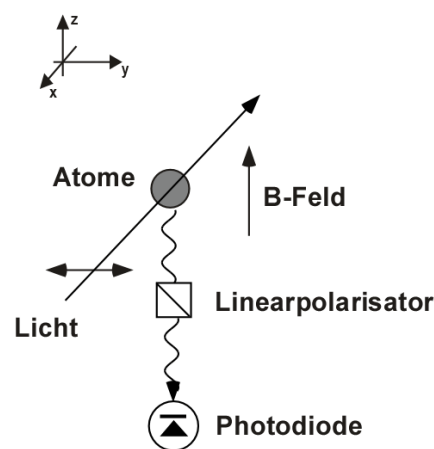
Die Stärke des Übergangs hängt vom Anteil der Bahndrehimpulswellenfunktion an der gesamten Wellenfunktion ab. Die Zahlen, die diesen Beitrag angeben, heißen Clebsch-Gordon-Koeffizienten. Sie sind ausführlich tabelliert. Sie können negativ und positiv sein und haben meist die Form von Wurzeln aus Brüchen. Die Übergangsraten sind proportional zum Betrag der Clebsch-Gordon Koeffizienten.

Falls die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu schwach ist, um den Spin umzubiegen, kann man keine elektromagnetischen Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlichem Spin bekommen. Dies ist das Interkombinationsverbot für LS-Kopplung und der Grund dafür, dass Singulett-Helium nicht in Triplett-Helium zerfällt.

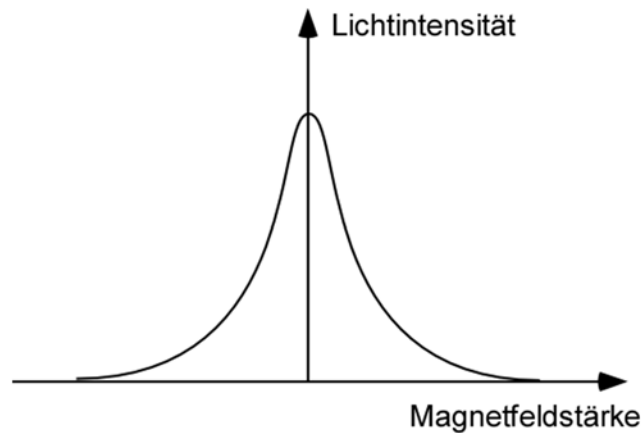
Bei den meisten Atomen liegt intermediärer Kopplung vor, bei der das Interkombinationsverbot aufgeweicht ist.

Ist das Lichtfeld linear polarisiert in der x-y-Ebene, kann man trotzdem eine lineare Schwingung in der x-y Ebene anregen. Sie entsteht durch die simultane Anregung eines σ^+ -Übergangs und eines σ^- -Übergangs also einer Überlagerung aus links- bzw. rechtszirkularem Kreisstrom. Wählt man eine um 90° gekippte Quantisierungsachse, wird dieselbe physikalische Situation zu einem π -Übergang.

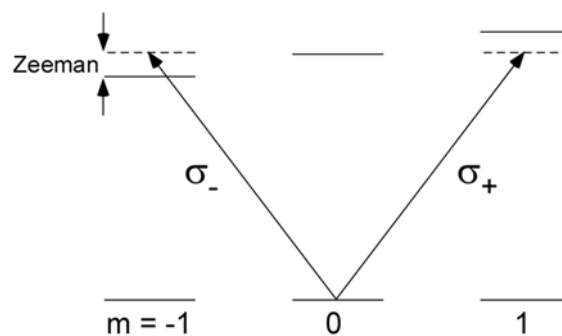
Sowohl bei der Beschreibung des Zeeman- Effekts als auch bei der Beschreibung von linear polarisiertem Licht haben wir die Quantisierungsachse (z-Achse) parallel zum Feld gelegt. Was geschieht, wenn Magnetfeld und Lichtpolarisation senkrecht zueinander stehen? Wir betrachten dazu folgende experimentelle Situation:



In y-Richtung linear polarisiertes Licht schwingt senkrecht zu einem homogenen Magnetfeld, das in z-Richtung orientiert ist. Das Licht regt die Atome an, deren Emission entlang der negativen z-Richtung durch einen Polarisationsfilter beobachtet wird. Das Filter ist nur für lineare Polarisation in y-Richtung durchlässig. Man sieht also nur Licht, das durch eine Dipolschwingung in y-Richtung erzeugt wurde. Die Emissionsintensität wird gegen die Stärke des Magnetfelds aufgetragen. Man beobachtet eine Resonanz.



Um das Experiment zu verstehen, setzen wir die Quantisierungsachse parallel zum B-Feld (z-Richtung). Das Licht induziert eine lineare Dipolschwingung. Sie ist eine phasenrichtige Überlagerung eines links und eines rechtsdrehenden Kreisstroms in der x-y-Ebene gemäß einer Überlagerung aus σ^+ - und σ^- -Kopplung.



Schaltet man das Magnetfeld ein, verschiebt der Zeeman-Effekt die beiden oberen Zustände relativ zueinander und die beiden Übergänge sind nicht mehr resonant. Die induzierten Kreisströme rotieren weiterhin mit der Lichtfrequenz, werden aber aufgrund der Verstimmung relativ zueinander phasenverschoben (siehe oben: Phase bei optischen Übergängen). Dadurch dreht sich die Schwingungsebene des Dipols um einen magnetfeldabhängigen Winkel. Der Dipol strahlt in der neuen Ebene ab, die nicht mehr parallel zum Polarisator steht. Ein Teil des Lichts wird daher geblockt.

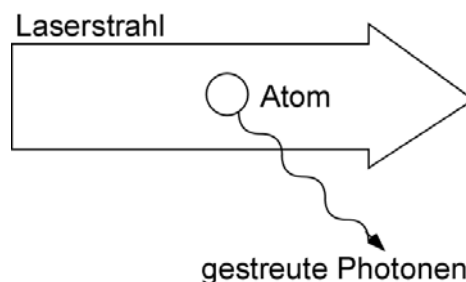
Die für die Auslöschung nötige Zeeman-Verschiebung ist von der Größe der natürlichen Linienbreite. Man kann also mit dem Hanle-Effekt die natürliche Linienbreite direkt messen. Bei einer spektroskopischen Bestimmung aus der Breite einer Anregungsresonanzkurve an einem thermischen Gas ist das aufgrund der Doppler-Verbreiterung nicht möglich.

Kapitel 9 Lichtkräfte

Neben den inneren Freiheitsgraden kann man mit Licht auch die Bewegung des gesamten Atoms beeinflussen. Jedes Photon, das vom Atom gestreut wird und seine Richtung ändert, überträgt auf das Atom per Rückstoß einen Impuls. Der Rückstoß ist zwar klein, es können aber auch viele Photonen pro Sekunde gestreut werden, so dass die Kraft insgesamt sehr groß werden kann. Außerdem kann man den Zeeman-Effekt dazu nutzen, die Rate, mit der ein Atom Photonen streut, durch ein Magnetfeld zu steuern. Ist das Magnetfeld außerdem ortsabhängig, wird auch die Rate ortsabhängig und damit auch der Strahlungsdruck. Dies bildet die Grundlage zum Bau von Fallen die Atome mit Strahlungsdruck speichern können. Eine solche Magneto-optische Falle ist eines der zentralen Instrumente in der modernen Atomphysik. Neben dem Strahlungsdruck kann man die Atome auch mit der so genannten Dipolkraft speichern und kühlen. All das hat die Atomphysik in den letzten Jahrzehnten revolutioniert und eines der wichtigsten Teilgebiete, nämlich die Physik ultrakalter Atome begründet. Dieses Kapitel vermittelt einen Eindruck über die gängigen Methoden, Atome optisch zu kühlen und zu fangen.

9.1 Strahlungsdruck

Im Photonenbild entsteht Strahlungsdruck durch den Rückstoß, den ein Photon bei der Streuung auf das Atom überträgt. Wir betrachten z.B. Licht in der Nähe der Resonanz



Das Atom absorbiert Photonen aus dem Laserstrahl und erfährt dabei einen Impulsübertrag. 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.

$$\langle p \rangle = 0 .$$

Bei der Absorption ist der mittlere Impulsübertrag gerade der Impuls eines Photons.

$$\langle p \rangle = \hbar k .$$

Die Kraft 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 des angeregten Zustands, also

$$F = \rho_{11} \gamma \hbar k .$$

Die Besetzung des angeregten Zustands ist durch das Dichtematrixelement gegeben:

$$\rho_{11}(\delta) = \frac{\Omega^2}{4\delta^2 + \gamma^2 + 2\Omega^2} .$$

Die maximale Kraft erhält man in Resonanz ($\delta = 0$) und für Sättigung ($\Omega > \gamma$). Die Besetzung ist dann gerade 1/2:

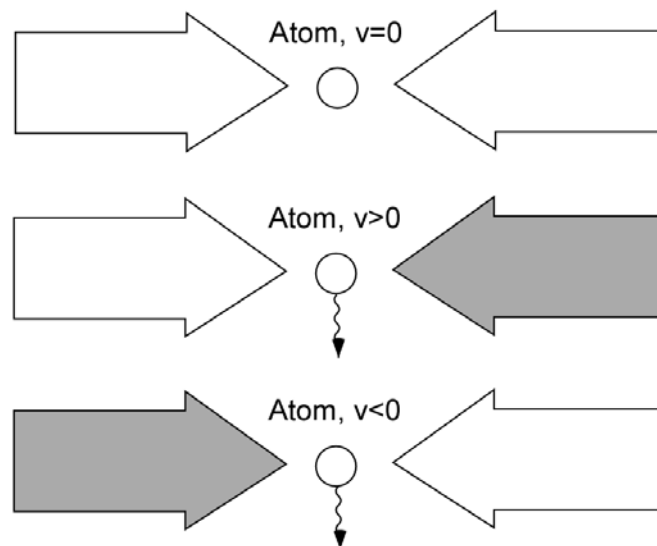
$$F_{\max} = \frac{1}{2} \gamma \hbar k .$$

Für Rubidium erhält man den Zahlenwert $10^5 \text{ m/s}^2 \approx 10^4 \text{ g}$. Für das leichtere Lithium ist die Beschleunigung noch mal eine Größenordnung stärker.

Die mit der Kraft verbundene Beschleunigung ist also enorm. Bei Raumtemperatur bewegt sich beispielsweise ein Rubidiumatom mit ca. 300m/s. Bei maximalem Strahlungsdruck ließe sich das Atom innerhalb von 0,3 ms zum Stillstand bringen.

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 thermisch verteiltes atomares Ensemble zu kühlen. Dazu benutzt man zwei entgegengesetzt orientierte Laserstrahlen, die beide "rot" verstimmt sind gegenüber der atomaren Resonanz.

rotverstimmte Laserstrahlen



Der Dopplereffekt stimmt das Atom dann immer in Resonanz mit dem Lichtstrahl auf den das Atom zufliegt. Das Atom erfährt einen "Gegenwind", der von der Geschwindigkeit der Atoms abhängt. Eine geschwindigkeitsabhängige Kraft ist eine Stocksche Reibungskraft, in der die atomare Bewegung ausgedämpft wird.

Für ein quantitatives Modell muss man den Dopplereffekt in der Verstimmung berücksichtigen. Die Gesamtkraft der beiden Strahlen lautet dann

$$F = \left\{ \rho_{11} (\delta + kv) - \rho_{11} (\delta - kv) \right\} \cdot \hbar k \cdot \gamma.$$

Den Ausdruck entwickeln wir nach der Geschwindigkeit v ,

$$F = Rv + O(v^2),$$

und erhalten den Reibungskoeffizient

$$R = \frac{-\Omega^2 \delta \hbar k^2 \gamma}{\left(\delta^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \frac{\Omega^2}{2} \right)^2}.$$

Die Kühlleistung ist laut klassischer Mechanik

$$W^- = \frac{dE}{dt} = Fv = Rv^2.$$

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 fluktuierenden Kraft, die heizt.

