

# Experimentalphysik IV

## Atom-, Molekül- und Festkörperphysik

Vorlesung von Prof. Dr. Giuseppe Sansone im Sommersemester 2019

Markus Österle   Damian Lanzenstiel

3. Mai 2019

# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Einführung</b>	<b>2</b>
0.1	Wichtige Infos . . . . .	2
0.1.1	Programm . . . . .	2
0.1.2	Übungen . . . . .	2
0.1.3	Literatur . . . . .	2
0.2	Leistungen . . . . .	2
<b>1</b>	<b>Quantenmechanik</b>	<b>3</b>
1.1	Grundlagen . . . . .	3
1.2	Drehimpulsoperator . . . . .	7
1.3	Vektormodell . . . . .	10
1.4	Experimente: Wasserstoffatom Spektrum . . . . .	11
1.4.1	Spektrometer . . . . .	15
1.4.2	Energie; Entartung . . . . .	15
1.4.3	Zeeman Effekt . . . . .	16
1.4.4	Stern-Gerlach Experiment . . . . .	17
1.4.5	Spin . . . . .	17

# Kapitel 0

## Einführung

### 0.1 Wichtige Infos

#### 0.1.1 Programm

- Atomphysik
- Molekülphysik
- Festkörperphysik

#### 0.1.2 Übungen

- Anfang ab dem 06.05. - 10.05.
- Übungsblatt 0 zum Einstieg wird nicht bewertet

#### 0.1.3 Literatur

- Demtröder, Ex 3
- Haken-Wolf, Atom und Quantenphysik
- Christopher J. Foot, Atomic Physics
- Messiah Dover, Quantum Mechanics
- B.H. Bransden, Physics of atoms and molecules

### 0.2 Leistungen

Studienleistung: 50 % der Punkte aller Übungsblätter (kein Kriterium für die Zulassung zur Prüfung)

Prüfungsleistung: 50 % der Punkte und schriftliche Prüfung.

**Termine:**

Klausur 25.07.19 12-14 Uhr

# Kapitel 1

## Quantenmechanik

### 1.1 Grundlagen

- i) **Wellenfunktion**  $\Psi(\mathbf{r})$  mit  $\mathbf{r}$  der **Ortsdarstellung**

$$P = \int_V |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad \text{Wahrscheinlichkeit} \quad \int_V |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad \text{Normierungsbedingung}$$

- ii) **Operatoren**  $\hat{O}$

$$\hat{O}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{r})$$

Korrespondenzprinzip

$$\mathbf{r} = \hat{\mathbf{r}} \quad \hat{\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{r}) = \mathbf{r}\Psi(\mathbf{r}) \quad ; \quad \hat{x}\Psi(x) = x\Psi(x) = \Psi'(x)$$

$$\mathbf{p} = \hat{\mathbf{p}} \quad \hat{\mathbf{p}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\Psi(\mathbf{r}) \quad ; \quad \hat{p}_x\Psi(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}\Psi(x) = \Psi'(x)$$

$\hat{\mathcal{H}}$  = Hamiltonian oder Hamilton-Operator.  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

- iii) **Zeitabhängige Schrödinger Gleichung**

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}, t)$$

Die klassische Energie sieht so aus:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

In der QM dann folgendermaßen:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

Die **Zeitunabhängige Schrödinger Gleichung** sieht wie folgt aus:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

Diese Gleichung ist eine Eigenwertgleichung. Der Hamilton Operator liefert also den Energie-Eigenwert  $E$  und die Eigenzustände  $\Psi(\mathbf{r})$ .

## Stationäre Zustände

Jeder messbaren Physikalische Größe ist ein Operator  $\hat{O}$  zugeordnet. Bei einer physikalischen Messung wird der **Erwartungswert** gemessen:  $\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ .

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi(\mathbf{r}) | \hat{O} | \Psi(\mathbf{r}) \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \underbrace{\hat{O} \Psi(\mathbf{r})}_{\Psi'(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

$$\langle \hat{O}(t) \rangle = \langle \Psi(\mathbf{r}, t) | \hat{O} | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{O} \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

Diese Gleichung können wir wie folgt umformen:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t=0) \underbrace{e^{-iEt/\hbar}}_{\text{Phasenfaktor}}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r}, t=0) \cancel{e^{iEt/\hbar}} \hat{O} \Psi(\mathbf{r}, t=0) \cancel{e^{-iEt/\hbar}} d\mathbf{r} \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{r}, t=0) \hat{O} \Psi(\mathbf{r}, t=0) d\mathbf{r} \stackrel{*}{=} \langle \hat{O}(t=0) \rangle \end{aligned}$$

\* : wenn  $\hat{O}$  nicht Zeitabhängig ist.

