

## Zusammenfassung vom 18. und 20.10.05

Strahlung von Körpern im thermischen Gleichgewicht hängt in charakteristischer Weise von Temperatur T und Frequenz ν der (elektromagnetischen) Strahlung ab. Typische Beobachtungsgrößen sind: Leistung pro Fläche oder Energieflussdichte (Energiedichte mal Flussgeschwindigkeit)

Für die spektrale Verteilung der Energiedichte bei der Temperatur T hat Planck 1900 zunächst folgende allgemeine, bzw. auf Naturkonstanten zurückgeführte Gesetzmäßigkeit erraten bzw. in einem „Akt der Verzweiflung“ rationalisiert:

$$\frac{c_1 \nu^3}{\exp(\frac{c_2 \nu}{T}) - 1} = \rho_T(\nu) d\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1} d\nu \quad (P_\nu)$$

Konstanten: c=Lichtgeschwindigkeit, k=Boltzmannkonstante, H=Planck-Konstante

Mit  $\nu \cdot \lambda = c$  (sowie  $d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$ ) folgt als Wellenabhängigkeit :

$$\rho_T(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda kT}) - 1} d\lambda \quad (P_\lambda)$$

Abgeleitete Strahlungsgesetzmäßigkeiten sind:

- a) Stefan-Boltzmann Temperaturabhängigkeit der Gesamtstrahlung (nach Integration über alle Frequenzen/Wellenlängen)

$$R(T) = \sigma T^4 \quad (S - B)$$

$$\text{mit der Konstanten: } \sigma = \frac{2\pi^5 K^4}{15C^2 h^3} = 5.67 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2} \frac{1}{K^4}$$

- b) Wien'sches Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_{\max} \bullet T = 0.2014 \frac{hc}{k} \text{ folgt aus: } \frac{d\rho(\lambda)}{d\lambda} = 0 \quad (W_{\lambda T})$$

- c) Rayleigh-Jeans Strahlungsverteilung (Näherung für  $h\nu \ll kT$ )

$$\rho_T(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \quad (R - J)$$

- d) Wien's Strahlungsverteilung (Näherung für  $h\nu \gg kT$ )

$$\rho_T(\nu) d\nu = \alpha \nu^3 \exp(-\frac{\gamma\nu}{T}) \text{ oder:} \\ \rho_T(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu \exp(-\frac{h\nu}{kT}) d\nu \quad (W)$$

$\alpha, \gamma$  von Wien eingeführte Konstanten, von Planck konkretisiert.

In allen Formen der Strahlungsverteilung,  $(P_v)$ ,  $(R-J)$ ,  $(W)$  sind die Anteile zu verstehen als:  
 $8\pi v^2/c^3$ : Anzahl der Zustände von elementaren Oszillatoren (Moden) im Einheitsvolumen.  
 $hv/(\exp(hv/kT)-1)$ : Energie, die auf die Oszillatoren-Moden zu verteilen ist.

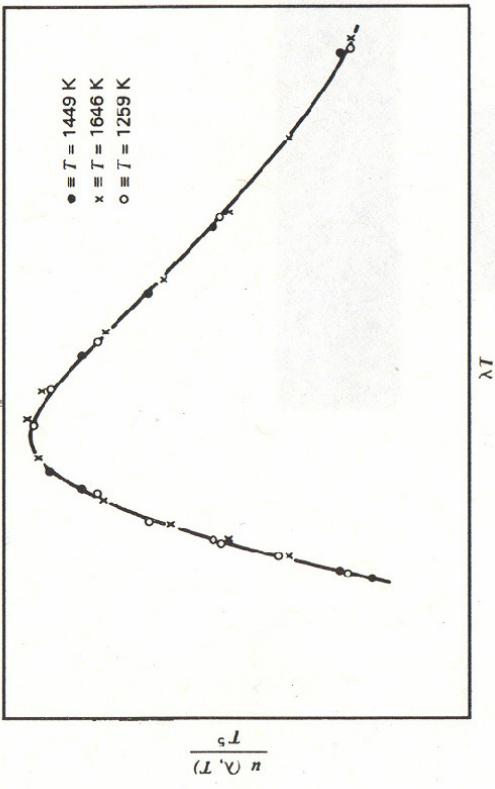
Beachte: Für kleine Energien ( $hv < kT$ )  $(R-J)$  entspricht sie der mittleren thermischen Energie:  $kT$ .  
 Bei großen Energien ( $hv > kT$ )  $(W)$  geht sie mit dem Boltzmann-Faktor  $\exp(-hv/kT)$  gegen Null.

Letzteres ist nicht mit klassischen Sachverhalten in Einklang, sondern erforderte die radikale Annahme Planck's (Akt der Verzweiflung): Strahlung einer Frequenz  $v$  kann nur in endlichen Energiequanten  $E=hv$  emittiert und absorbiert werden.

Die Planck'sche Strahlungsverteilung ( $P_\lambda$ )  
 mit Wien's Verschiebungsgesetz ( $W_{\lambda T}$ )  
 ermöglicht die Darstellung einer  
 universellen Strahlungsverteilung

$$f(\lambda T) = \frac{\rho_T(\lambda)}{T^5}$$

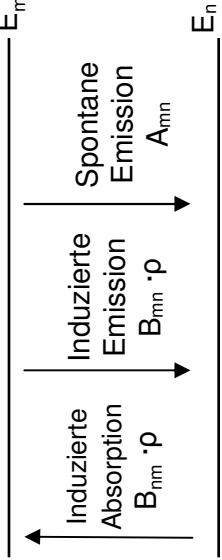
aufgetragen als Funktion des Produktes  $\lambda T$ .



## Zusammenfassung vom 25. und z. T. 27.10.05

- Einstein's heuristische Überlegungen (1916/17) zur Begründung der Planck'schen Strahlungsformel (s. Demtröder „Ex. Phys. 3“, Kapitel 7.4)  
 Entscheidende (naheliegende) Annahmen von Einstein:
    - „Moleküle“ im strahlenden Hohlraum haben diskrete Energieniveaus  $E_n, E_m$  (gemäß Bohr-Atommodell (1913), wird später behandelt)
    - Die in der Abbildung gezeigten drei Prozesse führen zu Übergängen zwischen den Energiezuständen mit den angegebenen Wahrscheinlichkeiten. ( $\rho$  ist die gesuchte Energiedichte des induzierenden Strahlungsfeldes)
    - Im Gleichgewicht ist die Zustandsbesetzung durch die Boltzmann-Verteilung: proportional  $\exp(-E_n/kT)$  bestimmt
    - Lichtquantenhypothese:  $E_m - E_n = h\nu_{nm}$
- Im Gleichgewicht (gleiche Anzahl Übergänge  $n \rightarrow m$  und  $m \rightarrow n$ ) folgt aus Ratengleichungen:

$$\rho = \frac{A_{mn} / B_{mn}}{\frac{B_{nm}}{B_{mn}} \exp\left(\frac{E_m - E_n}{kT}\right) - 1}$$



Durch Anpassung an die bekannten (näherungsweisen) Strahlungsformeln, z. B. für hohe ( $E_m - E_n = h\nu_{mn} \gg kT$ ) Energien, folgt:

$$\boxed{\frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}}$$

$$\text{also die Planck Formel } \rho_T(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1} \quad (P_\nu)$$

Die Zahl der Strahlungsmoden pro Volumeneinheit und Frequenzintervall war:  $(\frac{8\pi\nu^2}{c^3})$ . Damit:

$$\frac{A_{mn}}{8\pi\nu^2 / c^3} = B_{mn} \bullet h\nu$$

oder in Worten: die spontane Übergangswahrscheinlichkeit pro Mode ist gleich der induzierten, wenn das Strahlungsfeld genau ein Lichtquant  $h\nu$  enthält. Mit zunehmender Lichtquantenzahl  $n\nu$ , wächst die induzierte relativ zur spontanen Emissionsrate proportional zu  $n$  (Zahl der Photonen an).

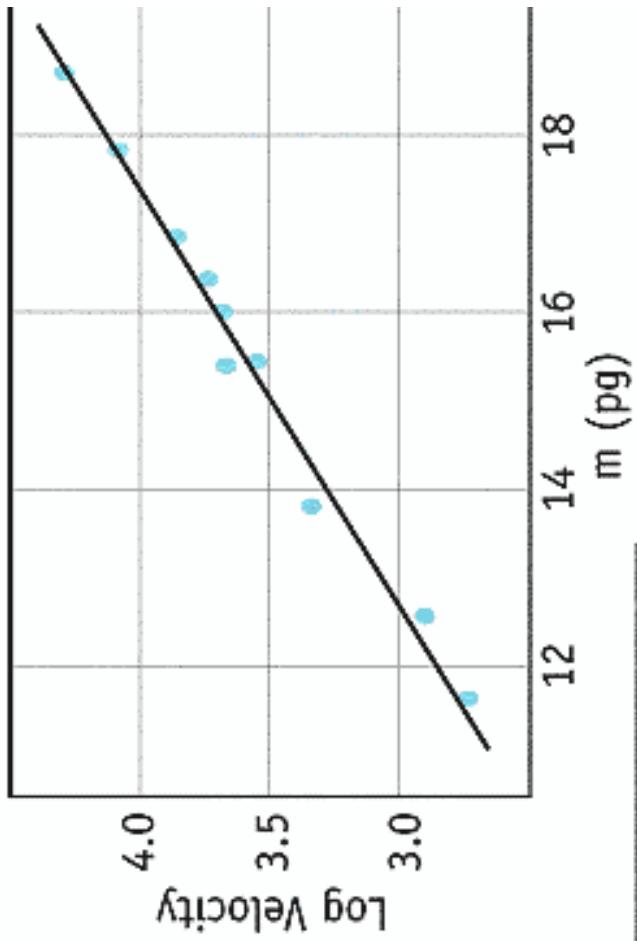
1. CMB; Kosmische Hintergrundstrahlung oder cosmic microwave background  
Das in der Vorlesung gezeigte Bildmaterial ist verfügbar unter:  
<http://wmap.gsfc.nasa.gov> sowie unter: WMAP mission data bei:  
<http://lambda.gsfc.nasa.gov>
2. CMB-Überblick; Kosmische Hintergrundstrahlung oder cosmic microwave background  
Das in der Vorlesung gezeigte Bildmaterial ist verfügbar unter:  
<http://wmap.gsfc.nasa.gov> sowie unter: WMAP mission data bei:  
<http://lambda.gsfc.nasa.gov>

Leseempfehlung: Überblicksartikel „Nachhall des Urknalls“; G. Börner in Phys. Journal 4  
(2005) Nr. 2, 21-27

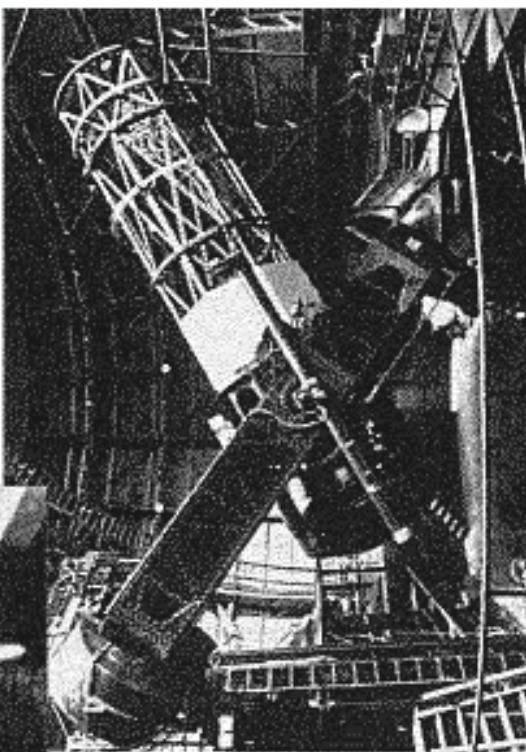
Wesentliche Beobachtungs-Befunde:

- a) Perfektes Planckspektrum bei  $T = 2.725 \pm 0.001$  K  
homogene, isotrope Strahlung als besondere Kennzeichen. Erlaubt Rückschluß auf Alter des Universums:  $13.7 \times 10^9$  Jahre
  - b) Charakteristische Temperaturanisotropie bei ausreichend genauer Messung.
    - Temperatur-Unterschiede  $\Delta T$  von der Größenordnung  $10^{-5}$  K.  
Notwendig und ausreichend für Massekonzentration in Galaxien und Sternen.
    - Größe der Raumwinkel gleicher Temperatur ( $\sim 1^\circ$ ).Die ermittelte Fleckengröße gleicher Temperatur enthält Aussage über Form der Raum-Zeit Struktur (flach) des Universums
- Weitergehende Analyse der CMB-Anisotropie erlaubt wichtige Rückschlüsse auf die Richtigkeit bzw. Notwendigkeit der Abänderung des kosmologischen Modells sowie die Festlegung der eingehenden Parameter.

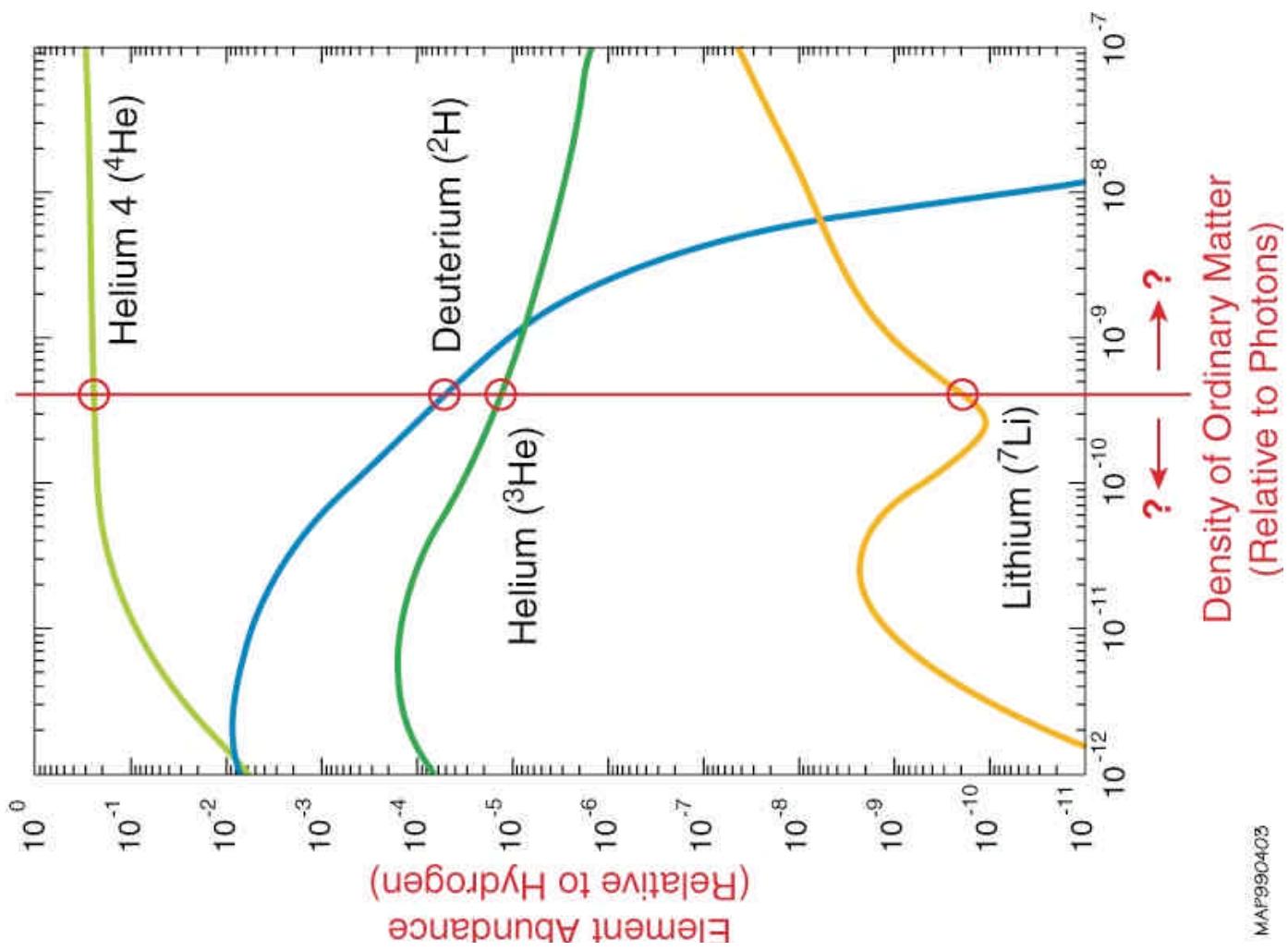
# DISCOVERY OF EXPANDING UNIVERSE



Edwin Hubble



Mt. Wilson  
100 Inch  
Telescope



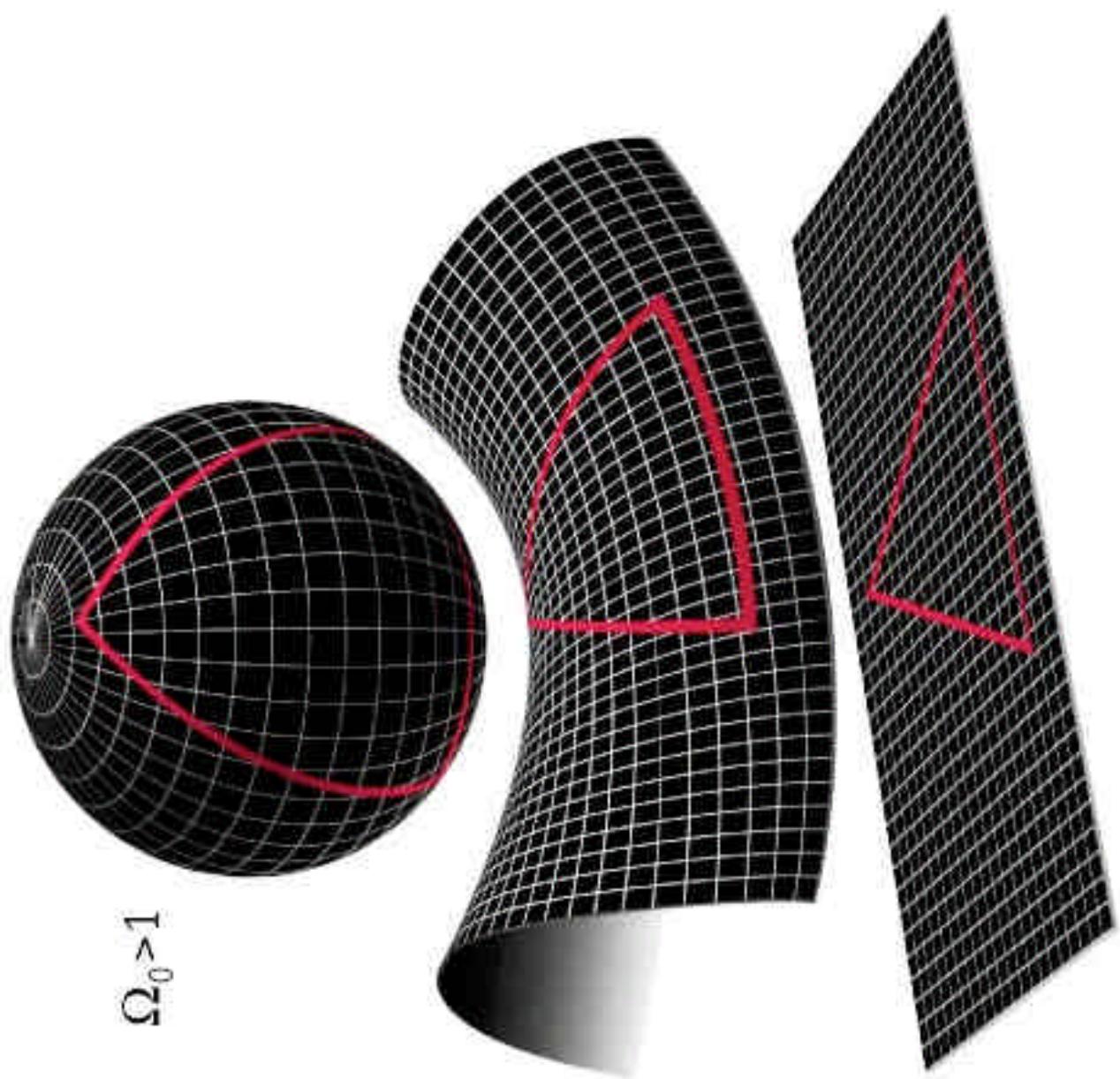
MAP990403

Density of Ordinary Matter  
(Relative to Photons)