Der bei N Emissionen übertragene Impuls lautet

$$\vec{P}(t) = \sum_{i=1}^N \hbar \vec{k}_i,$$

mit der Anzahl der Emissionen in der Zeit t

$$N = \rho_{11} \gamma t.$$

Die zu diesem Impuls gehörende kinetische Energie ist

$$E_{\text{kin}} = \frac{P^2(t)}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\sum_{i=1}^N \hbar \vec{k}_i \right)^2.$$

Die Summe kann man in reine und gemischte Terme zerlegen:

$$\left(\sum_{i=1}^N \vec{k}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^N (\vec{k}_i)^2 + \underbrace{\sum_{i,j} \alpha_{ij} \vec{k}_i \cdot \vec{k}_j}_{= 0}$$

Die gemischten Terme verschwinden, da das Skalarprodukt beliebige Werte annehmen kann und sich daher in der Summe herausmittelt.

Mit

$$\sum_{i=1}^N (\vec{k}_i)^2 = k^2 \sum_{i=1}^N 1 = k^2 \cdot N$$

erhält man

$$E^{(1)}(t) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rho_{11} \cdot \gamma \cdot t.$$

Der zweite Heizmechanismus entsteht durch das Schrotrauschen: In einem Laserstrahl kommen die Photonen unregelmäßig am Atom an. Die Anzahl von Photonen, die in einer Zeiteinheit durch eine Querschnittsfläche fliegen, fluktuiert um die mittlere Zahl \bar{N} gemäß einer Poisson-Verteilung mit

$$\Delta N = \sqrt{\bar{N}}.$$

Der Strahlungsdruck fluktuiert durch den unregelmäßigen Impulsübertrag bei der Absorption dann genauso:

$$\Delta P = \hbar k \Delta N = \hbar k \sqrt{\rho_{11} \gamma t}.$$

Die damit verbundene Energie lautet

$$E^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rho_{11} \gamma t.$$

Die gesamte Heizleistung beträgt also:

$$W^+ = 2 \frac{dE^{(1)}}{dt} + 2 \frac{dE^{(2)}}{dt} = 2 \frac{\hbar^2 k^2}{m} \rho_{11} \gamma$$

Der zusätzliche Faktor 2 kommt durch die zwei Strahlen zustande.

Die Gleichgewichtstemperatur erhält man, wenn sich Heizleistung und Kühlleistung die Waage halten:

$$W^+ = W^-$$

$$Rv^2 = 2 \frac{\hbar^2 k^2}{m} \rho_{11} \gamma$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{\hbar^2 k^2 \rho_{11} \gamma}{R}$$

Die kinetische Energie ist Wärmeenergie, d.h.

$$E_{\text{kin}} = k_B T$$

oder

$$k_B T = \frac{\hbar\gamma}{2} \cdot \frac{\gamma}{4\delta} \cdot \left(1 + \frac{I}{I_{\text{sat}}} + \left(\frac{2\delta}{\gamma} \right)^2 \right).$$

Optimale Verstimmung für niedrige Temperaturen erhält man, wenn man die Ableitung der Temperatur nach der Verstimmung Null setzt, mit dem Ergebnis

$$\delta_{\text{min}} = \frac{\gamma}{2} \sqrt{1 + \frac{I}{I_{\text{Sat}}}}$$

$$k_B T_{\text{min}} = \frac{\hbar\gamma}{2} \sqrt{1 + \frac{I}{I_{\text{Sat}}}}.$$

Im Fall kleiner Intensitäten erhält man die "Doppler-Temperatur"

$$T_D = \frac{\hbar\gamma}{2}.$$

Für Alkali-Atome erhält man typische Werte von $T_D \approx 130\mu\text{K}$.

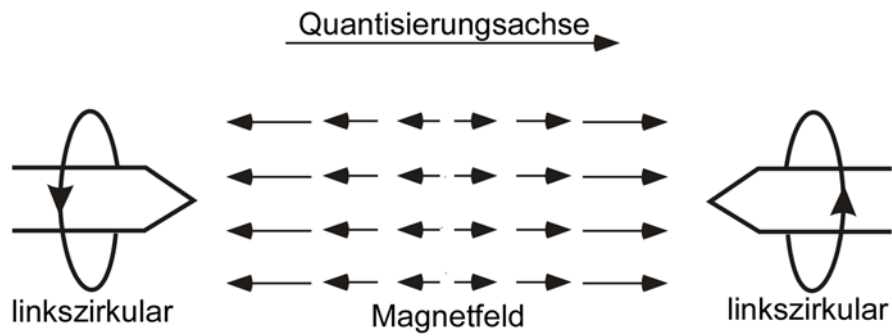
9.2 Magnetooptische Falle

Möchte man Atome mit Strahlungsdruck fangen, benötigt man einen Bereich, in dem der Strahlungsdruck verschwindet. Außerhalb des Bereichs muss die Strahlungsdruckkraft in Richtung des Bereichs zeigen. Mit einem Zweiniveausystem ist ein solcher inhomogener Strahlungsdruck nicht zu erreichen, 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

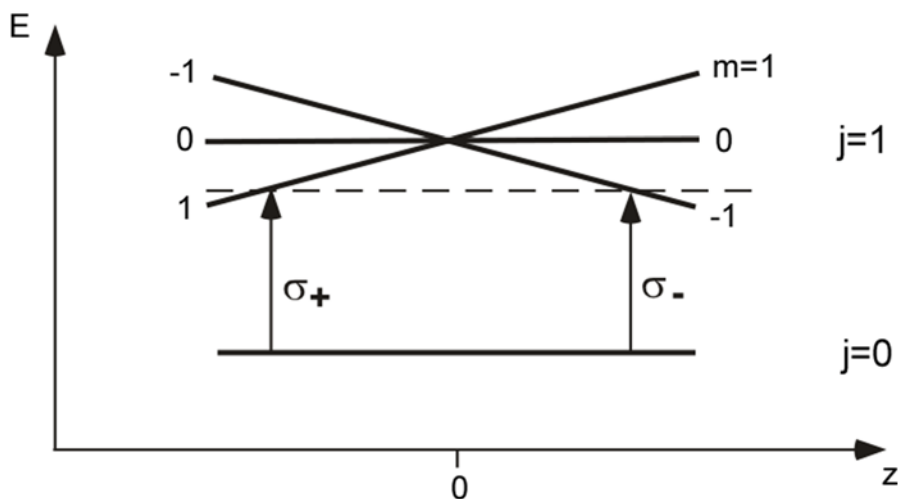
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{S} = 0$$

gilt, kann man Atome nicht fangen, da es keine Senke für den Strahlungsdruck geben kann.

Eine Abhilfe ist eine räumlich inhomogene Kopplung von Atom und Licht. Dazu betrachten wir folgendes eindimensionales (hypothetisches) Szenario, bei dem ein Magnetfeld in z-Richtung orientiert ist und seine Stärke in vertikaler Richtung zunimmt.

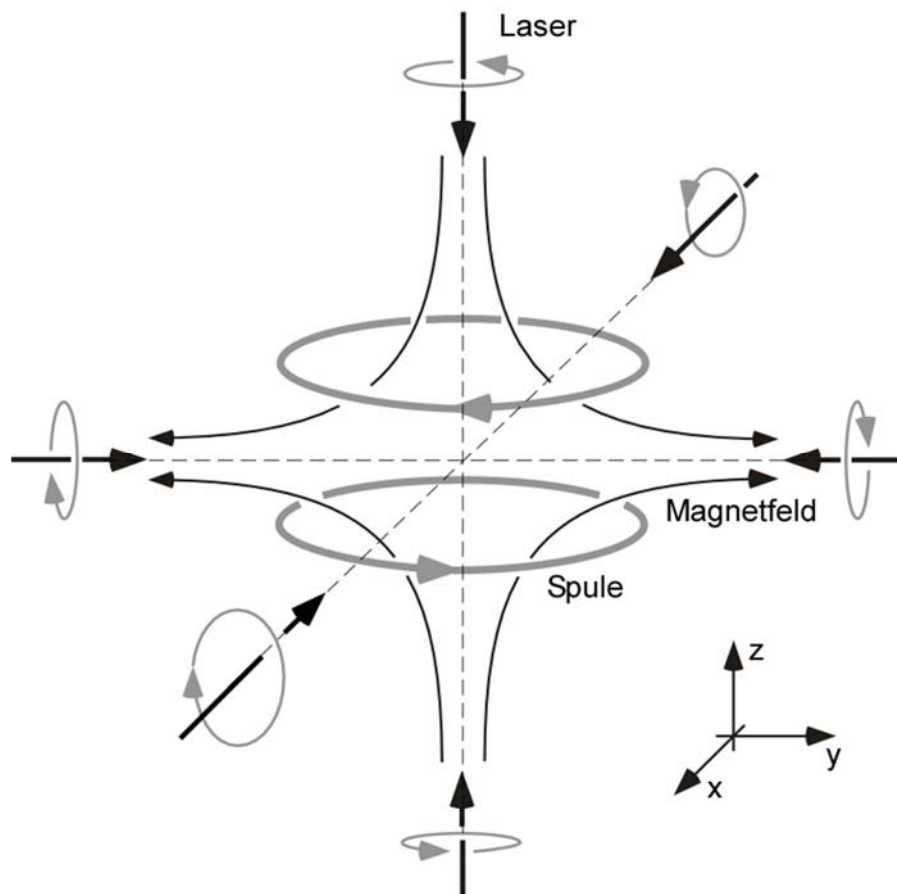


Das Atom hat im Grundzustand mit $j=0$ einen magnetischen Unterzustand mit $m=0$. Der angeregte Zustand mit $j=1$ hat drei magnetische Unterzustände mit $m = -1, 0, +1$. Die beiden zirkular polarisierten Laserstrahlen sind rotverstimmt relativ zur atomaren Resonanz. Im Zentrum verschwindet daher der Strahlungsdruck. 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 zu treiben.



Neben der Fallenkraft erhält man automatisch noch die Doppler-Kühlkraft. Mit einer solchen Magnetooptischen Falle kann man einzelne Atome fangen und beobachten, aber auch große Wolken mit 10^{10} Atomen. Man erreicht Teilchendichten von 10^9 - 10^{11} cm^{-3} bei Temperaturen von 10-130 μK . Diese niedrigen Temperaturen waren eine große Überraschung und weisen auf einen weiteren Kühlmechanismus hin.

Um ihn zu verstehen, müssen wir optische Potentiale und Dipolkräfte berücksichtigen. Im letzten Kapitel haben wir gesehen, dass ein Atom im Lichtfeld ein elektrisches Dipolmoment ausbildet. Je nach Verstimmung steht das Dipolmoment dabei parallel (rotverstimmt) oder antiparallel (blauverstimmt) zum induzierenden Feld. Mit dem Dipolmoment ist eine Energie U verbunden:

$$U = -\vec{\rho} \cdot \vec{E} > 0 \quad \text{für Blauverstimmung}$$

$$U = -\vec{\rho} \cdot \vec{E} < 0 \quad \text{für Rotverstimmung.}$$

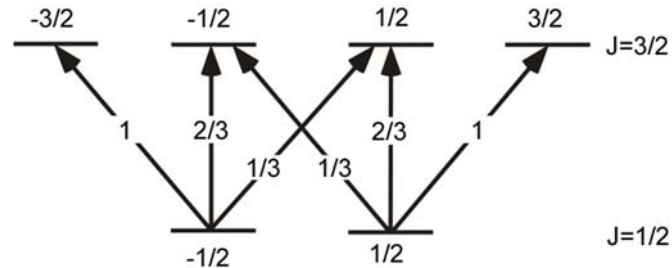
Im inhomogenen Lichtfeld entstehen daher sogenannte optische Dipolkräfte:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U = \vec{\nabla}(\vec{\rho} \cdot \vec{E}).$$

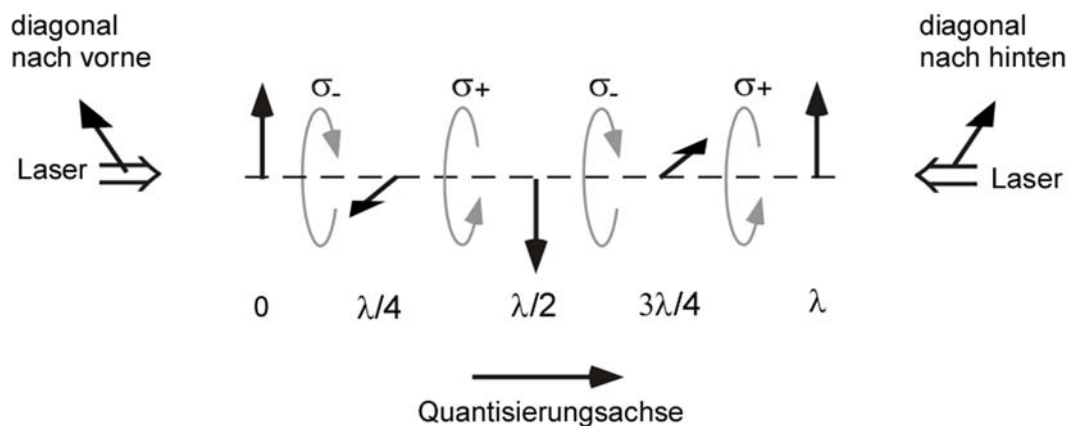
Bei roter Verstimmung werden die Atome in Bereiche hoher Feldstärke gezogen und bei blauer Verstimmung in Bereiche kleiner Feldstärke.