## Stationäre Zustände

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit} \quad \Psi(\mathbf{r}, t) e^{-iEt/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t=0)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\Psi} = -i \frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar} \partial t$$

Lösung der DGL mittels Variablen-Trennung

$$\ln \left[ \frac{\Psi(\mathbf{r}, t)}{\Psi(\mathbf{r}, t=0)} \right] = -\frac{i\hat{\mathcal{H}}t}{\hbar} \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t=0)$$

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{r}, t=0) = E \Psi(\mathbf{r}, t=0)$$

Taylor Entwicklung:

$$e^x = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar} = a \left( \hat{\mathcal{H}} \right)^0 + b \left( \hat{\mathcal{H}} \right)^1 + c \left( \hat{\mathcal{H}} \right)^2 + \dots$$

$$\begin{aligned} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t=0) &= a \Psi(\mathbf{r}, t=0) + b \hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{r}, t=0) + c \hat{\mathcal{H}} \cdot \hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{r}, t=0) + \dots \\ &= a \Psi(\mathbf{r}, t=0) + b E \Psi(\mathbf{r}, t=0) + c E^2 \Psi(\mathbf{r}, t=0) + \dots \\ &= (a + bE + cE^2 + \dots) \cdot \Psi(\mathbf{r}, t=0) \\ &= e^{-iEt/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t=0) \end{aligned}$$

Wir können einen Operator in der e-Funktion schreiben, da diese mit der Taylorentwicklung als Reihe entwickelt werden kann.

iv) **Spin** (Elektronen)

⇒ Wasserstoffatom (Stern-Gerlach)

⇒ Helium (Pauli Prinzip)

## v) Quantensysteme

- Freies Teilchen, Potentialstufe (Tunneln)
- Harmonischer Oszillator  $\Rightarrow$  Molekülphysik
- Coulomb Potential  $\Rightarrow$  Wasserstoffatom

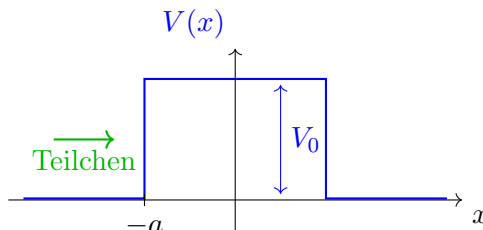


Abbildung 1.1: Darstellung einer Potentialbarriere. Beispiel für den Tunneleffekt eines hindurchfliegenden Teilchens, das eigentlich weniger Energie hat als klassisch nötig wäre um die Barriere zu überwinden. Dieses Bild wurde mit dem L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Paket Tikz erstellt.

## vi) Kommutatoren

$$\begin{aligned} \hat{x} : \mathbf{p} &= \mathbf{p}_x & [\hat{x}, \hat{p}] &= \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} \\ \hat{A}; \hat{B} : & & [\hat{A}, \hat{B}] &= \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \end{aligned}$$

$$\text{Wellenfunktion } \Psi(x) \quad [\hat{x}, \hat{p}] \Psi(x) = \Psi'(x)$$

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = x \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) - \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) x$$

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}] \Psi(x) &= \left\{ x \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) - \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) x \right\} \Psi(x) \\ &= x \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \Psi(x) \right) - \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) x \Psi(x) \\ &= -i\hbar x \frac{d\Psi}{dx} + i\hbar \frac{d}{dx} (x\Psi(x)) \\ &= \cancel{-i\hbar x \frac{d\Psi}{dx}} + \cancel{i\hbar x \frac{d\Psi}{dx}} + i\hbar \Psi(x) \underbrace{\frac{dx}{dx}}_{=1} \\ &= i\hbar \Psi(x) = \Psi'(x) \end{aligned}$$

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar} \quad \Rightarrow \quad \text{die zwei Operatoren vertauschen nicht !!!}$$

## Eigenschaft Kommutator

$$\hat{A}; \hat{B}$$

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

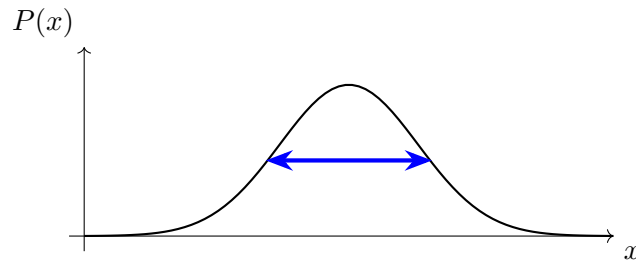


Abbildung 1.2: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Gaußkurve. Der Pfeil soll die Standardabweichung darstellen. Dieses Bild wurde mit dem L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X Paket Tikz erstellt.

$[\hat{A}, \hat{B}]$  Operator  $\Rightarrow$

$$\begin{aligned}\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle &= \langle \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} | \Psi \rangle \\ &= \int \Psi^* (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \Psi d\mathbf{r}\end{aligned}$$

$\Delta A, \Delta B$  Standardabweichung

$$\sigma_x = P(x) \quad \sigma_x = \left[ \int (x - \mu)^2 P(x) dx \right]^{1/2} \quad \mu = \int x P(x) dx$$

$$\hat{A} = \hat{x}, \hat{B} = \hat{p}. [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

$$\begin{aligned}\Delta A \cdot \Delta B &\geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \\ \Delta x \cdot \Delta p &\geq \frac{1}{2} |i\hbar| = \frac{\hbar}{2}\end{aligned}$$

### Morgen:

Operatoren die vertauschen: Drehimpulsoperator  $\mathbf{l}$  mit den Komponenten  $l_x, l_y, l_z$  und  $l^2$ . Es gilt  $[l^2, l_z] = 0$

$$\Delta l^2 \cdot \Delta l_z \geq 0$$

Man kann also Zustände finden, bei denen  $\Delta l^2 = 0$ ;  $\Delta l_z = 0$  sind. Diese Zustände können im Prinzip existieren und verletzen die Unschärferelation nicht! Diese Zustände sind dann gleichzeitig Eigenzustände von  $l^2$  und  $l_z$ .

