Atome und Moleküle

Markus Lippitz 18. September 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Aufbau und Eigenschaften von Atomen	5
2	Quantisierung	13
3	Wellenfunktionen	21
4	Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik	23
5	Quantentheorie des H-Atoms	25
6	Die restlichen Atome des Periodensystems	27
7	Atome in externen Feldern	29
8	Licht-Materie-Wechselwirkung	31
9	Chemische Bindung	33
10	Elementare Anregungen in Molekülen	35

Aufbau und Eigenschaften von Atomen

Markus Lippitz 10. September 2024

Ich kann erklären, wie experimentell zwischen den Atom-Modellen von Thomson und Rutherford unterschieden werden kann. xxx

Überblick

XXX

Dieses Kapitel folgt Kapitel 37 von Knight. Gute andere Darstellungen finden sich in XXX Demtröder und XXX Haken/Wolf.

Was bislang geschah

Die Vorstellung, dass Materie aus nicht weiter teilbaren Teilchen, den Atomen, besteht, geht auf die griechischen Philosophen Leukipp und Demokrit im 5. Jahrhundert vor Christus. 'Atomos' ist griechisch und bedeutet 'unteilbar'. Das war aber nur eine Vorstellung, die durch keine Beobachtung gestützt wurde.

In der Chemie konnte John Dalton um 1808 zeigen, dass chemische Reaktionen gut verstanden werden können, wenn man von ganzzahligen Verhältnissen der beteiligten Elemente ausgeht ('Gesetz der multiplem Proportionen'). Abweichungen vom idealen Gasgesetz lassen Rückschlüsse auf die Größe der Atome zu.

Licht wurde seit dem Doppelspaltexperiment von Thomas Young als Welle verstanden und schließlich von James Clerk Maxwell als elektromagnetische Welle beschrieben.

Als Max Planck sich um 1874 für ein Physikstudium interessierte, sagte ihm der Münchner Physikprofessor Philipp von Jolly, dass eigentlich schon alles erforscht sei und es keine wesentlichen Fragen mehr gäbe.

Eine Reihe von Experimenten zeigte Ende des 19. Jahrhunderts Widersprüche zu den bis dahin gültigen Modellen auf. Diese Experimente zum Aufbau der Atome und zur Natur des Lichts begründeten die 'Moderne Physik'. Auch wenn wir Atome nicht direkt sehen können, so können wir doch aus verschiedenen Experimenten Rückschlüsse auf ihren Aufbau ziehen.



Schwarzkörperstrahlung

Wichtige Erkenntnisse über die Natur des Lichts stammen aus einer einfachen Beobachtung: Viele leuchtende Objekte ändern ihre Farbe in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Glühfaden einer Glühbirne ändert seine Farbe von grau zu gelb, wenn er durch den fließenden Strom nur heiß genug wird. Stahl ändert seine Farbe im Kohlefeuer der Schmiede. Lava ist im kalten Zustand schwarz, am Vulkan aber rot bis gelb.

In der Wärmelehre haben Sie gesehen, dass die Wärmestrahlung eines Körpers mit der vierten Potenz seiner Temperatur T zunimmt

$$\dot{Q} = e \,\sigma \,A \,T^4 \tag{1.1}$$

mit der Emissivität e, der Stefan-Boltzmann-Konstanten σ und der Objektoberfläche A. Die Emissivität e_i auch Emissionsgrad genannt, ist eins für einen idealen Wärmestrahler. Dieser wird als Schwarzkörper und das von ihm abgestrahlte Licht als Schwarzkörperstrahlung bezeichnet.

Ende des 19. Jahrhunderts versuchte man, möglichst ideale Schwarzkörper zu konstruieren und deren Emissionsspektren möglichst genau zu messen. Abbildung XXX zeigt Schwarzkörperspektren für verschiedene Temperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt die spektrale Intensität bei jeder Wellenlänge zu. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum zu kurzen Wellenlängen, entsprechend dem Wien'schen Verschiebungsgesetz

$$\lambda_{peak} = \frac{b}{T} \tag{1.2}$$

mit der Wien'schen Verschiebungskonstanten $b \approx 2898$ um K.

Damals erwartete man, dass die Form des Schwarzkörperspektrums aus einer gut verstandenen Thermodynamik und der Maxwellschen Theorie der elektromagnetischen Strahlung abgeleitet werden könnte. Man fand zwei Modelle¹, die aber jeweils nur einen Teil des Spektrums richtig beschrieben: Das Wiensche Gesetz den langwelligen Teil, das von Rayleigh und Jeans den kurzwelligen. Schlimmer noch: Das Rayleigh-Jeans-Gesetz liefert ein divergierendes Spektrum, so dass auch die abgestrahlte Leistung divergiert. Das ist die UV-Katastrophe.

Trotz des einfachen Experiments 'Spektrum eines schwarzen Körpers' und eigentlich gut verstandener Theorien zur Elektrodynamik und Thermodynamik funktioniert hier also etwas nicht.

Spektren über der Wellenlänge und über der Frequenz Ich zeige hier nur Spektren über der Wellenlänge λ . Mit $\nu=c/\lambda$ kann man auch zur Frequenz u übergehen. Dabei ändert sich aber nicht nur die x-Achse, sondern auch der y-Wert des Spektrums, da eigentlich $I(\lambda)d\lambda$ bzw. $I(\nu)d\nu$ aufgetragen wird und somit auch $d\lambda$ in $d\nu$ umgerechnet werden muss. Dies wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, dass das Integral über das Spektrum unabhängig von der Skalierung der x-Achse immer die gleiche Leistung ergeben muss. Bei dieser Umrechnung ändert sich die Form des Spektrums und damit die Lage des Maximums, also

$$\nu_{peak} \neq \frac{c}{\lambda_{peak}} \tag{1.3}$$

XXX Bsp: Treibhaus über Wien Gesetz

¹ Wir diskutieren im nächsten Kapitel die heute akzeptierte Form und finden dann diese beiden alten Modelle als Genzfälle