Dies ist auch bei Mehrniveausystemen der Fall. Wir betrachten jetzt ein Atom mit einem Übergang von $j=1/2$ nach $j=3/2$.

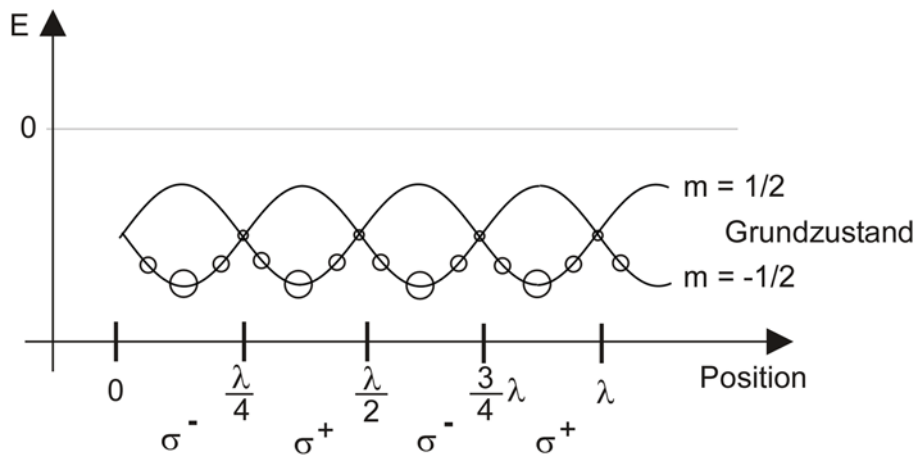
Die relative Stärke der verschiedenen Übergänge ist durch das Quadrat der Clebsch-Gordon-Koeffizienten gegeben.



Das Atom befindet sich in einer Stehwelle, die sich aus entgegengesetzten Laserstrahlen mit rechtwinklig zueinander orientierter Polarisation zusammensetzt (Englisch: lin-perp-lin-situation, linear perpendicular linear). In einer solchen Stehwelle ist die Intensität räumlich konstant, die Polarisation aber variabel (siehe Abbildung). Man spricht von einem Polarisationsgradienten.



Das optische Potential für ein Atom in einem der beiden Grundzustände variiert entlang der z -Achse aufgrund der unterschiedlichen Clebsch-Gordon-Koeffizienten. Betrachten wir dazu den $m=1/2$ -Grundzustand. Im Bereich von rechtsdrehendem Feld (bezogen auf die Quantisierungsachse) erhält man eine σ_+ -Kopplung an den $m=3/2$ angeregten Zustand mit relativer Stärke 1. Der Grundzustand wird durch die Kopplung energetisch stark abgesenkt. Im Bereich linearer Polarisation erhält man π -Kopplung mit relativer Stärke $2/3$ und entsprechend geringerer Energieabsenkung. Im Bereich mit linksdrehendem Feld schließlich erhält man σ_- -Kopplung an den $m=-1/2$ angeregten Zustand mit relativer Stärke $1/3$ und die Absenkung ist am kleinsten. Entsprechendes gilt für den $m=-1/2$ -Grundzustand.



In welchem der beiden Grundzustände sich das Atom befindet, entscheidet das Optische Pumpen: In Bereichen von rechtsdrehendem Feld werden hauptsächlich Übergänge getrieben, bei denen sich m vergrößert. Nach einigen Anregungen und nachfolgenden Zerfällen wandert das Atom mit großer Wahrscheinlichkeit in den rechten Grundzustand mit $m=1/2$. Das Atom wurde optisch in den rechten Grundzustand gepumpt. Entsprechend wird das Atom in Bereichen mit linksdrehendem Feld in den linken Grundzustand gepumpt.

Nun betrachten wir den Fall, dass sich das Atom langsam entlang der optischen Achse bewegt. Befindet sich das Atom anfänglich in einem Bereich mit niedrigem optischen Potential, wandert es jetzt den Berg hinauf und wird dadurch gebremst. Je näher es dem Potentialmaximum kommt, umso mehr gerät es in einen Bereich, in dem es in den anderen Grundzustand umgepumpt wird. Wenn dies geschieht, befindet es sich plötzlich wieder im Tal und seine potentielle Energie wurde vernichtet, bevor das Atom den Berg herunterrollen und die potentielle Energie in kinetische Energie zurückverwandeln konnte. Wie in der griechischen Sage von Sisyphos verliert das Atom ständig Energie und wird dadurch gebremst. Man nennt dieses Schema daher auch Sisyphos-Kühlen.

Ist das Atom zu schnell, greift der Mechanismus nicht, da das Atom schneller Berg und Tal wechselt, als das Umpumpen dauert. Der Zerfall geschieht dann statistisch irgendwo im Berg oder Tal und es gibt keine Nettoenergieabgabe. Ist das Atom zu langsam, bleibt es irgendwo im Tal liegen.

Die Kraft ist also offenbar geschwindigkeitsabhängig und hat für eine bestimmte Geschwindigkeit v_c ein Maximum. Der Mechanismus funktioniert besonders gut, wenn das Atom etwa eine viertel Wellenlänge weit fliegt in einer optischen Umpumpzeit

$$v\tau_p = \frac{\lambda}{4}.$$

Die in einer Umpumpzeit verlorene mechanische Energie ($F v_{opt}$) ist gerade die Tiefe des optischen Potentials

$$Fv = \frac{dW}{dt} = \frac{U}{\tau_p}.$$

Entwickeln von F um v_{opt} ergibt:

$$F = \frac{U}{v\tau_p} \approx \frac{U}{\tau_p} \left(\frac{1}{v_{opt}} - \frac{1}{(v_{opt})^2} (v - v_{opt}) \right)$$

Der geschwindigkeitsabhängige Teil der Kraft ist

$$F_v = -\frac{U}{\tau_p} \frac{1}{(v_{opt})^2} v = F_0 - D \cdot v$$

mit der Dämpfungskonstante

$$D := 16 \frac{U}{\lambda^2} \tau_p,$$

die mit der Umpumpzeit wächst.

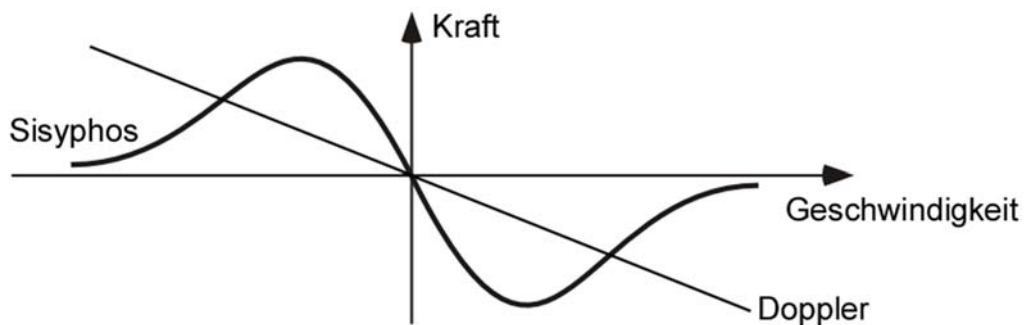
Auch hier gibt es einen Heizeffekt, dann nämlich, wenn durch spontanen Zerfall zur falschen Zeit das Atom vom Tal auf den Berg zerfällt. Genauere Abschätzung liefert

$$k_B T \simeq U.$$

Die minimale Temperatur erhält man für eine Potentialtiefe von

$$U \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_r,$$

was gerade der Rückstoßenergie E_r entspricht, die ein ruhendes Atoms aufnimmt, wenn es ein Photon streut. Diese Rückstoßgrenze kann vom Sisyphos-Kühlen nicht unterschritten werden. Die Sisyphos-Kraft hat eine Geschwindigkeitsabhängigkeit, die etwa so aussieht:



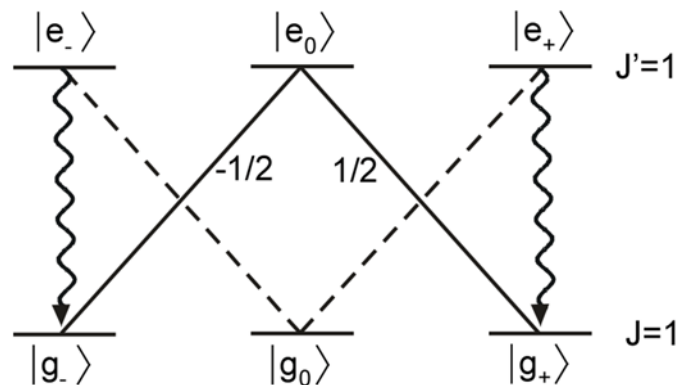
Unterhalb einer kritischen Geschwindigkeit ist die Reibungskraft größer als die des Dopplerkühlens. Wenn die Dopplerkühlung beginnt ineffizient zu werden, setzt das Polarisationsgradientenkühlen ein.

In einer MOT sind die Lichtfelder nicht linear polarisiert, sondern zirkular. Aber auch in dieser Konfiguration gibt es ein Sisyphos-Kühlen, das ähnlich, aber etwas komplizierter ist und wir hier nicht besprechen. Dieses Extrakühlen erklärt die beobachteten sub-Doppler Temperaturen in einer MOT. Die Technik ist außerdem geeignet, Atome nach Abschalten des Magnetfeldes der MOT innerhalb weniger Millisekunden auf Temperaturen von wenigen Mikrokkelvin abzukühlen (optische Melasse). Kurze Kühlzeiten sind wichtig, da sonst die Atome durch die Schwerkraft beschleunigt nach unten wegfallen.

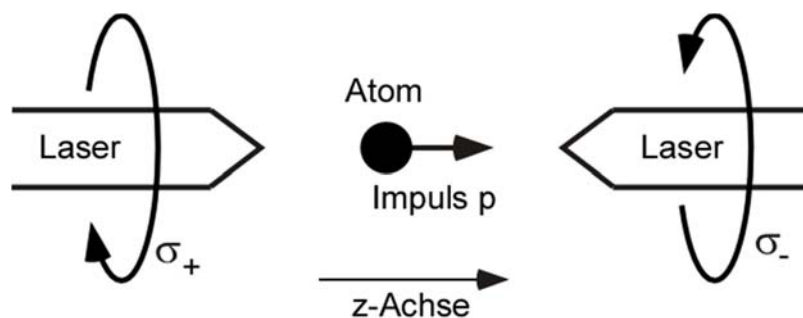
9.3 Dunkelzustandskühlen

Lange Zeit wurde die Frage diskutiert, ob die Rückstoßgrenze eine grundsätzliche Kühlgrenze darstellt. Tatsächlich ist es dann gelungen, ein Kühlechema zu finden, das unter die Rückstoßgrenze kühlt nämlich das Kühlen mit geschwindigkeitsabhängigen Dunkelzuständen. Das Verfahren heißt in der Literatur "Velocity selective coherent population trapping (vscpt)".

Dazu betrachten wir ein Atom mit einem Übergang von $j=1$ nach $j=1$ (z.B. Triplett-Helium 2^3S_1 nach 2^3P_1).



Das Atom befindet sich in einer Stehwelle mit entgegengesetzten Laserstrahlen, deren Lichtfelder entgegengesetzt rotieren.



Man bekommt nur σ -Kopplung. Da der Übergang von $m_j=0$ nach $m_j=0$ verboten ist, wird ein Atom schnell in ein Λ -System umpumpt, bestehend aus den drei Zuständen g_- , g_+ und e_0 .

Jeder Übergang ist mit einer Impulsänderung verbunden.