### Exkurs: Varianz und Standardabweichung in der Quantenmechanik

Wellenfunktion  $\Psi(x)$  mit Wahrscheinlichkeit  $P(x) = |\Psi(x)|^2$

$$\begin{aligned}\mu &= \int x P(x) dx = \int x |\Psi(x)|^2 dx \\ \sigma &= \int x^2 P(x) dx = \int x^2 |\Psi(x)|^2 dx\end{aligned}$$

Die Varianz ist definiert als:

$$\begin{aligned}
 \sigma^2 &= \int (x - \mu)^2 P(x) dx = \int (x^2 + \mu^2 - 2\mu x) P(x) dx \\
 &= \int x^2 P(x) dx + \mu^2 \int P(x) dx - 2\mu \int x P(x) dx \\
 &= \int x^2 P(x) dx + \mu^2 - 2\mu \mu = \int x^2 P(x) dx - \mu^2 \\
 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2
 \end{aligned}$$

## Programm Heute

- Drehimpulsoperator
- Kugelflächenfunktionen (Wasserstoffatom)
- Vektormodell (klassische Darstellung)  
Macht es leichter z.B. die Wechselwirkung zwischen Drehimpulsoperator und Magnetfeld zu verstehen. Dieses klassische Modell macht Voraussagen über die QM.
- Experimente (Spektrum des Wasserstoffatoms)
- Schrödinger Gleichung des Wasserstoffatoms

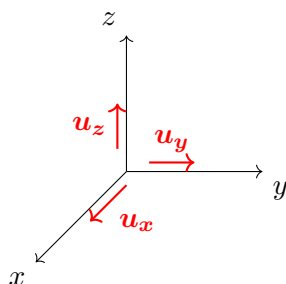
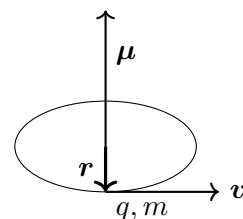
## 1.2 Drehimpulsoperator

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$$

$$\mathbf{r} \Rightarrow \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$$

$$\mathbf{p} \Rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$$

$$\mathbf{l} \Rightarrow \hat{\mathbf{l}} = \mathbf{r} \times (-i\hbar \nabla) = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$$



$$\hat{\mathbf{l}} = -i\hbar \begin{pmatrix} u_x & u_y & u_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = -i\hbar$$

$$l_x = -i\hbar \left\{ y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right\}$$

$$l_y = -i\hbar \left\{ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right\}$$

$$l_z = -i\hbar \left\{ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right\}$$



$$[l_x, l_y] = l_x l_y - l_y l_x \neq 0$$

## Vertauschungsregeln

$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z$$

$$[l_y, l_z] = i\hbar l_x$$

$$[l_z, l_x] = i\hbar l_y$$

Das Betragsquadrat berechnet sich wie folgt:  $l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$

## Vertauschungsregeln

$$[l^2, l_x] = [l^2, l_y] = [l^2, l_z] = 0$$

Wir werden bevorzugt  $l_z$  verwenden.

Die Eigenzustände von  $l_z$

$$l_z = -i\hbar \left\{ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right\} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$l_z \Rightarrow$  Drehung um die  $z$ -Achse

Wir suchen die Operatoren  $\Phi(\varphi)$ . Hierzu stellen wir eine Eigenwertgleichung auf und lösen diese.

$$l_z \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi(\varphi) \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi(\varphi) \Rightarrow \frac{\partial \Phi}{\Phi} = im \partial \varphi$$

$$\int \frac{\partial \Phi}{\Phi} = \int im \partial \varphi \Rightarrow \Phi(\varphi) = a e^{im\varphi}$$

Aufgrund der Definition von  $\varphi$  erwarten wir, dass unsere Funktion bei den Winkeln  $\varphi_0$  und  $\varphi_0 + n \cdot 2\pi$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ) gleich sind.  $\Phi(\varphi_0) = \Phi(\varphi_0 + 2\pi)$

$$\Rightarrow a e^{im\varphi_0} = a e^{im\varphi_0} e^{im2\pi} \Rightarrow e^{im2\pi} = 1$$

$$m = 0$$

$$m = 1 \Rightarrow e^{i2\pi} = 1!$$

$$m = 2 \Rightarrow e^{i4\pi} = 1!$$

$$m = -1 \Rightarrow e^{-i2\pi} = 1!$$

$$m = -2 \Rightarrow e^{-i4\pi} = 1!$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$m = \text{Magnetische Quantenzahl}$

$\Rightarrow$  Zeemann Effekt

$$l_x \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi_m(\varphi) \quad \Phi_m(\varphi) = a e^{im\varphi}$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_m^*(\varphi) \Phi_m(\varphi) = 1 \Rightarrow a = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

## Eigenzustände $l^2$

$$\begin{cases} l^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \\ l_z \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \end{cases}$$

$\hat{l}^2 = l^2$ ,  $\hat{l}_z = l_z$ ; beide Ausdrücke sind Operatoren, auch wenn sie ohne Dach geschrieben werden.

