Vorlesung 1:

Roter Faden:

Atomphysik beschäftigt sich mit dem Aufbau der Materie auf dem Niveau der Atome unter Berücksichtigung der Quantenmechanik.

Atom:
griechisch: das *Unzerschneidbare*
lateinisch: das *Individuum*

Folien im Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/
(unter Lehre)

Übungen und Klausur

VL: Di. 09:45 - 11:15 im Gerthsen Geb. 30.21
Do. 08:00 - 09:30 im Gerthsen Geb. 30.21

Fragen zur VL: Sprechstunde nach jeder VL.
oder email: wim.de.boer@kit.edu

Übungen Doppelstunde pro Woche
Mo. 8:00-13:00 mehrere Gruppen, Anmeldung: siehe nächsten Folien

Übungsleiter: Iris Gebauer Email: iris.gebauer@kit.edu

Tel.: 4608 47678

Übungen

Tutorien:

Montagmorgen 8.00 – 9.30; 9.45 – 10.14 und 11.30 – 13.00

Die Übungsaufgaben werden via Email verschickt

Also bitte MIT korrekter Emailadresse anmelden

Zusätzlich finden sich die Aufgaben unter:
www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~gebauer/atom13.html

Anmeldung zu den Übungen unter:

http://www.physik.uni-karlsruhe.de/Tutorium/SS13/Physik4/

Ab Heute um 18.00 bis 18.04.2013 (bis 12.00 Mittags pünktlich)

Einteilung:

Wird am 19.04.2013 im Internet veröffentlicht unter
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~gebauer/atom13.html

Schein-Kriterien Orientierungsniveau

- Scheinkriterium und Note:
  - Semester-Klausur am 22.07.2013 **(17.30 - 19.30 im Gerthsen)**
    - Einsicht (voraussichtlich) 26.07.2013, Zeit wird noch bekanntgegeben.
  - Zweitklausur am 12.08.2013 (11:00-13:00 Uhr im Gerthsen)
    - Einsicht (voraussichtlich) 16..08.13, Zeit wird noch bekanntgegeben
- Vorleistung (Voraussetzung zur Klausur):

  50% *virtuell* gerechneter Aufgaben.
  - Virtuelles Rechnen: Zu Beginn des Tutoriums legt man fest, welche Aufgaben man vorrechnen kann, hiermit erklärt man sich auch bereit diese Aufgabe nach Aufforderung vorzurechnen.
    - Sollte der Tutor beim Vorrechnen den Eindruck bekommen, dass die Aufgaben NICHT selbst gerechnet wurden „Betrugsversuch“ wird keine Aufgabe des Tages anerkannt.
- Aufgabenblätter, Lösungen und Infos:

  www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~gebauer/atom13.htm

ANMELDUNG ZU KLAUSUREN UND VORLEISTUNG

Anmeldung via https://studium.kit.edu

Vorleistung: 50% der Aufgaben virtuell gerechnet
Anmeldung: 15.04.2013-08.07.2013.
Abmeldung bis 08.07.2013.

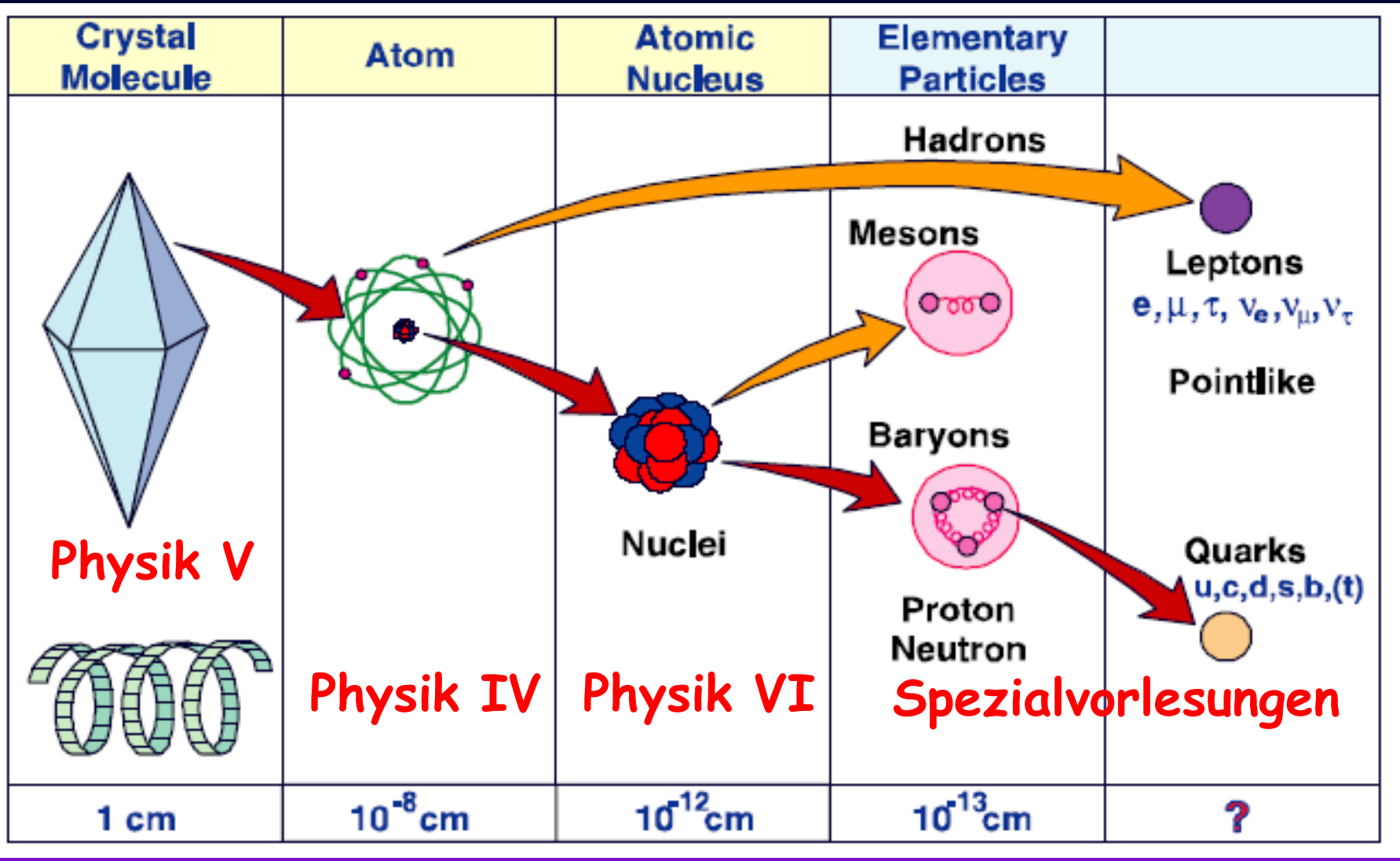
Semesterklausur: Anmeldung: 15.05.2013 – 19.07.2013.
Abmeldung bis 19.07.2013.

Hiernach ist nur noch die persönliche Abmeldung im Hörsaal möglich!

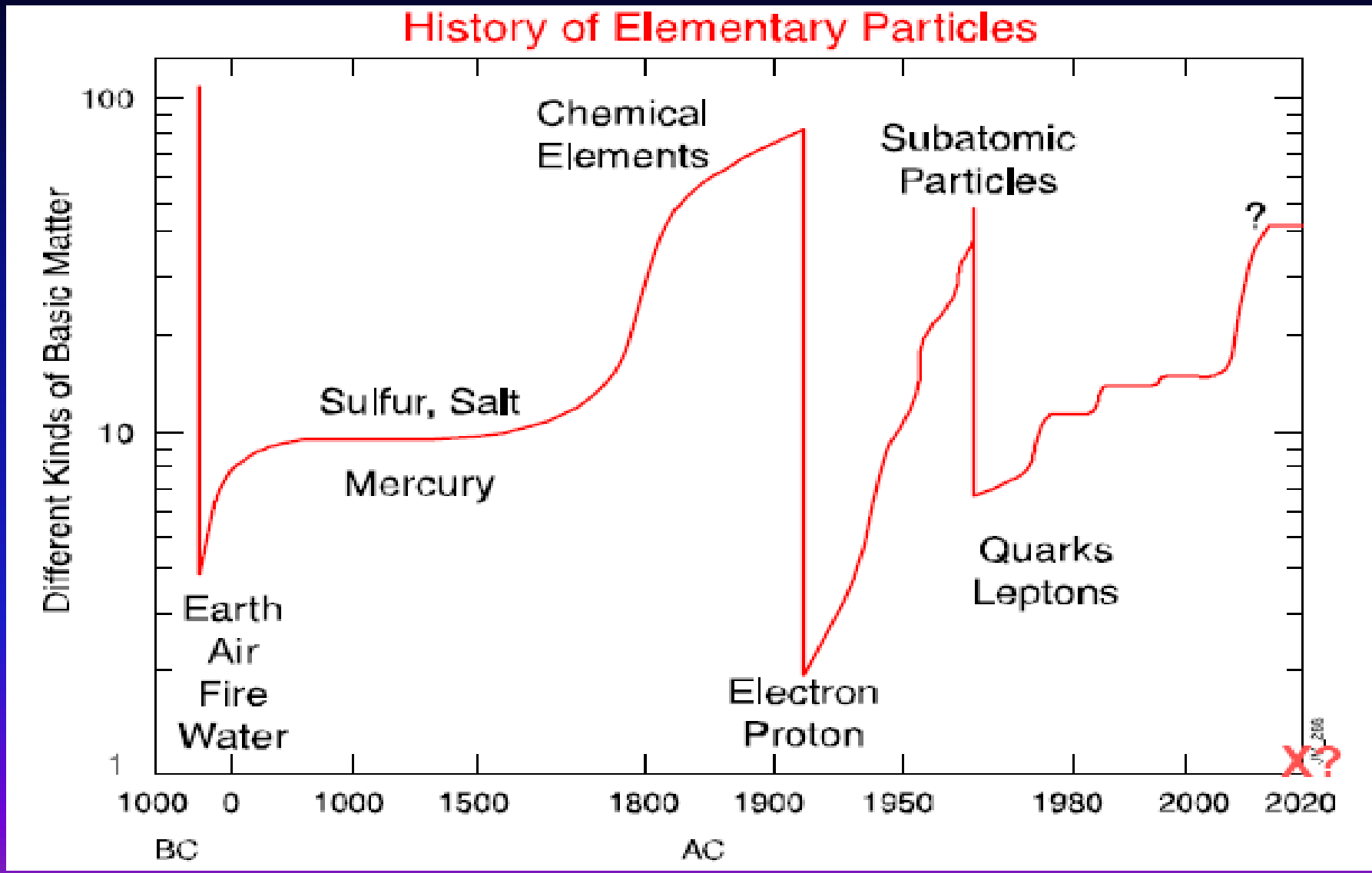
Zweitklausur: Anmeldung: 15.05.2013 – 09.08.2013.
Abmeldung bis 09.08.2013.

Hiernach ist nur noch die persönliche Abmeldung im Hörsaal möglich!

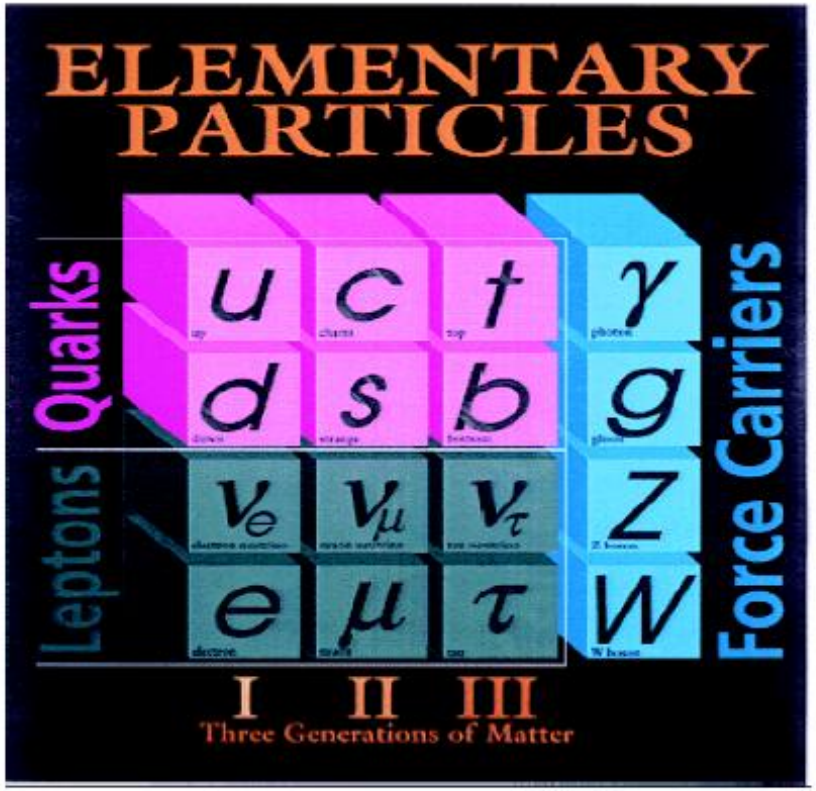
Die elementaren Bausteine der Materie

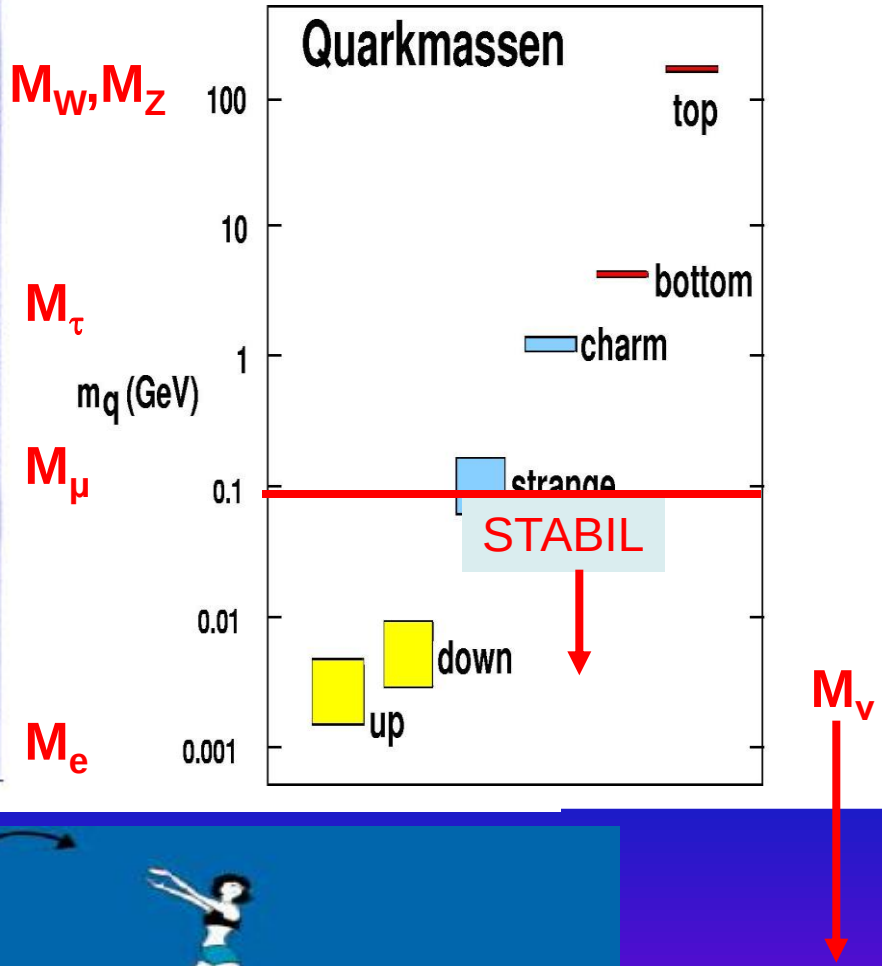


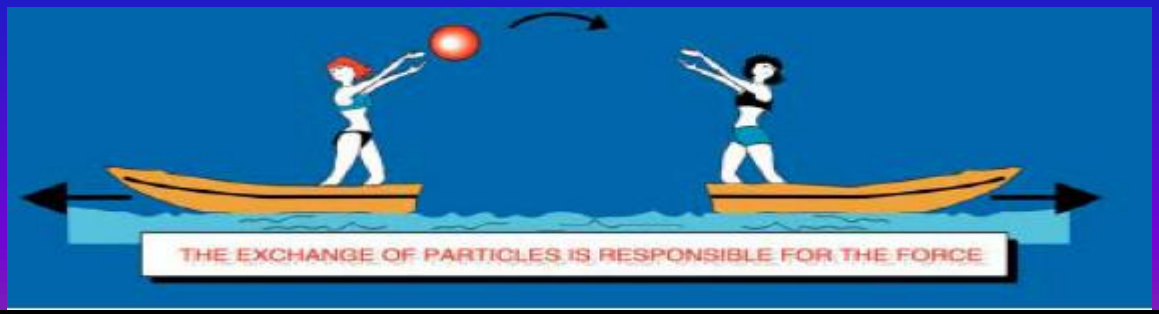
“Elementarteilchen” als Fkt. der Zeit



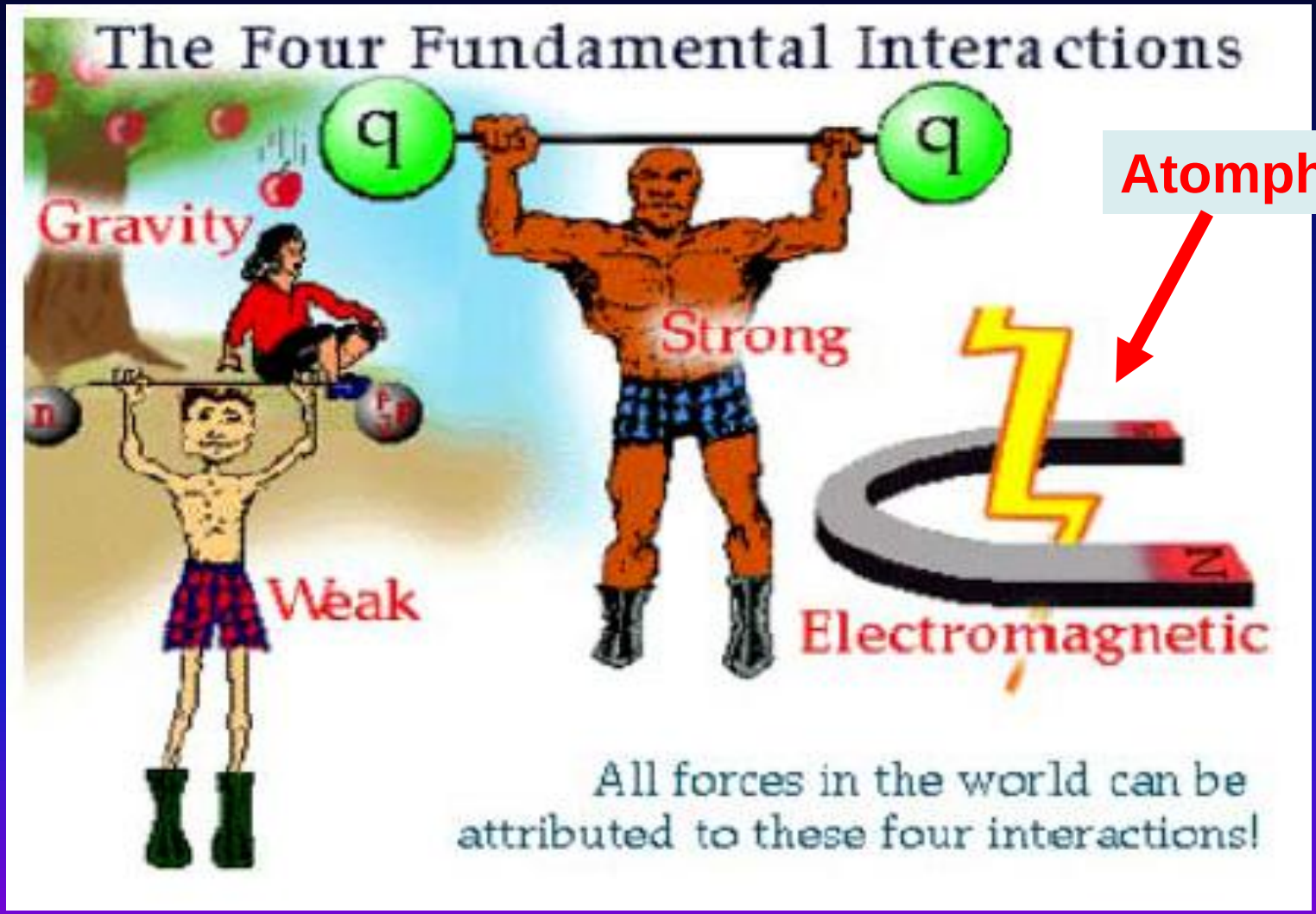
Das Standard Modell der Teilchenphysik



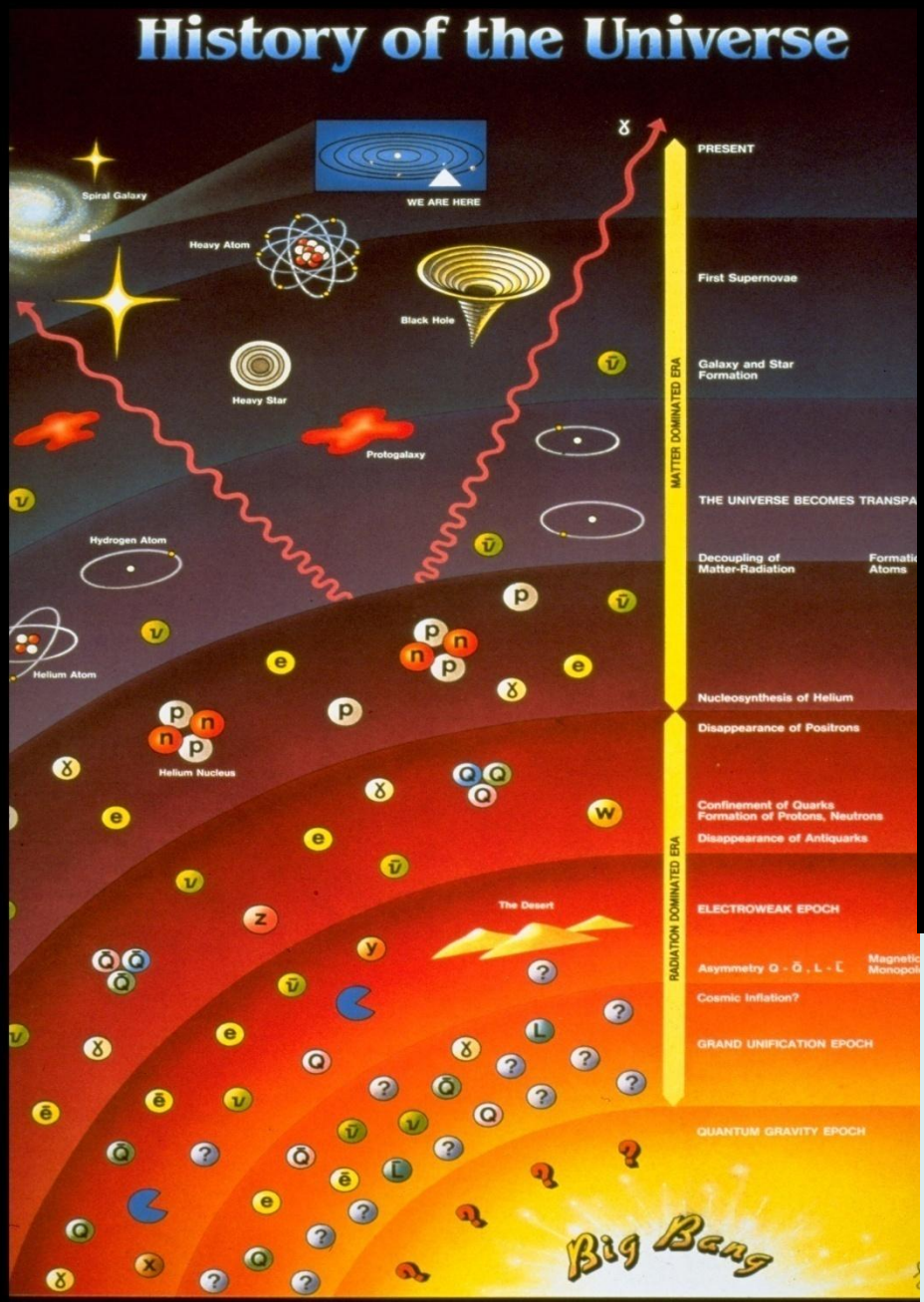




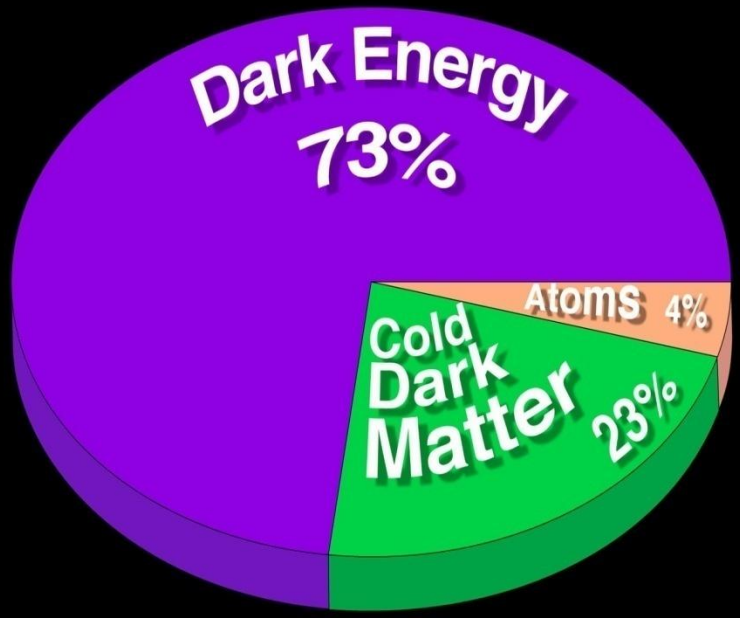
Die elementaren Wechselwirkungen



Atomphysik



Details: siehe VL Kosmologie im WS



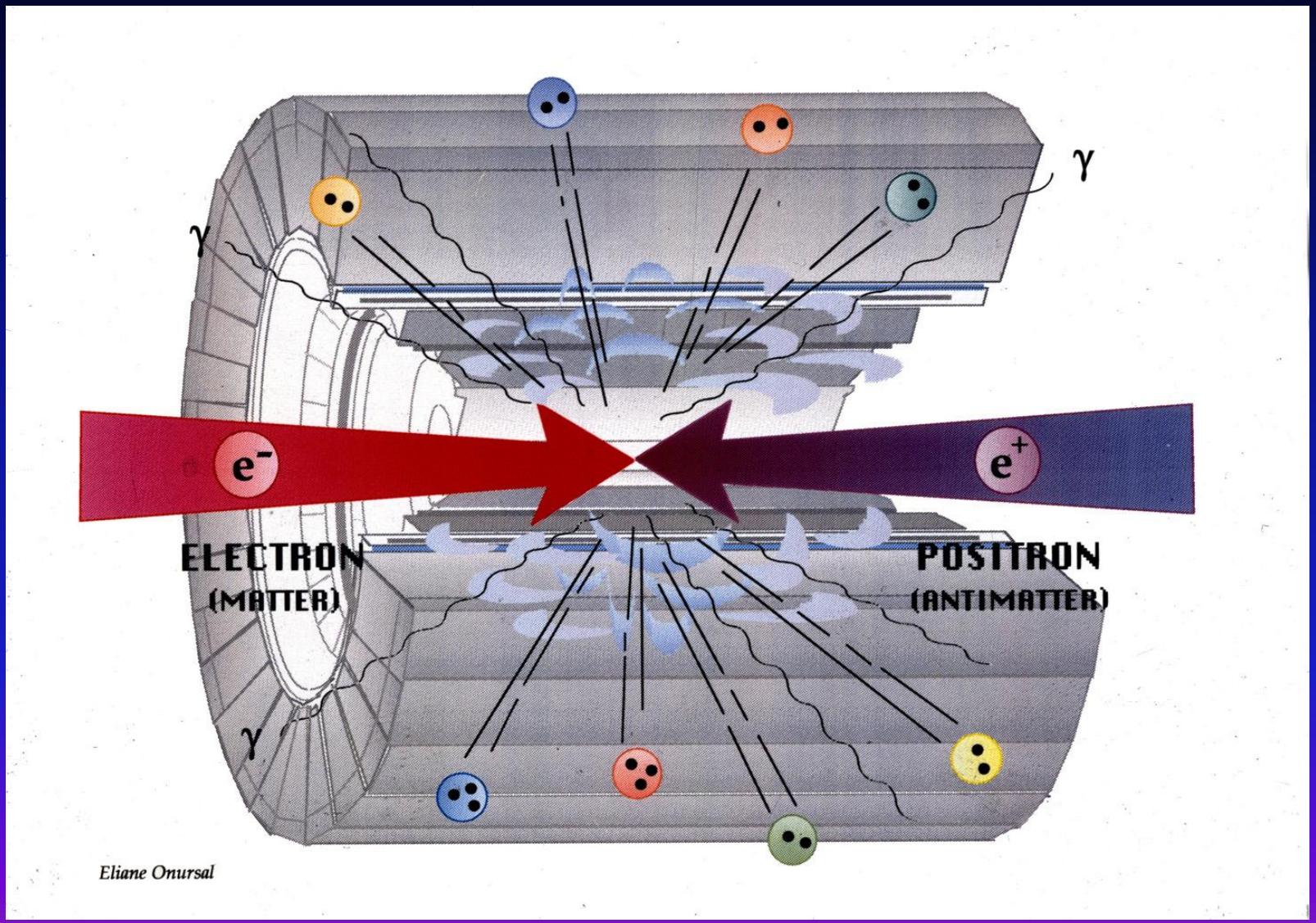
If it is not dark, it does not matter

Dunkle Materie: Grav. anziehend
Dunkle Energie: Grav. abstoßend
(wenn dρ/dt=0!)

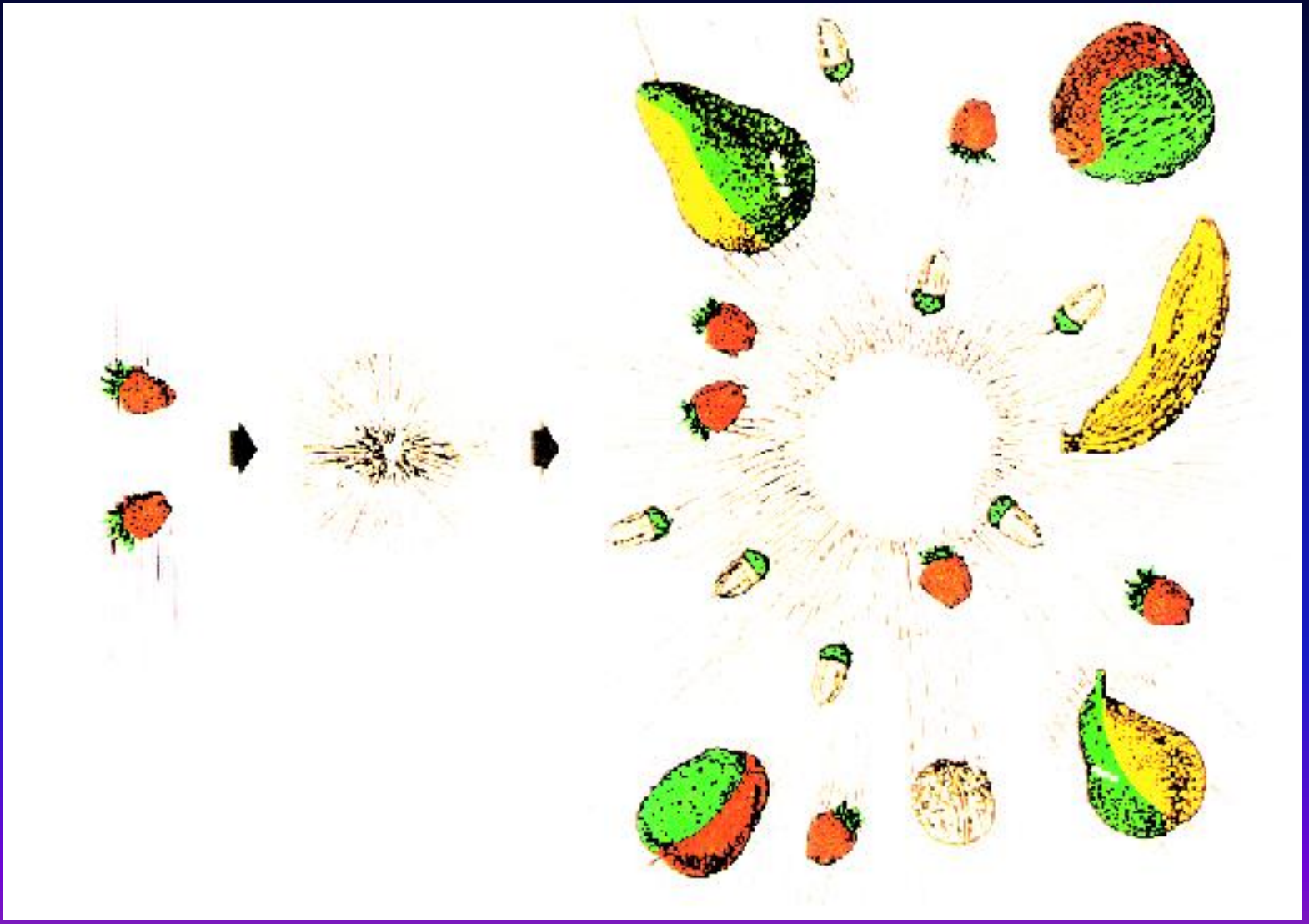
$\Omega = \rho / \rho_{crit} = \Omega_B + \Omega_{DM} + \Omega_\Lambda = 1$

23±4% der Energie des Univ.
= DM (WIMPS)

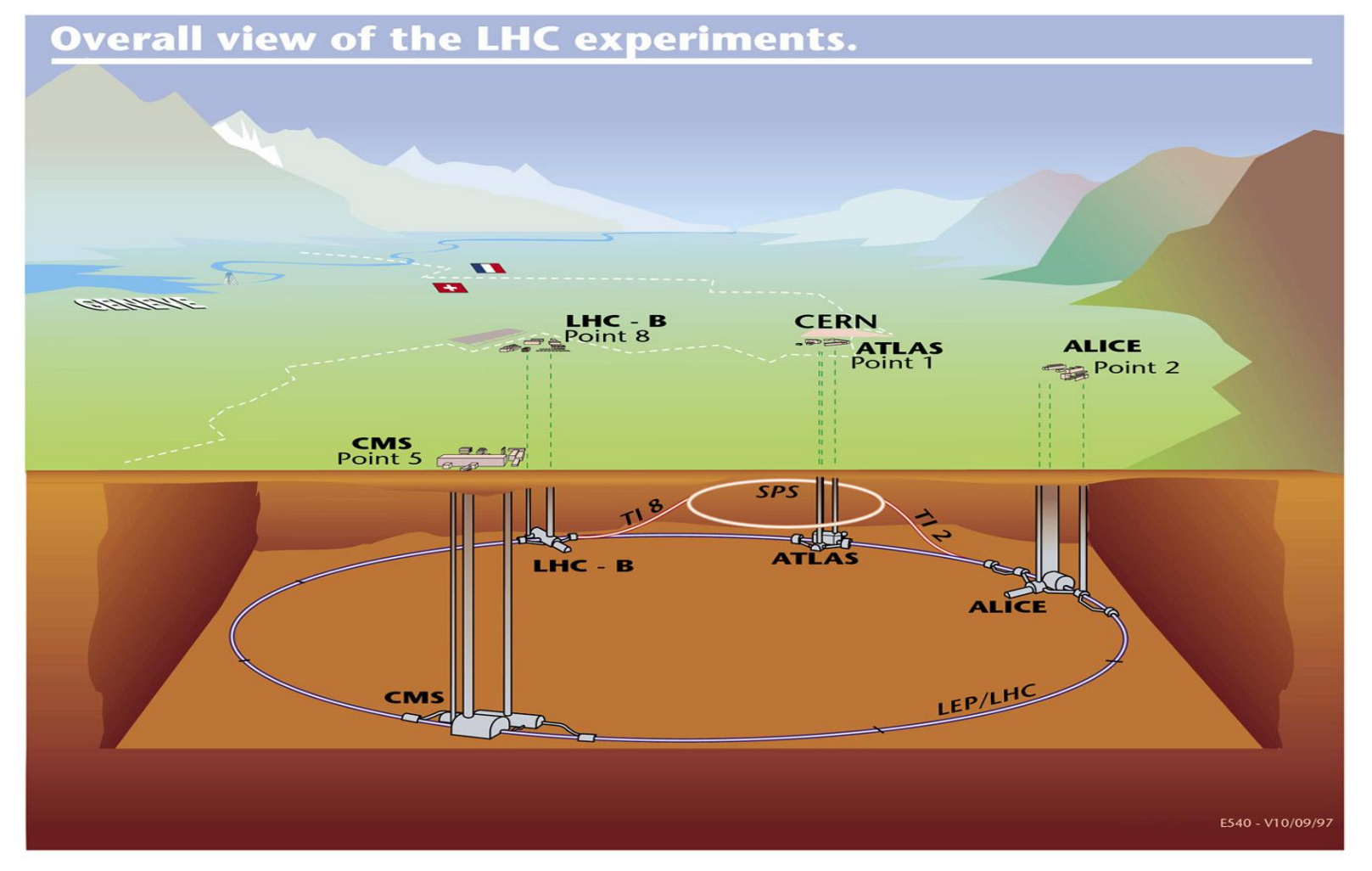
Entdeckung der Quarks und Leptonen mit Streu-Experimenten



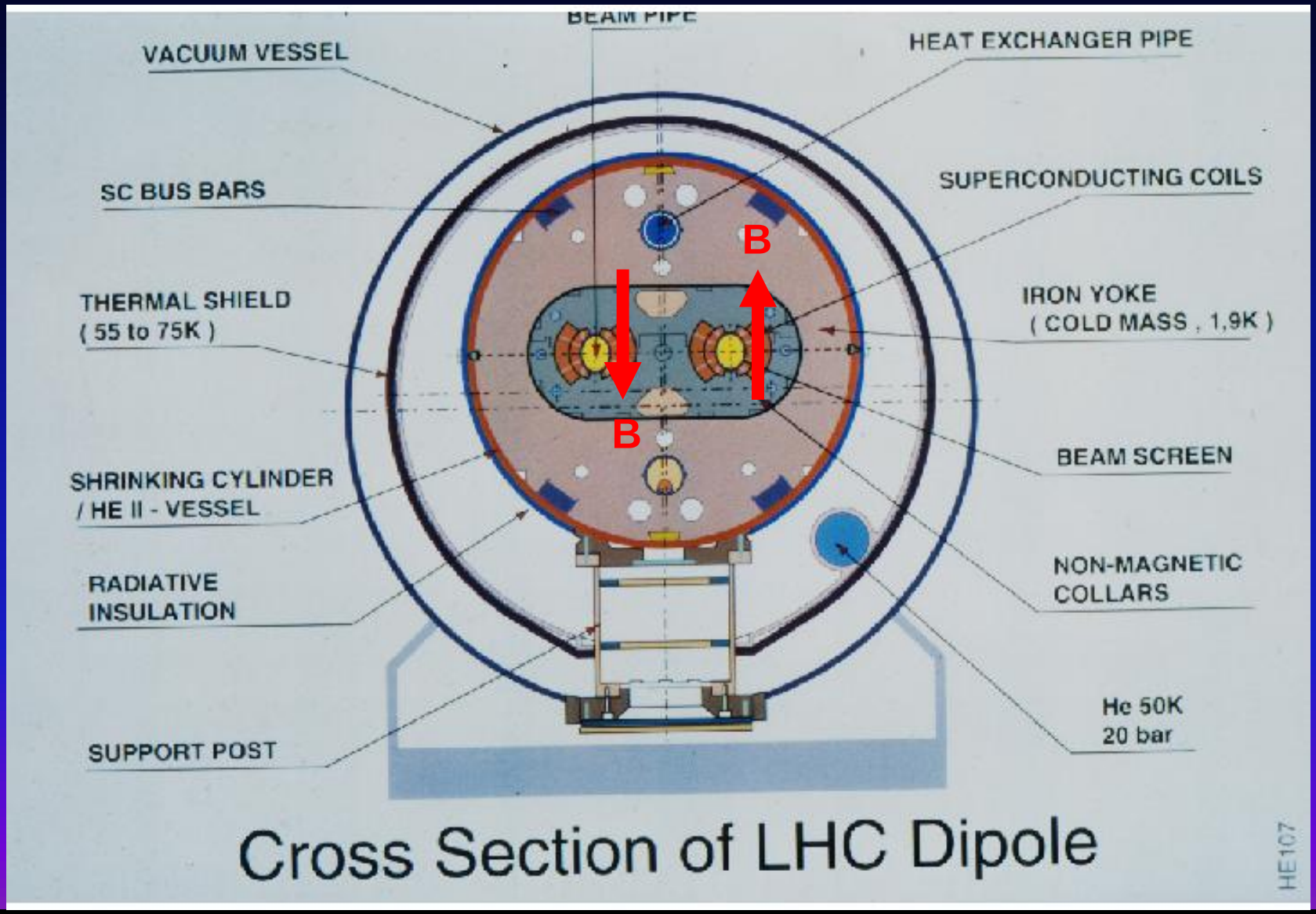
$E=mc^2$ macht es möglich



Experimente am LHC
(LHC= Large Hadron Collider)

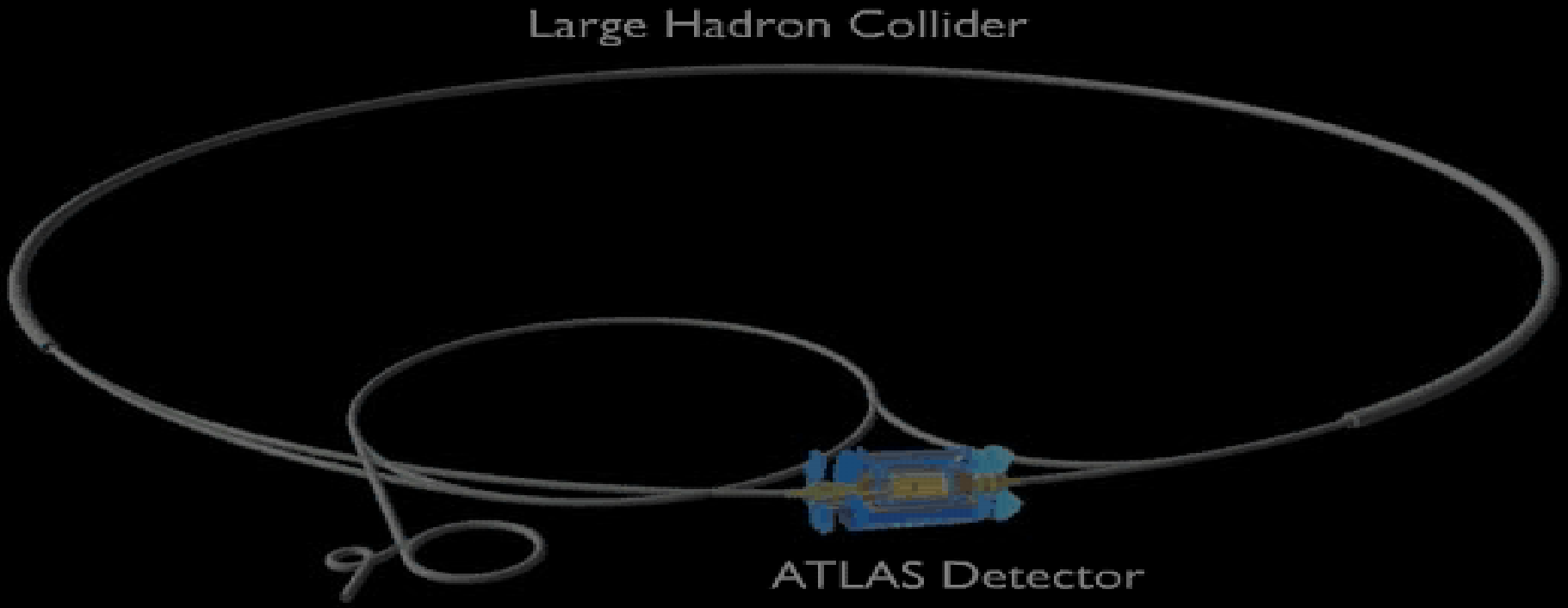


Supraleitender LHC Magnet: zwei Dipole

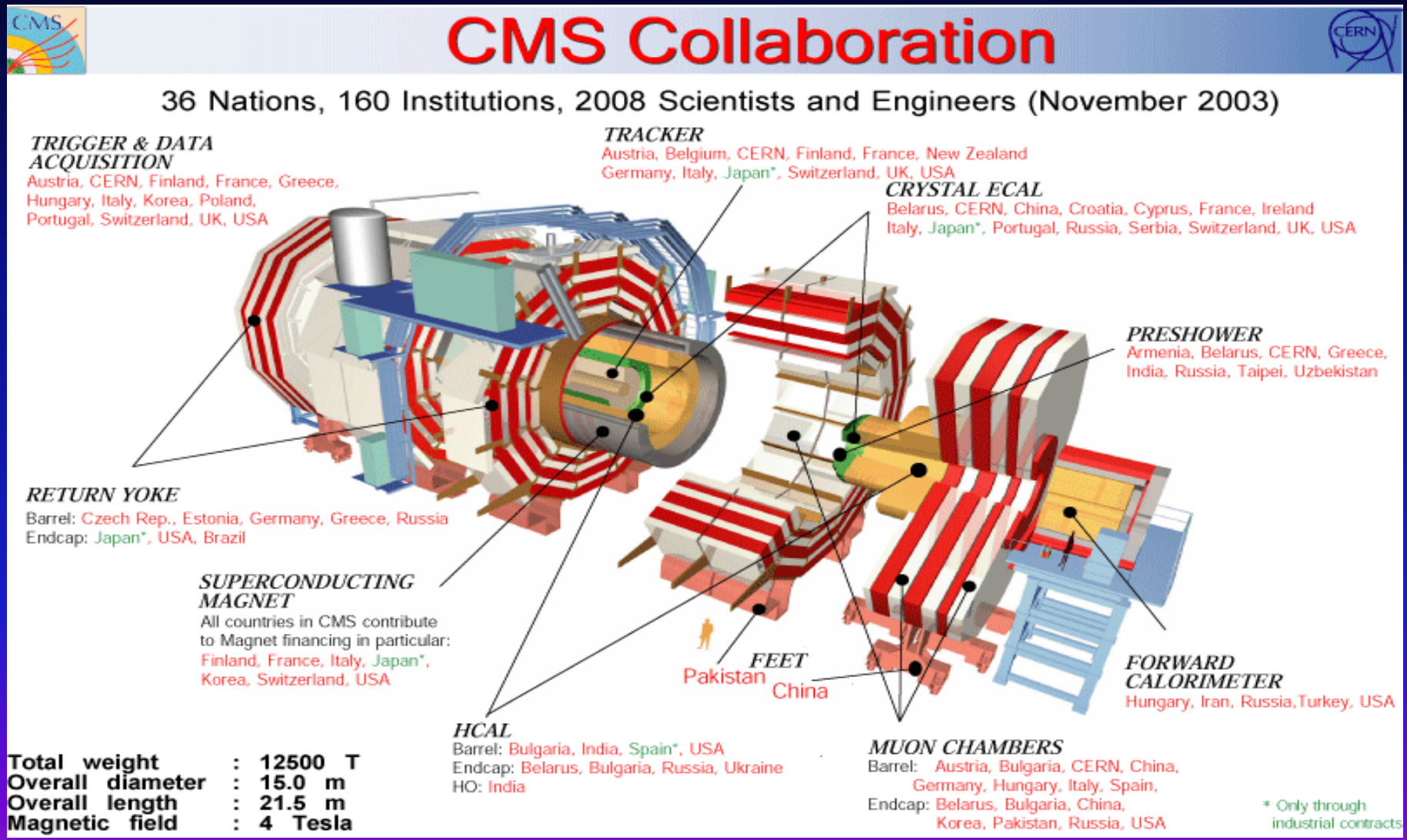



MAFI
232538/9

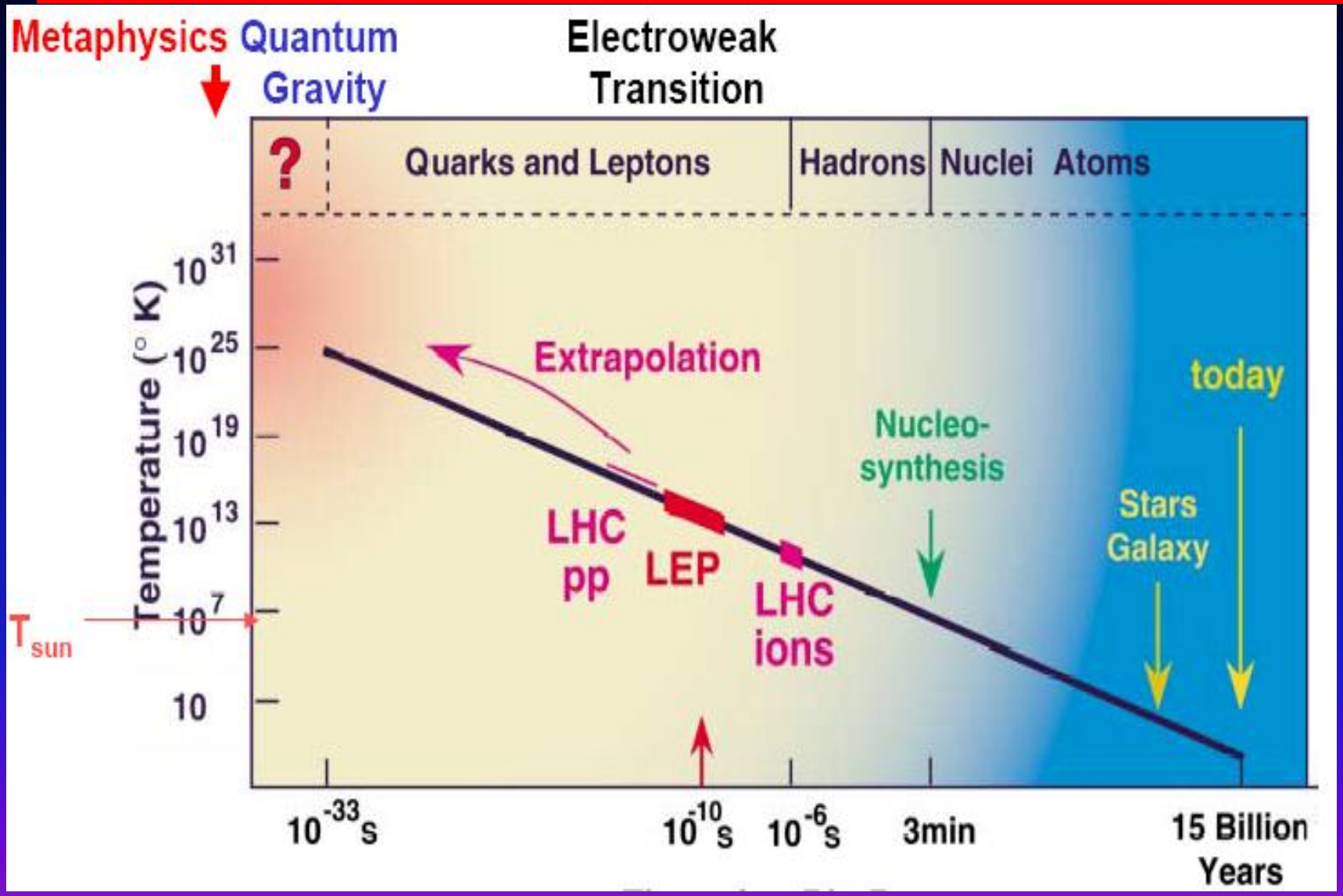
PLAY



Der CMS-Detektor



Temperatur Entwicklung des Universums



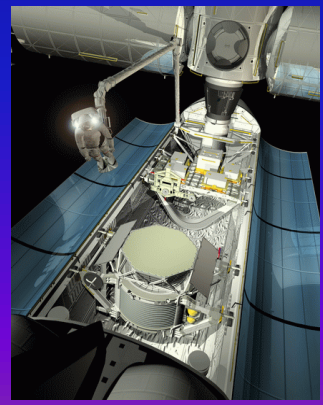
Suche nach dunkler Materie mit AMS-02 im Weltall

AMS: Alpha Magnetic Spectrometer



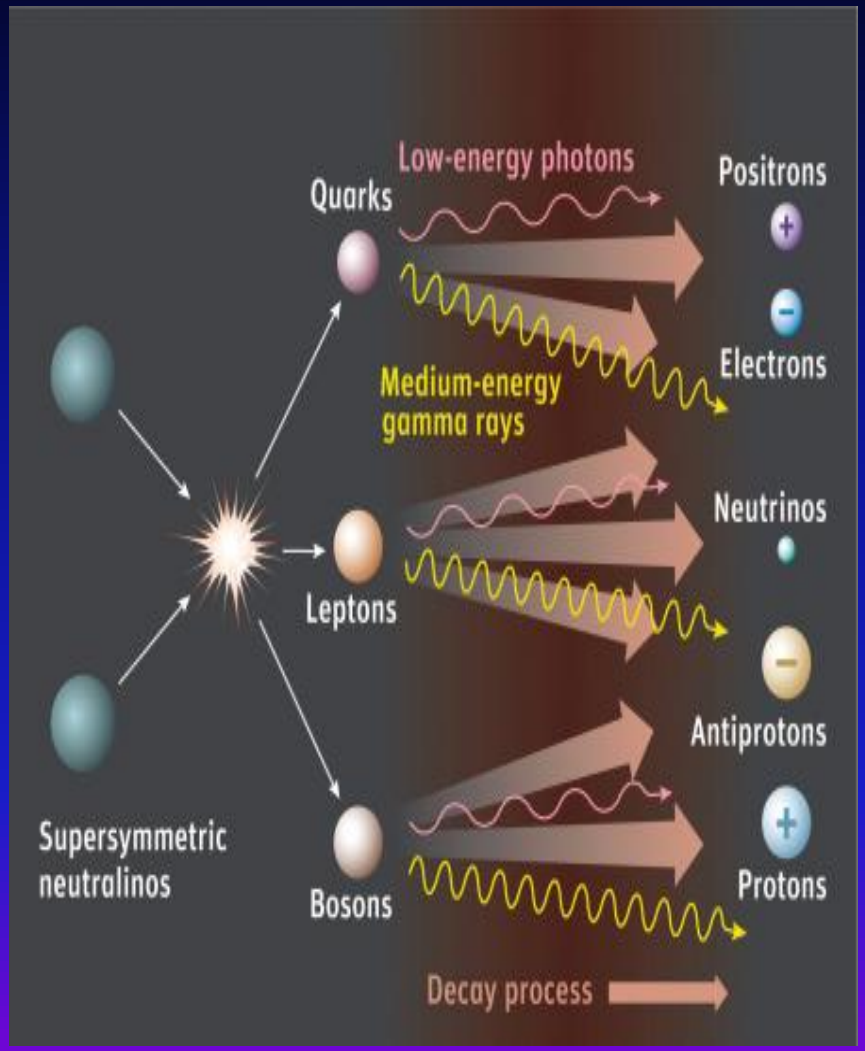


Large acceptance detector (0.4 m^2sr) with excellent particle identification by Silicon Tracker in SC magnet, RICH, TRD, TOF, EM Calorimeter



ISS Tour

Indirect Dark Matter Searches



Annihilation products from dark matter annihilation:

Gamma rays
(EGRET, FERMI, AMS-02)

Positrons (PAMELA, AMS-02)

Antiprotons (PAMELA, AMS-02)

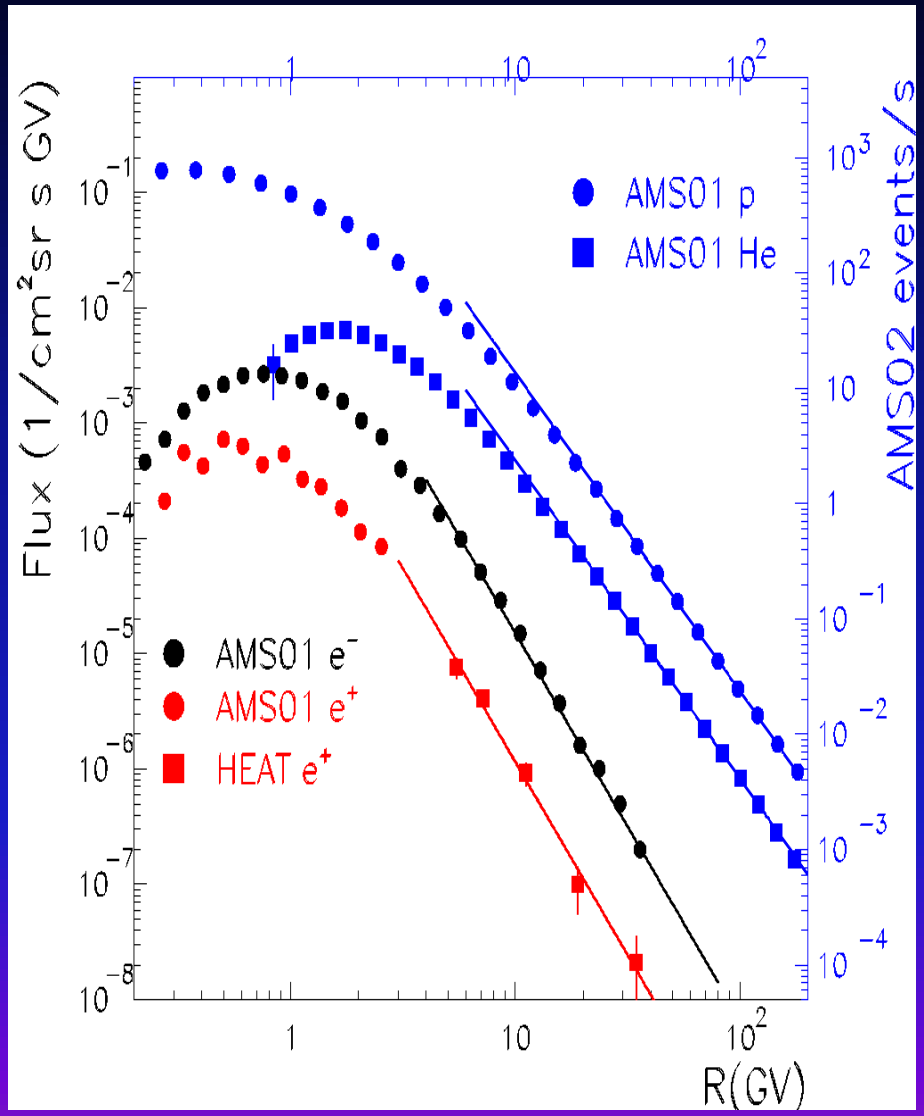
e+ + e-
(ATIC, FERMI, HESS, PAMELA, AMS-02)

Neutrinos (Icecube, no results yet)

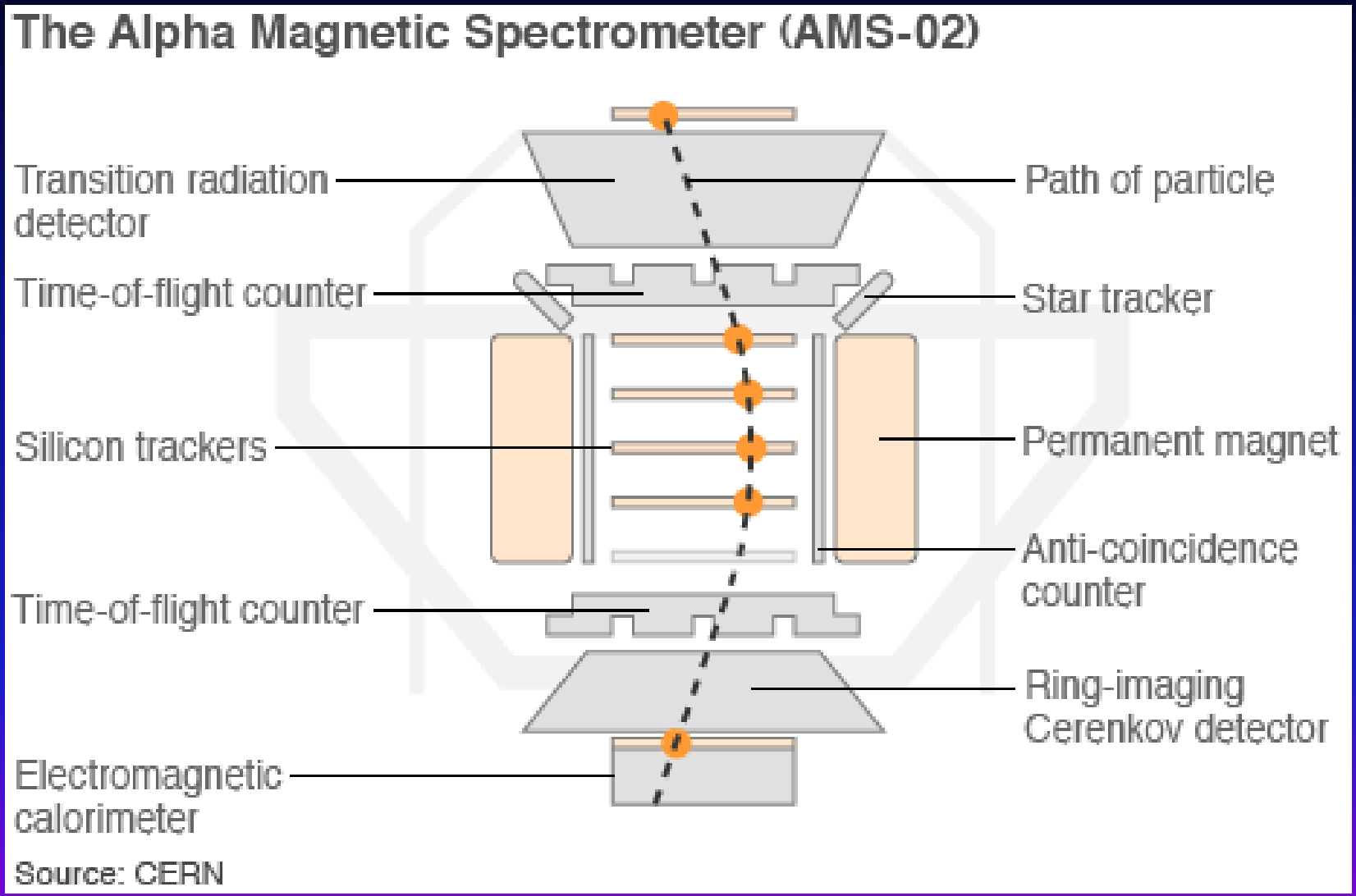
e-, p drown in cosmic rays?

PARTICLE IDENTIFICATION = THE NAME OF THE GAME

- For every antiproton at some energy there are 10,000-100,000 protons
- For every positron at some energy there are ~10,000 protons which have same charge sign
- Secondary particles (long and short lived) are locally produced
- Single scatters change apparent particle charge sign in simple trackers



Alpha Magnetic Spectrometer AMS-02



http://www.tagesschau.de/ausland/dunklematerie100.html

Experiment auf der ISS
Forscher finden Hinweise auf Dunkle Materie

Ein Wissenschaftlerteam am Forschungszentrum CERN in Genf hat erstmals Hinweise auf die Existenz der Dunklen Materie gefunden.

"Das wäre so, als würde ein neuer Kontinent entdeckt", erklärte die CERN-Forscherin Pauline Gagnon gegenüber Reuters die Bedeutung der Entdeckung. "Es würde das Tor in eine neue Welt öffnen."

Unfortunately, there are other explanations…. and „One swallow does not make a summer“

Warum braucht man ab dem 4. Semester Quantenmechanik?

Beobachtungen bedeuten Impulsänderungen am Objekt!
Z.B. wenn etwas optisch beobachtet wird, dann werden Photonen am Objekt gestreut.
Wenn das Objekt sehr klein ist, kann dies merkbare Unsicherheiten im Ort und Impuls des Objekts verursachen.

ES GIBT EINE UNTERE GRENZE AN DIE GENAUIGKEIT WOMIT MAN x und p beobachten kann!
(ausgedrückt durch Heisenbergsche Unschärfe-Relation $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$ ($\hbar = h/2\pi$ mit h = Plancksche Konstante der QM)
Folge: man kann x und p NICHT GLEICHZEITIG genau bestimmen, denn wenn x sehr genau bestimmt wird, dann wird $\Delta p \geq \hbar / \Delta x$ sehr gross. M.a.W. Δx sehr klein verlangt viele Photonen, die Δp sehr gross machen.

Atome sind sehr kleine Objekte, bei denen Quanteneffekte eine SEHR GROSSE ROLLE spielen!

Weitere Extravaganzen der QM

Der Unterschied zwischen Teilchen und Welle verschwindet im Quantumbereich, d.h.

Elektronen haben Wellencharakter

Wellenlänge eines Elektrons hängt vom Impuls ab:

$\lambda = h / p$ **(de Broglie Beziehung)**

Beispiel: statt ein Lichtmikroskop verwendet man ein Elektronenmikroskop, dass eine viel kleinere Wellenlänge und dementsprechend eine höhere Auflösung hat

Photonen haben Teilchencharakter (sind "quantisiert")

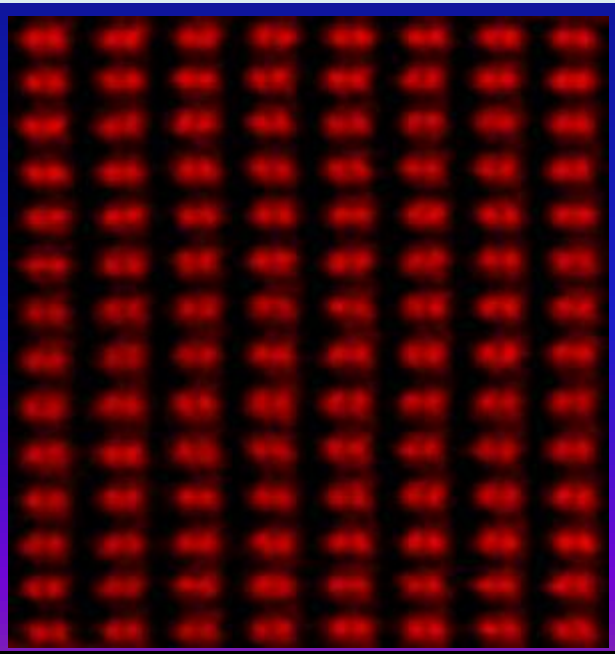
Masse eines Photons gegeben durch: $E = h\nu = mc^2$ **(mit** $\nu = c/\lambda \Rightarrow \lambda = h / p$ **)**

(Beispiel: Photoeffekt, Impulse der Photonen auf Elektronen übertragen und somit wird Licht in Strom umgewandelt (digitale Kamera, Photomultiplier,..)

Kann man Atome sehen?

Ein Lichtmikroskop hat eine Auflösung $d = \lambda / n \sin\theta \approx O(\lambda)$ ¸
Für Licht mit $\lambda \approx$ 5000 Å= 500nm und Atome » 1-100 Å bedeut das:
mit Licht kann man keine Atome auflösen

JEDOCH: Röntgenlicht *hat $\lambda \approx 1$ Å . Im Prinzip ok, jedoch* praktische Auflösung » 100 Å, weil keine Linsen für Röntgen-Strahlung existieren (n≈ 1 für alle Materialien),
Elektronenmikroskop: $\lambda \approx$ 0,04 Å, Reale Auflösung ≈ 1 Å



"Looking down on a silicon crystal, we can see atoms that are only 0.78 angstroms apart, which is the first unequivocal proof that we're getting subangstrom resolution. The same image shows that we're getting resolution in the 0.6 angstrom range," said ORNL Condensed Matter Sciences Division researcher Stephen Pennycook. (Science, 2004)

Weitere Extravaganzen der QM

Wenn Teilchen Wellencharakter haben, sind sie NICHT lokalisiert. Daher kann man nur eine AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT für einen bestimmten Ort angeben.

Diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird bestimmt durch $|\Psi|^2$, wobei Ψ die sogenannte Wellenfkt. ist.

Für stabile Bahnen der Elektronen müssen die Wellenfkt. stehende Wellen entsprechen, z.B.

$$2\pi r = n\lambda = nh/p \text{ oder } L = rxp = nh/2\pi$$

(Drehimpuls gequantelt)

Solche Randbedingungen bestimmen erlaubte Bahnen und führen zu "Quantenzahlen" (in diesem Fall n), die die Energieniveaus bestimmen.

Klassische Mechanik und Quantenmechanik

	groß	klein
langsam	KLASSISCHE MECHANIK $F = ma$	QUANTENMECHANIK $i\hbar\partial_t\psi = H\psi$ Schrödingergl. der Atomphysik
schnell	SPEZ. RELATIVITÄTSTHEORIE $x' = \gamma(x + vt)$ $t' = \gamma(t + vx/c^2)$ $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$; $\beta = \frac{v}{c}$	RELAT. QUANTENMECHANIK Klein-Gordon-Gln. Dirac-Gln. Proca-Gln. und QUANTENFELDTHEORIE Symmetrien Eichtheorien

Literatur

Bänder für die gesamte Physik:

- **Physik von Gerthsen/Meschede (Springer)**
- **Physik von Tipler (Spektrum)**
- **Physik von Giancoli (Pearson)**
- **Physik von Alonso/Finn (Addison-Wesley)**
- **Physik von Halliday et al. (Wiley)**
- **Taschenbuch der Physik von Stoecker**

Jeweils mehrere Bänder:

- **Physik von Haensel/Neumann (Spektrum)**
- **Lehrbuch der Experimentalphysik von Bergmann/Schaefer (Springer)**
- **Experimentalphysik Demtroeder (Springer)**

Einzelne Physikbücher für die gesamte Physik geben einen sehr guten Überblick, reichen jedoch nicht für einzelne Vorlesungen

Spezielle Literatur Atomphysik

Literaturangaben

1. **Haken-Wolf: Atom und Quantenphysik (Springer)**
2. **Mayer-Kuckuck: Atomphysik (Teubner)**
3. **Hänsel+Neumann: Physik (Band III): Atome, Atomkerne, Elementarteilchen**

} Wichtig!

Haken-Wolf behandelt AP +QM in gleicher Notation. Gleichzeitig ein Kapitel über Molekülphysik.

Daher wird die Vorlesung sich an Haken-Wolf orientieren.

Zusätzliche Angaben SEHR nützlicher Bücher:

4. Alonso+Finn: Quantenphysik und Statistische Physik (übersetzt aus Fundamental Univ. Phys., Vol III)

5. D. Griffiths: Introduction to QM

***Von Griffiths auch: (*kein VL.-Stoff,aber ausgezeichnet)**

Introduction to Electrodynamics

Introduction to Elementary Particle Physics

Überblick der Vorlesung

1. Experimentelle Grundlagen der Atomphysik
   - Masse und Größe der Atome
   - Struktur der Atome
   - Rutherfordstreuung
   - Schwarzkörperstrahlung
   - Bohrsche Postulate
   - Photoeffekt,
   - Comptoneffekt
2. Elemente der Quantenmechanik
   - Wahrscheinlichkeitsdeutung in der QM
   - Heisenbergsche Unsicherheitsrelation
   - Schrödingergleichung
3. Das Wasserstoffatom
   - Wellenfkt. des H-Atoms aus der Schrödingergleichung
   - Energiezustände des Wasserstoffatoms
   - Bahn- und Spinmagnetismus,
   - Stern-Gerlach Versuch
   - Spin-Bahnkopplung, Feinstruktur
   - Kernspin, Hyperfeinstruktur
4. Atome im magnetischen und elektrischen Feld
   - Zeeman-Effekt
   - Paschen-Back-Effekt
   - Spinresonanz
   - Stark-Effekt
   - Lamb-shift
5. Mehrelektronensysteme
   - Heliumatom
   - Kopplung von Drehimpulsen
   - Periodensystem
   - Schalenstruktur
   - Röntgenstrahlung
   - Laser
   - Maser
6. Molekülphysik
   - Molekülbindungen
   - Molekülspektroskopie

Einteilung der Vorlesung

VL1. Einleitung
- 1.1 Die fundamentalen Bausteine und Kräfte der Natur

VL2. Experimentelle Grundlagen der Atomphysik
- 2.1. Masse, Größe der Atome
- 2.2. Elementarladung, spezifische Ladung des Elektrons
- 2.3 Massenspektroskopie
- 2.4. Struktur der Atome, Rutherford-Streuversuch

VL3. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts I)
- 3.1. Photoeffekt
- 3.2. Comptoneffekt

VL4. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts II)
- 4.1. Gravitationseffekte des Photons
- 4.2. Temperaturstrahlung

VL5. Materiewellen (Welleneigenschaften von Teilchen)
- 5.1. Beugung und Interferenz von Elektronen
- 5.2. Materiewellen und Wellenpakete
- 5.3. Heisenbergsche Unschärferelation

Einteilung der Vorlesung

VL6. **Elemente der Quantenmechanik I**

- 6.1. Schrödingergleichung als Wellengleichung der Materie
- 6.2. Messungen in der Quantenmechanik

VL7. **Elemente der Quantenmechanik II**

- 7.1. Wellenpakete als Lösungen der Schrödingergleichung
- 7.2. Lösungen der Schrödingergleichung in einem Potentialfeld

Einteilung der Vorlesung

VL8. Das Wasserstoffatom in der klass. Mechanik

- 8.1. Emissions- und Absorptionsspektren der Atome
- 8.2. Quantelung der Energie (Frank-Hertz Versuch)
- 8.3. Spektren des Wasserstoffatoms
- 8.4. Bohrsches Atommodell

VL9. Schrödingergleichung

- 9.1. Schrödingergleichung mit beliebigem Potential
- 9.2. Harmonischer Oszillator
- 9.3. Drehimpulsoperator

VL10. Das Wasserstofatom in der QM (I)

- 10.1. SG in einem kugelsymmetrischen Potential
- 10.2. Quantenzahlen des Wasserstoffatoms
- 10.3. Winkelabhängigkeit (Kugelflächenfunktionen)

Einteilung der Vorlesung

VL11. Das Wasserstofatom in der QM (II)

- 11.1. Radiale Abhängigkeit (Laguerre-Polynome)
- 11.2. Energiezustände des Wasserstoffatoms

VL12. Spin-Bahn-Kopplung (I)

- 12.1 Bahnmagnetismus (Zeeman-Effekt)
- 12.2 Spinmagnetismus (Stern-Gerlach-Versuch)

VL13. Spin-Bahn-Kopplung (II)

- 13.1. Spin-Bahnkopplung
- 13.2 Landé-Faktor (Einstein-deHaas Effekt)
- 13.3. Das Experiment von Lamb und Retherford

VL14. Spin-Bahn-Kopplung (III)

- 14.1. Spin-Bahn-Kopplung
- 14.2. Paschen-Back Effekt

Einteilung der Vorlesung

VL15. Wasserstoffspektrum

15.1. Lamb Shift

VL16. Hyperfeinstruktur

16.1. Hyperfeinstruktur

16.2. Kernspinresonanz

VL 17 Magnetische Elektronenspinresonanz

17.1. Elektronenspinresonanz

17.2. Kernspintomographie

VL 18 Laser und Maser

18.1. Laser

(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

18.2 Maser = Laser im Mikrowellenbereich, d.h.

Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

Einteilung der Vorlesung

VL19. Mehrelektronensysteme (Pauliprinzip)

- 19.1. Heliumatom
- 19.2. Kopplung von Drehimpulsen (L-S- und j-j-Kopplung)

VL20. Periodensystem

- 20.1. Periodensystem und Schalenstruktur

VL21. Röntgenstrahlung

- 21.1. Röntgenstrahlung

Einteilung der Vorlesung

VL 22. Molekülbindungen

22.1. Homonukleare Moleküle

VL 23. Molekülbindungen

23.1. Heteronukleare Moleküle

VL 24. Molekülspektroskopie

24.1. Molekülschwingungen
24.2 Molekülrotationen

Historischer Überblick

Proust, Dalton, Mendelejeff, Gay-Lussac, Avogadro:
Atomistik der Materie aus chemischen Reaktionen.
$\Rightarrow$ Periodisches System der Elemente

Clausius, Boltzmann:
Atomistik der Wärme $\Rightarrow$ kinetische Gastheorie.

1833 Faraday: Atomistik der Elektrizität aus Elektrolyse:
abgeschiedene Menge $\propto$ Ladung: wenn Menge quantisiert in Atomen, muss auch die Ladung quantisiert sein und die "Atome" der Elektrizität (später sind es die Elektronen) sind mit Atomen der Materie verkoppelt

Kirchhoff, Bunsen, Balmer: optische Spektrallinien charakteristisch für jedes Element

1900 Planck: Atomistik der Energie aus Hohlraumstrahlung
$\Rightarrow$ Energie harmonischer Oszillatoren gequantelt: $E=h\nu$

1911 Rutherford: Atommasse konzentriert im Kern
1913 Bohr: Atommodell mit quantisierten Energien

De Broglie, Born, Heisenberg, Schrödinger, Pauli: QM der Atome

Begriffe aus der Chemie

Atomgewicht = relative Atommasse (Ar) = Gewicht eines Atoms in atomaren Einheiten (u)

1 u = Gewicht eines Protons =1/12 der Masse von $^{12}_{6}$ C

$^{12}_{6}$C hat Ar=12, d.h. 12 Nukleonen,
davon 6 *Protonen (Kernladungszahl Z=6)*
daher Ar-Z=6 Neutronen

$^{13}_{6}$ C hat 6 Protonen + 7 Neutronen *!* "Isotop",
gleicher Kernladung und daher gleiche Anzahl der Elektronen
! gleiche chemische Eigenschaften

$m_e = m_p/1836$, d.h. Masse der Elektronen (m_e) vernachlässigbar

Begriffe aus der Chemie

Stoffmenge:

1 Mol eines Stoffes *ist* so viel Gramm eines Stoffes, wie das relative Atom-oder Molekülgewicht beträgt

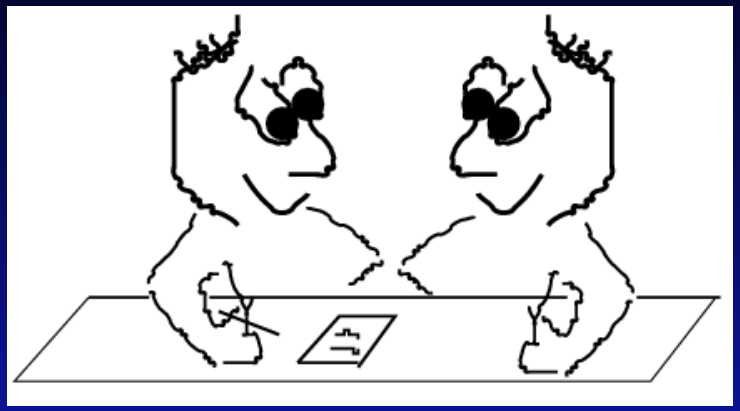
z.B. 1 Mol ^{12} C sind 12 g

1 Mol H_2O sind 2 +12 = 18 g ($^{16}_{8}$ O)

1 Mol einer Substanz enthält jeweils die gleiche Anzahl N_A (oder N_L) von Atomen oder Molekülen (A = Avogadro, L = Loschmidt)

$$N_L = 6{,}0.10^{23}/\text{Mol})$$

1 Mol Gas = 22,4 Liter unter Normalbedingungen (1 bar, 273 K)



Frage: wo gibt es mehr Moleküle: in einer Flasche Sprudel oder in der Luft im Hörsaal?

Bestimmung der Avogadrozahl

Z.B. aus der Elektrolyse: $CuSO_4 \Rightarrow Cu^{++} + SO_4^{--}$

Für die Abscheidung eines Mols einer einwertigen Substanz braucht man 1 Faraday = 96458 [As]

$Q_F = \int I \, dt = 2\,F$ **, für ein Mol Cu = 63,5 g abgeschiedene Masse auf die Elektrode.** $N_A = Q_F/e$

Aus N_A kann man die Masse eines Atoms berechnen:

$m_{Atom} = A/N_A$

1 u = 1/12 der Masse eines C-Atoms ≈ Masse eines Protons =
$1{,}6605655 \pm 0{,}0000086 \; 10^{-27}$ kg =
931,478 MeV/c^2 (aus $E=mc^2$)

Bestimmung der Avogadrozahl

Andere Methoden, um N_A zu bestimmen: aus der Gaskonstanten R in $PV = nRT$ und der Boltzmannkonstanten $k = R/N_A$

Die Boltzmannkonstante k kann man z.B. aus der Dichteverteilung kleiner Schwebeteilchen in einer Suspension bestimmen, die im thermischen Gleichgewicht unter gleichzeitiger Wirkung von Schwere und Brownscher Molekularbewegung durch die Gleichung: $n_h = n_0 e^{-mgh/kT}$ gegeben ist.

Dies ist ein Spezialfall der berühmten Boltzmann-Verteilung, die angibt wie die Teilchen über die möglichen Energieniveaus (Höhen) verteilt sind.

Zum Mitnehmen

Dalton 1803-1808

Lehre von den Atomen als Grundbausteinen der Stoffe

Meyer/Mendelejev 1869-1871

Periodensystem der Elemente

107 Chemische Verbindungen 112 Atome

Später:

Rutherford (1871-1937)

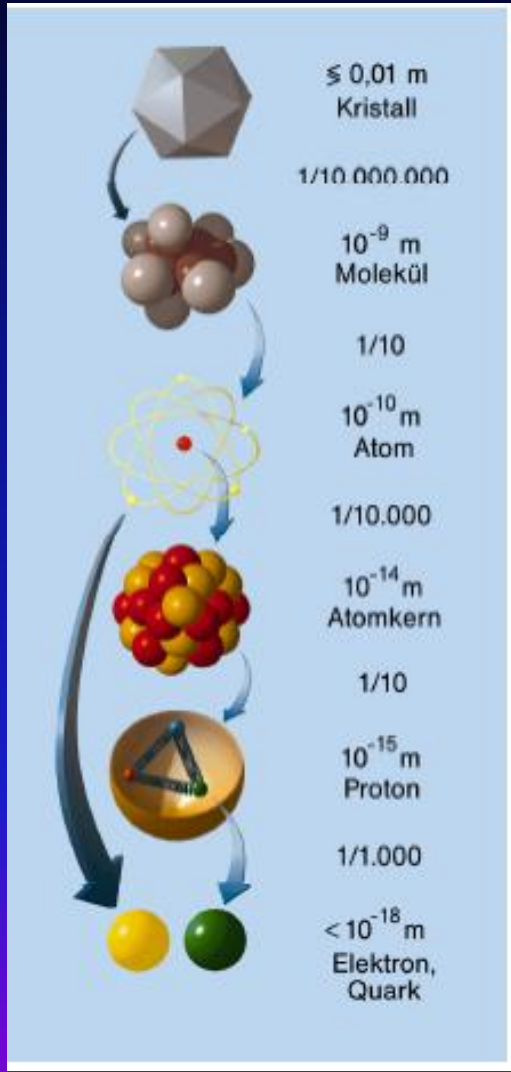
Atome: kompakter Kern mit Elektronenhülle

Bothe, Chadwick, Joliot (um 1932)

Neutronen und Protonen im Kern

Gell-Mann, Zweig (1964)

Protonen, Neutronen, andere Hadronen bestehen aus Quarks



Einteilung der Vorlesung

1. Einleitung
   - Die fundamentalen Bausteine und Kräfte der Natur
2. Experimentelle Grundlagen der Atomphysik
   - 2.1. Größe der Atome
   - 2.2. Elementarladung, spezifische Ladung des Elektrons
   - 2.3 Massenspektroskopie
   - 2.4. Struktur der Atome, Rutherford-Streuversuch
3. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts)
   - 3.1. Photoeffekt
   - 3.2. Comptoneffekt
   - 3.3. Gravitationseffekte des Photons
   - 3.4. Temperaturstrahlung
4. Materiewellen (Welleneigenschaften von Teilchen)
   - 4.1. Beugung und Interferenz von Elektronen
   - 4.2. Materiewellen und Wellenpakete
   - 4.3. Heisenbergsche Unschärferelation

Vorlesung 2:

Roter Faden:

2.1 Größe der Atome
2.2 Elementarladung
2.3 Massenspektroskopie
2.4 Atomstruktur aus
Rutherfordstreuung (1911)

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

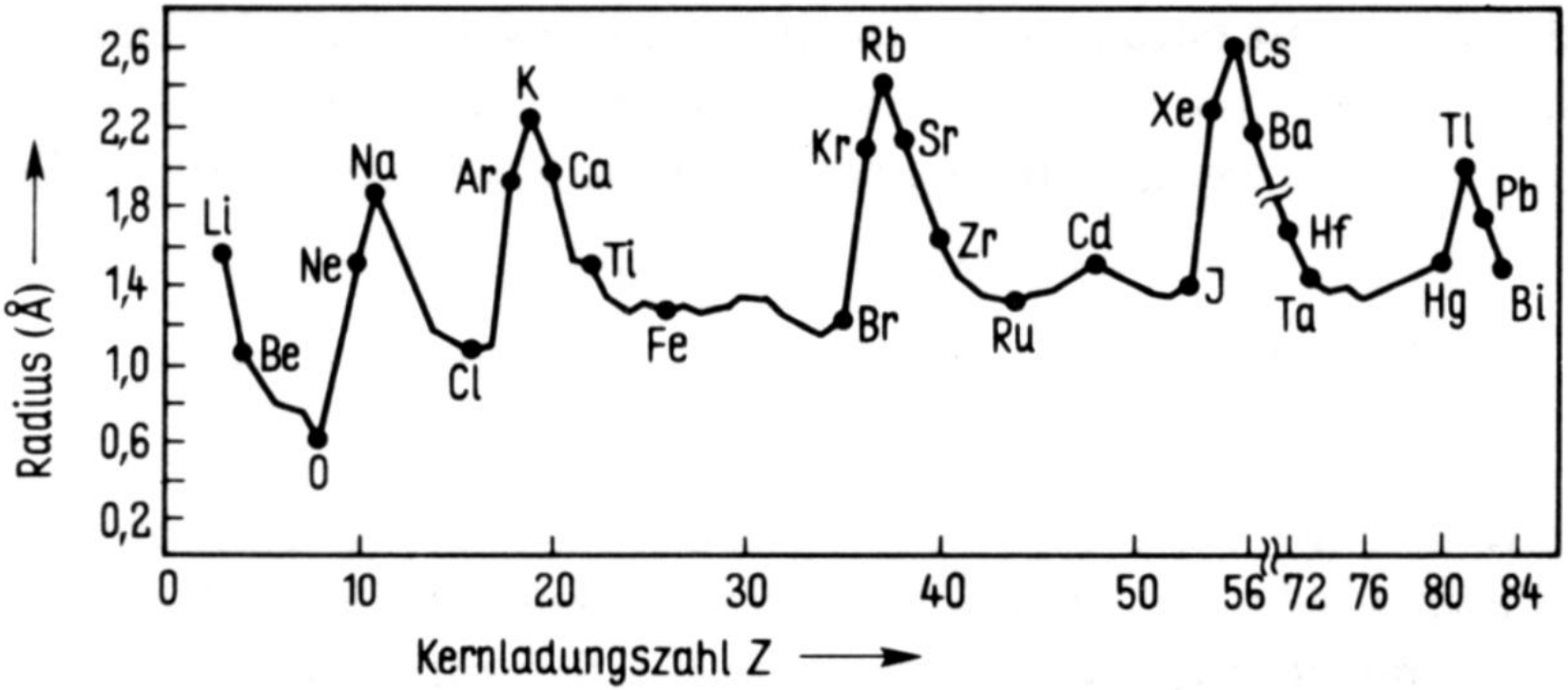
Wie groß sind Atome?

- Abschätzung des Atomvolumens aus der rel. Atommasse A_r, der Dichte r und der Avogadro-Konstante N_A

- **Dichte:** $\rho = (m/V)$,
- $V = m/\rho = N_A\,(4/3)\cdot\pi\cdot R^3 = A_r/\rho$ für 1 Mol

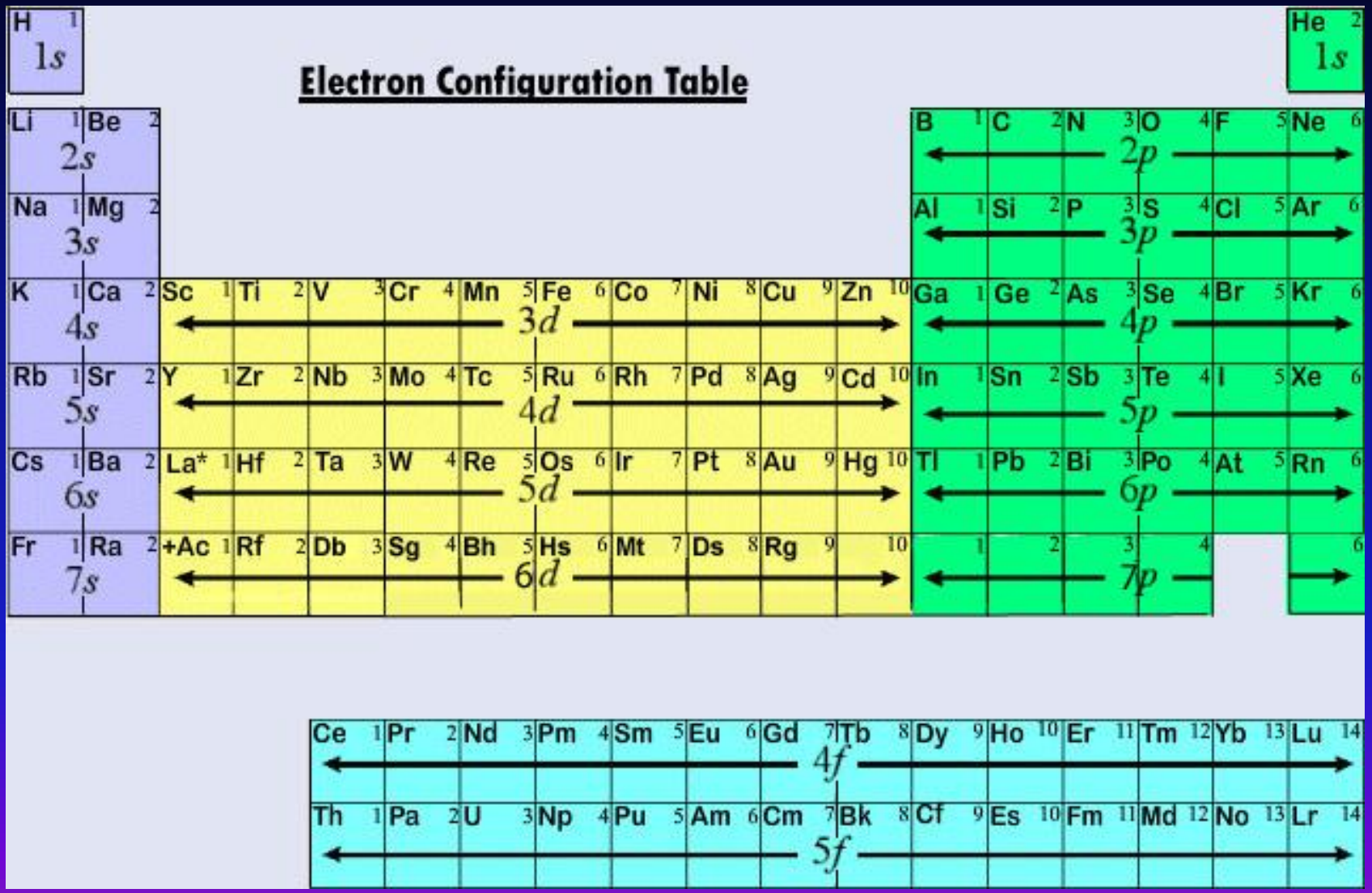
- **Natrium**: $\rho = 0{,}97\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$; $A_r = 22{,}98\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$
- **Radius**: $R \sim 2 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m} = 2\ \text{Å}$ (Angstrom)

Systematik der Atomradien



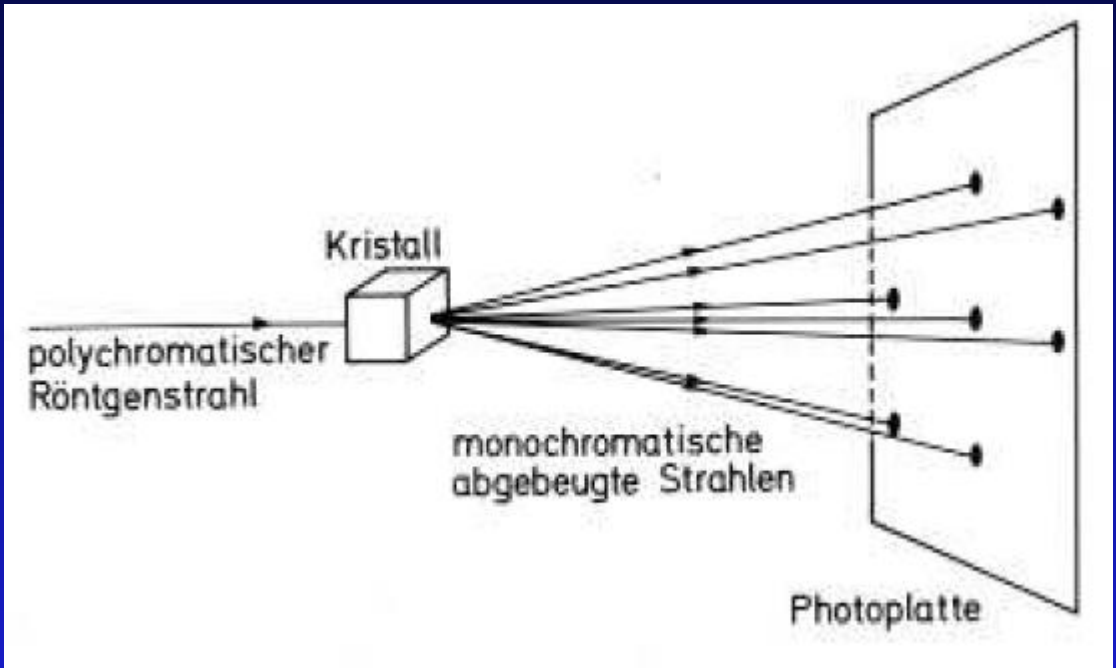
- Alle Atome haben „fast gleiche“ Radien
- Unterschiede korrelieren mit ihrer Stellung im Periodensystem

Periodensystem mit Elektronen-Konfiguration



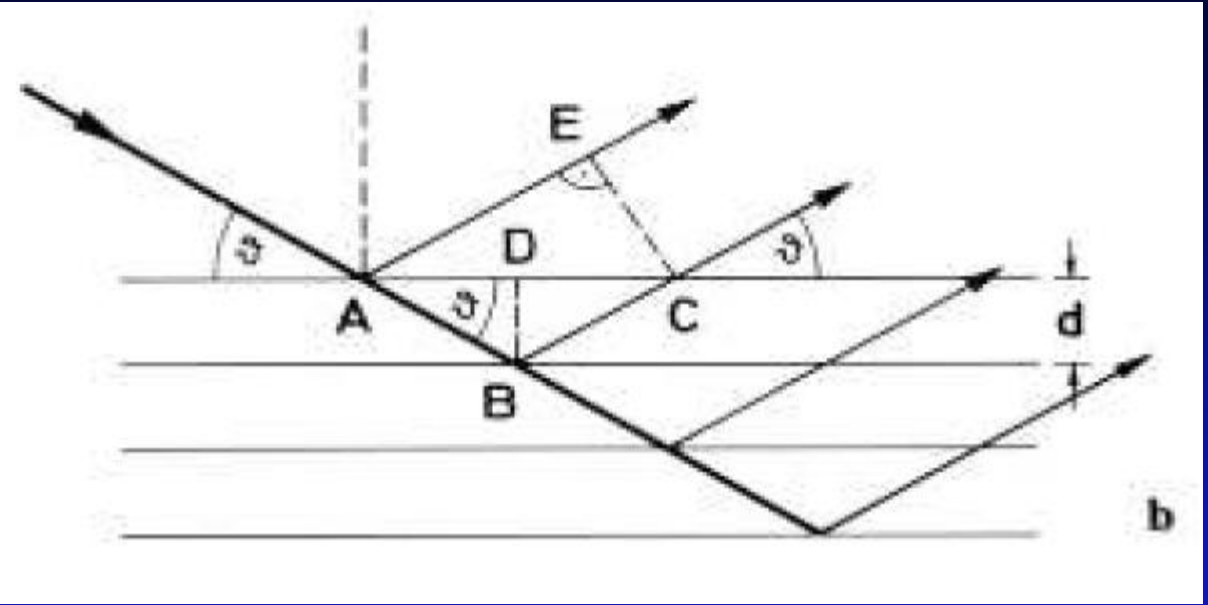
Größe der Atome aus Röntgenbeugung

Berühmter Versuch von v. Laue, Friedrich, Knipping:



Helle Punkte *!* konstruktive Interferenz für $2d \sin\theta = n\lambda$
θ =Ablenkwinkel
λ = Wellenlänge des gebeugten Strahls
d= Gitterabstand der Netzebenen

Herleitung der Interferenzbedingung



Gangunterschied:

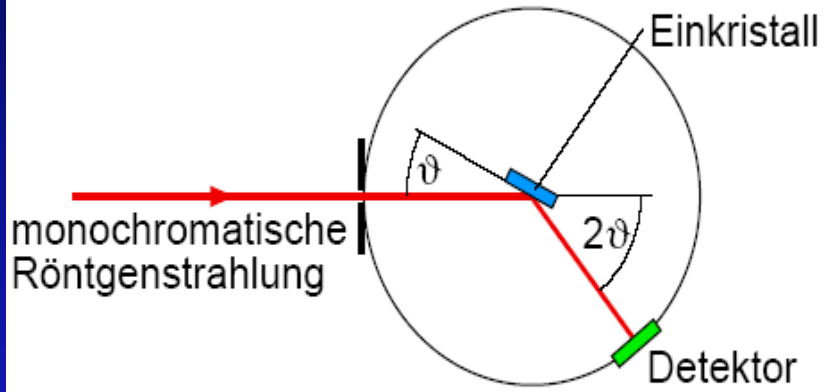
$$\mathbf{AB + BC - AE = 2AB - AE = 2\frac{d}{\sin\theta} - 2\,AD\cos\theta = \frac{2d}{\sin\theta}(1-\cos^2\theta) = 2d\sin\theta \equiv n\lambda}$$

Weitere Streumethoden

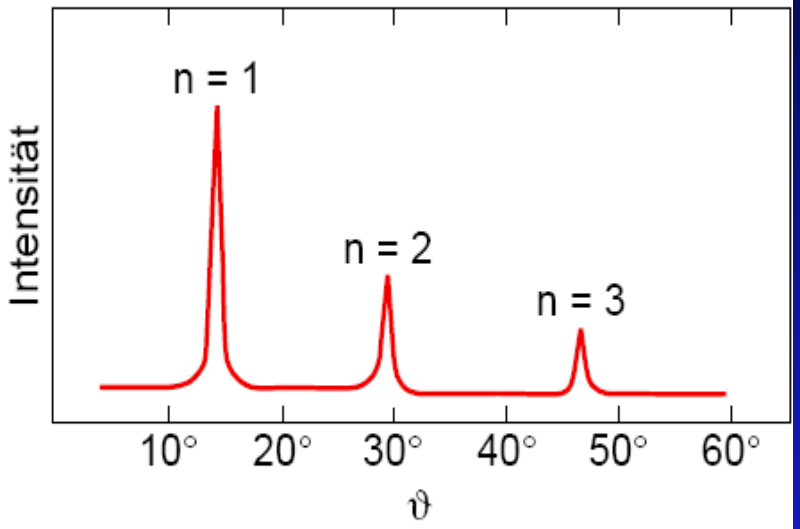
1)
Braggsches Drehkristall-Verfahren mit monochromatischem Röntgenlicht; Interferenzwinkel bestimmt durch Drehen bis Maximum auftritt.

2.
Debye-Scherrer-Verfahren: monochromatisches Röntgenlicht wird an einem Polykristall ("Pulver")gestreut; Punkte werden Kegel, da jede Netzebene in allen Orientierungen vorkommt
Die Ausdehnung der Atome ist groß im Vergleich zu *Wellenlänge, d.h.* keine Punkte, die streuen, sondern ausgedehnte Objekte

Braggsche Drehkristall-Verfahren



Schema einer Vorrichtung zur Aufnahme eines Röntgenspektrums nach dem Drehkristallverfahren

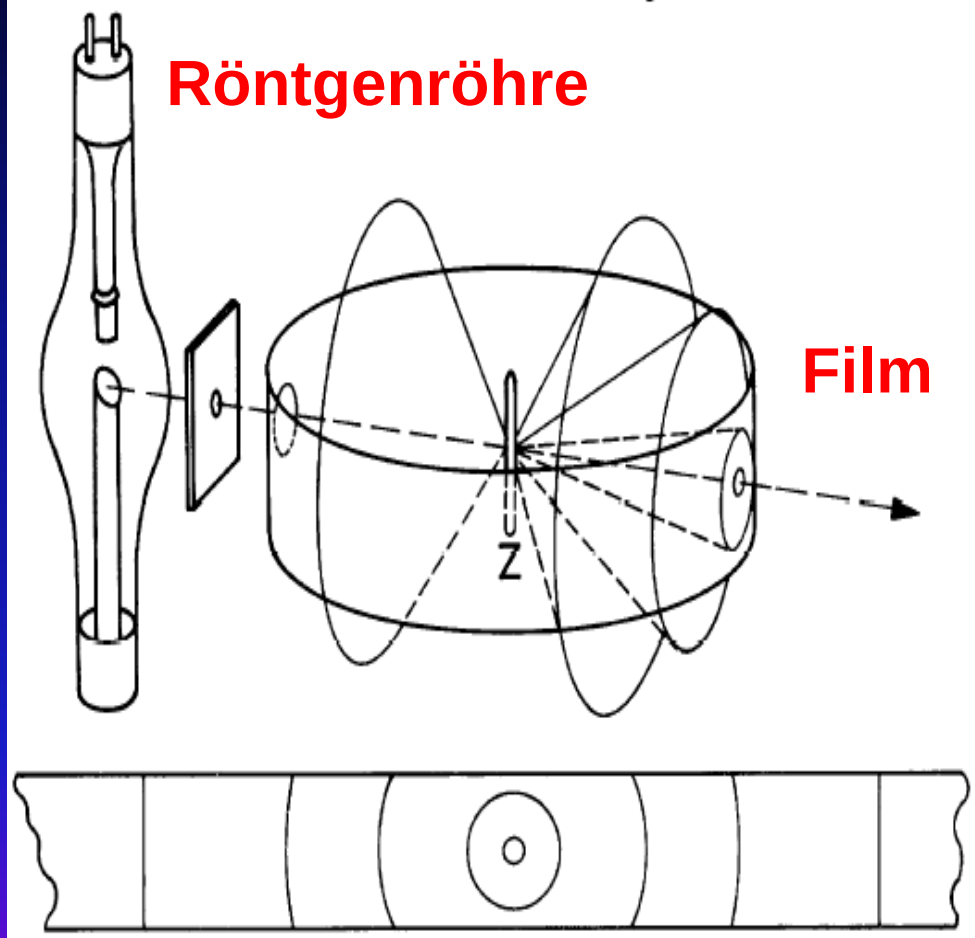


Röntgenspektrum nach dem Drehkristallverfahren

$$\mathbf{AB + BC - AE = 2AB - AE = 2}\frac{d}{\sin\theta}\mathbf{ - 2\ AD}\cos\theta = \frac{2d}{\sin\theta}(1-\cos^2\theta) = 2d\sin\theta \equiv n\lambda$$

Variere θ bei fester λ

Debye-Scherrer Verfahren

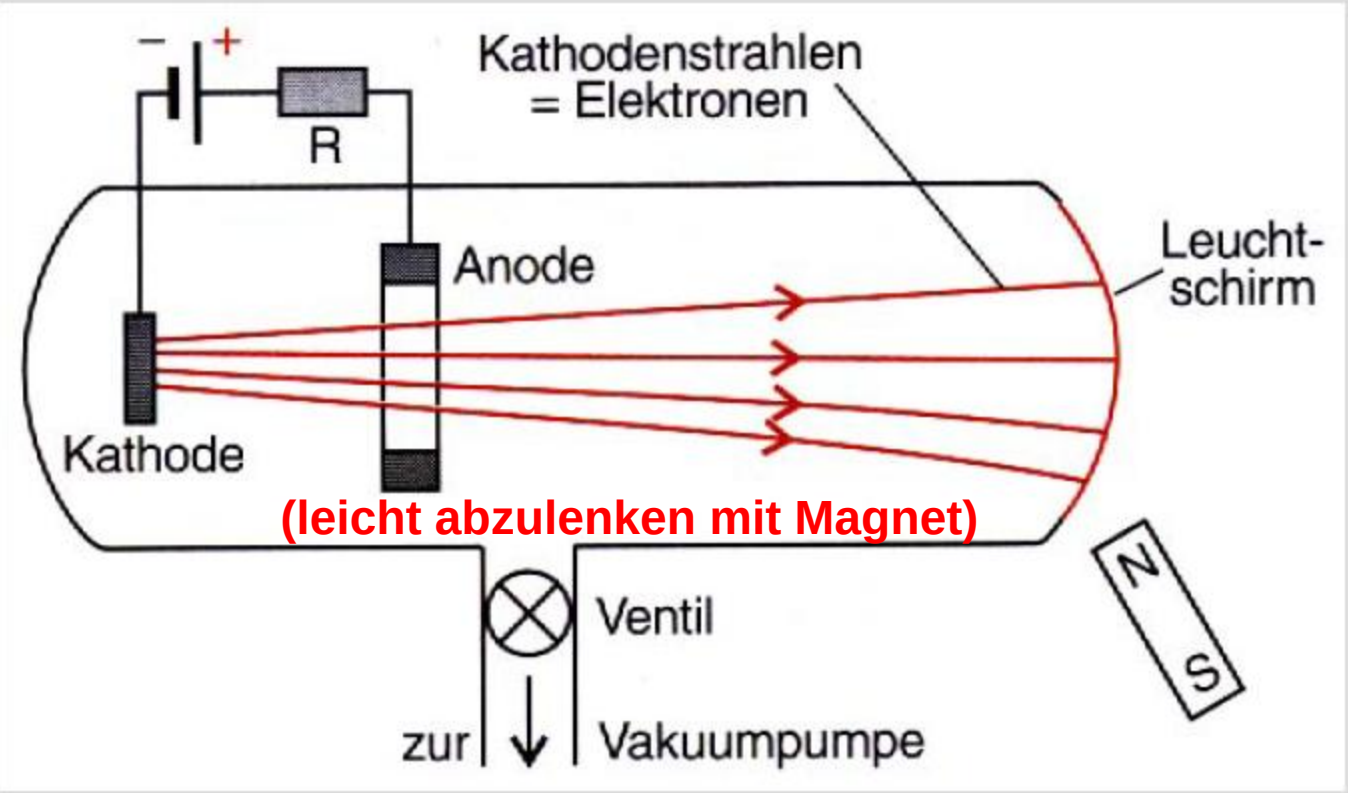


Debye-Scherrer-Verfahren: Röntgenbeugung von monochromatischem Röntgenlicht an einem Polykristall Z. Auf dem Film erscheinen die Schnittlinien der Beugungskegel an den verschiedenen Netzebenenscharen. Zur Erzeugung von monochromatischem Röntgenlicht verwendet man entweder die charakteristische Röntgenstrahlung nach Abb. 18.3, oder man muß einen Einkristall als Monochromator nach (2.31) verwenden

$$AB + BC - AE = 2AB - AE = 2\frac{d}{\sin\theta} - 2\,AD\cos\theta = \frac{2d}{\sin\theta}(1-\cos^2\theta) = 2d\sin\theta \equiv n\lambda$$

Unterschiedliche d bei fester λ

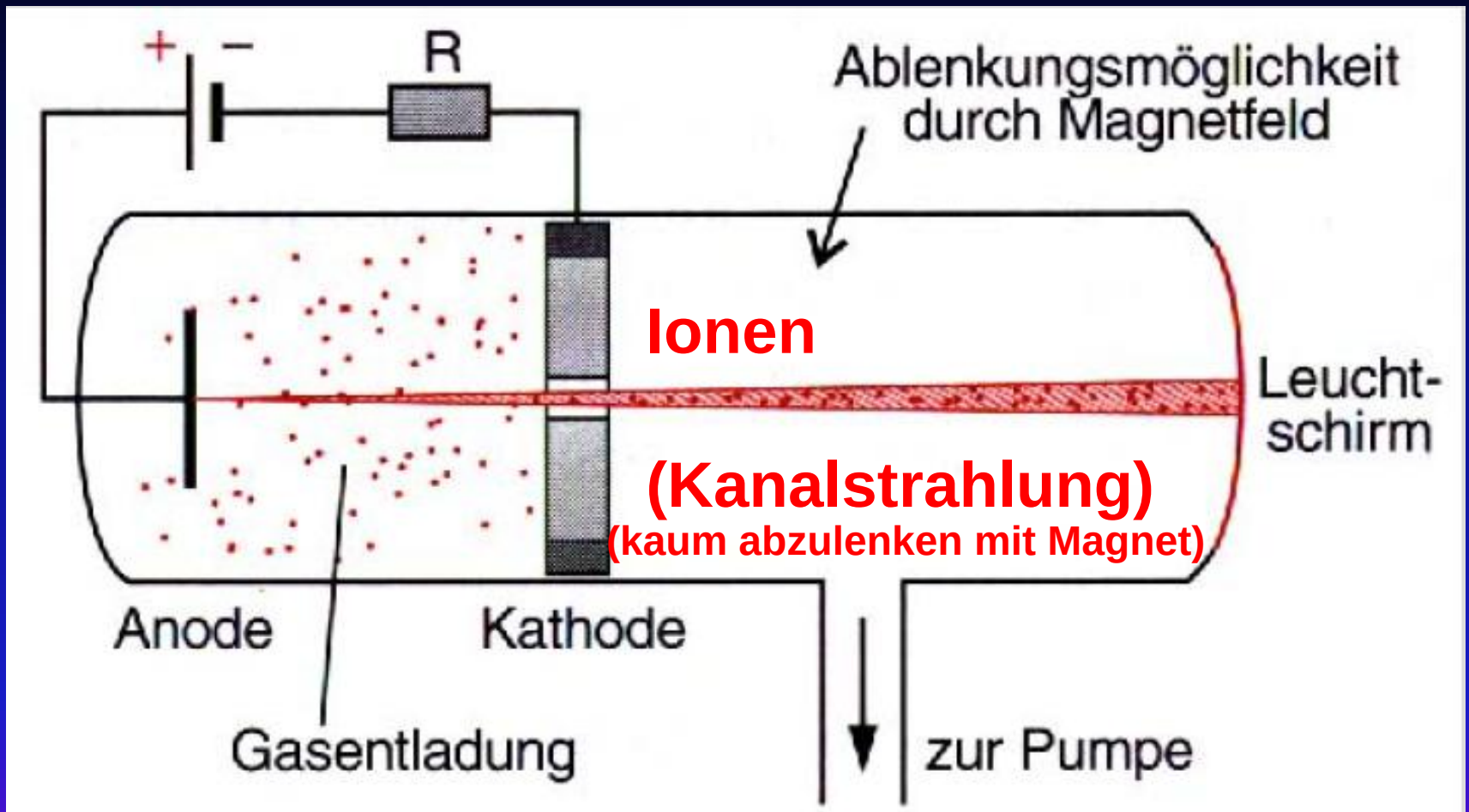
Erste Experimente mit Elektronen



Schematische Darstellung der Anordnung zur Beobachtung der Kathodenstrahlung auf einem Leuchtschirm. Die Anordnung ermöglicht die Ablenkung der Strahlen durch Magnete.