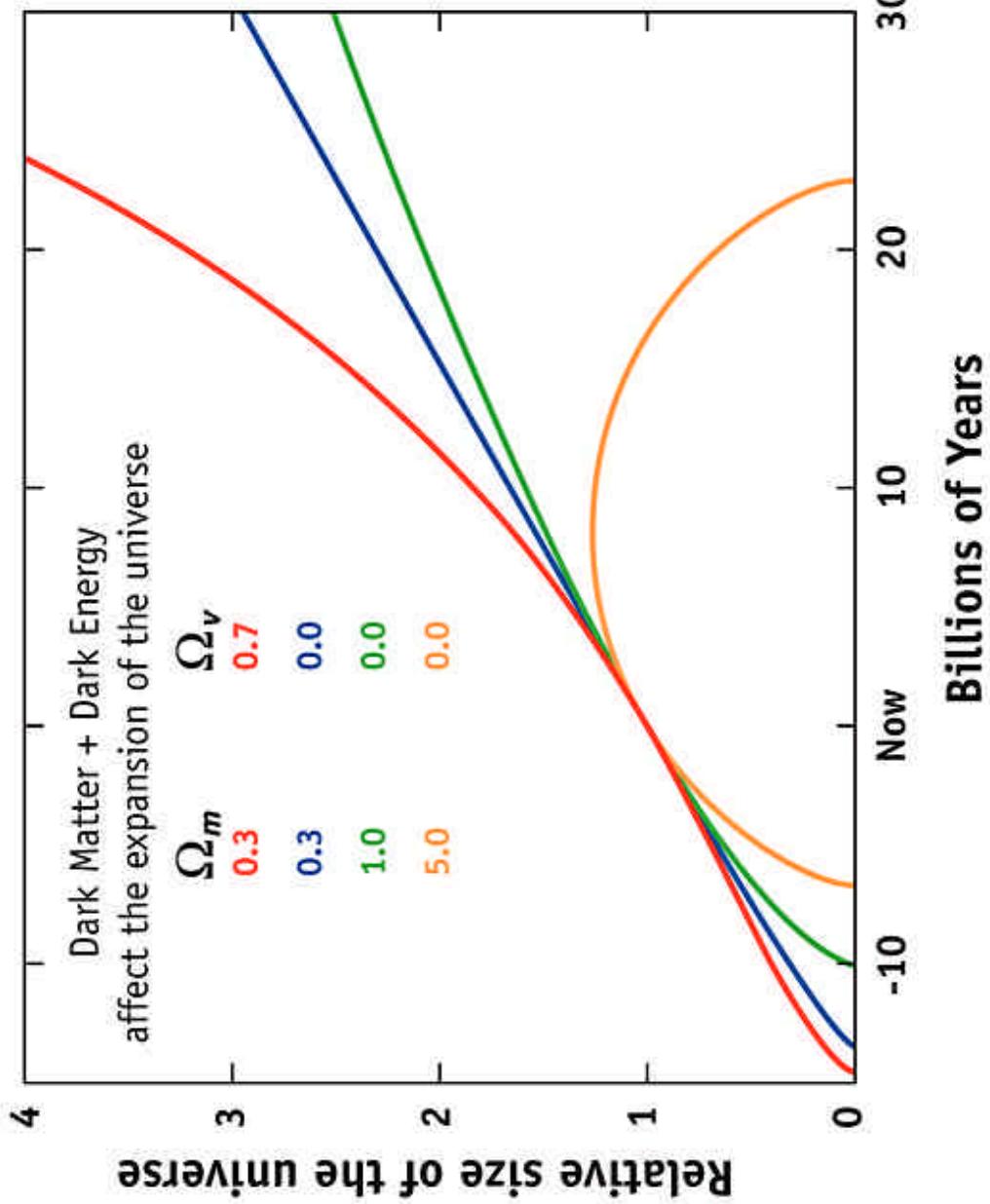
Mar990006

$\Delta_0 = 1$

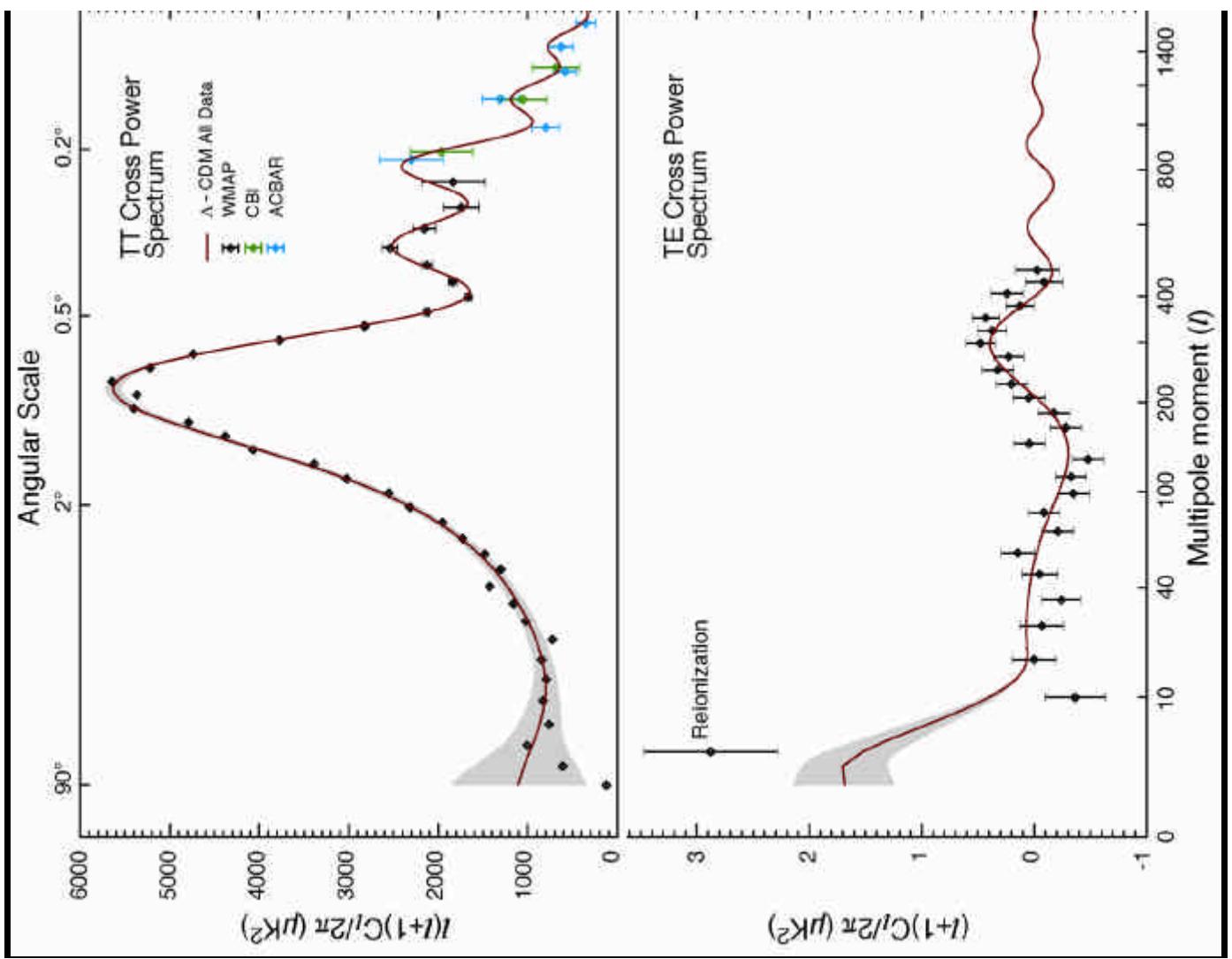
$\Delta_0 > 1$

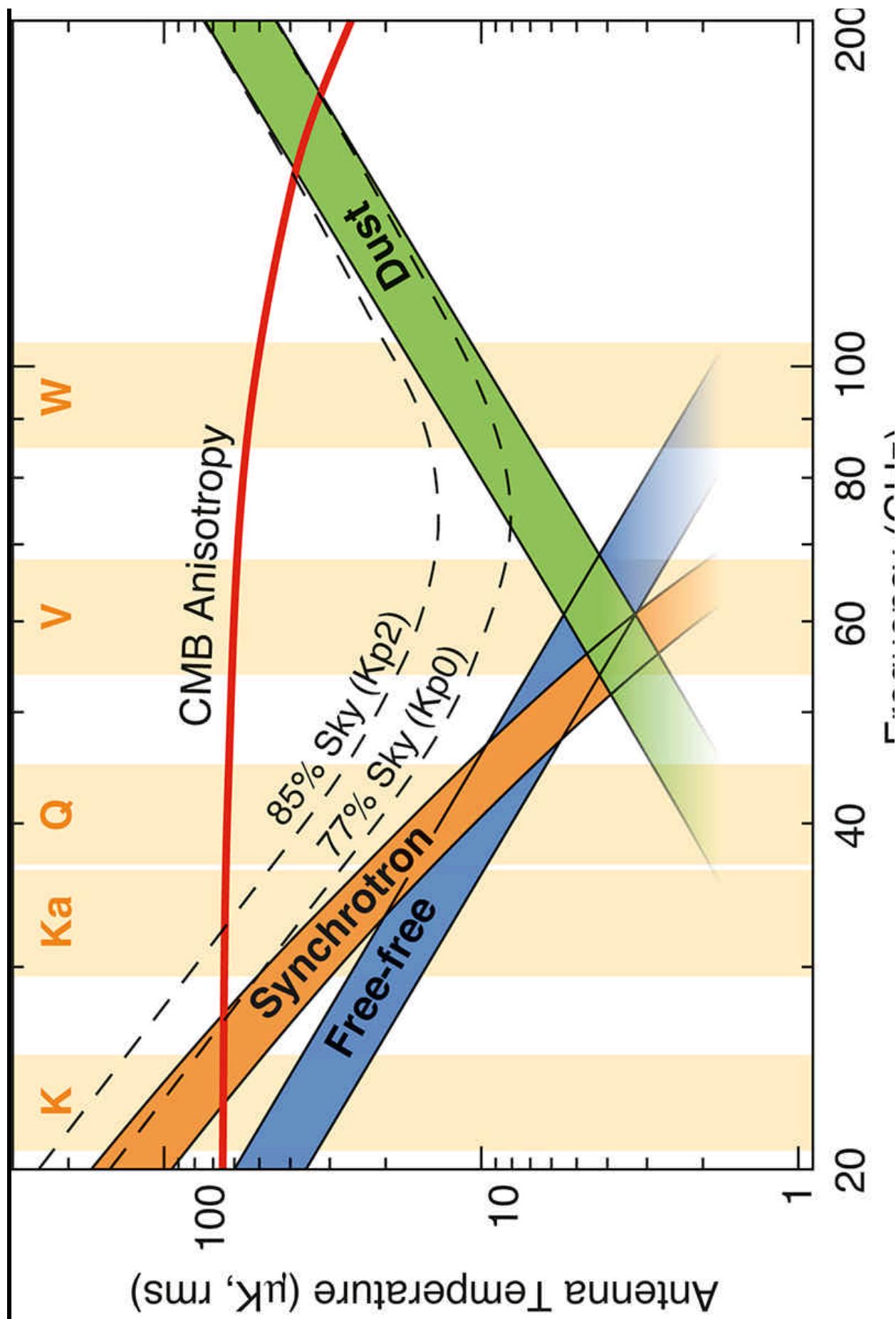


# EXPANSION OF THE UNIVERSE



Possible scenarios for the expansion (and possibly contraction) of the universe: the bottom orange curve represents a closed, high density universe which expands for several billion years, then ultimately turns around and collapses under its own weight. The green curve represents a flat, critical density universe in which the expansion rate continually slows down (the curves becomes ever more horizontal). The blue curve shows an open, low density universe whose expansion is also slowing down, but not as much as the previous two because the pull of gravity is not as strong. The top (red) curve shows a universe in which a large fraction of the matter is in a form dubbed "dark energy" which is causing the expansion of the universe to speed up (accelerate). There is growing evidence that our universe is following the red curve.





## Zusammenfassung vom 1.11. und 3.11.05

### II. Teilcheneigenschaften von (elektromagnetischer) Strahlung. Wechselwirkung Materie-Strahlung

Maxwell-Gleichungen, Wellengleichung, Hertz's Dipolwellen sowie abgeleitete Konsequenzen erweisen Strahlung als elektromagnetische Wellen (räumlich und zeitlich ausgedehnte Objekte). Andererseits werden folgende Phänomene am einfachsten durch Teilcheneigenschaften, d. h. lokale Objekte der Quantenmechanik wiedergegeben.

(1) Photoeffekt: Strahlung bestimmter Eigenschaften schlägt Elektronen aus festen Materialien.  
1905: Einstein's Lichtquanten-Hypothese: Energiequant  $E = h\nu$  ermöglicht Energiebilanz:

$$h\nu = W_A + E_{\text{kin}}(e^-) \quad (\text{PE})$$

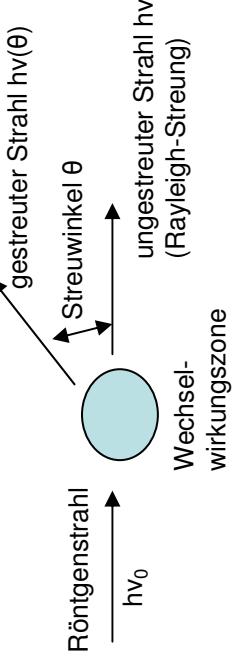
Die verfügbare Energie  $h\nu$  des Lichtquants teilt sich auf in die Austrittsarbeit  $W_A$  (erforderlich um ein gebundenes Elektron aus seinem Atomverband zu entfernen) und in kinetische Energie  $\frac{1}{2}mv^2$  des freien Photoelektrons  $e^-$ .

Historische Notiz: Wegen der klaren Konsequenz, dass Licht (elektromagn. Wellen) unter Beobachtungsbedingungen des Photoeffekts Teilchencharakter (lokale Wirkung) zuzuschreiben ist, bestand Einstein selbst auf der „Vorläufigkeit“ seines „heuristischen Ansatzes“. Der Durchbruch kam erst mit der hervorragenden experimentellen Bestätigung von (PE) durch Robert A. Millikan (ab 1916).

Der Photoeffekt spielt in der aktuellen Physik (Spektroskopie und Anwendungen) eine wichtige Rolle, z. B. Lichtquantendetektoren wie Photomultiplier, Photoelektronen-Spektroskopie, Solarzellen usw.

Mit Lichtquant als Teilchen ist notwendigerweise ein Impuls verbunden, wie er ab 1922 in den Experimenten von Compton bestätigt wurde.

(2) Comptoneffekt: Streuung von Licht an „freien“ Elektronen



Zentrale Annahmen:

$$\rho = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{\hbar}{\lambda} = \frac{\hbar k}{2\pi}$$

(a) Lichtquant-Impuls:  
Dimensionsmäßig ist: Energie durch Geschwindigkeit = Impuls.

Aus relativistischer Energie  $E = \sqrt{c^2 p^2 + (m_0 c^2)^2}$   
folgt bei Ruhemasse  $m_0 = 0$  ebenfalls  $E = cp$ .

Streuung in Wechselwirkungszone behandelbar als Stoß von Lichtquant-Teilchen mit freiem Elektron. Energie- und Impulserhaltung der einfachen Stoßphysik-Mechanik führen zu einer Wellenlängenverschiebung nach dem Stoß  $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$  zwischen gestreutem und ungestreutem Strahl.

$$\boxed{\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos \theta)} \quad \text{mit Compton-Wellenlänge: } \boxed{\lambda_c = \frac{\hbar}{mc} = 2.43 \times 10^{-12} \text{ m}}$$

Bereich:  $0 < \Delta\lambda < 2\lambda_c$  zwischen streifendem Einfall ( $\theta \rightarrow 0$ ) und zentralem Stoß ( $\theta \rightarrow 180^\circ$ ). Compton fand hervorragende experimentelle Bestätigung, d. h. Rechtfertigung der Annahmen durch experimentelles Resultat. Problem: Experiment benutzt gebundene Elektronen. Dies ist wichtig zur Erfüllung des Gesamtimpuls-Erhaltungssatzes. Außerdem: Größe von Lichtquant-Energie und – Impuls, verbunden mit Kürze der Wechselwirkungszeit erlaubt Behandlung des Elektrons als freies Elektron.

Entscheidender Befund: Lichtquant = Photon hat: Energie:  $E = h\nu$

$$\boxed{\text{Impuls: } \vec{p} = \hbar \vec{k} = \hbar k \vec{e}_k = \frac{\hbar \vec{e}_k}{\lambda}}$$

Mit Impuls-Richtung entlang Lichtausbreitungsrichtung (Einheitsvektor  $\vec{e}_k$ ), parallel zu Wellenvektor  $\vec{k}$

Photoeffekt und Comptoneffekt sind Beispiele für Wechselwirkung Strahlung-Materie.

Weitere wichtige Effekte werden bei höherer Lichtquantenergie ab 1930 beobachtet und bestätigen Teilchencharakter von Strahlung.

(3) Paar-Erzeugung bzw. Paar-Vernichtung, Umwandlung von Energieformen: Strahlung - Materie



$$\underline{\text{Energiebilanz: }} h\nu = E(e^+) + (E(e^-) = m_{0,e^-}c^2 + E_{\text{kin}}^- + m_{0,e^+}c^2 + E_{\text{kin}}^+)$$

$$\boxed{\underline{\text{Energieschwelle: }}} h\nu_{\min} = 2m_0c^2 = 1.02 \text{ MeV} \quad \equiv \quad \lambda_{\max} = 12 \times 10^{-12} \text{ m} = 12 \text{ pm}$$

Nachweis in Blasen- oder Nebelkammer, auch spontan als Folgeprodukt energiereicher kosmischer Strahlung.

Nachweis geladener Teilchen unter Nutzung der Lorentzkraft  $\vec{F} = e(\vec{v} \times \vec{B})$   
 Umkehrprozess der Paarvernichtung ebenfalls beobachtbar; Teilchen-Antiteilchen Vernichtung mit Erzeugung von Strahlungsquant(en).

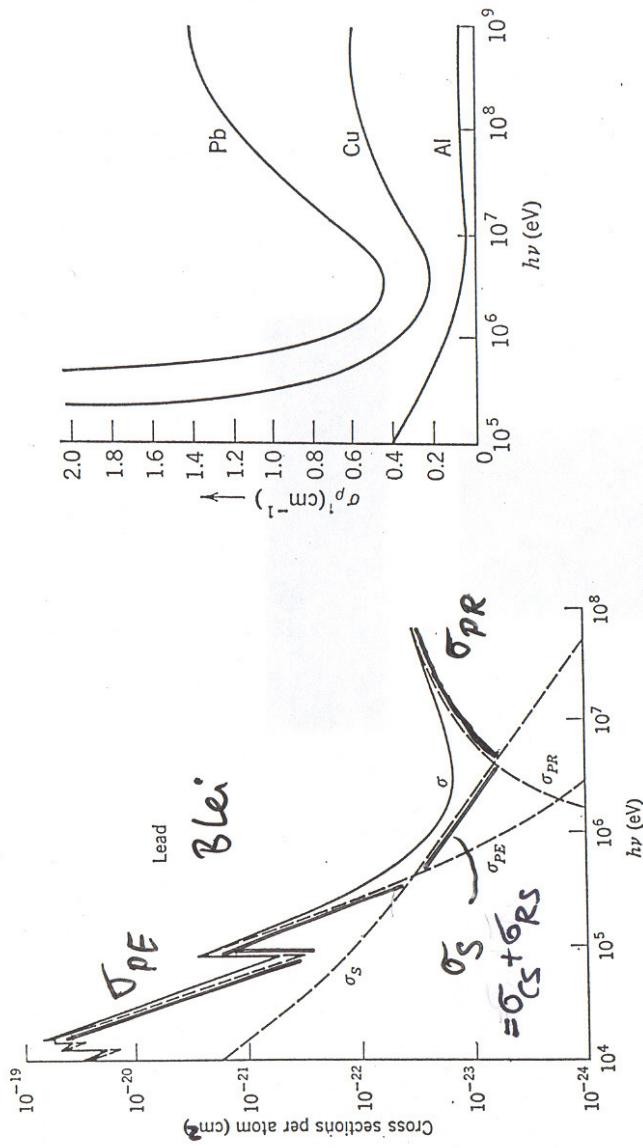
Alle Prozesse (1) – (3) führen zu (frequenzabhängiger) Abschwächung beim Strahlungsdurchgang durch Materie. Anfangsintensität  $I_0$  (Leistung pro Fläche) ändert sich beim Durchgang durch Target mit Einheitsfläche und Dicke  $D$  in Richtung  $x$  der Lichtausbreitung.

Anschaulich ist Änderung  $dI$  der Lichtintensität proportional zu Massendichte  $\rho$  und Targetdicke  $dx$

$$dI = -I \cdot \sigma \cdot \rho \cdot dx$$

die Materialkonstante  $\sigma$  hat Dimension einer Fläche und heißt Wechselwirkungsquerschnitt

$I = I_0 e^{-\sigma \rho D}$ ;  $\sigma \cdot \rho$  kann als Material- (und Frequenz-)abhängiger Absorptionskoeffizient angesehen werden.



Typische Messungen des Absorptionskoeffizienten  $\alpha = \sigma p [\text{cm}^{-1}]$  (rechts) bzw. des Wechselwirkungsquerschnittes  $\sigma [\text{cm}^{-2}]$  (links) lassen die dominanten Beiträge der drei Effekte erkennen:

- (1)  $\sigma_{PE}$  : Photoeffekt; dominiert bei kleinen Strahlungsenergien  $h\nu \leq 10^5$  eV
- (2)  $\sigma_S = \sigma_{CS} + \sigma_{RS}$  : Compton- und Rayleigh-Streuung; dominant im Bereich  $h\nu \sim 10^6$  eV
- (3)  $\sigma_{PR}$  : Paarerzeugung (Sättigung mit Paarvernichtung) beginnend ab  $h\nu > 10^6$  eV

## Zusammenfassung vom 8.11. und 10.11.05

- III. **Welleneigenschaften elektromagnetischer Strahlung; Interferenz und Beugung**  
Im Rückgriff auf die Physik II (27.06.05) wurde als allgemeine Lösung der Wellengleichung angegeben:

$$f(\vec{r}, t) = f(\vec{k} \cdot \vec{r} \pm \omega t) \quad (\text{ebene Welle}): +/- \text{ nach rechts/links laufend}$$

Mit vektorieller Auslenkungsgröße  $\vec{A}$  (z.B.  $\vec{E}, \vec{B}$ ) gilt für die spezielle harmonische Welle:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} \pm \omega t + \delta) = \operatorname{Re} \left\{ \vec{A}_0 e^{i\delta} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} \pm \omega t)} \right\} \quad (\text{Real- oder Imaginärteil})$$

Mit den wichtigen Welleneigenschaften:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{T} ; \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} ; \quad \nu = v\lambda = \frac{\omega}{k}$$

in Worten: zeitliche ( $T$ ) und räumliche ( $\lambda$ ) Periode; Ausbreitungsgeschwindigkeit ( $v$ ); Ausbreitungsrichtung gegeben durch Wellenvektor:  $\vec{k} = k \hat{e}_k$  mit Wellenzahl  $k$  und Einheitsvektor  $\hat{e}_k$ ;

Komplexe Wellenamplitude:  $C = \vec{A}_0 e^{i\delta}$ ; Konstante ( $\delta$ ) und variable Wellenphase:  $\Phi(\vec{r}, t) = \vec{k} \cdot \vec{r} \pm \omega t$ ; longitudinale ( $\vec{A}_0 \parallel \vec{k}$ ) und transversale ( $\vec{A}_0 \perp \vec{k}$ ) Polarisation.

**Beachte:** - Bedeutung des speziellen harmonischen Wellenausdruckes:  
beliebige Wellenformen lassen sich durch Überlagerung harmonischer Wellen darstellen.  
- komplexe Wellenamplituden eignen sich besonders zur Behandlung von Überlagerungen.

- Bei der einfachen Überlagerung:  $\vec{A}(\vec{r}, t) = C_1 e^{i(k_1 z \pm \omega_1 t)} + C_2 e^{i(k_2 z \pm \omega_2 t)}$  werden unterschieden:
- Gleiche Frequenz und Wellenzahl:  $\omega = \omega_1 = \omega_2$ ;  $k = k_1 = k_2$ ; Phänomene: Interferenz und Beugung
  - Verschiedene Frequenzen und Wellenzahlen; Phänomene: Schwebung, Wellengruppe, Gruppengeschwindigkeit

Fall b wird später behandelt ; Fall a liefert:

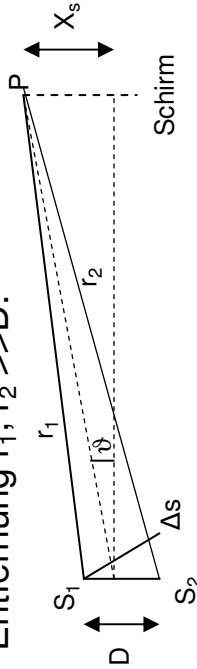
$$\vec{A}(\vec{r}, t) = (C_1 + C_2) e^{i(kz \pm \omega t)}$$

Für Intensität also  $|C|^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2 A_1 A_2 (\cos \delta_1 - \delta_2)$

konstruktive Interferenz:  $|C|^2 = (A_1 + A_2)^2$  für  $\delta_1 - \delta_2 = n \cdot 2\pi$

destruktive Interferenz:  $|C|^2 = (A_1 - A_2)^2$  für  $\delta_1 - \delta_2 = (2n+1) 2\pi$   $n = 0, 1, 2, 3 \dots$

Einfachstes Beispiel sind zwei Punktquellen  $S_1, S_2$  im Abstand  $D$ , betrachtet am Aufpunkt  $P$  aus weiter Entfernung  $r_1, r_2 \gg D$ .



