

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA
PHYSIKALISCH-ASTRONOMISCHE-FAKULTÄT



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

DR. ROLAND ACKERMANN

Atome und Moleküle II

Übungsserien

Sommersemester 2020

Name: MARTIN BEYER

Inhaltsverzeichnis

1	Erste Übungsserie	3
1.1	Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit	3
2	Zweite Übungsserie	5
2.1	Störungsrechnung: endliches Kernvolumen	5
3	Dritte Übungsserie	10
3.1	Linearer Stark-Effekt	10
4	Vierte Übungsserie	15
4.1	Übergangsdipolmoment	15
5	Fünfte Übungsserie	19
5.1	Breite von Spektrallinien	19
6	Sechste Übungsserie	23
6.1	Vertauschungsrelationen	23
6.2	Dissoziationsenergie	24
7	Siebte Übungsserie	26
7.1	Atomzustände äquivalenter Elektronen	26
8	Achte Übungsserie	29
8.1	Das H_2^+ -Molekülion	29
9	Neunte Übungsserie	35
9.1	Rotationsübergänge im Molekül	35

1 Erste Übungsserie

1.1 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Aufgabe 1: Zeigen Sie, dass ein Elektron mit maximalem Drehimpuls $l = n - 1$ am wahrscheinlichsten in einem Abstand vom Kern angetroffen wird, der durch den Radius der zugehörigen Bohr'schen Kreisbahn gegeben ist.

Lösung: In der Aufgabenstellung ist zusätzlich gegeben, dass bei maximalem Drehimpuls $l_{\max} = n - 1$ der Zusammenhang

$$r^2 R_{n,l_{\max}}^2 \propto r^{2n} \exp\left(\frac{-2r}{n \cdot a_B}\right) \quad (1.1)$$

gilt. Die Funktion ist zur besseren Veranschaulichung nochmal in Abbildung 1 dargestellt.

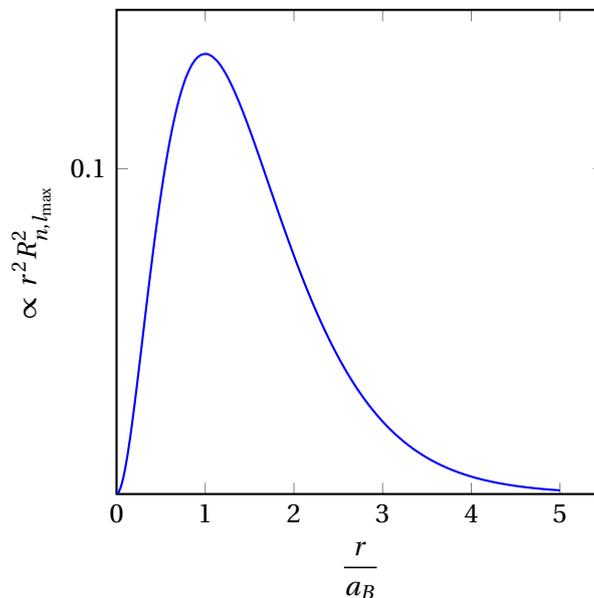


Fig. 1: Radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung exemplarisch für $n = 1, l = 0$ geplottet.

Gleichung (1.1) gibt hierbei die radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung an, also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Elektron in einer Kugelschale mit Radius $r + dr$ zu finden ist. Zur Bestimmung der maximalen Wahrscheinlichkeit wird (1.1) differenziert nach r und anschließend gleich Null gesetzt, um ein Extremum zu finden

$$\frac{d(r^2 R_{n,l_{\max}}^2)}{dr} \propto \left(2n \cdot r^{2n-1} - \frac{2}{n \cdot a_B} r^{2n}\right) \exp\left(\frac{-2r}{n \cdot a_B}\right) \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.2)$$

$$\Rightarrow 2n \cdot r^{2n-1} = \frac{2}{n \cdot a_B} r^{2n}$$

$$\Rightarrow 2n = \frac{2}{n \cdot a_B} r$$

$$\Rightarrow r = n^2 a_B. \quad (1.3)$$

Dabei wurde im Schritt (*) die Lösung $r = 0$ ignoriert, da diese ein Minimum der Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt, wie in Abbildung 1 ersichtlich wird. Es ergibt sich also für das Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsverteilung $r = n^2 \cdot a_B$. Die Bohr'schen Kreisbahnen lassen sich klassisch über das Kräftegleichgewicht von Zentripetalkraft auf das Elektron und Coulombkraft zwischen Elektron und Proton herleiten:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z \cdot e^2}{r^2}. \quad (1.4)$$

Der Drehimpuls des Elektrons nimmt die quantisierten Werte $l = n\hbar$ an, aber lässt sich ebenfalls nach $|\mathbf{l}| = |\mathbf{r} \times \mathbf{p}| = r m_e v$ schreiben. Damit ergibt sich für die Geschwindigkeit des Elektrons

$$v = \frac{n\hbar}{r \cdot m_e} \Rightarrow v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{r^2 m_e^2}. \quad (1.5)$$

Wird dies in (1.4) eingesetzt, dann folgt

$$\begin{aligned} \frac{n^2 \hbar^3}{m_e r^3} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \\ r &\stackrel{Z=1}{=} n^2 \underbrace{\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e \cdot e^2}}_{=a_B} = n^2 a_B. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Der Vergleich von (1.3) und (1.6) zeigt, dass der Radius mit der maximalen Wahrscheinlichkeit, das Elektron zu finden in der Tat dem Radius der Bohr'schen Kreisbahn entspricht.

2 Zweite Übungsserie

2.1 Störungsrechnung: endliches Kernvolumen

Aufgabe 1: Bei der vereinfachten Berechnung der Energiezustände des Elektrons im Wasserstoffatom wird die räumliche Ausdehnung des Kerns vernachlässigt. Betrachtet werden soll jetzt die Verschiebung des untersten Elektronenniveaus, wenn der Kern nicht mehr punktförmig ist. Dazu werde der Atomkern als homogen geladene Kugel mit dem Radius R und der Gesamtladung e aufgefasst.

- Formulieren Sie den Hamiltonian der Störung H_1 ($H = H_0 + H_1$ mit dem Hamiltonian H_0 für den Fall des punktförmigen Kerns).
- Berechnen Sie in Störungstheorie 1. Ordnung den Einfluss der räumlichen Kernaushöhlung auf die Grundzustandsenergie des Elektrons im 1s-Zustand.
- Bewerten Sie diesen Einfluss gegenüber anderer Korrekturen (Feinstruktur, Hyperfeinstruktur, Lamb-Verschiebung).
- Berechnen Sie in Störungstheorie 1. Ordnung den Einfluss der räumlichen Kernaushöhlung auf die Energie des Elektrons im 2s- und im 2p-Zustand. Diskutieren Sie das Ergebnis.

a.) Lösung: Der Hamilton-Operator beschreibt für nicht explizit zeitabhängige Prozesse die Gesamtenergie des Elektrons. Im ungestörten Fall ergibt sich damit der Hamiltonian des Wasserstoffatoms ($Z = 1$) im Schwerpunktsystem mit $\mu \approx m_e$ zu

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hat{r}}. \quad (2.1)$$

Für einen nicht punktförmigen Kern ist das Coulomb-Potential innerhalb des Kerns verschieden. Es wird nun angenommen, dass der Kern als eine homogen geladene Kugel beschreibbar ist. Deren Potential wird nun mithilfe des Gaußschen Gesetzes der Elektrodynamik hergeleitet. Es gilt:

$$\oiint_{\partial V} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \frac{1}{\epsilon_0} \iiint_V \rho d^3r. \quad (2.2)$$

Das elektrische Feld steht senkrecht auf der Kugeloberfläche und das Skalarprodukt $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{A}$ vereinfacht sich zu $E \cdot dA$. Gleichung (2.2) vereinfacht sich zu

$$E \cdot 4\pi r^2 = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{4}{3}\pi r'^3. \quad (2.3)$$

Für den Fall $r < R$ gilt $r' = r$ und für $r > R$ wird auf der rechten Seite nur bis R integriert und es gilt $r = R$. Damit ergibt sich für den Betrag des elektrischen Feldes im Abstand r vom Zentrum

$$E(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \begin{cases} \frac{r}{R^3} & r < R \\ \frac{1}{r^2} & r \geq R \end{cases}. \quad (2.4)$$

Daraus lässt sich über $\vec{E} = -\vec{\nabla}U$ ein Ausdruck für das elektrostatische Potential gewinnen

$$U(r) = - \int E(r) dr = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \begin{cases} \frac{r^2}{2R^3} + C_1 & r < R \\ -\frac{1}{r} + C_2 & r \geq R \end{cases}. \quad (2.5)$$

Mit der Forderung $\lim_{r \rightarrow \infty} U(r) = 0$ folgt $C_2 = 0$ und aus der Stetigkeitsbedingung des Potentials bei $r = R$ folgt die Konstante C_1 zu

$$U(R) = -\frac{e}{8\pi\epsilon_0 R} + C_1 \stackrel{!}{=} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R} \Rightarrow C_1 = \frac{3e}{8\pi\epsilon_0 R}. \quad (2.6)$$

Wird dies in (2.4) eingesetzt folgt

$$U(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \begin{cases} -\frac{r^2}{2R^3} + \frac{3}{2R} & r < R \\ \frac{1}{r} & r \geq R \end{cases}. \quad (2.7)$$

Das mechanische Potential ergibt sich nun über $V(r) = -e \cdot U(r)$ zu

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \begin{cases} \frac{3R^2 - r^2}{2R^3} & r < R \\ \frac{1}{r} & r \geq R \end{cases}. \quad (2.8)$$

Der Hamiltonian der Störung ergibt sich nun aus der Differenz des mechanischen Potentials mit dem zweiten Summanden (Coulomb-Potential des punktförmigen Kerns) aus Gleichung (2.1)

$$H_1(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \begin{cases} \frac{3R^2 - r^2}{2R^3} - \frac{1}{r} & r < R \\ 0 & r \geq R \end{cases}. \quad (2.9)$$

Der Hamiltonian der Störung verschwindet außerhalb des Kerns, da hier das Coulomb-Potential des kugelsymmetrischen Kerns nicht von einer Punktladung unterscheidbar ist.

b.) Lösung: In Störungstheorie erster Ordnung ergibt sich die Energiekorrektur nach der Vorlesung zu

$$E_n^{(0)} = \langle E_n^{(0)} | H_1 | E_n^{(0)} \rangle. \quad (2.10)$$

Im Fall des Wasserstoffatoms werden die Zustände $|E_n^{(0)}\rangle$ im Ortsraum durch die Wellenfunktionen

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl} \cdot Y_{lm} \quad (2.11)$$

beschrieben, wobei R_{nl} den Radialteil beschreibt und Y_{lm} die Kugelflächenfunktionen sind. Das Skalarprodukt (2.10) berechnet sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned}\langle E_n^{(0)} | H_1 | E_n^{(0)} \rangle &= \iiint_{r \leq R} \Psi_{nlm}^* H_1(r) \Psi_{nlm} d^3 r \\ &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{r=0}^R H_1(r) |\Psi_{nlm}|^2 r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi.\end{aligned}\quad (2.12)$$

Aufgrund der Tatsache, dass der Kernradius R viel kleiner als der Bohrsche Radius a_B ist, ist es legitim die Wellenfunktion des Elektrons am Ursprung auszuwerten und vor das Integral zu ziehen. Es folgt daher:

$$\begin{aligned}\langle E_n^{(0)} | H_1 | E_n^{(0)} \rangle &= |\Psi_{nlm}(0)|^2 \underbrace{\int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \underbrace{\int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta}_{=2} \int_{r=0}^R r^2 H_1(r) dr \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} 4\pi |\Psi_{nlm}(0)|^2 \int_{r=0}^R r^2 \left(\frac{3R^2 - r^2}{2R^3} - \frac{1}{r} \right) dr \\ &= -\frac{e^2}{\epsilon_0} |\Psi_{nlm}(0)|^2 \int_{r=0}^R \left(\frac{3r^2}{2R} - \frac{r^4}{2R^3} - r \right) dr \\ &= -\frac{e^2}{\epsilon_0} |\Psi_{nlm}(0)|^2 \left[\frac{r^3}{2R} - \frac{r^5}{10R^3} - \frac{r^2}{2} \right]_0^R \\ &= \frac{e^2}{\epsilon_0} |\Psi_{nlm}(0)|^2 \frac{R^2}{10}.\end{aligned}\quad (2.13)$$

Es wird noch ohne Beweis ergänzend angefügt, dass die Wellenfunktionen nur für $l = 0$ einen Wert ungleich Null liefern. Die Energieverschiebung aufgrund des endlichen Kernvolumens tritt also nur für s-Orbitale auf.