Gasentladungen ionisieren Gas-> neg. und pos. Teilchen

Erste Experimente mit Elektronen



Schematische Darstellung der experimentellen Realisierung von Kanalstrahlung in einer Gasentladung bei durchbohrter Kathode.

Schlussfolgerung

Kanalstrahlen sind positiv geladene Partikel (schwer)
Kathodenstrahlen sind negativ geladene Partikel (leicht)

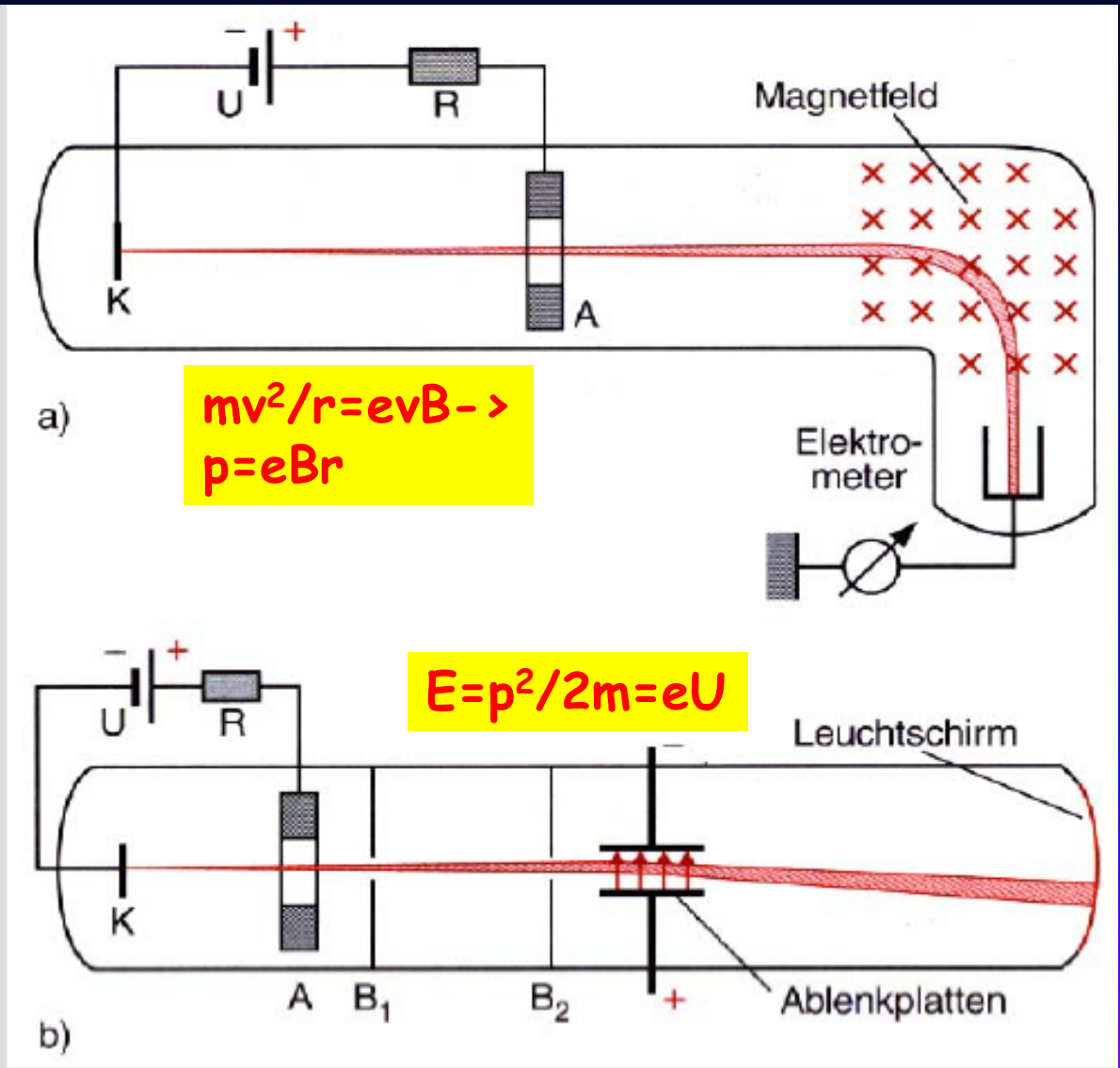
Schlussfolgerung: Atome bestehen aus negativ geladenen Elektronen und einem positiven (schweren) Kern

Ionen sind Atome, denen ein oder mehrere Elektronen fehlen

Thomson: e/m Bestimmung

Anordnung von J.J.Thompson zur Bestimmung des Verhältnisses e/m der Kathodenstrahlung durch Ablenkung (a) im Magnetfeld, (b) im elektrischen Feld.

$e/m=2U/B^2r^2$



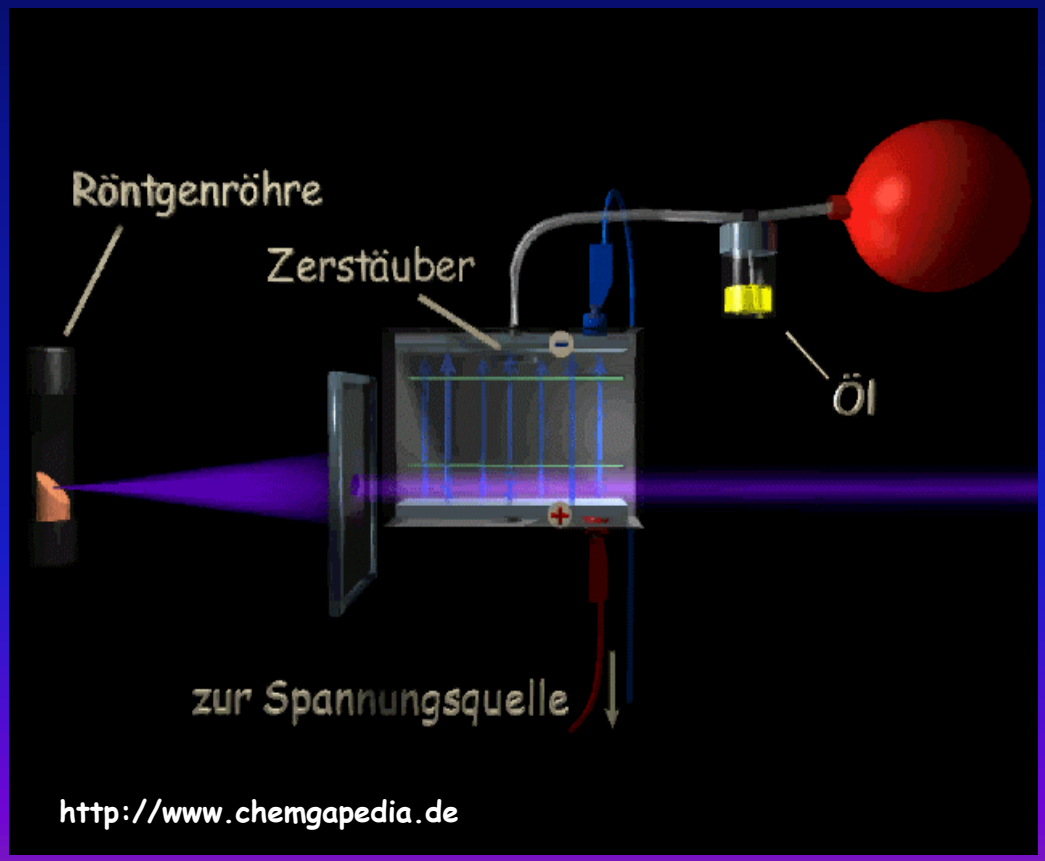
$mv^2/r=evB \rightarrow p=eBr$

$E=p^2/2m=eU$

Elektrische Ladung ist gequantelt

2.2 Elektrische Ladung ist gequantelt (Nobelpreis Millikan 1923)

1881 Benjamin Franklin: Elektronen tragen Einheitsladung
1897 J. J. Thomson: Teilchencharakter der Elektronen
1903 H. A. Wilson: erstes Tröpfchenexperiment um Ladung zu bestimmen
1910 Robert Millikan an der University of Chicago: Verbesserung des Versuchs von Wilson.



Mit Zerstäuber ca. 1 μm große Öltröpfchen zwischen Kondensatorplatten Mit Hilfe eines Mikroskops konnte er die Öltröpfchen beobachten und mit einer Stoppuhr die Zeit ermitteln, die ein Tröpfchen benötigte, um unter Einwirkung der Gravitationskraft (die gegen die Reibungskraft des Tröpfchens wirkte) eine markierte Entfernung von 1,3 cm zurückzulegen. Danach fiel das Tröpfchen in einen Strahl von Röntgenstrahlen, von denen es ionisiert wurde. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes stieg das Öltröpfchen dann wieder und die Durchgangszeit wurde ein zweites Mal gemessen. Oder man regelt die Spannung bis ein Tröpfchen zum Stillstand kommt.

Quantelung der elektrischen Ladung

Öltröpfchenmethode von Millikan (1910)

Öltröpfchen in Luft im elektrischen Feld eines Plattenkondensators:

$$\frac{4\pi a^3}{3}(\rho-\sigma)g = 6\pi\eta a v_0$$

Stokesche Reibungsgesetz

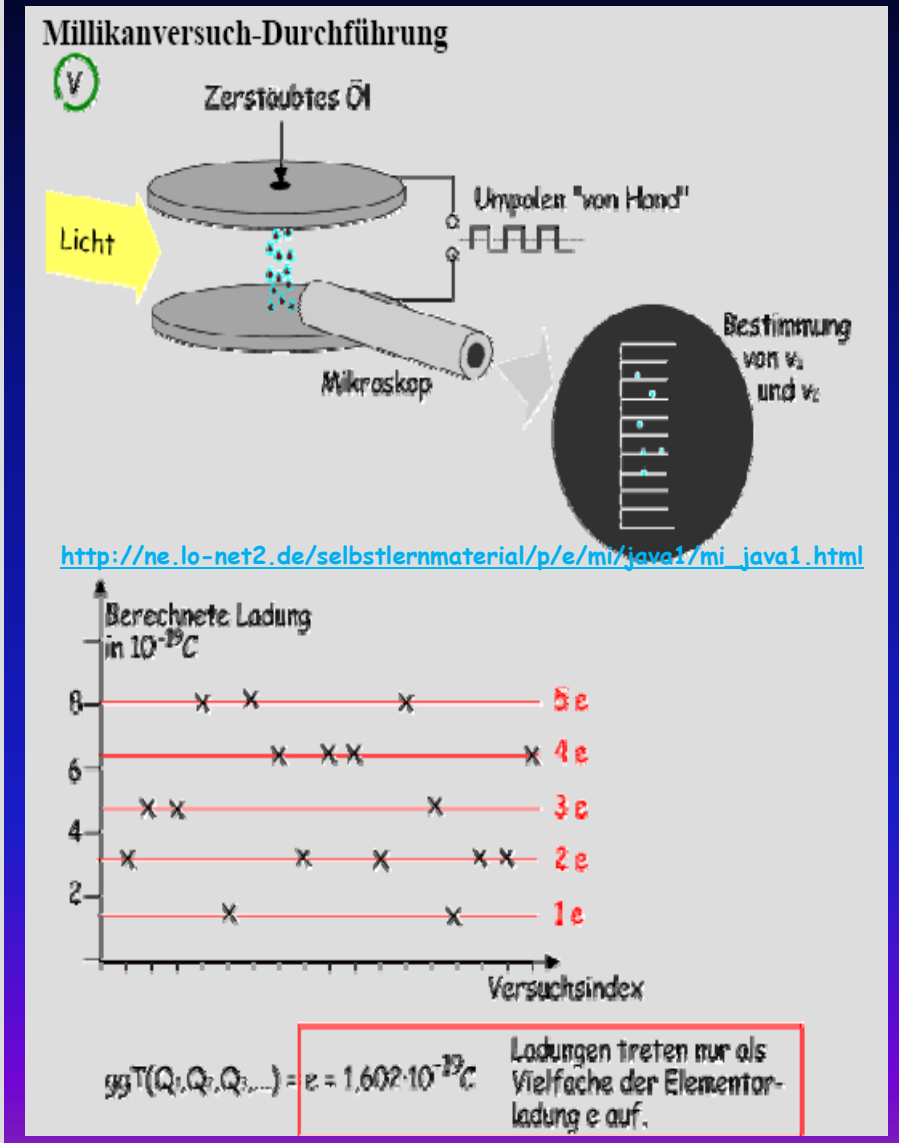
$$\frac{4\pi a^3}{3}(\rho-\sigma)g + E.e = 6\pi\eta a v_1$$

Teilchenradius a, ρ Dichte des Teilchens, σ Dichte der Luft,

v_0 Sinkgeschwindigkeit (ohne E-Feld) gemessen mit Mikroskop

v_1 Sinkgeschwindigkeit (mit E-Feld) gemessen mit Mikroskop

Daraus folgt: Ladungen können nur in Vielfachen von e auftreten: $e = 1.60217733(30).10^{-19}$ C



Aus e/m Bestimmung und e-Bestimmung konnte relat. Massenanstieg bestimmt werden

5.2 1901 Kaufmann

entdeckte die relativistische Massenzunahme, die Messung vcn $\frac{e}{m}$ als Funktion der Energie ergab :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \equiv \gamma m_0 \quad \left(E = 1MeV \rightarrow \gamma = \frac{E}{m_0 c^2} = \frac{1MeV}{0{,}5MeV} = 2 \rightarrow \beta = \frac{v}{c} \approx 0{,}9 \right).$$

Beachte:
$$\begin{cases} E = mc^2 \\ \beta = \frac{p}{E} \\ \gamma = \frac{E}{mc^2} \end{cases}$$

E und m beide in Einheiten von eV, wenn $c = \hbar = 1$ (übliche Einheiten).

LEP - Beschleuniger: $E = 100GeV \rightarrow \gamma = \frac{E}{m_0} = 2 \times 10^5 \rightarrow \beta = 0{,}999$

Entdeckung der relat. Massenzunahme von Kaufmann VOR der Relativitätstheorie in 1905 von Einstein!

Atom- und Elektronenmasse

- **Atommasse:**
- Atommassenkonstante $m_u = m(^{12}C)/N_A$ /12
  (12 weil 12 Nukleonen im C-Atom)
- m_u = 1,660 5402(10) 10^{-27} kg
- **Elektronenmasse**:
- $m_e = e/(e/m_e)$ = 9,109 3897(54) 10^{-31} kg
- m_u/m_e = 1 838,683662(40)
- **Atommasse/Elektronenmasse ~ 2000/1**

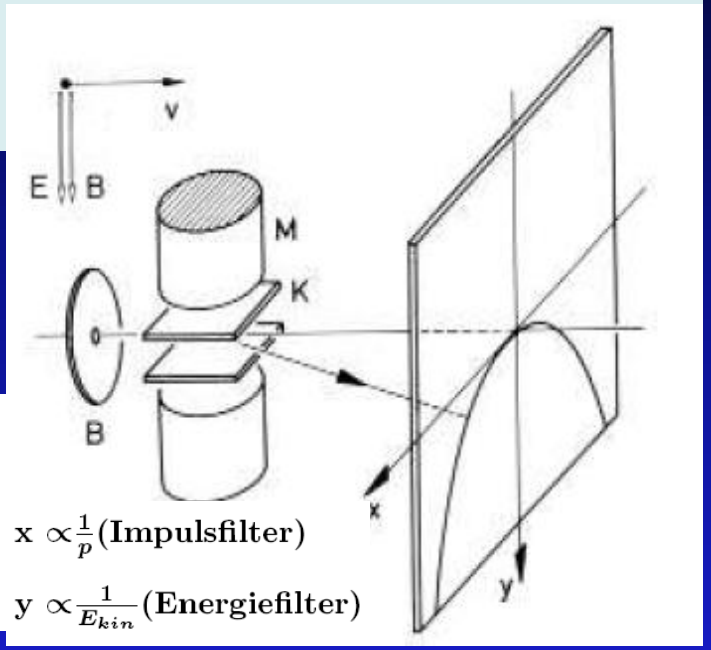
Massenspektroskopie

2.3 Massenspektroskopie

Methoden zur Trennung von Atomen mit unterschiedlichen Massen oder, genauer, unterschiedlichen *e/m*

1913 Parabelmethode von Thomson

- $\overrightarrow{F_E} = e\overrightarrow{E}$
- $\overrightarrow{F_B} = e\overrightarrow{v} \times \overrightarrow{B}$ (Lorentzkraft $\perp$B)



1. $F_E = ma_y = m\ddot{y} = eE \rightarrow y = \frac{1}{2}\frac{eE}{m}t^2 = \frac{eE}{2m}\frac{l^2}{v^2}$

2. $F_B = ma_x = m\ddot{x} = evB \rightarrow x = \frac{evB}{2m}t^2 = \frac{eB}{2m}\frac{l^2}{v}$

$x \propto \frac{1}{p}$ (Impulsfilter)

$y \propto \frac{1}{E_{kin}}$ (Energiefilter)

Aus (1) und (2) v eliminieren $\rightarrow$

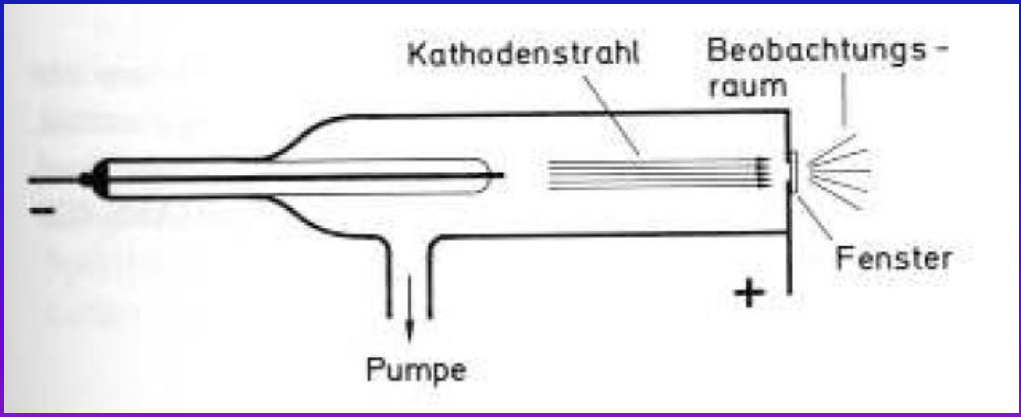
$y = \frac{2E}{l^2B^2}\frac{m}{e}x^2$ (=Parabel unabhängig von v!!)

Anwendung: Isotopentrennung, z.B. angereichertes oder depletiertes Uran

Struktur der Atome

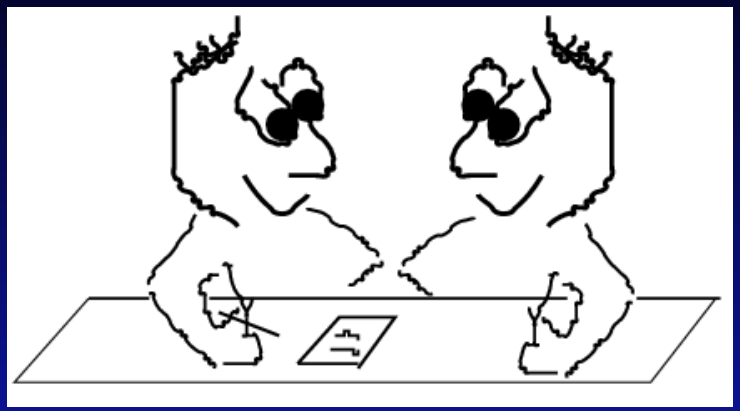
2.4 Struktur der Atome

Lenard:
Elektronen haben Reichweite von einigen cm in Luft, aber Reichweite sehr Energieabhängig.
Für schnelle Elektronen sind Atome 10^8mal durchlässiger als für langsame Elektronen.
Heute wissen wir: schnelle Elektronen streuen nur am Kern, langsame an der ganzen Hülle (große Wellenlänge!)
"Das Innere des Atoms ist so leer wie das Weltall."
Denn wenn Atome für Elektronen undurchdringbar wären, würde Reichweite in Luft nur typische gaskinetische freie Weglänge von 10^{-5} cm betragen und würden Elektronen auch nicht Alu-Fenster von 10000 Atomschichten durchdringen können.



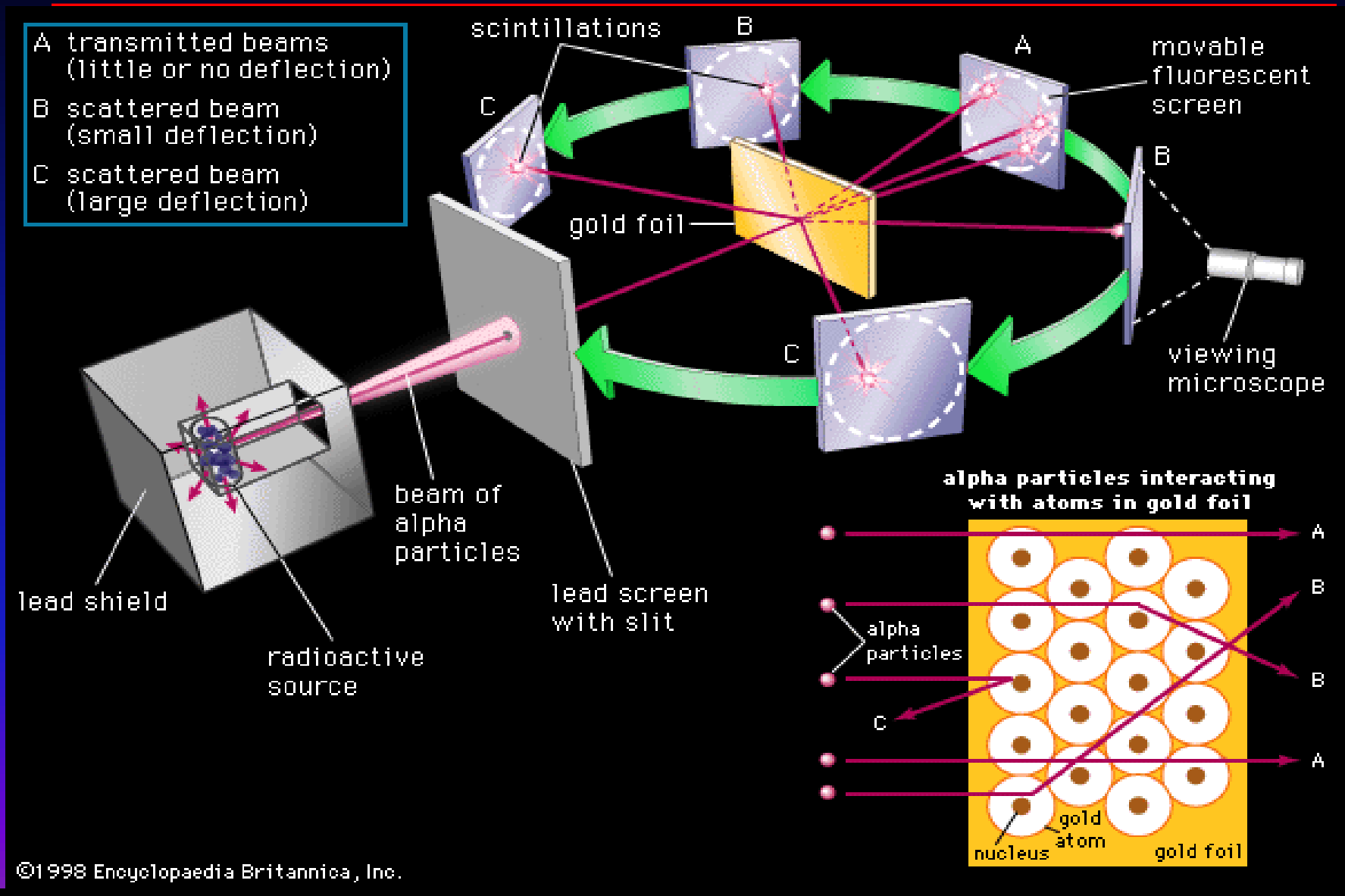
Lenard:
Elektronen erzeugt durch Gasentladungen.

Glühelektrode noch nicht bekannt.



Frage: Wenn das Atom “leer” ist (Thomson Modell), was erwarten Sie für die Streuung von schweren Teilchen (wie z.B. α-Teilchen (He-Kerne)) an Atomen?

Kernstruktur aus “Rutherfordstreuung”



Ernest Rutherford wurde am 30. August 1871 in Brightwater, Neuseeland geboren.



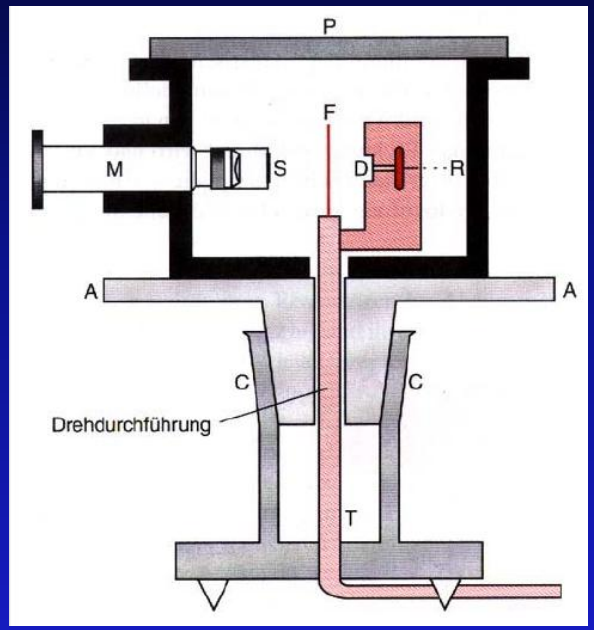
Nach außergewöhnlichen schulischen Leistungen studierte er von 1890 bis 1894 in Christchurch (Neuseeland) und von 1895 bis1898 am Cavendish-Laboratorium in Cambridge (England). Die Entdeckung der Radioaktivität durch Antoine Henri Becquerel im Februar 1896 gab seiner Laufbahn eine bestimmende Richtung. Im Sommer 1898 erhielt er eine Berufung als Professor für Physik an die McGill-Universität in Montreal, Kanada. Hier untersuchte er die ionisierende Wirkung radioaktiver Strahlung auf Gase. Außerdem stellte er eine These über den Atomzerfall auf und identifizierte die Alphastrahlung als Heliumionen. 1902 erkannte er die Radioaktivität als Element-Umwandlung und formulierte das radioaktive Zerfallsgesetz. 1903 gelang ihm die Ablenkung von αTeilchen im starken Magnetfeld und wies deren positive Ladung nach. Dass es sich um zweifach positiv geladene Heliumionen handelt, zeigten 1908 die beiden Mitarbeiter Rutherfords, Hans Geiger und Thomas Royds. 1907 kehrte Rutherford nach England auf den Langworthy-Lehrstuhl in Manchester zurück. Für die Untersuchungen über den Zerfall der Elemente und die Chemie der radioaktiven Materie erhielt er 1908 den Nobelpreis für Chemie. Rutherford arbeitete u.a. mit Radium, das ihm die Wiener Akademie der Wissenschaften lieh. Hans Geiger und Ernest Marsden entdeckten 1911 in Rutherfords Labor, dass einige α-Teilchen beim Durchstrahlen einer sehr dünnen Goldfolie stark abgelenkt werden. Daraus entwickelte er 1911 eine Streuformel sowie ein Atommodell, das auch heute noch in Schulen gelehrt wird. Niels Henrik Bohr entwickelte das Rutherfordsche Atommodell 1913 unter Berücksichtigung der klassischen Elektrodynamik fort; Henry Moseley schloss aus den Frequenzen radioaktiver Strahlen auf die Kernladungszahl der sie aussendenden Substanzen und ordnete sie demgemäß in das Periodensystem der Elemente.

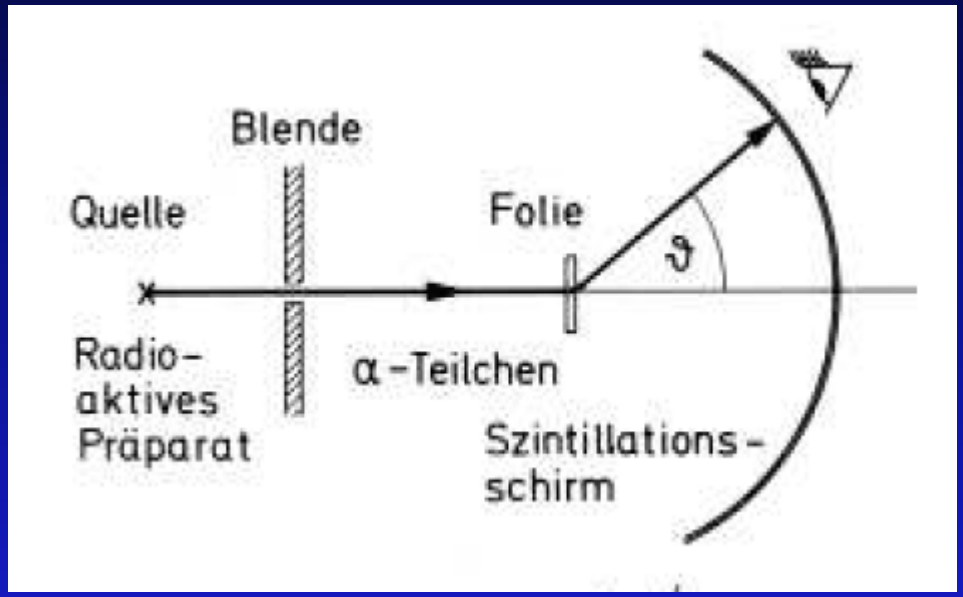
Rutherford wurde 1914 zum Ritter geschlagen. 1919 gelang ihm die erste künstlich erzielte Kernumwandlung durch Beschießen von Stickstoff mit α-Teilchen. Im gleichen Jahr wurde Rutherford Direktor des Cavendish - Laboratoriums in Cambridge und hatte nach 1920 auch einen Lehrstuhl an der Royal Institution of Great Britain in London inne. Im Jahre 1925 wurde er zum Präsidenten der Royal Society gewählt und 1931 zum Lord ernannt (Lord Rutherford of Nelson).

Ernest Rutherford verstarb am 19. Oktober 1937 in Cambridge und wurde in Westminster Abbey nahe dem Grabe Newtons bestattet.

Kernstruktur aus “Rutherfordstreuung”

α-Teilchen (He-Kerne aus radioaktivem Präparat): Reichweite 3,5 cm in Luft bei E = 5 MeV.(Geiger + Marsden, Studenten von Rutherford)

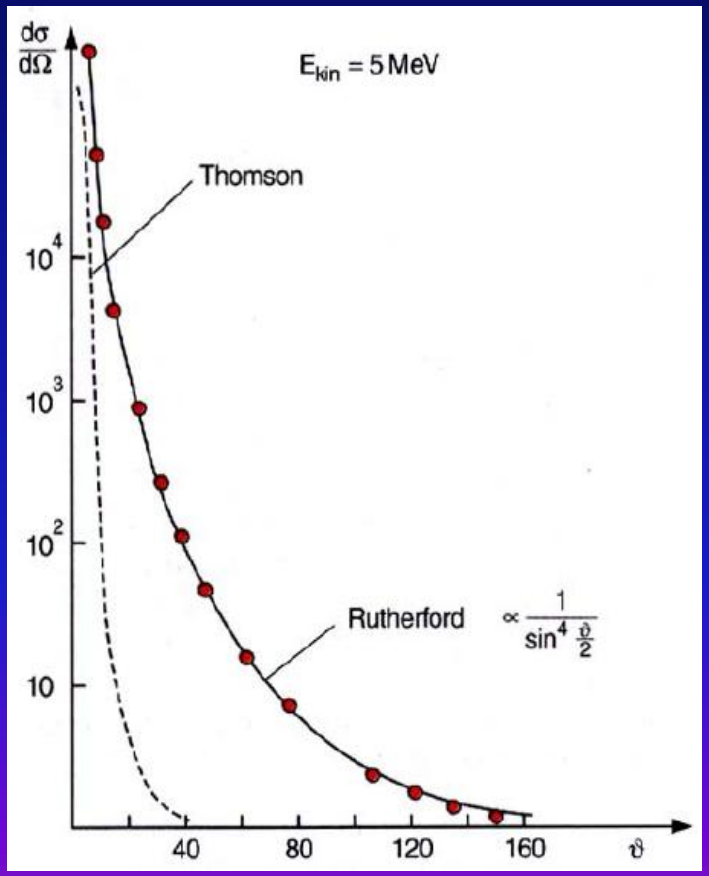




Mit S wird die Intensität der durchgelassenen Strahlung durch dünne Goldfolie als Funktion vom Ablenkungswinkel θ gemessen *!*
Meiste Teilchen fliegen durch, wie erwartet, wenn Atom “leer” ist.
Jedoch manchmal Rückstöße unter großen Winkeln:
“Gewehrkugel prallt an einem Plumpudding (Thomson Modell) ab.”

Winkelabhängigkeit der Rutherford-Streuung

Interpretation: Masse von Goldatom *schwerer* als Masse von ^{4}He Atom und diese Masse ist konzentriert in einem Kern mit einem Radius R von ca. 10^{-12} cm mit Ladung Ze.



Rutherford konnte zeigen, dass die $1/\sin^4(\theta/2)$ Abhängigkeit der Winkelverteilung gerade der Coulomb Streuung an einer punktförmigen Ladung entspricht.

$$\text{Coulombkraft: } F_C = \frac{(Ze)(2e)}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Ze= Ladung des Kerns
2e= Ladung des He-Atoms

Streuung im kugelförmigen Coulombpotential

Bei Kugeln als Streuzentren nicht einfach Absorption oder Durchlass, sondern Streuwinkel Fkt. von Impaktparameter

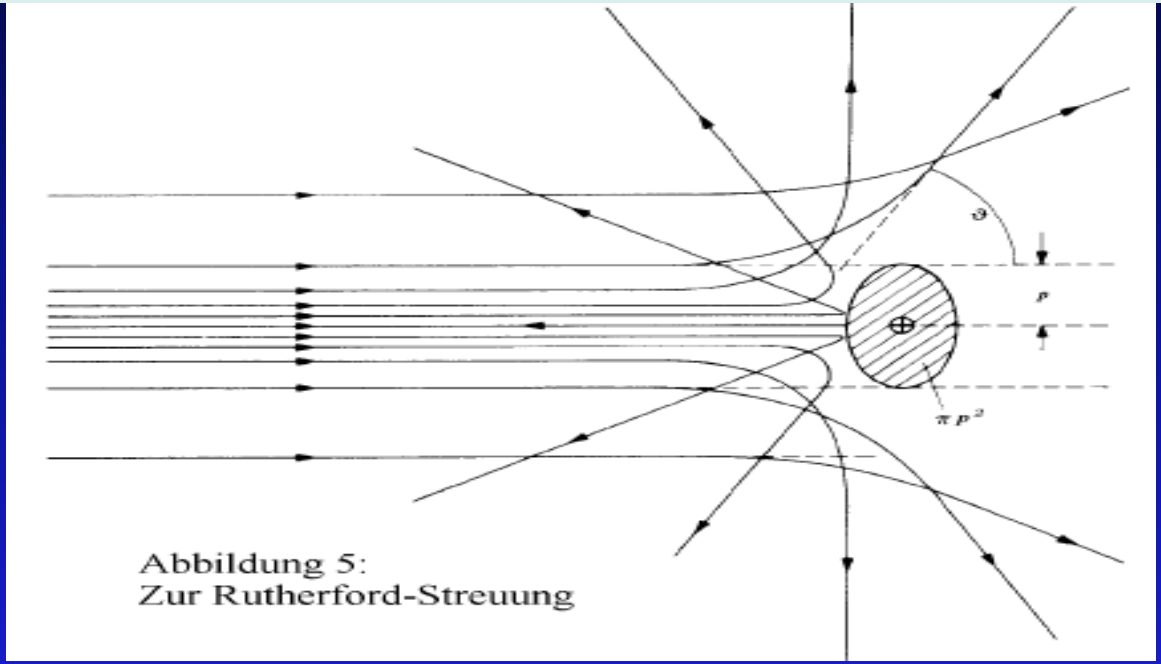


Abbildung 5:
Zur Rutherford-Streuung

Minimaler Abstand vom Kern

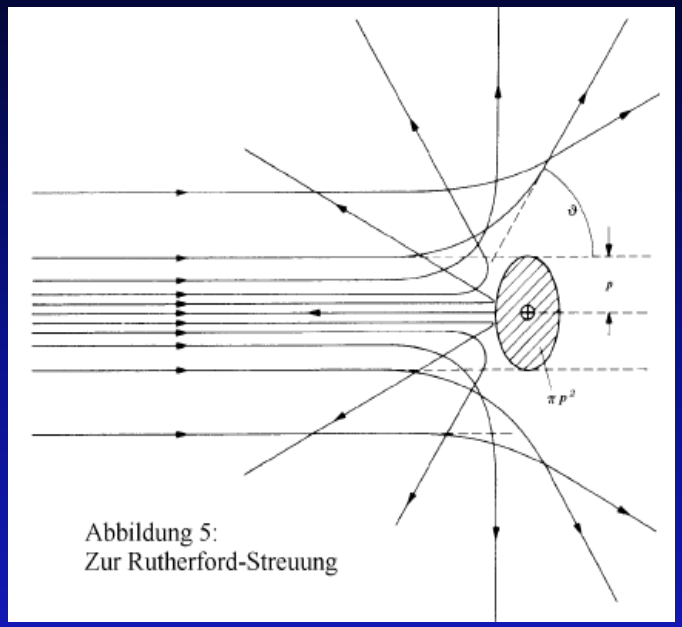


Abbildung 5:
Zur Rutherford-Streuung

Abstoßung: $E(\alpha)_{-\infty} > 0 \Leftrightarrow$ Hyperbel

$$E(\alpha)_{-\infty} = \frac{1}{2} m_\alpha v_{-\infty}^2 =$$

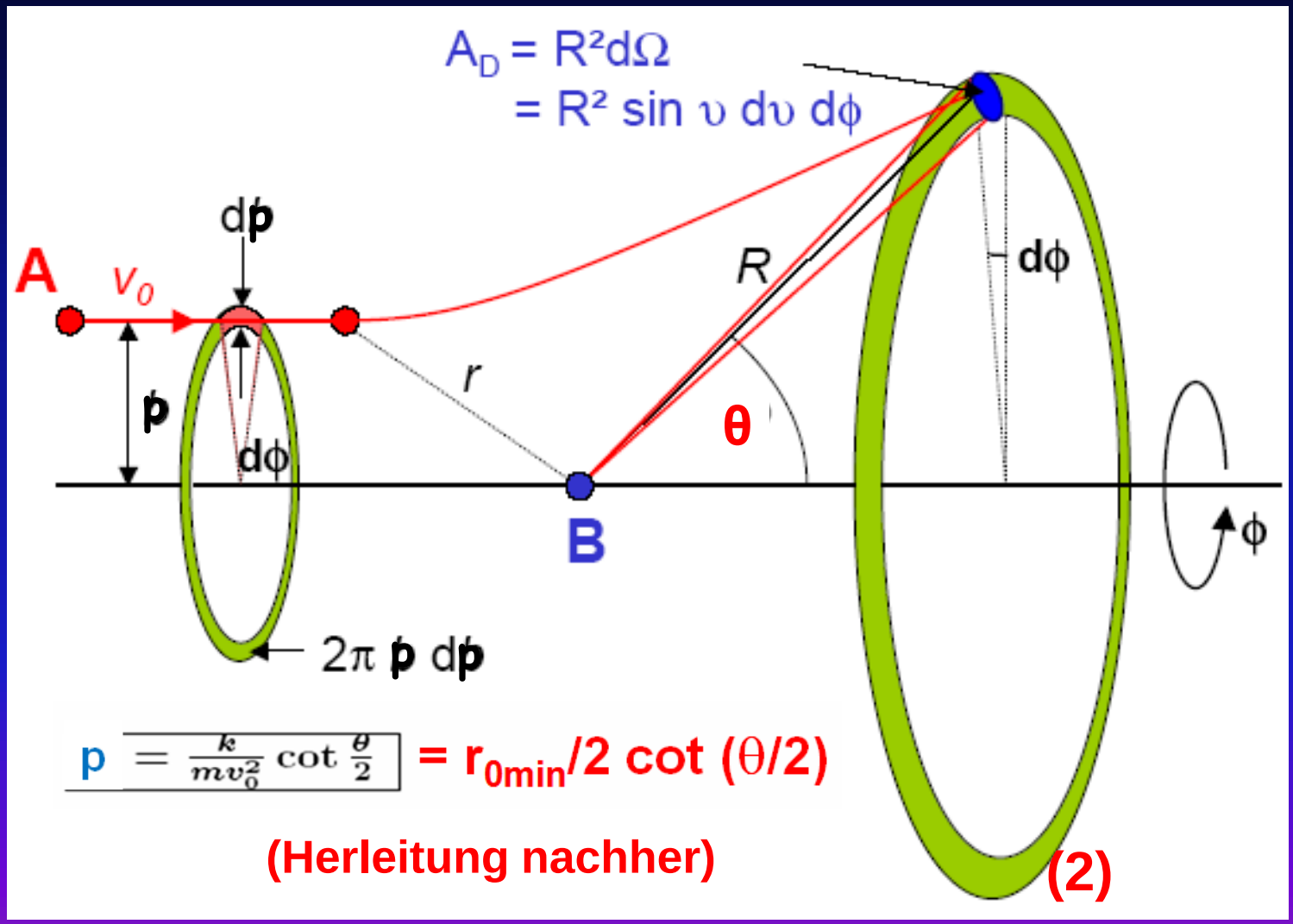
$$\underbrace{\frac{1}{2} m_\alpha v_0^2 + \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}}_{\text{Peripheldurchgang}}$$

(Peripheldurchgang: r_0 ist minimaler Abstand vom Kern)

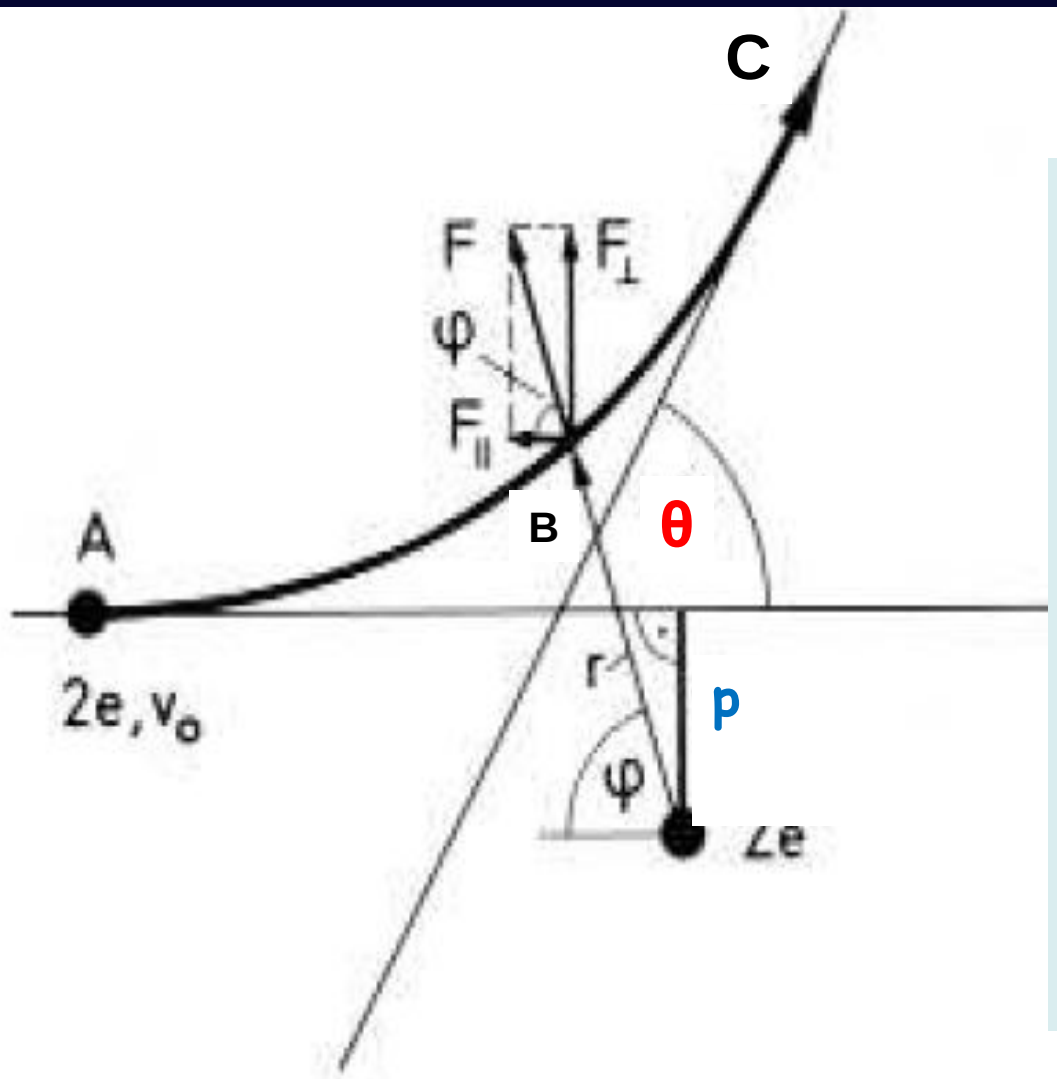
Minimaler Abstand wenn Ekin=0

$$r_{0min} = \frac{4Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m_\alpha v_{-\infty}^2}$$

Streuwinkel θ hängt NUR vom Impaktparameter p ab bei fester Energie und Ladung



Herleitung Beziehung zwischen Streuwinkel und Impaktparameter



Wichtig:
Coulombkraft
Immer entlang
Verbindungslinie,
so kein Drehmoment!
->
Drehimpulserhaltung
Bei A: $L=r \times mv_0 = pmv_0$
Bei B: $L=r \times mv_B=$
$md\varphi/dt\ r\ r$

Herleitung Beziehung zwischen Streuwinkel und Impaktparameter

1. Streuwinkel θ hängt vom Impaktparameter p ab

2. $F_\perp = F \sin\varphi$ (1); ; $F_\parallel = F \cos\varphi$(2;)$F = \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$ (3);

   r variiert während der W(Integrieren über die Zeit, um θ zu bekommen)

3. Drehimpulserhaltung (Radialkraft, d.h $\vec{F} \times \vec{r} = F \cdot r \cdot \sin\varphi = 0$);

$$\Rightarrow \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \text{ in } \left\langle \begin{array}{ll} A: & mv_0 p \\ B: & mv_B r = (v = \dot{\varphi} r) = m\dot{\varphi} r^2 \end{array} \right. \Rightarrow \frac{1}{r^2} = \frac{\dot{\varphi}}{v_0 p} \Big\rangle (4)$$

Herleitung Beziehung zwischen Streuwinkel und Impaktparameter

4. Senkrechtbewegung: $F_\perp = m\frac{dv_\perp}{dt} = [(1) + (3)] = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}\sin\varphi$ (5)

(4) in (5) : mit $k = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0}$ und integrieren über die Zeit:

$\int_{t_A}^{t_C} \frac{dv_\perp}{dt} dt = \frac{k}{mv_0 p} \int_A^C \sin\varphi \frac{d\varphi}{dt} dt$ (6)

A bei - ∞: $v_\perp = 0$, $\varphi = 0$

C bei + ∞: $v = v_0$ (Energieerhaltung)

Aus (6): $\int_0^{v_0 \sin\theta} dv_\perp = \frac{k}{mv_0 p} \int_0^{\pi-\theta} \sin\varphi d\varphi$ (7)

oder $v_0 \sin\theta = \frac{k}{mv_0 p}(1+\cos\theta)$ (8)

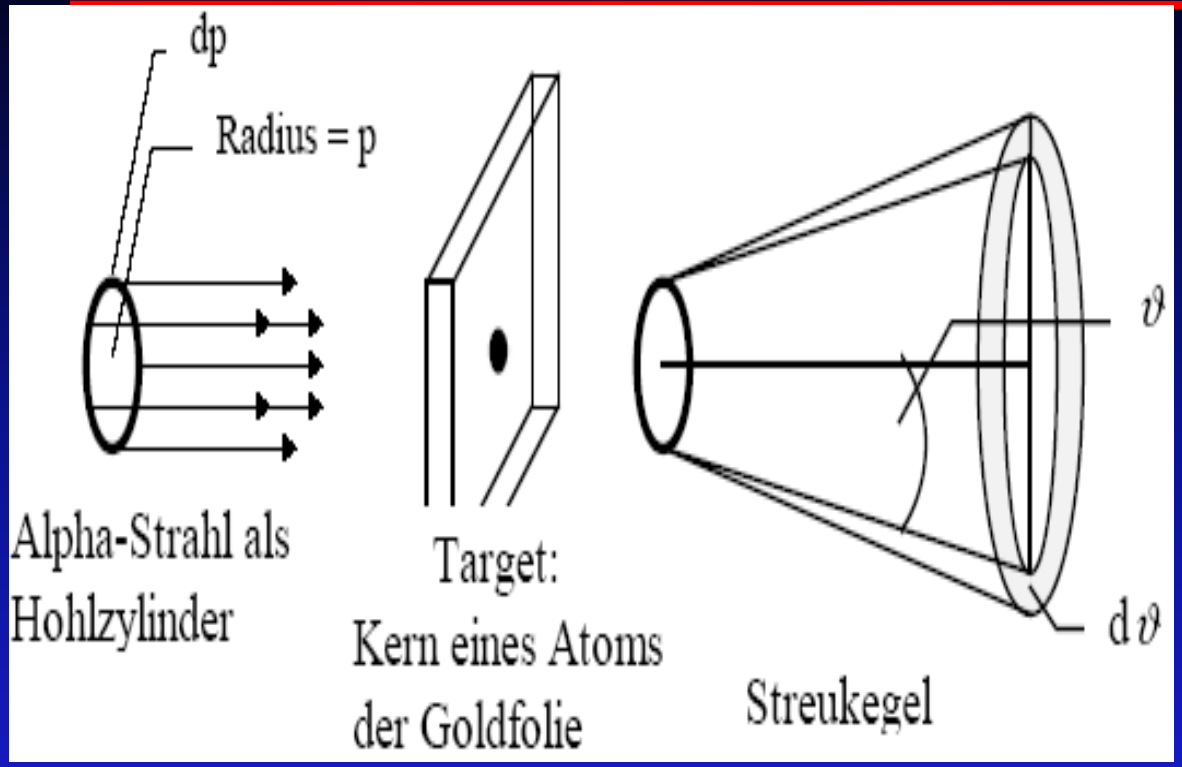
$\frac{1+\cos\theta}{\sin\theta} \equiv \cot\frac{\theta}{2}$ (9)

Aus (8) + (9):

$$p = \frac{k}{mv_0^2} \cot\frac{\theta}{2} = r_{0min}/2 \cot(\theta/2)$$

(= Beziehung zwischen Impaktparameter und θ durch $\int F dt$.)

Rutherford-Streuung: Wieviele Teilchen werden unter einem Winkel θ gestreut?



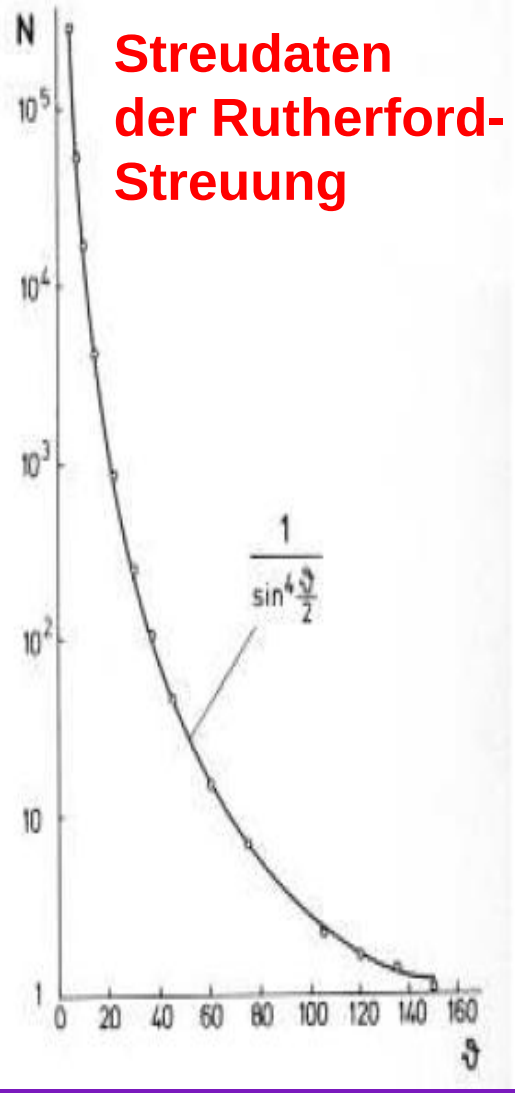
Teilchen aus dem Hohlzylinder mit $p<r<(p+dp)$ laufen in den Kegelmantel mit der Öffnung zwischen ϑ und $(\vartheta+d\vartheta)$. $p = p(\vartheta)$ regelt die Zahl der Teilchen in den Kegelmantel.

N ankommende Teilchen pro cm^2 und Sekunde mit Kernabstand zwischen p und (p+dp), dN sind die Teilchen, die in den Kegelmantel laufen mit $d\Omega = 2\pi \sin\vartheta d\vartheta$

(3) $dN = 2\pi p \cdot dp \cdot \tau \cdot n \cdot N$

n=DICHTE der Streuzentren
τ=Dicke der Folie

Winkelverteilung der Rutherfordstreuung



Streudaten der Rutherford-Streuung

$p = r_{0min}/2 \cot(\theta/2)$
$\sin\theta = 2\sin(\theta/2)\cos(\theta/2)$

Wir verwenden jetzt:

$$j = \frac{N}{cm^2 \cdot s} \quad \text{sowie} \quad \frac{dN}{j} = d\sigma = 2\pi p \cdot dp \cdot \tau \cdot n \quad \text{und} \quad \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{4} r_{0\,min} \cdot \frac{-1}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$$

(4) (5) (6) aus (2)

und erhalten:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{p \cdot \tau \cdot n \cdot dp}{\sin\vartheta\, d\vartheta} = \frac{n\tau}{16} r_{0min}^2 \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \qquad (7)$$

σ= Wirkungsquerschnitt (WQ)
$d\Omega$ = Raumwinkel=$\sin\theta d\theta d\varphi$
$d\sigma/d\Omega$ = differentieller WQ

Eigenschaften der Rutherfordstreuung

Interpretation des Ergebnisses:

a) $\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim Z^2$ Möglichkeit der Kernladungsbestimmung (vgl. S.6)

b) $\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{1}{E_\infty^2}$; Je energiereicher die Teilchen, desto kleiner der Wirkungsquerschnitt

c) $\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$ Vorwärtsstreung eigentlich unendlich groß; Abnahme für wachsende ϑ;

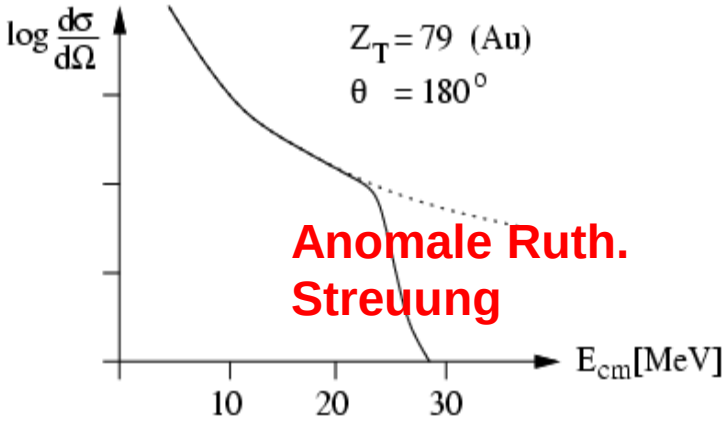
aber auch Rückwärtsstreung möglich.

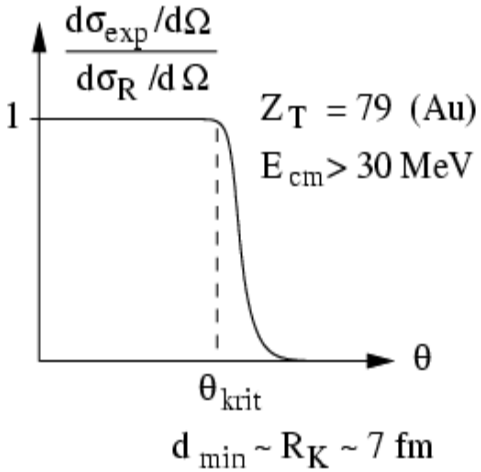
Anomale Rutherfordstreuung

Abweichungen für hohe Energien der α-Teilchen: (Anomale Rutherford-Streuung (ARS)) durch "Berührung" der Kernpotentiale, also nicht nur Coulombpotential $\Rightarrow$ Kernradius!

Anomale Rutherfordstreuung

- Divergenz von $d\sigma_R/d\Omega$ für kleine θ nur mathematisch. Ist b vergleichbar mit Atomdurchmesser: Kernladung zunehmend abgeschirmt durch Elektronen. Im Grenzfall $b >$ Atomradius geht die streuende Ladung $Z_{T\,\mathrm{eff}} \to 0$. Damit bleibt $d\sigma_R/d\Omega$ auch bei kleinen θ endlich.
- Bei α-Energien > 20 MeV (für $Z > 82$) wird $d_{min} < R_{\mathrm{Kern}}$. Zusätzlich zu den elektrostatischen Kräften treten dann kurzreichweitige Kernkräfte auf, die zu einer Veränderung der Ablenkfunktion $\theta(b)$ führen. Insbesondere kann das α-Teilchen vom Kern absorbiert werden. Dies führt zu einer drastischen Reduktion von $d\sigma_R/d\Omega$ gegenüber der Rutherfordstreuung.





Aus der Abweichung der gemessenen Streuverteilung kann der Radius R_K des Atomkerns abgeschätzt werden. Man erhält daraus, dass die Nukleonen den Kern mit einer konstanten Dichte ausfüllen. Es gilt:

$$R_K \approx r_0 A^{1/3}$$

Anomale Ruth. Streuuung-> $V_{Kern} \propto$ Anzahl Nukleonen

Nukleonen werden im Kern durch das anziehende Potential V_k der Kernkräfte gebunden. Da V_k scharf begrenzt ist, kann man aus der kinetischen Schwellenenergie W_S, bei der der Übergang der normalen zur ARS erfolgt, den Kernradius bestimmen.

Aus $\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_K} = W_S \rightarrow R_K$.

Aus Messungen an vielen Kernen $R_K = (0{,}75 + 1{,}26\, M^{\frac{1}{3}})10^{-15}\text{cm}$,

M = Massenzahl des Kerns, daher $M \propto R^3 \propto V$;

$\rightarrow$Volumens des Kerns $\propto$Anzahl der Nukleonen

Beispiel: Streuung von α-Strahlen aus RaC an Goldfolie:

$m_\alpha = 6{,}69\ 10^{-27}\text{kg}$, $\varepsilon_0 = 8{,}9 \cdot 10^{-12} \frac{Cb}{V \cdot m}$, $v_\infty = 1{,}9 \cdot 10^7 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, $Z(\text{Gold}) = 79$

$r_{0\min} \approx 3 \cdot 10^{-14}\text{m}$ **=30 fm**

Atom = 1.5 x10^{-10}m

5000 x so groß wie Kern

Wellencharakter der Teilchen spielt bei diesen Energien und Abständen noch keine Rolle!

- de-Broglie-Wellenlänge des α-Teilchens

$$\lambda = \frac{h}{mv} \approx 6 \text{ fm } (5.5 \text{ MeV } \alpha\text{-Energie}) \leq \text{Kerndurchmesser} \ll \text{Atomdurchmesser}$$

$\Rightarrow$ Das α-Teilchen ist ein gut lokalisiertes Wellenpaket, die „klassische Bahn“ ist eine sinnvolle Vorstellung. Ein reines $1/r$-Potential liefert in jedem Fall für klassische und quantenmechanische Behandlung das gleiche Resultat (sonst wäre Behandlung mit Schrödingergleichung notwendig).

GRÖSSENVERHÄLTNISSE

PROTONEN SIND 100000x KLEINER ALS ATOME (1911)

Atomkern : Atomhülle

= Knopf : Innenstadt



QUARKS, LEPTONEN SIND MIND. 10000x KLEINER ALS PROTONEN (1998)

Quark : Atomhülle

< Knopf : Erde



Zum Mitnehmen

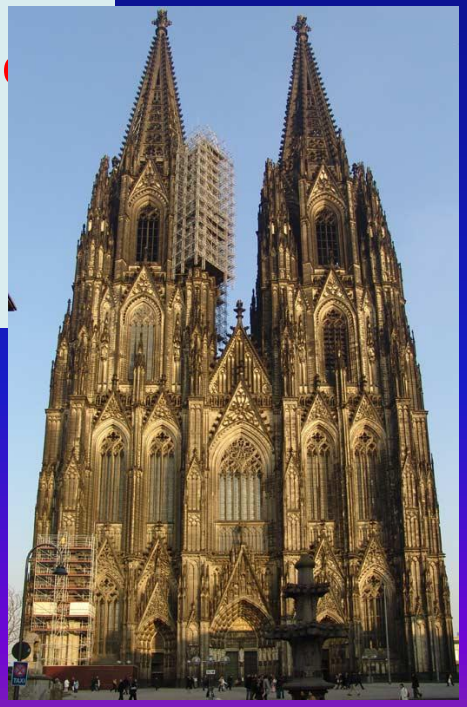
Elektrische Ladung ist gequantelt

$e/m = 1{,}758\,819\,62(53)\ 10^{11}\ C\ kg^{-1}$
(aus Ablenkung in Magnetfeldern)

Rutherford-Streuung: Kern-Kernstreuung zeigt, dass Kerne SEHR klein sind im Vergleich zu Atom

Kernradius / Atomradius =
Erbse / Kölner Dom





Einteilung der Vorlesung

VL1. Einleitung
- Die fundamentalen Bausteine und Kräfte der Natur

VL2. Experimentelle Grundlagen der Atomphysik
- 2.1. Masse, Größe der Atome
- 2.2. Elementarladung, spezifische Ladung des Elektrons
- 2.3 Massenspektroskopie
- 2.4. Struktur der Atome, Rutherford-Streuversuch

VL3. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts I)
- 3.1. Photoeffekt
- 3.2. Comptoneffekt

VL4. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts II)
- 4.1. Gravitationseffekte des Photons
- 4.2. Temperaturstrahlung

VL5. Materiewellen (Welleneigenschaften von Teilchen)
- 5.1. Beugung und Interferenz von Elektronen
- 5.2. Materiewellen und Wellenpakete
- 5.3. Heisenbergsche Unschärferelation

Teilchencharakter des Lichts: Photonen

Wellencharakter des Lichts bewiesen durch Interferenzen (Huygens, Young)

Teilchencharakter des Lichts (=Existenz der Photonen) bewiesen durch

3.1 Photoeffekt
3.2 Thompson-, Raleigh- und Comptonstreuung
4.1 Gravitationseffekte des Photons
4.2 Plancksche Hohlraumstrahlung

Heute: 3.1 und 3.2

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/
Teilweise benutztes Skript:
http://www.wmi.badw-muenchen.de/E23/lehre/skript/

Teilchen-Welle “Dualismus”

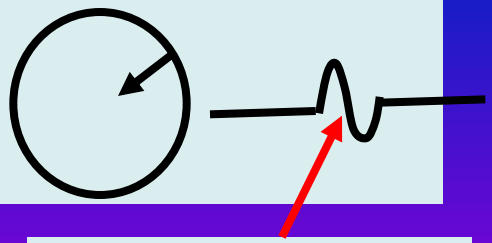
Photonen beschreiben elektromagnetische Wechselwirkung als Austauschteilchen der QED (QED=Quantum Electrodynamics = relat. Quantenfeldtheorie des Elektromagnetismus).

Wie kann man Wellencharakter und Teilchencharakter vereinbaren?
Beispiele

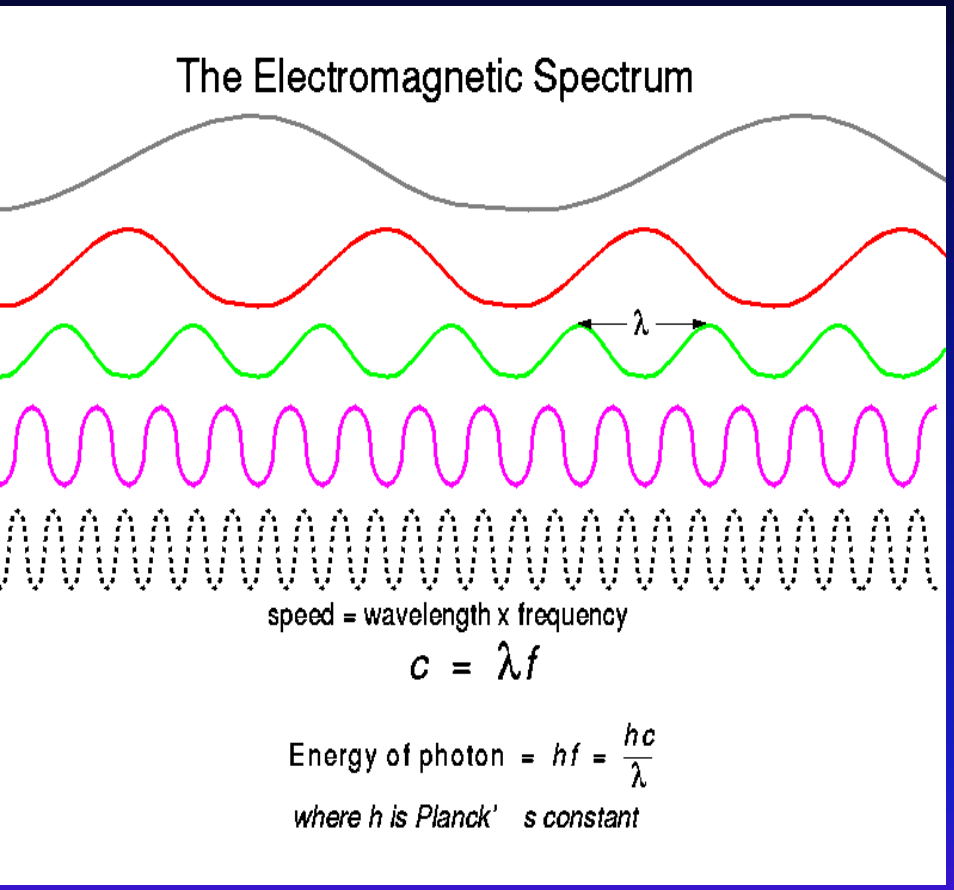


1. Dipolantenne: unendlich viele Photonen lassen Quantencharakter verschwinden: “Glättung” der Wellen;
Analogie: kontinuierliche Erzeugung von Wellen in einem Seil $\Rightarrow$ stehende Wellen

2. Übergang im Atom: Photon mit Frequenz $h\nu$;
Analogie: EINE Schwingung im Seil $\Rightarrow$ ”Teilchen”



Warum revolutionär?



Erwarte naiv, dass die Lichtintensität ∝ Amplitude^2

(wie Energiedichte im Kondensator =1/2 εE^2) und bei höherer Intensität sollten elektrische Kräfte (eE) auf Elektronen größer sein.

DIES IST FALSCH:

Kräfte NUR VON DER FREQUENZ ABHÄNGIG, nicht von AMPLITUDE!

BEWEIS: PHOTOEFFEKT

Versuche zum Photoeffekt

1888 Hallwachs:

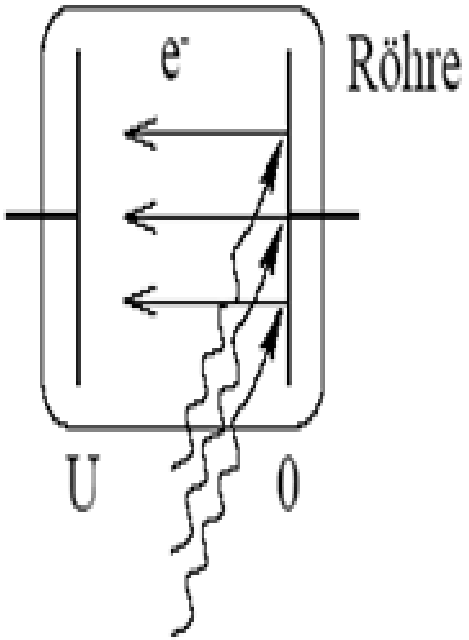
Negativ geladenes Elektrometer entlädt sich durch Licht,
ein positiv geladenes Elektrometer NICHT!!



Erklärung später durch Einstein: Licht besteht aus Teilchen (Photonen), wodurch die Strahlung mit nur EINEM Elektron wechselwirkt und nicht über viele Elektronen verteilt wird. Daher sehr effektiv.

Millikanversuch zum Photoeffekt

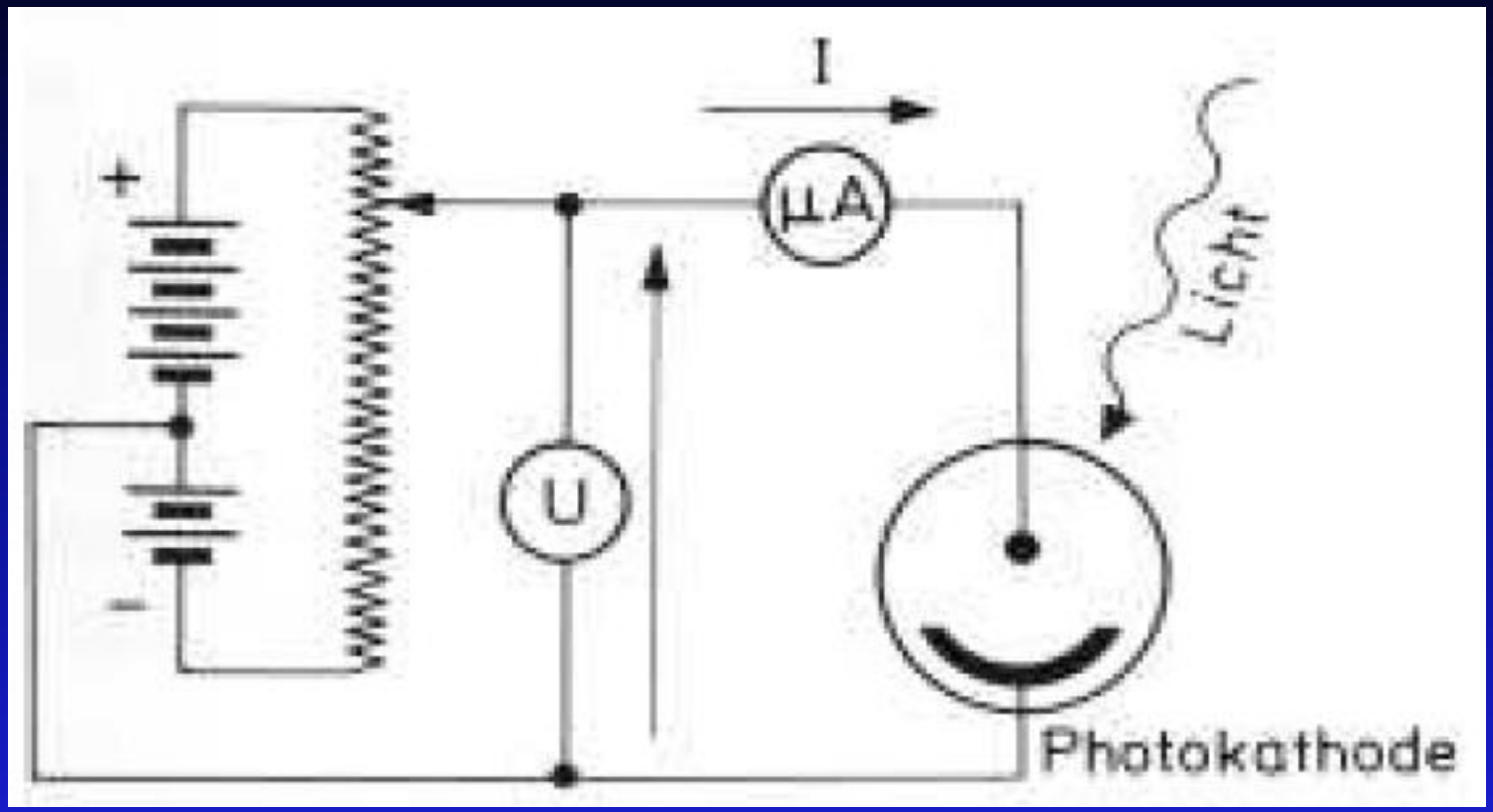
Der Millikanversuch (1916)



"Primitive" Energiemessung:

Ist die Spannung U negativ (verzögernd) und so gewählt ($U = -U_0$), dass die Elektronen gerade gestoppt werden, d.h. gerade kein Strom mehr fließt, gilt $E_k = |eU_0|$.

Photoeffekt-Messungen



Spannung kann sowohl >0 als <0 gewählt werden: alle Elektronen werden angesaugt bei U>0 bis $I=I_{max}$ oder abgebremst bei U<0 bis I=0. Dann gilt: $E_{kin}=eU_0$

Der Photoeffekt

Beobachtung:

die gemessene elektrische Stromstärke - also die Anzahl der freigesetzten Elektronen, ist proportional zur Intensität des eingestrahlten Lichts ist,

die *kinetische Energie* der Elektronen hängt nur von der Frequenz des Lichts ab, nicht von der Intensität.

Der Photoeffekt

Das Problem:

Nach der klassischen Physik sollte eine Erhöhung der Lichintensität (höheres E-Feld!) zu einem Anstieg der von einem Elektron absorbierten Energie führen!

Und damit auch zu einer größeren kinetischen Energie der herausgelösten Elektronen.
Dies wurde nicht beobachtet.

Der Photoeffekt

Die Lösung:

Planck hatte aus der Schwarzkörperstrahlung postuliert: elektromagnetische Wellen sind durch die Emission and Absorbtion von Licht gequantelt, wobei das Wirkungsquant h eine zentrale Rolle spielt und die Energie der Quanten gegeben ist durch: $h\nu$ (h=Plancksche Konstante, ν=Frequentz) (siehe nächste VL)

Einstein:
Photoeffekt = Kollision von Lichtquant (Photon) mit gebundenem Elektron. Vorhersagen:

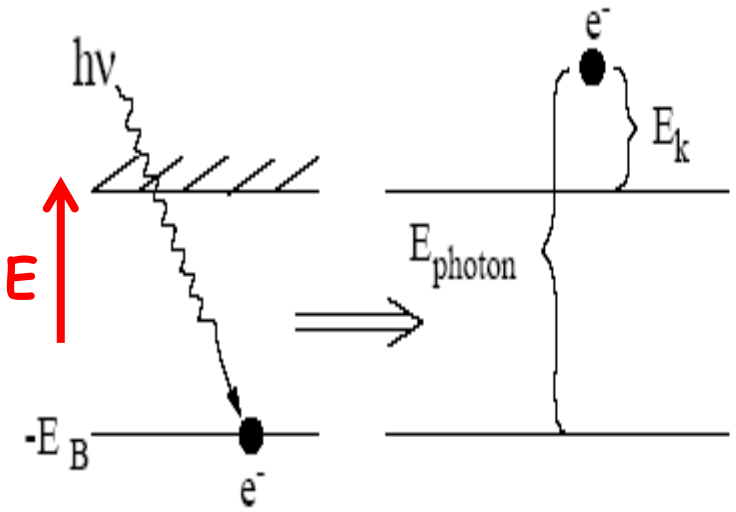
1) Kinetische Energie des Elektrons: $E_{kin} = h\nu - E_B$ (=Bindungsenergie)

2) Anzahl der Elektronen $\propto$ Anzahl der Photonen (=Lichtintensität)

Diese Vorhersagen Einstein's wurden durch Experimente von Millikan bestätigt.

Der Photoeffekt nach Einstein (Nobelpreis)

Grundprozess in der Deutung von Einstein (Veröff. 1905, „Über einen die Erzeugung und Verwandlung von Licht betreffenden heuristischen Gesichtspunkt"):



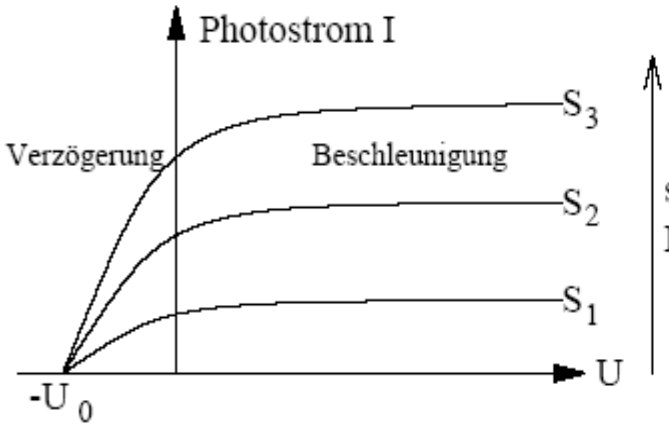
Übertragung der Gesamtenergie eines Photons $E = h\nu$ auf ein gebundenes Elektron mit Bindungsenergie $-E_B$ führt zu einem freien Elektron mit kinetischer Energie E_K.

Einsteins Vorhersage:

$$E_k = h\nu - E_B$$

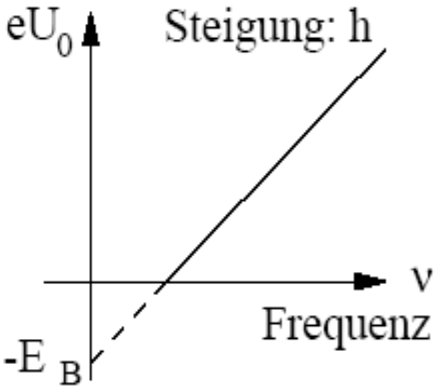
Beobachtung

Beobachtung:



steigende Lichtintensität

Kin. Energie des Elektrons: $eU_0=E_{kin}=hv-E_B$



Kin. Energie>0 für $hv-E_B>0$, oder $v_{Grenze}=E_B/h$

1. Die notwendige Stoppspannung U_0 steigt linear mit der Frequenz ν, ist aber unabhängig von der Lichtintensität S.

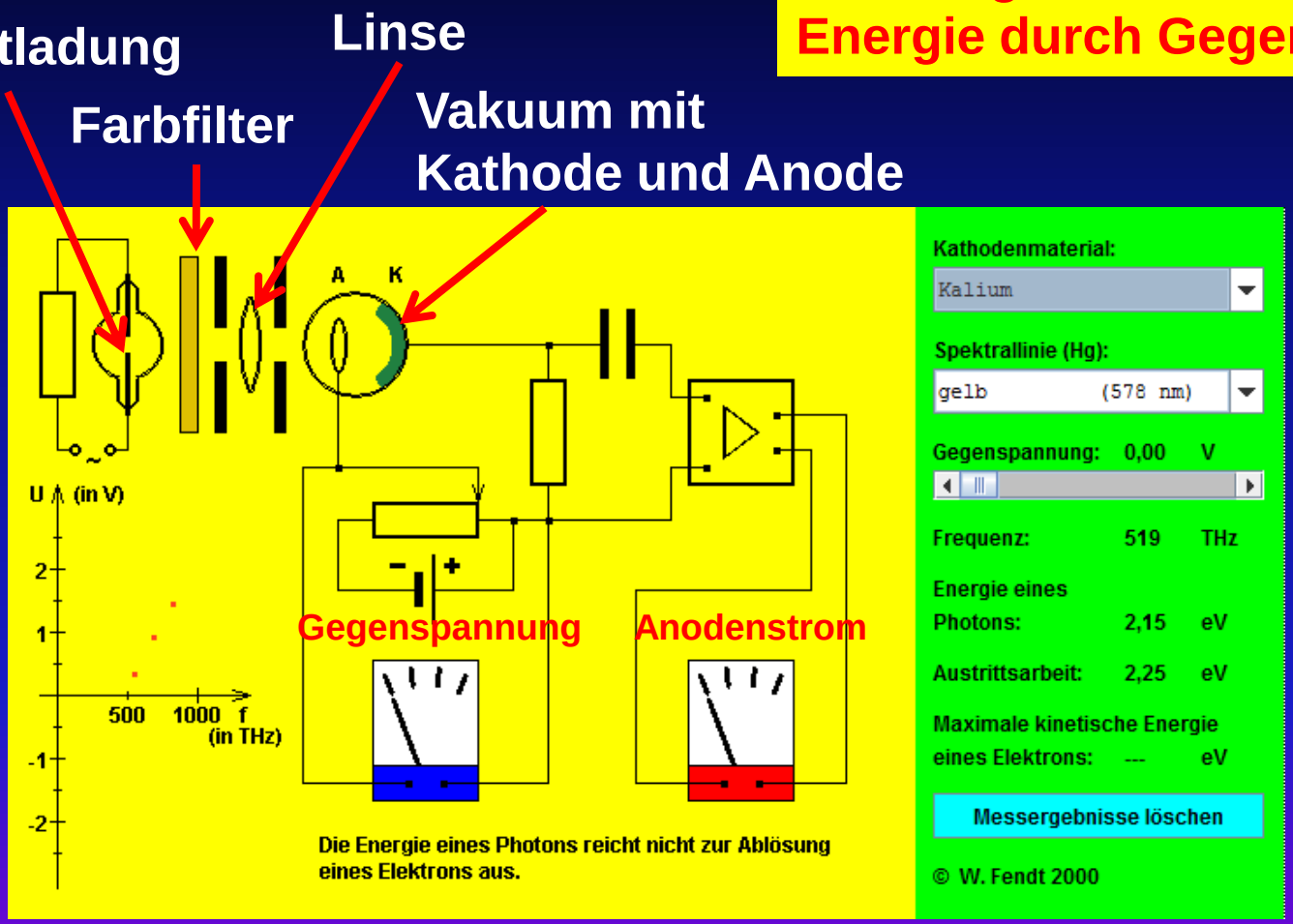
2. Der Photostrom I, d.h. die Zahl der Elektronen, ist proportional zur Lichtintensität S.

Typische Zahlenwerte sind z.B. $\lambda = 0.63\ \mu$m (orange), $E_\nu = 2.0$ eV, $E_B = 0 \ldots 1$ eV, je nach Material. Die Planck'sche Konstante h lässt sich aus der Steigung h bestimmen, es ergibt sich der Zahlenwert:

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

Photoeffekt-Messungen

Messung der Elektronen-Energie durch Gegenspannung



http://www.walter-fendt.de/ph14d/index.html

Zusammenfassung Wellenbild vs. Teilchenbild

1) Im Wellenbild

Im klassischen Wellenbild ist dieses Ergebnis völlig unverständlich!

a) Erwartung: $\vec{E}$ verursacht erzwungene Schwingungen der Elektronen; eine Erhöhung von $\vec{E}$ müsste größere Amplituden und damit (bei Abtrennung) größere kinetische Energien erzeugen; stattdessen ist nur der Sättigungsstrom von der Feldstärke abhängig und gerade nicht E_k bzw. U_0.

b) Energiebetrachtung: Lichtstrom sei 10^{-10} W/cm^2 $\Rightarrow$ 10^9 eV/cm^{2}s. Die Absorption des Lichtes sei in den ersten 10 Atomlagen $\Rightarrow$ 10^{16} Atome/cm^2; der Lichtstrom verteilt sich also auf 10^{16} Atome. Erst in 10^7 s (1 Jahr) würde sich dann im Mittel eine Energie von 1 eV auf 1 Atom ansammeln – eine offensichtlich unsinnige Vorstellung.

Zusammenfassung Wellenbild vs. Teilchenbild

Folgerung: Die Energie muss diskontinuierlich auftreten, sie muss sich temporär auf ein einzelnes Elektron konzentrieren

$\Rightarrow$ radikaler Bruch mit der klassischen Wellenvorstellung

2) Im Teilchenbild

Ein Quant benimmt sich wie ein klassisches Teilchen in einem Stoß mit Energie- und Impulserhaltung. Der Impuls wird auf das Elektron und an das Gitter übertragen, die Energieerhaltung ist über $E_K = E_\nu - E_B$ gesichert. Die Intensität, also die Anzahl der Photoelektronen ist proportional zur Zahl der Quanten N_ν:

$$eU_0 = h\nu - E_B$$

Strom I = Zahl der Photoelektronen $\propto$ Zahl der Quanten N_ν

Im Teilchenbild lässt sich also alles ganz zwanglos erklären. Es dauerte von 1905 an ein Jahrzehnt, bis diese Vorstellung akzeptiert war (1913 ging anlässlich der Empfehlung Einsteins für einen Sitz in der Preussischen Akademie der Wissenschaften ein Brief Planck's an das Preussische Erziehungsministerium, worin er schrieb: „... ist gelegentlich spekulativ wie bei der Lichtquantenhypothese ...").

Anwendung des Photoeffekts

Allgemein lässt sich der Photoeffekt zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Licht verwenden. Er wird in vielen technischen Geräten ausgenutzt:

1. Photodioden(Halbleiter); ortsempfindlich: CCD's (z.B. in Fernseh- oder, zunehmend, Stillbild-Kameras) **CMOS-cameras: Photodioden auf Si-wafer mit Verstärker und Adressierung für jeden Pixel.**
2. Photomultiplier; Empfindlichkeit bis zur Messung einzelner Photonen; exzellente Zeitauflösung (im Bereich $< 10^{-9}$ s);

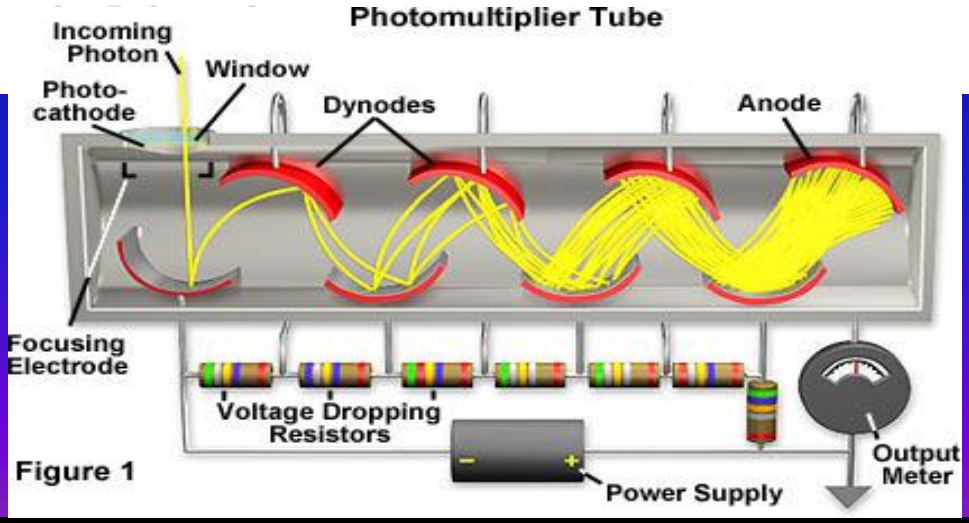
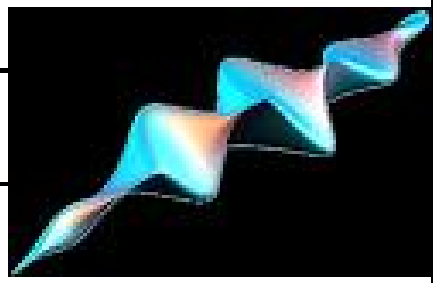


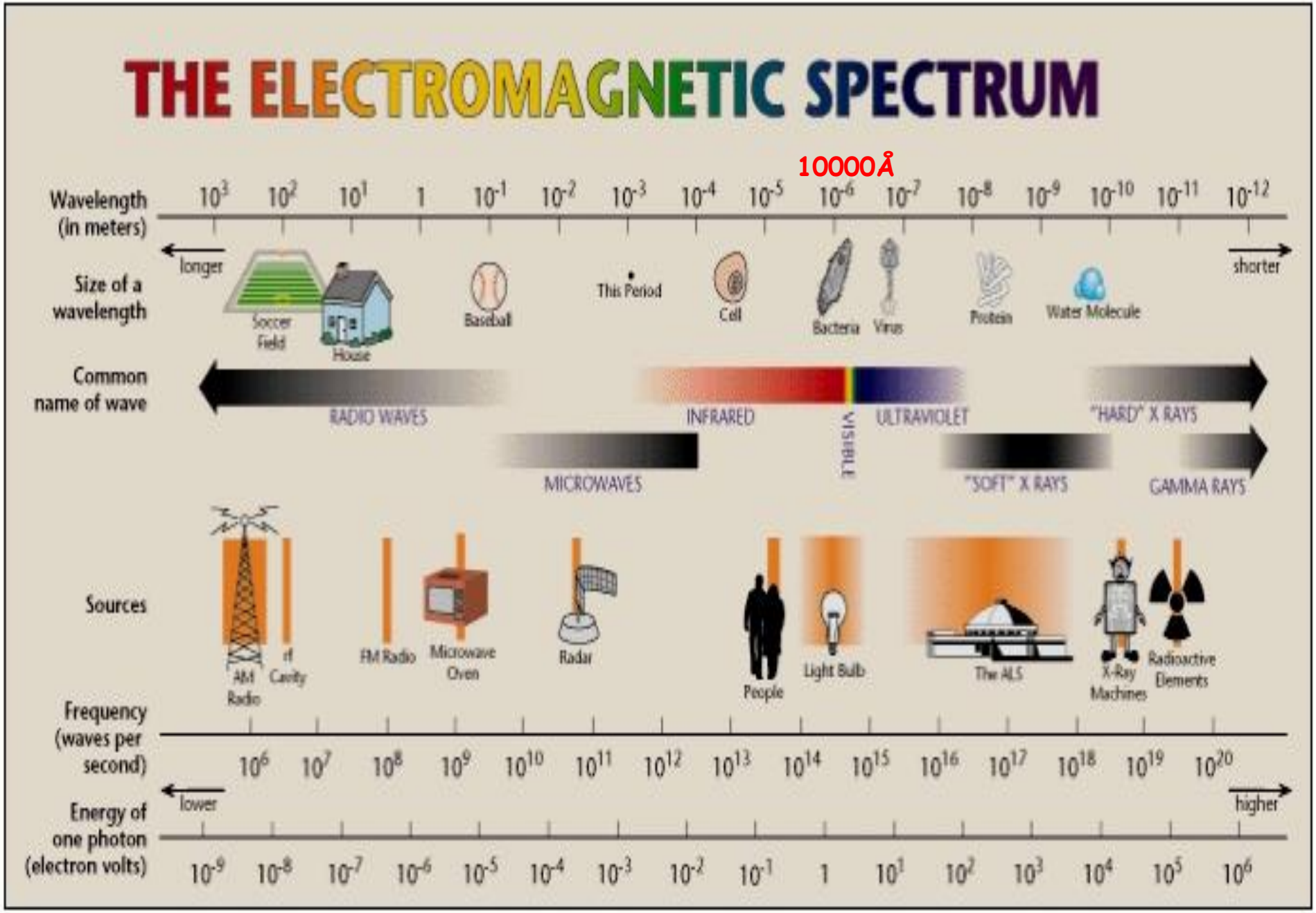
Figure 1

Eigenschaften des Photons

Energie	$h\nu$ (h= Plancksche Konstante = $6{,}6\times10^{-34}$ Js)
Impuls	$p=\frac{h\nu}{c}=\frac{h}{\lambda}$
Geschwindigkeit	c
Ruhemasse	0
Relativistische Masse	$m=\frac{E}{c^2}=\frac{h\nu}{c^2}=\frac{p}{c}$
Eigendrehimpuls (Spin)	$1\,\hbar=\frac{1h}{2\pi}$



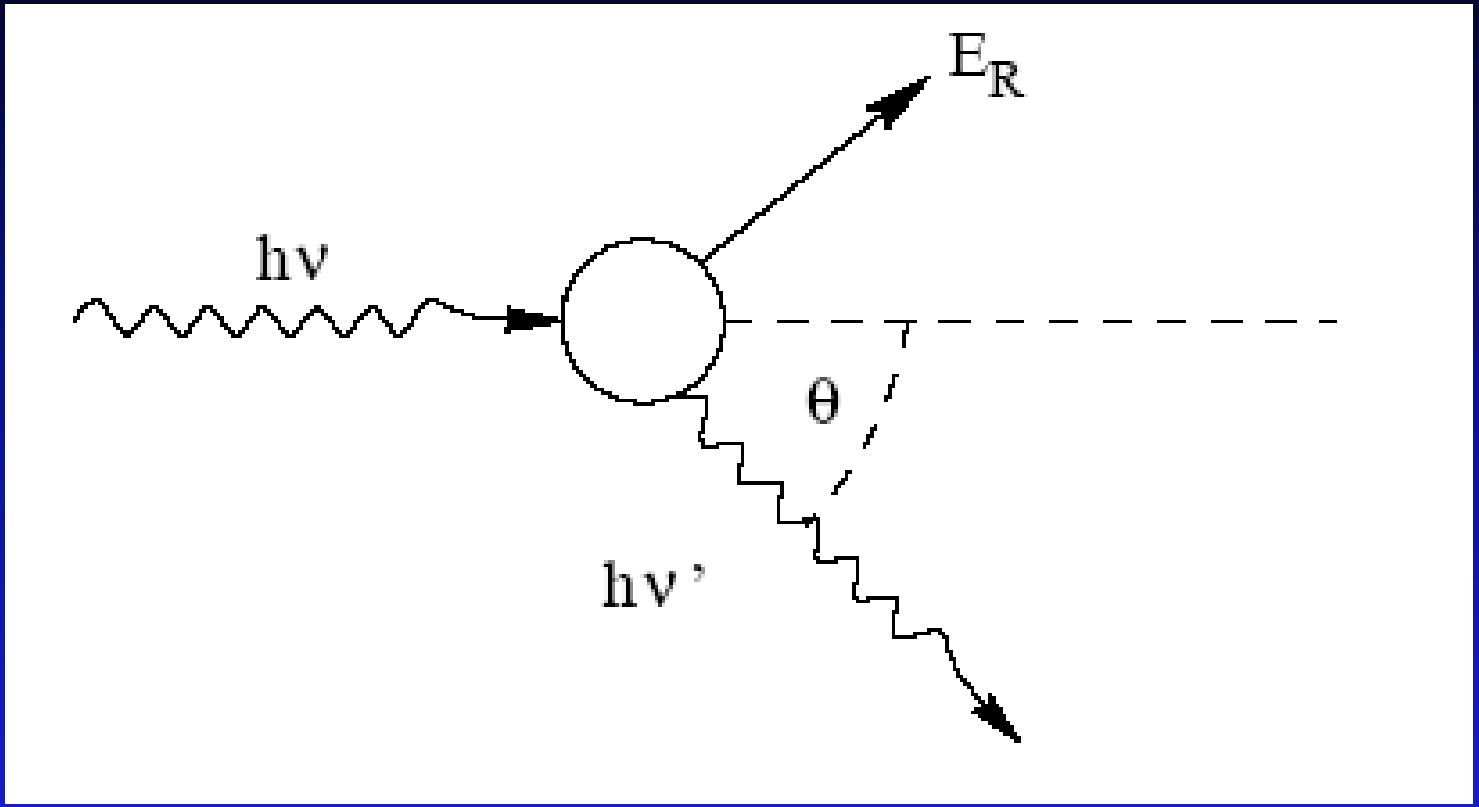
Das Photon ist das Energiequant der elektromagnetischen Wellen, d.h. Licht hat wie von Einstein postuliert nicht nur Wellencharakter, sondern auch Teilchencharakter mit den oben angegebenen Eigenschaften (Einstein bekam den Nobelpreis für den photoelektrischen Effekt und nicht wie gemeinhin angenommen für die Relativitätstheorie).


THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM
10000Å
Wavelength (in meters)
10^{3} 10^{2} 10^{1} 1 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12}
longer
shorter
Size of a wavelength
Soccer Field
House
Baseball
This Period
Cell
Bacteria
Virus
Protein
Water Molecule
Common name of wave
RADIO WAVES
INFRARED
VISIBLE
ULTRAVIOLET
"HARD" X RAYS
MICROWAVES
"SOFT" X RAYS
GAMMA RAYS
Sources
AM Radio
rf Cavity
FM Radio
Microwave Oven
Radar
People
Light Bulb
The ALS
X-Ray Machines
Radioactive Elements
Frequency (waves per second)
10^{6} 10^{7} 10^{8} 10^{9} 10^{10} 10^{11} 10^{12} 10^{13} 10^{14} 10^{15} 10^{16} 10^{17} 10^{18} 10^{19} 10^{20}
lower
higher
Energy of one photon (electron volts)
10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 1 10^{1} 10^{2} 10^{3} 10^{4} 10^{5} 10^{6}

3.2. Compton Streuung

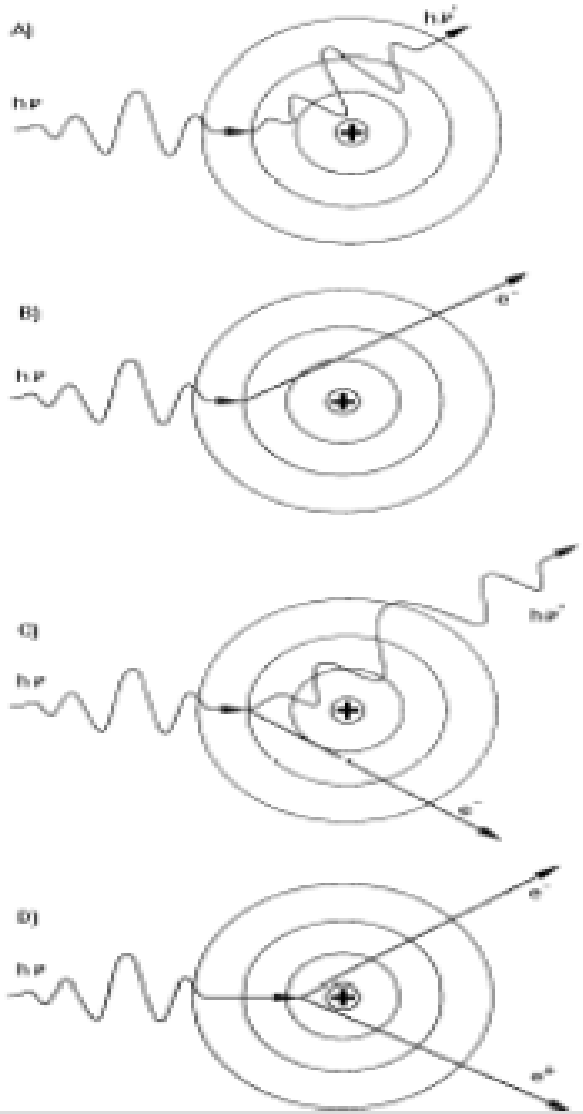
(=Streuung von Photonen an Elektronen)

Streuprozesse der Photonen



Allgemeine Darstellung eines Streuprozesses: wenn das Photon Teilchencharakter hat, soll es eine Impulsänderung erfahren, d.h. seine Frequenz (“Farbe”) ändern.

Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie



A) Kohärente Streuung

Thompson

Rayleigh

klassische Streuung

B) Photoeffekt

Teilchencharakter

C) Compton-Effekt

Teilchencharakter

D) Paarbildung

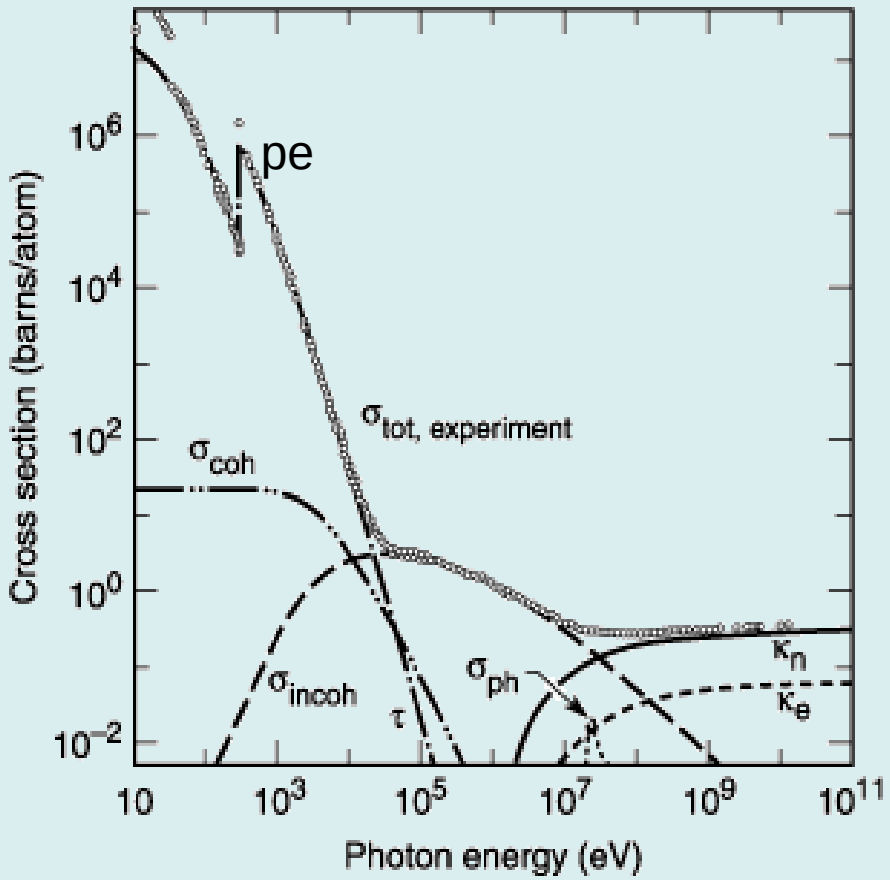
Energie->Masse

Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie

- unter 1 eV nur Wärmeentwicklung (Wärmestrahlung),
- 1 eV bis 100 keV Photoeffekt, Raleigh
- 50 keV bis 1 MeV Compton-Effekt,
- 1,022 bis 6 MeV Paarbildung,
- 2,18 bis 16 MeV Kernphotoeffekt.
- höhere Energien: Photodesintegration

Höhere Energie = höhere Frequenz, d.h. kleinere Wellenlänge oder bessere Auflösung

Wechselwirkung zwischen Photonen und Blei



Total photon cross section in carbon, as a function of energy, showing the contributions of different processes:

pe, atomic photo-effect (electron ejection, photon absorption);

coherent scattering (Rayleigh scattering—atom neither ionized nor excited);

incoherent scattering (Compton scattering off an electron);

κ_n pair production, nuclear field;
κ_e pair production, electron field; ,

ph: photonuclear absorption (nuclear absorption, usually followed by emission of a neutron or other particle). (courtesy of J. H. Hubbell.)

Thompson und Rayleigh-Streuung

Falls $h\nu$ vergleichbar wird mit $|E_B|$, kann die Bindung nicht länger vernachlässigt werden. Elektronen mit der Resonanzfrequenz ω_0 erfahren dann erzwungene Schwingungen mit der Amplitude

$$x = A \sin \omega t \quad \text{mit} \quad A \propto \frac{E_{x.0}}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2) + \delta^2 \omega^2}}$$

Entsprechend der obigen Betrachtung der Streustrahlung $\propto \overline{\ddot{p}^2} = e^2 \overline{\ddot{x}^2}$ ergibt sich dann

$$\sigma_{\text{Rayl}} \propto \left(\frac{\omega^4}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \delta^2 \omega^2} \right) \cdot \sigma_{\text{Thompson}}$$

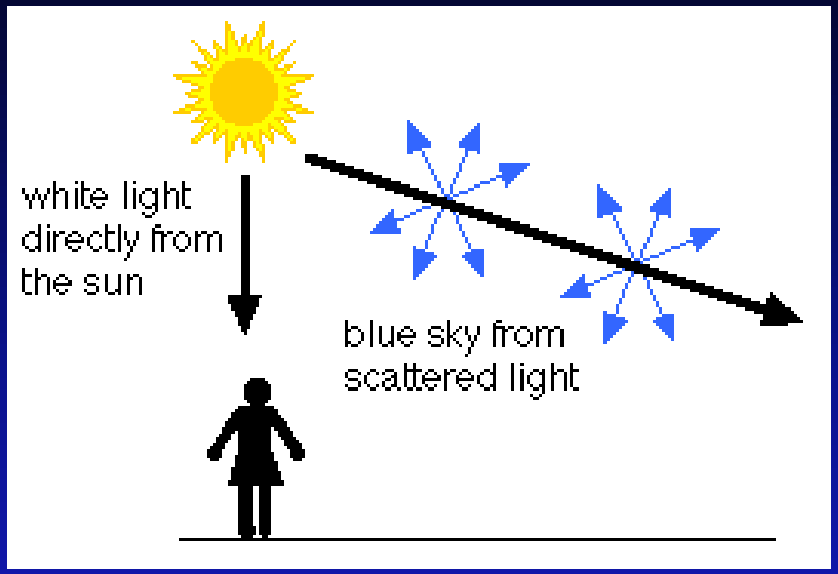
Grenzfälle:

a) $h\nu \gg E_B$, d.h. $\omega \gg \omega_0$ (bisher) $\Rightarrow \sigma \propto \frac{\omega^4}{\omega^4} = const$ $\Rightarrow$ Thompsonstreuung

b) $h\nu \ll E_B$, d.h. $\omega \ll \omega_0$ (neu) $\Rightarrow \sigma \propto \frac{\omega^4}{\omega_0^4}$ $\Rightarrow$ Rayleighstreuung

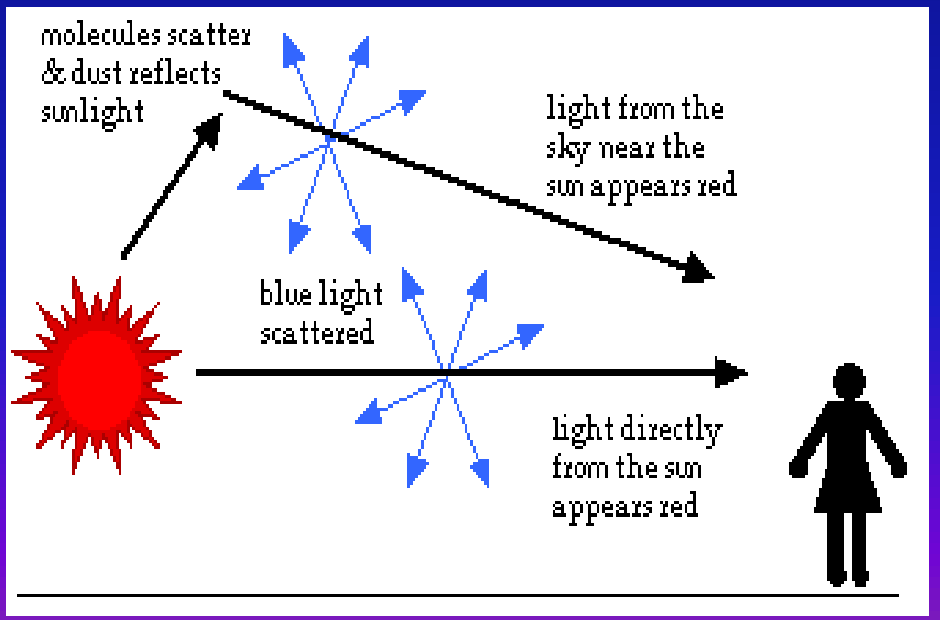


Warum ist der Himmel blau und Sonnenuntergang rot?



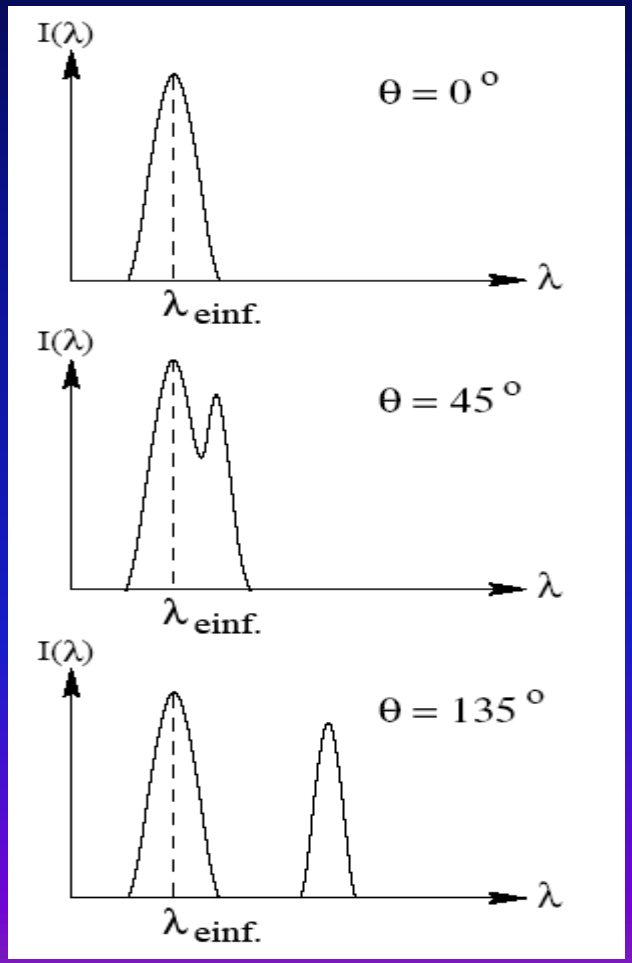
Rayleigh-Streuung regt Atome am stärksten an für blaues Licht, das auch wieder emittiert wird.

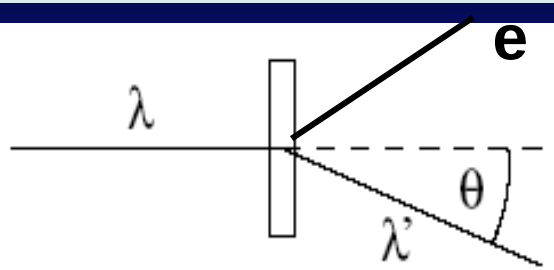
Abends wird blaues Licht durch Rayleigh-Streuung am stärksten absorbiert. Verunreinigungen nahe der Erde können durch Anregungen wunderschöne Farben beimischen



Compton-Streuung (reiner Quanteneffekt) (Thompson und Raleigh-Streuung klassisch)

Compton (1922): Streuexperimente mit Photonen im Röntgenbereich (20 keV) (E>Bindungsenergie der Elektronen)

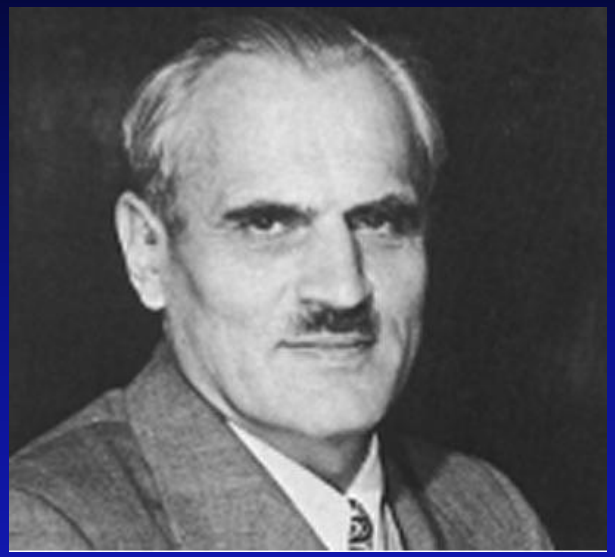


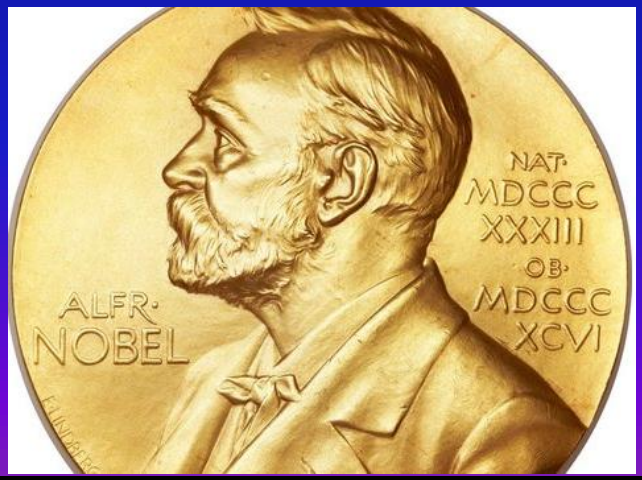


Gemessen wird: Streuwinkel und Energie (=hc/λ) des gestreuten Photons

Erste Beobachtung:
Aufteilung des Peaks der Streustrahlung bei großen Streuwinkeln in zwei getrennte Peaks.
Der konstante, nicht winkelabhängige Peak entspricht der schon behandelten Thompson-Streuung; der zweite, dessen Lage sich mit zunehmendem Winkel zu immer größeren Wellenlängen verschiebt, resultiert aus der Compton-Streuung.

