

# 1 Grundlagen der Quantenmechanik

Wozu Quantenmechanik in der Chemie?

## 1.1 Hauptziele der Quantenmechanik in Chemie

Aus PC I wissen wir schon daß Moleküle nur bestimmte Energiezustände annehmen können (vgl. Einstein / Debye Theorie zu Cp/Cv von Festkörpern).

Materie in  $\mu$ -Dimensionen oder Messungen von Molekül- bzw. Atomübergangswahrsch.

1. Frage: Welche Art von Anregungen können Elektronen, Atome und Moleküle annehmen?

2. Frage: Berechnung dieser Energiequantelung?

Unterstützung der Spektroskopie Analytik

daraus abgeleitet:

3. Frage: Beschreibung von Strukturen und Bindungsverhältnissen sowie Eigenschaften von Molekülen aus ersten Prinzipien (ab-initio)

Implizit: mikroskopische Materie ~~benimmt~~ sich anders  
wie makroskopische

Beispiele: Farben

Eigler Ring

3

3

Fragen: Warum? Wie? → Phänomenologie in ③

Um diese Frage zu beantworten müssen wir zuerst einen wiederholenden Blick auf makr. Materie werfen: wie sind bei makroskopischen Objekten die Energiezustände zu beschreiben? → dann exp. Abweichungen davon

② Wiederholung: Klassische Mechanik (für makr. Zustände) und Anwendung auf  
harm. Oszillator

— Zielsetzung der klassischen Mechanik: Determinismus

d.h. Ort und Bewegungszustand (Impuls) jedes Objekts zu jedem

Zeitpunkt berechnen zu können (aus bekannten Startpunkten und Kräften)

Determinismus ist möglich durch Vorgabe des Energieerhaltungssatzes und/oder  
(Impulserhaltung)  
der Newton Bewegungsgleichung (2. Newton Satz)

(a) Energieerhaltungssatz:

$$E_{\text{Gesamt}} = E_{\text{Bewegung}} + E_{\text{Potential}}$$

(kinetische Energie) (potentielle Energie)

$$= E_{\text{Kin}} + E_{\text{Pot}}$$

$v = \text{Geschwindigkeit}$   $V(x) = \text{potentielle Energie}$

4 (BIB)

$$= \frac{1}{2} m \left( \frac{dx(t)}{dt} \right)^2 + V(x)$$

$$= \frac{1}{2m} \left( m \frac{dx(t)}{dt} \right)^2 + V(x)$$

$$E_{\text{Ges}} = \frac{p^2(t)}{2m} + V(x)$$

$$p = m \frac{dx(t)}{dt} = \text{Impuls} \\ = mv$$

b) Newton Bewegungsgleichung (2. Newton'sches Bewegungsgesetz)

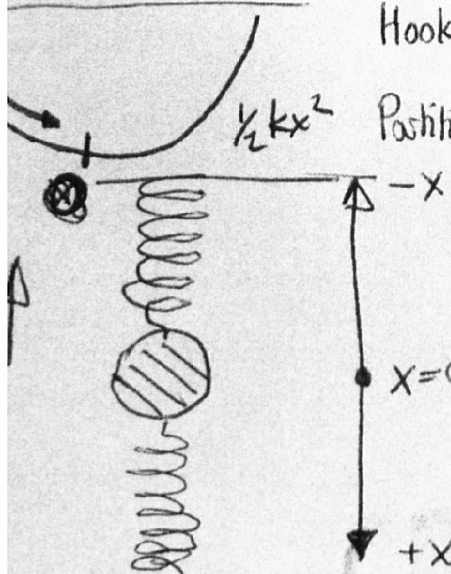
↳ Beschleunigung

$$ma = m\ddot{x}(t) = F = - \frac{dV(x)}{dx}$$

$$= m \left( \frac{dx(t)}{dt} \right)^2 = m \left( \frac{dv(t)}{dt} \right) = \frac{d(mv(t))}{dt} = \frac{dp(t)}{dt}$$

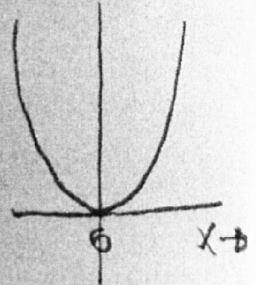
$$\rightarrow \dot{p}(t) = - \frac{dV(x)}{dx}$$

Beispiel der Anwendung → kl. Harmonischer Oszillator  
 Bewegung einer Kugel unter dem Einfluss einer Hook'schen Kraft (später: QM des harmonischen Oszillators)



Position: kinetische/potentielle Energie  $V = \frac{1}{2} kx^2$

Hier gehen wir von einer Kraft nach Hook aus:  $(V = \frac{1}{2} kx^2)$



$$\rightarrow F = -kx(t) \leftarrow \text{Federkraft}$$

Das minus Zeichen heisst: wenn die Kugel in positiver Richtung ausgelenkt wird, wirkt die Federkraft in entgegengesetzter Richtung also in Richtung negativem  $x$  (und umgekehrt) proportional zur Auslenkung

Frage: Wir möchten  $x(t)$  und  $p(t)$  zu jedem Zeitpunkt  $t$  kennen

Antwort: Lösung des Newton'schen Bewegungsgleichung (in einer Dimension)

$$m \ddot{x}(t) = F(x(t)) = -kx(t) \rightarrow \ddot{x}(t) = -\frac{k}{m}x(t)$$

(Dies ist eine rel. einfache Diff-Gleichung zweiter Ordnung die man durch zweimaliges integrieren über  $t$  lösen kann)

Als Lösungsfunktionen kommen in Betracht Funktionen die nach 2 maligem Differenzieren wieder - bis auf Faktoren - das gleiche Aussehen haben wie die Ausgangsfunktion mal minus 1 ( $m$  &  $k$  positiv!)

z.B.:  $x(t) \propto \exp(ct)$  mit  $c$  imaginär

$$x(t) \propto \sin(ct)$$

$$x(t) \propto \cos(ct)$$

etc... oder Superposition davon

harmon. Pendel  $\overset{A}{=}$  (6)

wissen aus Erfahrung (z.B. Pendel als harm. Oszillator)

es in diesem Problem eine reelle Lösung gibt (also keine komplexen  $x(t)$ )

iteren ist die Lösung eine periodische Schwingungsbewegung

Frequenz  $\nu_0$  bzw. mit Kreisfrequenz  $\omega_0$

$\hookrightarrow$  pro Zeit

$\hookrightarrow$  Winkel pro Zeit

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{T}$$

$\hookrightarrow$  Periode der Schwingung

z: Lsg. ist ein Kombination von  $\sin + \cos$  Terme in  $\omega t$

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t$$

setzen das  $\beta$  jetzt in die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow m [A \omega^2 (-\sin \omega t) - B \omega^2 (\cos \omega t)] \\ = -k (A \sin \omega t + B \cos \omega t) \end{aligned}$$

Nach umformen erhält man:

$$m\omega^2(-A \sin \omega t - B \cos \omega t) = k(-A \sin \omega t - B \cos \omega t)$$

Damit diese Gleichung für alle  $t$  gilt muss auch gelten:

$$m\omega^2 = k \rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Einheiten:  $\left(\frac{\text{kg}}{\text{sec}^2 \text{kg}}\right)^{1/2}$   
 $= \frac{1}{\text{sec}}$

~~aus dem~~

Daraus folgt, daß die Winkelgeschwindigkeit oder Eigenfrequenz dieses Oszillators alleine von  $k$  und  $m$  abhängt (keine Abhängigkeit von Auslenkung)

Unsere Lösungs(eigen)funktion lässt sich umschreiben zu:

$$x(t) = A \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}} t\right) + B \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}} t\right).$$

Desweiteren lauten die Randbedingungen:

$x(0) = x_0 = B$  ← Auslenkung bei  $t=0$   
 $p(0) = m\dot{x}(0) = 0$  ← keine kin. Energie am Extremum der Oszillation

$$\frac{dx}{dt} \propto A \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) - B \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right)$$

— Diese beiden Randbedingungen lassen sich nur erfüllen mit  $A = 0$ , woraus wir die all. mechanische Lsg. für die Schwingung eines Hook Oszillators erhalten:

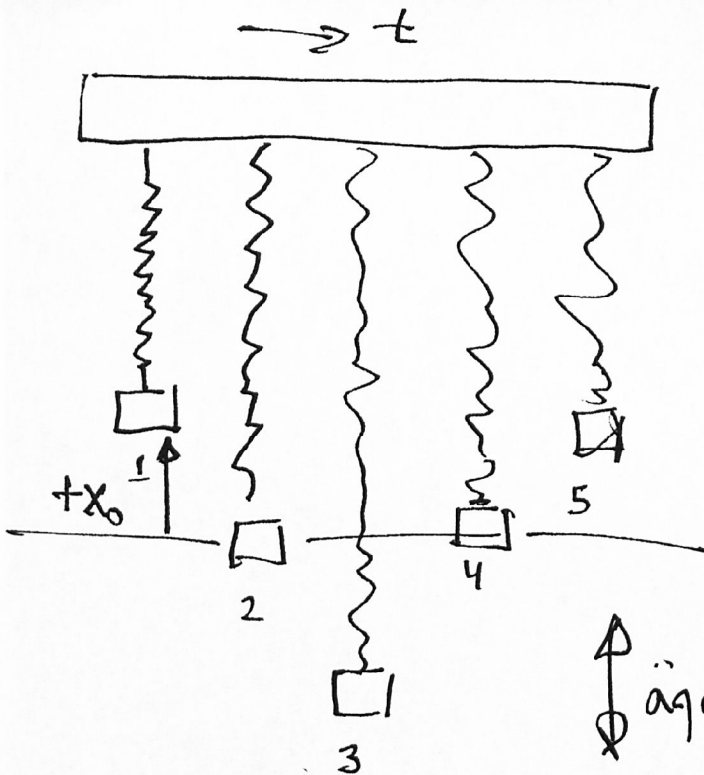
$$x(t) = x_0 \cos(\omega t)$$

d.h. mit dieser Gl. kennen wir Ort & Impuls

$$\left( p = m \frac{dx}{dt} = -m x_0 \sin(\omega t) \right) \text{ zu jedem}$$

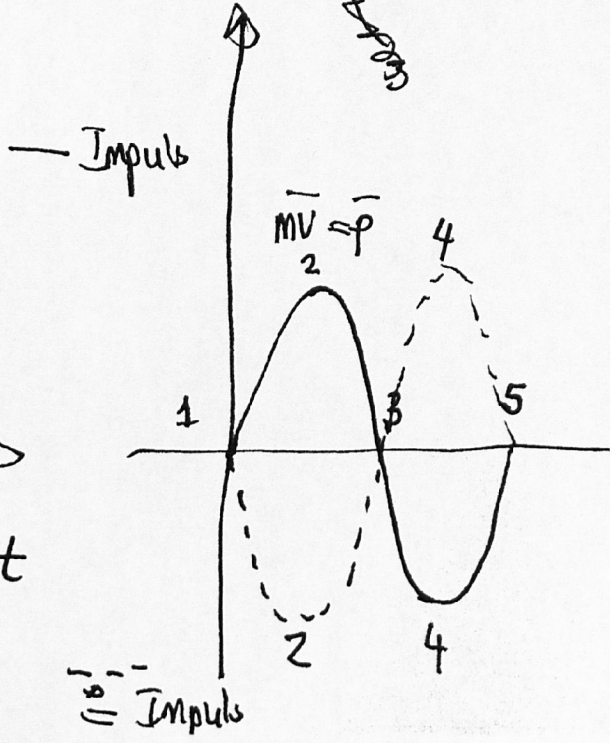
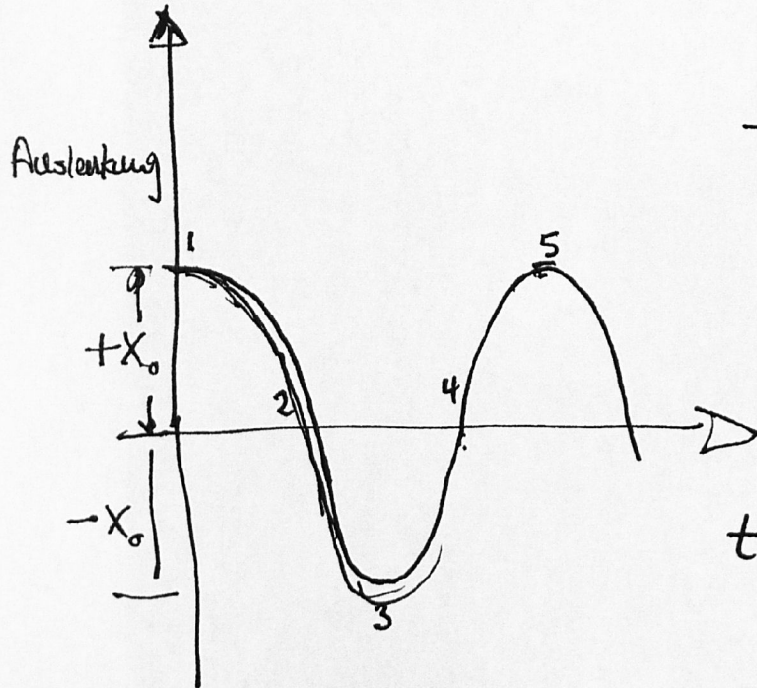
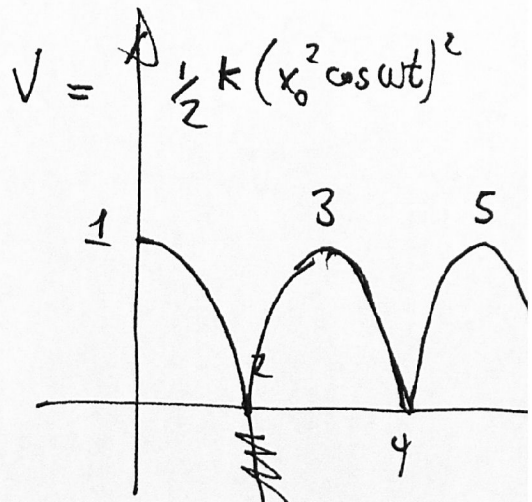
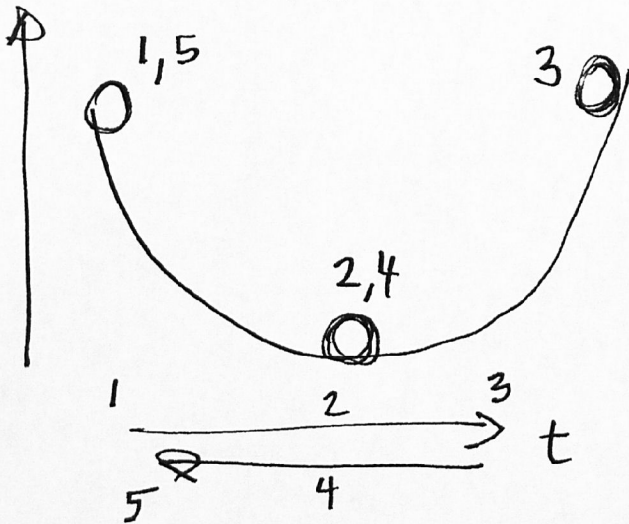
Zeitpunkt  $t > 0$  genau (unter den vorgegebenen

$$\text{Randbedingungen; } p(0) = 0 \text{ -e- } x(0) = B )$$



Das elastische Pendel

äquivalent Bewegung in Gravitationsfeld





## Überprüfung der Lsg. hinsichtlich Energieerhaltung:



Die Energie des Objekts ist demnach (aus Energieerhaltungssatz):

$$E(t) = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + V(x)$$

$$\text{mit } V(x) = \int_0^x -F(x) dx = \int_0^x -(-kx) dx$$

$$\boxed{\text{da } F(x) = -\frac{dV(x)}{dx} = \frac{k}{2} x^2}$$

$$\rightarrow E(t) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 \quad p = m\dot{x} \quad x \text{ eingesetzt}$$

$$= \frac{1}{2m} \left( m \frac{d}{dt} (x_0 \cos \omega t) \right)^2 + \frac{1}{2} kx_0^2 \cos^2(\omega t)$$

$$= \frac{\omega^2}{2m} m^2 x_0^2 \underbrace{(-\sin \omega t)^2}_{(-)^2} + \frac{1}{2} kx_0^2 \cos^2(\omega t)$$

$$= \frac{1}{2} kx_0^2 \left( \cos^2(\omega t) + \sin^2(\omega t) \right) \quad \text{da } \omega^2 = \frac{k}{m}$$

$$= \frac{1}{2} kx_0^2 = \underline{\underline{\text{Const}}}$$

Wie erwartet

Energie wird ständig zwischen  
K.E. und Pot. E. umverteilt  
— aber Summe ist konstant

Daraus ist die Schlussfolgerung: Energie des Objekts ist alleine durch die Anfangsauslenkung  $-x_0$  und durch die Federkraft bestimmt.

Zusammenfassung der wichtigsten Aussagen d. klassischen Mechanik  
(an Beispiel des harmonischen Oszillators gezeigt)

- (1) Ort und Impuls sind zu jedem Zeitpunkt angebbbar
- (2) Energie des Objekts kann innerhalb der Randbedingungen (Auslenkung) jeden beliebigen Wert annehmen  
Durch wählen eines grösseren  $x_0$  kann man auch jede beliebige grössere Energie erreichen

E ist eine kontinuierliche Variable → Aber es gibt nur eine Schwingungsfrequenz die ausschliesslich durch Federkonst. bestimmt wird

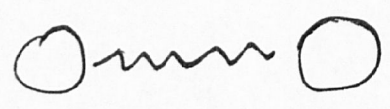
(1) + (2) stimmen mit unserer täglichen Erfahrung überein. Diese <sup>er</sup>streckt sich normalerweise aber nicht auf einzelne Atome und sehr kleine Energiebeträge

→ Masse bestimmt wird

→ Hier versagt Kl. Mechanik. → auch hier gibt es nur eine (oder wenige) "Resonanzfrequenzen" aber Energie nunmehr nicht kontinuierlich variabel.

Es gibt eine weitere Anregungsgrenze  $E = h \nu$

Es gibt viele physikalische Probleme die sich mathematisch äquivalent zum harm. Oszillator nach Hooke verhalten, z.B. ~~pendel~~ <sup>pendel</sup> oder auch zwei Massen verbunden mit einer Feder  $\rightarrow$  Schwingung der Massen gegeneinander



Wenn man die Massen  $\neq$  Federn sehr klein macht (pm  $\neq$  10 kg <sup>-26</sup>) dann hat man ein Zweiatomiges Molekül.

Hier beobachtet man zwar auch noch eine harmonische Schwingungsfrequenz (in erster Näherung) aber jetzt ist E diskret

$\rightarrow$  Quantenzahl  $v = 0, 1, 2, \dots$

$$E_v = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$\rightarrow$  Warum  $\neq$  was hat das zu bedeuten?

Zuerst geschichtliche Betrachtung

3. Unterschiede zw. kl. Mechanik und interessierenderen Bereichen?

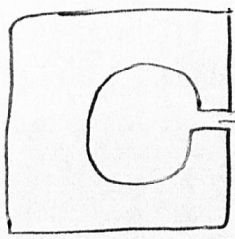
→ Einige experimentelle Fakten

12

1.3.1 Planck'sches Strahlungsgesetz (Schwarzkörperstrahlung)

$\lambda =$  Wellenlänge ;  $\nu =$  Frequenz des Lichts ;  $\lambda = \frac{c}{\nu}$

Schwarzes Strahler = Emission unabhängig von chemischer Natur nur abhängig von T



Hohlblock  
z.B. 2000 K

dispersives Element, Prisma - löst Verteilung von Lichtwellenlängen in einzelne  $\lambda$ 's auf.