Für den 1s-Zustand wird nun die Wellenfunktion $\Psi_{100}(r)$

$$\Psi_{100}(r) = \sqrt{\frac{4Z^3}{a_B^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_B}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (2.14)$$

ausgewertet bei $r = 0$ in Gleichung (2.13) eingesetzt und es folgt

$$\begin{aligned}E_1^{(1)} &= \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{4Z^3}{a_B^3} \frac{1}{4\pi} \frac{R^2}{10} \\ &\stackrel{Z=1}{=} \frac{e^2}{a_B^3 \pi \epsilon_0} \frac{R^2}{10}.\end{aligned}\quad (2.15)$$

Der Kernradius kann empirisch abgeschätzt werden über die Beziehung

$$R = r_0 \cdot A^{1/3}, \quad \text{mit } r_0 = 1,2 \text{ fm}, \quad (2.16)$$

mit der Massenzahl A , die im Fall des Wasserstoffatoms $A = 2$ beträgt (Proton und Neutron). Werden nun alle Größen in (2.15) eingesetzt ergibt sich eine Energieverschiebung 1. Ordnung von

$$E_1^{(1)} = 1,42 \cdot 10^{-27} \text{ J} = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ eV.} \quad (2.17)$$

c.) **Lösung:** Mithilfe von *Demtröder: Experimentalphysik 3* wurden ein paar Zahlenwerte für die anderen Energieaufspaltungen im Wasserstoffatom herausgesucht. Für den $1s_{1/2}$ Zustand ergibt sich eine Feinstrukturaufspaltung von

$$\Delta E_{FS} = -1,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV.} \quad (2.18)$$

Der Lamb-Shift des $1^2s_{1/2}$ aufgrund der Zitterbewegung des Elektrons ergibt sich zu

$$\Delta E_L = +4,3 \cdot 10^{-5} \text{ eV.} \quad (2.19)$$

Der magnetische Dipolübergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturkomponenten $F = 0$ und $F = 1$ im $1^2s_{1/2}$ Zustand des Wasserstoffatoms hat eine Wellenlänge von $\lambda = 21 \text{ cm}$ und somit eine Energie von

$$\Delta E_{HF} = h \frac{c}{\lambda} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ eV.} \quad (2.20)$$

Somit zeigt sich, dass die Energiekorrektur 1. Ordnung aufgrund des endlichen Kernvolumens im Wasserstoffatom noch keine große Bedeutung hat, da die anderen Aufspaltungen (im $1s$ -Zustand) mehrere Größenordnungen darüber liegen.

d.) **Lösung:** Um den Einfluss auf den $2s$ - und $2p$ -Zustand zu berechnen werden die Wellenfunktionen

$$\Psi_{200}(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{8a_B^3}} \left(-\frac{Zr}{a_B} + 2 \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_B}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (2.21)$$

$$\Psi_{210}(r, \vartheta) = \sqrt{\frac{Z^3}{24a_B^3}} \left(\frac{Zr}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_B}\right) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \quad (2.22)$$

in Gleichung (2.13) eingesetzt. Für den $2s$ -Zustand ergibt sich nun

$$\begin{aligned} E_2^{(1)} &= \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{4Z^3}{8a_B^3} \frac{1}{4\pi} \frac{R^2}{10} \\ &\stackrel{Z=1}{=} \frac{e^2}{8a_B^3 \pi \epsilon_0} \frac{R^2}{10} = \frac{1}{8} E_1^{(1)} \\ &= 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ eV.} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Es zeigt sich dass für die höheren Energieniveaus die Energieaufspaltung proportional zu n^3 abnimmt. Der Effekt der endlichen Kernaushdehnung wird also für äußere Schalen kaum

Bedeutung haben. Für schwerere Kerne wird der Effekte des endlichen Kernvolumens jedoch relevant, da die Energieaufspaltung mit Z^4 skaliert (in (2.23) steht nur Z^3 weil für das Störpotential bereits $Z = 1$ gesetzt wurde) und ebenfalls proportional zu $A^{1/3}$ ist. Für schwere Elemente ergeben sich damit Energieaufspaltungen im eV-Bereich. Für den 2p-Zustand verschwindet die Wellenfunktion im Ursprung und die Energieaufspaltung 1. Ordnung verschwindet. Die Störungsrechnung 1. Ordnung ist also nur für Zustände mit $l = 0$ relevant.

3 Dritte Übungsserie

3.1 Linearer Stark-Effekt

Aufgabe 1: Berechnen Sie für $n = 2$ die Energieniveaus eines Wasserstoffatoms (ohne Berücksichtigung der Feinstruktur) in einem externen, homogenen elektrischen Feld in Richtung der z -Achse in Störungsrechnung 1. Ordnung!

- Überlegen Sie sich zunächst, welche Elemente der Störmatrix in der Basis der Wasserstoffeigenzustände $|\Psi_{nlm}\rangle$ verschwinden!
- Berechnen Sie die Energieeigenwerte und –eigenzustände der Störmatrix. Skizzieren Sie den Lösungsweg!
- Zeichnen Sie das resultierende Termschema für $n = 2$ in Abhängigkeit des elektrischen Feldes!

a.) Lösung: In der Aufgabenstellung war zusätzlich noch gegeben, dass der Hamiltonoperator des gestörten Gesamtsystems die Form

$$H_{\text{ges}} = H_0 + H_{\text{St}} = H_0 + e\hat{r}\mathbf{E} = H_0 + eE\hat{z} \quad (3.1)$$

annimmt. Für die entartete Störungsrechnung muss zunächst die Störmatrix

$$H_{\alpha\beta}^{\text{St}} = \langle E_{n_\alpha} | H^{\text{St}} | E_{n_\beta} \rangle \quad (3.2)$$

aufgestellt werden. Im Wasserstoffatom sind die Zustände mit $n = 2$ insgesamt n^2 -fach entartet. Es ergeben sich vier verschiedene Energiezustände

$$|\Psi_{200}\rangle, |\Psi_{210}\rangle, |\Psi_{21-1}\rangle, |\Psi_{21+1}\rangle \quad (3.3)$$

mit dem gleichen Energieeigenwert E_2 . Mithilfe von Gleichung (3.1) ergeben sich die Komponenten der Störmatrix zu

$$H_{\alpha\beta}^{\text{St}} = eE \langle E_{n_\alpha} | \hat{z} | E_{n_\beta} \rangle \quad (3.4)$$

woraus sich folgende Form der Störmatrix ergibt

$$H_{\alpha\beta}^{\text{St}} = eE \begin{pmatrix} \langle \Psi_{200} | \hat{z} | \Psi_{200} \rangle & \langle \Psi_{200} | \hat{z} | \Psi_{210} \rangle & \langle \Psi_{200} | \hat{z} | \Psi_{21-1} \rangle & \langle \Psi_{200} | \hat{z} | \Psi_{211} \rangle \\ \langle \Psi_{210} | \hat{z} | \Psi_{200} \rangle & \langle \Psi_{210} | \hat{z} | \Psi_{210} \rangle & \langle \Psi_{210} | \hat{z} | \Psi_{21-1} \rangle & \langle \Psi_{210} | \hat{z} | \Psi_{211} \rangle \\ \langle \Psi_{21-1} | \hat{z} | \Psi_{200} \rangle & \langle \Psi_{21-1} | \hat{z} | \Psi_{210} \rangle & \langle \Psi_{21-1} | \hat{z} | \Psi_{21-1} \rangle & \langle \Psi_{21-1} | \hat{z} | \Psi_{211} \rangle \\ \langle \Psi_{211} | \hat{z} | \Psi_{200} \rangle & \langle \Psi_{211} | \hat{z} | \Psi_{210} \rangle & \langle \Psi_{211} | \hat{z} | \Psi_{21-1} \rangle & \langle \Psi_{211} | \hat{z} | \Psi_{211} \rangle \end{pmatrix}.$$

Die Wellenfunktionen für die Zustände mit $n = 2$ sind im folgenden aufgeführt:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{200} &= \sqrt{\frac{Z^3}{8a_B^3}} \left(-\frac{Zr}{a_B} + 2 \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_B}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
 \Psi_{210} &= \sqrt{\frac{Z^3}{8a_B^3}} \left(\frac{Zr}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_B}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cos \vartheta \\
 \Psi_{21\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{Z^3}{24a_B^3}} \left(\frac{Zr}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_B}\right) \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta \exp(\pm i\varphi).
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

In der Ortsdarstellung ergeben sich die einzelnen Matrixelemente zu

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{nlm} | \hat{z} | \Psi_{nlm} \rangle &= \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi_{nlm}^* z \Psi_{nlm} d^3r \\
 &= \iiint_{\mathbb{R}^3} |\Psi_{nlm}|^2 \underbrace{r \cos \vartheta}_{=z} \underbrace{r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi}_{=d^3r} \\
 &= \iiint_{\mathbb{R}^3} r^3 \cos \vartheta \sin \vartheta |\Psi_{nlm}|^2 dr d\vartheta d\varphi.
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Um nun zu überprüfen, welche Matrixelemente verschwinden, wird zunächst nur die Integration über den Polarwinkel ϑ ausgeführt. Damit ergibt sich für die Diagonalelemente

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{200} | \hat{z} | \Psi_{200} \rangle &\propto \int_0^\pi \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \left[\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \right]_0^\pi = 0 \\
 \langle \Psi_{210} | \hat{z} | \Psi_{210} \rangle &\propto \int_0^\pi \cos^3 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \left[-\frac{1}{4} \cos^4 \vartheta \right]_0^\pi = 0 \\
 \langle \Psi_{21\pm 1} | \hat{z} | \Psi_{21\pm 1} \rangle &\propto \int_0^\pi \cos \vartheta \sin^3 \vartheta d\vartheta = \left[\frac{1}{4} \sin^4 \vartheta \right]_0^\pi = 0
 \end{aligned}$$

Die Diagonalelemente der Störmatrix verschwinden also alle.

