

# 1 Struktur der Atome

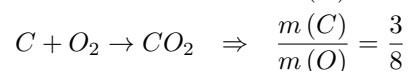
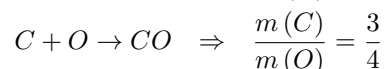
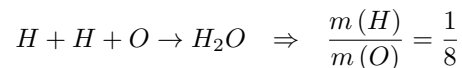
## 1.1 Historie

≈ 440 v. Christus: Leukipp und Demokrit: Die Materie besteht aus unendlich kleinen, gänzlich unteilbaren, raumfüllenden Partikeln: „Atomos“  $\alpha\tau\omega\mu\omega\varsigma$  („unteilbar“)

Leider damals nicht direkt überprüfbar, da Atome zu klein sind, um mit dem Auge sichtbar zu sein.

Auch nach Entdeckung des Mikroskops des Mikroskops nicht, da optische Auflösung durch Beugung begrenzt ist  $d \approx \lambda$

- 1803/08 Dalton: quantitative Analysen und Synthesen chemischer Verbindungen
  - alle elementaren Stoffe (chemische Elemente) bestehen aus kleinsten Teilchen, die man nicht mehr weiter zerlegen kann
  - Alle Atome des selben Elementes sind in Qualität, Größe und Masse gleich.  
Sie unterscheiden sich aber von den Atomen anderer Elemente  
⇒ Eigenschaften eines chemischen Elementes zurückgeführt auf Eigenschaften der Atome
  - Chemische Verbindung:  
ganzahlige Mengenverhältnisse der Elemente (Gesetz der konstanten Proportionen)



- 1811 Avogadro: (basierend auf Arbeiten von Gay-Lussac): Bei gleichem Druck und gleichen Temperaturen enthalten gleiche Volumen verschiedener Gase jeweils die gleiche Anzahl von Molekülen bzw. Atomen (Avogadro Gesetz)  
⇒ Definition des Mols („Stoffmenge“) bzw. des Molvolumens  $V_\mu$   
Normalbedingungen  $V_\mu (p = 1013 \text{ mBar}, T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}) = 22,414 \text{ L}$   
In dem Molvolumen befinden sich genau  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$  Atome/Moleküle  
heute: 1 mol entspricht der Stoffmenge, die genauso viel Atome/Moleküle wie 12 g Kohlenstoff (Isotop  $^{12}\text{C}$ ) enthält

Molmasse eines Atomes  $M_A = \underbrace{A}_{\text{Massenzahl}} \cdot 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Bsp:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol Helium} &\triangleq 4 \text{ g Helium} \\ 1 \text{ mol Sauerstoff } O_2 &\triangleq 32 \text{ g Sauerstoff} \end{aligned}$$

- 2. Hälfte des 19. Jhds Clausius, Maxwell, Boltzmann: Kinetische Gastheorie liefert Verständnis für mikroskopische Eigenschaften wie Druck, Temperatur, spezifische Wärme (Vorarbeiten: Bernoulli 1738)
- 1869 Mendelejew: Periodensystem der Elemente auf Grund Masse und chemischer Eigenschaften
- *Einschub: [http://jpsi.uni-muenster.de/~weinheim/lehre/ss11/atomphysik/pdf/physik4\\_ch1.pdf](http://jpsi.uni-muenster.de/~weinheim/lehre/ss11/atomphysik/pdf/physik4_ch1.pdf) (Seite 1 und 2) Empfehlung von <http://pdg.lbl.gov> für Teilcheninformationen*
- *Einschub: [http://jpsi.uni-muenster.de/~weinheim/lehre/ss11/atomphysik/pdf/physik4\\_ch1.pdf](http://jpsi.uni-muenster.de/~weinheim/lehre/ss11/atomphysik/pdf/physik4_ch1.pdf) (Seite 3: Vorbereitung des Experiments, dann Projektion des Mikroskop-Bildes)*
- 1905 Einstein interpretiert die Brownsche Molekularbewegung (Brown entdeckt 1828, das kleine Küglechen in Lösung, z.B. Fetteulsion, statistische Bewegung ausführen) als Stöße von Atomen bzw. Molekülen der Flüssigkeit mit den Kügelchen  $\Rightarrow k_B$  bzw.  $N_A$   
 $N_A = \frac{R}{k_B}$ 
  1.  $R$  aus spezifischer Wärme eines Gases, z.B.  $R = c_{p-C_V}$  oder aus Schallgeschwindigkeit
  2.  $k_B$  aus Brownscher Molekülbewegung
    - Allgemein:  $j_{Dif} = -D \frac{\partial n}{\partial x}$ ,  $D = \frac{k_B T}{6\pi \underbrace{\eta}_{\text{Viskosität}} \underbrace{r}_{\text{Kugelradius}}}$
    - Einstein  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ , dadurch  $k_B$  bestimmbar

## 1.2 Größe und Masse von Atomen

Naiv: Volumen eines Atoms  $V_a = d_a^3$

Bsp: Silizium:  $\varrho_{Si} = 2,33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ,  $A_{Si} = 28$ ,  $M_M 28,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$$V_a = \frac{V_M}{N_A} = \frac{M_M / \varrho_{Si}}{N_A} = \frac{28,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} / 2,33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} = 2 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = (2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 = \left( 2,7 \underbrace{\text{\AA}}_{\text{\AA ngström}} \right)^3$$

### 1.3 Röntgenbeugung am Kristall

Hier eindimensionale Betrachtung, dreidimensional in Festkörperphysik

(Abb A1)

Gangunterschied  $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = 2d \sin \alpha = n\lambda$  konstruktive Interferenz

(Abb A2)

charakteristische Röntgenlinien

(Abb A3)

Experiment:

$$n = 1 \quad d = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2} \text{Å}}{2 \sin 11^\circ} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 0,19} \text{Å} = \frac{0,71}{0,38} \text{Å} = 1,95 \text{Å} = 2,0 \text{Å}$$

$$n = 2 \quad d = \frac{2\lambda}{2 \sin \alpha} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2} \text{Å}}{\sin 21^\circ} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2}}{0,34} \text{Å} = \frac{0,71}{0,34} \text{Å} = 2,09 \text{Å} = 2,1 \text{Å}$$

Literaturwert für LiF:  $d = 2,014 \text{Å}$

Radius [Å]	He	Xe	
Van-der-Waals-Gleichung (siehe Übungsaufgabe)	1,33	1,72	verschiedene Methoden führen zu unterschiedlichen Ergebnissen  $\Rightarrow$ Atome sind keine starren Kugeln
Streuung	0,91	1,77	
Röntgenbeugung (bei tiefen Temperaturen)	1,76	2,20	

(Folie „Approximate diameters of atoms in condensed matter as a function of the atomic mass number“)

Sehr unterschiedlich schwere Atome  $\frac{m(\text{Xe})}{m(\text{He})} \approx 33$  haben alle etwa den gleichen Radius von etwa  $2 \text{Å}$

### 1.4 Quantelung der Ladung - das Elektron

In der 2. Hälfte des 19. Jhd entdecken Plücker (Prof U. Bonn) und Hittorf (Prof in Münster 1952-1889) Kathodenstrahlen und, dass

- Kathodenstrahlung unabhängig von der Gasfüllung sind (Abb A4)
- Kathodenstrahlung breitet sich gradlinig aus
- Gegenstände werfen Schatten
- werden in Magnetfeldern abgelenkt

1897 zeigt Thomson, dass die Kathodenstrahlen Elektronen sind und er misst  $\frac{q}{m}$  (Ladungs-zu-Massenverhältnis; Übungsaufgabe)

Generell: Atome bestehen aus geladenen Teilchen

- Gasentladung: Erscheinungen lassen sich durch elektrische und magnetische Felder ablenken
- Radioaktivität: negative Strahlung ( $\beta^-$ ) und positive ( $\alpha$ )
- elektrolytische Flüssigkeiten und Batterien
- Halleffekt

Da Atome neutral sind bestehen sie aus einer Kombination von negativen und positiven Teilchen.