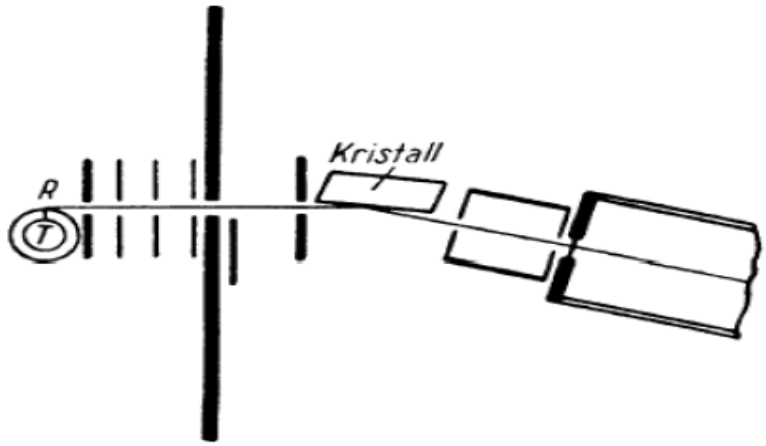
Compton: Nobelpreis 1927





- Prof. für Physik St. Louise und Chicago
- Untersuchte die Kernreaktion im natürlichen Uran und Plutonium
- Wellenlängenbestimmung von Gammastrahlen und Röntgenstrahlen
- Entdeckte 1923 den Compton- Effekt, mit dem ein eindeutiger Beweis für die korpuskulare oder Quantennatur des Lichtes erbracht wurde
- Nobelpreis für Physik zus. mit C. T. R. Wilson 1927

Experimentelle Anordnung



Versuchsanordnung von Compton
(Molybdänkathode *T*, Streuung am Graphit *R*,
Kristall als Wellenlängendetektor)

Oder mit hv=E=hc/λ

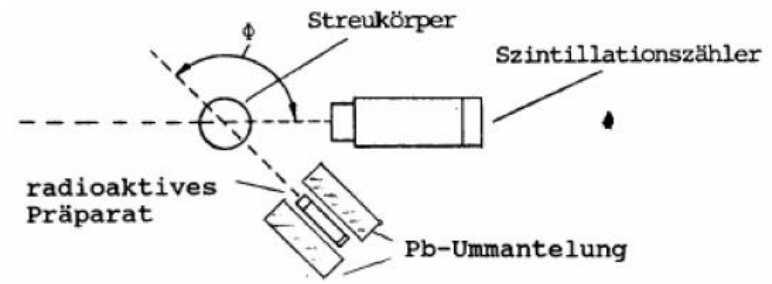
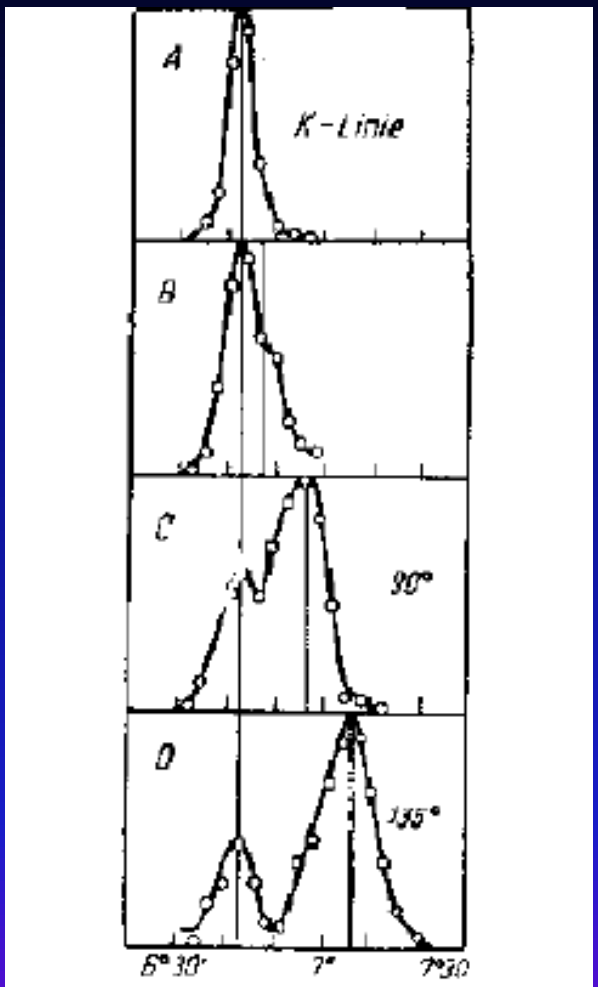
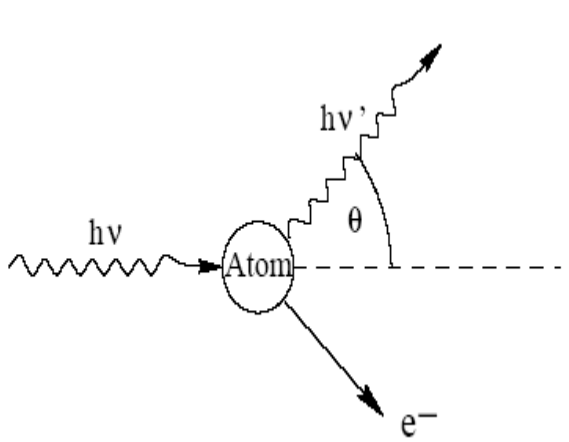


Abb.6 Versuchsanordnung zum Compton Effekt



Compton-Effekt bei der Streuung der K_α-Linie des Molybdäns

Deutung der “verschobenen” Compton-Strahlung



Wechselwirkung eines Quants mit einem „freien” Elektron, d.h. ein elastischer Stoß unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung. Im Gegensatz zum Photoeffekt verschwindet das Photon nicht, sondern es verliert nur Energie.

Impulserhaltung: $\vec{p}_\nu = \vec{p}_{\nu'} + \vec{p}_e$ **(1)**

Energieerhaltung: $m_e c^2 + h\nu = E_e + h\nu'$ **(2)**

rel. Energiegleichung für e^-: $0 = c^2 p_e^2 + m_e^2 c^4 - E_e^2$ **(3)**

Relativistisch, da kinetische Energie und Masse des Elektrons vergleichbar sind!

Lösung der E,p-Erhaltungssätze

rel. Energiegleichung für e^-: $\quad 0 = c^2 p_e^2 + m_e^2 c^4 - E_e^2$

(aus (1)) (aus (2))

$$\Rightarrow \quad 0 = c^2 \left(\vec{p}_\nu - \vec{p}_{\nu'}\right)^2 + m_e^2 c^4 - \left(m_e c^2 + h\left(\nu - \nu'\right)\right)^2 \qquad (4)$$

mit $\quad \left(\vec{p}_\nu - \vec{p}_{\nu'}\right)^2 = p_e^2 = p_\nu^2 + p_{\nu'}^2 - 2 p_\nu p_{\nu'} \cos\theta \quad$ (Cosinussatz)

Aus (4) $\quad h^2 \left(\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos\theta - \left(\nu - \nu'\right)^2\right) = 2 m_e c^2 h \left(\nu - \nu'\right)$

$$h\nu\nu' \left(1 - \cos\theta\right) = m_e c^2 \left(\nu - \nu'\right)$$

mit $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$ $\quad \dfrac{1}{\lambda\lambda'} \left(1 - \cos\theta\right) = \dfrac{m_e c}{h} \left(\dfrac{1}{\lambda} - \dfrac{1}{\lambda'}\right) = \dfrac{m_e c}{h} \cdot \dfrac{\lambda - \lambda'}{\lambda\lambda'}$

mit $\lambda' - \lambda = \Delta\lambda$

$$\boxed{\Delta\lambda = \lambda_c \left(1 - \cos\theta\right)}$$

Compton Wellenlänge $\lambda_c = h/m_e c$

Schlussfolgerung: Peakverschiebung Δλ als Fkt. von θ wird durch Energie-Impulserhaltung beschrieben ⇒ elektromagn. Strahlung hat Teilchencharakter bei Energien ab keV Bereich.

Diskussion der Compton-Streuung

1. $\Delta\lambda \propto \lambda_c$, unabhängig von λ, jedoch θ-abhängig.

   $\Delta\lambda$ immer >0, $\lambda' > \lambda$ bzw. $\nu' < \nu$. Die Energiedifferenz geht in das Elektron über.

   $\Delta\lambda$ enthält h; **der Comptoneffekt ist ein reiner Quanteneffekt.**

   Das ganze Photon wird an einem Elektron gestreut. Historisch brachte diese Erkenntnis den endgültigen Durchbruch der Quantenhypothese $E = h\nu$.

2. $\lambda_c = 2.43 \cdot 10^{-12}$ m entspricht (als Merkregel)

   a) der Wellenlänge eines Photons mit $h\nu = m_e c^2$,

   b) der „de-Broglie-Wellenlänge eines Elektrons mit der Geschwindigkeit c".

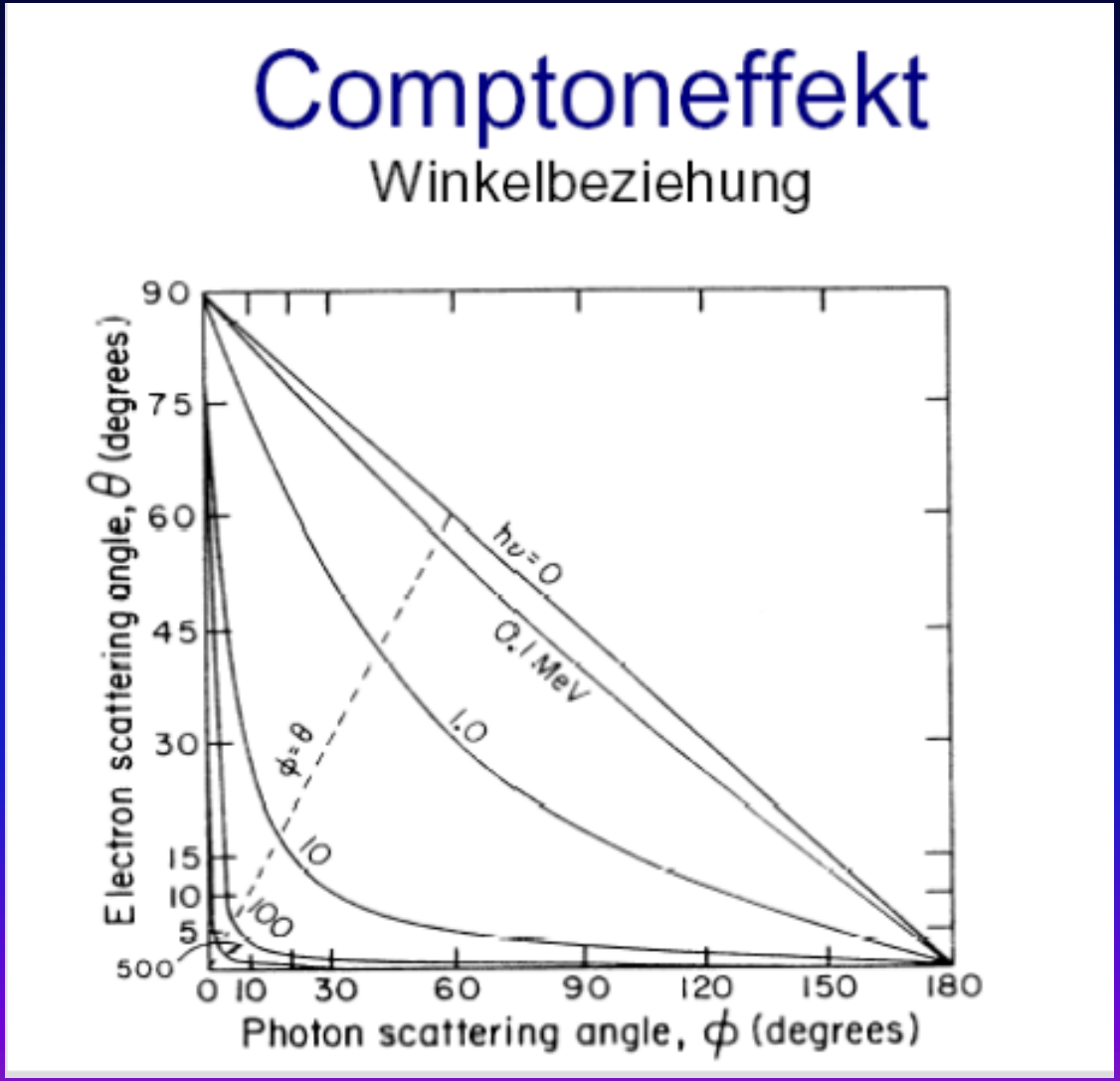
   Da $h/\lambda = h\nu/c = mc$

3. Sichtbares Licht: $\lambda \approx 400 \ldots 700\text{nm} \Rightarrow \Delta\lambda = 10^{-6}\lambda$. Dies ist schwer zu beobachten. Bei Röntgenstrahlung sind die Effekte jedoch (relativ gesehen) viel größer und daher leicht beobachtbar.

Z.B. E=1 keV-> λ=12Å -> $\Delta\lambda/\lambda$=0.8 %

Z.B. E=1 MeV-> λ=0.012Å -> $\Delta\lambda/\lambda$=80%

Korrelation der Winkelverteilungen



Relativistische Streuung

Eine genauere Behandlung unter Verwendung der relativistischen Wellenmechanik führt auf die „Klein-Nishina-Gleichung" (s. Lehrbücher). Für unpolarisierte Strahlung gilt:

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_e^2 \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 \left(\frac{\nu}{\nu'} + \frac{\nu'}{\nu} - \sin^2\theta\right)$$

Zum Mitnehmen

Die elektromagnetische Strahlung hat bei kurzen Wellenlängen Teilchencharakter, d.h. die Strahlung besteht aus Wellenpakete die bestimmte Energie und Impuls haben.

Experimentell wurde diese Quantisierung der e.m. Wellen beobachtet durch:

- **Photoeffekt**
- **Comptonstreuung**

die alle nur verstanden werden können, wenn die Lichtquanten oder Photonen eine

- **Energie $h\nu$**
- **Impuls $h\nu/c=h/\lambda$**
- **Masse $m=E/c^2=h\nu/c^2=p/c$**

besitzen.

Einteilung der Vorlesung

VL1. Einleitung
- Die fundamentalen Bausteine und Kräfte der Natur

VL2. Experimentelle Grundlagen der Atomphysik
- 2.1. Masse, Größe der Atome
- 2.2. Elementarladung, spezifische Ladung des Elektrons
- 2.3 Massenspektroskopie
- 2.4. Struktur der Atome, Rutherford-Streuversuch

VL3. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts I)
- 3.1. Photoeffekt
- 3.2. Comptoneffekt

VL4. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts II)
- 4.1. Gravitationseffekte des Photons
- 4.2. Temperaturstrahlung

VL5. Materiewellen (Welleneigenschaften von Teilchen)
- 5.1. Beugung und Interferenz von Elektronen
- 5.2. Materiewellen und Wellenpakete
- 5.3. Heisenbergsche Unschärferelation

Vorlesung 4: Das Photon

Roter Faden:

Eigenschaften des Photons

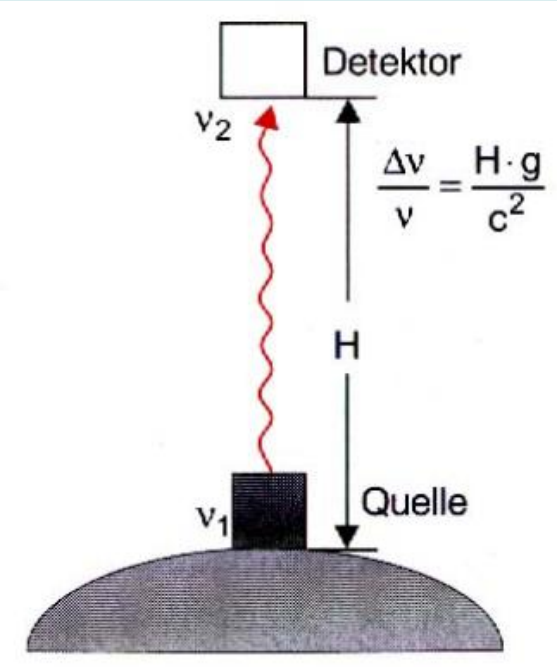
Photoeffekt
Comptonstreuung } **->VL4**
Gravitation
Plancksche Temperaturstrahlung } **->VL5**

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/
Teilweise benutzte Skripte:
http://www.wmi.badw-muenchen.de/E23/lehre/skript/
http://www.ifp.tuwien.ac.at/institut/lva/skripten/

4.1. Gravitationseffekte des Photons

Gravitationseffekt beim Photon

Das Photon hat eine relativistische Masse $m = E/c^2 = h\nu/c^2$ und empfindet dementsprechend eine Gravitationskraft, die sich als Rotverschiebung (oder Blauverschiebung bei "fallendem" Photon) im Gravitationsfeld bemerkbar macht.



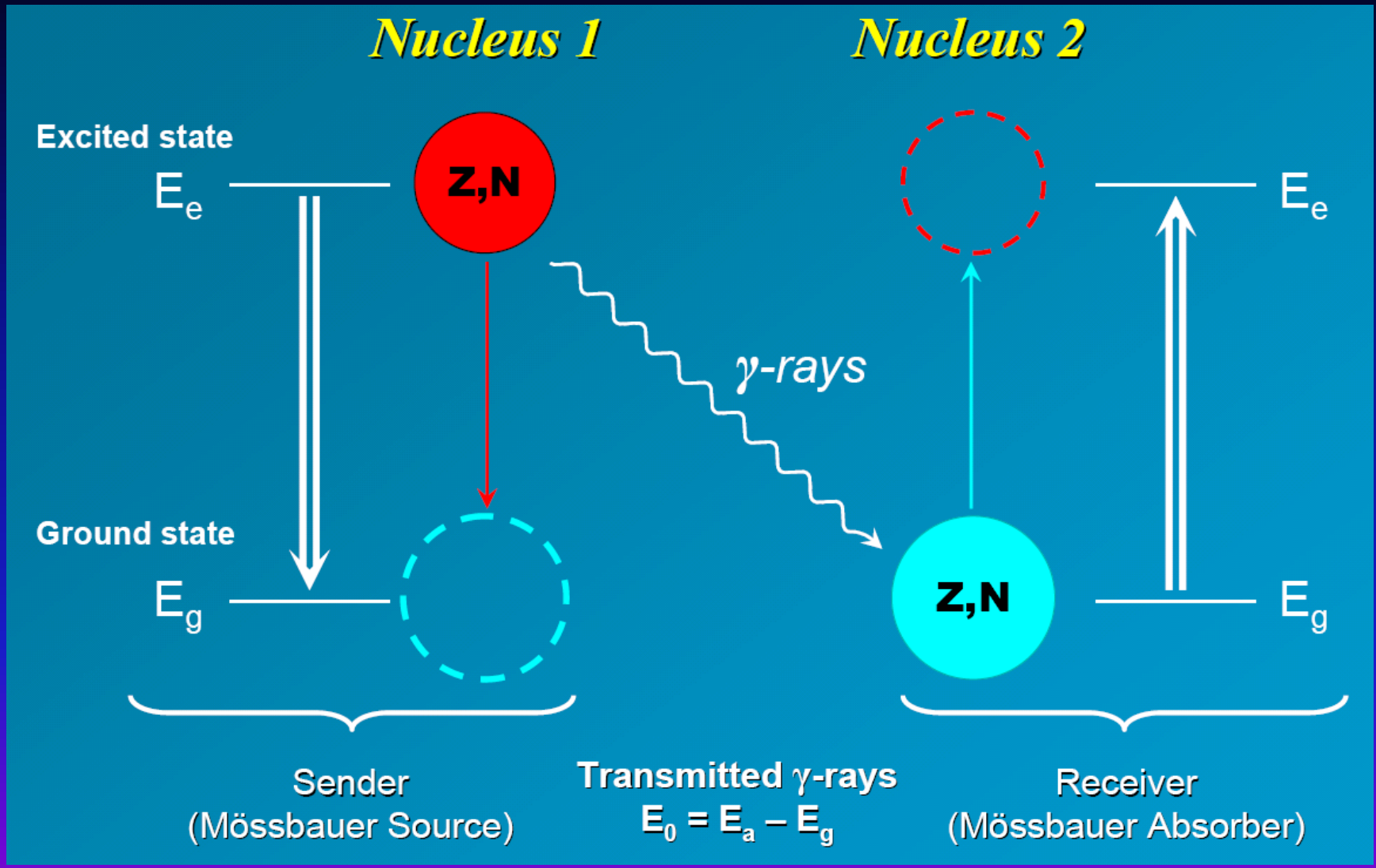
Diese Rotverschiebung wurde im berühmten Experiment von Pound und Repka (1960) nachgewiesen: durch Gravitation verliert ein Photon bei der Höhe H nach Newtonscher Mechanik die Energie

$mgH = h\Delta\nu$ und mit Photonmasse $m=h\nu/c^2$

folgt $\boxed{\Delta\nu/\nu = gH/c^2}$

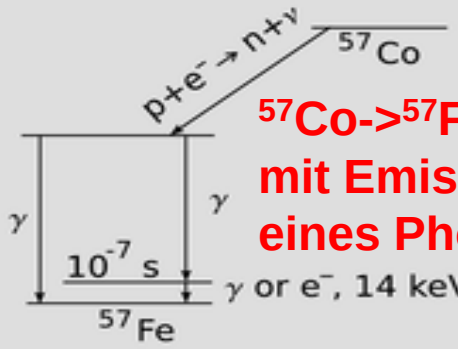
Effekte jedoch sehr klein ($\Delta\nu/\nu \approx 4.10^{-15}$ für H=45m).
Trick: benutze Mössbauer-Effekt um Frequenzverschiebungen sehr genau zu messen.(PS. Korrekte Beschreibung nach der Allgemeinen Relativitätstheorie ergibt für kleine Δv die gleiche Antwort)

Mössbauer Effekt (Nobelpreis 1961)

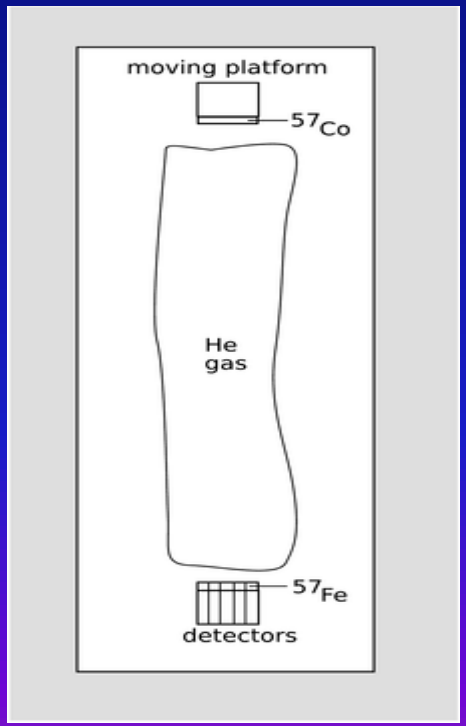


/tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_mathematik_und_naturwissenschaften/fachrichtung_physik/ifp/methoden/mb_spek/mb-effekt-guetlich.png

Pound-Repka Versuch zur gravitativen Rotverschiebung der e.m. Strahlung



^{57}Co->^{57}Fe mit Emission eines Photons



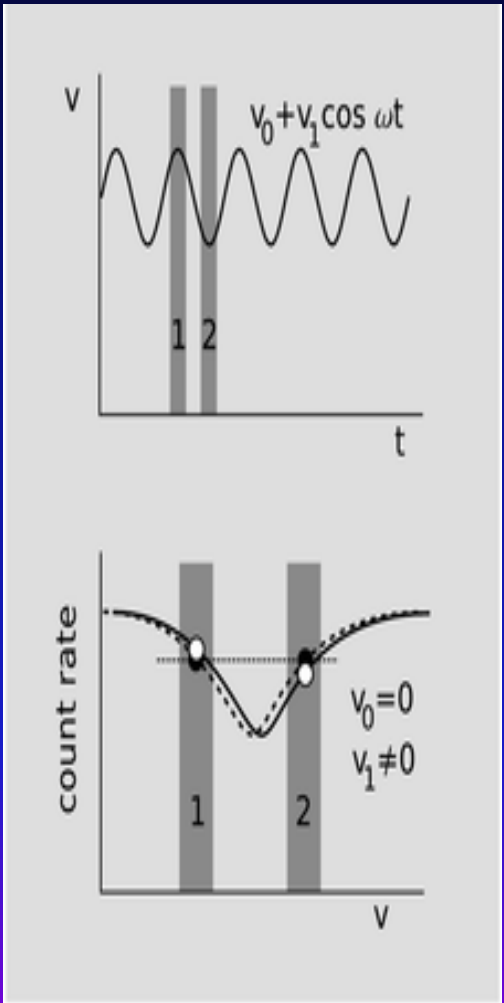


Pound und Repka oben und unten im Turm

Pound und Repka benutzten die Schärfe der Mössbauer Linien um die sehr kleine Rotverschiebung der Photonen im Gravitationsfeld ($\Delta\nu/\nu \approx 10^{-15}$) in 1959 nachzuweisen durch den Abstand zwischen Quelle und Eisenabsorber bis zu 2x22 m zu variieren.

http://www.lightandmatter.com/html_books/genrel/ch01/ch01.html#eg:pound-rebka

Pound-Repka Versuch zur gravitativen Rotverschiebung der e.m. Strahlung



Geschwindigkeit der Quelle wird sinusförmig variiert.

Photondetektoren (NaI Szintlllator) messen Photonrate als Fkt. der Geschwindigkeit der Quelle. Wenn die Dopplerverschiebung Gravitationsverschiebung ausgleicht, werden Photonen absorbiert in Fe Folie und nimmt die Zählrate ab.

Exp. beweist, dass für Photon gilt:

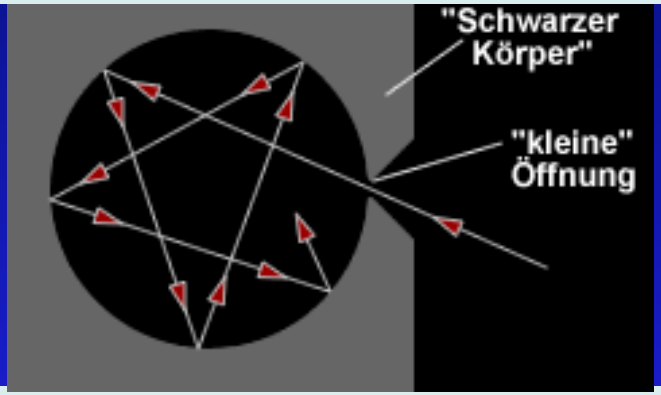
$$m=E/c^2=h\nu/c^2$$

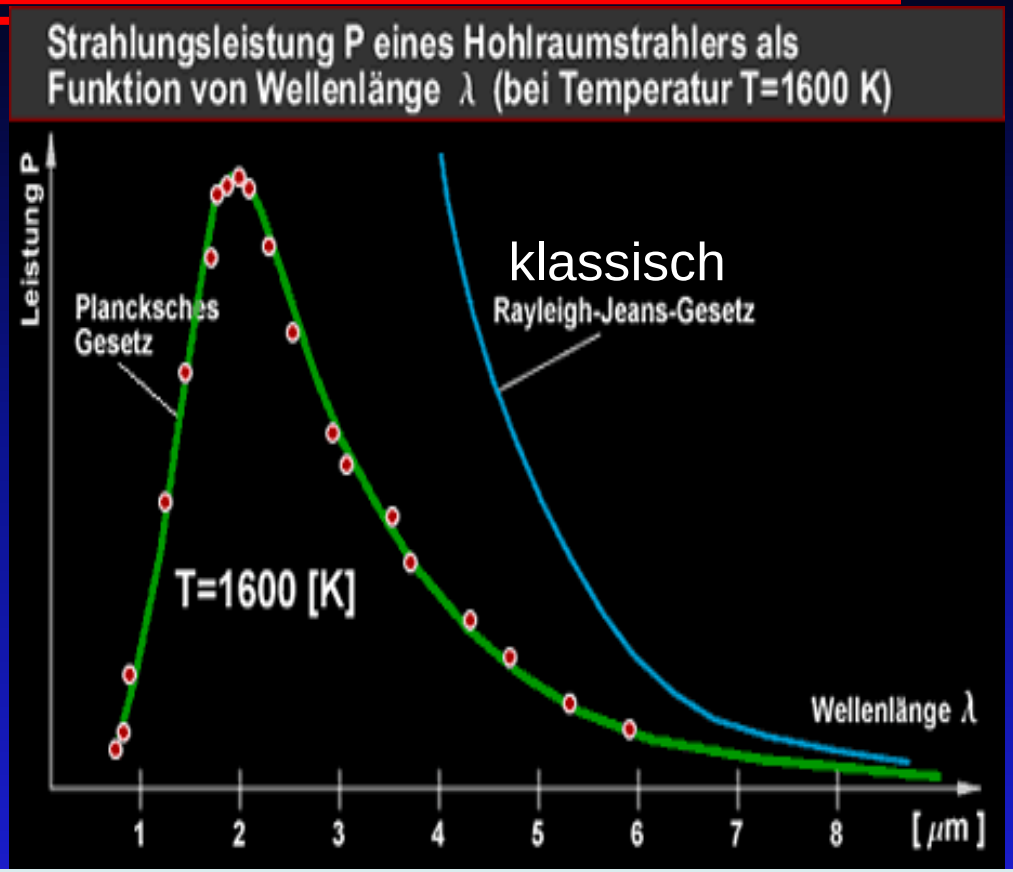
http://www.lightandmatter.com/html_books/genrel/ch01/ch01.html#eg:pound-rebka

4.2. Temperaturstrahlung

Temperaturstrahlung oder Hohlraumstrahlung oder Schwarzkörperstrahlung

Strahlung eines sogenannten 'Schwarzen Körpers' ist nichts anderes als ein System, das sämtliche einfallende Strahlung absorbieren soll. Am nähesten kommt man diesem Idealfall mit einem Hohlraumstrahler, der ungefähr so aussieht:





Die austretende Strahlung ist unabh. vom Material und hat ein Maximum bei einer Wellenlänge, das - wie Wilhelm Wien zeigen konnte – bei 2.898[μm]/T[K] liegt. D.h. je größer die Temperatur des schwarzen Körpers ist, desto weiter verschiebt sich das Maximum zu *kleineren* Wellenlängen hin. Das ist das Wiensche Verschiebungsgesetz. Klassisch nicht erklärbar, siehe Kurve.

Rayleigh-Jeans Gesetz

Die Spektralverteilungsfunktion lässt sich nach der klassischen Thermodynamik relativ einfach berechnen. Als Ergebnis erhält man die Gleichung von Rayleigh-Jeans:

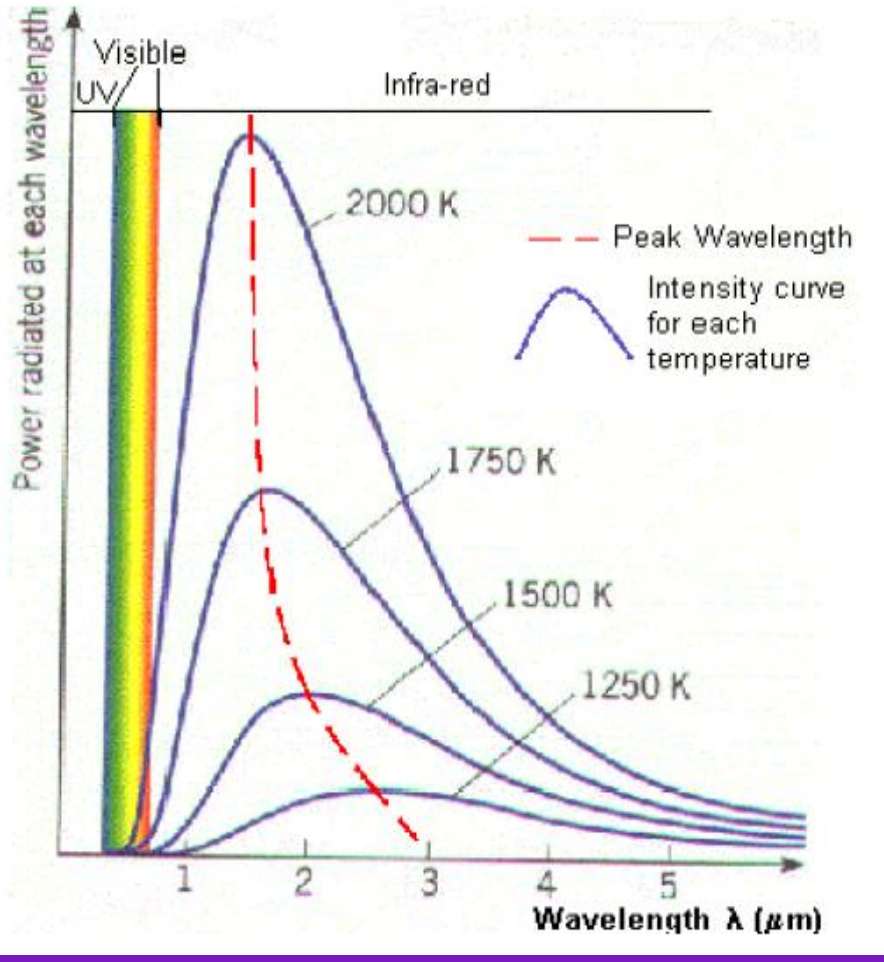
$$P(\lambda, T) = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4}$$

k_B ist dabei die Boltzmannkonstante. Im vorigen Diagramm ist das als blaue Kurve dargestellt. Man sieht, dass diese Beziehung nur bei großen Wellenlängen halbwegs vernünftig mit der Spektralfunktion übereinstimmt. Je kleiner die Wellenlängen werden, desto deutlicher weicht die Rayleigh-Jeans-Kurve von der 'richtigen' Verteilung ab. Da λ im Nenner steht, strebt dieser Wert gegen unendlich, wenn λ gegen 0 geht, was man auch als 'Ultraviolettkatastrofe' bezeichnet hat.

Schwarzkörperstrahlung nach Planck (ohne UV-Kat.)

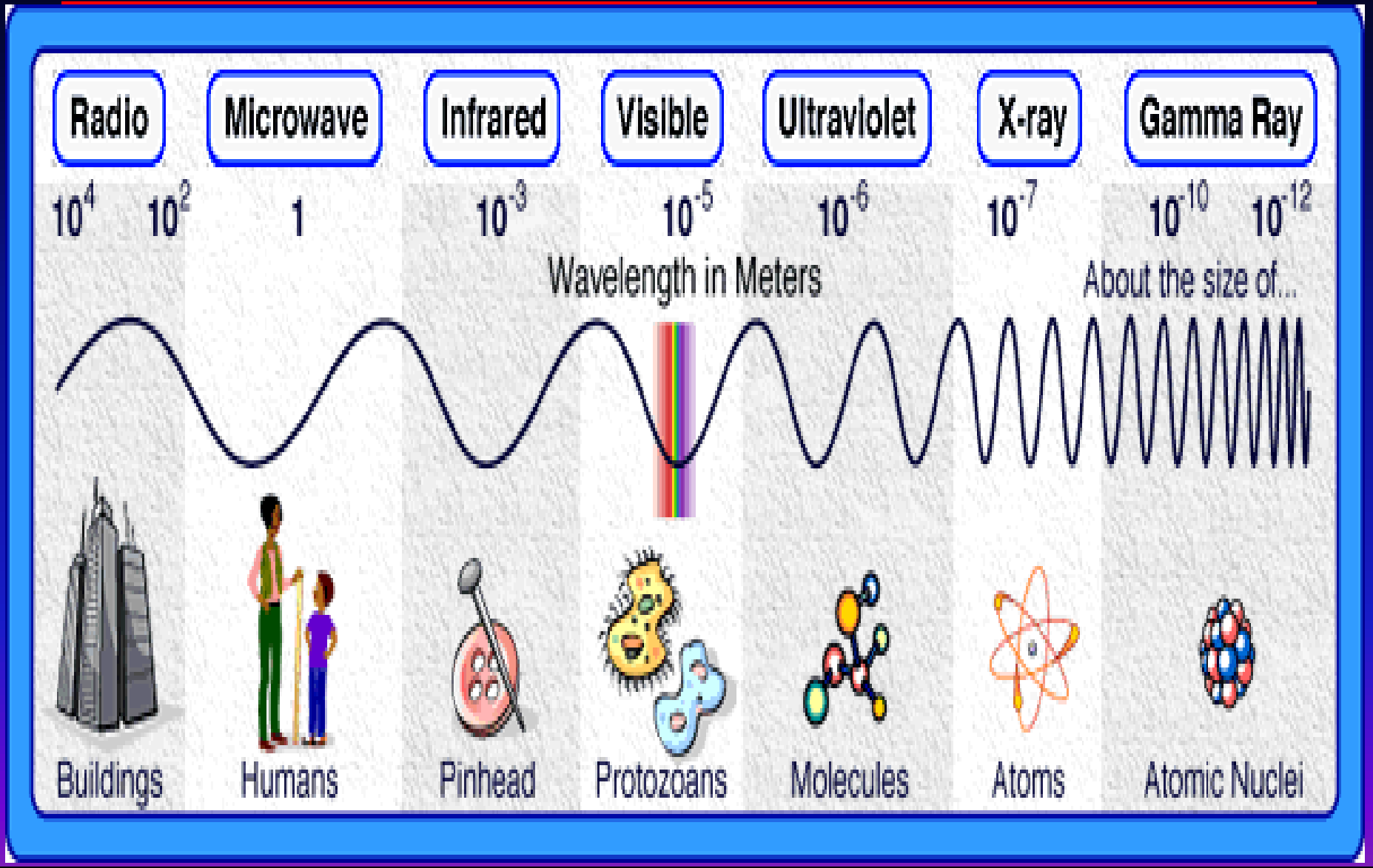
- Die Charakteristik der Schwarzkörperstrahlung ist nur von der Temperatur an der Oberfläche des Strahlers abhängig.
- Stefan-Boltzmann: **Energiedichte ~ T^4**
- Wien: $\lambda_{max} T = \text{const} = 2{,}898\ 10^{-3}\ \text{mK}$.
- Plancksche Intensitätsverteilung:

$$I(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$



Für große Wellenlängen: $\exp(hc/\lambda kT) = 1 + hc/\lambda kT$, d.h. $I \propto 1/\lambda^4$, wie vom klassischen Rayleigh–Jeans Gesetz erwartet

Das elektromagnetische Spektrum





Aus Planck's Nobelpreis Rede

Eventually after some weeks of the hardest work of my life, light entered the darkness, and a new inconceivable perspective opened up before me. ...
Because [a constant in the radiation law] represents the product of energy and time ... I described it as the elementary quantum of action. ... As long as it was looked on as infinitely small ... everything was fine; but in the general case, however, a gap opened wide somewhere or other, which became more striking the weaker and faster the vibrations considered. Either the quantum of action was a fictional quantity, then the whole deduction of the radiation law was essentially an illusion or the derivation of the radiation law was based on a sound physical conception. In this case the quantum of action must play a fundamental role in physics, and here was something completely new, never heard of before, .. My futile attempts to put the elementary quantum of action into the classical theory continued for a number of years and they cost me a great deal of effort.

Herleitung der Planckschen Strahlungsformel nach Einstein

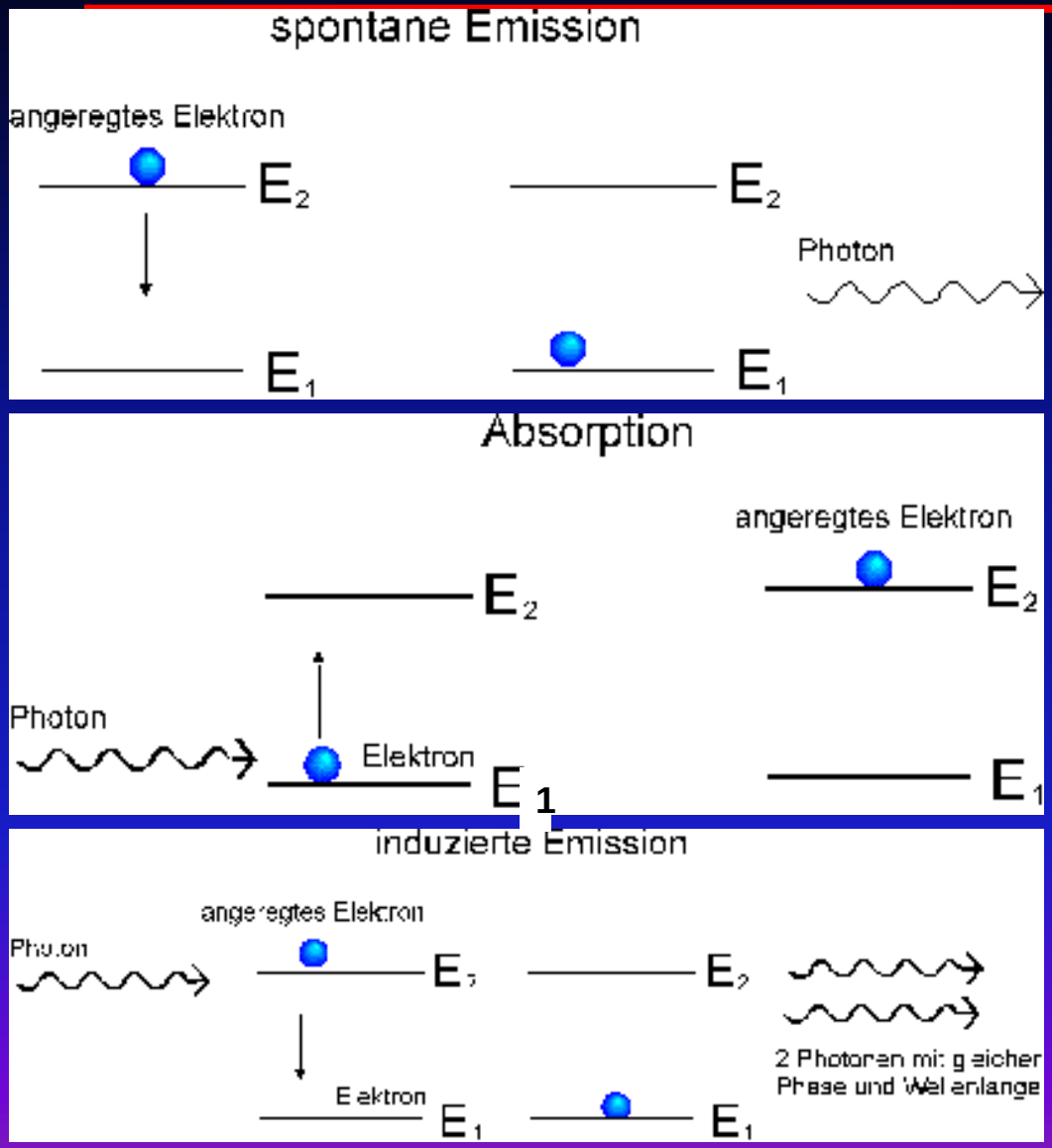
Planck erklärte seine Formel durch die Annahme, dass die Wellen in einem Hohlraum sich verhalten wie harmonische Oszillatoren, die nur diskrete Energiewerte E=nhv annehmen können und bei diesen Energien Strahlung absorbieren und emittieren.

Einstein konnte in 1917, nach der Entdeckung der Photonen und die Quantisierung der Energieniveaus der Atome die Plancksche Strahlungsformel relativ einfach herleiten.
Es gibt folgende Möglichkeiten für die Strahlung:

a) Spontane Emission nach einem niedrigen Niveau unter Aussendung eines Photons (unabh. von Strahlungsdichte)
b) Absorption eines Photons ($\propto$ Photonendichte) und Übergang nach einem höheren Niveau
c) Induzierte Emission ($\propto$ Photonendichte) und Übergang nach einem höheren Niveau

Nur nach dieser Verknüpfung von Photoeffekt, Comptonstreuung, Bohrsche Atommodell und Plancksche Strahlungsformel wurde Plancks Quantenhypothese akzeptiert. Er gilt als Gründer der Quantenmechanik.

Bildliche Darstellung der möglichen Übergangen bei Schwarzkörperstrahlung



$$dN_{21} = A_{21} N_2 dt$$

N_1, N_2 sind die Besetzungszahlen

$$dN_{12} = B_{12} u(\nu)\, N_1 dt,$$

$u(\nu)$ = Dichte der Photonen;

A_{21}, B_{21}, B_{12} sind die Einsteinkoeffizienten

$$dN_{21} = B_{21}\, u(\nu) N_2 dt$$

Herleitung der Planckschen Streuformel nach Einstein

Induzierte Emission: $dN_{21} = B_{21}\, u(\nu) N_2 dt$

Spontane Emission: $dN_{21} = A_{21} N_2 dt$ (unabhängig von der Dichte der Photonen)

Im thermischen Gleichgewicht: $dN_{12} = dN_{21}$ oder $\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}u(\nu)}{A_{21}+B_{21}u(\nu)}$ (1)

Im thermischen Gleichgewicht sind die Besetzungszahlen auch durch die Boltzmann-Statistik gegeben: $\frac{N_2}{N_1} = \frac{\exp(\frac{-E_1}{kT})}{\exp(\frac{-E_2}{kT})}$ (2)

Aus (1) + (2) = (3):

$$\boxed{u(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12}\exp(\frac{h\nu}{kT}) - B_{21})}}$$

Randbedingungen:

- $T \to \infty$ ergibt $u(\nu) \to \infty$. Nach (3) kann $u(\nu)$ nur ∞ werden

$$\boxed{B_{12} = B_{21}}$$

- Bei kleinen Frequenzen : $u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} kT$ (RJ-Gesetz), dann gilt:
  $u(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12}} \frac{kT}{h\nu} \to \left| \frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \right|$ (4)

Aus (3) und (4) :

$$\boxed{u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1}}$$

Zusammenfassung

Im Einheitsvolumen und dem Frequenzintervall $(\nu, \nu + \mathrm{d}\nu)$ sind

$$n_\gamma(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{c^3}\frac{\nu^2 \mathrm{d}\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{5.3}$$

Photonen der Energie $h\nu$ enthalten. Zur Herleitung dieser Formel sei auf die Thermodynamik und Quantenmechanik verwiesen. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts brauchte man dazu übrigens 40 Jahre. Erstaunlicherweise hängt Plancks Formel von lediglich einer Variablen, der Temperatur T ab. Der Peak des Energiespektrums von Photonen im thermischen Gleichgewicht liegt bei

$$\nu_{max} \approx 6 \times 10^{10} T, \tag{5.4}$$

wenn ν in Hertz und T in Kelvin gegeben sind.

Die Gesamtzahl der Photonen im Einheitsvolumen, die *Anzahldichte* N_γ ist gegeben durch

$$N_\gamma = \int_0^\infty n_\gamma(\nu)\mathrm{d}\nu \approx 1.202\frac{2}{\pi^2}\left(\frac{kT}{c\hbar}\right)^3. \tag{5.5}$$

Da jedes Photon der Frequenz ν die Energie $h\nu$ trägt, ist die Gesamtenergiedichte der Strahlung durch das *Stefan-Boltzmann-Gesetz*

$$\epsilon_\gamma = \int_0^\infty h\nu n_\gamma(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{\pi^2}{15}\frac{k^4T^4}{\hbar^3c^3} \equiv aT^4 \tag{5.6}$$

Wiensches Verschiebungsgesetz

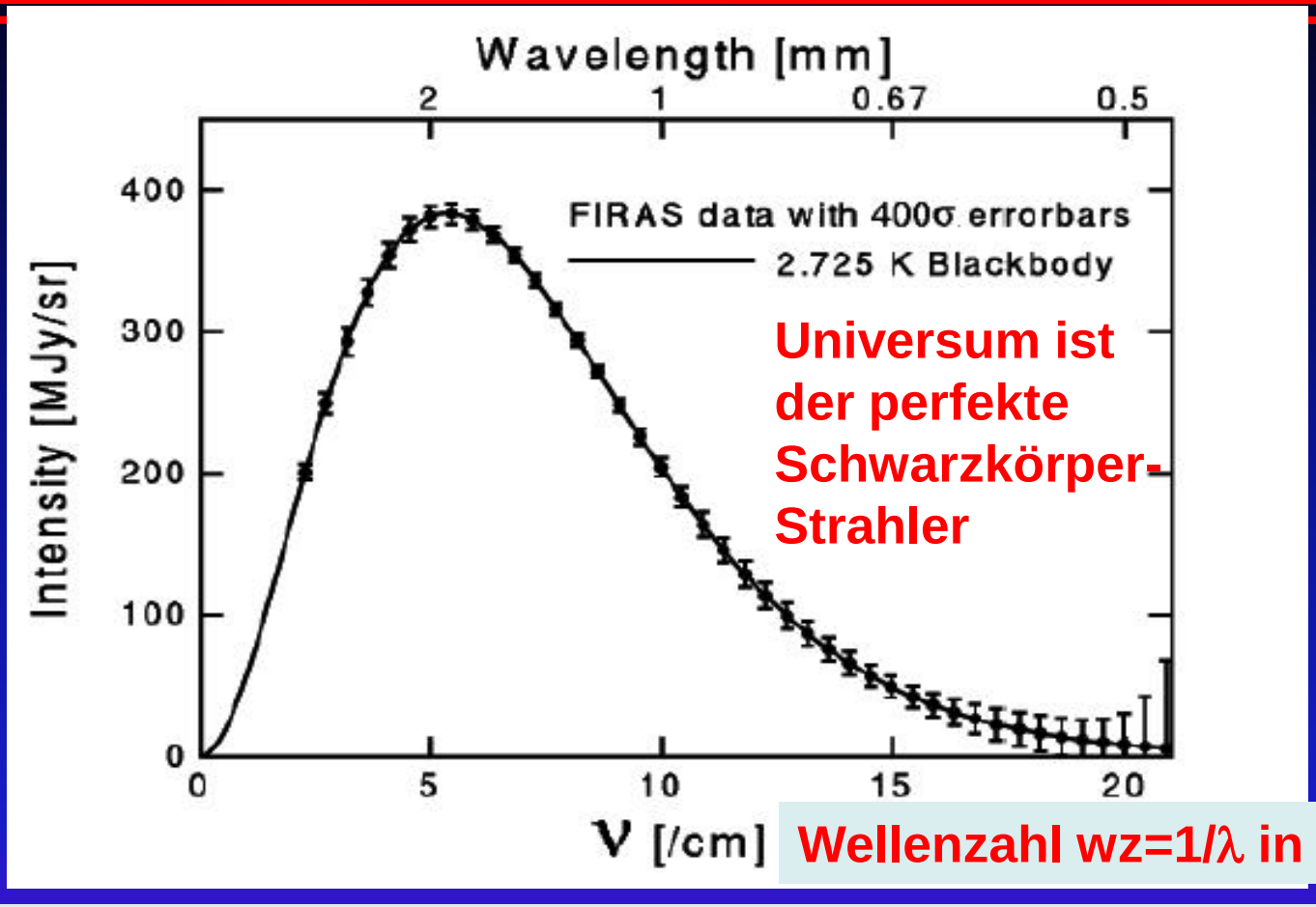
Durch Differenzieren der Plank'schen Verteilung:

$$\frac{T}{\nu_{\max}} = const.$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\lambda_{\max} \cdot T = const = 2.9 \cdot 10^{-3}[\mathrm{m} \cdot \mathrm{K}]} \qquad \text{Wien'sches Verschiebungsgesetz}$$

Beispiel: Oberflächentemperatur der Sonne etwa 5500 K, zugehörige Wellenlänge $\lambda_{\max}$ 530 nm (im Grünen)

Temperatur unseres Universums aus der kosmischen Hintergrundstrahlung

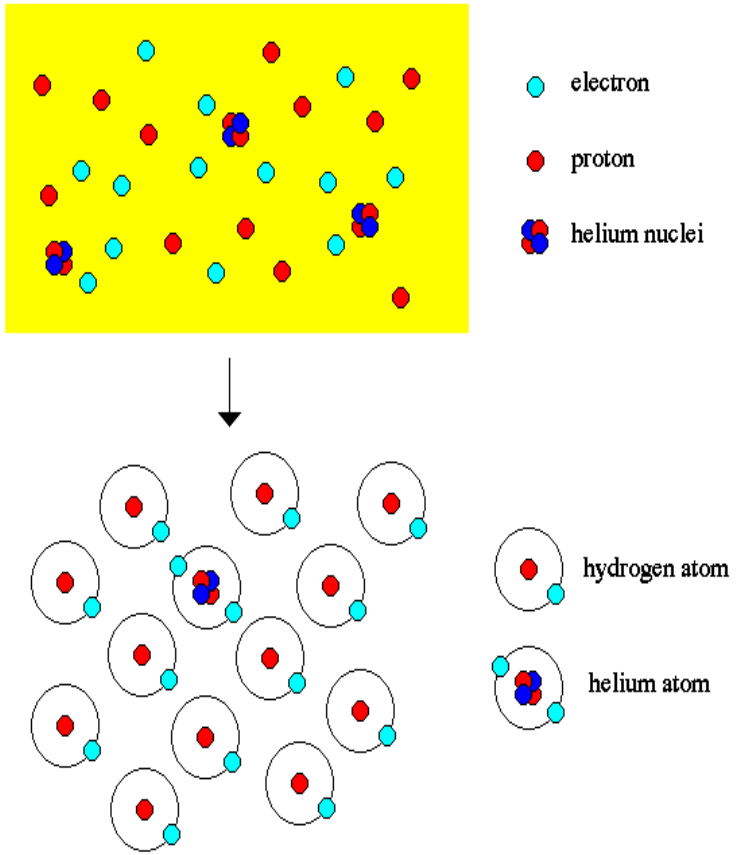


T = 2.728 ± 0.004 K ⇒ Dichte der Photonen 412 pro cm³
Wellenlänge der Photonen ca. 1,5 mm, so dichteste Packung
ca. (10 mm / 1.5 mm)³ = ca. 300/cm³, so 400 sind viele Photonen/cm³

Entstehung der 3K kosmischen Hintergrundstrahlung
Cosmic Microwave Background (CMB))

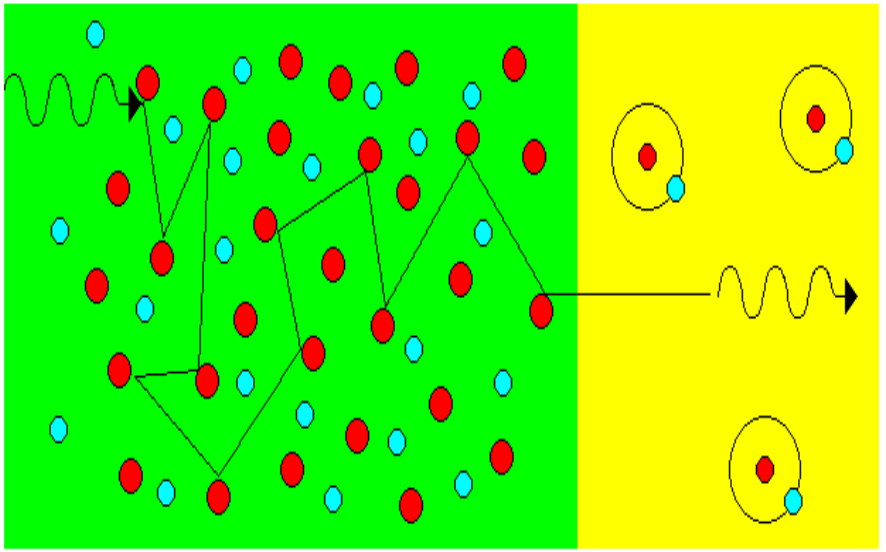
Recombination

As the Universe expands and cools, protons and electrons combine to form hydrogen (the most abundant element). And helium nuclei combine with electrons to form helium atoms. This process is called recombination.



Last Scattering Epoch

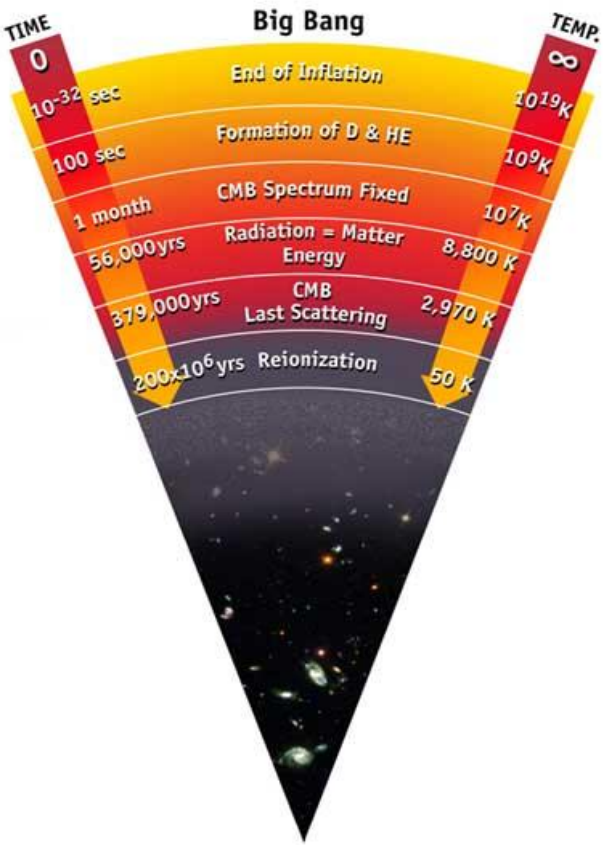
As the Universe cooled, the free electrons and protons could finally bond togther to form hydrogen atoms. At the same time, the Universe went from a rich plasma to a gas of neutral hydrogen.



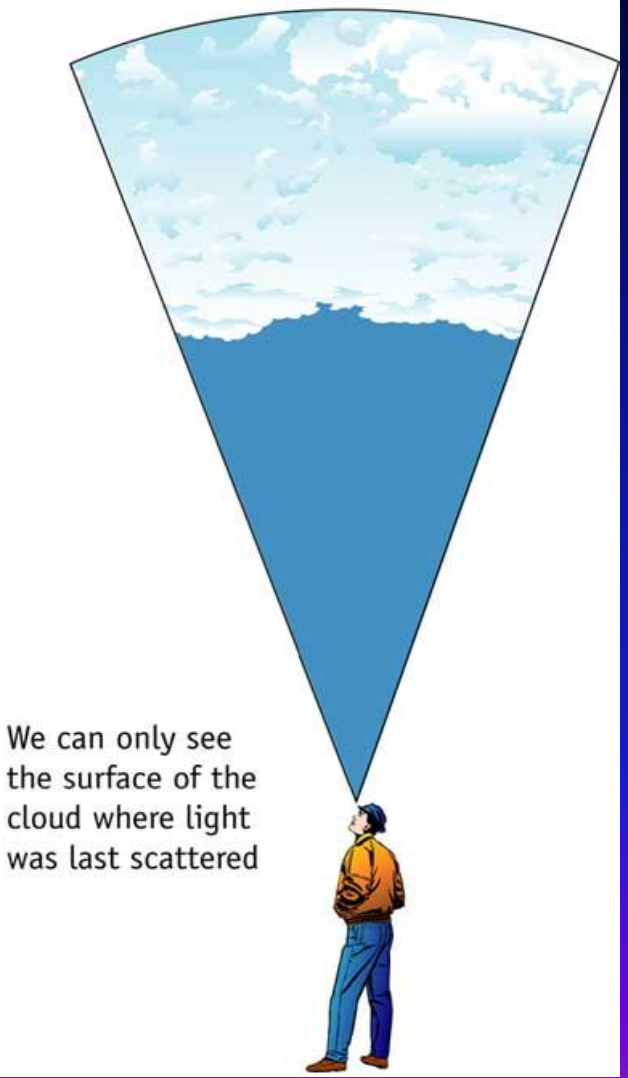
hydrogen plasma atomic hydrogen

In a plasma, the mean free path of a photon is very short. In a gas of atomic hydrogen, the mean free path is very long, as long as the size of the Universe. Thus, the transition from the early plasma to atomic hydrogen is the epoch of last scattering, the point in time when the photons became free to travel without hindrance.

Last Scattering Surface (LSS)



The cosmic microwave background Radiation's "surface of last scatter" is analogous to the light coming through the clouds to our eye on a cloudy day.



Entdeckung der CMB von Penzias und Wilson in 1965



The Horn Antenna at Bell Telephone Laboratories in Holmdel, New Jersey, was constructed in 1959 to support Project Echo--the National Aeronautics and Space Administration's passive communications satellite project. [1]

The antenna is 50 feet in length with a radiating aperture of 20 x 20 feet and is made of aluminum. The antenna's elevation wheel is 30 feet in diameter and

Penzias and Wilson found isotropic noise in antenna. Dicke et al. told them, this is the CMB!

A MEASUREMENT OF EXCESS ANTENNA TEMPERATURE AT 4080 Mc/s

Measurements of the effective zenith noise temperature of the 20-foot horn-reflector antenna (Crawford, Hogg, and Hunt 1961) at the Crawford Hill Laboratory, Holmdel, New Jersey, at 4080 Mc/s have yielded a value about 3.5° K higher than expected. This excess temperature is, within the limits of our observations, isotropic, unpolarized, and free from seasonal variations (July, 1964–April, 1965). A possible explanation for the observed excess noise temperature is the one given by Dicke, Peebles, Roll, and Wilkinson (1965) in a companion letter in this issue.

The total antenna temperature measured at the zenith is 6.7° K of which 2.3° K is due to atmospheric absorption. The calculated contribution due to ohmic losses in the antenna and back-lobe response is 0.9° K.

We are grateful to R. H. Dicke and his associates for fruitful discussions of their results prior to publication. We also wish to acknowledge with thanks the useful comments and advice of A. B. Crawford, D. C. Hogg, and E. A. Ohm in connection with the problems associated with this measurement.

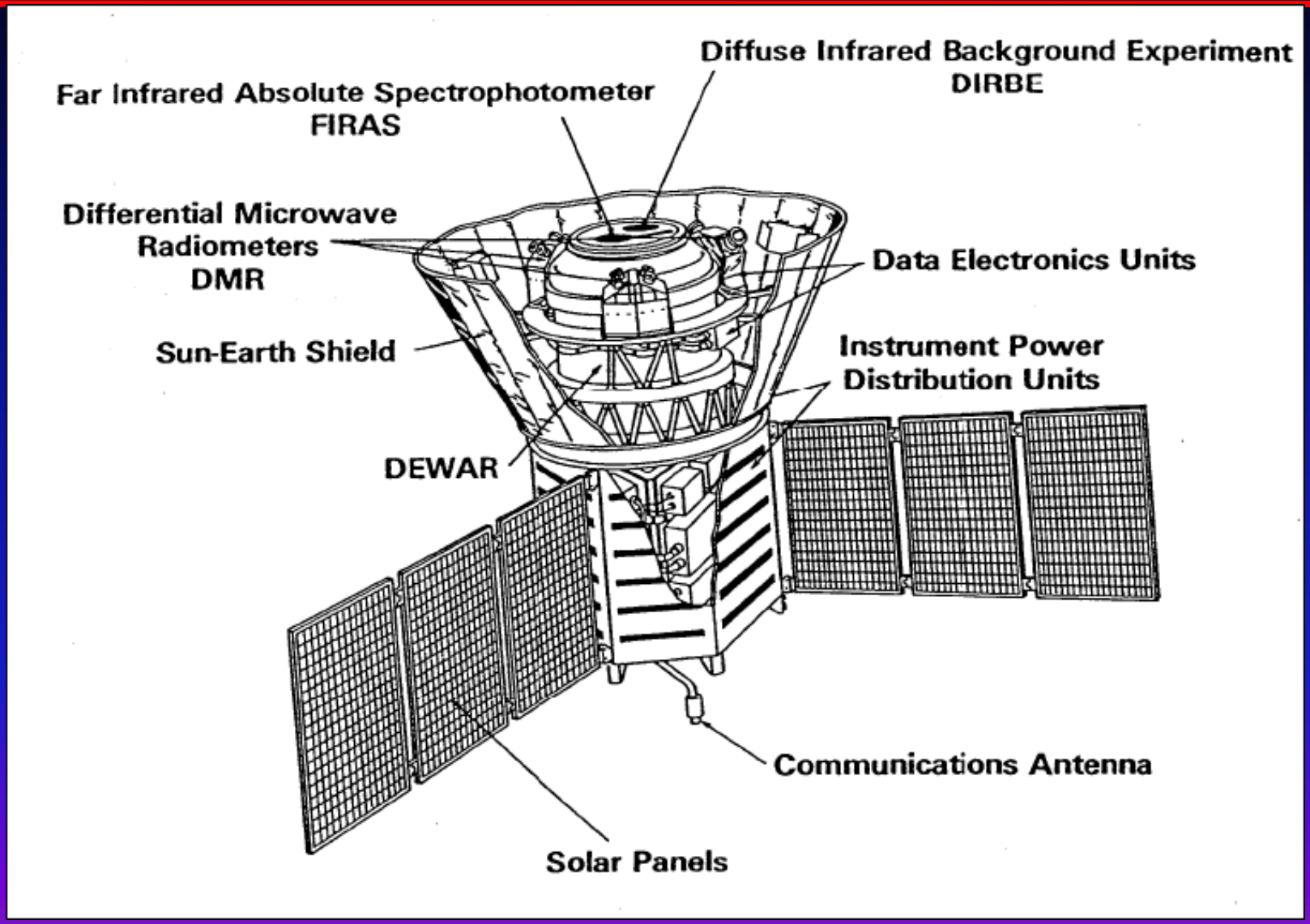
Princeton group from Dicke looked for CMB

We deeply appreciate the helpfulness of Drs. Penzias and Wilson of the Bell Telephone Laboratories, Crawford Hill, Holmdel, New Jersey, in discussing with us the result of their measurements and in showing us their receiving system. We are also grateful for several helpful suggestions of Professor J. A. Wheeler.

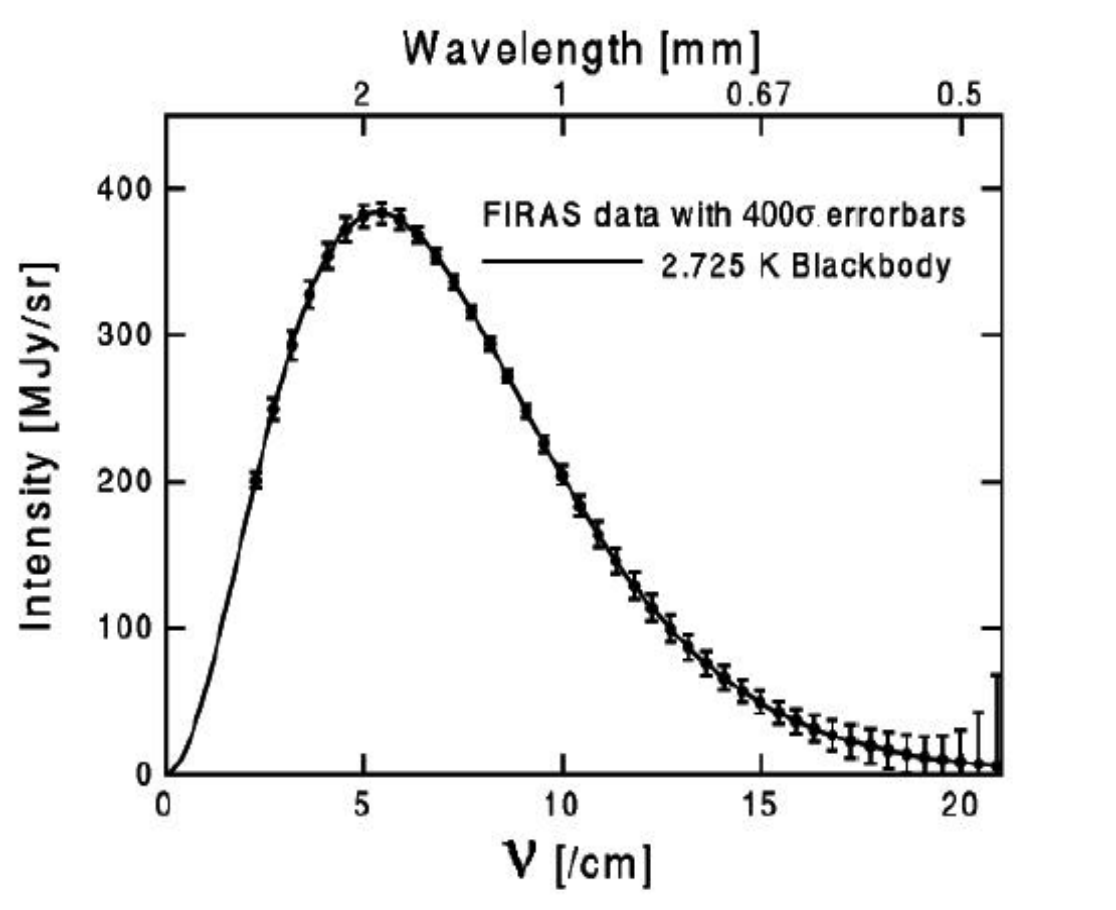
R. H. Dicke
P. J. E. Peebles
P. G. Roll
D. T. Wilkinson

May 7, 1965
Palmer Physical Laboratory
Princeton, New Jersey

The COBE satellite: first precision CMB experiment



Kosmische Hintergrundstrahlung gemessen mit dem COBE Satelliten (1991)

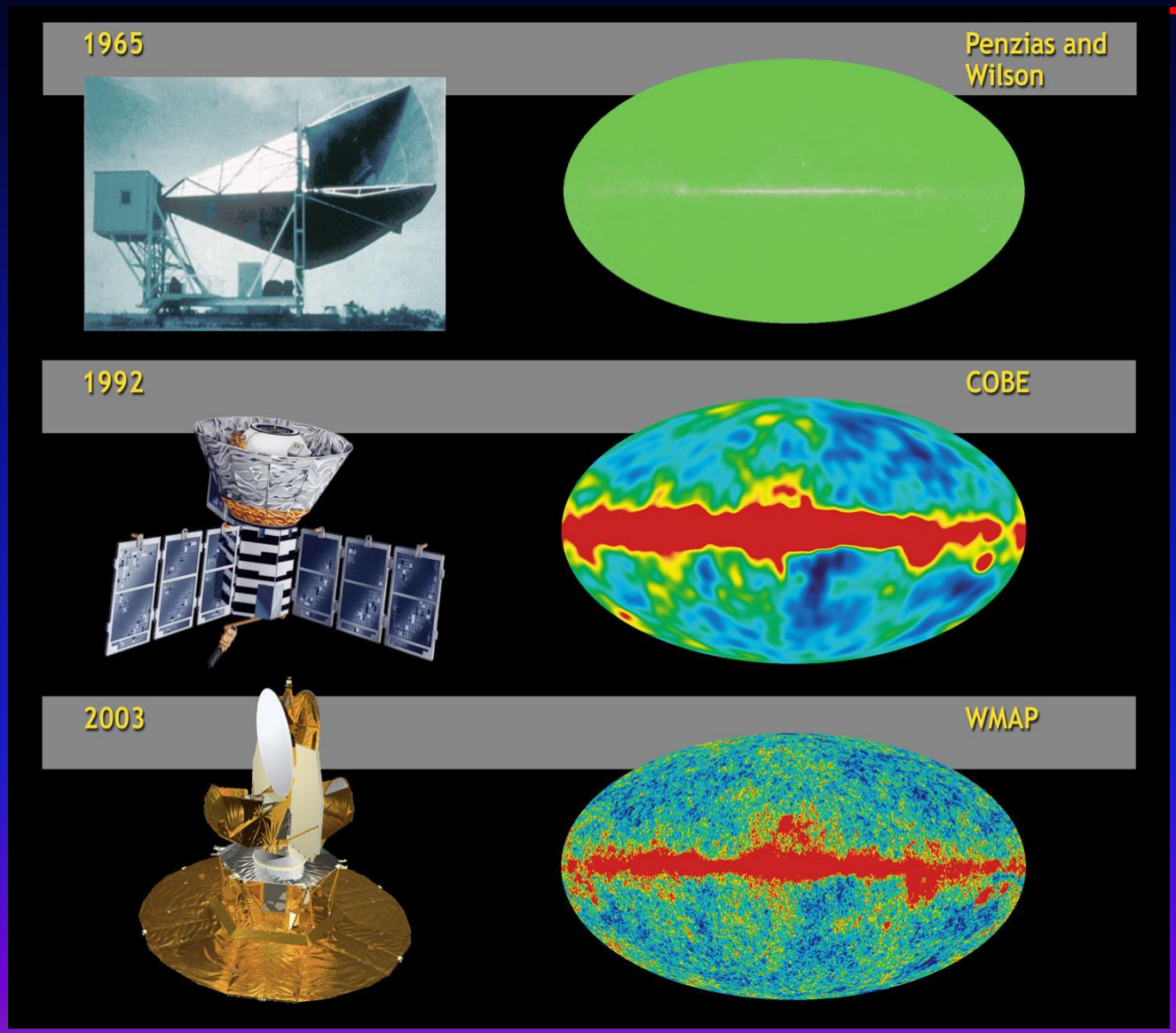


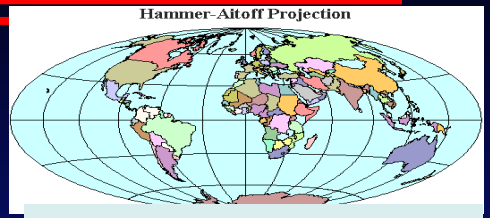


Mather(left) (NASA),
Smoot (LBL, Berkeley)
Nobelpreis 2006

T = 2.728 ± 0.004 K ⇒ Dichte der Photonen 412 pro cm³
Wellenlänge der Photonen ca. 1,5 mm, so dichteste Packung
ca. (10 mm / 1.5 mm)³ = ca. 300/cm³, so 400 sind viele Photonen/cm³

CMB Anisotropie (Temp. Fluktuationen)





The oval shapes show a spherical surface, as in a global map. The whole sky can be thought of as the inside of a sphere.

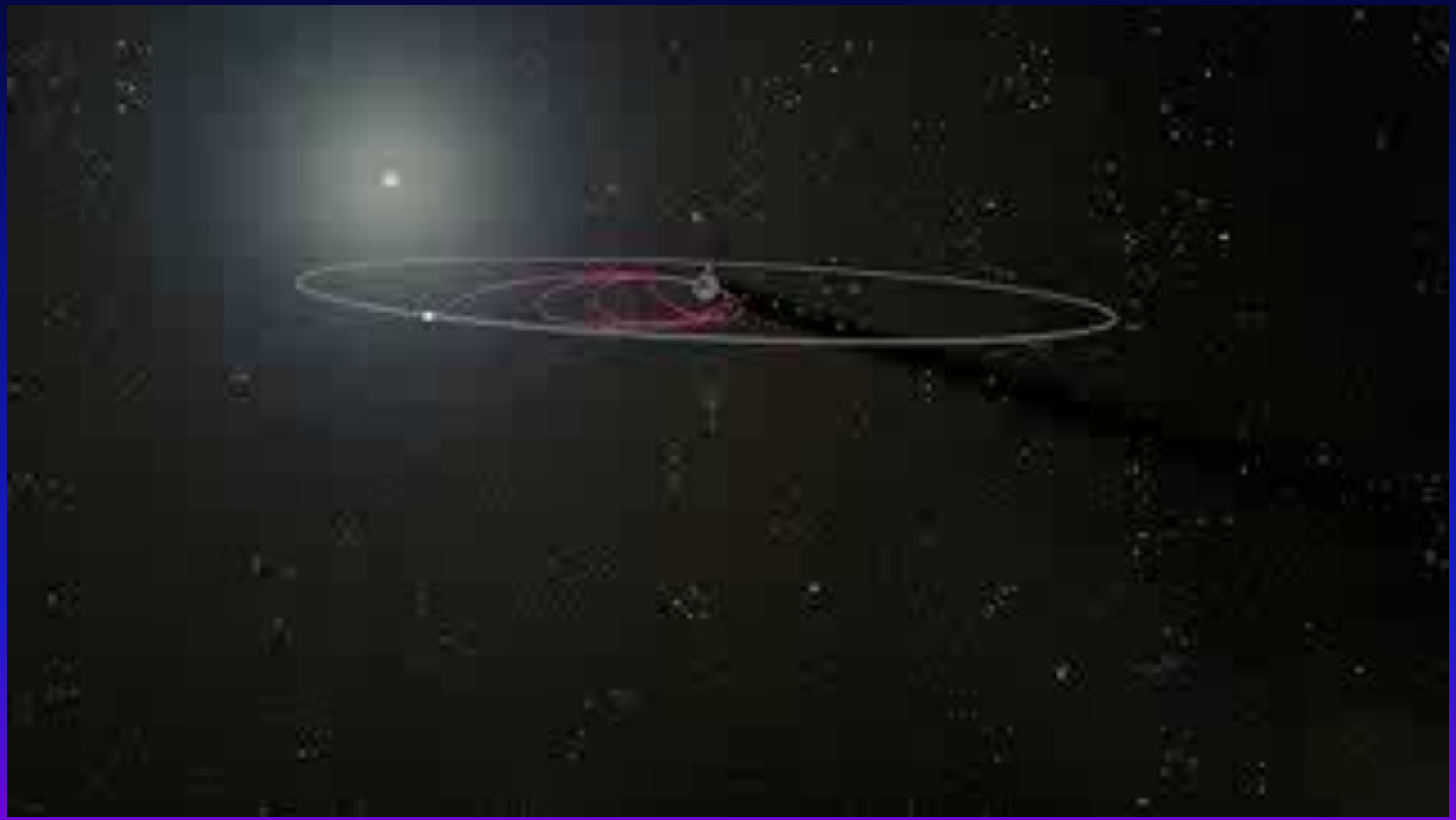
Patches in the brightness are about 1 part in 100,000 = a bacterium on a bowling ball = 60 meter waves on the surface of the Earth.

WMAP: ein Fernsehschüssel zur Beobachtung des frühen Universums

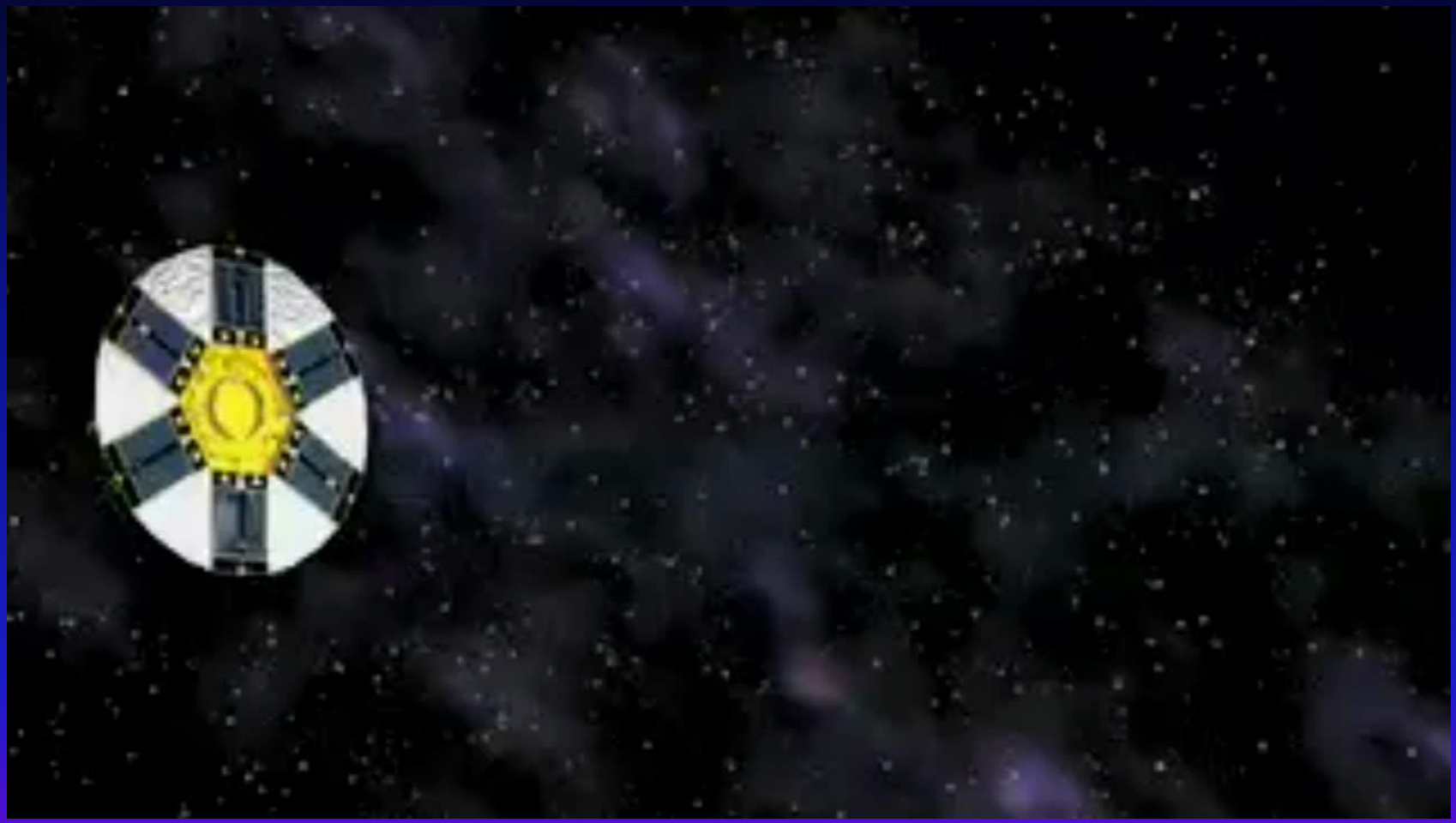


WMAP: 1,5 Millionen km von der Erde entfernt
(3 Monate Reisezeit, Beobachtung täglich seit 2001)

WMAP Orbit



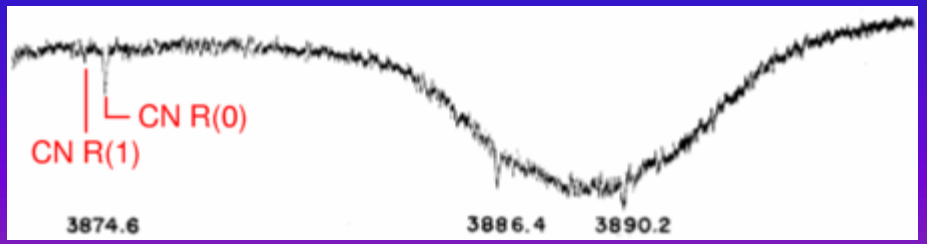
WMAP spinning to cover full sky



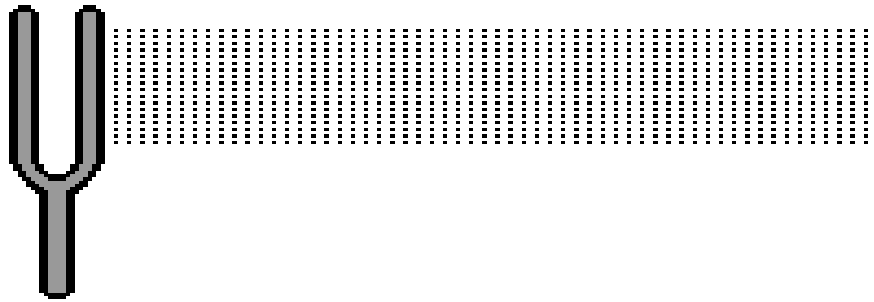
Rotationally excited CN

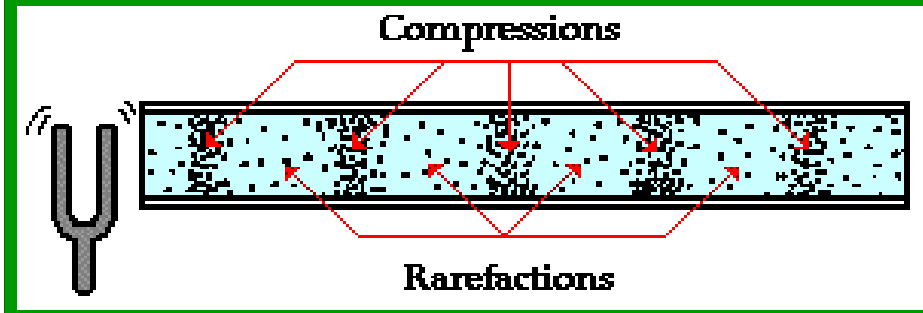
The first observations of the CMB were made by McKellar using interstellar molecules in 1940. The image shows a spectrum of the star zeta Oph taken in 1940 which shows the weak R(1) line from rotationally excited CN. The significance of these data was not realized at the time, and there is even a line in the 1950 book *Spectra of Diatomic Molecules* by the Nobel-prize winning physicist Gerhard Herzberg, noting the 2.3 K rotational temperature of the cyanogen molecule (*CN*) in interstellar space but stating that it had "only a very restricted meaning." We now know that this molecule is primarily excited by the CMB implying a brightness temperature of T_o = *2.729 +/- 0.027 K* at a wavelength of 2.64 mm (Roth, Meyer & Hawkins 1993).

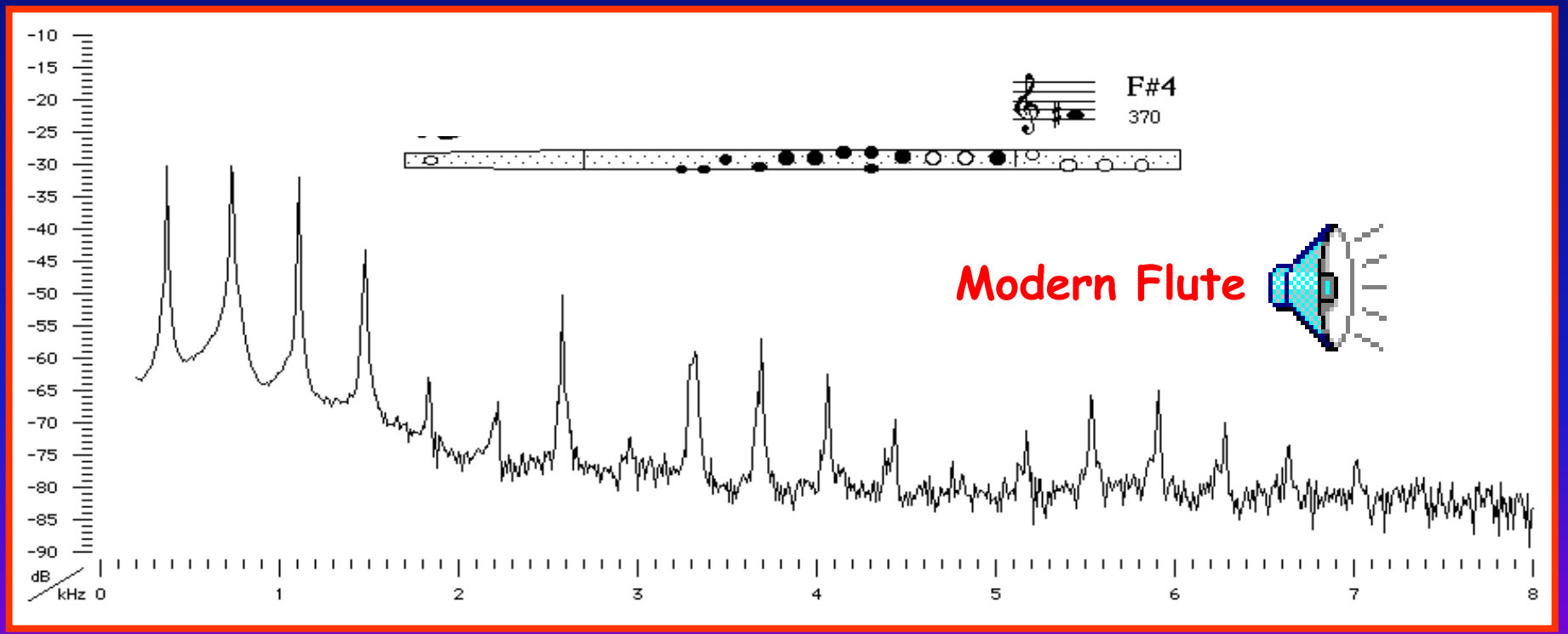
http://www.astro.ucla.edu/~wright/CMB.html



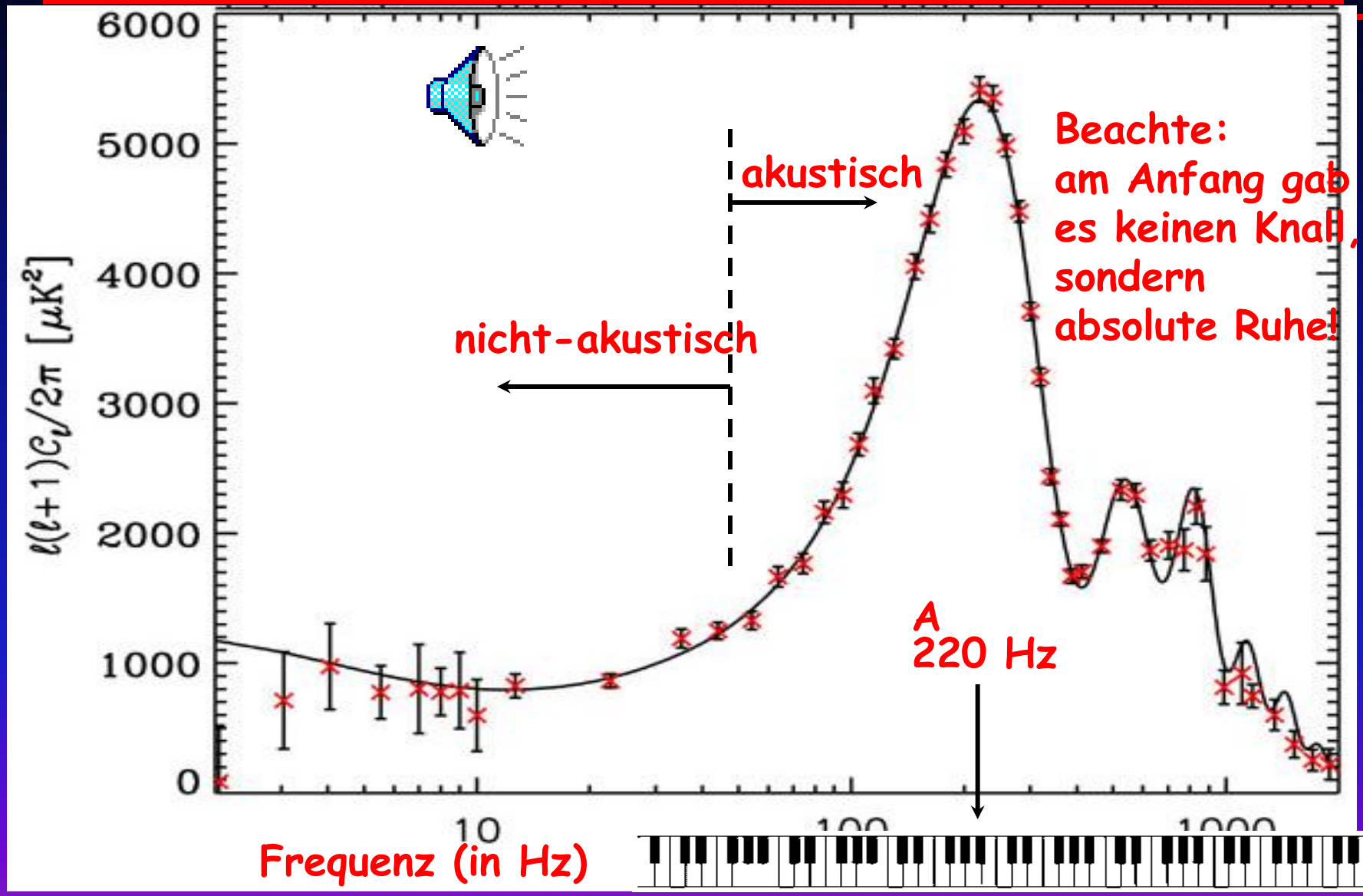
Akustische Wellen SIND Dichteschwankungen







Klang des Urknalls nach 380.000 Jahren (transponiert um 50 Oktaven nach oben)



Warum sind Töne des Urknalls so tief?
WEIL DAS UNIVERSUM SO GROß IST!

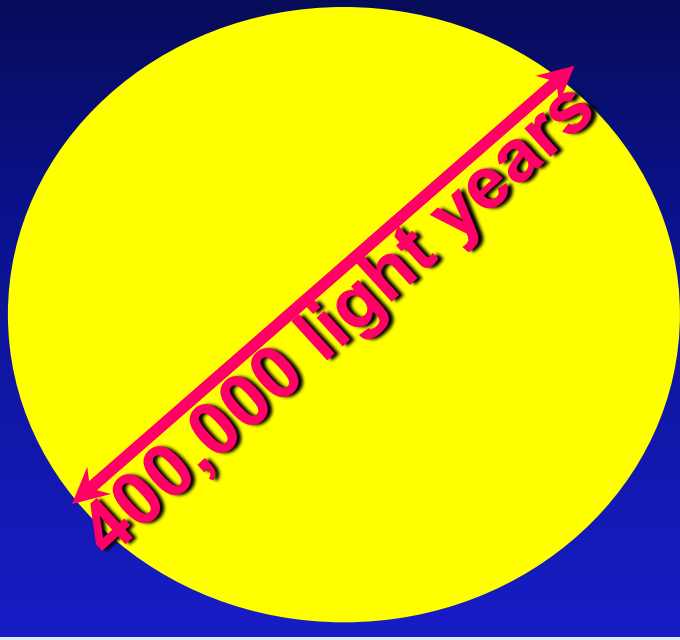
Pan Flöte



Orgel



Universum



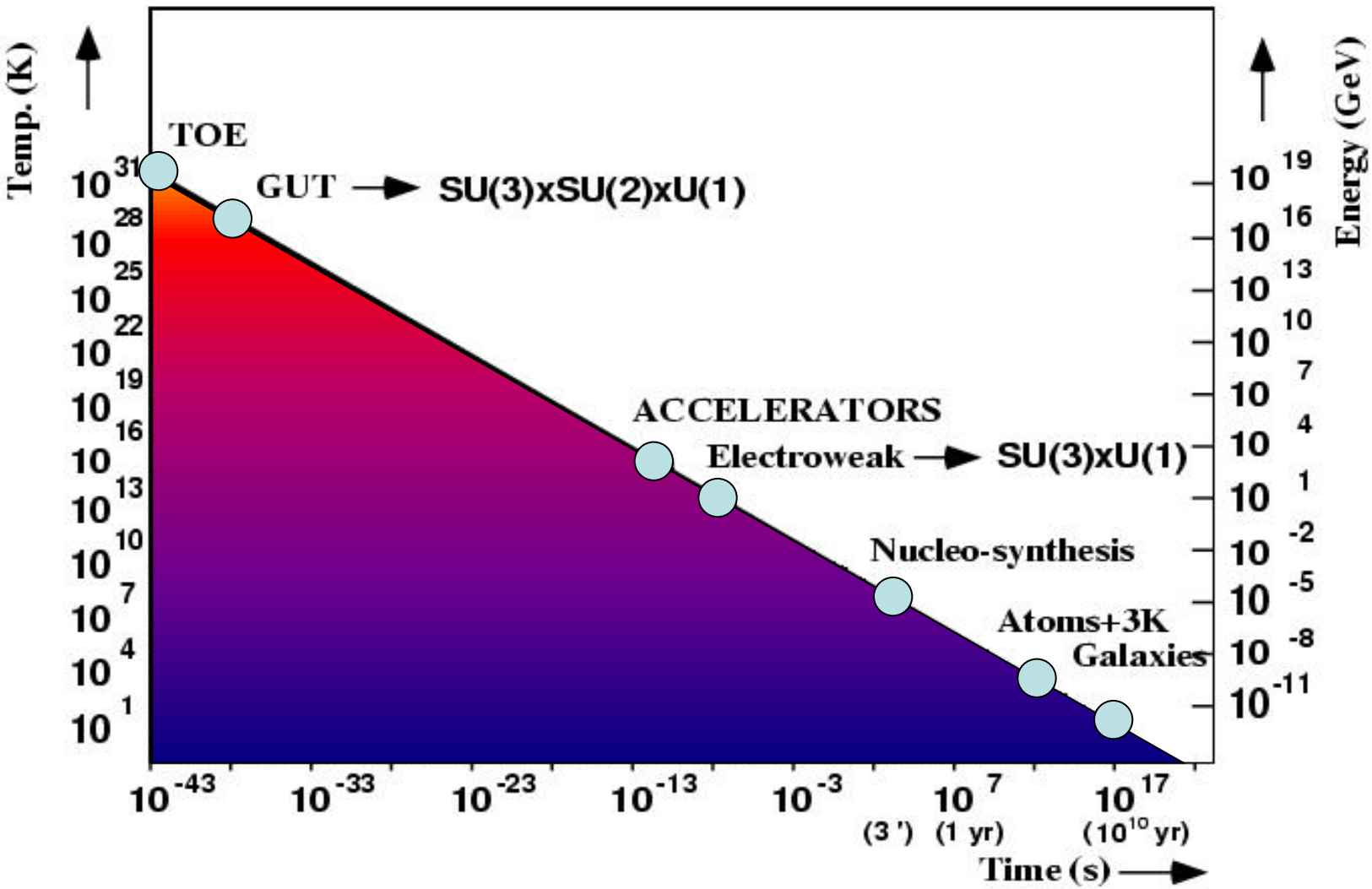
©Mark Whittle



**Beachte:am Anfang gab es keinen Knall,
sondern absolute Ruhe! Dann fing es an zu Grummeln wie es aus der Strahlung des frühen Universums ersichtlich wurde.
Spiele Grummeln 50 Oktave höher ab, damit es hörbar wird**



Temperaturentwicklung des Universums



Zum Mitnehmen

Planck postulierte in 1900 die Quantisierung der elektromagnetische Strahlung um die Spektralverteilung der Strahlung eines Schwarzen Körpers zu erklären. Damit war die Quantenmechanik gebohren.

18 J. später lieferte Einstein die Herleitung der Planckschen Strahlungsformel in der Form von Absorption und Emission von Photonen.

Da Photonen Energie besitzen, haben sie nach $E=mc^2=h\nu$ eine Masse, die im Pound-Repka Versuch als Rotverschiebung im Gravitationsfeld beobachtet wurde.

Vorlesung 5:

Roter Faden:

5.1. Beugung und Interferenz von Elektronen
5.2. Materiewellen und Wellenpakete
5.3. Heisenbergsche Unschärferelation

(Elektron: griechisch für Bernstein, der durch Reibung elektrostatisch aufgeladen wurde)

Einteilung der Vorlesung

VL1. Einleitung
- Die fundamentalen Bausteine und Kräfte der Natur

VL2. Experimentelle Grundlagen der Atomphysik
- 2.1. Masse, Größe der Atome
- 2.2. Elementarladung, spezifische Ladung des Elektrons
- 2.3 Massenspektroskopie
- 2.4. Struktur der Atome, Rutherford-Streuversuch

VL3. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts I)
- 3.1. Photoeffekt
- 3.2. Comptoneffekt

VL4. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts II)
- 4.1. Gravitationseffekte des Photons
- 4.2. Temperaturstrahlung

VL5. Materiewellen (Welleneigenschaften von Teilchen)
- 5.1. Beugung und Interferenz von Elektronen
- 5.2. Materiewellen und Wellenpakete
- 5.3. Heisenbergsche Unschärferelation

Erzeugung von Elektronen

a) Thermische Emission aus Festkörperoberflächen

Metall - auf hohe T aufheizen - frei bewegliche Elektronen erhalten hohe kinetische Energie - überwinden Austrittsarbeit W_a - Glühemmission.

Elektrisches Feld - Elektronen gehen zu positiver Anode.

Richardson Gesetz: $j_S = A.T^2.e^{-e.U_A/kT}$

Konstante A materialbahängig.

Für hohe Stromdichten Materialien mit niederer W_a aber sollen hohe Temperaturen aushalten; z.B.: W, Ba, Cs-Verbindungen.

Anwendung: Elektronenröhren, Fernsehröhren, Senderöhren

Erzeugung von Elektronen

b) Feldemission

Kathode - feine Spitze. Hohe Spannung zwischen Anode uund Kathode (E ∽ 10^{11} V/m) - Elektronen treten aus ("Tunneleffekt").

c) Photoeffekt an Metalloberflächen

Oberfläche eines Metalls wird mit UV-Licht bestrahlt → Elektronen treten aus ("äußerer Photoeffekt").

$$W_{kin} = h.\nu - W_a \qquad \text{(Einstein)}$$

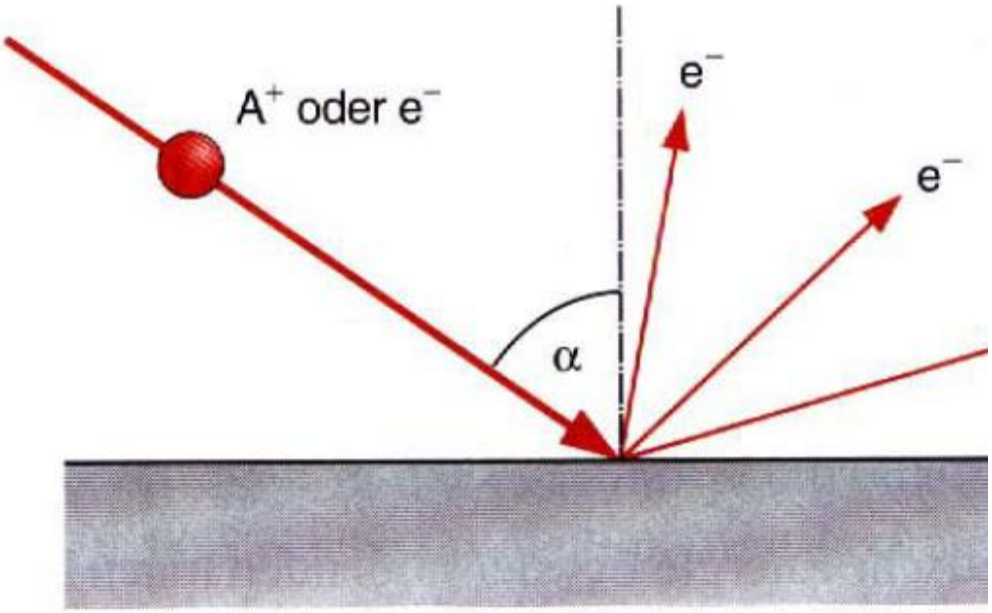
d) Sekundäremission aus Festkörperoberflächen

Beschuß von Festkörper mit schnellen Elektronen oder Ionen - Sekundärelektronen

Sekundärelektronenkoeffizient η

Hängt ab vom Material, Einfallswinkel α Art, Energie der einfallenden Teilchen - siehe Tabelle

Sekundäremission

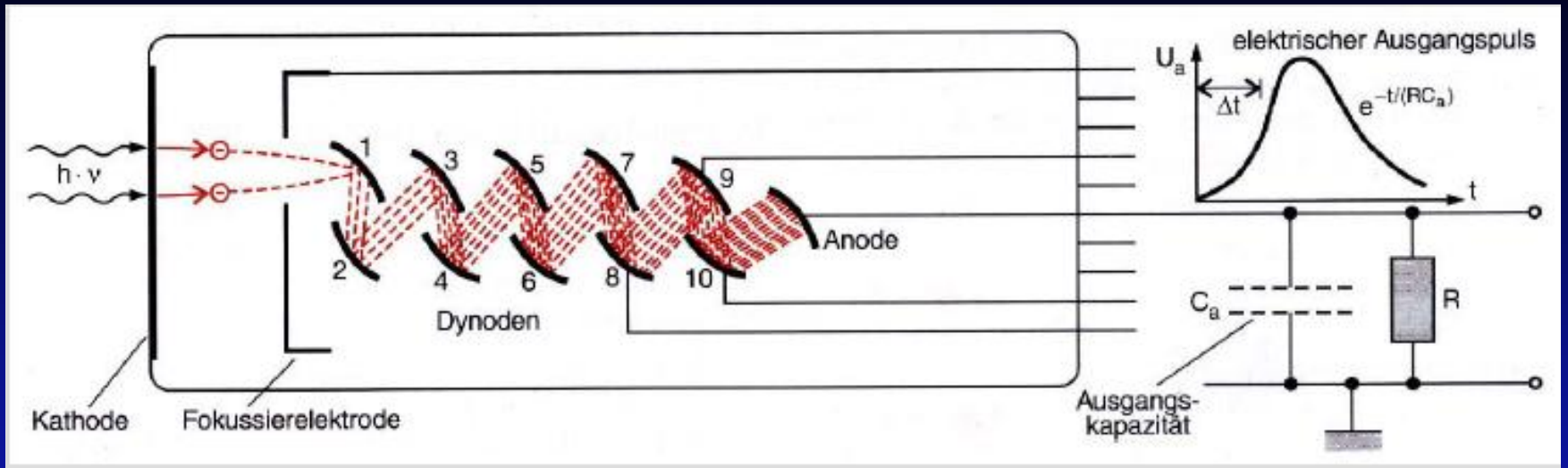


Erzeugung von Sekundärelektronen durch Beschuss Festkörperoberfläche mit Elektronen oder Ionen

Sekundäremissionskoeffizienten η bei der Energie W_{max} der auftreffenden Primärelektronen, bei der η den maximalen Wert η_{max} annimmt

Material	η_{max}	W_{max}/eV
Ag	1,5	800
Al	1,0	300
C (Diamant)	2,8	750
Na	0,8	300
W	1,4	650
KBr	14	1800
LiF	8,5	700
NaI	19	1300
MgO-Kristall	20–25	1500
MsO-Schicht	5–15	500–1500
GaP + Cs	120	2500

Photomultiplier: Photoeffekt plus Sekundäremission

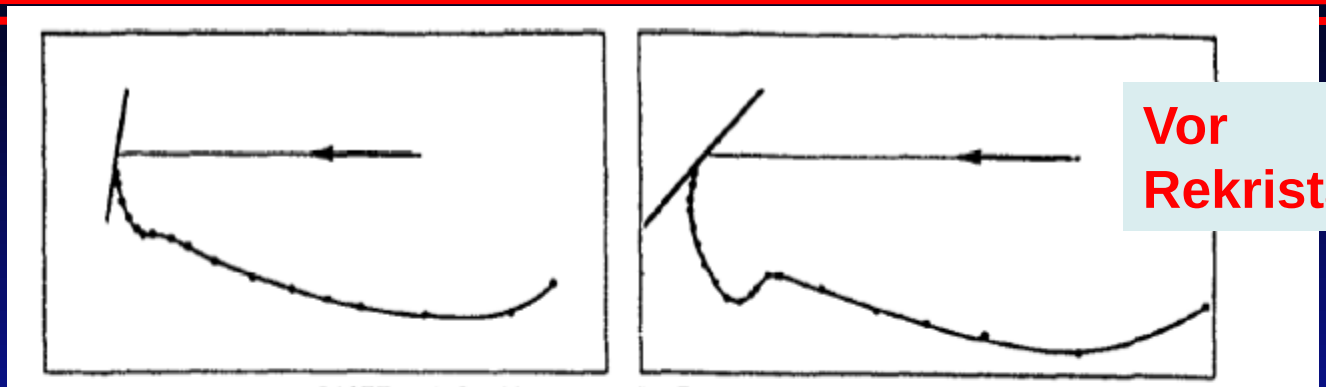


Prinzip des Sekundärelektronenvervielfachers (Photomultiplier). Die Anstiegszeit Δt des Ausgangspulses pro Photon gibt die Laufzeitverschmierung der Elektronen im Multiplier an. Die Abfallflanke hängt nur von C_a und R ab.

m...Dynoden $\Rightarrow$ η^m Elektronen

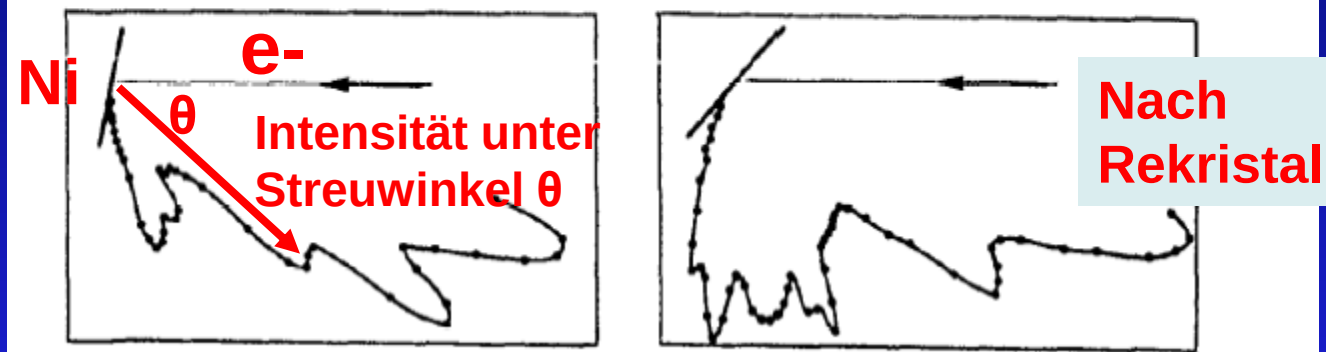
$$U_a = \eta^m . e/C_a$$

Davisson und Germer: Elektron Streuung an Nickel Kristallen (Davisson Nobelpreis 1937)



SCATTERING OF 75 VOLT ELECTRONS FROM A BLOCK OF NICKEL (MANY SMALL CRYSTALS)

Vor Rekristallisierung



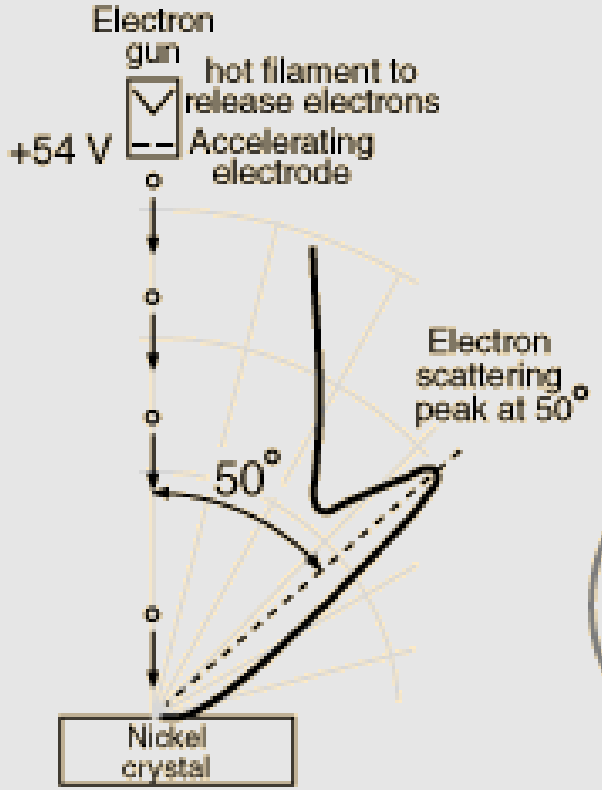
SCATTERING OF 75 VOLT ELECTRONS FROM SEVERAL LARGE NICKEL CRYSTALS

Nach Rekristallisierung

g. 1. Scattering curves from nickel before and after crystal growth had occurred.