Nun werden auch die anderen Elemente der Störmatrix überprüft:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{200} | \hat{z} | \Psi_{210} \rangle &\propto \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \left[-\frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right]_0^\pi = \frac{2}{3} \\
 \langle \Psi_{200} | \hat{z} | \Psi_{21\pm 1} \rangle &\propto \int_0^\pi \cos \vartheta \sin^2 \vartheta d\vartheta = \left[\frac{1}{3} \sin^3 \vartheta \right]_0^\pi = 0.
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Für die Berechnung der weiteren Matrixelemente ist es nun sinnvoller, die Integration über

den Azimutalwinkel φ anzuschauen:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{210} | \hat{z} | \Psi_{21\pm 1} \rangle &\propto \int_0^{2\pi} \exp(\pm i\varphi) d\varphi = \left[\mp i \exp(\pm i\varphi) \right]_0^{2\pi} = 0 \\ \langle \Psi_{21\pm 1} | \hat{z} | \Psi_{210} \rangle &\propto \int_0^{2\pi} \exp(\mp i\varphi) d\varphi = \left[\pm i \exp(\mp i\varphi) \right]_0^{2\pi} = 0. \\ \langle \Psi_{21\pm 1} | \hat{z} | \Psi_{21\mp 1} \rangle &\propto \int_0^{2\pi} \exp(\mp 2i\varphi) d\varphi = \left[\pm \frac{i}{2} \exp(\mp 2i\varphi) \right]_0^{2\pi} = 0.\end{aligned}\quad (3.8)$$

Aufgrund des komplexwertigen $\exp(i\varphi)$ wurden in (3.8) die beiden Skalarprodukte getrennt betrachtet, da sie nicht zwingend gleich sein müssen im Gegensatz zu den zuvor berechneten Integralen.

Es zeigt sich, dass nur die Skalarprodukte $\langle \Psi_{200} | \hat{z} | \Psi_{210} \rangle$ und $\langle \Psi_{210} | \hat{z} | \Psi_{200} \rangle$ (beide sind gleich, da Ψ_{200} und Ψ_{210} jeweils reell sind) einen Wert ungleich Null ergeben, welcher im folgenden berechnet werden soll. Die ϑ -Integration wurde bereits ausgeführt und es folgt für $Z = 1$

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{200} | \hat{z} | \Psi_{210} \rangle &\stackrel{(3.5)}{=} \frac{2}{3} \frac{eE}{8a_B^3} \frac{1}{4\pi} \iint \left(-\frac{r}{a_B} + 2 \right) \left(\frac{r}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{r}{a_B} \right) r^3 dr d\varphi \\ &= \frac{2eE}{24a_B^3} \frac{2\pi}{4\pi} \underbrace{\int_0^\infty \left(-\frac{r}{a_B} + 2 \right) \left(\frac{r}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{r}{a_B} \right) r^3 dr}_{-120a_B^4 + 48a_B^4} \\ &= \frac{-72a_B}{24} eE = -3a_B \cdot eE \equiv \Delta.\end{aligned}\quad (3.9)$$

Die Störmatrix ergibt sich nun zu

$$H_{\alpha\beta}^{\text{St}} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta & 0 & 0 \\ \Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.\quad (3.10)$$

b.) Lösung: In der Vorlesung wurde hergeleitet, dass die Störung der Energieeigenwerte in 1. Ordnung $E_n^{(1)} = E_n - E_n^{(0)}$ folgendes Gleichungssystem erfüllen:

$$\sum_{\alpha=1}^4 (H_{\alpha\beta}^{\text{St}} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha,\beta}) a_\alpha = 0 \quad \text{mit } \beta = 1, 2, \dots, 4.\quad (3.11)$$

Das Gleichungssystem hat nur dann nichttriviale Lösungen, wenn die Determinante von $(H_{\alpha\beta}^{\text{St}} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha,\beta})$ verschwindet

$$\begin{vmatrix} -E_n^{(1)} & \Delta & 0 & 0 \\ \Delta & -E_n^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_n^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0.\quad (3.12)$$

Mithilfe des Entwicklungssatzes von Laplace lässt sich die Determinante bestimmen zu

$$-E_n^{(1)} \begin{vmatrix} -E_n^{(1)} & \Delta & 0 \\ \Delta & -E_n^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & -E_n^{(1)} \end{vmatrix} = (E_n^{(1)})^2 \begin{vmatrix} -E_n^{(1)} & \Delta \\ \Delta & -E_n^{(1)} \end{vmatrix} = (E_n^{(1)})^2 [(E_n^{(1)})^2 - \Delta^2] \stackrel{!}{=} 0.$$

woraus sich folgende Eigenwerte ergeben:

$$E_n^{(1)} = \{0, +\Delta, -\Delta\}. \quad (3.13)$$

Zu den drei Eigenwerten werden noch die zugehörigen Eigenzustände bestimmt. Dafür werden die Eigenvektoren der Störmatrix ermittelt. Für $E_n^{(1)} = 0$ ergibt sich direkt der zweidimensionale Eigenraum mit den Eigenzuständen

$$|\Psi_{21-1}\rangle, |\Psi_{21+1}\rangle \quad \text{mit Eigenwert } E_n^{(1)} = 0. \quad (3.14)$$

Für $E_n^{(1)} = +\Delta$ ergibt sich der normierte Eigenzustand

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_{200}\rangle + |\Psi_{210}\rangle) \quad \text{mit Eigenwert } E_n^{(1)} = -3a_B \cdot eE. \quad (3.15)$$

Für $E_n^{(1)} = -\Delta$ ergibt sich der normierte Eigenzustand

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_{200}\rangle - |\Psi_{210}\rangle) \quad \text{mit Eigenwert } E_n^{(1)} = +3a_B \cdot eE. \quad (3.16)$$

c.) **Lösung:** Im Termschema des ersten angeregten Zustandes von Wasserstoff findet eine dreifache Aufspaltung statt. Dabei bleiben die 2p-Zustände mit $m_l = -1, +1$ vom elektrischen Feld unbeeinflusst.

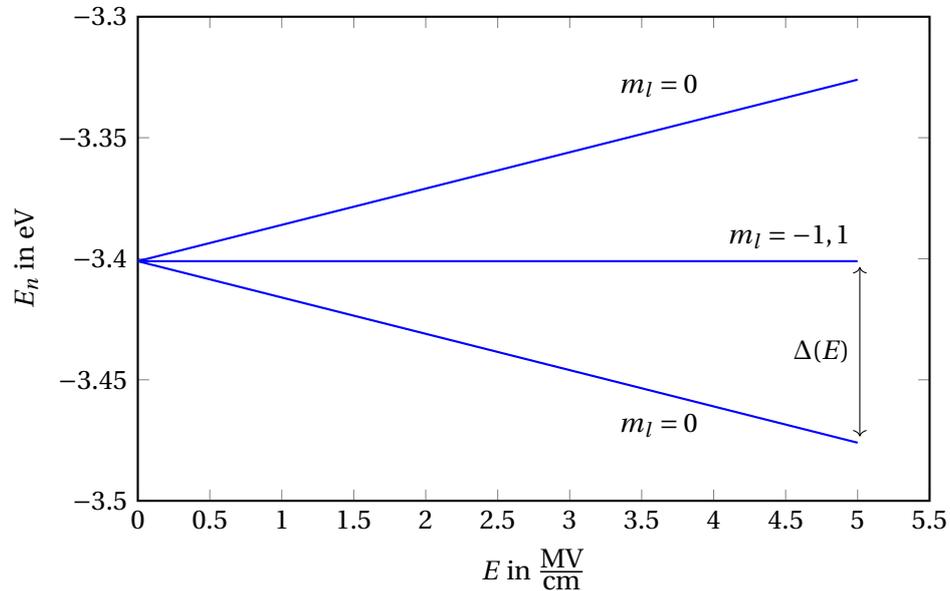


Fig. 2: Linearer Stark-Effekt: Termschema des ersten angeregten Zustandes von Wasserstoff im elektrischen Feld.

In Abbildung 4 ist das Termschema für die Aufspaltung des ersten angeregten Zustands von Wasserstoff als Funktion des elektrischen Feldes E dargestellt. Dabei gilt bei $E = 0$

$$E_2 = \frac{1}{2^2} 13,6 \text{ eV} = 3,4 \text{ eV}. \quad (3.17)$$

Die Energieaufspaltung ist dabei korrekt dargestellt. Für $E = 5 \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ ergibt sich eine Aufspaltung von $\Delta = 15,8 \text{ meV}$.

4 Vierte Übungsserie

4.1 Übergangsdipolmoment

Aufgabe 1: Das Übergangsdipolmoment ist definiert mit

$$\mathbf{M}_{ik} = e \cdot \int_{\mathbb{R}^3} \Psi_i^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_k dV = \langle \Psi_i | e \hat{\mathbf{r}} | \Psi_k \rangle \langle \Psi_i | e \hat{\mathbf{r}} | \Psi_k \rangle. \quad (4.1)$$

- (a) Unter welcher Bedingung kann man sich bei der Beschreibung von Übergängen zwischen den Zuständen auf die elektrische Dipolwechselwirkung beschränken?
- (b) Berechnen Sie für das Wasserstoffatom die Übergangsdipolmomente für $\Psi_k = |100\rangle$ und $\Psi_i = |200\rangle, |210\rangle$. Was sagt das Ergebnis aus?

a.) Lösung: Das Übergangsdipolmoment ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren, bzw. zu emittieren. Dabei geht ein Atom beispielsweise vom energetischen Grundzustand Ψ_i in einen angeregten Zustand über, wobei das Atom über eine endliche Zeit zwischen beiden Zuständen hin und her oszilliert. Das Atom befindet sich dabei in einer quantenmechanischen Überlagerung beider Zustände. Unterscheiden sich die beiden Zustände ebenfalls durch ihre örtliche Verteilung, findet auch eine örtliche Oszillation definierter Frequenz statt, die genau einem klassischen Dipol entspricht.

Das Übergangsdipolmoment ist eine komplexe, vektorielle Größe, sein Betragsquadrat ist proportional zur Wahrscheinlichkeit des Übergangs, seine Richtung gibt an, wie das einfallende Licht polarisiert sein muss, damit Absorption stattfinden kann.

Nach *Fermis goldener Regel* ergibt sich die Übergangsrate vom Zustand E_i zum Zustand E_f bei der Absorption zu:

$$\dot{p}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \Psi_f | V^* | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (4.2)$$

Für ein Elektron im elektromagnetischen Wechselfeld ergab sich damit nach der Vorlesung:

$$\dot{p}_{if} \propto |\mathbf{E} \langle \Psi_f | e \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_f | e \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \Psi_i \rangle|^2. \quad (4.3)$$

Anschließend wurde eine Dipolnäherung durchgeführt, wo die Exponentialfunktion durch eins genähert wurde

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots \approx 1. \quad (4.4)$$

Diese Näherung ist nur gültig, wenn die Wellenlänge des Übergangs wesentlich größer als die typischen Abstände im Atom sind. Für sichtbares Licht ($\approx 500 \text{ nm}$) und Atomabmessungen von $r \approx a_B$ ergibt sich für die Exponentialfunktion

$$|\exp\left(i \frac{2\pi}{500 \text{ nm}} 0,05 \text{ nm}\right)| = 1.0006 \approx 1. \quad (4.5)$$

Mithilfe der Dipolnäherung lässt sich die Absorptionswahrscheinlichkeit auch im Ortsraum formulieren und nimmt folgende Form an:

$$\dot{p}_{if,\text{Absorp.}}(t) \propto |\mathbf{E} \langle \Psi_f | e \hat{\mathbf{r}} | \Psi_i \rangle \Psi_f | e \hat{\mathbf{r}} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (4.6)$$

Das verbleibende Matrixelement entspricht also genau dem in (4.1) definierten Übergangsdipolmoment. Für die Anwendbarkeit dieser Formel lässt sich somit folgern, dass die Beschreibung von Übergängen nur dann auf die elektrische Dipolwechselwirkung beschränkt werden kann, wenn Gleichung (4.4) eine gültige Näherung darstellt. Dies ist nur dann der Fall, wenn die Übergangsenergie $E_f - E_i$ nicht zu groß ist und die typischen Abmessungen im Atom verhältnismäßig klein bleiben. Die Näherung ist also dann gültig, wenn die Variation des elektrischen Potentials auf Größenordnungen des Atoms vernachlässigt werden kann.