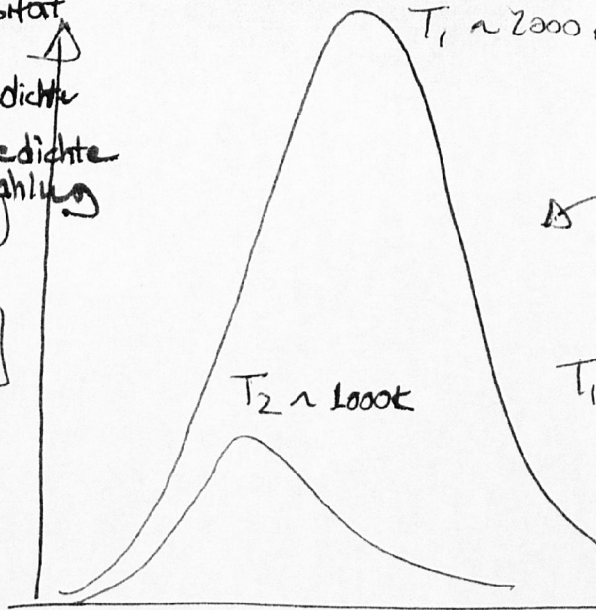


Licht-Detektor  
Signal normiert auf Volumen- / ~~Parameter~~ Parameter und Frequenz = Energiedichte

Spektrale Verteilung der Emissionsintensität

$\Delta$  = Strahlungsenergiedichte  
 $\nu$  = Spektrale Energiedichte der Hohlraumstrahlung  
 $\rho(\nu, T)$

$[J m^{-3} s^{-1}]$



$T_1 \sim 2000 K \rightarrow$  Verschiebung des Max. zu höheren Frequenzen

generelle universelle Verteilung von Frequenzen gemessen

$T_1 > T_2$

je heißer desto mehr "blauverschobenes" Maximum

$\nu [s^{-1} \hat{=} Hz]$

Strahlungsenergiedichte = Energie (Volumeneinheit und Frequenzintervall)

↳ zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$

Planck konnte in einer revolutionären Herleitung zeigen, daß diese Verteilung sich ergibt wenn man davon ausgeht daß bei einer bestimmten Frequenz  $\nu$  das Licht nur in kleinsten

Einheiten emittiert wird. Eine kleinste Einheit:  $E = h\nu$ .

Emission bei  $\nu$  besteht aus  $E = n h \nu$ , wobei  $n = \text{ganze Zahl}$

Planck'sches Strahlungsgesetz	$P_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h (\nu/c)^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$
-------------------------------	--

bei  $h\nu \rightarrow 0$   
 $P_\nu \sim \nu^2$   
 siehe später

$\rightarrow$  Gaskonstante

$k = \text{Boltzmann Konstante} = R/N_A$

$\rightarrow$  Avogadro Konstante

und  $h \stackrel{\Delta}{=} \text{experimentell bestimmte Konstante} \stackrel{\Delta}{=} \text{Planck'scher Wirkungsquant}$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c \stackrel{\Delta}{=} \text{Lichtgeschwindigkeit} = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

gleichung lässt sich durch algebraische Transformation auch in Wellenlängen-  
 einheiten auftragen

$\rightarrow$  Wellenlänge

$$\nu = c/\lambda \rightarrow \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = c/\lambda^2$$

$$\rightarrow P_\lambda(\lambda, T) = P_\nu\left(\frac{c}{\lambda}, T\right) \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left( \frac{c!}{e^{hc/2kT} - 1} \right)$$

$$d\rho(\nu, T) = \rho_\nu(T) d\nu$$

$$= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left( \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$$

$$d\rho(\lambda, T) = \rho_\lambda(T) d\left(\frac{c}{\lambda}\right)$$

$$= \frac{8\pi h c^3 / \lambda^3}{c^3} \left( \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \cdot \frac{-c}{\lambda^2} d\lambda$$

$$= -\frac{8\pi h c}{\lambda^3} \left( \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) d\lambda$$

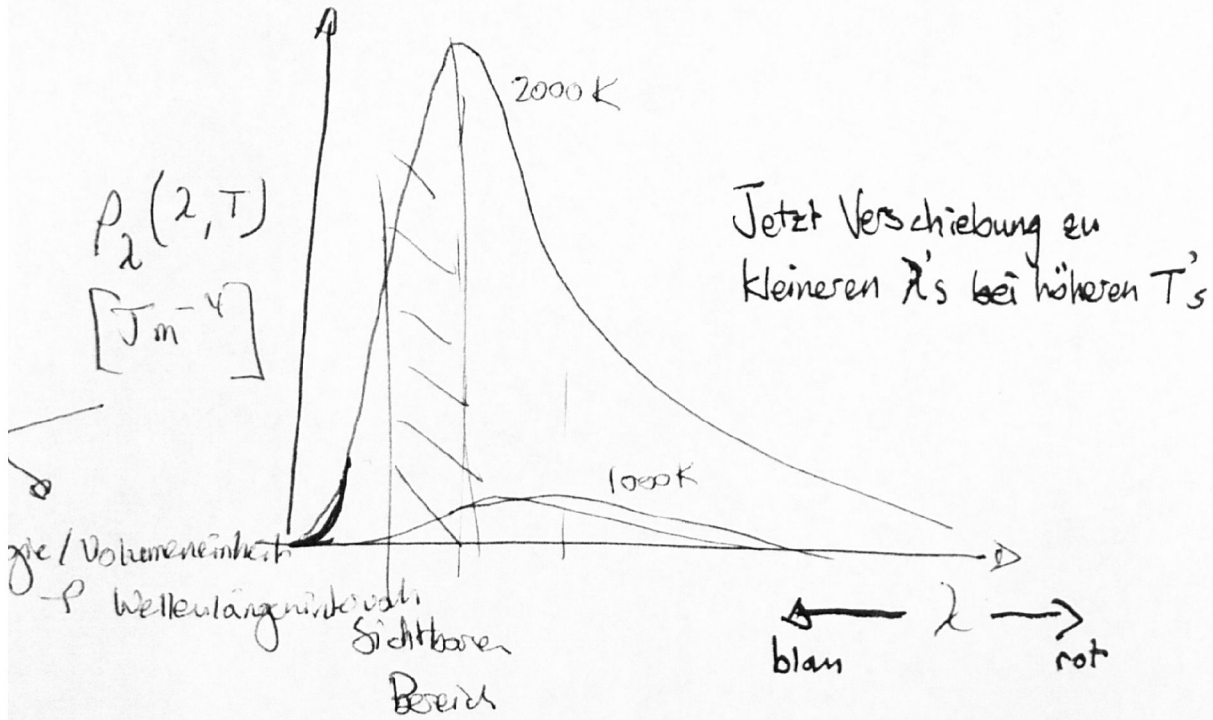

---

sichtbare Wellenlänge:  $500 \text{ nm} = 5 \times 10^{-7} \text{ m}$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{5 \times 10^{-7}} = 6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E = 6.626 \times 10^{-34} \times 6 \times 10^{14} = 3.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

das kann man auch wieder graphisch darstellen



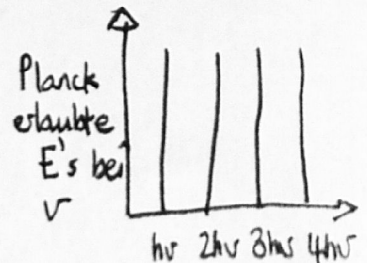
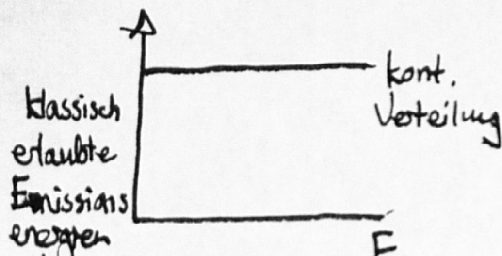
Über Ableitung von  $P_\lambda(\lambda, T)$  lässt sich für das Max bestimmen

$\lambda_{max} T = 2.898 \times 10^{-3} [m K]$	Wien Verschiebungsgesetz
--	-----------------------------

$\rightarrow$  z.B. bei  $T = 10000 K \rightarrow \lambda_{max} = 2.898 \times 10^{-7} m = 289.8 nm$

Eigens ist Planck Gesetz im Widerspruch zur kl. Physik:

Lichtemission durch oszillierende Elektronen. Vgl. mit kl. harmonischer Oszillator ~~alle~~ Amplituden erlaubt d.h.  $E = h\nu$  müsste unterschreitbar sein bis  $E \rightarrow 0$



Mathematisch hiesse dies:

$$\frac{h\nu}{kT} \rightarrow 0$$

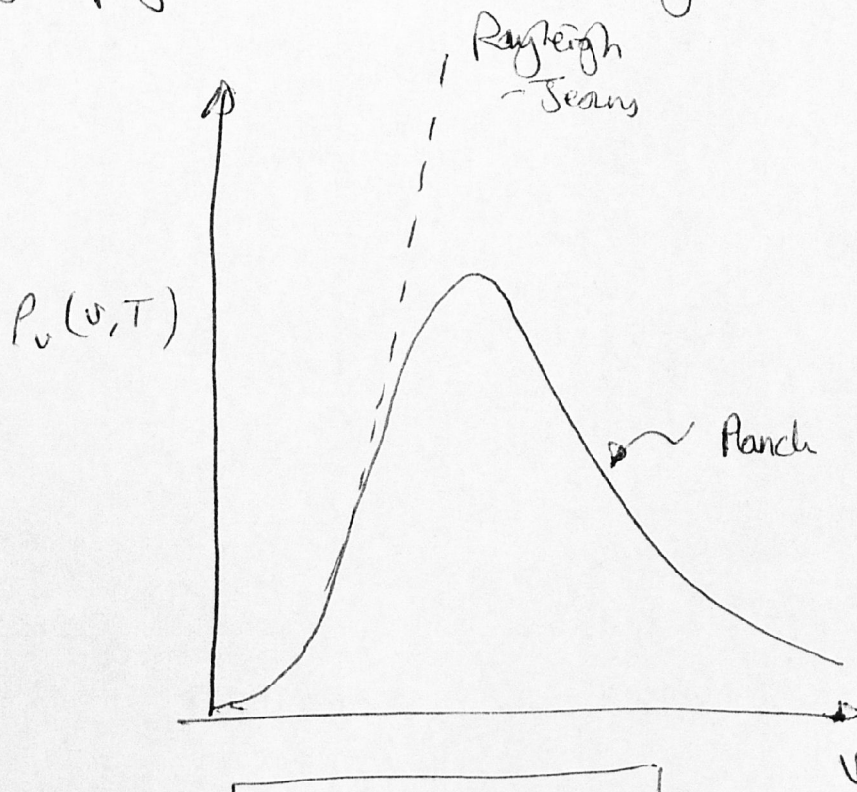
Wenn man dies mit L'Hopital Regel auf Planck Formel anwendet ergibt sich:

$$P_\nu(\nu, T) \Rightarrow \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3}$$

Das kann man auch direkt aus der kl. Physik mit beliebigen harmon. Oszillatoren herleiten und heisst Rayleigh-Jeans Gesetz

Es zeigt unphysikalische und vor allem nicht gemessene "UV-Katastrophe"

daraus



$$\text{Fazit: } E = h\nu$$

$\rightarrow$  Licht kommt in kleinsten ununterscheidbaren Einheiten.