Gangunterschied:  $\Delta s = |r_1 - r_2| \sim D \sin \theta$   
 Phasendifferenz:  $\Delta \delta = k |r_1 - r_2| = (2\pi/\lambda) D \sin \theta$   
 konstruktive Interferenz-Punkte (Streifen):  $\Delta \delta = n \cdot 2\pi$  oder  $\sin \theta_{\max} = n (\lambda/D)$   
 destruktive Interferenz-Punkte:  $\Delta \delta = (2n+1)\pi$  oder  $\sin \theta_{\min} = (2n+1)/2(\lambda/D)$

Beachte: Abstand D am Quellort (Spaltfunktion) geht reziprok zum Beugungswinkel sin θ; mit  $\sin \theta = x_s/S$  (Schirmposition  $x_s$  durch Schirmabstand S von Quellen) gilt allgemein: Abstände in Quell- (oder Spalt-) Fläche verhalten sich reziprok zu Abständen im Beugungsbild.

Dieser allgemeine Zusammenhang lässt sich verallgemeinern zu Fourier-Transformations Beziehung zwischen Spalt- (oder Öffnungs-)Funktion und Beugungs- (oder Schirm-)Funktion (s. Extrablatt).

Hinweis: Fouriertransformation (als allgemeine Beziehung Spalt- zu Beugungsfunktion)  
 Ausgangspunkt: Anschaulicher Bezug: Tonklang (einer akustischen periodischen Schwingung) eines  
 Instruments ist bestimmt durch die Amplituden der Obertöne:

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-in\omega t} dt$$

Amplituden:  $a_n$  ( $\hat{=}$  Klang „Spektrum“) ergeben sich durch Integration über Schwingungsperiode T:

$$F(\omega) \hat{=} a_n = \int_0^T f(t) e^{+in\omega t} dt$$

Verallgemeinerbar für allgemeine (auch unperiodische) Funktionen, sowohl im Zeit- wie Ortsraum

Fourier-Transformation FT: FT

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt$$

Frequenz  $\rightarrow$  Zeit

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

$$\begin{array}{c} \text{Zeit} \quad \leftarrow \quad \text{Frequenz} \\ \hline \text{Real-Raum} \quad \leftarrow \quad \vec{k}\text{-Raum} \end{array}$$

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k$$

Beugungsfunktion  $\leftrightarrow$  Öffnungsfunction analog zu:  
 Frequenzfunktion  $\leftrightarrow$  Zeitfunktion (oben)

Beachte:  $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{e}_k$  enthält Wellenzahl  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  und Beugungsrichtung also Beugungswinkel  $\sin \theta$

Beachte: in komplexer ZahlenEbene:  
 $F(k) = |F(k)| e^{i\Phi(k)}$

$|F(k)|$   $\rightarrow$  Betrags- oder Leistungsspektrum

$e^{i\Phi(k)}$   $\rightarrow$  Phasenspektrum  $\Phi(k)$

Betrags- oder Leistungsspektrum, bestimmt die Intensität im Beugungsbild

Typische Beispiele für ausgeführte Fouriertransformation vom Real-Raum in den (Reziprok-)  $\vec{k}$ -Raum:

beugende Struktur: Öffnungs-(Spalt-)funktion

$$(a) \underline{\text{Einfach-Spalt}}: f(z) = \begin{cases} A_0 & \text{für } |z| \leq b/2 \\ 0 & \text{für } |z| > b/2 \end{cases} \quad \begin{array}{l} b \text{ Spaltbreite} \\ \theta \text{ Beugungswinkel} \\ z_s \text{ Schirmkoordinate} \\ S \text{ Schirmabstand} \end{array}$$

(b) Rechteck-Spalt: Spaltbreite  $b$ ; Spalthöhe  $a$

(c) Kreisöffnung

(d) Babinet-Prinzip: Beugungsmuster komplementärer Öffnungen (Punkt/Loch) (Spalt/Strich) sind identisch, da die beiden Beugungsfunktionen  $F(k)$  sich nur im Vorzeichen unterscheiden, das in beobachteter Intensität ( $I \sim F^2$ ) wegfällt.

(e) Doppelspalt: Überlagerung Einfachspalt (Breite  $b$ ) und 2 gleiche Spalte (Quellen im Abstand  $d$ )

$$F(k) = A_0 b \left( \frac{\sin \beta}{\beta} \right) \underbrace{(e^{ikd/2} + e^{-ikd/2}}_{2 \cos \alpha = 2 \cos(\pi/\lambda d \sin \theta_d)}$$

$$F(k) = A_0 b \left( \frac{\sin \beta}{\beta} \right) \underbrace{\frac{e^{iN\alpha} - e^{-iN\alpha}}{e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}}}_{\sin(N\alpha)/\sin \alpha}$$

oder Strichgitter:

Analog zu Lichtbeugung am Kreuzgitter ist die Röntgenbeugung an Kristallgittern (Gitterabstände von Größenordnung  $d = 0.1 \text{ nm}$ ), alternativ interpretierbar mit „Bragg-Bedingung“  $n\lambda = 2d \sin \theta$

ergibt scharfes Interferenzmaxima bei  $\alpha = m\pi$  oder  $m\lambda = d \sin \theta$

Beachte: Gut aufgelöste Beugungsmuster (Laue-Diagramm bei Kristallen) erhältlich mit:  $\sin \theta \sim \lambda/d \leq 1$

Bei Demo-Experimenten in Vorlesung (He-Ne Laser) ist Licht mit  $\lambda = 630 \text{ nm}$  vorgegeben, also  $d = \text{mm}$  bis  $\mu\text{m}$  erforderlich. Für Röntgen-Beugung an Kristallen ist mit  $d \sim 0.1 \text{ nm}$  erforderlich:  $\lambda < 0.1 \text{ nm}$ .

## Zusammenfassung vom 15.11.05

### IV. Welleneigenschaften von Materiestrahlen

Die Beobachtungen beim Photoeffekt und Comptoneffekt sind am einfachsten zu erklären, indem man Strahlung von elektromagnetischen Wellen ebenfalls Teilchencharakter zuschreibt (Kap. II), ausgedrückt durch den Teilchenbegriff Photon. Dies resultiert in Beziehungen, die Wellenbegriffe wie zeitliche ( $v=1/\tau$ ) und räumliche Wellenperiode ( $k=2\pi/\lambda$ ) mit Begriffen der Punktmechanik (Teilchenenergie und -impuls) in Verbindung bringen, obwohl die zugehörigen Theorien (Mechanik von Massepunkten und Maxwell'schen Wellentheorie) sich gegenseitig ausschließen. Für den Photon-Impuls ergab sich aus den Beobachtungen bei Compton-Streuung:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} = (h/\lambda) \vec{e}_k$$

(1) Louis de Broglie postulierte (1924) eine Wellenlänge  $\lambda_{dB}$  für Materieteilchen, die als logische Umkehrung dieser Impuls-Beziehung angesehen werden kann; wieder ist Wellenbegriff (Wellenlänge) in Beziehung gesetzt zu Begriff der Punktmechanik (Impuls:  $p=mv$ ) für massebehaftete Teilchen.

$$\frac{h}{m v} = \frac{h}{p} = \lambda_{dB}$$

Das wichtigste an dieser Beziehung ist, dass die Wellenlänge von „Materiestrahlung“ über die Teilchengeschwindigkeit  $v$  eingestellt werden kann.

Die zuletzt behandelte Röntgenbeugung an Kristallen zeigte, dass bei festen Gitterabständen im Kristall von der Größenordnung  $d \sim 0.1$  nm Wellenlängen der Röntgenstrahlung  $\lambda < d \sim 0.1$  nm erforderlich sind, damit nach der Bragg-Bedingung  $n\lambda = 2d \sin \theta$  gut beobachtbare Beugungswinkel  $\sin \theta \sim \lambda/d < 1$  herauskommen. Bei der Röntgenbeugung an Kristallpulvern nach Debye-Scherer werden helle Ringe vom Radius  $R$  (bei Schirmabstand  $S$  von der beugenden Struktur) beobachtet

$$R/S = \sin \theta_{max} = \lambda/2d \quad (\text{in erster Beugungsordnung } n = 1)$$

Beugung von Materiewellen an Kristallen (Pulvern) ist also geeigneter Test für den vermuteten Wellencharakter von Materieteilchen. Die die Broglie Wellenlänge muss dazu (wie die der Röntgenstrahlung) auf  $\lambda_{dB} < d \sim 0.1$  nm eingestellt werden. Wie?

(2) Demo-Experiment „Elektronenbeugung“  
auch Interaktives Bildschirm Experiment (ibe) unter: [www.physik.fu-berlin.de/ibe/ibe.html](http://www.physik.fu-berlin.de/ibe/ibe.html)

Das IBE benutzt Graphitpulver als beugende Struktur. Elektronenröhre erlaubt Einstellung der kinetischen Energie der Elektronen  $\frac{1}{2}mv^2 = eU$  über die Beschleunigungsspannung U; der Impuls ist dann:  $mv=p=\sqrt{2meU}$ . Wie bei Röntgenbeugung erwartet und beobachtet man Ringe auf dem Leuchtschirm. Die Beobachtung zeigt für die Ringadien:  $R \propto 1/\sqrt{U}$ . Rechnet man diesen Befund um: links über Beugungswinkel  $\lambda/2d = \sin \theta = R/S$  aus Bragg-Bedingung und ersetzt rechts,  $\sqrt{U} \propto 1/p$ , so ergibt sich die de Broglie-Beziehung als:

$$\lambda_{\text{dB}} \propto \frac{1}{p}$$

Die Proportionalitätskonstante (Steigung) ergibt die Planck-Konstante h. Hervorragende Genauigkeit, selbst in dem einfachen Demo-Experiment, ist beeindruckend!

(3) Elektronenbeugung an Kristall-Oberflächen wurde eher zufällig entdeckt (Davisson-Germer ab 1924) bei der Suche nach effektiver Elektronenemission aus Nickel-Oberflächen unter Elektronenbeschuß. Nach Erklärung von Anfangsdaten erfolgten genaue Messungen (veröffentlicht 1927) mit exzellenter Bestätigung der de-Broglie Beziehung.  
Als LEED (Low Energy Electron Diffraction) heute wichtige Methode zur Charakterisierung sauberer Oberflächen und ihrer Beliegung.

(4) Atom (He) Beugung durch Estermann, Frisch, Stern (1930) war der nächste Schritt.  
Wegen wesentlich größerer Masse  $m_{\text{He}}/m_e \sim 7200$  muss vergleichbare  $\lambda_{\text{dB}}$  durch Selektion langsam Geschwindigkeiten erreicht werden. Geeignete Wellenselektion durch rotierende Schlitze gab die entscheidenden Erfolge.

Bis Ende der 20er Jahre war klar, dass Welle-Teilchen Dualität für alle physikalischen Objekte der atomaren Welt eine experimentelle Notwendigkeit darstellt. Wichtige Frage: Gilt dies auch für das einzelne Objekt? Es ist weder Welle noch Teilchen; je nach Messvorgang tritt es als Grenzfall der Welle oder des Teilchens in Erscheinung.

- (5) Beugung von Materiewellen am Doppelspalt; Zur Erinnerung: Beugungsbild ist Überlagerung aus Interferenzmaxima der Wellen von beiden Spalten und aus Einhüllender von Einzelpaltbeugung.
- Kultobjekt der modernen experimentellen Quantenphysik; wichtig zur Debatte der Interpretation von detaillierten Experimenten zu den Fundamenten der Quantenphysik.
- 5a. Doppelspaltexperiment mit niedrigem Photonenfluss, als IBE und Demo-Experiment vorgeführt. Es beinhaltet Einzelphotonenzählung am Beugungsbild; qualifiziert aber nicht als Einzelphoton Experiment. Photonen durchlaufen nicht wirklich einzeln die Apparatur, jedoch Prinzip des Experiments auf dem Weg dahin.
- 5b. Neutronenbeugung am Einzel- und Doppelspalt ist erst wirkliches Einzelobjekt-Experiment. Maximal etwa 1 Neutron alle 3 sec trägt zum Beugungsbild bei. Jedes Neutron durchfliegt jedoch vom Beugungsobjekt zum Detektor die Apparatur in ca.  $10^{-4}$  sec, also sehr gute Einzelobjekt-Bedingungen. Einen guten Überblick zum Experiment findet sich in: A. Zeilinger et al., Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 1067.
- Zentrales Ergebnis: Auch einzelne Teilchen (wie Neutronen) zeigen Wellencharakter.
- Nächste Frage: bis zu welcher Größe der Einzelobjekte ist Welleneigenschaft experimentell belegbar? Gibt es eine Grenze für den Übergang zwischen Quantenphysik und klassischer Physik ( $\hbar \rightarrow 0$  und große Zahlen von Einzelobjekten)?
- 5c. Die größten Objekte, für die Wellencharakter über Beugungssphänomene belegt wurden, sind flache Makromoleküle ( $C_{44}H_{30}N_4$  mit 614 atomaren Masseneinheiten) sowie molekulare Fußbälle oder Fullerene ( $C_{60}F_{48}$  mit 1632 aME). Zitat: L. Hackermüller et al. Phys. Rev. Lett. 91, 9 (2003) 090408-1 bis 4.
- Fazit: Nicht die Größen oder Massen der Objekte, sondern die aktuellen Begrenzungen der Experimentierkunst bestimmen die Grenze bis zu der Wellencharakter von Masseteilchen belegbar ist.

## Zusammenfassung vom 17.11.05

Welle-Teilchen Dualität ist offenbar allen physikalischen Objekten eigen, hervorragend belegt durch Beobachtungen. Je nach gewähltem Experiment werden Teilchen- oder Welleeigenschaften für die untersuchten Quantenobjekte beobachtet. Wichtige Fragen sind u. a.:

- Gilt das für alle Objekte? Soweit bisher geprüft und nachprüfbar: Ja
- Gilt das für Einzelobjekte? Soweit bisher geprüft und nachprüfbar: Ja
- Die aus dem Experiment gefundenen Beziehung für Lichtquantenhypothese und die Broglie Wellenlänge verbinden Teilchen- und Wellenbegriffe. Wie ist das möglich, wo es sich doch um sich gegenseitig ausschließende Theorien (Punktmechanik und Wellentheorie) handelt? Die Suche nach einer Antwort führte zur Entwicklung der Quantentheorie (Schrödinger Gleichung). Wir versuchen dies mit Analogie- und Plausibilitätsüberlegungen. Zuerst:

- (1) Begriff: Wellenpaket (Wellengruppe), als Beschreibung für das Quantenobjekt.  
Einfaches Beispiel: bei Überlagerung von zwei Wellen mit Differenz der Frequenzen  $\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu$  und Wellenzahlen  $\Delta k$  wird das Phänomen „Schwebung“ der gemessenen Intensität beobachtet. Die zu gehörigen Schwebungsbäuche kann man als Wellengruppe auffassen. Anschaulich ist dabei festzustellen, dass zeitliche Breite des Schwebungsbauches  $\Delta t$  und Frequenzdifferenz  $\Delta\omega$  umgekehrt proportional zueinander sind. Gleches gilt für örtliche Breite  $\Delta x$  und die Wellenzahldifferenz  $\Delta k$ . Es gilt:

$$\Delta\omega \cdot \Delta t = 2\pi \quad \Delta k \cdot \Delta x = 2\pi$$

Allgemeiner lässt sich über die Fourier-Transformationsbeziehung für die zeitliche bzw. räumliche Breite einer beliebigen Wellengruppe folgende generelle Unschärfebeziehungen zeigen:  
$$\Delta\omega \cdot \Delta t \geq \frac{1}{2} \quad \Delta k \cdot \Delta x \geq \frac{1}{2}$$

Beachte: Es handelt sich um eine reine Welleneigenschaft. Die zeitliche und räumliche Ausdehnung von Wellenfeldern bedingt eine Mindestgröße für das Produkt der Unschärfen der Komplementärgrößen Energie (Frequenz) und Zeit; analog Impuls (Wellenzahl) und Ortsvariable.

Brisant werden diese leicht akzeptierbaren Welle-Umschärfebeziehungen, wenn die Teilchen- und Wellenbegriffe verbindenden Befunde der Lichtquantenhypothese ( $E=h\nu=\hbar\omega$ ) und der de Broglie Wellenlänge ( $\lambda=h/p$  oder  $k=2\pi/\lambda=p/\hbar$ ) zur Umformung herangezogen werden. Es folgen die Heisenberg-Umschärfebeziehungen:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$$

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2$$

Komplementärgrößen sind jetzt nicht mehr Wellen-, sondern Teilchengrößen: Energie/Zeit bzw. Impuls/Ort. Energie/Zeit bzw. Impuls/Ort können nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit festgelegt werden. Wie Heisenberg (1927) es formulierte: „An der Newton-Mechanik sind nicht die Schlussfolgerungen sondern die Anfangsbedingungen falsch“. Die erforderlichen Anfangsbedingungen können prinzipiell nicht alle gleichzeitig festgelegt werden.

## (2) Gruppengeschwindigkeit (einer Wellengruppe)

Definition: Phasengeschwindigkeit:  $v_\phi = \frac{\omega}{k} = v\lambda$       Gruppengeschwindigkeit:  $v_G = \frac{d\omega}{dk}$ .

mit  $d\omega=2\pi dv$  und  $dk=-2\pi/\lambda^2$  folgt:  $v_G = -\lambda^2 \frac{dv}{dk}$ .

$$\text{mit } \frac{dv}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \frac{v_\phi}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \frac{dv_\phi}{d\lambda} - \frac{v_\phi}{\lambda^2}$$

$$\text{also: } v_G = v_\phi - \lambda \frac{dv_\phi}{d\lambda}$$

Der Unterschied zwischen  $v_\phi$  und  $v_G$  ist bestimmt durch die Abhängigkeit  $v_\phi(\lambda)$  oder  $\omega(k)$ , sie heißt Dispersion, d. h. spektrale Verteilung der Phasengeschwindigkeiten auf Wellenlängenskala. Spezialfälle:

- A)  $dv_\phi/d\lambda = 0$     oder     $v_\phi = \text{const}$  (unabhängig von  $\lambda$ ): lineare Dispersion
- B)  $dv_\phi/d\lambda > 0$ , also:  $v_G < v_\phi$  : normale Dispersion; Besonderheit:  $v_G = 0$  für  $\frac{dv_\phi}{d\lambda} = \frac{v_\phi}{\lambda}$
- C)  $dv_\phi/d\lambda < 0$ , also:  $v_G > v_\phi$  : anormale Dispersion

Demoexperiment: Wellengruppenverhalten bei drehenden Rädern mit unterschiedlichen Schlitzzahlen und variabel einstellbaren Relativgeschwindigkeiten.

## Zusammenfassung vom 22.11.05

Die Heisenberg-Unschärferelationen weisen hin auf Wellengruppen als geeignetes Bild für Teilchen (Quantenobjekte) mit Welleneigenschaften. Gibt es eine geeignete Wellengleichung zur Beschreibung der Wellenausbreitung, analog zur Wellengleichung der Maxwell-Theorie für elektromagnetischen Wellen?

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = c^2 \Delta \vec{E}(\vec{r}, t) \quad \text{mit} \quad \Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Die (zweifache) partielle zeitliche Ableitung der Auslenkungsgröße ist proportional zur (zweifachen) partiellen Ableitung nach Raumkoordinaten. Die Proportionalitätskonstante ist bestimmt durch die Wellengeschwindigkeit  $c$  (zum Quadrat). Auf der Suche nach einer „quantenphysikalischen Wellengleichung“ können wir vom gleichen (komplexen) allgemeinen Wellenansatz (vgl. 8. und 10.11.05) als Lösung von (WMT) ausgehen. Für das Wellenfeld des Quanten-Objektes benutzen wir also als Ansatz:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$\psi_0$ : komplexe Amplitude

Unter Nutzung der Welle-Teilchen Beziehungen (Lichtquantenhypothese:  $E=\hbar\omega$  und die de Broglie Wellenlänge:  $\lambda=h/p$  oder  $2\pi/\lambda = k=p/\hbar$ ) folgt eine Bestimmungsleichung für die klassische kinetische Bewegungsenergie:

$$\hbar\omega = E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{BG})$$

Sie wird erfüllt, wenn obiger Ansatz für  $\psi$  in folgende Wellengleichung eingesetzt wird

$$\boxed{i \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi}$$

Die Ausführung der einfachen zeitlichen und der zweifachen räumlichen Ableitung ergibt obige Gleichung (BG). Damit ist eine rudimentäre Form der quantenmechanischen Wellengleichung oder Schrödinger-Gleichung plausibel gemacht. Sie ist kompatibel mit den obigen (von der experimentellen Beobachtung motivierten) Welle-Teilchen Beziehungen.

In allgemeiner Form (als Postulat) kann der Energieausdruck erweitert werden zur Gesamtenergie (kinetische und potentielle Energie  $V(\vec{r}, t)$ ) oder allgemeiner zur Hamiltonfunktion  $\mathbf{H}(p, q)$ . Die Schrödingergleichung von (1926) lautet:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \psi = \mathbf{H}(p, q) \psi \quad \text{oder} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}, t) \psi \quad (\text{SG})$$

$p, q$  stehen für allgemeine Impuls- und Ortskoordinaten. Nach Erweiterung zum relativistischen Energieausdruck  $\sqrt{c^2 p^2 + (m_q c^2)^2}$  und Viererpotential ergibt sich die Diracgleichung (1928). Die komplexe Wellenfunktion (WF)  $\psi$  als Lösung der quantenphysikalischen Wellengleichung (Schrödinger bzw. Dirac) ergibt eine deterministische Beschreibung (mathematisches Konstrukt) eines jeden Quantenobjektes. Die gesamte Information über das Quantenobjekt ist in der Wellenfunktion enthalten. Beobachtbar sind aber nur Auferthaltswahrscheinlichkeit ( $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ ) und Erwartungswerte von Operatoren  $\mathcal{O}$ . Die auf M. Born (1926) zurückgehende Wahrscheinlichkeitsinterpretation der WF bzw. der Quantenphysik wurde verallgemeinert zur sog. „Kopenhagen Interpretation der Quantenphysik“. Sie stellt das Grundgerüst der heutigen Quantenphysik dar. Sie wird wesentlich dadurch gestützt, dass alle bis heute verfügbaren Beobachtungen korrekt beschrieben werden. Da prinzipiell auf vollständige Aussagen über das Objekt verzichtet werden muss, bleibt der beständige Verdacht auf Erkenntnis theoretischer Unvollständigkeit. Festzuhalten bleibt, dass mit der Schrödingergleichung eine deterministische Quantenphysik besteht, die die Voraussage bzw. korrekte Berechnung aller bis jetzt beobachtbaren Phänomene erlaubt.