Operatoren  $\hat{A}\rho(\mathbf{r}) = a\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow$  Eigenzustände und Eigenwerte.

$m$  = magnetische Quantenzahl

$l$  = Drehimpuls Quantenzahl

$$\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \propto e^{im\varphi} P_l^m(\cos(\theta)) \cdot a$$

$P_l^m$  sind die **Legendre Polynome**.

Wir haben bereits gesehen, dass  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \in \mathbb{Z}$  und  $l = 0, 1, 2, \dots \in \mathbb{N}$  sein müssen. Es gilt  $-l \leq m \leq l$ .

Also  $m = -l, m = -l + 1, m = -l + 2, \dots, m = 0, \dots, m = l - 2, m = l - 1, m = l$

$$\int d\Omega \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$\begin{matrix} l' = l \\ m' = m \end{matrix} \Rightarrow \int d\Omega |\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = 1$$

$$l' = l \Rightarrow \delta_{ll'} = 0 \Rightarrow \int d\Omega \mathcal{Y}_{0,m}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{0,m}(\theta, \varphi) = 0$$

## Kugelflächenfunktionen

$l = 0, m = 0 \Rightarrow$

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

$l = 1, m = -1$

$$\mathcal{Y}_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \underbrace{\sin \theta}_{P_l^m(\cos \theta)} e^{-i\varphi}$$

$l = 1, m = 0$

$$\mathcal{Y}_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$l = 1, m = 1$

$$\mathcal{Y}_{1,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cos \theta e^{i\varphi}$$

[Folie: Betragsquadrat der Kugelflächenfunktionen](Darstellung der Elektronen-Orbitale)

$\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$

$l = 0 \Rightarrow s$  – Orbital

$l = 1 \Rightarrow p$  – Orbital

$l = 2 \Rightarrow d$  – Orbital

$l = 3 \Rightarrow f$  – Orbital

## 1.3 Vektormodell

Die Kugelflächenfunktionen sind die Eigenzustände von  $l^2$  und  $l_z$  und liefern die Eigenwerte  $l(l+1)\hbar^2$  und  $m\hbar$ .

Die Länge von  $\mathbf{l}$  ist  $\sqrt{l(l+1)\hbar^2}$ , die von der  $z$ -Komponente  $l_z$  ist  $m\hbar$ .

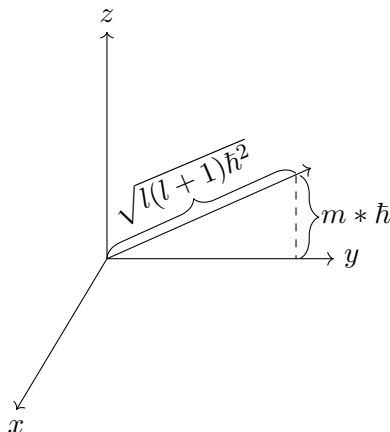


Abbildung 1.3: Grafische Darstellung des Vektormodells

Klassisch wissen wir  $z$ -Komponente Länge  $|\mathbf{l}|$  und müssen für die anderen beiden Komponenten zurück zur QM.

$$\langle l_x \rangle = \langle \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) | l_x | \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \rangle = \int \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) l_x \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) d\Omega = 0$$

(\*) kann mathematisch gezeigt werden, ist aber nicht Teil der Vorlesung.