Zufällige Entdeckung der Bragg-peaks bei Streuung von Elektronen an Ni-Kristalle

Davisson und Germer: Elektron Streuung an Nickel Kristallen (Davisson Nobelpreis 1937)



Theory

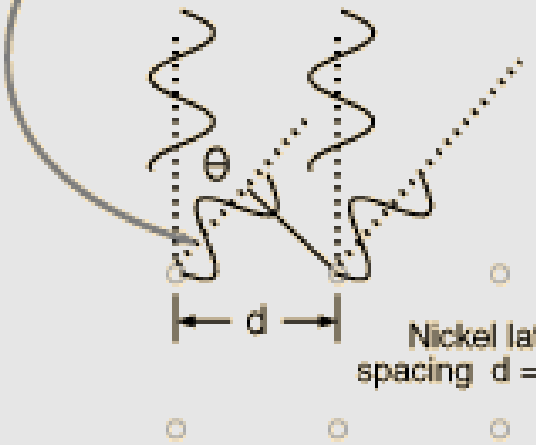
$\lambda = \frac{h}{mv} = 1.67$ Å for 54 V

Experiment

Pathlength difference

$d \sin\theta = 2.15 \sin 50^\circ = \lambda = 1.65$ Å

for constructive interference



Not bad for a three year old idea!

Nickel lattice spacing d = 2.15 Å

1924	1927	1929
de Broglie's hypothesis	Davisson-Germer experiment	Nobel Prize for de Broglie

Davisson und Germer: Elektron Streuung an Nickel Kristallen

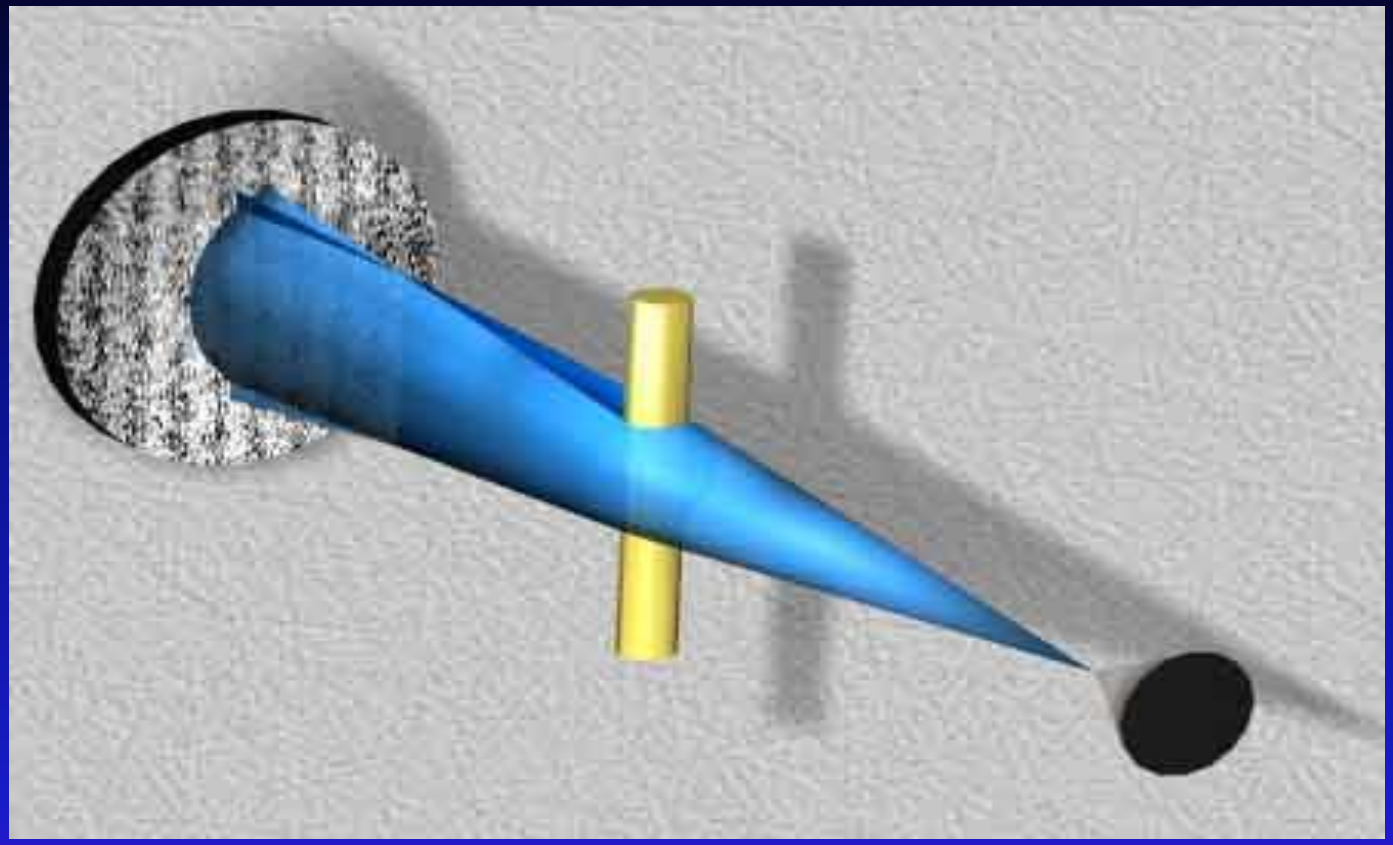
Versuch von
C. Davisson und L.H. Germer
Phys. Rev. **30**, p705 (1927)

THE investigation reported in this paper was begun as the result of an accident which occurred in this laboratory in April 1925. At that time we were continuing an investigation, first reported in 1921,[1] of the distribution-in-angle of electrons scattered by a target of ordinary (polycrystalline) nickel. During the course of this work a liquid-air bottle exploded at a time when the target was at a high temperature; the experimental tube was broken, and the target heavily oxidized by the inrushing air. The oxide was eventually reduced and a layer of the target removed by vaporization, but only after prolonged heating at various high temperatures in hydrogen and in vacuum.

When the experiments were continued it was found that the distribution-in-angle of the scattered electrons had been completely changed. Specimen curves exhibiting this alteration are shown in Fig. 1. These curves are all for a bombarding potential of 75 volts. The electron beam is incident on the target from the right, and the intensities of scattering in different directions are proportional to the vectors from the point of bombardment to the curves. The upper curves (for different angles of incidence) are characteristic of the target prior to the accident. They are of the type described in the note in "Science" in 1921, and are similar to curves that have been obtained for nickel in four or five other experiments. The lower curves—obtained after the accident—were the first of their sort to be observed. This marked alteration in the scattering pattern was traced to a re-crystallization of the target that occurred during the prolonged heating. Before the accident and in previous experiments we had been bombarding many small crystals, but in the tests subsequent to the accident we were bombarding only a few large ones. The actual number was of the order of ten.

It seemed probable from these results that the intensity of scattering from a single crystal would exhibit a marked dependence on crystal direction, and we set about at once preparing experiments for an investigation of this dependence.

Einzel und Doppelspalt Beugung von Elektronen



Max. und Min. in der Intensitätsverteilung nach Streuung an einem Draht zeigen Interferenz, d.h. Wellencharakter der Elektronen

De-Broglie Beziehung

Photon: $E=hv=hc/\lambda$ und $E^2=p^2c^2+m^2c^4$

Daher: für m=0 gilt: $E=pc=hc/\lambda$ oder

$$p=h/\lambda \text{ (de Broglie)}$$

Um Interferenzen der Elektronen zu erklären postulierte de Broglie das diese Beziehung auch für Teilchen gilt!

Elektronenmikroskop

Benutzt zur Abbildung Elektronen: $e.U = h.\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right)$

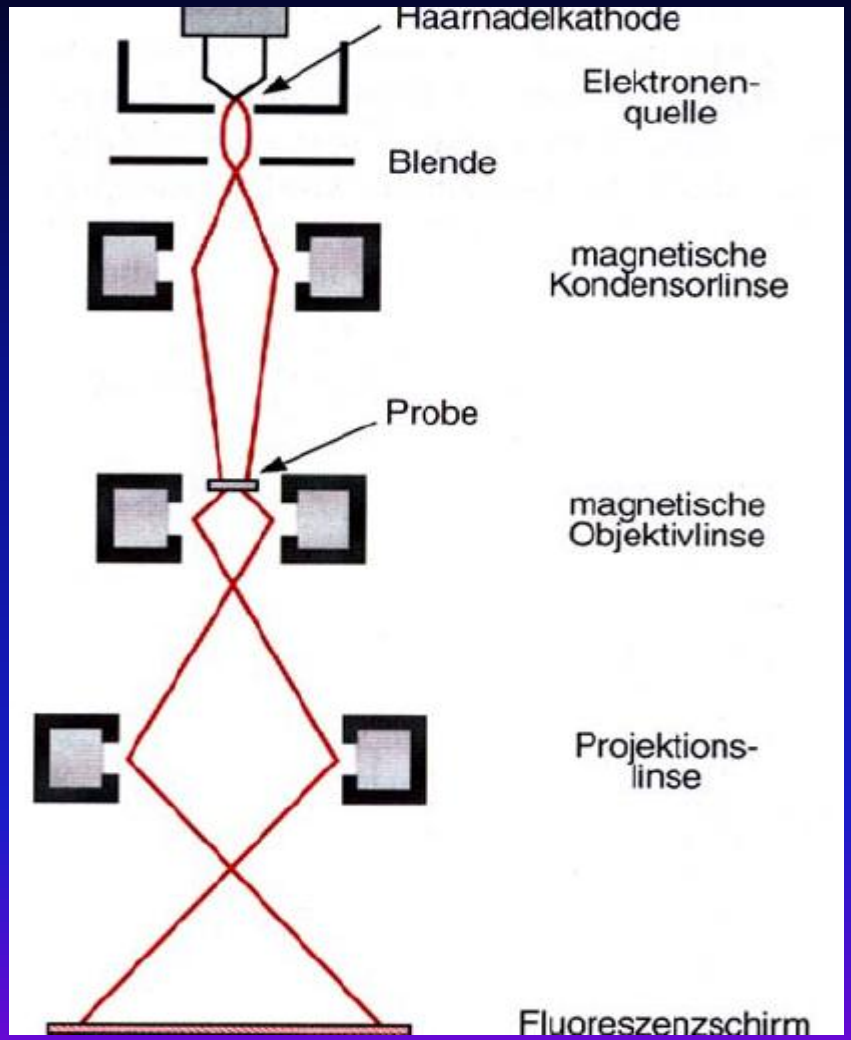
$\lambda = \frac{hc}{eU}$ → je höher U umso kleiner λ.

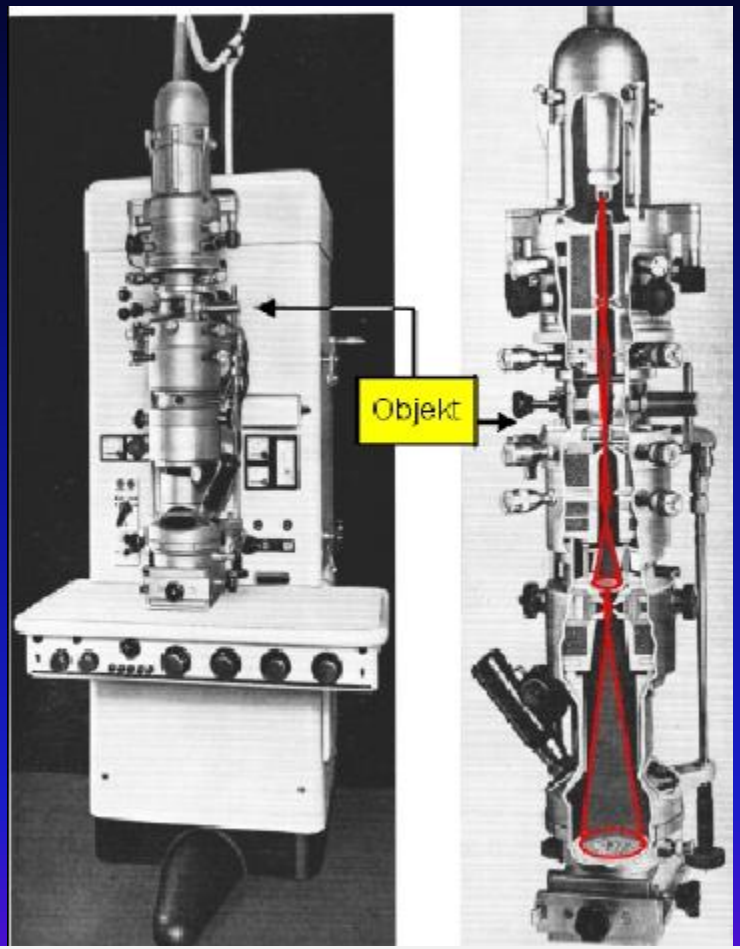
Auflösung heute bis zu 0.1nm

Nachteile:

- In Transmission nur dünne Schichten
- Elektronenstrahl hat hohe Energie und hohe Intensität
- Heizt Probe auf!

Elektronenmikroskop



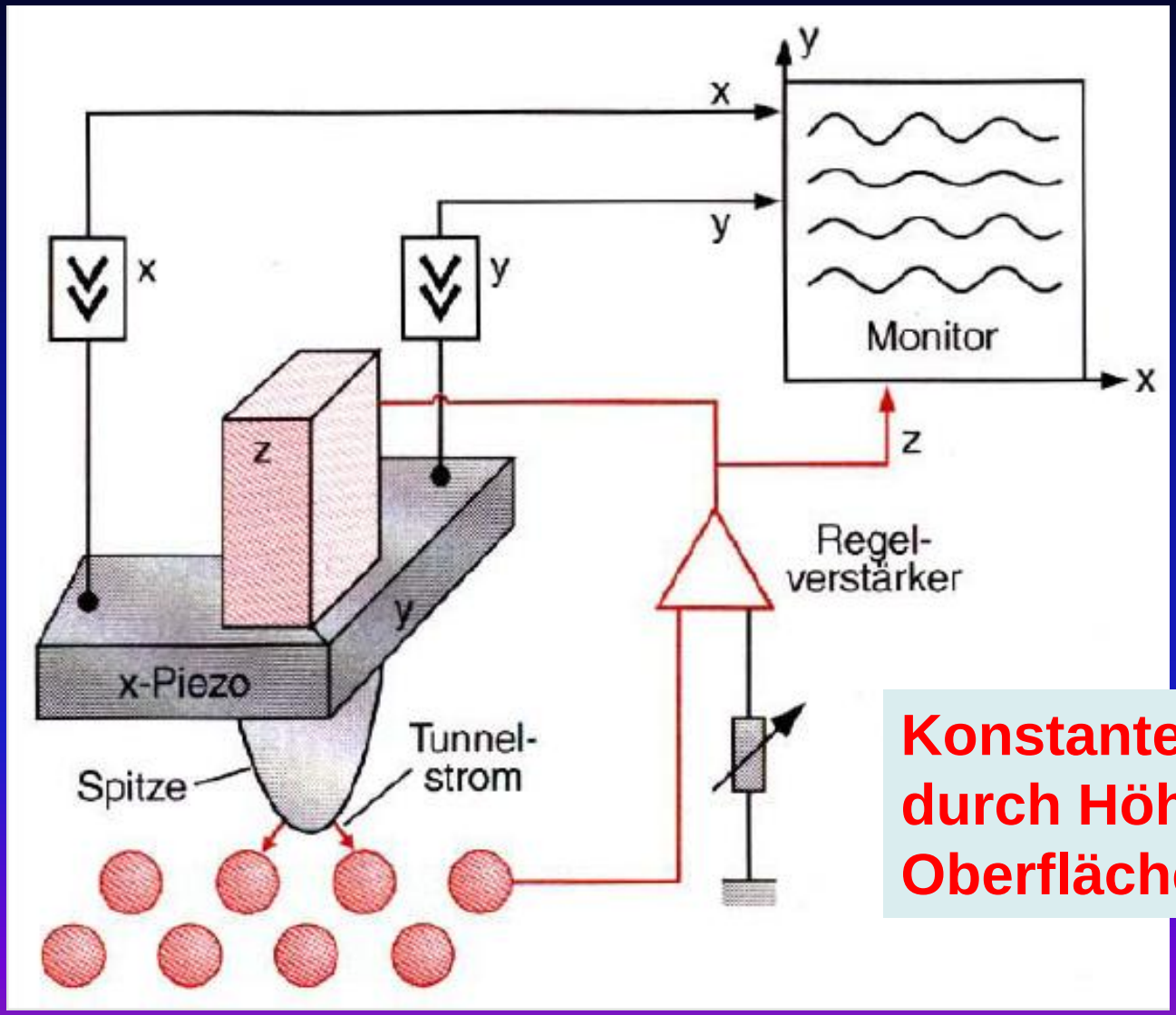


Wohldefinierte Energie=
Wohldefinierte Wellenlänge ->
hohe Auflösung

Elektronenmikroskop



Rastertunnelmikroskop



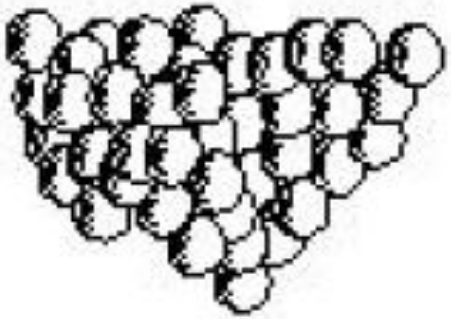
KonstanterTunnelstrom durch Höhenanpassung-> Oberflächentopographie

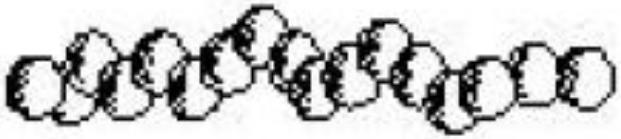
Rastertunnelmikroskop

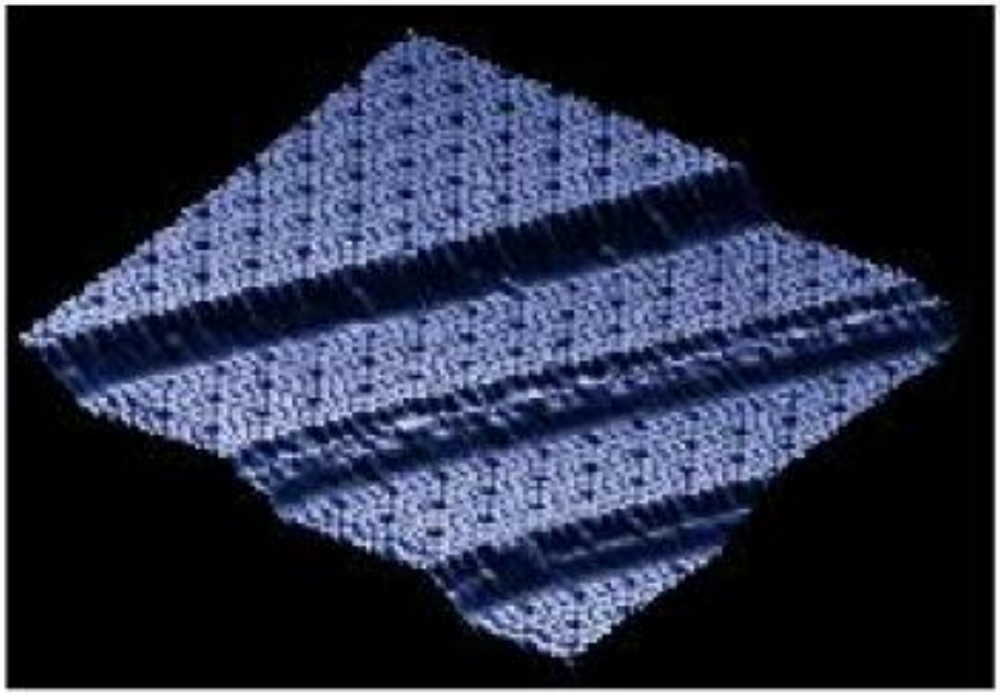
Wechselwirkung: (Tunnel-) Strom (bis pA)

- atomare Oberflächentopographie von elektrischen Leitern
- elektron. Eigenschaften der Oberfläche ("Leitfähigkeit")

Sonde:

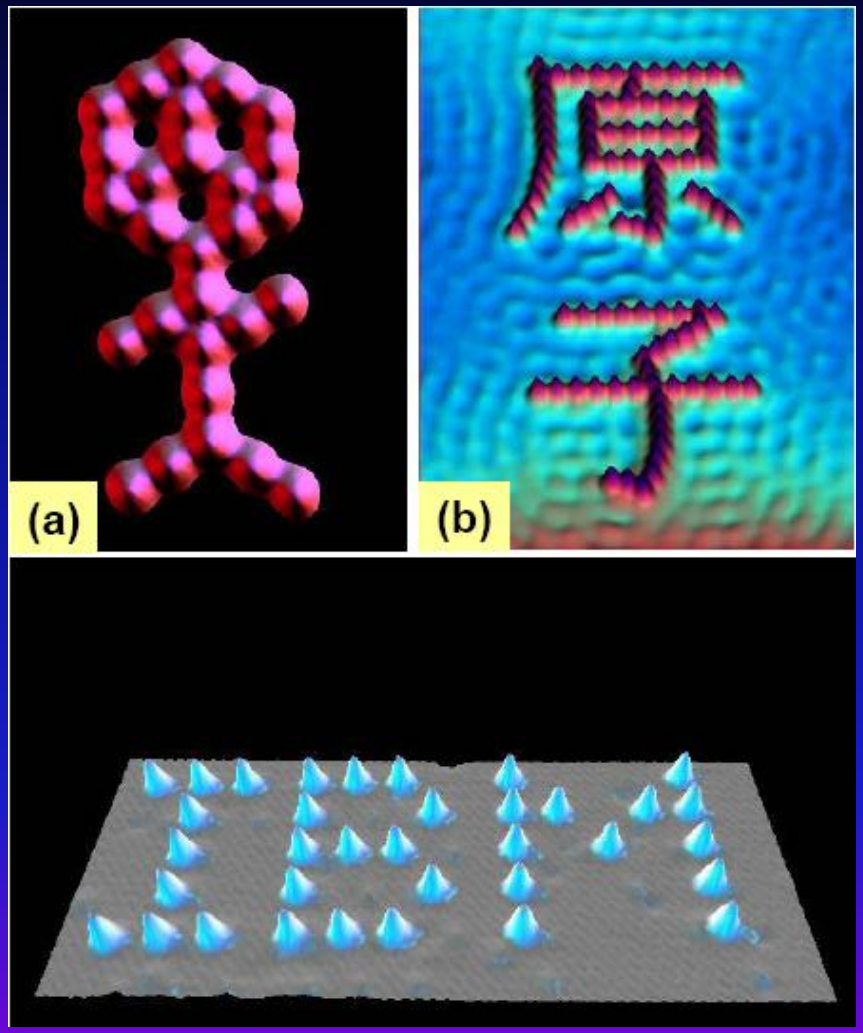






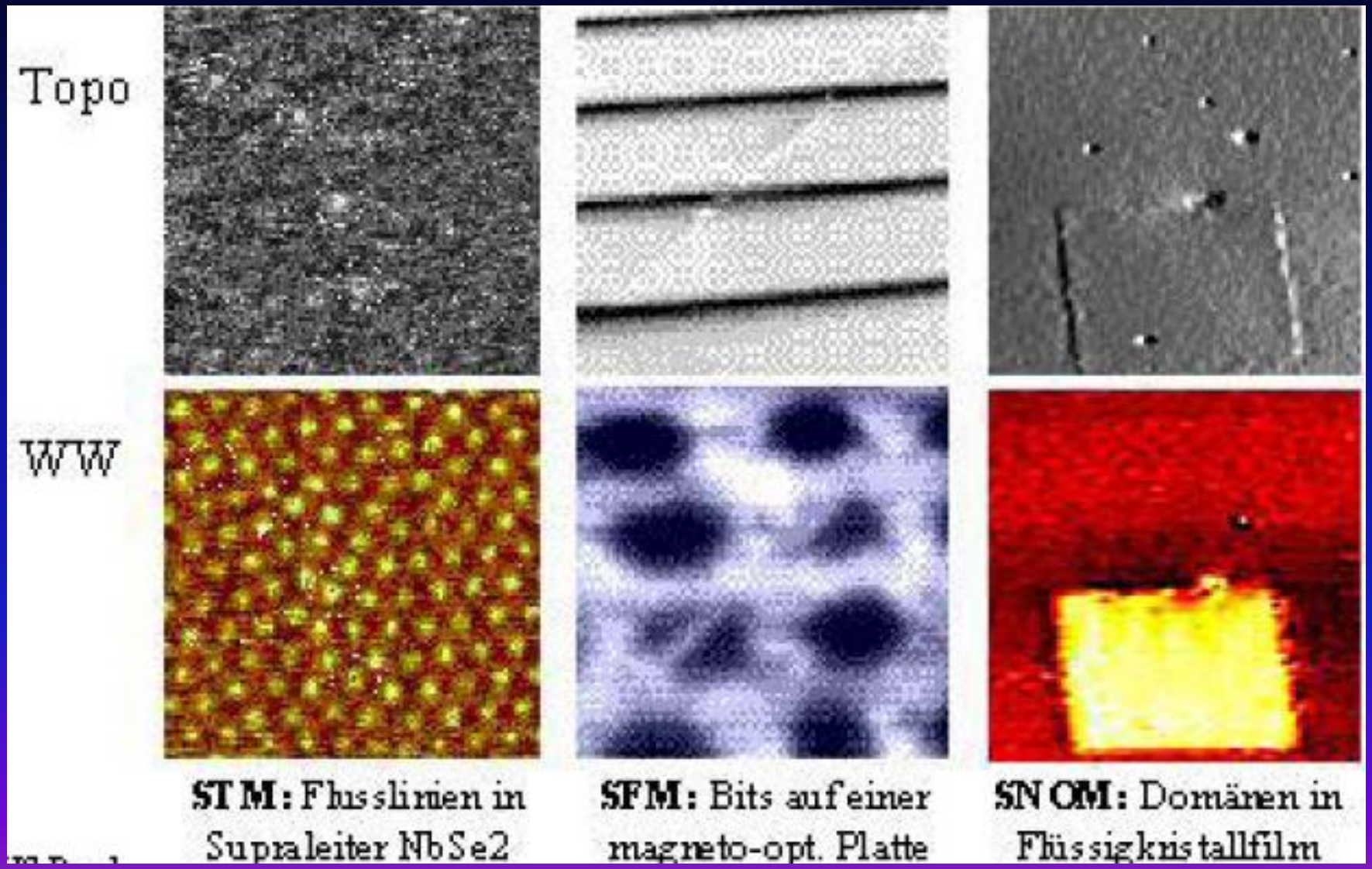
IHS Basel

Rastertunnelmikroskop



Manipulation einzelner Atomen mit Tunnelspitze

Rastertunnelmikroskop



Zusammenfassung

Beugung und Interferenz am Spalt, Draht (Fresnel, Möllenstedt) und an Kristallen (Davisson und Germer ,1927) →Bilder.

De Broglie förderte das "Photonbeziehung" $p = \frac{h}{\lambda}$ auch für Teilchen gilt

$\rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$,

Numerisch: $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_{kin}}} = \frac{12.3}{\sqrt{u}}$

(U = Beschleunigungsspannung $\rightarrow E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = eU$)

3

E_{kin}	[eV]	10	10^2	10^3	10^6	10^9(=1GeV =mp)
λ	[Å]	3,9	1,2	0,4	9×10^{-3}	10^{-5}

Wenn Energien, Orte oder Impulse im Bereich E=hv und λ=p/h kommen, werden Quanteneffekte wichtig!

Wellenlängen schwererer Teilchen

$E_{kin} = \frac{3}{2}kT$ (Edelgas, 2 Freiheitsgrade)

$\lambda_{He} = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \{E = \frac{1}{2}mv^2\} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$ wurde bestätigt

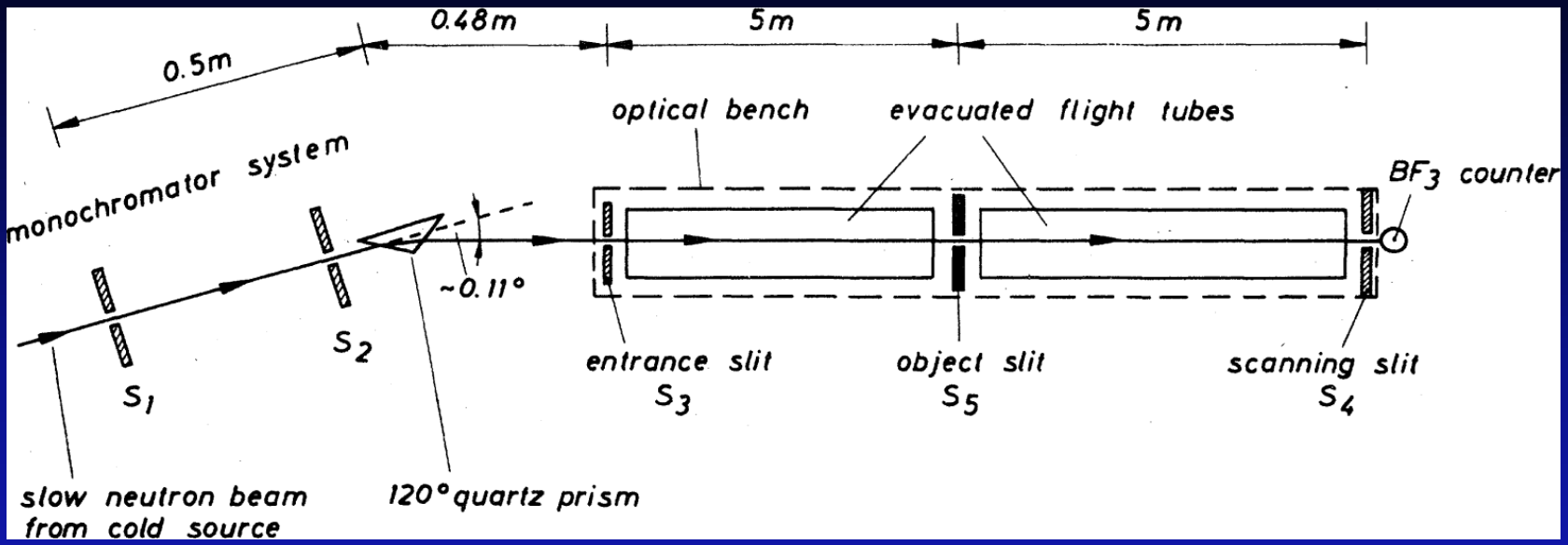
Neutronenbeugung: Interferenz wie bei Röntgenstrahlung (6.13)

Schlussfolgerung: $\lambda = \frac{h}{p}$ gilt für Strahlung UND Materie,

d.h. jede Energieform hat sowohl Teilchen als auch Wellencharakter.

Welcher Charakter überwiegt, hängt vom Frequenzspektrum ab!

Einzel und Doppelspalt Beugung von Neutronen

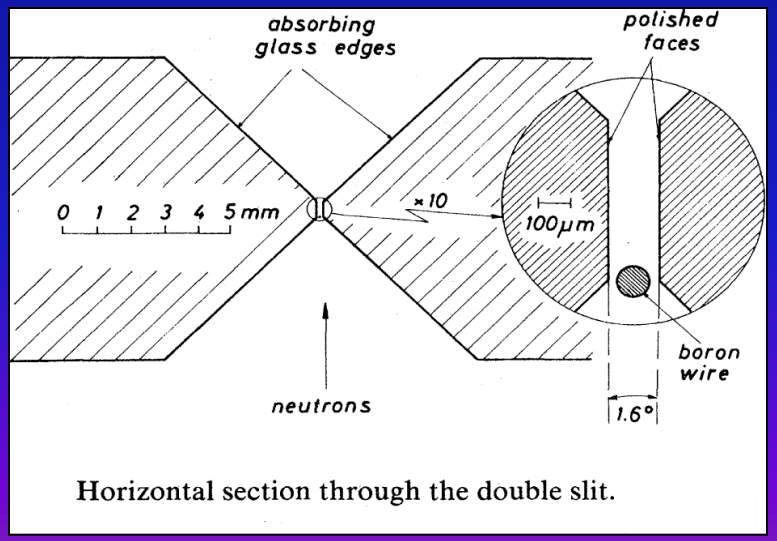


Experiment mit langsamen Neutronen (v=200m/s, l_{dB}~2 nm)

Doppelspalt: **23 mm bzw. 22 mm breit**
104 mm Abstand

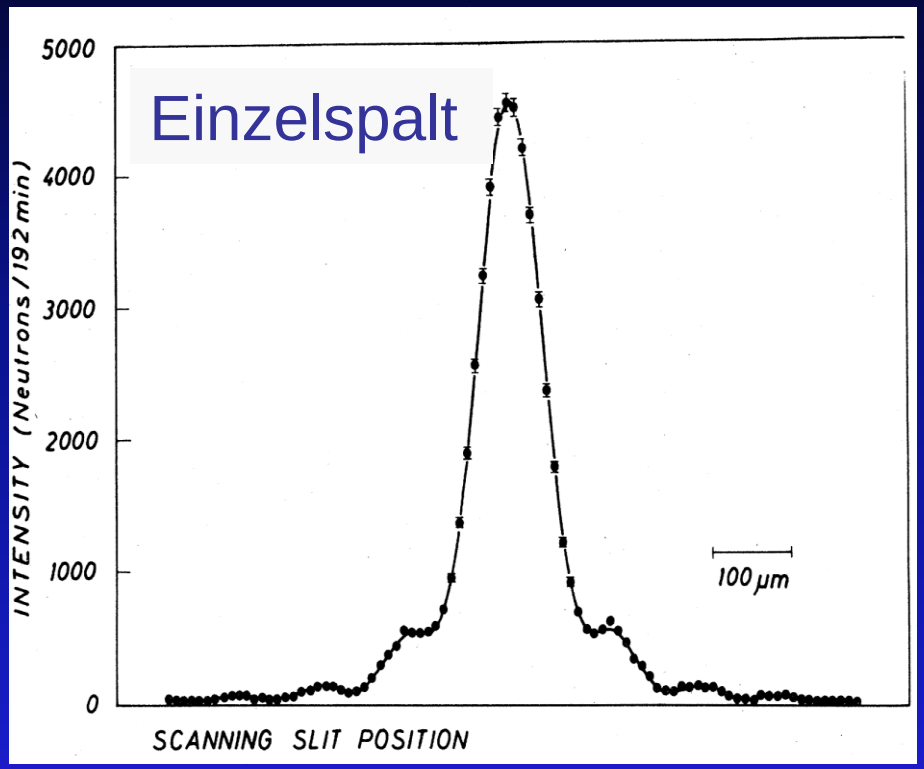
Beugungswinkel ~ 50 mrad (~10“)

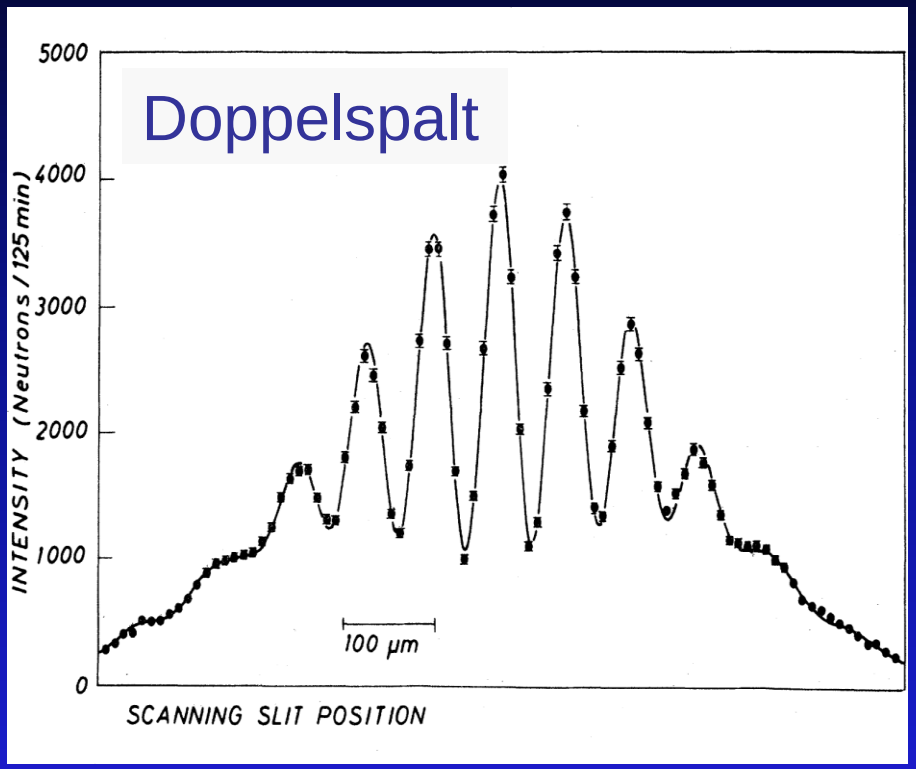
A. Zeilinger et al. Rev. Mod. Phys. 60, p.1067 (1988)



Horizontal section through the double slit.

Einzel und Doppelspalt Beugung von Neutronen





Durchgezogene Linie: Vorhersage der (linearen) Quantenmechanik (unter Berücksichtigung aller Parameter wie Geometrie, Geschwindigleitsverteilung etc ...) A. Zeilinger et al. Rev. Mod. Phys. 60, p.1067 (1988)

Welle-Teilchen Dualismus

De Broglies Erklärung für die Quantisierung der Atomniveaus und die Interferenzpatrone der Teilchen (Davisson, Germer, Doppelspalt) beweisen eindeutig den Wellencharakter. Jedoch ist das Elektron auch ein Teilchen mit wohl definierter Masse und Ladung, das eindeutige Spuren e.g. in einem Nebelkammer hinterlässt. Wie kann man diese Eigenschaften vereinen?

Wie ist Bahn des Teilchens mit Fortpflanzung der Welle verknüpft?

Teilchen: $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = E = hf$, $mv = p = h/\lambda$.

Die Geschwindigkeit der Welle wäre $v = \lambda.f = (h/mv) . (\frac{1}{2}mv^2/h) = \frac{1}{2}v$, d.h. die Welle pflanzt sich nur mit halber Teilchengeschwindigkeit fort!

WAS IST FALSCH?

Lokalisierung eines Teilchens

Wenn ein Elektron ein wohldefinierter Impuls hat, dann hat es auch eine wohldefinierte Wellenlänge. Die einzigeWellengleichung für eine wohldefinierte Wellenlänge ist $\psi(x,t) = A\sin(kx - \omega t)$

mit $k = 2\pi/\lambda$, and $\omega = 2\pi f$.

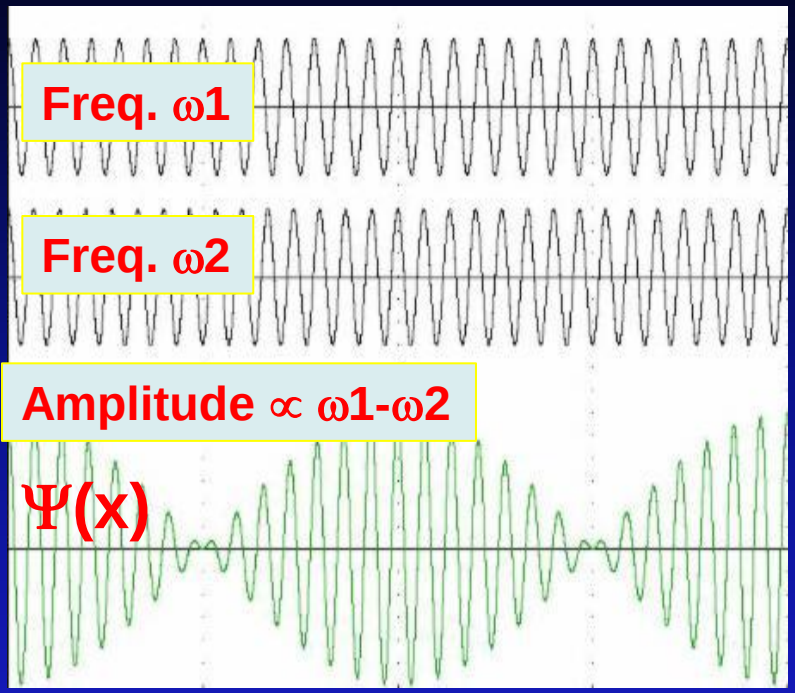
Das Problem: die Amplitude geht nicht gegen Null im Unendlichen, d.h. das Teilchen ist nicht lokalisiert!

Lösung des Problems:

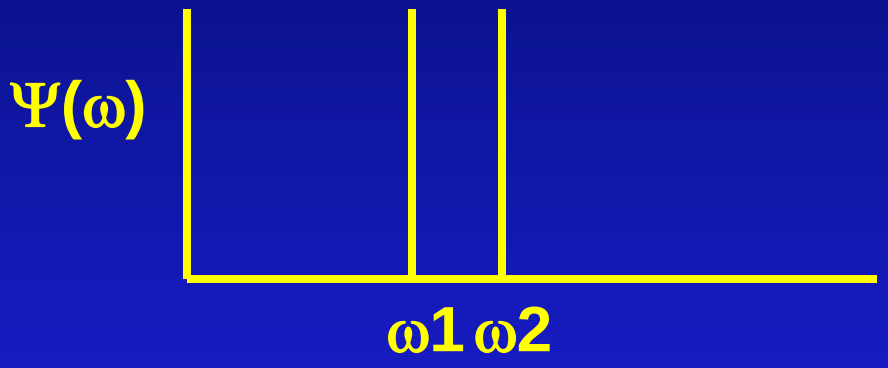
Wellen können interferieren wenn die Impulse -und damit die Wellenlängen – NICHT scharf definiert sind.

Dann Teilchen lokalisiert in einem Wellenpaket. Wenn Teilchen sehr scharf lokalisiert, muss Unsicherheit im Impuls groß sein. Dies ist Prinzip der Heisenbergschen Unsicherheitsrelation.

Superposition von zwei Wellen



Man kann Resultat der Interferenz entweder im Ortsraum oder im Frequenzraum (oder k-Raum oder Impulsraum) darstellen, wobei $k=2\pi/\lambda=p/\hbar$



X-Raum: Ψ(x,t)

Frequenz-Raum Ψ(ω,t) oder Ψ(k,t)

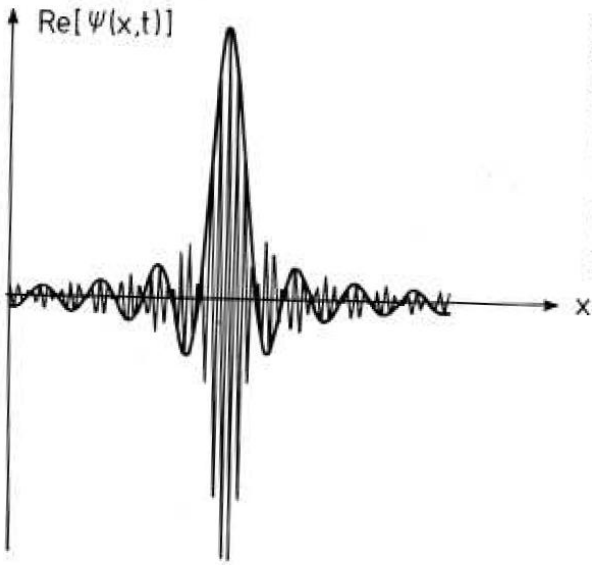
Es reicht wenn ich Amplituden und Frequenzspektrum angebe,also Ψ(k,t). um Ψ(x,t) auszurechnen. Beide Darstellungen völlig equivalent. Transformation vom Ortsraum zum Impulsraum oder umgekehrt, nennt man Fouriertransformation

Superposition unendlich vieler Wellen

$$\Psi(x,t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} a \exp[i(kx - \omega t)]\, dk \quad (1)$$

5

Fouriertrafo vom Orts- zum Impulsraum für t=0!



Reihenentwicklung von ω um k_0 mit $k = k_0 + k - k_0$ (2)

ergibt : $\omega = \omega_0 + \frac{d\omega}{dk}(k - k_0) \equiv \omega_0 + \omega' \xi$ (3)

(3) + (2) in (1) ergibt:

$$\Psi(x,t) = a \exp[-i(\omega_0 t - k_0 x)] \int_{-\Delta k}^{\Delta k} \exp[-i(\omega' t - x)\xi d\xi$$
$$= a \exp[i(\omega_0 t - k_0 x)] \cdot 2\frac{\sin(\omega' t - x)\Delta k}{(\omega' t - x)}$$

$$\left(Benutze : \int_{-\Delta x}^{\Delta x} \exp(-i\alpha x)dx = -\frac{1}{i\alpha}\left[\exp(-i\alpha\Delta x) - \exp(i\alpha\Delta x)\right] = 2\frac{\sin\alpha\Delta x}{\alpha}\right)$$

Zusammenfassung

Wiederholung: Ebene, monochromatische Welle in x-Richtung:

$$\psi(x,t) = Ae^{i\varphi}, \quad \varphi = kx - \omega t = \text{Phase}$$

Die vorkommenden Größen

E=hν=ħω
p=h/λ=ħk

Kreisfrequenz: $\omega = 2\pi\nu$

Wellenzahl $k = |\vec{k}| = \dfrac{2\pi}{\lambda}$

sind grundsätzlich unabhängig voneinander definiert.

Ebene Flächen mit konstanter Phase propagieren mit:

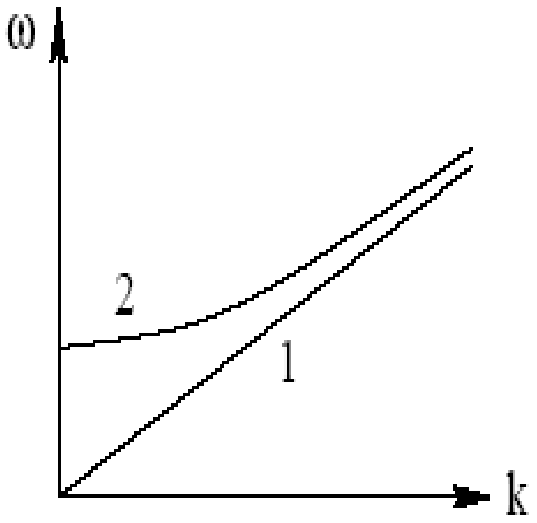
$$\boxed{v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k}}$$ *„Phasengschwindigkeit"*

Zusätzlich wird später benötigt werden:

$$\boxed{v_g = \frac{d\omega}{dk}}$$ *„Gruppengeschwindigkeit"*

Der Zusammenhang $\boxed{\omega = \omega(k)}$ heißt *Dispersionsrelation.*

De Broglie Wellen



- Wenn v_{ph} =const., unabhängig von ω, ist die Welle *dispersionsfrei*; die Dispersionsrelation ist linear (Beispiel 1).
- Wenn $v_{ph} = v_{ph}(\omega)$, zeigt die Welle *Dispersion*; die Dispersionsrelation ist nichtlinear (Beispiel 2). Dies ist der Normalfall in der Natur.

Dispersionsfreie Wellen sind z.B. EM-Wellen in Vakuum. Wellen mit Dispersion sind z.B. Wasserwellen, EM-Wellen in Materie, schwingende Pianosaiten und de Broglie-Wellen

$E^2=p^2c^2+m^2c^4$ oder $(\hbar\omega)^2=(\hbar k)^2c^2+m^2c^4$
Für m=0 dispersionsfrei, sonst $\hbar\omega=mc^2$ für k=0

Heisenbergsche Unschärferelation (i)

$\Psi(x) \sim \frac{\sin(x\Delta k)}{x}$ für feste zeit , z.B. t = 0 :

Ortsunsicherheit $\geq$ Abstand zwischen Minima, d.h. :

$\frac{\Delta x}{2} \geq \frac{\pi}{\Delta \mathbf{k}}$ oder mit $p \equiv \hbar \cdot k = \frac{hk}{2\pi}$

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq h}$$

Äquivalent: $\Psi(t) \sim \sin \omega' t \Delta k$ für einen festen Ort, z.B. x = 0,

d.h. $\omega' t dk = t\Delta\omega$ ergibt mit $E = \hbar\omega$ wie oben :

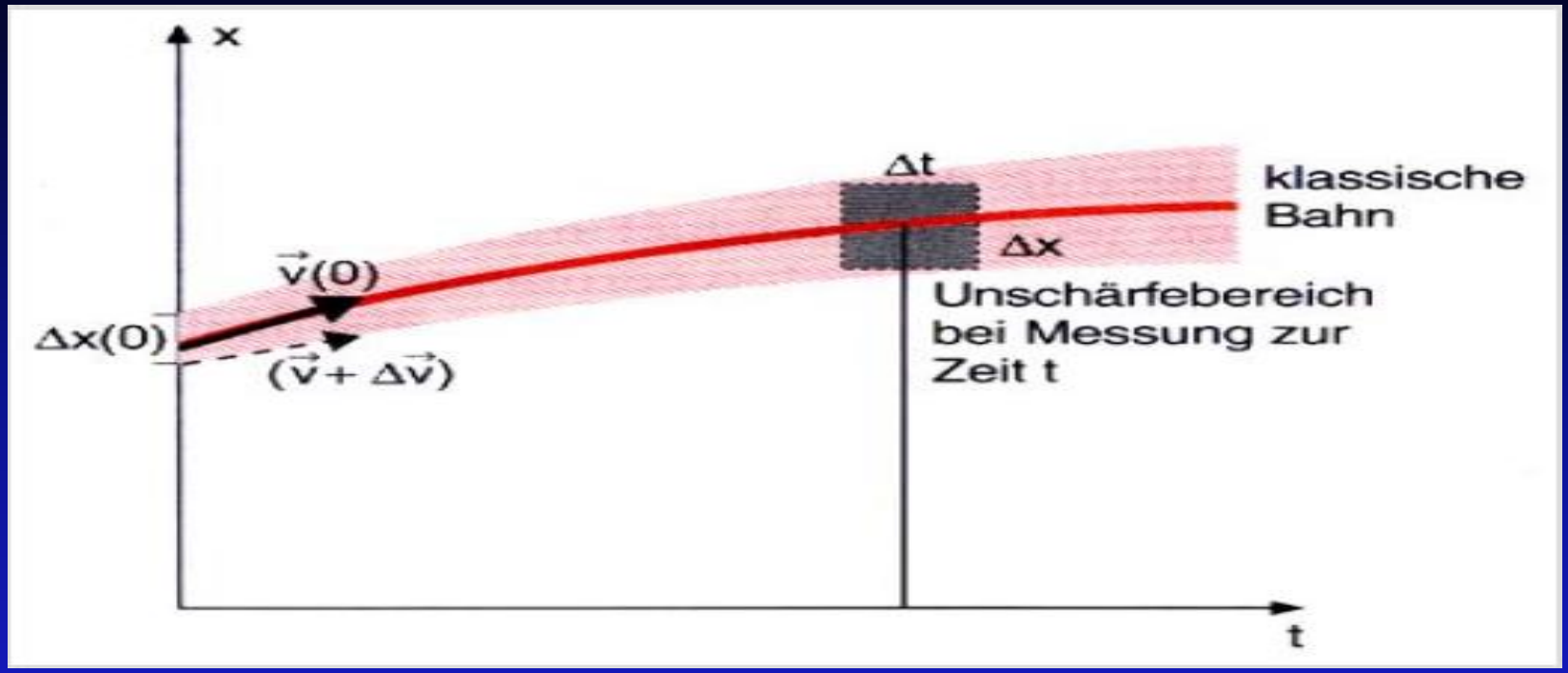
$$\boxed{\Delta E \, \Delta t \geq h}$$

Heisenbergsche Unschärferelation (II)

k

Die Physik dahinter: Um den Ort zu bestimmen , muss man das Objekt "sehen" , d.h. mit Photonen bestrahlen. Dies führt jedoch zu einer merklichen Impulsänderung durch den "Photonendruck", wodurch sich das Objekt wegbewegt, wenn es sehr klein ist. Eine Ortsunschärfe ist bei gegebenem Impuls die Folge. Um die Energie zu bestimmen, braucht man eine gewisse Zeit, d.h., dass sich zum Beispiel bei einer sehr kurzen Lebensdauer τ die Energie und damit die Masse eines Teilchens nur mit eine Präzision der Ordung von $\Delta E = \frac{\hbar}{\tau}$ bestimmen läßt.

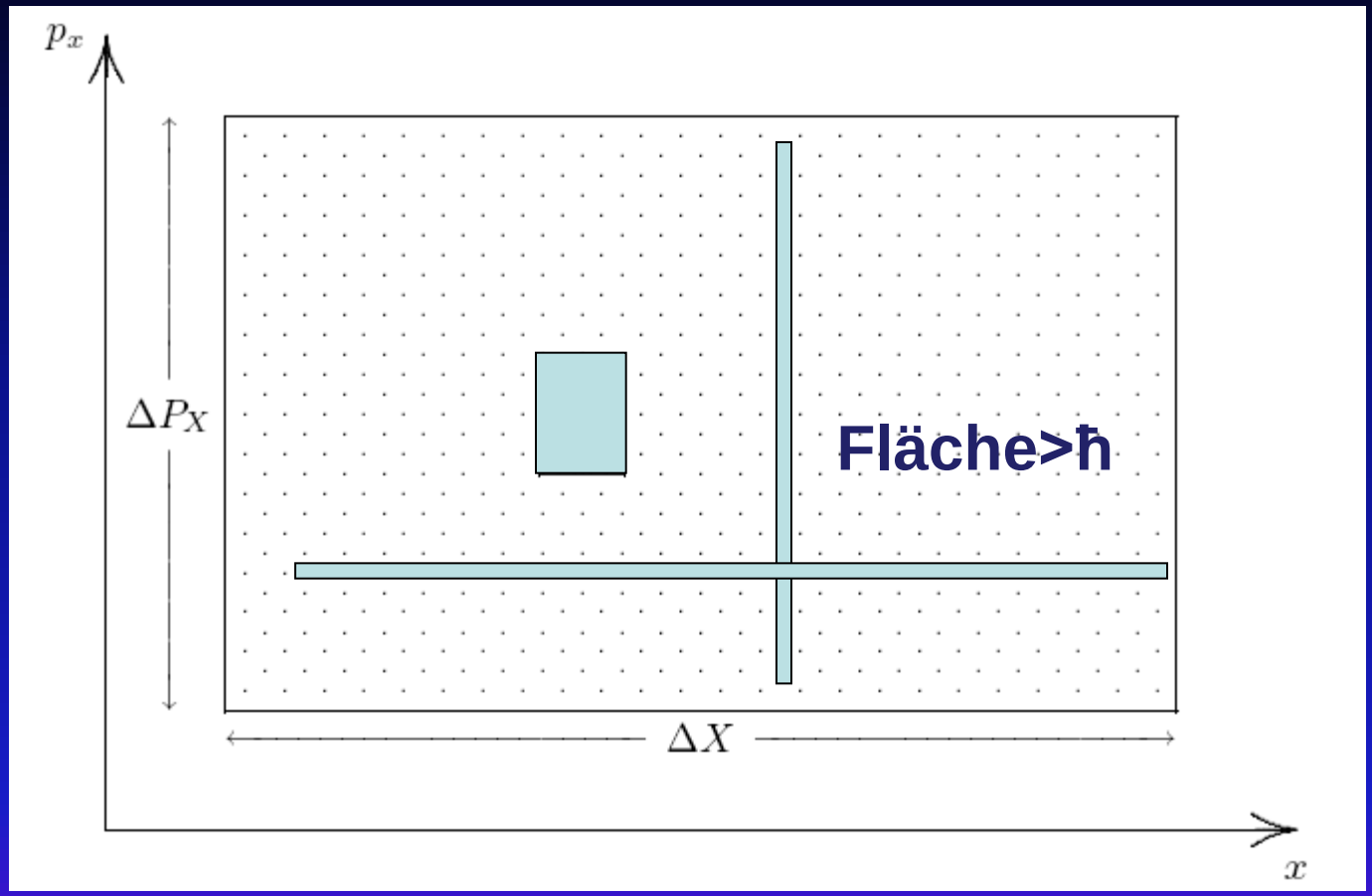
Heisenbergsche Unschärferelation (III)



Unbestimmtheitsgrenze der Teilchenbahn durch die Unschärfe Δx, Δp der Anfangsbedingungen und durch die Unschärfe bei der Messung des jeweiligen Teilchenortes und des Zeitpunktes der Messung.

Jede Messung von x und p ändern den Zustand des Mikroteilchens

Unschärferelation im Phasenraum



Phasenraumpunkt [dx,dy,dz,dpx,dpy,dpz] nicht beliebig genau zu bestimmen:ΔxΔpx>h ΔyΔpy>h ΔzΔpz>h

Unschärfe der Unschärferelation

Viele Bücher ergeben: $\Delta x\, \Delta p \geq \hbar$ statt h.
Was ist der Unterschied?

Bei einem Gauss-förmigen Wellenpaket wird die Unschärfe MINIMAL (mathematisch zu beweisen) aber wie groß ist die Unschärfe?
Eine Standardabweichung oder ein Abstand bei dem die Wahrscheinlichkeit auf $1/\sqrt{e}$ gefallen ist oder …?
Unschärfe ist unscharf definiert!

Δx=Abstand zwischen Beugungsminima-> $\Delta x\, \Delta p \geq h$ (Heisenberg)

Gauss-förmige Wellenpakete: $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar$

Überlagerung Gausscher Wellenpakete

Überlagerung unendlich vieler Wellen entspricht das Intergral über ∞ vielen Wellenlängen oder Impulse (p=ħk=h/λ). Dies ist eine Fourier transformation:

$$u(x,0) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k)\exp\{ikx\}\,\mathrm{d}k \quad \text{mit} \quad A(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} u(x,0)\exp\{-ikx\}\,\mathrm{d}x.$$

Liegt als Anfangsbedingung eine Gauss-Kurve vor

$$u(x,0) = u_0 \exp\left\{-\frac{x^2}{2b^2}\right\}, \quad \text{so ist} \quad A(k) = \frac{u_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{x^2}{2b^2} - ikx\right\}\mathrm{d}x = u_0\frac{b}{\sqrt{2\pi}}\exp\left\{-\frac{b^2}{2}k^2\right\}$$

ebenfalls eine Gauss-Kurve, denn es ist $\int_{-\infty}^{\infty}\exp\{-px^2+qx\}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{p}}\exp\left\{\frac{q^2}{4p}\right\}$. **Wichtig!**

Die Fouriertransformierte einer Gauss-förmigen Amplitudenverteilung mit Standardabweichung σ ergibt im Impulsraum wieder eine Gauss-Form, jedoch mit Standardabweichung 1/σ !
So $\sigma_x\sigma_k \geq 1$ oder $\sigma_x\sigma_p \geq \hbar$

http://www.itkp.uni-bonn.de/~metsch/pdm/pdmquant.html

Beispiel für Anwendung der Unschärferelation

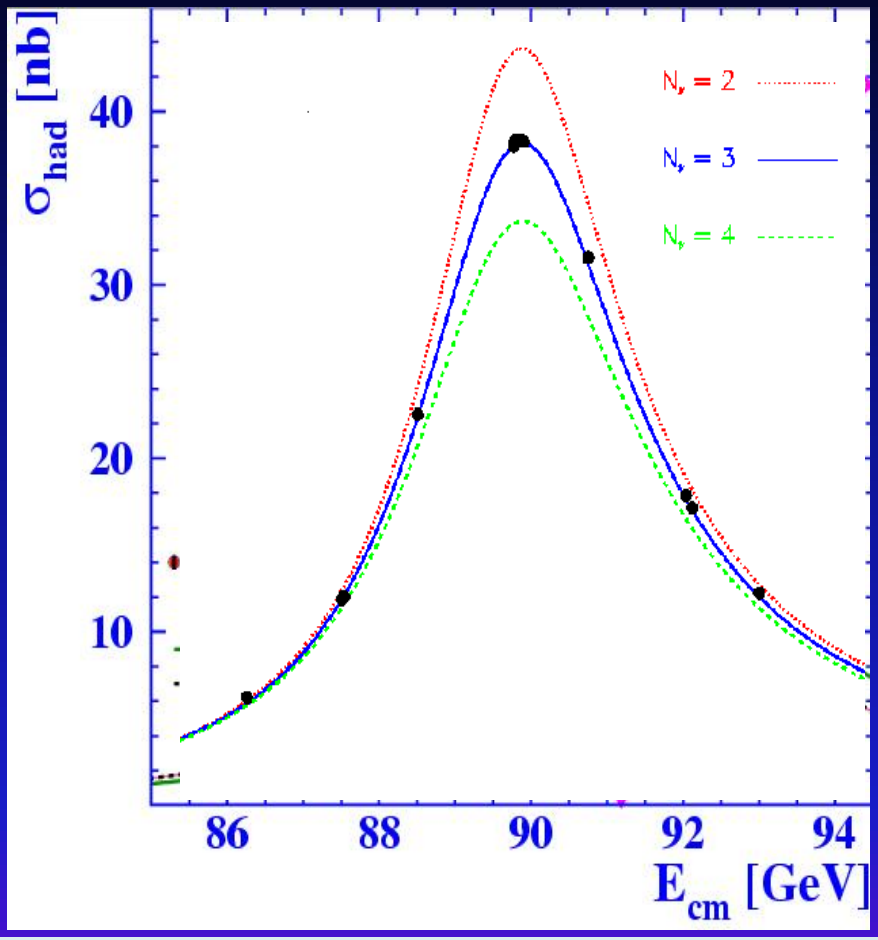
Z^0- Bosonen (neutrale Austauschteilchen der schwachen Wechselwirkung) werden in der e^+e^- - Annihilation erzeugt.
Der Wirkungsquerschnitt ist eine Funktion der Schwerpunktenergie Γ_s : $\sigma \propto \frac{1}{(S-M_2^2)^2+\Gamma^2 M_2^2}$ (Breit-Wigner-Formel).
Die Breite der Resonanzkurve Γ entspricht der Unschärfe der Energie, d.h.

$$\boxed{\Gamma = \frac{h}{\tau}}$$

Daher kann man aus der Breite die Lebensdauer $\tau \approx 10^{-23}$s bestimmen.
τ wird durch die Zerfallsmöglichkeiten des Z^0- Bosons bestimmt .
Das Z^0- Boson zerfällt u.a. in unsichtbare (= nicht messbaren) Neutrinos
$\rightarrow \tau = f(N_\nu)$. Aus der Messung von Γ folgt : $N_\nu \cong 2{,}99 \pm 0{,}01$.
$\rightarrow$ Es gibt nur drei Familien von Elementateilchen
(falls alle Neutrinos $m\nu < \frac{M_z}{2}$ haben).

$\begin{pmatrix} u \\ d \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} c \\ s \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} t \\ b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \nu_e \\ e \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} \nu_\mu \\ \mu \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} \nu_\tau \\ \tau \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \not{\nu}_x \\ \not{x} \end{pmatrix}$
Quarks	Leptonen	*existiert nicht!*

Wirkungsquerschnitt e+e- → Quarks versus Schwerpunktsenergie



Es gibt nur DREI leichte Neutrinos!

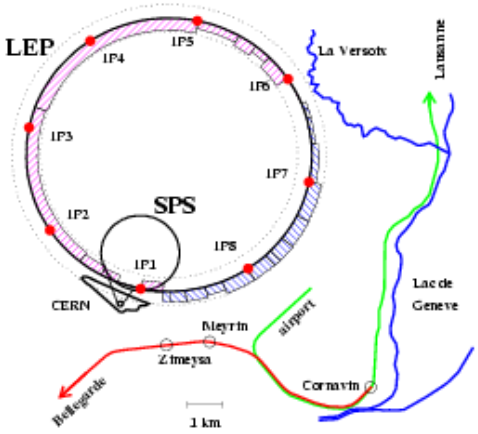
Und daher nur DREI Generationen von Quarks und Leptonen! (falls alle Neutrinos fast masselos sind)

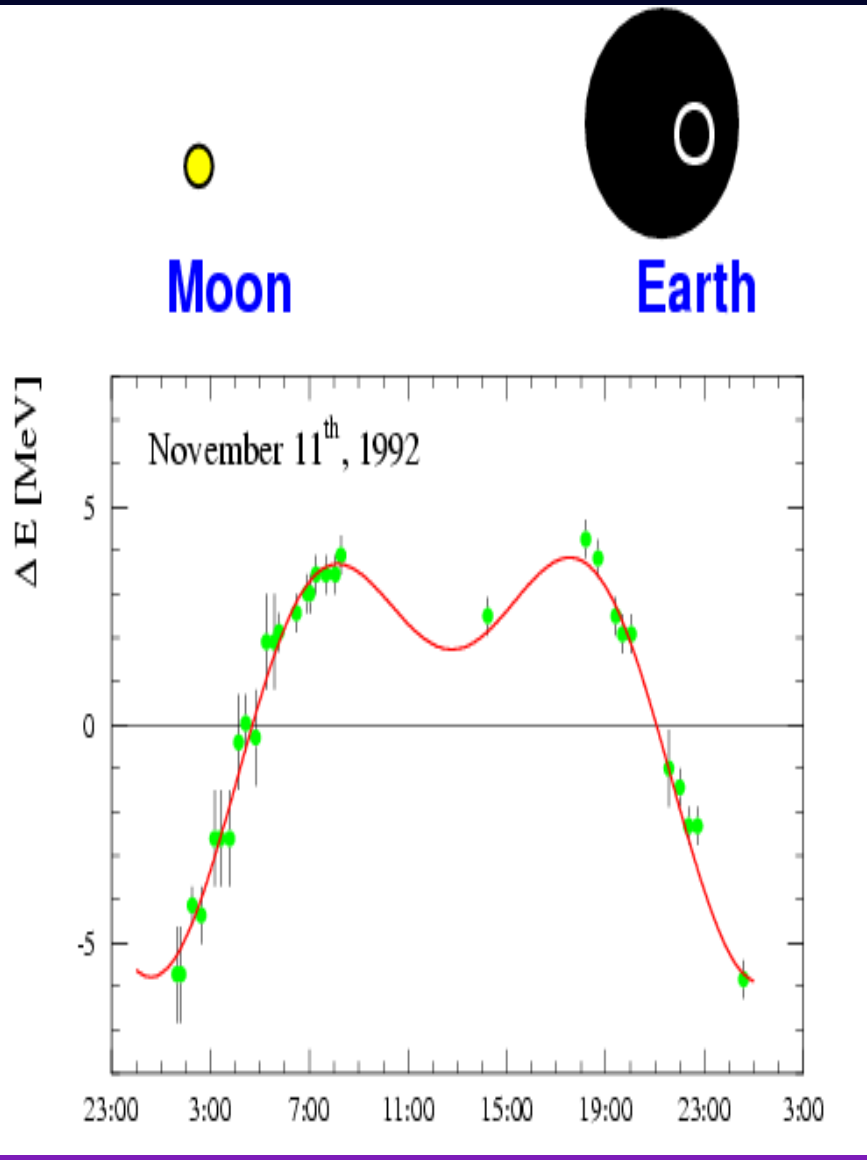
Peak hängt von der totalen Breite Γ_Z ab.
Γ_Z= h/Lebensdauer = F(Anzahl der Neutrinos)
(aus Δt=Lebensdauer, $\Gamma_Z = \Delta E$ und $\Delta E\, \Delta t = h$)

Experimentelle Kuriositäten am LEP Beschleuniger: Einfluss des Mondes und Störungen durch TGV



Vacuum Chamber Current Correlation





Zum Mitnehmen

Teilchen mit Impuls p benehmen sich bei kleinen Abständen wie Wellen.

Wellen mit Wellenlänge λ benehmen sich bei kleinen Abständen wie Teilchen.

Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Impuls:

$$\lambda = h/p \text{ (de Broglie)}$$

Teilchencharakter der Strahlung führt zu Störungen bei der Beobachtung. Dies führt zu:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar \text{ (Heisenbergsche Unsicherheitsrelation)}$$

d.h. man kann nicht beliebig genau ORT und IMPULS bestimmen. Gleiche gilt für ENERGIE und ZEIT.

Vorlesung 6:

Roter Faden:

Schrödingergleichung als Wellengleichung der Materie

Messungen in der Quantenmechanik

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Einteilung der Vorlesung

VL1. Einleitung
- Die fundamentalen Bausteine und Kräfte der Natur

VL2. Experimentelle Grundlagen der Atomphysik
- 2.1. Masse, Größe der Atome
- 2.2. Elementarladung, spezifische Ladung des Elektrons
- 2.3 Massenspektroskopie
- 2.4. Struktur der Atome, Rutherford-Streuversuch

VL3. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts I)
- 3.1. Photoeffekt
- 3.2. Comptoneffekt

VL4. Photonen (Quanteneigenschaften des Lichts II)
- 4.1. Gravitationseffekte des Photons
- 4.2. Temperaturstrahlung

VL5. Materiewellen (Welleneigenschaften von Teilchen)
- 5.1. Beugung und Interferenz von Elektronen
- 5.2. Materiewellen und Wellenpakete
- 5.3. Heisenbergsche Unschärferelation

Einteilung der Vorlesung

VL6. Elemente der Quantenmechanik I

- 6.1. Schrödingergleichung als Wellengleichung der Materie
- 6.2. Messungen in der Quantenmechanik

VL7. Elemente der Quantenmechanik II

- 7.1. Wellenpakete als Lösungen der Schrödingergleichung
- 7.2. Lösungen der Schrödingergleichung in einem Potentialfeld

Welle – Teilchen Dualismus

Jede Welle (Licht, Schall, etc ...) zeigt Teilcheneigenschaften
(Photonen, Phononen etc ...)

Jedes Teilchen (Elektron, Atom etc ...) zeigt Welleneigenschaften
(deBroglie Wellen, Beugung, Interferenz)

Welle: **Wellenlänge, Frequenz, Dispersion**
Superposition, Interferenz
Teilchen: **Impuls, Energie, Stoss, 'Klick'**

- **Wellenpaket**
- **Interferenz**
- **Tunneleffekt, Quantenreflexion**
- **Grundzustandsenergie in Potential**
- **Licht: Lichtdruck, Photoeffekt, Comptoneffekt**

Materiewellen (nicht relativistisch) werden mit der Schrödingergleichung beschrieben

Die Schrödingergleichung - Eine "Herleitung"

http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3/Kap_II/Schroedinger_Herleitung.htm

Ebene Welle: $\phi = Ae^{-i\omega t + ikx}$ mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ Oder $\psi = Ae^{\frac{-iE}{\hbar}t + \frac{ip}{\hbar}x}$

E=hν=ħω
p=h/λ=ħk

Es gilt:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{-iE}{\hbar} \cdot Ae^{\frac{-iE}{\hbar}t + \frac{ip}{\hbar}x} \rightarrow (i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t})\psi = E\psi$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} \cdot Ae^{\frac{-iE}{\hbar}t + \frac{ip}{\hbar}x} \rightarrow (\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x})\psi = p\psi$$

D.h. Ableitung der Wellenfkt. nach der Zeit -> Eψ
und Ableitung der Wellenfkt. nach dem Ort -> pψ
Dies ergibt offensichtlich Operatoren für E und p.

Energie	E	→	$i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t}$	Energieoperator ≡ **H**
Impuls	p	→	$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x}$	Impulsoperator ≡ **p**
Ort	x	→	**x**	
zur Kennzeichnung von Operatoren verwenden wir **fette** Symbole				

Schrödingergleichung

Rezept zur Herleitung der Schrödingergleichung:
Multiplizieren wir die Gesamtenergie $E=p^2/2m+V(x)$ mit Ψ :

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

Ersetzen wir E und p durch die Operatoren ergibt:

zeitabhängige Schrödinger-Gleichung
(eindimensionaler Fall)

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V]\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$$

Hamilton Operator

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

Laplace Operator

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) = -\hbar^2\Delta$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V]\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$$

in 3-D

zeitabhängige Schrödinger-Gleichung
(dreidimensionaler Fall, Kurzschreibweise)

$$\mathbf{H}\,\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$$

Lösung der Schrödingergleichung

Lösung für zeitunabhängiges Potential:

E / ħ = ω

$$\psi(x,y,z,t) = \psi_u(x,y,z) \cdot e^{\frac{-iE}{\hbar}t}$$

Einsetzen in: $\mathbf{H}\,\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$ **und** $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi_u \cdot e^{\frac{-iE}{\hbar}t}) = E \cdot \psi_u \cdot e^{\frac{-iE}{\hbar}t}$

ergibt:

zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}\psi_u = E\psi_u$$

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

Laplace Operator $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Dies ist die Wellengleichung für nicht-relativistische Teilchen der Masse m.
Wichtig für stationäre Probleme wie Atome! (werden nur die zeitunabh. SG benutzen!) Zeitabh. Lösung durch Multiplikation mit exp(-iωt) (wie oben)

Aufenthaltwahrscheinlichkeit= $|\Psi|^2 dV$

Max Born schlug 1926 vor, dass, wie bei einer elektromagn. Welle, die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen vorzufinden, gegeben wird durch die Energiedichte, d.h. das Quadrat der Amplitude der Welle
oder $|\Psi|^2 dV$ ist die Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Volumen dV zu finden (und das Integral über dV ist natürlich 1, da das Teilchen irgendwo sein muss.

Schrödinger hat eine Wellengleichung $\Psi(x,t)$ für Teilchen mit Masse m aus der Energie der Teilchen postuliert (nicht rel.)

Problem: was ist mit Ort, Impuls oder Energie DIREKT nachdem gemessen wurde?? Dann KENNE ich z.B. den Ort, wodurch sich die Aufenthaltwahrscheinlichkeit auf 1 erhöht hat! Dies muss sich widerspiegeln in der Amplitude der Wellenfkt, d.h. Wellenfkt. muss sich ändern durch eine Messung. Dieser „Kollaps" der Wellenfkt auf eine feste Wahrscheinlichkeit wird in der QM durch Operatoren bewirkt, d.h. jede Messung ist verbunden mit einem bestimmten Operator!

Lösung der SG

Beachte: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist unabhängig von t:

$$\int |\Psi|^2 dV \equiv \int \Psi^* \Psi dV = \int \varphi \exp(+i\frac{E_n t}{\hbar}) \varphi \exp(-i\frac{E_n t}{\hbar}) dV = \int \varphi^* \varphi dV = \int |\varphi|^2 dV$$

(unabhängig von t!)

Es gibt stationäre Lösungen!

Kurzschreibweise nach Dirac:

Bracket $\langle\varphi|\varphi\rangle = \int\varphi^2 dV$

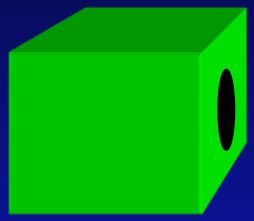
$|\varphi\rangle$ = ket-Vektor

$\langle\varphi|$ = Bra-Vektor (mit komplex konj. von φ)

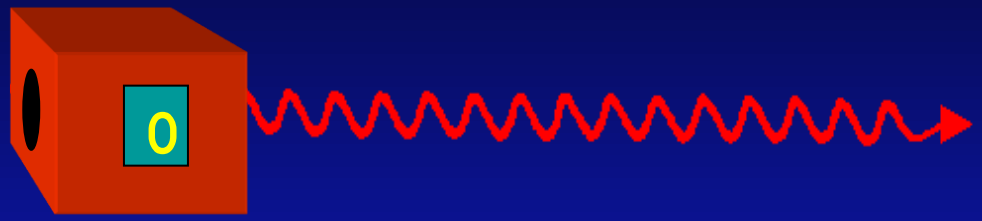
6.2. Messungen in der Quantenmechanik

Quantenmechanik als **statistische Theorie**

Anfangszustand



Messung



1000100101100110101001100101110101000100100100110

$$p(1) \approx \frac{22}{49} \qquad p(0) \approx \frac{27}{49}$$

QM sagt nur etwas über Wahrscheinlichkeiten aus.
Keine verbindliche Vorhersagen wie in der Klass.Mechanik!

Messung und Interferenz

Doppelspalt Experiment

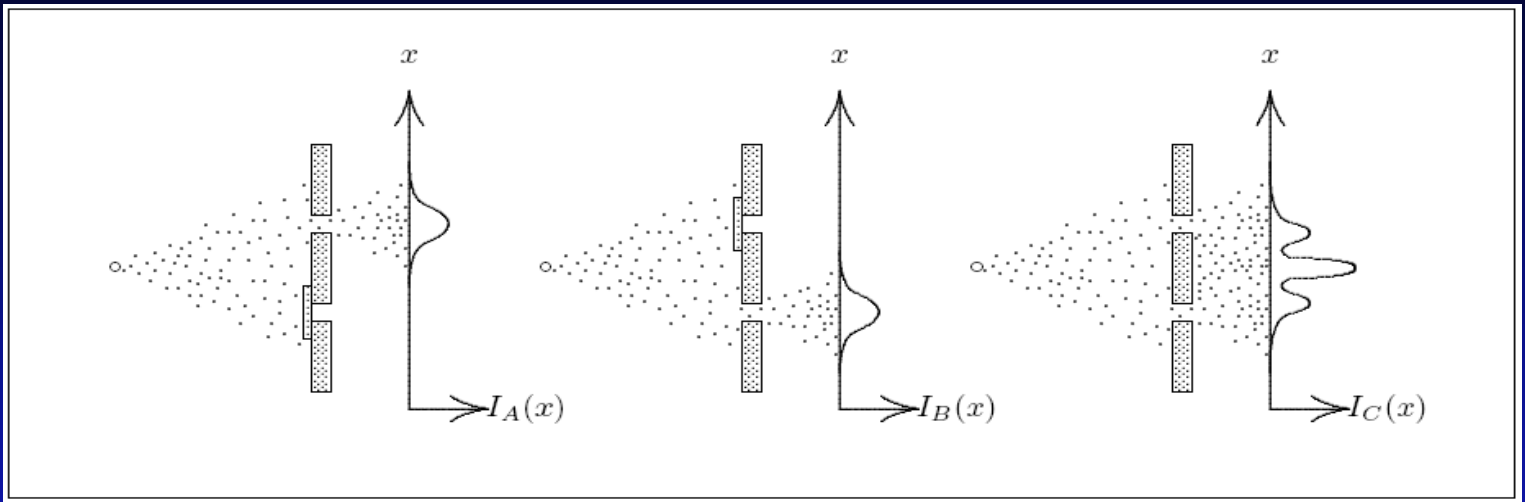


Abbildung 1.15: Das Experiment am Doppelspalt mit Elektronen.

- Im Doppelspalt Experiment gilt das **Wellenbild** (Interferenz).
- Der Nachweis des Teilchens erfolgt im **Teilchenbild**.
- Experiment mit einzelnen Teilchen (immer nur ein Teilchen zwischen Quelle und Detektor)

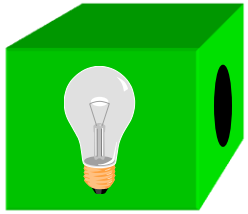
Frage:

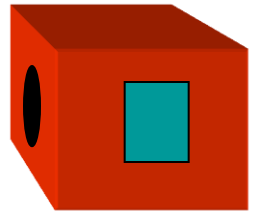
- Was passiert mit der Interferenz wenn wir die **Frage nach dem Weg** des Teilchen stellen:

Durch welchen Spalt ist das Teilchen gegangen?

Doppelspalt

Experiment mit einzelnen Teilchen



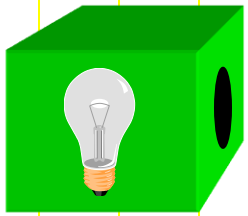


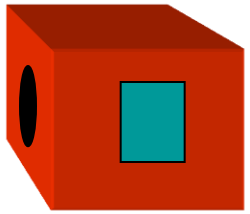
Verteilung der einzelnen Teilchen folgt Interferenz Bild! Interferenzerscheinungen durch Unkenntnis des Weges.

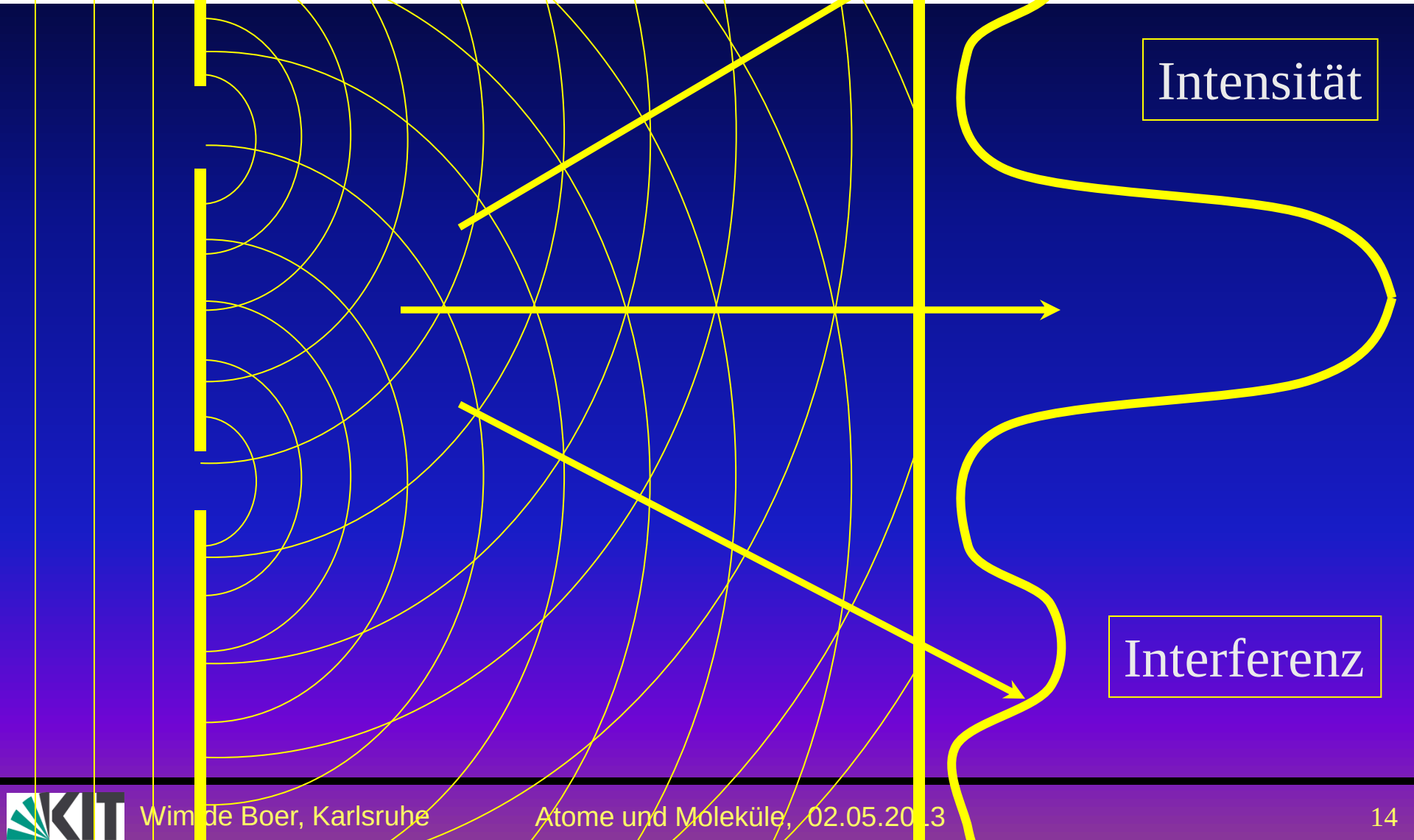
Interferenzbild hängt nicht von der Intensität ab, d.h. Ich brauche nicht 2 Elektr. gleichzeitig! EIN Elektr. ist schon eine Welle.

Quanten Mechanik:

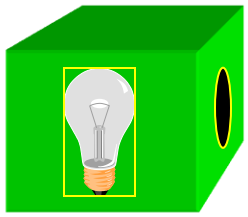
löse die Wellengleichung

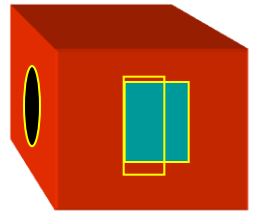






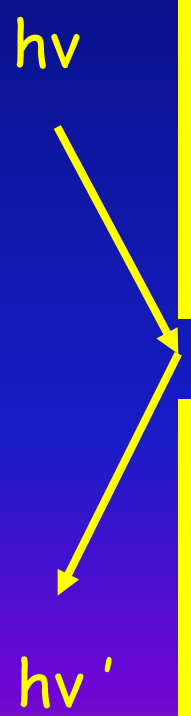
Ermittlung des Weges





Experimenteller Befund:
Wenn man versucht den Weg des Elektrons zu ermitteln,
-z.B. durch Comptonstreuung von Laserlicht bei Spalt 1 -
dann verschwindet die Interferenz!

D.h. Experiment erzeugt so starke Phasen- oder Orts- oder Impulsunschärfe,dass die Interferenzerscheinungen verschwinden!



Linearität, Superposition, Interferenz
2-Zustands-System

Quantenmechanik (Schrödingergleichung) ist linear.
Beliebige Überlagerungen = Superpositionen von Lösungen sind gleichwertige Lösungen.
Daher: Ein Quantensystem kann nicht nur in 'Eigenzuständen' sondern auch in allen möglichen Superpositionen sein.
Direkte Folge der Superposition: Interferenz

$$|\Psi\rangle = \sum_i \alpha_i |\varphi_i\rangle$$
with
$$\sum_i |\alpha_i|^2 = 1$$

Das einfachste Beispiel um Superpositionen zu studieren ist ein 2-Zustands-System

Polarisation: Horizontal, Vertikal :
45° Polarisation:
Gleiche Beiträge von V und H

$$|+45°\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|H\rangle + |V\rangle\right)$$
$$|-45°\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|H\rangle - |V\rangle\right)$$

Doppelspalt: Superposition der Zustände
+ Teilchen geht durch Spalt 1 (links)
+ Teilchen geht durch Spalt 2 (rechts)

$$|L\rangle, \quad |R\rangle$$

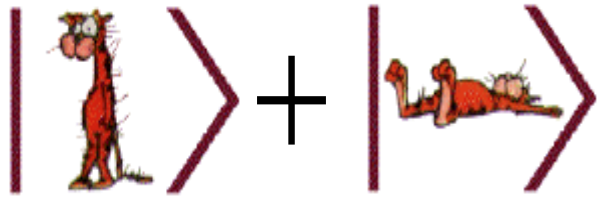
Überlagerung ergibt Interferenz

Schrödingers Katze

Schrödingers Katze ist ein beliebtes Beispiel um ein Phänomen anschaulich darzustellen, das in der Quantenmechanik als ,,Überlagerung von Zuständen`` bekannt ist. Und zwar wird bei diesem Gedankenexperiment eine Katze in eine undurchsichtige Kiste gesteckt, zusammen mit einer Apparatur, die, gesteuert von radioaktivem Zerfall, die Katze innerhalb von einer Stunde mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% bewusstlos macht. Die Frage ist nun, in welchem Zustand sich die Katze nach einer gewissen Zeit befindet, wenn man *nicht* in die Kiste hineinschaut - analog zur Frage nach dem quantenmechanischen Zustand eines Systems, solange man keine Messung an ihm vornimmt. Erst wenn man die Kiste öffnet, manifestiert sich der Zustand in einer 100% bewussten oder 100% bewusstlosen Katze.

Vor Messung oder nach langer Wartezeit:

$\Psi = 1/\sqrt{2}\ |\ \rangle + |\ \rangle$



Superposition von Zuständen

Direkt nach Messung:

$\Psi =$



Kollaps der Wellenfunktion

Eigenwerte und Eigenfunktionen

Eigenfunktionen beschreiben Eigenzustände, d.h. physikalisch mögliche Zustände, die durch messbare Größen, den Eigenwerten, charakterisiert werden.

Allgemeine Eigenfunktionsgleichung: $\hat{O}\,\Psi = O\Psi$ ($\hat{O}$ = Operator, O = Eigenwert)

Operator anwenden entspricht der Durchführung einer Messung.

→ Kollaps der Wellenfunktion auf Eigenfunktion, z.B. Schrödingers Katze:

$\Psi_K = c_1\Psi_b + c_2\Psi_{nb} \rightarrow \hat{O}\,\Psi_K = \Psi_b$ oder $\hat{O}\Psi_K = \Psi_{nb}$

(↔Messung durchführen = "gucken" → Eigenfunktion Ψ_b oder Ψ_{nb}.

Grundpostulat der Quantenmechanik:

Messungen und Projektionsoperatoren der Wellenfkt. auf Eigenfkt führen beide zur "Kollaps" der Wellenfkt auf eine Eigenfkt. Der Eigenwert o der Eigenfunktionsgleichung $\hat{O}\Psi=o\Psi$ ist identisch mit dem Messwert. Zu jedem Messvorgang gibt es einen entsprechenden Operator.

Beispiel

Gegeben sei der Zustandsvector eines Systems mit zwei möglichen Zuständen $|\Psi>=\alpha_1|\Phi_1>+ \alpha_2|\Phi_2>$. Die Eigenfunktionen sind $|\Phi_1>$ und $|\Phi_2>$ und eine Messung wird mit Wahrscheinlichkeit α_1^2 das System in Zustand $|\Phi_1>$ vorfinden.

In der QM wird diese Wahrscheinlichkeit ausgerechnet durch Anwendung des Operators A auf den Zustandsvektor. Z.B $A|\Phi_1>=|\Phi_1>$ und $A|\Phi_2>=0$ wenn A der Projektionsoperator auf den Zustand $|\Phi_1>$ entspricht. Weiter gilt für die orthogonale Basis $< \Phi_1|\Phi_1>=1$ $< \Phi_1|\Phi_2>=0$

In der Praxis entspricht die Anwendung eines Operators eine Messung, weil eine Messung auch den Zustandsvektor auf eine Eigenfunktion projiziert! Z.B Operator A entspricht bei der Katze eine Messung des Blutdruckes, womit bestätigt wird dass die Katze nicht bewusstlos ist. Beide, Messung und Operatoranwendung verursachen einen Kollaps der Wellen- oder Zustandfunktion auf einen Basisvektor (=Eigenzustand).

Damit gilt $<\Psi|A|\Psi>=\alpha_1<\Phi_1|A\alpha_1|\Phi_1>+ + \alpha_2<\Phi_2|A| \alpha_2|\Phi_2>=\alpha_1^2$ d.h der "Überlapp" von $|\Psi>$ und $<\Phi|$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit.

Erwartungswerte

Allgemein: Erwartungwert $< O >$ einer Variablen O (x) ist $\int O(x) f(x) dx$,

wobei f(x) die Wahrscheinlichkeit ist, dass O(x) vorkommt.

In Bracket-Schreibweise: $< O > = \int \Psi^* \hat{O}(x) \Psi(x) dx = < \Psi | \hat{O} | \Psi >$,

wobei Ψ(x) eine Eigenfunktion des Operators $\hat{O}$ ist, d.h. $\hat{O}\Psi(x) = O\Psi$ (O = Messwert).

Beweis: $< O >$ {Erwartungswert} $= \int \Psi^* \hat{O} \Psi dx = \{\hat{O}\Psi = O\Psi\} = O \int \Psi^* \Psi dx = O$ {Messwert}

Aufgabe: Finde für jeden möglichen Messwert den zugehörigen Operator $\hat{O}$

Operatoren

klassisch	Operator
$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$	$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$
$E = \frac{p^2}{2m} + V$	$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$
$L_x = yp_z - zp_y$	$\mathbf{L_x} = \frac{\hbar}{i}(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y})$
$L_y = zp_x - xp_z$	$\mathbf{L_y} = \frac{\hbar}{i}(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z})$
$L_z = xp_y - yp_x$	$\mathbf{L_z} = \frac{\hbar}{i}(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$

Laplace Operator

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Zusammenfassung

Messung ‚projiziert' ein Quantensystem aus einer Superposition $|\Psi\rangle = \sum \alpha_i |\varphi_i\rangle$ **in einen 'Eigenzustand' des Messapparates:**

Kollaps der Wellenfunktion

Berühmtes Beispiel : **Schrödingers Katze:**
ohne Messung Wellenfunktion ist Überlagerung

(oder „Superposition") von

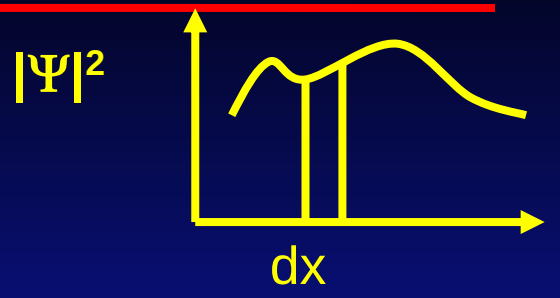
|bewusst> und |bewusstlos>

Nach der Messung KENNE ich den Zustand und weiß, dass die Wellenfkt. nur noch eine Komponente hat, nämlich die Projektion nach Kollaps der Wellenfunktion. Der Erwartungswert vor der Messung wird gegeben durch:

$$\langle o \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$$

Frage: ist QM Mechanik eine komplette Theorie, d.h. kann man alle Komponenten der Wellenfkt. bestimmen?

$\int|\Psi|^2 dx$ ist Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Intervall dx zu finden. Wenn es dort gefunden wird, WO WAR DAS TEILCHEN VORHER?



3 Antworten:

1. Realos *(z.B.Einstein)* : Teilchen war irgendwo, z.B in B; dann braucht die QM zusätzliche Angaben ("hidden" variables), die bestimmen, wie es von B nach A kommt.

2. Fundis *(Bohr etc.)*: Das Teilchen war überall und nirgends!
   Die Messung zwingt das Teilchen dazu, sich zu zeigen.
   (Wie Mister X im Spiel "Scotland Yard")

3. Agnostiker *(Pauli)* : Bitte keine Spekulationen, nur Wahrnehmungen zählen!!

bis 1964: 2) bevorzugt und 3) galt nur , wenn 1) und 2) nicht akzeptiert wurden.
ab 1964: John Bell entdeckt, dass man experimentell zwischen 1) und 2) unterscheiden kann, d.h es macht ein Unterschied ob das Teilchen zuvor eine wohldefinierte Position hatte.
Experimente zeigen, dass nur 2) richtig ist *!*QM ist eine komplette Theorie, die keine verborgene ("hidden") Parameter braucht.

Zum Mitnehmen

Die Wahrscheinlichkeit einer Messung in der QM wird gegeben durch das Quadrat der absoluten Wert einer komplexen Zahl Ψ, die man Wahrscheinlichkeitsamplitude nennt.

Z.B. für die Wahrscheinlichkeit P ein Teilchen zu einer bestimmten Zeit an einem bestimmten Ort anzutreffen gilt:

$$P=|\Psi(x,t)|^2$$

Ψ ist eine Lösung der Schrödingergleichung:

$$H\,\Psi(x,t)=E\,\Psi(x,t) \text{ oder zeitunabh. } H\,\Psi(x)=E\,\Psi(x)$$

H ist der Energieoperator und E ist die Energie

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V$$

Laplace Operator

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Die beobachtbaren Zustände sind Eigenfunktionen der SG und die Messungen entsprechen der Eigenwertgleichung: $\hat{O}|\Psi>=o|\Psi>$
Hier ist Ô ein Operator, der den "Kollaps" der Wellenfkt. auf eine Eigenfunktion herbeiführt; o ist der Messwert.

Die Schrödingergleichung kann Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchen als Fkt. von Ort und Zeit bestimmen. Bedeutung in QM daher wie F=ma der KM.

Bedingungen einer Zustandsfunktion

Eine Zustandsfunktion muß, außer daß sie Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist, drei Kriterien erfüllen, damit sie physikalisch „sinnvoll“ sein kann:

1. Stetigkeit:
   Es darf keine „Sprünge“ im Funktionsverlauf geben.

2. Eindeutigkeit:
   Zu jeder Kombination von Variablenwerten gibt es genau einen Funktionswert.

3. Quadratische Integrierbarkeit und Normierbarkeit:
   Die bei der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (2.2) erhaltene Zustandsfunktion Ψ ist nicht notwendigerweise normiert, das heißt das Integral $\int \mathrm{d}W = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^\star \Psi \, \mathrm{d}V_1 \, \mathrm{d}V_2 \dots \mathrm{d}V_N$ ist nicht notwendigerweise a priori gleich eins. Da die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen 1 irgendwo im Raum, das Teilchen 2 ebenfalls irgendwo im Raum, ... und das Teilchen N irgendwo im Raum zu finden, gleich eins ist, muß dieses Integral aber immer gleich eins sein. Um dies zu erreichen, wird die Funktion Ψ mit der Normierungskonstanten c multipliziert, wobei c dadurch bestimmt wird, daß das Integral $\int \mathrm{d}W = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} c^\star \Psi^\star c \Psi \, \mathrm{d}V_1 \, \mathrm{d}V_2 \dots \mathrm{d}V_N$ (als „Summe“ der differentiell kleinen Einzelwahrscheinlichkeiten $\mathrm{d}W$) gleich eins gesetzt wird:

$$\int \mathrm{d}W = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} c^\star \Psi^\star c \Psi \, \mathrm{d}V_1 \, \mathrm{d}V_2 \dots \mathrm{d}V_N = 1 \tag{2.9}$$

Daraus folgt der Ausdruck

$$c^\star c = \frac{1}{\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^\star \Psi \, \mathrm{d}V_1 \, \mathrm{d}V_2 \dots \mathrm{d}V_N}, \tag{2.10}$$

der nur dann definiert ist, wenn das Integral im Nenner endlich ist; die Zustandsfunktion also, wie man sagt, quadratisch integrabel ist. Die Funktion $c\Psi$ ist ebenfalls Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung:

Übersicht der Postulate der QM

Postulat 1 **(Existenz einer Zustandsfunktion)** *Jeder Zustand eines Systems von N Teilchen mit der jeweiligen Masse m_i wird so vollständig wie möglich durch eine Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t)$ beschrieben.*

Jede experimentell meßbare Größe des Systems („Observable“) kann mittels der Zustandsfunktion Ψ berechnet werden.[a] So ist beispielsweise der Ausdruck $\Psi^*\Psi \, \mathrm{d}V_1 \, \mathrm{d}V_2 \ldots \mathrm{d}V_N$ proportional der Wahrscheinlichkeit $\mathrm{d}W$ zur Zeit t das Teilchen 1 an der Stelle $\vec{r}_1$ im Volumenelement $\mathrm{d}V_1$, das Teilchen 2 an der Stelle $\vec{r}_2$ im Volumenelement $\mathrm{d}V_2$, ... und das Teilchen N an der Stelle $\vec{r}_N$ im Volumenelement $\mathrm{d}V_N$ zu finden.

Postulat 2 **(Quantenmechanische Operatoren)** *Zu jeder Observablen O des Systems korrespondiert ein entsprechender quantenmechanischer Operator $\overline{O}$, deren elementaren Vertreter in der Tabelle : aufgelistet sind.*

Postulat 3 **(Scharfe Messung)** *Es gebe einen Satz identischer Systeme jeweils mit der Zustandsfunktion Ψ, die Eigenfunktion zum Operator $\overline{O}$ sei, so daß gilt $\overline{O}\Psi = o\Psi$. Jede Messung der Observablen O an den einzelnen Systemen ergibt immer den gleichen Wert o; jede sich wiederholende Messung an ein und demselben System ergibt ebenfalls immer den selben Wert o, sofern die Messung nicht den ursprünglichen Zustand Ψ des Systems verändert.*

Postulat 4 **(Unscharfe Messung)** *Es gebe einen Satz identischer Systeme jeweils mit der Zustandsfunktion Ψ, die nicht Eigenfunktion zum Operator $\overline{O}$ sei. Messungen der Observablen O an den einzelnen Systemen führen nicht zum jeweils gleichen Wert, sondern zu einer Verteilung, deren Erwartungswert[b]*

durch $\langle o \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ gegeben ist.

[a] Die Variablen $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t$ der Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t)$ werden häufig aus Platzgründen nicht explizit angegeben.

[b] Bei einer endlichen Zahl von Messungen wird der gefundene Mittelwert in der Regel vom berechneten Erwartungswert abweichen; erst bei einer unendlichen Zahl von Messungen geht der Mittelwert in den Erwartungswert über.

Übersicht der Postulate der QM

Postulat 5 (Schrödinger-Gleichung) *Die Zustandsfunktion* Ψ *ist Lösung der* SCHRÖDINGER-*Gleichung (2.2).*

$$\boxed{\overline{E}\Psi = \overline{H}\Psi = (\overline{E_{kin}} + \overline{V})\Psi} \tag{2.2}$$

Der Operator $\overline{H} = \overline{E_{kin}} + \overline{V}$ wird als HAMILTON-Operator bezeichnet, wobei $\overline{E_{kin}}$ und $\overline{V}$ für die Operatoren der kinetischen bzw. potentiellen Energie stehen. Diese Operatoren ergeben sich aus den klassischen Observablen gemäß Postulat 2 wie folgt:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m\vec{v}^{\,2} = \frac{1}{2m}\vec{p}^{\,2} \tag{2.3}$$

$$\Rightarrow \qquad \overline{E_{kin}} = \frac{1}{2m}\bar{\vec{p}}\,\bar{\vec{p}} = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla)(-i\hbar\nabla) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{2.4}$$

[c] Das Integral $\int_{\mathbb{R}^3} \square\, \mathrm{d}V$ bezeichnet die Integration über den gesamten Definitionsbereich des dreidimensionalen Raumes $\mathbb{R}^3$ und stellt damit eine Kurzschreibweise für das dreifache Integral $\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \square\, \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$ dar. Der Ausdruck $\mathrm{d}V$ bezeichnet hierbei das differentiell kleine Volumenelement $\mathrm{d}V = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$.

In der Literatur werden die Integrationsgrenzen bei der Integration über den gesamten dreidimensionalen Raum häufig weggelassen, so daß sich die Symbolik für diese Operation auf den Ausdruck $\int \square\, \mathrm{d}V$ beschränkt.

VL7

VL6. Elemente der Quantenmechanik I

- 6.1. Schrödingergleichung als Wellengleichung der Materie
- 6.2. Messungen in der Quantenmechanik

VL7. Elemente der Quantenmechanik II

- 7.1. Wellenpakete als Lösungen der Schrödingergleichung
- 7.2. Lösungen der Schrödingergleichung in einem Potentialfeld

Vorlesung 7

Roter Faden:

Lösungen der Schrödingergleichung mit

a) Wellenpaketen

b) Rechteckpotential

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Siehe auch: http://www.chemie.uni-bremen.de/stohrer/skript/QM-Skript.pdf

Und für Fourier Transformationen:
http://math.fullerton.edu/mathews/c2003/ComplexUndergradRes.html
http://math.fullerton.edu/mathews/c2003/FourierTransformMod.html

Zum Mitnehmen

Die Wahrscheinlichkeit einer Messung in der QM wird gegeben durch das Quadrat der absoluten Wert einer komplexen Zahl Ψ, die man Wahrscheinlichkeitsamplitude nennt, z.B. für die Wahrscheinlichkeit P ein Teilchen zu einer bestimmten Zeit an einem bestimmten Ort anzutreffen gilt:

$$P=|\Psi(x,t)|^2$$

Ψ ist eine Lösung der Schrödingergleichung:

$$H\,\Psi(x,t)=E\,\Psi(x,t)$$

wobei H der Hamilton-Operator und E die Energie ist

Schrödingergleichung

Rezept zur Herleitung der Schrödingergleichung:
Multiplizieren wir die Gesamtenergie $E=p^2/2m+V(x)$ mit Ψ :

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

Ersetzen wir E und p durch die Operatoren ergibt:

zeitabhängige Schrödinger-Gleichung
(eindimensionaler Fall)

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V]\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$$

Hamilton Operator

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

Laplace Operator

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) = -\hbar^2\Delta$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\,]\,\psi = i\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\,\psi$$

in 3-D

zeitabhängige Schrödinger-Gleichung
(dreidimensionaler Fall, Kurzschreibweise)

$$\mathbf{H}\,\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\psi$$

Lösung der Schrödingergleichung

Lösung für zeitunabhängiges Potential:

E / ħ = ω

$$\psi(x,y,z,t) = \psi_u(x,y,z) \cdot e^{\frac{-iE}{\hbar}t}$$

Einsetzen in: $\mathbf{H}\,\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi$ **und** $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi_u \cdot e^{\frac{-iE}{\hbar}t}) = E \cdot \psi_u \cdot e^{\frac{-iE}{\hbar}t}$

ergibt:

zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}\psi_u = E\psi_u$$

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

Laplace Operator $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

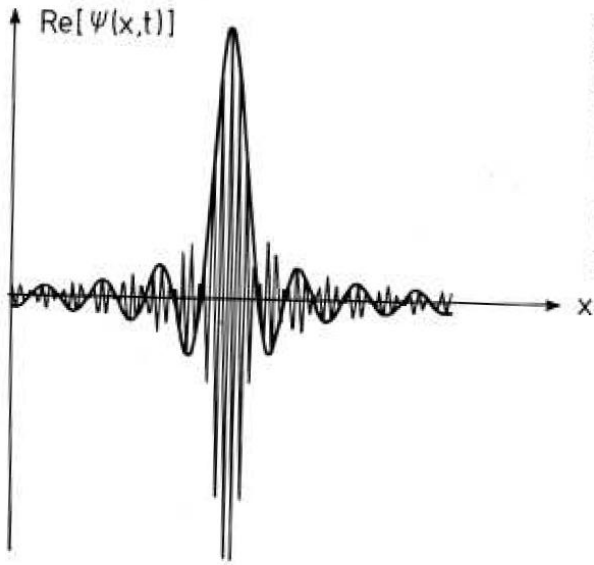
Dies ist die Wellengleichung für nicht-relativistische Teilchen der Masse m.
Wichtig für stationäre Probleme wie Atome! (werden nur die zeitunabh. SG benutzen!) Zeitabh. Lösung durch Multiplikation mit exp(-iωt) (wie oben)

Superposition unendlich vieler Wellen

$$\Psi(x,t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} a \exp[i(kx - \omega t)]\, dk \quad (1)$$

5

Fouriertrafo vom Orts- zum Impulsraum für t=0!



Reihenentwicklung von ω um k_0 mit $k = k_0 + k - k_0$ (2)

ergibt : $\omega = \omega_0 + \frac{d\omega}{dk}(k - k_0) \equiv \omega_0 + \omega' \xi$ (3)

(3) + (2) in (1) ergibt:

$$\Psi(x,t) = a\exp[-i(\omega_o t - k_0 x)] \int_{-\Delta k}^{\Delta k} \exp[-i(\omega' t - x)\xi d\xi$$
$$= a\exp[i(\omega_0 t - k_0 x)] \cdot 2\frac{\sin(\omega' t - x)\Delta k}{(\omega' t - x)}$$

$$\left(Benutze : \int_{-\Delta x}^{\Delta x} \exp(-i\alpha x)dx = -\frac{1}{i\alpha}\left[\exp(-i\alpha\Delta x) - \exp(i\alpha\Delta x)\right] = 2\frac{\sin\alpha\Delta x}{\alpha}\right)$$

Wellenpakete SEHR lokalisiert, wenn x=ω't, d.h. wenn Gruppengeschwindigkeit Teilchengeschwindigkeit entspricht

Fourier Transformation

1. Every (sufficiently) continuous function can be unambiguously and reversibly represented by its Fourier transform:

$$\text{forward:} \quad \tilde{g}(\omega) := \int g(x) \exp\{i\omega x\} dx, \tag{9.37}$$

$$\text{backward:} \quad g(x) := \frac{1}{2\pi} \int \tilde{g}(\omega) \exp\{-i\omega x\} dx.$$

The real and imaginary part of $\tilde{g}$ are also called the Fourier cosine and Fourier sine transforms. Intuitively, Equation 9.37 says that every continuous function can be represented as the sum of sine and cosine functions.

2. (Shift theorem.) Let $g(x)$ be a function with Fourier transform $\tilde{g}(\omega)$ and $s \in \mathbb{R}$ a number specifying a shift of g. The shifted version of g, $g_s(x) := g(x+s)$ has the Fourier transform

$$\tilde{g}_s(\omega) = \exp\{-i\omega s\}\tilde{g}(\omega) \tag{9.38}$$

Überlagerung Gausscher Wellenpakete

Überlagerung unendlich vieler Wellen entspricht das Intergral über ∞ vielen Wellenlängen oder Impulse (p=ħk=h/λ). Dies ist eine Fourier-Transformation:

$$u(x,0) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k)\exp\{ikx\}\,\mathrm{d}k \quad \text{mit} \quad A(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} u(x,0)\exp\{-ikx\}\,\mathrm{d}x.$$

Liegt als Anfangsbedingung eine Gauss-Kurve vor

$$u(x,0) = u_0 \exp\left\{-\frac{x^2}{2b^2}\right\}, \quad \text{so ist} \quad A(k) = \frac{u_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{x^2}{2b^2} - ikx\right\}\mathrm{d}x = u_0\frac{b}{\sqrt{2\pi}}\exp\left\{-\frac{b^2}{2}k^2\right\}$$

ebenfalls eine Gauss-Kurve, denn es ist $\int_{-\infty}^{\infty}\exp\{-px^2+qx\}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{p}}\exp\left\{\frac{q^2}{4p}\right\}$. **Wichtig!**

Die Fouriertransformierte einer Gauss-förmigen Amplitudenverteilung mit Standardabweichung σ ergibt im Impulsraum wieder eine Gauss-Form, jedoch mit Standardabweichung 1/σ !
So $\sigma_x\sigma_k \geq 1$ oder $\sigma_x\sigma_p \geq \hbar$

http://www.itkp.uni-bonn.de/~metsch/pdm/pdmquant.html

Überlagerung Gausscher Wellenpakete

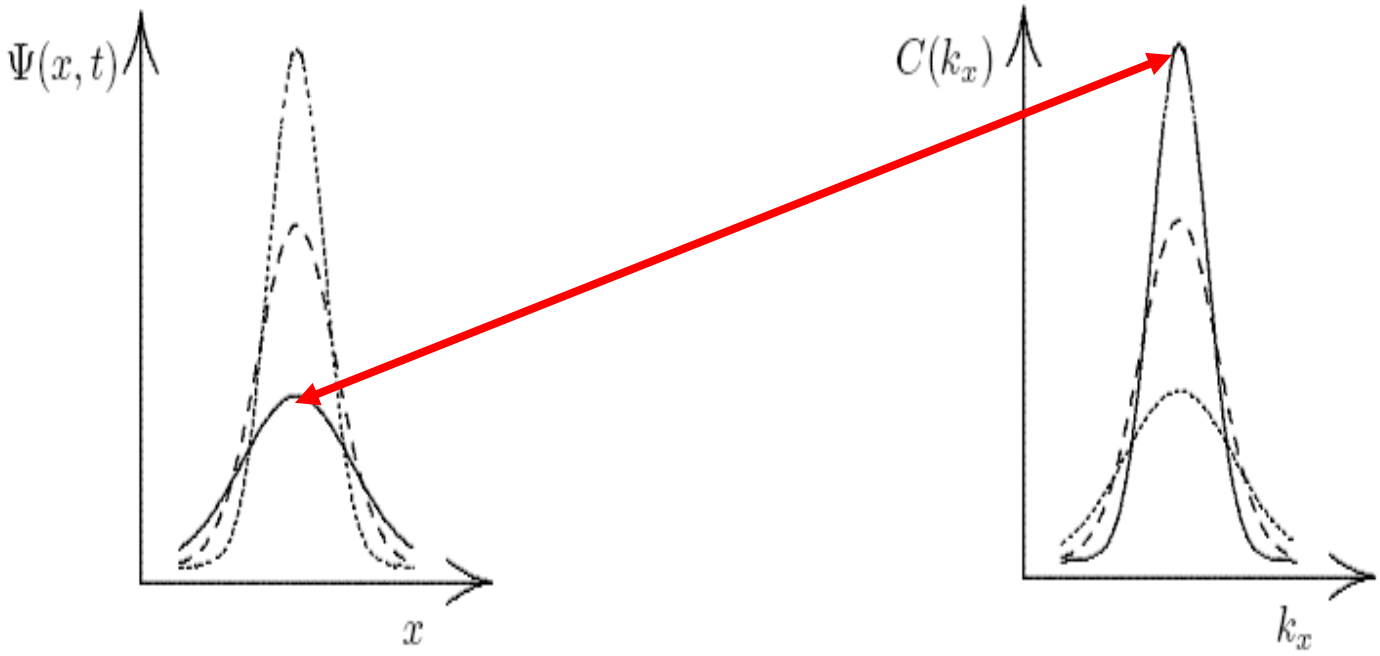


Abbildung 2.3: Korrelation zwischen dem FOURIER-Integral als Zustandsfunktion $\Psi(x,t)$ und dem dazugehörenden FOURIER-Spektrum $C(k_x)$.