## Zusammenfassung vom 24.11.05

Vor einer Weiterbehandlung quantenphysikalischer Phänomene auf der Grundlage der Schrödinger-Gleichung, zuerst Rückblick auf eine historische Parallelentwicklung zur „Welle-Teilchen Dualität“.

### V. Atomistik, Atomzusammensetzung und Atommodelle

Im 19. Jahrhundert entwickelten sich wegen der gegenseitigen Unverträglichkeit weitgehend parallel:  
In der Physik: Die erfolgreiche Kontinuumstheorie von Maxwell zu den elektromagnetischen Wellen.  
In der Chemie: Atomistische Konzepte in der „Chemie der Elemente“ und in der statistischen Mechanik.  
Elementengewichte, Mol-Volumina mit gleicher Anzahl von Atomen bzw. Molekülen  $N_L = 6.023 \times 10^{23}$ ,  
atomare Masseneinheit  $1u = 1.66043 \times 10^{-27} \text{ kg} \triangleq 931.478 \text{ MeV}/c^2$  für relative Atommassen.  
Entdeckung von Kathoden- ( $e^-$ ) und Kanalstrahlen (pos. geladene Ionen), von Radioaktivität (1896) und die  
Identifizierung des Elektron ( $e^-$ ) belegten den atomistischen Aufbau der Materie sowie die Zusammensetzung der Atome (Elemente) aus verschiedenen Bestandteilen, den negativ geladenen Elektronen und positiv geladenen Ionen (Atomkernen).

Ab 1900 erschienen die ersten Atommodelle. Ist die jeweilige Ladung homogen oder „körnig“ über das Atomvolumen verteilt? Die Antwort kam durch systematische Überlegungen von Rutherford (ab 1903) zur Streuung radioaktiver  $\alpha$ -Strahlung (Atomkerne vom Gewicht  $\sim 4u$ ) an neutralen Atomen. Positiv geladene  $\alpha$ -Teilchen werden an (sehr leichten) Elektronen unerheblich gestreut, ebenso vernachlässigbar an positiven Ladungen, die homogen über das ganze Atomvolumen (Radius  $R \sim 10^{-10} \text{ m}$ ) verteilt sind. Für die  $\alpha$ -Streuung an, auf kleine Volumina konzentrierten Atomkernen mit abstoßender Coulombkraft unter gleichnamigen Ladungen, entwickelte Rutherford die berühmte Formel für die Anzahl  $dN_\alpha$  gestreuter  $\alpha$ -Teilchen (Gesamtzahl  $N_\infty$ ) bei gegebenem Streuwinkel  $\theta$  und Raumwinkel-Segment  $d\Omega$ ; D: Targetdicke; N Anzahl der streuenden Atome:

$$dN_\alpha(\theta, d\Omega) = \left( \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \left( \frac{Ze}{mv_0^2} \right)^2 D \cdot N \cdot N_\alpha \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (R)$$

Experimente von Geiger und Marden (1911) haben die Vorhersage mit hoher Genauigkeit bestätigt. Als effektiver Kernradius ergibt sich  $R \sim 5 \times 10^{-15}$  m. Die Ladung wird am Rand etwas verschmiert, aber es handelt sich i. w. um „harten“ Kern.) In modernen Streuexperimenten:  $R = R_0 \sqrt[3]{A}$  mit  $R_0 = 1.2 \times 10^{-15}$  m; A: relative Massenzahl.

Charakteristikum der Rutherford-Streuung ist das Auftreten großer Streuwinkel  $\theta$  (bis hin zur Rückstreuung,  $\theta=180^\circ$ ), wie sie nur bei Kernvolumina mit  $R < 10^{14}$  m möglich sind. Solche Einzelstreuereignisse sind schön in Nebel- oder Blasenkammeraufnahmen darzustellen.

Ab 1911 war die Entscheidung getroffen für das Rutherford-Atommodell:

Positiv geladener Kern der Ladung +Ze, konzentriert auf Kernvolumen ( $R_K \leq 10^{-14}$  m)  
 Negativ geladene Elektronen (-e), als Ladungswolke um Kern im Atomvolumen ( $R_A \geq 10^{-10}$  m)  
Coulombpotential:  $+Ze/4\pi\epsilon_0 r$ ; abstoßend für α-Teilchen (+2e), anziehend für Elektronen (-e)

Weitere wichtige Entdeckung noch vor 1900 war die Beobachtung von „Linienspektren“ von in Gasentladungen angeregten Atomen.

Demo-Experiment: Zerlegung (Dispersion) von Licht im Prismen-Spektralapparat:

Beobachtung: bekannte Farb-Zerlegung bei „weißem Licht“ gegenüber „Quecksilber (Hg)-Gasentladung. Von besonderer Bedeutung war die Beobachtung von Linienspektren der Wasserstoff (H) Gasentladung. Von Beginn der Beobachtung fielen empirische Serien-Gesetzmäßigkeiten auf: Balmer-Serie (1885):  $\lambda = \lambda_\infty n^2/(n^2 - 4)$  mit Seriengrenze  $\lambda_\infty = 364.56$  nm für  $n \rightarrow \infty$ . Später umformuliert als Energiegleichung von Rydberg (1890) mit Rydbergkonstante:  $Ry = 4/\lambda_\infty$  bei  $n$  ganzzahlig ab  $n = 3$  bis  $\infty$ .

$$\frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} = \kappa = Ry \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

(Ry)

## Zusammenfassung 29.11.2005

Bohr Atommodell (1913): Bohr postulierte als Basis das Rutherford-Modell und radikale ad-hoc Annahmen:

- (i) Elektronen laufen auf Bahnen um Kern unter Einfluss der zentralen Coulombkraft
- (ii) Richtige Quantisierung des Drehimpuls  $L_n = n\hbar$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) aber quantitativ falsch(!)
- (iii) Elektronenbahn ist stationär, ohne Energieverlust, wie eigentlich klassisch unvermeidlich. Aus Kräftegleichgewicht und  $L = m\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  folgen diskrete Bahnradien  $r_n$ , Geschwindigkeiten  $v_n$  und Energien  $E_n$  ( $E_\infty = 0$  für Ionisationschwelle)

$$\boxed{r_n = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e Ze^2} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2; \quad v_n = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{n\hbar}; \quad E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -RyZ^2 \frac{1}{n^2}}$$

Mit Bohrradius:  $r_1 = a_0 = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m}$ ;  $E_1(Z=1) = -Ry = -13.6 \text{ eV}$  (Rydbergkonstante in eV Energieeinheiten)  $Z$ : Kernladungszahl;  $Z = 1$  für Wasserstoff;  $m_e$ : Elektronenmasse.  
 Für die Übergangsfrequenzen von Anfangs-(i) zu Endzustand (f) bzw. reziproken Wellenlängen folgt:

$$\boxed{v_{if} = (E_i - E_f)/\hbar = \frac{RyZ^2}{\hbar} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)} \quad \text{bzw.}$$

Also die von Rydberg (1890) „erratene“ Serienformel. Mit dem Bohrmodell erklären sich problemlos zuvor bekannten (•) bzw. vorhergesagten (○) Serien beim H-Atom ( $Z=1$ )

(○) Lyman-Serie:  $n_f = 1$ ; (•) Balmer:  $n_f = 2$ ; (•) Paschen:  $n_f = 3$ ; (○) Brackett:  $n_f = 4$ ; (○) Pfund:  $n_f = 5$ , sowie jeweils  $n_i \geq n_f + 1$ .

Die präzise Vorhersage dieser H-Atomserien und die weiterer H-atomähnlicher Ein-Elektron-Atome sind die herausragenden Erfolge des Bohr-Modells. Dazu Anregung wichtiger Experimente wie:  
 Demo: Franck-Hertz Versuch (1914) bestätigt diskrete Atom Energieniveaus. Ergebnisse im Detail erst erklärbar mit Verstehen der Vielelektronenatome.

Analog zu Erde-Sonne System verlangt endliche Kernmasse  $M_K$  Korrektur zu einer reduzierten Elektronen-Masse:  $1/\mu = 1/m_e + 1/M_K$ . Damit kernspezifische Rydbergkonstante:

$$R_K = \frac{M_K}{m_e + M_K} Ry = \frac{\mu}{m_e} Ry$$

Für H-Atom ist  $M_H/m_e = 1836$ ; damit ist  $R_H$  um  $5 \times 10^{-4}$  kleiner als  $Ry$ , also kleine aber später wichtige Korrektur.

Mit der Broglie Wellenlänge (1924)  $\lambda_{dB} = \frac{\hbar}{mv}$  ergibt sich anschauliche Interpretation der Bohr-Postulate für stabile Elektronenbahnen; denn:  $L_n = m_e v r_n = \frac{\hbar}{\lambda} r_n = n\hbar$  oder  $2\pi r_n = n\lambda$ . Stabile Bohr-Bahnen liegen vor für stehende Wellen auf dem Bahnumfang  $2\pi r_n$ .

## Zusammenfassung 01.12.05 und 08.12.05

- VI. Quantenphysikalische Wellenmechanik nach Schrödinger an einfachen Beispielen  
Die systematische (deduktive) Quantenphysik beginnt mit der Erhebung der Schrödingergleichung (SG) zum grundlegenden Axiom. Zuvor hatten wir, beruhend auf Beobachtungsergebnissen, lediglich eine einfache (SG) plausibel machen können (siehe: 22.11.05).  
In erweiterter Form, mit der Hamiltonfunktion  $\mathbf{H}(p,q)$  als Summe aller zugehörigen Energiebeiträge mit den Ersetzungsvorschriften:  $E \hat{=} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  und  $\tilde{p} \hat{=} -i\hbar \vec{\nabla}$

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \mathbf{H}\psi} \quad (\text{SG}) \quad \begin{array}{l} \text{(Wiederholung vom} \\ 22.11.05) \end{array}$$

Das Vorgehen bei der Lösung der (SG) lässt sich in folgende Teilschritte unterteilen:

- (1) Weitgehende Vereinfachung der Differentialgleichung, falls Einschränkungen der Allgemeinheit (wie Symmetrie, reduzierte Dimension, u. a.) vorliegen  
Erstellung der einfachsten Form der (SG), d. h. der Hamiltonfunktion.
- (2) Lösung der i. a. partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung (rein mathematisches Problem). In der Physik wird oft ein Ansatz für  $\psi$  „probiert“ und als Lösung durch Einsetzen in (SG) überprüft.
- (3) Wesentlich ist die Festlegung von Randbedingungen für das jeweilige physikalische Problem.  
Neben konkreten Randwerten für  $\psi(x, y, z)$  und die Ableitung  $\nabla\psi$  können dies Bedingungen wie Beschränktheit, Stetigkeit, Eindeutigkeit usw. für die Wellenfunktion  $\psi$  sein. Die Randbedingungen sind i. w. verantwortlich für die quantisierten (diskreten) Systemzustände wie Energie, Impuls, etc.
- (4) Ermittlung von Beobachtungsgrößen oder Erwartungswerten:  $\overline{\mathbf{O}} = \langle \psi^* | \mathbf{O} | \psi \rangle$  Beispiele siehe angefügte Tabelle  
Sie stellen das „Interface“ zum Experiment dar, für allgemeinen Operator  $\mathbf{O}$ .  
Die (komplexe) Wellenfunktion selbst kann nicht beobachtet werden, nur der mit ihrer Hilfe exakt berechenbare Erwartungswert als gemittelte Wahrscheinlichkeitsgröße.

Elementare Beispiele zu den Einzelschritten sind:

Zu (1): Bei nicht explizit von der Zeit abhängiger Hamiltonfunktion kann die Zeitabhängigkeit aus (SG) eliminiert werden mit einem Produktansatz für die Wellenfunktion. Unter Verwendung der stationären Energie E gilt allgemein für die Zeitabhängigkeit:

$$\psi(\vec{r}, t) = \exp(-i\frac{E}{\hbar}t) \cdot \Phi(\vec{r})$$

Zeit- und Ortsabhängigkeit sind separiert. (SG) vereinfacht sich zu zeitunabhängiger (SG')

$$E\Phi(\vec{r}) = H\Phi(\vec{r})$$

(SG')

Die weiteren Schritte werden erläutert am Modellbeispiel: Masse (m) Teilchen im (eindimens.) Kasten.

Die Energiebeiträge zu **H** sind:  $p^2/2m + V(x)$  mit:  $V(x) = 0$  im Kasten  $0 < x < a$ ;  $V(x) = \infty$  außerhalb.

Zu (2): Der Lösungsansatz ist die hin- und rücklaufende Welle:

Zu (3): Die Randbedingung ist:  $\phi = 0$  an beiden Kastenrändern:  $x = 0$  und  $x = a$

$\phi(0) = 0$ ; also:  $A = -B$  oder:

$\phi(a) = 0$ ; für  $A \neq 0$  muss  $\sin ka = 0$  sein, also:

Zu (4): Es folgen direkt als Beiträge für Impuls:  $p_n = \hbar k_n = \frac{n\pi\hbar}{a}$

$$\text{für Energie: } E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma} n^2$$

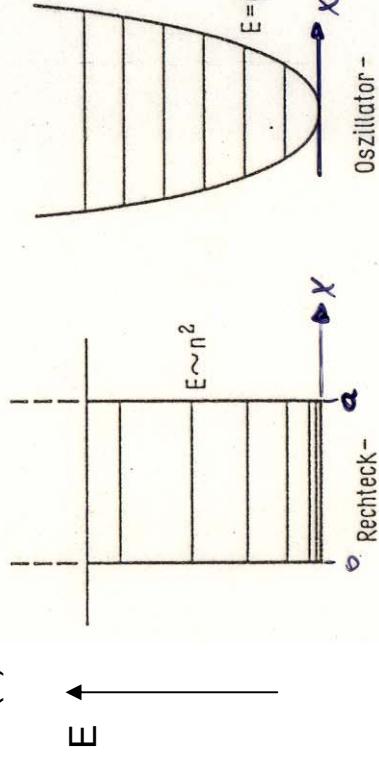
Beachte: Für das Teilchen im Kasten ist der mathematische Aufwand unerheblich, das Prinzip des Vorgehens also leicht nach zu vollziehen.

Die wichtigsten anderen physikalischen Beispiele sind das harmonische Potential:  $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$  und das zentrale symmetrische Coulombpotential:  $V(r) = -\frac{e^2}{r}$

Die wichtigsten Fakten dazu sind als Anlagen zusammengefaßt.

# Vergleich der Lösungen der Schrödinger-Gleichung Energiezustände, Wellenfunktionen für verschiedene Potentiale

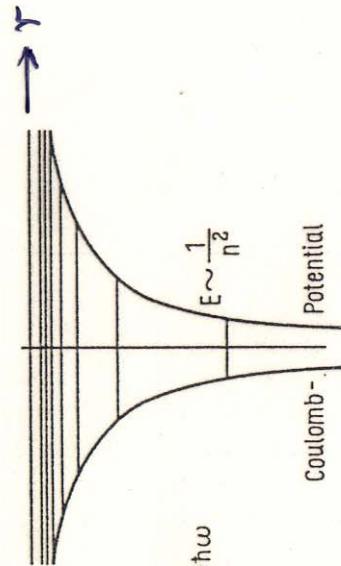
$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & \text{für } 0 < x < a \\ V(x) &= \infty & \text{für } x \leq 0; x \geq a \end{aligned}$$



Diskrete Energien:  $E_n = \frac{\pi \hbar^2}{2ma} n^2$

Energien:  $E_n = (n+1/2)\hbar\omega_0$

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (\text{H-Atom})$$



Energien:  $E_n = -R_H 1/n^2$

<u>Quantenzahlen:</u> $n = 1, 2, 3, \dots$	$n = 1, 2, 3, \dots$
<u>m:</u> Teilchenmasse	$m$ Elektronmasse
<u>a:</u> Potentialbreite	$\mu$ reduzierte Masse
<u>K:</u> Feder- bzw. Kraftkonstante	$\mu^{-1} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M_K}$
	<u>M_K</u> Kernmasse

$$R_H = \frac{\mu}{m} R_Y$$

$$Rydbergkonstante$$

$$R_Y = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

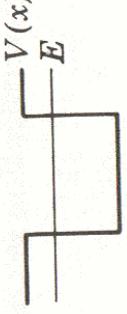
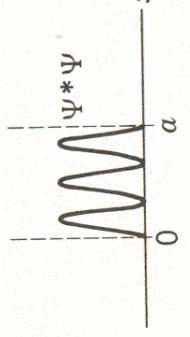
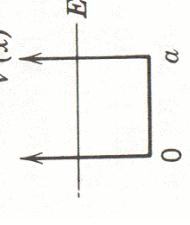
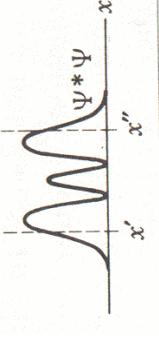
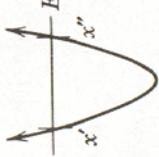
$$y = \sqrt{\frac{\omega_0 m}{\hbar}} x$$

Wellenfunktionen:  $\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$

stehende Welle aus  
Hin- und Rücklaufwelle

siehe übliche Aufstellung der  
H-Atom Wellenfunktionen

## Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften bei 3 Potentialbeispielen

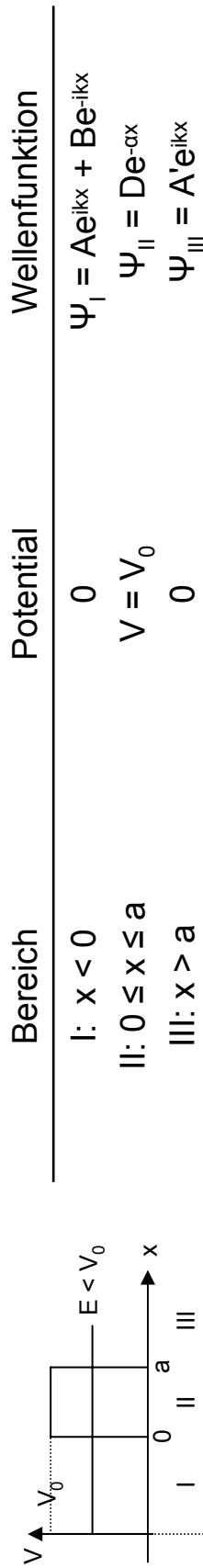
System Bezeichnung	Reales physik. Beispiel	Potential ( $V(x)$ ) Teilchenenergie	Wahrscheinlichkeits- dichte $\Psi^* \Psi$	signifikante Quan- teneigenschaften (für alle zutreffend)
Endliches Kasten- potential	$\alpha$ -Teilchen im Atomkern			<ul style="list-style-type: none"> <li>• quantisierte Energienstufen</li> <li>• Nullpunktswnergie</li> <li>• Aufenthaltswahrscheinlichkeit ausserhalb Potentialbarriere</li> </ul>
Unendliches Kasten- potential	Teilchen nur im Kasten			
Harmonisches Oszillator Potential	Schwingung von Zwei- Atom Molekül			

## Beispiele für quantentheoretische Erwartungswerte $\bar{\mathbf{O}} = \langle \psi^* | \mathbf{O} | \psi \rangle$

Klassisch	Operator	$\mathbf{O}$	Quantentheoretischer Erwartungswert
Ort $\rightarrow x(t)$	$x$		$\bar{x} = \int \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx$
Impuls $\rightarrow p(t)$	$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ (Jordansche Regel)	$\frac{\hbar}{i} \vec{v}$	$\bar{p} = \int \psi^*(x, t) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \psi(x, t) dx$
Energie $E = H(x(t), p(t))$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$	$\bar{E} = \int \psi^*(x, t) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x, t) dx$
Drehimpuls $I = [r \times p]$	$\left[ r \times \frac{\hbar}{i} \text{grad} \right]$	$\left[ \vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right]$	$\bar{I} = \int \psi^* \left[ r \times \frac{\hbar}{i} \text{grad} \right] \psi dx$

## Zusammenfassung (11) 13.12.2005

Wichtige weitere Beispiele für Lösung der Schrödingergleichung für spezielle Beispiele von elektrischem Potential  $V$  sind die sog. Potentialstufen (Demtröder Ex.phys.3, Kap. 4.2.2) und insbesondere die **rechteckige Potentialbarriere** (Kap. 4.2.3 in 1. Aufl. 1996).



Für ein freies Teilchen (hin- und rücklaufende Welle im Bereich I) bei der Energie  $E < V_0$  ergibt sich eine Durchlass-(Transmissions- oder Tunnel-)Wahrscheinlichkeit  $T = |A|^2/|A|^2$ , die proportional zu  $e^{-2\alpha a}$  ist.

Im Exponent steht ein Produkt aus Barrierenbreite  $a$  und Abfallkoeffizient  $\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}$ , der die verbleibende Barrierenhöhe ( $V_0 - E$ ) enthält.

Der quantenmechanische Tunneleffekt besteht in einer endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Teilchen hinter der Barriere. Allgemein ergibt sich die Tunnel-Wahrscheinlichkeit auch für andere Barriereförmen als Exponentialfunktion mit einem Produkt aus Barrierenbreite und Barrierenhöhe im Exponenten.

Als wichtige physikalische Beispiele für den Tunneleffekt wurden erwähnt und kurz behandelt:

- (a) radioaktiver  $\alpha$ -Zerfall
- (b) Inversionsschwingung beim Molekül  $\underline{\text{NH}_3}$
- (c) Rastertunnelmikroskop (RTM) als neue Methode (ab 1982) zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen mit atomarer Auflösung.

## Wichtigstes Beispiel für die formale Behandlung mit der Schrödingerlg. ist das Ein-Elektron-Atom (Rutherford-Bohr Atom)

In der Schrödingergleichung:  $E\psi = \mathbf{H}\psi$  tritt erstmals ein dreidimensionales Potential, das Coulombpotential, auf.