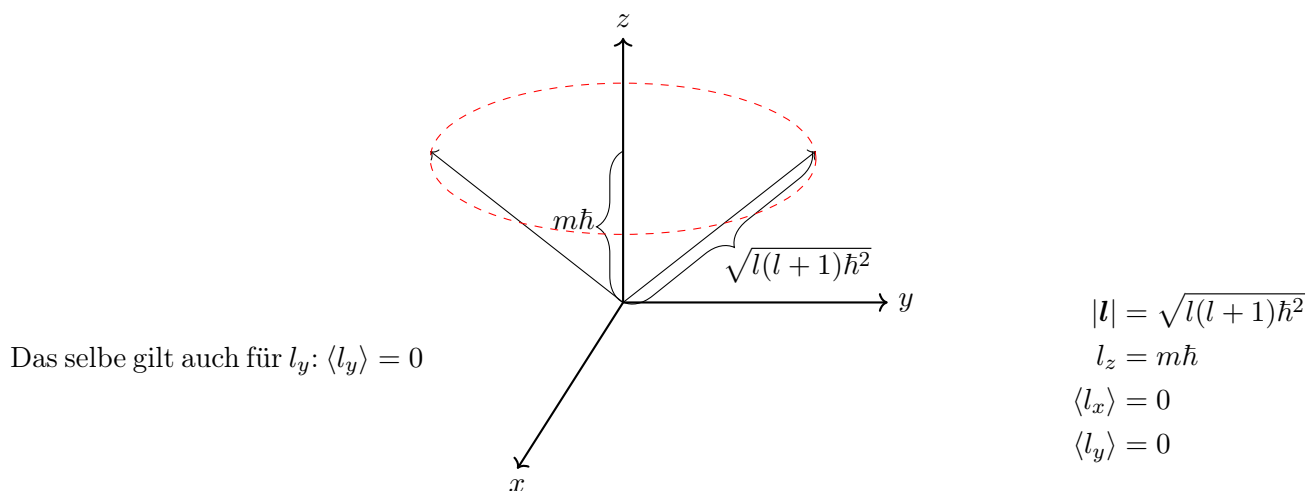


Abbildung 1.4: Intuitives Modell wobei die rote Kreisbahn den Abstand  $\sqrt{l(l+1)\hbar^2}$  zum Mittelpunkt hat und parallel zur  $x, y$ -Achse liegt

**Beispiel:**

$$l = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$\Rightarrow |\mathbf{l}| = \sqrt{6}\hbar$$

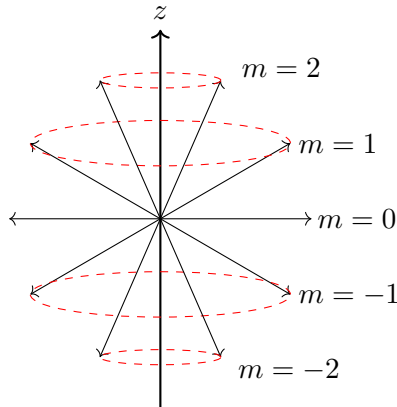


Abbildung 1.5: Präzession um die  $z$ -Achse hängt von der Quantenzahl  $m$  ab.

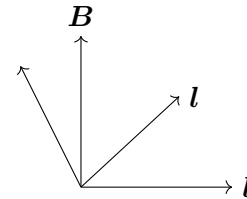


Abbildung 1.6: Zeeman Effekt

## 1.4 Experimente: Wasserstoffatom Spektrum

Präsentation auf Folien: Wasserstoffatom

[Folie: Balmer Series: Wasserstoffatom]

Es gibt verschiedene Zustände im Atom. Man misst das Licht, dass von diesem Atom emittiert wird mit einem Spektrometer. Man erhält Spektrallinien (zunächst einmal die **Balmer Serie**). Beispielsweise die schwarzen Absorptionslinien im Sonnenspektrum oder diskrete Emissionslinien im Wasserstoffspektrum. Die Linien befinden sich im sichtbaren Spektrum und im nahen UV. Die Position der Linien führte auf die **Balmer Gleichung**:

$$\lambda = B \left( \frac{m^2}{m^2 - 4} \right)$$

[Folie: Lyman Series: Wasserstoffatom] Später wurde dann die **Lyman Serie**. Diese Linien sind eher im UV Bereich zu finden. Auch für ihre Positionen konnte eine Gleichung aufgestellt werden.

$$\lambda = \frac{1}{R_H} \left( \frac{m^2}{m^2 - 1} \right)$$

[Folie: Bohrsches Atommodell]

Im Bohrschen Atommodell geht man von festen Umlaufbahnen der Elektronen um den Atomkern aus. Bohr hat eine Quantisierung des Drehimpulses eingeführt als die Stationären Zustände der De-Broglie Wellenlänge der Elektronen.

Mit der Quantisierung der Umlaufbahnen kommt man zu Schlussfolgerung, dass die Energie der Elektronen nicht beliebig sondern diskret ist. Durch die Energie der emittierten Photonen konnte die **Rydberg-Formel** aufgestellt werden, die die Wellenlängen der Balmer- und der Lyman-Serie beschreibt.

$$\lambda = \frac{hc}{R_y} \left( \frac{m^2 n^2}{m^2 - n^2} \right)$$

[Folie: Rydberg Saal in Lund]

Bild der Originalen Gleichung von Rydman an einer Wand verewigt.

Wie man an der allgemeineren Rydberg-Formel kann man erkennen, dass die Balmer Serie ein

Spezialfall für  $n = 2$  und die Lyman-Serie ein Spezialfall für  $n = 1$  ist.

[Folie: Übergänge zwischen stationären Zuständen]

Alle weiteren bekannten Serien wie: Balmer, Lyman, Paschen, Brackett, und Pfund.