1910: Bestimmung der Elementarladungsträger durch Milikan:  $-q_e = e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$

Experiment: Kathodenstrahlung und Beugung der Elektronen durch homogenes Magnetfeld (Helmholtz-Spule)

## 1.5 Messung von Atomen

Bis jetzt indirekt:  $M_a = \frac{M_M}{N_A}$

Jetzt direkte Messung über Ablenkung in elektrischen und magnetischen Feldern (Abb A5)

$\Rightarrow$  Kreisbahn und Radius  $r$

$$\frac{mv^2}{r} = qvB$$

$$m = \frac{qrB}{v}$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = qU$$

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

$$m = \frac{qrB}{\sqrt{2qU}} \sqrt{m} : \sqrt{m}^2$$

$$m = \frac{q^2 r^2 B^2}{2qU}$$

$$= \frac{qr^2 B^2}{2U}$$

Problem: verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten und Austrittswinkel aus der Quelle

Lösung „doppelfokussierendes Spektrometer“, z.B. Herzog-Mattauch, s. Übungsaufgabe

(Folie „Mattauch-Spektrometer“)

## 1.6 Aufbau der Atome

Thomsonsche Atommodell

$Z$  negative Ladungsträger (Elektronen) und  $Z$  schwere positive Ladungsträger füllen das Atomvolumen gleichmäßig aus („Rosinenkuchen“)

(Abb A6)

1911 Überprüfung durch Streuversuche

Idee: Benutze geladene Teilchen als Sonde, um mit Hilfe der Coulombwechselwirkung das Modell zu testen

$\alpha$ -Teilchen (aus radioaktivem Zerfall) 2fach positiv geladener Helium-Kern; im allgemeinen feste Energie beim  $\alpha$ -Zerfall

(Abb A7)

beweglicher Schirm mit Mikroskop zum Zählen der Lichtblitze ( $\alpha$ -Teilchen) in Abhängigkeit des Winkels

Erwartung:

(Abb A8)

kleine Ablenkung, da die vielen positiven und negativen Ablenkungen sich weitgehend kompensieren

Rutherford:

(Abb A9)

Sehr kleiner positiv geladener Atomkern in der Mitte  $\Rightarrow$  große Ablenkung, falls  $\alpha$  in Kernnähe vorbeifliegt

(Folie „Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen Rutherfords (Kreise), dem W.Q. für Coulombstreuung und dem Streuquerschnitt des Thomson-Modells“)

Experiment: große Streuwinkel treten auf; Winkelverteilung folgt  $\frac{dN}{d\Theta} \sim \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\Theta}{2}\right)}$  wie man es für punktförmigen Kern und Coulomb-Wechselwirkung erwarten würde (Vgl. mit Kometenbahnen und Gravitationswechselwirkung)

## 2 Quantelung der Strahlung und atomarer Anregung

### 2.1 Hohlraumstrahlung

(Abb. A10)

Hohlraumstrahlung, Schwarzkörperstrahlung (100% Absorptionsvermögen)

einfallendes Licht wird vollständig geschluckt, emittiertes Licht hängt von der Temperatur ab, z.B. rotglühendes Eisen (1000°C), Sonnenoberfläche (5700K), Universum (2,73K)

Ende des 19. Jhds lieferten die Experimente Spektren

1. kleine Frequenzen (langweilig):

Rayleigh-Jeans-Gesetz:

$$\text{Spektrale Strahlungsdichte } \varrho(\nu) = \frac{d^2 E}{dV d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

Problem: Energiedichte  $\rightarrow \infty$  für große Frequenzen

2. große Frequenzen  $\nu$  (kleine Wellenlängen)

$$\text{Wiensches Strahlungsgesetz } \varrho(\nu) \sim e^{-\alpha \frac{\nu}{T}}, \alpha = 4,8 \cdot 10^{-11} \frac{\text{K}}{\text{Hz}}$$

(Abb. A11)

1900 mißt Rubens komplettes Spektrum und zeigt es Plank

Herleitung des Rayleigh-Jeans-Gesetz

Bestimme die Anzahl der Eigenschwingungen (stehende Wellen) in einem Resonator der Größe  $a$

1. Eindimensional: Resonator der Länge  $a \Rightarrow n \frac{\lambda}{2} = a$ , mit  $\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \nu = \frac{c}{2a} n$

2. Dreidimensional: Kubus mit Kantenlänge  $a$ :  $\sqrt{n^2 + m^2 + l^2} \cdot \frac{\lambda}{2} = a$ ,  $\nu = \frac{c}{2a} \sqrt{n^2 + m^2 + l^2}$

$\Rightarrow$  Jedes Zahlentriplett  $(n, m, l) \in \mathbb{N}_0^3 \setminus \{(0, 0, 0)\}$  entspricht eine Eigenfrequenz

Betrachte Oktanten im  $n, m, l$ -Koordinatensystem

(Abb A12)

Jede Eigenfrequenz entspricht einem Koordinatenpunkt und einem Volumen  $1^3$

$\Rightarrow$  Die Anzahl der Eigenfrequenzen in der Kugelschale zwischen  $r$  und  $r + dr$  ist  $r^2 = n^2 + m^2 + l^2$ ,  $r \frac{\lambda}{2} = a$ ,  $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{cr}{2a} \Rightarrow r = \frac{2a\nu}{c}$

$$dN = dV = \underbrace{\frac{1}{8}}_{\text{Oktant, da } n, m, l \in \mathbb{N}_0^3} 4\pi r^2 dr = \frac{1}{2} \pi \left(\frac{2a}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{c^3}$$

$$\frac{dN}{V d\nu} = \frac{4\pi \nu^2}{c^3}$$

Muss noch Faktor 2 für die beiden möglichen Polarisationszustände der elektromagnetischen Strahlung berücksichtigen und betrachte auch Differenzial bezüglich Volumen

$$\frac{d^2 N}{dV d\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3}$$

Klassisch ist jede dieser Eigenschwingungen im Mittel mit der Energie  $k_B T$  besetzt

$$\varrho_{RJ}(\nu) = \frac{d^2 N}{dV d\nu} k_B T = \frac{d^2 E}{dV d\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T$$

Plank beschreibt Rubens' Schwarzkörperspektrum mit Plankschen Strahlungsgesetz

$$\varrho(\nu, T) = \underbrace{\frac{8\pi\nu^2}{c^3}}_{\text{Dichte der Eigenfrequenz}} \underbrace{h\nu}_{\text{Energie eines „Photons“}} \underbrace{\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}_{\text{Besetzungswahrscheinlichkeit}}$$

(Abb. A13)

$$\nu \rightarrow \infty: \varrho \sim e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \quad (\text{Wien})$$

$$\nu \rightarrow 0: e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 = \left(1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \dots\right) - 1 = \frac{h\nu}{k_B T}, \quad \varrho \sim \nu^2 \quad (\text{RJ})$$

$h$  heißt Planksches Wirkungsquantum:  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{Js}$

Zwei Monate später gelang Plank die Herleitung des Strahlungsgesetzes unter der Annahme, dass die Strahlung im Hohlraum in festen Energiestufen gequantelt ist  $E_n(\nu) = nh\nu$  („Geburt der Quantenphysik“)

Besetzungswahrscheinlichkeit der  $n$ -ten Stufe aus Boltzmann-Faktor:

$$e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}$$

$$\text{Übungsaufgabe } \langle E(\nu) \rangle = h\nu \langle n \rangle = h\nu \underbrace{\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}_{\text{Bose-Einstein-Statistik}}$$

(Folien zur Leuchtkraft, ... von Leuchtmitteln und der Erklärung durch das Planksche Strahlungsspektrum)

## 2.2 Photoeffekt

1. Versuch von H. Hertz 1887, Hallwachs 1895

(Abb A14)

1. Platte wird positiv aufgeladen  $\Rightarrow$  kein Effekt
2. Platte wird negativ aufgeladen  $\Rightarrow$  Platte entlädt sich in Sekunden
3. Platte wird negativ aufgeladen, aber UV-Anteil des Quecksilberlichts wird durch Glasplatte absorbiert  $\Rightarrow$  kein Effekt

2. Versuch von Lennard 1902

(Abb A15)

Messe  $U$  in Abhängigkeit der Wellenlänge

- $U$  hängt nicht von der Intensität ab
- keine messbare Verzögerung

Farbe	$\lambda$ (nm)	$\nu$ (Hz)	$U$ (V)
gelb	579,1		0,89
grün	546,1		1,02
blau 1	435,8		1,67
blau 2	406		1,89
blau 3	365,5		2,13

$$m = 4,24 \cdot 10^{-15} \text{Vs}$$

1905: Einstein deutet das Experiment zum Photoelektrischen Effekt:

- Licht tritt wie die Hohlraumstrahlung in Quanten auf mit der Energie  $E_\gamma = h\nu$
- Wenn ein Lichtquant auf die Metalloberfläche trifft, dann kann ein Photoelektron ausgelöst werden  $\Rightarrow$  nur Platte auf negativer Hochspannung wird entladen
- Kinetische Energie der Photoelektronen:  $E_{Kin} = h\nu - \underbrace{W_A}_{\text{Austrittsarbeit}}$  ; Austrittsarbeit beträgt typischerweise einige eV  $\Rightarrow$  ging bei Metallplatte nur mit UV-Licht
- 1922 Einstein erhält Nobelpreis für Erklärung des Photoelektrischen-Effekts