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = V(x, y, z)$$

Die Radial- (sphärische) Symmetrie des Potentials legt nahe, Polarkoordinaten zu verwenden. Separation der Variablen ist möglich mit dem Produktansatz:  $(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

Aus der partiellen Differentialgleichung (SG') in 3 Dimensionen:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) - V(r)\psi(r, \theta, \phi) + E\psi(r, \theta, \phi) = 0$$

$$\begin{aligned} &\text{Werden die drei gewöhnlichen (eindimensionalen) Differentialgleichungen: } \frac{d^2\phi}{dt^2} = -m_l^2\Phi & (\text{SG}'(\phi)) \\ &-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2\Theta}{\sin^2\theta} = l(l+1)\Theta & (\text{SG}'(\theta)) \\ &\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)]R = l(l+1) \frac{R}{r^2} & (\text{SG}'(r)) \end{aligned}$$

Die Bedeutung der Quantenzahlen und Eigenwerte und ihre Bedeutung ergeben sich aus den äquivalenten Eigenwertgleichungen zum Drehimpulsvektor  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  mit den Eigenwerten:

$L_z\psi = m_e\hbar\psi$	$z$ -Komponente von $\vec{L}$	$m_l\hbar$
$L^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi$	Betragssquadrat von $\vec{L}$	$(l+1)\hbar^2$
$-H\psi + E\psi = 0$	Energieeigenwerte	$E_n = -R_H(1/n^2)$ (wie bei Bohr)
		Genaue Angaben zu den Wellenfunktionen $\psi$ und den Quantenzahlen $n, l, m$ auf den Blättern Z1/Z2.

Zu verschiedenen Darstellungsformen der (Elektron) Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ( $\psi^* \psi$ ) in Radial- und Winkelabhängigkeiten siehe Foliennordner (Z3 – Z5) sowie Lehrbücher. Ausgewählte Computer-Simulationen aus dem Internet wurden von Kilian Lenz in der Vorlesung demonstriert und sind verfügbar unter „Vorlesungsinhalte“. Java-Simulation der H-Atom-Wellenfunktionen

[http://webphysics.davidson.edu/WebTalks/Cent Trends/Hydrogenic.html](http://webphysics.davidson.edu/WebTalks/Cent%20Trends/Hydrogenic.html) und

Das Orbitron: <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/4p/index.html>

### Der quantenmechanische Drehimpuls (Kap. 4.4.2 in Demtröder 3)

Aus den Eigenwerten (= Erwartungswerten) für Drehimpulsbeitrag:  $|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  und z-Komponente  $L_z = m_l\hbar$  folgt ein quantenmechanisches Vektormodell: Der Vektor  $L$  hat eine wohldefinierte Länge und z-Komponente  $L_z$ , aber keine definierte Komponente in x oder y-Richtung (Erwartungswerte:  $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$ ). Je nach z-Komponente  $L_z = m_l\hbar$  mit  $-l \leq m_l \leq l$  liegt eine Richtungsquantisierung (bzgl. Winkel zur z-Achse) vor, jedoch Richtungsausmittlung (Präzession) in x, y-Ebene. (Letzteres ist Ausdruck der Heisenberg'schen Unschärferelation für die komplementären Variablen der Drehimpulskomponenten  $L_x, L_y, L_z$ ; nur eine kann definiert sein, die anderen bleiben unbestimmt. Für das resultierende quantenmechanische Drehimpuls-Vektormodell finden sich vielfältige Darstellungsformen in den Lehrbüchern (s. Vorlesungsfolie 12.9.). Sie stellen (mit den Eigenwertgleichungen) die Basis für eine eigene quantenmechanische (Drehimpuls) Vektorrechnung dar (Drehimpuls-Gymnastik).

Anmerkung: Offensichtlich gibt es im kugelsymmetrischen Ein-Elektron Atom keine ausgezeichnete z-Achse. Frage: Wieso macht es trotzdem Sinn, eine spezifische z-Achse für die Darstellung der Wellenfunktionen zu wählen? Die Antwort folgt später: Um Beobachtungen (Messungen) am Atom zu realisieren, müssen äußere Felder oder elektro-magnetische Wechselfelder (z. B. für Spektroskopie) angelegt werden, die automatisch eine ausgezeichnete Richtung festlegen.

Beachte: Richtige Drehimpulsbetragssquantisierung bei Schrödinger  $|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  ist klar verschieden von der „falschen“ im Bohr-Postulat (B):  $|L| = n\hbar$ . Dieser Fehler hebt sich aber in Energien  $E_n = -R_H(1/n^2)$  auf.

Z1

Überblick:  
 Lösung der Schrödinger-Gleichung  
 des Ein-Elektron-Atoms mit zentralem Coulombpotential

Aus der partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - V(r) \psi + E \psi = 0$$

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

Zu SG

gewinnt man durch Separation der Variablen  
 in Polarkoordinaten mit dem

Produktansatz:  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$

Radial-  
Polar-  
Azimutal-  
Fkt.

die separierten, gewöhnlichen Differentialgleichungen

### 1. Azimutale Winkelgleichung

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m_e^2 \Phi \quad (1)$$

### 2. Polare Winkelgleichung

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} (\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}) + \frac{m_e^2 \Theta}{\sin^2\theta} = \underline{l(l+1)\Theta} \quad (2)$$

### 3. Radialgleichung

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] R = \underline{l(l+1)} \frac{R}{r^2} \quad (3)$$

Energie-Eigenwerte:  $E_n = -R_H \frac{1}{n^2}$

Beachte:  $-m_e^2$ ,  $l(l+1)$  sind zunächst allgemeine

Separationskonstanten, die durch Randbedingungen in ihrer Bedeutung festgelegt werden u. damit physikalische Interpretation erfahren.

# S.6 Ergebnisse von Schrödinger's Quantentheorie zur Beschreibung des H-Atoms

Gesamt-Schrödinger glg. ist äquivalent zu einem Satz von Eigenwertgleichungen:  
(die Separation der Variablen ermöglichen)

$$SG: \hat{H}\psi = E\psi$$

nur abh. von Radialkoordinate  
mit Zentralfeld:  $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$   
und Energie-EW  $E_n = -R_H \frac{1}{n^2}$

$$\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi$$

mit  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$   
Drehimpuls

zu Drehimpuls:

$$\hat{L}_z\psi = m\hbar\psi$$

Randbedingungen ergeben Quantisierung der Eigenwerte, charakterisiert durch

Quantenzahlen

mit direkter phys. Deutung:

$$n: 1, 2, 3, \dots$$

Hauptquantenzahl  
 $E_n = -R_H \frac{1}{n^2}$

$$l: 0, 1, 2, 3, 4, \dots (n-1)$$

Drehimpuls-QZ

Zustandsbezeichnung  
 $n$  Möglichkeiten

scharf  $s, p, d, f, g, \dots$   
prinzipiell diffus  
 $m_l: 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$   
 $-l \leq m_l \leq +l$

magnetische QZ

$(2l+1)$  Möglichkeiten

Gesamtzahl der Möglichkeiten (Entartungen):  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$

Wellenfunktionen:

$$\psi = \psi_{n,l,m} = |n, l, m\rangle ; \text{zunächst: } n, l$$

## Zusammenfassung (12) 15.12.2005

### Aufhebung der Energieentartung beim H-Atom, Präzisionsmessung und -berechnung

Die Gesamtheit der (orthonormierten) Wellenfunktionen des Ein-Elektron (H-)Atoms ist geordnet durch die Quantenzahlen  $n, l, m$  oder  $\Psi_{n,l,m}$  oder Dirac-(bracket) Schreibweise  $|n, l, m\rangle$  (siehe Folie Z2). Für die einfachen Bohr-Energien  $E_n = -R_H (1/n^2)$  liegt demnach eine Entartung der Energieniveaus bezüglich der Quantenzahlen  $l$  und  $m$  vor. Ordnung und Bezeichnung der Zustände  $|n, l\rangle$  siehe Folie X0.

Frage: Gibt es Energiebeiträge, die eine Aufhebung dieser Entartung zur Folge haben?  
Bereits im freien H-Atom gibt es eine Entartungsaufhebung, insbesondere bzgl. der Drehimpuls-Quantenzahl  $l$  (der Bahndrehimpuls  $\vec{l}$  wird noch um den Eigendrehimpuls (Spin)  $\vec{s}$  zum Gesamtimpuls  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$  zu ergänzen sein). Die Energieaufspaltungen sind sehr klein (maximal ab der 5. Stelle). Da sie exakt zu berechnen und immer präziser zu messen sind, stellen sie einen der wichtigsten experimentellen Tests der Quantentheorie dar. Aktuell wurde für Präzisionsmessungen am H-Atom der Physik-Nobelpreis 2005 verliehen. Einen Überblick über die Energieaufspaltungen des H-Atoms gibt Folie X1 (siehe Demtröder 3, Kap. 5.7).

Der größte Energiebeitrag kommt von der relativistischen Korrektur (Teil der Feinstruktur nach Dirac). Zwar lag die Elektronengeschwindigkeit  $v_{n=1} = 2.2 \times 10^6 \text{ m/s}$  auf der untersten Energiestufe des Bohratoms um mehr als 2 Größenordnungen unter der Lichtgeschwindigkeit  $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ , dennoch ergibt sich eine relativistische Energiekorrektur (Demtröder 3, Kap. 5.4 und Folie X2):

$$E_{n,l} = -R_H \frac{1}{n^2} \left[ 1 - \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) \right]$$

Die Korrektur hängt von der Drehimpulssquantenzahl  $l$  ab. Sie ist am größten für  $n = 1, l = 0$  (Grundzustand). Mit der Sommerfeld-Feinstrukturkonstante  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  ergibt sich  $\Delta E_{\text{rel}} \approx 1.3 \times 10^{-4} \text{ eV}$ .

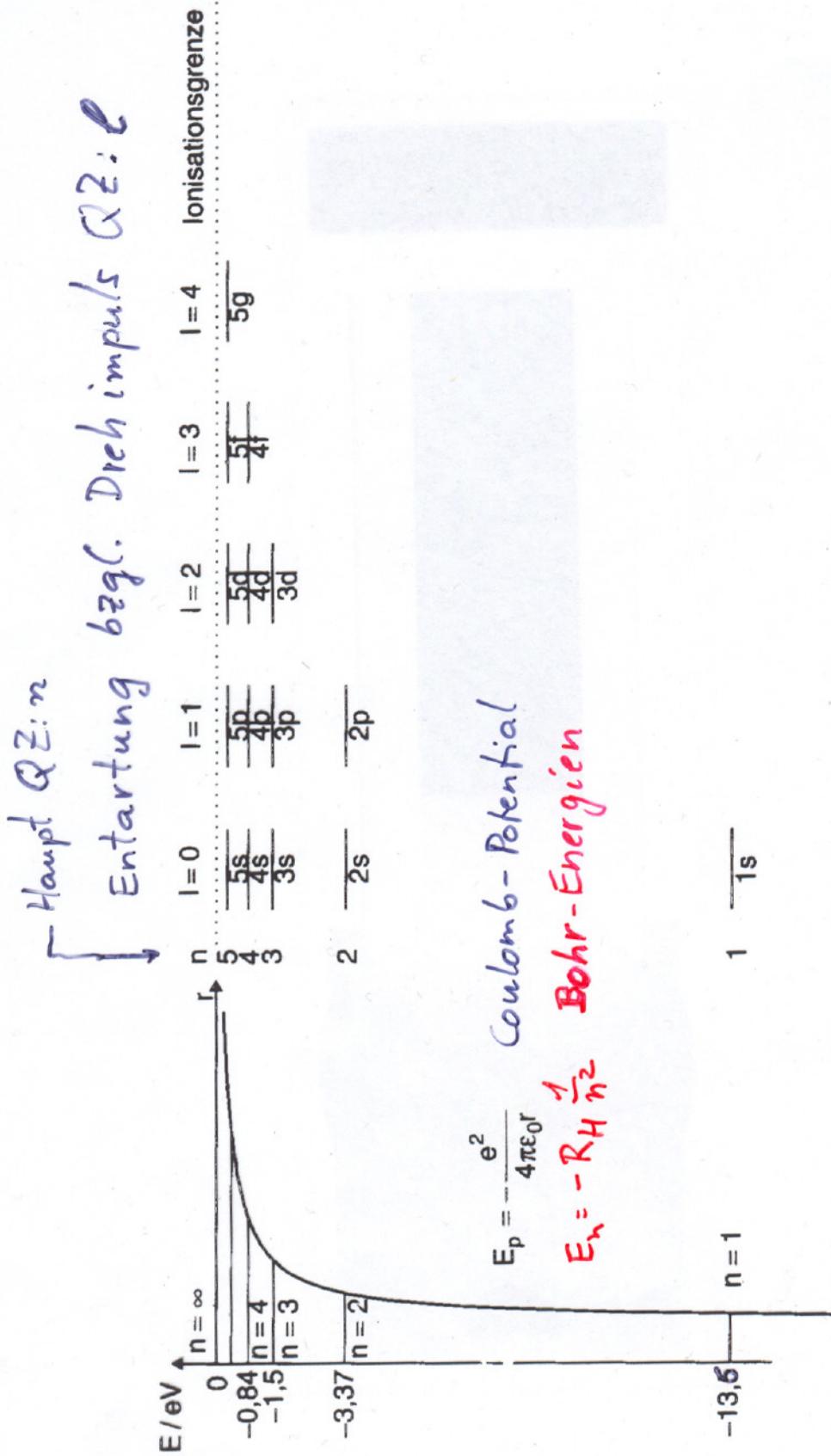
Aus Anlass des aktuellen Physik-Nobelpreises 2005 wurde der Überblick zu den Energieaufspaltungen in Anlage X2 kurz besprochen (3.1.2006), obwohl inhaltlich z. T. weit vorausgreifend. Für die Physik-Öffentlichkeit populärwissenschaftliche Literatur dazu wurde mit begleitenden Fragen als Übungsblatt (9) zur Bearbeitung über die Weihnachtspause empfohlen.

Das Hauptinteresse bei den zusätzlichen Energieaufspaltungen gilt der Feinstruktur nach Dirac (relativistische Energiekorrektur nach Anlage X2 mit Erweiterung des Bahndrehimpulses  $\vec{l}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ) und der Energieverschiebung (-aufspaltung) aufgrund der Wechselwirkung mit dem Vakuum Strahlungsfeld nach der Quanten Elektrodynamik (QED). Die zusätzlichen Hyperfeinaufspaltungen (Wechselwirkung mit Eigendrehimpuls  $\vec{l}$  der Atomkerne) werden getrennt untersucht. Hier wird nur der Schwerpunkt der Hyperfeinaufspaltungen verwendet.

Die Energiekorrekturen sind am größten für die niedrigsten Atomniveaus, darum ist der energetisch niedrigste Übergang der Lyman-Serie  $L_\alpha(121,5 \text{ nm})$  am wichtigsten, davon der Übergang  $L_{1s-2s} (\Delta E = 0)$  besonders wegen der Metastabilität (lange Lebensdauer  $\sim 1 \text{ sec}$ ) des 2s Zustandes (wird später klar). Die Präzisionsmessung der Absolutfrequenz dieses Überganges (Größenordnung  $10^{15} \text{ Hz}$ ) erforderte besondere messtechnische Innovationen (Stichwort: Frequenzkamm, Anschluss bzw. Weiterentwicklung von Frequenzstandards, Frequenzvergleich usw.). Eine besondere Rolle spielt der Frequenzvergleich der  $L_\alpha$  (Lyman) und  $B_\beta$  (Balmer) Linien. Nach den Bohr-Energien ist das Frequenzverhältnis  $(1/2^2 - 1/1^2)/(1/4^2 - 1/2^2) = (3/4)/(3/16) = 1/4$ . Die gemessenen Abweichungen davon lassen sich sehr präzise bestimmen.

Die für die allgemeine Physik wichtigen Ergebnisse der Präzisionsmessungen sind als Anlage Xc zusammengestellt und kommentiert.

Ordnung und Bezeichnung der  $n, l$  H-Atom Zustände

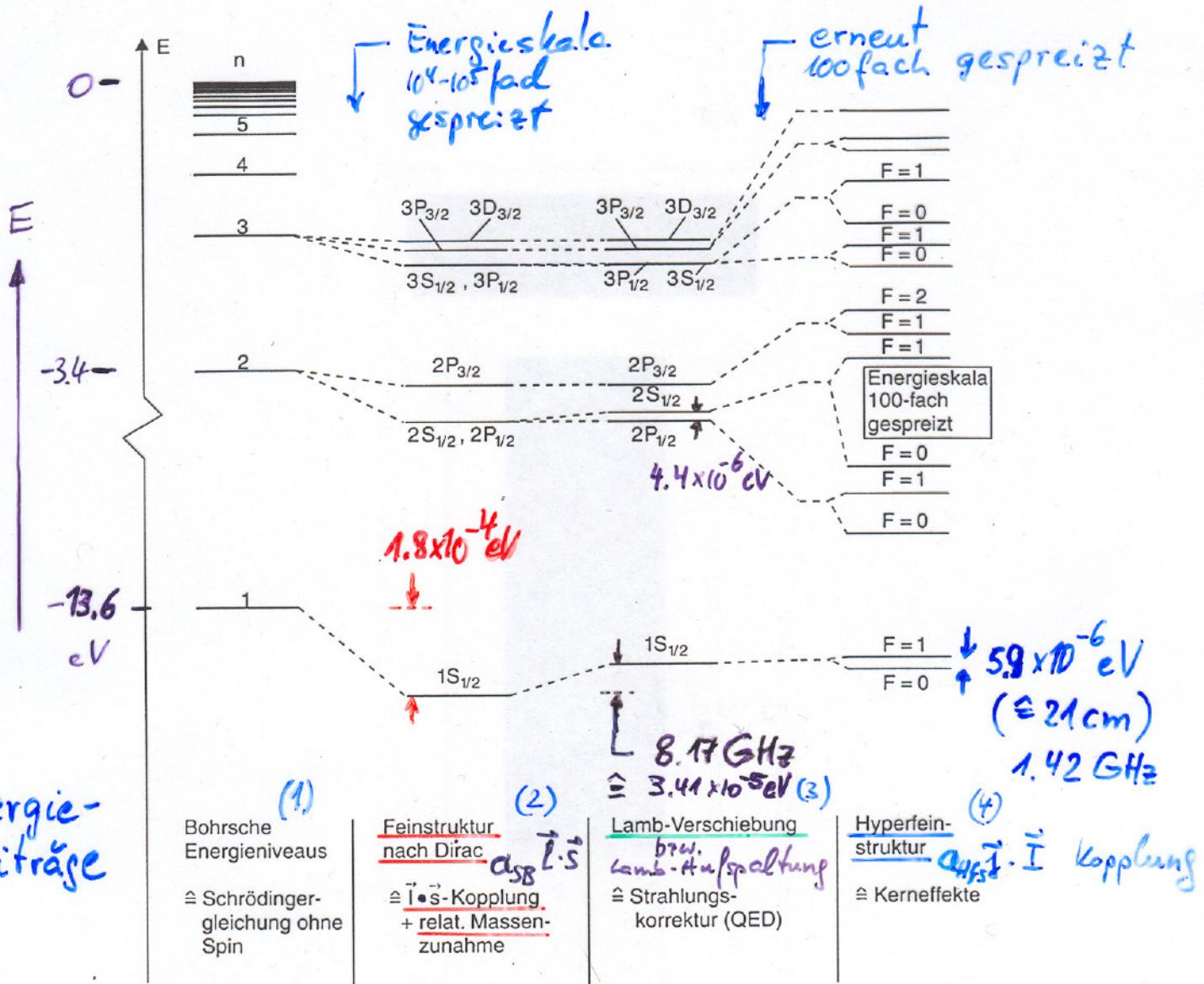


XO  
Energieniveauschema des H-Atoms (maßstabsgetreu)  
mit Untersortierung nach Drehimpuls QZ  $e^-$

# Überblick: Energien-Termschema des H-Atoms (nach Demtröder 3)

X1 16.0  
19.2  
Kap. S.7

mit Reihenfolge der Zusatzenergien



$$E_n = -R_y \frac{(z=1)^2}{n^2} \quad (1)$$

$$-R_y \frac{1}{n^2} \left[ \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right) - \frac{3}{4n} \right] \quad (2)$$

$$-R_y \frac{1}{n^2} \left[ \langle \frac{1}{r + \delta r} \rangle - \langle \frac{1}{r} \rangle \right] \quad (3)$$

Beachte:  
Aufhebung  $\ell$ -Entartung  
bei z.B. Alkali-Atomen  
primär (H-ähnlichen)  
wegen  $Z_{\text{eff}}(\ell)$   
dann erst Feinstruktur

Ortsänderung aufgrund  
WW mit Strahlungsfeld

$$-\alpha_{\text{HFS}} \tilde{\vec{j}} \cdot \tilde{\vec{I}} \quad (4)$$

$\rightarrow \log(\alpha)^2$

Aufhebung der  
Energiedegeneratur:  
im Bohr-Atom

Ordnung d. Energieniveaus  
 $E_n, \ell, m_\ell, j, m_j, F, m_F$   
oder  $(S, m_S)$  ( $I, m_I$ )

reduziert  
zu

$$\boxed{n^{2s+1} \ell_j (F)}$$

# Relativistische Korrekturen (Demtröder 3, S. 143) nach Prinzip: Ergänzung des Energie terms in Zu SG

$$E_{nr} = \frac{p^2}{2m} + E_{pot} \rightarrow E_{rel} = \sqrt{c^2 p^2} + E_{pot}$$

Ergänzung:  $E_r = c \sqrt{m_0 c^2 + p^2} - m_0 c^2 + E_{pot}$

$$= m_0 c^2 \left[ \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} - 1 \right] + E_{pot}$$

Reihenentwickl. für kleine Geschw.

$$\frac{p^2}{2m_0} \ll m_0 c^2$$

$$= 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{(m_0^2 c^2)^2} \dots$$

$$E_r = \left( \frac{p^2}{2m_0} + E_{pot} \right) - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots$$

$$\approx E_{nr} - \Delta E_r$$

Erwartungswert (nach gm Ersetzung:  $p = -i\hbar \nabla$ )

$$\Delta E_r = \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \int \psi_{nlm}^* \nabla^4 \psi_{nlm} d\tau$$

Nach Einsetzen der H-Atom WF  $\psi_{nlm}$

$$\Delta E_r = \frac{E_{nr} \cdot Z^2 \alpha^2}{n} \left[ \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right]$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Sommerfeld  
Feinstrukturkonst.