## Morgen

- Energie des Wasserstoffatoms
- Korrespondenzprinzip: ( $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}$ ,  $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$ ) Zeitunabhängige Schrödingergleichung
- Energiezustände und Eigenwerte
- Drehimpulsoperator  $\mathbf{l}$  und Kugelflächenfunktionen  $\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$

## Lach und Sachgeschichten, heute mit:

- Wasserstoffatom mit Schrödingergleichung
  - Wellenfunktion (Quantenzahlen)
  - Energieniveaus (Entartung)
- Spektroskopie
  - Wasserstoffatom
  - Spektrometer
  - Balmer-Serie
- Zeeman Effekt
- und natürlich mit der Maus

★hier fehlt eine Grafik★

Energie des Wasserstoffatoms:

$$E = \frac{p_k^2}{2M} + \frac{p_e^2}{2m_e} + V(r) = \underbrace{\frac{p_k^2}{2M}}_{\text{Kern}} + \underbrace{\frac{p_e^2}{2m_e}}_{\text{Elektron}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}}_{\text{Coulomb}} \frac{1}{r}$$

$$\mathbf{R}_k = \mathbf{R}_{cM} + \mathbf{r}_k$$

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{cM} + \mathbf{r}_1$$

Energie des Wasserstoffatoms im Schwerpunktsystem:

$$E = \frac{p_{cM}^2}{2M_{tot}} + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

- $M_{tot} = M + m$
- $\mathbf{m}_{cM} = (m_e + M)\mathbf{v}_{cM}$  Impuls des Schwerpunktes
- $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} = \frac{m_e}{\frac{m_e}{M} + 1} \approx m_e$  Reduzierte Masse mit  $m_e \ll M$
- $\mathbf{p} = \frac{1}{M + m_e} [m_e \mathbf{p}_k - M \mathbf{p}_1]$  relatives Moment

Hamiltonoperator lässt sich in ähnlicher Weise auseinander ziehen.

$$E_{cM} = \frac{p_{cM}^2}{2M_{tot}} \quad E_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$E \Rightarrow \hat{H} \equiv H$$

$$H = H_{cM} + H_0$$

$$H_{cM} = \frac{p_{cM}^2}{2M_{tot}} \stackrel{*}{=} -\frac{\hbar^2}{2M_{tot}} \nabla_{cM}^2$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

(\*)  $p_{cM}$  als Operator da  $H$  ein Operator ist:  $p_{cM} = -i\hbar \nabla_{cM}$  Eigenzustände für  $H_{cM}$  und  $H_0$ :

$H_{cM}$  ist der Hamilton für ein freies Teilchen

$$\stackrel{\text{Schrödinger GL}}{\Rightarrow} H_{cM} * \Psi_{cM} = E_{cM} \Psi_{cM} \Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2M_{tot}} \nabla^2 \Psi_{cM} = E_{cM} \Psi_{cM}$$

Für die Wellengleichung eines freien Teilchens gilt:

$$\Psi_{cM}(\mathbf{R}_{cM}) = C e^{i(\mathbf{p}_{cM} \mathbf{R}_{cM})} \frac{1}{\hbar}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2M_{tot}} \nabla^2 \Psi_{cM} = -\frac{\cancel{\hbar^2}}{2M_{tot}} \frac{-\mathbf{p}_{cM}^2}{\cancel{\hbar^2}} \cancel{\Psi_{cM}} = E_{cM} \cancel{\Psi_{cM}}$$

$$\Rightarrow \frac{\mathbf{p}_{cM}^2}{2M_{tot}} = E_{cM}$$

Schwerpunkt:

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \stackrel{\mu=m_e}{\approx} \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Relative Bewegung des Wasserstoffs:

$$\Rightarrow \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Psi(\mathbf{r}) = E_0 \Psi(\mathbf{r})}$$

Lösen der Gleichung mit Kugelkoordinaten:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{l^2}{\hbar^2 r^2}$$

$l^2$  = Drehimpulsoperator deshalb verwenden wir Kugelflächenfunktionen da wir dort diesen auch vorfinden.

Aufspalten der Wellenfunktion in einen Radial und einen Winkelanteil:

$$\Psi(r) = \underbrace{R_{E_0,l}(r)}_{\text{Radialteil}} \underbrace{\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \phi)}_{\text{Winkelanteil}}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{\hbar^2 r^2} \right] R_{E_0,l}(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} R_{E_0,l}(r) = E_0 R_{E_0,l}(r)$$

$$l^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$\begin{aligned}
U_{E_0,l}(r) &= r R E_{0,l}(r) \\
\frac{d^2 U_{E_0,l}(r)}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar} [E_0 - V_{eff}(r)] U_{E_0,l}(r) &= 0 \\
V_{eff}(r) &= \underbrace{-\frac{l^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}}_{\text{Coulomb Potential}} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}}_{\text{Zentrifugalpotential}}
\end{aligned} \tag{1.1}$$

[Folie: Zentrifugalpotential]

Durch lösen von (1.1) erhält man die Hauptquantenzahlen  $n$

$$\Psi_{l,n,m}(r) = R_{n,l}(r) \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \phi)$$

Dies sind die drei Quantenzahlen die die Wellenfunktion eines Wasserstoffatoms beschreiben.

- $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
- $0 \leq l \leq (n-1)$
- $-l \leq m \leq l$

### Beispiel

$$\begin{aligned}
n = 2 &\Rightarrow l = 0 \rightarrow m = 0 \\
&\Rightarrow l = 1 \rightarrow m = 1, m = 0, m = -1
\end{aligned}$$

Energie hängt im Wasserstoffatom nur von der Hauptquantenzahl ab, im Gegensatz zur Wellenfunktion die von drei abhängig ist.

