

Integrierter Kurs Ia Experimentelle Quantenmechanik Zusammenfassung

Vorlesung von
PROF. DR. JASCHA REPP
im Sommersemester 2012
Überarbeitung und Textsatz in LyX von
ANDREAS VÖLKLEIN



Stand: 10. November 2012

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Entwicklung der Quantenmechanik | 1 |
| 1.1 | Meilensteine der Entwicklung der Quantenmechanik | 1 |
| 1.2 | Grundlagen der Quantenmechanik | 1 |
| 2 | Ein Elektron im Kernfeld: Wasserstoff | 2 |
| 2.1 | Lösungen der Schrödingergleichung für Coulomb-Potential | 2 |
| 2.2 | Feinstruktur, Hyperfeinstruktur und Lamb-Verschiebung | 2 |
| 2.3 | Wechselwirkung mit Feldern | 3 |
| 3 | Mehrere Elektronen im Kernfeld | 4 |
| 3.1 | Fermionen, Bosonen und das Pauli-Prinzip | 4 |
| 3.2 | Helium-Atom | 4 |
| 3.3 | Alkali-Atome | 4 |
| 3.4 | Drehimpulskopplung | 5 |
| 3.5 | Hund'sche Regeln und das Periodensystem | 5 |
| 4 | Moleküle | 6 |
| 4.1 | Das Wasserstoff-Molekül H_2 | 6 |
| 4.2 | Chemische Bindung und Hybridisierung | 6 |
| 4.3 | Rotation und Schwingungen | 6 |

1 Entwicklung der Quantenmechanik

1.1 Meilensteine der Entwicklung der Quantenmechanik

- Schwarzkörperstrahlung $\Rightarrow \Delta E = h\nu$ (Planck)
- Photoelektrischer Effekt $\Rightarrow \Delta E = h\nu$
- Compton-Effekt \Rightarrow Röntgenstrahlung zeigt Teilchencharakter: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$
- de-Broglie-Wellenlänge: $\lambda = \frac{h}{p}$
- Davisson, Germer: Elektronenbeugung
- Stern, Gerlach: Quantisierung der Ausrichtung des magnetischen Momentes

1.2 Grundlagen der Quantenmechanik

$$\begin{array}{ll} \varepsilon_0 = h\nu & \Rightarrow E_{\text{op}} = \mathbf{i}\hbar\partial_t \\ \vec{p} = \hbar\vec{k} & \Rightarrow \vec{p}_{\text{op}} = -\mathbf{i}\hbar\vec{\nabla} \end{array}$$

Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + V(\vec{r},t)\psi = \mathbf{i}\hbar\partial_t\psi = E\psi$$

Messprozess: Observablen, Wahrscheinlichkeitsinterpretation und Kollaps von ψ

2 Ein Elektron im Kernfeld: Wasserstoff

2.1 Lösungen der Schrödingergleichung für Coulomb-Potential

- Zentralpotential \Rightarrow Separation der Variablen
 - Drehimpulserhaltung
 - Winkelteil \Rightarrow Eigenfunktionen Y_{lm} mit $\hat{L}^2 = \hbar^2 (l+1)l$ und $L_z = m_l \hbar$
 - Entartung bezüglich m_l
- Radialteil für Coulomb-Potential
 - zufällige Entartung für l (Radialteil hängt trotzdem von l ab)
- Quantenzahlen:

$$n = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

- Energie:

$$E = -E_{\text{Ry}} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \qquad E_{\text{Ry}} \approx 13,6 \text{ eV}$$

- Atomorbitale: $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$
- Zusätzlich: Spin des Elektrons $s = \frac{1}{2}$, $m_s = -\frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2}$, $g_s \approx 2$
Einheitliche Algebra für alle quantenmechanischen Drehimpulse