Gesamtenergie statt Bohr  $\rightarrow$

$$E_{nl} = -R_\infty \frac{Z^2}{n^2} \left[ 1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) \right]$$

relativ. Korrektur  
nimmt ab mit zunehmendem  $n, l$ .

$$\sim 1.3 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

für  $n=1, l=0, Z=1$   
Größenordnung:  $10^{-5}$  größte Korrektur  
(hier ohne Spin)

# Xc

Ergebnisse aus  
Stand: Höchstauflösende H-Atom Spektroskopie

1998

2005 Nobelpreis (Bericht in Phys.). <sup>Z. B. T.W. Hänsch</sup> <sub>12 (11) (2005)</sub> Phys. Bl. 54(28) 1007  
23-26

1. Lyman  $\lambda_{\alpha}$ -Linie:  $V_{1s-2s} = R_H/c \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} (R_H/c)$

(1998)  $V_{1s-2s} = 2.466.061.413.187,34 \pm 0.84 \text{ kHz}$   $\sim 2.466 \times 10^{15} \text{ Hz}$   
(2005)  $187.103 \pm 46 \text{ Hz}$   $\geq 8.22 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$

Frequenz-  
Genauigkeit:  $\frac{\Delta V}{V} = 3.4 \times 10^{-13}$  (Frequenzstandard, Zeiteinheit)

Rydberg

Konstante:  $R_{\infty} = 10.973.731,568.639 \text{ m}^{-1}$  (91)

genauste  
gemessene  
Naturkonstante

....., 534

(zum Vergleich  
aus Demtröder 3)

$R_H = \frac{\mu}{m_e} R_{\infty} = 10.976.787,58 \text{ m}^{-1}$   
 $\hat{=} 13.595 \text{ eV}$

Korrektur zu  
effektiver Masse: riesig!  
im Vergleich  
zu Messgenauigkeit

## 2. Lamb-Verschiebung (Lamb-shift); QED Beitrag

im 1s H-Atom Grundzustand:

$8,172.876 \text{ GHz}$   
 $\hat{=} 3,41 \times 10^{-5} \text{ eV}$  (29)

Berechnung setzt Strukturradius  
des Protonkerns voraus (räuml. Verteilung d. Ladung im Kern)  
(gemessen durch Elektron/Kernstreuung)

exp. Wert:  $r_p = 0.862 \text{ fm}$  (12) ergibt 10% Abweichung  
(aus Streuexp. zu klein) in Lamb-shift

## 3. $^1H/{}^2D$ Isotopenverschiebung im 1s-2s Übergang

$\Delta V_{H/D} = 670.994.334,640 \text{ kHz}$  (150)

Strukturradius D ( ${}^2H$ )

$r_D = 1,97535 \text{ fm}$  (85)

atomphys. Experiment

ist kernphys. Experimenten >10x überlegen!

## Zusammenfassung (13) 3. und 5.1.2006

### 7. Magnetische Wechselwirkungsenergien

(als Ergänzung in Schrödingergleichung (SG'):  $\mathbf{H}\psi = E\psi$ )  
Ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  im Magnetfeld  $B$  führt zur magnetischen Reorientierungsenergie:  $\mathbf{H}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$   
Das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  eines Elektrons auf einer diskreten Bahn im Atom ist proportional zum Drehimpuls  $\vec{l}$ .  $\vec{\mu} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{l}$  mit  $|\vec{l}|$  in Einheiten  $\hbar$ ;  $|\vec{\mu}|/|\vec{l}| = \frac{e}{2m}$ ; Bohr-Magneton:  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0.927 \times 10^{-23} \text{ Am}^2$ .

Wegen der negativen Ladung des Elektrons sind  $\vec{\mu}_l$  und  $\vec{l}$  antiparallel zueinander; die Proportionalitätskonstante ist hier  $g=1$ . Im Bohr-Atommodell mit  $|l|=n\hbar$  hat der Grundzustand mit  $|l_{n=1}|=1\hbar$  ein magnetisches Moment vom Betrag  $\mu_B$ . Beachte, nach Schrödinger ist jedoch:

$$|\vec{l}| = \sqrt{(l+1)\hbar}, \text{ d.h. für } n=1, l=0: |\vec{l}| = 0 \text{ und } m_l = 0; \text{ Es gibt kein magnetisches Bahndrehmoment im Grundzustand!}$$

Jedoch wurde wegen des angeblichen Bahndrehimpuls  $|l_{n=1}|=1\hbar$  im Grundzustand nach dem Bohr-Atommodell (1913) experimentell intensiv nach dem elementaren magnetischen Moment des Atoms gesucht wurde. Die erwartete maximale Energieaufspaltung  $\Delta E = 2\mu_B B$  (Energieunterschied für  $\vec{\mu}_l$  entlang oder entgegen-gesetzt zum Feld  $|\vec{B}|$ ) ist:  $2\mu_B B = 2 \times 0.927 \times 10^{-23} \text{ Am}^2 \times J/\text{Am}^2 = 1.85 \times 10^{-4} \text{ eV}$  für die Magnetfeldeinheit 1 Tesla =  $1 \text{ Vs/Am}^2 = 1 \text{ J/Am}^2$ . Die Aufspaltung ist klein, aber atomspektroskopisch relevant, wie der Zeeman-Effekt (ab 1896) zeigte. Er konnte klassisch mit der Larmor-Präzession des elementaren Kreisels (Frequenz:  $\omega_L = g_l \mu_B / \hbar$ ) im angelegten Magnetfeld  $B_0$  teilweise erklärt werden. (Korrekte Deutung erst später möglich bei Mehrelektronen-Atomen).

Zwei weitere Beobachtungen (als Demo-Experimente in Vorlesung) belegten eine Wirkung des elementaren magnetischen Momentes im äußeren Magnetfeld:  
(1) Einstein-de Haas Experiment (1915)

Die Kopplung von  $\vec{\mu}_l$  und  $\vec{l}$  bewirkt als Ausgleich für die Reorientierungsenergie ( $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ ), d. h. Ausrichtung der magnetischen Momente im Magnetfeld, ein kompensierendes mechanisches Drehmoment. Durch Umschalten des Magnetfeldes kann es als treibende Kraft für die erzwungene Schwingung eines Torsionspendels (mit magnetisierbarer träger Masse) genutzt werden. Über den Resonanzeffekt lässt sich die Größe des elementaren magnetischen Momentes auswerten. Einstein-de Haas konnte die Existenz dieses magnetischen Momentes nachweisen, jedoch quantitativ falsch.

## (2) Stern-Gerlach Experiment (1922)

In einem inhomogenen (ortsabhängigen) Magnetfeld in z-Richtung (mit Gradient  $\nabla B = \frac{\partial B_z}{\partial z}$ ) ergibt sich die ablenkende Kraft:  $F_z = \vec{\nabla}(-\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = -\mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$ . Als Folge der festen quantisierten Raumorientierungen des magnetischen Moments wurde eine Aufspaltung des benutzten Silber-Atomstrahles beobachtet. Die Aufspaltung in 2 Teilstrahlen (statt der für  $l=1$  erwarteten drei Teilstrahlen für  $m_l=-1, 0, +1$ ) blieb zunächst unverstanden (später bei Mehrelektronenatomen), aber die Existenz eines quantisierten magnetischen Moments (und Gesamtdrehimpulses) war belegt.

Der Weg zur richtigen Erklärung der verschiedenartigen Beobachtungen begann mit der Spinhypothese von Goudsmit und Uhlenbeck (1925): es wird ein „Eigendrehimpuls“ (Spin  $\vec{s}$ ) des Elektrons postuliert mit den Eigenschaften:  $|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$  (Spin-Quantenzahl  $s=1/2$ ), (ausgezeichnete) z-Komponente Eigenwertgleichung  $s_z \Psi_s = m_s \Psi_s$  mit  $m_s = \pm 1/2$  und dem magnetischen Spin-Moment  $\vec{\mu}_s = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{s}$  mit ( $g_s = 2$ ).

Beachte: Es handelt sich bei Spinhypothese um nicht klassisch erklärbare Annahmen (als Eigenschaften von Elementarteilchen) zur Erklärung von Beobachtungen. Sie sind aber integraler Bestandteil der allgemeinen, relativistischen Wellengleichung nach Dirac.

Damit ist der Magnetismus vom H-Atom im Grundzustand als Spinnmagnetismus erklärt. Stern-Gerlach Experiment am H-Atom wurde von Phipps-Taylor (1927) durchgeführt. Das magnetische Bahnmoment ist im Ein- klang mit Schrödinger im Grundzustand  $|l|_{n=1} = 0\hbar$ . In höheren Zuständen ( $n \geq 2$ ) kann  $|l| \neq 0$  sein. Damit tritt der Gesamtdrehimpuls  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$  auf. Wegen der speziellen quantenphysikalischen Vektorregeln tritt ein aufwendig auszuwertender  $g_j$ -Faktor mit magnetischem Moment  $\vec{\mu}_j = -\frac{g_j \mu_B}{\hbar} \vec{j}$  auf.

(Beachte: Vorlesungsfolien zu Details und Besonderheiten der Experimente nach Einstein-de Haas (1915) und Stern-Gerlach (1922)).

## Zusammenfassung (14) 5.1.2006 und 10.1.2006

### 7. Spin-Bahn Kopplung als Zusatzernergie in Schrödingergleichung.

Auch ohne äußeres magnetisches Feld wird das magnetische Spinmoment  $\vec{\mu}_s = g_s \mu_B \vec{s}$  mit dem internen Magnetfeld  $\vec{B}_i(\vec{r})$  wechselwirken. Es ist Folge der auf einer Elektronenbahn bewegten Ladung. Einseitig ergibt es sich klassisch mit dem Biot-Savart Gesetz als proportional zum Drehimpuls  $\vec{l}$ , also:  $B_i \propto m v \times \vec{r} = \vec{l}$ ; andererseits proportional zum elektrischen Feld  $\vec{E}$  und mit ( $e\vec{E} = \vec{F}$ ) zur Coulombkraft

$$\vec{F} = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r} \quad \text{mit dem Zentral-Coulombpotential: } V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Als wichtiger allgemeiner Ausdruck für die Spin-Bahn (SB) Wechselwirkungsenergie ergibt sich:

$$H_{SB} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_i = \frac{g_s \mu_B}{2emc^2 \hbar} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{s} \cdot \vec{l} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2m^2 c^2 r^3} \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (\mathbf{H}_{SB})$$

Das Skalarprodukt aus Spin- und Bahndrehimpuls des einen Elektrons im Ein-Elektron Atom lässt sich durch Drehimpulsbeiträge und damit die entsprechenden quantenmechanischen Ausdrücke darstellen:

$$\vec{s} \cdot \vec{l} = (1/2)(\vec{j}^2 - \vec{s}^2) = (\hbar^2/2)[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Für  $l=0$ , also  $j=s$  gibt es keine Energieaufspaltung durch  $\mathbf{H}_{SB}$ .

Für beliebiges  $l$ , also  $j=l+1/2$  und  $l-1/2$  ergibt sich als Differenz der beiden  $\vec{s} \cdot \vec{l}$  Werte:  $(l+1/2)$

$$\text{Mit dem Erwartungswert } \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = E_n \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)} \text{ mit } E_n = -Ry \frac{Z^2}{n^2}; \alpha = -\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar c}{Z^2} \boxed{\frac{e^2}{n^3} \quad \text{Feinstrukturkonstante}} \\ \text{Also für obige Energiedifferenz bei fester Quantenzahl } n: \Delta E_{SB} = E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \frac{1}{l(l+1)} \propto \frac{Z^4}{n^3} \quad (\Delta E_{SB})$$

Merke: für die Spin-Bahn Energieaufspaltung ( $\Delta E_{SB}$ ) gilt:

- (1) Es gibt eine Aufhebung der l-Entartung der  $E_n$ -Niveaus, aber nicht für  $n=1, l=0$  Grundzustand.
- (2) Man erwartet die enorm starke Z<sup>4</sup>-Abhängigkeit von der Kernladungszahl  $Z$ ; d. h. die Spin-Wechselwirkung kann bei den schweren Elementen (hohes  $Z$ ) sogar im Vergleich zur Coulombenergie überwiegen werden.

Für die gesamte Fein-Strukturenergie, inkl. relativistische Korrektur:  $\Delta E_r = E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{I+1/2} \right) - \left( \frac{3}{4n} \right)$

gilt der Ausdruck  $\Delta E_{FS} = E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} \right) - \left( \frac{3}{4n} \right)$ ; Speziell ergibt sich bei Bildung der Energiedifferenz der

Niveaus  $j = I+1/2$  und  $j = I-1/2$  mit  $\frac{1}{(I+1/2)+1/2} - \frac{1}{(I-1/2)+1/2} = \frac{1}{I+1} - \frac{1}{I} = \frac{-1}{I(I+1)}$  genau ( $\Delta E_{SB}$ ).

**9. Auswahlregeln** bei Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung:  $\tilde{E}(t) = \tilde{E}_0 e^{i\omega t}$   
 Gesucht ist die Wechselwirkung des atomaren elektrischen Dipols  $\vec{p} = -e \cdot \vec{r}$  ( $\vec{r}$  ist der Abstand zwischen positiver Kernladung im Ursprung und negativer Elektronenladung (-e)) im elektrischen Feld  $\tilde{E}(t) = \tilde{E}_0 e^{i\omega t}$ . Analog zur magnetischen Wechselwirkung ( $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ ) gilt:  $V(t) = -\vec{p} \cdot \tilde{E}(t) = e\vec{r} \cdot \tilde{E}_0 e^{i\omega t}$ .

Für kleine  $V(t)$  kann diese explizit zeitabhängige Zusatzenergie als Störung der Gesamtenergie  $\mathbf{H}_0$  des Atoms in der zeitabhängigen Schrödingergleichung behandelt werden. Damit erhält man für die Übergangs-Wahrscheinlichkeit oder –Rate  $W_{if}$  zwischen einem Anfangs- und (End-)Atomzustand i und f:

### Fermi's Goldene Regel

$\rho \propto E_0^2(\omega_{if})$  ist die Energiedichte des Strahlungsfeldes bei der Frequenz  $\omega_{if}$ .  $\langle p_{if} \rangle$  ist der Erwartungswert des elektrischen Dipoloperators:  $\langle p_{if} \rangle = e \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle$  und ist mit den Wellenfunktionen des ungestörten Atoms nach  $\mathbf{H}_0 \Psi = E \Psi$  (SG) zu berechnen.

Beachte, dass  $W_{if} = B_{if}$  einen quantitativen Ausdruck für den Einstein-Koeffizienten  $B_{ij}$  liefert. Die Kenntnis der H-Atom Wellenfunktionen  $\psi \hat{=} \psi_{n,l,m}$  erlaubt über Symmetrie-Überlegungen auf einfache Weise zu analysieren, wann  $\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle$  verschwindet und liefert damit Auswahlregeln.

Wichtige Beispiele für die Einschränkung der Übergangsmöglichkeiten (Auswahlregel) sind: für die magnetische Quantenzahl m:

- $\boxed{\Delta m = 0}$  für Dipolkomponente  $\vec{p}_z \propto \vec{z}$  (angelegtes E-Feld:  $\tilde{E}(t) \parallel \vec{z}$ )
- $\boxed{\Delta m = \pm 1}$  für Dipolkomponente  $(\vec{x} \pm i\vec{y})$

**Drehimpuls-Quantenzahl l:**  $|\Delta l| = \pm 1$  wegen der ungeraden Parität des Ortsoperators  $\vec{r}$  wird damit der Erwartungswert  $\langle p_{if} \rangle$  symmetrisch bei Paritätstransformation.

Diese Auswahlregeln lassen sich auch intuitiv als Folge der Drehimpulserhaltung verstehen, wenn dem Lichtquant  $\gamma$  ein (Spin)Drehimpuls  $|\vec{S}_\gamma| = 1\hbar$  mit den  $s_\gamma z$ -Komponenten:  $m_\gamma \hbar = 0, \pm 1$  zugeordnet wird

Mit  $\boxed{\Delta l = \pm 1}$  wird der Photon-Spin  $\vec{S}_\gamma$  vom Atom als Drehimpuls aufgenommen oder abgegeben.

Mit  $\boxed{\Delta m = \pm 1}$  wird die  $s_{yz}$ -Komponente ausgeglichen, die links- bzw. rechts-zirkularer Photon-Polarisation entspricht. Als Überlagerung von links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht erlaubt linear polarisiertes Licht den  $s \leftrightarrow p$  Übergang ( $\Delta l = \pm 1$ ).

#### Anmerkungen zu den Alkali-Atomspektren

Mit einem Valenzelektron (in der äußersten besetzten Elektronenbahn) sind die Alkali-Atome H-Atom ähnlich. Andererseits schirmen die anderen (weiter innen laufenden) Elektronen die Kernladung abhängig von der  $l$ -Quantenzahl ab. Sie sind ein erster Hinweis auf Wirkungen der Elektronen untereinander. In der Tat bestimmt die Kernladungsabschirmung den größten Beitrag zur Aufhebung der ( $n, l$ )-Entartung. Eine  $l$ -Abhängigkeit ist plausibel, wenn man sich (z. B. auf Folie Z5) die Radiababhängigkeit  $R_{nl}(r)$  der H-Atom Wellenfunktionen erinnert. Für gleiche Haupt-QZ  $n$  steigt zwar der mittlere Abstand bzw.  $\langle r_n \rangle$  mit abnehmendem  $l$  an; dennoch nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe (oder im Bereich der inneren Elektronen) mit abnehmender  $l$ -QZ zu, d. h. die Abschirmung der Kernladung nimmt ab, d. h. die effektive Kernladung  $Z_{\text{eff}}$  steigt an, also liegen die Energieniveaus mit kleinerer  $l$ -QZ niedriger.

Historisch waren bereits lange mehrere Spektralserien im sichtbaren Bereich für das Na-Atom bekannt (das einzelne Valenzelektron sitzt auf der Schale mit Haupt-QZ  $n=3$ ). Die beobachteten Serien, Anlage Z(14), insbesondere die Prinzipalserie ( $nP \leftrightarrow 3S$ ,  $n=3, 4, 5, ..$ ) mit der starken gelben D-Linie ( $3P \rightarrow 3S$ ) war erst mit der Aufhebung der  $l$ -Entartung im Schrödingermodell verständlich.

Von den Na-Spektralserien (scharf, prizipal, diffus) stammen die Buchstaben-Bezeichnung für die Zustände  $S(l=0)$ ,  $P(l=1)$ ,  $D(l=2)$ .

Feinstruktur

beiden Energierichesten Spektralserien des Na-Atoms  
(kürzestwellige)

Zuordnung:

$nD \leftrightarrow 3P$   
↳ diffuse Serie

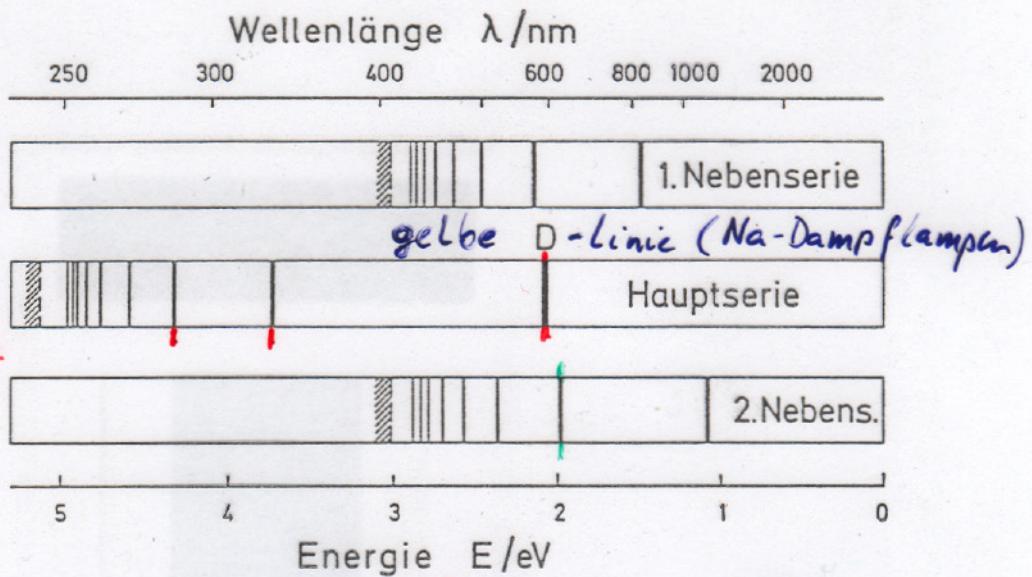
$nP \leftrightarrow 3S$   
↳ Principal-Serie

$nS \leftrightarrow 3P$   
↳ scharfe Serie

kleine  
Energiedifferenz  
durch Spin-Bahn-WW  
richtet sich nach  
 $j = l \pm s$ .

also Zustands-  
ordnung nach  
 $n, l, j, s$   
sinnvoll

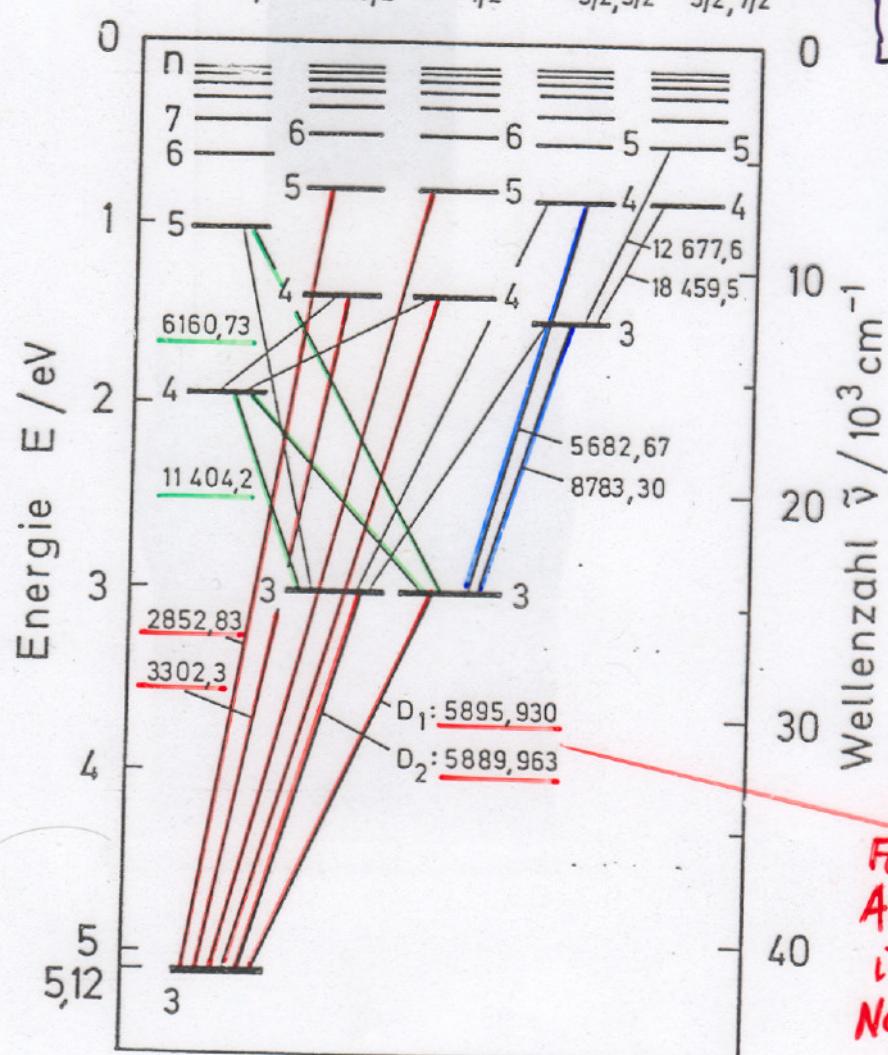
(noch kaum  
sichtbare  
Aufspaltung)



$$E_{n,l,j} = E_n \left[ 1 + \frac{Z^2 e^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

$2^{st+1}$   
 $n L_j$

eingesetzte  
Zustands-  
bezeichnung



dominierte  
Feinstruktur  
Aufspaltung  
in  
Na D-Linie.  
 $\Delta\lambda \approx 6 \text{ Å}$   
 $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$

## Zusammenfassung (15) 12. und 17.1.2006

### 10. Mehrelektronenatome

Die Ergänzung der Hamiltonfunktion in der Schrödinger-Gleichung ist einfach. Zur Summe der kinetischen und potentiellen (Coulomb-Kernanziehung) Energie kommt neu hinzu die Coulombabstoßung unter den Elektronen. Sie ist von gleicher Größenordnung, also nicht als Störung behandelbar.

$$\mathbf{H} = \sum_i \frac{\rho_i}{2m} + \sum_i \left( -\frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

In einem ersten Schritt lassen sich wichtige qualitative Aussagen zu Wellenfunktionen und Energieaufspaltung machen, auch ohne die Schrödinger-Gleichung zu lösen. Dazu werden wichtige Quanteneigenschaften herangezogen:

(1) Ununterscheidbarkeit der Quantenteilchen, d. h. Symmetrie  $\psi_s(i,j) = \psi_s(j,i)$  oder

Antisymmetrie  $\psi_{as}(i,j) = -\psi_{as}(j,i)$  bei Teilchenvertauschung.