Falls das Atom im angeregten Zustand den Impuls p hat, sich also im Zustand

$$|e_0, p\rangle = |e_0\rangle \otimes |p\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

befindet, hat es nach dem Übergang in einen der beiden Grundzustände den Impuls um einen Photonrückstoß gewechselt und befindet sich in den Zuständen

$$|g_-, p - \hbar k\rangle = |g_-\rangle \otimes |p - \hbar k\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

und

$$|g_+, p + \hbar k\rangle = |g_+\rangle \otimes |p + \hbar k\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

In dieser Basis lautet der Hamilton

$$H = \frac{1}{2m} \begin{pmatrix} (p - \hbar k)^2 & 0 & 0 \\ 0 & p^2 & 0 \\ 0 & 0 & (p + \hbar k)^2 \end{pmatrix} + \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar\Omega}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Der erste Term ist die kinetische Energie der Schwerpunktbewegung, der zweite Term ist die elektronische Energie und der dritte Term ist die Kopplung mit der Stehwelle. Die negativen Vorzeichen kommen durch die Clebsch-Gordon-Koeffizienten für die entsprechenden Übergänge zustande.

Ist das Atom angeregt, kann es in eine symmetrische und eine antisymmetrische Überlagerung der beiden Grundzustände zerfallen. Der symmetrische Zustand

$$|\text{NC}\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|g_-, p - \hbar k\rangle + |g_+, p + \hbar k\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

heißt nichtkoppelnder Grundzustand. Für diesen Zustand findet man, dass er nicht mehr mit dem Licht wechselwirkt, denn es gilt offenbar

$$H_{\text{ww}} |NC\rangle = 0,$$

da

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

Damit verschwinden alle Übergangsmatrixelemente in die anderen Zustände

$$\langle C | H_{\text{ww}} | NC \rangle = 0$$

$$\langle e_0 | H_{\text{ww}} | NC \rangle = 0.$$

Nach dem Zerfall in den nichtkoppelnden Zustand kann das Atom kein Licht mehr streuen, obwohl es im Lichtfeld sitzt. Einen solchen Zustand nennt man auch Dunkelzustand.

Der antisymmetrische Zustand

$$|C\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|g_-, p - \hbar k\rangle - |g_+, p + \hbar k\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

heißt koppelnder Grundzustand. Für ihn ist die Wechselwirkung mit dem Licht verstärkt. Mit

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

erhält man das Matrixelement

$$\left| \langle e_0, p | H_{\text{ww}} | C \rangle \right|^2 = \left| \frac{\hbar\Omega}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ -2 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{2} (\hbar\Omega)^2$$

Der koppelnde Zustand kann also nach e_0 angeregt werden. Von dort zerfällt er in einen der beiden Grundzustände oder in beliebige Linearkombinationen (Hellzustand).

Entscheidend ist nun, dass der Dunkelzustand nur dunkel ist, wenn das Atom ruht. Dazu betrachten wir die Wirkung der kinetischen Energie auf den Dunkelzustand. Das

Übergangsmatrixelement für den nichtkoppelnden Zustand unter Wirkung des Operators für die kinetische Energie lautet

$$\begin{aligned} \langle C | H_A | NC \rangle &= \frac{1}{2} \frac{1}{2m} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (p - \hbar k)^2 & 0 & 0 \\ 0 & p^2 & 0 \\ 0 & 0 & (p + \hbar k)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{4m} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (p - \hbar k)^2 \\ 0 \\ (p + \hbar k)^2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{4m} \left((p - \hbar k)^2 - (p + \hbar k)^2 \right) = -\frac{p\hbar k}{m} \end{aligned}$$

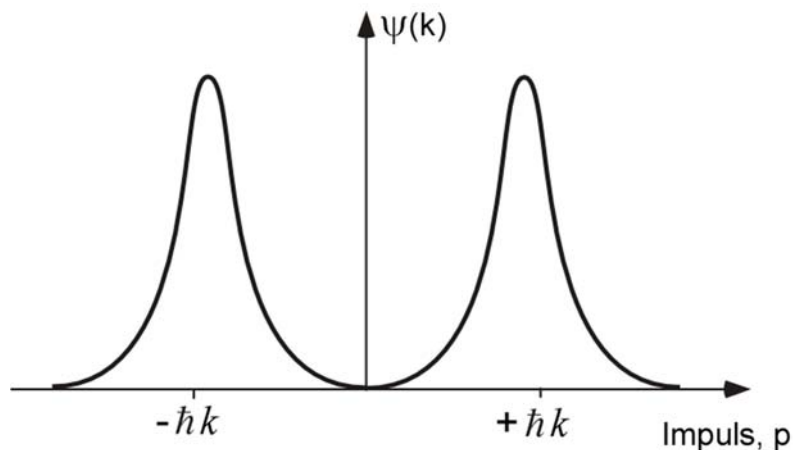
Solange der Impuls nicht verschwindet, koppelt $|NC\rangle$ und $|C\rangle$ mit der Wechselwirkungsstärke

$$\hbar\omega := \frac{p\hbar k}{m} = 2\sqrt{E_{\text{rec}} E_{\text{kin}}} .$$

Mit dieser Frequenz oszilliert das Atom zwischen dem koppelnden und dem nichtkoppelnden Zustand hin und her. Für langsame Atome nimmt die Frequenz ab und für ruhende Atome ist der Zustand $|NC, p=0\rangle$ wirklich dunkel. Der Zustand lautet dann

$$|NC, p=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|g_-, -\hbar k\rangle + |g_+, +\hbar k\rangle \right) .$$

Das Atom wird also in einen Zustand gepumpt, der eine lineare Superposition zweier Impulseigenzustände ist. Der Impulserwartungswert ist Null mit einer Standardabweichung von $\hbar k$.



Nach genügend langer Pumpzeit entstehen zwei schmale Maxima an den Positionen $-\hbar k$ und $+\hbar k$ im Impulsraum. Die Breite der Maxima ist die Resttemperatur, die beliebig schmal werden kann und nicht mehr durch den Photonenrückstoß begrenzt ist.

Da es sich um ein statistisches Verfahren handelt, werden nicht alle Atome gekühlt. Ein erheblicher Anteil kann auch zufällig durch eine ungünstige Folge von Photonenstreuungen beschleunigt und aus der atomaren Resonanz verstimmt werden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein solches Atom im Impulsraum den Weg zurück zum Ursprung findet, ist vernachlässigbar klein.

Da kein Dunkelzustand perfekt dunkel ist und durch Störungen wie z.B. das Erdmagnetfeld wieder in den koppelnden Zustand übergehen kann, sind nach unendlich langer Zeit tatsächlich alle Atome in Richtung großer Impulse verschwunden.

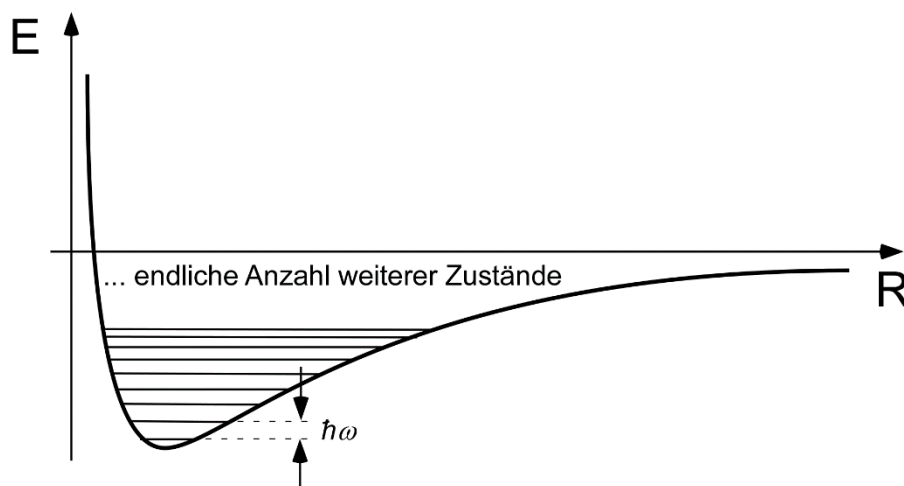
Zwischenzeitlich sammelt sich aber doch ein Teil der Atome bei niedrigen Impulsen an. Man erreicht für diese Fraktion Temperaturen bis zu wenigen Nanokelvin.

Kapitel 10 Molekülspektroskopie

In Kapitel 9 haben wir die Bewegung des Atoms als Ganzes, also die Schwerpunktsfreiheitsgrade betrachtet und Methoden besprochen, wie man die atomare Schwerpunktbewegung mit Strahlungsdruck und Dipolkräften manipulieren kann. Die atomare Schwerpunktbewegung spielt aber auch in der Molekülphysik eine wichtige Rolle. In diesem letzten Kapitel betrachten wir daher die Bewegungen der Atome in einem Molekül. Zwei Bewegungsarten sind offensichtlich, nämlich die Rotation und die Vibration eines Moleküls. Neben der Beschreibung dieser Energieformen wird es interessant sein, mit Licht solche Bewegungen zu manipulieren und zu beobachten. Dies ist Thema der Molekülspektroskopie.

10.1 Vibrationszustände und Vibrationsspektren

Wir beginnen mit den Vibrationsfreiheitsgraden. In Kapitel 3 haben wir das Molekülpotential eingeführt als die Gesamtenergie E des Moleküls bei einer bestimmten Geometrie. Bei zweiatomaren Molekülen ist die Geometrie durch den Kernabstand R festgelegt. Bei komplizierteren Molekülen kann es mehrere solche geometrischen Variablen geben, neben Kernabständen z.B. auch Winkel oder verallgemeinerte Koordinaten. Im so definierten Molekülpotential bilden sich stabile Moleküle im Minimum des Potentials. Allerdings können die gebundenen Kerne um die Gleichgewichtslage herum schwingen. Dies sind die Vibrationen. Die Potentialkurven lokalisieren die Kerne typischerweise so stark, dass eine quantenmechanische Beschreibung nötig ist.



Die quantitative Beschreibung beginnt mit der Entwicklung des Molekülpotentials um das Minimum R_0 :

$$E(R) = E_0 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (R - R_0)^2 + \dots$$

Die reduzierte Masse des Moleküls ist definiert als

$$\mu := \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Berücksichtigt man nur Terme bis zur zweiten Ordnung, erhält man die Energie eines harmonischen Oszillators. Die Lösungen $|n\rangle$ des entsprechenden Hamilton-Operators haben ein äquidistantes Spektrum:

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2).$$

Die harmonische Näherung funktioniert nur gut für tief liegende Zustände. Bei hohen Energien rücken die Niveaus zusammen. Die Vibrationsfrequenzen der harmonischen Näherung liegen im Bereich von $\omega = 2\pi \cdot 30 \text{ THz}$. Sie werden als inverse Wellenlängen in Einheiten von reziproken Zentimetern cm^{-1} angegeben.

$$1000 \text{ cm}^{-1} \leftrightarrow \lambda = 10 \mu\text{m} \leftrightarrow \omega = 2\pi \cdot 30 \text{ THz}.$$

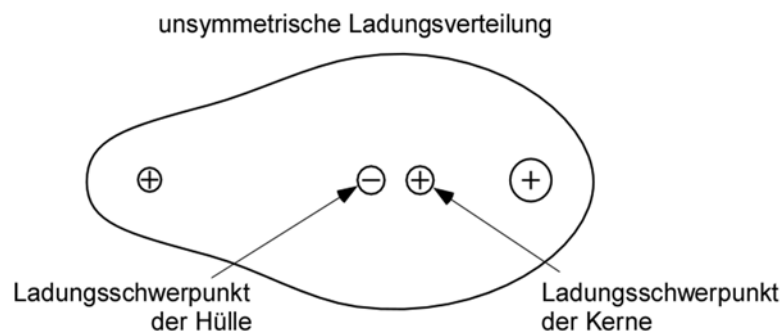
In Temperaturen ausgedrückt entsprechen die Energieabstände Temperaturen von ca. 1000K:

$$T = \frac{\hbar}{k_B} \omega = \frac{1 \times 10^{-34}}{1.4 \times 10^{-23}} \cdot 2\pi \cdot 30 \times 10^{12} = 1346 \text{ K}.$$

Bei Raumtemperatur ist daher nur der unterste Zustand besetzt.

Man kann mit elektromagnetischen Wellen Übergänge zwischen den Vibrationszuständen anregen. Die Übergangswellenlängen liegen allerdings im Terahertz-Bereich. Das elektrische Feld koppelt wie auch bei den Atomen an das elektrische Dipolmoment des Moleküls. Es ist durch den Ladungsschwerpunkt der Hülle und den Ladungsschwerpunkt der Ionen gegeben. Für homonukleare Dimere liegen die Ladungsschwerpunkte übereinander und das Molekül hat kein permanentes Dipolmoment. Für heteronukleare Dimere können die Ladungsschwerpunkte gegeneinander verschoben sein und das Molekül hat ein permanentes Dipolmoment.