Spektren von atomaren Gasen

In einer Gasentladungsröhre fließt ein elektrischer Strom durch ein Gas, das in einer Glasröhre eingeschlossen ist. Die bunten Lichter der Leuchtreklame oder 'Neonröhren' basieren auf diesem Prinzip, haben aber manchmal noch einen leuchtenden Phosphor als Beschichtung auf der Röhre selbst. Das Emissionsspektrum unterscheidet sich deutlich von dem eines schwarzen Strahlers. Es besteht aus diskreten, sehr scharfen Linien, die sich für jedes Element wie ein Fingerabdruck unterscheiden. Neon zum Beispiel hat viele Linien im roten Spektralbereich. Sie erzeugen das rote Licht der Leuchtreklame.

Man kann auch das Absorptionsspektrum der Atome eines Gases messen, indem man beispielsweise ein kontinuierliches Schwarzkörperspektrum durch ein Gas schickt und dann spektroskopiert. Man findet diskrete, schmale, dunkle Linien, die das Gas aus dem breiten Spektrum des Schwarzkörpers herausschneidet. Diese Absorptionslinien sind jedoch nur eine Teilmenge der Emissionslinien. Für jede Absorptionslinie gibt es eine Emissionslinie bei der gleichen Wellenlänge, aber nicht umgekehrt.

Mit der klassischen Physik war das alles nicht zu erklären. Warum diskrete Linien, warum für jedes Element anders, warum mehr in der Emission als in der Absorption?

Der einzige Lichtblick war die Entdeckung des Schweizer Lehrers Johann Balmer, dass die Wellenlänge der Emissionslinien des einfachsten Atoms, des Wasserstoffs, durch eine einfache Formel beschrieben werden kann:

$$\lambda = \frac{91.18\,\mathrm{nm}}{\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}} \quad \text{mit} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{und} \quad n = m+1, m+2, \dots \ \ \text{\tiny (1.4)}$$

Diese Balmer-Formel beschreibt für m=2 die zuerst beobachtete Balmer-Serie, eine Abfolge von Linien im sichtbaren Spektralbereich, die immer enger zusammenrücken und gegen 365 nm konvergieren.

Die Balmerformel ist rein empirisch. Die zufällig gefundene Kombination ganzer Zahlen liefert die Position der Linien. Worauf sie beruht, ist zu diesem Zeitpunkt noch völlig unklar. Eine so einfache Beziehung sollte eigentlich eine einfache Begründung haben.

Kathodenstrahlen

Mit zunehmender Verbesserung der Vakuumtechnik ist aufgefallen, dass in Gasentladungsröhren nicht nur das Gas in einer für das Gas charakteristischen Farbe leuchtet, sondern auch Teile der Glasröhre grünlich leuchten. Von der Kathode scheinen Strahlen auszugehen, die sich geradlinig ausbreiten. Gegenstände im Strahlengang werfen einen Schatten. Diese Strahlen nannte man Kathodenstrahlen.

William Crookes und andere entdeckten Ende des 19. Jahrhunderts, dass Kathodenstrahlen mit einem elektrischen Strom in der Gasentladungsröhre zusammenhängen. Die Strahlen werden durch ein Magnetfeld abgelenkt, als wären sie negativ geladen. Und die Strahlen sind unabhängig vom Material der Kathode.

Geladene Gasteilchen könnten eine Erklärung sein. Ihre mittlere freie Weglänge ist aber viel kleiner als die Länge der Röhre. Sie müssten sehr oft zusammenstoßen und könnten sich nicht geradlinig ausbreiten.

Maxwells Theorie der elektromagnetischen Strahlung war damals noch sehr jung. Man wusste, dass sich Licht nicht von Magnetfeldern ablenken lässt. Man konnte aber nicht ganz ausschließen, dass Strahlung mit einer ganz anderen Wellenlänge abgelenkt werden könnte.

Wilhelm Röntgen untersuchte diese Kathodenstrahlen. Er entdeckte 1895, dass eine andere Art von Strahlung entsteht, wenn die Kathodenstrahlen auf eine Metallanode treffen. Diese später als Röntgenstrahlung bezeichnete Strahlung verlässt die Entladungsröhre, durchdringt praktisch alle Materialien und belichtet Filme. Erst später wurden Röntgenstrahlen als sehr kurzwellige elektromagnetische Wellen erkannt, die ebenfalls den Maxwell-Gleichungen unterliegen.

Joseph John Thomson schließlich hatte die Idee, die Kathodenstrahlen in einem Magnetfeld so abzulenken, dass sie auf eine Anode treffen. Nur in diesem Fall fließt ein Strom durch die Anode, nicht aber, wenn der Kathodenstrahl auf die daneben liegende Glaswand trifft. Damit war bewiesen, dass der Strahl aus negativ geladenen Teilchen besteht.

Gekreuzte E- und B-Felder

Die Ablenkung einer Ladung q mit der Geschwindigkeit v in einem Magnetfeld B aufgrund der Lorentzkraft

$$F_B = q v B \tag{1.5}$$

führt zu einer Kreisbahn mit dem Radius r

$$r = \frac{mv}{qB} \tag{1.6}$$

mit der Masse m des Teilchens. Die Ablenkung im Magnetfeld hängt also von zu vielen Unbekannten ab, um eine Aussage über das Teilchen machen zu können.

