

Atom & Molekülphysik

FSU Jena - WS 2008/2009

Serie 08 - Lösungen

Stilianos Louca

8. August 2010

Aufgabe 01

Beschreiben wir die He-Zustände durch den Separationsansatz

$$\Phi = \Psi \otimes \Omega$$

mit der Ortswellenfunktion der beiden Elektronen:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2 + 2\delta_{ab}}} \left[\psi_a \otimes \psi_b + \psi_b \otimes \psi_a \right]$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2 - 2\delta_{ab}}} \left[\psi_a \otimes \psi_b - \psi_b \otimes \psi_a \right], \quad a \neq b$$

(symmetrische & antisymmetrische) in den generalisierten Quantenzahlen $a, b \cong (n, l, m)$ und den Spin-Wellenfunktionen Ω_A, Ω_S (symmetrisch & antisymmetrisch), so sind aufgrund des Pauli-Prinzips die einzigen Möglichkeiten

$$\Phi = \Psi_A \otimes \Omega_S =: \Phi_{AS}, \quad \Phi = \Psi_S \otimes \Omega_A =: \Phi_{SA}$$

Dabei sind ψ_a, ψ_b die Ortswellenfunktionen für wasserstoffähnliche Atome, jedoch modifiziert durch eine effektive Kernladungszahl Z_{eff} . Die Energie eines Zustandes Φ ist (ohne Feinstruktur) gegeben durch

$$E_\Phi = \langle \Phi, (\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{12}) \otimes \text{Id} \Phi \rangle \quad (1)$$

mit den Wasserstoffähnlichen-Hamiltonoperatoren ($Z = 2$)

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_H \otimes \text{Id}, \quad \mathcal{H}_2 = \text{Id} \otimes \mathcal{H}_H$$

und dem Wechselwirkungsoperator \mathcal{H}_{12} :

$$\mathcal{H}_{12}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) := \frac{e^2}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} \cdot \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2)$$

Es ergibt sich somit

$$\begin{aligned}
E_{\Phi_{AS/SA}} &= \frac{1}{2 \pm 2\delta_{ab}} \langle \psi_a \psi_b \pm \psi_b \psi_a, (\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) (\psi_a \psi_b \pm \psi_b \psi_a) \rangle + \frac{1}{2 \pm 2\delta_{ab}} \langle \psi_a \psi_b \pm \psi_b \psi_a, \mathcal{H}_{12} (\psi_a \psi_b \pm \psi_b \psi_a) \rangle \\
&= \frac{1}{2 \pm 2\delta_{ab}} \underbrace{\langle \psi_a \psi_b, (\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) \psi_a \psi_b \rangle}_{E_a + E_b} + \frac{1}{2 \pm 2\delta_{ab}} \underbrace{\langle \psi_b \psi_a, (\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) \psi_b \psi_a \rangle}_{E_b + E_a} \pm \frac{1}{1 \pm \delta_{ab}} \underbrace{\langle \psi_a \psi_b, (\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) \psi_b \psi_a \rangle}_{2E_a \delta_{ab}} \\
&+ \frac{1}{2 \pm 2\delta_{ab}} \langle \psi_a \psi_b, \mathcal{H}_{12} \psi_a \psi_b \rangle + \frac{1}{2 \pm 2\delta_{ab}} \langle \psi_b \psi_a, \mathcal{H}_{12} \psi_b \psi_a \rangle \pm \frac{1}{2 \pm 2\delta_{ab}} \langle \psi_a \psi_b, \mathcal{H}_{12} \psi_b \psi_a \rangle \pm \frac{1}{2 \pm 2\delta_{ab}} \underbrace{\langle \psi_b \psi_a, \mathcal{H}_{12} \psi_a \psi_b \rangle}_{\langle \psi_a \psi_b, \mathcal{H}_{12} \psi_b \psi_a \rangle^*} \\
&= E_a + E_b + \frac{1}{1 \pm \delta_{ab}} \langle \psi_a \psi_b, \mathcal{H}_{12} \psi_a \psi_b \rangle \pm \frac{1}{1 \pm \delta_{ab}} \Re \langle \psi_a \psi_b, \mathcal{H}_{12} \psi_b \psi_a \rangle \\
&= E_a + E_b + \frac{1}{1 \pm \delta_{ab}} \int_{\mathbb{R}^6} \psi_a^*(x) \psi_b^*(y) \frac{e^2}{\|x - y\|} \psi_a(x) \psi_b(y) d^3x d^3y \pm \underbrace{\frac{1}{1 \pm \delta_{ab}} \Re \int_{\mathbb{R}^6} \psi_a^*(x) \psi_b^*(y) \frac{e^2}{\|x - y\|} \psi_b(x) \psi_a(y) d^3x d^3y}_{A_{ab}^\pm : \text{Austauschenergie}}
\end{aligned}$$

also

$$E_{\Phi_{AS/SA}} = E_a + E_b + \underbrace{\frac{1}{1 \pm \delta_{ab}} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{|\psi_a(x)|^2 |\psi_b(y)|^2}{\|x - y\|} e^2 d^3x d^3y}_{\text{Coulomb WW Energie}} \pm A_{ab}^\pm \quad (3)$$

Beim Energievergleich zwischen Triplet (φ_S) und Singulet (φ_A) Zuständen (also Ψ_A und Ψ_S) macht nur der Fall $a \neq b$ Sinn (da sonst kein Ψ_A existiert), das heißt es ist $A_{ab}^+ = A_{ab}^- =: A_{ab}$. Triplet- und Singlet- Zustand unterscheiden sich also um den Energieterm $2A_{ab}$.

