

FERIENKURS EXPERIMENTALPHYSIK

Hannah Schamoni, Susanne Goerke

Vorlesung 4 am 5.9.2013

Inhaltsverzeichnis

1	Übergänge zwischen Energieniveaus	2
1.1	Absorption und Emission	2
1.2	Absorption und Emission	2
1.3	Lebensdauer der Spektrallinien	3
1.3.1	Die natürliche Breite	3
1.3.2	Dopplerverbreiterung	4
1.3.3	Stoßverbreiterung	4
2	Übergangsmatrixelemente	5
3	Moleküle	6
3.1	H_2^+ -Molekülion	6
3.2	Die LCAO-Näherung für die Rechnung von Molekülorbitalen	6
3.3	Das H_2 -Molekül	7
3.3.1	Die Molekülorbitalnäherung	7
3.3.2	Die Heitler-London-Näherung	8
3.4	Die Molekülbindung	9
3.4.1	Bindungstypen	9
3.5	Der starre Rotor	9
3.6	Die Zentrifugalaufweitung	10
4	Schwingungen von zweiatomigen Molekülen	10
4.1	Kopplung von Rotation und Schwingung	10

1 Übergänge zwischen Energieniveaus

Übergänge zwischen zwei Energieniveaus E_i und E_k in einem Atom werden durch Absorption und Emission eines Photons der Energie $\hbar\omega_{ik}$ realisiert:

$$E_i - E_k = \hbar\omega_{ik} \quad (1)$$

In diesem Kapitel sollen folgende Fragen beantwortet werden:

1.1 Absorption und Emission

- Welche Übergänge kommen vor?
- Sind Spektrallinien monochromatisch?
- Wie groß ist die Intensität der Linien?

1.2 Absorption und Emission

Nicht jeder Übergang kommt in der Natur vor. Die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Übergänge unterscheiden sich folglich ebenfalls.

Spontane Emission

Geht ein angeregter Zustand E_i unter Emission in einen weniger angeregten Zustand E_k über, so spricht man von spontaner Emission. Die Wahrscheinlichkeit ist

$$W_{ik} = A_{ik} \quad (2)$$

wobei A_{ik} als die Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission bezeichnet werden.

Stimulierte Absorption

Absorbiert ein Atom ein Lichtquant und geht damit von einem niedrigeren Energiezustand E_k in einen angeregten Zustand E_i über, so spricht man von stimulierter Absorption. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist

$$W_{ki} = B_{ki} \cdot u(\omega) \quad (3)$$

wobei B_{ki} die Einstein-Koeffizienten der stimulierten Absorption und $u(\omega) = n(\omega)\hbar\omega$ die spektrale Energiedichte ist. (Mit $n(\omega)$ der Zahl der Photonen pro Frequenzintervall).

Stimulierte Emission

Die genaue Umkehrung der stimulierten Absorption wird stimulierte Emission genannt. Dabei befindet sich ein Atom in einem angeregten Zustand E_i und wird von einem Lichtquant angeregt. Unter Aussendung eines (zusätzlichen)

Lichtquants geht das Atom in den Zustand E_k über. Die Phase, Polarisation und Richtung der emittierten Welle entspricht dabei genau der der anregenden Welle. Die Wahrscheinlichkeit für die stimulierte Emission ist

$$W_{ik} = B_{ik} \cdot u(\omega) \quad (4)$$

B_{ik} sind die Einstein-Koeffizienten der stimulierten Emission.

Ein interessante Größe ist die Übergangsrate von nicht angeregten Zuständen E_k in angeregte Zustände E_i

$$r_{ki} = B_{ki} \cdot u(\omega) \cdot n_k \quad (5)$$

wobei n_k der Anzahl der besetzten, nicht angeregten Zustände entspricht. Umgekehrt gilt

$$r_{ik} = A_{ik} \cdot n_i + B_{ik} \cdot u(\omega) \cdot n_i \quad (6)$$

Die Spektrale Energiedichte kann nun berechnet werden indem Absorptions- und Emissionsrate gleich gesetzt und nach $u(\omega)$ aufgelöst wird.

$$u(\omega) = \frac{A_{ik}/B_{ik}}{(B_{ki}/B_{ik})(g_k/g_i)(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} \quad (7)$$

wobei g_i die Entartung der Niveaus bezeichnet. Der Vergleich mit der Planck'sche Strahlungsformel (Schwarzkörperstrahlung), welche ein thermisches Gleichgewicht voraussetzt

$$u(\omega) = \frac{\omega^2}{c^3 \pi^2} \frac{\hbar\omega}{\exp^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (8)$$

zeigt, dass die Absorptions- und Emissionkoeffizienten gleich wahrscheinlich sind.