Die elektrische Dipolnäherung vernachlässigt also alle höheren elektrischen Multipolmomente und ebenfalls magnetische Übergänge die erst unter Einbeziehung höherer Ordnungen der Taylorentwicklung in (4.4) berücksichtigt werden.

b.) Lösung: Die benötigten Wellenfunktionen des Wasserstoffs sind im folgenden nochmal aufgeführt:

$$\begin{aligned} \Psi_{100} &= \sqrt{\frac{4Z^3}{a_B^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_B}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ \Psi_{200} &= \sqrt{\frac{Z^3}{8a_B^3}} \left(-\frac{Zr}{a_B} + 2\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_B}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ \Psi_{210} &= \sqrt{\frac{Z^3}{8a_B^3}} \left(\frac{Zr}{a_B}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_B}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cos\vartheta. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Die Übergangsdipolmomente lassen sich nun mithilfe von Gleichung (4.1) berechnen und es ergibt sich für den Fall $\Psi_i = |200\rangle$

$$\mathbf{M}_{ik} = e \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi_{200} \mathbf{r} \Psi_{100} r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi. \quad (4.8)$$

Die Wasserstoffwellenfunktionen Ψ_{100} und Ψ_{200} sind kugelsymmetrisch und besitzen deshalb eine positive Parität Π . Der Vektor \mathbf{r} ändert sein Vorzeichen bei Spiegelungen und hat deshalb eine negative Parität. Da die Parität multiplikativ ist, hat damit der gesamte Integrand eine negative Parität und das Integral über den gesamten Raum verschwindet

$$\mathbf{M}_{ik} = \vec{0} \quad \text{für } \Psi_i = |200\rangle. \quad (4.9)$$

Für den anderen Fall $\Psi_i = |210\rangle$ ergibt sich analog

$$M_{ik} = e \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi_{210} \mathbf{r} \Psi_{100} d^3r. \quad (4.10)$$

Für die Kugelflächenfunktionen gilt die Paritätsbeziehung

$$Y_{lm}(\pi - \vartheta, \pi + \varphi) = (-1)^l \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (4.11)$$

Für $\Psi_i = |210\rangle$ ist $l = 1$ und somit weist die Funktion eine positive Parität auf. Die Matrixelemente verschwinden deshalb nicht und werden im Folgenden berechnet. Der Vektor \mathbf{r} lässt sich in Kugelkoordinaten folgendermaßen ausdrücken:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r \sin \vartheta \cos \varphi \\ r \sin \vartheta \sin \varphi \\ r \cos \vartheta \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

Es werden nun schrittweise die einzelnen Komponenten des Übergangsdipolmomentes berechnet. Für die x -Komponente folgt mit der Überlegung, dass die Wellenfunktionen unabhängig von φ sind

$$\begin{aligned} (\mathbf{M}_{ik})_x &= e \int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{210} r \sin \vartheta \cos \varphi \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \\ &= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Psi_{210} r \sin \vartheta \underbrace{\left[\sin \varphi \right]_0^{2\pi}}_{=0} \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi = 0. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Für die y -Komponente folgt mit der gleichen Überlegung

$$\begin{aligned} (\mathbf{M}_{ik})_y &= e \int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{210} r \sin \vartheta \sin \varphi \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \\ &= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Psi_{210} r \sin \vartheta \underbrace{\left[-\cos \varphi \right]_0^{2\pi}}_{=0} \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi = 0, \end{aligned} \quad (4.14)$$

da sowohl für den Sinus, als auch den Kosinus das Integral über eine volle Periode verschwindet.

Die z -Komponente ergibt sich nun zu

$$\begin{aligned} (\mathbf{M}_{ik})_z &= e \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi_{210} r \cos \vartheta \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \\ &= \frac{e}{4\pi} \frac{Z^3}{\sqrt{2}a_B^3} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \left(\frac{Zr}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{3Zr}{2a_B}\right) r^3 \cos^2 \vartheta \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \\ &\stackrel{Z=1}{=} \frac{e}{2} \frac{1}{\sqrt{2}a_B^3} \int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{3r}{2a_B}\right) r^3 \left[-\frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right]_0^{\pi} dr \\ &= \frac{e}{3} \frac{1}{\sqrt{2}a_B^3} \underbrace{\int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{r^4}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{3r}{2a_B}\right) dr}_{=\frac{256}{81}a_B^4} = \frac{256e}{3 \cdot 81 \sqrt{2}} a_B. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Ergebnisse zeigen, dass es keinen Dipol-Übergang zwischen dem $|100\rangle$ und $|200\rangle$ geben kann. Für den Übergang von $|100\rangle$ zu $|210\rangle$ ist nur ein Dipolübergang für in z -Richtung polarisiertes Licht möglich.

Tatsächlich zeigt sich, dass Übergänge, wo sich die Symmetrie der Ladungsverteilung nicht ändert, beispielsweise Übergänge von s -Niveaus zu s -Niveaus kein Übergangsdipolmoment besitzen. Wenn sich also die Ortsverteilung der Elektronen qualitativ nicht ändert, kann bei einem Übergang kein elektrisches Dipolmoment entstehen. Elektrische Quadrupolmomente oder magnetische Dipolmomente sind hingegen möglich.

5 Fünfte Übungsserie

5.1 Breite von Spektrallinien

Aufgabe 1:

- (a) Die natürliche Linienbreite:
Zeigen Sie, dass die relative Linienbreite $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ gleich der relativen Frequenzbreite $\frac{\Delta f}{f}$ ist. Die Größenordnung der Zeitdauer eines angeregten Zustands ist $\tau \sim 10$ ns. Berechnen Sie für ein Zwei-Niveau-System mit der Unschärferelation die relative Linienbreite in Abhängigkeit von λ .
- (b) Die Dopplerbreite:
Eine weitere Quelle der Linienverbreiterung ist der Dopplereffekt. Drücken Sie zuerst Δf und dann $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ durch die Temperatur T und die Molekülmasse m aus. Verwenden Sie die für alle "normalen" Temperaturen gültige Näherung $\beta = v/c \ll 1$.
- (c) Berechnen Sie die natürliche Linienbreite und die Dopplerbreite (absolut und relativ) für die größte Wellenlänge der Balmer-Serie bei $T = 1000$ K. Nehmen Sie als Lebensdauern der beteiligten Niveaus wieder 10 ns an.

a.) Lösung: Die natürliche Linienbreite ergibt sich aus der Halbwertsbreite des Lorentz-Profiles, welches die gedämpfte Schwingung des angeregten Atoms beschreibt. Dabei findet der Übergang bei der Frequenz f statt mit dem Linienkern zwischen den Frequenzen f_1 und f_2 . Mithilfe der bekannten Relation

$$c = \lambda f \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{c}{f}. \quad (5.1)$$

lässt die Breite ebenfalls in Wellenlängen angeben $\Delta\lambda = |\lambda_1 - \lambda_2|$. Wird die Wellenlänge des Photons bei der Übergangsfrequenz in eine Taylorreihe entwickelt ergibt sich:

$$\lambda(f) = \lambda(f_0) + \left. \frac{d\lambda}{df} \right|_{f=f_0} (f - f_0) + \dots \quad (5.2)$$

Wird diese Entwicklung nach der ersten Ordnung abgebrochen, ergibt sich in linearer Näherung

$$\begin{aligned} \lambda(f) - \lambda(f_0) &= \frac{d\lambda}{df} (f - f_0) \\ \Rightarrow \underbrace{|\lambda - \lambda_0|}_{=\Delta\lambda} &\stackrel{(5.1)}{=} \frac{c}{f_0^2} \underbrace{|f - f_0|}_{=\Delta f} = \frac{\lambda_0}{f_0} \Delta f. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Damit folgt mit Division durch λ direkt

$$\boxed{\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta f}{f_0}}. \quad (5.4)$$

Nach HEISENBERG lässt sich die Energie-Zeit Unschärfe nach unten abschätzen zu:

$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar. \quad (5.5)$$

Wird nun die zeitliche Unschärfe mit der mittleren Lebensdauer des Zustandes τ aufgefasst, ergibt sich mit der Relation $\Delta E = h \Delta f$

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta E}{hf} = \frac{\hbar}{hf\tau} = \frac{1}{2\pi f\tau}. \quad (5.6)$$

Nach (5.4) folgt damit für die relative Linienbreite¹

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2\pi f\tau} = \frac{\lambda}{2\pi c\tau}. \quad (5.7)$$

Für $\tau = 10 \text{ ns}$ folgt damit

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\lambda}{2\pi \cdot 299\,792\,458 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 10 \text{ ns}} = 0,0531 \frac{1}{\text{m}} \cdot \lambda. \quad (5.8)$$

b.) Lösung: Bewegt sich ein Atom mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} , verschiebt sich aufgrund des Dopplereffektes die Mittenfrequenz ω_0 zu:

$$\omega' = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}. \quad (5.9)$$

Im thermischen Gleichgewicht weisen die Atome eines Gases eine MAXWELL'sche Geschwindigkeitsverteilung auf. Bewegt sich das emittierte/absorbierte Photon in z -Richtung, lässt sich die Zahl $n_1(v_z) dv_z$ der Atome pro Volumeneinheit mit Geschwindigkeitskomponenten im Intervall $[v_z, v_z + dv_z]$ nach der Vorlesung schreiben als

$$n_i(v_z) dv_z = \frac{N_i}{v_w \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{v_z}{v_w}\right)^2\right] dv_z, \quad (5.10)$$

wobei $v_w = \sqrt{2k_B T/m}$ die *wahrscheinlichste* Geschwindigkeit, k_B die BOLTZMANN-Konstante und

$$N_i = \int_{-\infty}^{\infty} n_i v_z dv_z. \quad (5.11)$$

die Gesamtzahl aller Atome pro Volumeneinheit im Zustand E_i ist. Wird (5.9) unter Verwendung von $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} = k_z v_z$ nach v_z umgestellt, ergibt sich

$$v_z = c \left(\frac{\omega}{\omega_0} - 1 \right), \quad dv_z = \frac{c}{\omega_0} d\omega, \quad (5.12)$$

¹Es wird davon ausgegangen, dass nur einer der beiden Zustände angeregt ist mit der Lebensdauer $\tau = 10 \text{ ns}$. Sind beide Zustände angeregt werden die reziproken Lebensdauern zur gesamten reziproken Lebensdauer aufaddiert.

womit sich die Anzahl der Atome, deren Absorption/Emission in das Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ fallen, ergibt

$$n_i(\omega) d\omega = \frac{c N_i}{\omega_0 \nu_w \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 \nu_w} \right)^2 \right] d\omega. \quad (5.13)$$

Dies ist ein GAUSS-Profil mit der Halbwertsbreite

$$\Delta\omega = 2\sqrt{\ln 2} \omega_0 \frac{\nu_w}{c} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}}. \quad (5.14)$$

Mithilfe von $\Delta\omega = 2\pi\Delta f$ und $\omega_0 = 2\pi f_0$ ergibt sich Δf zu

$$\Delta f = \frac{f_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}}. \quad (5.15)$$