Rechnen mit  $E = h\nu$  ;  $c = \lambda\nu$  ; Laser u.s.w.  
 oder  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  oder  $\nu = \frac{c}{\lambda}$

Photonenergie bei sichtbarer Wellenlänge ?

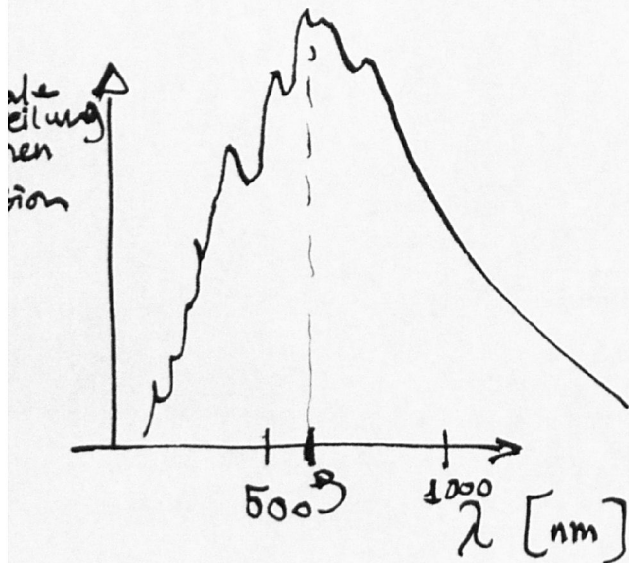
500 nm  $\triangleq$  grün-blau

?  $\nu = \frac{c}{\lambda} = \left( \frac{5 \times 10^{-7}}{3 \times 10^8} \right) = (1.67 \times 10^{-15})^{-1} = 6 \times 10^{14}$

$E = h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \times 6 \times 10^{14} = 3.9756 \times 10^{-19}$   
 $\approx 4 \times 10^{-19}$  J pro Photon  
 $= 2.5$  eV (1eV =  $1.6 \times 10^{-19}$  J)

Mol ?  $E_{NA} = E \cdot N_A = 4 \times 10^{-19} \times 6 \times 10^{23} = 2.4 \times 10^5$  J  
 $= 2.4 \times 10^2$  kJ  
~~2.4 x 10^5 J~~

Sonne als Schwarzer - Strahler in erster Näherung  $\rightarrow$  Temp. der Sonnenoberfläche ?



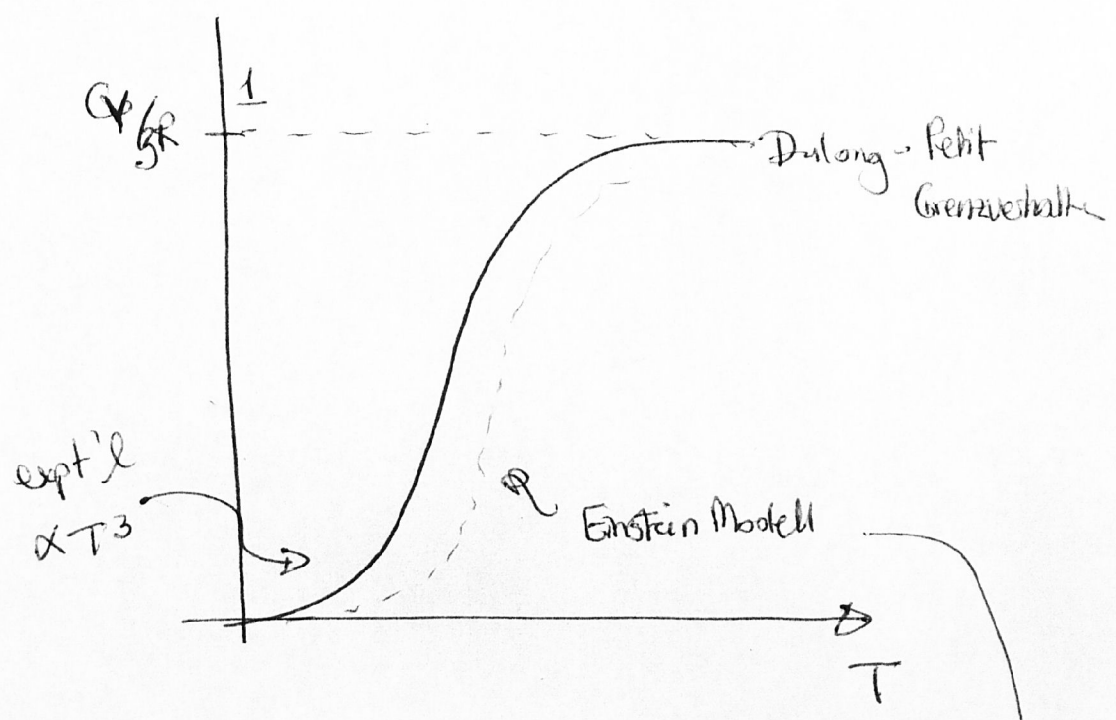
$\lambda_{max} \sim 500$  nm

aus Wien'schem Verschiebungsgesetz

$\rightarrow T = 5800$  K

3.2

Spez. fische Wärme von Festkörpern  
(nicht-Metall)



Expt'l sieht man Abnahme der Wärmekap. bei tiefen T's

Herleitung in PC I =

$$C_{v,m} = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \left\{ \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} \right\}$$

- das kann nicht sein wenn alle thermischen Anregungsenergien gleichberechtigt vorkommen, d.h. wenn man wie in der Kl. Physik davon ausgeht daß alle  $E$ 's (inkl. sehr kleine) vom System angenommen werden kann geht  $e_v$  nicht  $\rightarrow 0$  bei  $T \rightarrow 0$
- deshalb Einstein Modell (vgl. PCI): nimmt drei gequantelte (nicht gekoppelte) Normschwingungen pro Atom im Festkörper an  
 $\rightarrow$  einigermaßen gute Übereinstimmung zu Expt

- Aussage: Schwingungsenergie eines m.w. Oszillators macht Wärmekap. aus und diese ist gequantelt

$E = h\nu \cdot n$ mit $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J sec}$	Oszillator kann nur ganze Vielfache einer Energiequantums $h\nu$ haben
--	--

Fazit bis jetzt

- 1) Molekülenergien gequantelt
- 2) Licht hat Teilcheneigenschaften

- $\rightarrow$  löst einzelne Elektronen aus FK aus (kommt gleich)
- $\rightarrow$  minimale Energie pro Einheit "Licht bei einem spez.  $\lambda$  oder  $\nu$ "

$E = h\nu$
------------

1.3.3  
8

Wellen / Teilchen

Planck

EM

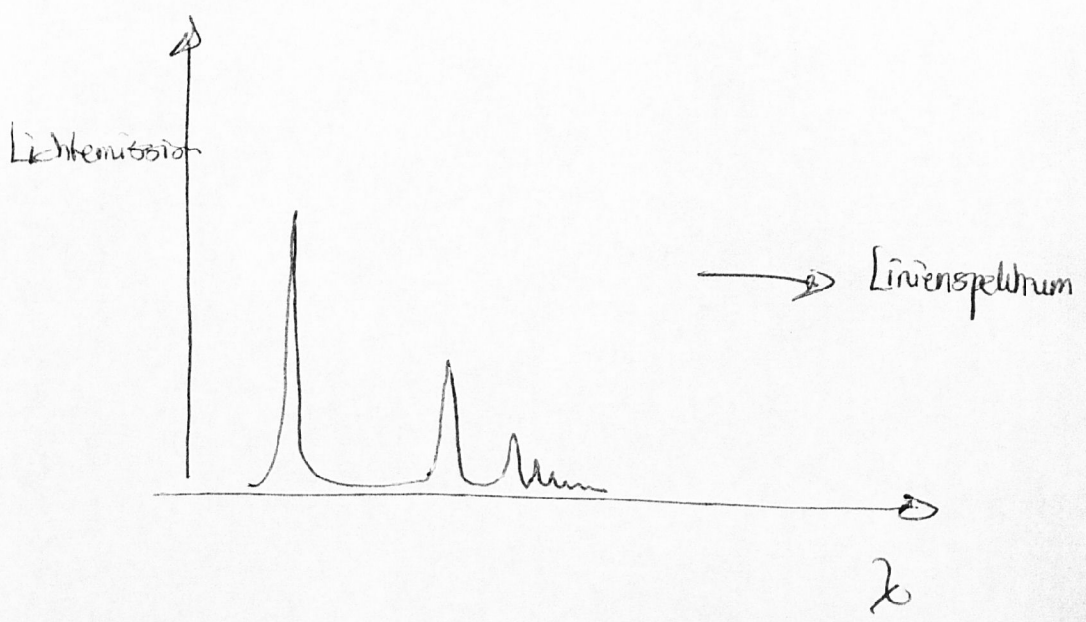
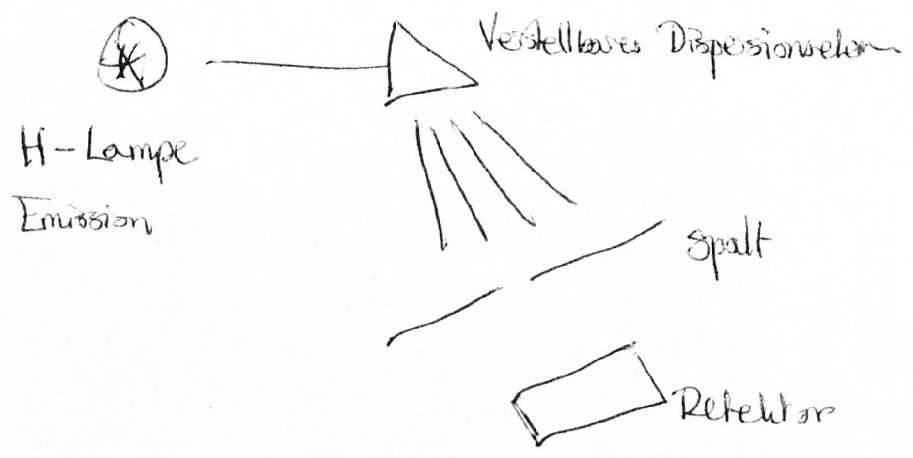
Atom + Moleküloptiken