1.3 Lebensdauer der Spektrallinien

Die gemessenen Spektrallinien sind nicht monochromatisch.

1.3.1 Die natürliche Breite

Eine Verbreiterung der Spektrallinie kann auch als Energiedifferenz formuliert werden. Mit Hilfe der Heisenberg'schen Unschärferelation kann diese Energiedifferenz als Zeitintervall bzw. Lebensdauer angegeben werden:

$$\delta\omega_{ik} = \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right) \quad (9)$$

Dies ist die natürliche Linienbreite.

1.3.2 Dopplerverbreiterung

Ein weiterer Effekt, der zur Lebensdauer beiträgt, wird durch eine Dopplerverbreiterung erzeugt. Der Dopplereffekt tritt immer dann auf, wenn sich Beobachter und Quelle einer Welle relativ zueinander bewegen. Die Bewegung der Atome wird durch thermische Energie erzeugt. Nimmt man eine Gaußverteilung der Geschwindigkeit an, ist die Anzahl der Zustände n_i mit E_i pro Volumen

$$n_i(v_x)dv_x = N_i \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (10)$$

Die Dopplerverschiebung kann auch als Änderung der Frequenz

$$\omega - \omega_0 = \omega_0 \frac{v_x}{c} = k_x v_x$$

ausgedrückt werden und damit lässt sich die spektrale Leistungsdichte bestimmen:

$$P(\omega) = N_i \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{-m(\omega - \omega_0)^2 c^2}{2\omega_0^2 k_B T}\right) \quad (11)$$

Die Varianz der Gaußverteilung ist

$$\sigma = \omega_0 \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}} \quad (12)$$

Da man die FHMW (full half mean width) als Lebensdauer definiert, muss man noch $FHMW = \sigma\sqrt{8\ln 2}$ der Gaußverteilung einsetzen und erhält die Dopplerverbreiterung:

$$\delta\omega_{doppler} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{k_B T \cdot 8 \ln 2}{mc^2}} \quad (13)$$

1.3.3 Stoßverbreiterung

Liegen die Atome als Gas vor, stoßen sie inelastisch und elastisch miteinander. Aus der kinetischen Gastheorie folgt eine Stoßzeit (also die Zeit, die zwischen zwei Ereignissen vergeht) von

$$\tau_a = \frac{1}{An\nu} \quad (14)$$

wobei A die cross-section, und n der Anzahl der Atome pro Fläche ist. Für Zustand E_i und E_k treten nur elastische Stöße auf, was aber in der Wellenfunktion zu einer Phasenverschiebung führt. Insgesamt ergibt sich eine Phasendifferenz, die zu einer Verbreiterung der Spektrallinie im Spektrum führt. Die spektrale Leistungsdichte für die Stoßverbreiterung ist

$$P(\omega) = P_0 \frac{\frac{2/\tau_a}{2\pi}}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_a}\right)^2} \quad (15)$$

Daraus folgt eine Verbreiterung der Spektrallinien von

$$\Gamma = \frac{2}{\tau_a} \quad (16)$$

Diese drei Anteile zur Linienverbreiterung sind unabhängig und addieren sich zu der Lebensdauer eines Übergangs.

2 Übergangsmatrixelemente

Wie eingangs erwähnt, bestimmen die so genannten Einstein-Koeffizienten die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge. Wie man diese bestimmt, wird nun gezeigt.