Teilchencharakter von elektromagnetischer Strahlung  $\Rightarrow$  Photonen müssen nicht nur definierte Energie, sondern auch definierten Impuls tragen z.B. Beweis durch Compton-Effekt

(Abb A16)

$$^{241}\text{Am}, E_\gamma = 60\text{keV}$$

$\theta$	$E'_\gamma$ exp.	$E'_\gamma$ erwartet
$0^\circ$	60keV	60keV
$180^\circ$	49keV	$\frac{60\text{keV}}{1 + \frac{60\text{keV}}{511\text{keV}} \cdot 2} = \frac{60\text{keV}}{1,22} = 49\text{keV}$

Interpretation

Photon trifft auf Elektron eines Atoms, ionisiert das Atom und gibt Impuls und Energie auf das freie Elektron, aber im Gegensatz zum Photoelektrischen Effekt ist das Photon noch da, es hat nur seine Richtung geändert und hat Energie verloren.

$$\gamma + e^- (E_{Kin} = 0) \rightarrow \gamma' + e^- (E'_{Kin})$$



(Wir vernachlässigen die Bindungsenergie des Elektrons)

Ordne Photon Impuls zu:

$$p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c} = \frac{h\nu}{c}$$

(Vgl. relativistische Energie-Impuls-Beziehung für Teilchen der Masse  $m$ :  $E_{tot} = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ )

Energiesatz

$$E_\gamma = E'_\gamma + E'_{Kin,e}$$

Impulserhaltung

longitudinal:

$$p_\gamma = p'_\gamma \cos \theta + p'_{e,\parallel}$$

transversal:

$$p'_\gamma \sin \theta = p'_{e,\perp} = \sqrt{p_e'^2 - p_{e,\parallel}^2}$$

...Übung...

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{E_\gamma}{m_e c^2 (1 - \cos \theta)}}$$

Zusammenfassung:

Elektromagnetische Strahlung tritt in Quanten (Photonen) auf mit

$$\begin{aligned} E_\gamma &= h\nu \\ p_\gamma &= \frac{E_\gamma}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \end{aligned}$$

## 2.3 Wellencharakter von Teilchen

Experiment: Beugung eines Elektronenstrahls an polychristaliner Substanz (Graf-fit)

(Abb A17)

1924: De Broglie macht Vorschlag, dass normale Materieteilchen ( $e^-$ ,  $p$ ,  $n$ , Atome, ...) auch Wellencharakter haben mit Wellenlänge

$$\lambda_{\text{de Broglie}} = \frac{h}{p}$$

(wie bei Photonen)

⇒ Funktioniert genauso mit allen bekannten Materieteilchen

## 2.4 Materiewellen

$$\psi(x, t) = ae^{i\left(\frac{2\pi t}{T} - \frac{2\pi x}{\lambda}\right)} = ae^{i(\omega t - kx)}$$

mit  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  und  $\omega = 2\pi\nu = \frac{E_{Kin}}{\hbar}$ ;  $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$

### 2 Probleme:

1. Welle ist völlig delokalisiert, zwischen  $x = -\infty$  und  $x = +\infty$  sind alle  $x$  gleichberechtigt. → zu Erfahrung mit Teilchen

2. Geschwindigkeit

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{\frac{E_{Kin}}{\hbar}}{\frac{p}{\hbar}} = \frac{\frac{p^2}{2m}}{p} = \frac{p}{2m} = \frac{mv}{2m} = \frac{v}{2}$$

⇒ Lösung: Wellenpakete  $\hat{=}$  Überlagerung verschiedener Wellen unterschiedlicher Frequenzen

z.B. (Abb A18)

⇒ Lokalisierung

Jetzt noch mehr Frequenzen ⇒ bessere Lokalisierung

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} a_k e^{i(\omega(k) - kx)} dk$$

z.B.

$$a(k) = a(k_0) e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\sigma_k^2}}$$

(Abb A19)

⇒ Wellenpaket ist räumlich lokalisiert mit  $\sigma_x = \frac{1}{\sigma_k}$

Ausbreitungsgeschwindigkeit des gaussförmigen Wellenpakets im Raum mit Gruppengeschwindigkeit:

$$\begin{aligned} v_G &= \frac{\partial \omega}{\partial k} = v \\ \underbrace{\sigma_x \sigma_p}_{p=\hbar k} &= \sigma_x \sigma_k \hbar = \hbar \end{aligned}$$

Korrektur zur Aufgabe E6

$$E_n(\nu) = nh\nu$$

$n$ -te Energiestufe, Boltzmannfaktor

$$e^{-\frac{E_n(\nu)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}n}$$

$$W_n = \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}n}}{\sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{kT}n'}}$$

(Abb A20)

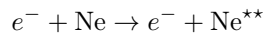
(Abb A21)

Beobachtung

1. Periodische Struktur des Stromes  $I$  als Funktion der Spammannung  $U_2$
2. Auswahl halber Hasscheiben, die mt der Nummer des Maximums übereinstimmen

Erklärung

Mit  $U_2$  erhöht sich die Energie des Elektronenstrahls. Ist die Elektronenenergie hoch genug, um ein Neon-Atom anzuregen, wird es angeregt

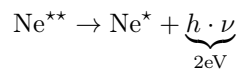


$\Rightarrow$  Das Elektron verliert die Anregungsenergie  $\Delta E$  und kann nicht mehr die Gegenspannung  $U_3$  überwinden.

Wird  $U_2$  weiter erhöht, können die Elektronen nach dem Stoß den Elektronenfänger wieder erreichen, bis die Energie ausreicht ein weiteres Atom anzuregen

$\Rightarrow$  periodische Struktur von  $I(U_2)$ ,  $\Delta E \approx 17$  bis  $20\text{eV}$

Helle Gasscheiben: Anregung auch nach  $\text{Ne}^{**}$ , das sich unter Aussendung von sichtbarem Licht nach  $\text{Ne}^*$  abregt



$\Rightarrow$  Die Energieemissionen von Atomen sind gequantelt, in Übereinstimmung mit der Beobachtung, das Atome diskrete Spektrallinien enthalten!

## 3 Das Wasserstoffatom

### 3.1 Bohrsche Atommodell (1913)

„Planetenmodell“:  $e^-$  kreist um Atomkern

(Proton bei H-Atom mit Ladung  $+e$ , siehe Rutherford)

Wie Planeten: Zentrifugalkraft = Coulombkraft

$$\begin{aligned}\frac{\mu v^2}{r} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad | \cdot \frac{r^2}{\mu v^2} \\ \Rightarrow r &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mu v^2}\end{aligned}\tag{1}$$

mit reduzierter Masse  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ ,  $r$ ,  $v$ : Relativbewegung

Klassisch ist jeder Radius  $r$  erlaubt.

Problem: Das Elektron auf seiner Kreisbahn wird durch die Coulombkraft immer zum Proton hin beschleunigt. Nach der Elektrodynamik sollte eine beschleunigte Ladung „Synchrotronstrahlung“ emittieren und damit schnell in den Kern stürzen ( $\rightarrow$  Übungsaufgabe)

Um dieses Problem zu umgehen, postulierte Bohr, dass der Drehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar$  sein muss.