Wellenpakete sind Lösungen der SG

Wellenpaket ist Superposition vieler Wellen:

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k_x) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x - \omega(k_x)t)} \mathrm{d}k_x$$

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} C(k_x) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x - \omega(k_x)t)} \mathrm{d}k_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} C(k_x) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x - \omega(k_x)t)} \mathrm{d}k_x$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{i}\hbar C(k_x) \frac{\partial \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x - \omega(k_x)t)}}{\partial t} \mathrm{d}k_x = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\hbar^2}{2m} C(k_x) \frac{\partial^2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x - \omega(k_x)t)}}{\partial x^2} \mathrm{d}k_x \qquad (2.61)$$

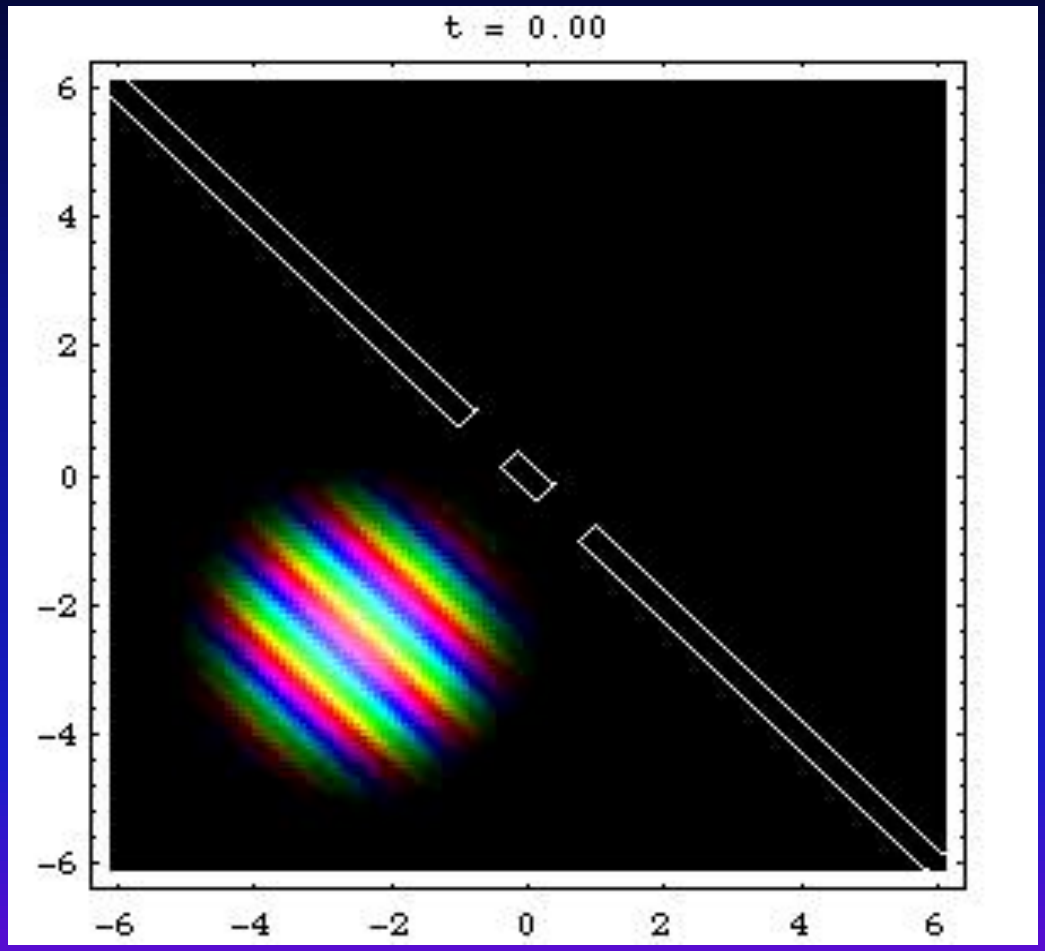
$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{i}\hbar C(k_x)(-\mathrm{i}\omega(k_x)) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x - \omega(k_x)t)} \mathrm{d}k_x = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\hbar^2}{2m} C(k_x)(\mathrm{i}^2 k_x^2) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x - \omega(k_x)t)} \mathrm{d}k_x \qquad (2.62)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \hbar\omega(k_x) C(k_x) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x - \omega(k_x)t)} \mathrm{d}k_x = \int_{-\infty}^{\infty} \hbar \frac{\hbar k_x^2}{2m} C(k_x) \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x - \omega(k_x)t)} \mathrm{d}k_x \qquad (2.63)$$

Die letzte Gleichung ist aber nur dann gültig, wenn die Bedingung $\omega(k_x) = \hbar k_x^2/(2m)$ erfüllt ist, da nur dann die Integranden gleich sind, q. e. d.

Wellenpakete sind Lösung der SG und sind quadratisch integrierbar

Lösung der SG bei Streuung am Doppelspalt



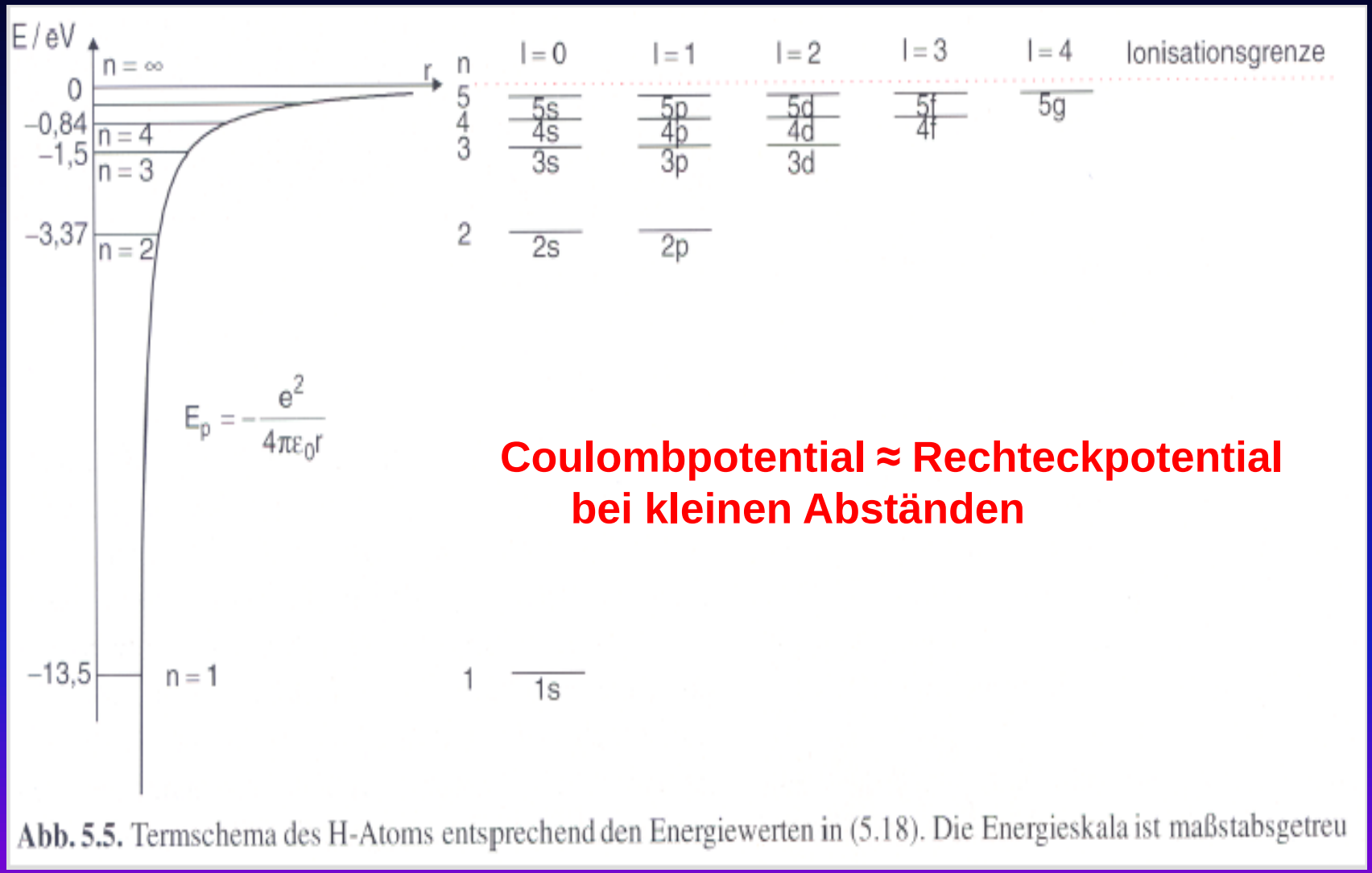
Teil der Welle reflektiert.

Anfang:

Gaussches Wellenpaket

7.2. Lösungen der Schrödingergleichung in einem Potentialfeld

Lösung der SG in einem externen Potentialfeld

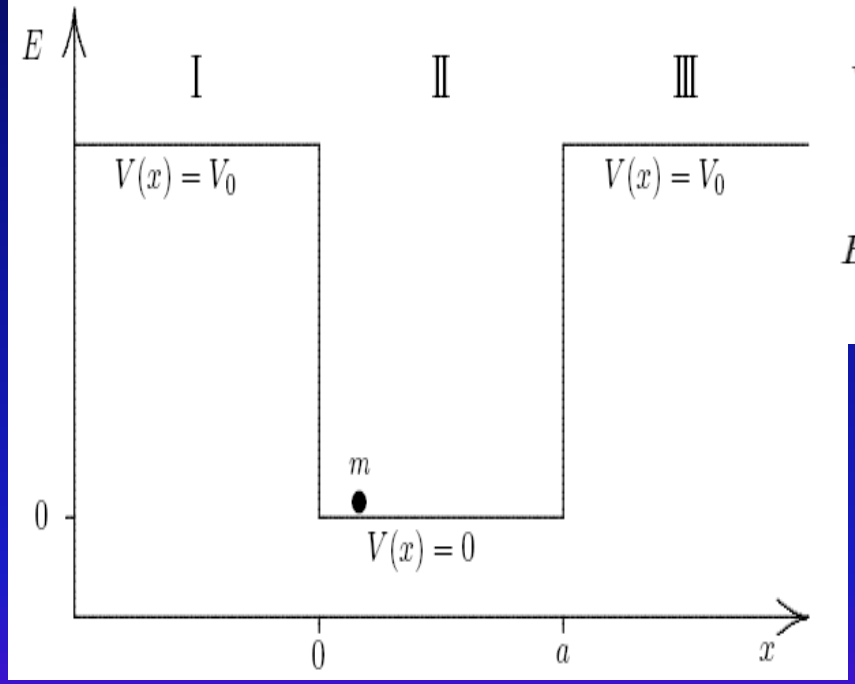


Coulombpotential ≈ Rechteckpotential bei kleinen Abständen

Abb. 5.5. Termschema des H-Atoms entsprechend den Energiewerten in (5.18). Die Energieskala ist maßstabsgetreu

Lösung der SG für Teilchen in einem endlichen Potentialtopf (schwach gebundener Zustand) (I)

$E = E_{kin} + V_0$



$$V(x) = \begin{cases} V_0 & : \quad -\infty \leq x \leq 0 \quad \text{(Bereich I)} \\ 0 & : \quad 0 < x < a \quad \text{(Bereich II)} \\ V_0 & : \quad a \leq x \leq \infty \quad \text{(Bereich III)} \end{cases}$$

$$E_{kin} = \begin{cases} E - V_0 & : \quad -\infty \leq x \leq 0 \quad \text{(Bereich I)} \\ E & : \quad 0 < x < a \quad \text{(Bereich II)} \\ E - V_0 & : \quad a \leq x \leq \infty \quad \text{(Bereich III)} \end{cases}$$

$$\Psi(x,t) = u(x) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}t}$$

Lösung der SG für Teilchen in einem endlichen Potentialtopf (schwach gebundener Zustand) (II)

SG:

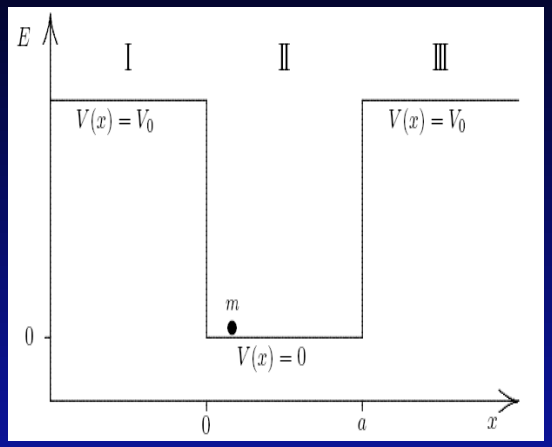
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2u(x)}{\mathrm{d}x^2}+V(x)u(x)=Eu(x)$$

$\Rightarrow$

$$\frac{\mathrm{d}^2u(x)}{\mathrm{d}x^2}=\frac{2m(V(x)-E)}{\hbar^2}u(x)$$

Ansatz:

$$\Psi(x,t)=u(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}t}$$



Lösung für $V=V_0$

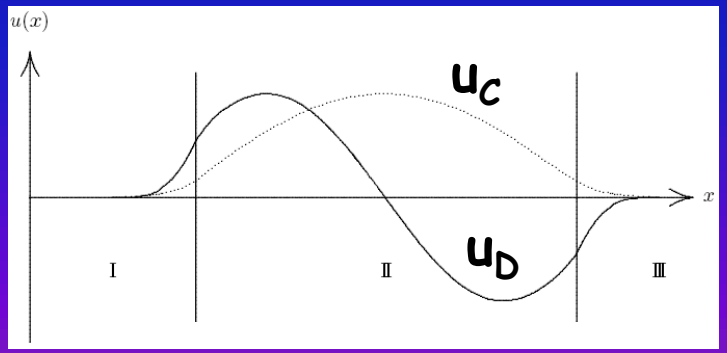
$$u_A(x)=Ae^{\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}x}$$

$$u_B(x)=Be^{-\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}x}$$

Lösung für V=0

$$u_C(x)=C\sin\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x$$

$$u_D(x)=D\cos\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x$$



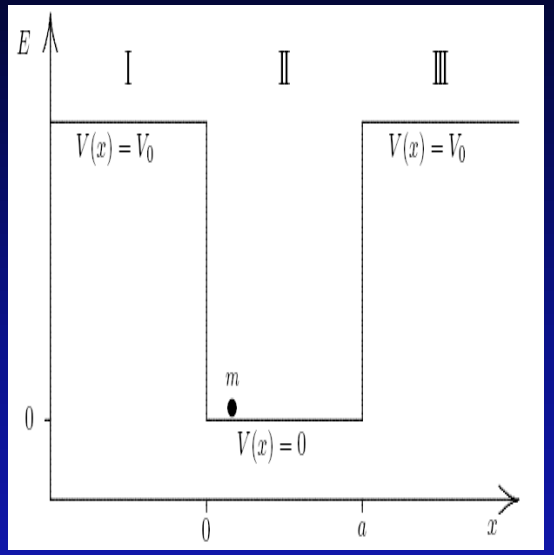
Quadratische Integrierbarkeit verlangt u_A für x<0 und u_B für x>0.
Zusätlich: Stetigkeit der Lösung ergibt gezeichnete Lösung: AW max. im Topf, aber exp. abnehmend ausserhalb (=Tunneleffekt, klassisch nicht erlaubt!)

Lösung der SG für Teilchen in einem unendlich tiefen Potentialtopf (gebundener Zustand) (V⇒∞) (III)

$$\text{Bereich I}: \quad \lim_{V_0\to\infty} u_A(x) = \lim_{V_0\to\infty} A e^{\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}x} = 0$$

$$\text{Bereich III}: \quad \lim_{V_0\to\infty} u_B(x) = \lim_{V_0\to\infty} B e^{-\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}x} = 0$$

$$u(x) = \begin{cases} 0 & : \quad -\infty \le x \le 0 \quad \text{(Bereich I)} \\ u_C(x) + u_D(x) & : \quad 0 < x < a \quad \text{(Bereich II)} \\ 0 & : \quad a \le x \le \infty \quad \text{(Bereich III)} \end{cases}$$



Stetigkeit der Lösung verlangt: u(x=0)=u(x=a)=0 und $u(x)=u_C(x)$

$$u(x) = C \sin \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x$$

mit Randbedingung

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}a = n\pi \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

oder

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

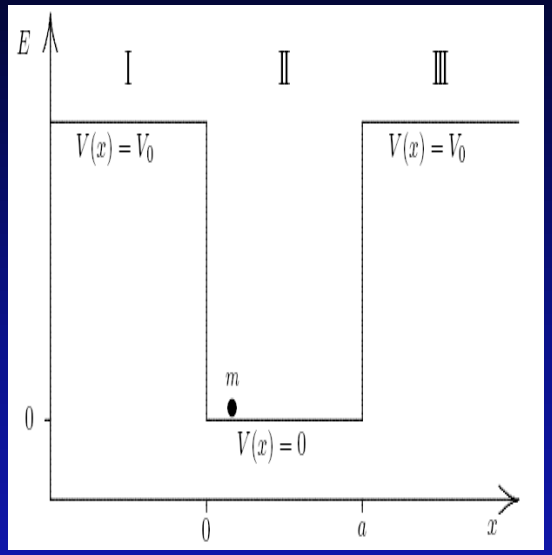
mit

$$u_n(x) = C \sin \frac{n\pi}{a}x$$

Quantisierung der Energie durch Randbedingungen!

Lösung der SG für Teilchen in einem unendlich tiefen Potentialtopf (gebundener Zustand) (V⇒∞) (IV)

$$
\begin{aligned}
&\text{Bereich I:} && \Psi(x,t) = 0 \\
&\text{Bereich II:} && \Psi_n(x,t) = C \sin\left(\tfrac{n\pi}{a}x\right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t} \\
& && = C \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2ma^2}t\right) \\
&\text{Bereich III:} && \Psi(x,t) = 0
\end{aligned}
$$



Für n=0

$$E_0 = \pi^2\hbar^2 0^2/2ma^2 = 0$$

⇒Ψ=0, daher sinnlos, da Teilchen nicht vorkommt. -> n>0, d.h. n=1,2,3….

n=1 entspricht Nullpunktsenergie, die nicht unterschritten werden kann, auch bei T=0K. Oder Unschärferelation⇒ Nullpunktsschwingungen

Normierung der Wellenfunktion

Aus

$$\int_{-\infty}^{0} 0^2\,\mathrm{d}x + C^2 \int_{0}^{a} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x\,\mathrm{d}x + \int_{a}^{\infty} 0^2\,\mathrm{d}x = 1$$

mit

$$\int \sin^2 ax\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a}\sin 2ax$$

folgt

$$0 + C^2 \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin 2\frac{n\pi}{a}x}{4\frac{n\pi}{a}}\right]_0^a + 0 = 1$$

$$C^2 \left(\left(\frac{a}{2} - \frac{\sin 2\frac{n\pi}{a}a}{4\frac{n\pi}{a}}\right) - (0)\right) = 1$$

$$C^2 \left(\frac{a}{2} - \frac{\sin 2n\pi}{4\frac{n\pi}{a}}\right) = 1$$

$$C^2 \left(\frac{a}{2} - \frac{0}{4\frac{n\pi}{a}}\right) = 1$$

$$C^2 \frac{a}{2} = 1$$

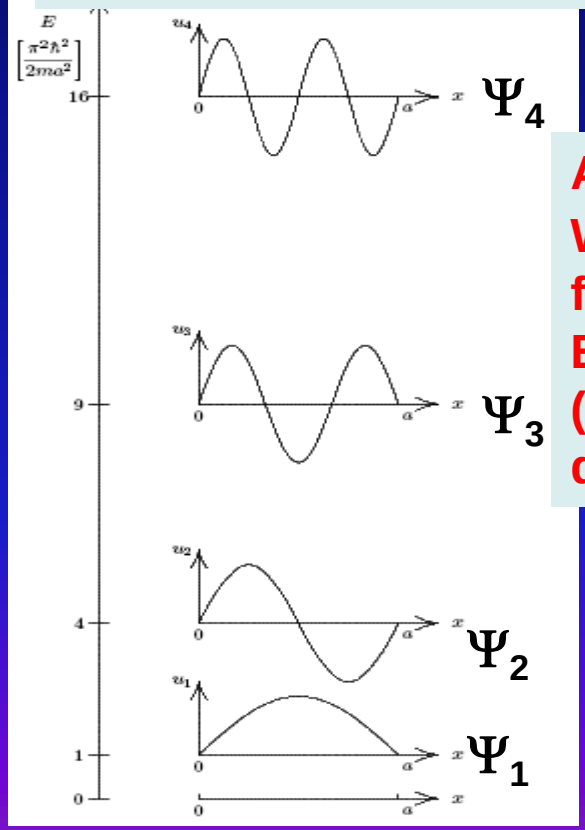
$$C^2 = \frac{2}{a}$$

$$C = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Gesamtwellenfuntion:

$$\Psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\hbar\pi^2 n^2}{2ma^2}t}$$

Realteil Ψ formt stehende Wellen



Amplitude der Wellenfkt. Ψ_n für diskrete Energieniveaus (Eigenfkt. der Energie)

Energiewerte, Wellenfkt. und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

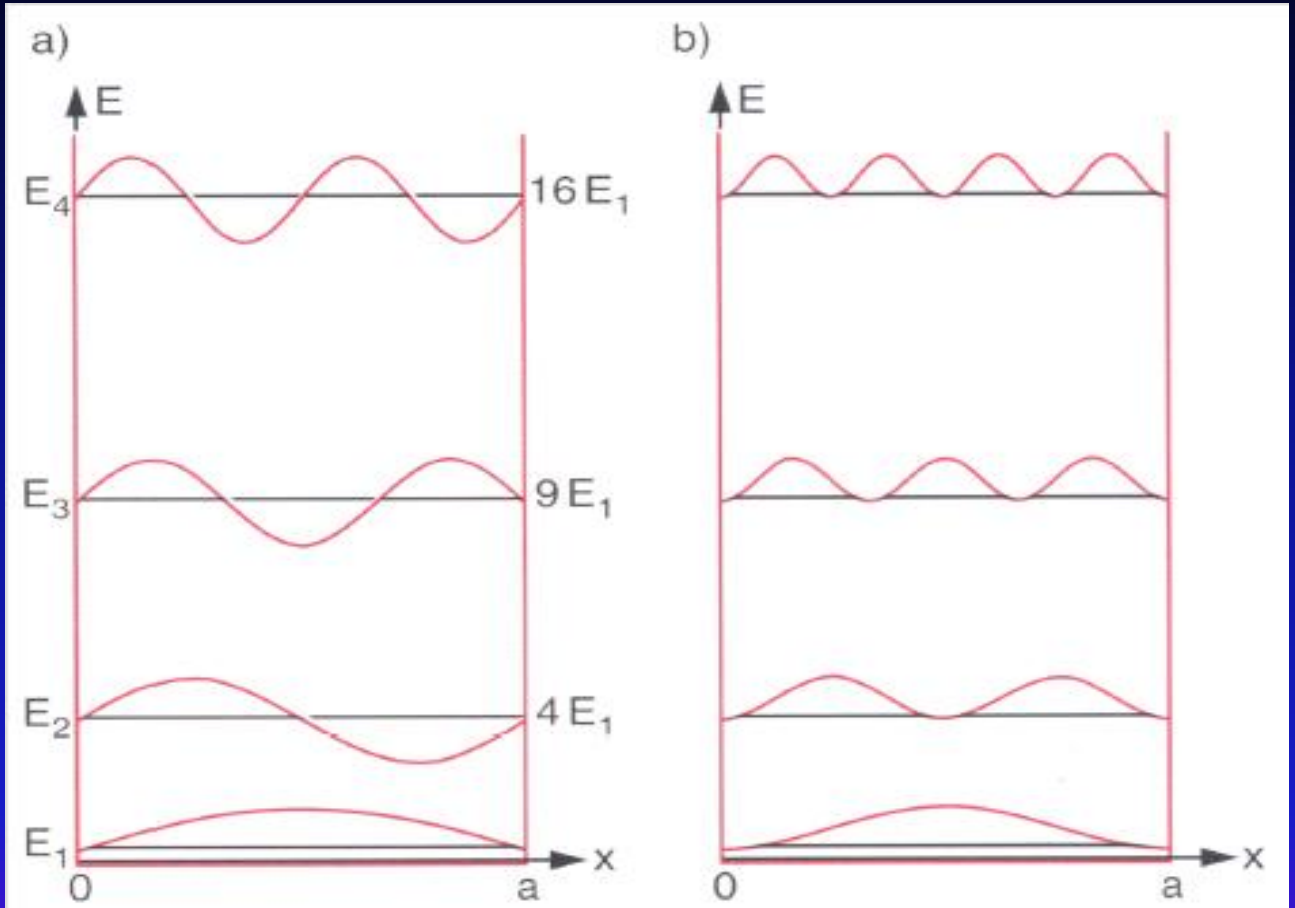


Abb. 4.16a,b. Energieeigenwerte eines Teilchens im unendlich hohen eindimensionalen Potentialkasten. (**a**) Wellenfunktionen, (**b**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W(E,x)\,dx = |\psi(x)|^2\,dx$ des Teilchens

Erlaubte Energieniveaus in unterschiedlichen Potentialkasten

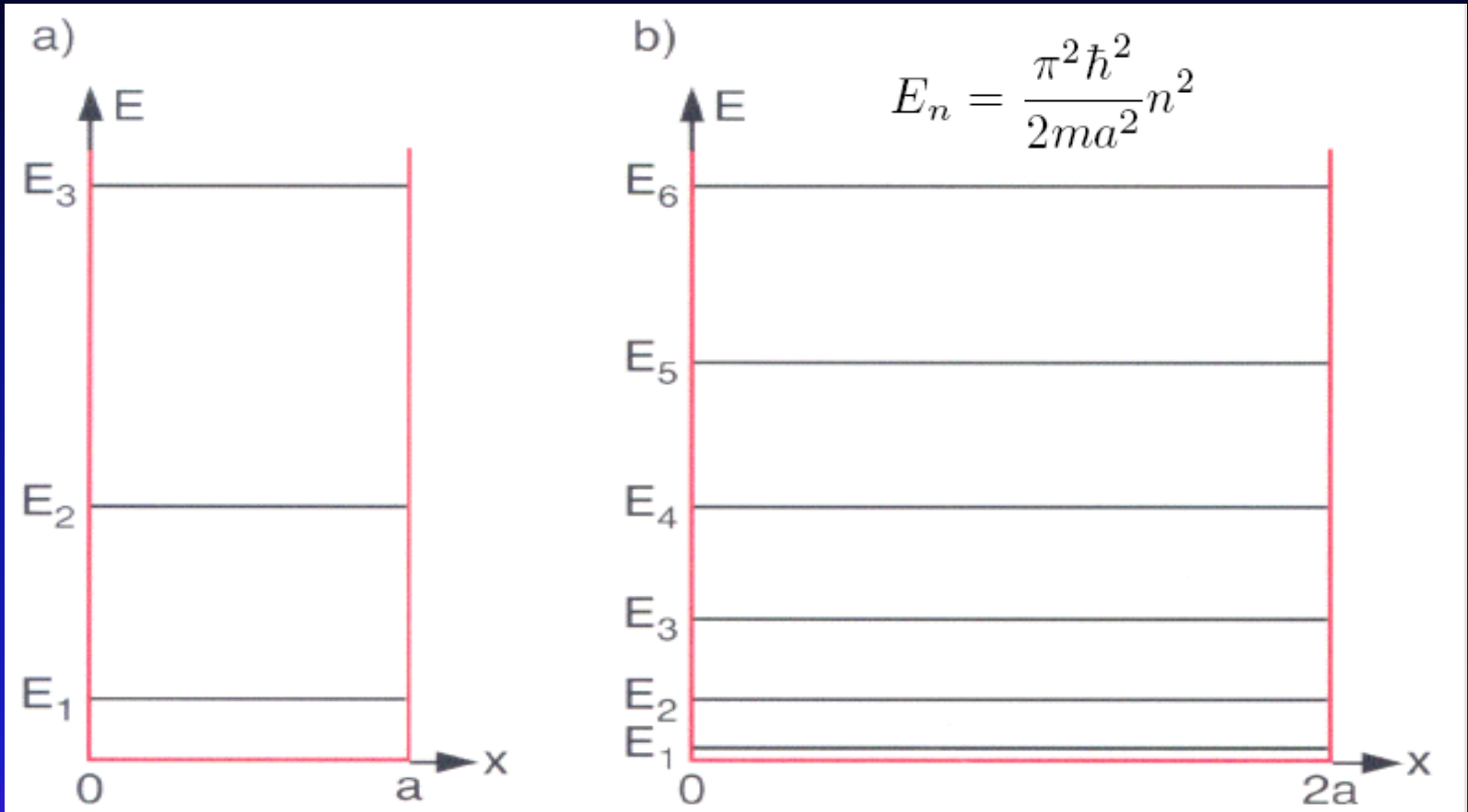


Abb. 4.17a,b. Vergleich der Energieniveaus in einem eindimensionalen unendlich hohen Potentialkasten der Breite (**a**) $\Delta x = a$, (**b**) $\Delta x = 2a$

Korrespondenzprinzip: QM⇒KM für makroskopische Systeme

In Übereinstimmung mit der klassischen Vorstellung sind die beiden Bereiche I und III mit unendlich hohem Potential für das Teilchen absolut tabu.

Im Gegensatz zu den klassischen Vorstellungen gilt aber zweierlei:

1. Das Teilchen kann im gebundenen Zustand nicht beliebige Energiebeträge aufnehmen; es sind gemäß $n = 1, 2, 3, \ldots$ nur bestimmte, scharfe Energiewerte erlaubt.

2. Es existiert eine Nullpunktsenergie bei $n = 1$, die nicht unterschritten werden kann, d. h., das Teilchen hat diese Energie auch beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ($T = 0$ K) und kann (in Übereinstimmung mit HEISENBERG) damit natürlich niemals in Ruhe sein.

Der Abstand zwischen den erlaubten Energieniveaus E_n ist um so kleiner,

- je größer die Masse m und
- je größer der dem Teilchen zugestandene Raum, d. h. je größer die Topflänge a ist.

Das bedeutet, daß bei makroskopischen Körpern und/oder bei makroskopisch großen Potentialtöpfen (z. B. ein Gasbehälter mit einem Teilchen darin) die Energieniveaus so dicht aneinanderrücken, daß das quantenmechanische Ergebnis in das (scheinbare) Energiekontinuum der klassischen Mechanik übergeht.

Dies ist das Korrespondenzprinzip

Erwartungswert von x

Für den Erwartungswert $\langle x \rangle$ gilt folgende Rechnung:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^*(x,t)\overline{x}\Psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x \tag{3.35}$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{0} \Psi_n^*(x,t)\overline{x}\Psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x + \int_{0}^{a} \Psi_n^*(x,t)\overline{x}\Psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x + \int_{a}^{+\infty} \Psi_n^*(x,t)\overline{x}\Psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x \tag{3.36}$$

$$\begin{aligned}\langle x \rangle = &\int_{-\infty}^{0} 0x0\,\mathrm{d}x \\ &+ \int_{0}^{a} \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t}x\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t}\mathrm{d}x \\ &+ \int_{a}^{+\infty} 0x0\,\mathrm{d}x\end{aligned} \tag{3.37}$$

$$\langle x \rangle = 0 + \frac{2}{a}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t}\int_{0}^{a} x\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\,\mathrm{d}x + 0 \tag{3.38}$$

Erwartungswert von x

Mit der trigonometrischen Umformung $\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos 2x)$ folgt aus Gleichung (3.38)

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a}\frac{1}{2}\int_0^a x\left[1 - \cos 2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right] \mathrm{d}x \tag{3.39}$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{a}\int_0^a (x - x\cos\frac{2n\pi}{a}x)\, dx\,. \tag{3.40}$$

In Integraltabellen findet man $\int x\cos bx\,\mathrm{d}x = \frac{\cos bx}{b^2} + \frac{x\sin bx}{b}$. Damit läßt sich Gleichung (3.40) weiter vereinfachen:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{a}\left[\frac{1}{2}x^2 - \frac{\cos\frac{2n\pi}{a}x}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} - \frac{x\sin\frac{2n\pi}{a}x}{\frac{2n\pi}{a}}\right]_0^a \tag{3.41}$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{a}\left[\frac{1}{2}a^2 - \frac{\cos\frac{2n\pi}{a}a}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} - \frac{a\sin\frac{2n\pi}{a}a}{\frac{2n\pi}{a}} - \frac{1}{2}0^2 + \frac{\cos\frac{2n\pi}{a}0}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} + \frac{0\sin\frac{2n\pi}{a}0}{\frac{2n\pi}{a}}\right] \tag{3.42}$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{a}\left[\frac{1}{2}a^2 - \frac{1}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} - 0 - 0 + \frac{1}{\frac{4n^2\pi^2}{a^2}} + 0\right] \tag{3.43}$$

$$\langle x \rangle = \frac{a}{2} \tag{3.44}$$

Die Erwartung ist, dass der Mittelwert von x in der Topfmitte ist

Erwartungswert von p_x (1)

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^*(x,t)\overline{p_x}\Psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x \tag{3.45}$$

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{0} \Psi_n^*(x,t)\overline{p_x}\Psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x + \int_{0}^{a} \Psi_n^*(x,t)\overline{p_x}\Psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x + \int_{a}^{+\infty} \Psi_n^*(x,t)\overline{p_x}\Psi_n(x,t)\,\mathrm{d}x \tag{3.46}$$

$$\begin{aligned}\langle p_x \rangle = &\int_{-\infty}^{0} 0\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}0\right)\,\mathrm{d}x \\ &+ \int_{0}^{a} \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t}\right)\mathrm{d}x \\ &+ \int_{a}^{+\infty} 0\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}0\right)\,\mathrm{d}x\end{aligned} \tag{3.47}$$

$$\langle p_x \rangle = 0 - \mathrm{i}\hbar\frac{2}{a}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E_n}{\hbar}t}\int_{0}^{a}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\left(\frac{\partial}{\partial x}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right)\mathrm{d}x + 0 \tag{3.48}$$

$$\langle p_x \rangle = -\mathrm{i}\hbar\frac{2}{a}\int_{0}^{a}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\left(\frac{n\pi}{a}\cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right)\mathrm{d}x \tag{3.49}$$

Erwartungswert von p_x (2)

$$\langle p_x \rangle = -\mathrm{i}\hbar \frac{2}{a} \frac{n\pi}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \mathrm{d}x \tag{3.50}$$

In Integraltabellen findet man $\int \sin ax \cdot \cos ax \, \mathrm{d}x = \frac{1}{2a} \sin^2 ax$, daraus folgt:

$$\langle p_x \rangle = -\mathrm{i}\hbar \frac{2n\pi}{a^2} \left[\frac{1}{2\frac{n\pi}{a}} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \right]_0^a \tag{3.51}$$

$$\langle p_x \rangle = -\mathrm{i}\hbar \frac{1}{a} \left(\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}a\right) - \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}0\right) \right) \tag{3.52}$$

$$\langle p_x \rangle = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{a} \left(\sin^2(n\pi) - 0 \right) \tag{3.53}$$

$$\langle p_x \rangle = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{a} 0 \tag{3.54}$$

$$\langle p_x \rangle = 0 \tag{3.55}$$

Die Erwartung ist, dass der Mittelwert von p_x 0 ist, d.h. Teilchen hat mit gleicher Wahrscheinlichkeit einen Impuls nach links oder nach rechts.

Zum Mitnehmen

Die Wellenfunktion eines Teilchens gehorcht der Schrödingergleichung

Klassische Zustände sind immer Überlagerungen von vielen Eigenzuständen, die durch Interferenz zu Wellenpaketen führen.

Auch Wellenpakete gehorchen der SG

Die Randbedingungen der SG führen zur Quantisierung der Energien der Teilchen

Es gibt eine niedrigste Energie für jedes Quantensystem ≠ 0, weil ansonsten die Aufenthaltswahrscheinlichkeit 0 wird. Dies entspricht eine Impulsunschärfe und dementsprechend eine Ortsunschärfe ⇒ Nullpunktsschwingungen (auch bei absoluter Temp. = 0!)

VL 8

VL8. Das Wasserstoffatom in der klass. Mechanik
- 8.1. Emissions- und Absorptionsspektren der Atome
- 8.2. Quantelung der Energie (Frank-Hertz Versuch)
- 8.3. Bohrsches Atommodell
- 8.4 . Spektren des Wasserstoffatoms

VL9. Elemente der Quantenmechanik III
- 9.1. Schrödingergleichung mit beliebigem Potential
- 9.2. Harmonischer Oszillator
- 9.3. Drehimpulsoperator

VL10. Das Wasserstofatom in der QM (I)
- 10.1. SG in einem kugelsymmetrischen Potential
- 10.2. Quantenzahlen des Wasserstofatoms
- 10.3. Winkelabhängigkeit (Kugelflächenfunktionen)

VL 6+7

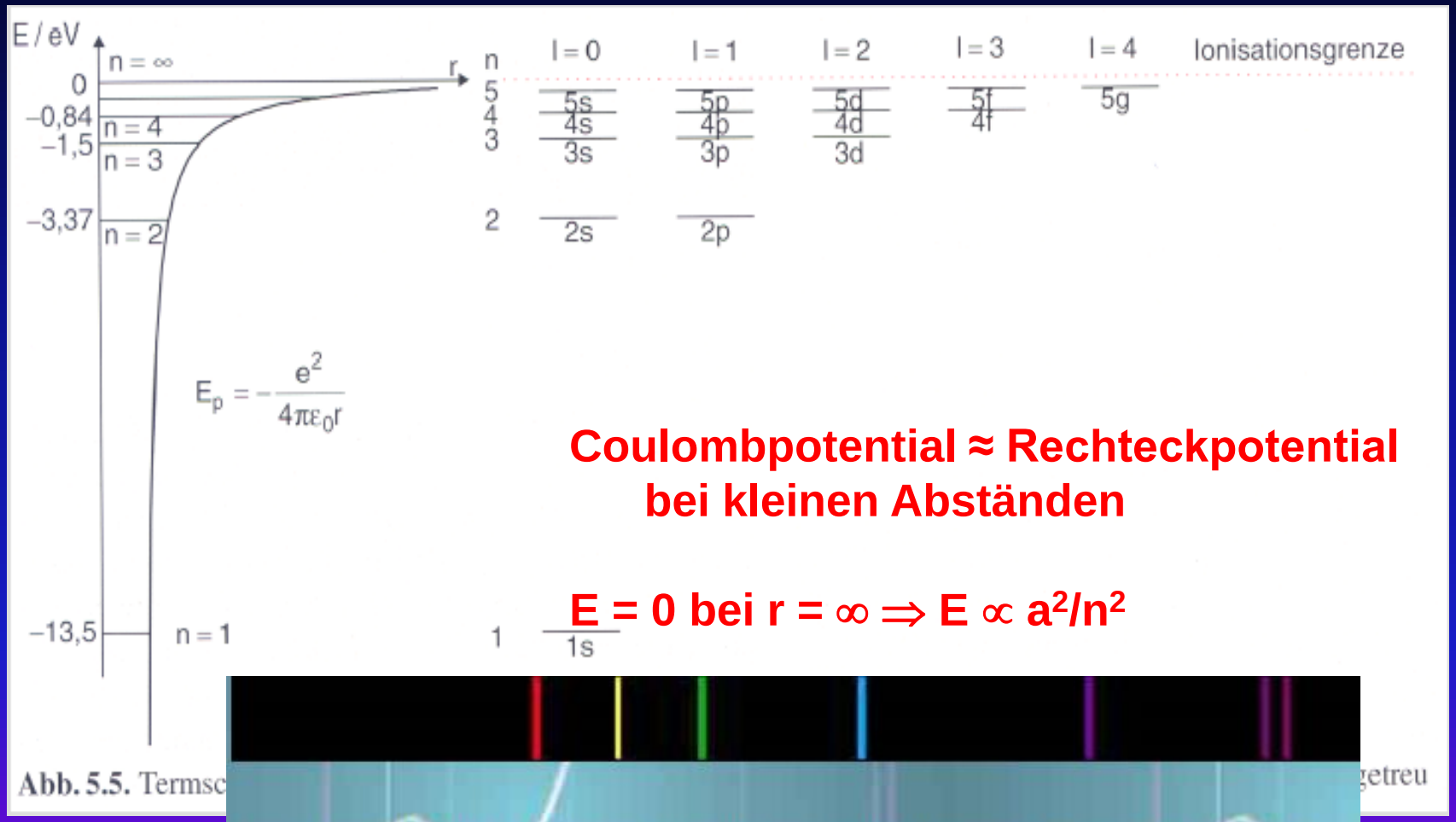
VL6. **Elemente der Quantenmechanik I**

- **6.1. Schrödingergleichung als Wellengleichung der Materie**
- **6.2. Messungen in der Quantenmechanik**

VL7. **Elemente der Quantenmechanik II**

- **7.1. Wellenpakete als Lösungen der Schrödingergleichung**
- **7.2. Lösungen der Schrödingergleichung in einem Potentialfeld**

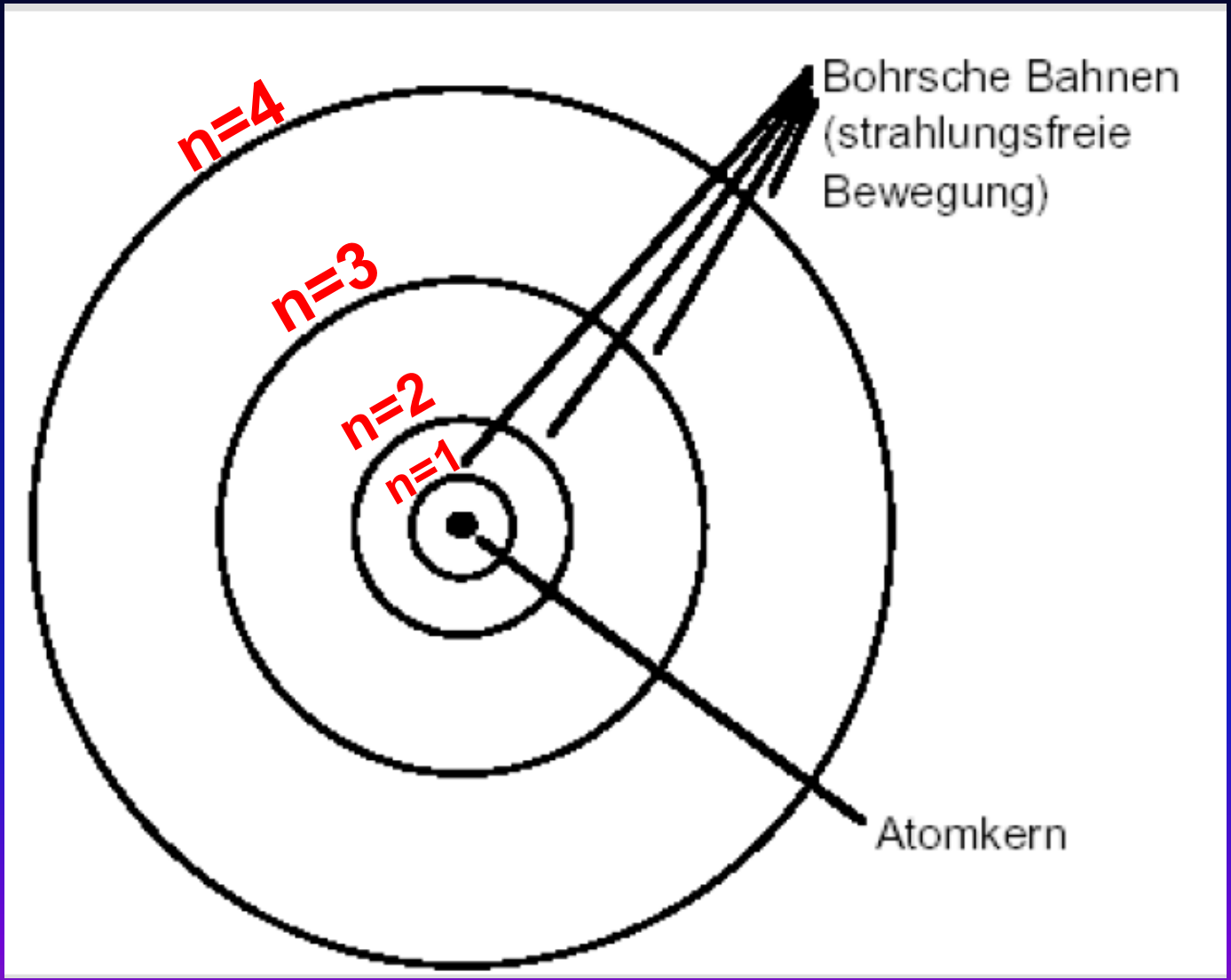
Diskrete Energieniveaus der Atome->Spektrallinien



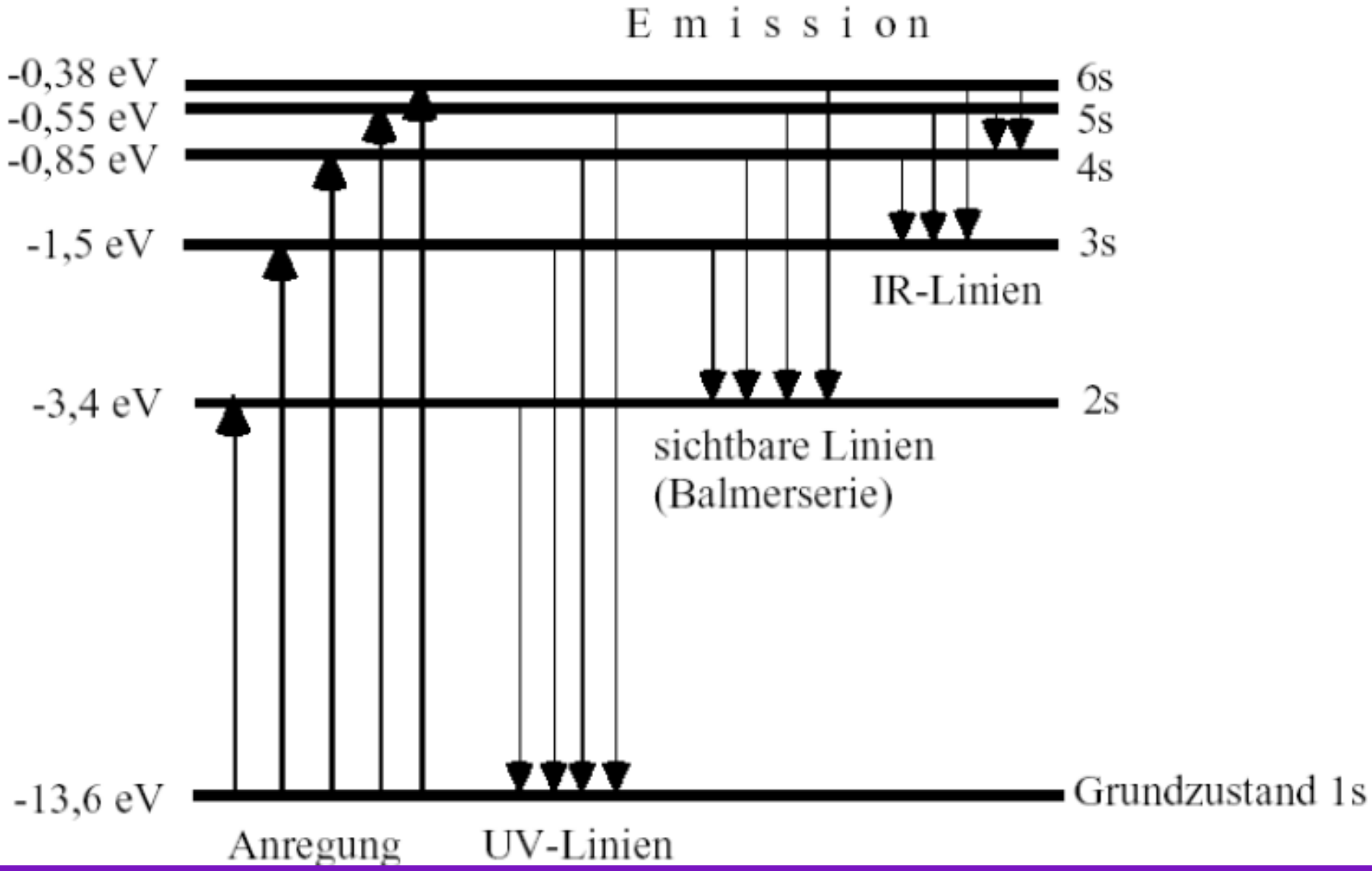
Coulombpotential ≈ Rechteckpotential bei kleinen Abständen

E = 0 bei r = ∞ ⇒ E ∝ a^2/n^2

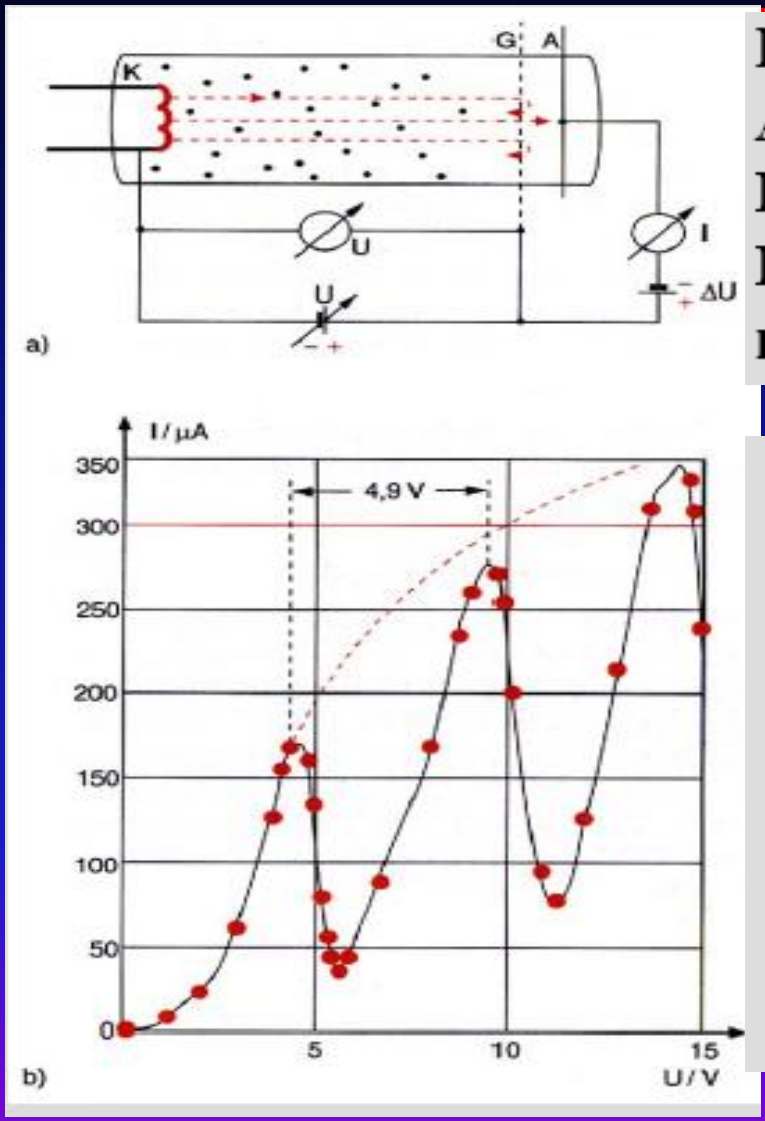
Anregung durch Stöße, Emission durch Übergänge zum Grundzustand



Spektren der H-Atome



Frank-Hertz Versuch beweist Energie-Quantelung der Energieniveaus



Franck-Hertz-Versuch. (a) Experimentelle Anordnung. (b) Verlauf des Elektronenstroms $I_e(U)$ als Funktion der Beschleunigungsspannung in einer Röhre mit Quecksilberdampf.

Ursache: inelastische Stöße d. Eletronen mit Hg-Atomen - führen zu Anregung der Atome gemäß: $e^- + Hg \rightarrow Hg^*(E_a) + e^- - \Delta E_{kin}$

mit $\Delta E_{kin} \approx E_a$ Elektronen geben $\Delta E_{kin} \approx E_a$ als E_a an Hg-Atom ab - Energieverlust des Elektrons - El. kann $-\Delta U$ nicht überwinden.

Elastische Stöße: Elektron kann max. $m_e/m_{Hg} \approx 10^{-5}$ abgeben.

Nur elastische Stöße I(U) - gestrichelte Verlauf.

Bei höherer Beschleunigungsspannung - mehrere inelastische Stöße möglich.

[2] **James Frank** (1882 – 1964), Nobelpreis für Physik 1925.
Gustav Hertz (1887 – 1975), Nobelpreis für Physik 1925.

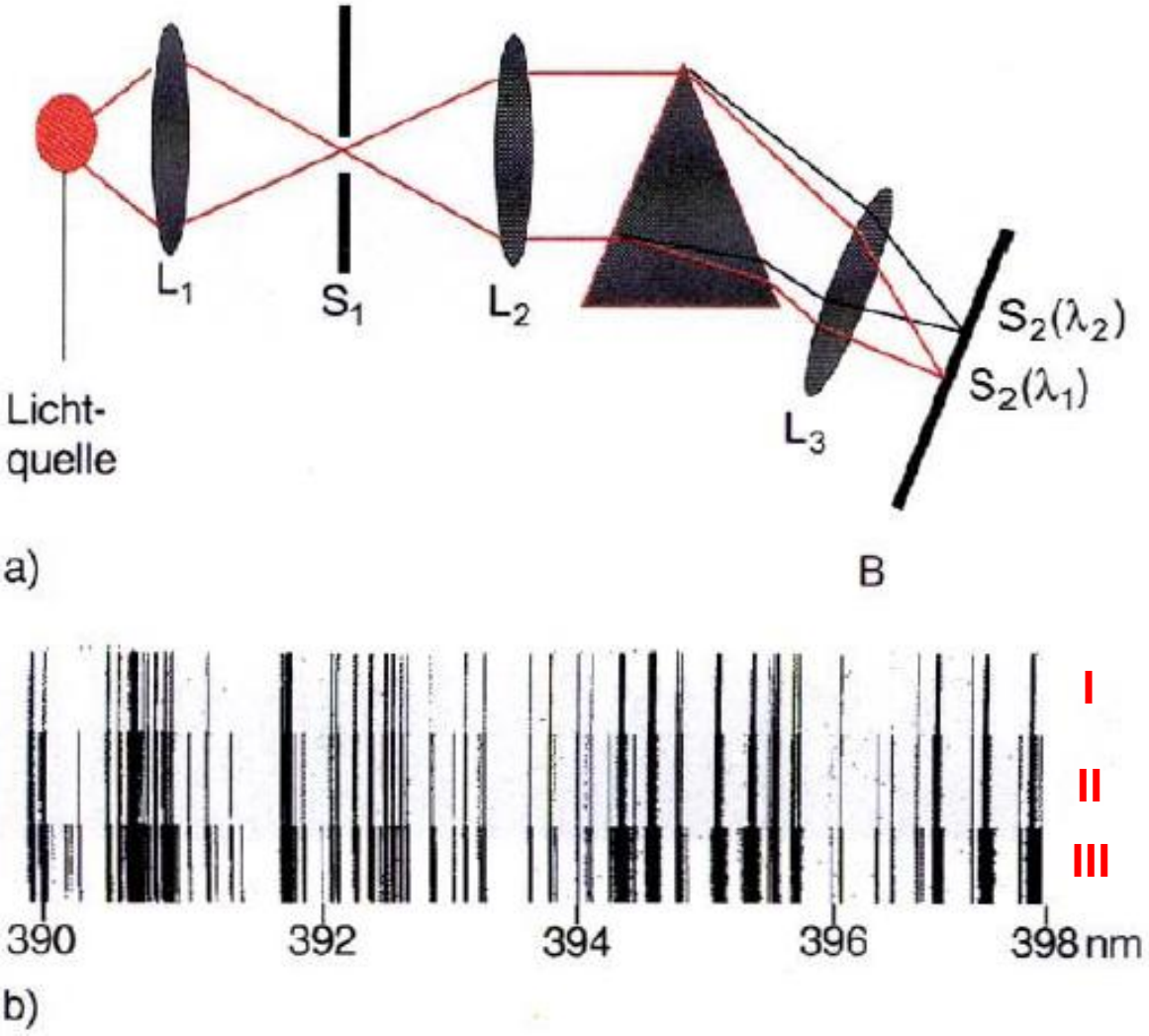
http://phys.educ.ksu.edu/vqm/free/FranckHertz.html

Frank-Hertz Versuch beweist Energie Quantelung der Energieniveaus

Die Beobachtungen lassen sich so erklären:

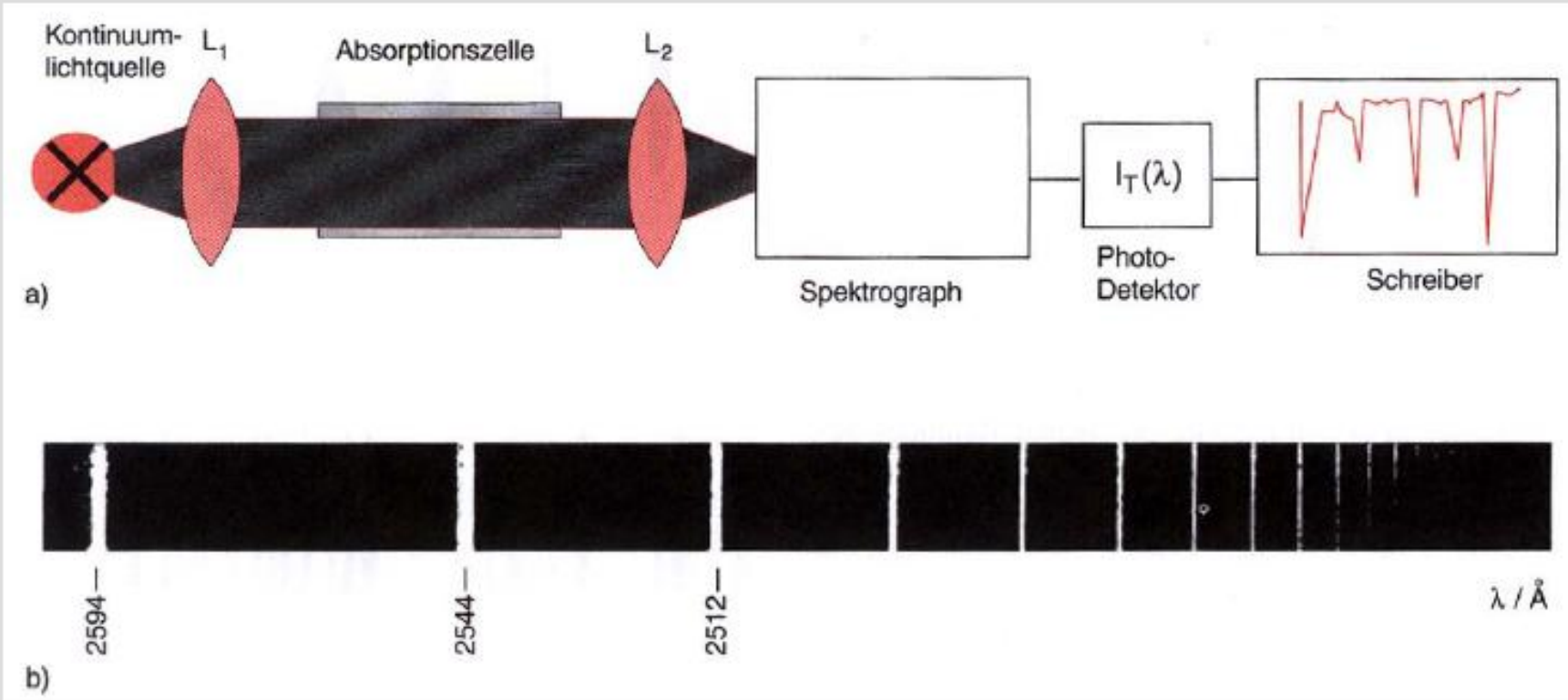
1. Die Elektronen werden beim Durchlaufen des elektrischen Feldes ständig beschleunigt, so daß ihre Energie kontinuierlich zunimmt. Man kann also den Elektronen in jedem Punkt in der Röhre eine Energie zuordnen.
2. Die Gasatome in der Röhre können nur ganz bestimmte Energieportionen aufnehmen, die durch die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen gegeben ist. Da die Gasatome im Grundzustand vorliegen, handelt es sich um die Energiedifferenz zwischen einem angeregten Zustand und dem Grundzustand.
3. Die Elektronen stoßen beim Durchlaufen des Gases ständig mit den Gasatomen zusammen, können aber nur dann Energie auf ein Atom übertragen, wenn ihre kinetische Energie größer ist als die Energie, die benötigt wird, um ein Atom anzuregen. Ist dies nicht der Fall, wird beim Zusammenstoß keine Energie übertragen, das Elektron also auch nicht abgebremst.
4. An bestimmten Punkten in der Röhre reicht die kinetische Energie der Elektronen aus, um Gasatome anzuregen. An dieser Stelle läßt sich eine Leuchterscheinung beobachten, da das Atom sofort wieder in den Grundzustand zurückfällt und dabei Licht aussendet. Die Elektronen haben nun soviel Energie verloren, daß sie keine weiteren Atome mehr anregen können. Sie werden weiter zur posititven Platte hin beschleunigt, bis die kinetische Energie wiederum ausreicht, um ein Gasatome anzuregen. An diesem Punkt kann man eine weitere Leuchterscheinung beobachten.

Emissionsspektren



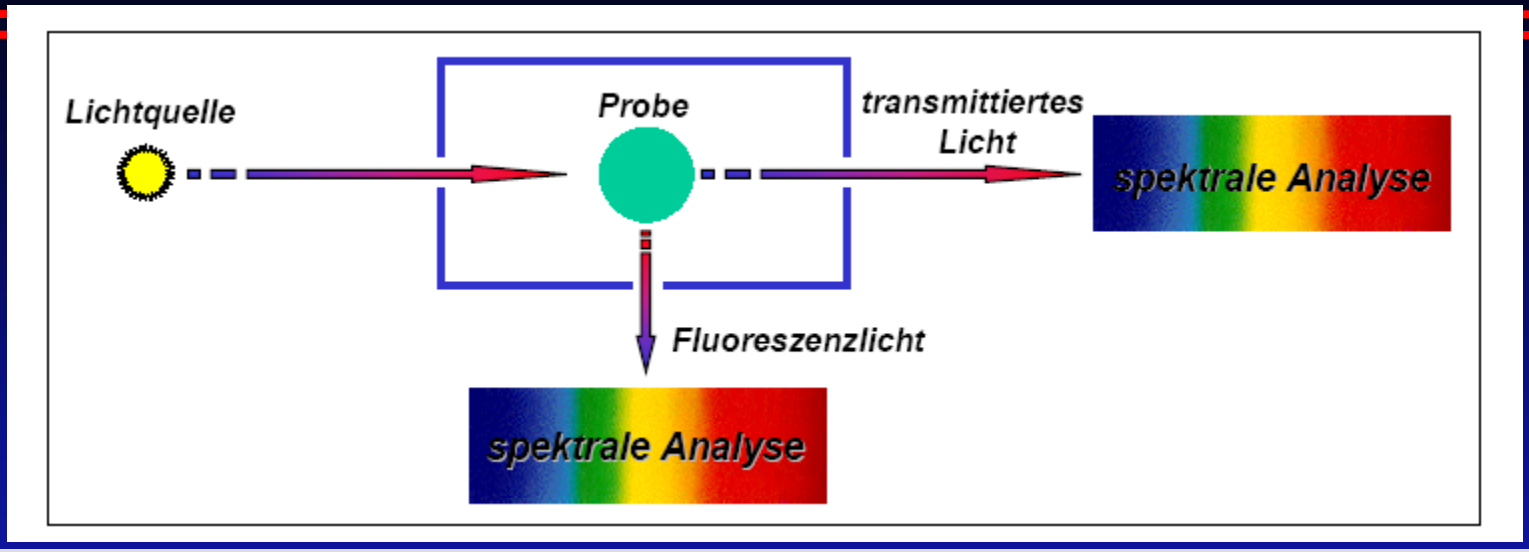
(a) Anordnung zur Aufnahme von Emissionsspektren mit einem Prismen-spektrographen; (b) Emissionsspektrum eines Eisenbogens im Spektralbereich von 390 bis 398 nm mit drei verschiedenen Belichtungszeiten.

Absorptionsspektren



Messung von Absorbtionsspektren. (a) Experimentelle Anordnung; (b) Absorbtionsspektrum von Natriumdampf.

Gleichzeitige Messung von Absorption und Emission



Jeder Absorbtionslinie (Wellenlänge) entspricht auch eine Emissonslinie
Emissions- bzw. Absorbtionsspektrum ist für jedes Atom charakteristisch
Spektralanlayse
Spektrallinien sind nicht unendlich scharf! - Intensitätsverteilung mit endlicher Breite - Atome senden nicht streng monchromatisches Licht aus

Atome haben diskrete, aber nicht perfekt Energieniveaus scharfe wegen Heisenbergsche Unsicherheitsrel. : $\Delta h\nu = \Delta E = h/\Delta t$, wobei t der Lebensdauer der Anregung entspricht. In Praxis zusätzliche Dopplerverbreiterung durch thermische Bewegung der Atome.

Klassisches Problem der Atomphysik

Frage: Warum sind Atome überhaupt stabil??

Erwarte im Rutherfordschen Modell: Elektronen bewegen sich um Kern und erfahren Beschleunigung der Zentripetalkraft.
Aber jedes Elektron ist umgeben von Photonen (Quanten des elektrischen Feldes). Diese werden NICHT abgelenkt und sollten tangential als „Synchrotronstrahlung“ abgestrahlt werden ⇒
Energieverlust ⇒
Elektron stürzt in den Kern!
(Tangentiale Energieverluste beobachtet an Beschleunigern („Synchrotrons“)

Postulat von Bohr: es sind nur bestimmte Radien erlaubt, die durch die Drehimpulsquantisierung gegeben sind.

Bohrsches Atommodell

Niels Bohr (1885 - 1962) "Planetenmodell" der Atome!

Elektron (Masse m_e) läuft mit Geschw. v auf einer Kreisbahn um den Schwerpunkt.

Bedingung: ***Zentripetalkraft = Coulombkraft***, d.h.:

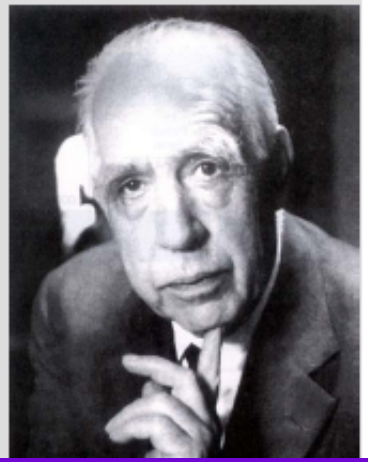
$$\frac{\mu . v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_e . m_K}{m_e + m_K} \approx m_e \quad \Rightarrow \quad \text{Radius der Kreisbahn:}$$

$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 \mu v^2}$$

Wenn keine Einschränkung für Energie d. Elektrons $\mu v^2/2$ existiert

ist jeder Radius erlaubt.

ABER **in der QM sind Energien quantisiert!**



Bohr

Weiter: Planetenmodell flach, Atome rund.
QM: Aufenthaltswahrscheinlich-keiten NICHT in Planetenbahnen.

Bohrsche Atombahnen aus der QM!

Elektron durch Materiewelle beschreiben - ***stationärer Zustand*** des Atoms - ***stehende Welle*** $\Rightarrow$ Kreisumfang n.λ

Es gilt: $2\pi.r = n.\lambda_D$ (n = 1,2,3.....)

$\lambda_D = h/(\mu v) \Rightarrow$ Geschw. des Elekrons $v = n.\frac{h}{2\pi\mu r}$

Für v in $r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\mu v^2}$ einsetzen:

Mögliche Radien der Elektronenbahn: $r = \frac{n^2h^2.\varepsilon_0}{\pi.\mu.Z.e^2} = \frac{n^2}{Z}a_0$

a_0....Bohrsche Radius: $a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi\mu e^2} = 5,297.10^{-11}m \approx 0,5\check{A}$

Bedingung $2\pi.r = n.\lambda_D$ führt zu ***QUANTELUNG der Elektronenbahnen!***

Kinetische Energie des Elektrons: $E_{kin} = \frac{\mu}{2}v^2 = \frac{1}{2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{1}{2}E_{pot}$

Gesamtenergie: $E = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ negativ

Es gilt für r$\rightarrow\infty$ und n$\rightarrow\infty$ E$\rightarrow 0$

Energiequantelung beim Wasserstoffatom

Andere Schreibweise: $E = -\frac{\mu e^4 . Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -Ry^* . \frac{Z^2}{n^2}$

Mit $Ry^* = Ry . h . c = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$

n=Hauptquantenzahl

Energie es Elektrons nimmt nur diskrete Werte E(n) an!

Durch Quantenzahlen n = 1,2,3,4.... festgelegt

***Stationärer Zustand - Quantenzustand des Atoms*!**

Quantenzahl gibt Zahl der Perioden der de Broglie Welle auf Kreisumfang an.

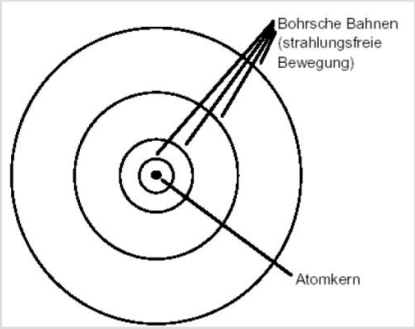
Man beachte:

Rydbergkonstante $Ry_\infty = 109737,31534 cm^{-1}$ ($m_K = \infty; \mu = m_e$)

Rydbergkonstante für reale m_K : $Ry = Ry_\infty . \mu / m_e$

Erklärung der Spektren im Bohrschen Modell

Bohrsches Atommodell nimmt Quantenbedingung für klassische Bewegung des punktförmigen Elektrons im Coulombfeld an.



Quantenbedingung mit Drehimpuls:

Aus $(v = n.\frac{h}{2\pi\mu r}).\mu.r \rightarrow \mu.r.v = \left|\vec{L}\right| = n.\mathrm{h}$

Drehimpuls ist quantisiert!

Erklärung des Linienspektrums im Bohrschen Atommodell:

Absorbtion eines Lichtquants $h\nu \rightarrow$ Atom geht von E_i in E_k

$$h\nu = E_k - E_i$$

bzw.:

$$\nu = \frac{Ry^*}{h} Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right)$$

Für $\overline{\nu} = \nu/c$ und Z = 1 mit $Ry^* = Ry.h.c$ Balmerformel.

Emission eines Lichtquants geht Atom v. höheren in niederen Energiezustand gemäß $h\nu = E_k - E_i$ über.

Stabilität der Atome

a.....mittlere Radius Wasserstoffatom

Abstand r Elektron von Kern: $\Delta r \leq a \rightarrow$ Elektron innerhalb des Atoms.

Unbestimmtheit des Impulses: $\Delta p_r > \hbar/a$

Mittlere kinetische Energie d. Elektrons: $E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{2ma^2}$

Potentielle Energie im Abstand a: $E_{pot} = -e^2/(4\pi\varepsilon_0 a)$

Gesamtenergie: $E = E_{kin} + E_{pot} \rightarrow E > \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a}$

Größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei a_{Min} - dort ist dE/da=0

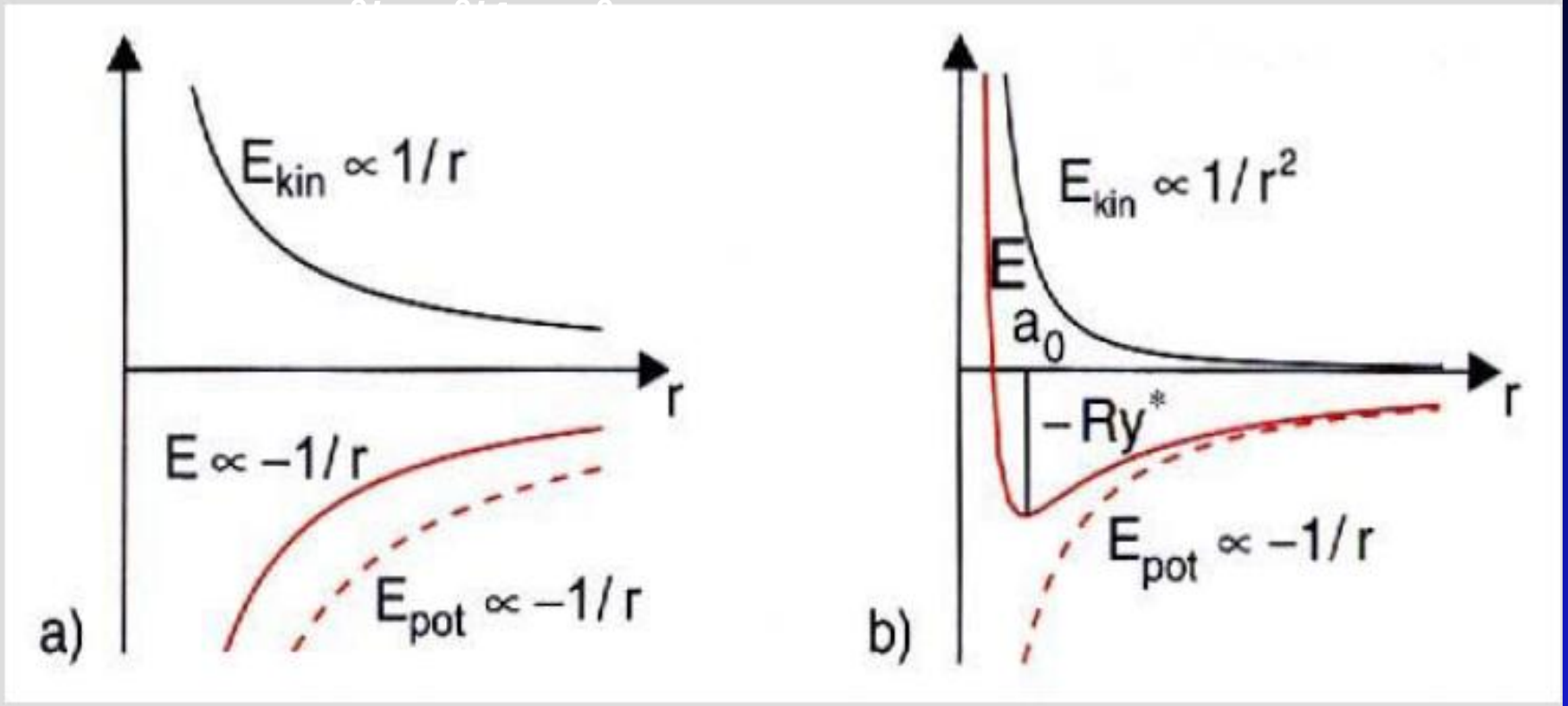
$$a_{Min} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi me^2} = a_0$$ *"Bohrsche Radius"*

Stabiler Zustand (minimale Energie) f. H-Atom ***(Heisenberg!)***:

$$E_{\min} = -\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -Ry^*$$

Stimmt f. Grundzustand mit Experiment überein.

Stabilität der Atome



Verlauf von kinetischer, potentieller und Gesamtenergie des Elektrons im Coulombfeld des Kerns als Funktion des Abstandes r zwischen Elektron und Kern: (a) klassisch, (b) quantenmechanisches Modell

Zusammenfassung des Bohrschen Atommodells

Elektron bew. sich auf Kreisbahnen um Kern.

Radien gequantelt - nehmen quadratisch mit Quantenzahl n zu.

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0 = \frac{n^2 h^2 . \varepsilon_0}{\pi . \mu . Z . e^2}$$

Radien verkehrt prop zu Kernladung Z.e

Zu Quantenbahn charakterisiert durch Quantenzahl n - def. negative Gesamtenergie

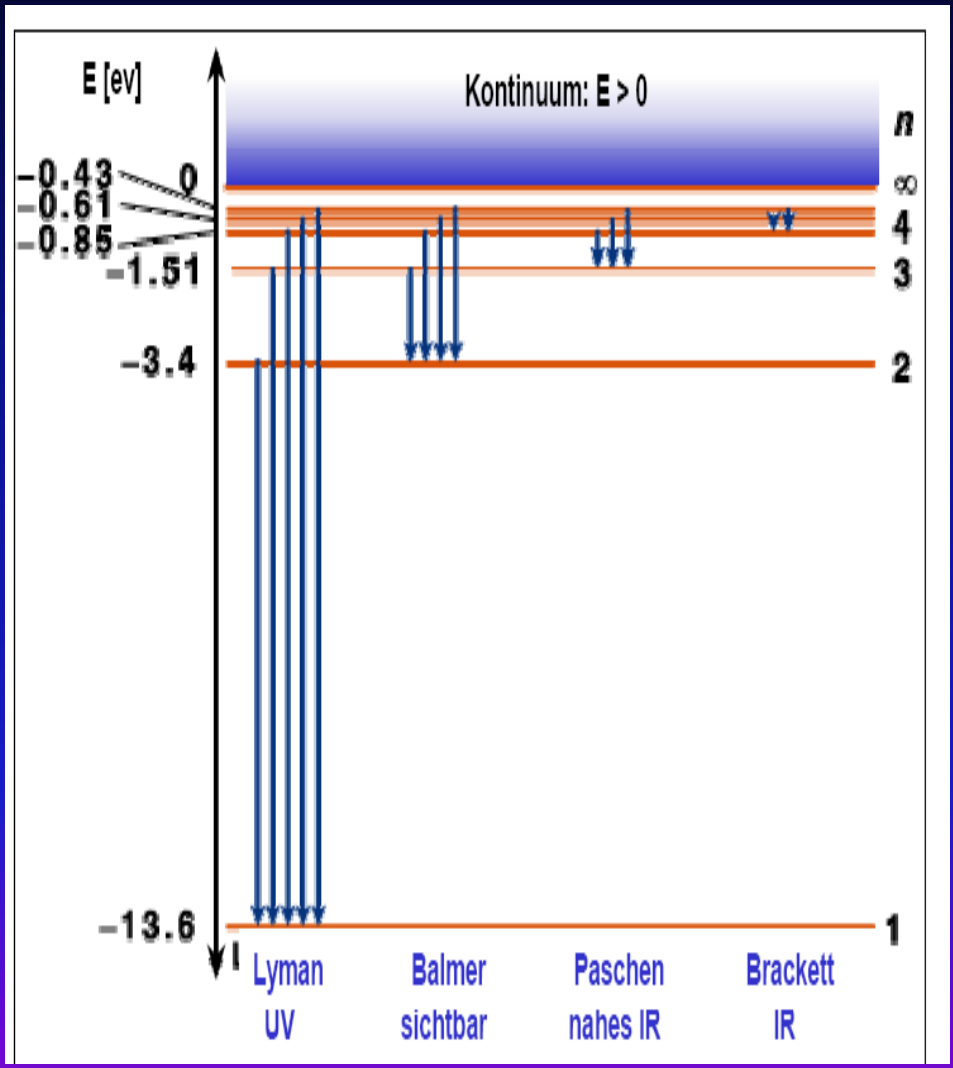
$E = -Ry^* . \frac{Z^2}{n^2}$ bzw. $E_{pot} = 2E$ und $E_{kin} = -E$

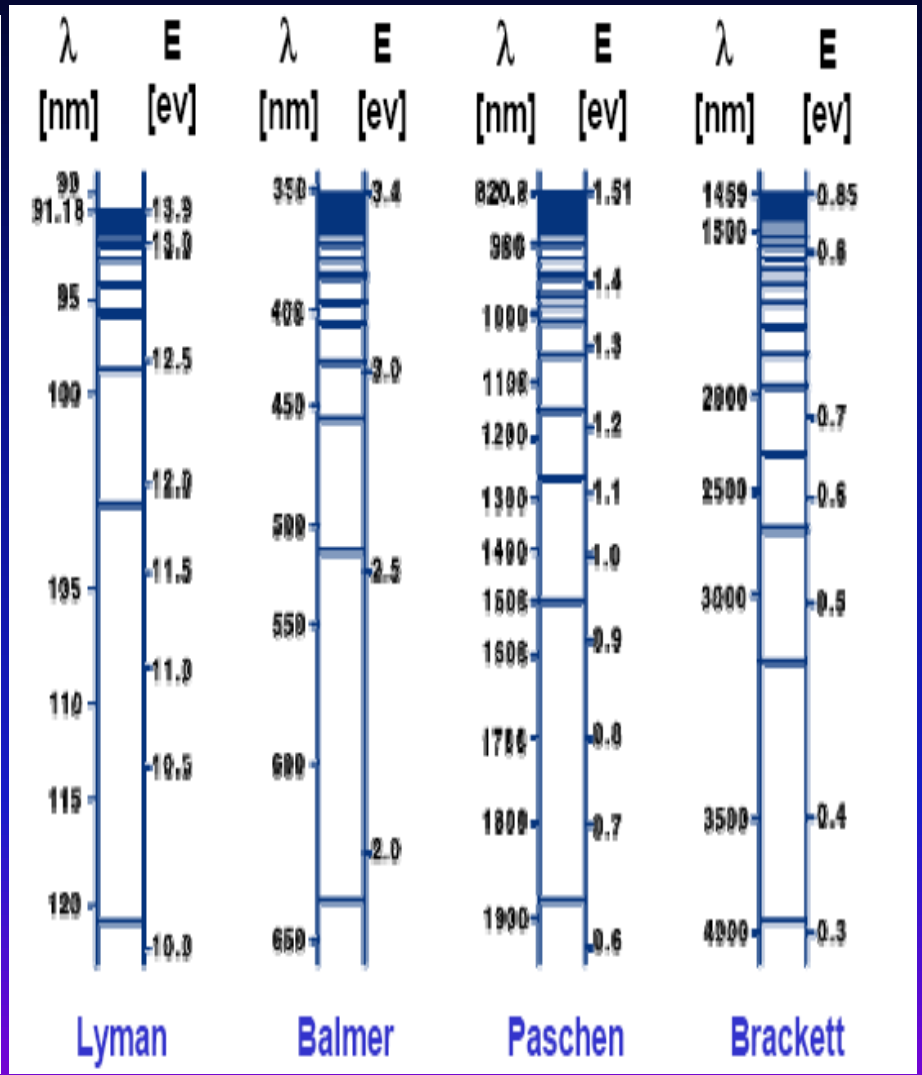
Als Energienullpunkt gewählt Ionisierungsgrenze ($n \to \infty$), ($r \to \infty$)

Absorbtion vo Licht mit Frequenz ν mit $h\nu = E_k - E_i$ von E_i in E_k bei Emission von E_k in E_i.

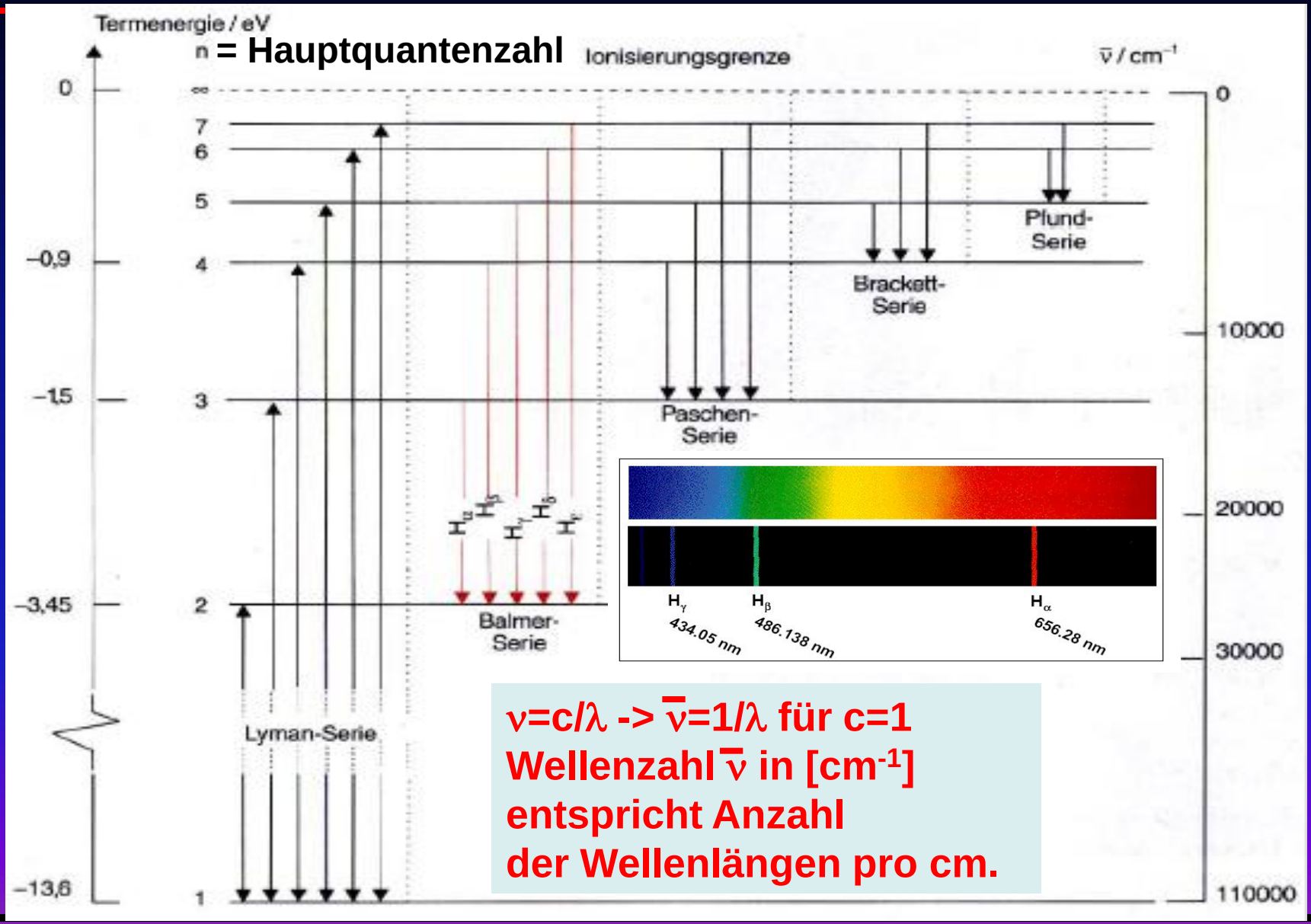
Vorsicht:
Drehimpuls im Bohrschen Modell schlicht FALSCH,weil Elektron sich nicht auf "Bahnen"bewegt, sondern die AW sich aus derSG ergibt.
SG: Drehimpuls im Grundzustand NULL,
Bohr: Drehimpuls im Grundzustand: $\hbar$

Spektren der H-Atome





Wellenzahl



$\nu = c/\lambda \rightarrow \bar{\nu} = 1/\lambda$ für $c=1$

Wellenzahl $\bar{\nu}$ in [cm^{-1}] entspricht Anzahl der Wellenlängen pro cm.

Umrechnen der Einheiten

- Wellenlänge λ in Einheiten von m.
- Wellenzahl $\overline{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$ in Einheiten von cm^{-1}
- Frequenz ν in Einheiten von Hz.
- Energie $h\nu = \hbar\omega$ in Einheiten von eV.

Dispersionsrelation für Licht:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\overline{\nu}$$

Daraus folgt:

$$E = 1\,\mathrm{meV} \equiv \nu = 0.24\,\mathrm{THz} \equiv \overline{\nu} = 8.066\,\mathrm{cm}^{-1} \equiv \lambda = 0.125\,\mathrm{cm}$$

z.B Licht von 500 Å hat Wellenzahl von $1/500.10^{-8}$=20000 und entspricht eine Energie von 20000/8.066=2.5 eV

Rydberg Atome

Ein Rydberg-Zustand (nach Johannes Rydberg) ist ein quantenmechanischer Zustand eines Atoms, Ions oder Moleküls, bei dem das äußerste Elektron weit vom Zentrum entfernt. d.h. es hat eine hohe Hauptquantenzahl n.

Im Grundzustand (Hauptschale 1) gibt es ein Orbital, in der Hauptschale 2 gibt es vier Orbitale, in Hauptschale 3 neun usf. Im Normalfall sind in einem Atom nur die untersten Hauptschalen mit Elektronen besetzt. Man kann jedoch ein einzelnes Elektron durch Bestrahlung mit einem Lichtblitz in eine hohe Hauptschale (z.B. 50) anregen.

In Übereinstimmung mit dem Korrespondenzprinzip geht bei großen Quantenzahlen die quantenmechanische Beschreibung des Rydberg-Atoms in die klassische Beschreibung über, wie es beim Bohrschen Atommodell zugrundegelegt wird. Daher stimmen bei Rydberg-Atomen die klassischen Vorhersagen, wie z.B. die vorhergesagten Radien.

Anregungen der Atome

Es ist allgemein üblich, den energetisch niedrigsten Zustand eines Atoms als *Grundzustand* E_0 zu bezeichnen. Die bei der Anregung aufgenommene Energie nennen wir *Anregungsenergie*. Die Anregungsenergie kann auf verschiedene Arten zugeführt werden:

- *optische Anregung*: Anregung durch Licht im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.
- *mechanische Anregung*: Anregung durch Stöße mit Elektronen.
- *thermische Anregung*: Anregung durch Stoßprozesse zwischen den Atomen aufgrund ihrer thermischen Bewegung.

Die thermische Anregung von Atomen ist bei Raumtemperatur sehr uneffektiv, da die mittlere thermische Energie der Atome hier nur $\frac{3}{2}k_BT \simeq 38\,\text{meV}$ beträgt, während die typischen Anregungsenergien der Atome im eV-Bereich liegen. Bei sehr hohen Temperaturen, wie sie z.B. in den Atmosphären von Fixsternen wie unserer Sonne vorzufinden sind, können dagegen thermische Anregungsprozesse dominieren.

Zum Mitnehmen

Quantisierung der Energien der Atome aus Spektrallinien und Franck-Hertz Versuch

Bohrsche Atommodell erklärt Quantisierung der Spektren durch Quantisierung der Drehimpulse. Spektrallinien sind Übergänge zwíschen den Energieniveaus.

Erklärt jedoch nicht die Stabilität der Atome, da im „Planetenmodell“ die Bahnen durch Strahlung instabil sind.

QM erklärt Stabilität aus Randbedingung stehender Wellen und Aufenthaltswahrschein-lichkeit der Elektronen kombiniert mit Unschärferelation zwischen Ort und Impuls

VL 9

VL8. Das Wasserstoffatom in der Klass. Mechanik
- 8.1. Emissions- und Absorptionsspektren der Atome
- 8.2. Quantelung der Energie (Frank-Hertz Versuch)
- 8.3. Bohrsches Atommodell
- 8.4. Spektren des Wasserstoffatoms

VL9. Elemente der Quantenmechanik III
- 9.1. Schrödingergleichung mit beliebigem Potential
- 9.2. Harmonischer Oszillator
- 9.3. Drehimpulsoperator

VL10. Das Wasserstofatom in der QM (I)
- 10.1. SG in einem kugelsymmetrischen Potential
- 10.2. Quantenzahlen des Wasserstoffatoms
- 10.3. Winkelabhängigkeit (Kugelflächenfunktionen)

VL 6+7

VL6. Elemente der Quantenmechanik I

- **6.1. Schrödingergleichung als Wellengleichung der Materie**
- **6.2. Messungen in der Quantenmechanik**

VL7. Elemente der Quantenmechanik II

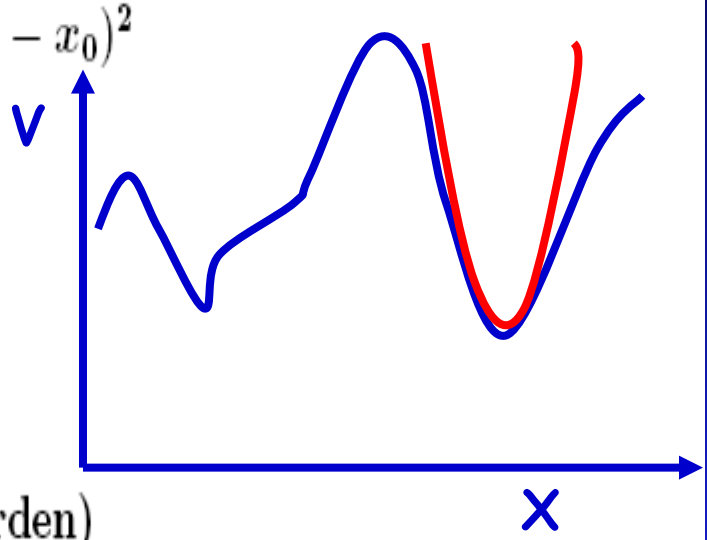
- **7.1. Wellenpakete als Lösungen der Schrödingergleichung**
- **7.2. Lösungen der Schrödingergleichung in einem Potentialfeld**

Lösung der SG mit beliebigen Potentialen (bisher eindimensionales Rechteckpotential)

Das Potential um das Minimum X_0 kann wie jedes Polynom als Taylorsche Reihe entwickelt werden:

$$V(x) = V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x - x_0)^2$$

$$V' = \frac{dV}{dx} \quad V'' = \frac{d^2V}{dx^2}$$



Im Minimum:

- $V' \equiv 0$
- $V(x_0) =$ konstant (darf subtrahiert werden)
- $V_{eff}(x) = \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2$

Dies ist das Potential eines harmonischen Oszillators ($V \propto x^2$!)

Lösung der SG mit beliebigen Potentialen (bisher eindimensionales Rechteckpotential)

KM

$V = \int_0^x F\,dx = -\frac{1}{2}kx^2 (1)$; $V < 0 \rightarrow$ anziehend

DGL: $m\ddot{x} = -kx$ (2)

Lösungsansatz: $x = A\cos\omega t$ (3)

(3) in (2) : $-mA\omega\cos\omega t = -kA\cos\omega t \Rightarrow$

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

$$V = -\frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$\rightarrow x = A_0 \cos\sqrt{\frac{k}{m}}t$$

QM

QM : statt $F = ma$ jetzt: SG

$$\hat{H}\,\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_0}{2}\omega^2 x^2 (1), \text{ wobei } \hat{H} = \text{Hamiltonoperator}$$

Erwarte wieder diskrete Energie-niveaus, wie beim Rechteckpotential!

VL9. Elemente der Quantenmechanik III

9.2. Harmonischer Oszillator

Lösung der SG mit Potential eines harmonischen Oszillators

2 LÖSUNGSARTEN: **für $V=cx^2$**

1. algebraisch via Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren (oder Auf-und Absteigeoperatoren)
2. analytisch **(wie vorher beim Rechteckpotential)**

Hier: nur 1. (Notation Griffiths)

SG : $\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^2 + (m\omega x)^2\right]\Psi = E\Psi(2)$

$\langle u^2 + v^2 = (u+iv)(u-iv)\rangle$

Definition der Auf - undAbsteigeoperatoren:

$a_\pm \equiv \frac{1}{\sqrt{2m}}\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} \pm im\omega x$ (3)

Was ist a_-a_+f(x)?

$a_-a_+f = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} - im\omega x\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{df}{dx} + im\omega x f\right)$

$= \frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\frac{d^2f}{dx^2} + \hbar m\omega\frac{dxf}{dx} - \hbar m\omega x\frac{df}{dx} + (m\omega x)^2 f\right]$

Kettenregel auf xf anwenden!

$= \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^2 + (m\omega x)^2 + \hbar m\omega\right] f$ (4)

d.h. $a_-a_+ = \hat{H} + \frac{1}{2}\hbar\omega$ (5)

oder $\left(a_-a_+ - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\varphi = E\varphi$ (6)

so auch : $a_+a_- = \hat{H} - \frac{1}{2}\hbar\omega$(7)

Aus (5) + (7) : $a_-a_+ - a_+a_- \equiv [a_-a_+]$

Der Kommutator $[a_-a_+]=\hbar\omega \neq 0$, d.h. Ψ nicht gleichzeitig Eigenfkt. von a_- und a_+.

Lösung der SG mit Potential eines harmonischen Oszillators

1. springender Punkt:

Wenn φ eine Lösung der SG $\hat{H}\varphi = E\varphi$ ist (1), dann gilt (2) : $\hat{H}a_+\varphi = (E + \hbar\omega)a_+\varphi$.

Dies ist wieder eine SG mit Wellenfunktion $a_+\varphi$ und Energie $\underline{E = \hbar\omega}$

D.h. statt die kontinuierlichen Lösungen der KM für den harmonischen Oszillator hat man jetzt diskrete Lösungen mit Energien $\underline{E = n\hbar\omega}$ (n = 1

Beweis für (2): es gilt : $\hat{H}\varphi = E\varphi, \hat{H} \equiv a_-a_+ - \frac{1}{2}\hbar\omega\} \rightarrow$ und $\hat{H} \equiv a_+a_- + \hbar\omega\}$

Wir berechnen :

$$\hat{H}\, a_+\varphi = = (a_+a_- + \tfrac{1}{2}\hbar\omega)a_+\varphi = a_+a_-a_+\varphi + \tfrac{1}{2}\hbar\omega a_+\varphi =$$

$$= a_+(E + \tfrac{1}{2}\hbar\omega)\varphi + \tfrac{1}{2}\hbar\omega a_+\varphi = (E + \hbar\omega)a_+\varphi \qquad a_-a_+ = \hat{H} + \tfrac{1}{2}\hbar\omega \quad (5)$$

So auch:

$\hat{H}\, a_-\varphi = (E - \hbar\omega)a_-\varphi$

d.h. a_- erniedrigt die Energie um $\hbar\omega$ (Absteigeoperator)

und a_+ erhöht die Energie um $\hbar\omega$ (Aufsteigeoperator)

Energiestufen von ħω ist gerade das, was man braucht um diskrete Energieniveaus eines harm. Osz. zu beschreiben.

Lösung der SG mit Potential eines harmonischen Oszillators

Daraus folgt: Durch Verschiebungsoperatoren kann ich ∞ viele Lösungen der SG finden.

Jede Eigenfunktion hat ihre eigene Energie.

2. Springender Punkt: $E > 0$ $\left[E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right]$, d.h. es muss eine niedrigste Stufe der Energie geben,

für die gilt: $a_-\varphi_0 = 0$ oder $\frac{1}{\sqrt{2m}}\left[\frac{\hbar}{i}\frac{d\varphi_0}{dx} - im\omega x\varphi_0\right] = 0 \rightarrow$

$$\rightarrow \int \frac{d\varphi_0}{\varphi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar}\int x dx \rightarrow \ln\varphi_0 = -\frac{m\omega x^2}{2\hbar} + c \rightarrow$$

$$\rightarrow \varphi_0(x) = A_0 \exp(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2)$$

Welche Energie E_0 gehört zu φ_0?

SG : $\hat{H}\varphi_0 \equiv (a_+a_- + \frac{1}{2}\hbar\omega)\varphi_0 \equiv E_0\varphi_0$

Da $a_-\varphi_0 = 0$ muss gelten : $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \leftarrow \underline{Nullpunktsenergie}$

Da die Wellenfunktion der niedrigsten Energiestufe jetzt bekannt ist, können alle weitere Energiefunktionen durch Anwendung der Aufsteigeoperatoren berechnet werden:

$$\varphi_0 = A_0 \exp(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar})$$

$$\varphi_1 = a_1\varphi_0 = A_0\frac{1}{\sqrt{2m}}\left[\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} + im\omega x\right]\exp(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}) =$$

$$= \frac{A_0}{\sqrt{2m}}\left[\frac{\hbar}{i}\left(-\frac{m\omega x}{\hbar}\right) + im\omega x\right]\exp(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}) = iA_1\omega\sqrt{2m}x\exp(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar})$$

$\rightarrow E_1 = E_0 + \hbar\omega = \frac{3}{2}\hbar\omega$ $\quad \varphi_2 = a_+\varphi_1$ $\quad \rightarrow E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega_1$ usw.

Lösung der SG mit Potential eines harmonischen Oszillators

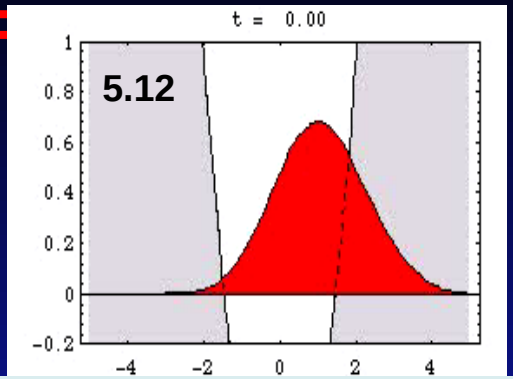
Inklusive Normierung: $< \varphi \mid \varphi >= 1$ gilt:

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) \exp(-\frac{\xi^2}{2}), \xi = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

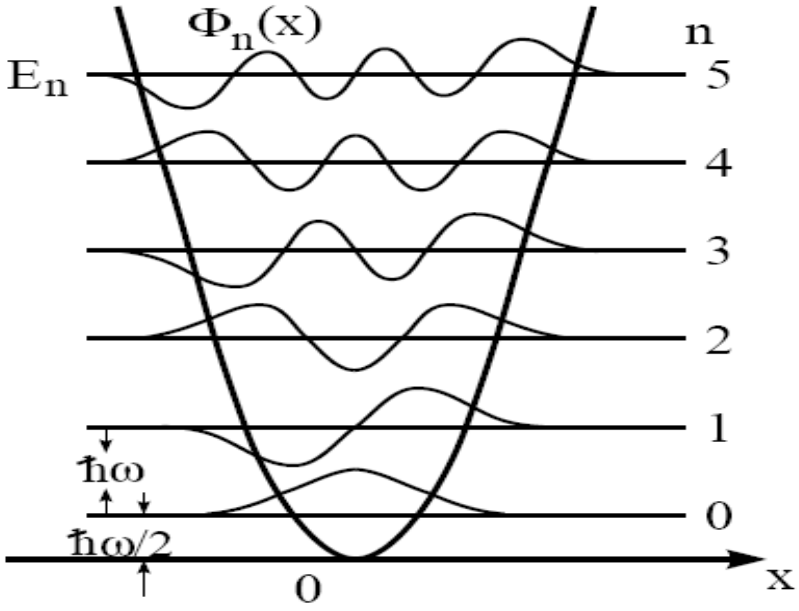
mit $H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2) \frac{d^n \exp(-\xi^2)}{d\xi^n}$ (Hermitesche Polynome)
z.B.: $H_0 = 1$, H_1=2x, $H_2 = 4x^2 - 2$, $H_3 = 8x^3 - 12x$,
$H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12$,
$H_5 = 32x^5 - 160x^3 + 120x + ...$,
$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x)$

(Rodrigues-Gleichung)

$\rightarrow \varphi_0 \rightarrow Gausskurve$
$\varphi_1 \rightarrow \varphi_0 2x$
$\varphi_2 \rightarrow \varphi(4x^2 - 2)$



x=0 mit E=0 verboten nach Unsicherheitsrel.-> Nullpunktsschwingungen



Rechts: 2 Plots zusammengefügt:
a) die Amplitudenfkt.
des harm. Osz. für n=0,1,2..,5
aufgetragen gegen Auslenkung
x bei der jeweiligen Energie E_n
b) das Potential als Fkt. von x

Energiewerte, Wellenfkt. und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in einem rechteckigen Potentialtopf

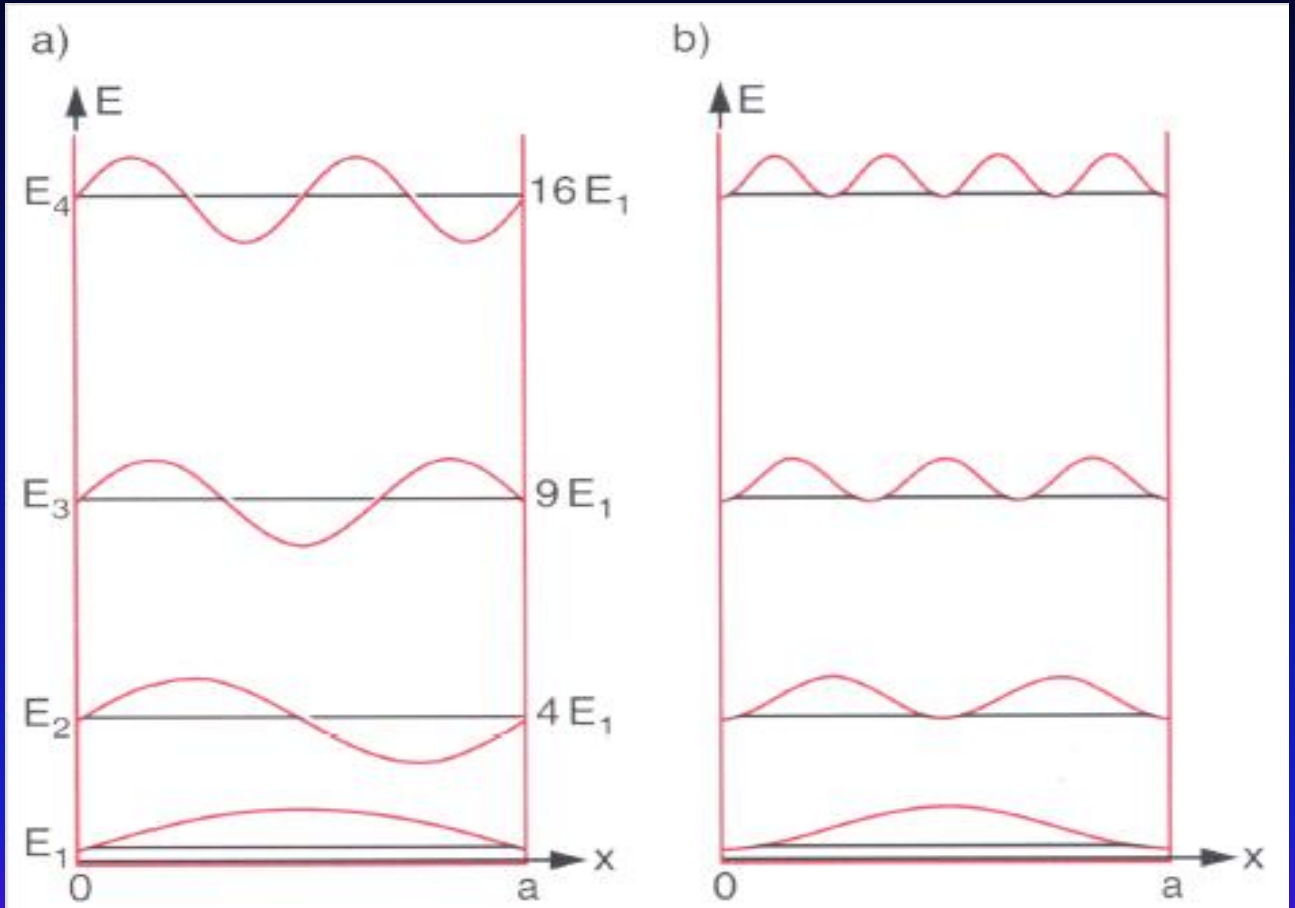


Abb. 4.16a,b. Energieeigenwerte eines Teilchens im unendlich hohen eindimensionalen Potentialkasten. (**a**) Wellenfunktionen, (**b**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W(E,x)\,dx = |\psi(x)|^2\,dx$ des Teilchens

Berechnung der AW beim klassischen Oszillator

Wahrscheinlichkeit, das Kugel sich am Position x aufhält:

$$P(x) = k\frac{dt}{dx} = \frac{k}{v} \quad (1).$$

Betrachte Energie und verlange gleiche Energie wie in der QM (Korrespondenzprinzip):

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \equiv (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$$

$$\rightarrow v = \sqrt{\frac{(2n+1)\hbar\omega - m\omega^2x^2}{m}} \equiv \sqrt{\frac{X'}{m}} \quad (2)$$

$$(2) \text{ in } (1): P(x) = k\sqrt{\frac{m}{X'}} \quad (3)$$

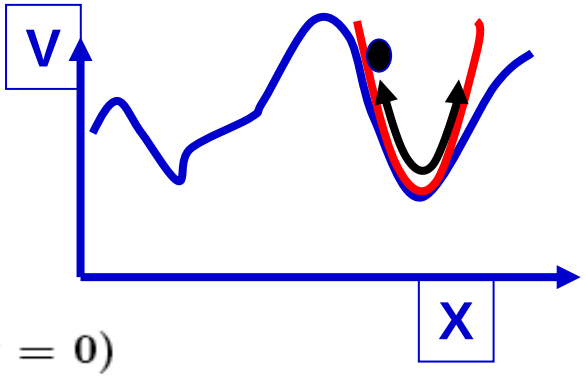
k aus Normierung : $\int_{x_{min}}^{x_{max}} P(x)dx = 1$ (4)

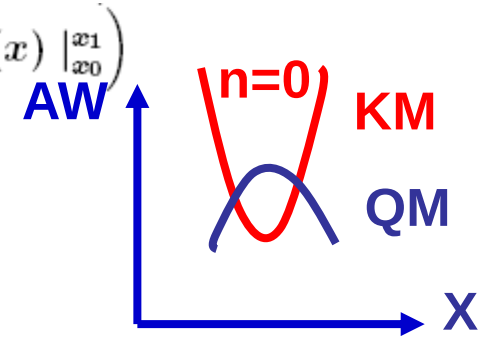
mit $x_{min} = 0$; $x_{max} = \sqrt{\frac{(2n+1)\hbar}{m\omega}}$ (aus (2) mit v = 0)

Aus (3) + (4): $k = \frac{\omega}{\pi}$ (5) $\quad \left(benutze : \int_{x_0}^{x_1} \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} = \arcsin(x)\,|_{x_0}^{x_1}\right)$

(5) in (3): $P(x) = \frac{\omega\sqrt{m}}{\sqrt{(2n+1)\hbar\omega - m\omega^2x^2}}$ =k/v

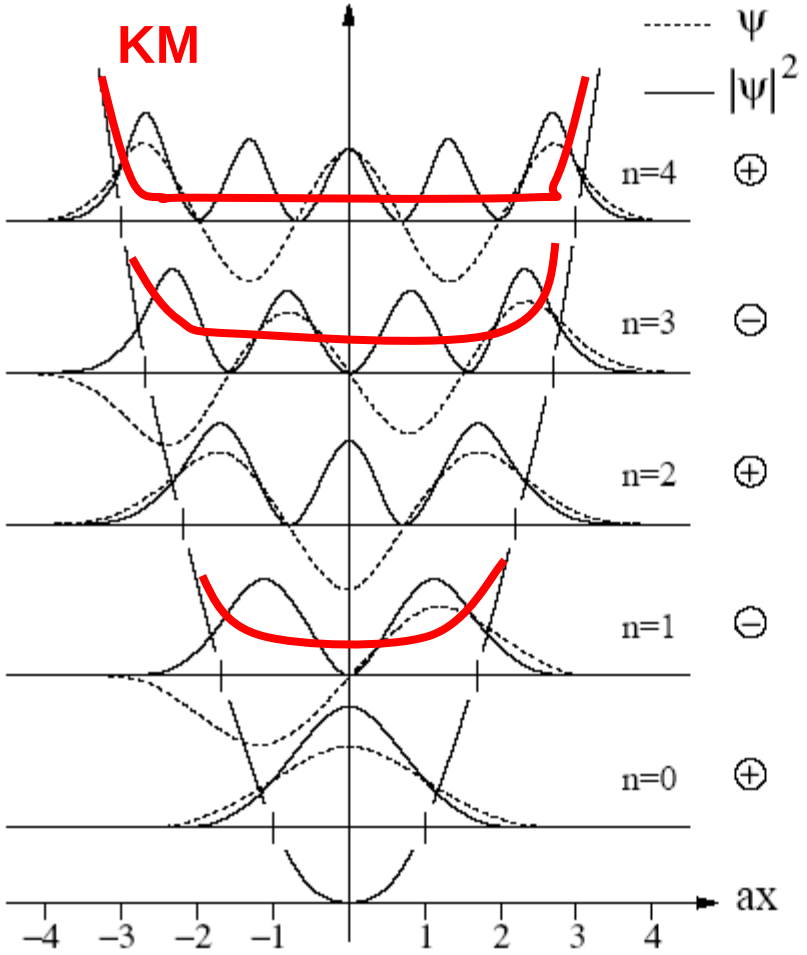
Dies entspricht klassische AW mit $E=(n+1/2)\hbar\omega$.