Entscheidend für die Anregung einer Kernschwingung ist es nun, dass sich das Dipolmoment mit dem Kernabstand ändert. Für ein symmetrisches homonukleares Dimer ist das offenbar kaum möglich, da sich der Ladungsschwerpunkt der Ionen mit deren Abstand nicht ändert und selbst wenn die Elektronenhülle sich mit dem Kernabstand ändert, wird sie das ebenfalls symmetrisch tun, so dass sich auch deren Schwerpunkt nicht ändert. Es ist also nicht möglich bei einem homonuklearen Dimer Kernschwingungen optisch anzuregen.



Bei heteronuklearen Dimeren liegen die Ladungsschwerpunkte im Allgemeinen nicht übereinander. Sie haben also ein permanentes Dipolmoment. Wichtiger ist allerdings, dass sich das Dipolmoment mit dem Kernabstand ändern kann. Die fehlende Symmetrie erlaubt, dass sich sowohl der Ladungsschwerpunkt der Ionen als auch der Elektronenhülle mit Änderung des Kernabstands gegeneinander verschieben können. Damit ist das Dipolmoment an den Kernabstand gekoppelt und das elektrische Feld kann den Kernabstand R_0 um einen kleinen Betrag δR verschieben.

$$R_0 \rightarrow R_0 + \delta R \cdot \cos(\omega t)$$

Die leichte periodische Änderung des Gleichgewichtskernabstandes führt zu einer Anregung von Molekülschwingungen. In der harmonischen Näherung werden Vibrationszustände durch den Störoperator δR gekoppelt. Das entsprechende Matrixelement lautet

$$\langle n | \delta R | n' \rangle \sim \langle n | a^+ + a | n' \rangle = \sqrt{n'+1} \langle n | n'+1 \rangle + \sqrt{n} \langle n | n'-1 \rangle$$

(Erinnerung: Bei Behandlung des harmonischen Oszillators mit der Operatormethode schreibt sich der Ortsoperator als Summe von Auf- und Absteigeoperator: $R \sim a^+ + a$). Es gibt also nur Übergänge mit

$$\Delta n = n - n' = \pm 1.$$

Bei Raumtemperatur ist nur der Grundzustand besetzt und man bekommt einen Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand. Man kann hier wieder das Paritätsargument verwenden: Die Zustände des harmonischen Oszillators haben definierte Parität und es gilt

$$P = (-1)^n.$$

Der gerade Grundzustand ($n = 0$) kann also nur an einen ungeraden Zustand koppeln. Das ist zunächst der erste angeregte Zustand. Die höher angeregten ungeraden Zustände sind durch den Wert des Matrixelements verboten.

Bei größeren Auslenkungen ist der Potentialverlauf näherungsweise durch das Morse-Potential beschrieben:

$$E(R) = D_e (1 - e^{-\beta(R-R_0)})^2.$$

Es hat ein Minimum bei $R = R_0$, $E(R_0) = 0$ und strebt für unendlichen Kernabstand gegen die "Dissoziationsenergie" D_e , also die Energie, die man benötigt um die Bindung zu lösen. Für das Morse-Potential lässt sich die Schrödinger-Gleichung lösen. Als Energiespektrum erhält man

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega^2}{4D_e} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Anders als im Potential des harmonischen Oszillators haben die Eigenzustände im Morse-Potential keine definierte Parität. Es können im Prinzip Übergänge in beliebige Vibrationszustände angeregt werden. Diese Übergänge nennt man Obertonübergänge (Overton-transitions). Übergänge von

$$n = 0 \rightarrow n'$$

können im Bereich optischer Laser liegen und eröffnen die Möglichkeit der Laserspektroskopie an Vibrationszuständen.

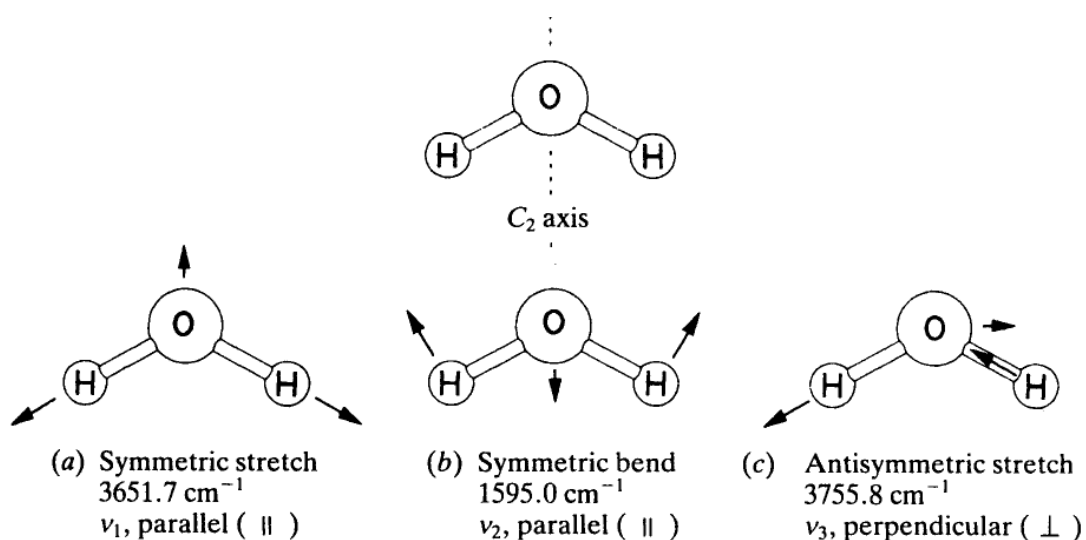
10.2 Schwingungsmoden von mehratomaren Molekülen

Betrachten wir einige Schwingungsmoden von typischen Molekülen genauer. Generell erhält man die Anzahl der Eigenmoden durch eine einfache Rechnung. Zunächst hat jedes der N Atome eines Moleküls 3 Bewegungsfreiheitsgrade, nämlich die Translationen für die drei Raumrichtungen. Allerdings hat das Molekül als Ganzes 3 Freiheitsgrade durch Translation des Gesamtmoleküls und 3 Freiheitsgrade durch Rotation des Gesamtmoleküls. Bei linear angeordneten Molekülen hat die Rotation nur 2 Freiheitsgrade, da eine Rotation um die Molekülachse keine Schwerpunktbewegung der Atome ist. Die Atome drehen sich um sich selbst und ändern dabei ihren Schwerpunkt nicht. Also hat man:

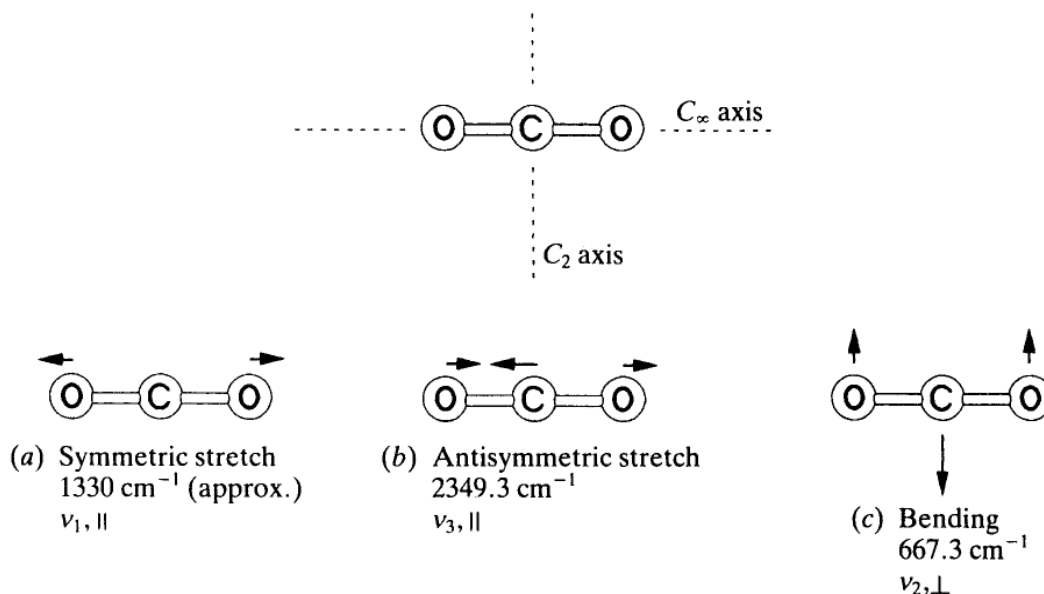
$3N - 6$ Schwingungsmoden für nicht linear angeordnete Moleküle

$3N - 5$ Schwingungsmoden für linear angeordnete Moleküle

Wasser z.B. ist ein nichtlineares Molekül mit 3 Atomen und daher 3 Schwingungsmoden:



Kohlendioxid ist (CO_2) ist ein lineares Molekül mit 4 Schwingungsfreiheitsgraden:



(Wo ist die vierte Mode?)

Diese Schwingungen spielen beim CO_2 -Laser die entscheidende Rolle. Der Laserübergang findet zwischen ν_3 und ν_2 oder ν_3 und ν_1 statt. Bei höheren Auslenkungen werden diese Schwingungen nichtlinear und koppeln. Eine Lichtwelle kann dann auch zwei Schwingungen gleichzeitig anregen. Dies geschieht bei der Summenfrequenz. Solche Resonanzen nennt man Kombinationsbanden. Sie sind ein Beispiel für nichtlineare Effekte in der Spektroskopie, die sich ähnlich auch bei vielen anderen Situationen wiederfinden, z.B. in Kristallen und in atomaren Gasen bei hoher Intensität.

Das CO_2 -Spektrum hat z.B. Resonanzen bei den Summenfrequenzen $\nu_1 + \nu_2$ und $\nu_2 + \nu_3$.

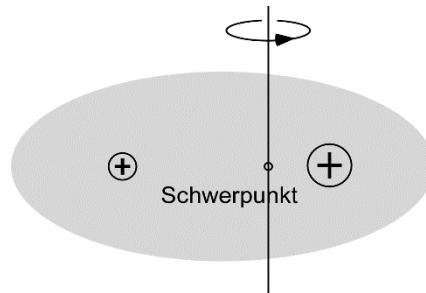
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	\rightarrow	$(\nu'_1 \nu'_2 \nu'_3)$	assignment
667	(0,0,0)	\rightarrow	(0,1,0)	ν_2 fundamental
1932	"	\rightarrow	(0,3,0)	ν_2 overtone
2076	"	\rightarrow	(1,1,0)	$[\nu_1 + \nu_2]$ combination
2349	"	\rightarrow	(0,0,1)	ν_3 fundamental
3609	"	\rightarrow	(0,2,1)	$[\nu_2 + \nu_3]$ combination
⋮				

In großen Molekülen haben chemische Untergruppen typische Vibrationsfrequenzen. Damit kann man Vibrationsspektroskopie zur chemischen Analyse nutzen. Terahertz-Scanner an Flughäfen und öffentlichen Brennpunkten sind derzeit ein aktuelles Thema für die praktische Anwendung.