$\Rightarrow$  Nur diskrete Werte für den Drehimpuls

$$l = r \cdot p = r\mu v = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots\tag{2}$$

$\Rightarrow$  Nicht jeder Radius ist erlaubt sondern nur bestimmte diskrete Werte

$\Rightarrow$  Energieabstrahlung in kleinen Portionen durch Synchrotronstrahlung ist nicht mehr erlaubt (vgl. mit Erklärung der Supraleitung)

$$r = \frac{n\hbar}{\mu v}\tag{3}$$

(1) = (3):

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mu v^2} = \frac{n\hbar}{\mu v} = \frac{n\hbar}{2\pi\mu v} \cdot \frac{v}{n\hbar}$$

$\Rightarrow$

$$v = \frac{e^2}{2\epsilon_0 n\hbar} = \frac{\alpha c}{n}$$

mit der „Feinstrukturkonstante“  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$

in (3)  $\Rightarrow$

$$r = \frac{nh^2 \varepsilon_0 n h}{2\pi \mu e^2} = n^2 a_0$$

mit dem Bohreschen Radius

$$a_0 = a_B = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} = 0,53 \text{Å}$$

Bemerkung: Das Bohrsche Postulat  $l = n\hbar$  klingt erst einmal sehr „ad-hoc“, es lässt sich aber im Nachhinein sehr elegant mit der Forderung begründen, dass die Elektronenwelle auf der Kreisbahn konstruktiv mit sich selbst interferieren muss.

$$\begin{aligned} \text{Umfang: } 2\pi r &= n\lambda_{\text{de Broglie}} = n \frac{h}{p} = n \frac{h}{\mu v} \\ l &= r\mu v = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \end{aligned}$$

(Abb A22)

Energie des gebundenen Wasserstoffatoms: Bindungsenergie  $E_B$ :

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \frac{\mu \alpha^2 c^2}{n^2} \\ E_{pot} &= \frac{-e^2}{4\pi \varepsilon_0 r} = \frac{-e^2}{4\pi \varepsilon_0 n^2 a_0} = \frac{-e^2 \pi \mu e^2}{4\pi \varepsilon_0^2 \underbrace{h^2}_{(\hbar 2\pi)^2}} \cdot \frac{1}{n^2} \\ &= \frac{-e^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 c^2} \cdot \frac{\mu c^2}{n^2} = \frac{-\mu \alpha^2 c^2}{n^2} = -2E_{kin} \end{aligned}$$

$$E_{pot} = -2E_{kin} \text{ (Virialsatz)}$$

$$\begin{aligned} E_B = E_{kin} + E_{pot} &= \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 \mu c^2}{n^2} - \frac{\mu \alpha^2 c^2}{n^2} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\mu \alpha^2 c^2}{n^2} = -13,6 \text{eV} \cdot \frac{1}{n^2} \end{aligned}$$

(Abb 23)

Übergangenergien zwischen Zustand  $n$  und  $m$

$$h\nu = \Delta E_B = 13,6\text{eV} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

(Folie mit Lyman-, Balmer- und Paschen-Serie; Experiment zur Balmer-Serie)

Die Übereinstimmung dieser Formel mit den experimentellen Daten ist sehr gut, z.B. bei der Balmer-Serie ( $n = 2, m \geq 3$ )

1885 fand J. J. Balmer heraus, dass die sichtbaren Wasserstofflinien folgender Formel genügen:

$$\lambda = A \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

mit  $A = 3,6456 \cdot 10^{-7}\text{m}$ .

nach Bohr für  $n = 2$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{2\pi \overbrace{hc}^{197\text{eVnm}}}{h\nu} = \frac{2\pi\hbar c}{13,6\text{eV} \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right)} = \frac{2\pi\hbar c}{13,6\text{eV} \frac{1}{4} \left( \frac{m^2-4}{m^2} \right)} \\ &= \frac{8\pi\hbar c}{13,6\text{eV}} \left( \frac{m^2}{m^2-4} \right) = \underbrace{\frac{8\pi \cdot 19,7\text{eVnm}}{13,6\text{eV}}}_{A=3,64 \cdot 10^{-7}\text{m}} \left( \frac{m^2}{m^2-4} \right) \end{aligned}$$

Aber es gibt noch ein weiteres Problem: Die klassische Beschreibung von Ort  $x$  und Geschwindigkeit  $v$  bzw. Impuls  $p$  ist nicht möglich, denn Materiewellen sind auch Wellen, so dass die Ortskoordinate zu einer Unschärfe des Impulses führt  $\sigma_x \cdot \sigma_p \approx \hbar$

Heisenbergsche Unschärferrelation

$$\begin{aligned} \sigma_x \sigma_p &\geq \hbar \\ \sigma_x \sigma_p &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta x \Delta p &\geq h \end{aligned}$$

Definitionsabhängig von  $\sigma_x, \sigma_p$  bzw.  $\Delta x, \Delta p$

Illustration an einer Welle (Beugung am Spalt)

(Abb A24)

⇒ Nach dem Spalt ist Wellenausdehnung in  $x$ -Richtung festgelegt auf  $\Delta x = b$   
 Durch die Beugung erhält die Welle eine Impulsverschmierung in  $x$ -Richtung  $\Delta p$   
 ⇒ Festlegung der Welle in Ortsraum führt zu Unschärfe des Impulses

### 3.2 Unbekannt?

### 3.3 Schrödinger-Gleichung und Wellenfunktionen

Wir wollen das Elektron durch eine „Wellenfunktion“  $\psi(\vec{x}, t)$  (s. Materiewelle) beschreiben und interpretieren  $P(\vec{x}) = |\psi(\vec{x}, t)|^2$  als die Wahrscheinlichkeit das Elektron am Ort  $\vec{x}$  vorzufinden. „Aufenthaltswahrscheinlichkeit“.

⇒  $P(\vec{x}) \geq 0$  und  $\int P(\vec{x}) d^3x = 1$  („Wahrscheinlichkeitsdichte“ oder Verteilungsfunktion)

⇒  $\int |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x$  muss endlich sein (= 1 nach Normierung)

Bemerkung: Die ebene Materiewelle mit festem Impuls  $\psi(\vec{x}, t) = Ae^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{x})}$  erfüllt dies nicht, wohl aber ein Wellenpaket (Also kein prinzipielles Problem hier)

Wir suchen nun eine „Quanten-Bewegungsgleichung“, die

1.  $\psi(\vec{x}, t) = Ae^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{x})}$  als Lösung enthält und
2. Energiegleichung (nicht-rel) ist:  $E = E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} = E_{kin} + V_{pot} = \frac{p^2}{2m} + V_{pot}$

Ableitungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) &= -i\omega \psi(\vec{x}, t) & | \cdot i\hbar \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) &= \hbar\omega \psi(\vec{x}, t) \\ \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) &= i\vec{k} \psi(\vec{x}, t) & | \cdot \frac{\hbar}{i} \\ \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) &= \hbar\vec{k} \psi(\vec{x}, t) = \vec{p} \psi(\vec{x}, t) \end{aligned}$$

$$E = \frac{p^2}{2m} + V_{pot}$$

Verlange allgemeine Gültigkeit von  $E \hat{=} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  und  $\vec{p} \hat{=} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \left( \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right)^2 + V_{pot} \right) \psi(\vec{x}, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\Delta}_{=(\vec{\nabla})^2} + V(\vec{x}, t) \right)}_{=:\hat{H} \text{ Hamilton-Operator}} \psi(\vec{x}, t)$$

„Schrödinger“-Gleichung

Falls  $V(\vec{x}, t) = V(\vec{x})$ , dann ist  $E$  nicht zeitabhängig

$\Rightarrow E\varphi(\vec{x}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} + V(\vec{x}) \right) \varphi(\vec{x})$  mit expliziter Zeitabhängigkeit  $\psi(\vec{x}, t) = e^{-i\omega t} \varphi(\vec{x})$  mit  $\omega = \frac{E}{\hbar}$

### 3.4 Einige Operatoren

Führe Operatoren für Ort  $\hat{x}$  und Impuls  $\hat{p}$  ein:

$$\begin{aligned} \hat{p} &= \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \\ \hat{E}_{pot} &= V(\hat{x}) \\ \hat{L} &= \hat{x} \times \hat{p} = \frac{\hbar}{i} (\hat{x} \times \hat{\nabla}) \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{in Kugelkoordinaten}) \end{aligned}$$

### 3.5 Teilchen im kugelsymmetrischen Potential

$$E_{pot}(x) = V_{pot}(r)$$

Laplace-Operator in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)}_{=:-\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}} + \underbrace{\frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}}_{=-\frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2} \end{aligned}$$



Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung

$$\begin{aligned}
 E\varphi(\vec{x}) &= \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \right) \varphi(x) \\
 &= \left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(r) \right) \varphi(x) \\
 &= \left( \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 + V(r) \right) \varphi(\vec{x}) \quad | \cdot 2mr^2 \\
 2mr^2 E\varphi(\vec{x}) &= \left( \hat{p}_r^2 \cdot r^2 + \hat{L}^2 + 2mr^2 V(r) \right) \varphi(\vec{x}) \quad | - \hat{L}\varphi(\vec{x}) - 2mr^2 E\varphi(x) \\
 -\hat{L}^2\varphi(\vec{x}) &= [r^2 \hat{p}_r^2 r^2 - 2mr^2 (E - V(r))] \varphi(\vec{x})
 \end{aligned}$$