↓  
 $E = h \nu$

↓  
 $c = \lambda \nu$

19

Bsp.: H-Atom Emissionslinien



Balmer beobachtete im sichtbaren H-Emissionsspektrum die Periodizität nicht alle Wellenzahlen +

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

↑  
Rydberg Konstante

nicht alle Frequenzen emittiert

d.h. über  $E = h \nu$  quantisierte d.h. diskrete

Energien → nicht alle Energie



$$\hookrightarrow \nu = 8.2202 \times 10^{14} \left( 1 - \frac{4}{n^2} \right)$$

man kann in der Spektroskopie auch benutzen  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$

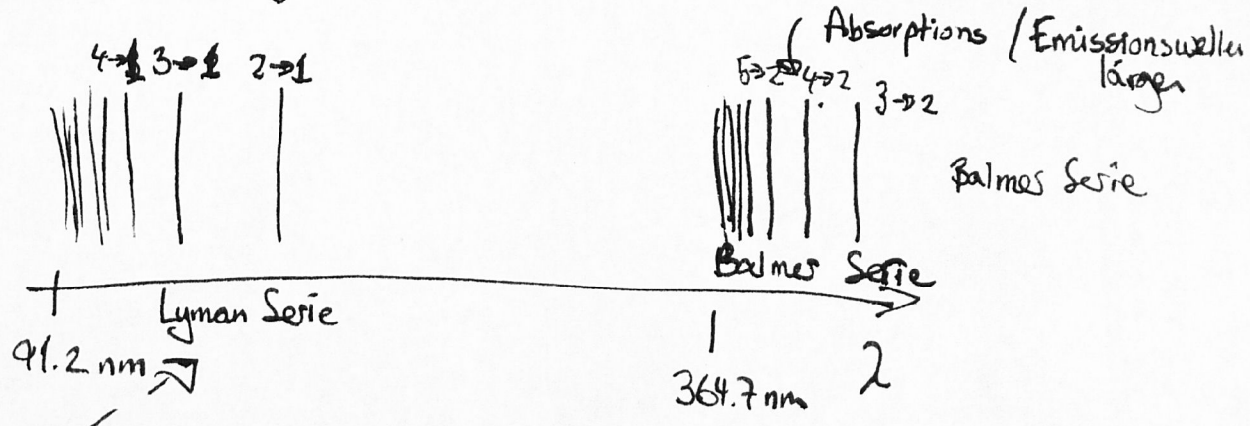
$$\bar{\nu} = 109680 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \begin{array}{l} \Delta \\ \text{= Wellenzahl [cm}^{-1}\text{]} \end{array} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

$$\hookrightarrow R_H \text{ in cm}^{-1} \stackrel{\Delta}{=} \text{Rydberg Konstante}$$

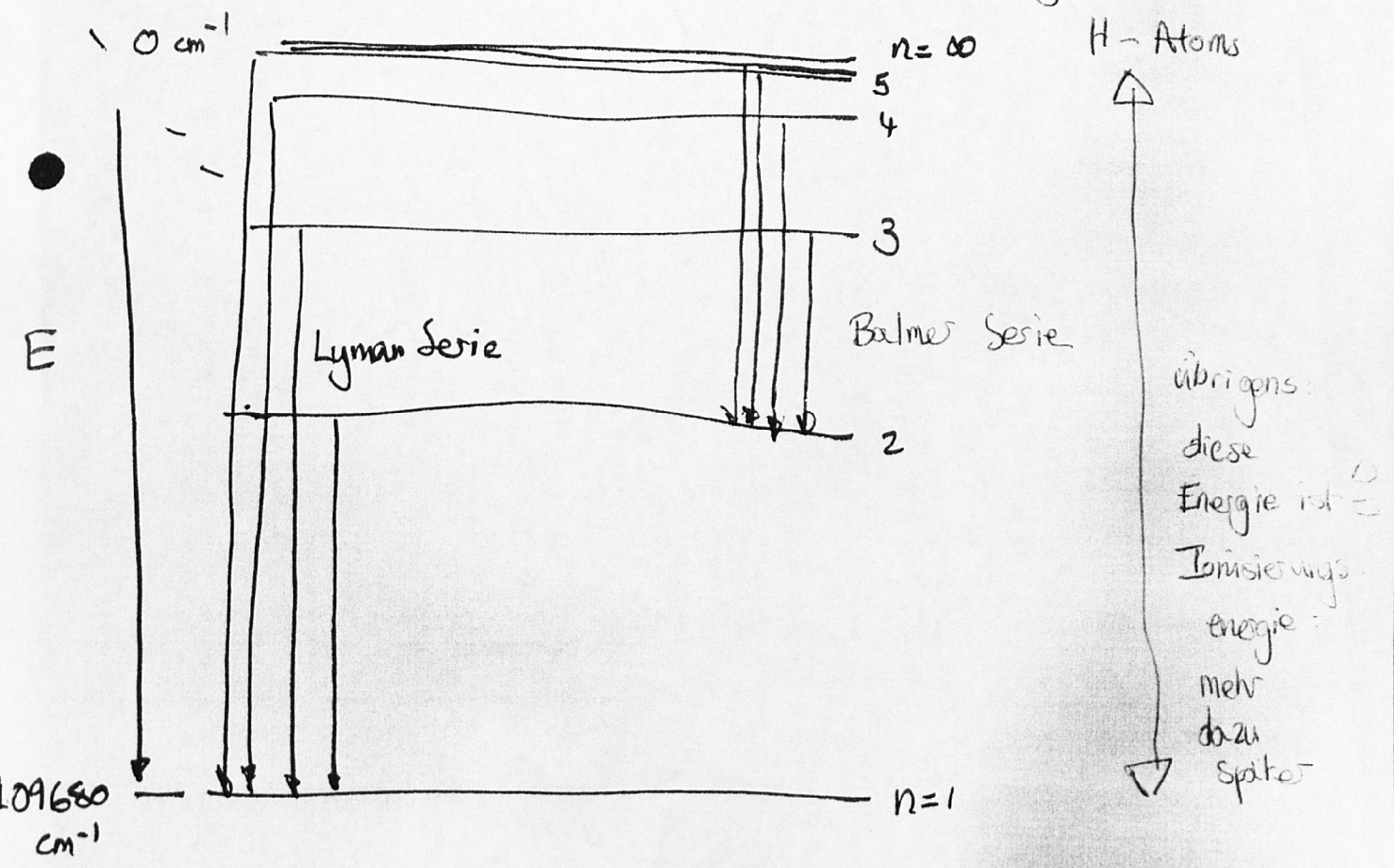
Rydberg konnte später zeigen (~~aus~~ <sup>nach</sup> Messungen in anderen Wellenlängenbereichen) die allgemeine Beziehung:

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

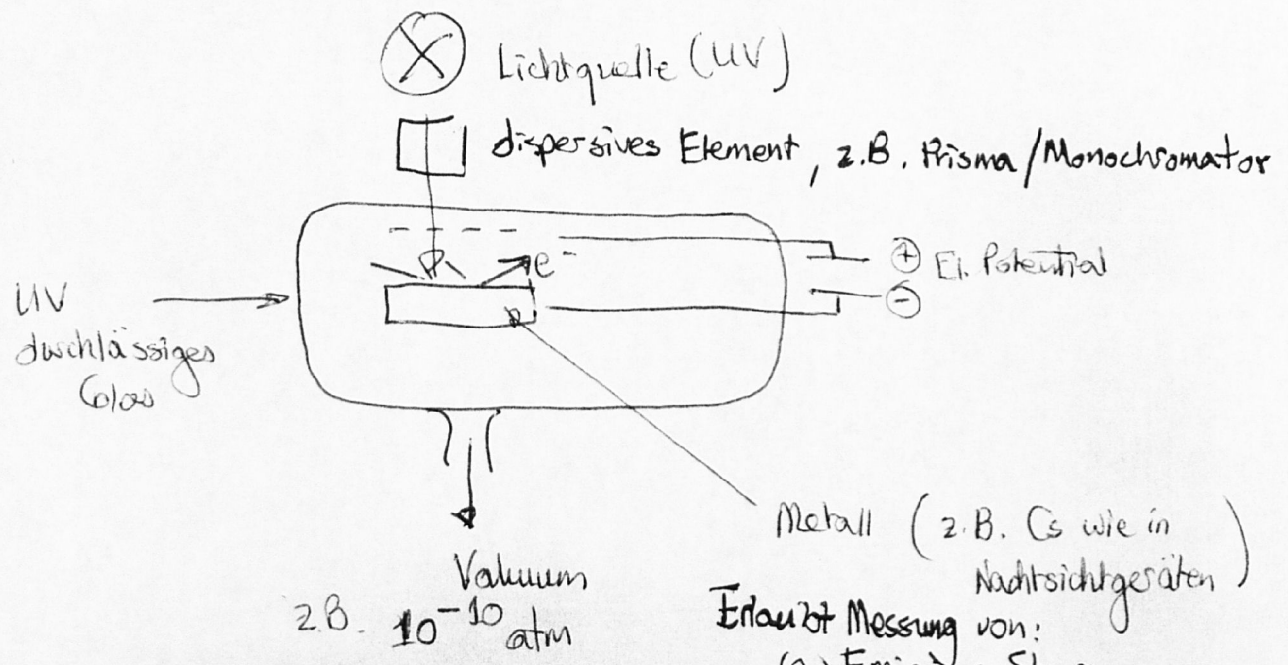
die zu Grunde liegenden Spektren sehen so aus:



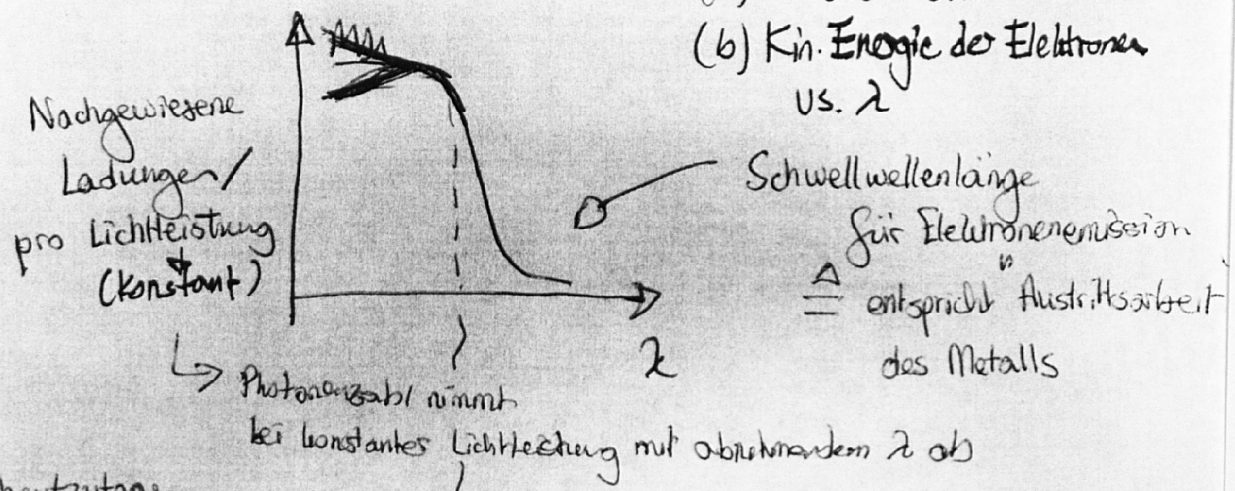
- 1 Erklärung: nur bestimmte Energiezustände und nur bestimmte Übergänge
- 2 dazwischen (Ritz'sches Kombinationsprinzip) erlaubt: Auftragung der Energiezustände des



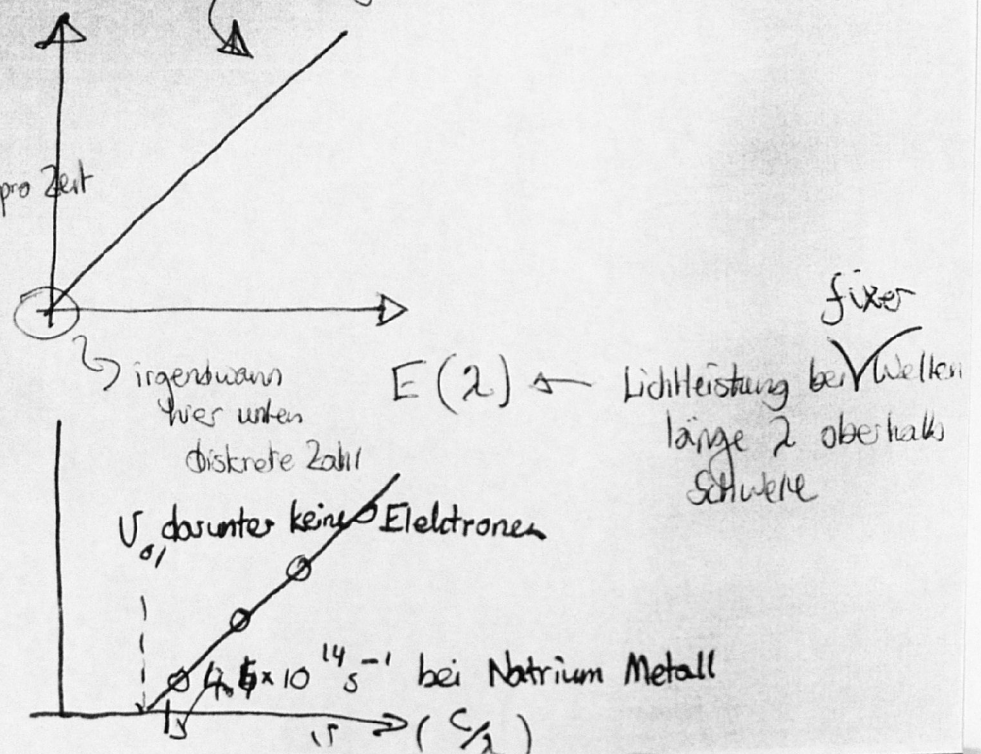
1.3.4 Photoelektrischer Effekt



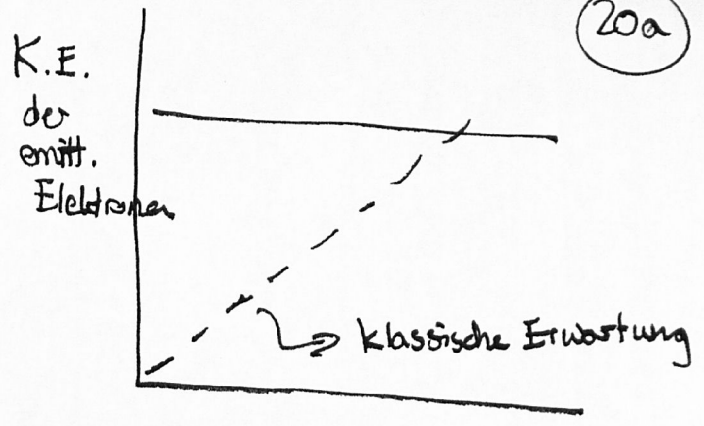
Erlaubt Messung von:  
 (a) Emissions-Strom  
 (b) Kin. Energie der Elektronen vs.  $\lambda$



kann man heutzutage messen; Einstein noch nicht  
 Anzahl nachgewiesene Ladungen pro Zeit  
 am Wichtigsten!



Nach der klassischen Physik würde man erwarten, daß je höher die Amplitude der Strahlung desto schneller werden die Elektronen herausgeschlagen



I bei  $\lambda_{\text{max}}$  oberhalb Schwelle

(bei konstant gehaltener Frequenz)

Fazit:  $KE_{\text{Elektron}} = h\nu - \phi$

Beispielrechnungen nach S. 21/22:

(a) Schwellenfrequenz für Na-Metall?  $\phi_{\text{Na}} = 1.82 \text{ eV} = 2.92 \times 10^{-19} \text{ J}$

$h\nu_0 = \phi \rightarrow \nu_0 = 4.4 \times 10^{14} \text{ Hz}$

(b) <sup>Bestimmung</sup> Austrittsarbeit von Li wenn 300 nm Bestrahlung Elektronen mit

$KE = 2.935 \times 10^{-19} \text{ J}$  erzeugt:  
↳ gemessen

$h\nu - \phi = 2.935 \times 10^{-19} \text{ J}$

$\frac{hc}{\lambda} - \phi = 2.935 \times 10^{-19} \text{ J}$

$\phi = -2.935 \times 10^{-19} + \frac{6.62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10}}{3 \times 10^{-7}} = 2.3 \text{ eV}$



Quantenmechanische Erklärung (nach Einstein) — Experimenteller Beweis von E=hf

— Strahlungsenergie kann nicht kontinuierlich absorbiert oder emittiert werden

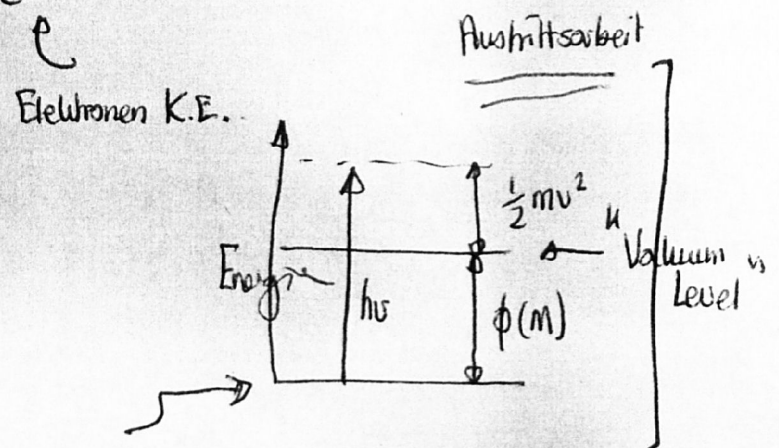
Sonden nur in diskreten Beträgen d.h. in Quanten von hf  $v = c/\lambda$

Wobei  $E_{\text{Photon}} = hf$

$I \propto \frac{nhf}{\epsilon A}$   
 ↑  
 Lichtintensität pro Zeit + Fläche

Ein Quantum oberhalb Schwelle reicht aus zum Herausschlagen eines Elektrons. (in erster Näherung)

— Nach Einstein gilt:  $hf = \frac{1}{2}mv^2 + \phi(M)$  wobei  $\phi(M) = hf_0$



Fazit:

① Im Gegensatz zur kl. Mechanik bzw. Erwartung daraus können nur diskrete Energiemenge  $hf \cdot n$  aufgenommen werden

② Durch Quantisierung der Niveaus im Metall ist eine thermische Elektronenemission unvergleichlich langsamer;  $\phi(M)$  ist eine diskrete Energie

Oberster besetzter Zustand der Leitungselektronen im Metall

jedes Material hat andere Austrittsarbeit

Polykristallin  
 Einkristall  
Nachtsichtgeräte

↳ Welle / Teilchen Dualismus —> Licht hat Teilchencharakter? demnach hat Licht auch Impuls  $mc = \frac{h}{\lambda}$  mit  $m_{\text{Photon}}$

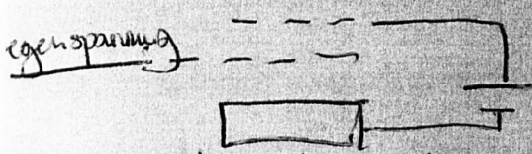
Experimentelle Beobachtung bzw. Fazit Photoelektrischer Effekt

① Wenn Licht mit Frequenz über einem bestimmten Schwellwert  $\nu_0$  auf das Metall trifft dann treiben Elektronen aus. <sup>(2)</sup> Anzahl emittiert  $\propto$  Lichtintensität oberhalb Schwellwert.

② Wenn  $\nu < \nu_0$  dann gibt es keine Elektronenemission unabhängig von Lichtintensität

③ Neben dem Phänomen (d.h. Elektronenemission) kann man auch die kinetische Energie der emittierten Elektronen durch Anlegen einer Gegenspannung bestimmen.