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e}{\hbar^2}$$

Radialer Anteil der Wellenfunktion mit  $n = 1 \Rightarrow l = 0$

$$R_{10} = 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \underbrace{a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e l^2}}_{\text{Bohrradius (erste Umlaufbahn)}}$$

[Folie: Radialer Anteil der Wellenfunktion:  $R_{n,l}(r)$ ]

$$\begin{aligned}
|\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 &\Rightarrow r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\
\int |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} &= \int_{r_0}^{r_1} dr \int_{\Omega} \sin \theta d\theta d\varphi |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 \\
&= \int_{r_0}^{r_1} r^2 dr \int_{\Omega} \sin \theta d\theta d\varphi |R_{nl}(\mathbf{r})|^2 \cdot |\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \\
&= \int_{r_0}^{r_1} r^2 |R_{nl}(\mathbf{r})|^2 dr \underbrace{\int_{\Omega} \sin \theta |\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\theta d\varphi}_{\Omega=4\pi} \\
&= \int_{r_0}^{r_1} r^2 |R_{nl}(\mathbf{r})|^2 dr
\end{aligned}$$

### 1.4.1 Spektrometer

★hier fehlt eine Grafik★ [Folie: Spektrometer]

NIST Database für Spektrallinien von Atomen und Molekülen. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra> und [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).

Balmer Linie

$$\begin{aligned}n = 3 &\Rightarrow n = 2! \\n = 4 &\Rightarrow n = 2! \\n = 5 &\Rightarrow n = 2!? \\n = 6 &\Rightarrow n = 2!??\end{aligned}$$

[Folie: Transmission von  $\text{SiO}_2$  bei verschiedenen Wellenlängen]

[Folie: Extreme ultraviolet (XUV) Spektrometer]

### Programm Heute

- Wasserstoffatom: Energie Entartung
- Normaler Zeeman Effekt    Magnetfeld  $\mathbf{B}$
- Stern-Gerlach Experiment  $\Rightarrow$  Spin  $\mathbf{s}$
- Spin  $\mathbf{s}$
- Zusammenfassung zweier Drehimpulsen  $\mathbf{l}, \mathbf{s} \Rightarrow \mathbf{l} + \mathbf{s}$
- Feinstruktur der Energie des Wasserstoffatoms

### 1.4.2 Energie; Entartung

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{m_e}{\hbar^2}$$

$$n = 1 \quad l = 0 \quad m = 0 \quad \Rightarrow \quad 1 \quad 1s$$

★hier fehlt was★

Entartungsgrad

$$K = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Radialanteil der Wellenfunktionen

$$n = 1 \quad l = 0 \quad R_{10}(r) = 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$n = 2 \quad l = 0 \quad R_{20}(r) = 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$n = 2 \quad l = 1 \quad R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$



### 1.4.3 Zeeman Effekt

Klassisches Modell:

★hier fehlt eine Grafik★

Drehimpuls  $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$

Strom  $I = \frac{-e}{T} = -e \frac{v}{2\pi R}$

Magnetisches Moment  $\mathbf{p}_m$

$$\mathbf{p}_m = I \cdot A \cdot \mathbf{u}_n = I \pi R^2 \cdot \mathbf{u}_n = -\frac{ev}{2\pi R} \pi R^2 \mathbf{u}_n = -\frac{evRu_n}{2}$$

$$\begin{cases} \mathbf{p}_m = -\frac{evRu_n}{2} \\ \mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m_2 v R \mathbf{u}_n \end{cases}$$

$$\mathbf{p}_m = -\frac{e}{2m_e} m_e v R \mathbf{u}_n = -\frac{e}{2m_e} \cdot \mathbf{l} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\mathbf{l}}{\hbar} = -\mu_B \frac{\mathbf{l}}{\hbar}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \quad \text{Bohrsches Magneton}$$

Elektrisches Feld

$$E = -\mathbf{p}_{el} \cdot \mathbf{E}$$

Magnetisches Feld

$$E = -\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{B} \Rightarrow E = \mu_B \frac{\mathbf{l}}{\hbar} \cdot \mathbf{B} = \mu_B \frac{l_z}{\hbar} \cdot B$$

$$\mathbf{B} = B \mathbf{u}_z$$

Damit erhalten wir:

$$E = \mu_B \frac{1}{\hbar} \cdot B l_z$$

mit  $l_z = m\hbar$  führt dieser Zusammenhang zu:

$$Em = \mu_B \frac{1}{\hbar} B m \hbar = m \mu_B \cdot B$$

★hier fehlt eine Grafik★

Die Differenz der Entarteten Energieniveaus ist  $\mu_B B$ .

Hamilton Operator

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \mathcal{H}_0 \quad \text{Wasserstoffatom}$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_B = \mathcal{H}_0 + \mu_B \frac{1}{\hbar} B l_z$$

Das  $\mathcal{H}_B$  stammt aus der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffatom und  $\mathbf{B}$ -Feld.