Thomsons Idee war, gleichzeitig ein elektrisches Feld E senkrecht zum B-Feld anzulegen. Die Coulombkraft wirkt dann der Lorentzkraft entgegen und kann die Ablenkung kompensieren. Für den Fall der geradlinigen Ausbreitung gilt daher

$$F_B = qvB = qE = F_E \quad ext{bzw.} \quad v = rac{E}{B}$$

Damit kann die Geschwindigkeit v bestimmt werden. Bleibt dann alles unverändert, wird nur das E-Feld abgeschaltet, so kann mit der nun bekannten Geschwindigkeit v aus der Kreisbahn das Ladungs-Masse-Verhältnis bestimmt werden

$$\frac{q}{m} = \frac{v}{rB} \tag{1.8}$$

Das Elektron

Thomson fand² für die Teilchen im Kathodenstrahl $q/m \approx 1 \cdot 10^{11}$ C/kg, etwa 1000 mal größer als der aus der Elektrolyse bekannte Wert des Wasserstoffions. Aber ob die Masse kleiner oder die Ladung größer war als beim

 $^{^2}$ heutiger Wert des Elektrons $a/m \approx$ $1.76 \cdot 10^{11} \text{C/kg}$

Wasserstoffion oder beides, konnte nicht gesagt werden. Man vermutete aus der Elektrolyse, dass die Ladung quantisiert ist, aber der Zusammenhang zwischen Kathodenstrahl und Elektrolyse war nicht offensichtlich. Thomson argumentierte, dass Kathodenstrahlen dünne Metallfilme durchdringen können, Atome jedoch nicht. Daher müssten die Kathodenstrahlen aus viel kleineren Teilchen bestehen, die wiederum Bestandteil des Atoms sind. Diese Teilchen wurden später als Elektronen bezeichnet.

Millikans Öltröpfchen-Experiment: die Elementarladung

Thomson hatte das Verhältnis q/m bestimmt, aber nicht die Bestandteile aufgelöst. Dies gelang 1906 Robert Millikan. Er ließ sehr kleine Öltröpfchen in einem Plattenkondensator schweben. Aus dem Gleichgewicht von Gewichtskraft und Coulombkraft ergibt sich

$$F_g = M g = Q E = F_C \quad \text{und} \quad Q = \frac{Mg}{E}$$
 (1.9)

mit der Masse M und der Ladung Q des Tropfens. Millikan bestimmte die Masse des Tropfens, indem er das elektrische Feld abschaltete und den Tropfen fallen ließ. Da der Tropfen sehr klein ist, erreicht er schnell die Geschwindigkeit, bei der die Schwerkraft durch die Auftriebskraft des Tropfens in der Luft, vermindert um die Reibungskraft der Bewegung in der Luft, kompensiert wird, so dass eine konstante Geschwindigkeit v erreicht wird

$$\rho_{oel} \frac{4}{3} \pi R^3 g = \rho_{luft} \frac{4}{3} \pi R^3 g - 6 \pi \eta R v \tag{1.10}$$

mit dem Radius R des Tropfens und der Viskosität η von Luft und den Dichten $\rho_{luft,oel}$. Aus gemessener Geschwindigkeit v ergibt sich der Radius R des Tropfens und so seine Masse M, und daraus schließlich die Ladung Q.

Millikan untersuchte eine große Anzahl von Tropfen. Er fand heraus, dass sowohl positiv als auch negativ geladene Tropfen immer eine Ladung ${\cal Q}$ haben, die als ganzzahliges Vielfaches einer Elementarladung e dargestellt werden kann. Für diese Elementarladung fand man heute

$$e = 1.60 \cdot 10^{-10} C \tag{1.11}$$

Zusammen mit dem Wert für q/m ergibt sich daraus die Masse des Elektrons zu

$$m_{elec} = 9.11 \cdot 10^{-31} kg \tag{1.12}$$

Der Atomkern

Ein Atom ist also nicht unteilbar, wie die Griechen vermuteten, sondern zumindest Elektronen können aus dem Atom entfernt werden. Woraus besteht der Rest? Er muss positiv geladen sein, um die negative Ladung der Elektronen auszugleichen. Und er muss fast die gesamte Masse des Atoms ausmachen, denn die Elektronen sind ja viel leichter als die Atome.

Thomson schlug ein Modell vor, das 'Rosinenkuchenmodell': Masse und positive Ladung sind wie der Teig eines Kuchens über das ganze Atom verteilt, das eine Kugel von etwa $10^{-10} \mathrm{m}$ = 1Å Durchmesser bildet. In diesem Teig sind die viel kleineren Elektronen als Rosinen eingebettet.

³ Achtung: Nach heutigem Verständnis würde man den Atomkern als eine einzige Rosine in einer Elektronenwolke als Teig sehen. Das ist genau das Gegenteil des Thomson-Modells!

Ernest Rutherford wollte dieses Modell überprüfen, indem er mit seinen Mitarbeitern Marsden und Geiger die kurz zuvor beim radioaktiven Zerfall entdeckten Alphateilchen auf eine dünne Goldfolie schoss. Alphateilchen bestehen aus zwei Protonen und zwei Neutronen, sind also doppelt positiv geladene Heliumkerne. Ihr Verhältnis q/m war schon damals bekannt.

Nach dem Thomson-Modell würde man erwarten, dass die Alphateilchen nur wenig abgelenkt werden. Die Ladungen im Atom kompensieren sich und keine kann einen großen Effekt haben. Das sieht man auch, wenn man den transmittierten Alphastrahl auf einem Schirm beobachtet.

Die Überraschung war jedoch, dass einige Alphateilchen auch in sehr hohen Winkeln abgelenkt wurden, manche fast reflektiert. Das lässt sich mit dem Thomson-Modell nicht erklären. Dazu muss die Masse (und genügend positive Ladung) in einem viel kleineren Volumen als dem des Atoms konzentriert sein. Rutherford hatte den Atomkern entdeckt. Die positive Ladung und fast die gesamte Masse sind in dem sehr kleinen Atomkern mit einem Durchmesser von etwa $10^{-14} \mathrm{m} = 10 \mathrm{fm}$ konzentriert. Der Rest des Atoms ist leer. Die Elektronen spielen für dieses Streuexperiment keine Rolle, da ihre Masse viel kleiner ist als die der Alphateilchen.