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	$\diagup\text{N}-\text{H}$	3350
except $\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800	$\diagup\text{P}=\text{O}$	1295
$\diagup\text{C}-\text{H}$	2960	$\diagup\text{S}=\text{O}$	1310
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050		Angle bending
$\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown$	1650	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$\diagup\text{C}-\text{C}\diagdown$	900	$=\text{C}-\text{H}$	1100
$\diagup\text{Si}-\text{Si}\diagdown$	430	$\text{C}-\text{H}$	1000
$\diagup\text{C}=\text{O}$	1700	$\text{C}-\text{H}$	1450
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$\diagup\text{C}-\text{F}$	1100		
$\diagup\text{C}-\text{Cl}$	650		
$\diagup\text{C}-\text{Br}$	560		
$\diagup\text{Cl}-\text{I}$	500		

10.3 Rotationen und Rotationspektren

Neben der Vibration spielt die Rotation eine große Rolle. Wir betrachten hier nur Dimere. Eine Rotation um den gemeinsamen Schwerpunkt



ist mit einem Trägheitsmoment

$$I = \mu \cdot R^2$$

und der Rotationsenergie im Schwerpunktsystem

$$E(L) = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I}$$

verbunden. Auch hier muss man die Bewegung quantenmechanisch beschreiben. Die Eigenfunktionen von L^2 sind die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

mit den Eigenwerten

$$\langle L^2 \rangle = \hbar^2 \cdot l(l+1).$$

Die Energieeigenwerte sind dann

$$E_l = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 l(l+1)}{I} = 2\pi \hbar \cdot c \cdot B \cdot l(l+1)$$

mit der Rotationskonstanten

$$B := \frac{\hbar}{4\pi \cdot c \cdot I} = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot I}.$$

Für Moleküle mit permanentem Dipolmoment sind optische Übergänge möglich mit den Auswahlregeln

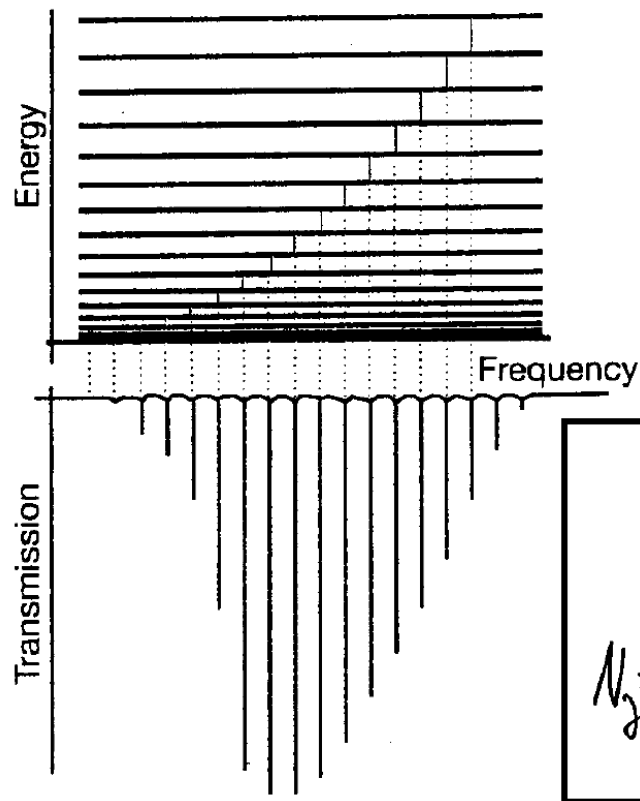
$$\Delta l = \pm 1.$$

Übergänge mit $\Delta l = 0$ sind keine Rotationsübergänge, denn sie beschreiben eine Überlagerung aus Rechts- und Linksdrehung. Das wäre eine lineare Schwingung und damit eine Vibration.

Das Rotationspektrum ergibt sich aus der Energiedifferenz der beteiligten Zustände:

$$\begin{aligned}\Delta E_{rot} &= E_{l+1} - E_l = 2\pi \hbar \cdot c \cdot B \cdot [(l+1)(l+2) - l(l+1)] \\ &= 2\pi \hbar \cdot c \cdot B \cdot 2(l+1)\end{aligned}$$

Man erhält also äquidistante Resonanzlinien



Zahlenwerte für Energie und Frequenz. z.B. von CO sind

$$\Delta E_{rot} \leftrightarrow 4\text{cm}^{-1} (l+1) \leftrightarrow 2\pi \cdot 120\text{GHz} \cdot (l+1).$$

Die Übergangswellenlängen liegen mit einigen $100\mu\text{m}$ im Bereich der Wärmestrahlung. Raumtemperatur entspricht einer Energie von etwa 207cm^{-1} .

Es können also bis zu hundert Rotationszustände thermisch besetzt sein. Die Stärke der Übergänge S ist durch den Boltzmann-Faktor und den Entartungsgrad g_l bestimmt:

$$S = g_l \cdot e^{-E_l / k_B T},$$

wobei

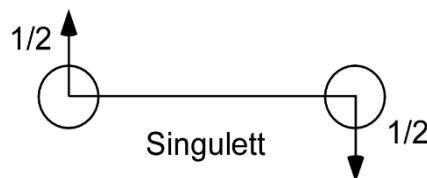
$$g_l = 2l + 1$$

durch die Anzahl der magnetischen Unterzustände bestimmt ist.

Für homonukleare Dimere, also Dimere mit gleichen Atomen, spielt der Spin der Ionenrümpfe eine wichtige Rolle. Wenn die Ionenrümpfe einen halbzahligen Spin haben, muss die Gesamtwellenfunktion der beiden Ionenrümpfe antisymmetrisch unter Spiegelung sein. Für Triplet-Zustände ist die Spinwellenfunktion symmetrisch. Die Drehimpulswellenfunktion muss daher antisymmetrisch sein, hat also nur die Drehimpulsquantenzahlen $l=1,3,5,\dots$



Für Singulett-Zustände ist die Spinwellenfunktion antisymmetrisch und die Drehimpulswellenfunktion symmetrisch: $l=0,2,4,\dots$



Für bosonische Ionenrümpfe mit ganzzahligem Spin muss die Gesamtwellenfunktion symmetrisch unter Teilchenaustausch sein. Für Singulett-Zustände muss dann die Drehimpulswellenfunktion antisymmetrisch sein und für Triplet-Zustände symmetrisch. Durch diese Symmetriebedingungen fällt jede zweite Linie im Spektrum aus, da die entsprechenden Zustände nicht existieren. Außerdem sind die Triplet-Linien stärker, da der Triplet-Zustand dreifach entartet ist.

Schließlich noch ein Kommentar zum "nichtstarrten Rotator". Bisher haben wir bei Rotationen einen festen Kernabstand angenommen. R_0 war ein Parameter und keine dynamische Variable. Bei einem rotierenden Dimer dehnt die Zentrifugalkraft jedoch die Bindungslänge. Damit wächst die Rotationsenergie bei gleichem Drehimpuls. Dazu betrachten wir die Gesamtenergie einschließlich des Zentrifugalpotentials

$$E(R) = \frac{1}{2} \frac{L^2}{\mu R^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 (R - R_0)^2$$

und machen eine Taylorentwicklung nach $R - R_0$:

$$E(R) = \frac{1}{2} \frac{L^2}{\mu} \left(\frac{1}{R_0^2} - \frac{2}{R_0^3} (R - R_0) + \dots \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 (R - R_0)^2$$

Die Energie $E(R)$ wird minimal bei der neuen Bindungslänge

$$R = R_0 + \frac{L^2}{\mu^2 \omega^2 R_0^3}.$$

Auflösen nach $R - R_0$

$$R - R_0 = \frac{L^2}{\mu^2 \omega^2 R_0^3}$$

und einsetzen in die Taylorentwicklung ergibt

$$E(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} l(l+1) - \frac{\hbar^4}{2\omega^2 \mu^3 R_0^6} l^2 (l+1)^2 = 2\pi\hbar c B \cdot l(l+1) - 2\pi\hbar c D \cdot (l(l+1))^2.$$

Man erhält eine zusätzliche Energiekorrektur proportional zu L^4 . Die Dehnungskonstante D ist typischerweise viel kleiner als die Rotationskonstante B :

$$\frac{D}{B} \sim 10^{-3} - 10^{-4}.$$

Die Korrektur ist allerdings negativ, so dass für sehr große l die Rotationsenergie wieder kleiner wird dann nämlich, wenn

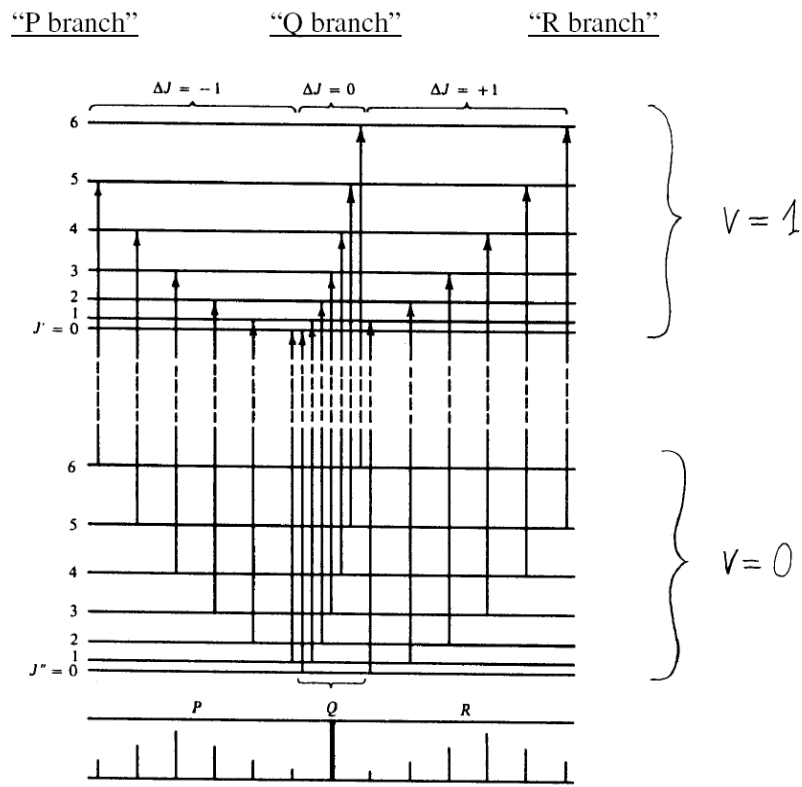
$$l(l+1) \sim 10^3 - 10^4$$

$$l \sim 30 - 100$$

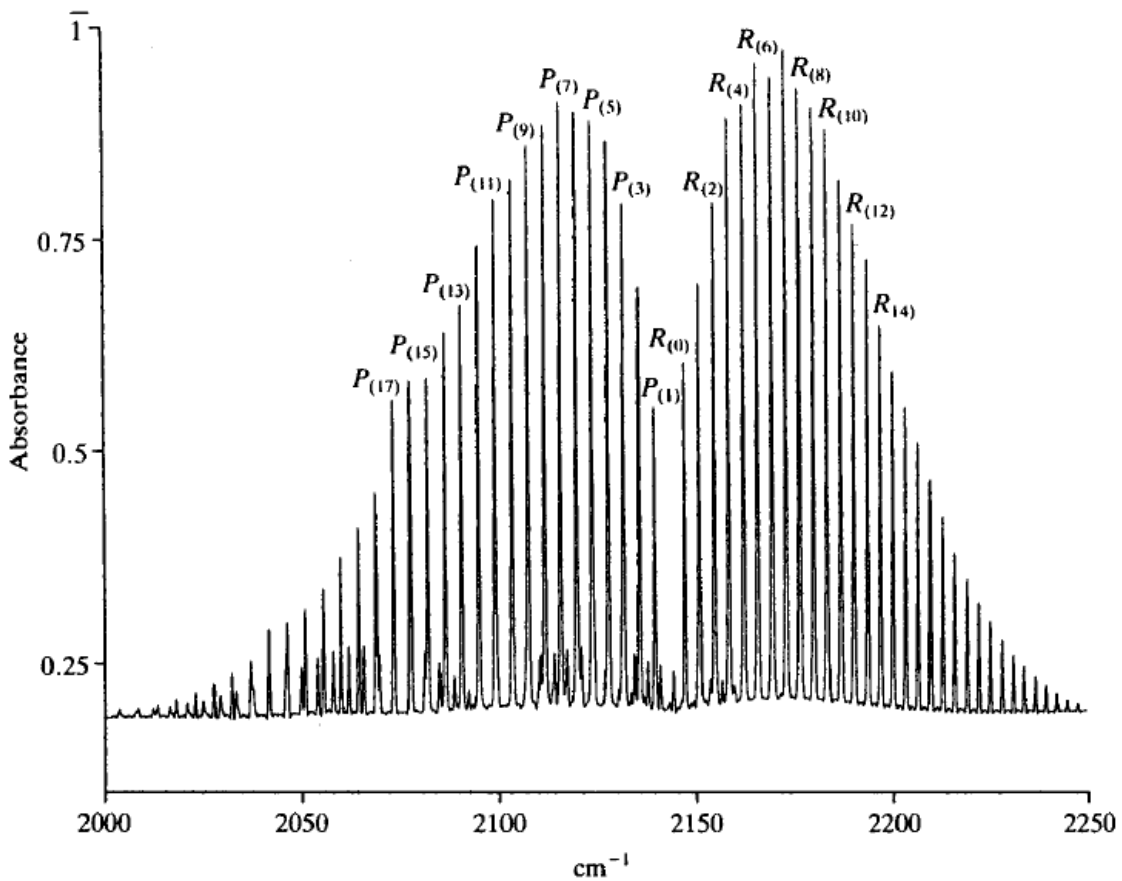
Solche Drehimpulse können durchaus noch beobachtet werden, so dass die Zentrifugalkorrektur für das Verständnis der Spektren wichtig ist.