(2) Pauli-Prinzip: antisymmetrische Gesamtwellenfunktion (bei Fermionen, Teilchen mit halbzahligem Spin.) Auf dieser Basis lassen sich die Zustände mit den Raumwellenfunktionen  $\psi_s$  und  $\psi_{as}$  durch Verkopplung mit den komplementär-symmetrischen Spinfunktionen Singulett  $|S\rangle$  und Triplet  $|T_u\rangle$  sortieren.

Für die entsprechenden Zustände  $\psi_s |S\rangle$  bzw.  $\psi_{as} |T\rangle$  ergeben sich gleiche Energieverschiebung  $\underline{J}$  durch den klassischen Anteil der elektronischen Coulomb-Abstoßung bzw. eine Energieaufspaltung  $2K$  aufgrund des quantenmechanischen Anteils dieser Coulomb-Abstoßung.

Eine Zusammenfassung dieser Sachverhalte ist auf Folie (Anhang 17.0) beigelegt, ebenso die Auswirkung im Fall des Energieschemas bei Zwei-Elektronen Helium (He) Atom (Folie 17.0a).

Durch den klassischen Anteil  $J$  der elektronischen Coulomb-Abstoßung ist die Ionisierungsenergie des Grundzustandes (für ein Elektron) vom Ein-Elektronenwert ( $Z=2)^2(13.6)=54.4$  eV auf 24.6 eV abgesenkt. Der quantenmechanische Anteil  $2K$  ist deutlich kleiner, aber doch von der Größenordnung 1 eV. Die obige Unterscheidung der Zustände in zwei Klassen bzgl. des Symmetrieverhaltens führt zu zwei getrennten Termschemata für die Singulett-Zustände (Parahelium) und Triplet-Zustände (Orthohelium). Die relative Energielage  $E_T < E_s$  entspricht der Hund'schen Regel und hängt vom Vorzeichen ab (Abstoßung bzw. Anziehung der wechselwirkenden Teilchen).

## Hartree-Fock Verfahren zur (näherungsweisen) Berechnung von Eigenfunktionen und Energien

Quantitative Aussagen zu Energie-Erwartungswerten bei Mehrelektronenatomen verlangen näherungsweise (iterative) Behandlung. Die denkbar einfachste (Douglas Hartree, 1928) Näherung ist auch heute aktuell: man geht von einem effektiven Ein-Elektron Potential  $V_{\text{eff}}(r)$  aus (für alle Elektronen identisch); das herausgegriffene Elektron befindet sich im Coulombfeld, das vom Kern ( $+Ze$ ) und den anderen (Z-1) Elektronen ( $-e$ ) gebildet wird. Die Grenzwerte für  $V_{\text{eff}}(r)$  sind klar:

- a) In Kernnähe spürt Elektron volle Kernladung des Atoms ( $Ze$ )  
( $Z$  ist die Ordnungszahl oder Kernladungszahl des Elements).
- b) Außerhalb vom Atomvolumen sieht Elektron Kernladung ( $+Ze$ ) abgeschirmt durch (Z-1) Elektronenladungen.

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Z_{\text{eff}}(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{mit } Z_{\text{eff}} \rightarrow Z \text{ (kleiner } r) \text{ und } Z_{\text{eff}} \rightarrow 1 \text{ (großer } r)$$

Ein iteratives, selbstkonsistentes Hartree-Fock Verfahren hat folgende wesentliche Schritte:

- (1) Annahme eines geeigneten  $V_{\text{eff}}(r)$ , z. B. durch Interpolation zwischen den Grenzwerten.
- (2) Numerische Lösung der effektiven Ein-Elektron Schrödinger Gleichung:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V_{\text{eff}}(r)\psi = E\psi$   
(Beachte: nur der Radialanteil  $R_n(r)$  der H-Atom\_Wellenfunktionen wird geändert!)
- (3) Gemäß Pauli-Prinzip werden die neuen Zustände ( $n, l$ ) mit  $2(2l+1)$  Elektronen besetzt und eine Wellenfunktion  $\psi$  ermittelt.
- (4)  $-e(\psi^* \psi) = P(r)$  ergibt die elektronische Ladungsverteilung.
- (5) Dazu gehört ein elektrisches Feld  $\vec{E}(r)$  und nach Integration ein neues  $V_{\text{eff}}(r)$ .
- (6) Damit können die Schritte (2) bis (5) wiederholt werden. Diese Iteration muss selbst selbstkonsistent sein, d. h. nach genügend Einzelschritten bleibt  $V_{\text{eff}}(r)$  i. w. unverändert.

Das prinzipielle Vorgehen bleibt bis heute aktuell, wenn auch an Rechenverfahren (-algorithmen, -effizienz, -genauigkeit) erhebliche Fortschritte erzielt wurden. V. Fock konnte zeigen, dass die (korrekte) Verwendung einer antisymmetrischen Wellenfunktion (Pauli-Prinzip) keine wesentlichen Änderungen am Gesamtresultat (bis zu bestimmter Genauigkeit) zur Folge hat.

Als numerisches Ergebnis für das Hartree-Fock Verfahren wird in der Anlage (17.5) neben den Wellenfunktionen (unten) zu den besetzten Quantenzuständen ( $n, l$ ) für das Edelgasatom Argon ( $Z=18$ ) dargestellt:

- 1) Die Effektivladung  $Z_{\text{eff}}(r)$  zwischen den Grenzwerten 18 ( $r=0$ ) und 1 ( $r$  groß)
- 2) Die Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $P(r)$ .

Folgende Ergebnisse sind beachtenswert:

- $P(r)$  zeigt 3 Maxima, die sich den 3 Werten der Haupt-Quantenzahl  $n = 1, 2, 3$  zuordnen lassen.
- Die zugehörigen mittleren Radien lassen sich als Elektron-Bahnen (-Schalen oder -Perioden) ansehen.
- Für die  $P_{\text{max}}$ -Werte ergeben sich effektive Radien  $\bar{r}_n$  für die einige allgemeine Aussagen gelten:

$$\boxed{Z_{\text{eff}}(r_1) = (Z-2)} \quad \text{auf der } \underline{\text{innersten Schale}}, \quad (n=1) \text{ ist die Kermadung auf (Z-2) abgeschirmt; dieser Befund gilt generell bei Mehrelektronenatome.}$$

$$\boxed{Z_{\text{eff}}(r_3) = 3} \quad \text{für } \underline{\text{äußerste (gefüllte) Schale}}, \text{ verallgemeinerbar zu:}$$

Nach dem Bohr-Atommodell gilt:  $\langle r \rangle_n = \frac{n^2}{Z} a_0$ ; für Edelgas-Atome mit  $Z=n$  folgt schwächere  $n$ -Abhängigkeit  $\langle r \rangle_n \sim n a_0$ . Ebenso werden die Energien  $E_n = R_A \left(\frac{Z}{n}\right)^2$  abgeschwächt entsprechend der  $n$ -Abhängigkeit von  $Z(Z_n = n \text{ auf Edelgasschale})$ . Die  $n, l$  Entartung bei H-Atom wird aufgehoben. Mit abnehmender  $l$ -Quantenzahl nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe und damit die Energieabsenkung zu. Wichtig: Auf abgeschlossener Schale  $n$  (alle  $2(2l+1)$  möglichen Zustände besetzt) sind alle Drehimpulse (Bahn- und Spin-) kompensiert. Kugelsymmetrische Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Ladungsverteilung.

# Wesentliches bei Mehrelektronen-Atomen

Aufstellung der SG einfach mit:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \left( -\frac{ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

nicht mehr <sup>(nur)</sup> Addition von Einzelelektro. | Problem: Coulomb-Abstöfung  
Energiebeiträgen d. Elektronen  
kin. En. + Coulomb-Anziehung | Mehrkörperwechselwirkung  
durch Kerne

Gewohnte Problemannahme: vor Lösung der SG,  
gibt es Aussagen zur WF aufgrund genereller Prinzipien?

## I) Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen (Elektronen)

→ Gruppierung:  $\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1) \}$   
der WF  
gemäß Symmetrie  $\psi_{AS} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_a(2) \psi_b(1) \}$   
bei Teilchenvertauschung

Konsequenz für Zusatzenergie-Erwartungswert:  $\langle \psi_S^* | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_S \rangle$   
(bei He-Atom)

gleiche Beiträge zu  $\psi_S$  und  $\psi_{AS}$  von "klassischer" Coulomb-  
 $J_{ab} = \int \psi_a^*(1) \psi_a(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b^*(2) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2$  Abstöfung  
oder  $\int \psi_a^*(2) \psi_a(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b^*(1) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$

Beiträge mit entgegenges. Vorzeichen von quantenmech. Anteil der Coulomb-Abstöfung d. El.

$$K_{ab} = \int \psi_a^*(1) \psi_b(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b^*(2) \psi_a(2) d\tau_1 d\tau_2 \text{ für } \psi_S$$

$$-K_{ab} = - \int \dots \dots \dots \dots d\tau_1 d\tau_2 \text{ für } \psi_{AS}$$

2  $K_{ab}$  resultierende Energieaufspaltung zwischen den beiden Zuständen  $|\psi_S\rangle, |\psi_{AS}\rangle$   
(hängt ab von Überlapp der WF in Zuständen  $\psi_a$  und  $\psi_b$ )

## II) Pauli-Prinzip: antisym. Gesamt-WF (incl. Spin-Anteil)

Konsequenz: geeignete Sortierung der Zustände  $\{ |\psi_S\rangle \}$  nach zugehörigen Spin-WF  $\{ \text{Singulett } |S\rangle, S=0, \text{Triplet } |T\rangle, S=1 \}$

Abstoßende Coul. entspricht  $K_{ab} > 0$  also  $E_{|S\rangle} > E_{|T\rangle}$  Hund'sche Regel

# Energiezustände des He-Atoms

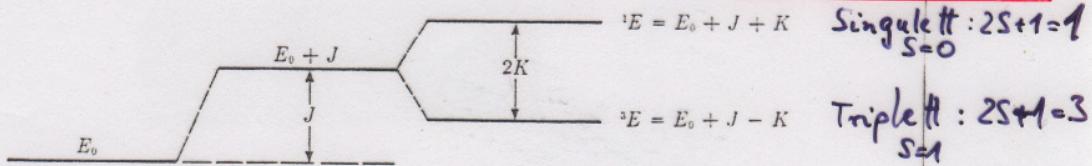
17.0a

$$\chi = \chi_{\text{kin}} + \chi_{\text{ek}} + \underbrace{\chi_{\text{ee}}}_{K_{\text{ee}}}$$

$$E = E_{n,l,m} + J_n \pm K_n$$

no electron interaction || Coulomb interaction || exchange interaction

eigentlich:  
klassischer bzw.  
quantenmech. Anteil  
der Coulombw.



## Zwei separate Termschemata

Folge der

Singulett-Triplett Aufspaltung

Folge der

Symmetrie der

Bahn WF

gegenüber

Teilchen-

Vertauschung

müsste sein:

ohne  $\chi_{\text{ee}}$ :  $Z^2(15.6) = 544 \text{ eV}$

mit  $\chi_{\text{ee}}$ :  $24.6$

Differenz!  $29.8$   
gleiche Größenordnung

Übergänge zwischen den beiden Termschemata erfordern Prozeß mit Spin-Umläufen

also geeignete Wechselwirkungen erforderlich  
sonst

spin-verboten!  
Auswahlregel

$e$ -Entartung aufgehoben wegen  $Z_{\text{eff}}(l)$

Anregungsenergie, eV

24,6

20

15

10

5

1

Singulett-Zustände (Parahelium)

Triplet-Zustände (Orthohelium)

← Beachte Ionisierung nur eines Elektrons

quantenmechanischer Anteil der Coulombwechselw.  
"Austauschintegrale" (abnehmend bei zunehmendem  $n$  und  $l$ )

Grundzustand nicht aufgespalten, da Triplet-Spinzustand nicht möglich nach Pauli-Prinzip, da alle QZ  $n, l, m_s$  sonst gleich

Ladungsdichteverteilung der Elektronen  
als Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte  $P(r)$

17.5

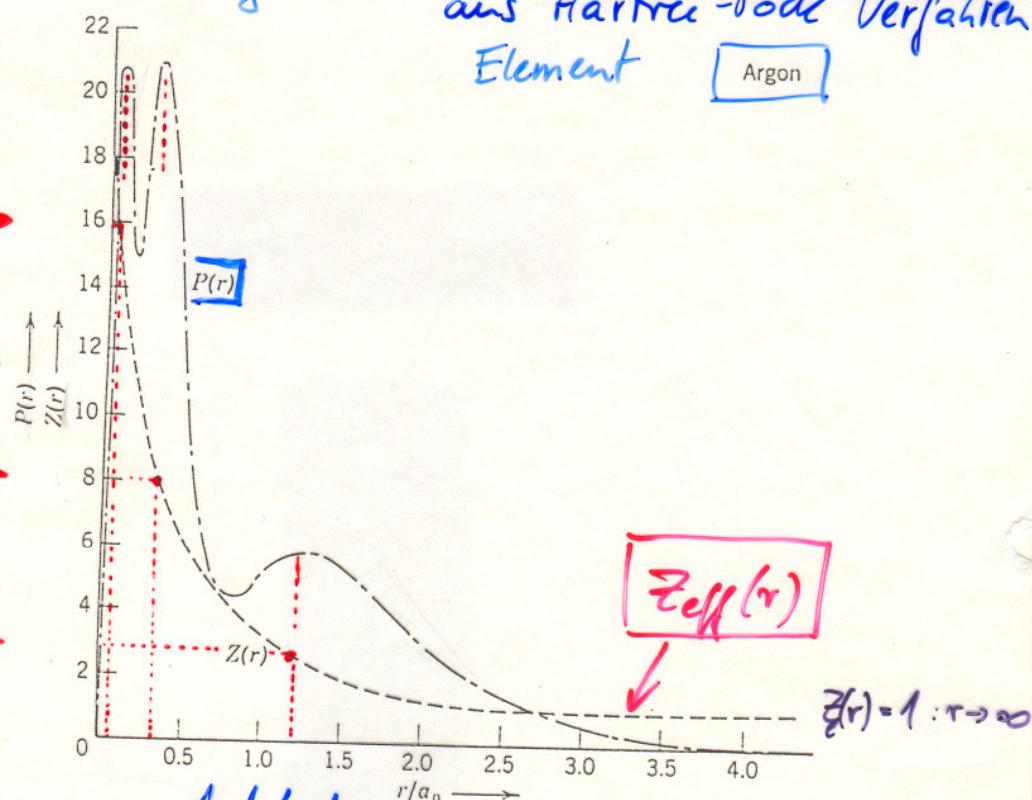
und effektives Kernpotential,  $Z_{\text{eff}}(r)$  ; als Lösung  
effektive Kernladung aus Hartree-Fock Verfahren  
Element Argon

$$Z_e(r) = 18 : r \rightarrow 0$$

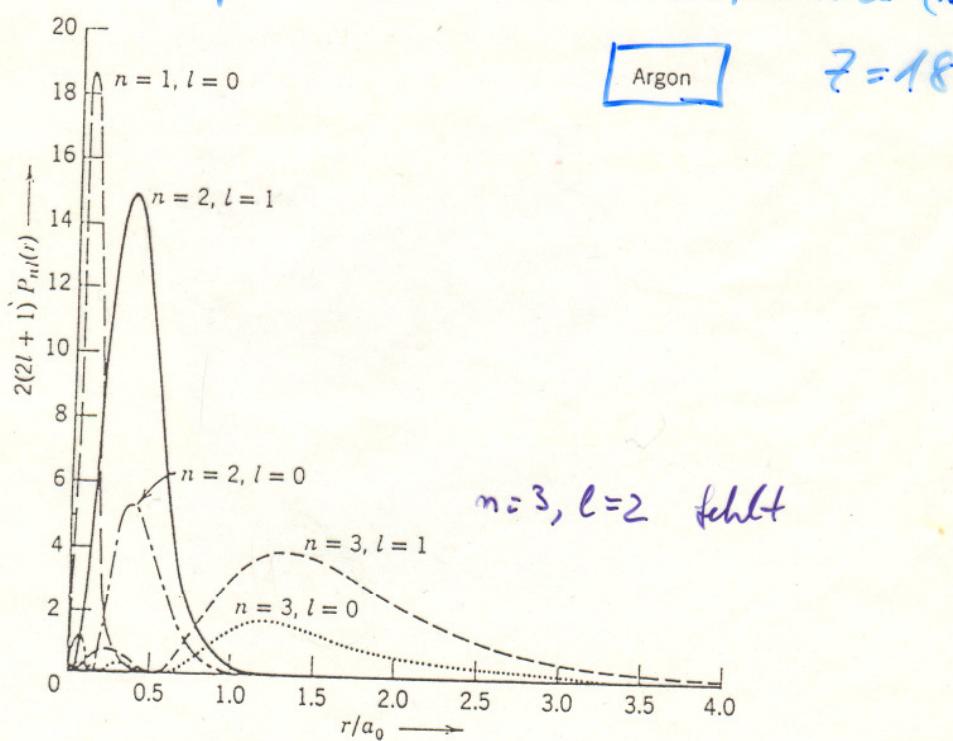
$$Z_e(r_1) \approx 16 \quad \rightarrow$$

$$Z_e(r_2) \approx 8 \quad \rightarrow$$

$$Z_e(r_3) \approx 3 \quad \rightarrow$$



$P(r)$  entstanden aus Addition der  
radialen Wahrscheinlichkeitsdichten  $P_{nl}(r)$   
für die einzelnen gefüllten Quantenzustände  $(n, l)$



## Zusammenfassung (16) 19. und 24.1.2006

### Periodensystem der Elemente, physikalische Erklärung

Nach dem Hartree-Fock Verfahren wird die Energie eines Mehrlektronenatoms (nach Auffüllen der möglichen Zustände bis zum zuletzt eingeübten Elektron) nur durch den Radialanteil  $R_{nl}^A(r)$  bestimmt, während die winkelabhängigen H-Atom Wellenfunktionen  $\Theta_{l,m_l}(\theta)$  und  $\Phi_{m_l}(\phi)$  (siehe Blätter Z1 und Z3) unverändert bleiben. Bei fester Bahndrehimpuls-QZ  $l$  ergeben sich  $(2l+1)$  mögliche  $m_l$ -Werte mit jeweils 2 Spin QZ ( $m_s = \pm 1/2$ ), also werden wegen der Energieentartung für jeden Energiewert  $E_{nl}$  die Gesamtzahl von  $2(2l+1)$  Elektronen auffüllbar. Beachte, dass mit allen Elektronen aufgefüllt (volle Schale) Spin- und Bahndrehimpuls (kugelsymmetrische Ladungsverteilung) kompensiert sind:  $S = 0, L = 0$ .

Die  $E_{nl}^A$  Energiewerte (nach letztem aufgefüllten Elektron) für Atom A ergibt nach Hartree-Fock eine Energieanordnung mit stärkerer  $l$ - als  $n$ -Abhängigkeit gemäß Folie: 18.1 (Anlage)

Die Haupt-QZ n bestimmt die Perioden (Zeilen) der Elemententabelle.

Die Drehimpuls-QZ l bestimmt die Gruppen (Spalten) im Periodensystem.

Die Hauptgruppen charakterisieren die QZ-Kombinationen (Elektronen-Konfigurationen mit max. Elektronenzahl):  $ns^2$ ;  $np^6$  oder  $n$ ,  $l=0$  mit max. 2 Elektronen;  $n, l=1$  mit max. 6 Elektronen.

Die Nebengruppen (Übergangsmetalle) entsprechen den nachgeholten d-Schalen ( $l=2$ ) in den  $n=4$  bis 7 Perioden: ( $n-1$ ),  $d^{10}$  oder ( $n-1$ ),  $l=2$  mit max. 10 Elektronen.

Die Lanthanide und Aktinide (Seltene Erden) den nachgeholten f-Schalen ( $l=3$ ) in den  $n = 6, 7$  Perioden: ( $n-2$ ),  $f^{14}$  oder ( $n-2$ ),  $l=3$  mit max. 14 Elektronen.

Volle Schalen entsprechen der Auffüllung mit der maximalen Elektronenzahl. Die größten Energieabstände (entsprechend den Unterschieden in der Ionisationsenergie) gibt es nach Auffüllen der Hauptgruppen ( $ns^2$  und  $np^6$ ), d. h. für die sog. "Edelgaskonfigurationen".

Beachte: Bei den einzelnen Elektronenkonfigurationen der Elemente gibt es wichtige Sonderfälle, je nachdem ob mit dem nächsten Elektron eher die ns-Schale zweifach besetzt oder eher einfach besetzt und ein zusätzliches Elektron in die noch nicht volle ( $n-1, d$ ) oder ( $n-2, f$ ) Schale gepackt wird. Markantes Beispiel: das beim Stern-Gerlach Versuch benutzte  $^{47}\text{Ag}$  hat die bevorzugte Elektronenkonfiguration  $5s^1\ 4d^{10}$ , also volle d-Schale (kompensierter Bahndrehimpuls  $L=0$ ); ein einzelnes Elektron  $5s^1$ , d. h. reiner Spin Magnetismus.