Mit (5.4) ergibt sich dann die relative Linienbreite zu

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}}. \quad (5.16)$$

c.) **Lösung:** Die Balmer-Serie im Wasserstoff fasst die Spektralübergänge $n \rightarrow 2$ auf das erste angeregte Niveau zusammen. Die Balmer-Linie mit der größten Wellenlänge ist der Übergang $3 \rightarrow 2$ mit einer Wellenlänge²

$$\lambda = 364,568 \text{ nm} \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right) = 656,3 \text{ nm}. \quad (5.17)$$

Natürliche Linienbreite

Da hier jeweils zwei angeregte Zustände vorliegen, muss (5.8) korrigiert werden. Die gesamte, reziproke Lebensdauer beider Zustände ergibt sich zu

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau} = \frac{2}{\tau}. \quad (5.18)$$

Damit folgt für die absolute und relative Linienbreite

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\lambda}{\lambda} &= 2 \cdot 0,0531 \frac{1}{\text{m}} \cdot 656,3 \text{ nm} = 6,97 \cdot 10^{-8} \\ \Delta\lambda &= 2 \cdot 0,0531 \frac{1}{\text{m}} \cdot (656,3 \text{ nm})^2 = 4,57 \cdot 10^{-5} \text{ nm}. \end{aligned} \quad (5.19)$$

²de.wikipedia.org/wiki/Balmer-Serie

Dopplerverbreiterung

Die Dopplerverbreiterung lässt sich mithilfe von Gleichung (5.16) abschätzen. Für die Masse des Wasserstoffatoms wird $m = 2u = 3,35 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ angenommen. Für $T = 1000 \text{ K}$ folgt

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}} \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-20} \text{ J} \ln 2}{3,35 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \quad (5.20)$$
$$\Delta\lambda = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 656,3 \text{ nm} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ nm}.$$

Es zeigt sich, dass die Linienbreite aufgrund der Dopplerverbreiterung drei Größenordnung größer ist, als die natürliche Linienbreite. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes hat somit fast keinen Einfluss auf die Breite der Spektrallinie.

6 Sechste Übungsserie

6.1 Vertauschungsrelationen

Aufgabe 1: Zeigen Sie, dass der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} nicht mit den z -Komponenten der Einzeldrehimpulse/Spins vertauscht, d. h.

$$[\mathbf{J}^2, L_z] = [\mathbf{J}^2, S_z] \neq 0. \quad (6.1)$$

Lösung: Zum Lösen der Aufgabe werden zunächst ein paar allgemein gültige Kommutatorregeln aufgeführt:

$$[A, B] = -[B, A] \quad (6.2)$$

$$[A, (B + C)] = [A, B] + [A, C] \quad (6.3)$$

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C. \quad (6.4)$$

Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} setzt sich vektoriell aus dem Drehimpuls \mathbf{L} und dem Spin \mathbf{S} zusammen zu $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$. Somit ergibt sich der Kommutator zu

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, L_z] &= [\mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, L_z] \\ &\stackrel{(6.3)}{=} \underbrace{[\mathbf{L}^2, L_z]}_{=0} + \underbrace{[\mathbf{S}^2, L_z]}_{=0} + [2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, L_z]. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Der zweite Summand verschwindet, da L_z mit allen Komponenten von \mathbf{S} vertauscht. $[\mathbf{L}^2, L_z] = 0$ ist nicht trivial und wird im folgenden gezeigt:

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}^2, L_z] &= [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_z] = [L_x^2, L_z] + [L_y^2, L_z] \\ &\stackrel{(6.4)}{=} L_x[L_x, L_z] + [L_x, L_z]L_x + L_y[L_y, L_z] + [L_y, L_z]L_y. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Allgemein gilt für den Kommutator der Komponenten des Drehimpulses folgende Beziehung:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k. \quad (6.7)$$

Damit folgt aus (6.6)

$$[\mathbf{L}^2, L_z] = -i\hbar L_x L_y - i\hbar L_y L_x + i\hbar L_y L_x + i\hbar L_x L_y = 0. \quad (6.8)$$

Folglich verschwindet auch der erste Summand von (6.5) und es folgt

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, L_z] &= 2[\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, L_z] = 2 \sum_{i=1}^3 [L_i S_i, L_z] \\ &\stackrel{(6.4)}{=} 2 \sum_{i=1}^3 (L_i \underbrace{[S_i, L_z]}_{=0} + \underbrace{[L_i, L_z]}_{=i\hbar \varepsilon_{izk} L_k} S_i) \\ &= 2i\hbar(L_x S_y - L_y S_x) \neq 0. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Für den zweiten Kommutator folgt weiterhin

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{J}^2, S_z] &= [\mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, S_z] \\
 &\stackrel{(6.3)}{=} \underbrace{[\mathbf{L}^2, S_z]}_{=0} + \underbrace{[\mathbf{S}^2, S_z]}_{=0} + [2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, S_z].
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

Das Verschwinden des zweiten Summanden $[\mathbf{S}^2, S_z]$ lässt sich hier auf völlig analoge Weise wie für $[\mathbf{L}^2, L_z]$ zeigen, indem L durch S getauscht wird, da die Komponenten des Spins ebenfalls der Relation (6.7) gehorchen. Es folgt daher

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{J}^2, S_z] &= 2[\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, S_z] = 2 \sum_{i=1}^3 [L_i S_i, S_z] \\
 &\stackrel{(6.4)}{=} 2 \sum_{i=1}^3 (L_i \underbrace{[S_i, S_z]}_{=i\hbar \varepsilon_{izk} S_k} + \underbrace{[L_i, S_z]}_{=0} S_i) \\
 &= -2i\hbar(L_x S_y - L_y S_x) \neq 0.
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

6.2 Dissoziationsenergie

Aufgabe 2: Die potentielle Energie für eine Ionenbindung $A^+ + B^- \rightarrow A^+B^-$ sei angenähert durch

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{r^9} \tag{6.12}$$

gegeben, mit r als dem Abstand der Ionen. Dabei ist b ein unbekannter Parameter. Schätzen Sie die Dissoziationsenergie (Energie, damit ein Molekül in neutrale Atome zerfällt) für das Molekül AgCl, dessen Gleichgewichtsabstand $2 \cdot 10^{-10}$ m beträgt, ab. Die Ionisierungsenergie für Ag beträgt $1,2 \cdot 10^{-18}$ J, die Bindungsenergie für Cl^- beträgt $6 \cdot 10^{-19}$ J.

Lösung: In der Aufgabe war gegeben, dass im Molekül AgCl der Gleichgewichtsabstand $2 \cdot 10^{-10}$ m beträgt. Damit lässt sich durch das Bilden der ersten Ableitung beim Gleichgewichtsabstand der unbekannte Parameter b bestimmen.

Die Differentiation von (6.12) ergibt

$$\left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_{r_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{9b}{r_0^{10}} \stackrel{!}{=} 0. \tag{6.13}$$

Damit folgt für b

$$b = \frac{e^2 r_0^8}{36\pi\epsilon_0}. \tag{6.14}$$

Wird dies in das Potential eingesetzt ergibt sich die potentielle Energie der Ionenbindung Ag^+Cl^- zu

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{r_0^8}{9r^8} \right). \tag{6.15}$$

Im Gleichgewichtsabstand $r = r_0 = 2 \cdot 10^{-10}$ m gilt für die potentielle Energie dann

$$V(r_0) = -\frac{8}{9} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} = -1,025 \cdot 10^{-18} \text{ J.} \quad (6.16)$$

Diese Energie wird bei der Reaktion $\text{Ag}^+ \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}$ frei. Allerdings sind die Ionen aufgrund der vollen Valenzschalenstruktur energetisch günstiger, als im atomaren Zustand. Um die Zerfallsprodukte in zwei neutrale Atome zu überführen, muss zusätzlich noch die Ionisierungsenergie vom Silber und die Bindungsenergie des Chlors addiert werden. Damit ergibt sich die Gesamtenergie zu

$$E_{\text{ges}} = -1,025 \cdot 10^{-18} \text{ J} + 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ J} + 0,6 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 7,746 \cdot 10^{-19} \text{ J.} \quad (6.17)$$

Es muss also Energie aufgebracht werden, damit das Molekül AgCl in seine neutralen Atome zerfällt.

7 Siebte Übungsserie

7.1 Atomzustände äquivalenter Elektronen

Aufgabe 1: Leiten Sie für ein Zweielektronensystem äquivalenter Elektronen $(np)^2$ in L-S-Kopplung die möglichen Atomzustände her.

Lösung: Wenn sowohl die Kopplungsenergien zwischen den Bahndrehimpulsen, als auch die Kopplungsenergien zwischen den Spins der Elektronen groß gegenüber der Kopplung zwischen Spin- und Bahndrehimpulsen ist, dann koppeln die einzelnen Bahndrehimpulse und Spins jeweils zu einem Gesamtdrehimpuls

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \sum_i \mathbf{l}_i & |\mathbf{L}| &= \sqrt{L(L+1)}\hbar \\ \mathbf{S} &= \sum_i \mathbf{s}_i & |\mathbf{S}| &= \sqrt{S(S+1)}\hbar. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ist dann die Summe aus den jeweiligen Gesamtdrehimpulsen

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad |\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar. \quad (7.2)$$

Für gegebenes L und S muss man sich zunächst überlegen, welche Werte der Gesamtdrehimpuls J annehmen kann. Die z -Komponente m_J folgt dann automatisch mit der Auswahlregel $-J \leq m_J \leq J$. Der gekoppelte Drehimpuls kann nun in ganzzahligen Schritten alle Werte zwischen

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad (7.3)$$

annehmen. Die Termbezeichnung lässt sich dann beschreiben mithilfe der Multiplizität $2S+1$, dem Drehimpuls L und dem Gesamtdrehimpuls J der beiden Elektronen und nimmt folgende Form an

$$^{2S+1}L_J \quad L = S, P, D, F, \dots \quad (7.4)$$

Für die in der Aufgabenstellung gegebene Elektronenkonfiguration gilt $l_1 = l_2 = p = 1$ sowie $n_1 = n_2$. Je nachdem, wie die einzelnen Drehimpulse koppeln, kann L die Werte

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2, \quad L = 0, 1, 2 \quad (7.5)$$

annehmen. Für den gekoppelten Spin hingegen ergeben sich nur die beiden Einstellungsmöglichkeiten

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2, \quad S = 0, 1, \quad (7.6)$$

da die Spins entweder parallel oder antiparallel ausgerichtet sind. Kombiniert man nun alle möglichen Kombinationen von L und S miteinander, ergeben sich die folgenden Zustände:

Tabelle 1: Mögliche Gesamtdrehimpulse und Termbezeichnungen für verschiedene Elektronenkonfigurationen. Die möglichen Werte von J ergeben sich nach (7.3).

L	S	J	Term
0	0	0	1S_0
0	1	1	3S_1
1	0	1	1P_1
1	1	0,1,2	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$
2	0	2	1D_2
2	1	1,2,3	$^3D_0, ^3D_1, ^3D_2$

Allerdings sind für die gegebene Situation äquivalenter Elektronen, nicht alle diese Kombinationen erlaubt. Nach dem Pauli-Prinzip dürfen die beiden Elektronen nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Für $n_1 = n_2$ und $l_1 = l_2$ muss von daher $(m_{l_1}, m_{s_1}) \neq (m_{l_2}, m_{s_2})$ gelten.