2.2 Feinstruktur, Hyperfeinstruktur und Lamb-Verschiebung

- Feinstruktur: Wechselwirkung zwischen Spin und Bahndrehimpuls
Kommt aus der Relativistik
+ weitere relativistische Korrekturen
- Spin-Bahn-Kopplung: Spin und Bahndrehimpuls möglichst antiparallel
- Lamb-Shift: QED-Effekt
- Hyperfeinstruktur: Wechselwirkung zwischen Kernmoment und Elektronenhülle

$$\Delta E_{\text{HFS}} \approx \mu\text{eV}$$

2.3 Wechselwirkung mit Feldern

- Statisch
 - Zeeman: $\Delta E = \mu_B g_s \vec{B} \frac{\vec{s}_{\text{op}}}{\hbar}$; analog bei \vec{l} bzw. \vec{j} ($g_l = 1$, $g_s \approx 2$, $1 \leq g_j \leq 2$)
 - Stark: quadratischer Effekt; linear bei Entartung bezüglich l
→ generiert Superpositionszustände
- oszillierende Felder, also Wechselwirkung mit Licht
 - Einstein-Koeffizienten: A_{ik}, B_{ki}, B_{ik} mit $B_{ik} = B_{ki}$
Laser durch Besetzungsinversion
 - optische Auswahlregeln
Elektrischer Dipol: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l \in \{0, \pm 1\}$ (einfachster Fall)
 - Linienbreiten
 - ▷ endliche Lebensdauer → Lorentz mit $\Gamma \sim \frac{1}{\tau}$
 - ▷ Doppler → Gauß → kann durch 2 Photonenabsorption eliminiert werden
 - ▷ Stoß → Abhängig vom Druck → eliminierbar

3 Mehrere Elektronen im Kernfeld

3.1 Fermionen, Bosonen und das Pauli-Prinzip

- Quantenmechanische Teilchen sind ununterscheidbar \Rightarrow Beschreibung durch *eine* Wellenfunktion
- Fermionen: halbzahliger Spin
jeder quantenmechanische Zustand ist maximal *einfach* durch Fermionen besetzbar
 \Rightarrow Pauli-Verbot
- Fermi-Dirac-Verteilung

$$n(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1}$$

- Fermionen: Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch gegenüber Vertauschung von je zwei Teilchen
 \rightarrow Antisymmetrie entweder in Spin- oder im Ortswellenfunktion

| | | |
|-----------------|---|-----------|
| antisymmetrisch | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$ | Singulett |
| symmetrisch | $\uparrow\uparrow$ | Triplett |
| | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$ | |
| | $\downarrow\downarrow$ | |

- Korrelation der Elektronen hängt von der Symmetrie der Ortswellenfunktion ab \Rightarrow Austausch-Wechselwirkung und Austausch-Energie

3.2 Helium-Atom

- getrennte Singulett- und Triplett-Systeme bei unterschiedlicher Energie
- optische Auswahlregeln verbieten Intersystemübergänge
- weniger streng bei schwereren Atomen durch die L - S -Kopplung

3.3 Alkali-Atome

- einfaches Modell: Abschirmung der Kernladung durch innere Schalen
- Wasserstoffähnlich, Aufhebung der l -Entartung

3.4 Drehimpulskopplung

leichte Atome: L - S -Kopplung $\xrightarrow{\text{kontinuierlicher \Ubergang}}$ schwere Atome: j - j -Kopplung

3.5 Hund'sche Regeln und das Periodensystem

- Schalenmodell, Schalen K, L, M, \dots
- Hund'sche Regeln geordnet nach Priorität:
 1. Volle (Unter-)Schalen $\Rightarrow S = 0, L = 0$
 2. $S = \max$
 3. $L = \max$
 4. $<$ halb voll: $J = |L - S|$; $>$ halb voll: $J = L + S$

4 Moleküle

Born-Oppenheimer-Näherung

4.1 Das Wasserstoff-Molekül H_2

1. generiere Molekülorbitale aus Atomorbitalen, zum Beispiel mit LCAO
→ bindende (=gerade ψ) und antibindende (=ungerade ψ) Zustände
2. generiere Mehrteilchen- ψ aus Einteilchen- ψ
Besonderheit für H_2 : Heitler-London-Ansatz

Energieschemata für Molekülorbitale:

TODO: Abb4

4.2 Chemische Bindung und Hybridisierung

Kovalente Bindung $\xrightarrow{\text{Übergang}}$ Ionische Bindung

TODO: Abb4 (nochmal) + Abb5

- Hybridisierung: sp, sp^2, sp^3
- Van-der-Waals-Wechselwirkung
- Pauli-Abstoßung

4.3 Rotation und Schwingungen

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1)$$

$$\Delta E < 1 \text{ meV}$$

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

$$\Delta E = 1 - 300 \text{ meV}$$

elektronische Vibrations- und Schwingungsübergänge bedingen einander

→ Franck-Condon-Prinzip