Rutherfordsche Streuformel

Im Rutherford-Experiment wird die Anzahl $N(\theta)$ der um den Winkel θ abgelenkten Alphateilchen gemessen. Dabei ist die Größe des Detektors zu berücksichtigen, die durch den Raumwinkel $d\Omega$ beschrieben wird. Die Streueffizienz wird durch den integralen Streuquerschnitt σ bzw. durch den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{N(\theta)}{N_0} \tag{1.13}$$

beschrieben, mit der Gesamtzahl N_0 aller Alphateilchen.

Das Rutherford-Modell kann rein klassisch modelliert werden. Man beschreibt die Bahn eines geladenen Teilchens im Coulombpotential einer punktförmigen geladenen Masse unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung. Da das Problem rotationssymmetrisch um die Achse Alpha-Quelle-Atomkern ist, wird nur der sogenannte Stoßparameter b berücksichtigt, der den Abstand der nicht abgelenkten Bahn des Alpha-Teilchens von dieser Symmetrieachse angibt. Man findet⁴ eine charakteristische $\sin^{-4}(\theta/2)$ -Abhängigkeit:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{qQ}{4\pi\epsilon_0} \frac{2E_{kin}}{2E_{kin}} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$$
(1.14)

wobei Q und q die Ladungen des Kerns und des Alphateilchens und E_{kin} die kinetische Energie des weit vom Kern entfernten Alphateilchens sind.

Elektronenvolt

Nun ist es an der Zeit, die sehr praktische Einheit 'Elektronenvolt' einzuführen. Die Angabe einer Energie in Joule ist für makroskopische Fragestellungen sinnvoll. Deshalb wurde diese Einheit eingeführt. Für Objekte wie Atome und Kerne ist sie nicht mehr geeignet.

⁴ dies ist eine Übungsaufgabe

Wir verwenden hier die Einheit 'Elektronenvolt', abgekürzt 'eV'. Sie beschreibt die Energie ΔE , die ein Elektron aufgenommen hat, wenn es eine Potential different von $\Delta U = 1$ V durchlaufen hat, also

$$\Delta E = e\Delta U$$
 und somit $1eV = 1\,6010^{-19}J$ (1.15)

Hier ist in mehrfacher Hinsicht Vorsicht geboten: Die Einheit besteht aus zwei Zeichen (wie Pa), was insbesondere in Kombination mit Kilo-, Mega-, etc. zunächst ungewohnt sein kann: 1keV = 1000eV. Und das 'V' von Volt taucht auf, ohne dass eine Spannung beschrieben wird. Da 1J = 1VAs ist 1eV = 16010^{-19} VAs, aber die beiden V haben eine unterschiedliche Bedeutung.

Aufbau des Atomkerns

Das Periodensystem der Elemente wurde 1869 von Dmitri Mendelejew vorgeschlagen. Die Position eines Elements ergibt sich aus seiner Ordnungszahl Z, die immer eine ganze Zahl ist. Sie gibt auch an, wie viele Elektronen ein Atom besitzt und, da es insgesamt ladungsneutral sein muss, wie viele positiv geladene Protonen es besitzt.

Aus der Chemie ist jedoch bekannt, dass die Masse von Elementen mit ähnlicher Ordnungszahl sehr unterschiedlich sein kann: Wasserstoff: Helium : Lithium geht in der Ordnungszahl 1:2:3, in der Masse aber wie 1:4:7.

Thomsons Experimente zur Masse geladener Ionen zeigten, dass chemisch identische Elemente mit unterschiedlichen Massen auftreten. Neon z.B. überwiegend mit der 20-fachen Masse des Wasserstoffs, in geringen Anteilen aber auch mit der 22-fachen und noch seltener mit der 21-fachen Masse.

Erst die Entdeckung des Neutrons im Jahr 1932 brachte Klarheit. Neutronen sind ungeladene Teilchen mit einer sehr ähnlichen Masse wie die Protonen. Die chemischen Elemente existieren in verschiedenen Isotopen, die den gleichen Platz im Periodensystem einnehmen (gleiche Ordnungszahl Z_{\star} d.h. gleiche Elektronen- bzw. Protonenzahl), aber unterschiedliche Massen, d.h. unterschiedliche Neutronenzahlen haben.

Man unterscheidet die Isotope nach ihrer Massenzahl $A={\cal Z}+{\cal N}$ mit der Neutronenzahl N. Die oben genannten Neonisotope sind also 20 Ne, 22 Ne und ²¹Ne. Die Ordnungszahl verbirgt sich im chemischen Symbol Ne, da alle Neonatome immer 10 Protonen besitzen. Dieses Z=10 definiert den Namen 'Neon'.

Grenzen der klassischen Physik

Die Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts durchgeführten Experimente waren beeindruckend und zeigten den Aufbau der Atome. Vieles konnte jedoch nicht erklärt werden. Das Problem der diskreten Atomspektren und des breiten Schwarzkörperspektrums wurde bereits erwähnt. Aber auch das Rutherfordsche Atommodell hat einen Pferdefuß: Nach der Maxwellschen Theorie der Elektrodynamik müsste eine Ladung, die sich beschleunigt bewegt, eine Quelle elektromagnetischer Strahlung sein. Eine Kreisbewegung ist eine beschleunigte Bewegung, ein kreisendes Elektron müsste also Ener-

12 Atome und Moleküle

gie verlieren und in kürzester Zeit in den Atomkern stürzen. Dies scheint nicht der Fall zu sein, aber warum nicht?

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Quantisierung

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 das Planck'sche Strahlungsgesetz herleiten und seinen Zusammenhang mit quantisierter Strahlung erklären.