Für den Zustand 3S_1 sind allerdings nur die Quantenzahlen

$$m_{l_1} = 0, m_{l_2} = 0, \quad m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = \frac{1}{2} \quad (7.7)$$

möglich. Da hier alle Quantenzahlen übereinstimmen, ist dieser Zustand verboten. Weiterhin besagt das Pauli-Prinzip, dass die Gesamtwellenfunktion des Systems antisymmetrisch sein muss. Für den Zustand 1P_1 gilt $S = 0$, womit $m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = -\frac{1}{2}$ folgt. Die Spinwellenfunktion ist somit antisymmetrisch, da die Spins antiparallel zueinander stehen. Daher muss die Ortswellenfunktion symmetrisch sein, damit das Pauli-Prinzip erfüllt ist. Für den Fall $m_{l_1} = 1, m_{l_2} = 0$, der nach den Auswahlregeln erlaubt ist, ist die Ortswellenfunktion jedoch nicht symmetrisch, weshalb dieser Zustand ebenfalls nicht existieren darf. Zuletzt werden noch die $^3D_{1,2,3}$ Zustände diskutiert. Hier gilt $L = 2$ und $S = 1$. Ein nach den Auswahlregeln erlaubter Zustand wäre also

$$m_{l_1} = 1, m_{l_2} = 1, \quad m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow m_J = 3, \quad (7.8)$$

welcher aber nach dem Pauli-Prinzip verboten ist. Es bleiben daher nur die Terme

$$^1S_0, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2 \quad (7.9)$$

übrig.

Die möglichen Elektronenzustände ergeben sich durch Kombination der möglichen magnetischen Quantenzahlen $m_l = 0, \pm 1$ und Spinquantenzahlen $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Für ein einzelnes Elektron gibt es sechs Möglichkeiten, ihm ein m_l und m_s zuzuordnen. Für zwei Elektronen gibt es folglich $6^2 = 36$ Möglichkeiten. Davon sind jedoch sechs Kombinationen aufgrund des Pauli-Prinzips ausgeschlossen, wenn sich beide Elektronen im gleichen, der sechs möglichen Zustände befinden. Weiterhin ergibt sich keine neue Kombination, wenn man durch Vertauschen der beiden Elektronen eine bereits erfasste Kombination erhält, da die Elektronen ununterscheidbar sein. Somit bleiben schließlich 15 verschiedene Elektronenkonfigurationen (np^2) übrig, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind:

Tabelle 2: Alle 15 möglichen Zustände der Elektronenkonfiguration np^2 .

m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}	m_L	m_S	m_J	Term
0	0	+1/2	-1/2	0	0	0	1S_0
+1	0	+1/2	+1/2	+1	+1	+2	3P_2
+1	-1	+1/2	+1/2	0	+1	+1	3P_2
+1	0	+1/2	-1/2	+1	0	+1	3P_1
0	-1	+1/2	+1/2	-1	+1	0	3P_1
+1	-1	-1/2	+1/2	0	0	0	3P_0
+1	0	-1/2	-1/2	+1	-1	0	3P_2
+1	-1	-1/2	-1/2	0	-1	-1	3P_1
0	-1	+1/2	-1/2	-1	0	-1	3P_2
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1	-2	3P_2
+1	+1	+1/2	-1/2	+2	0	+2	1D_2
0	+1	+1/2	-1/2	+1	0	+1	1D_2
+1	-1	+1/2	-1/2	0	0	0	1D_2
-1	0	+1/2	-1/2	-1	0	-1	1D_2
-1	-1	+1/2	-1/2	-2	0	-2	1D_2

Anmerkung

Die Zuordnung der Termzustände zu den Einträgen der Tabelle bedeutet nicht, dass diese speziellen Orbitalbesetzungen direkt den Termsymbolen zuzuordnen sind. Es lassen sich nur einige Zustände eindeutig zuordnen, beispielsweise müssen die Zustände mit $m_L = \pm 2, m_S = 0$ mit dem Zustand 1D_2 korrespondieren, da kein anderer Zustand mit $|m_L| > 1$ verträglich ist. Andererseits gibt es drei Einträge mit $m_L = 0, m_S = 0$, jedes von ihnen wird einem anderen Zustand ($^1D_2, ^1S_0, ^3P_0$) zugeordnet, wie genau die Zuordnung stattfindet ist jedoch beliebig.

8 Achte Übungsserie

8.1 Das H_2^+ -Molekülion

Aufgabe 1: Erklären Sie das Zustandekommen der Molekülbindung im Wasserstoffmolekülion H_2^+ mithilfe des LCAO-Verfahrens. Skizzieren Sie dazu qualitativ den Verlauf der beiden möglichen molekularen Wellenfunktionen und den dazugehörigen Verlauf der Gesamtenergie in Abhängigkeit des Kernabstandes. Welcher der beiden Zustände führt zur Bindung?

Lösung: Für das energetisch tiefste Molekülorbitals wird als Ansatz eine normierte Linearkombination gewählt

$$\Phi = \frac{c_1 \Phi_A(1s) + c_2 \Phi_B(1s)}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{AB}}} \quad \text{mit } S_{AB} = \int \Phi_A \Phi_B d^3 r. \quad (8.1)$$

mit den beiden 1s-Wasserstoff-Wellenfunktionen

$$\Phi_A = \sqrt{\frac{1}{a_B^3 \pi}} \exp\left(-\frac{r_A}{a_B}\right), \quad \Phi_B = \sqrt{\frac{1}{a_B^3 \pi}} \exp\left(-\frac{r_B}{a_B}\right). \quad (8.2)$$

Dabei bezeichnet S_{AB} das Überlappungsintegral der beiden Wellenfunktionen. Wie in der Vorlesung gezeigt ergeben sich die Koeffizienten für diesen Spezialfall zu $|c_1|^2 = |c_2|^2$, woraus $c_1 = \pm c_2$ folgt. Für die Gesamtwellenfunktion (8.1) folgt damit

$$\Phi_+ = \frac{\Phi_A + \Phi_B}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}}, \quad \Phi_- = \frac{\Phi_A - \Phi_B}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}}. \quad (8.3)$$

Das Überlappungsintegral lässt sich durch Einführung von elliptischen Koordinaten berechnen. Hierfür werden folgende Koordinaten eingeführt³:

$$\mu = \frac{r_1 + r_2}{\tilde{R}}, \quad \nu = \frac{r_1 - r_2}{\tilde{R}}, \quad \varphi, \quad (8.4)$$

wobei \tilde{R} den Abstand der beiden Protonen bezeichnet. Das Volumenelement in diesen Koordinaten ergibt sich mithilfe der Jacobi-Determinante zu

$$d^3 r = \frac{\tilde{R}^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi. \quad (8.5)$$

³COHEN-TANNOUJDI, C., DIU, B., LALOË, E; Quantenmechanik Band 2, 3.Auflage. Walter de Gruyter GmbH, 2008. S.346

Somit ergibt sich das Überlappintegral mit dem relativen Kernabstand $R = \tilde{R}/a_B$ zu

$$\begin{aligned}
 S_{AB} &= \frac{1}{\pi a_B^3} \int_1^{\infty} \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} \frac{R^3 a_B^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) \exp(-\mu R) d\mu d\nu d\varphi \\
 &= \frac{R^3}{2} \int_1^{\infty} \left(\mu^2 - \frac{1}{3} \right) \exp(-\mu R) \\
 &= \frac{R^3}{2} \left[\frac{1}{3R} \exp(-R) + \frac{d^2}{dR^2} \left(\int_1^{\infty} \exp(-\mu R) d\mu \right) \right] \\
 &= \frac{R^3}{2} \left[\frac{1}{3R} \exp(-R) + \frac{d^2}{dR^2} \left(\frac{\exp(-R)}{R} \right) \right] \\
 &= \exp(-R) \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right). \tag{8.6}
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen von (8.2) und (8.6) in Gleichung (8.3) ergibt sich folgender Graph:

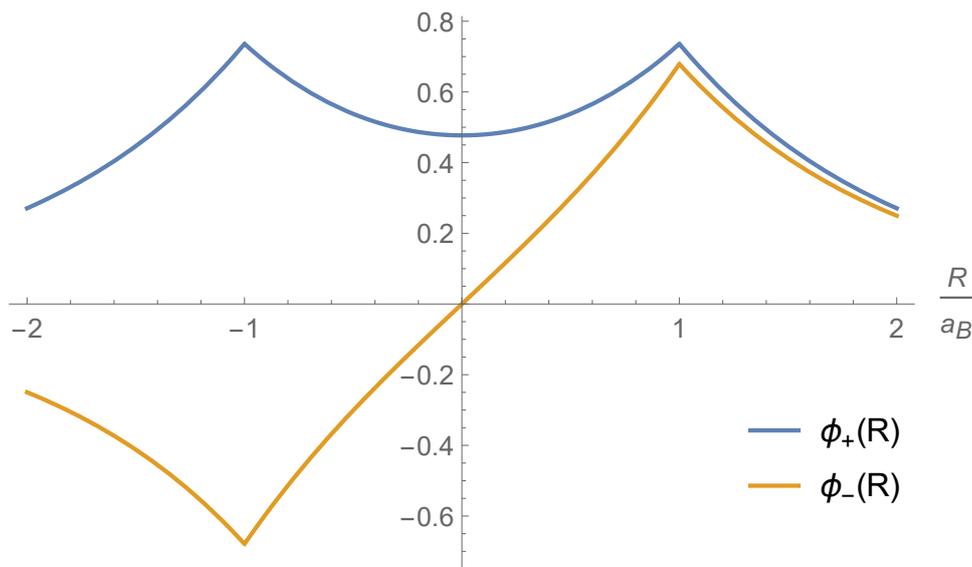


Fig. 3: Darstellung der Moleklwellenfunktion in der LCAO-Näherung entlang der z -Achse.

Durch Quadrieren ergeben sich ebenfalls die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die beiden Elektronenzustände Φ_+ und Φ_- . Diese sind in Abbildung 4 dargestellt. Es zeigt sich, dass für $|\Phi_-|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mitte der beiden Atomkerne verschwindet. Deshalb wird durch diese Wellenfunktionen ein antibindendes Molekülorbital beschrieben, da sich bei einer Bindung die Elektronen in der Mitte der beiden Kerne aufhalten.

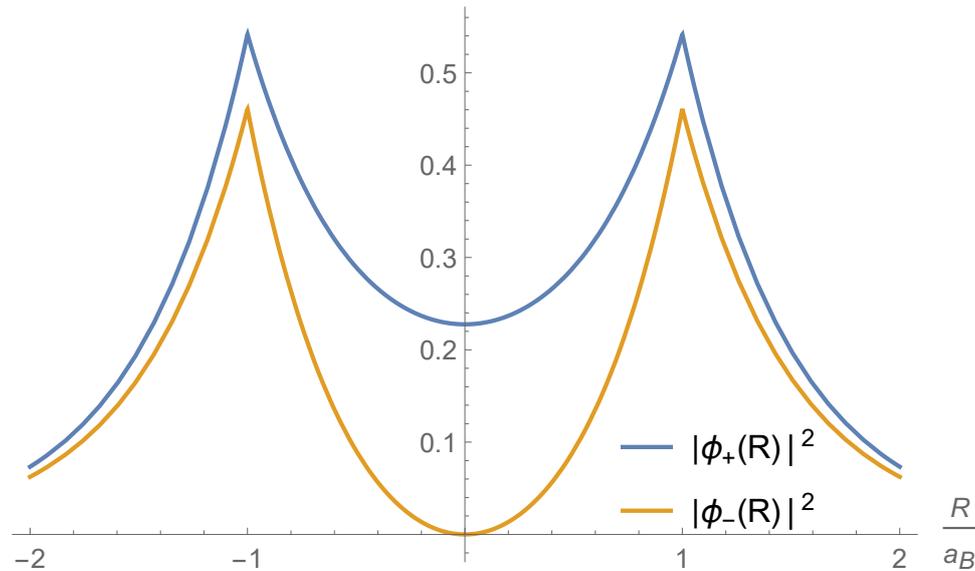


Fig. 4: Darstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der LCAO-Näherung entlang der z -Achse.