10.4. Rotations-Vibrationspektren

Vibrationen und Rotationen treten in den Spektren in der Regel gemeinsam auf. Die Vibrationsquantenzahl ändert sich bei einem elektromagnetischen Übergang also ebenso wie die Rotationsquantenzahl. Wir betrachten als Beispiel die Übergänge vom Vibrationsgrundzustand ($v=0$) in das erste angeregte Vibrationsniveau ($v=1$). Man erhält drei Gruppen von Übergängen, bei denen sich der Drehimpuls um $\Delta J = 0, +1, -1$ ändert. Im R-Zweig ($\Delta J = 1$) startet der erste Übergang vom Zustand $l = 0$ (R_0 -Linie) aus. Im P-Zweig ($\Delta J = -1$) startet der erste Übergang vom Zustand $l=1$ (P_1 -Linie) aus. Im Q-Zweig ($\Delta J = 0$) erhält man eine Anzahl von Übergängen gleicher Frequenz. Eine kleine Aufspaltung wird durch die Zentrifugalstreckung bei hohen l erzeugt.



Ein typisches Spektrum z.B. des CO-Moleküls sieht so aus



Bei diesem Spektrum fehlt der Q-Zweig. Um das zu verstehen, muss man Streck- und Biegeschwingung unterscheiden. Hier ist das Spektrum einer symmetrischen Streck-schwingung gezeigt. Regt man eine Streck-schwingung an, ändert sich bei einer Schwingung immer auch die Rotationsenergie. Anschaulich ist das verständlich, wenn man bedenkt, dass sich bei einer Vibration der interatomare Abstand ändert und damit das Trägheitsmoment und in Folge davon die Rotationsenergie. Man erhält daher nur Übergänge im R- und P-Zweig. Ein Q-Zweig tritt nur bei Biegeschwingungen auf. Im Fall der Biegeschwingung ändert sich das Trägheitsmoment nicht und die Rotationsenergie bleibt bei Anregung der Schwingung erhalten. Es sind dann also auch Übergänge $\Delta j = 0$ möglich.

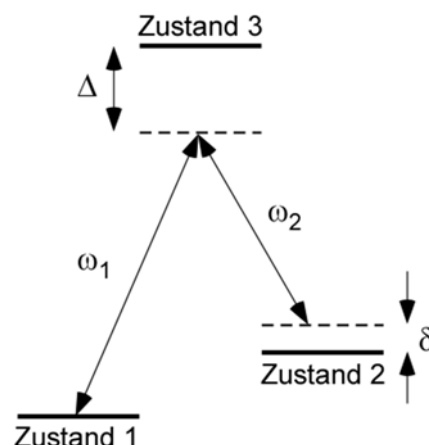
Weitere Details in Kapitel 10 im Buch von Haken und Wolf: "Molekülphysik und Quantenchemie" (Springer Verlag 5. Auflage)

10.5 Raman-Übergänge im Dreiniveausystem

Neben der Anregung mit einer Laserfrequenz kann man Rotationen und Vibrationen auch mit zwei Lichtfeldern anregen. Dabei wird ein Teil der Energie eines Lichtfelds auf das andere Lichtfeld übertragen und der übrige Teil geht an das Molekül und regt dort Rotationen oder Vibrationen an. Der Vorteil solcher Raman-Übergänge gegenüber einer direkten Anregung besteht darin, dass man Lichtquellen im optischen Spektralbereich verwenden kann, also Laser. Um einen Rotationsübergang resonant anzuregen, reicht es, dass die Differenzfrequenz der beiden Laser der Resonanzfrequenz des Rotationsübergangs entspricht. Diese liegt typischerweise im fernen Infraroten, also einem Bereich, in dem keine Laser zur Verfügung stehen. Die Auswahlregeln von Raman-Übergängen unterscheiden sich von denen der Einphotonen-Übergängen. Es können also Übergänge zwischen Zuständen beobachtet werden, die mit Einphotonenübergängen nicht erreichbar sind.

Ganz allgemein sind solche Raman-Übergänge nur ein Spezialfall auf dem Gebiet der Zweiphotonenübergänge. Man findet Raman-Übergänge nicht nur in der Molekülphysik, sondern genauso in der Atomphysik z.B. als Übergang zwischen verschiedenen Bewegungszuständen ultrakalter Atome oder zur Spektroskopie zwischen Zuständen, die man aufgrund der Auswahlregeln mit einem Einphotonenübergang nicht erreicht. Mit Raman-Übergängen kann man auch so genannte Dunkelzustände und EIT (electromagnetically induced transparency) erzeugen. Neuere Experimente mit langsamem Licht, das in Metaldampfzellen bis auf wenige m/s abgebremst wird, basieren ebenfalls auf Raman-Übergängen. In der Festkörperphysik tauchen ähnliche Vorgänge bei der Frequenzkonversion von Licht in nichtlinearen Kristallen auf.

Raman-Übergänge sind nur mit drei Zuständen möglich. Wir müssen unser bisheriges Zweiniveaumodell daher auf drei Zustände erweitern.



Die Zustände 1 und 2 liegen energetisch nahe beieinander (z.B. Rotationszustände oder Hyperfeinzustände). Der dritte Zustand liegt typischerweise energetisch sehr viel höher. Er kann z.B. ein elektronisch angeregter Zustand sein. Wichtig ist, dass die Auswahlregeln jeweils einen üblichen Einphotonenübergang zwischen Zustand 1 und Zustand 3 sowie zwischen Zustand 2 und Zustand 3 zulassen. Die Verstimmung Δ der beiden Laser bezüglich eines Einphotonenübergangs in den Zustand 3 soll sehr groß sein, so dass Einphotonenübergänge praktisch nicht stattfinden. Die so genannte Raman-Verstimmung δ ist jedoch klein und beschreibt die Zweiphotonenresonanz.

Unter diesen Umständen kann man das System näherungsweise wie ein effektives Zweiniveausystem beschreiben, bestehend aus Zustand 1 und Zustand 2. Dies geschieht durch "adiabatische Eliminierung" des angeregten Zustands 3. Diese Näherung kann man immer dann machen, wenn die Verstimmung Δ bei weitem die größte Frequenz ist, also größer als die Raman-Verstimmung δ und größer als die Resonanten Rabi-Frequenzen Ω_1 und Ω_2 der beiden Einphotonenübergänge. Nach adiabatischer Eliminierung findet man dieselben Bloch-Gleichungen wie für ein übliches Zweiniveausystem, wobei die Rabi-Frequenz durch eine effektive Rabi-Frequenz

$$\Omega_{eff} = \frac{\Omega_1 \cdot \Omega_2}{2\Delta}$$

ersetzt wird.

Man kann dann die ganze Physik des Zweiniveausystems direkt übernehmen, einschließlich Rabi-Oszillation, π -Pulsen, Echo, Sättigungseffekten und der näherungsweisen Beschreibung durch Ratengleichungen. Die spontane Zerfallsrate γ des Zweiniveaumodells wird jetzt durch die Zerfallsrate bestimmt, mit der das System in den thermischen Gleichgewichtszustand übergeht. Die Zerfallsrate entspricht daher meist der Stoßrate zwischen den Molekülen oder den Atomen untereinander oder mit den Wänden der Zelle, in der das Gas präpariert ist. Für Moleküle im Kontakt mit Flüssigkeiten oder Festkörpern kann auch die Ankopplung an Phononen eine Rolle spielen. Allgemein kann die Dämpfungsrate γ jeweils sehr verschiedene physikalische Ursachen haben und muss mit einem extra für das jeweilige System entwickelten Modell untersucht werden.

Die Rechnung für das nicht gedämpfte Dreiniveausystem geht folgendermaßen. Der Hamilton des Dreiniveausystems lautet

$$H(t) = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & \Omega_1 e^{i\omega_1 t} \\ 0 & \omega_{21} & \Omega_2 e^{i\omega_2 t} \\ \Omega_1 e^{-i\omega_1 t} & \Omega_2 e^{-i\omega_2 t} & \omega_{31} \end{pmatrix},$$

wobei die Bohrfrequenzen durch die Energien E_1 , E_2 und E_3 der drei Zustände gegeben sind:

$$\hbar\omega_{21} = E_2 - E_1$$

$$\hbar\omega_{31} = E_3 - E_1$$

Die Energie des energetisch niedrigsten Zustands (Zustand 1) ist auf Null gesetzt. Die Nebenmatrizelemente koppeln die Zustände mit den entsprechenden Rabi-Frequenzen und Lichtfrequenzen. Analog zum Zweiniveausystem macht man für den allgemeinen Zustand den Ansatz

$$\psi(t) = c_1(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2(t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\omega_{21}t} + c_3(t) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i\omega_{31}t}$$

und setzt ihn in die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\dot{\psi}(t) = H(t)\psi(t)$$

ein. Man erhält dann Differentialgleichungen für die Koeffizienten:

$$i\dot{c}_1 = \frac{1}{2}\Omega_1 e^{i\Delta t} \cdot c_3$$

$$i\dot{c}_2 = \frac{1}{2}\Omega_2 e^{i(\Delta+\delta)t} \cdot c_3$$

$$i\dot{c}_3 = \frac{1}{2}\Omega_1 e^{i\Delta t} \cdot c_1 + \frac{1}{2}\Omega_2 e^{i(\Delta+\delta)t} \cdot c_2$$

Diese Gleichungen kann man numerisch simulieren. Falls

$$\Delta \gg \Omega_1, \Omega_2, \delta,$$

findet man, dass sich c_3 sehr viel schneller ändert als die beiden anderen Koeffizienten c_1 und c_2 . Man setzt daher in der letzten Gleichung c_1 und c_2 näherungsweise als konstant an und integriert die Gleichung. Das so gefundene c_3 wird in die beiden ersten Gleichungen eingesetzt mit dem Ergebnis

$$\dot{c}_1 = i \frac{\Omega_1^2}{4\Delta} \cdot c_1 + i \frac{\Omega_1 \Omega_2}{4\Delta} \cdot c_2 e^{i\delta t}$$

$$\dot{c}_2 = i \frac{\Omega_2^2}{4\Delta} \cdot c_2 + i \frac{\Omega_1 \Omega_2}{4\Delta} \cdot c_1 e^{-i\delta t}$$

Lässt man in jeder Gleichung auf der rechten Seite den ersten Term weg, ergeben sich formal genau die Gleichungen des Zweiniveausystems (nach rotating wave approximation), wobei die Rabi-Frequenz übergeht in die effektive Rabi-Frequenz

$$\Omega \rightarrow \Omega_{eff} = \frac{\Omega_1 \cdot \Omega_2}{2\Delta}.$$

Die ersten Terme auf der rechten Seite beschreiben die Lichtverschiebung: Durch die Kopplung an Zustand 3 wird sowohl Zustand 1 als auch 2 energetisch nach unten abgesenkt und zwar je

nach Einphotonen-Rabi-Frequenz unterschiedlich stark. Dies führt zu einer Verstimmung der Raman-Resonanz. Löst man nämlich die Gleichungen, findet man für die Besetzung des angeregten Zustands denselben Ausdruck wie im Zweiniveausystem:

$$|c_2(t)|^2 = \left(\frac{\Omega_{eff}}{\tilde{\Omega}} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{1}{2} \tilde{\Omega} t \right),$$

wobei allerdings im Ausdruck

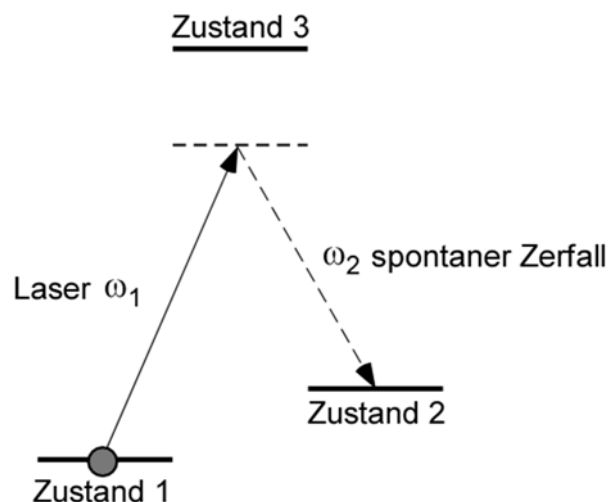
$$\tilde{\Omega} := \sqrt{\Omega_{eff}^2 + (\delta + \delta_{cor})^2}$$

die Verstimmung δ um

$$\delta_{cor} := \frac{|\Omega_2|^2}{\Delta} - \frac{|\Omega_1|^2}{\Delta}$$

korrigiert wird.