Ich kann wichtige Versuche zur Quantisierung (Photoeffekt, Compton-Effekt, Frank-Herz-Versuch, Millikan-Versuch, Spektrallinien) erklären und darstellen, wie diese eine Quantenhypothese unterstützen.

Ich kann das Modell aus den Bohr'schen Postulaten herleiten, es in relevanten Fällen anwenden und seine Grenzen erklären.

Overview

```
s.a. Demtröder 3, Kap. 3
  38.1 The Photoelectric Effect 1138
  38.2 Einstein's Explanation 1141
  38.3 Photons 1144
  Einschub: Planck-sches Strahlungsgesetz
  Eisnchub: Compton-Effelt & Strahlungsdruck und Impuls des Photons
  38.4 Matter Waves and Energy Quantization 1148
  38.5 Bohr's Model of Atomic Quantization 1151
  38.6 The Bohr Hydrogen Atom 1155
  38.7 The Hydrogen Spectrum 1160
  Einschub: Franck-Hertz-Versuch
  PLUS Planck'sches Strahlungsgesetz
  1 2 3 4 5
  https://www.spektrum.de/magazin/100-jahre-quantenthedsighephet
                                                                           <sup>3</sup> siehe phet
                                                                           <sup>4</sup> siehe phet
  https://www.spektrum.de/magazin/bedroht-diequantenverschraenkung-einsteins-theorie/
1002937
```

Überblick

Verschiedene Experimente haben Hinweise darauf geliefert, dass die Energie in einem Atom oder in einem Lichtstrahl *quantisiert* ist, d.h. nur diskrete,



wohldefinierte Werte annehmen kann. Die meisten Energien sind nicht möglich. In diesem Kapitel werden wir diese Experimente diskutieren und ihre Ergebnisse interpretieren.

Der Photoelektrische Effekt

Das zentrale und wichtige Experiment, das zur Quantenhypothese der Photonen führte, war der photoelektrische Effekt⁶. Bereits 1887 war bekannt, dass ultraviolettes Licht eine negativ geladene Platte eines Elektrometers entlädt, wobei Elektronen aus der Platte austreten.⁷ Phillip Lenard hat dieses Experiment verfeinert. Die ehemals negativ geladene Platte bildet als Kathode zusammen mit einer Anode und einer Spannungsquelle einen Stromkreis. Die beiden Elektroden sind in einem Vakuumkolben eingeschlossen. Ein Gas spielt also keine Rolle. Wenn Licht auf die Kathode fällt, fließt ein Strom durch den Stromkreis, der gemessen werden kann. Dieser Strom muss also von den Elektronen getragen werden, die sich im Glaskolben von links nach rechts und damit im Uhrzeigersinn durch den Aufbau in Abbildung XXX bewegen (technische Stromrichtung entgegen dem Uhrzeigersinn). Ohne Licht gibt es keine austretenden Elektronen und damit keinen Strom.

Lenard untersuchte 1902 den Zusammenhang zwischen der Potentialdifferenz ΔV der Spannungsquelle und der Stromstärke I im Stromkreis und der Lichtintensität und -frequenz $f=c/\lambda$. Er fand

- 1. Der Strom *I* ist proportional zur Lichtintensität.
- 2. Es gibt keine Verzögerung zwischen dem Einschalten des Lichtes und dem Beginn des Stromflusses.
- 3. Es gibt eine minimale Frequenz f_0 des Lichts, bzw. eine maximale Wellenlänge. Nur wenn das Licht diese Frequenz überschreitet (also blauer ist) fließt Strom. Dies kann nicht durch eine höhere Intensität kompensiert werden.
- 4. Die minimale Frequenz f_0 hängt von der Art des Metalls in der Kathode ab
- 5. Die Stromstärke I nimmt bei kleinen positiven Spannungen etwas zu. Bei großen Spannungen nimmt sie nicht mehr zu. Bei negativer Spannung wird die Stromstärke kleiner, bis bei einer Spannung $V=-V_{stop}$ kein Strom mehr fließt (V_{stop} ist hier also als positiv definiert).
- 6. Diese Grenzspannung V_{stop} ist unabhängig von der Lichtintensität.

Aus Sicht der klassischen Physik liefert die elektromagnetische Welle Energie, die im Metall in Form von Wärme gespeichert wird. Dies führt dazu, dass einige Elektronen die Austrittsarbeit überwinden und das Metall verlassen können. Dies wird als Glühemission bezeichnet und wurde beispielsweise in Röhrenfernsehgeräten genutzt.

Die Austrittsarbeit W ist für jedes Metall unterschiedlich. Die meisten Metalle schmelzen, bevor eine nennenswerte Anzahl von Elektronen die Austrittsarbeit überwinden kann. Wolfram (XXX) besitzt eine geeignete

⁶ Auch Photoeffekt bzw. genauer äußerer Photoeffekt gennannt

⁷ Diese austretenden Elektronen werden manchmal Photoelektronen genannt, sind aber völlig identisch mit allen anderen Elektronen.

Kombination aus niedriger Austrittsarbeit und hohem Schmelzpunkt und wird daher häufig als Glühwendel verwendet.

Einfache Berechnungen (Übung XXX) zeigen, dass die Energie eines Lichtstrahls auf zu viele Elektronen verteilt wird, so dass jedes Elektron sehr lange Energie sammeln müsste, um die Austrittsarbeit zu überwinden. Oder die Lichteinstrahlung konzentriert sich auf wenige Atome, die dann zu heiß werden. Es muss sich also beim Photoeffekt um etwas anderes als eine Glühemission handeln.

Stop-Spannung V_{stop}

Welche Information kann aus der Stoppspannung V_{stop} gewonnen werden? Die Austrittsarbeit W ist die Energie, die mindestens aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus dem Metall zu entfernen. Wird einem Elektron die Energie E_{elec} zugeführt, so hat es außen maximal die Energie

$$E_{kin}^{max} = E_{elec} - W (2.1)$$

die allein in der Bewegung des Elektrons steckt. Die freigesetzten Elektronen haben also eine Geschwindigkeitsverteilung, deren obere Grenze durch die Austrittsarbeit W bestimmt wird.