Für zwei Atome in den gleichen Zuständen $\Phi_A = \Phi_B$ gilt aus Symmetriegründen

$$H_{AA} = H_{BB} = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle = \int \Phi_A^* H \Phi_B d^3r. \quad (8.7)$$

Es folgen damit, wie in der Vorlesung gezeigt die Energien in den beiden Zuständen zu

$$E_1(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}, \quad E_2(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}. \quad (8.8)$$

Der Hamilton-Operator für das H_2^+ -Ion ergibt sich in der Born-Oppenheimer Näherung zu

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R}, \quad \text{mit } e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (8.9)$$

Dabei bezeichnen r_1 und r_2 die Abstände von Proton 1 bzw. 2 zum Elektron. Nun lassen sich die Erwartungswerte des Hamilton-Operators berechnen. Für H_{AA} ergibt sich dann

$$H_{AA} = \underbrace{\langle \Phi_A | \left(\frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r_1} \right) | \Phi_A \rangle}_{=-E_{1s}} - \langle \Phi_A | \frac{e^2}{r_2} | \Phi_A \rangle + \frac{e^2}{R} \underbrace{\langle \Phi_A | \Phi_A | \Phi_A | \Phi_A \rangle}_{=1}. \quad (8.10)$$

Der erste Summand ergibt den Energieerwartungswert im Wasserstoffatom mit $E_{1s} = -13,6 \text{ eV}$. Da die Zustände Φ_A und Φ_B normiert sind, ergibt das Integral im dritten Summanden $\langle \Phi_A | \Phi_A | \Phi_A | \Phi_A \rangle = 1$. Das Integral des zweiten Summanden kann wieder durch die Einführung elliptischer Ko-

ordinaten gelöst werden. Es ergibt sich nach⁴

$$\begin{aligned}
 H_{AA} &= -E_{1s} + \frac{e^2}{R} - E_{1s} \frac{2}{R} [1 - \exp(-2R)(1+R)] \\
 &= -E_{1s} + \frac{e^2}{R a_B} - E_{1s} \frac{2}{R} + E_{1s} \frac{2}{R} \exp(-2R)(1+R) \\
 &= -E_{1s} \left[1 - \frac{2}{R} \exp(-2R)(1+R) \right],
 \end{aligned} \tag{8.11}$$

wobei im zweiten Schritt die Beziehung $E_{1s} = \frac{e^2}{2a_B}$ für die erste Energie des Wasserstoffs benutzt wurde.

Für die Berechnung von H_{AB} wird eine analoge Berechnung durchgeführt:

$$H_{AA} = \underbrace{\langle \Phi_A | \left(\frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r_1} \right) | \Phi_B \rangle}_{=-E_{1s} \cdot S_{AB}} - \langle \Phi_A | \frac{e^2}{r_2} | \Phi_B \rangle + \frac{e^2}{R} \underbrace{\langle \Phi_A | \Phi_B | \Phi_A | \Phi_B \rangle}_{=S_{AB}}, \tag{8.12}$$

wobei hier an die Stelle des normierten Integralwertes das Überlappintegral S_{AB} tritt. Mit der Abkürzung $S_{AB} \equiv S$ folgt dann für den Erwartungswert

$$\begin{aligned}
 H_{AB} &= -E_{1s} S + \frac{e^2}{R} S - E_{1s} \cdot 2 \exp(-R)(1+R) \\
 &= -E_{1s} \left(S - \frac{2}{R} S + 2 \cdot \exp(-R)(1+R) \right).
 \end{aligned} \tag{8.13}$$

Der Verlauf der drei Funktionen S , H_{AA} und H_{AB} ist im Folgenden einmal dargestellt:

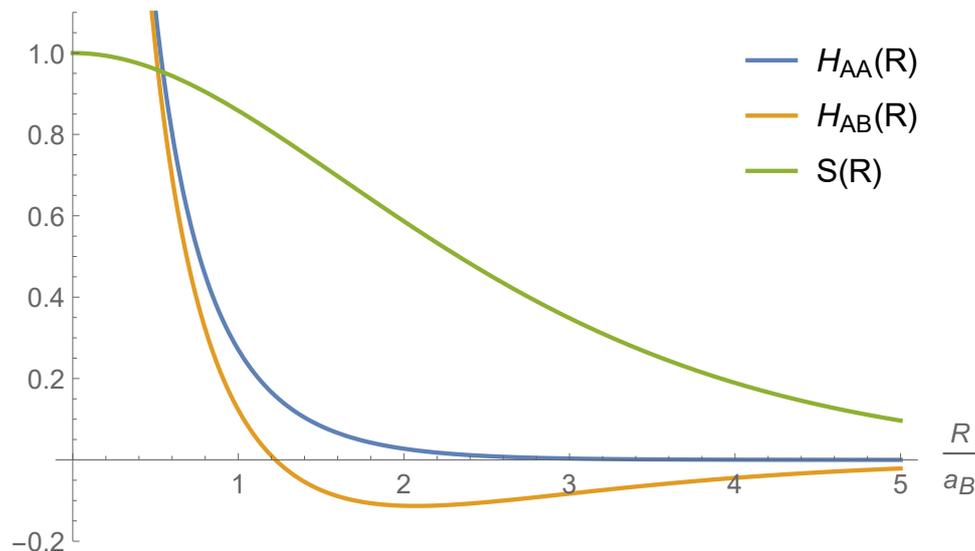


Fig. 5: Darstellung der Zweizentrenintegrale S , H_{AA} und H_{AB} für das H_2^+ -Molekül.

⁴COHEN-TANNOUJJI, C., DIU, B., LALO, E; Quantenmechanik Band 2, 3. Auflage. Walter de Gruyter GmbH, 2008. S.352

Die drei Funktionen können nun in (8.8) eingesetzt werden, womit man die Energie der beiden Zustände Φ_+ und Φ_- erhält. Mathematica liefert hierbei die Funktionen

$$E_{\pm} = -E_{1s} \left[\frac{1 - 2e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R}\right) \pm e^{-R} \left[2(1+R) + \left(1 - \frac{2}{R}\right) \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) \right]}{1 \pm e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)} \right]. \quad (8.14)$$

Da die beiden Näherungswerte im Unendlichen gegen die Grundzustandsenergie $-E_{1s}$ des Wasserstoffs streben, wird dieser als Nullpunkt für die grafische Darstellung gewählt.

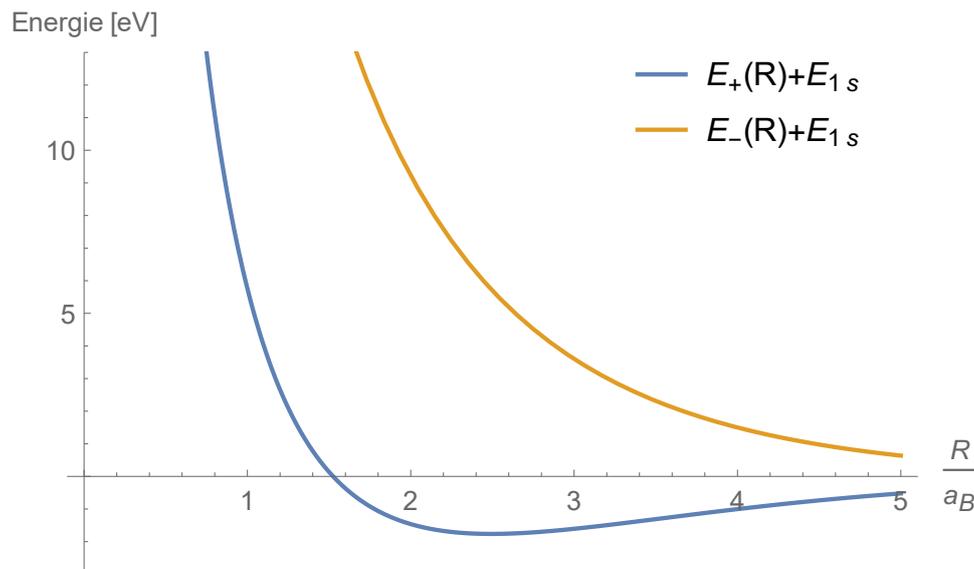


Fig. 6: Darstellung der Energien E_{\pm} für das H_2^+ -Molekül.

In Abbildung 6 lässt sich deutlich erkennen, dass für die Energie des ersten Zustandes Φ_+ ein Minimum der Energie existiert. Es handelt sich deshalb um ein bindendes Molekülorbital, während die Energie von Φ_- auf ein nicht-bindendes Molekülorbital hindeutet.

LCAO - Näherung des H_2^+ - Molekülion

Berechnung der Energien

In[157]:= **Energie = 13.6;**

$$S[R_] = \text{Exp}[-R] * \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right);$$

$$H11[R_] = -\text{Energie} * \left(1 - 2 * \text{Exp}[-2 * R] * \left(1 + \frac{1}{R}\right)\right);$$

$$H12[R_] = -\text{Energie} * \left(S[R] - \frac{2}{R} * S[R] + 2 * \text{Exp}[-R] * (1 + R)\right);$$

$$E1[R_] = \frac{H11[R] + H12[R]}{1 + S[R]} + \text{Energie};$$

$$E2[R_] = \frac{H11[R] - H12[R]}{1 - S[R]} + \text{Energie};$$

In[170]:= **Plot**[{E1[R], E2[R]}, {R, 0, 5},
PlotLegends -> Placed[{"E₊(R)+E_{1s}", "E₋(R)+E_{1s}"}, {0.8, 0.9}],
AxesLabel -> { $\frac{R}{a_B}$, "Energie [eV]"}, PlotRange -> {-3, 13}];

In[169]:= **Plot**[{H11[R], H12[R], S[R]}, {R, 0, 5},
PlotLegends -> Placed[{"H_{AA}(R)", "H_{AB}(R)", "S(R)"}, {0.85, 0.4}],
AxesLabel -> { $\frac{R}{a_B}$ }, PlotRange -> {-15, 2}];

Berechnung der Wellenfunktionen

In[163]:= $\phi A[R_] = \text{Exp}[-\text{Abs}[R - 1]];$

$\phi B[R_] = \text{Exp}[-\text{Abs}[R + 1]];$

$$\phi 1[R_] = \frac{(\phi A[R] + \phi B[R])}{\text{Sqrt}[2 + 2 * S[4]]};$$

$$\phi 2[R_] = \frac{(\phi A[R] - \phi B[R])}{\text{Sqrt}[2 - 2 * S[4]]};$$

Plot[{ $\phi 1[R]$, $\phi 2[R]$ }, {R, -2, 2},

PlotLegends -> Placed[{" ϕ_+ (R)", " ϕ_- (R)"}, {0.9, 0.2}], AxesLabel -> { $\frac{R}{a_B}$ }];

Plot[{ $\phi 1[R]^2$, $\phi 2[R]^2$ }, {R, -2, 2}, PlotLegends ->

Placed[{" $|\phi_+(R)|^2$ ", " $|\phi_-(R)|^2$ "}, {0.78, 0.15}], AxesLabel -> { $\frac{R}{a_B}$ }];

9 Neunte Übungsserie

9.1 Rotationsübergänge im Molekül

Aufgabe 1a: Die folgende Abbildung (digitalisiert) zeigt das experimentell bestimmte Rotationspektrum von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ ohne Änderung des Schwingungszustands. Bestimmen Sie aus diesen experimentellen Daten näherungsweise den Gleichgewichtsabstand R_0 .