Mache Produkansatz

$$\varphi(x) = R(r) Y(\vartheta, \varphi)$$

$$\begin{aligned}
 -\hat{L}^2 R(r) Y(\vartheta, \varphi) &= [r^2 \hat{p}_r^2 - 2mr^2 (E - V(r))] R(r) Y(\vartheta, \varphi) \\
 -R(r) \hat{L}^2 Y(\vartheta, \varphi) &= Y(\vartheta, \varphi) [r^2 \hat{p}_r^2 - 2mr^2 (E - V(r))] R(r) \quad | \frac{1}{R \cdot Y} \\
 \underbrace{-\frac{1}{Y(\vartheta, \varphi)} \hat{L}^2 Y(\vartheta, \varphi)}_{\text{nur von } \vartheta, \varphi \text{ abhängig}} &= \underbrace{\frac{1}{R(r)} [r^2 \hat{p}_r^2 - 2mr^2 (E - V(r))] R(r)}_{\text{nur von } r \text{ abhängig}}
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  beide Seiten sind unabhängig und damit konstant:

$$-\frac{1}{Y(\vartheta, \varphi)} \hat{L}^2 Y(\vartheta, \varphi) = c = \frac{1}{R(r)} [r^2 \hat{p}_r^2 - 2mr^2 (E - V(r))] R(r)$$

Lösungsskizze:

Linke Seite: Setze  $\hat{L}^2$  explizit ein und mache Produktansatz  $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$  und separieren nach den Variablen  $\Rightarrow$  Konstante  $c_2$  und verlangen die Explizite Erfüllung der Periodizität der Winkelfunktion (Eindeutig)

$\Rightarrow$  Feste Quantenzahlen  $l$  und  $m$  mit  $|m| \leq l$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} &= -c_2 \Phi(\varphi) \\
 \Phi(\varphi) &= ae^{\pm i\sqrt{c_2}\varphi} \\
 &\stackrel{!}{=} ae^{\pm i\sqrt{c_2}(\varphi+n2\pi)}
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$m := \sqrt{c_2} \in \mathbb{Z}$$

Rechte Seite:  $R$  gibt unendliche Reihe, die nur dann abbricht ( $\Rightarrow R$  wird quadratintegrierbar), wenn eine bestimmte Bedingung erfüllt ist.

Die Lösungen der linken Seite  $Y(\vartheta, \varphi, l, m) =: Y^{lm}(\vartheta, \varphi)$  heißen Kugelflächenfunktionen (Norm:  $\int |Y^{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$ ) und sind Eigenfunktionen von  $\hat{L}^2$ :  

$$\hat{L}^2 Y^{lm}(\vartheta, \varphi) = \underbrace{l(l+1)\hbar^2}_{=c} Y^{lm}(\vartheta, \varphi)$$

(Folie mit Abb 4.25 „Polardiagramme des Absolutquadrates der normierten Kugelflächenfunktionen“ und Tabelle 4.2 „Kugelflächenfunktionen“)

Die  $Y^{lm}(\vartheta, \varphi)$  sind ebenfalls Eigenfunktionen von  $\hat{L}_z$

$$\hat{L}_z \hat{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi) = m Y^{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Die  $Y^{lm}(\vartheta, \varphi)$  sind vollständig

Bemerkung: Quantisierung in  $L$  erfolgt automatisch bei der Schrödingergleichung! Warum?  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$

### 3.6 Das Wasserstoffatom

Setze  $V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Betrachte nur gebundene Zustände, d.h.  $E < 0$  oder  $E_{kin} < E_{pot} = V(r)$

Wegen Quadratintegrierbarkeit von  $R$  hängt  $R$  von einer natürlichen Zahl  $n \in \mathbb{N}$  ( $\mathbb{N} = \mathbb{N}_0 \setminus \{0\}$ ) und  $l \leq n-1$

$\Rightarrow$  Radialwellenfunktion  $R_{nl}(r)$

Nachtrag:

Lösung der Variablentrennung:  $c = \text{const}$ , aber auch  $c = l(l+1)\hbar^2$   
 Nochmals Kugelflächenfunktionen  $Y^{lm}$ ,  $Y_l^m$ ,  $Y_{lm}$   
 Normierung

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi := \int |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$$

Orthogonalität:

$$\int Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Vollständigkeit

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\vartheta', \varphi') Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \delta(\cos \vartheta - \cos \vartheta') \delta(\varphi - \varphi')$$

Damit lassen sich Funktionen auf einer Kugeloberfläche, d.h. Funktionen von  $\vartheta$  und  $\varphi$ , entwickeln (Bsp. Weltkarte, Himmelskarte, ...)

Sei  $f$  eine beliebige Funktion  $f: S^2 \rightarrow \mathbb{C}$ ,  $f: ([0, \pi[, [0, 2\pi[) \ni (\vartheta, \varphi) \mapsto f(\vartheta, \varphi)$

$$\Rightarrow f(\vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} f(\vartheta, \varphi) &= \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 f(\vartheta', \varphi') \delta(\cos \vartheta - \cos \vartheta') \delta(\varphi - \varphi') d\cos \vartheta' d\varphi' \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\vartheta', \varphi') \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\vartheta', \varphi') Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi' \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\vartheta', \varphi') Y_{lm}^*(\vartheta', \varphi') \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi'}_{=: c_{lm}} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

(Folien Himmelskarte, ... mit Anwendung der Kugelflächenfunktionen)

Lösung der Radialgleichung für  $V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  ( $= \frac{-e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r}$ )

Gesamtlösung hat folgende Wellenfunktion

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Beispiel:

$$\begin{aligned}
\psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \\
\psi_{2,0,0}(r, \vartheta, \varphi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \underbrace{\left( 2 - \frac{r}{a_0} \right)}_{\text{grad}(n-1)} \underbrace{e^{-\frac{r}{2a_0}}}_{e^{-\frac{r}{na_0}}} \\
\psi_{2,1,0}(r, \vartheta, \varphi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \underbrace{\cos \vartheta}_{l \neq 0: \vartheta\text{-Abhängigkeit}} \\
\psi_{2,1,\pm 1}(r, \vartheta, \varphi) &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \vartheta \underbrace{e^{\pm i\varphi}}_{m \neq 0: \varphi\text{-Abhängigkeit}}
\end{aligned}$$

Bestimme Energie des Grundzustandes ( $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$ ) mit stationärer Schrödinger-Gleichung

$$E\psi(r, \vartheta, \varphi) = \hat{H}\psi(r, \vartheta, \varphi) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\Delta}_{\text{in Kugelkoordinaten}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

$$\begin{aligned}
E_{1,0,0} &= \langle \psi_{1,0,0} | \hat{H} | \psi_{1,0,0} \rangle \\
&= \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \psi_{1,0,0}^*(r, \vartheta, \varphi) \hat{H} \psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi r^2 dr \\
&= - \int_0^\infty \int_{4\pi} \psi_{1,0,0}^* \left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi_{1,0,0} d\Omega r^2 dr \\
&= -4\pi \int_0^\infty \psi_{1,0,0}^* \left( \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\Delta_r}_{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi_{1,0,0} r^2 dr
\end{aligned}$$

Berechne zunächst

$$\begin{aligned}
\Delta_r \psi_{1,0,0} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \right] \\
&= -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{5/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \right] \\
&= -\frac{1}{r^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{5/2} \left( 2r e^{-\frac{r}{a_0}} - \frac{r^2}{a_0} e^{-\frac{r}{a_0}} \right) \\
&= -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{5/2} \left( \frac{2}{r} - \frac{1}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{1,0,0} &= -4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{5/2} \left( \frac{1}{a_0} - \frac{2}{r} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\frac{1}{a_0} \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{r}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \right) r^2 dr \\
&= -4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{5/2} \left( \frac{1}{a_0} - \frac{2}{r} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} + \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{5/2} \frac{e^{-\frac{r}{a_0}}}{r} \right) r^2 dr \\
&= -4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{7/2} \frac{1}{a_0} e^{-\frac{r}{a_0}} r^2 dr \\
&= -2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^5 \frac{\hbar^2}{m} \underbrace{\int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr}_{=2 \cdot \left( \frac{a_0}{2} \right)^3} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{m^2 \alpha^2 c^2}{\hbar^2} \\
&= -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2
\end{aligned}$$

Hilfsformeln:

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-\frac{r}{a_0}} dr = n \cdot a_0^{n+1}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar}{m\alpha c}$$

Generell:

$$E_{nlm} = -\frac{1}{2}mc^2\alpha^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6\text{eV}}{n^2}$$

(wie bei Bohr)

Notation:

Die Niveaus werden nach Hauptquantenzahlen  $n$  und Bahndrehimpulszahl  $l =$   
 $\begin{cases} 0, 1, 2, 3, 4, \dots \\ s, p, d, f, g, \dots \end{cases}$  benannt

QZ		Spektroskopische Notation
$n$	$l$	$nl$
1	0	1s
2	0	2s
2	1	2p
3	0	3s
3	1	3p
3	2	3d

Zusammenfassung:

Schrödingergleichung (Operatoren in nicht-relativistischer Energiegleichung)  $\rightarrow$   
 Quantisierung

Wasserstoffatom: Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$   
 Bahnimpuls QZ  $l = 0, 1, n - 1$   
 Magnet-QZ  $m = -l, -l + 1, \dots, l$

HQZ definiert Energie  $E_n = E_{nlm}$  ist  $N(n)$ -fach entartet  
 gleich in Energie

Entartungsgrad

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

Stimmt das alles so? Mache hochauflösende Spektroskopie

An Wasserstoff (Folie), hier an Natrium (Alkali: 1 Valenzelektron wie Wasserstoff)

## 4 Details des Wasserstoffatoms

### 4.1 Feinstruktur und Spin des Elektrons

Wir beobachten, dass bei der Natrium-D-Linie („Zebrastrifenbeleuchtung“) und weitere Natrium-Spektrallinien in Dubletts (Doppellinien) aufgespalten sind,

$$\lambda = \begin{cases} 589,0\text{nm} \\ 589,6\text{nm} \end{cases} \quad 10^{-3}\text{-Effekt}$$

Natrium ist ähnlich zu Wasserstoff: Alkali, 1 Valenzelektron in der 3s-Schale

Woran liegt das?