Das Übergangsmatrixelement in einem Potential \hat{W} ist folgendermaßen definiert

$$\mathcal{M}_{ik} = |\langle i|\hat{W}|k\rangle|^2 = \int_V dV \Psi_i^* \hat{W} \Psi_k \quad (17)$$

Werden Emission und Absorption untersucht, ist \hat{W} die Wechselwirkung des Elektrons mit dem elektromagnetischen Moment der einfallenden Welle des Photons. Diese erzeugt ein Dipolmoment, sodass

$$\mathcal{M}_{ik} = \langle i|\hat{p}_{el}|k\rangle = -e\langle i|\hat{r}|k\rangle \quad (18)$$

Kommen wir also auf die Frage, ob alle Übergänge erlaubt sind. Die Antwort ist, dass es auch hier Auswahlregeln gibt. Ein Übergang kann nur dann statt finden, wenn das Matrixelement verschieden von Null ist. Das ist genau dann der Fall, wenn folgende Regeln erfüllt sind:

- $\Delta l = \pm 1$
Paritätsauswahlregel
- $\Delta m = 0, \pm 1$
Ist die magnetische Quantenzahl 0, ist das Photon linear polarisiert oder für ± 1 zirkular polarisiert.
- $\Delta S = 0$
Die Spinquantenzahl darf sich nicht ändern, es sind also keine Übergänge vom Singulett- in ein Triplettssystem erlaubt.
- $\Delta j = 0, \pm 1$
Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl darf sich nur ändern, wenn kein Übergang von $J = 0$ auf $J = 0$ stattfindet, weil bei $\Delta S = 0$ die notwendige Änderung $\Delta L = \pm 1$ durch eine entgegengesetzte Änderung $\Delta m_s = \mp 1$ nicht kompensiert werden kann.

3 Moleküle

In diesem Kapitel wird kurz diskutiert, warum Moleküle überhaupt stabil sind und wie die innere Struktur (Orbitale) aussieht.

3.1 H_2^+ -Molekülion

Das einfachste Molekül ist das H_2^+ -Molekülion: bestehend aus zwei räumlich voneinander getrennten Protonen (A,B) (im Abstand R) und einem Elektron. Das Potential berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen diesen drei Teilchen:

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \quad (19)$$

Die Lösung erfolgt analog zum Wasserstoffatom: mit dem Separationsansatz. Die Schwerpunktsbewegung der beiden Protonen ist langsam gegen die des Elektrons und kann vernachlässigt werden. Der zusätzliche Parameter R wird zunächst als konstant angenommen als Faktor des Umlaufradius festgesetzt. Nun erhält man statt einer radialsymmetrischen Schrödingergleichung eine elliptische Symmetrie und die Schrödingergleichung kann mit einem elliptischen Ansatz der Wellenfunktion gelöst werden. Wird im Anschluss R variiert hat das zur Folge, dass die Energieniveaus abhängig von R sind. Auch hier erhält man in der Lösung 3 Quantenzahlen n_μ , n_ν und ϕ , die den Quantenzahlen n , l , m in Atomen entsprechen. $n_\mu = 1,2,3,\dots$; $n_\nu = s, p, d, \dots$ und $\phi = \sigma, \pi, \delta, \dots$

Dieses Molekül kann man quantenmechanisch exakt lösen, bei komplizierteren Molekülen ist das aber nicht mehr möglich.

3.2 Die LCAO-Näherung für die Rechnung von Molekülorbitalen

Die LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals) ist ein approximatives Lösungsverfahren, um Orbitale von Molekülen zu berechnen und wird im Folgenden kurz skizziert. Es reduziert das Problem auf eine Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen.

$$|\psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle \quad (20)$$

Diese muss natürlich normiert werden

$$\langle\psi|\psi\rangle = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{AB} \stackrel{!}{=} 1 \quad (21)$$

wobei $S_{AB} = \text{Re}\{\langle\phi_A|\phi_B\rangle\}$ das Überlapp-Integral ist. Aus Symmetriegründen gilt $c_A^2 = c_B^2 = c^2$ und so ergeben sich als Lösungen die Wellenfunktionen

$$|\psi^{s,a}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}} (|\phi_A\rangle \pm |\phi_B\rangle) \quad (22)$$

Die Wellenfunktionen sind symmetrisch oder antisymmetrisch.