Je nach Potentialunterschied zwischen Kathode und Anode bewegen sich die austretenden Elektronen auf unterschiedlichen Bahnen. Eine positive Anode zieht Elektronen an. Mit zunehmender Anziehungskraft wandern auch Elektronen zur Anode, die sich ursprünglich in eine andere Richtung bewegt haben. Ab einer bestimmten Potentialdifferenz werden jedoch alle Elektronen gesammelt und der Strom erreicht einen Maximalwert.

Eine negative Anode stößt die Elektronen ab. Die Elektronen müssen gegen den Potentialberg laufen. Je negativer die Potentialdifferenz, d.h. je positiver V_{stop} , desto weniger Elektronen gelangen zur Anode. Die letzten Elektronen, die es noch zur Anode schaffen, sind die mit der maximalen kinetischen Energie, eben die mit $E_{kin}^{max}.$ Die Stoppspannung V_{stop} bestimmt also die Austrittsarbeit W:

$$V_{stop} = \frac{E_{kin}^{max}}{e} = \frac{E_{elec} - W}{e}$$
 (2.2)

Dies nennt man darum Gegenfeldmethode.

Klassische Deutung des Photoeffekts

Aus Sicht der klassischen Physik ist Beobachtung 1, d.h. die Intensitätsabhängigkeit, gut erklärbar. Beobachtung 5 kann ebenfalls mit der Austrittsarbeit erklärt werden. Für die Grenzfrequenz f_0 des Lichts und die Tatsache, dass diese auch durch hohe Lichtintensitäten nicht verschoben werden kann, gibt es kein klassisches Modell. Auch die Stoppspannung sollte klassischerweise von der Lichtintensität und damit von der Temperatur der Elektronen abhängen. Schließlich kann, wie oben diskutiert, das sofortige Einsetzen des Stromflusses nicht klassisch erklärt werden.

Einsteins Quantenhypothese

Im Jahr 1905, dem 'annus mirabilis', veröffentlichte Albert Einstein 4 wichtige Artikel:

- 1. Die Erklärung des photoelektrischen Effekts, die wir hier besprechen werden und für die er 1921 den Nobelpreis erhielt.
- 2. Die Erklärung der Brownschen Bewegung mit der Diffusionskonstante $D=\mu k_b T.$
- 3. Die spezielle Relativitätstheorie.
- 4. Die Masse-Energie-Äquivalenz mit $E=mc^2$.

Der entscheidende Punkt bei der Erklärung des Photoeffektes war die Annahme, dass die Energie einer Lichtwelle quantisiert ist. Es gibt eine kleinste mögliche Energiemenge und alles andere sind ganzzahlige Vielfache davon. Dieses Lichtquantum nennt man heute Photon. Es bewegt sich mit Lichtgeschwindigkeit. Die Energie E eines Photons hängt von der Frequenz ν der Lichtwelle ab

$$E = h \nu$$
 mit $h = 6.63 \cdot 10^{-34} J s = 4.14 \cdot 10^{-15} eV s$ (2.3)

mit der Planckschen Konstanten h.

Neben dieser Annahme der Quantelung der Energie sind noch zwei weitere nötig: Die Absorption und Emission von Licht erfolgt immer in ganzen Quanten. Und die Energie wird immer auf genau ein Elektron übertragen, nicht auf mehrere.

Für diese Quantenhypothese gibt es keine klassische Entsprechung. Wie wir sehen werden, reicht sie aber aus, um den Photoeffekt zu erklären.

Auf das Metall trifft Licht der Frequenz ν . Jedes Photon hat dabei die Energie $E=h\nu$. Bei der Absorption wird diese Energie auf genau ein Elektron übertragen. Wenn sie ausreicht, um die Austrittsarbeit zu leisten $(h\nu>W)$, kann das Elektron das Metall verlassen. Für die Grenzfrequenz des Lichtes gilt dann

$$\nu > \nu_0 = \frac{W}{h} \tag{2.4}$$

Dies ist eine scharfe Grenze, wie im Experiment beobachtet.

Höhere Lichtintensität bedeutet mehr Photonen, nicht Photonen mit höherer Energie. Es können also mehr Elektronen austreten, es kann mehr Strom fließen, aber nur, wenn die Grenzfrequenz überschritten wird, der Prozess also für ein einzelnes Photon ablaufen kann.

Die Stoppspannung V_{stop} ergibt sich aus der Energiedifferenz des Photons und der Austrittsarbeit, d.h.

$$V_{stop} = \frac{h\nu - W}{e} \tag{2.5}$$

Sie ist also insbesondere nicht von der Lichtintensität abhängig.

Schließlich ist die Absorption instantan. Das Elektron nimmt die Energie des Photons sofort auf, es kann sofort austreten und es gibt keine Zeitverzögerung zwischen dem Einfangen des Lichtes und dem Beginn des Stromflusses.

Die Quantenhypothese von Albert Einstein kann also den Photoeffekt vollständig erklären. Sie gilt als Startschuss für die moderne Physik.

Nebenbemerkung Auch nach unserer heutigen Überzeugung ist die Energie in einem Lichtstrahl in Photonen quantisiert, und auch alle anderen Annahmen finden heute noch Zustimmung. Wenn man aber genau ist, braucht man die Annahme der Quantisierung des Lichtfeldes nicht. Es genügt, dass das Elektron der Quantenmechanik unterliegt. In den üblichen Vorlesungen und Büchern über Quantenmechanik wird das Elektron als quantenmechanisches Objekt mit Operatoren beschrieben, aber das Lichtfeld bleibt klassisch. Dies wird als '1. Quantisierung' bezeichnet und führt z.B. zu Fermis Goldener Regel, die auch den Photoeffekt beschreibt. Erst in der '2. Quantisierung' wird auch das Lichtfeld quantisiert und es werden Effekte beschrieben, die nur durch Photonen erklärt werden können, z.B. 'Anti-Bunching'.