Wir haben gesehen, dass die Operatoren  $l^2$  und  $l_z$  vertauschen.

$$\text{Wasserstoffatom} \quad [l^2, l_z] = 0 \quad \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\{\mathcal{H}_0; l^2, l_z\} \Rightarrow \psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = E_n \quad \psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$l^2 \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = l(l+1)\hbar^2 \quad \psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$l_z \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = m\hbar \quad \psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$[\mathcal{H}_0 \mathcal{H}_B] = 0$$

$$\mathcal{H}_B = \frac{\mu_B}{\hbar} B l_z \quad \mathcal{H}_B |\psi_{nlm}(\mathbf{r})\rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} l_z |\psi_{nlm}(\mathbf{r})\rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} \cdot m \hbar |\psi_{nlm}(\mathbf{r})\rangle$$

$$\langle \psi_{nlm}(\mathbf{r}) | \mathcal{H}_B | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \psi_{nlm}(\mathbf{r}) | \mu_B B m | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle = \mu_B B m \langle \psi_{nlm}(\mathbf{r}) | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle = \mu_B B m$$

#### 1.4.4 Stern-Gerlach Experiment

$$Ag = \underbrace{[Kr] 4d^{10} 5s^1}_{\text{volle Schale}}$$

★hier fehlt eine Grafik★

⇒ Wasserstoffähnlich !

s Zustand  $l = 0 \Rightarrow m = 0$

$$\mathbf{F} = -\nabla E_m = \mathbf{p}_m \cdot \nabla B$$

Dieses Modell beschreibt die experimentelle Beobachtungen nicht ausreichend. Daher wurde die Hypothese aufgestellt, dass das Elektron einen weiteren Freiheitsgrad besitzt: den **Spin**.

#### 1.4.5 Spin

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{s} \quad \text{Spinimpuls}$$

$$\mathbf{p}_m = \boldsymbol{\mu}_e = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{l} \quad \text{Bahndrehimpuls}$$

Hierbei ist  $g_s$  der Landé Faktor.

Da wir festgestellt haben, dass bei bekanntem  $l$ ,  $m$  nur die ganzzahligen Werte zwischen  $-l$  und  $l$  annehmen kann ( $-l \leq m \leq l$ ).

Da wir für den Spin nur 2 Möglichkeiten haben werden diese  $s = +\frac{1}{2}$  sodass:

$$\Rightarrow m_s = -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}$$

Da wir fordern  $-s \leq m_s \leq s$

$\mathbf{s}$  Spin-Operator:  $\mathbf{s}$ :  $s_x; s_y; s_z$

$$\begin{aligned} [s_x, s_y] &= i\hbar s_z & [s_x, s_z] &\neq 0 & [s_y, s_z] &\neq 0 \\ [l_x, l_y] &= i\hbar l_z & [l_x, l_z] &\neq 0 & [l_y, l_z] &\neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [s^2, s_z] &= [s^2, s_x] = [s^2, s_y] = 0 \\ [l^2, l_z] &= [l^2, l_x] = [l^2, l_y] = 0 \end{aligned}$$

$$l \quad \text{Drehimpuls Quantenzahl} \quad -l \leq m \leq +l$$

$$s \quad \text{Spinquantenzahl} \quad -s \leq m_s \leq +s \quad \xrightarrow{\text{Elektronen (Fermionen)}} s = \frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} l^2; l_z &\Rightarrow \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) & l^2 \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) &= l(l+1)\hbar^2 \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \\ & & l_z \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) &= m\hbar \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

$$s^2; s_z \Rightarrow \chi_{1/2, m_s} \quad s^2 \chi_{1/2, m_s} = s(s+1) \hbar^2 \chi_{1/2, m_s} = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} \right) \hbar^2 \chi_{1/2, m_s} = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_{1/2, m_s}$$

$$b_2 \chi_{1/2, m_s} = m_s \hbar \chi_{1/2, m_s}$$

★hier fehlt was★

★hier fehlt eine Grafik★

$$|\alpha\rangle: s^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\alpha\rangle \Rightarrow |\mathbf{s}| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$s_z |\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle$$

$$\chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$$

spin-up

$$|\beta\rangle: s^2|\beta\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\beta\rangle \Rightarrow |\mathbf{s}| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$s_z |\beta\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta\rangle$$

$$\chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$$

spin-down

## Wasserstoffatom

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$\text{Spin: } \chi_{\frac{1}{2}, m_s}$$

Die gesamte Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

$$\psi(q) = \underbrace{\psi_{nlm}(\mathbf{r})}_{\text{Räumlicher Anteil}} \underbrace{\chi_{\frac{1}{2}, m_s}}_{\text{Spin Anteil}} \quad \text{mit } q \equiv (\mathbf{r}, s)$$

$$\mathbf{l} \Rightarrow \mathbf{p}_m = \boldsymbol{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{l}$$

$$\mathbf{s} \Rightarrow \boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{s}$$

$$g_s = g\text{-Faktor} = 2 \Rightarrow \text{Q.E.D}$$