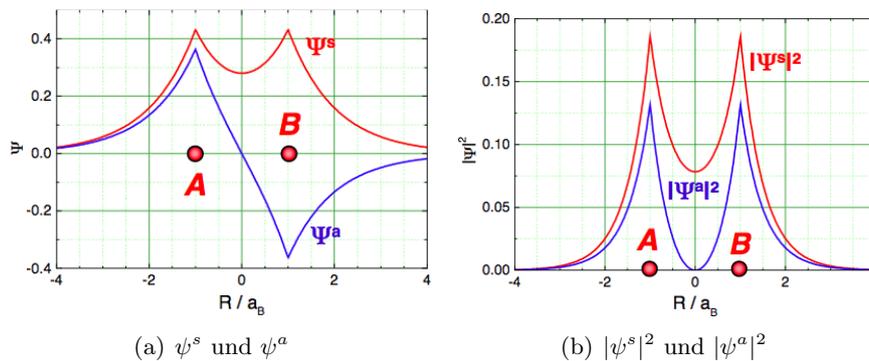


Abbildung 1: Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion des H_2^+ -Moleküls zusammengesetzt aus Wasserstoff 1s-Orbitalen. Gezeigt ist ein Schnitt durch die zylindersymmetrischen Funktionen (a) und deren Absolutquadrate (b) (Gross-Skript)

Was bedeutet das also für das Molekül? Die Molekülorbitale sind bindend (Ψ^s führt zu einer Energieabsenkung) oder antibindend (Ψ^a Energie ist für kleine R angehoben).

Die Bindung kommt durch zwei Effekte zu Stande:

- Durch die Austauschsterme kommt es zu einer Energieabsenkung. (Im symmetrischen Fall ist Δx erhöht, was mit der Heisenberg'schen Unschärferelation in einer Absenkung der kinetischen Energie $\frac{p^2}{2m}$ resultiert.)
- Im symmetrischen Zustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen gegenüber dem antisymmetrischen erhöht. Die erhöhte Ladungsdichte führt zu einer Abschirmung der Coulombwechselwirkung.

3.3 Das H_2 -Molekül

Es soll nun ein komplizierteres Molekül betrachtet werden. Das H_2 -Molekül besteht aus 2 Protonen (A,B) im Abstand R voneinander und 2 Elektronen, die im Abstand r_{12} voneinander sind. Zwei verschiedene Lösungsansätze werden kurz diskutiert.

3.3.1 Die Molekülorbitalnäherung

Der Ansatz der Molekülorbitalnäherung besteht darin, die symmetrische (also bindende) H_2^+ Wellenfunktion zu wählen. Befinden sich beide Atome im Grundzustand, muss man beachten, dass das Pauliprinzip gilt und die Elektronen nicht im gleichen Zustand sein dürfen. Deshalb werden hier noch die Spinwellenfunktionen eingeführt, die für eine Unterscheidung der beiden

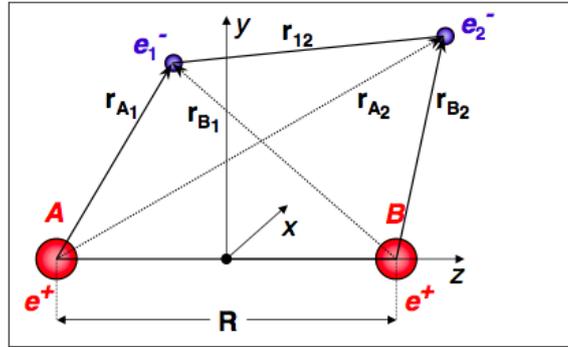


Abbildung 2: Längen im H_2 -Molekül in der Molekülorbitalnäherung (Gross-Skript)

Elektronen sorgen. Die Gesamtwellenfunktion des H_2 -Moleküls ist damit

$$\psi^s(r_1, r_2, s_1, s_2) = \psi^s(r_1) \cdot \psi^s(r_2) \cdot [\chi^+(r_1)\chi^-(r_2) - \chi^+(r_2)\chi^-(r_1)] \quad (23)$$

Der Hamilton-Operator des starren H_2 -Moleküls ist dann

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \quad (24)$$

3.3.2 Die Heitler-London-Näherung

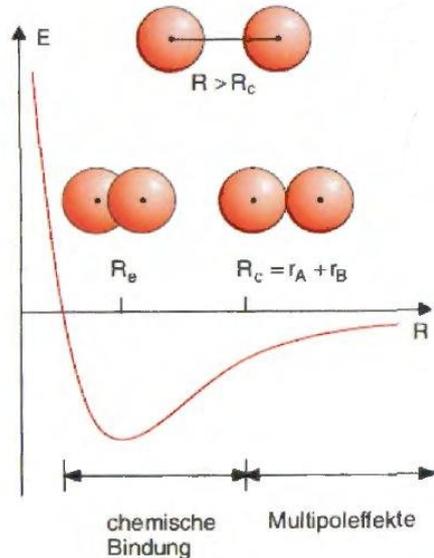
Die Heitler-London-Näherung nimmt -im Gegensatz zur Molekülorbitalnäherung- im Ansatz beide Elektronen mit. Die Wellenfunktion wird als Produkt der beiden Atomorbitalen angesetzt:

$$\psi_1 = c_1\phi_A(r_1)\phi_B(r_2) \quad \text{und} \quad \psi_2 = c_2\phi_A(r_2)\phi_B(r_1) \quad (25)$$