Man beobachtet  $h\nu - h\nu_0 = \frac{1}{2}mv^2 = eV$  also Elektronen K.E. geht



Schwellwert  $\phi(M)$  linear mit Energieüberschuss.  
 $\equiv$  Austrittsarbeit  
 $\equiv$  Arbeit die verrichtet werden muss um  $e(M)$  auf  $+ab$  zu bringen  
 $\Rightarrow h\nu - \phi = KE$

Klassische Erwartung  
 je höher die Lichtintensität ( $\propto$  Amplitude<sup>2</sup> der EM Welle) je höher die Energie der emittierten Elektronen. Desweiteren ist ein Schwellwert auch nicht leicht nachzuvollziehen.  
 sollte proportional zur Energie der Oberfläche sein  
 vgl. thermische Elektronenemission  
 Desweiteren sollten viel weniger Elektronen erzeugt werden

Beobachtung: nur Anzahl der Elektronen hängt im Experiment von Lichtintensität ab nicht deren Energie (bei konstantem  $\lambda$ )

1.3.5  
 1.3.5

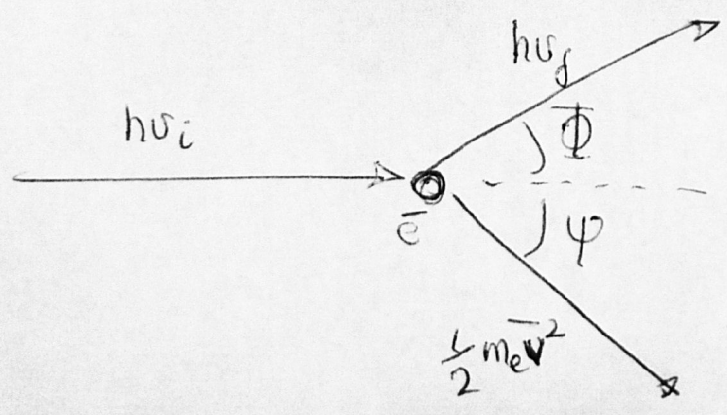
Compton Effekt : weiteres Beispiel von Licht mit Teilchencharakter

Compton beobachtete <sup>bei</sup> Streuung von Röntgenlicht an Metallen

(Metalle bestehen zum Grossteil aus Elektronen) daß die Wellen-

länge generell länger wurde — <sup>eigentlich</sup> Streuung von Licht an Elektronen

↳ des gestreuten Röntgenlichts



$i \triangleq$  einfallend  
 $f \triangleq$  ausfretend

$\lambda_f > \lambda_i$   
 $\nu_f < \nu_i$

Bild: Röntgenlicht hat Teilchencharakter und überträgt Impuls an Elektron, daß sich mit Geschwindigkeit  $\bar{v}$  weg bewegt.

Rückwärtsstreuung ( $\Phi = \pi$ ) liefert maximale Wellenlängenzunahme  
 von  $0.0486 \text{ \AA}$  unabhängig von eingestrahelter Wellenlänge

Erläuterung: Photonen verhalten sich wie Teilchen für die Impuls-  
und Energieerhaltung gelten

Energie und Impuls werden dabei dem Photon entzogen

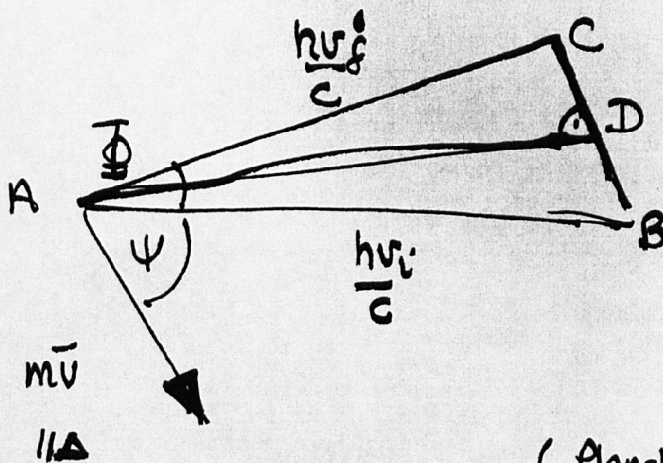
(a) Energieerhaltung:

$$h\nu_i - h\nu_f = \text{kinetische Energie des Elektrons} = \frac{1}{2} m_e v_e^2$$

(b) Impulserhaltung:

genaue Rechnung durch relativistische Effekte kompliziert

ungefähr richtiger Grenzfall: Wellenlänge ändert sich nur wenig



Vektordiagramm  
für Impuls

(Photonenimpuls  
aus:

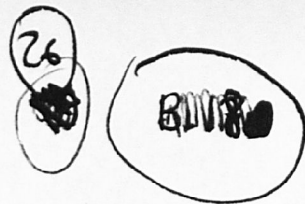
(Planck)

$$E_{\text{photon}} = h\nu$$

(Einstein)

$$E_{\text{photon}} = mc^2$$

$$\hookrightarrow dp = mc = \frac{h\nu}{c}$$



bei  $\lambda_i \sim \lambda_f$  gilt:  $\frac{h\nu_i}{c} \sim \frac{h\nu_f}{c} \sim \frac{h\nu}{c}$

und dann Dreiecke ABD bzw. ACD rechtwinklig

$$\rightarrow \text{desweiteren } |m_e \bar{v}_e| \stackrel{D}{=} CB$$

woraus:  $\frac{1}{2} m_e \bar{v}_e = \frac{h\nu}{c} \sin(\Phi/2)$  oder  $m_e \bar{v}_e = \frac{2h\nu}{c} \sin(\Phi/2)$

Daraus folgt für die kinetische Energie des Elektrons:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_e \bar{v}_e^2 &= \frac{1}{2} \frac{(m_e \bar{v}_e)^2}{m_e} = \frac{4h^2 \nu^2 \sin^2(\Phi/2)}{2mc^2} \\ &= h\nu_i - h\nu_f \end{aligned}$$

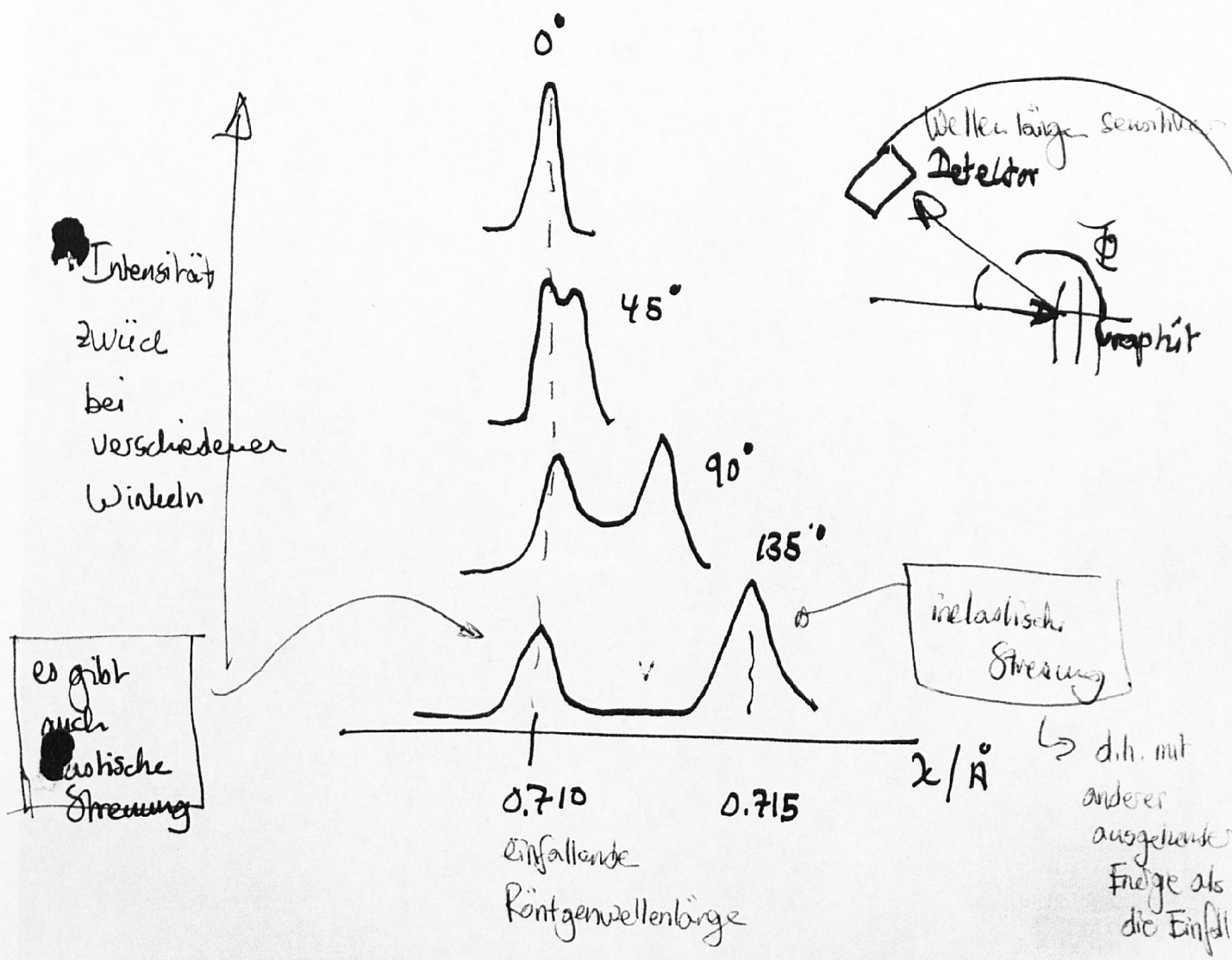
→ Nach Kürzen durch  $h\nu^2$  (bei Annahme  $\nu_i \sim \nu_f = \nu$ )

$$\frac{2h}{mc^2} \sin^2(\Phi/2) = \frac{\nu_i - \nu_f}{\nu^2} \approx \frac{1}{\nu_f} - \frac{1}{\nu_i}$$

oder  $\lambda_f - \lambda_i = \frac{2h}{mc} \sin^2(\Phi/2)$

bei  $\Phi = \pi \rightarrow \sin^2(\pi/2) = 1$  Maximale Wellenlängeänderung  
0.0486 Å (unabhängig der Röntgenwellenlänge)