Phänomenologische Betrachtung: In Triplet-Zuständen ist, im Gegensatz zu Singulet-Zuständen mit Ortswellenfunktion $\Psi^+(x, y) = \Psi^+(y, x)$, die entsprechende Ortswellenfunktion Ψ^- der Elektronen antisymmetrisch bzgl. Elektron-Austausch, das heißt $\Psi(x, y) = -\Psi(y, x)$. Überzeugt man sich dass:

- Das Überlappungsintegral

$$W_C := \langle \Psi, \mathcal{H}_{12} \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^6} \frac{e^2}{\|x - y\|} \|\Psi(x, y)\|^2 d^3x d^3y$$

(zusätzliche Energie des 2-Elektronensystems, vgl. Gleichung 1) im wesentlichen durch das Verhalten von Ψ in den Bereichen $x \approx y$ bestimmt ist.

- Aufgrund der Stetigkeit von Ψ^- in diesen Bereichen $\Psi(x, y) \approx 0$ sein muss (da $\Psi(x, y) = -\Psi(y, x)$)

so kann man sich mit viel Anstrengung vorstellen dass die Wechselwirkungsenergie W_C der He-Zustände für Triplet-Zustände geringer ist (Elektronen *sind weiter von einander entfernt*): sie sind stärker an das Atom gebunden.

Aufgabe 02

Nach dem Pauli-Prinzip ist jede Zustandsfunktion $\Phi = \psi_{\text{ort}} \otimes \varphi_{\text{spin}}$ des He-Atoms bzgl. Elektronenvertauschung antisymmetrisch. Zustände mit antisymmetrischem φ_{spin} (Singulet Zustände) beschreiben das spektroskopische *Parahelium*, Zustände mit symmetrischem φ_{sym} (Triplet Zustände) beschreiben das spektroskopische *Orthohelium*. Nach den Auswahlregeln

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1, \quad \Delta s = 0, \quad \Delta j = 0, \pm 1, \quad \Delta L = \pm 1, \quad \Delta M_L = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0$$

sind optische Dipol-Übergänge zwischen Ortho- und Parahelium-Zuständen verboten. Das Termschema von Helium für die ersten Zustände ist in Abbildung 1 zu sehen.

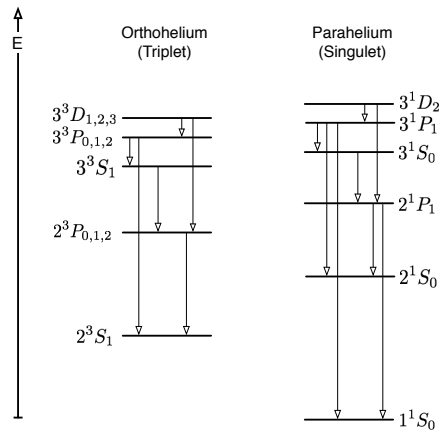


Abbildung 1: Termschema und optische Dipolübergänge des He-Atoms ohne Feinstruktur. Dabei befindet sich stets ein Elektron im Grundzustand $1s$ und eins im angeregten.

Aufgabe 03

Betrachten das in Abbildung 2 illustrierte 2-Niveau-System, bestehend aus den beiden Energieniveaus $E_1 < E_2$ mit den jeweiligen Besetzungszahlen N_1, N_2 , beschrieben durch die Ratengleichungen

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_2N_2 - \rho(\nu)B_{21}N_2 + \rho(\nu)B_{12} \overbrace{(N - N_2)}^{N_1} \quad (4)$$

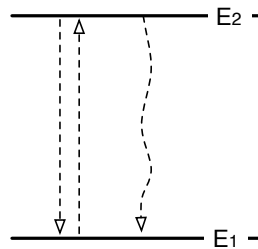


Abbildung 2: Zweiniveausystem

Dabei sind A_2, B_{12}, B_{21} die Einstein Koeffizienten jeweils der spontanen Emission, induzierten Absorption und induzierten Emission. Ausgehend von einer ursprünglich thermodynamischen Gleichgewichts-Besetzungszahlverteilung $N_{1_0} > N_{2_0}$ zum Zeitpunkt $t = 0$, ergibt sich für eine konstante optische Pumprate, beschrieben durch die (zeitlich konstante) spektrale Energiedichte $\rho := \rho(\nu_{21})$, durch lösen der Differentialgleichung das Zeitverhalten