Auch hier muss das Pauli-Prinzip gelten. Ausweg ist hier keine Spinwellenfunktion, sondern eine geschickte Linearkombination der Wellenfunktionen.

$$\psi^{s,a} = \psi_1 \pm \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}} [\phi_A(r_1) \cdot \phi_B(r_2) \pm \phi_A(r_2) \cdot \phi_B(r_1)] \quad (26)$$

3.4 Die Molekülbindung



Zwei Effekte können zur Bindung eines stabiles Moleküls beitragen

- durch räumliche Umordnung der Valenzelektronen
- durch den Einbau von Valenzelektronen in die Hülle

3.4.1 Bindungstypen

- **Kovalente Bindung** Austausch von Elektronen
- **Ionische Bindung** (zwischen geladenen Ionen) Anordnung zu einem Kristallgitter
- **van der Waals Bindung** (zwischen neutralen, polarisierbaren Atomen)] Wechselwirkung zweier Dipole, ist also propotional zu $\frac{1}{r^6}$
- **Wasserstoffbrückenbindungen** Polarisieren von Atomen durch das Proton vom H

3.5 Der starre Rotor

Ein zweiatomiges Molekül, das sich um einen gemeinsamen Schwerpunkt bewegt, kann in erster Näherung als starrer Rotor beschrieben werden. Die Energie, die in dieser Bewegung steckt, ist die Rotationsenergie

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{J^2}{2I}, \quad I = M_1R_1^2 + M_2R_2^2 = MR^2 \quad (27)$$

wobei I das klassische Trägheitsmoment des Rotors ist. Die Winkelgeschwindigkeit ω wird und durch den Gesamtdrehimpuls $J = I \cdot \omega$ ersetzt. Überführt man diesen klassischen Ansatz in die quantenmechanische Beschreibung, ist es jetzt möglich, die Eigenenergien des Systems anzugeben:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_0^2} \quad (28)$$

Die Frequenz eines Übergangs ($J \rightarrow J + 1$) in dem Molekül ist

$$\nu(J \rightarrow J + 1) = \frac{(J + 1) \hbar^2}{I} \frac{1}{h \cdot c} = \frac{(J + 1) \hbar}{MR_0^2 \cdot 2\pi c} = 2B_e(J + 1) \quad (29)$$

3.6 Die Zentrifugalaufweitung

Das Modell des starren Rotors kann in einem weiteren Schritt erweitert werden: die Gleichgewichtslage wird nicht perfekt gehalten, da Kräfte auf die beiden Massen wirken. Also muss ein weiteres Potential, das minimal an der Gleichgewichtslage R_0 ist, beschrieben werden. Es ergibt sich die Rotationsenergie

$$E_{rot} = \frac{J(J + 1)\hbar^2}{2MR_0^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (30)$$

Die Wellenzahl wird dadurch reduziert und ist

$$\nu(J) = 2B_e J(J + 1) - \Delta E \cdot J^2(J + 1)^2 + \dots \quad (31)$$

4 Schwingungen von zweiatomigen Molekülen

Um Schwingungen von zweiatomigen Molekülen zu beschreiben, kann man ein Oszillatorpotential gewählt werden. Das harmonische Potential ist in diesem Fall nicht geeignet, da, wie man aus der QM weiß, die Eigenwerte äquidistant sind. Die Energieniveaus in einem Molekül nehmen mit zunehmender ν ab. Eine relativ gute Näherung bietet das Morse-Potential

$$E(R) = E_D(1 - e^{-a(R-R_0)})^2 \quad (32)$$

4.1 Kopplung von Rotation und Schwingung

Es gibt einen ständigen Energieaustausch und aufgrund der Energieerhaltung muss gelten, dass

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{rot} + E_{pot} = const. \quad (33)$$