Lösung: Mit Hilfe eines *Web Plot Digitizers*⁵ wurden die vorliegenden Daten digitalisiert und die Minima herausgelesen.

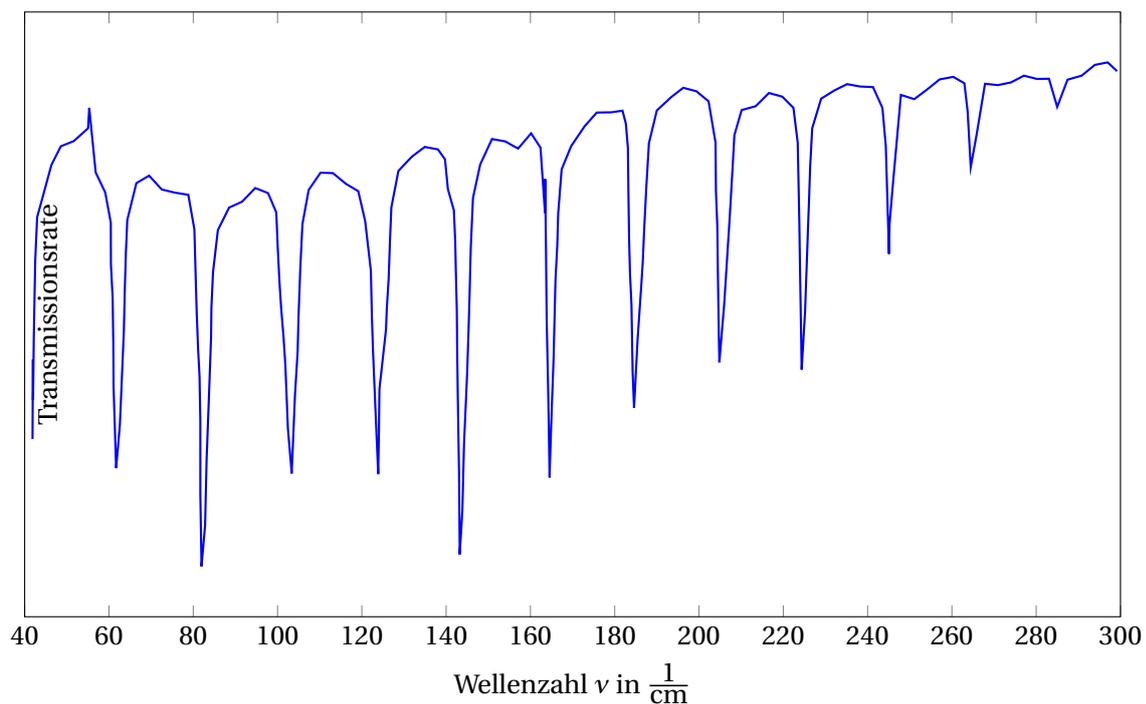


Fig. 7: Experimentell bestimmtes Rotationspektrum von Chlorwasserstoff.

Nach der Vorlesung gilt für die Rotationsenergie im Gleichgewichtsabstand $R = R_e$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2} \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (9.1)$$

Für spektroskopische Untersuchungen werden statt der Energiewerte meist die Termwerte angegeben. Obige Gleichung ergibt sich dann zu

$$F(J) = B_e J(J+1) \quad \text{mit } B_e = \frac{\hbar}{4\pi c M R_e^2} \left[\frac{1}{\text{cm}} \right]. \quad (9.2)$$

⁵apps.automeris.io/wpd/

Die Wellenzahl von Übergängen zwischen benachbarten Energieniveaus ist dann

$$\nu_{\text{rot}} = F(J+1) - F(J) = 2B_e(J+1). \quad (9.3)$$

Im Rotationsspektrum haben die Linien somit den konstanten Abstand $\Delta = 2B_e$. Somit lässt sich dadurch ein Ausdruck für den Gleichgewichtsabstand R_e finden. Gleichung (9.2) ergibt sich dann zu

$$R_e = \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi c M \Delta}}. \quad (9.4)$$

Die Masse M beschreibt hier die reduzierte Masse des $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ -Moleküls. Sie ergibt sich zu

$$M = \left(\frac{m(\text{H}) \cdot m(\text{Cl})}{m(\text{H}) + m(\text{Cl})} \right)^{-1} = \left(\frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \right)^{-1} u = 1,71 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \quad (9.5)$$

Somit kann durch das Ablesen von Δ der Gleichgewichtsabstand bestimmt werden. In der folgenden Tabelle sind die ermittelten Minima des Rotationsspektrums dargestellt:

Nr.	ν [$\frac{1}{\text{cm}}$]	Δ [$\frac{1}{\text{cm}}$]	R_e [angstrom]
1	42.0		
2	61.7	19.7	1.29
3	82.0	20.3	1.27
4	103.4	21.4	1.24
5	123.9	20.5	1.26
6	143.2	19.4	1.30
7	165.5	21.3	1.24
8	184.6	20.0	1.28
9	204.8	20.2	1.27
10	224.3	19.5	1.30
11	245.1	20.7	1.26
12	264.5	19.4	1.30
13	285.0	20.5	1.26

Werden nun die Ergebnisse gemittelt und zur Fehlerabschätzung die einfache Standardabweichung gebildet, ergibt sich für den Gleichgewichtsabstand

$$R = (1.27 \pm 0.02) \text{ \AA}. \quad (9.6)$$

Dieser Wert stimmt ebenfalls mit dem auf Wikipedia⁶ angegebenen Wert für die Bindungslänge überein.

⁶[de.wikipedia.org/wiki/Bindungslänge](https://de.wikipedia.org/wiki/Bindungsl%C3%A4nge)

Aufgabe 1b: In einem Gas mit der Temperatur T ist im thermischen Gleichgewicht das Verhältnis der Anzahl an Molekülen, die sich im Rotationszustand mit der Quantenzahl J befinden zur Anzahl der Moleküle im Grundzustand gegeben durch,

$$R = (2J + 1) \exp \left[\frac{E_0 - E_J}{k_B T} \right], \quad (9.7)$$

wobei E_0 die Grundzustandsenergie ist.

Bestimmen Sie die Rotationsquantenzahl J , für die Sie das maximale Absorptionssignal erwarten, in Abhängigkeit von der Temperatur. Welches J erhalten Sie daraus für $T = 1000\text{K}$? Geben Sie anhand der bisherigen Überlegungen einen Schätzwert für die Temperatur an, die das HCl-Gas bei der Messung des Rotations-schwingungsspektrums (siehe Abbildung 8) hatte. Haben Sie eine Erklärung für die Dublettstruktur der Linien?

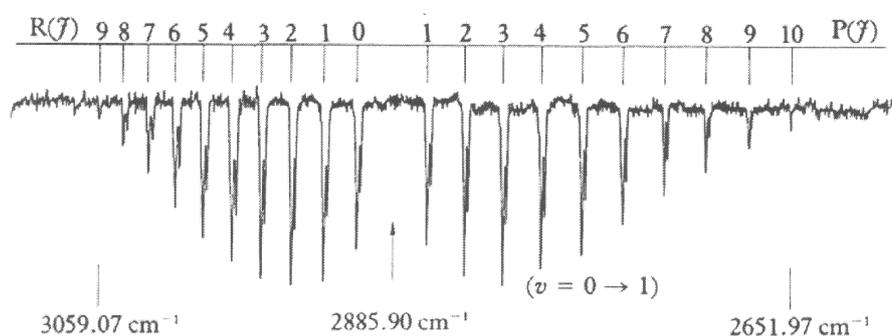


Fig. 8: Rotations-schwingungsspektrum

Lösung: Zur Bestimmung der Rotationsquantenzahl J , für die das maximale Absorptionssignal erwartet wird, wird das J gesucht, für das die Besetzungszahl angeregter Rotationszustände gegenüber dem Grundzustand am größten ist. Dafür muss (9.7) differenziert werden. Für die Energiedifferenz $E_0 - E_J$ gilt weiterhin

$$E_0 - E_J = hc(F_0 - F_J) \stackrel{(9.2)}{=} -hc B_e J(J + 1). \quad (9.8)$$

Somit ergibt sich (9.7) zu

$$R = (2J + 1) \exp \left[\frac{-hc B_e J(J + 1)}{k_B T} \right]. \quad (9.9)$$

Die erste Ableitung ergibt sich zu

$$\frac{dR(J)}{dJ} = \frac{2k_B T - B_e hc(2J + 1)^2}{k_B T} \exp \left[\frac{-hc B_e J(J + 1)}{k_B T} \right]. \quad (9.10)$$

Da die Exponentialfunktion in der Menge der reellen Zahlen keine Nullstellen aufweist, vereinfacht sich die Forderung für ein Maximum zu

$$\frac{2k_B T - B_e hc(2J + 1)^2}{k_B T} \stackrel{!}{=} 0. \quad (9.11)$$

Damit ergibt sich als Lösung für die Rotationsquantenzahl J

$$J = \pm \sqrt{\frac{k_B T}{2B_e hc} - \frac{1}{2}}. \quad (9.12)$$

Für $T = 1000\text{K}$ und einem mittleren Wert für $\Delta = 2B_e = 20,3 \frac{1}{\text{cm}}$ ergibt sich J (unter Verwendung der positiven Lösung) zu

$$J = \sqrt{\frac{k_B \cdot 1000\text{K}}{20,3 \frac{1}{\text{cm}} hc}} = 5.85 \approx 6. \quad (9.13)$$

In Abbildung 8 ist ein Rotationsschwingungsspektrum dargestellt. Hier überlagern sich die Energien aufgrund der Rotation und Schwingung des Moleküls. Eine maximale Absorption ist hier bei $J \approx 3$ zu beobachten. Wird Gleichung (9.11) nach der Temperatur aufgelöst, ergibt sich

$$T = (2J + 1)^2 \frac{B_e hc}{2k_B} = 49 \frac{20,3 \frac{1}{\text{cm}} hc}{4k_B} = 357,8\text{K}. \quad (9.14)$$

Es existieren nun Übergänge (links), wo die Rotationsenergien und Schwingungsenergien sich addieren und die Übergänge sich zu höheren Energien verschieben. Weiterhin können Rotations- und Schwingungsenergie einander entgegenwirken, wodurch sich die gesamte Anregungsenergie aus der Differenz ergibt (rechts). In der Mitte würden Übergänge zu sehen sein, wo sich J nicht ändert. Dies ist allerdings nach den Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$ verboten, weshalb dort keine Übergänge auftreten.

Es fällt weiterhin auf, dass bei den Linien stets Doppellinien auftreten. Diese Dublettstruktur ergibt sich aus der chemischen Zusammensetzung von Chlor. Cl kommt als natürliches Isotopengemisch aus ^{35}Cl und ^{37}Cl vor. Aufgrund der unterschiedlichen effektiven Masse der einzelnen HCl-Moleküle ergeben sich zwei Absorptionslinien. Da ^{35}Cl häufiger vorkommt, ist hier die Absorptionslinie stärker ausgeprägt.