#### 4.1.1 Relativistische Korrekturen

Bei der Aufstellung der Schrödingergleichung hatten wir  $E_{kin} = \frac{p^2}{2m}$  nichtrelativistisch angesetzt, aber für Wasserstoffgrundzustand  $\Psi_{100}$  gilt:  $\langle v \rangle = \alpha c \approx \frac{c}{137}$

Relativistische Energie-Impuls-Beziehung:

$$E_{kin} + mc^2 = E_{tot} = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

( $m$  ist die Ruhemasse des Teilchens  $\Rightarrow E_{tot} = \gamma mc^2$ )

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 \\ &= mc^2 \left[ \sqrt{1 + \underbrace{\frac{p^2}{m^2 c^2}}_{=x}} - 1 \right] \\ &\approx mc^2 \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^4 c^4} - 1 \right] \\ &= \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} \end{aligned}$$

Entwickle  $f(x) = \sqrt{1+x}$  um  $x_0 = 0$

$$\begin{aligned}
f(x) &= f(0) + x \frac{\partial f}{\partial x}(0) + \frac{x^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(0) + \dots \\
\frac{\partial f}{\partial x} &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{1+x}} \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x}(0) = \frac{1}{2} \\
\frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{1}{(1+x)^{3/2}} \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(0) = -\frac{1}{4} \\
f(x) &= 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots
\end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Es gibt eine relativistische Korrektur der Energie von  $(\hat{p} \hat{=} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla})$

$$\Delta E = -\frac{p^4}{8m^3c^2} = -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \nabla^4$$

Müßte Schrödingergleichung um Term  $\Delta E$  erweitern und neue Lösungen  $\Psi'$  berechnen. Erwarte kleine Korrekturen!

Abschätzung des Effektes über

$$\begin{aligned}
\Delta E_{rel} &= \frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \langle \nabla^4 \rangle \\
&= \frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \int \Psi'^*_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \nabla^4 \Psi'_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) d\Omega r^2 dr \\
&= \frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \int \Psi^*_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \nabla^4 \Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) d\Omega r^2 dr + \overbrace{\int \underbrace{\delta\Psi}_{\Psi' - \Psi} \nabla^4 \delta\Psi d\Omega r^2 dr}^{O(\delta^2)}
\end{aligned}$$

(„Störungstheorie“)

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}
E_{nl} &= \underbrace{E_n}_{-\frac{1}{2}z^2\alpha^2 mc^2 \frac{1}{n^2}} - \Delta E_r(nl) \\
&= - \underbrace{\frac{1}{2}mc^2\alpha^2}_{=: R(\text{Rythbog-Konstante})} \frac{z^2}{n^2} \left( 1 - \underbrace{\frac{\alpha^2 z^2}{n} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right)}_{\text{rel. Korrektur}} \right) \\
&\quad \quad \quad = 13,6 \text{ eV}
\end{aligned}$$



⇒ Korrektur ist am größten, wenn  $n$  klein

$$\begin{aligned}\Delta E_r (n=1, l=0) &= 9 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \\ \Delta E_r (n=2, l=1) &= 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV}\end{aligned}$$

⇒ Nicht die Erklärung der  $Na$ -Doppellinien!

#### 4.1.2 Normaler Zeeman-Effekt

Ein Elektron auf einer klassischen Kreisbahn (s. Bohrsches Atommodell) hat ein magnetisches Bahnmoment  $\vec{\mu}$ , das senkrecht zur Bahnebene ist

$$\mu = IA = -e \frac{v}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{evr}{2} = -\frac{e}{2m_e} l$$

Definition:

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

(„Bohrsches Magnetron“)

⇒

$$\vec{\mu}_e = -\mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar}$$

In einem homogenen Magnetfeld  $\vec{B}$  (o.B.d.A.  $\vec{B} = (0, 0, B)$ ) ist die potentielle Energie dieses magnetischen Moment

$$E_{pot} = -\vec{\mu}_l \vec{B} = \mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar} \underbrace{\vec{B}}_{(0,0,B)^t} = \mu_B \frac{\overbrace{l_z}^{m\hbar}}{\hbar} B = \mu_B m B$$

⇒ Die „Magnetquantenzahl“  $m$  gibt die potentielle Energie in  $B$  an!

⇒ Wir erwarten, dass die Wasserstoffenergieniveaus im äußeren Magnetfeld in  $(2l+1)$ -Unterniveaus aufspalten. Die Größe der Abspaltung hängt nicht von den Quantenzahlen  $n$  oder  $l$  ab.

Bemerkung:  $(2l+1)$  ist immer ungerade, da  $l = 0, 1, 2, \dots$  zu  $Na$ -Doppellinie

Bemerkung: Diese Erwartung steht auch im Widerspruch zu den meisten Beobachtungen: Die meisten Spektrallinien von Atomen spalten im homogenen Magnetfeld anders auf, z.B. geradzahlige Anzahl von Unterniveaus („anormaler Zeeman-Effekt“)

Bemerkung: Wenn man die Atomniveaus über die Spektrallinien bestimmt, dann spielen noch „Auswahlregeln“ für die elektromagnetischen Übergänge eine Rolle, z.B.  $\Delta l = 1$ ,  $|\Delta m| = 1$ , siehe Kapitel 6

Bemerkung: Die Rotationssymmetrie des Wasserstoffproblems wird durch das äußere  $B$ -Feld explizit gebrochen

$\Rightarrow \vec{l}$  ist nicht erhalten

$\Rightarrow \vec{l}$  präzediert um die  $z$ -Achse, so dass  $|\vec{l}|^2 = l(l+1)\hbar^2$  und  $l_z = m\hbar$  konstant bleiben, aufgrund eines Drehmomentes  $\vec{D} = \vec{\mu}_l \times \vec{B}$

(Abb A25)

1921: Stern und Gerlach bestimmten die Ablenkung von Silberatomen im inhomogenen Magnetfeld (Silber 1 Valenzelektron in der  $5s$ -Schale,  $z = 47$ , Unterschalen der  $n = 1, 2, 3$ -Schalen sind voll besetzt, die 4. Schale ist voll besetzt, außer  $4f$ )

(Abb A26)

Experimentelles Ergebnis

(Abb A27)

Räumliche Doppelstruktur

$$\begin{aligned} E_{pot} &= -\vec{\mu} \vec{B} \\ \vec{F} &= -\vec{\nabla} E_{pot} = \mu \vec{\nabla} B \end{aligned}$$

Für Silber gilt  $l = 0$

$\Rightarrow$  Zusätzliches magnetisches Moment  
bezieht sich auf  $l$

1925: Goudsmit und Uhlenbeck schlagen vor, dass das Elektron einen Eigendrehimpuls („Spin“)  $s$  besitzt, der  $s = \frac{1}{2}$ ,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  als Eigenwerte hat  $\Rightarrow$  Aufspaltung wird verständlich!