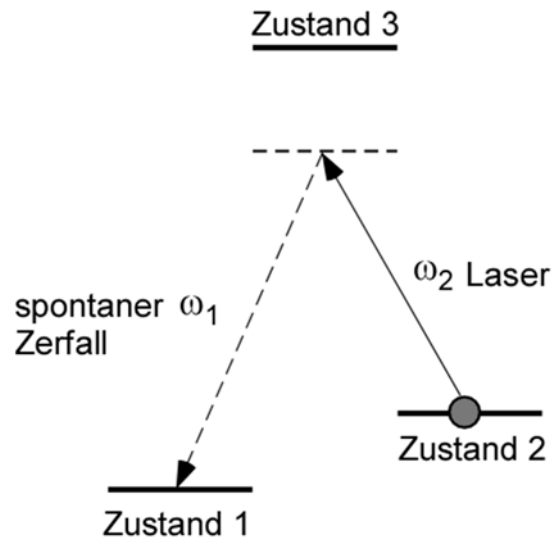
Neben den eben besprochenen stimulierten Raman-Übergängen gibt es auch spontane Raman-Übergänge, bei denen das elektromagnetische Vakuum die Rolle des zweiten Lasers übernimmt.



Das Molekül zerfällt also spontan von Zustand 1 nach Zustand 2. Es absorbiert dabei ein Laserphoton und gibt spontan ein Photon ab, dessen Frequenz gegenüber dem Laser zu kleineren Frequenzen hin verschoben ist und zwar genau um die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen 1 und 2:

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 = \frac{E_1 - E_2}{\hbar}.$$

Diese Komponente heißt Stokes-Komponente. Natürlich gibt es auch den umgekehrten Zerfall von Zustand 2 nach Zustand 1. Die Frequenz des gestreuten Lichts ist dann um den Betrag von $\Delta\omega$ zu höheren Frequenzen hin verschoben. Dies ist die Anti-Stokes-Komponente.

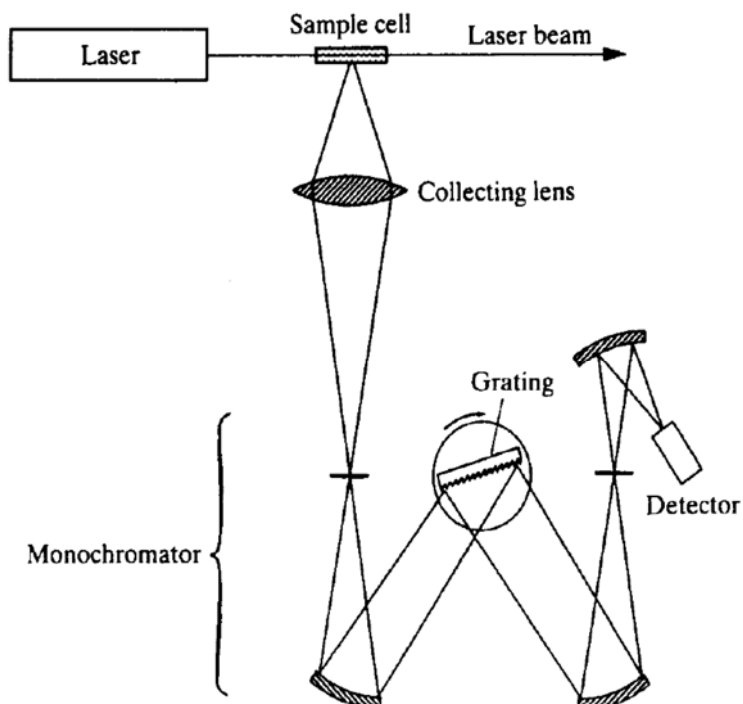


Die Auswahlregeln für Raman-Übergänge ergeben sich aus der Bedingung, dass sowohl der Einphotonenübergang von 1 nach 3 also auch von 2 nach 3 beide erlaubt sein müssen. Die Zustände 1 und 2 müssen also beide dieselbe Symmetrie haben. Da jedes Photon einen Drehimpuls von \hbar trägt, kann sich der Gesamtdrehimpuls nur um 0 oder 2 ändern:

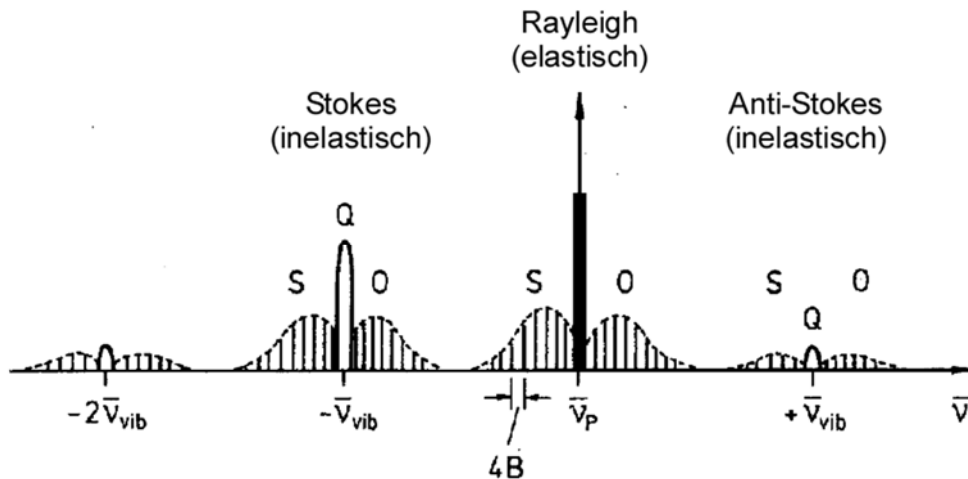
$$\Delta J = 0, \pm 2.$$

10.6 Raman-Übergänge in Molekülen

Beleuchtet man ein Molekülgas mit einem Laser und analysiert man das gestreute Licht mit einem Gitterspektrograph, findet man die spontanen Stokes- und Anti-Stokes-Frequenzkomponenten im Spektrum.

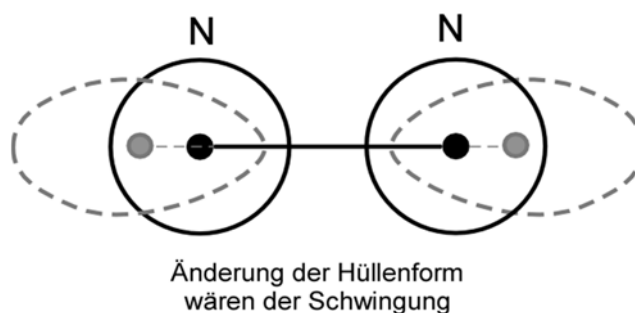


Die beobachteten Spektren sehen etwa so aus:



Die Frequenzverschiebung der Resonanzlinien relativ zur Laserfrequenz liefert die Energien der beteiligten Vibrations- und Rotationszustände. Aus den Energieabständen der Vibrationsniveaus erhält man Informationen über den Verlauf des Molekülpotentials und aus den Rotationsabständen Informationen über das Trägheitsmoment, das wiederum Aufschluss über die geometrische Form des Moleküls liefert.

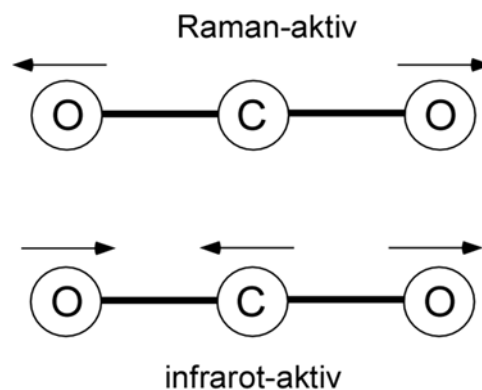
Betrachten wir zunächst die Vibrationsübergänge. Um zu verstehen, welche Übergänge Raman-aktiv sind, verwenden wir ein einfaches anschauliches Bild. Wir betrachten zunächst das Molekül bei fixem Kernabstand. Das elektrische Feld des Lichts polarisiert die Elektronenhülle und regt sie zu Schwingungen bei optischen Frequenzen an, die viel größer sind als die Frequenzen der Vibrationschwingungen. Die schwingende Hülle strahlt Licht ab wie ein Herzscher Dipol. Dies ist die elastische Rayleigh-Streuung, die wir auch schon im Zusammenhang mit der Dipolschwingung der Hülle von Atomen diskutiert haben. Jetzt lassen wir zusätzlich eine Vibrationsschwingung zu, die den Kernabstand periodisch ändert. Die Hülle wird dabei so verzerrt, dass sich dessen Polarisierbarkeit im Verlauf der Vibrationsschwingung ebenfalls periodisch ändert.



Das Lichtfeld polarisiert also in den verschiedenen Phasen der Vibrationsschwingung die Hülle verschieden stark und die Amplitude des induzierten Dipolmoments variiert dann in seiner Stärke mit der Frequenz der Vibration. Damit oszilliert aber auch die Stärke des abgestrahlten Lichtfelds. Man erhält eine amplitudenmodulierte Lichtwelle, deren Fourierpektrum Seitenbänder aufweist. Das linke und rechte erste Seitenband sind die Stokes und Anti-Stokes Komponente des beobachteten Feldes. Die höheren Seitenbänder heißen Raman-Effekt 2. und 3. Ordnung etc. Die Anti-Stokes-Seitenbänder sind deutlich schwächer als die Stokes Seitenbänder. Im quantenmechanischen Bild erklärt sich das unmittelbar aus der höheren thermischen Besetzung des energetisch tieferen Zustands. (Übung)

Raman-aktiv sind also alle Moleküle, deren Polarisierbarkeit sich mit der Schwingung ändert. Dies ist bei allen zweiatomaren Molekülen der Fall, auch bei symmetrischen wie N_2 oder H_2 . Bei der Schwingung ändern sich die Form der Hülle und damit auch seine elektrischen Eigenschaften wie z.B. die Polarisierbarkeit.

Wie oben diskutiert funktioniert die Vibrationsanregung durch direkten Infrarotübergang nur mit nichtsymmetrischen Dimeren, deren *Dipolmoment* sich mit dem Kernabstand ändert. Solche Übergänge heißen "infrarotaktiv". Bei Raman-Übergängen dagegen ändert sich die *Polarisierbarkeit* der Hülle mit dem Kernabstand. Solche Übergänge heißen "Ramanaktiv". Es stellt sich nun interessanterweise heraus, dass zumindest bei größeren Molekülen mit Inversionszentrum, wie z.B. CO_2 , Raman-aktive Schwingungen infrarot-inaktiv sind und Raman-inaktive Schwingungen infrarot-aktiv. So ist z.B. die symmetrische Streckschwingung Raman-aktiv, aber infrarot inaktiv, während die asymmetrische Streckschwingung infrarotaktiv ist, aber Raman-inaktiv: Die Änderung der Polarisierbarkeit auf der linken Seite des Moleküls hat gerade das umgekehrte Vorzeichen wie die auf der rechten Seite.



Neben den Vibrations-Raman-Übergängen gibt es auch die Rotations-Raman-Übergänge. Man kann man sich ein anschauliches Bild machen, wenn man berücksichtigt, dass die elektrischen Eigenschaften der Hülle an die Geometrie des Moleküls gebunden sind und sich mit ihm mitdrehen. Dreht sich das Molekül, dreht sich auch die Polarisierbarkeit. Je nach Winkel der Molekülachse zum elektrischen Feld des Lichts ist die Polarisierbarkeit groß oder klein. Die Polarisierbarkeit ist dabei periodisch für Drehungen um 180° . Die Modulationsfrequenz ist daher gerade die doppelte Rotationsfrequenz. Es werden daher nur Rotationszustände gekoppelt mit $\Delta J = \pm 2$. Diese Auswahlregeln kennen wir bereits aus dem letzten Abschnitt.