Plancks Erklärung der Schwarzkörperstrahlung

Hier reiche ich Max Plancks Erklärung der Schwarzkörperstrahlung nach. Er hat sie 1900 veröffentlicht und sie war die Grundlage für Einsteins Quantenhypothese. Max Planck nahm auch an, dass die Energie einer Lichtwelle gequantelt ist, ohne jedoch wirklich von Quanten zu sprechen.

Modendichte eines Resonators

Zunächst müssen wir die Modendichte einführen und berechnen. Diese Art der Berechnung wird später in der Festkörperphysik an verschiedenen Stellen immer wieder vorkommen.

Wir betrachten einen verspiegelten quaderförmigen Hohlraum der Kantenlänge L. In ihm bilden sich wie in einem Resonator stehende Lichtwellen aus. Für die Wellenlänge λ muss gelten

$$L=n_x \frac{\lambda}{2}$$
 bzw $k_x=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{n_x\pi}{L}$ (2.6)

mit $n_x > 0$. Der Wellenvektor ${\boldsymbol k}$ hat drei Komponenten

$$k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$
 (2.7)

Im dreidimensionalen k-Raum sind die möglichen Werte von k also die Punkte auf einem kubischen Gitter mit dem Abstand der Gitterpunkte π/L , wobei nur der positive Oktand erlaubt ist, also $n_{x,y,z}>0$. Diese Punkte sind die Moden des Resonators bzw. der Kavität. Um jeden Punkt gibt es einen würfelförmigen Raum im Volumen $(\pi/L)^3$, bzw. die Dichte der Punkte im k-Raum ist $(L/\pi)^3$.

Die Frequenz ν der Lichtwelle ist proportional zu k:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{c \, k}{2\pi} \tag{2.8}$$

Alle Moden im Frequenzintervall $(\nu, \nu + d\nu)$ liegen also in einer achtel 'Orangenschale' mit Radius $k=2\pi\nu/c$ und Dicke $dk=2\pi d\nu/c$. Die Anzahl der Moden ist damit Volumen durch Dichte, also

$$Nd\nu = \frac{4\pi k^2 dk}{8(L/\pi)^3}$$
 (2.9)

und die Modendichte im Frequenzraum, normiert auf das Volumen,

$$n(\nu)d\nu = \frac{Nd\nu}{V} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu \tag{2.10}$$

wobei ein zusätzlicher Faktor 2 wegen den beiden Polarisationsrichtungen des Lichts hinzugekommen ist.

Rayleigh-Jeans-Modell

Ein verspiegleter Hohlraum ist ein Schwarzkörper, wenn das Loch im Hohlraum nur klein genug ist. Dann steht das Lichtfeld im Innneren im thermischen Gleochhewicht mit den Wänden der Temperatur \mathcal{T} . Das vom Hohlraum emittierte Spektrum entspricht der Modendichte mal der mittleren Energie pro Mode.

In der klassischen Physik beträgt die mittlere Energie k_bT pro Mode⁸, das Spektrum also

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_b T d\nu \tag{2.11}$$

Das ist das Rayleigh-Jeans-Gesetz und beschreibt dem langwelleigen Teil des Schwarzkörper-Spewktrum gut. Problemamtisch ist die ν^2 -Abhängigkeit, die zur Difergenz des emittierte Leistung führt, der UV-Katastrophe.

Planck: Quantisierung!

Max Planck machte die Annahme, dass die Energie pro Mode ein Vielfaches von $h\nu$ sein muss, also

$$E = n h \nu \tag{2.12}$$

mit der von ihm eingefürhrten Konstante h. Das ist also eine Leiter von qäqzidtsiatncen Zuständen. Die Besetzungswharscheinlihckiet p(E) ist wie in der Thermodynamik durch die Bioltzman-Verteilung gegeben

$$p(E) = \frac{e^{-\frac{E}{k_b T}}}{Z} \tag{2.13}$$

mit der Zustandssumme ${\cal Z}$, die so ist, dass das Integral über p Eins ergibt. Damit ist das Spektrum

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \sum_{n} nh\nu \, p(nh\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_b T}} - 1} d\nu \qquad (2.14)$$

Dieses *Plancksche Strahlungsgesetz* beschreibt die Schwarzkörperstrahlung vollständig.

Nebenbemerkung Heute bezeichnet man Photonen als Bosonen, also als Quantenteilchen mit ganzzahligem Spin, die der Bose-Einstein-Statistik unterliegen. Für solche Teilchen gilt anstelle der Boltzman-Statistik die Besetzungswahrscheinlichkeit.

$$p_{BE}(E) = \frac{1}{Z} \frac{1}{e^{\frac{E}{k_b T}} - 1}$$
 (2.15)

Damit kann das Spektrum als Zustandsdichte mal Besetzungswahrscheinlichkeit mal Energie pro Photon geschrieben werden, d.h.

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \, h\nu \, p_{BE}(h\nu) \, d\nu \tag{2.16}$$

8 weil 2 Freiheitsgrade

Wiensches Strahlungsgesetz

Das Wiensche Strahlungsgesetz ergibt sich historisch rückblickend aus dem Planckschen Strahlungsgesetz für Photonenenergien viel größer als thermische Energien, also $h \nu \gg k_b T$ und damit

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{k_bT}} d\nu$$
 (2.17)

Wien hat dies natürlich ohne die Planck'sche Konstante, sondern mit der Wien'schen Verschiebungskonstante b geschrieben:

$$b = \frac{hc}{xk_b} \tag{2.18}$$

und $x \approx 4.965$ der Nullstelle eine Gleichung⁹.