### 4.1.3 ?

### 4.1.4 Einstein-de-Haas-Effekt 1915

Vorschlag: Einstein, Experiment: de Haas

(Abb A28)

Eisenzylinder wird durch äußere Spule bis zur Sättigungsmagnetisierung ( $B \approx 1,5\text{T}$ ) magnetisiert

Die Magnetisierung wird wesentlich durch die magnetischen Momente der Elektronenspins getragen  $M = N\mu_s$  ( $N$  ist  $\frac{1}{\text{Atom}}$ )

Jetzt wird das magnetische Feld  $B$  umgepolt  $\Rightarrow$  Spins klappen alle um

$$\Delta M = 2N\mu_s$$

$\Rightarrow$  Damit ist eine Drehimpulsänderung

$$\Delta S = 2Ns$$

verbunden. Wegen Gesamtdrehimpulserhaltung, erfährt der Eisenzyylinder eine Drehimpulsänderung  $\Delta L = -\Delta S$

$$L_{\text{vorher}} = 0, L_{\text{nachher}} = \Delta L = \underbrace{I}_{\text{Trägheitsmoment}} \cdot \underbrace{\omega}_{\text{Kreisfrequenz}}$$

$\Rightarrow$  Drehschwingung wegen rücktreibendem Drehmoment des Fadens, die messbar ist.

D.h. messe  $\omega$ , berechne  $I$ , kenne  $N \Rightarrow s$

$\Rightarrow \gamma_s = \frac{\mu_s}{s}$  „gyromagnetisches Verhältnis“

$\Rightarrow \mu_s \approx \frac{e}{m_e}$  während  $\gamma_l = \frac{e}{2m_e}$

Landé- $g$ -Faktor:  $\mu_s = g_s \mu_B \frac{s}{\hbar} \Rightarrow g_s = 2!$

$g_s = 2$  verständlich aus Dirac-Gleichung (KT II)

Noch genauer:  $g_s = 2,002\dots$  (Strahlungskorrekturen)

#### 4.1.5 Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur

Im Ruhesystem des Elektrons gilt:

Der „kreisende Kern“ mit  $q = +e$  erzeugt nach Biot-Sarvart-Gesetz am Ort des Elektrons ein Magnetfeld  $B$

Für einen stromdurchflossenen dünnen Leiter im Abstand  $r$  gilt

(Abb A29)

$$\vec{B}(r) = -\frac{\mu_0}{4\pi} I \oint_{2\pi} \underbrace{\frac{\overbrace{\vec{e}_r}^{\text{Einheitsvektor und } r\text{-Richtung}}}{r^2} \times d\vec{s}}_{\frac{2\pi r}{r^2}}$$

hier  $I = +\frac{eZv}{2\pi r}$

$$\vec{B}_l(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{eZ}{mr^3} \underbrace{\vec{l}}_{mvr}$$

Der Spin des Elektrons orientiert sich in diesem  $B$ -Feld

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\vec{\mu}_s \vec{B} = g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar} \frac{\mu_0 Ze}{4\pi m_e^2 r^3} \vec{l} \\ &= \frac{\mu_0 z e^2}{4\pi m_e^2 r^3} (\vec{s} \vec{l}) \\ \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m_e}\end{aligned}$$

Transformiert man wieder zurück ins Laborsystem, so erhält man einen weiteren Faktor  $\frac{1}{2}$  (Thomas-Faktor)

$$\Delta E = \frac{\mu_0 z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} \vec{s} \vec{l}$$

$\vec{s} \vec{l}$  aus Vektoraddition der Drehimpulse  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}$

$$\begin{aligned}\vec{j} &= \vec{l} + \vec{s} \\ |\vec{j}^2| &= |(\vec{l} + \vec{s})^2| \\ j(j+1)\hbar^2 &= l(l+1)\hbar^2 + s(s+1)\hbar^2 + 2\vec{l} \vec{s} \\ \vec{s} \vec{l} &= \frac{1}{2} \left( j(j+1) - l(l+1) - \underbrace{s}_{\frac{1}{2}}(s+1) \right)\end{aligned}$$

2 Möglichkeiten:  $l \pm \frac{1}{2}$  für  $j \Rightarrow$  Dubletts

(Abb A30)

$\Rightarrow$  2 Möglichkeiten: Maximale  $z$ -Projektion des Gesamtdrehimpulses Ist immer  $= l + \frac{1}{2}$  oder  $l - \frac{1}{2} \Rightarrow j = l \pm \frac{1}{2}$

Wenn  $j = l \pm \frac{1}{2}$  gewählt ist, hängt  $\vec{s} \vec{l}$  nur noch von  $l$  ab.

$\Rightarrow \langle \frac{1}{r^3} \rangle$ -Erwartungswert ausrechnen.

Zusammen mit relativistischer Korrektur ergibt sich:

$$E_{n, \underbrace{j}_{l=\pm \frac{1}{2}}} = \underbrace{E_n}_{-\frac{1}{2}mc^2 z^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2}} \left( 1 - \frac{z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right)$$

## 4.2 Anormaler Zeeman Effekt

Jetzt: unter Berücksichtigung zweier magnetischer Momente

magnetischer Bahnmoment  $\mu_l$

Spin  $\mu_s$

Ist das äußere Magnetfeld  $\vec{B}$  schwächer als die Feinstruktur (das die  $e$ -Bewegung erzeugende  $B$ -Feld), so bleibt  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$  erhalten ( $j$  bleibt gute Quantenzahl)

$$\begin{aligned}
 \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_s &= \vec{\mu}_j = \frac{-e}{2m_e} (\vec{l} + g_s \vec{s}) \\
 \langle \mu_j \rangle &= \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{j}}{|\vec{j}|} \quad (\vec{\mu}_j \text{ präzediert um } \vec{j}) \\
 &= \frac{-e}{2m_e} \left( \frac{\vec{l} \cdot \vec{j}}{|\vec{j}|} + 2 \frac{\vec{s} \cdot \vec{j}}{|\vec{j}|} \right) \\
 &= \frac{-e}{2m_e} \underbrace{\frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}}_{g_j} \cdot \underbrace{|\vec{j}|}_{?}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \vec{s} &= |\vec{j} - \vec{l}|^2 \\
 \vec{l} \cdot \vec{j} &= \frac{1}{2} (\vec{j}^2 + \vec{l}^2 - \vec{s}^2) \\
 &= \frac{1}{2} [j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)] \hbar^2 \\
 \vec{s} \cdot \vec{j} &= \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)] \hbar^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta E_B &= -\langle \mu_j \rangle_z B \quad \text{wenn } \vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix} \\
 &= -m_j g_j \mu_B B \\
 g_j &= 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}
 \end{aligned}$$

## 4.3 Hyperfeinstruktur

Bei sehr genauer und „dopplerfreier“ Spektroskopie (Spektroskopie an gekühlten Atomen, Sättigungsspektroskopie,...) kann man die Aufspaltung des Wasserstoffgrundzustandes in 2 Linien beobachten.

Magnetische Wechselwirkung des Kernmagnetmomentes  $\mu_I$  aufgrund des Kernspins  $I$  mit dem durch das Elektron am Kern verursachte Magnetfeld (und Wechselwirkung des  $\mu_s$  und  $\mu_I$ )

(... 2 Vorlesungen fehlen ...)

## 5 Mehrelektronenatome

Auffüllen der einzelnen Unterschalen geht nicht immer bis zur maximalen  $l$ -Quantenzahl ( $l_{max} = n - 1$ ) wegen der Energie der Niveaus, z.B. wird zuerst 4s und dann 3d besetzt. Bei sehr viel mehr Elektronen kommt es aber wieder zu einer Wiederherstellung der erwarteten Niveauabfolge, d.h. 3d liegt tiefer als 4s

### Übergangselemente (Metalle in fester Form)

- Innere Schalen werden aufgefüllt, z.B. 3d-Unterschale für Scandium ( $Z = 21$ ) bis Zink ( $Z = 30$ )
- Innere Elektronen können leicht angeregt werden zu Valenzelektronen  
 $\Rightarrow$  chemische Mehrwertigkeit  
 z.B. Fe, Co, Ni sind 2- und 3-wertig  
 z.B. Mn ist 2-, 3-, 4-, 6- und 7-wertig  
 Anwendung als Oxidationsmittel  
 Kaliumpermanganat:  $\text{K Mn O}_4^{+I+VII-VIII} \xrightarrow{\text{reduziert}} \text{Mn}^{+II}$  (die römischen Ziffern stellen die Oxidationszahlen dar)
- Beispiel: Seltene Erden (Lanthaniden) Lanthan ( $Z = 57$ )  $\rightarrow$  ( $Z = 71$ ) Lutetium  
 Kommen als Salze vor, Oxidationszahl  $+III$  4f-Unterschale wird aufgefüllt, Valenzschale ist 6s  $\Rightarrow$  chemisch sehr ähnlich, so dass das Lebenswerk von v. Welsbach um 1900 war, chemische Trennmethode zu entwickeln

**Bemerkung:** Abgeschlossene Schalen ergeben kugelsymmetrische Edelgaskonfigurationen (vgl. Vollständigkeitsrelationen der  $Y_{lm}$ ) Gesamtspin  $S = 0$ , Gesamtdrehimpuls  $J = 0$

$\Rightarrow$  die zuletzt eingefüllten äußeren Elektronen sehen abgeschirmtes Kernpotential

**Beispiel:** Alkaliatom, z.B. Natrium ( $Z = 11$ )

Na:  $\underbrace{1s^2}_{\text{k-Schale abgeschlossen}} \underbrace{2s^2 2p^3}_{\text{l-Schale abgeschlossen}} \underbrace{3s}_{\text{äußere „Valenzelektronen“}}$

Die äußeren „Valenzelektronen“ sehen effektive Kernladung  $Z_{eff} = 11 - 10 = 1$ , wenn es weiter weg vom Kern ist und sieht  $Z = 11$  in Kernnähe

⇒ Ähnlich zu Wasserstoffatom!