KM: AW minimal im Minimum des Potentials
QM: AW maximal im Minimum des Potentials

Lösung der SG mit Potential eines harmonischen Oszillators



$\boxed{n = 2}$

$$\psi_2(x) \propto (4a^2x^2 - 2)e^{-(1/2)a^2x^2}$$

$\boxed{n = 1}$

$$\psi_1(x) \propto (2ax)e^{-(1/2)a^2x^2}$$

$\boxed{n = 0}$

$$\psi_0(x) \propto e^{-(1/2)a^2x^2}$$

Nullpunkts-"Schwingung"

ψ_0 und $|\psi_0|^2$ Gauß-Funktionen zentriert bei $x = 0$

Paritätsoperator = Spiegelung gegen Ursprung (x->-x). Eigenwert + oder -1, hier $(-1)^n$

Lösung der SG mit Potential eines harmonischen Oszillators

Beachte folgende Eigenschaften der $\psi_n(x)$:

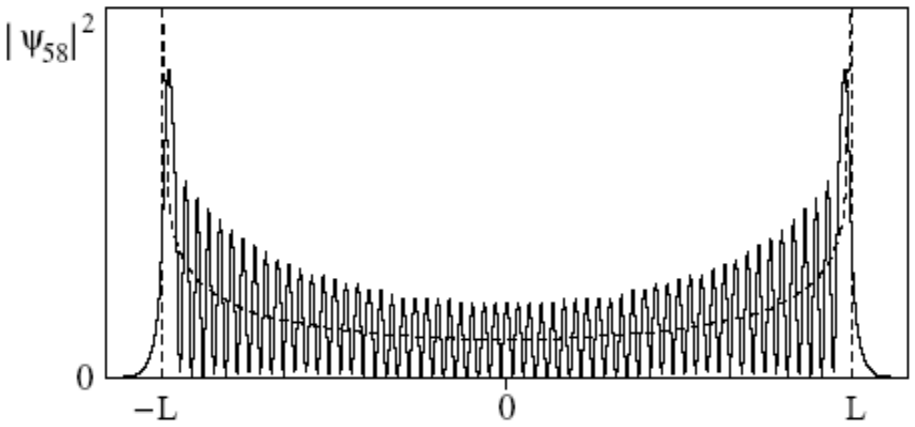
1) Alle Wellenfunktionen sind $\neq 0$ *außerhalb* des klassisch erlaubten Bereichs ($V(x) > E_n$, im Bild auf der jeweiligen Achse markiert)

   $\Rightarrow$ Exponentiell abklingendes Eindringen in den klassisch verbotenen Bereich (Tunneleffekt)

2) Wellenfunktionen haben definierte *"Parität"* (die beim H-Atom erwähnten $\Theta(\vartheta)\cdot\Phi(\varphi)$ ebenfalls, dort aber nicht diskutiert): bei Spiegelung am Ursprung ($x \to -x$) kein Vorzeichenwechsel für gerade n (+), Vorzeichenwechsel für ungerade n (-).

3) Asymptotisches Verhalten für $n \gg 1$

$n = 58$



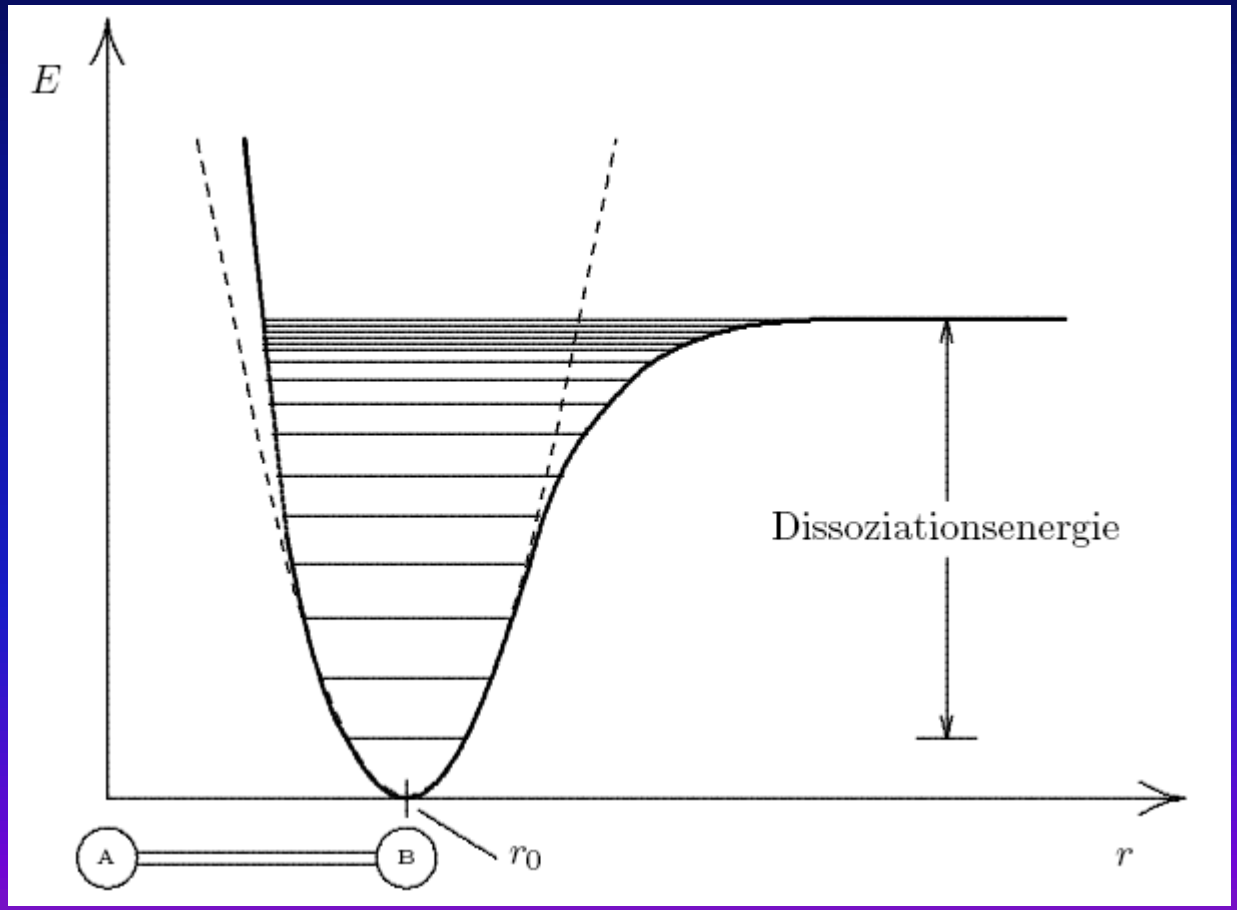
$(n+1)$ Maxima für $|\psi_n|^2$

Hauptmaxima außen: Ozsillation um die *klassisch* zu erwartende Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines schwingenden Systems (maximal an den Umkehrpunkten $x = \pm L$)

$\Rightarrow$ *Bohrsches Korrespondenzprinzip:* Übergang zur klassischen Physik im Grenzfall sehr hoher Quantenzahlen

Der anharmonische Oszillator

Beispiel für Abweichung eines harm. Osz.:Energieniveaus eines zweiatomiges Molekül mit "Morse-potential" mit Dissoziation ab einem bestimmten Distanz (= ab einer bestimmten Energie)



VL9. Elemente der Quantenmechanik III

9.3. Drehimpulsoperator

Wiederholung Drehimpuls

In der Atomphysik spielt der Drehimpuls eine zentrale, entscheidende Rolle.

Für Potentiale mit V(r) = V(r), Zentralpotentiale ist der
Drehimpuls eine Erhaltungsgröße.

Der Drehimpuls hat die Dimension Länge*Masse*Geschwindigkeit
Die SI-Einheit ist: $m \cdot kg \cdot m/s = m \cdot s \cdot kg \cdot m/s^2 = N \cdot m \cdot s = J \cdot s$
Die Größe der Dimension Energie*Zeit nennt man Wirkung.
Eine fundamentale Einheit der Wirkung ist $\hbar = h/(2\pi) = 1.0545726 \cdot 10^{-34} Js$
Drehimpulse kommen in der Natur nur in Einheiten von ½ ħ vor!

Weil ħ so klein ist, ist die Quantisierung des Drehimpulses bei makroskopischen Objekten praktisch nicht beobachtbar und der Drehimpuls erscheint klassisch als kontinuierliche Größe.

Eine Masse von 1kg auf einer Kreisbahn mit Radius 1m und $\omega = 2\pi \cdot 1Hz$ hat einen Drehimpuls von $m \cdot r^2 \cdot \omega = 1.1916 \cdot 10^{35} * \hbar/2$

Die Winkelabhängigkeit der Wellenfkt. In einem Zentralpotential entspricht Drehimpulsoperater (Beweis folgt).

Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten

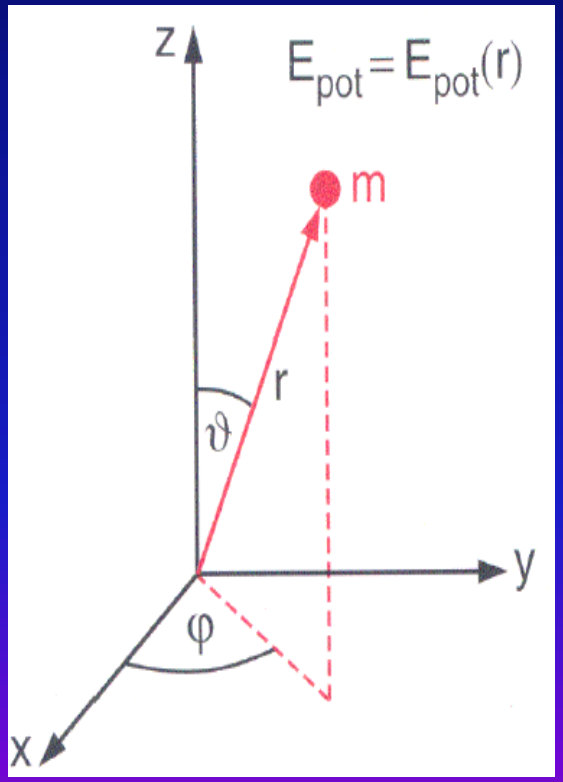
Kartesische Koordinaten:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V,\ \triangle = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \text{Laplace - Operator}$$

Kugelkoord.:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2m_0 r^2}\hat{l}^2 + V(r,\theta,\varphi)$$

Beweis folgt.



$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi \qquad r = \sqrt{x^2+y^2+z2}$$

$$y = r\sin\vartheta\sin\varphi \qquad \vartheta = \arccos\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

$$z = r\cos\vartheta \qquad \varphi = \arctan\frac{y}{x}\ .$$

Betrachte ein Längenelement ds:

$\rightarrow \overrightarrow{ds} = x\hat{u}_x + y\hat{u}_y + z\hat{u}_z$ Einheitsvektoren: $\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z$

$\rightarrow (r\sin\theta\cos\varphi)\hat{u}_x + (r\sin\theta\sin\varphi)\hat{u}_y + (r\cos\theta)\hat{u}_z$

$ds_r = dr$ $ds_\theta = r\,d\theta$ $ds_\varphi = r\sin\theta\,d\varphi$

Mathematisches Intermezzo

Gradient einer Funktion f: $\nabla f \equiv \frac{1}{\left|\frac{\partial s_r}{\partial r}\right|}\frac{\partial f}{\partial r}u_r + \frac{1}{\left|\frac{\partial s_\theta}{\partial \theta}\right|}\frac{\partial f}{\partial \theta}u_\theta + \frac{1}{\left|\frac{\partial s_\varphi}{\partial \varphi}\right|}\frac{\partial f}{\partial \varphi}u_\varphi$

(= Ableitung eines Vektors, also ein Vektor!)

$$\nabla f = \frac{\partial f}{\partial r}\hat{u}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial \theta}\hat{u}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial \varphi}\hat{u}_\varphi \quad (2)$$

Divergenz einer Funktion F : **(= Skalarprodukt, also eine Zahl!)**

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{F} \equiv \frac{1}{\left|\frac{\partial s_r}{\partial r}\right|\left|\frac{\partial s_\theta}{\partial \theta}\right|\left|\frac{\partial s_\varphi}{\partial \varphi}\right|}\cdot$$

$$\cdot\left[\frac{\partial F_r\left|\frac{\partial s_\theta}{\partial \theta}\right|\left|\frac{\partial s_\varphi}{\partial \varphi}\right|}{\partial r} + \frac{\partial F_\theta\left|\frac{\partial s_\varphi}{\partial \varphi}\right|\left|\frac{\partial s_r}{\partial r}\right|}{\partial \theta} + \frac{\partial F_\varphi\left|\frac{\partial s_r}{\partial r}\right|\left|\frac{\partial s_\theta}{\partial \theta}\right|}{\partial \varphi}\right] \quad (3)$$

(2) in (3) :

$$\nabla^2 f = \nabla \cdot \nabla f = \frac{1}{r^2 \sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial r} r^2 \sin\theta \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial \theta}\frac{r\sin\theta}{r}\frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{r}{r\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial \varphi}\right)\right] =$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\sin\theta \frac{\partial f}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}$$

oder:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{l}^2}{\hbar^2 r^2}$$

wobei $l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 =$ Drehimpuls^2 und der dazugehörige Operator $\hat{l}^2$:

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$ **Beweis folgt**

D.h. die Winkelabhängigkeit des Laplace-Operators wird durch den Drehimpuls bestimmt.

Drehimpulsoperator von kartesischen Koor. in Kugelkoordinaten umwandeln

Für Funktion $f = f(r, \theta, \varphi)$ gilt:

$$df = \frac{\partial f}{\partial r}dr + \frac{\partial f}{\partial \theta}d\theta + \frac{\partial}{\partial \varphi}d\varphi \text{ und demzufolge :}$$

$$(\bar{l} = \bar{r} \times \bar{p}): \quad \begin{aligned} \hat{l}_x &= i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ \hat{l}_y &= i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right) \\ \hat{l}_z &= i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial \varphi} \text{ oder } \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi},$$

wobei:

- $\frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi$ (aus : $r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \rightarrow 2rdr = 2xdx \rightarrow \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin\theta\cos\varphi$)

- $\left.\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r} \text{(aus : } \theta = \arccos\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \; und \; \frac{d\arccos\alpha}{d\alpha} = -\frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}} \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{xz}{r^2\sqrt{x^2+y^2}} \end{aligned}\right\}$

- $\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{y}{x^2+y^2} = -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}$ (aus : $\varphi = \arctan\frac{y}{x}$)

- $\rightarrow \frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}$

Drehimpulsoperator von kartesischen Koor. in Kugelkoordinaten umwandeln

Analog folgt:

- $\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$

Einsetzen in $\hat{l}_z$:

$$\hat{l}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

so auch:

$$\hat{l}_x = i\hbar\left[\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$

$$\hat{l}_y = i\hbar\left[\cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} - \cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\right]$$

womit für

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

folgt:

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

Vertauschungsrelationen

Idee: Heisenbergsche Unschärferelation bedeutet, dass man Impuls In x-Richtung und die x-Koordinate nicht gleichzeitig scharf bestimmen kann. Grund: Messung des Impulses beeinflusst Ort und umgekehrt.

Was ist, wenn man zuerst den Impuls bestimmt und dann den Ort?? Dann kenne ich beide? Oder hängt es von der Reihenfolge ab?

Zuerst Ortsbestimmung und dann Impulsbestimmung ≠ zuerst Impulsbestimmung und dann Ortsbestimmung?

Dies kann man testen durch die Operatoren zu vertauschen und die Differenz zu nehmen:

$$[A, B] = AB - BA$$

Dies nennt man den Kommutator (oder auch Vertauschungsrelation) zweier linearen Operatoren A und B .

Vertauschungsrelationen

Beispiel:

Setzen wir die Operatoren für Ort und Impuls einfach in obige Gleichung ein und lassen diese auf eine Wellenfunktion wirken, so folgt:

$$[x,p_x]\psi(x) = (x(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}))\psi(x) - ((-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})x)\psi(x) = (-i\hbar x\frac{\partial}{\partial x} + (i\hbar(1+x\frac{\partial}{\partial x}))\psi(x) = i\hbar\psi(x)$$

D.h. x und p_x sind nicht kommutativ oder nicht gleichzeitig scharf messbar. Unsicherheit gegeben durch Kommutator [ ]. Wie ist es mit x und p_y?

$$[x,p_y]\psi(x) = (x(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}))\psi(x) - ((-i\hbar\frac{\partial}{\partial y})x)\psi(x) = (-i\hbar x\frac{\partial}{\partial y})\psi(x) + (i\hbar\frac{\partial}{\partial y})(x\psi(x))$$

$$= (-i\hbar x\frac{\partial}{\partial y} + i\hbar x\frac{\partial}{\partial y})\psi(x) = 0$$

D.h. x und p_y sind kommutativ oder gleichzeitig scharf messbar.

PS. Normale Schreibweise der Operatoren: mit „Hütchen“ , wie $\hat{O}$, $\hat{x}$, $\hat{p}$

Vertauschungsrelationen

Wir wollen nun die Vertauschungsrelation für die Komponenten des Drehimpulses ermitteln. Wir berechnen den Kommutator

$$\hat{\mathcal{G}} = \hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z - \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y \quad . \tag{542}$$

Hierzu betrachten wir zunächst den Operator $\hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z$,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z &= (\hat{p}_z x - \hat{p}_x z)(\hat{p}_x y - \hat{p}_y x) \\ &= \hat{p}_z x \hat{p}_x y - \hat{p}_x z \hat{p}_x y - \hat{p}_z x \hat{p}_y x + \hat{p}_x z \hat{p}_y x \\ &= y \hat{p}_z x \hat{p}_x - z y \hat{p}_x^2 - x^2 \hat{p}_z \hat{p}_y + z \hat{p}_y \hat{p}_x x \quad . \end{aligned} \tag{543}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z - \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y &= i\hbar\, \hat{\mathcal{L}}_x \quad , \\ \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_x - \hat{\mathcal{L}}_x \hat{\mathcal{L}}_z &= i\hbar\, \hat{\mathcal{L}}_y \quad , \\ \hat{\mathcal{L}}_x \hat{\mathcal{L}}_y - \hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_x &= i\hbar\, \hat{\mathcal{L}}_z \quad . \end{aligned}$$

Kurzform:

$$\hat{L} \times \hat{L} = i\hbar \hat{L}$$

In ähnlicher Weise erhalten wir durch explizites Ausrechnen

$$\hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y = y \hat{p}_z \hat{p}_x x - z y \hat{p}_x^2 - x^2 \hat{p}_z \hat{p}_y + z \hat{p}_y x \hat{p}_x \quad . \tag{544}$$

Wir subtrahieren jetzt (544) von (543) und finden

$$\hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z - \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y = y \hat{p}_z (x \hat{p}_x - \hat{p}_x x) + z \hat{p}_y (\hat{p}_x x - x \hat{p}_x) \quad . \tag{545}$$

Unter Verwendung der obigen Vertauschungsrelationen zwischen Ort und Impuls bekommen wir

$$\hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z - \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y = i\hbar (y \hat{p}_z - \hat{p}_y z) = i\hbar\, \hat{\mathcal{L}}_x \tag{546}$$

Vertauschungsrelationen

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\,\hat{l}_z$$
$$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\,\hat{l}_x$$
$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\,\hat{l}_y$$
$$[\hat{l}^2, \hat{l}_i] = 0,\ j=x,y,z$$

Nur Gesamtdrehimpuls und eine der Komponenten gleichzeitig zu bestimmmen.

$$[\hat{H}, \hat{l}^2] = 0$$
$$[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0$$

Gesamtdrehimpuls und Energie gleichzeitig zu bestimmmen.

Z-Komponente des Drehimpulses und Energie gleichzeitig zu bestimmmen.

Zum Mitnehmen

Die Randbedingungen der SG führen zur Quantisierung.

Ein beliebiges Potential kann im Minimum als quadratisches Potential angenähert werden (Taylor-Entwicklung). Dies entspricht das Potential eines harmonischen Oszillators, dessen Energien wieder quantisiert sind. Die Wellenfunktionen der einzelnen Energieniveaus können elegant mit Aufsteige- und Absteigeoperatoren bestimmt werde.

Winkelabhängkeit der SG in einem kugelsymmetrischen Potential entspricht Drehimpuls-Operator. Gesamtdrehimpuls und eine Komponente gleichzeitig mit Energie zu bestimmen.

VL 10

VL8. **Das Wasserstoffatom in der Klass. Mechanik**

- 8.1. Emissions- und Absorptionsspektren der Atome
- 8.2. Quantelung der Energie (Frank-Hertz Versuch)
- 8.3. Spektren des Wasserstoffatoms
- 8.4. Bohrsches Atommodell

VL9. **Elemente der Quantenmechanik III**

- 9.1. Schrödingergleichung mit beliebigem Potential
- 9.2. Harmonischer Oszillator
- 9.3. Drehimpulsoperator

VL10. **Das Wasserstofatom in der QM (I)**

- 10.1. SG in einem kugelsymmetrischen Potential
- 10.2. Quantenzahlen des Wasserstoffatoms
- 10.3. Winkelabhängigkeit (Kugelflächenfunktionen)

Operatoren

klassisch	Operator
$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$	$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$
$E = \frac{p^2}{2m} + V$	$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$
$L_x = yp_z - zp_y$	$\mathbf{L_x} = \frac{\hbar}{i}(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y})$
$L_y = zp_x - xp_z$	$\mathbf{L_y} = \frac{\hbar}{i}(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z})$
$L_z = xp_y - yp_x$	$\mathbf{L_z} = \frac{\hbar}{i}(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$

Laplace Operator

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Zusammenfassung

Eigenfunktionsgleichungen:

$$\hat{H}\Psi = E(\Psi) \quad (1)$$

$$\hat{l}^2 F(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 F(\theta,\varphi) \quad (2)$$

$$\hat{l}_z F(\theta,\varphi) = m\hbar F(\theta,\varphi) \quad (3)$$

VL 6

Heute

Heute

Da L_z immer kleiner als L_{tot} ist, muss gelten:

$|m| \leq l$ und $l \geq 0$, $l = 0,1,2,3$

Heute

z.B. $l=0 \Rightarrow m=0$

$l=1 \Rightarrow m = -1, 0, 1$

$l=2 \Rightarrow m = -2,-1, 0, 1, 2$ usw.

Räumliche Einstellung eines Drehimpulses

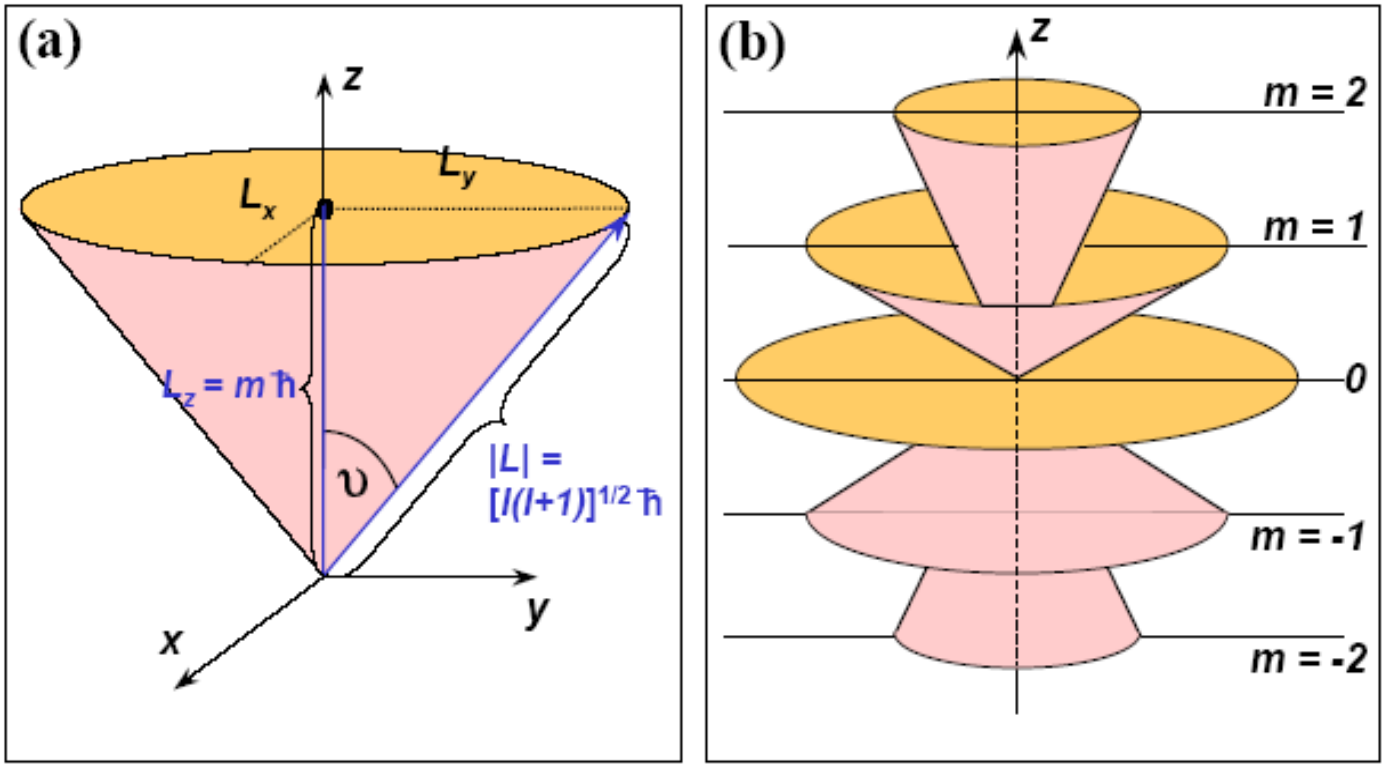


Abbildung 3.11: (a) Räumliche Einstellung eines Drehimpulses. (b) Einstellmöglichkeiten des Drehimpulses **L** mit der Quantenzahl $l = 2$. L_x und L_y sind unbestimmbar, nachdem $|L|$ und L_z festgelegt wurden und liegen auf Kegelmänteln.

Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind die Kugelflächenfunktionen.Für jedes Paar Quantenzahlen l,m gibt es eine eigene Funktion $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ (später mehr)

Vertauschungsrelationen

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\,\hat{l}_z$$
$$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\,\hat{l}_x$$
$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\,\hat{l}_y$$
$$[\hat{l}^2, \hat{l}_i] = 0,\ j=x,y,z$$

Nur Gesamtdrehimpuls und eine der Komponenten gleichzeitig zu bestimmmen.

$$[\hat{H}, \hat{l}^2] = 0$$
$$[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0$$

Gesamtdrehimpuls und Energie gleichzeitig zu bestimmmen.

Z-Komponente des Drehimpulses und Energie gleichzeitig zu bestimmmen.

Vertauschungsrelationen

Idee: Heisenbergsche Unschärferelation bedeutet, dass man Impuls In x-Richtung und die x-Koordinate nicht gleichzeitig scharf bestimmen kann. Grund: Messung des Impulses beeinflusst Ort und umgekehrt.

Was ist, wenn man zuerst den Impuls bestimmt und dann den Ort?? Dann kenne ich beide? Oder hängt es von der Reihenfolge ab?

Zuerst Ortsbestimmung und dann Impulsbestimmung ≠ zuerst Impulsbestimmung und dann Ortsbestimmung?

Dies kann man testen durch die Operatoren zu vertauschen und die Differenz zu nehmen:

$$[A, B] = AB - BA$$

Dies nennt man den Kommutator (oder auch Vertauschungsrelation) zweier linearen Operatoren A und B .

Vertauschungsrelationen

Wir wollen nun die Vertauschungsrelation für die Komponenten des Drehimpulses ermitteln. Wir berechnen den Kommutator

$$\hat{\mathcal{G}} = \hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z - \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y \quad . \tag{542}$$

Hierzu betrachten wir zunächst den Operator $\hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z$,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z &= (\hat{p}_z x - \hat{p}_x z)(\hat{p}_x y - \hat{p}_y x) \\ &= \hat{p}_z x \hat{p}_x y - \hat{p}_x z \hat{p}_x y - \hat{p}_z x \hat{p}_y x + \hat{p}_x z \hat{p}_y x \\ &= y \hat{p}_z x \hat{p}_x - z y \hat{p}_x^2 - x^2 \hat{p}_z \hat{p}_y + z \hat{p}_y \hat{p}_x x \quad . \end{aligned} \tag{543}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z - \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y &= i\hbar\, \hat{\mathcal{L}}_x \quad , \\ \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_x - \hat{\mathcal{L}}_x \hat{\mathcal{L}}_z &= i\hbar\, \hat{\mathcal{L}}_y \quad , \\ \hat{\mathcal{L}}_x \hat{\mathcal{L}}_y - \hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_x &= i\hbar\, \hat{\mathcal{L}}_z \quad . \end{aligned}$$

Kurzform:

$$\hat{L} \times \hat{L} = i\hbar \hat{L}$$

In ähnlicher Weise erhalten wir durch explizites Ausrechnen

$$\hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y = y \hat{p}_z \hat{p}_x x - z y \hat{p}_x^2 - x^2 \hat{p}_z \hat{p}_y + z \hat{p}_y x \hat{p}_x \quad . \tag{544}$$

Wir subtrahieren jetzt (544) von (543) und finden

$$\hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z - \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y = y \hat{p}_z (x \hat{p}_x - \hat{p}_x x) + z \hat{p}_y (\hat{p}_x x - x \hat{p}_x) \quad . \tag{545}$$

Unter Verwendung der obigen Vertauschungsrelationen zwischen Ort und Impuls bekommen wir

$$\hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z - \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y = i\hbar (y \hat{p}_z - \hat{p}_y z) = i\hbar\, \hat{\mathcal{L}}_x \tag{546}$$

Das Wasserstoffatom

Elektron in kugelsymmetrischen Coulombfeld des Kerns

Schrödingergl. exakt lösbar.

Sonst existiert nur numerische Lösung

Aber: Spektren d. H-Atoms zeigen ***Feinstruktur*** - diese kann mit Schrödingergl. vorerst nicht beschrieben werden.

In relativistischer Theorie jedoch beschreibbar.

Ziel: alle wesentlichen möglichen Phänomene an Hand Einelektronensystem behandeln.

Hamilton-Operator in Kugelkoordinaten

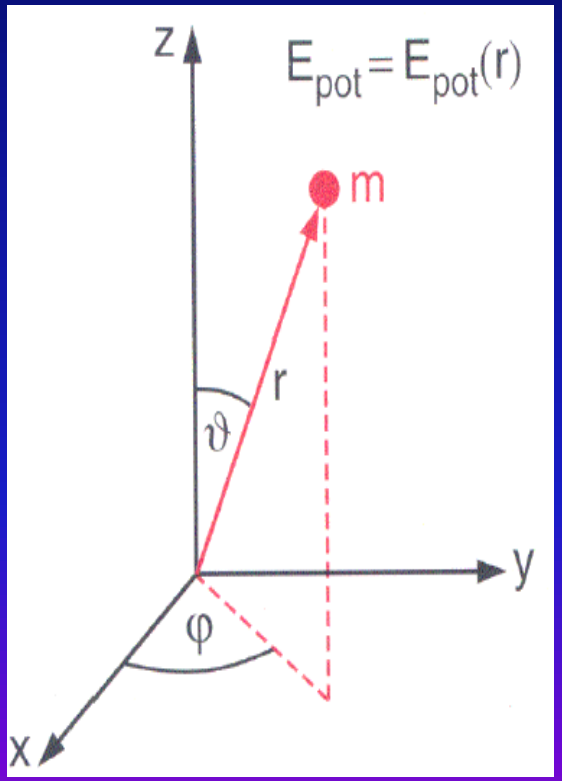
Kartesische Koordinaten:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V,\ \triangle = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \text{Laplace - Operator}$$

Kugelkoord.:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2m_0 r^2}\hat{l}^2 + V(r,\theta,\varphi)$$

später mehr



$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi \qquad r = \sqrt{x^2+y^2+z2}$$

$$y = r\sin\vartheta\sin\varphi \qquad \vartheta = \arccos\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

$$z = r\cos\vartheta \qquad \varphi = \arctan\frac{y}{x}\ .$$

Betrachte ein Längenelement ds:

$\rightarrow \overrightarrow{ds} = x\hat{u}_x + y\hat{u}_y + z\hat{u}_z$ Einheitsvektoren: $\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z$

$\rightarrow (r\sin\theta\cos\varphi)\hat{u}_x + (r\sin\theta\sin\varphi)\hat{u}_y + (r\cos\theta)\hat{u}_z$

$ds_r = dr$ $ds_\theta = r\,d\theta$ $ds_\varphi = r\sin\theta\,d\varphi$

3-D Schrödingergleichung in Kugelkoor.

$$-\frac{h^2}{2m}\Delta\Psi + E_{pot}\Psi = E\Psi \quad \text{mit} \quad \Delta\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$$

Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Psi}{\partial\vartheta}\right) +$$

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2m}{h^2}(E - V(r))\Psi = 0$$

Lösung mit Produktansatz: $\Psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r).\Theta(\vartheta).\Phi(\varphi)$

$h \equiv h/2\pi$

Winkelabh. des Impulsoperators entspricht Drehimpulsoperator

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{l}^2}{\hbar^2 r^2}$$

Eigenfkt. des Drehimpulsoperators sind

$Y_l^m(\vartheta,\varphi) = P_l^m(\cos\vartheta).\Phi_m(\varphi)$ ....*Kugelflächenfunktionen* **(später mehr)**

mit Quantenzahlen l,m, die Quantisierung von $\hat{l}$ und $\hat{l}_z$ bestimmen.

Eigenwerte: $\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ für $\hat{l}$ und $m\hbar$ für $\hat{l}_z$ mit $-l<m<l$ *(Beweis folgt)*

3-D Schrödingergleichung in Kugelkoor.

Lösung mit Produktansatz: $\Psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r).\Theta(\vartheta).\Phi(\varphi)$

Erwarte als Lösungen:

1) ∞ viele Energieniveaus, die nur von r abhängen, d.h. ∞ viele Energieeigenfunktionen, erwarte Polynom in r mit ∞ vielen Termen

2) Die Winkelabh. wird durch die Eigenfkt. des Drehimpuls-operators gegeben. Da das Elektron eine stehende Welle bildet, erwarten wir für $\Phi(\varphi) = Ce^{im\varphi}$.

VL10. Das Wasserstofatom in der QM (I)

10.2. Quantenzahlen des Wasserstoffatoms

Randbedingung in $\Phi \Rightarrow$ „magnetische“ Quantenzahl m

(Quantisierung macht sich nur bemerkbar im Magnetfeld)

Einsetzen in Schrödingergl. in Kugelkoordinaten

$$\frac{\sin^2\vartheta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\sin\vartheta}{\Theta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right)+$$

$$+\frac{2m}{h^2}(\mathbf{E}-\mathbf{V}(\mathbf{r}))\mathbf{r}^2\sin\vartheta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}$$

Linke Seite hängt nur von r und ϑ ab, rechte nur von φ

Gleichung muß für ALLE Werte von r,ϑ, φ gelten $\Rightarrow$

Beide Seiten müssen gleich einer Kostanten C_1 sein $\Rightarrow$

Für rechte Seite: $\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=-C_1.\Phi$

Lösungsfunktion: $\Phi=A.e^{\pm i\sqrt{C_1}\varphi}$

Φ muß im ganzen Raum eindeutig sein $\Rightarrow$

$\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+n.2\pi) \Rightarrow e^{\pm i\sqrt{C_1}.2n\pi}=1 \Rightarrow \sqrt{C_1}=m$ mit $m\in Z$

Damit ergibt sich für die Lösungsfunktionen $\Phi_m(\varphi)=A.e^{im\varphi}$

Normierung: $\int_0^{2\pi}\Phi_m^*(\varphi).\Phi_m(\varphi)d\varphi=1\Rightarrow A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

m ganzzahlig = “magnetische” Quantenzahl durch Randbedingung in Φ

Eigenwert des Drehimpulses ist $\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$

Warum ist der Eigenwert von $\hat{l}^2 = l(l+1)\hbar^2$ und nicht $l^2\hbar^2$?

Annahme: $\hat{l}^2 F(\theta,\varphi) = \omega^2\hbar^2 F(\theta,\varphi)$

Zu beweisen: $\omega^2 = l(l+1)$

Beweis:

$$\begin{aligned}
\hat{l}_-\hat{l}_+ F_{l,m} &\equiv (\hat{l}_x - i\hat{l}_y)(\hat{l}_x + i\hat{l}_y)F_{l,m} \\
&= \left[\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + i\hat{l}_x\hat{l}_y - i\hat{l}_y\hat{l}_x\right]F_{l,m} \\
&= (\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hbar\hat{l}_z)F_{l,m} \\
&= (\omega^2\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2)F_{l,m} \quad (1)
\end{aligned}$$

Setze $F_{l,m} = F_{l,m_{max}} \equiv F_{l,l}$

Dann gilt : $\hat{l}_+ F_{l,m_{max}} = 0$ oder damit aus (1) $\omega^2 = m_{max}^2 + m_{max} = 0$ oder (2)

$$\omega^2 = m_{max}(m_{max}+1) = l(l+1)$$

Drehimpuls in der QM

Während also in der klassischen Mechanik der Drehimpuls eines Teilchen, das sich ein einem kugelsymmetrischen Potential bewegt, nach Betrag und Richtung zeitlich konstant ist, sagt die QM, dass zwar der Betrag des Drehimpulses zeitlich konstant ist, dass aber von seinen drei Komponenten nur eine einen zeitlich konstanten Messwert besitzt!

Dies kann man auffassen als eine Präzession des Drehimpulses um die Achse mit dem konstanten Messwert L_z
Z - Achse zuerst willkürlich, im Magnetfeld entlang B

Weiter sind die konstante Komponenten quantisiert mit Eigenwerten

$$\sqrt{l(l+1)}\,\hbar \text{ für } \hat{l} \text{ und } m\hbar \text{ für } \hat{l}_z \text{ mit } -l<m<l$$

Mögliche Werte von L_z für mehrere Werte von L_{tot}

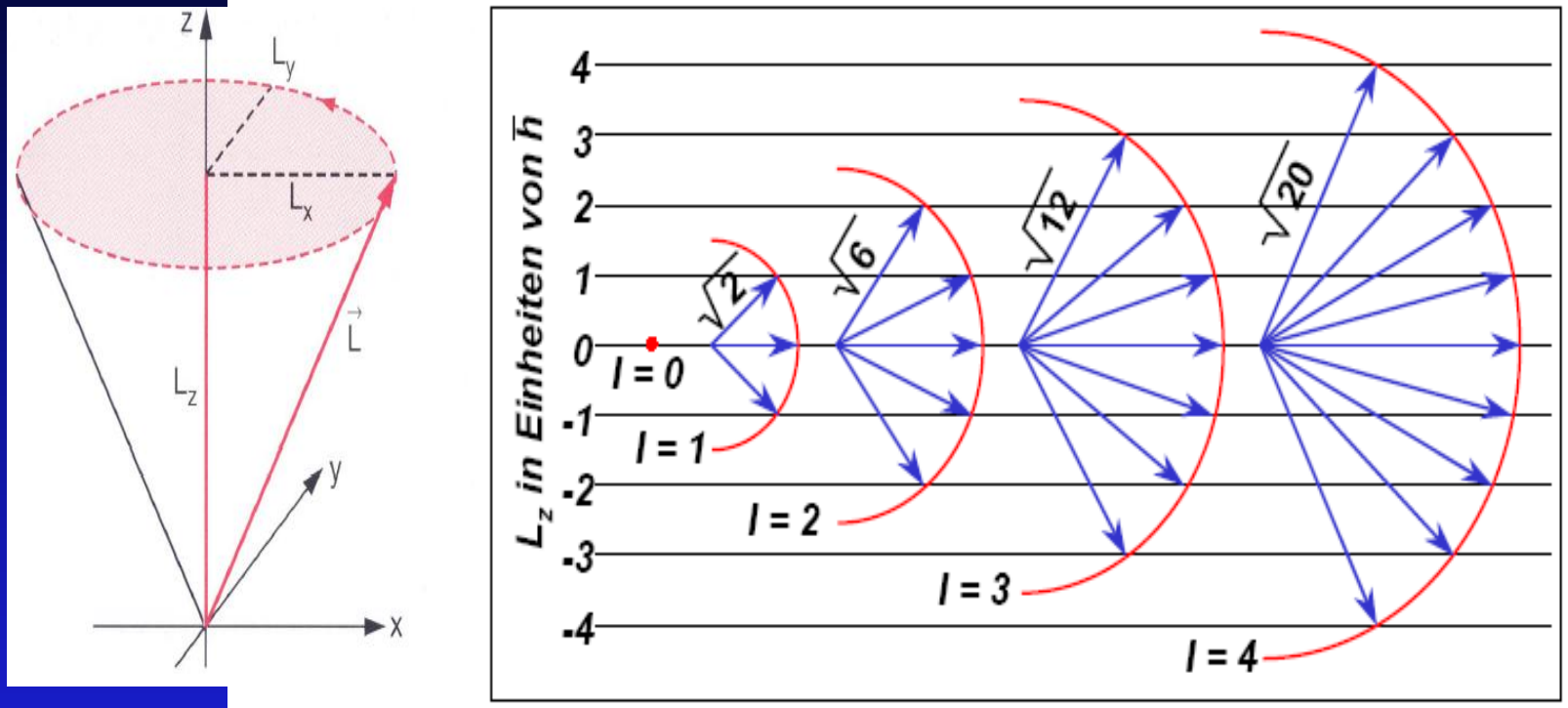


Abbildung 3.10: Mögliche Richtungen eines Drehimpulses mit definierter Komponente L_z und definiertem Betrag $|L|$ für verschiedene Bahndrehimpulsquantenzahlen l.

Da |L|>Lz und Lx, Ly unbestimmt, liegt Vektor L auf Kegelmantel mit Öffnungswinkel cosθ = |m|/√l(l+1)

Zusammenfassung Drehimpuls

Klassische Mechanik: Drehimpuls in kugelsymmetrischen Potential nach Betrag und Richtung zeitlich konstant - alle drei Komponenten haben wohldefinierte Werte.

Quatenmechanische Beschreibung:

Betrag von L zeitlich konstant

$|L| = \sqrt{l(l+1)}\,.\,\mathrm{h}$, aber von Komponenten hat nur L_z zeitlich konstanten Weßwert - anderen beiden Komponenten nicht gleichzeitig meßbar.

z-Richtung sei "Quantisierungsachse"

$\hat{L}^2.\Psi = l(l+1).\Psi$ und $\hat{L_z}\Psi = m\mathrm{h}\Psi \Rightarrow$ Quantisierung der Richtungseinstellung.

Lösung der Polarwinkelabhängigkeit

Normierte Funktionen: $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

Funktionen sind ***orthogonal*** - es gilt: $\int_0^{2\pi} \Phi_m^* . \Phi_m d\varphi = \delta_{mn}$

$\delta_{mn} = 1$ für m = n sonst Null

Bestimmung derLösungsfunktion $\Theta(\vartheta)$

Vorgangsweise:

$$\frac{\sin^2\vartheta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\sin\vartheta}{\Theta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right)+$$

$$+\frac{2m}{h^2}(\mathbf{E}-\mathbf{V}(\mathbf{r}))\mathbf{r}^2\sin\vartheta = C_1 = m^2 \quad \text{mal} \quad \frac{1}{\sin^2\vartheta}$$

und umordnen → rechts nur Terme in ϑ, links nur solche in r

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m}{h^2}r^2(\mathbf{E}-\mathbf{V}(\mathbf{r})) =$$

m= Masse!

$$=-\frac{1}{\Theta\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right)+\frac{m^2}{\sin^2\vartheta} = C_2$$

m= magn.QZ!

Lösung der Polarwinkelabhängigkeit

Vorsicht: m hat hier zwei Bedeutungen

m....Masse und m = $\sqrt{C_1}$ - *magnetische Quantenzahl*

Wieder gilt: Linke Seite hängt nur von r ab, rechte nur von ϑ

Gleichung muß für ALLE Werte von r und ϑ gelten $\Rightarrow$

Beide Seiten müssen gleich einer Kostanten C_2 sein $\Rightarrow$

Erhalten für Funktion $\Theta(\vartheta)$:

$$\frac{1}{\Theta \sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} = -C_2$$

m=magn. QZ

m = 0 und $\cos\vartheta = \xi$ $\Rightarrow$ *Legendresche Differentialgl.*

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{d\Theta}{d\xi}\right] + C_2\Theta = 0$$

Lösung der Polarwinkelabhängigkeit

Lösung in Form einer Potenzreihe:

$\Theta = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \ldots\ldots$

Reihe darf nur endlich sein, damit Θ auch für ξ=±1, d.h. θ=0 oder 180, endlich bleibt

Einsetzen - Koeffizientenvergleich (gleiche Pot ξ^k)

Rekursionsformel: $a_{k+2} = a_k \cdot \frac{k.(k+1) - C_2}{(k+2).(k+1)}$

Reihe hat endliche Zahl an Gliedern - Reihe bricht nach l-ten Glied ab, d.h. $a_l \neq 0$ aber $a_{l+2} = 0 \Rightarrow C_2 = l(l+1)$ mit $l \in N$

l = "Drehimpuls" QZ = ganze Zahl aus Randbedingung von θ

Reele Lösungsfunktionen - ***Legendre Polynome***

$\Theta_l(\xi) = const.P_l(\cos\vartheta)$

Wegen Eindeutigkeit d. Aufenthaltswahrscheilichkeit am gleichen Ort gilt $\Theta(\vartheta) = \pm\Theta(\vartheta + \pi)$

Lösung der Polarwinkelabhängigkeit

m=magn. QZ

Für m $\neq 0$ lässt sich $\frac{1}{\Theta \sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} = -C_2$

durh "***assozierte Legendrefunktionen***" lösen - enthalten m

Bestimmungsgl.: $P_l^m(\cos\vartheta) = const.(1-\xi^2)^{|m/2|}\frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}}(P_l(\xi))$

Weil $P_l(\xi)$ Potenzreihe bis $\xi^l \Rightarrow$ es muß gelten $|m| \leq l$

Da m positiv aber auch negativ sein kann gilt:

$$-l \leq m \leq +l$$

Normierungsbedingung: $\int_{\vartheta=0}^{\pi} |P_l^m(\cos\vartheta)|^2 \sin\vartheta d\vartheta = 1$

VL10. Das Wasserstofatom in der QM (I)

10.3. Winkelabhängigkeit (Kugelflächenfunktionen)

Kugelflächenfunktionen

Produktfunktion:

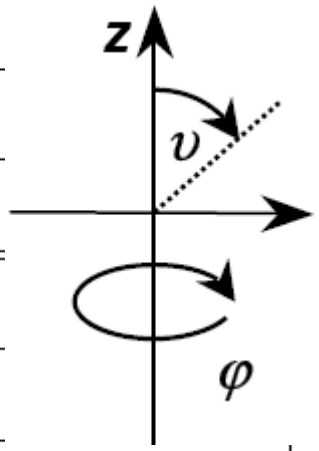
$Y_l^m(\vartheta,\varphi) = P_l^m(\cos\vartheta).\Phi_m(\varphi)$ ....***Kugelflächenfunktionen***

Normierung: $\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_l^m(\vartheta,\varphi)|^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi = 1$

$|Y_l^m(\vartheta,\varphi)|^2$...***Aufenthaltswahrscheinlichkeit im kugelsymmetrischen Potential - Abhängigkeit in*** ϑ,φ

Kugelflächenfunktionen für *l*=0,1,2,3

l	m	$Y_l^m(\vartheta,\varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	±1	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\vartheta\,e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\vartheta$
2	±2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\vartheta\,e^{\pm 2i\varphi}$
	±1	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\vartheta\sin\vartheta\,e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(2\cos^2\vartheta-\sin^2\vartheta)$
3	±3	$\mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{\pi}}\sin^3\vartheta\,e^{\pm 3i\varphi}$
	±2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\cos\vartheta\sin^2\vartheta\,e^{\pm 2i\varphi}$
	±1	$\mp\frac{1}{8}\sqrt{\frac{21}{\pi}}\sin\vartheta(5\cos^2\vartheta-1)e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(5\cos^3\vartheta-3\cos\vartheta)$



Das Absolutquadrat der Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m(\vartheta,\varphi)|^2$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im kugelsymmetrischen Potenzial als Funktion der Winkel ϑ und φ an.

Kugelflächenfunktionen in realen Linearkomb.

l	m	Bezeichnung	Entartungsgrad	$\|m\|$	Winkelfunktion
0	0	s	1	0	$s = 1/\sqrt{4\pi}$
1	$-1, 0, 1$	p	3	0	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$
				1	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\cos\varphi$
					$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\sin\varphi$
2	-2 bis +2	d	5	0	$d_{3z^2-r^2} = \sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\vartheta - 1)$
				1	$d_{xz} = \sqrt{15/4\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi$
					$d_{yz} = \sqrt{15/4\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi$
				2	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{15/4\pi}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi$
					$d_{xy} = \sqrt{15/4\pi}\sin^2\vartheta\sin 2\varphi$
3	-3 bis +3	f	7		
4	-4 bis +4	g	9		
5	-5 bis +5	h	11		

Tabelle 3.3: Funktionennamen und Entartungsgrad für Zustände mit verschiedener Drehimpulsquantenzahl l. Ebenso gezeigt ist die mathematische Form der Winkelfunktionen für die s-, p- und d-Zustände in kartesischen Koordinaten.

Kugelflächenfunktionen für *l*=0,1,2,3

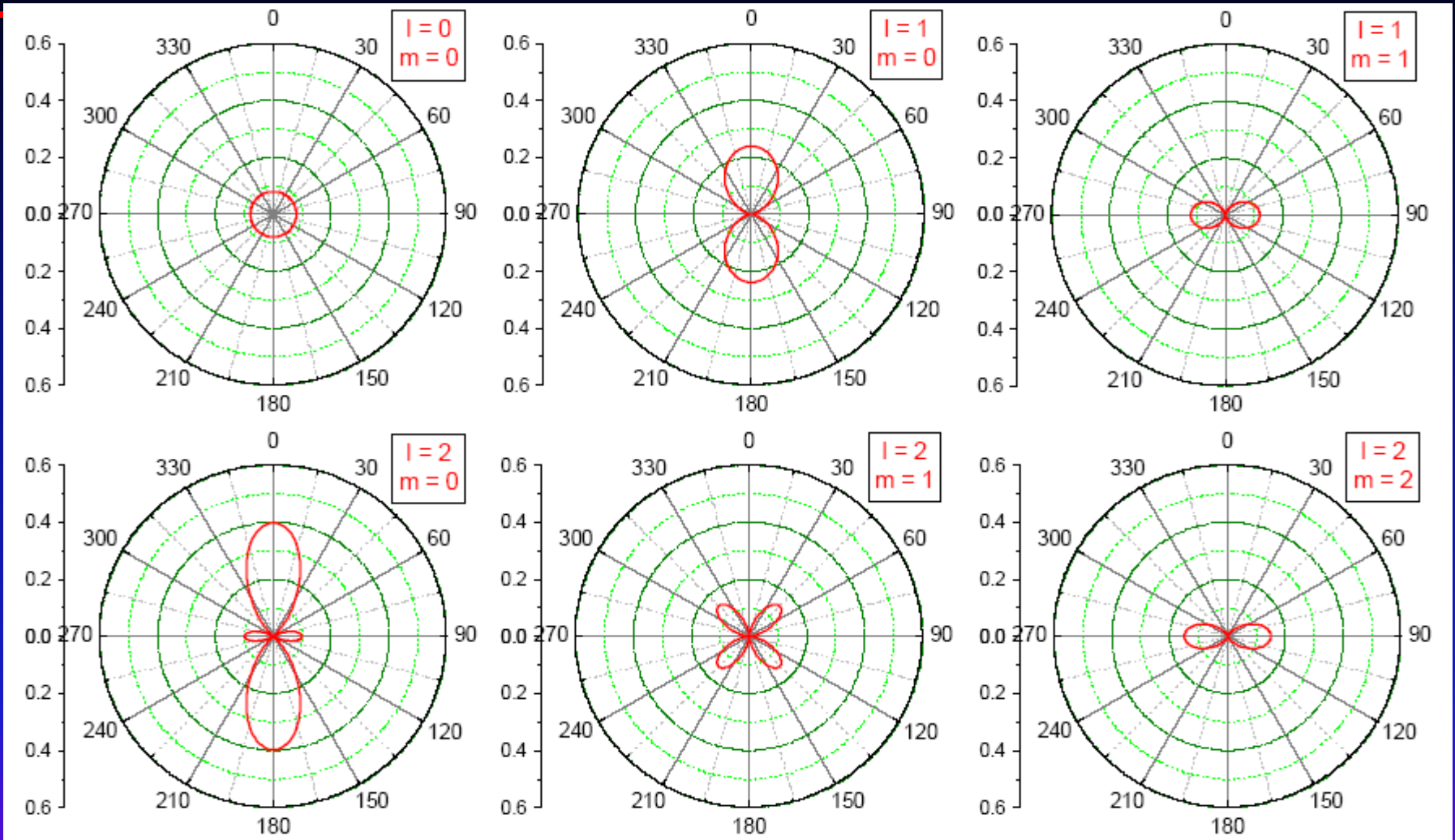


Abbildung 3.7: Polardarstellung des Absolutquadrats der normierten Kugelflächenfunktionen. Die Länge des Vektors vom Ursprung zu den Kurven gibt $|Y_l^m(\cos\vartheta)|^2$ für die verschiedenen Winkel ϑ an. Alle Diagramme sind rotationssymmetrisch um die z-Achse, die hier als vertikale Achse gewählt wurde.

Quadrat der Kugelflächenfunktionen für *l*=0,1,2

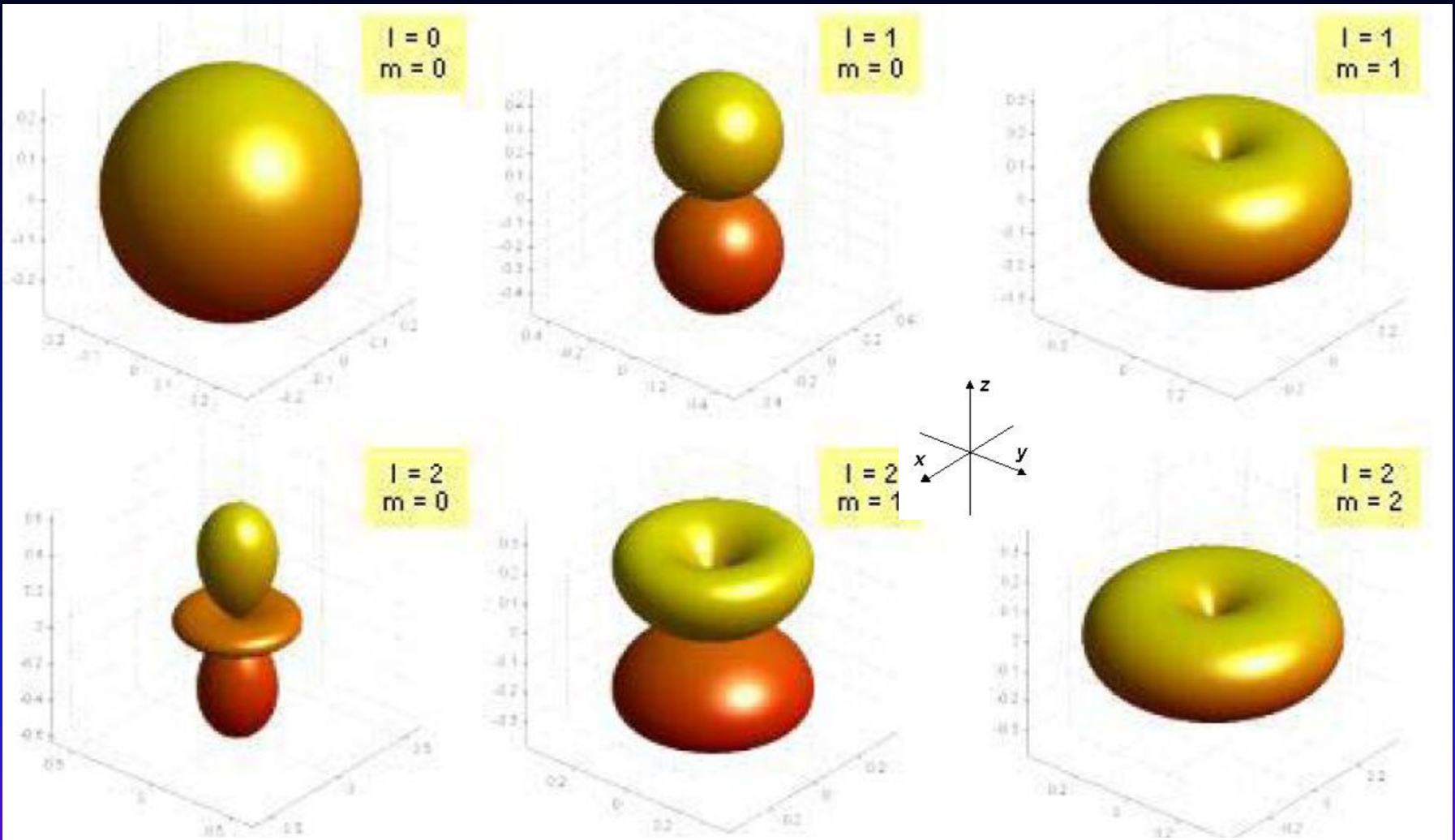


Abbildung 3.8: Dreidimensionale Darstellung der Quadrate der normierten Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m|^2$ für $l = 0, 1, 2$ und 3. Zeichnet man einen Vektor vom Zentrum der betreffenden Figur in eine bestimmte Richtung, so gibt die Länge eines Vektors vom Ursprung zum Schnittpunkt mit der Oberfläche der Figur den Wert von $|Y_l^m|^2$ an.

Quadrat der Kugelflächenfunktionen für *l*=3

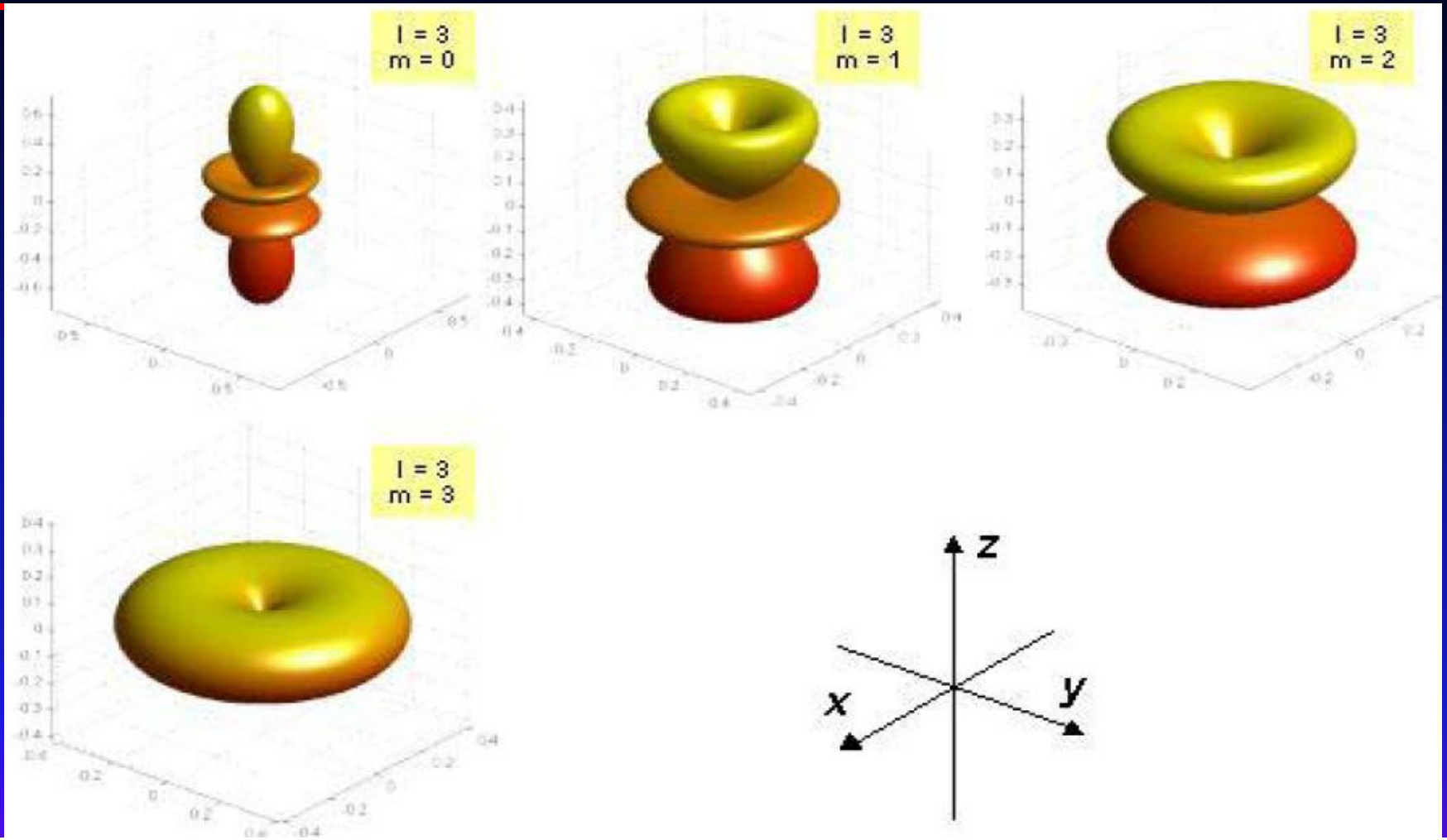
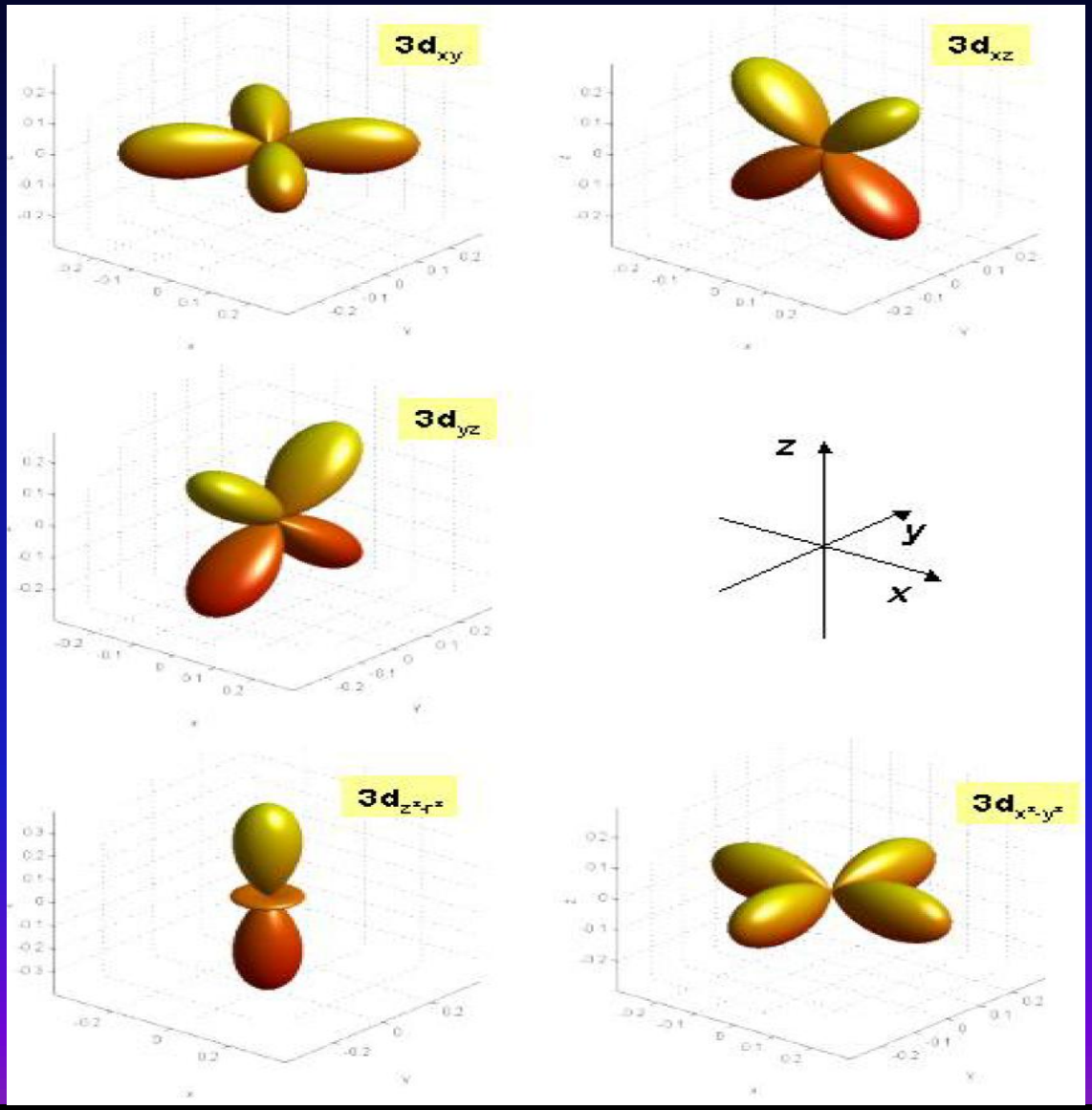


Abbildung 3.8: Dreidimensionale Darstellung der Quadrate der normierten Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m|^2$ für $l = 0, 1, 2$ und 3. Zeichnet man einen Vektor vom Zentrum der betreffenden Figur in eine bestimmte Richtung, so gibt die Länge eines Vektors vom Ursprung zum Schnittpunkt mit der Oberfläche der Figur den Wert von $|Y_l^m|^2$ an.

Die 5 Kugelflächenfunktionen für *l*=2, n=3



Zum Mitnehmen

Die dreidimensionale SG für das H-Atom lässt sich wegen der Kugelsymmetrie des Potentials in drei eindimensionale Gleichungen der Kugelkoor. r, θ und φ umformen.

Die Wellenfkt. kann als Produkt $\Psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r).Y_l^m(\vartheta,\varphi)$ **geschrieben werden, wobei ψ vom Potential abhängt und die Kugelflächenfkt. *Y* durch den Drehimpuls für alle kugelsymmetrischen Potentiale bestimmt wird.**

VL 11

VL9. Elemente der Quantenmechanik IV

- 9.1. Schrödingergleichung mit beliebigem Potential
- 9.2. Harmonischer Oszillator
- 9.3. Drehimpulsoperator

VL10. Das Wasserstofatom in der QM (I)

- 10.1. SG in einem kugelsymmetrischen Potential
- 10.2. Quantenzahlen des Wasserstoffatoms
- 10.3. Winkelabhängigkeit (Kugelflächenfunktionen)

VL11. Das Wasserstofatom in der QM II

- 11.1. Radiale Abhängigkeit (Laguerre-Polynome)
- 11.2. Energiezustände des Wasserstoffatoms

Zum Mitnehmen

Die dreidimensionale SG für das H-Atom lässt sich wegen der Kugelsymmetrie des Potentials in drei eindimensionale Gleichungen der Kugelkoor. r, θ und φ umformen.

Die Wellenfkt. kann als Produkt $\Psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r).Y_l^m(\vartheta,\varphi)$ **geschrieben werden, wobei ψ vom Potential abhängt und die Kugelflächenfkt. *Y* durch den Drehimpuls für alle kugelsymmetrischen Potentiale bestimmt wird.**

Kugelflächenfunktionen in realen Linearkomb.

l	m	Bezeichnung	Entartungsgrad	$\lvert m\rvert$	Winkelfunktion
0	0	s	1	0	$s = 1/\sqrt{4\pi}$
1	$-1, 0, 1$	p	3	0	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$
				1	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\cos\varphi$
					$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\sin\varphi$
2	-2 bis +2	d	5	0	$d_{3z^2-r^2} = \sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\vartheta - 1)$
				1	$d_{xz} = \sqrt{15/4\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi$
					$d_{yz} = \sqrt{15/4\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi$
				2	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{15/4\pi}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi$
					$d_{xy} = \sqrt{15/4\pi}\sin^2\vartheta\sin 2\varphi$
3	-3 bis +3	f	7		
4	-4 bis +4	g	9		
5	-5 bis +5	h	11		

Tabelle 3.3: Funktionennamen und Entartungsgrad für Zustände mit verschiedener Drehimpulsquantenzahl l. Ebenso gezeigt ist die mathematische Form der Winkelfunktionen für die s-, p- und d-Zustände in kartesischen Koordinaten.

Lösung der Radialabhängigkeit der SG

Atomkern: Ladung +Z.e, Masse m_2

Elektron: Ladung -e, Masse m_1

$$-\frac{h^2}{2m_1}\Delta_1\Psi - \frac{h^2}{2m_2}\Delta_2\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi = E\Psi(r_1, r_2)$$

h≡h/2 π

$-\frac{h^2}{2m_1}\Delta_1\Psi$ kinetische Energie des Elektrons

$-\frac{h^2}{2m_2}\Delta_2\Psi$ kinetische Energie des Kerns **(praktisch null)**

$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi$ potentielle Energie der Coulombwechselwirkung

Führt man reduzierte Masse $\mu = (m_1.m_2)/(m_1 + m_2)$ ein →

$$-\frac{h^2}{2\mu}\Delta\Psi + E_{pot}(r)\Psi = E.\Psi$$

Kugelsymmetrisches Potential: $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r).Y_l^m(\vartheta, \varphi)$

Funktion R(r) und Energieeigenwerte bestimmen.

Lösung der Radialgleichung

Produktansatz: $\Psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r).\,Y_l^m(\vartheta,\varphi)$

Gleichung f. Radialfunktion:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - E_{pot}(r))R(r) = \frac{l(l+1)}{r^2}R(r)$$

Drehimpuls $\left|\vec{L}\right| = \sqrt{l(l+1)}\,.\hbar$

Mit Coulombpotential ergibt sich

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r) = 0$$

$r \to \infty$ Terme mit 1/r und $1/r^2 \to 0$

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2} = -\frac{2\mu}{\hbar^2}E.R(r)$$

Randbedingungen für Radialgleichung:

erwarte Aufenthaltswahrs. maximal für bestimmte Bahnen zwischen r und r+dr.

Definiere $W(r)=r\,R(r)$, so dass $4\pi|W|^2dr$ die Wahrscheinlichkeit angibt, dass Elektron in Kugelschale zwischen r und r+dr zu finden.

Setzt man $R(r) = W(r)/r$ in Radialgl. ein, dann findet man für $r \Rightarrow \infty$: $W= Ae^{ikr} + Be^{-ikr}$ mit $k=(\sqrt{(2\mu E)})/\hbar$

Lösung der Radialgleichung

Dies ergibt $R(r) = W(r)/r = \frac{A}{r}.e^{ikr} + \frac{B}{r}.e^{-ikr}$

E > 0 $\Psi(r,t) = \frac{A_0}{r}e^{i(kr-\omega t)}$ Elektron das Kern verlassen will

Zweite Term - einlaufende Kugelwelle (Stoßprozeß)

Für E < 0 gebundene Zustände mit $\kappa = \sqrt{-2\mu E}/\mathrm{h} = i.k$

$R(r \to \infty) = A.e^{-\kappa r} + Be^{\kappa r}$

R(r) normierbar; endlich → B = 0

Lösung der Radialgleichung

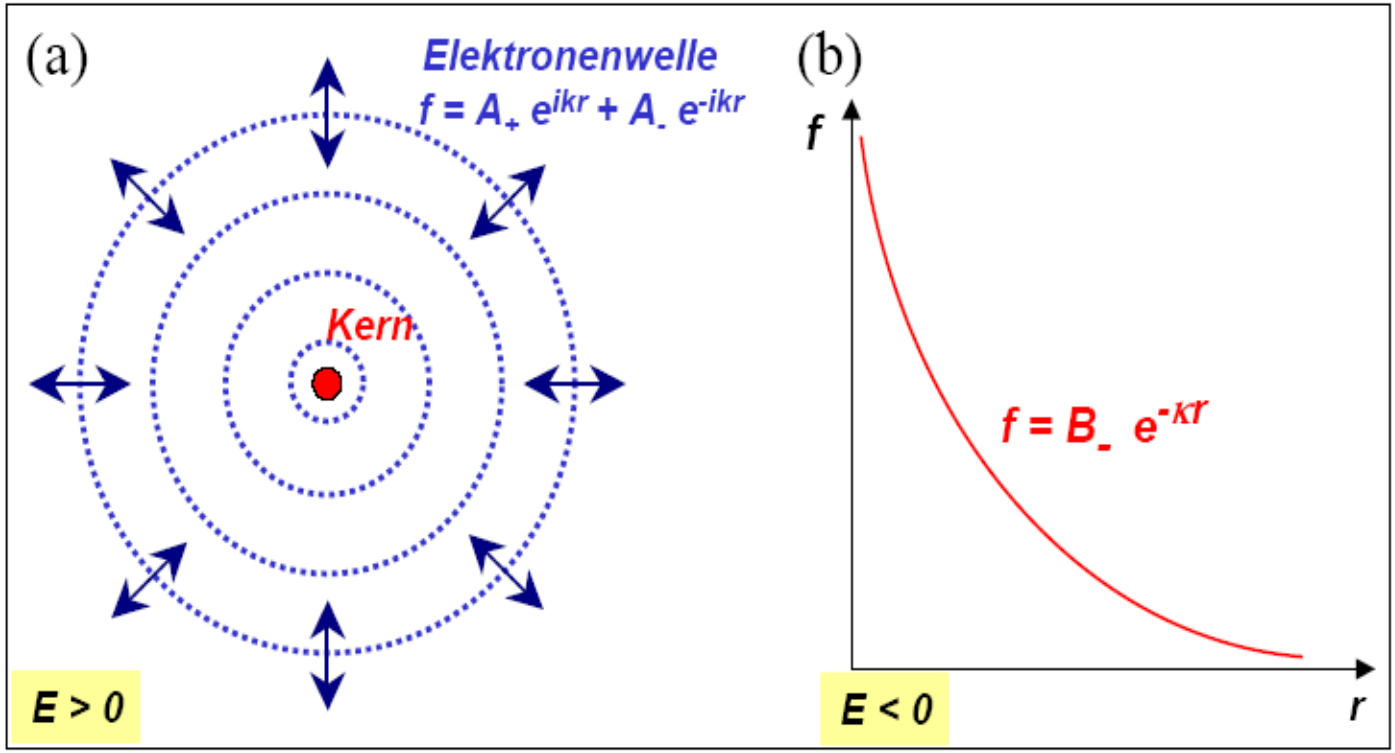


Abbildung 3.12: (a) Ein- und auslaufende Kugelwellen eines Elektrons im kugelsymmetrischen Potenzial mit positiver Gesamtenergie $E > 0$. (b) Exponentiell abklingende Amplitude der Wellenfunktion des Elektrons bei $E < 0$.

Lösung der Radialgleichung

Allgemeine Lösung: $R(r) = u(r).e^{-\kappa r}$ einsetzen, mit $a = \frac{\mu.Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 h^2}$

$$\frac{d^2u}{dr^2} + 2\left(\frac{1}{r} - \kappa\right)\frac{du}{dr} + \left[\frac{2a-2\kappa}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u = 0$$

Lösung: Laguerre Polynome

Für u(r) Potenzreihenansatz → $a = n.\kappa$

Energieeigenwerte: $E_n = -\frac{a^2h^2}{2\mu.n^2} = -\frac{\mu.Z^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2n^2} = -Ry^*\frac{Z^2}{n^2}$

Rydergkonstante $Ry^* = \frac{\mu.e^4}{8\varepsilon_0^2h^2}$

Identisch mit Energieformel gemäß Bohrmodell!

Quantelung von a aus Randbedingung: Wellenfkt =0 im ∞

Anmerkung:

- Gebundene Zustände - gequantelte Zustände
- Aus Summation ergibt sich für Drehimpulsquantenzahl: $l \leq n-1$

Lösungen der SG für QZ n,l,m

Tabelle 5.1. Die normierten radialen Eigenfunktionen $R(r)$ (***Laguerre-Polynome***) für ein Elektron im Coulomb-Potential ($N = (Z/na_0)^{3/2}$, $x = Zr/na_0$, $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/\mu e^2$)

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2Ne^{-x}$
2	0	$2Ne^{-x}(1-x)$
2	1	$\frac{2}{\sqrt{3}}Ne^{-x}x$
3	0	$2Ne^{-x}\left(1-2x+\frac{2x^2}{3}\right)$
3	1	$\frac{2}{3}\sqrt{2}Ne^{-x}x(2-x)$
3	2	$\frac{4}{3\sqrt{10}}Ne^{-x}x^2$
4	0	$2Ne^{-x}\left(1-3x+2x^2-\frac{x^3}{3}\right)$
4	1	$2\sqrt{\frac{5}{3}}Ne^{-x}x\left(1-x+\frac{x^2}{5}\right)$
4	2	$2\sqrt{\frac{1}{5}}Ne^{-x}x^2\left(1-\frac{x}{3}\right)$
4	3	$\frac{2}{3\sqrt{35}}Ne^{-x}x^3$

Tabelle 5.2. Die normierten vollständigen Eigenfunktionen eines Elektrons im Coulombpotential $V(r) = -Z\cdot e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$

n	l	m	Eigenfunktionen $\psi_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\cos\vartheta$
2	1	±1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\sin\vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/3a_0}\cos\vartheta$
3	1	±1	$\frac{1}{\sqrt{81\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/3a_0}\sin\vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}(3\cos^2\vartheta-1)$
3	2	±1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}\sin\vartheta\cos\vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	±2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}\sin^2\vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

Nomenklatur

Tabelle 5.3. Buchstabenbezeichnung der Zustände (l, m)

l	Zustand	$\|m\|$	Zustand
0	s	0	σ
1	p	1	π
2	d	2	δ
3	f	3	φ
4	g	4	γ

Nomenklatur

Quantenzahlen - Buchstabennomenklatur.

z.B.: Zustand mit n = 2, l = 1, m = 0 $\Rightarrow$ 2pσ – Zustand

n = 4, l = 3, m = 2 $\Rightarrow$ 4fδ – Zustand

Energie des Zustands hängt NUR von Hauptquatenzahl ab!

Es gibt daher zu jedem l wegen $-l \leq m \leq +l$ insgesamt $(2l+1)$ energetisch gleiche Zustände → ***entartete*** Zustände

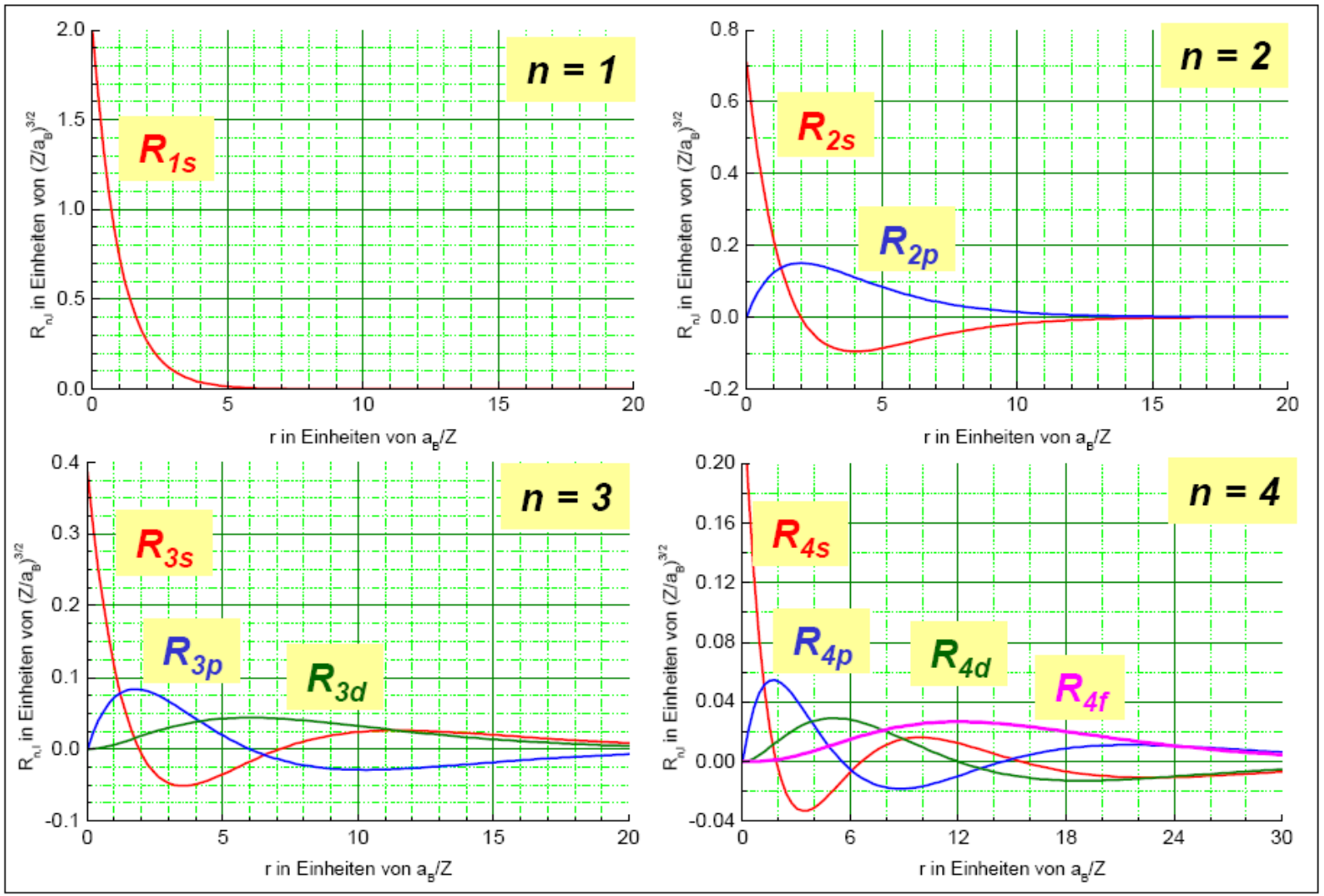
Wegen l < n gibt es zu jeder Hauptquantenzahl n $k = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$

verschiedene Zustände (n,l,m) mit n^2 verschiedenen Wellenfunktionen $\Psi_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi)$ → verschiedene räumliche Verteilung - z.B.: alle Zustände mit l = 0 haben kugelsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilungen.

Diese Zustände haben ALLE selbe Energie E_n → $k = n^2$

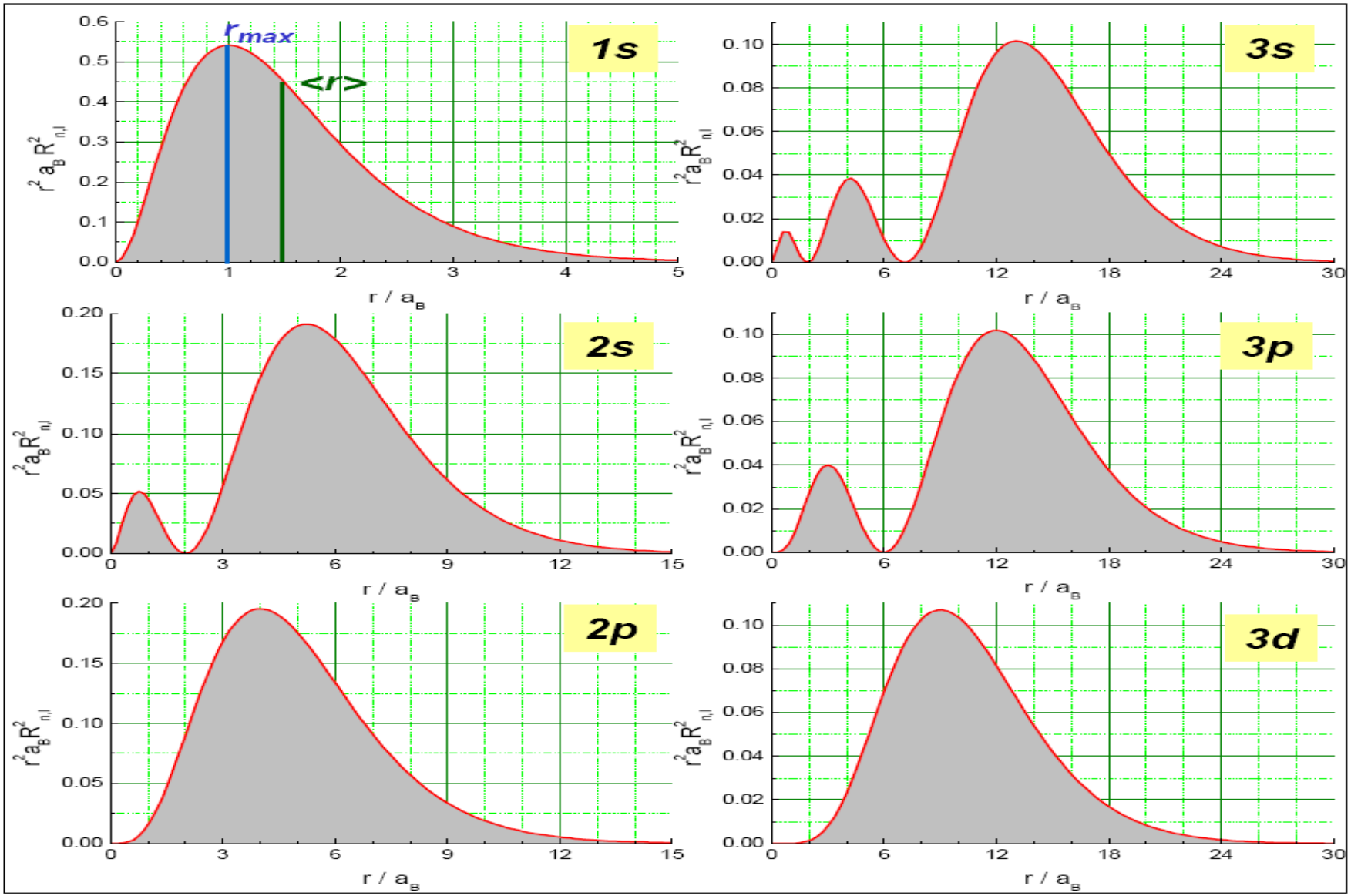
"Entartungsgrad"

Radialfunktionen



Radialer Aufenthalts-wahrscheinlichkeit

$$W(r)dr = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\Psi_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi)|^2\, r^2 dr\, \sin\vartheta d\vartheta\, d\varphi = r^2 R_{n,l}^2(r)dr$$



Vergleich mit Bohrschen Atommodell

Der Erwartungswert $\langle r \rangle = \int_0^\infty r R_{n,l}^2(r) r^2 dr$ für den mittleren Abstand des Elektrons vom Kern ist die quantenmechanische Größe, die dem Bohrschen Radius entspricht. Er ergibt sich für den Grundzustand des Wasserstoffatoms mit der 1s-Wellenfunktion aus Tabelle 3.5 zu

$$\langle r \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \frac{r}{\pi a_B^3} 4\pi r^2 \, e^{-2r/a_B} dr = \frac{3}{2} a_B \, . \qquad (3.3.92)$$

Benutze

$$\int \left(\frac{4\,x^3\, e^{-\frac{2\,x}{a}}}{a^3} \right) \mathrm{d}x = -\frac{(4\,a\,x^3 + 6\,a^2\,x^2 + 6\,a^3\,x + 3\,a^4)\; e^{-\frac{2\,x}{a}}}{2\,a^3}$$

Der quantenmechanische Erwartungswert stimmt also nicht ganz mit dem Bohrschen Radius überein.

Räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit

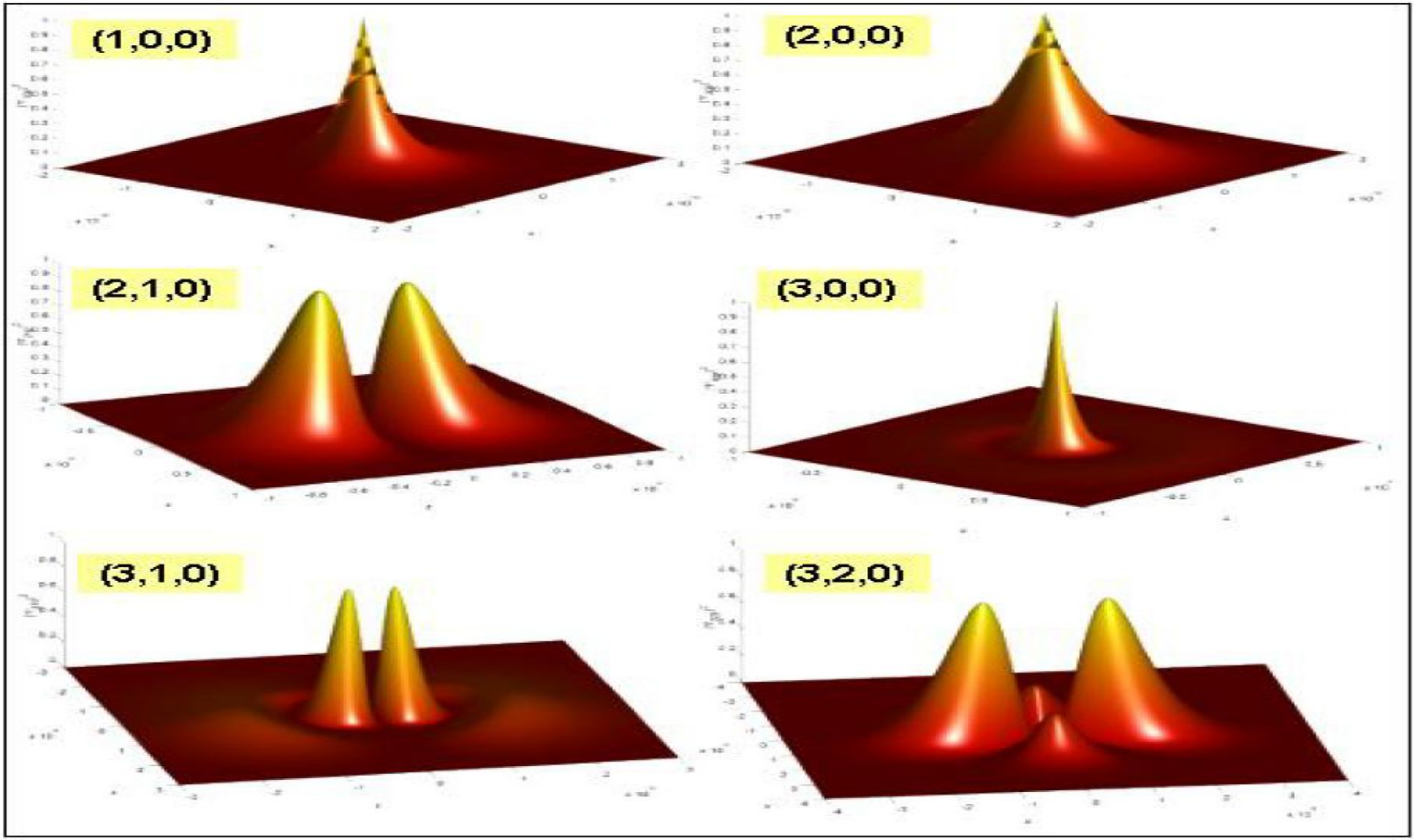


Abbildung 3.15: Schnitt durch die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einem Einelektronenatom für verschiedene Quantenzahlen n, l, m).

Zusammenfassung

Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms

$$\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}\right\}\psi+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right)\psi=0$$

Atomkern

- Punktförmige Masse von $m=\infty$
- Ladung e

Elektron

- Masse m_e
- Potential

$$V(r)=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

Berechnung in Kugelkoordinaten ⇦ und dem Produktansatz:

$$\psi(\vec{r})=R(r)P(\theta)F(\varphi)$$

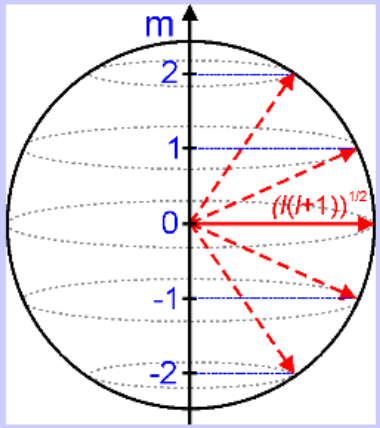
Dadurch lässt sich DGL in Summanden zerlegen, die nur von einer Koordinaten abhängen und damit jeweils konstant sein müssen.

Die resultierenden Wellenfunktionen:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)P_l^m(\theta)\exp(im\varphi)$$

Mit den Quantenzahlen:

Hauptquantenzahl:	n=1,2,3...
Drehimpulsquantenzahl:	$0 \le l \le n-1$
Magnetische Quantenzahl	$-l \le m \le l$



Ein Zustand mit der Drehimpulsquantenzahl $l=2$ hat 5 Möglichkeiten für die magnetische Quantenzahl. Es ist immer $L^2 > (m\hbar)^2$, denn für $m\hbar = |L|$ wäre $L_x = L_x = 0$, und damit scharf messbar.

Zusammenfassung Winkelabhängigkeit

Lösung für den Azimut sind Eigenfunktionen des Operators L_z, der die z-Komponente des Drehimpulses misst:

$$\hat{L}_z^2 F = -\hbar^2 \frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\varphi^2} = \hbar^2 m^2 F$$

$$F(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$$

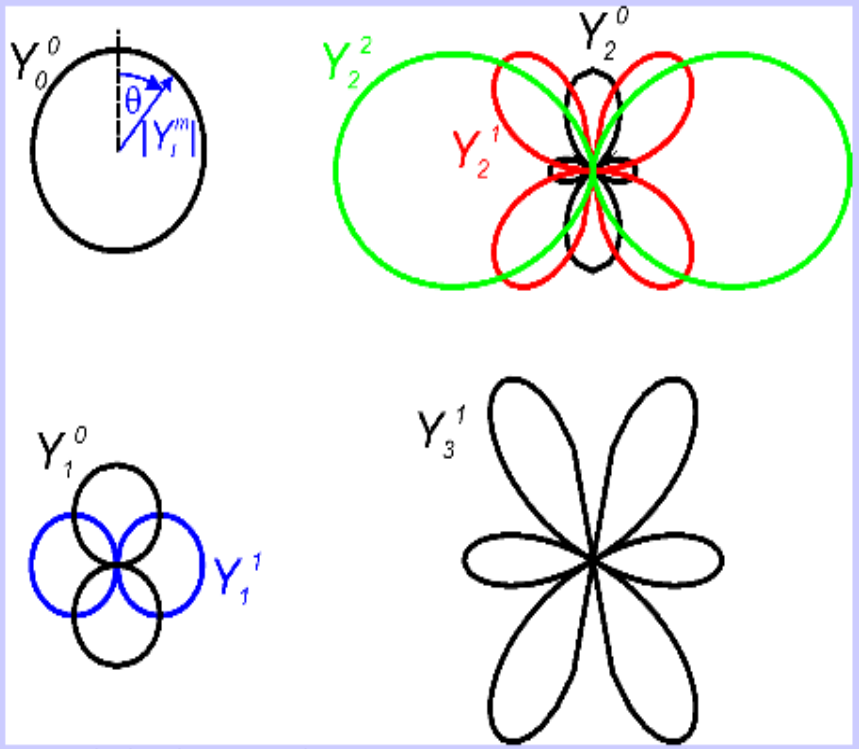
Die Abhängigkeit vom Poloidalwinkel ist durch Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators L^2 gegeben:

$$\left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} \sin\theta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} + \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) P = l(l+1)P$$

Die Winkelabhängigkeit insgesamt folgt den Kugelflächenfunktionen

$$Y_l^m(\theta,\varphi) \sim P_l^m(\theta) \exp(im\varphi)$$

Die Winkelabhängigkeit einiger Zustände



Dargestellt ist der Betrag einiger Kugelflächenfunktionen in der x-z-Ebene. In die Richtung der Ausstülpungen ist die Wahrscheinlichkeit am höchsten, ein Elektron zu finden. IDL-Programm

Zusammenfassung radialer Abhängigkeit

Die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}(E-V(r))\right)R=l(l+1)R$$

hat die Lösung

$$R_{nl}(r)=N_{nl}\exp(-\kappa_n r)r^l L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa_n r)$$

mit der Normierungskonstanten N_{nl} und den Laguerre-Polynomen $L_n^l(r)$ ← sowie

$$\kappa_n^2=-\frac{2m_e}{\hbar^2}E_n$$ ←

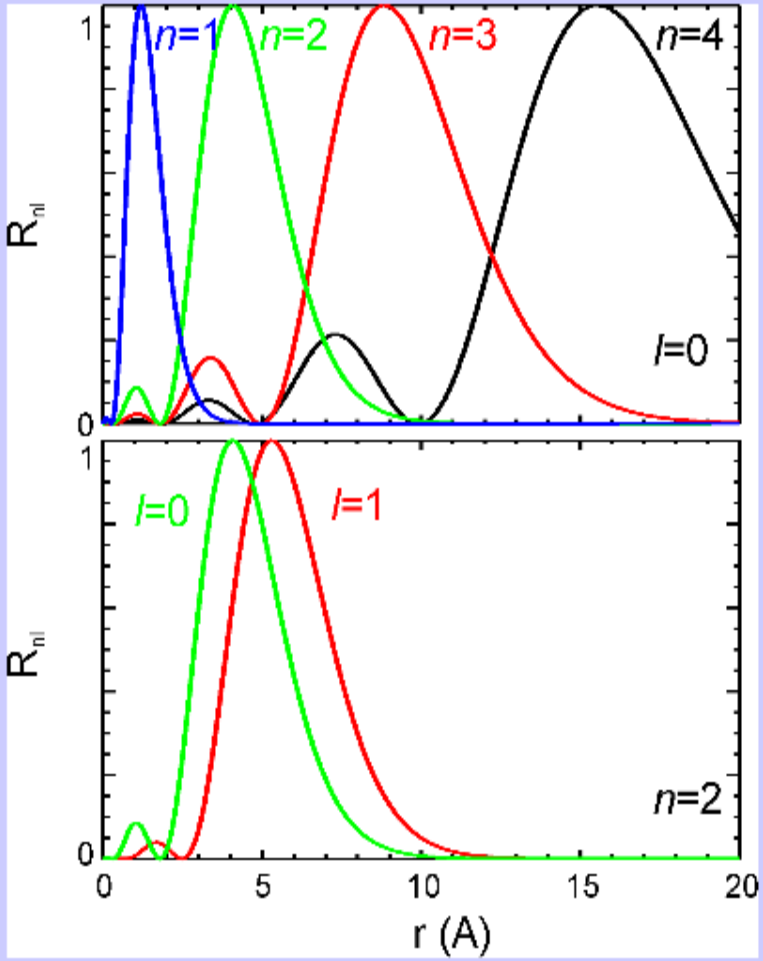
Beispiele:

$$R_{10}=N\exp(-\kappa_1 r)$$

$$R_{20}=N\exp(-\kappa_2 r)(1-2\kappa_2 r)$$

$$R_{21}=N\exp(-\kappa_2 r)2\kappa_2 r$$

Aufenthaltswahrscheinlichkeiten



Berechnet aus $r^2R_{nl}^2$ und das Maximum auf 1 normiert (IDL-Programm). Mit steigendem n entfernt sich das Elektron vom Atomkern.

Zusammenfassung der Energieniveaus

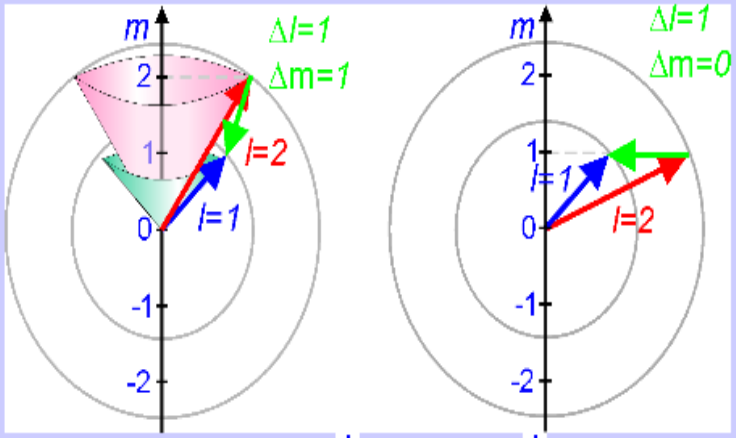
Spektroskopische Nomenklatur

l	0	1	2	3	4	5
Symbol	s	p	d	f	g	h
Entartung	1	3	5	7	9	11

Zu jedem Wert des Drehimpulses gibt es $2l+1$ Zustände gleicher Energie: Die Zustände sind $2l+1$-fach entartet.

Übergänge unterliegen den Auswahlregeln

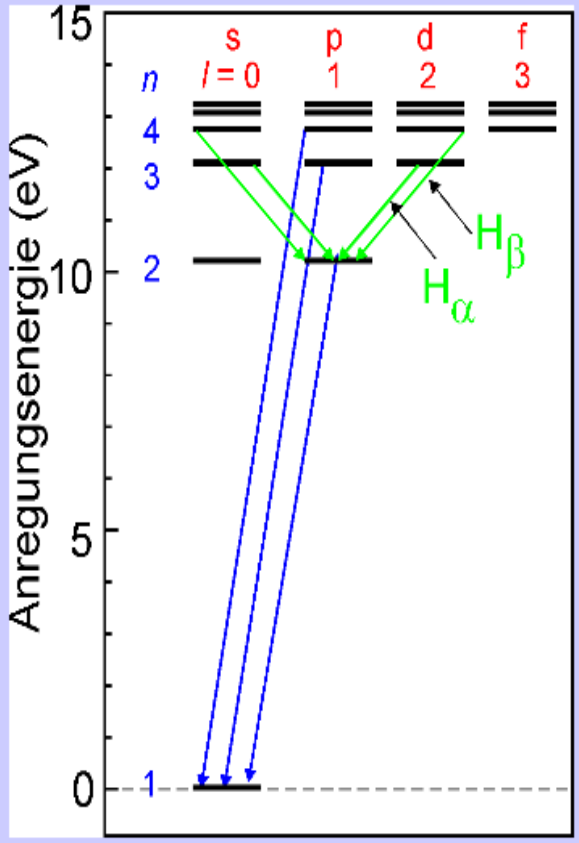
- $\Delta l = \pm 1$
- $\Delta m = 0, \pm 1$



Übergänge von l=2 nach l=1 mit Δm=1 (links) und Δm=0 (rechts).

Das Termschema des Wasserstoffatoms mit diskreten Energieeigenwerten:

$$E_n = -\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$



Zum Mitnehmen

Die dreidimensionale SG für das H-Atom lässt sich wegen der Kugelsymmetrie des Potentials in drei eindimensionale Gleichungen der Kugelkoor. r θ und φ umformen.

Die Wellenfkt. $\Psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r).Y_l^m(\vartheta,\varphi)$

Die drei unabhängige Gleichungen führen zu drei Randbedingungen, mit drei Quantenzahlen: n,l,m, wobei die Hauptquantenzahl n die Energie bestimmt, l die Quantelung des gesamten Drehimpulses und m die z-Komponente des Drehimpulses.

Zu jeder Energiewert gehören $k=\sum_{l=0}^{n-l}(2l+1)=n^2$ Eigenfunktionen, alle mit der gleichen Energie (n^2-fach entartet).

VL 12

VL11. Das Wasserstofatom in der QM II

- 11.1. Energiezustände des Wasserstoffatoms
- 11.2. Radiale Abhängigkeit (Laguerre-Polynome)

VL12. Spin-Bahn-Kopplung (I)

- 12.1 Bahnmagnetismus (Zeeman-Effekt)
- 12.2 Spinmagnetismus (Stern-Gerlach-Versuch)

VL13. Spin-Bahn-Kopplung (II)

- 13.1 Landé-Faktor (Einstein-deHaas Effekt)
- 13.2 Anomaler Zeeman-Effekt
- 13.3. Berechnung des Landé-Faktors

VL14. Atome in einem starken Magnetfeld

- 14.1. Paschen-Back Effekt
- 14.2. Das Experiment von Lamb und Retherford
- 14.3. Elektronspin-Resonanz
- 14.4. Kernspin-Resonanz

Vorlesung 12

Roter Faden:

Bahnmagnetismus (Zeeman-Effekt)
(Zeeman + Lorentz: Nobelpreis 1902)

Spinmagnetismus (Stern-Gerlach-Exp.)
(Stern: Nobelpreis 1943)

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Siehe auch: Demtröder, Experimentalphysik 3, Springerverlag

Und http://www.ipf.uni-stuttgart.de/lehre/online-skript/f30_11.html

Räumliche Einstellung eines Drehimpulses

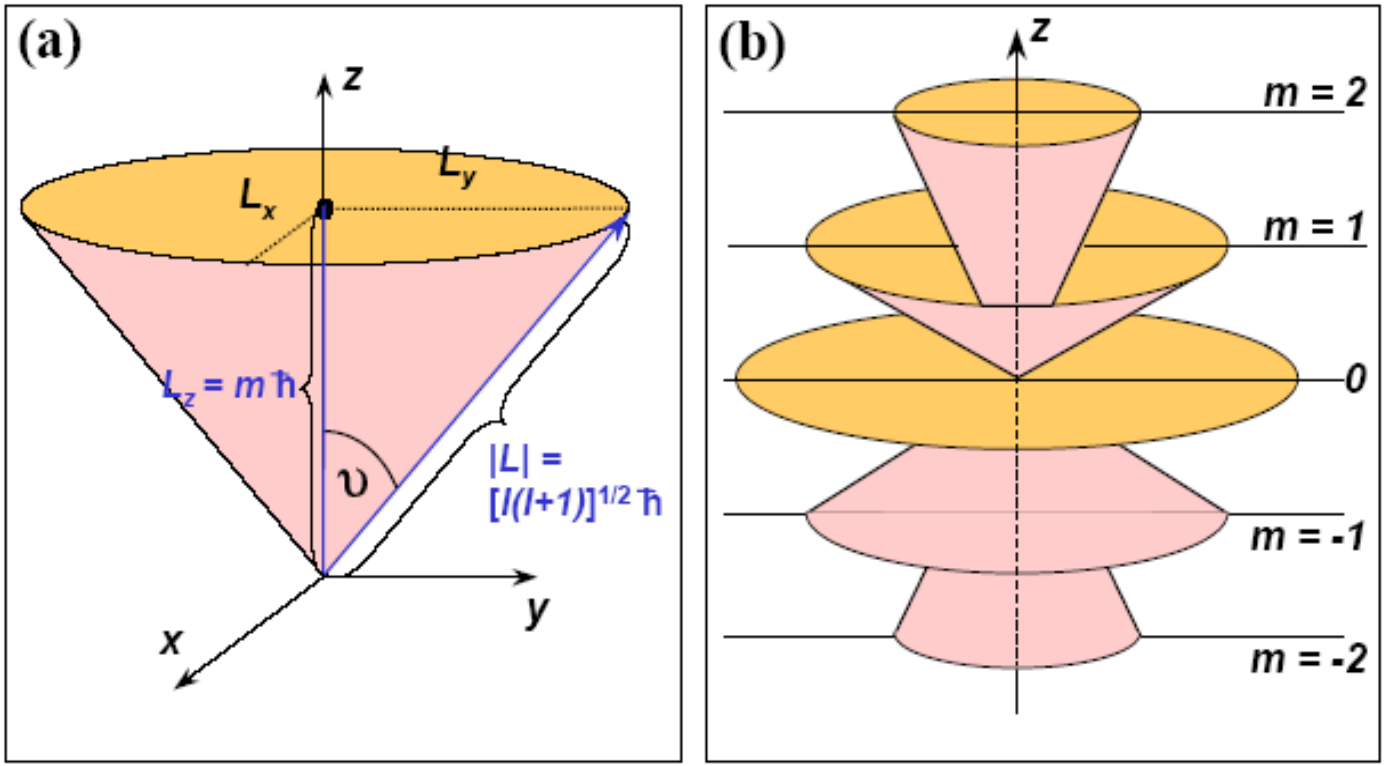


Abbildung 3.11: (a) Räumliche Einstellung eines Drehimpulses. (b) Einstellmöglichkeiten des Drehimpulses $\mathbf{L}$ mit der Quantenzahl $l = 2$. L_x und L_y sind unbestimmbar, nachdem $|L|$ und L_z festgelegt wurden und liegen auf Kegelmänteln.

Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind die Kugelflächenfunktionen.Für jedes Paar Quantenzahlen l,m gibt es eine eigene Funktion $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ (später mehr)

Idee

Ein Elektron mit Drehimpuls entspricht einem Strom, der ein Magnetfeld erzeugt, d.h. Elektron sollte sich wie ein Kompassnadel im Magnetfeld benehmen.

Wenn der Drehimpuls richtungsquantisiert ist, dann müsste dies zu diskrete Orientierungen der Atome in einem Magnetfeld führen und dementsprechend diskrete Energieniveaus, da ein Kompassnadel parallel zu einem Magnetfeld eine geringere Energie hat als ein Kompassnadel antiparallel zu dem Magnetfeld.

Zeeman hat diese diskrete Energieaufspaltung in einem Magnetfeld zuerst beobachtet und dafür den Nobelpreis bekommen (1902).