# Original experiment: $K_{\alpha}$ -Strahlung von Mo auf Graphit



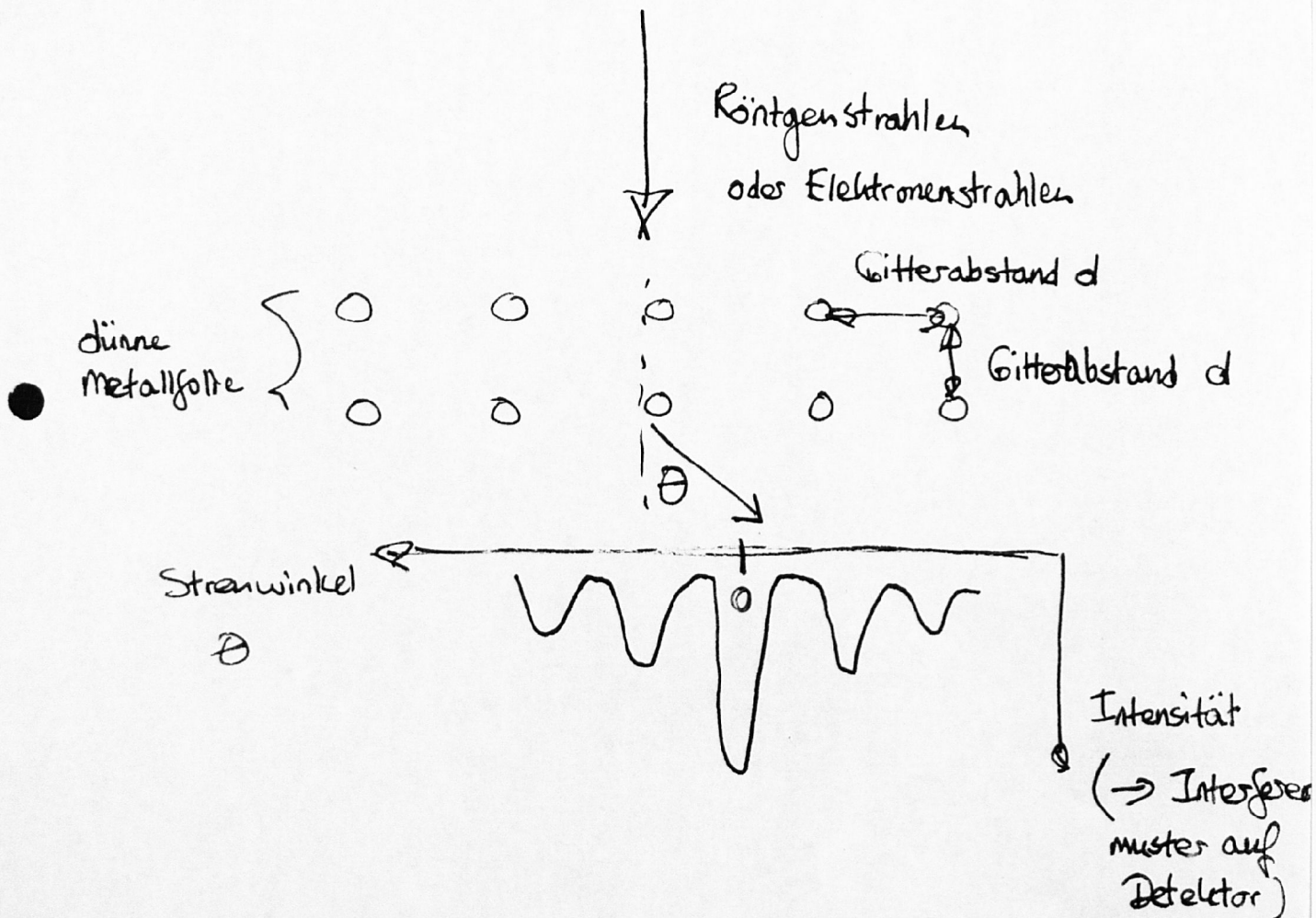
Klassische Erwartung: einen viel grösseren Wellenlängenverschiebungsbereich der abhängig von der einfallenden  $\lambda$  sein sollte

Optional

1.3.6

# Elektronenbeugung (Davisson - Germer) vs. Röntgenbeugung (Laue, Bragg-Bragg)

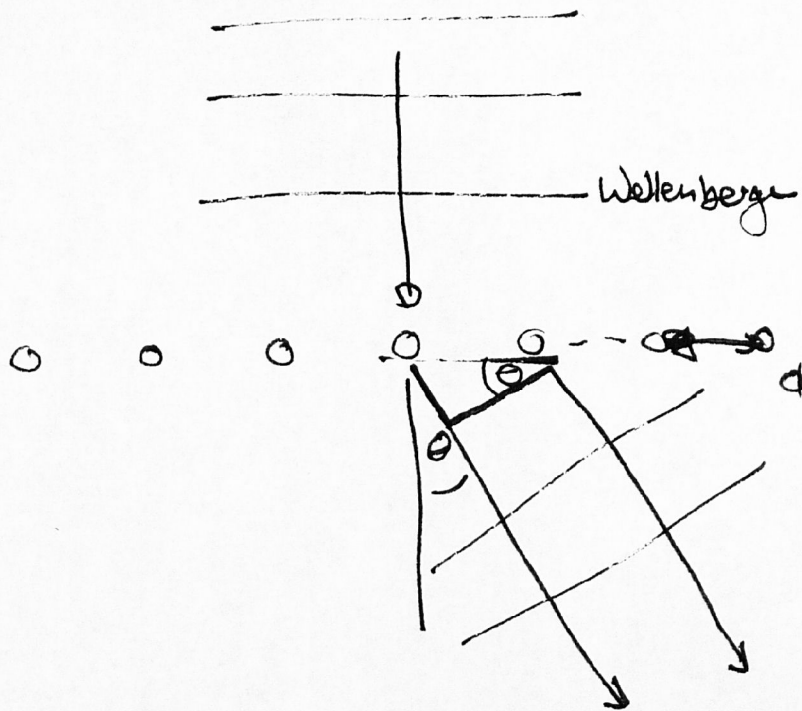
27



bei einem zweidimensional auflösenden Detektor wurden  
zunächst "Beugungsringe" gesehen (eigentlich Punkteraster bei  
neuzzeitlichen Messungen & besseren ein Kristallinen Folien) => Vorwärts-  
beugung

Das hat jetzt nichts mit Compton zu tun wo man kontinuierliche  
Verteilung von Streuintensität stellt (keine Ringe, rückwärts, schwächer)

Erläuterung über Welleneigenschaften von Röntgenstrahlen + Elektronen + Laufstrahlenunterschiede relativ zur Wellenlänge



für konstruktive Interferenz:

$$d \sin \theta = n \lambda$$

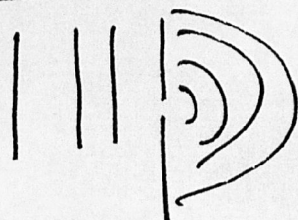
Wellenlänge des Röntgenstrahls

→ Bragg Beziehung

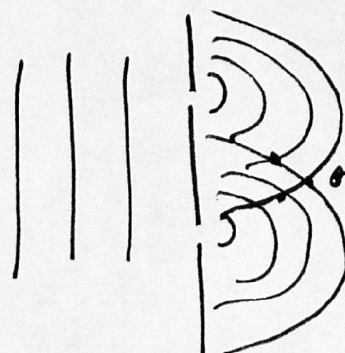
↳ ganze Zahl

Vgl. Huygen'sches Doppelspaltexperiment:

ein Spalt:

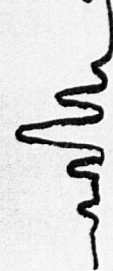


Doppelspalt



Interferenz

Amplitude zur Zeit t vs y-Achse



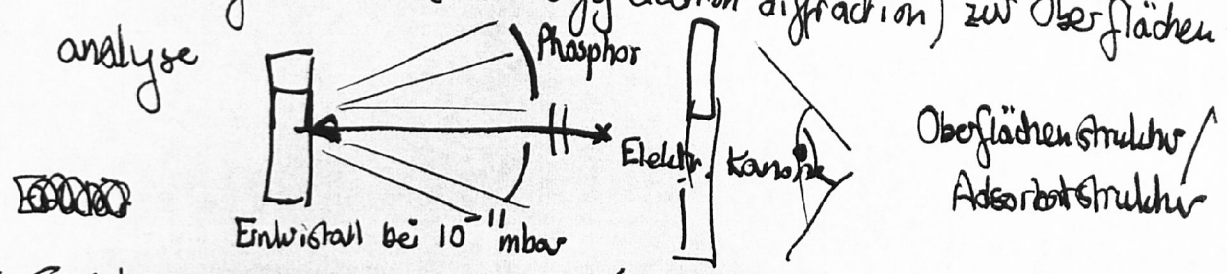
→ große Distanz z



Vgl. Klassische Mechanik: Kugeln an Kugeln gestreut

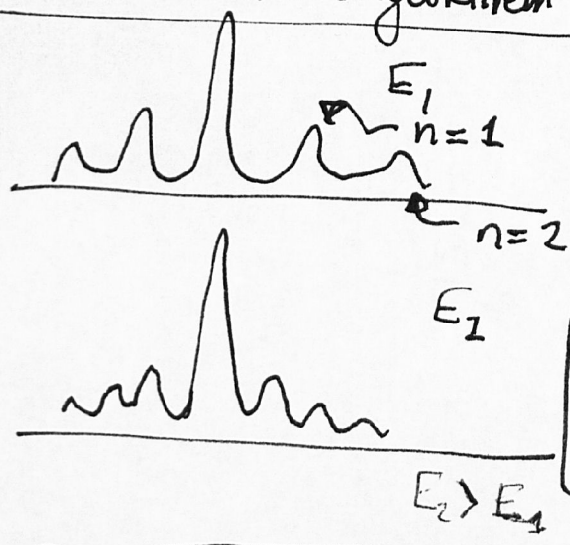
→ keine Interferenzmaxima

— Heutzutage LEED (low energy electron diffraction) zur Oberflächenanalyse



— Elektronenenergieabhängigkeit (Beschleunigung der Elektronen) ergibt bei bekanntem  $d$  und eingestelltem el. Potential

Biegung geht auch mit Elektronen (die Teilchencharakter haben)



Erklärung:  
analog zu Lichtbeugung an Spalt

daraus folgt Elektronen hat Welleneigenschaft mit von  $v_e$  abhängiger Wellenlänge

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e v_e} = \frac{h}{p_e}$$

→ Geschwindigkeit des Elektrons

Fazit: mikroskopische Teilchen haben auch Wellencharakter der durch charakteristische Wellenlänge gekennzeichnet ist.

hier Fig 1.8 von McQuarrie / Simon als ppt zeigen