**Bemerkung:** Da die wasserstoffähnlichen Wellenfunktionen mit  $\frac{a_0}{Z}$  skalieren (hier  $Z = Z_{eff}$ ) sind alle Atome ähnlich groß!

**Bemerkung** Valenzelektronen sind chemisch aktiv und immer ähnlich tief gebunden (5-10eV)

Generell: die Valenzelektronen bestimmen Platz im Periodensystem

**Bemerkung** Für die chemische Bindung ist noch die 2. Hund'sche Regel interessant:  $e^-$  einer Unterschale koppeln zu maximalem Gesamtspin  $S$ .

Das heißt die  $3e^-$  der 2p-Unterschale im Stickstoff (N,  $Z = 7$ )  $\uparrow\uparrow\uparrow$

Die Elektron-Elektron Abstoßung bevorzugt eine antisymmetrische Wellenfunktion, da dann die Elektronen im Mittel weiter auseinander sind.

Da die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein muss, ist die Spinwellenfunktion symmetrisch.

## 6 Atome in äußeren Feldern

### 6.1 Elektromagnetische Übergänge - Atome und elektromagnetische Wellen

Übergänge von einem Niveau  $i \rightarrow f$  unter Emission bzw. Absorption eines Photons der Frequenz  $\nu = \left| \frac{E_f - E_i}{h} \right|$

Quantenmechanik und Experimente: nicht alle energetisch möglichen Übergänge finden statt, bzw. viele sind um viele Größenordnungen unterdrückt.

Bevorzugt: „Elektrische Dipolübergänge“ (siehe zeitabhängige Störungstheorie; Schrödingergleichung:  $\hat{p} \rightarrow \hat{p} + q \underbrace{\hat{A}}_{\text{em. Feld}}$ )

Matrixelement

$$M_{fi} \sim \int \psi_f^*(\vec{x}) \vec{x} \psi_i(\vec{x}) d^3x$$

Erinnerung: klassischer Dipol:  $q\vec{x}$

Das Dipolmatrixelement verbindet Zustände (Wellenfunktionen) unterschiedlicher Parität.

Die Parität ist die Symmetrie unter der Raumspiegelung  $\hat{P}: \vec{x} \rightarrow -\vec{x}$

Wasserstoffwellenfunktionen sind Eigenfunktionen auch zu  $\hat{P}$  und besitzen die Parität  $(-1)^l$ .

Die elektrische Dipolstrahlung hat  $\Delta l = \pm 1$ , bzw.  $\Delta L = \pm 1$ ; keine Spinänderung  $\Delta s = 0$ , bzw.  $\Delta S = 0$

### Beispiel H

(Abb A31)

Bedingung:  $|\psi(r_1, r_2)|^2 = |\psi(r_2, r_1)|^2$

Vertauschungsoperator  $\hat{V} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$

Aus Bedingung oben  $\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = e^{i\varphi} \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$

Es gilt aber auch  $\hat{V}^2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \underbrace{\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{= e^{i2\varphi} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}$

Paritätsoperator  $\hat{P}: \vec{x} \rightarrow -\vec{x} \quad \hat{P}^2 = 1$

**Linienbreite aufgrund der Lebensdauer** Heißenberg'sche Unschärferelation

$$h\Delta\nu \cdot \Delta t = \Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

Hier  $\Delta t = \tau$ : „mittlere Lebensdauer“

(Abb A32)

$$\Rightarrow I \sim |E|^2 \sim e^{-\frac{t}{\tau}} \cos^2 \omega_0 t$$

$N_0$ -Atome in einem angeregten Niveau nach einer Zeit  $t$  befinden sich noch  $N(t)$  Atome im angeregten Zustand:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

„mittlere Lebensdauer“, Halbwertszeit  $t_{1/2}$

$$\tau = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \approx \frac{t_{1/2}}{0,69}$$

$$N(t_{1/2}) = \frac{1}{2} N_0$$

$$P(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\langle t \rangle = \tau$$



(Abb A33)

(Abb A34)

$$F(\omega) \sim \frac{\Gamma/2}{\Gamma^2/4 + (\omega - \omega_0)^2}$$

$$\begin{aligned}\Delta\omega &= \Gamma = \frac{1}{\tau} \\ \tau\Delta\omega &= 1 \quad | \cdot \hbar \\ \underbrace{\tau\Delta\omega\hbar}_{\Delta E} &= \hbar\end{aligned}$$

Typische Lebensdauer  $\tau = 10^{-8}\text{s}$

$$\Rightarrow \Delta\omega = 2\pi\Delta\nu = \frac{1}{\tau} = 10^8\text{s} = 100\text{MHz}$$

a) (spontane) Emission eines angeregten Atomzustandes.

Betrachte vereinfachtes System aus 2 atomaren Niveaus

(Abb A35)

Emission eines Photons der Energie  $h\nu = E_2 - E_1$

$$\text{Rate } W_{21}^{sp} = A \cdot N_2$$

$N_2$ : Anzahl der angeregten Atome im oberen Niveau

$A$ : Einsteinscher  $A$ -Koeffizient.  $A = \frac{1}{\tau}$

b) (induzierte) Absorption

Vergleiche Beersches Gesetz  $I(x) = I_0 \cdot e^{-\frac{x}{\mu}}$

(Abb A36)

$$\text{Rate } W_{12}^{ind} = B_{12}\varrho N_1$$

$N_1$ : Anzahl der Atome im unteren Niveau

$\varrho$ : spektrale Energiedichte

$B_{12}$ : Einsteinscher  $B$ -Koeffizient

c) Induzierte Emission

Aus thermodynamischen Überlegungen zur Planckschen Strahlungsformel forderte Einstein 1917 ebenso die induzierte Emission

(Abb A37)

phasen- und richtungsgleiche Emission eines 1. Photons (gleicher Frequenz)

$$\text{Rate } W_{21}^{ind} = B_{21}\varrho N_2$$

Beziehung zwischen den  $B$ -Koeffizienten

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$$

$g_1, g_2$ : statistische Gewichte  $\hat{=}$  Anzahl der entarteten Zustände, z.B.  $g_1 = 2$  für  $j = \frac{1}{2}$

weiterhin  $A = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}$

Im thermischen Gleichgewicht folgen  $N_1, N_2$  einer Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

(Abb A38)

$$\frac{W_{12}^{ind}}{W_{21}^{ind}} = \frac{B_{12} \varrho N_1}{B_{21} \varrho N_2} \underset{\substack{g_1 = g_2 \\ \text{o.B.d.A.}}}{=} e^{\frac{h\nu}{k_B T}} > 1$$

Induzierte Absorption überwiegt immer induzierten Emissionen im thermodynamischen Gleichgewicht

$\Rightarrow$  Will man die induzierte Emission zur Lichtgewinnung (Laser) nutzen, so muss man vom thermischen Gleichgewicht abweichen und eine Besetzungsinversion erreichen:  $N_2 > N_1$

Laser (Light amplification by stimulated emission of radiation)

Grundsätzlicher Aufbau eines Lasers

(Abb A39)

Spiegel:

1. Auswahl einer speziellen Laserwellenlänge unter mehreren Möglichkeiten (Resonator)
2. Erhöhung der Intensität von  $\varrho$

**Laserprinzip** (Abb A40)

Laserschwelle

$$\underbrace{(W_{21}^{ind} - W_{12}^{ind})}_{\sim (N_2 - N_1) \varrho B} \cdot t_w$$

$t_w$ : Verweildauer  $t_w = \frac{L}{c} \cdot \frac{1}{1-R}$

$c$ : Mediumlichtgeschwindigkeit

$R$ : Reflektivität des Spiegels

(Folie & Experiment Stickstoff-Laser)

(Folie & Experiment Helium-Neon-Laser)

## 7 Moleküle