Die Welt war jedoch komplizierter als anfänglich gedacht: es gibt nicht nur ein Magnetfeld durch die Bewegung der Elektronen (Bahndrehimpuls), sondern auch noch einen Eigendrehimpuls (Spin) des Elektrons. Beweis durch den Stern-Gerlach Versuch in 1923, Nobelpreis für Stern in 1943 (Stern flüchtete vor dem Krieg in die USA, Gerlach blieb im Nazi-Deutschland, daher wurde der Stern-Gerlach Versuch in der Nobelpreisrede nicht erwähnt)

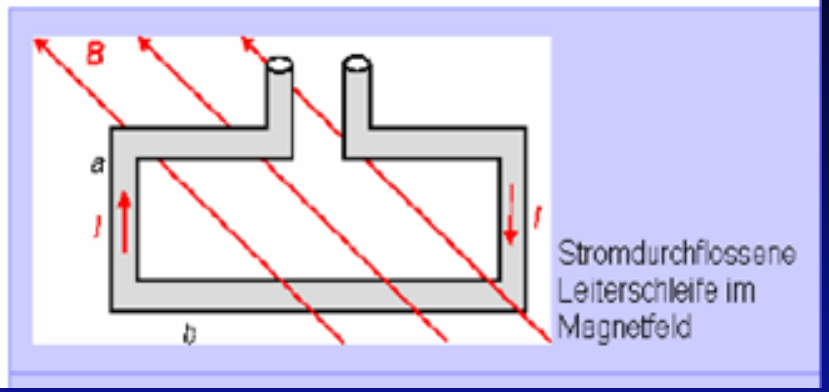
Potentielle Energie im Magnetfeld

Das Drehmoment auf eine Leiterschleife durch die Lorentz-Kraft ist:

$$T = 2a\frac{b}{2}\sin\alpha\, IabB$$

Mit dem Flächenvektor *A*:

$$\vec{T} = I\vec{A}\times\vec{B}$$



Stromdurchflossene Leiterschleife im Magnetfeld

$V_{pot} = -\int \bar{T}\,d\alpha = -\int I\bar{A}\times\bar{B}\,d\alpha = -\int \bar{p}\times\bar{B}\,d\alpha =$

$\int -|p||B|\sin\alpha\,d\alpha = -|p||B|\cos\alpha = -\bar{p}\cdot\bar{B}$

mit $\bar{p} = I\bar{A}$ = magnetisches Moment (auch oft Symbol μ)

Kraft im Magnetfeld $\equiv dV/dz = \nabla V = \nabla\,\bar{p}.B = \bar{p}.\nabla B$

(brauche also inhomogenes B-Feld um Kraft auszuüben)

Bahnmagnetismus (klassisches Modell)

Elektron auf Kreisbahn mit Frequenz $f = v/2\pi r \rightarrow$ elektr. Strom

$I = -e.f = -e.v/2\pi r \rightarrow$ magnetisches Moment

$\vec{p_m} = I.\vec{A} = I.\pi r^2 \hat{n} = -e.v(r/2).\hat{n}$ mit

$\vec{A} = \pi r^2 \hat{n}$ Flächennormale senkrecht zu πr^2

Bahndrehimpuls des Elektrons: $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e.r.v.\hat{n}$

$$v = \frac{2\pi r}{t}$$

f=1/t

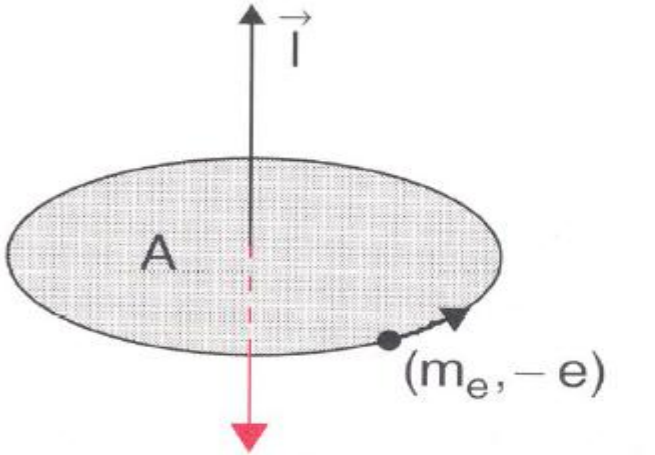
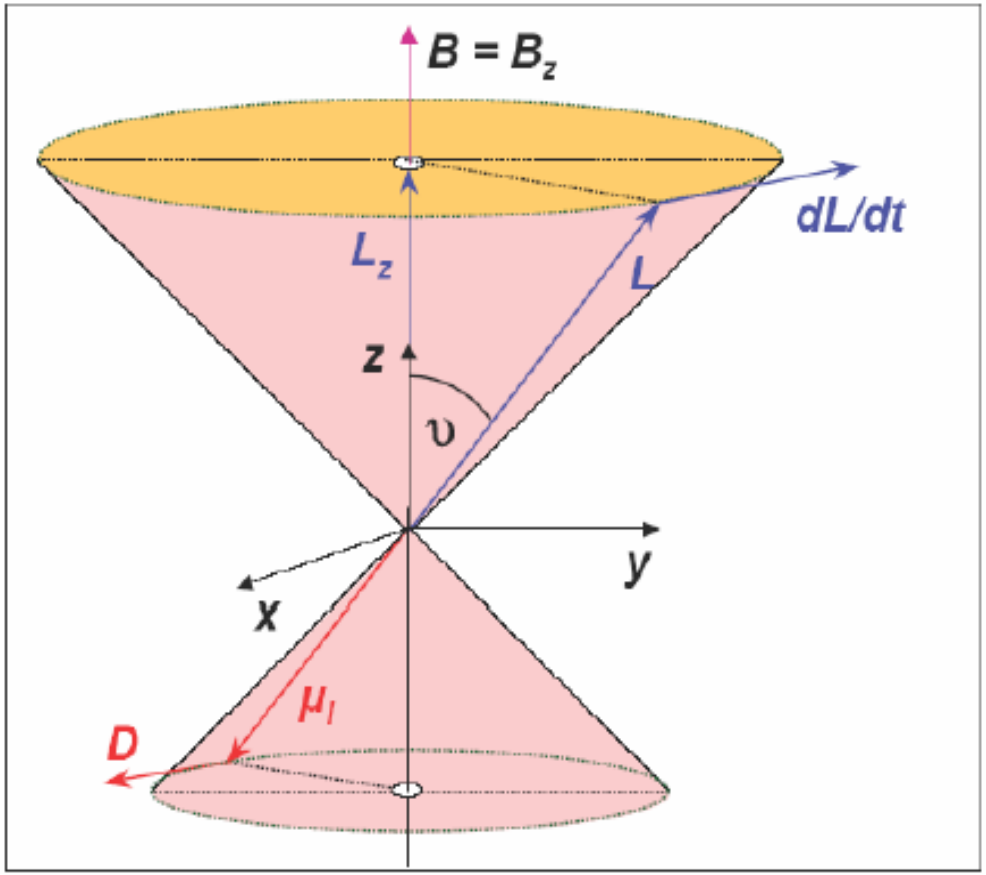


Abb. 5.8. Klassisches Modell für Drehimpuls $\boldsymbol{l}$ und magnetisches Moment $\boldsymbol{p}_m$ eines auf einer Kreisbahn umlaufenden Atoms

Normaler Zeeman-Effekt



Klassisch: drehendes Elektron-> magnetisches Moment p ∞ L
QM: Quantisierung von L -> Quantisierung von p ->
'Kompassnadel' hat nur bestimmte Einstellungen und Energien!

"Normaler" Zeeman-Effekt (Atome ohne Elektronenspin)

Bahnmagnetismus ∝ Drehimpuls + Quantisierung des Drehimpulses
⇒Aufspaltung in diskrete Energieniveaus in äußerem Magnetfeld
⇒ Zeeman-Effekt

Es ergibt sich. $\vec{p}_m = -\frac{e}{2m_e}.\vec{l}$

Magnetische Moment $\vec{p}_m$ proportional zu Bahndrehimpuls $\vec{l}$

In äußeren Magnetfeld $\vec{B}$ ist die potentielle Energie:

$E_{pot} = -\vec{p}_m.\vec{B} = +\frac{e}{2m_e}.\vec{l}.\vec{B}$

B in z-Richtung $\vec{B}(0,0,B_z = B)$ wegen $l_z = m.\hbar$

$E_{pot} = \frac{e.\hbar}{2m_e}.m.B$ **Bohr Magneton:** $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9{,}2732\,10^{-24}\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{T}}$

m....*magnetische Quantenzahl*; $-l \le m \le +l$

Nobelpreis Zeeman

Pieter Zeeman (1865 - 1943), Nobelpreis für Physik 1902:

Pieter Zeeman wurde am 25. Mai 1865 in Zonnemaire geboren.
Er war seit 1900 Professor in Amsterdam. Auf Anregung von Lorentz entdeckte er 1896 den magnetooptischen Effekt der Aufspaltung von Spektrallinien (bei Natrium, und später bei Zink und Cadmium) in mehrere eng benachbarte Linien, welche Michael Faraday vergeblich gesucht hatte. Mit einem Spektralapparat großer Auflösung entdeckte er, dass die Größe des Linienabstandes proportional der magnetischen Feldstärke ist. Dieser später nach ihm benannte Zeeman-Effekt wurde zur Erforschung der Feinstruktur der Atome herangezogen. Hendrik Lorentz fand eine klassische Erklärung dieses Effektes, nach der jede Spektrallinie eines Atoms in drei Komponenten aufspalten sollte. Dieses Lorentz-Triplett bezeichnete man als normalen Zeeman Effekt. Das Aufspalten von Atomen in kompliziertere Strukturen wurde aus historischen Gründen als anomaler Zeeman-Effekt bezeichnet. 1902 erhielten Lorentz und Zeemann für ihre Entdeckung den Nobelpreis für Physik.

Pieter Zeeman verstarb am 9. Oktober 1943 in Amsterdam.



http://phys.educ.ksu.edu/vqm/html/zeemanspec.html

“Normaler” Zeeman-Effekt

Proportionalitätsfaktor

$\mu_B = \frac{e.\hbar}{2m_e} = 9,274015.10^{-24}\ J/T$ ***Bohrsches Magneton*** **(J/T=Am²)**

Äußeres Magnetfeld B bewirkt zusätzliche Energie eines Zustandes (n,l,m): $\Delta E_m = \mu_B.m.B$

Terme des Wasserstoffatoms im Magnetfeld

$E_{n,l,m} = E_{Coul}(n,l) + \mu_B.m.B$

Entartung der (2l+1) m-Zustände spalten durch Magnetfeld in (2l+1) äquidistante Zeeman-Komponenten auf → $\Delta E = \mu_B.B$

Aufspaltung nennt man ”normaler Zeeman Effekt”

Experimentelle Beobachtung: Emission oder Absorbtion von Licht durch Atome in Magnetfeld: Es treten nun Übergänge zwischen atomaren Zuständen mit $\Delta m = m_2 - m_1 = +1$ auf - zusätzliche Linien!

Anomaler Zeeman-Effekt berücksichtigt Spin (später mehr)

Zusammenfassung Zeeman-Effekt

Beobachtung von Zeeman 1896

Spektrallinien von Atomen im Magnetfeld:

- Spalten in 3 Linien auf (Tripletts)
- Linienabstand wächst mit B
- Linienabstand ist für alle Atome gleich

Elektron auf Kreisbahn: magnetisches Moment

$$\vec{p}_m = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}$$

Dadurch ändert sich potentielle Energie im Hamilton-Operator um

$$E_B = -\vec{p}_m\vec{B} = \frac{e}{2m_e}BL_z$$

Die Energieentartung der Zustände ist aufgehoben:

$$E_{nm} = E_n + \frac{eB}{2m_e}\hbar m = E_n + \mu_B Bm$$

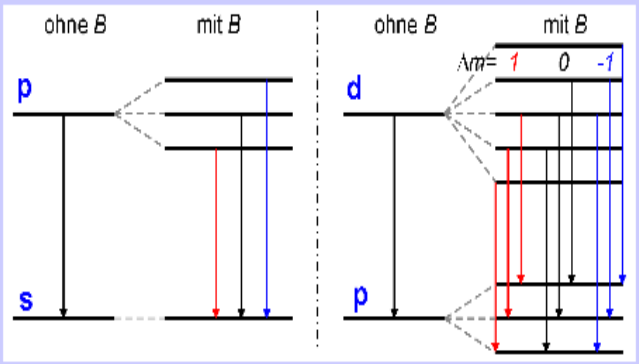
Mit dem Bohr-Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9{,}2732\,10^{-24}\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{T}}$$

Die Zeeman-Aufspaltung ist

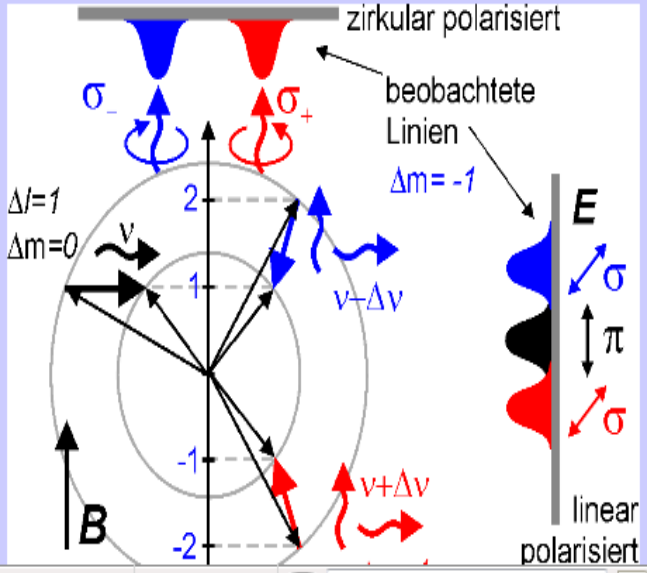
$$\Delta E = E_{n,m+1} - E_{n,m} = \mu_B B$$

Aufspaltung von Linien in Tripletts



In beiden Fällen mit Magnetfeld werden Photonen mit drei unterschiedlichen Energien emittiert.

Beobachtete Linien



Der Elektronenspin (Eigendrehimpuls)

Experimentelle Befunde (Feinstruktur der Spektren, anormaler Zeeman Effekt, Stern Gerlach Versuch) Zeigen, dass Elektronen:

Masse m_0 Ladung -e weitere charakteristische Eigenschaft besitzen

→ *Elektronenspin* → magnetisches Moment μ_s

Otto Stern[24] und **Walter Gerlach**[25] führten 1921 das nach ihnen benannte *Stern-Gerlach-Experiment* durch (vergleiche Physik III). Dieses Experiment zeigte klar, dass Elektronen außer ihrer Ladung $-e$ und ihrer Ruhemasse m_0 noch eine weitere Eigenschaft besitzen müssen, die wir Elektronenspin nennen. **Samuel A. Goudsmit** (1902-1978) und **George E. Uhlenbeck** (1900-??) stellten 1925 die Hypothese auf, dass freie Elektronen einen Eigendrehimpuls besitzen, den sie *Elektronenspin* **S** nannten. Im Stern-Gerlach Experiment wurden nur zwei mögliche Einstellungen der z-Komponente des Spins gefunden. Wir können den Spin freier Elektronen also mit der Spinquantenzahl $s = 1/2$ beschreiben. Etwas lax sagt man meist, dass Elektronen den Spin $1/2$ besitzen.

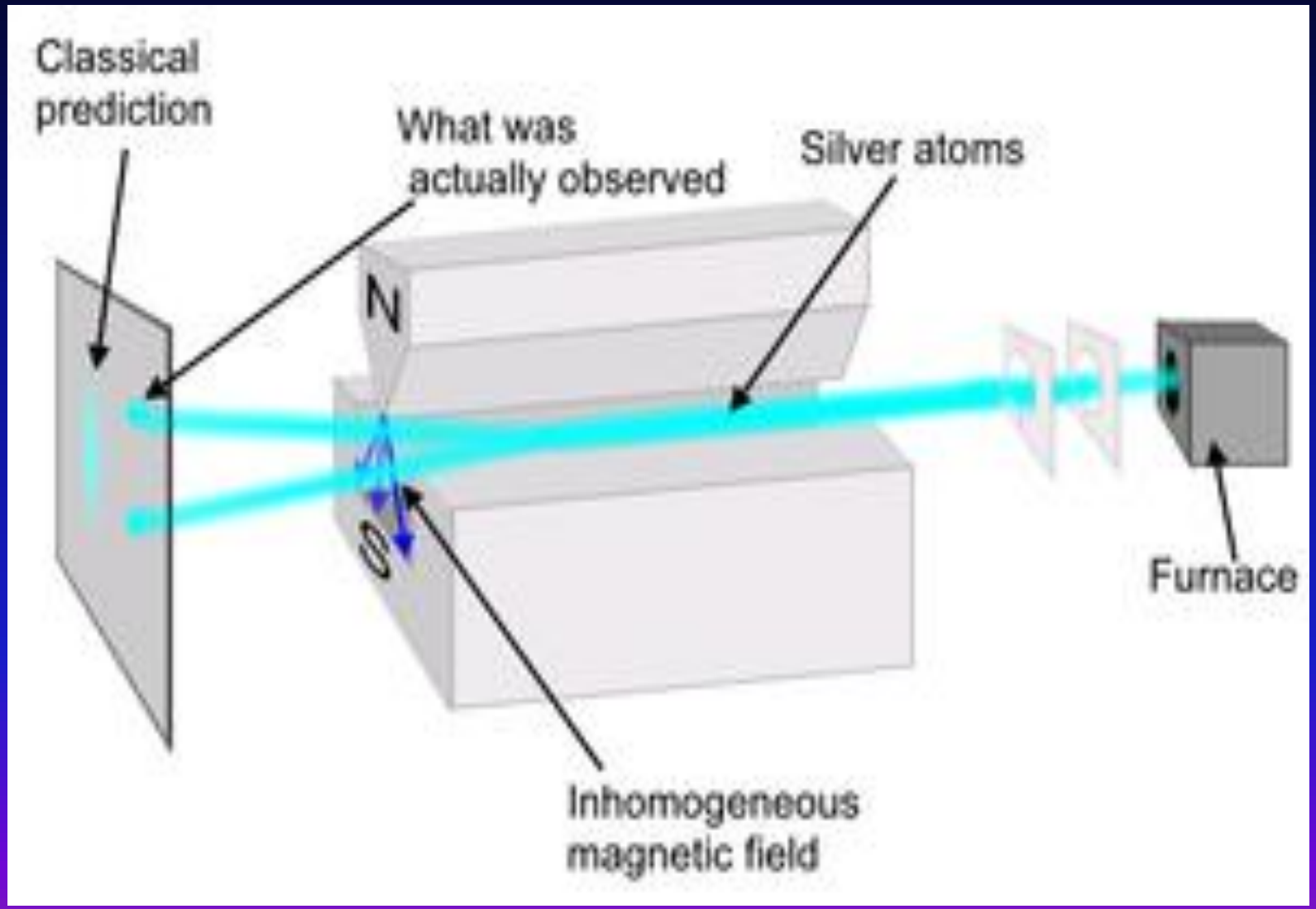
Es ist nun naheliegend, für den Betrag $|\mathbf{S}|$ des Spins und seine Komponente S_z analoge Beziehungen wie für $\mathbf{L}$ und L_z anzunehmen (vergleiche (3.3.57) und (3.3.59)):

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar = \sqrt{3/4}\,\hbar \qquad (3.4.1)$$

$$S_z = m_s\hbar = \pm\frac{\hbar}{2}\,. \qquad (3.4.2)$$

$$\widehat{S}\times\widehat{S} = i\hbar\widehat{S}$$

Stern-Gerlach Effekt



Stern-Gerlach Effekt

Ablenkung von Ag-Atome in inhomogenen Magnetfeld

mit Magnetfeld gab es Aufspaltung der Verteilung der Ag-Atome → ablenkende Kraft auf Ag-Atome → magnetisches Moment p_m

Kraft auf magnetischen Dipol im inhomogene Magnetfeld

$$\vec{F} = -p_m . grad\vec{B}$$

Grundzustand Ag-Atom s-Zustand mit $l = 0$ kein magnetisches Bahnmoment möglich!

Goudsmit + Uhlenbeck (1925): Hypothese ***"Elektronen besitzen Eigendrehimpuls"*** - ***Elektronenspin s*** - ist mit magnetische Moment μ_s

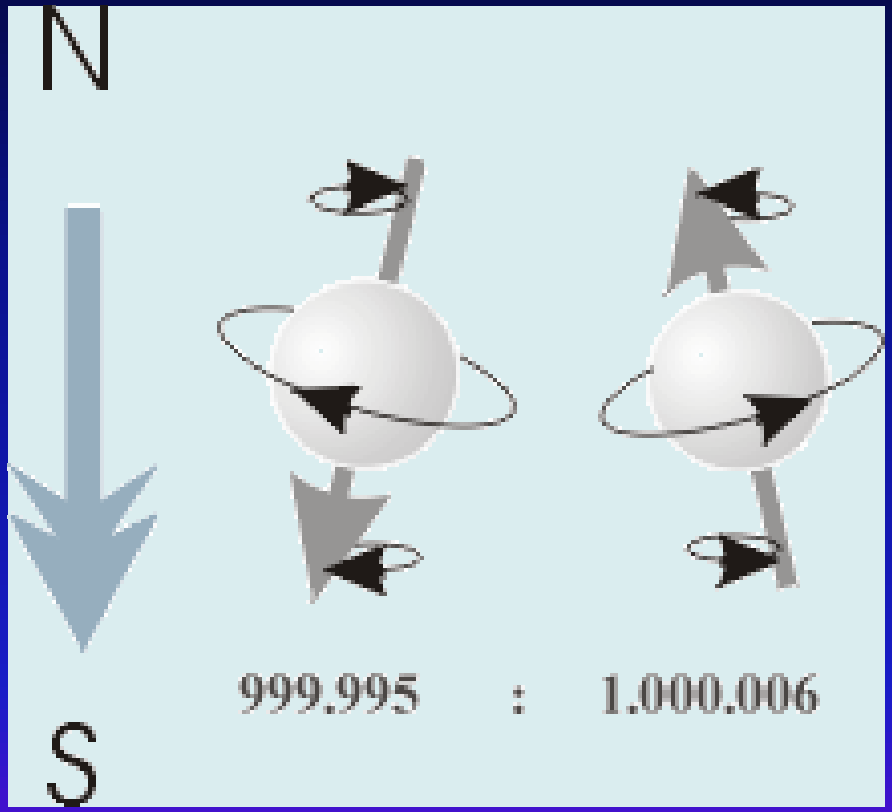
verknüpft. Nach Drehimpulsregeln gilt:

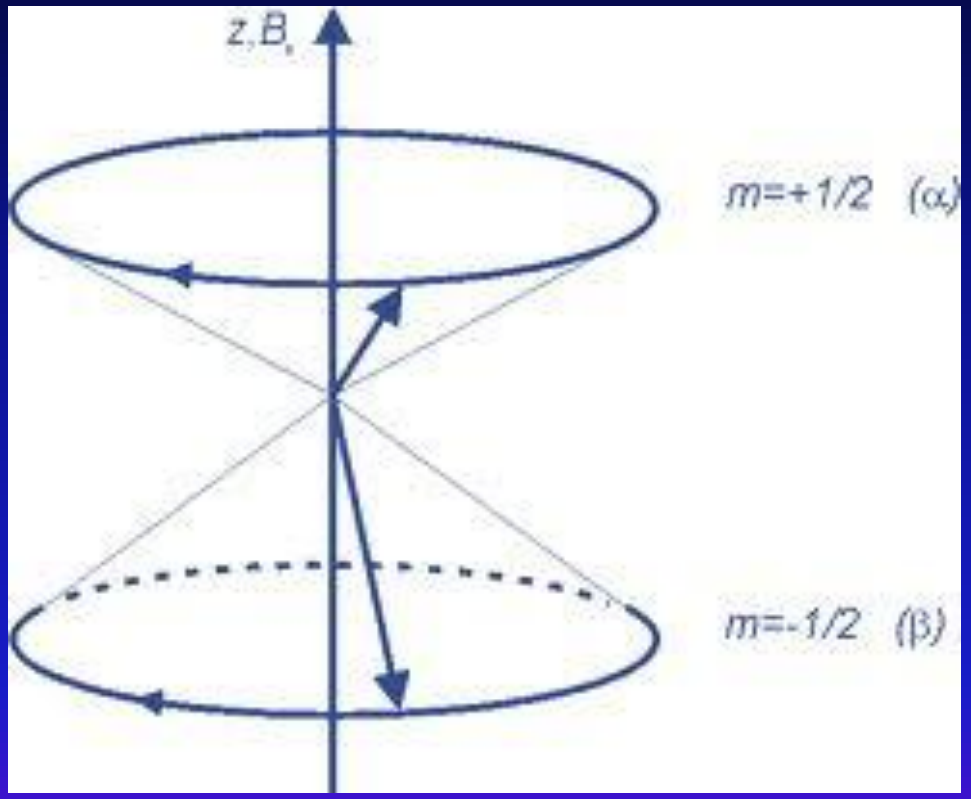
$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$$

Projektion auf z-Richtung $s_z = m_s . \hbar \Rightarrow$ magnetische Spinmoment $\vec{\mu}_s = \gamma . \vec{s}$

γ...gyromagnetisches Verhältnis - experimentell bestimmt.

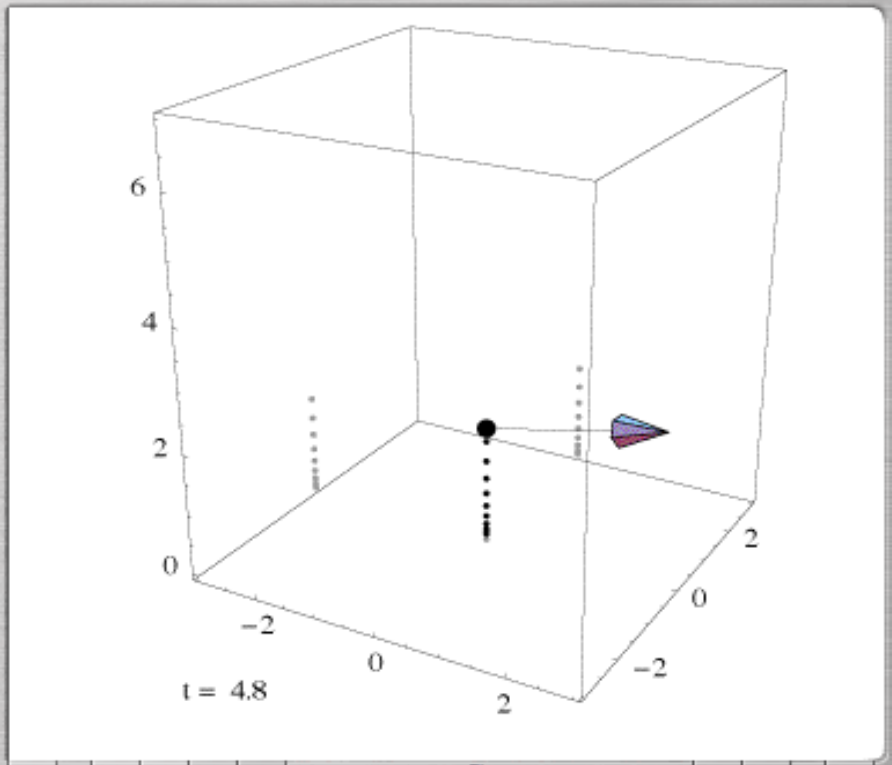
Spineinstellungen im Magnetfeld





3.1. Inhomogeneous B-field

1: Neutral particle with magnetic moment



Topics

- **1**: Neutral particle with magnetic moment
- **2**: Acceleration in direction of field gradient
- **3**: Realistic field: Force in two directions
- **4**: Realistic field with a large z-component

Inhomogeneous magnetic field 2

(of 5)

Neutral particle with a magnetic moment.

The direction of the force is given by the direction in which the magnetic field increases. The axis of the precession is given by the direction of the magnetic field itself.

In this example, the particle gets uniformly accelerated in the z-direction. The trajectory of the particle is indicated by a series of points (stroboscopic images showing the particle's position after equal time steps). For better visibility, we also show the projections ("shadows") of the points on the bounding box. The magnetic field causes a constant acceleration in the vertical z-direction. The force is given by the gradient of the scalar product

$$\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x})$$

at the position of the particle.

Here it is assumed that the vectorfield $\mathbf{B}$ points in the vertical direction, $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$. The function B_z is positive, depends only on the z-coordinate, and increases in the vertical direction. Hence the force is

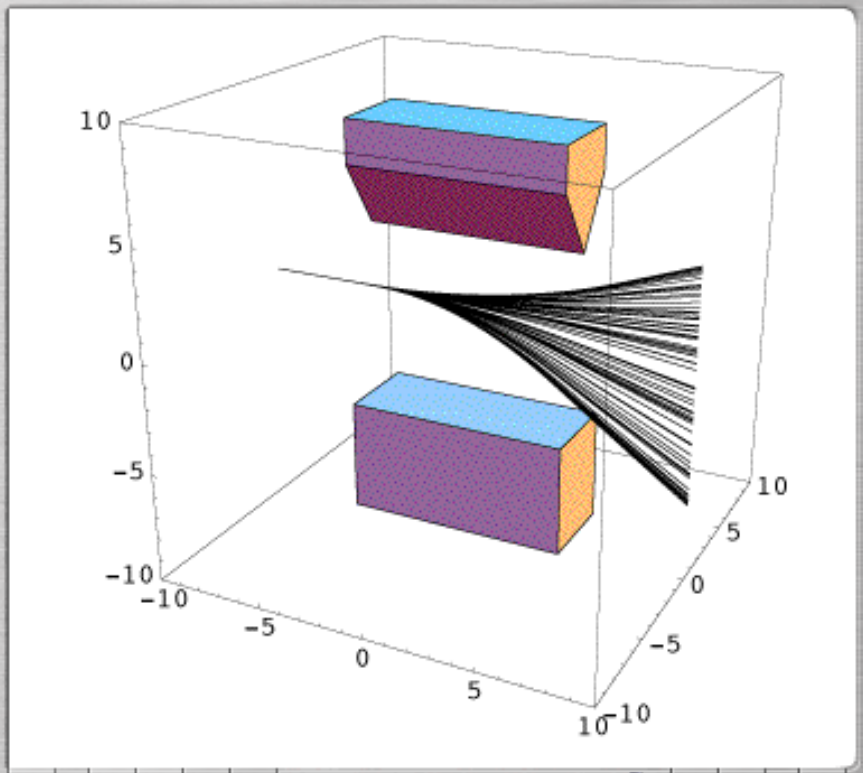
$$\mathbf{F} = \nabla\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_z \nabla B_z.$$

The uniform acceleration results from the choice $B_z = z + 1$, that is, $\nabla B_z = (0, 0, 1)$.

3.1.1.2

3.4. Stern-Gerlach - classical

2: Trajectories for particles with random spin



Topics

1: Neutral particles with various spins
• 2: Trajectories for particles with random spin
3: Two- and four-wire fields

Classical Stern-Gerlach experiment – 2 1

(of 1)

Magnetic moments in various directions

The movie shows the paths through a Stern-Gerlach apparatus of an ensemble of classical particles with random directions of the magnetic moment.

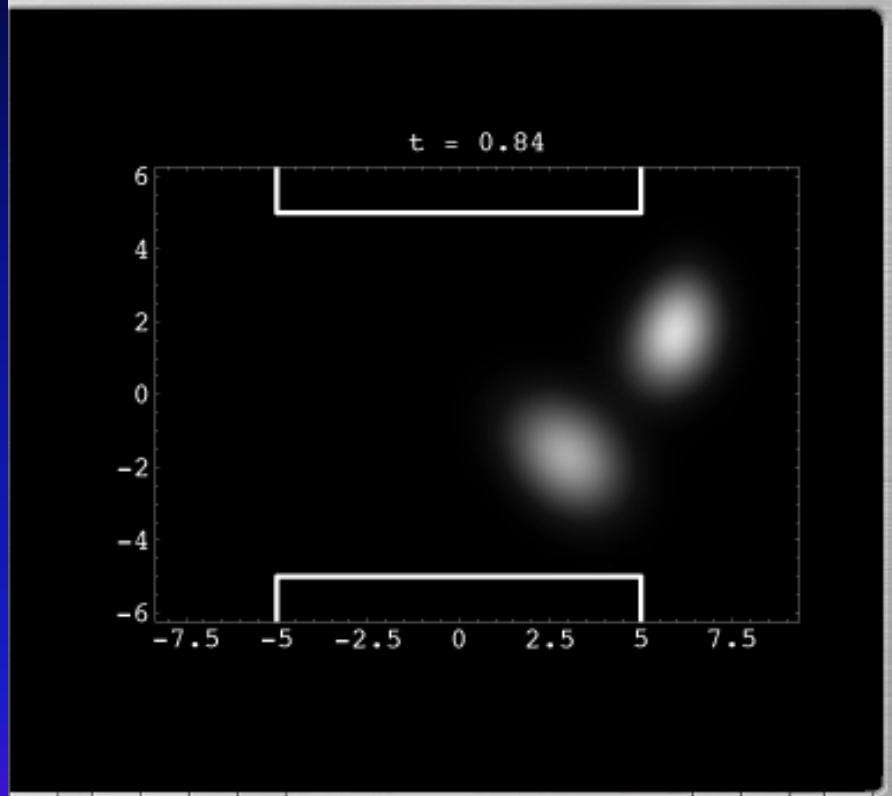
Theoretical background: A collection of classical particles with randomly chosen directions of the magnetic moment are sent through the Stern-Gerlach apparatus described in CD 3.4.1. The inhomogeneity of the field applies a force depending on the direction of the magnetic moment. The magnetic field is designed in such a way that inside the apparatus the force only acts in the vertical direction. Thus the particles are deflected vertically from their initially straight path. With μ_z also the deflecting force is randomly distributed around 0.

The experiment was first carried out with a beam of silver atoms generated in a hot furnace. It can be expected that particles emerging from a furnace have randomly distributed magnetic moments. According to the classical model, this beam would becomes broader in the z-direction when sent through a Stern-Gerlach apparatus. Actually, the beam splits just into two components. This indicates that the component μ_z of the magnetic moment $\boldsymbol{\mu}$ can actually assume only two values.

3.4.2.1

3.5. Stern-Gerlach experiment

3: Superposition of the two types



Topics

1: Type-1 particles in an inhomogeneous field
2: Particles of type 2
• 3: Superposition the two types
4: Another superposition

Wave packets in a Stern-Gerlach device 3

(of 4)

account, we write the state of a particle as a column vector,

$$\begin{pmatrix}\psi_1\\0\end{pmatrix} \text{ (for type 1), and } \begin{pmatrix}0\\\psi_2\end{pmatrix} \text{ (for type 2).}$$

Then a state of type 1, having only an upper component, is automatically orthogonal to a state of type 2, for which the upper component is zero.

According to the superposition principle, a superposition of two states is again a possible state of the system. Hence the states of type 1 and the states of type 2 can be superimposed. The result is a wave packet that splits into exactly two parts when it passes a Stern-Gerlach device. It can be described by the formula

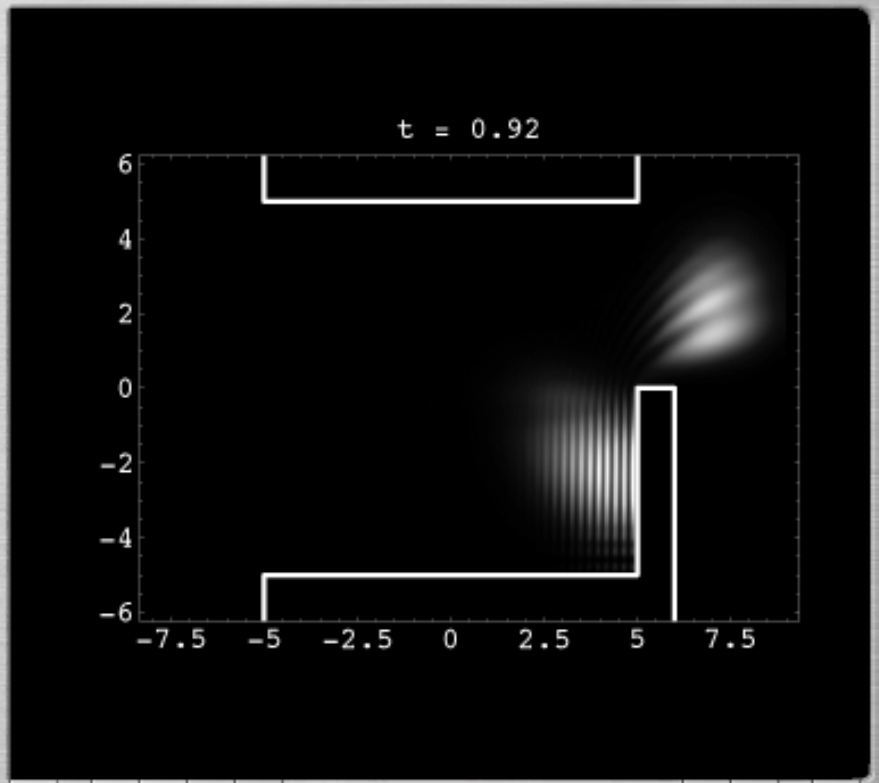
$$\begin{pmatrix}a\psi_1\\b\psi_2\end{pmatrix}.$$

The first component describes the behavior of a particle with positive μ_z, the second component describes the behavior of a particle with negative μ_z. CD 3.5.3 shows a superposition, where both parts have equal size. For CD 3.5.4 the part of type 1 is larger. In any case, the two parts individually behave like the wave packets in the movies CD 3.5.1 and CD 3.5.2.

3.5.1–4.3

3.7. Stern-Gerlach filter

1: Preparing a spin-up wave packet



Topics

- 1: Preparing a spin-up wave packet
- 2: Preparing a spin-down wave packet

The Stern-Gerlach filtering device 1

(of 2)

Preparing a wave packet with spin-up/down.

A simple modification of the Stern-Gerlach experiment works as a state preparation procedure. By blocking the "wrong" path in the apparatus we can prepare a wave packet with spin-up or spin-down.

Description: Here the Stern-Gerlach experiment has been modified. One of the two possible "paths" of wave packets through the apparatus is blocked by an impenetrable obstacle. Only a wave packet with spin-up can pass the apparatus in CD 3.7.1 in an essentially unperturbed way. A wave packet with spin-down is deflected downward and runs into the obstacle. (Similarly, a wave packet must have spin-down in order to fly through the apparatus in CD 3.7.2.) If the initial state is a superposition of spin-up and -down, the wave packet will split into two parts. Only the part with the "right" spin emerges from the apparatus, the other part is reflected. No matter what the initial state is, we can be sure that whenever something emerges from the apparatus, it must have the corresponding spin direction.

3.7.1–2.1

Elektronen sind Fermionen

Manche Teilchen haben ganzzahliger Spin (Bosonen genannt).
Andere halbzahliger Spin (Fermionen genannt).

Spin 1: z.B. Photon, W,Z-Bosonen, Gluonen.
Spin ½: Quarks, Leptonen, wie Elektron
Spin 0: Higgs Boson

Supersymmetrie: Symmetrie zwischen Bosonen und Fermionen, d.h. es muss für jedes Fermion ein Boson mit gleichen Quantenzahlen geben ⇒ Vorhersage von Spin 0 Elektronen, Quarks, usw.

Aus experimenteller Beobachtung der Aufspaltung der Ag-Atome in zwei Teilstrahlen folgt: es gibt nur zwei Spineinstellungen.

Es muß daher wegen $-s \leq m_s \leq +s$ und $\Delta m_s = \pm 1$ gelten

$s = 1/2 \Rightarrow m_s = \pm 1/2$

$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\,\mathrm{h} = \frac{1}{2}\sqrt{3}\,\hbar$

Elektronen sind Teilchen mit Spin 1/2!!!

Gehorchen Fermistatistik!

Zusammenfassung aus Stern-Gerlach-Exp. an vielen Atomen

1. Es gibt eine Richtungsquantelung; die Atome haben nur diskrete Möglichkeiten, den Drehimpuls relativ zu einem Magnetfeld B einzustellen und behalten diese Einstellung im freien Raum bei (wie bei einem Kreisel).

2. Die Messwerte für atomare magnetische Momente sind wie folgt :

$$|\mu_Z| = m\mu_B, \quad -s \leq m_S \leq s \quad fuer \quad Spinmagnetismus$$
$$-l \leq m_L \leq l \quad fuer \quad Bahnmagnetismus$$

3. Für alle Atome, die als äußerstes Elektron ein s-Elektron haben, findet man die gleiche Aufspaltung in NUR 2 Strahlen.
   $\Rightarrow$mechanische und magnetische Momente aller inneren Elektronen heben sich gegenseitig auf.

4. Ein s-Elektron hat den Bahndrehimpuls $\vec{l} = 0 \rightarrow \vec{\mu}_l = 0 \rightarrow$ nur Spinmagnetismus.

Zum Mitnehmen

Bahnbewegung erzeugt magnetisches Moment $p_L \propto$ zum Drehimpuls L
Da L quantisiert ist, ist p quantisiert. Dies führt zu diskrete Energieniveaus in einem externen Magnetfeld B mit Splitting $m\mu_B B$ wobei μ_B das Bohrmagneton ist. Splitting entdeckt von Zeeman.

Zusätzlich zu dieses magnetisches Moment durch die Bahnbewegung erzeugt das Elektron auch ein magnetisches Moment durch sein Eigendrehimpus oder Spin S mit $p_S \propto S$.

Bahndrehimpuls L und Spin bilden Gesamtdrehimpuls J=L+S, dessen z-Komponente wieder quantisiert ist -> magnetische QZ m_j. L und S präzessieren um J und daher tun die „Kompassnadel“ p_L und p_S dies auch

VL 13

VL11. Das Wasserstofatom in der QM II

- 11.1. Energiezustände des Wasserstoffatoms
- 11.2. Radiale Abhängigkeit (Laguerre-Polynome)

VL12. Spin-Bahn-Kopplung (I)

- 12.1 Bahnmagnetismus (Zeeman-Effekt)
- 12.2 Spinmagnetismus (Stern-Gerlach-Versuch)

VL13. Spin-Bahn-Kopplung (II)

- 13.1. Landé-Faktor (Einstein-deHaas Effekt)
- 13.2. Berechnung des Landé-Faktors
- 13.3. Anomaler Zeeman-Effekt

VL14. Spin-Bahn-Kopplung (III)

- 14.1. Vektormodell der Spin-Bahn-Kopplung
- 14.2. Das Experiment von Lamb und Retherford
- 14.3. Energieniveaus des Wasserstoffatoms

Vorlesung 13:

Roter Faden:

Landé-Faktor (Einstein-deHaas Effekt)
Berechnung des Landé-Faktors

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Siehe auch: Demtröder, Experimentalphysik 3, Springerverlag

Und http://www.ipf.uni-stuttgart.de/lehre/online-skript/f30_11.html

Zusammenfassung Elektronspin

Eigenschaften des Elektrons:

- Spinquantenzahl s=1/2
- innerer Drehimpuls (Spin) $S = (s(s+1))^{1/2}$
- magnetische Spinquantenzahl $m_s = \pm 1/2$

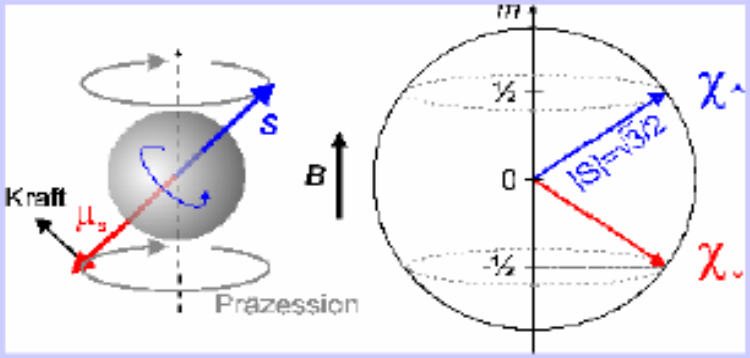
Magnetisches Moment des Elektrons

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e}\vec{S} = -g_s \mu_B \vec{S}/\hbar$$

mit dem G-Faktor g_s=2.0024

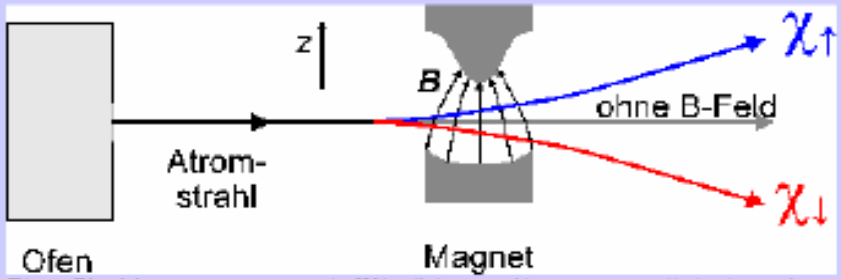
Die Wellenfunktion des Elektrons im H-Atom wird um den Spinanteil χ ergänzt, die nur 2 Werte annimmt

$$\psi_{nlm\,m_s} = R_{nl} Y_l^m \chi_{m_s}$$



Der Spin kann als Rotation des Elektrons um die eigene Achse aufgefasst werden (links), wobei das Elektron allerdings punktförmig ist! Im Magnetfeld kann sich der Spin in zwei Positionen ausrichten (rechts). Dann bewirkt das Drehmoment eine Präzessionsbewegung.

Stern-Gerlach-Experiment



Ein Strahl aus wasserstoffähnlichen Atomen spaltet in einem Magnetfeldgradienten in zwei nach der magnetischen Spinquantenzahl getrennte Strahlen auf.

Erklärung

auf magnetisches Moment wirkt die Kraft

$$F_z = -\mu_z \frac{dB}{dz} = g_s \frac{e m_s \hbar}{m_e}\frac{dB}{dz}$$

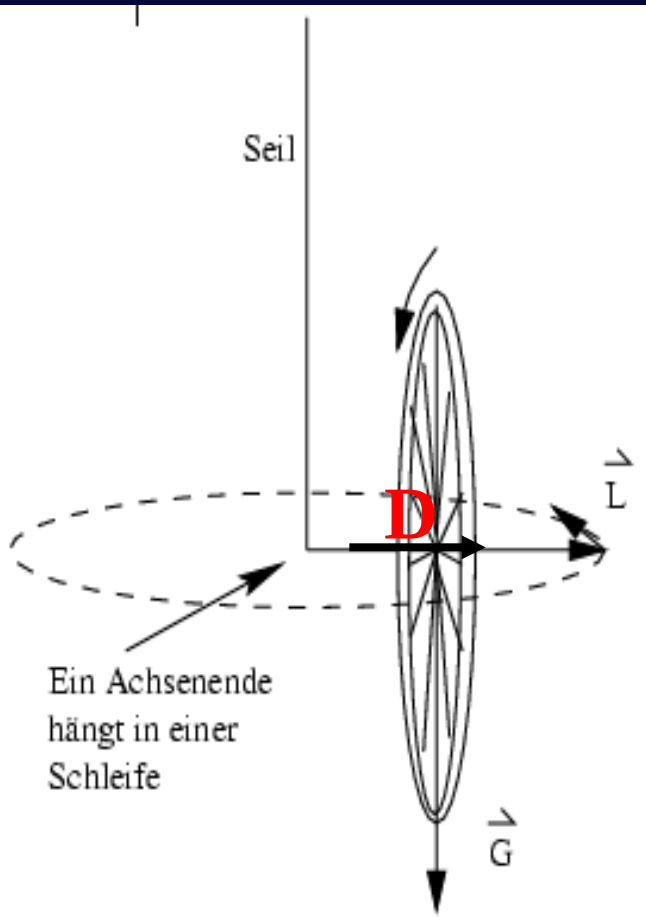
dies führt zur Ablenkung des Strahls in Abhängigkeit von der magnetischen Spinquantenzahl.

Im Magnetfeld erzeugt das magnetische Momente ein Drehmoment, das wie beim Kreisel zu einer Präzessionsbewegung mit der Larmor-Frequenz führt:

$$\omega_L = \frac{\vec{p}_m \times \vec{B}}{L_z} = \frac{p_m B}{L} = \frac{\mu_s B}{S} = \frac{2g_s}{\hbar} B\mu_B$$

Bahnfreq. in B-Feld: $mv^2/r = evB$ oder $\omega = v/r = eB/m = 2\mu_B B/\hbar$

Präzessionsfrequenz in klass. Mechanik



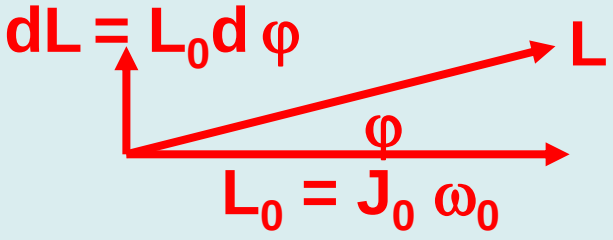
Beobachtung: drehendes Rad fällt nicht, sondern dreht sich in horizontaler Ebene.

Erklärung:

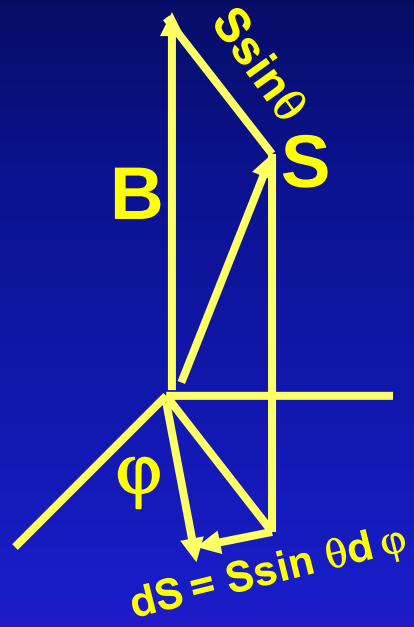
Gewichtskraft übt Drehmoment in horizontaler Richtung aus und $M=mgD=dL/dt$ schiebt $\underline{L_0}=J_0\,\underline{\omega_0}$ in die horizontale Richtung!
Diese Bewegung nennt man Präzession.
Präzessionsfrequenz aus

$$M=dL/dt=L_0\,d\varphi/dt=L_0\,\omega_p \text{ oder}$$

$$\omega_p=M/L_0=M/J_0\omega_0$$



Präzessionsfrequenz des Spins

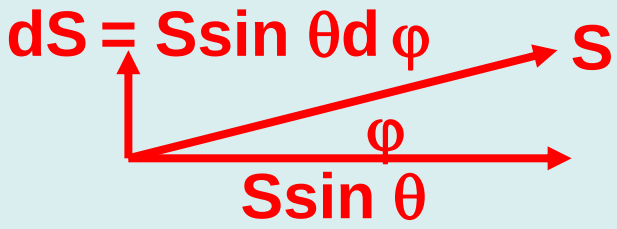


Beobachtung: Spin nicht parallel B, sondern dreht sich in horizontaler Ebene.
Erklärung:

Magnetfeld übt Drehmoment in horizontaler Richtung aus und $M=\mu xB=-g_S\,(e/2m)B\,S\sin\theta$ $=\gamma B\,S\sin\theta$ schiebt $\underline{S\sin\theta}$ in die horizontale Richtung! $\gamma = g_S\,(e/2m)$=gyromagn. Verhältnis. Präzessionsfrequenz aus

$$M=dS/dt=S\sin\theta\, d\varphi/dt= S\sin\theta\,\omega_L \text{ oder}$$

$$\omega_L=M/S\sin\theta = -\gamma B\sin\theta/S\sin\theta=-\gamma B$$



Einstein-de Haas-Effekt

Bestimmung des Verhältnis magnetisches Momet des Elektrons zu Elektronenspin

Experiment: Eisenzylinder (Masse m, Radius R) hängt in longitudinalen B-Feld,

B hoch genug - Eisenzylinder in Sättigung $M = N.\mu_s$; d.h. alle Spins der N freien Elektronen stehen antiparallel zur Feldrichtung

Feld wird umgepolt → magnetischen Spinmomente klappen ebenfalls um - Änderung der Magnetisierung: $\Delta M = 2M = 2N.\mu_{sz}$

M-messen → $N.\mu_{sz}$ bestimmen

$\Delta s = 2N.\mu_{sz} = N.\hbar = -\vec{L} = -I.\omega$

Änderung des mechanischen Drehimpulses aller Elektronen muß durch entgegengesetzten Drehimpuls $-\vec{L}$ des Zylinders kompensiert werden.

Gesamtdrehimpls des Systems muß erhalten bleiben.

Einstein-de Haas-Effekt

Drehimpuls (Zylinder): $I.\omega = -N\hbar$

$I = \frac{1}{2}mR^2$...mechanisches Trägheitsmoment

Vorgang führt zuTorsion - Winkel φ wird gemessen

Bestimmung des gyromagntischen Verhältnisses.

$\frac{\Delta M}{\Delta s} = \frac{\mu_{sz}}{s_z} = \gamma_s$

Für Bahndrehimpls des Elektrons gilt: $\gamma_l = \frac{|\vec{\mu}_e|}{|\vec{l}|} = \frac{e}{2m_e} = \mu_B/\hbar$

Einstein-de-Haas Versuch: $\gamma_s \approx \frac{e}{m_e} = 2\gamma_l$

Verhältnis magnetisches Moment zu mechanischen Drehimpuls ist für Spin doppelt so groß als für Bahndrehimpuls!

Man schreibt analog zu $\vec{\mu}_l = (\mu_B/\hbar).\vec{l}$

$\vec{\mu}_s = -g_s(\mu_B/\hbar).\vec{s}$

$g_s \approx 2$ *"Lande-Faktor"*

Einstein-de Haas-Effekt

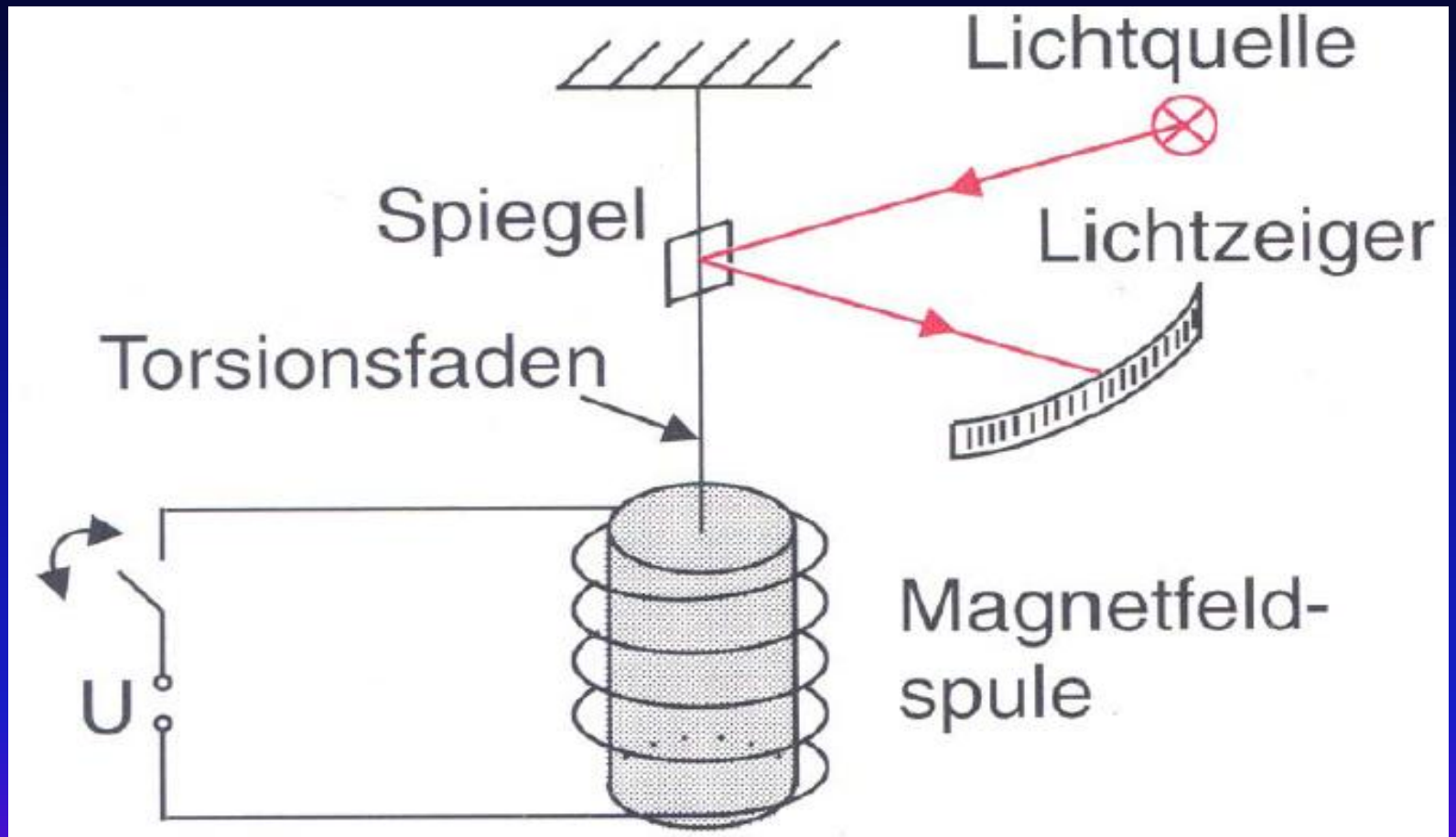


Abb. 5.17. Einstein-de Haas-Effekt

Praxis: Wechslung des Magnetfeldes bei Resonanzfreq.

http://ssv.prp.physik.tu-darmstadt.de/~schaefer/edh/bewegungsgleichung.html

- Dem rücktreibenden Moment:

$$D_R = -J \cdot \omega_0^2 \cdot \varphi$$

(bei ω_0 handelte es sich um die Eigenfrequenz des ungedämpften Systems)

Rücktreibendes Moment: D=Jφ̈

- Dem dämpfenden Moment aufgrund von Reibung:

$$D_k = -k \cdot \varphi'$$

(k: Dämpfungskonstante)

Reibung: D= -kφ̇

- Und dem Moment, das durch die zeitliche Änderung der Längsmagnetisierung (hier M_B genannt) hervorgerufen wurde, dadurch dass wir einen Wechselstrom an der Spule anlegten.

$$D_A = -\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d}{dt} M_B$$

Magnetisierung (klein!!!)

mit $M_B = M_{B_0} \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t}$

γ = gyromagnetisches Verhältnis

Zusammenaddiert erhielten wir folgende Bewegungsgleichung:

$$J \cdot \varphi'' = -J \cdot \omega_0^2 \cdot \varphi - k \cdot \varphi' - \frac{1}{\gamma} M_B'$$

Lösung: Wechslung des Magnetfeldes bei Resonanzfreq.

Zur Lösung wählten wir einen komplexen Ansatz:

$$\varphi = \varphi_0 \cdot e^{i\cdot(\omega\cdot t+\alpha)}$$

$$\varphi' = i\cdot\omega\cdot\varphi_0\cdot e^{i\cdot(\omega\cdot t+\alpha)}$$

$$\varphi'' = -\omega^2\cdot\varphi_0\cdot e^{i\cdot(\omega\cdot t+\alpha)}$$

Eingesetzt in die Bewegungsgleichung, teilten wir gleich durch $e^{i\cdot(\omega\cdot t+\alpha)}$ und erhielten nun folgende Zeile:

$$-J\cdot\omega^2\cdot\varphi_0 = -J\cdot\omega_0^2\cdot\varphi_0 - i\cdot k\cdot\omega\cdot\varphi_0 - i\cdot\frac{1}{\gamma}\cdot\omega\cdot M_{B_0}\cdot e^{-i\cdot\alpha}$$

Wir formten um:

$$\varphi_0\cdot(J\cdot\omega_0^2 - J\cdot\omega^2 + i\cdot k\cdot\omega) = -i\cdot\frac{1}{\gamma}\cdot\omega\cdot M_{B_0}\cdot e^{-i\cdot\alpha}$$

$$\varphi_0\cdot e^{i\cdot\alpha} = \frac{-i\cdot\omega\cdot M_{B_0}}{\gamma\cdot J\cdot(\omega_0^2-\omega^2)+i\cdot k\cdot\gamma\cdot\omega}$$

Erweiterten mit i:

$$\varphi_0\cdot e^{i\cdot\alpha} = \frac{\omega\cdot M_{B_0}}{i\cdot\gamma\cdot J\cdot(\omega_0^2-\omega^2)-k\cdot\gamma\cdot\omega}$$

Bildeten den Betrag:

$$\left|\varphi_0\cdot e^{i\cdot\alpha}\right| = \varphi_0 = \frac{\omega\cdot M_{B_0}}{\sqrt{\gamma^2\cdot J^2\cdot(\omega_0^2-\omega^2)^2+(k\cdot\omega\cdot\gamma)^2}}$$

Setzen, für die Resonanzkatastrophe, die von außen angelegte Frequenz gleich der Eigenfrequenz $\omega = \omega_0$, und erhielten für den Auslenkwinkel:

$$\varphi_0 = \frac{M_{B_0}}{k\cdot\gamma}$$

Ausschlag ∝ B/γ
Jedoch Dämpfung
und Hysterese unsicher.
Schwierig! Heute wissen wir:

$$\gamma_s \approx \frac{e}{m_e} = 2\gamma_l$$

Magnetisierung

In Materie induzierte Wirbelströme erzeugen ein magnetisches Moment:

$$P_m = IA = jldA$$

Daraus definieren wir die Magnetisierung

$$J = \frac{P_m}{V} = jd \quad [\mathrm{A/m}]$$

Wie in einer Spule entsteht daraus das Feld

$$\vec{B}_m = \mu_0 \frac{jdl}{l} = \mu_0 \vec{J}$$

Das Gesamtfeld innerhalb Materie ist also

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_m = \vec{B}_0 + \mu_0 \vec{J}$$

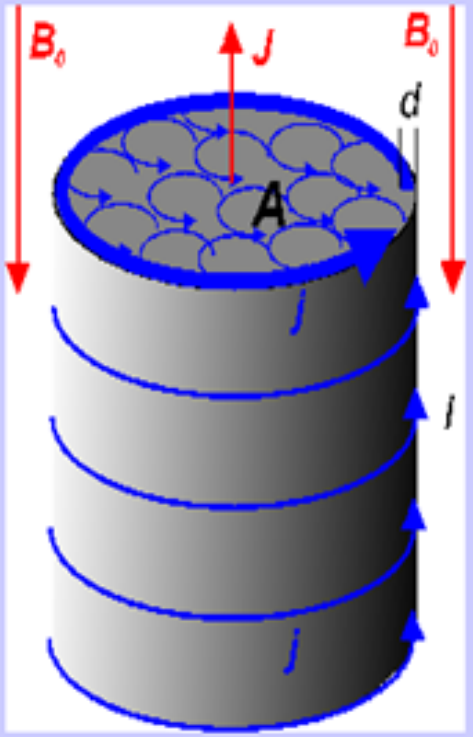
Für Stoffe mit der Eigenschaft

$$\vec{J} = \frac{\chi}{\mu_0} \vec{B}_0$$

Gilt:

$$\vec{B} = (1+\chi)\vec{B}_0 = \mu \vec{B}_0$$

Wirbelströme heben sich im Innern auf. Effektiv fließt ein Oberflächenstrom in einer Schichtdicke *d*.



Materialeigenschaften:

- Suszeptibilität: χ [-]
- Permeabilität: $\mu_r = 1+\chi$ [-]

Diamagnetismus und Paramagnetismus

Diamagnetismus liegt vor wenn:

- $\chi < 0$
- $\mu_r < 1$
- $|\chi| << 1$

Das äußere Feld wird geschwächt: $B < B_0$

Wegen ⬅

$$\vec{F} = (\vec{p}_m \nabla)\vec{B} = V \frac{\chi}{\mu_0} (\vec{B}_0 \nabla)\vec{B}_0 < 0$$

werden diamagnetische Stoffe von einem Feldgradienten abgestoßen.

Entsteht durch:

- Induktion von Wirbelströmen (klingt wegen elektrischem Widerstand ab).

- Induktion von Strömen in gebundenen Elektronen

$$\chi = -\frac{1}{2} \mu_0 n Z \frac{e^2}{m} \langle r^2 \rangle$$

Atom mit Radius r, Ladungszahl Z, Elektronenmasse m und Dichte n.

Paramagnetismus liegt vor wenn:

- $\chi > 0$
- $\mu_r > 1$
- $|\chi| << 1$

Das äußere Feld wird gestärkt: $B > B_0$

Hier ist

$$\vec{F} = V \frac{\chi}{\mu_0} (\vec{B}_0 \nabla)\vec{B}_0 > 0$$

Paramagnetische Stoffe werden von Feldgradienten angezogen.

Entsteht durch:

- Ausrichtung von atomaren permanenten Dipolen

Paramagnetische Stoffe

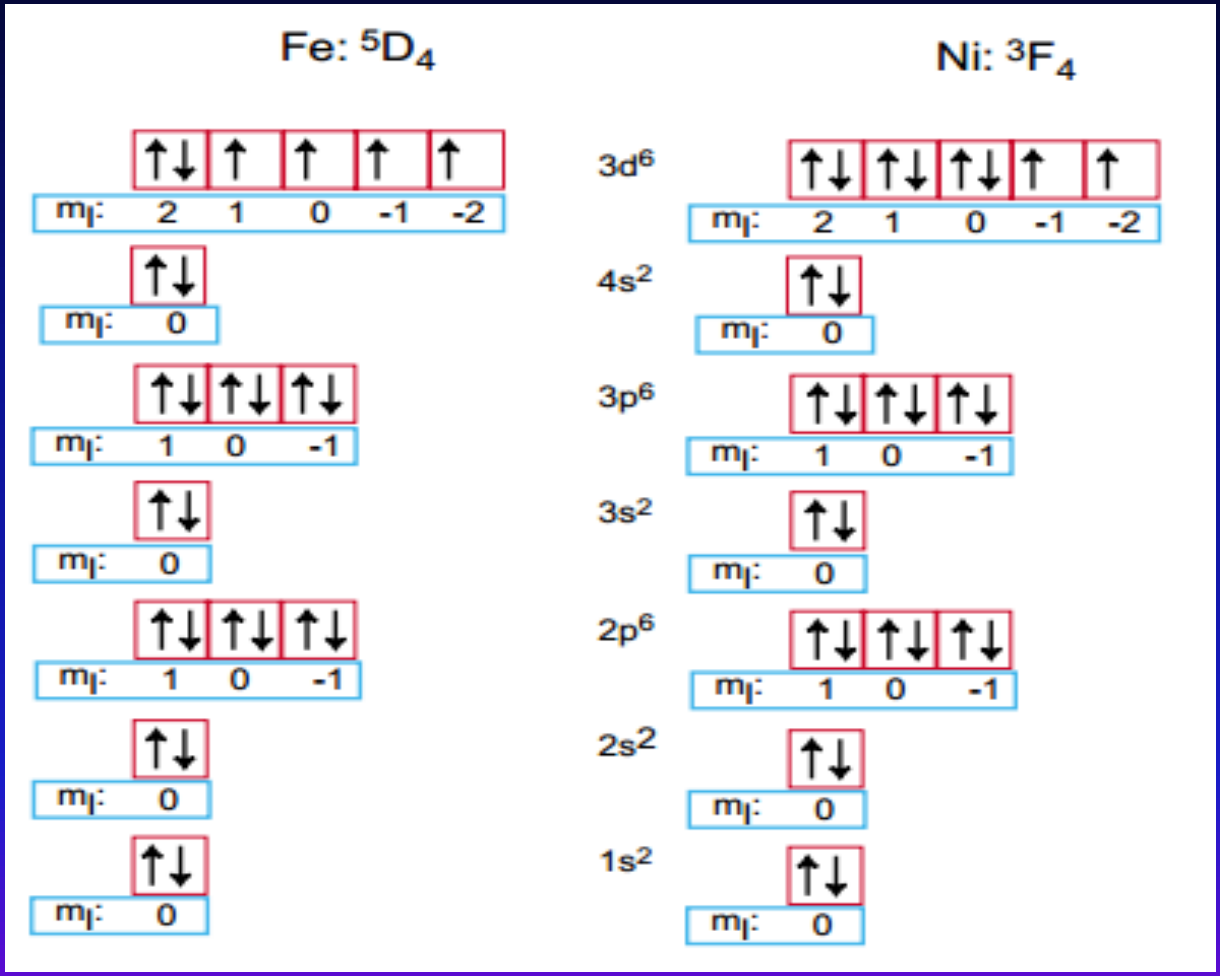


Abb. 1a ¦ Aufbau der Elektronenhülle

n	l	m_l	Spin
1	s (l = 0)	0	↑↓
2	s (l = 0)	0	↑↓
	p (l = 1)	1	↑↓
		0	↑↓
		–1	↑↓
3	s (l = 0)	0	↑↓
	p (l = 1)	1	↑↓
		0	↑↓
		–1	↑↓
	d (l = 2)	2	↑↓
		1	↑↓
		0	↑↓
		–1	↑↓
		–2	↑↓

Nach Hundschen Regeln haben parallele Spins die niedrigste Energie, wenn diese Zustände nicht durch das Pauli Prinzip verboten sind

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			K	L		M			N
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	Wasserstoff	1						
2	He	Helium	2						
3	Li	Lithium	2	1					
4	Be	Beryllium	2	2					
5	B	Bor	2	2	1				
6	C	Kohlenstoff	2	2	2				
7	N	Stickstoff	2	2	3				
8	O	Sauerstoff	2	2	4				
9	F	Fluor	2	2	5				
10	Ne	Neon	2	2	6				
11	Na	Natrium	2	2	6	1			
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2			
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1		
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2		
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3		
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4		
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5		
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6		
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2
20	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2

Schale			K	L		M			N			O	
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	Ar	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5			
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6			
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

Elektron im B-Feld

Was passiert in einem Magnetfeld, wenn das magnetische Moment des Spins ZWEI mal so groß ist wie für Bahndrehimpulses, also

$\vec{\mu}_s = -g_s(\mu_B/\hbar).\vec{s}$ **und** $\vec{\mu}_l = (\mu_B/\hbar).\vec{l}$ **mit** $g_s=2$**?**

Antwort: hängt von der Stärke des Magnetfeldes ab.

Wenn das interne Magnetfeld überwiegt: J=L+S, d.h. Bahndrehimpuls und Spin koppeln zum Gesamtdrehimpuls

Magnetische Moment ist Vektor von Spin- und Bahnanteil, dass mit effektiven G-Faktor beschrieben wird .

Wenn externe Magnetfeld überwiegt: Bahndrehimpuls und Spin entkoppeln und jedes magnetische Moment richtet sich aus im Magnetfeld -> Paschen-Back Effekt (später)

Gesamtdrehimpuls hat Bahn- und Spinanteil: J=L+S

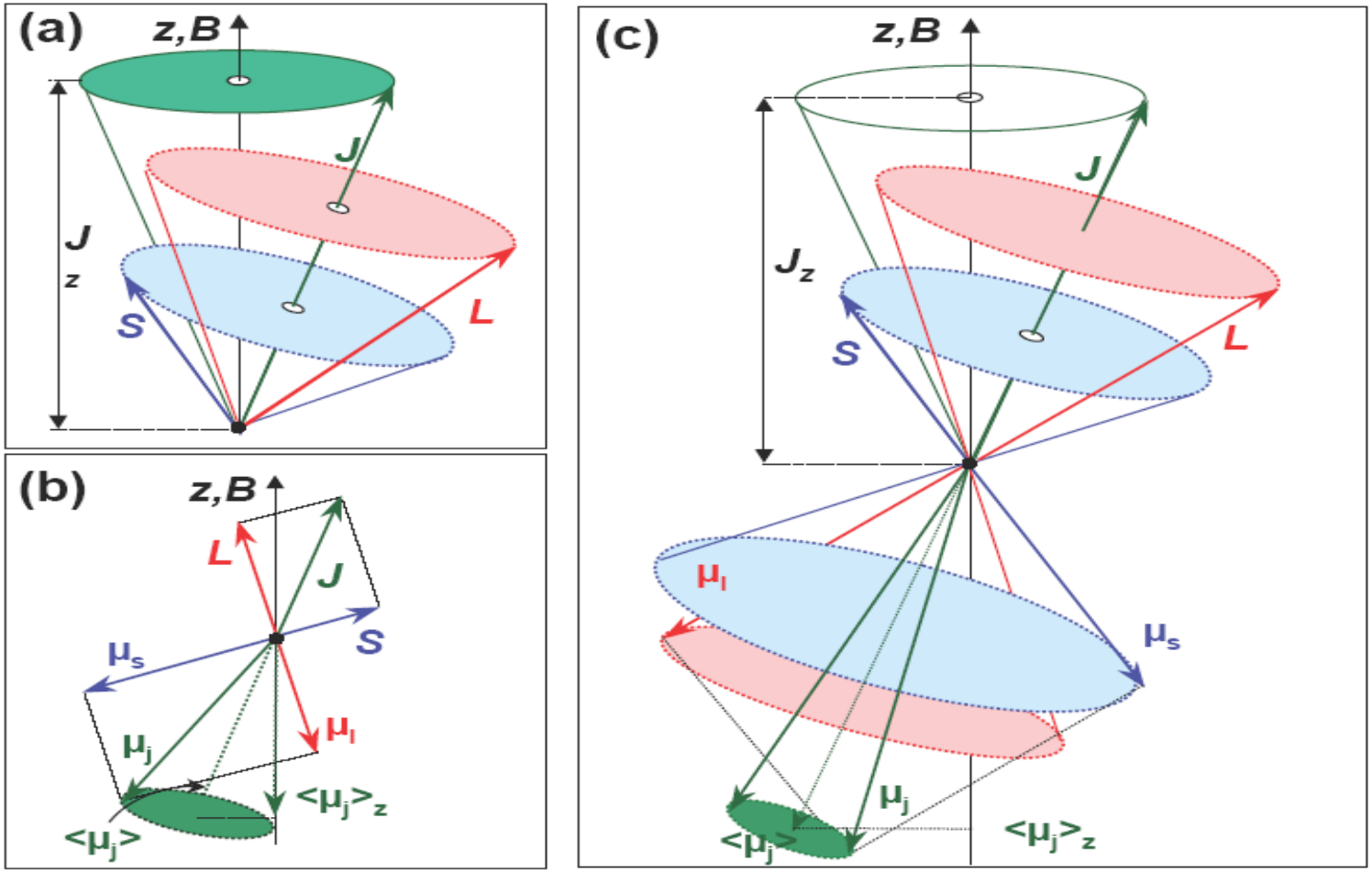


Abbildung 4.15: (a) Präzession von J um die z-Achse in einem äußeren Magnetfeld. (b) Vektorielle Zusammensetzung des Drehimpulses und des von ihm erzeugten magnetischen Moments. (c) Präzession aller magnetischen Momente und Drehimpulse um die Magnetfeldrichtung.

Berechnung des effektiven G-Faktors (Landé-Faktor)

$$\langle \mu_j \rangle = \frac{\mu_j \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} = -\frac{\mu_B}{\hbar}\left(g_l \frac{\mathbf{L}\cdot\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + g_s \frac{\mathbf{S}\cdot\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|}\right) .$$

VEKTORMODELL : $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ (zuerst für ein Elektron)

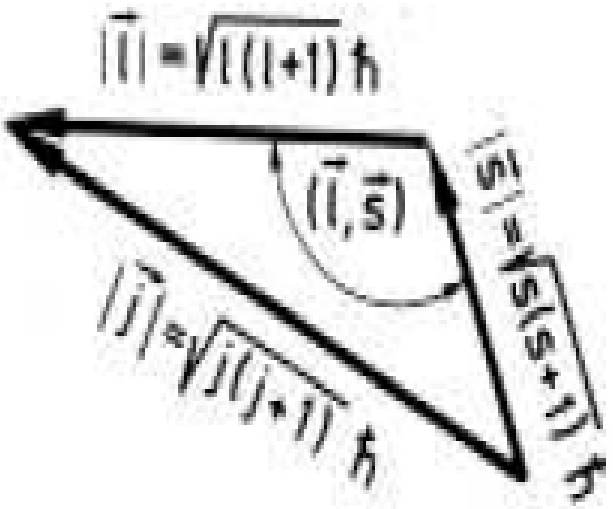
Mathe : $a^2 = b^2 + c^2 - 2bc\cos\alpha$ ergibt mit $\left\{ \begin{array}{rcl} a^2 & = & l(l+1)\hbar^2 \\ b^2 & = & s(s+1)\hbar^2 \\ c^2 & = & j(j+1)\hbar^2 \end{array} \right\}$

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{J} = \frac{1}{2}\left[\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2\right] = \frac{1}{2}\hbar^2\left[j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)\right]$$

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{J} = \frac{1}{2}\hbar^2\left[j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)\right]$$

$$\langle \mu_j \rangle = -\mu_B \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2\sqrt{j(j+1)}} = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)} = g_j \mu_B \frac{|\mathbf{J}|}{\hbar}$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$



Aufspaltung beim anomalen Zeeman-Effekt

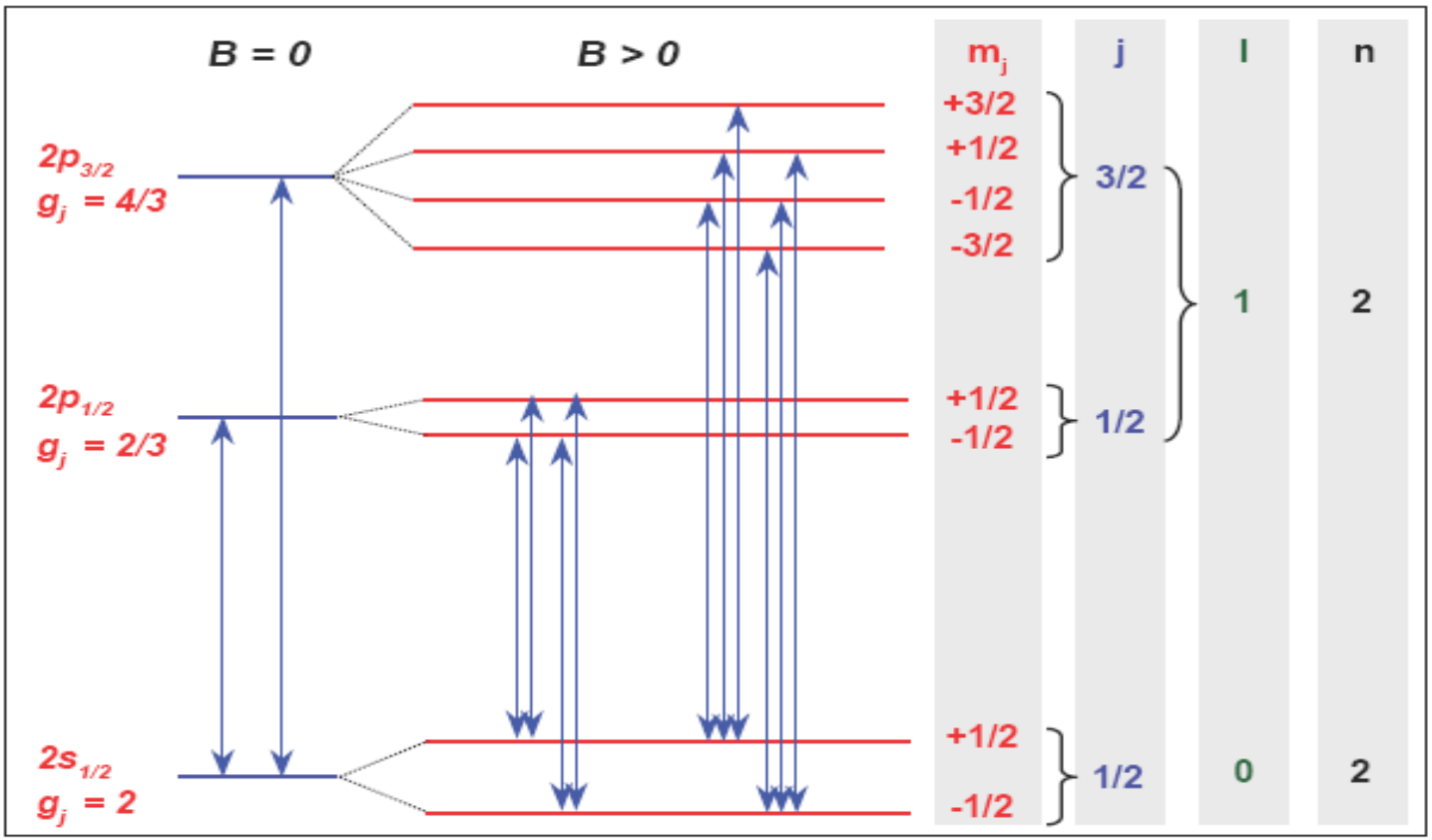


Abbildung 4.16: Zeeman-Aufspaltung für die Zustände $1s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ des Wasserstoffs.

Da der Landé-Faktor g_j vom Zustand (j,l) abhängt, ist die Aufspaltung für Niveaus mit unterschiedlichen Quantenzahlen (j,l) im Gegensatz zum normalen Zeeman-Effekt verschieden. Das Aufspaltungsbild ist somit beim anomalen Zeeman-Effekt komplizierter.

Beispiele

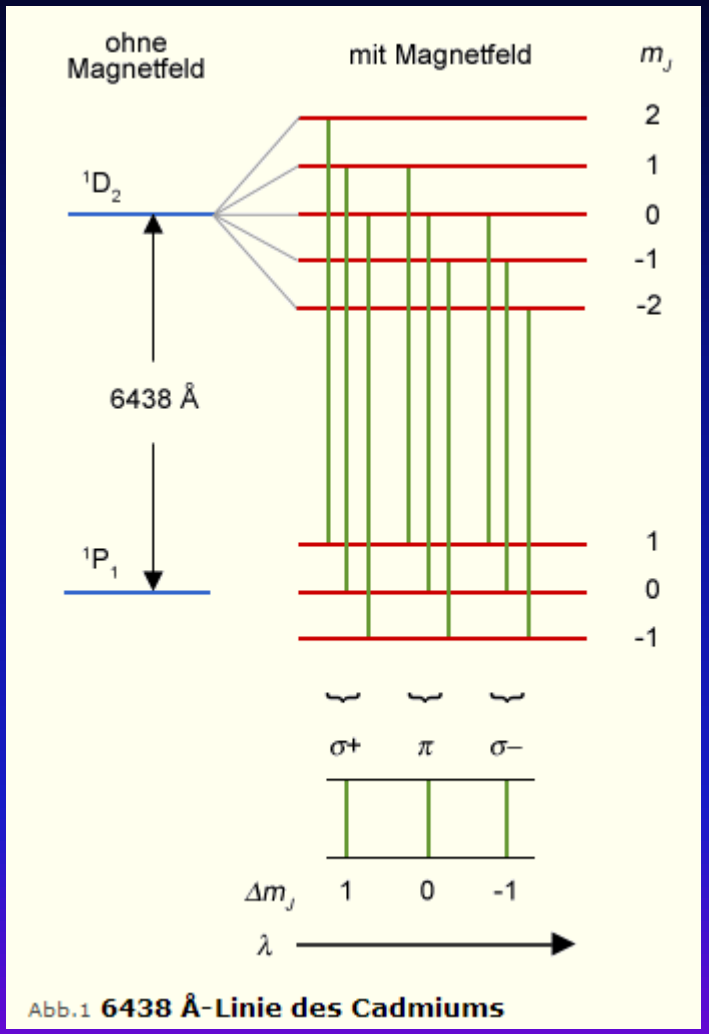


Abb.1 **6438 Å-Linie des Cadmiums**

Normaler Zeff. mit S=0

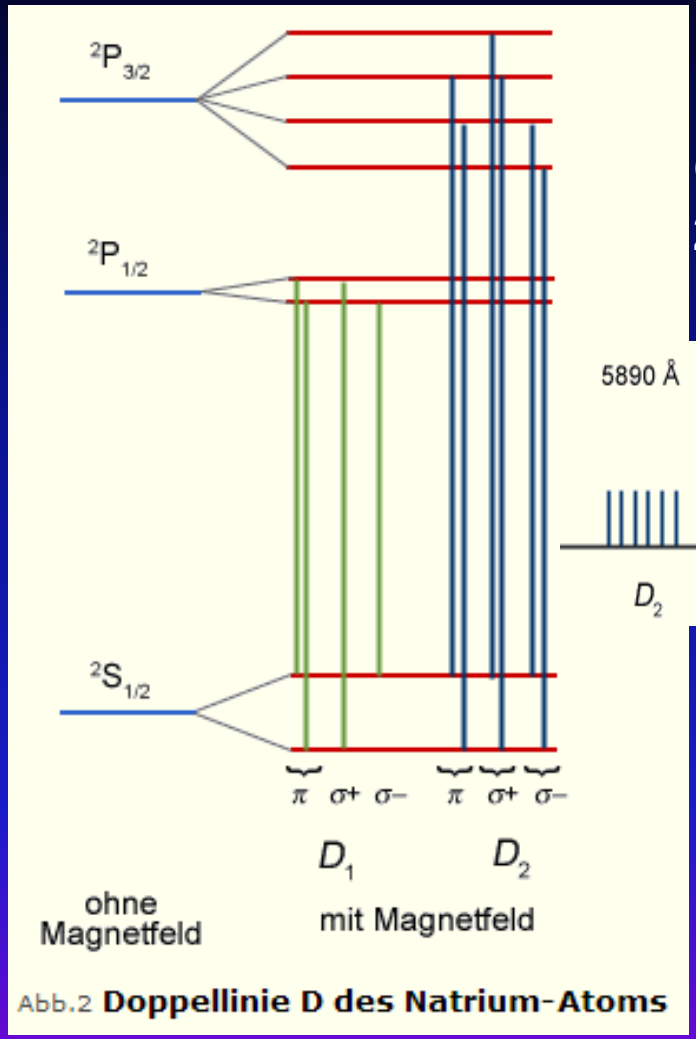
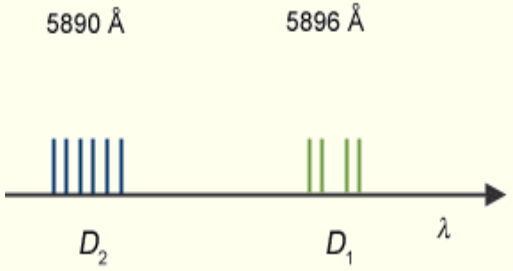


Abb.2 **Doppellinie D des Natrium-Atoms**

Notation der Niveaus: $^{2S+1}L_J$



Anomaler Zeff. mit S=1/2

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			K	L		M			N
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	Wasserstoff	1						
2	He	Helium	2						
3	Li	Lithium	2	1					
4	Be	Beryllium	2	2					
5	B	Bor	2	2	1				
6	C	Kohlenstoff	2	2	2				
7	N	Stickstoff	2	2	3				
8	O	Sauerstoff	2	2	4				
9	F	Fluor	2	2	5				
10	Ne	Neon	2	2	6				
11	Na	Natrium	2	2	6	1			
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2			
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1		
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2		
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3		
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4		
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5		
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6		
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2
20	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2

Schale			K	L		M			N			O	
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	Ar	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5			
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6			
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

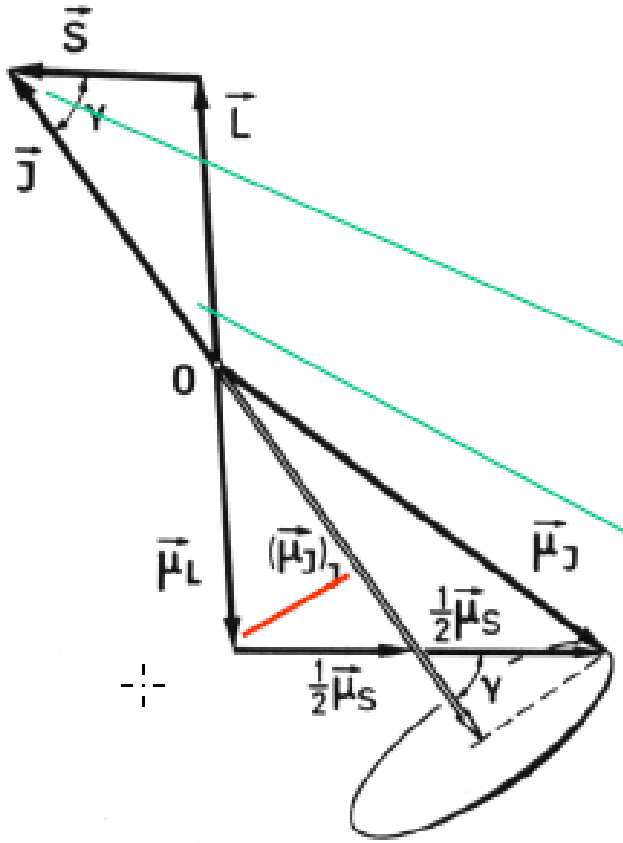
Zum Mitnehmen

Bahndrehimpuls L und Spin bilden Gesamtdrehimpuls J=L+S, dessen z-Komponente wieder quantisiert ist -> magnetische QZ mj. L und S präzessieren um J und daher tun die „Kompassnadel“ p_L und p_S dies auch.

Spin hat g-Faktor = 2,d.h. Eigendrehimpuls ist zweimal so effektiv als Bahndrehimpuls um magnetisches Moment zu erzeugen (klassisch nicht erklärbar, folgt jedoch aus relativ.Wellen-Gleichung (DIRAC-Gleichung))

Aufspaltung im Magnetfeld beschrieben durch Landé-Faktor, die von m_j abhängt -> anomaler Zeeman-Effekt.

Andere Berechnung des Landé-Faktors

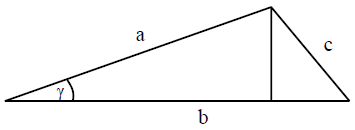


$\left(\vec{\mu}_J\right)_J$ setzt sich zusammen aus Beiträgen von $\vec{\mu}_L$ und $\vec{\mu}_S$

$$\vec{\mu}_j = -\frac{e}{2m_e}\left(\vec{L} + g_s\vec{S}\right) \qquad \left\langle\vec{\mu}_j\right\rangle = \frac{\vec{\mu}_j\vec{J}}{J}$$

$$\cos\left(\angle\vec{S},\vec{J}\right) = -\frac{L(L+1)-J(J+1)-S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}}$$

$$\cos\left(\angle\vec{L},\vec{J}\right) = -\frac{S(S+1)-J(J+1)-L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{L(L+1)}}$$



$$c^2 = a^2 + b^2 - 2ab\cos\gamma$$

Andere Berechnung des Landé-Faktors

$$\langle \vec{\mu}_j \rangle = \frac{\vec{\mu}_j \vec{J}}{J}$$

$$(\vec{\mu}_J)_J = \vec{\mu}_L \cos(\angle \vec{L}, \vec{J}) + \vec{\mu}_S \cos(\angle \vec{S}, \vec{J})$$

$$= -\mu_B [\sqrt{L(L+1)} \cos(\angle \vec{L}, \vec{J}) + 2\sqrt{S(S+1)} \cos(\angle \vec{S}, \vec{J})] \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|}$$

$$= \mu_B \frac{S(S+1) - J(J+1) - L(L+1) + 2L(L+1) - 2J(J+1) - 2S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}} \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|}$$

$$= -\mu_B \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}} \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = -g_J \sqrt{J(J+1)}\, \mu_B \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|}$$

$$\Rightarrow (\vec{\mu}_J)_J = -g_J \mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar}$$

mit:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

(Landé-Faktor)

VL 14

VL12. Spin-Bahn-Kopplung (I)

12.1 Bahnmagnetismus (Zeeman-Effekt)
12.2 Spinmagnetismus (Stern-Gerlach-Versuch)

VL13. Spin-Bahn-Kopplung (II)

13.1. Landé-Faktor (Einstein-deHaas Effekt)
13.2. Berechnung des Landé-Faktors
13.3. Anomaler Zeeman-Effekt

VL14. Spin-Bahn-Kopplung (III)

14.1. Spin-Bahn-Kopplung
14.2. Paschen-Back Effekt

Vorlesung 14:

Roter Faden:

Spin-Bahn Kopplung (Vektormodell J=L+S)
Paschen-Back Effekt

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Siehe auch: Demtröder, Experimentalphysik 3, Springerverlag

Und http://www.ipf.uni-stuttgart.de/lehre/online-skript/f30_11.html

Zusammenfassung Elektronspin

Eigenschaften des Elektrons:

- Spinquantenzahl s=1/2
- innerer Drehimpuls (Spin) $S = (s(s+1))^{1/2}$
- magnetische Spinquantenzahl $m_s = \pm 1/2$

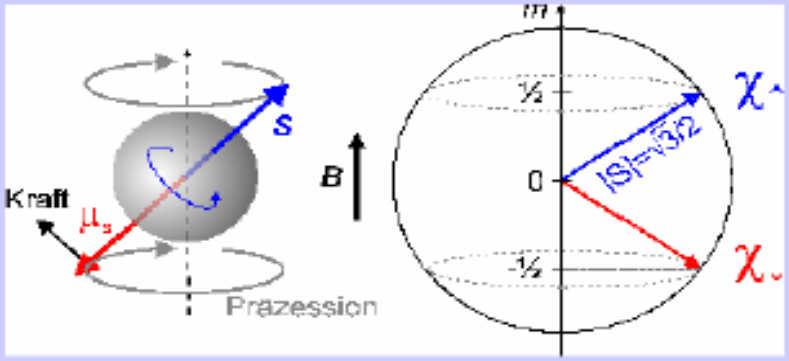
Magnetisches Moment des Elektrons

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e}\vec{S} = -g_s \mu_B \vec{S}/\hbar$$

mit dem G-Faktor g_s=2.0024

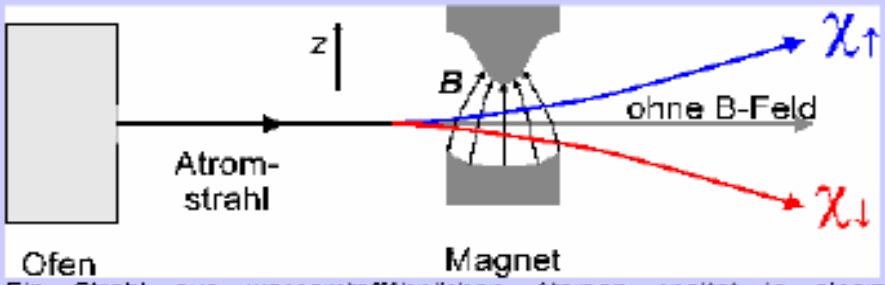
Die Wellenfunktion des Elektrons im H-Atom wird um den Spinanteil χ ergänzt, die nur 2 Werte annimmt

$$\psi_{nlm\,m_s} = R_{nl} Y_l^m \chi_{m_s}$$



Der Spin kann als Rotation des Elektrons um die eigene Achse aufgefasst werden (links), wobei das Elektron allerdings punktförmig ist! Im Magnetfeld kann sich der Spin in zwei Positionen ausrichten (rechts). Dann bewirkt das Drehmoment eine Präzessionsbewegung.

Stern-Gerlach-Experiment



Ein Strahl aus wasserstoffähnlichen Atomen spaltet in einem Magnetfeldgradienten in zwei nach der magnetischen Spinquantenzahl getrennte Strahlen auf.

Erklärung

auf magnetisches Moment wirkt die Kraft

$$F_z = -\mu_z \frac{dB}{dz} = g_s \frac{e m_s \hbar}{m_e} \frac{dB}{dz}$$

dies führt zur Ablenkung des Strahls in Abhängigkeit von der magnetischen Spinquantenzahl.

Im Magnetfeld erzeugt das magnetische Momente ein Drehmoment, das wie beim Kreisel zu einer Präzessionsbewegung mit der Larmor-Frequenz führt:

$$\omega_L = \frac{\vec{p}_m \times \vec{B}}{L_z} = \frac{p_m B}{L} = \frac{\mu_s B}{S} = \frac{2g_s}{\hbar} B\mu_B$$

Bahnfreq. in B-Feld: $mv^2/r = evB$
oder $\omega = v/r = eB/m = 2\mu_B B/\hbar$

ω_L entspricht Kreisfrequenz für g_s=2

Der anomale Zeeman-Effekt (mit Spin = Normalfall!)

Gesamt magnetisches Moment aus Spin und Bahnanteil:

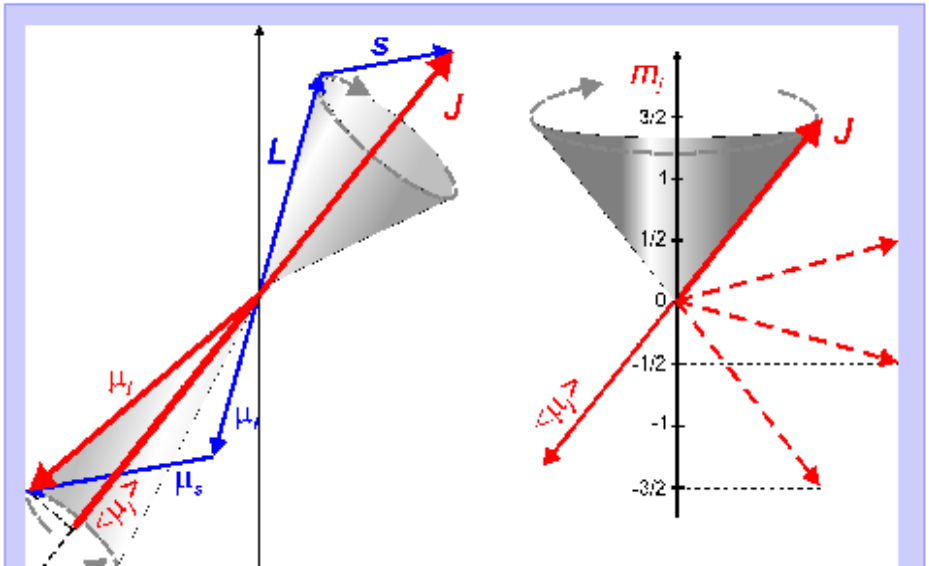
$$\vec{\mu}_j = -\frac{e}{2m_e}\left(\vec{L} + g_s\vec{S}\right)$$

Wegen Präzession um **J** ist nur die Projektion relevant

$$\left\langle \vec{\mu}_j \right\rangle = \frac{\vec{\mu}_j \vec{J}}{J} = g_j \mu_B J/\hbar$$

mit dem Landé-Faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$



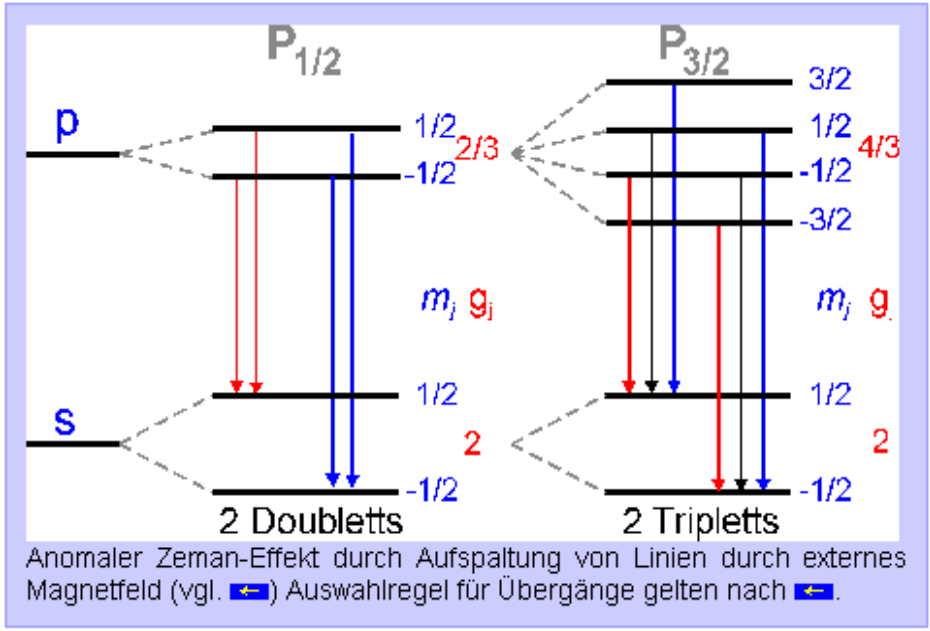
Linienaufspaltung im Magnetfeld analog zu ←

$$E_{m_j} = -\left\langle \vec{\mu}_j \right\rangle \vec{B} = \mu_B g_j m_j B$$

wegen g_j hängt die Aufspaltung von *j* ab.

Beispiele:

- *s*=0, *j*=*l* => g_j=1
- *l*=0, *j*=*s* => g_j=2
- *l*=1, *j*=1/2 => g_j=2/3
- *l*=1, *j*=3/2 => g_j=4/3



Anomaler Zeman-Effekt durch Aufspaltung von Linien durch externes Magnetfeld (vgl. ←) Auswahlregel für Übergänge gelten nach ←.

Anomaler Zeeman-Effekt in Wasserstoff für n=2

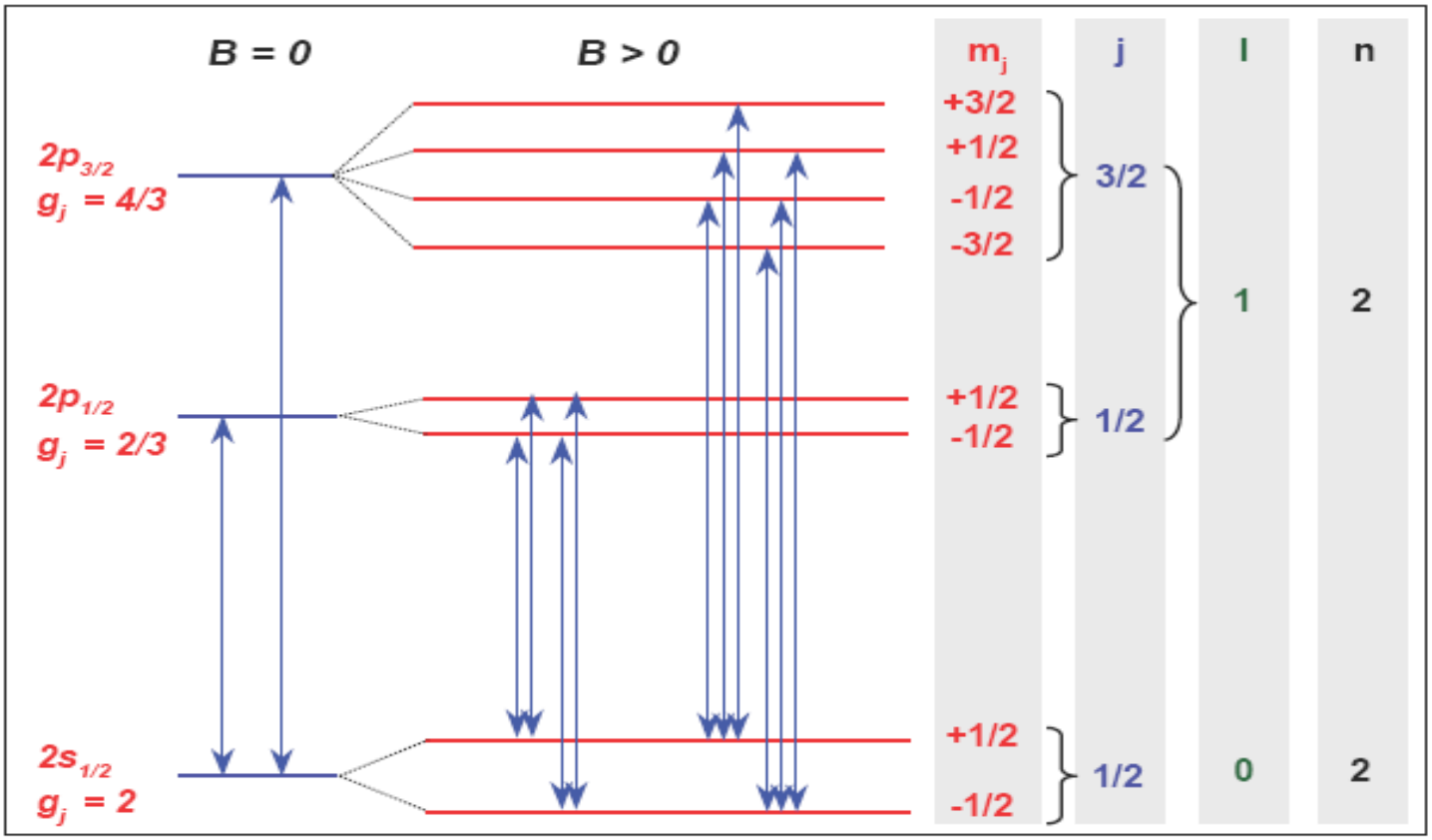


Abbildung 4.16: Zeeman-Aufspaltung für die Zustände $1s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ des Wasserstoffs.

Da der Landé-Faktor g_j vom Zustand (j,l) abhängt, ist die Aufspaltung für Niveaus mit unterschiedlichen Quantenzahlen (j,l) im Gegensatz zum normalen Zeeman-Effekt verschieden. Das Aufspaltungsbild ist somit beim anomalen Zeeman-Effekt komplizierter.

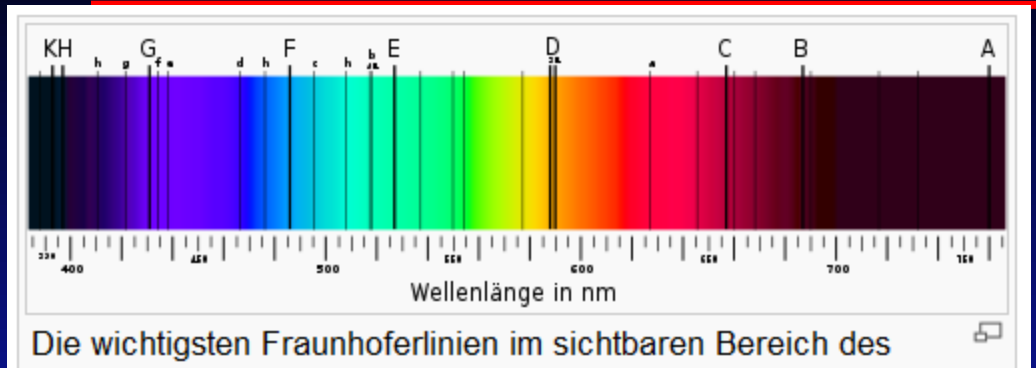
Spin-Bahn Kopplung

Spin-Bahn Kopplung: der Spin richtet sich im Magnetfeld der Bahnbewegung. Die zwei Ausrichtungen des Spins $\Rightarrow$ Dubletts in den Spektren, z.B. bei Na D-Linien.

Die Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich aus der Dirac-Gleichung, aber sie lässt sich anschaulich in einem semiklassischen Modell begründen.
Im Ruhesystem des Elektrons bewegt sich der Kern um das Elektron. Diese Bahnbewegung stellt aufgrund der Ladung des Kerns einen Kreisstrom dar, welcher nach dem Gesetz von Biot-Savart zu einem Magnetfeld führt.

Dieses interne Magnetfeld führt auch zu einem „internen“ Zeeman-Effekt: das magnetische Moment des Elektronspins koppelt an das magnetische Feld des Kerns, so dass für eine Spinrichtung die Energie erhöht und für die andere Spinrichtung die Energie verringert wird. Da hierdurch ein einzelnes Niveau wegen der zwei möglichen Spinrichtungen in zwei Niveaus aufgespalten wird, gibt es zwei gegenüber der ursprünglichen Lage leicht verschobene Linien in den Spektren der Elemente, bei denen bei grober Betrachtung nur eine sichtbar ist.

Fraunhofer-Linien (Absorptionslinien in Sonnenlicht, Bunsenbrenner,usw)

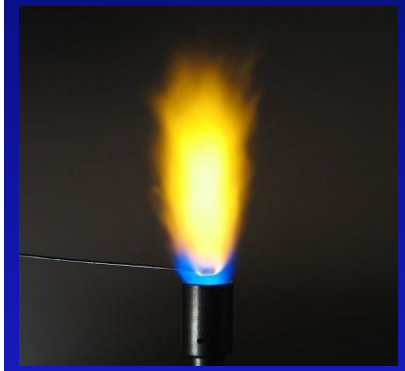


Die wichtigsten Fraunhoferlinien im sichtbaren Bereich des

Die Fraunhoferlinien erlauben Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und Tempe-ratur der Gasatmosphäre der Sonne und von Sternen.

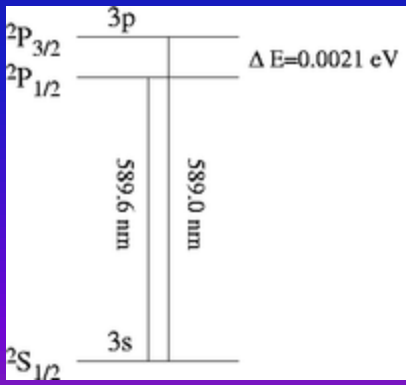
Die wichtigsten Fraunhoferlinien im Überblick

Symbol	Element	Wellenlänge in nm	Symbol	Element	Wellenlänge in nm
y	O_2	898,765	c	Fe	495,761
Z	O_2	822,696	F	H β	486,134
A	O_2	759,370	d	Fe	466,814
B	O_2	686,719	e	Fe	438,355
C	H α	656,281	G'	H γ	434,047
a	O_2	627,661	G	Fe	430,790
D_1	Na	589,594	G	Ca	430,774
D_2	Na	588,997	h	H δ	410,175





Gelbe Flamme durch Salz (NaCL) in Flamme



Spin-Bahn-Kopplung V_{LS}

$\vec{\mu}_l$ und $\vec{\mu}_S$ beeinflussen einander $\Rightarrow$ Feinstruktur der Spektrallinien durch Spin-Bahn oder $\vec{L} - \vec{S}$-Kopplung.

$\vec{\mu}_l$ erzeugt ein B-Feld B_l am Ort des Elektrons. Die Potentielle Energie lautet hierbei : $V_{l,s} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l$ (1)

$V_{pot} = \int D d\alpha = \int \vec{\mu} \times \vec{B} d\alpha = \int \mid \mu \mid\mid B \mid \sin\alpha d\alpha \equiv \mid \mu \mid\mid B \mid \cos\alpha = -\vec{\mu} \cdot \vec{B})$

Aus der relativistischen Elektrodynamik $(\equiv Biot - Savart \times \frac{1}{2})$ folgt :

$\vec{B}_l = \frac{Ze\mu_0 \vec{l}}{8\pi r^3 m_0} = O(1T)$ für Z = 1 und r = 1 Å$\equiv 10^{-10} m$ (2)

(2) in (1) :

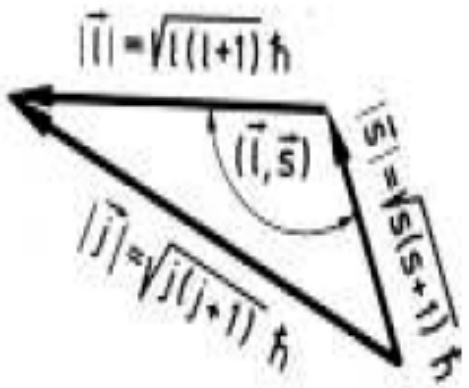
$V_{l,S} = \frac{a}{\hbar^2} \mid l \mid\mid s \mid \cos(\vec{l}, \vec{s}) \approx 10^{-4} eV$ für Z = 1 und r = 1Å(3)

$$a \equiv \frac{Ze^2\mu_0\hbar^2}{8\pi r^3 m_0^2}$$

Wie groß ist $\mid l \mid\mid s \mid \cos(\vec{l}, \vec{s})$?

Vektormodell der Spin-Bahn-Kopplung

VEKTORMODELL : $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ (zuerst für ein Elektron)



Mathe : $a^2 = b^2 + c^2 + 2bc\cos\alpha$ ergibt mit $\begin{cases} a^2 &= l(l+1)\hbar^2 \\ b^2 &= s(s+1)\hbar^2 \\ c^2 &= j(j+1)\hbar^2 \end{cases}$

$\Rightarrow \frac{|l||s|}{\hbar^2}\cos\alpha = \frac{a^2-b^2-c^2}{2} \rightarrow$:

$$V_{l,s} = \frac{a}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Bisher hat man so gerechnet, als ob sich das Elektron auf festen Bahnen bewegt. In der Quantenmechanik geht man davon aus, dass es keine festen Bahnen gibt, daher ersetzt man $\frac{1}{r^3}$ durch den Mittelwert

$< \frac{1}{r^3} >= \int \frac{|\Psi|^2}{r^3} dV \rightarrow a \propto \frac{\mathbf{Z}}{r^3} \propto \frac{Z^4}{}$

Die $\vec{L} - \vec{S}$ Kopplung ist wichtig für große Z und kleine n.

Bei mehreren Elektronen : $\begin{aligned} \vec{L} &= \sum \vec{l}_i \\ \vec{S} &= \sum \vec{s}_i \\ \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S} \end{aligned}$

Beispiel: Die berühmten Natrium D-Linien werden durch eine $\vec{L} - \vec{S}$ Kopplung in Dublett-Niveaus gespalten.

Zusammenfassung Spin-Bahn-Kopplung

Gesamtdrehimpuls des Elektrons setzt sich aus Spin- und Bahnanteil vektoriell zusammen:

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

Es gelten die quantenmechanischen Eigenschaften:

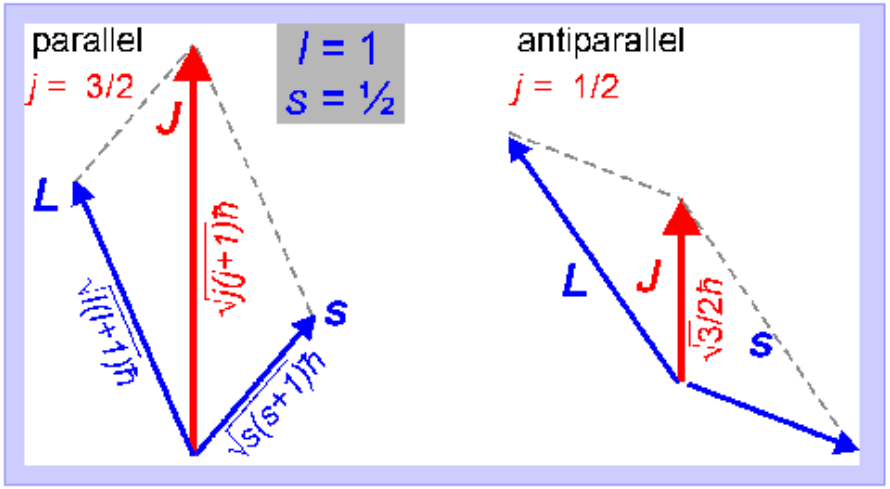
$$J^2 = j(j+1)\hbar^2$$

$$J_z = m_j \hbar$$

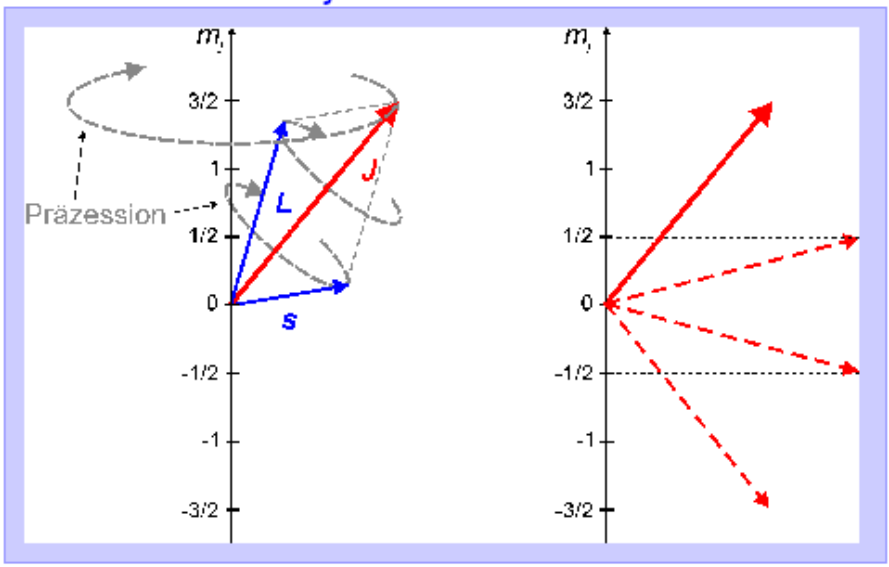
$$-j \le m_j \le j$$

Beim H-Atom kann die Gesamtspinquantenzahl je nach Kopplung zwei Werte annehmen:

- parallel: $j = l + 1/2$
- antiparallel: $j = l - 1/2$



Die Zustände sind $2j+1$-fach entartet.