⁹ siehe engl. Wikipedia

Photonen

Compton Streuung

Materiewellen

Teilchen im Kasten

Bohrsches Atommodell

Wellenfunktionen

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 das Konzept einer Materiewelle benutzen um Experimente mit Teilchen zu erklären, insbesondere deren statistischen Aspekte.

Overview

39 Wave Functions and Uncertainty 1170

39.1 Waves, Particles, and the Double-Slit Experiment 1171

39.2 Connecting the Wave and Photon Views 1174

39.3 The Wave Function 1176

39.4 Normalization 1178

39.5 Wave Packets 1180

39.6 The Heisenberg Uncertainty Principle 1183

¹ siehe phet

https://www.spektrum.de/magazin/komplementaritaet-und-welle-teilchen-dualismus/ 822095

Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik

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.

Overview

- s.a. Demtröder 3, Kap. 4
 - 40.1 The Schrödinger Equation 1194
 - 40.2 Solving the Schrödinger Equation 1197
 - 40.3 A Particle in a Rigid Box: Energies and Wave Functions 1199
 - 40.4 A Particle in a Rigid Box: Interpreting the Solution 1202
 - 40.5 The Correspondence Principle 1205
 - 40.6 Finite Potential Wells 1207
 - 40.7 Wave-Function Shapes 1212
 - 40.8 The Quantum Harmonic Oscillator 1214
 - 40.9 More Quantum Models 1217
 - 40.10 Quantum-Mechanical Tunneling 1220

 - 5.3 Harmonischer Oszillator 3

- 1 siehe phet
- ² siehe phet

Quantentheorie des H-Atoms

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 die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoff-Atom (ohne Spin und Magnetfeld) aufstellen, ihren Lösungsweg skizzieren und Eigenschaften der Lösung beschreiben.

Ich kann anhand des Stern-Gerlach-Versuchs den Spin des Elektrons erklären.

Overview

s.a. Demtröder 3, Kap. 5 41.1 The Hydrogen Atom: Angular Momentum and Energy 1231 41.2 The Hydrogen Atom: Wave Functions and Probabilities 1234 41.3 The Electron's Spin 1237 Inkl. Stern-Gerlach, Zeeman-Effekt 5.3 Spin-Bahn-Kopplung bei Wasserstoff 3 *** 5.5 Pauli-Prinzip5 Wdh 5 5.6 Addition von Drehimpulsen 6 Wdh 6 5.7 Helium 7 **

1 siehe phet

https://phet.colorado.edu/en/simulations/stern-gerlach

Die restlichen Atome des Periodensystems

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 Eigenschaften der Elemente und deren Anordnung im Periodensystem mit dem Schalenaufbau der Elektronen erklären.

Ich kann die Hund'schen Regeln aus dem Pauli-Prinzip motivieren und anwenden.

Ich kann die Eigenwerte und Eigenfunktionen eines Drehimpuls-Operators bestimmen, der die Summe aus zwei Drehimpuls-Operatoren mit (teilweise) bekannten Eigenwerten bildet.

Ich kann die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen magnetischen Momenten eines Atoms (ohne externes Magnetfeld) beschreiben und die sich daraus ergebende Verschiebung der Energien berechnen.

Overview

- s.a. Demtröder 3, Kap. 6
- 6.1 Das Periodensystem der Elemente 1 * (41.4 Multielectron Atoms; 41.5 The Periodic Table of the Elements)
 - 6.2 Atomare Term-Symbole2 * 2
 - 6.3* Hund'sche Regeln3 ***
 - 6.4 Kopplungsschemata von Drehimpulsen: LS und jj 4 **
 - 6.5 Vollständiges Termschema 5 * 5
 - 8.4 Feinstruktur-Aufspaltung [2] 4
 - 8.5 Natrium D Linien [2] 5

Schalenmodell

Rubidium Experiment

Atome in externen Feldern

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 den Einfluss eines externen Magnetfelds auf ein Atom beschreiben und für den Grenzfall schwacher Magnetfelder berechnen.

Overview

- 8.1 Landé-g-Faktor 1 * 1
 - 8.2* Anormaler Zeeman-Effekt 2 ***
 - 8.3 Paschen-Back-Effekt 3 * 3
 - 8.4 Stark-Effekt 4 * 4
 - 8.5 Kern-Spin-Resonanz (NMR) 5 Anw 5

Hyperfeinstruktur

https://phet.colorado.edu/en/simulations/stern-gerlach

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
 - 7.1 Einstein-Koeffizienten 1 ** (41.8 Stimulated Emission and Lasers 1252)
 - 7.2 Laser 2 ** (41.8 Stimulated Emission and Lasers 1252)
- 7.3* Quantenmechanik optischer Übergänge 3 Wdh (41.6 Excited States and Spectra
 - 7.4 Linienbreite 4 * 4
 - 7.5 Eigenschaften der Fourier-Transformation 5 * 5
 - 7.6 Röntgenstrahlung 6 ***
 - 9.5 Moseley'sches Gesetz 5

1 siehe phet

Chemische Bindung

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.

Overview

- s.a. Demtröder 3, Kap. 9
 - 10.1 Ionische Bindung [3] 1
 - 10.2 Kovalente Bindung [5] 2
 - 10.3 Metallische Bindung 3
 - 10.4 Van der Waals-Bindung [2] 4
 - 10.5 Wasserstoff-Brücken-Bindung 5

Elementare Anregungen in Molekülen

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.

Overview

s.a. Demtröder 3, Kap. 9

11.1 Rotation: IR Absorption [6] 1 11.2 Schwingung: IR Absorption [6] 2 11.3 Schwingung: Raman Streuung 3 11.4 Elektronische Anregung: Absorption 4 11.5 Elektronische Anregung: Fluoreszenz 5