$$N_2(t) = \left[N_{2_0} + \frac{\rho B_{12} N}{\alpha} (e^{\alpha t} - 1) \right] \cdot e^{-\alpha t} \quad (5)$$

mit

$$\alpha := A_2 + \rho(B_{12} + B_{21}) : \text{const}$$

Unter Annahme das die beiden Niveaus nicht entartet sind ist $B_{12} = B_{21}$, das heißt

$$\alpha = A_2 + 2\rho B_{12} \geq 2\rho B_{12}$$

und somit

$$N_2(t) = \frac{B_{12}\rho}{\alpha} \cdot N + \underbrace{\left[\frac{N_{2_0}}{N} - \frac{B_{12}\rho}{\alpha} \right]}_{\leq \frac{1}{2}} \cdot N e^{-\alpha t} \leq \frac{B_{12}\rho}{\alpha} \cdot N + \left[\frac{1}{2} - \frac{B_{12}\rho}{\alpha} \right] \cdot N \underbrace{e^{-\alpha t}}_{\leq 1}$$

$$\leq \frac{B_{12}\rho}{\alpha} \cdot N + \left[\frac{1}{2} - \frac{B_{12}\rho}{\alpha} \right] \cdot N = \frac{N}{2}$$

das heißt es findet **nie** eine Besetzungsinversion statt.

Allgemeinere Aussage: Alternativ könnte man argumentieren: Aus der DGL

$$\dot{N}_2(t) = -\alpha(t)N \cdot \left[\frac{N_2(t)}{N} - \underbrace{\frac{\rho(t)B_{12}}{\alpha(t)}}_{\leq \frac{1}{2}} \right]$$

ist zu erkennen dass (sogar für zeitabhängiges $\rho(t)$) im Fall

$$N_2 \geq \frac{N}{2} \tag{6}$$

stets $\dot{N}_2 < 0$ ist bzw. für den Fall der Gleichheit $\dot{N}_2 = 0$ ist. Ist an irgendeinem Zeitpunkt $N_2 > \frac{N}{2}$ so muss es aufgrund der Stetigkeit von N_2 einen Punkt t_0 geben mit $N_2(t_0) = \frac{N}{2}$. Doch das AWP

$$N_2(t_0) = \frac{N}{2}$$

besitzt die eindeutige Lösung $N_2 \equiv 0$ was ein Widerspruch wäre!

□

Beispiel Besetzungsinversion von 2-Niveau-Systemen

Allgemein kann eine Besetzungsinversion durch mechanische Anregung, etwa durch Gasentladungsprozesse, erzeugt werden. Eine andere Möglichkeit bietet die selektive Auswahl von energetisch höheren Zuständen im Resonator. Dies ist insbesondere im Mikrowellenbereich effektiv, wo durch die Boltzman-Verteilung bei Zimmertemperatur eine annähernde Gleichverteilung der Zustandsbesetzungen vorhanden ist.

So werden z.B. in einem H-MASER die durch die bekannte 21 cm-Spektrallinie verbundenen Zustände, zwischen denen das Elektron seinen Spin von parallel zu antiparallel zum Kern klappt, durch ein äußeres, inhomogenes Magnetfeld räumlich getrennt.

Aufgabe 04

Es seien Z_0 und Z jeweils die Kernladungszahl vor und nach dem Zerfall.

Die Wahrscheinlichkeit W_{1s} dass sich das Elektron, beschrieben durch die Wellenfunktion

$$\psi_{100}^{Z_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z_0}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Z_0 \frac{r}{a_0}}$$

nun im neuen Grundzustand Zustand Ψ_{100}^Z befindet, ist gegeben durch

$$W_{1s} = \left\| P_{\Psi_{100}^Z} \Psi_{100}^{Z_0} \right\|^2 = \left| \left\langle \Psi_{100}^Z, \Psi_{100}^{Z_0} \right\rangle \right|^2 \tag{7}$$

mit dem Projektor $P_{\Psi_{100}^Z}$ in den Unterraum $\text{span} \{ \Psi_{100}^Z \}$. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_{100}^Z, \Psi_{100}^{Z_0} \right\rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} (\Psi_{100}^Z(x))^* \Psi_{100}^{Z_0}(x) dx = \frac{(ZZ_0)^{\frac{3}{2}}}{\pi a_0^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-(Z+Z_0)\frac{r}{a_0}} dx \\ &= \frac{4}{a_0^3} (ZZ_0)^{\frac{3}{2}} \cdot \underbrace{\int_0^\infty e^{-(Z+Z_0)\frac{r}{a_0}} r^2 dr}_{\frac{2a_0^3}{(Z+Z_0)^3}} = \frac{8(ZZ_0)^{\frac{3}{2}}}{(Z+Z_0)^3} \end{aligned}$$

also

$$\boxed{W_{1s} = \frac{64(ZZ_0)^3}{(Z+Z_0)^6}} \tag{8}$$

Speziell: für $Z_0 = 1, Z = 2$ ist

$$W_{1s} = \frac{512}{729} \approx 0.702$$