Der aktualisierte Stand zum Periodensystem lässt sich abfragen unter: [www.webelements.com](http://www.webelements.com)

Die Zahl der Elemente wird nach oben primär durch die Stabilität der Kerne bestimmt. Für den Aufbau der Kerne gibt es ebenfalls ein „Schalenmodell“. Maßgebend ist das Stabilitätsdiagramm (Protonzahl versus Neutronenzahl). Den „Edelgaskonfigurationen“ beim Periodensystem (elektronische Energien) entsprechen beim Kern-Schalenmodell „magische Zahlen“ (aber Kernkräfte maßgebend).

Der aktuelle Stand bei der „Jagd nach neuen Elementen“ (Kern-Superschwergewichten) ist in den beigefügten Diagrammen und im Überblick von S. Hofmann in Physik Journal 4 (2005) Nr. 5 37-43 zusammengefasst.

### Röntgenspektroskopie von inneren Elektronen

Benötigt wird eine Röntgenquelle. Die Erzeugung von Röntgenstrahlung wird im Demo-Versuch Röntgenröhre erläutert. Das Spektrum der erzeugten Strahlung wird durch Beugung an Kristallgittert analysiert. Zwei Formen von Röntgenstrahlung werden beobachtet:

- a) Bremsstrahlung: beschleunigte Elektronen ( $E_{kin} = 1/2 m v^2 = eU$ ) werden im Coulombfeld der Kerne einer Metallektrode abgebremst. Die maximale Strahlungsenergie ist  $\boxed{h\nu_{max} = E_{kin} = eU}$  oder  $\boxed{\lambda_{min} = (hc/e)U}$
- b) Charakteristische Strahlung: Reicht  $E_{kin}$  beim Elektronenbeschuss aus, um ein Elektron aus einer inneren Schale über die Ionisationsgrenze zu bringen (Photoeffekt an inneren Elektronen nach Röntgenabsorption), so gibt es Übergänge von Elektronen in äußeren gefüllten Schalen auf die innere Schale (mit Loch) als Folgeprozess (Röntgenemission). Gemäß der Energieabfolge für innere Elektronen (Folie 18.1) gibt es „Röntgen-Linienserien“ mit für das Atom charakteristischen Übergangsfrequenzen. Sie werden nach den Schalen (mit primärem Loch) K-, L-, M-... Serien entsprechend der Haupt-QZ n=1, 2, 3,... benannt. Ab 1905 entdeckte der Doktorand Moseley empirisch den nach ihm benannten Zusammenhang zwischen Übergangs-(wellenlänge) bzw. -frequenz und der Ordnungszahl Z der Elemente

$$\boxed{\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = C(Z - a)} \text{ bzw. } \sqrt{\nu} = C(Z - a)$$

„Moseley-Gesetz“

Mit den angepassten Bohr-Energien  $E_n = -R_A \frac{Z_{eff}^2}{n^2}$  ergibt sich für die Übergangsfrequenzen  $\nu_{nm}$  genau das Moseley Gesetz. Die Abschirmkonstante a versteht sich mit  $Z_{eff} = (Z-a)$ . Die Proportionalitätskonstante C' ist als Produkt von atomarer Rydbergkonstante  $R_A$  und der Differenz  $\left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$  zu erklären.

Bereits mit dem empirischen Zusammenhang war Moseley in der Lage, fehlende Elemente im damaligen Periodensystem vorauszusagen. Heutige Anwendungen der charakteristischen Röntgenstrahlung sind Elementanalyse und Bestimmung von Eigenschaften der lokalen Elementumgebung.

Auger-Elektronen entstehen als Folgeprozess: Reicht die Energie der nach Röntgenabsorption durch spontane Emission erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung aus, um ein Elektron aus einer äußeren Schale über die Ionisationsschwelle zu heben (interner Photoeffekt) so nennt man diese spezifischen Photoelektronen nach ihrem Entdecker Auger-Elektronen.

Einen Überblick über die behandelten Prozesse nach Röntgenabsorption in drei verschiedenen Darstellungsformen (Feynman-Diagramm, Energie-Schema, Atom-Schalenmodell) gibt Anlage 18.8.

### Ergänzung zur Spektroskopie der äußersten Elektronen, Kopplungsschemata

Bei der Kopplung unter den Drehimpulsen spielt die Spin-Bahn Wechselwirkung  $H_{SB} = \alpha_{SB} \vec{J} \cdot \vec{s}$  eine entscheidende Rolle. Sie ist eine lokale Wechselwirkung, denn primär koppelt der Spin eines Elektrons  $\vec{s}_i$  mit dem Bahndrehimpuls  $\vec{l}_i$  desselben Elektrons. Bei leichten Elementen (niedere Z-Ordnungszahl) ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung klein gegen die anderen Energien. Die auf das Atom wirkenden (elektromagnetischen) Felder bestimmen die Ausrichtung der Drehimpulse und koppeln die einzelnen Bahndrehimpulse  $\vec{l}_i$  zu Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  und die Spins zu  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ . Durch (schwache) Spin-Bahn Kopplung entsteht der Gesamt dreihimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  (Fall: L-S-Kopplung). Bei ausreichend starker Spin-Bahn Kopplung (bei schweren Elementen wegen  $a_{SB} \sim Z_{eff}^4$ ) koppeln die Drehimpulse des einzelnen Elektrons  $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$  und der Gesamt dreihimpuls wird  $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$  (Fall: jj-Kopplung).

Die beiden Kopplungsfälle sowie die Auswirkung auf die Energieaufspaltung beim Übergang von der L-S zur jj-Kopplung am Beispiel der  $np^2 \rightarrow np, (n+1)s$  Anregung der Elementgruppe mit C als leichtestes Element ist als Anlage 20.1 beigefügt.

# Energie folge

der verschiedenen  $(n, l)$  Konfigurationen  
nach Hartree-Fock Verfahren (s. 17.5-17.7)

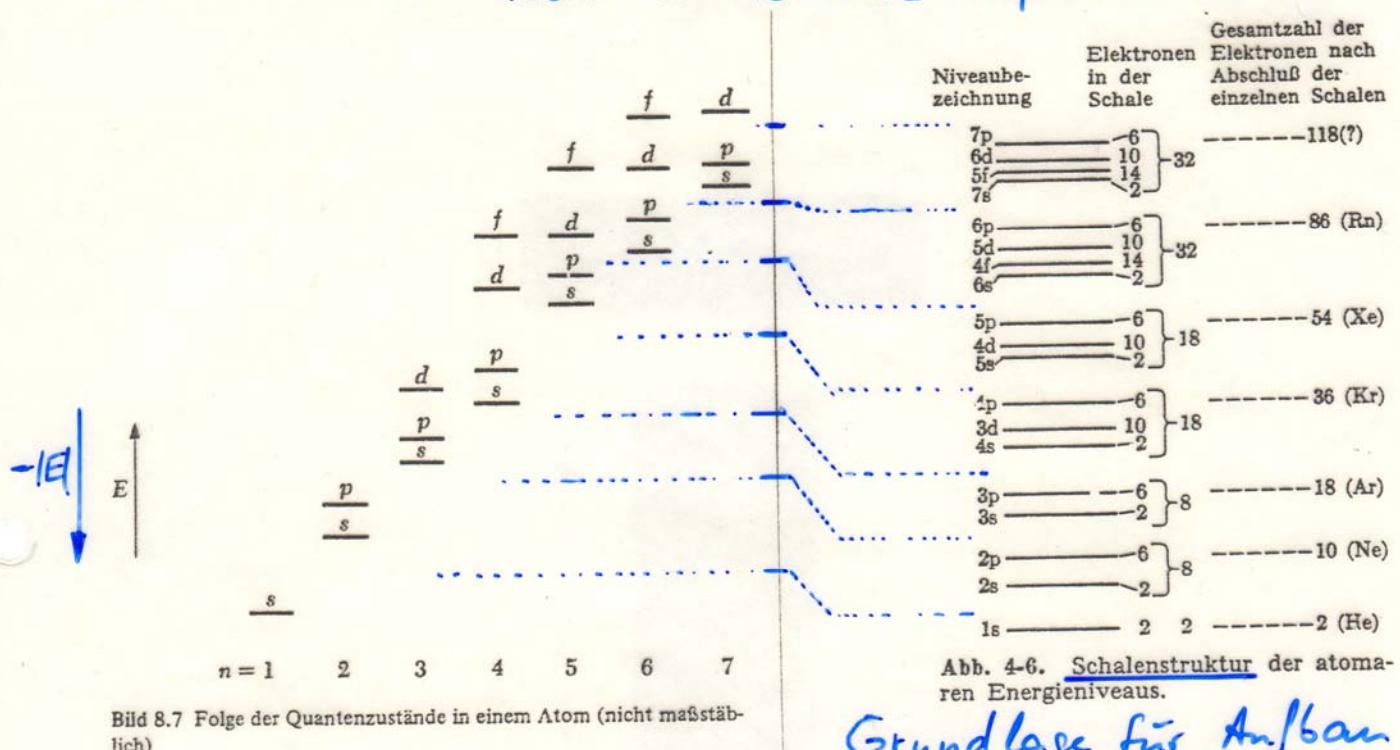


Bild 8.7 Folge der Quantenzustände in einem Atom (nicht maßstabslich)

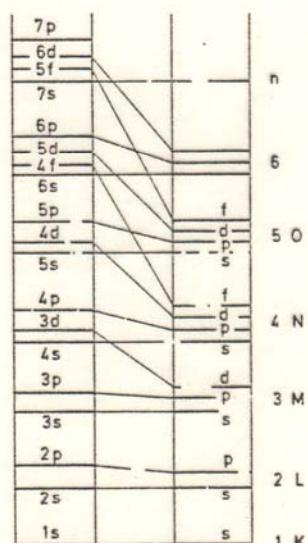
Abb. 4-6. Schalenstruktur der atomaren Energieniveaus.

Grundlage für Aufbau des Periodensystems

Beachte: Energiefolge hängt stark davon ab,  
ob wir äußere (zuletzt eingegebaut), d.h. starke Abschirmung  
oder innere Elektronen betrachten!

(geringere Kernladungsabschirmung)

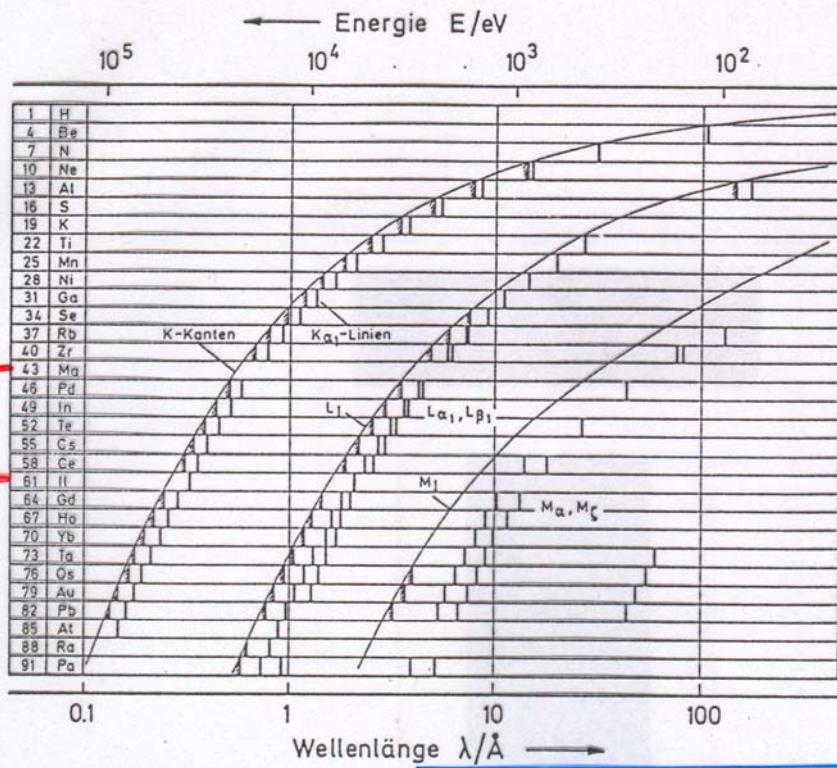
später wichtig  
für Verständnis  
der Röntgen-Spektren



letztes eingebautes Elektron innere Elektronen Schale Röntgen Schale

# Lage der Röntgen-Absorptionskanten und der charakteristischen Röntgen-Emissionslinien

18.7



Deutung  
im Rahmen des  
Bohr-Atommodells

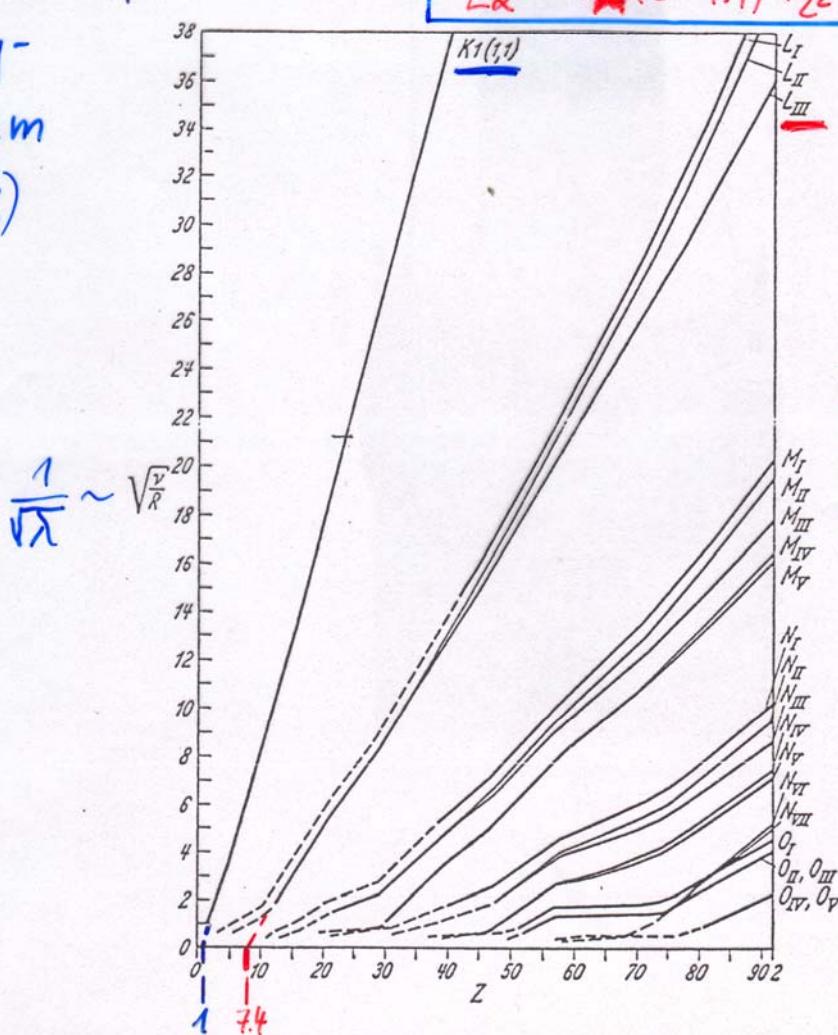
Doktorand H.G. Moseley  
(1905)

empirischer Befund:

Moseley-  
Diagram  
(1913)

$$V_{K\alpha} = R_{\infty} \frac{RA}{R_{\infty}} (Z-1)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R_{\infty} \frac{RA}{R_{\infty}} (Z-1)^2$$

$$V_{L\alpha} = R_A (Z-7.4)^2 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5}{36} R_A (Z-7.4)^2$$



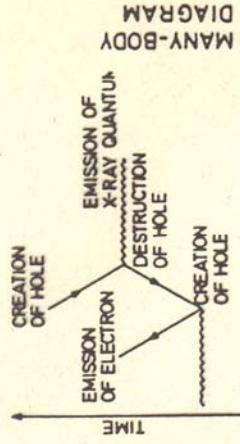
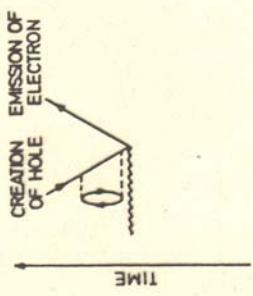
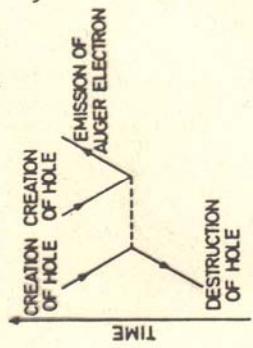
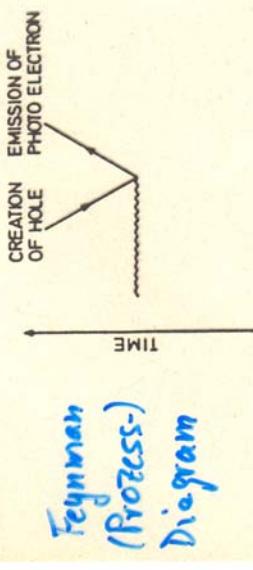
empirisches  
Moseley-Gesetz

$$\sqrt{\frac{V}{R_{\infty}}} = C'(Z-a)$$

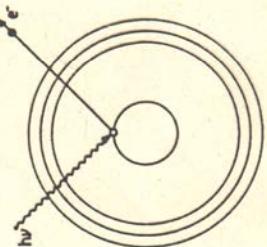
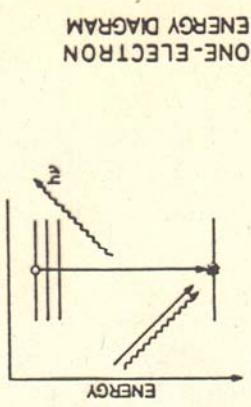
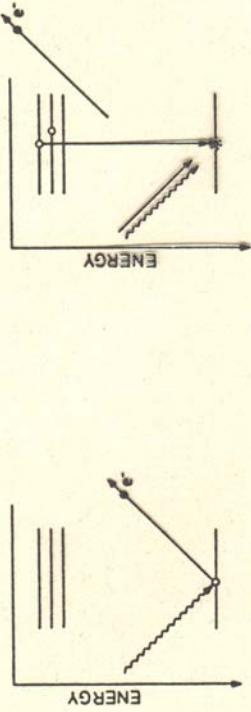
$\frac{1}{\lambda} = C(Z-a)$   
a: Abschirmungs-  
zahl

aus Extrapolation

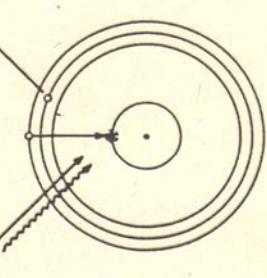
## Zusammenstellung der Effekte nach Röntgenabsorption



Energie-Schema



Atom-Schalen  
modell

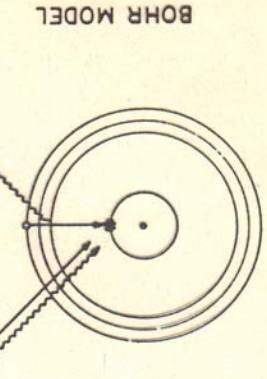
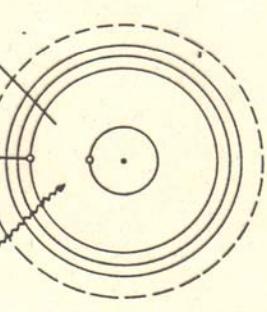


PHOTOIONIZATION  
Röntgenabsorption

AUGER

SHAKE-UP

X-RAY EMISSION



BOHR MODEL

Röntgenfluoreszenz

Photoeffekt an  
"shake-up" Resonanz

Auger-Photoeffekt  
innerer Photoeffekt  
sekundärer Photoeffekt

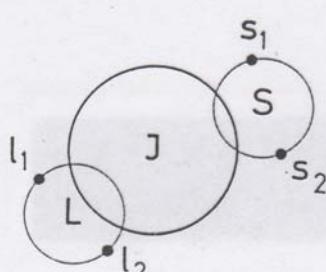
secondar

# Grenzfälle der Kopplung zweier Elektronen mit Bahndrehimpuls $\ell_i$ und Spin $s_i$

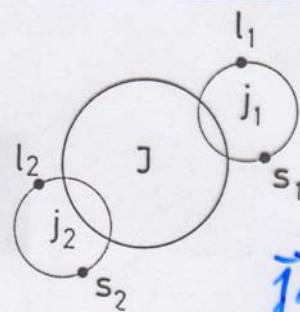
$$\vec{L} = \sum \vec{\ell}_i$$

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$



a  
LS



b  
jj

$$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$$

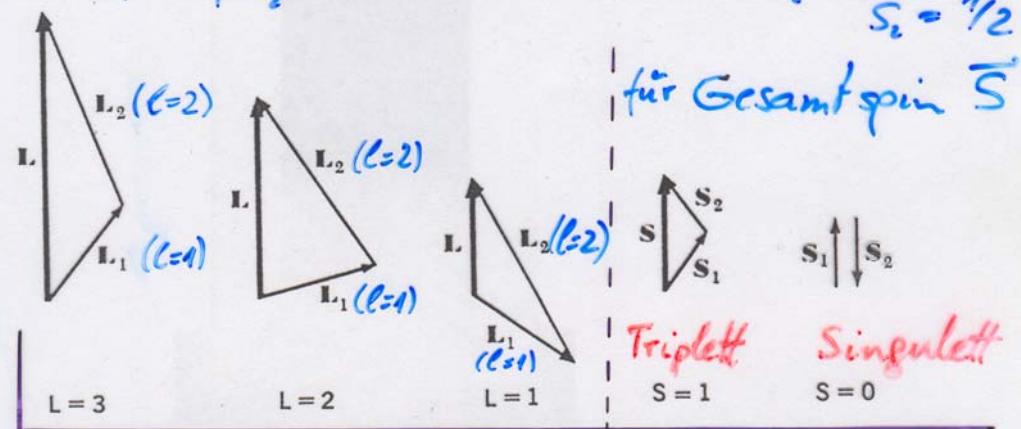
$$\vec{J} = \sum \vec{j}_i$$

## Kopplung

Beispiel der Zusammenkopplung von zwei  $\ell_i$  mit  $\ell_1 = 1, \ell_2 = 2$

bzw. von zwei  $s_i$ :  $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$

Möglichkeiten für Gesamt-Bahndrehimpulse  $\vec{L}$  mit  $(L) = \sqrt{L(L+1)} \hbar$  und dann  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$



Übergang von Auswirkung auf Energieaufspaltung nach Anregung  $nP^2 \rightarrow nP, (n+1)S$

Elementreihe:

