

Atome und Moleküle

Markus Lippitz

22. November 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Die Grenzen der klassischen Physik	5
2	Quantisierung	15
3	Wellenfunktionen	31
4	Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik	41
5	Quantentheorie des H-Atoms	55
6	Die restlichen Atome des Periodensystems	69
7	Licht-Materie-Wechselwirkung	83
8	Atome in externen Feldern	85
Anhang		87
A	Addition von Drehimpulsen	85



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

Kapitel 7

Licht-Materie-Wechselwirkung

Markus Lippitz

10. September 2024

By the end of this chapter, you should be able to draw, calculate and align a ray's path through an optical system.

Ich kann stimulierte Emission und die Funktionsweise eines Lasers erklären.

Ich kann das Röntgenspektrum einer Anode erklären und relevante Größen berechnen.

Overview

s.a. Demtröder 3, Kap. 7

7.3* Quantenmechanik optischer Übergänge 3 Wdh (41.6 Excited States and Spectra

Auswahlregeln

Helium

8.5 Natrium D Linien [2] 5

Rubidium Experiment

7.1 Einstein-Koeffizienten 1 ** (41.8 Stimulated Emission and Lasers 1252)

7.2 Laser 2 ** (41.8 Stimulated Emission and Lasers 1252)

7.4 Linienbreite 4 * 4

7.6 Röntgenstrahlung 6 ***

9.5 Moseley'sches Gesetz 5

1

¹ [Simulation 'Lasers'](#)

Dipol-Übergänge

Bisher haben wir die Wellenfunktion eines Elektrons im Atom immer als $\Psi(\mathbf{r})$ geschrieben, also nur eine Ortsabhängigkeit, aber keine Zeitabhängigkeit berücksichtigt. Es sind aber beschleunigte Ladungen, die elektromagnetische Wellen aussenden. Wir brauchen also auch die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion. Dies ist einfach für Wellenfunktionen, die zu einem Energieeigenwert E gehören. In diesem Fall ist die Zeitkomponente einfach

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad (7.1)$$



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Das ist wie bei einer ebenen Welle, die die Form

$$u(\mathbf{r}, t) = u_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (7.2)$$

hat. Der räumliche Teil ist in $\Psi(\mathbf{r})$ ausgelagert. Der zeitliche Teil ist identisch, da $E = \hbar\omega$.

Soll nun ein Atom von einem Zustand Ψ_A in einen Zustand Ψ_E übergehen, so ist es plausibel, dass es sich dabei zumindest für eine sehr kurze Zeit in einer Überlagerung der Form

$$\Psi_{\text{Übergang}}(\mathbf{r}, t) = \Psi_A(\mathbf{r}, t) + \Psi_E(\mathbf{r}, t) = \Psi_A(\mathbf{r}) e^{-iE_A t/\hbar} + \Psi_E(\mathbf{r}) e^{-iE_E t/\hbar} \quad (7.3)$$

befindet. Da es hier nur um das Prinzip geht, werden alle Vorfaktoren und deren zeitliche Entwicklung² weggelassen. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist dann

$$|\Psi_{\text{Übergang}}(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi_{\text{Übergang}}^*(\mathbf{r}, t) \Psi_{\text{Übergang}}(\mathbf{r}, t) \quad (7.4)$$

$$= \left(\Psi_A^*(\mathbf{r}) e^{+iE_A t/\hbar} + \Psi_E^*(\mathbf{r}) e^{+iE_E t/\hbar} \right) \left(\Psi_A(\mathbf{r}) e^{-iE_A t/\hbar} + \Psi_E(\mathbf{r}) e^{-iE_E t/\hbar} \right) \quad (7.5)$$

$$= |\Psi_A(\mathbf{r})|^2 + |\Psi_E(\mathbf{r})|^2 + 2\Re \left\{ \Psi_A(\mathbf{r}) \Psi_E^*(\mathbf{r}) e^{-i(E_A - E_E)t/\hbar} \right\} \quad (7.6)$$

Wasserstoff-Wellenfunktionen sind reellwertig, so dass in der letzten Zeile auch der Konjugiert-Komplex weggelassen und die Exponentialfunktion durch einen Cosinus ersetzt werden kann.

Was passiert hier? Befindet sich ein Atom in einem Überlagerungszustand, so schwingt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons und damit die Ladungsdichte mit der Kreisfrequenz $\omega_{AE} = (E_A - E_E)/\hbar$. Diese oszillierende Ladung sendet dann entweder elektromagnetische Wellen mit der Frequenz ω_{AE} aus oder wird, wie beim getriebenen Oszillator, von einer einfallenden elektromagnetischen Welle mit dieser Frequenz getrieben. Im ersten Fall wird Licht emittiert, im zweiten Fall absorbiert.

In der klassischen Elektronendynamik besteht ein Dipol aus einer positiven Ladung $q = +e$ am Ursprung und einer negativen Ladung $q = -e$ am Ort \mathbf{r} . Diese Ladungsverteilung hat das Dipolmoment $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$. Für die Verteilung der Elektronen um einen positiven Kern im Ursprung integriert man über den Raum, d.h.

$$\mathbf{p} = - \int_{\text{Raum}} e\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \quad (7.7)$$

Die Wasserstoffwellenfunktionen sind alle punktsymmetrisch um den Ursprung. Daher tragen die Terme $|\Psi_{A,E}(\mathbf{r})|^2$ von $|\Psi_{\text{Übergang}}(\mathbf{r}, t)|^2$ nichts bei. Es bleibt

$$\mathbf{p} = -\Re \left\{ e^{-i(E_A - E_E)t/\hbar} \int_{\text{Raum}} e\mathbf{r} \Psi_A(\mathbf{r}) \Psi_E^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (7.8)$$

Das räumliche Integral bestimmt vollständig, wie gut der Übergang $A \rightarrow E$ mit Licht möglich ist. Man nennt diesen Term *Übergangs-Dipolmoment* oder Dipol-Matrixelement M_{EA} .

$$M_{EA} = \int_{\text{Raum}} e\mathbf{r} \Psi_A(\mathbf{r}) \Psi_E^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7.9)$$

Es handelt sich um einen Vektor, da das Integral als gewichtete Summe der Vektoren \mathbf{r} aufgefasst werden kann.

² Die Gewichtung zwischen Anfangs- und Endzustand sollte sich bei einem Übergang ja ändern.

Auswahlregeln für Dipolübergänge

In den meisten Fällen ist der genaue Wert des Übergangs-Dipolmoments M_{EA} nicht von Bedeutung. Von Interesse ist vielmehr, ob für eine gegebene Kombination der Zustände A und E sein Betrag $|M_{EA}|$ von Null verschieden ist oder nicht. Ist er ungleich Null, so wird dieser Übergang als erlaubt bezeichnet, andernfalls als verboten.

Wir suchen nun nach Regeln, die diese erlaubten Übergänge identifizieren. Dies sind die Auswahlregeln. Tatsächlich ist $|M_{EA}|$ für die meisten Kombinationen gleich Null. Das liegt an der Symmetrie der Wellenfunktionen. Wäre r nicht im Integral, dann wäre das Integral für alle $A \neq E$ Null, da die Wellenfunktionen orthonormiert sind.

Sehr viel erreicht man schon bei der Betrachtung der *Parität*. Die Parität einer Funktion f beschreibt, wie sie sich unter Spiegelung aller Koordinaten verhält. Man bezeichnet sie als gerade oder ungerade, je nachdem ob das n in

$$f(\mathbf{r}) = (-1)^n f(-\mathbf{r}) \quad (7.10)$$

gerade oder ungerade ist. Bei gerader Parität ist also $f(\mathbf{r}) = +f(-\mathbf{r})$. Eine Funktion kann auch keine Parität haben, z. B. $f(x) = 1 + x$. Für Wasserstoffwellenfunktionen ist die Parität $(-1)^l$, d.h. gerade für gerade l . Das r in Gl. 7.9 hat eine ungerade Parität und das Integral verschwindet, wenn die Parität insgesamt ungerade ist. Daher muss sich die Parität von Ψ_A von der Parität von Ψ_B unterscheiden, d.h. sie muss sich beim Übergang ändern. Dies ist die erste Auswahlregel, die immer gültig ist.

Der Spin in den Zuständen A und E ist ortsunabhängig. Der Spinanteil der Wellenfunktionen³ kann also vor das Integral gezogen werden. Da auch die Spin-Wellenfunktionen orthonormal sind, kann sich der (Gesamt-)Spin bei einem Übergang nicht ändern. Allerdings gibt es die Spin-Bahn-Kopplung. Diese führt zu einem Einfluss des Spins auf den räumlichen Teil der Wellenfunktion, so dass nicht mehr alles vor das Integral gezogen werden kann. Die Spin-Erhaltung gilt also nicht strikt und immer weniger, je mehr die Spin-Bahn-Kopplung mit steigender Kernladung zunimmt.

Hier nun ein Überblick über die Auswahlregeln

Es gilt immer

- Die Parität muss sich ändern.
- $\Delta J = 0, \pm 1$, aber der Übergang $J = 0$ nach $J = 0$ ist verboten.
- $\Delta m_J = 0, \pm 1$, aber der Übergang $m_J = 0$ nach $m_J = 0$ ist verboten, falls $\Delta J = 0$.

Für Einelektron-Atome gilt immer

- $\Delta l = \pm 1$ (aber $\Delta l = 0$ ist verboten)
- $\Delta s = 0$, weil alle Elektronen $s = 1/2$ besitzen.

Für Mehrelektron-Atome gilt im Bereich der LS-Kopplung

- $\Delta S = 0$, gilt durch die LS-Kopplung aber nur schwach.

³ den wir bisher nie explizit geschrieben haben

- $\Delta L = \pm 1$. In Spezialfällen (mehr als ein Elektron verändert seine Wellenfunktion) ist auch $\Delta L = 0$ erlaubt. Dann ist immer noch der Übergang $L = 0$ nach $L = 0$ verboten.

Für schwerere Mehrelektron-Atome jenseits der LS-Kopplung gibt es zusätzlich zu den Übergängen der LS-Kopplung noch mit geringerer Wahrscheinlichkeit

- $\Delta S = \pm 1$
- $\Delta L = \pm 2$

Es gibt keine Auswahlregel, die eine Änderung der Hauptquantenzahl n verlangt! Insbesondere bei schweren Atomen sind die Energien zwischen den Zuständen gleicher Hauptquantenzahl so verschieden, dass relevante optische Übergänge auftreten, wie wir unten am Beispiel von XXX sehen werden.

Drehimpuls und Polarisation

Neben Parität und Spin ist es die Drehimpulserhaltung, die die Auswahlregeln bestimmt. Die Drehimpulserhaltung wird bei optischen Übergängen nicht verletzt, da auch das Photon einen intrinsischen Drehimpuls, den Spin S_γ , besitzt. Wir haben bereits in Tabelle XXX gesehen, dass dieser Spin 1 ist, also ganzzahlig, und dass Photonen daher Bosonen sind. Es gibt auch eine Orientierungsquantenzahl m_γ . Die Orientierungsquantenzahl kann für Photonen nur die Werte $m_\gamma = \pm 1$ annehmen. Diese entsprechen links- bzw. rechts zirkular polarisiertem Licht, oft auch als σ^+ bzw. σ^- Licht bezeichnet. Eine elektromagnetische Welle hat eine eingebaute Vorzugsrichtung, die Richtung des Wellenvektors \mathbf{k} . Entlang dieser Richtung wird daher die quantisierte Komponente m_γ des Drehimpulses angegeben. Den Fall $m_\gamma = 0$ gibt es nicht, da Licht eine Transversalwelle ist. Zirkulare Polarisationen sind die Eigenzustände von Photonen. Linear polarisiertes Licht ist eine Überlagerung der beiden zirkularen Polarisationen.

Es muss also insgesamt die Drehimpulserhaltung gelten:

$$\mathbf{J}_A = \mathbf{J}_E + \mathbf{S}_\gamma \quad \text{Emission} \quad (7.11)$$

$$\mathbf{J}_A + \mathbf{S}_\gamma = \mathbf{J}_E \quad \text{Absorption} \quad (7.12)$$

Bleiben wir der Einfachheit halber bei den Absorptionsvorgängen. Für die Quantenzahl J_E des Drehimpulses \mathbf{J}_E am Ende des Prozesses gilt aus der Drehimpulsaddition

$$|J_A - S_\gamma| \leq J_E \leq J_A + S_\gamma \quad (7.13)$$

mit $S_\gamma = 1$. Dies beschreibt also $\Delta J = 0, \pm 1$. Die Orientierungsquantenzahl ist einfach die Summe

$$m_{J,A} + m_\gamma = m_{J,E} \quad (7.14)$$

$\Delta m_J = \pm 1$ entspricht also $m_\gamma = \pm 1$ bei Absorption (bei Emission ändert sich das Vorzeichen). Diese Übergänge sind also selektiv für die jeweiligen zirkularen Polarisationen. Der Übergang $\Delta m_J = 0$ erfordert linear polarisiertes Licht, also eine Überlagerung der beiden zirkularen Polarisationen.

Für das Ein-Elektronen-Atom lässt die Drehimpulserhaltung eigentlich auch $\Delta l = 0$ zu. Dieser Fall ist jedoch verboten, da sich die Parität bei $\Delta l = 0$ nicht ändert. Übergänge in Mehrelektronenatome sind sehr häufig von der Art, dass nur ein Elektron seine Quantenzahl ändert. In diesem Fall sind die Auswahlregeln im Grunde die gleichen wie für das Ein-Elektronen-Atom. Nur in seltenen Fällen führt die Absorption eines Photons zu einer Änderung bei zwei Elektronen. Diese Übergänge können dann auch $\Delta L = 0$ zeigen.

Höhere Ordnungen

Neben den oben besprochenen elektrischen Dipolübergängen gibt es auch magnetische Dipolübergänge, die also einem oszillierenden magnetischen Dipol entsprechen, und alle anderen Multipole, also Quadrupole, Oktupole usw. Diese Übergänge sind in der Regel schwächer und haben andere Auswahlregeln. Unter bestimmten Bedingungen kann ein Photon auch eine Art Bahndrehimpuls besitzen. Die elektromagnetische Welle ist dann keine ebene Welle mehr. Solche Photonen führen dann zu anderen Auswahlregeln.

Beispiel: Helium

Abbildung XXX zeigt die niedrigsten Zustände von Helium. Diese wurden bereits am Ende des letzten Kapitels besprochen. Die Pfeile zeigen alle zulässigen Übergänge als Emission an. Zunächst fällt auf, dass die Übergänge innerhalb ihrer Multiplizität bleiben. Es gibt keinen erlaubten Übergang vom Singulett zum Triplett und umgekehrt, was eine Folge der Regel $\Delta S = 0$ ist. Dann ändern alle Pfeile die 'Spalte' im Diagramm, d.h. $\Delta L = \pm 1$. Bei Helium wird in diesen Zuständen nur ein Elektron angeregt. Der Sonderfall $\Delta L = 0$ tritt daher nicht auf. Es gibt zwei metastabile Zustände, 2^1S_0 und 2^3S_1 , die keinen erlaubten Zerfallskanal besitzen. Die Spin-Bahn-Kopplung und Wechselwirkungen jenseits der hier beschriebenen Dipolstrahlung führen aber auch diese Zustände wieder in den Grundzustand zurück.

Beispiel: Natrium

Natrium ähnelt Wasserstoff in dem Sinne, dass ein einziges Valenzelektron seine Eigenschaften bestimmt. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Ne}]3s^1$. Abbildung XXX zeigt die niedrigsten angeregten Zustände und die Übergänge zwischen ihnen. Der Grundzustand hat das Termsymbol $3^2S_{1/2}$, also ein Doublet. Charakteristisch sind die *Natrium-D-Linien* bei 589,5 nm bzw. 588,9 nm Wellenlänge, die z.B. im gelben Licht einiger Straßenlaternen zu sehen sind. Dies sind Übergänge aus den Zuständen $3^2P_{1/2}$ und $3^2P_{3/2}$. Dabei ist $\Delta S = 0$, $\Delta L = 1$ und $\Delta J = 0$ bzw. 1. Die Hauptquantenzahl n ändert sich also nicht. Die Feinstrukturaufspaltung $J = 1/2$ und $J = 3/2$ führt zum Doublet der Linien.

Lebensdauer angeregter Zustände

Nachdem ein Atom durch die Absorption eines Photons oder durch einen Stoß in einen angeregten Zustand versetzt wurde, fällt es früher oder später wieder in den Grundzustand zurück. Dabei gibt es zwei Zeitspannen: Die Lebensdauer des angeregten Zustandes, also die Zeit, die das Atom in diesem Zustand bleibt, bevor es wieder zurückfällt, und die Dauer des Quantensprungs selbst. Der Quantensprung ist instantan. Das Atom verbringt also keine Zeit im Übergang selbst. Die Zeit bis zum Übergang lässt sich aber leicht messen: Man regt ein Gas von Atomen mit einem kurzen Lichtblitz an und misst die Helligkeit des abgestrahlten Lichts als Funktion der Zeit. Man findet einen exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von etwa 10 ns.

Was bedeutet das? Die Wahrscheinlichkeit, dass ein gegebenes angeregtes Atom ein Photon emittiert, ist unabhängig vom zeitlichen Abstand t zwischen Anregungspuls und Detektionszeitfenster. Wie beim Würfeln ist die Wahrscheinlichkeit, eine Sechse zu würfeln, unabhängig von der Anzahl der bisherigen Würfe. Je öfter man würfelt, desto wahrscheinlicher ist es, dass es einmal passiert. Für jedes einzelne geworfene Atom kann man also nicht sagen, wann es das Photon aussenden wird. Für alle Atome zusammen kann man jedoch die Anzahl N der Atome in angeregten Zuständen angeben, und diese Anzahl nimmt mit einem Exponentialgesetz ab:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} \quad \text{und also} \quad N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (7.15)$$

Dabei nennt man τ die Lebensdauer des angeregten Zustands und $k = 1/\tau$ die Zerfallsrate.

Einstein-Koeffizienten

Im Jahre 1917, also noch vor dem Bohrschen Atommodell und der de Broglie-Wellenlänge, erkannte A. Einstein, dass es neben den oben besprochenen Absorptions- und Emissionsprozessen noch einen weiteren Prozess geben muss, damit ein Atom im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden (Schwarzkörper-) Licht sein kann. Betrachten wir dazu noch einmal Absorption und Emission.

Wir vereinfachen das Atom auf zwei Niveaus, 1 und 2, mit den Besetzungen N_1 und N_2 . Die oben beschriebene Emission nennen wir *spontane Emission*, da sie ohne äußere Einwirkung erfolgt. Die Übergangsrate ist proportional zur Besetzung des angeregten Zustands

$$R_{\text{spontan}} = A_{21} N_2 \quad (7.16)$$

A_{21} ist der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission. Damit eine Absorption stattfinden kann, unser Atom also vom Zustand 1 in den Zustand 2 übergehen kann, muss ein Lichtfeld vorhanden sein. Dieses Feld hat die spektrale Energiedichte $u(E)$. Die Übergangsenergie ist dann

$$R_{\text{absorption}} = B_{12} N_1 u(E_2 - E_1) \quad (7.17)$$

B_{12} ist der Einstein-Koeffizient der Absorption.

Im thermodynamischen Gleichgewicht muss die Besetzung N_i der Zustände über die Zeit konstant sein und das Verhältnis N_2/N_1 muss der Boltzmann-Statistik entsprechen. Dies kann nur erreicht werden, wenn der Prozess der stimulierten Emission vorliegt. Ein einfallendes Photon stimuliert (oder induziert) den Zerfall eines angeregten Atoms. Danach gibt es zwei Photonen und ein Atom im Grundzustand. Die Übergangsrate ist

$$R_{\text{stimuliert}} = B_{21} N_2 u(E_2 - E_1) \quad (7.18)$$

mit B_{21} dem Einstein-Koeffizienten der stimulierten Emission.

Die Rate aus Zustand 1 heraus muss also der Summe der Raten aus Zustand 2 heraus entsprechen, oder

$$B_{12} N_1 u(E_2 - E_1) = A_{21} N_2 + B_{21} N_2 u(E_2 - E_1) \quad (7.19)$$

Und das Verhältnis der Besetzung muss der Boltzmann-Verteilung gehorchen

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/(k_B T)} \quad (7.20)$$

mit $h\nu = E_2 - E_1$ und $g_i = 2J + 1$ der Entartung des Zustands i . Mit der spektralen Energiedichte des Schwarzkörpers

$$U(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (7.21)$$

findet man folgende Zusammenhänge zwischen den drei Einstein-Koeffizienten

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad \text{und} \quad A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21} \quad (7.22)$$

Es gibt also nur einen freien Parameter, der direkt mit dem Übergangsdipolmoment $|M_{EA}|^2$ zusammenhängt.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Anhang