Gleichzeitig scharf gemessen können werden:

- Bahndrehimpuls $L^2 = l(l+1)\hbar^2$
- Gesamtdrehimpuls $J^2 = j(j+1)\hbar^2$
- Projektion des Gesamtdrehimpulses $J_z = m_j \hbar$

Nicht scharf messbar sind die

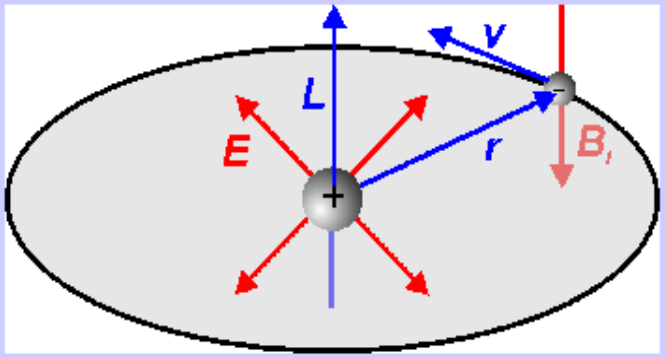
- Projektion des Bahndrehimpulses m_l
- Projektion des Spins m_s

Für Übergänge muss gelten: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$, $\Delta m_j = 0, \pm 1$. $\Delta j = 0$ (Spin-flip) ist unwahrscheinlicher.

Zusammenfassung Spin-Bahn-Kopplung

Bohr-Atommodell: Im *E*-Feld des Kerns bewegtes Elektron sieht *B*-Feld:

$$B_l = \frac{1}{c^2}\vec{v}\times\vec{E} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\frac{\vec{v}\times\vec{r}}{r^3}$$



Quantenmechanische Rechnung ergibt zusätzlichen Thomas-Faktor 1/2. Mit Coulomb-Feld:

$$B_l = -\frac{1}{2}\frac{\mu_0 e}{4\pi m_e r^3}\vec{L}$$

Es folgt die LS-Wechselwirkungsenergie

$$E_{ls} = -\mu_s B_l = \frac{\mu_0 e}{8\pi m_e^2 r^3}\vec{S}\vec{L}$$

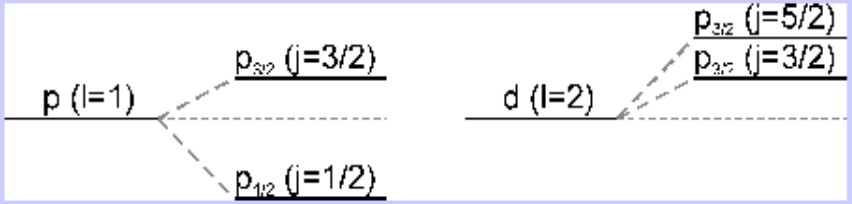
Mit $J^2 = L^2+S^2+\boldsymbol{LS}$ und

$$\left\langle r^{-3}\right\rangle = \int r^{-3}\left|\psi^2\right| \mathrm{d}^3 r$$

folgt eine Niveauverschiebung um

$$E_{ls} \sim \frac{Z^4\left(j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)\right)}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

Alle Niveaus außer $l = 0$ spalten in Doubletten auf



Bei LS-Kopplung wird Zustand durch die Quantenzahlen $nljm_j$ beschrieben. m_l und m_s sind unbestimmt.

Spektroskopische Nomenklatur: $\boldsymbol{n^{2s+1}l_j}$

- $3^2d_{5/2}$ (n=3, s=1/2, l=2, j=5/2)
- $1^2s_{1/2}$ (n=1, s=1/2, l=0, j=1/2)

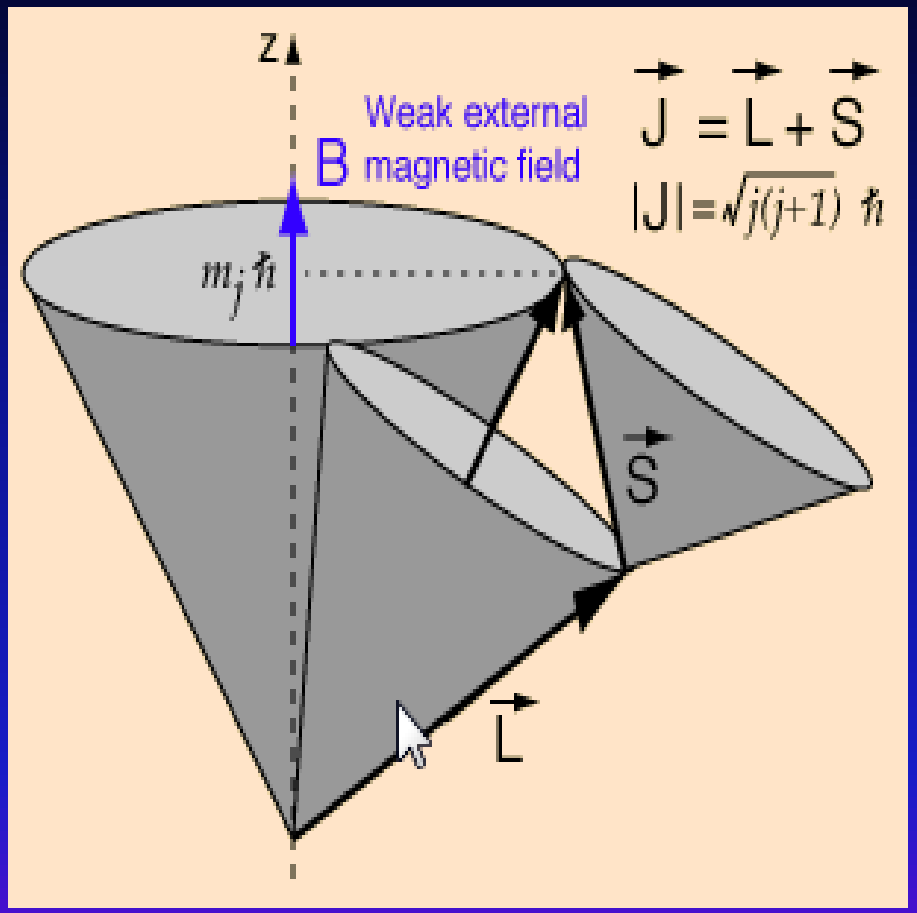
Paschen-Back-Effekt (Wiki)

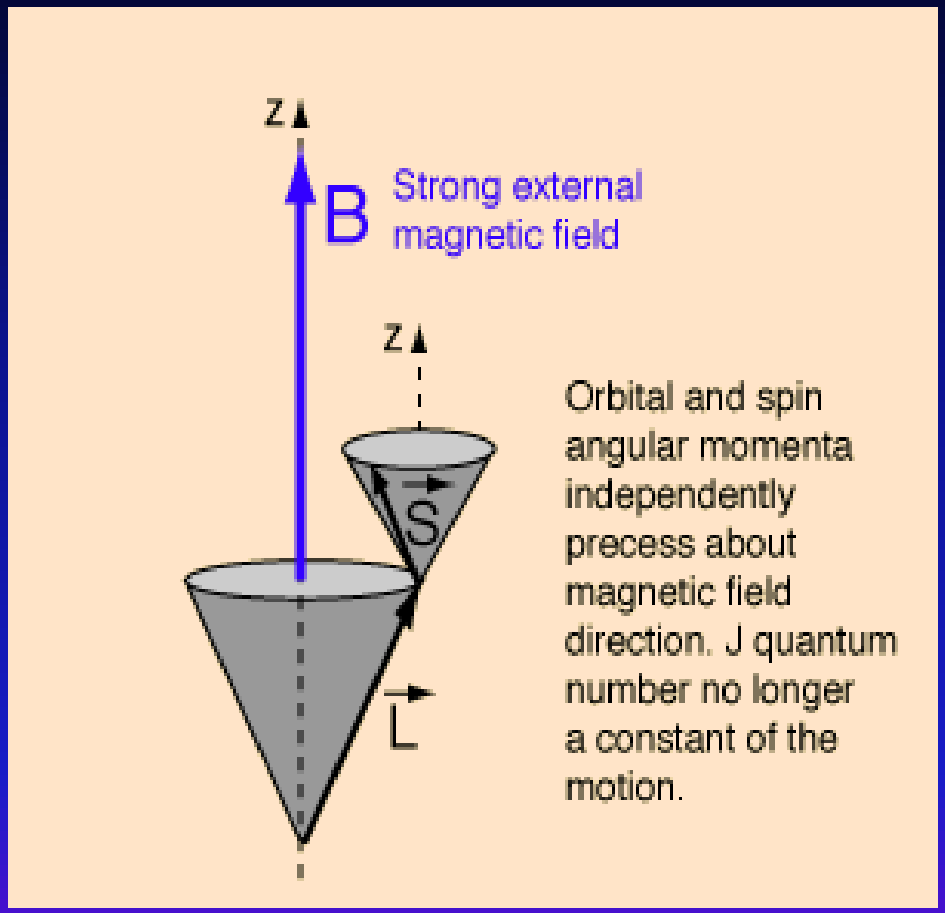
Der Paschen-Back-Effekt beschreibt die Entkopplung von Spin- und Bahndrehimpulsen beim Anlegen eines starken magnetischen Feldes. Ein Spektrum mit anomalem Zeeman-Effekt (für Atome, die einen Gesamtspin *S* aufweisen) geht somit in die Form eines Spektrums mit normalem Zeeman-Effekt über.

Bei starken Magnetfeldern (*B* > 1 T) ist die Kopplung der magnetischen Momente an das angelegte Feld stärker als die Spin-Bahn-Kopplung, so dass der Gesamtspin S und der Gesamtbahndrehimpuls L nicht mehr zu J koppeln, sondern unabhängig voneinander um die Achse des angelegten Magnetfeldes präzedieren.

1921 beobachteten Friedrich Paschen und Ernst Back (1881–1959), dass der anomale Zeeman-Effekt (für Systeme mit einem Gesamtspin *S* > 0) in den normalen Zeeman-Effekt (für Atome mit Gesamtspin *S* = 0) übergeht. Dies kann als Entkopplung von L und S verstanden werden, da der Einfluss des Gesamtspins bei fehlender Spin-Bahn-Kopplung verschwindet.

Paschen-Back-Effekt





Weak B= Bext < Bint

Strong B= Bext > Bint

Paschen-Back-Effekt

$\left|\vec{B}_0\right| > \left|\vec{B}_J\right| \Rightarrow \vec{L} - \vec{S}$ -Kopplung wird aufgehoben

Na: ein 3s Elektron, Li: ein 2s Elektron: Bint klein

Na, $^2P_{1/2}$ bzw. $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ $\vec{L} - \vec{S}$- Kopplung $\Rightarrow$ 17.2 cm^{-1}

Li, entsprechend $\Rightarrow$ 0.3 cm^{-1}

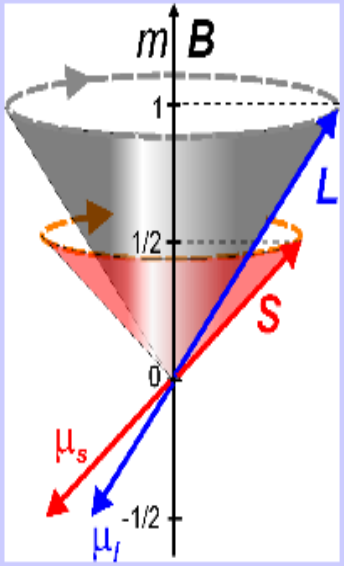
$\left|\vec{B}_0\right|$ = 3 T $\Rightarrow$ Zeemann-Aufspaltung $\approx$ 1 cm^{-1}

$\Rightarrow$ 3 T sind für Li ein großes und für Na ein kleines Feld

Feinstruktur in starken Magnetfeldern

Bei sehr starken Magnetfeldern wird die LS-Kopplung überwunden.

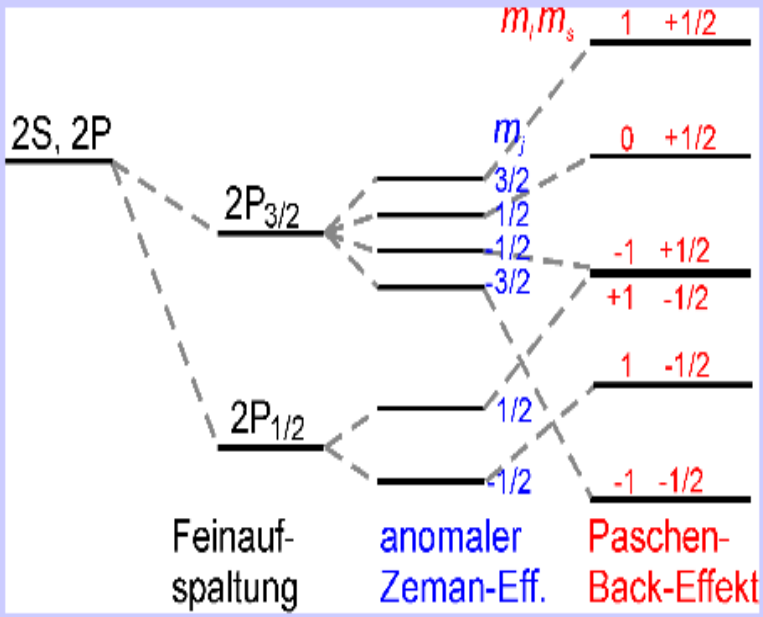
L und ***S*** koppeln dann unabhängig voneinander an das externe Magnetfeld.



Dies führt zu der Energieaufspaltung

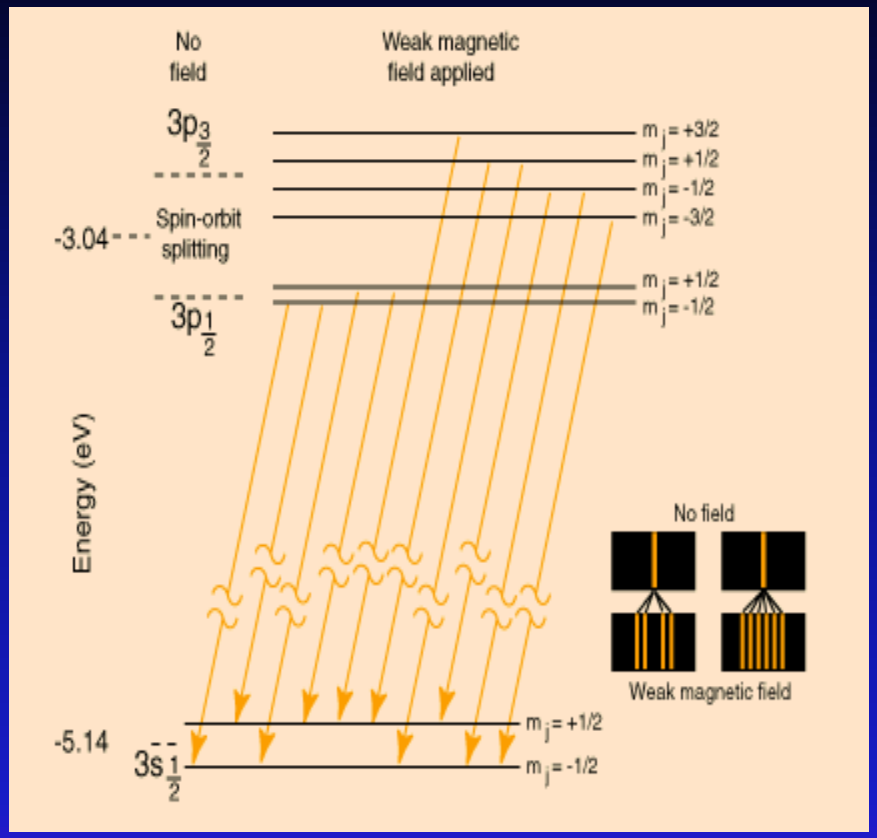
$$\Delta E = (m_l + g_s m_s)\mu_B B$$

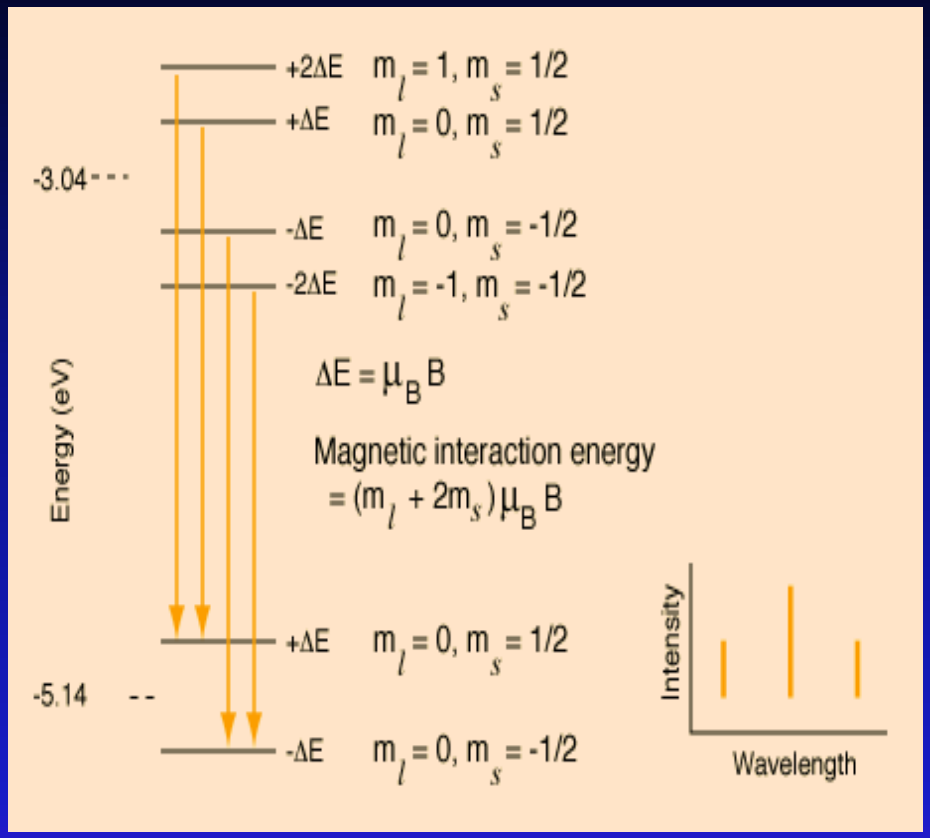
Termschema



Aufspaltung durch LS-Kopplung, anomalem Zeeman-Effekt und bei stärk
Kopplung von *L* und *S*.

Bei Paschen-Back: Spektrum = Triplet, wie bei normalem Zeeman-Effekt





Auswahlregeln für optische Übergänge: $\Delta m_L = 0, \pm 1$

$\Delta m_S = 0$

$\Rightarrow$ Spektrum wird einfacher

Spektrum bei normalem und anomalem Zeeman-Effekt

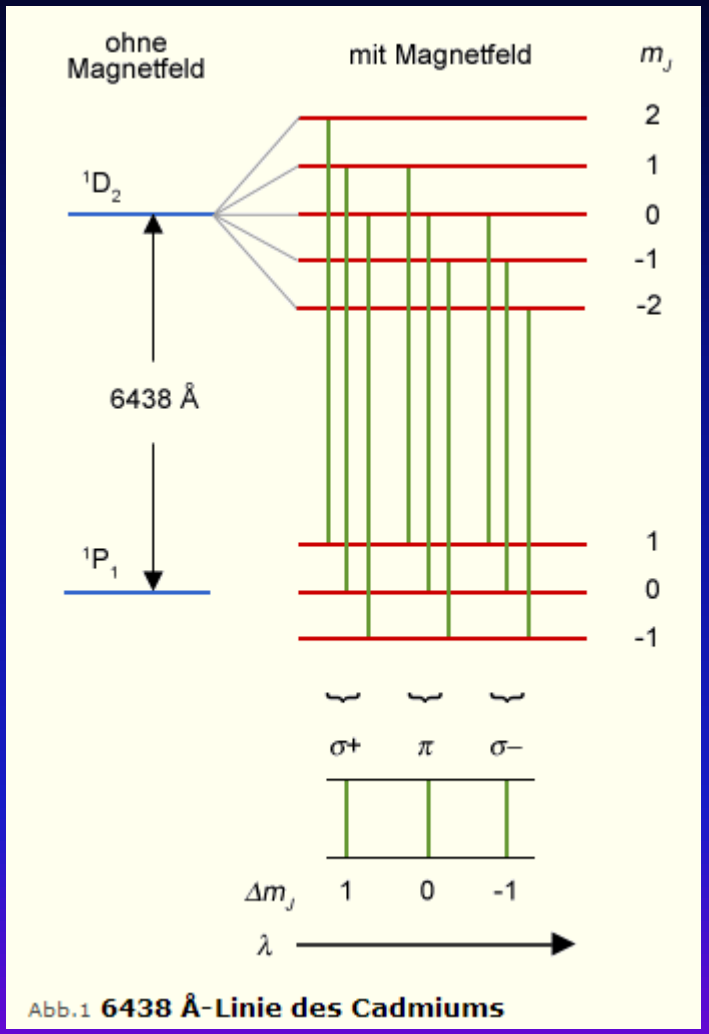


Abb.1 6438 Å-Linie des Cadmiums

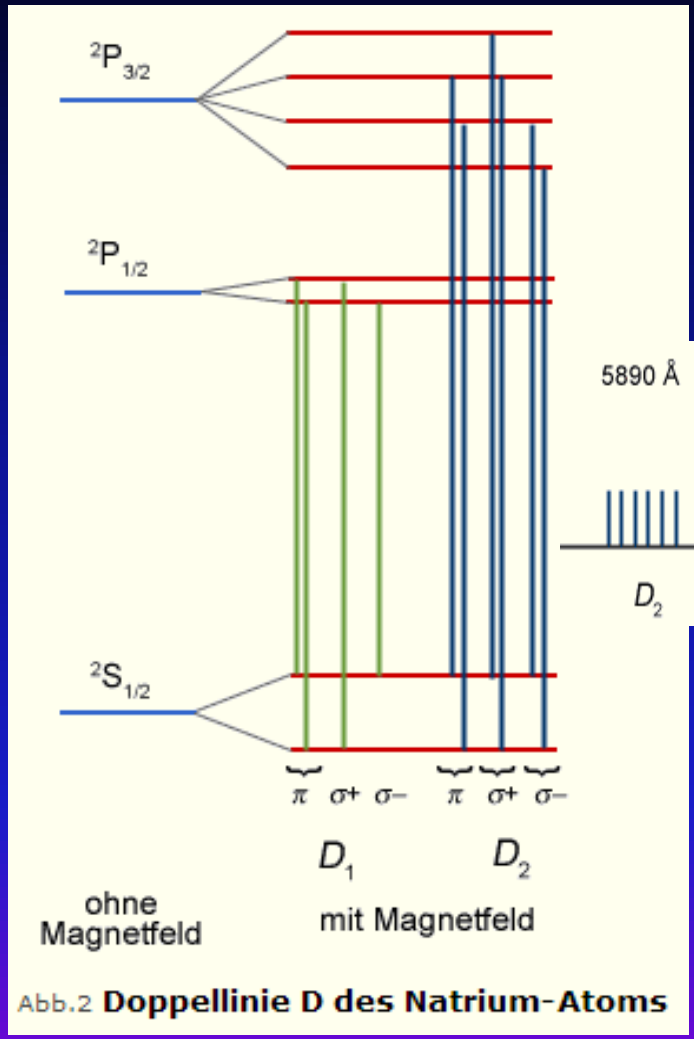
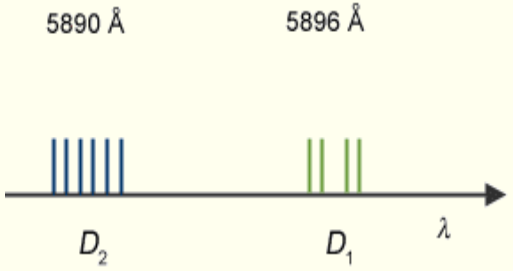


Abb.2 Doppellinie D des Natrium-Atoms

Notation der Niveaus: $^{2S+1}L_J$



Normaler Zeff. mit S=0

Anomaler Zeff. mit S=1/2

Zusammenfassung der Feinstruktur durch Spin-Bahnkopplung

1. für s-Terme gilt : $\vec{l} = 0 \rightarrow \vec{j} = \vec{s} \rightarrow V_{L,s} = 0$

2. Niveaus mit größeren QZ j sind energetisch höher

3. $V_{L,s} \propto Z^4 \rightarrow$daher ist $V_{L,s}{}^6$ sehr klein beim Wasserstoff $\Delta E \approx 0,33^{-1} cm \approx$
$(mit\, E = \vec{\nu} hc, \vec{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = Wellenzahl) \approx 4,10^{-5} eV\ bei\ H_\alpha$, 1eV =8066 cm^{-1}

4. Bei Alkali-Atomen ist $V_{L,s}$ jedoch sichtbar :
$\Delta E = 17,2^{-1} cm = 2 \cdot 10^{-3} eV = 6$Åbei Na-D-Linien

Quantenzahlen bei der Spin-Bahn-Kopplung

$$E_{n,l,s} = E_n + \Delta E_{LS} = E_n + \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle$$

Durch die Kopplung von **L** und **S** zu **J** sind aber die Projektionen von **L** und **S** auf die z-Achse nicht mehr fest und somit L_z und S_z keine Erhaltungsgrößen mehr. Im freien Atom verlieren also **S** und **L** ihre Bedeutung, da sie um **J** präzedieren und somit nicht mehr stationär sind. Das Drehimpulsverhalten wird durch **J** mit seinen Quantenzahlen j und m_j bestimmt.

Damit ergibt sich ein neuer Satz von Quantenzahlen n, j, m_j, s, l (Quantenzahlen bei Spin-Bahn-Kopplung)

Zusammenfassung der Feinstruktur durch Spin-Bahnkopplung

Da die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms exakt bestimmt ist, ist eine exakte Berechnung der Feinstruktur erlaubt.

$$E_{n,l,j} = E_{n,l} + \underline{E_{rel.} + E_{l,s}}$$

Vollständige Berechnung von Dirac:

$$E_{FS} = -\frac{E_n \alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right) Z^2$$

$$\left[\left(\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137}\right)\right]$$

Dies entspricht der Sommerfeldschen Berechnung von $E_{rel.}$, wenn man l durch j ersetzt.

Bemerkenswert:

$$E_{rel} = abh.\ von\ \ l$$
$$E_{l,s} = abh.\ von\ \ j,l,s$$
$$E_{FS}^{Dirac} = abh.\ von\ \ j$$

Vollständiges Termschema des H-Atoms

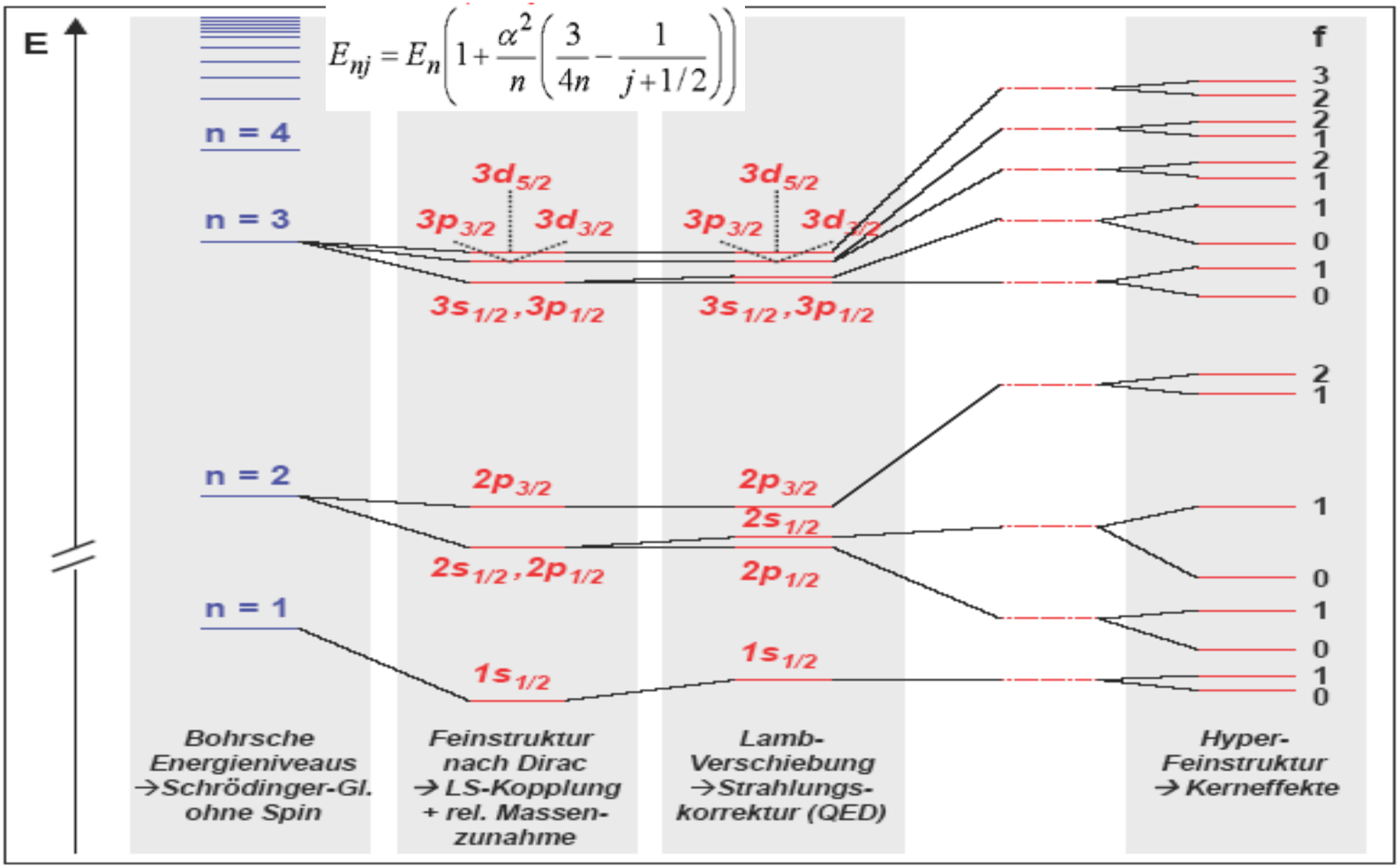


Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

LS-Kopplung bei mehreren Elektronen

Die Spin-Bahn-Kopplung einzelner Elektronen wird aufgebrochen bei mehreren Elektronen, wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung klein ist. vor allem bei kleinen Kernladungszahlen bis etwa Kohlenstoff, weil $V_{LS} \propto Z^4$

Stattdessen koppeln die Bahndrehimpulse und Spindrehimpulse der einzelnen Elektronen zu Gesamtdrehimpulse : $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ und $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$

L und S koppeln zum Gesamtdrehimpuls : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Gelegentlich wird die LS-Kopplung nach den Physikern Henry Norris Russell und Frederick Albert Saunders mit Russell-Saunders-Kopplung bezeichnet.

jj-Kopplung bei vielen Elektronen

Bei schweren Kernen ist die Spin-Bahn Wechselwirkung groß, weil $V_{LS} \propto Z^4$

Für jedes einzelne Elektron gilt dann: $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$

Die koppeln zum Gesamtdrehimpuls : $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$

Diese jj-Kopplung dominiert bei schweren Atomen mit großen Ladungszahlen Z (z. B. bei Blei) . Bei leichten Atomen hat man die LS-Kopplung.
Bei den dazwischen liegenden Atomen liegen Mischformen vor.

Zum Mitnehmen

Spin-Bahn Kopplung: der Spin richtet sich im Magnetfeld der Bahnbewegung. Die zwei Ausrichtungen des Spins ⇒ Dubletts in den Spektren, z.B. bei Na D-Linien.

Paschen-Back: externe Magnetfeld überwiegt und Spins richten sich im externen statt internen Magnetfeld. Anomaler Zeeman-Effekt wird normaler Zeeman-Effekt.

Mehrere Elektronen, leichte Atome (Z<6):
Spin-Bahn-Kopplungsenergie $\propto Z^4$. Daher wird die Spin-Bahnkopplung der einzelnen Elektronen bei leichten Atomen aufgebrochen und es gilt:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \text{ und } \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \qquad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Mehrere Elektronen, schwere Atome: Spin-Bah-Kopplungen der einzelnen Elektronen stark und es gibt jj-Kopplungen:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \qquad \vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

VL 15

VL13. Spin-Bahn-Kopplung (II)

- 13.1. Landé-Faktor (Einstein-deHaas Effekt)
- 13.2. Berechnung des Landé-Faktors
- 13.3. Anomaler Zeeman-Effekt

VL14. Spin-Bahn-Kopplung (III)

- 14.1. Spin-Bahn-Kopplung
- 14.2. Paschen-Back Effekt

VL15. Wasserstoffspektrum

- 15.1. Lamb Shift
- 15.2 Hyperfeinstruktur

Vorlesung 14:

Roter Faden:

Lamb-Retherford Verschiebung
Hyperfeinstruktur

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Siehe auch: Demtröder, Experimentalphysik 3, Springerverlag

Und http://www.ipf.uni-stuttgart.de/lehre/online-skript/f30_11.html

Vollständiges Termschema des H-Atoms

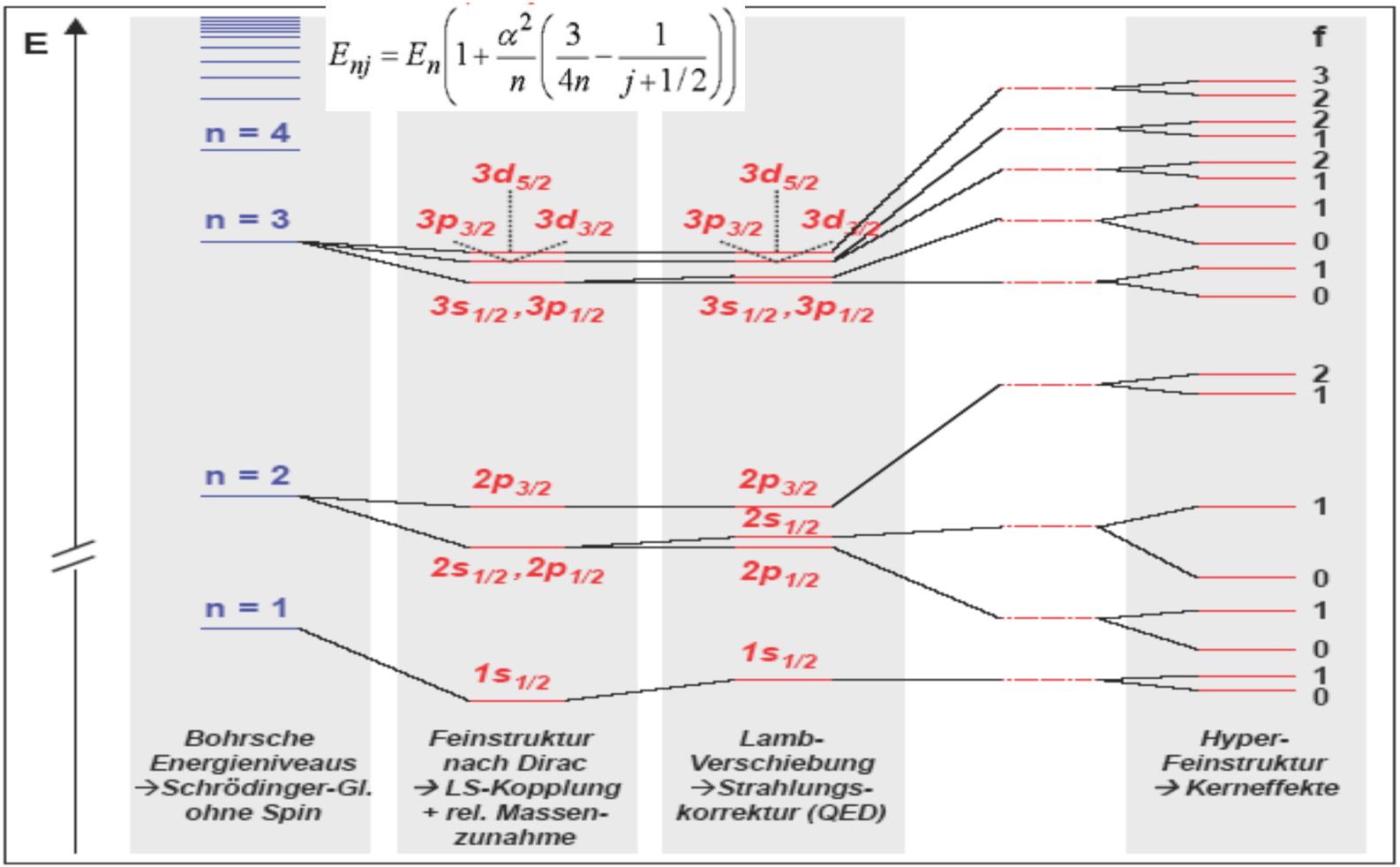


Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

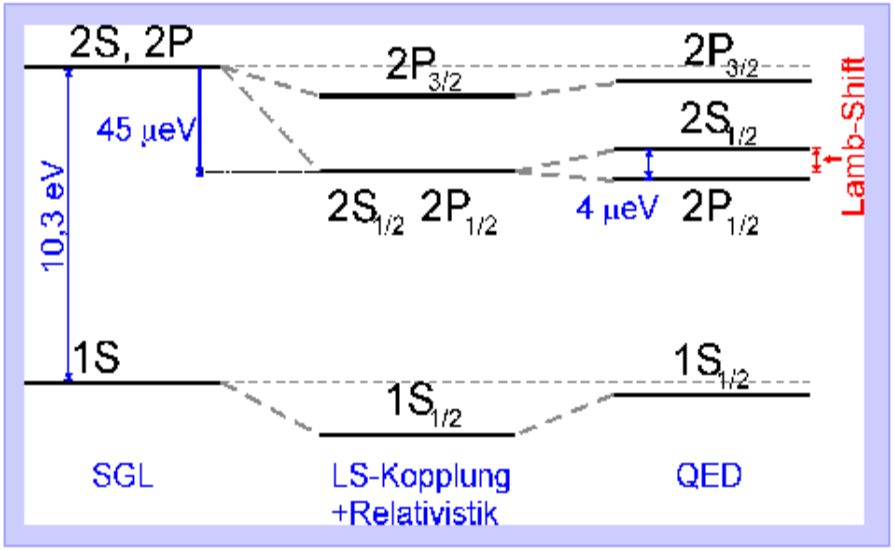
Relativ. Korrekturen und Lamb-Shift

Weitere Korrekturen sind folge der relativistischen Massezunahme. Aus der relativistischen quantenmechanischen Dirac-Gleichung folgt für die Feinstrukturaufspaltung

$$E_{nj} = E_n\left(1+\frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{3}{4n}-\frac{1}{j+1/2}\right)\right)$$

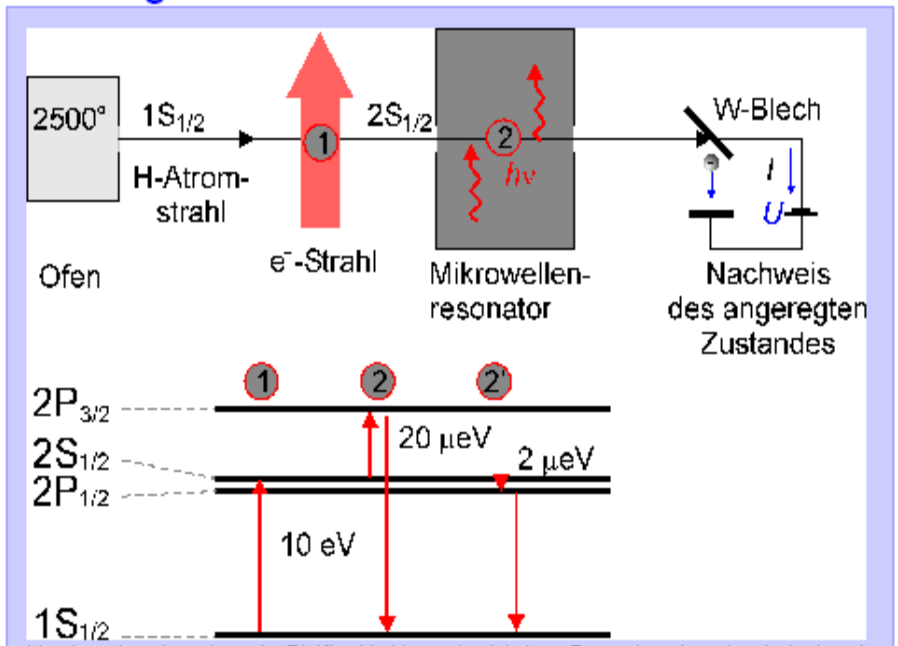
mit der Sommerfeld-Feinstrukturkonstanten

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$



Weitere Korrekturen aus der Quantenelektrodynamik (QED): Elektron emittiert und absorbiert im Vakuum ständig Photonen und hat so für kurze Zeit eine veränderte kinetische Energie ($\Delta E \Delta t \geq \hbar$).

Messung der Lamb-Shift 1950



Nachweis des Lamb-Shift: H-Atomstrahl im Grundzustand wird durch Elektronen angeregt. Rückübergang istwegen $\Delta l = 0$ verboten. Als Nachweis wird beim Auftreffen auf Wolframblech durch Anregungsenergie ein Elektron ausgelöst. Im Mikrowellenresonator wird je nach Frequenz Übergang nach $2P_{3/2}$ (10 GHz) oder $2P_{1/2}$ (1 GHz) induziert. Wegen $\Delta l = 1$ geht das H-Atom sofort in Grundzustand über, was durch eine Reduktion des Stromes I nachgewiesen wird.

Lamb-Retherford-Experiment

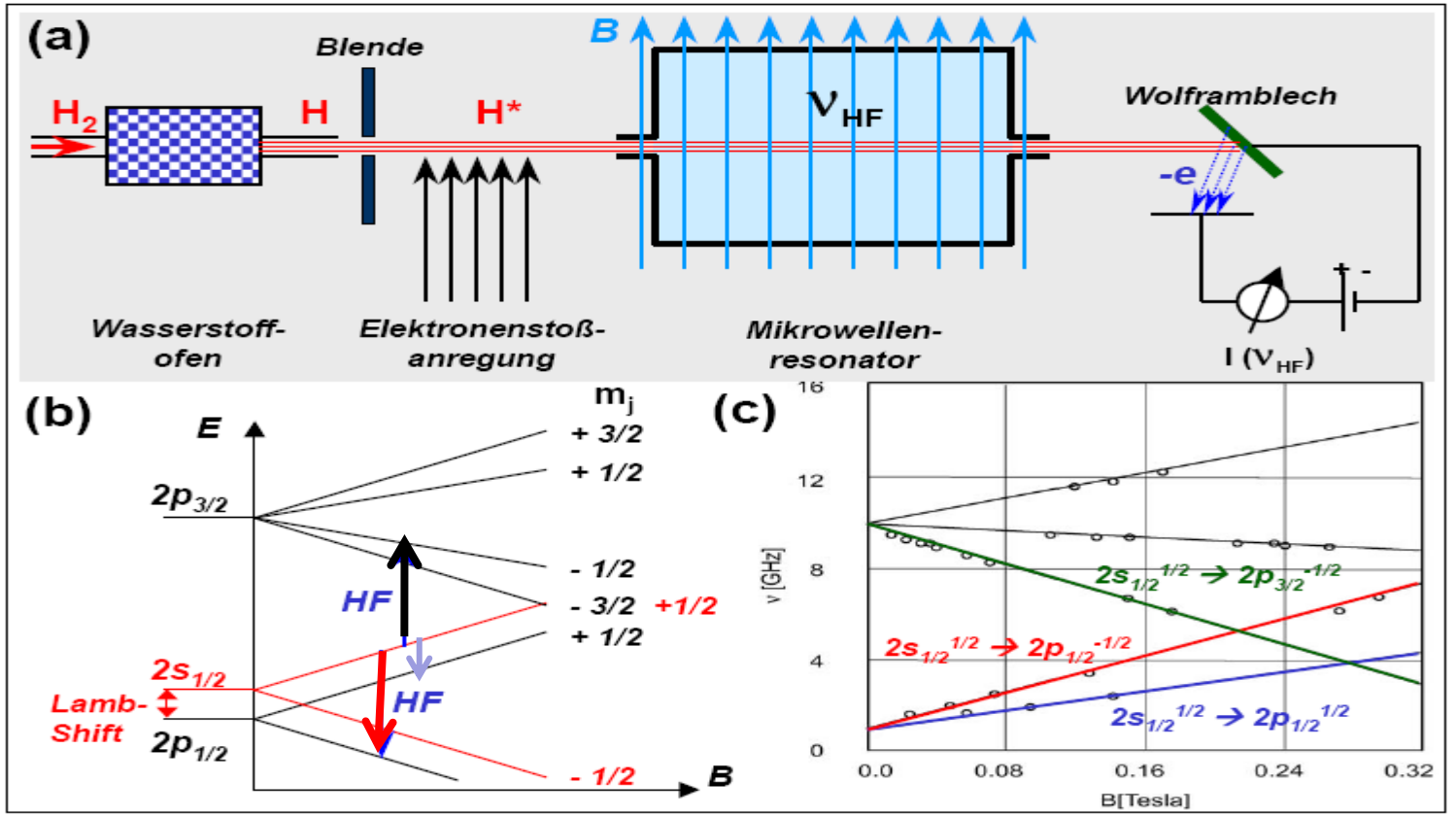


Abbildung 4.7: (a) Lamb-Retherford-Experiment. (b) Zeeman-Aufspaltung der $2s_{1/2}$-, $2p_{1/2}$- und $2p_{3/2}$-Niveaus und ihre Ausnutzung zur Messung der Lamb-Shift. (c) Originaldaten von Lamb und Retherford (Phys. Rev. **79**, 549 (1950)) zur Bestimmung der Niveauverschiebung als Funktion des Magnetfelds im $2s/2p$-System des Wasserstoffs. Die Punkte stellen die Messdaten dar, durchgezogene Linien entsprechen theoretischen Vorhersagen der Dirac-Theorie, wobei die Lamb-Verschiebung zusätzlich berücksichtigt wird. Man stellt fest, dass sich die Linien schon bei relativ schwachen Magnetfeldern kreuzen. Eine klare Trennung von Spin-Bahn-Kopplung und Zeeman-Effekt (siehe Abschnitt 4.6 und 4.7) ist nicht mehr möglich.

Lamb-Shift

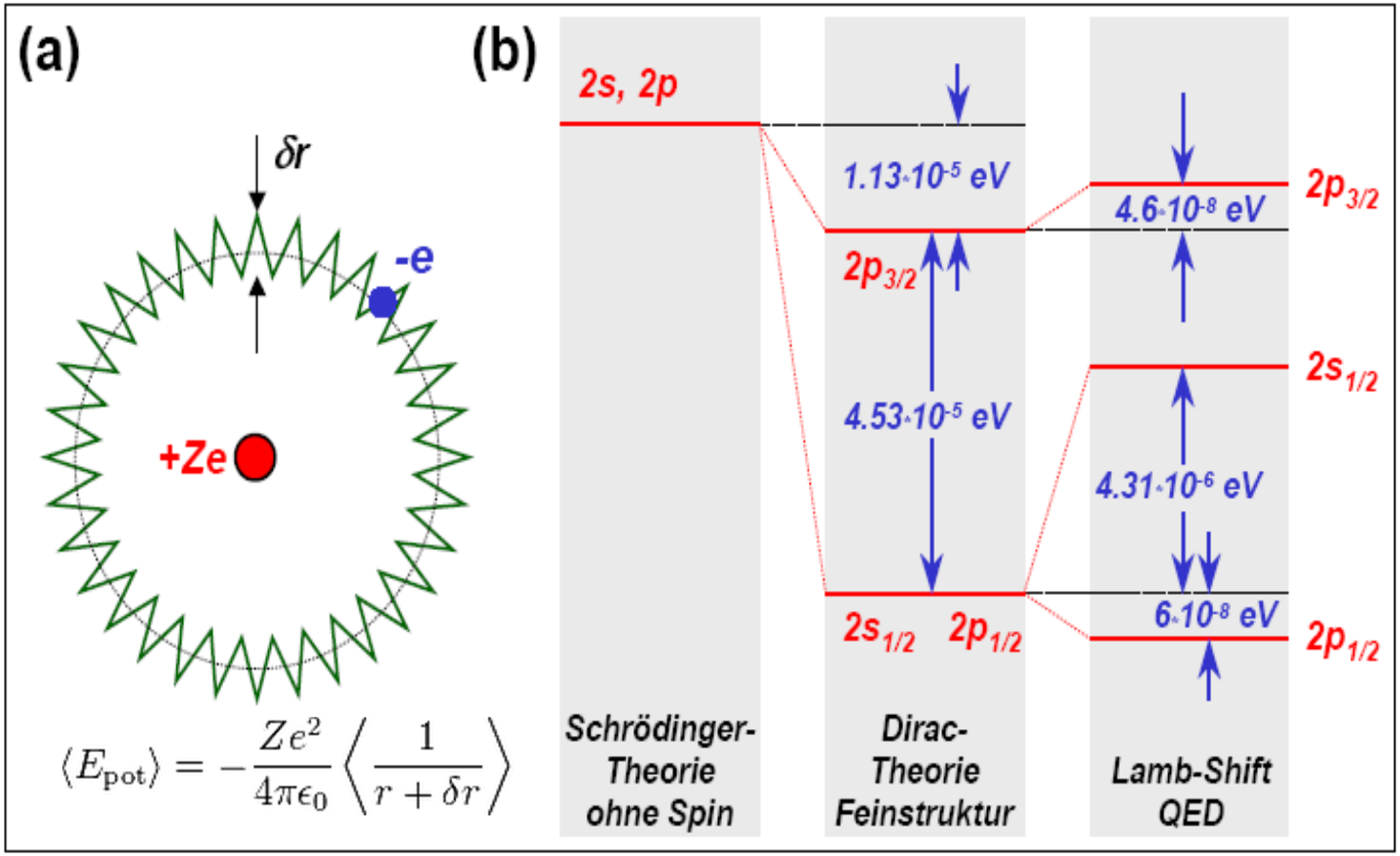


Abbildung 4.6: (a) Zur Veranschaulichung der Zitterbewegung eines Elektrons aufgrund der Emission und Absorption von virtuellen Photonen. (b) Feinstruktur und Lamb-Verschiebung beim Wasserstoffniveau mit $n = 2$.

QED Formel für Lamb-Shift

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r+\delta r} \right\rangle .$$

The Lamb shift itself is given by

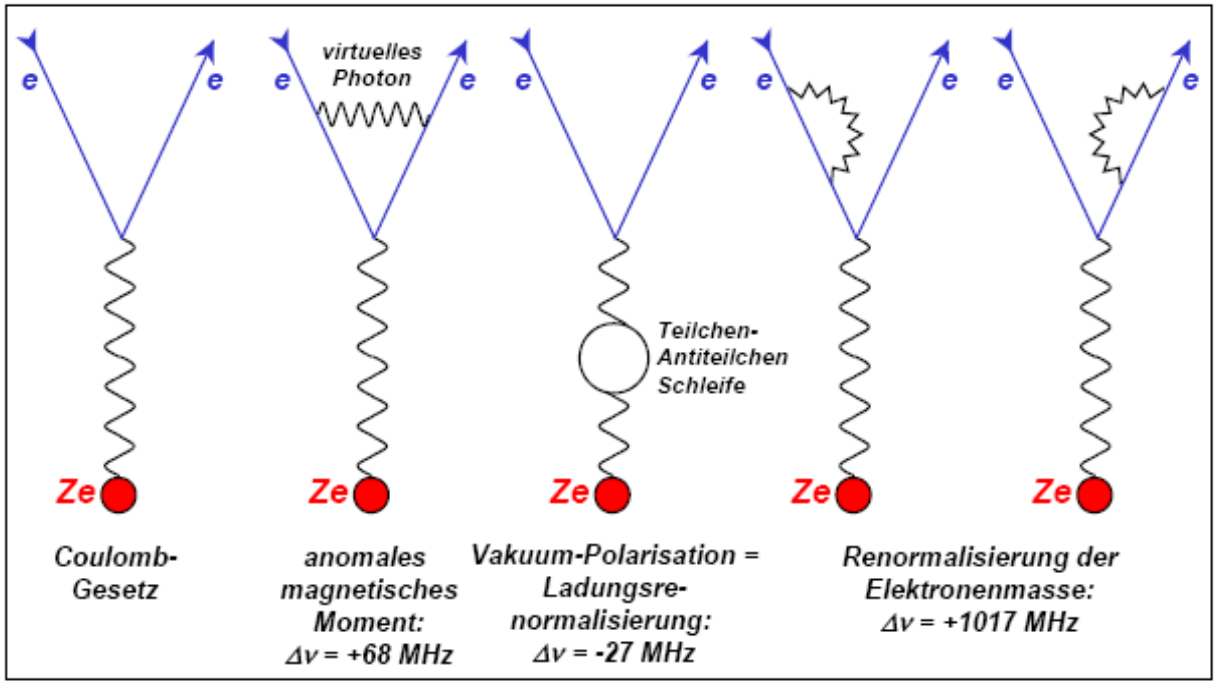
$$\Delta E_{\text{Lamb}} = \alpha^5 m_e c^2 \frac{k(n,0)}{4n^3} \text{ for } \ell = 0$$

with $k(n,0)$ around 13 varying slightly with n, and

$$\Delta E_{\text{Lamb}} = \alpha^5 m_e c^2 \frac{1}{4n^3} \left[k(n,\ell) \pm \frac{1}{\pi(j+\frac{1}{2})(\ell+\frac{1}{2})} \right] \text{ for } \ell \neq 0$$

with $k(n,\ell)$ a small number (< 0.05).

Lamb-Shift durch QED Korrekturen höherer Ordnung



Lamb-Shift kann genau berechnet werden in der QED und ist daher ein wichtiger Test für die QED

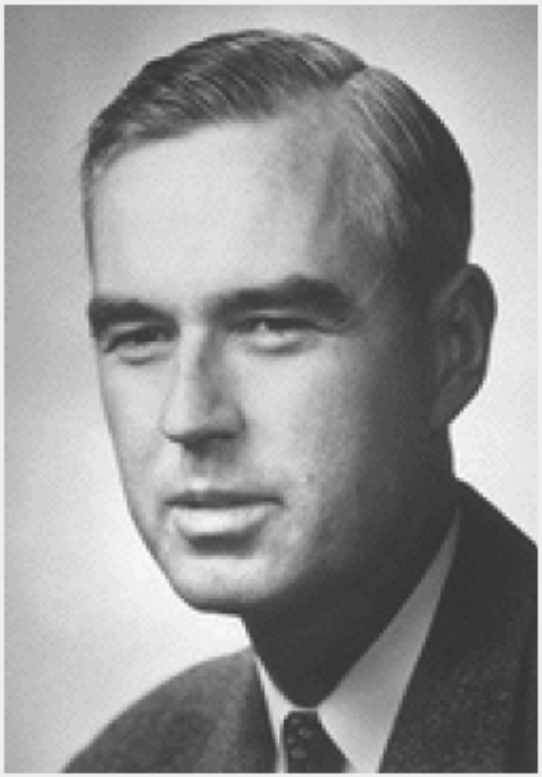
Abbildung 4.5: Feynman-Diagramme, die zur Streuung eines Elektrons an einer statischen Ladung beitragen. Das linke Diagramm entspricht dem uns vertrauten Coulomb-Gesetz. Die weiteren Diagramme sind von der Ordnung α^2 und ziehen eine Renormalisierung des magnetischen Moments, der Ladung und der Masse nach sich. Die Frequenzangaben zu den Diagrammen beziehen sich auf den jeweiligen Beitrag zur Verschiebung des $2s_{1/2}$- gegenüber dem $2p_{1/2}$-Niveau. Die Lamb-Verschiebung kann experimentell auf 0.1 MHz genau vermessen werden. Dies erlaubt es, die Beiträge der einzelnen Diagramme getrennt zu verifizieren. Dabei werden Diagramme höherer als der gezeigten Ordnung (2-Schleifen-Beiträge) von Bedeutung. Die eigentliche Grenze bei der theoretischen Vorhersage des Termschemas stellt der nicht exakt behandelbare Einfluss der Protonenstruktur auf die Elektronenfrequenzen dar.

Nobelpreis Lamb

Willis Eugene Lamb (geb. 1913), Nobelpreis für Physik 1955:

Willis Eugene Lamb wurde am 12. Juli 1913 in Los Angeles geboren.
Er begann 1930 sein Studium an der University of California at Berkeley und erhielt dort 1934 den Bachelor of Science in Chemie. Im Jahr 1938 erhielt er an der gleichen Universität seinen Doktortitel. Seine Doktorarbeit über die Analyse der elektromagnetischen Eigenschaften von Kernsystemen wurde von J.R. Oppenheimer betreut.
Nach seiner Doktorarbeit ging er an die Columbia University und wurde dort 1945 Assistant Professor, 1947 Associate Professor und 1948 schließlich Full Professor. Von 1943 bis 1951 war er auch mit dem Columbia Radiation Laboratory assoziiert, wo er seine mit dem Nobelpreis ausgezeichneten Arbeiten machte. 1951 ging er an die Stanford University als Professor für Physik. Von 1953-1954 war er Morris Loeb Lecturer an der Harvard University. Von 1956 bis 1962 war er Fellow of New College and Wykeham Professor of Physics an der University of Oxford, England. 1962 wurde er Henry Ford II Professor of Physics an der Yale University, New Haven, Conn.

Im Jahr 1953 erhielt er den Rumford Premium der American Academy of Arts and Sciences. Die University of Pennsylvania verlieh ihm einen Ehrendoktor im Jahr 1954. Er erhielt ferner 1955 den Research Corporation Award. Er ist Mitglied in einer Zahl von National Academy of Sciences und Fellow der American Physical Society.



Aufhebung der Entartung bei der Wasserstoff Balmer-Linie Hα

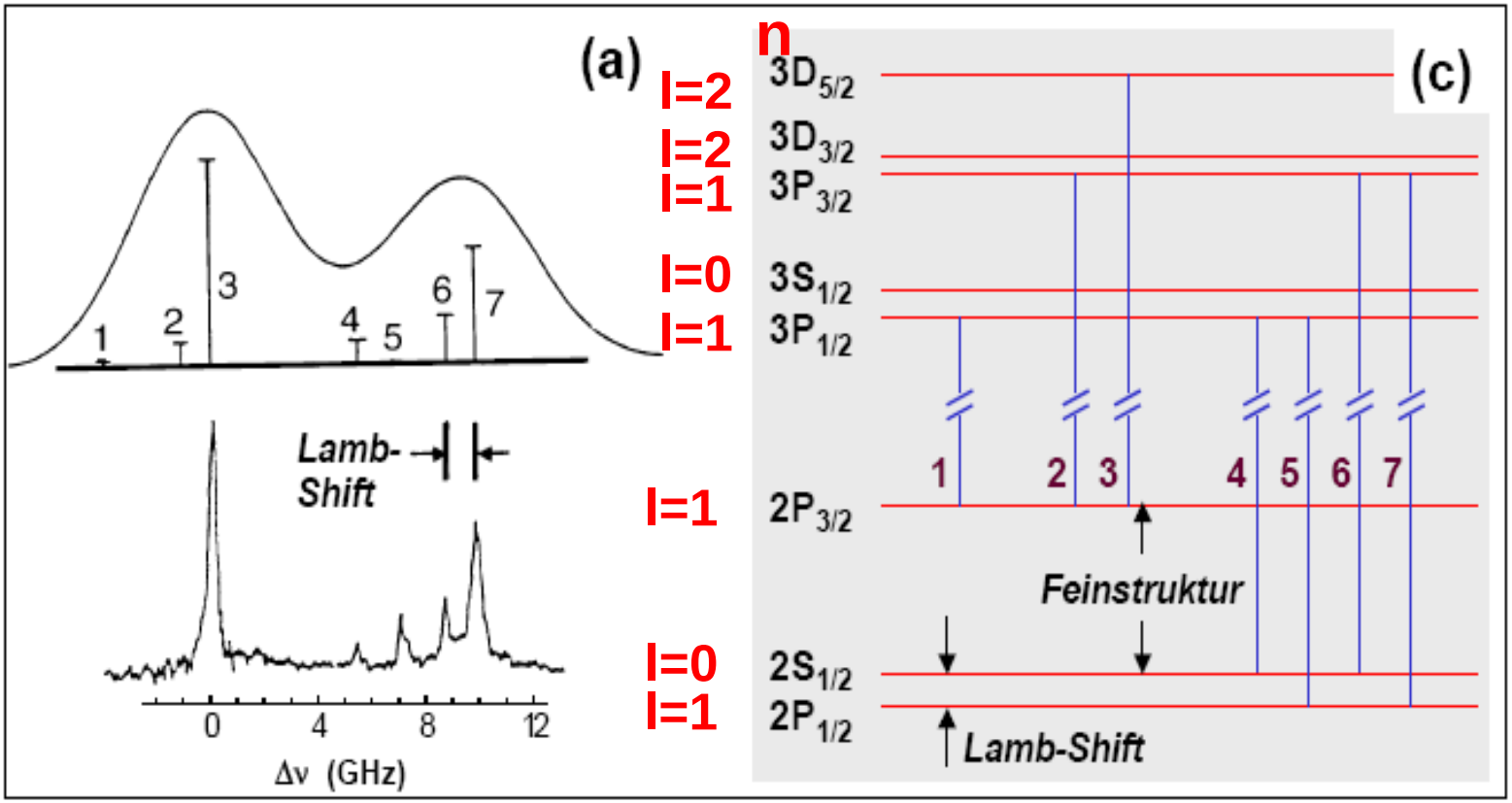


Abbildung 4.1: Feinstruktur der Balmer-Linie H_α gemessen mit (a) hochauflösender Spektroskopie und (b) mit höchstauflösender Laser-Spektroskopie. (c) Verfeinertes Termschema des Wasserstoffs. Die erlaubten Übergänge werden durch die Auswahlregeln bestimmt, die wir erst später diskutieren werden.

15.2 Hyperfeinstruktur

Wir müssen jetzt die Wechselwirkung des Gesamtdrehimpulses **J** des Hüllenelektrons mit dem Kernspin **I** betrachten. Diese Wechselwirkung besteht aus zwei Beiträgen, die zur Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus der Elektronenhülle führt:

- Die Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit dem durch das Elektron am Kernort erzeugten Magnetfeld (Zeeman-Effekt des Kernmomentes im atomaren Magnetfeld).
- Die Wechselwirkung des elektronischen magnetischen Moments mit dem vom Kernmoment erzeugten Magnetfeld.

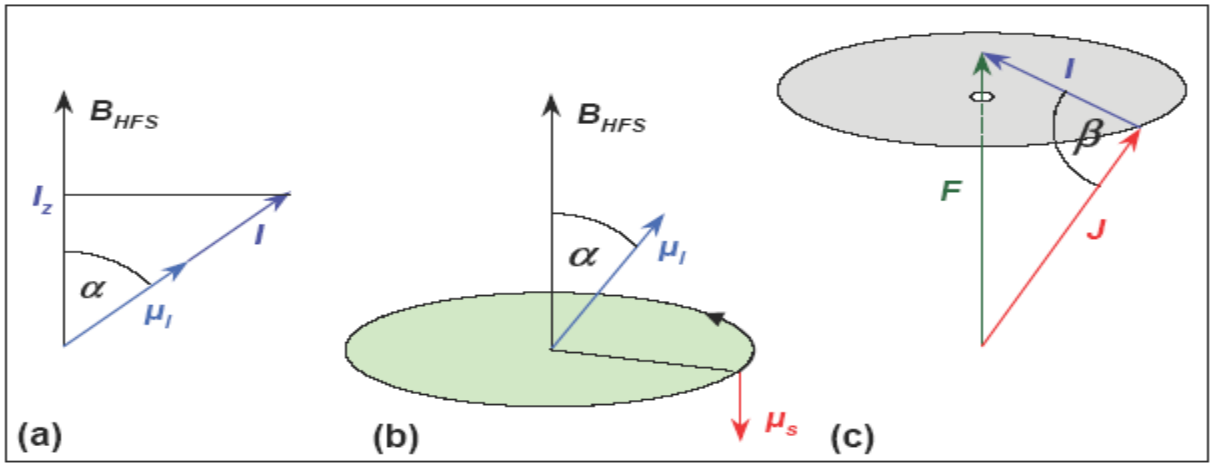


Abbildung 4.9: Zur Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Kernmoment μ_I und dem Magnetfeld $\mathbf{B}_{\mathrm{HFS}}$, das (a) durch die Bahnbewegung des Elektrons und (b) durch das magnetische Spinmoment μ_s des Elektrons am Kernort erzeugt wird. (c) Kopplung des Gesamtdrehimpulses **J** des Elektrons und des Kernspins **I** zum raumfesten Gesamtdrehimpuls des Atoms $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{S}$.

Kernmoment im Magnetfeld der Elektrons

Das Kernmoment μ_i hat in dem vom Elektron mit Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ am Kernort erzeugten *Hyperfeinfeld* $\mathbf{B}_{\mathrm{HFS}}$ (siehe Abb. 4.9) die Zusatzenergie

$$\Delta E_{\mathrm{HFS}} = -\mu_i \cdot \mathbf{B}_{\mathrm{HFS}} = -|\mu_i||\mathbf{B}_{\mathrm{HFS}}| \cos(\sphericalangle(\mathbf{J},\mathbf{I})) \ . \qquad (4.5.5)$$

Man führt nun, wie bei der Kopplung von **L** und **S** zu **J**, den Gesamtdrehimpuls von Kern und Elektronenhülle als Vektorsumme

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} \qquad |\mathbf{F}| = \sqrt{f(f+1)}\,\hbar \qquad F_z = m_f \hbar$$

$$f = j \pm i \qquad m_f = -f, -(f-1), \ldots (f-1), f \qquad (4.5.6)$$

$$\cos(\sphericalangle(\mathbf{J},\mathbf{I})) = \frac{\mathbf{J}\cdot\mathbf{I}}{|\mathbf{J}||\mathbf{I}|} = \frac{1}{2}\frac{f(f+1)-j(j+1)-i(i+1)}{\sqrt{j(j+1)}\,\sqrt{i(i+1)}}$$

Cosinussatz: $F^2=J^2+I^2-2J.I$

Mit $|\mu_i| = g_i \mu_K \sqrt{i(i+1)}$ beträgt die Hyperfeinenergie des Wasserstoffatoms dann

$$\Delta E_{\mathrm{HFS}} = \frac{A}{2}\left[f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)\right]$$

$$A = \frac{g_i \mu_K B_{\mathrm{HFS}}}{\sqrt{j(j+1)}}$$

Hyperfeinstruktur

Für das Wasserstoffatom im Grundzustand ist $i = 1/2$ und $j = 1/2$ und damit $f = 0$ oder $f = 1$. Damit erhält man die Hyperfeinaufspaltung (siehe Abb. 4.10)

$$E_{\mathrm{HFS}} = E_{n,l,j} + \frac{A}{2}\left[f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)\right]$$

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{HFS}}(f=0) &= E_{1,0,1/2} - \frac{3A}{4} \\ E_{\mathrm{HFS}}(f=1) &= E_{1,0,1/2} + \frac{A}{4} \end{aligned} \qquad (4.5.15)$$

F=J+I=½+½=1 (Ortho-Wasserstoff)

F=J+I=½-½=0 (Para-Wasserstoff)

Das Hyperfeinfeld $\mathbf{B}_{\mathrm{HFS}}$ am Ort $\mathbf{r} = 0$ des Kerns hängt außer vom Drehimpuls $\mathbf{J}$ des Elektrons von seiner räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Diese wird durch das Absolutquadrat der Wellenfunktion $|\Psi_{n,l}|^2$ bestimmt. Für s-Zustände erhält man

$$A = \frac{2}{3}\mu_0 g_I \mu_B g_I \mu_K |\Psi_n(r=0)|^2.$$

Der Grundzustand $1s_{1/2}$ des Wasserstoffatoms spaltet in die Terme $f = 0$ und $f = 1$ auf. In einem kleinen Magnetfeld (das Magnetfeld muss so klein sein, dass die Kopplung von $\mathbf{J}$ und $\mathbf{I}$ zu $\mathbf{F}$ erhalten bleibt: anomaler Zeeman-Effekt, siehe Abschnitt 4.6) bleibt der $f = 0$ Zustand ungestört, da nur $m_f = 0$ erlaubt ist, während der $f = 1$ Zustand eine Zeeman-Aufspaltung in drei Terme zeigt ($m_f = 0, \pm 1$). Man spricht daher vom *Singulett-* ($f = 0$) oder *Parawasserstoff* und *Triplett-* ($f = 1$) oder *Orthowasser-*

Hyperfeinstruktur, 21cm Linie des Wasserstoffs

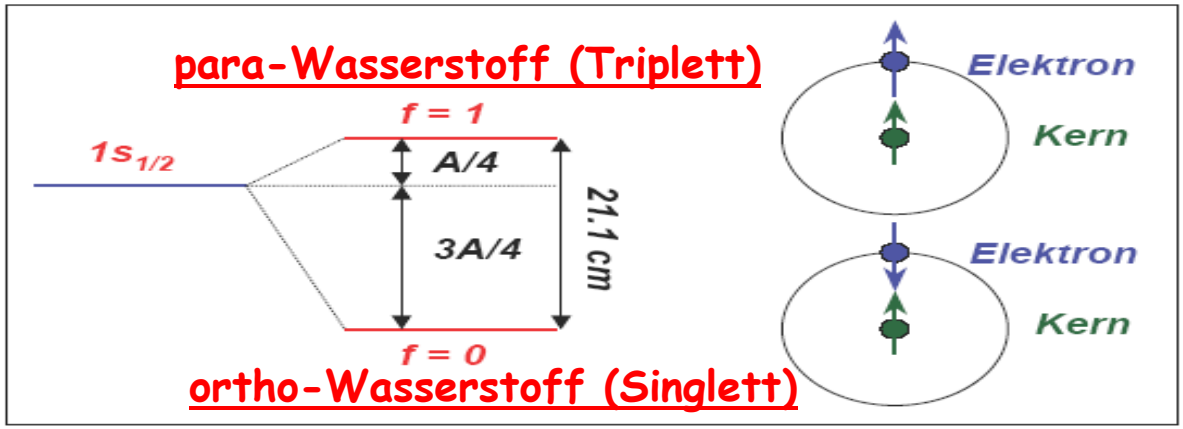


Abbildung 4.10: Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundzustandes im Wasserstoffatom.

Beim Übergang zwischen dem Triplett- und dem Singulett-Zustand wird Strahlung der Frequenz $\nu_H = 1.42\,\text{GHz}$ bzw. der Wellenlänge $\lambda_H = 21.1\,\text{cm}$ ausgesandt, die im Mikrowellenbereich liegt. Beim Aussenden der Strahlung muss der Spin des Elektron gekippt werden, man spricht deshalb von einem Spin-Flip-Übergang. Gemäß den allgemeinen Auswahlregeln für Dipolstrahlung, auf die wir später noch zu sprechen kommen, sind Spin-Flip-Übergänge verboten. Das heißt, die Übergangswahrscheinlichkeit bei Strahlungsemission ist nur über höhere Momente möglich und daher sehr klein. Im Labor kann man deshalb diesen Übergang kaum beobachten, da die Abregung eher durch Stoß stattfindet. Da aber im Weltraum im interstellaren Gas große Mengen an atomarem Wasserstoff vorliegen, wird trotzdem die 21 cm Linie in genügender Intensität ausgesendet, um sie auf der Erde mit empfindlichen Antennen beobachten zu können.[13] Die Untersuchung der 21 cm Linie spielt in der *Radioastronomie* eine wichtige Rolle, weil ihre Untersuchung Auskunft über die Dichteverteilung, Geschwindigkeiten und Temperatur von Wasserstoffatomen im Universum gibt.

Zusammenfassung Hyperfeinstruktur

Hyperfeinstruktur: Aufspaltung der Energieniveaus eines Atomes aufgrund der Kopplung des magnetischen Kernmomentes mit dem von den Elektronen der Atomhülle am Kernort erzeugten Magnetfeld .

Die Kopplung bewirkt, dass der Gesamtdrehimpuls des Atoms F, der die Summe des Hüllendrehimpulses J und des Kernspins I ist, gequantelt ist:

$$\vec{F}=\vec{J}+\vec{I} \quad \text{mit} \quad \vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$$

Die Quantenzahl F ist halb- (Fermi-Dirac-Statistik) oder ganzzahlig (Bose-Einstein-Statistik) und kann die Werte $\{J+I,\ldots,|J-I|\}$ **annehmen.**

J und I sind die Quantenzahlen des Hüllendrehimpulses und des Kerndrehimpulses.

Die Wechselwirkung ist ähnlich wie bei der Spin-Bahn-Kopplung:

$$V_{\mathrm{HFS}} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_J = \frac{g_I \mu_{\mathrm{K}} B_J [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]}{2\sqrt{J(J+1)}}$$

$$\vec{\mu}_I = \frac{g_I \mu_{\mathrm{K}}}{\hbar} \vec{I}$$

$$\Delta E_{\mathrm{HFS}} = \frac{A}{2}(F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) \quad \text{mit} \quad \Delta E_{F+1} - \Delta E_F = A(F+1)$$

$$A = \frac{g_I \mu_K B_J}{\sqrt{j(j+1)}}$$

Zusammenfassung Hyperfeinstruktur

Bei extremer Auflösung ist jede Feinstrukturkomponente aufgespalten.

Grund: Ausrichtung des Kernspins *I* im Magnetfeld der Elektronen.

$$\left|\vec{I}\right| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$

Gesamtdrehimpuls des Atoms

$$\left|\vec{F}\right| = \left|\vec{I}+\vec{J}\right| = \sqrt{F(F+1)}\hbar$$

mit $F=j+I, j+I-1 \ldots j-I$

Damit ist ein magnetisches Kernmoment verbunden:

$$\mu_I = g_I \mu_k I$$

mit dem Kernmagneton

$$\mu_k = \frac{e}{2m_p}\hbar = \frac{m_e}{m_p}\mu_B = 5{,}0510^{-27}\,\mathrm{J/T}$$

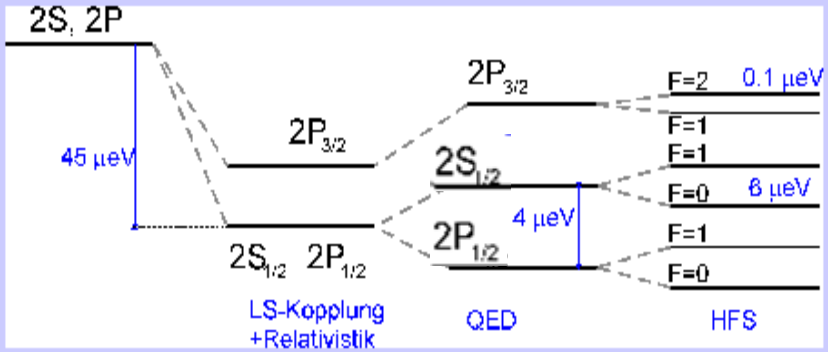
Die aus der Wechselwirkung mit dem inneren Magnetfeld resultierende Energieaufspaltung ist:

$$\Delta E \sim g_I \mu_k \frac{F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)}{\sqrt{j(j+1)}}$$

Beispiele für das Kernmagneton:

Kern	I	g_I
Proton	1/2	5,58
Neutron	1/2	-3,82
Kern	1	0,86
α - Teilchen	0	-

Termschema



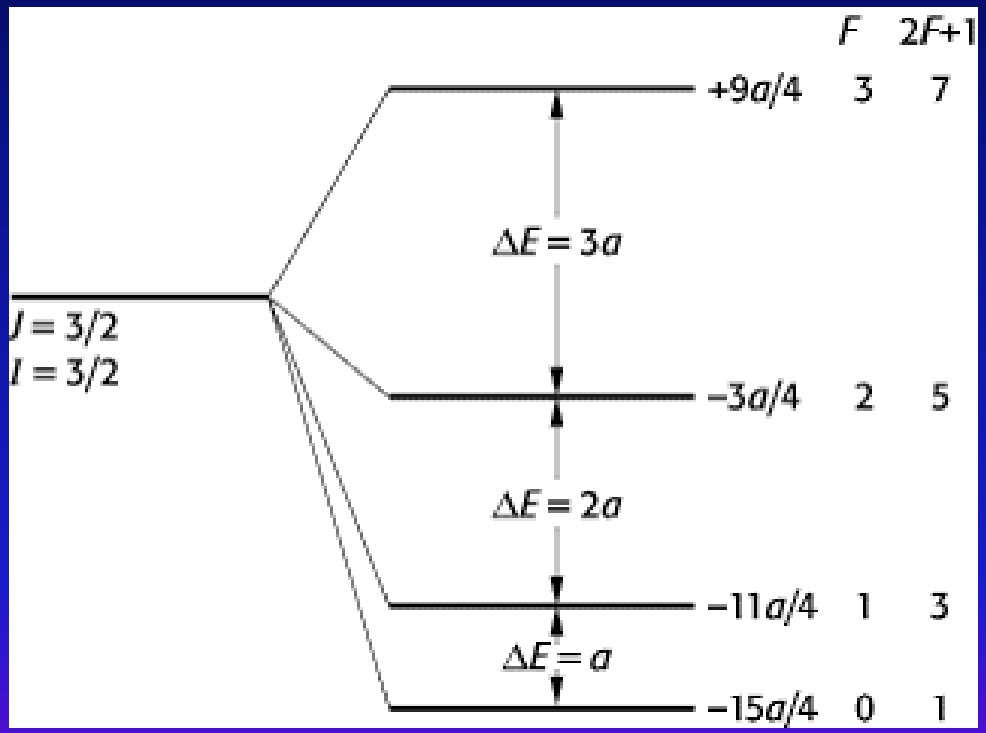
Die Abstände sind nicht maßstabsgetreu.

Neutron ungeladen, Daher trägt es nicht bei zum Bahnmagnetismus, nur Spinmagnetismus

Beispiel Hyperfeinstruktur

$$\Delta E \sim g_I \mu_k \frac{F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)}{\sqrt{j(j+1)}}$$

F=J+I, J+I-1,..J-I



½a . 3(3+1) - 3/2.5/2 - 3/2.5/2= 12-15/4-15/4= 9/4

½a . 2(2+1) - 3/2.5/2 - 3/2.5/2= 24/4-15/4-15/4 = -3a/4

½a . 1(1+1) - 3/2.5/2 - 3/2.5/2= 8/4-15/4-15/4 = -11a/4

½a . 0 - 3/2.5/2 - 3/2.5/2= 8/4-15/4-15/4 = -15a/4

$$V_{l,s} = \frac{a}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Zum Mitnehmen

Energieniveaus nur abhängig von Gesamtdrehimpuls-QZ j, wenn man sehr kleine höhere Ordung Korrekturen (Lamb-Shift) weglässt. Lamb-Shift verschiebt auch Niveaus mit gleichen QZ j.

Ursache: Strahlungskorrekturen der Quantenelektrodynamik QED. wie z.B. Photonemission und Reabsorbtion des Elektrons. Hierdurch entsteht eine Art "Zitterbewegung", wodurch das Elektron nahe am Kern weniger stark am Kern gebunden ist. Dadurch wird die Energie erhöht, weil das Elektron weniger tief im Potentialtopf sitzt.

Hyperfeinstruktur: Aufspaltung der Energieniveaus eines Atoms aufgrund der Kopplung des magnetischen Kernmomentes mit dem von den Elektronen der Atomhülle am Kernort erzeugten Magnetfeld .

VL 16

VL14. Spin-Bahn-Kopplung (III)

14.1. Spin-Bahn-Kopplung
14.2. Paschen-Back Effekt

VL15. Wasserstoffspektrum

15.1. Lamb Shift
15.2 Hyperfeinstruktur

VL16. Hyperfeinstruktur

16.1. Magnetische Resonanz
16.2. Kernspinresonanz
16.3 Elektronenspinresonanz

Vorlesung 16:

Roter Faden:

Magnetische Resonanz
Elektronspinresonanz (ESR)
Kernspinresonanz(NMR=Nuclear Magnetic Resonance)
Medical Imaging (Kernspintomographie)

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Siehe auch: Demtröder, Experimentalphysik 3, Springerverlag

Vollständiges Termschema des H-Atoms

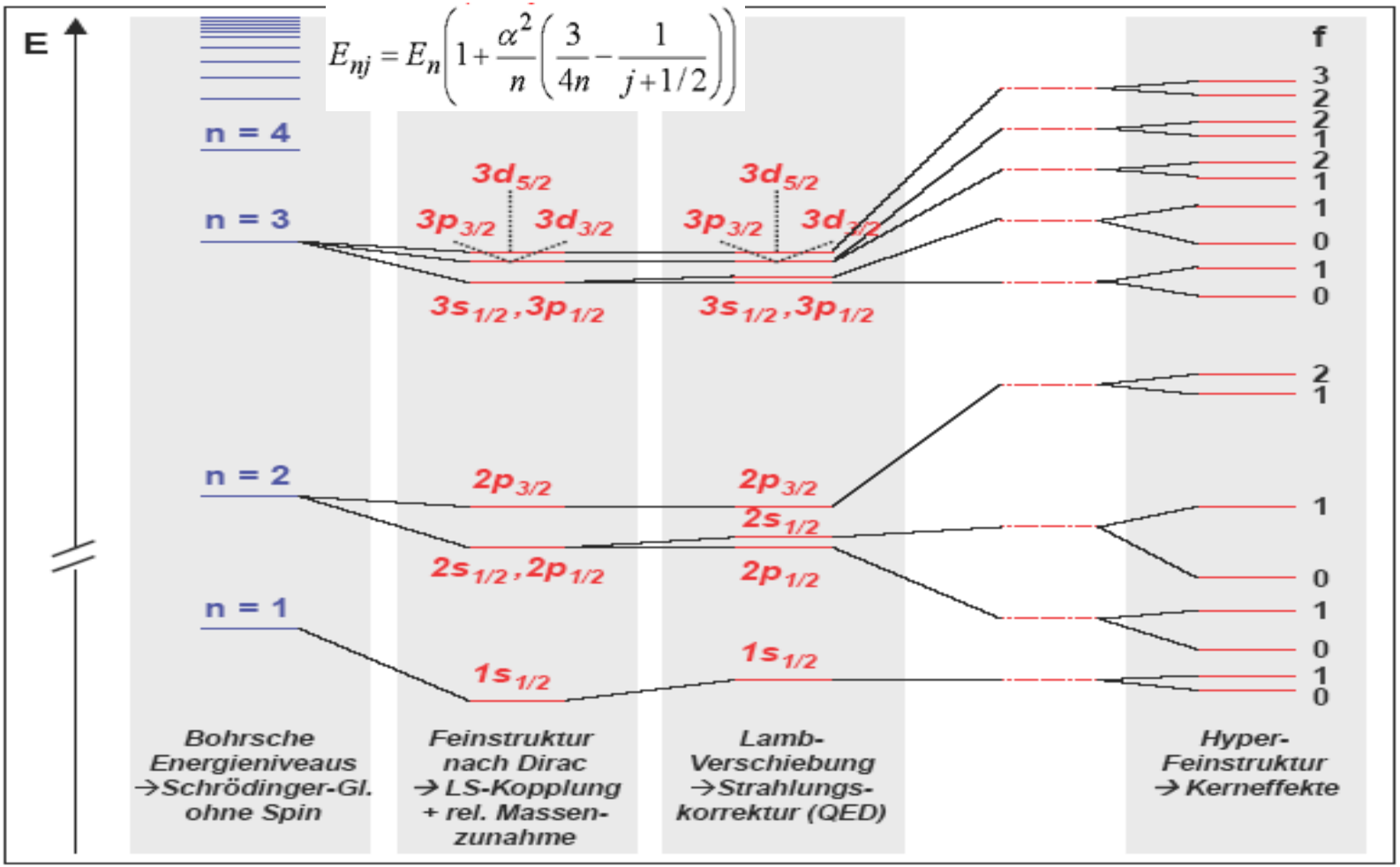
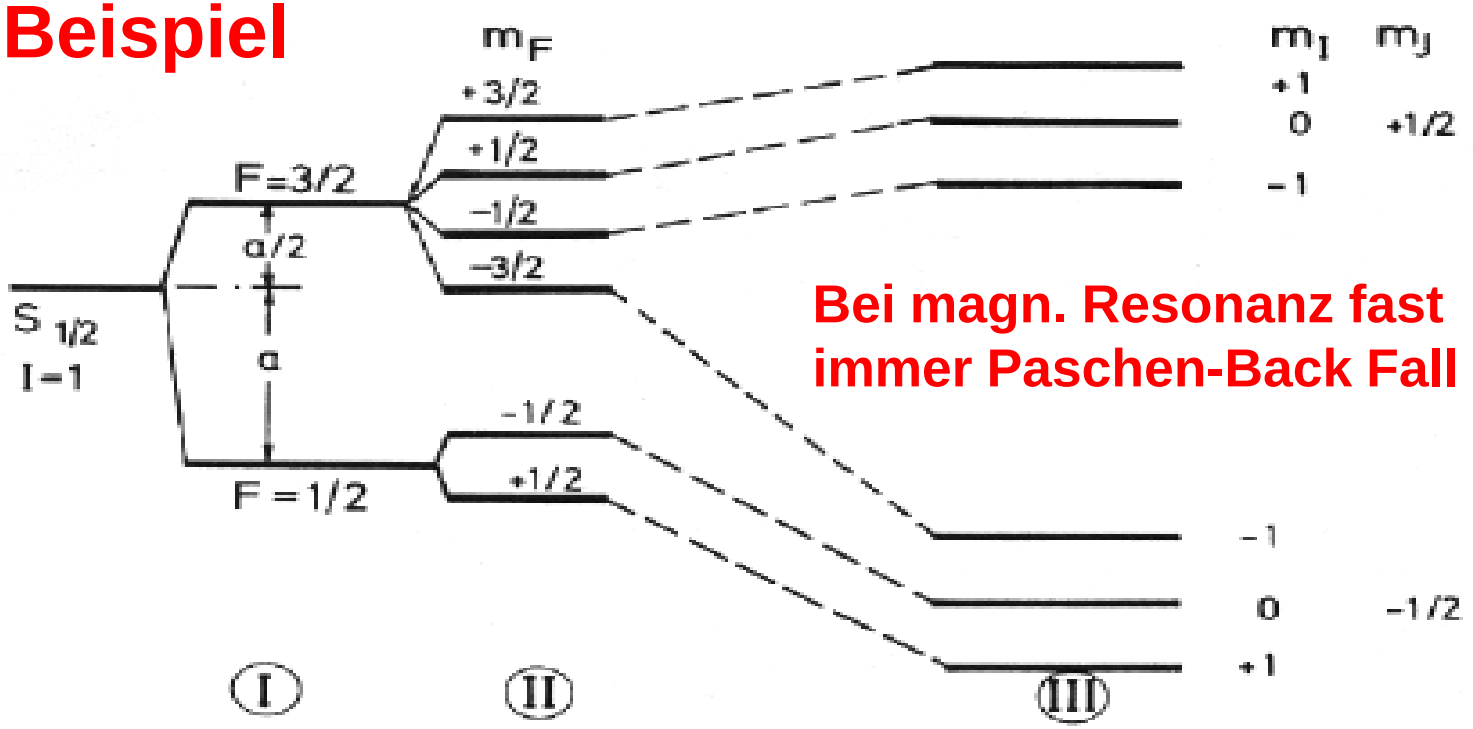


Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

Hyperfeinstruktur im starken Magnetfeld

Beispiel



Bei magn. Resonanz fast immer Paschen-Back Fall

Abb. 20.11. Hyperfeinstruktur eines Zustandes $S_{1/2}$ und $I = 1$ ohne Feld (I), im schwachen Feld (II) – das ist der Zeeman-Effekt der Hyperfeinstruktur – und im starken Feld (III), das ist der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur. Beim Übergang vom schwachen zum starken Feld geht der Zeeman-Effekt der Hyperfeinstruktur also in die Hyperfeinstruktur des Zeeman-Effektes über

Hyperfeinstruktur im starken Magnetfeld

$$\Delta E_{HFS} = \underbrace{+ g_J \mu_B m_J B_0}_{\text{Zeemann-Effekt Hülle}} \underbrace{- g_I \mu_K m_I B_0}_{\text{Zeemann-Effekt Kern}} \underbrace{+ a\, m_I m_J}_{\text{Hyperfein-WW.}}$$

Entkoppelte $\vec{I}$ und $\vec{J}$
Aus Vektormodell

Bei starkem Magnetfeld wieder Paschen-Back Effekt, d.h. keine Kopplung zum gesamtern Drehimpuls F, sondern Kernspin richtet sich im äußeren statt inneren Magnetfeld

$$a = \frac{g_i \mu_K B_J}{\sqrt{j(j+1)}}$$

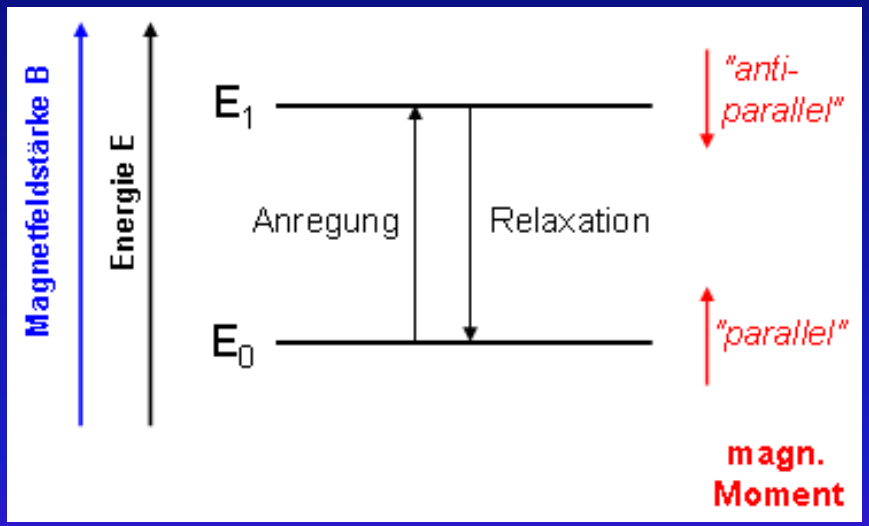
Achtung:

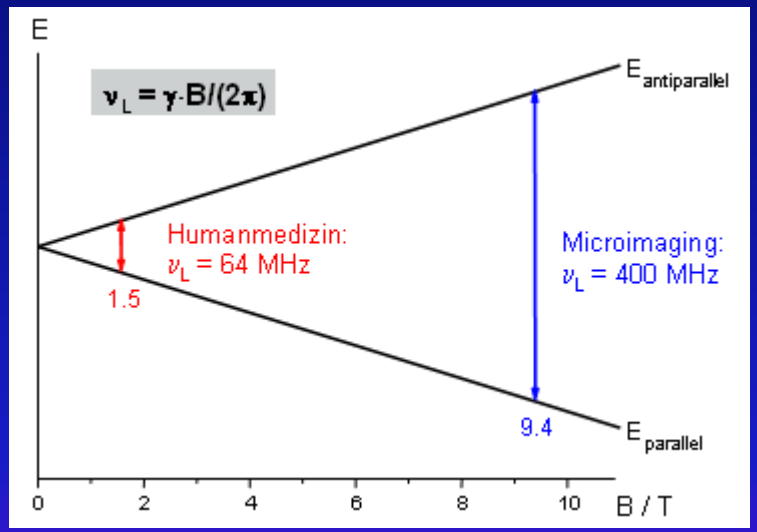
- Vorzeichen m_I richtet sich nach $\vec{B}_0$
- B_J kann aber $\parallel$ oder $\uparrow\downarrow$ sein und das Vorzeichen des ΔE bestimmen

Transversale Komponenten von B_J durch schnelle Präzession von J im Mittel null.

Kernspinresonanz

Beobachte Spin-Flip Übergänge zwischen Zeeman-Niveaus eines Kerns durch Einstrahlung mit Photonen, d.h. elektromagn. Energie, die mit einem magn. Wechselfeld der Freq. γB_0 erzeugt werden kann.





Bei Kernspinresonz oder NMR (NMR=Nuclear Magnetic Resonance) Frequenz der Photonen im MHz Bereich (Radiofrequenzen)

Empfindlichkeit steigt mit B/T

$$\frac{N_+}{N_-} = 1 - \frac{g\mu_B B}{k_B T}$$

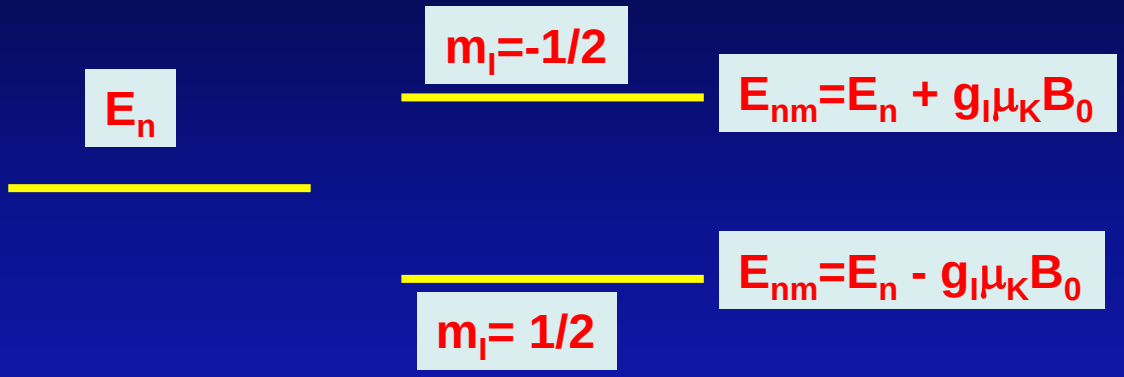
Verteilung der Teilchen im thermischen Gleichgewicht über Energieniveaus gegeben durch Boltzmannverteilung: N∝exp(-E/kT)

$$N_- - N_+ = N_-\left[1 - \left\{1 - \frac{g\mu_B B}{k_B T}\right\}\right] = \frac{N g\mu_B B}{2 k_B T} \qquad (2.6)$$

Signal ∝ N_- - N_+ ∝ B/T

NMR

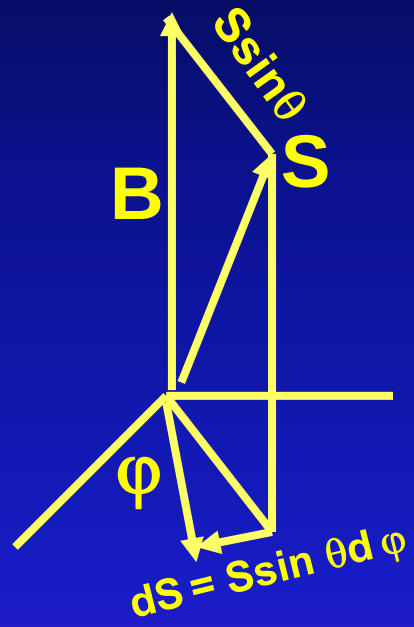
$$E_{nm} = E_n - g_I \mu_K m_I B_0$$



$$|\Delta E| = h\nu = g_I \mu_K B_0 = \gamma B_0$$

Frequenz des Wechselfeldes entspricht Larmorfrequenz γB_0 (=Präzessionsfrequenz des Spins)

Präzession (Spin)

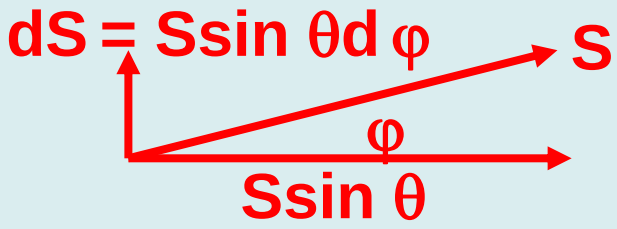


Beobachtung: Spin nicht parallel B, sondern dreht sich in horizontaler Ebene.
Erklärung:

Magnetfeld übt Drehmoment in horizontaler Richtung aus und $M=\mu xB=-g_S\,(e/2m)B\,S\sin\theta$ $=\gamma B\,S\sin\theta$ schiebt $\underline{S\sin\theta}$ in die horizontale Richtung! $\gamma = g_S\,(e/2m)$=gyromagn. Verhältnis. Präzessionsfrequenz aus

$$M=dS/dt=S\sin\theta\, d\varphi/dt= S\sin\theta\,\omega_L \text{ oder}$$

$$\omega_L=M/S\sin\theta = -\gamma B\sin\theta/S\sin\theta=-\gamma B$$



Magnetisches Wechselfeld muss senkrecht Hauptfeld stehen!

Wie kann man die Kegelöffnung, die **j** um B beschreibt, vergrößern? (vergrößern von B vergrößert nur $\omega_{präz.}$)

Antwort: Veränderung durch ein zu B zusätzliches B´-Feld mit B´⊥B

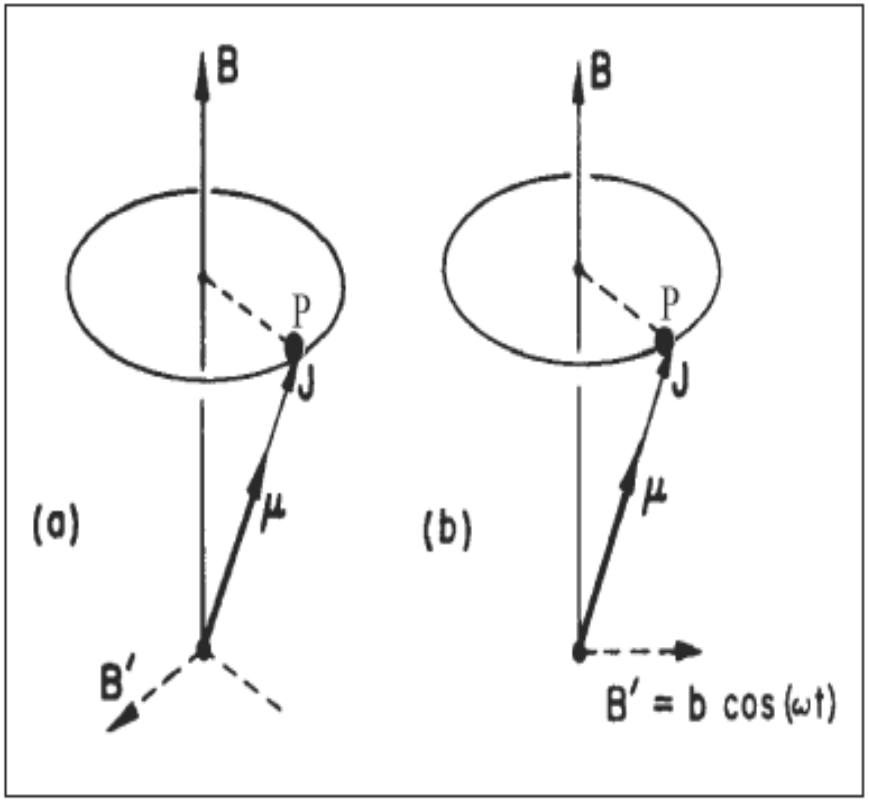


Abbildung 42:
Änderung der Präzessionswinkel durch horizontales Feld (a) oder durch oszillierendes Feld (b)

Kommt **j** bei P vorbei (das geschieht $\frac{\omega_{präz}}{2\pi}$ mal in der Sekunde), wirke B´in der gezeigten Richtung.

z.B. $B' = B_0 \cdot \cos\omega_{präz} \cdot t$. Start wie im Bild mit t=0.

→ Überlagerung durch Kegelöffnung von j um B´. Da j bei P⊥B´ ist B´ Normalenvektor zu der Ebene, in der j den Kegelöffnungswinkel zu B ändert.

Magnetische Resonanz, wenn ω=Präzessionsfreq.

NMR Spektrometer

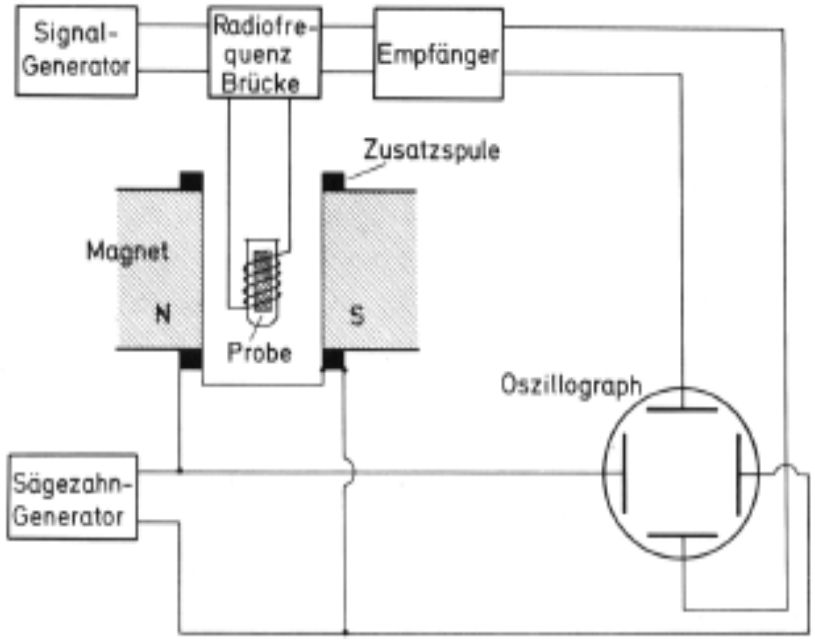


Abb. 20.18. Schema einer einfachen Kernspin-Resonanz-Apparatur. Die Probe befindet sich im Reagenzglas zwischen den Polschuhen eines homogenen Magneten. Das hochfrequente $\boldsymbol{B}_1$-Feld wird über eine Brücke und eine Induktionsspule eingestrahlt. Zum besseren Nachweis der Resonanz kann das $\boldsymbol{B}_0$-Feld durch eine Zusatzspule moduliert werden

B statisch und homogen und RF-Frequenz wird variiert (NMR) oder umgekehrt (ESR)

Resonanz: Leistungsabfall am Empfänger

Bei NMR RF-Feld durch Spule möglich, da kapazitive Verluste ($\propto 1/\omega C$) nicht zu groß. Bei ESR im Mikrowellen Bereich Transport des RF-Feldes nur durch Hohlleiter und Resonanz in einem Mikrowellenkavität

NMR Spektrum

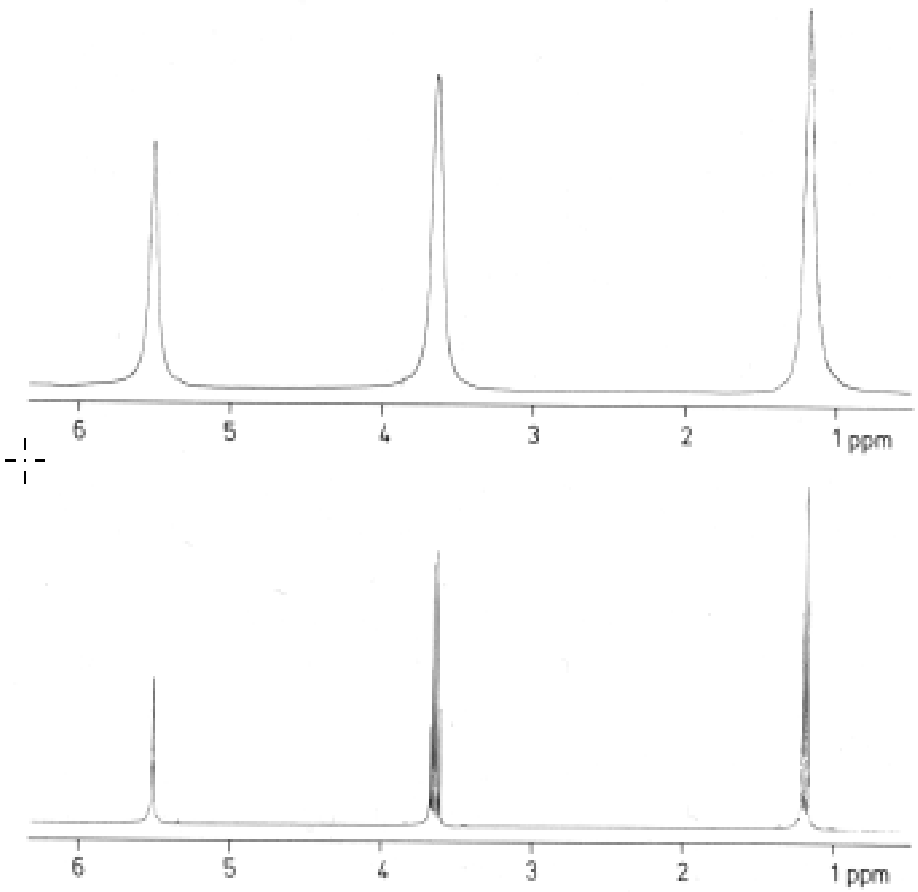


Abb. 20.20. Kernspinresonanz von Aethylalkohol, C_2H_5OH. Aufgetragen ist die Signalintensität am Empfänger als Funktion der Übergangsfrequenz. Diese ist in ppm (parts per million) relativ zu einem geeigneten Standard gemessen. Man sieht im oberen Teilbild 3 Signale mit dem Flächenverhältnis 1 : 2 : 3. Sie gehören zu den Protonenspins in der OH-, der CH_2- und der CH_3-Gruppe mit 1, 2 und 3 Protonen. Durch die unterschiedliche chemische Bindung unterscheiden sich die Resonanzfrequenzen der Protonen in den verschiedenen Bindungen um einige ppm. – Im unteren Teilbild ist dasselbe Spektrum mit höherer Auflösung gemessen. Das CH_2-Signal ist jetzt durch indirekte Kernspin-Wechselwirkung mit den Protonen der CH_3-Gruppe in ein Quartett aufgespalten, das CH_3-Signal durch indirekte Wechselwirkung mit den CH_2-Protonen in ein Triplett. – Die Protonen der OH-Gruppe werden rasch zwischen verschiedenen Molekülen ausgetauscht. Dadurch wird indirekte Wechselwirkung ausgemittelt und die Linie bleibt einfach

Magnetische Resonanz

"electron paramagnetic resonance" (EPR)
"nuclear magnetic resonance" (NMR)

$\vec{B}$ → Energieaufspaltung → Absorption HF

Paramagnetische Stoffe haben ungepaarte Elektronenspins

ESR/EPR: Energiedifferenz der Nachbarniveaus:

$$\Delta E = g_S \mu_B B_0$$ (für reinen Spinmagnetismus)

$$\nu = 28.026\,\mathrm{GHz} \times B_0 \frac{1}{\mathrm{Tesla}}$$ (Mikrowellen / cm-Wellen)

NMR: Energiedifferenz Nachbarniveaus

$$\Delta E = g_I \mu_K B_0$$ (Paschen-Back-Fall)

$$\nu = 7.62\,\mathrm{MHz} \times g_I B_0 \frac{1}{\mathrm{Tesla}}$$ (Radiowellen)

Anwendungen Magnetischer Resonanz

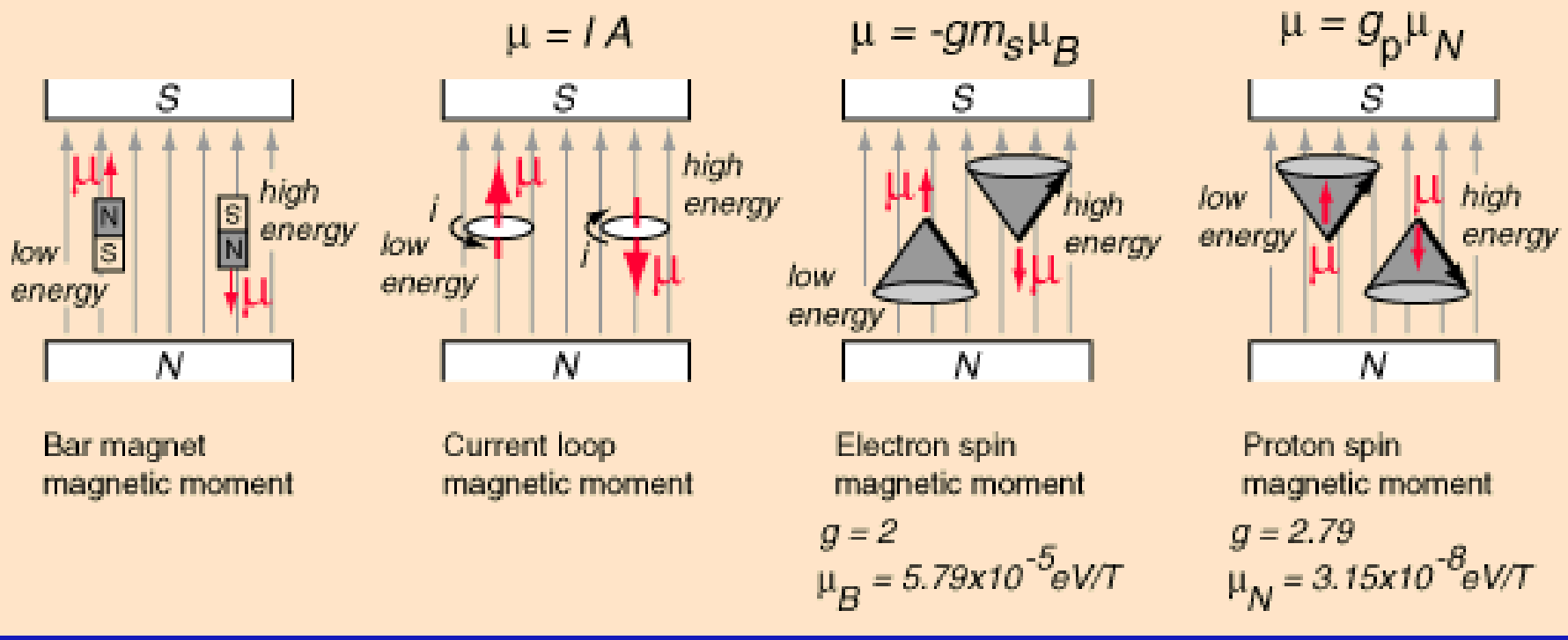
ESR/NMR:

Untersuchungen aller Art von paramagnetischen Zentren ($S \neq 0$) in Festkörperphysik und Chemie
(Einfluss Umgebung auf e^-;
Beobachtung Änderung Valenzzustand ...)

NMR:

Konzentrationsmessung von Isotopen z. B. in der Medizin
„Kern-Spin-Tomographie" (Umgebung mischt weniger mit)

Vergleich NMR und ESR



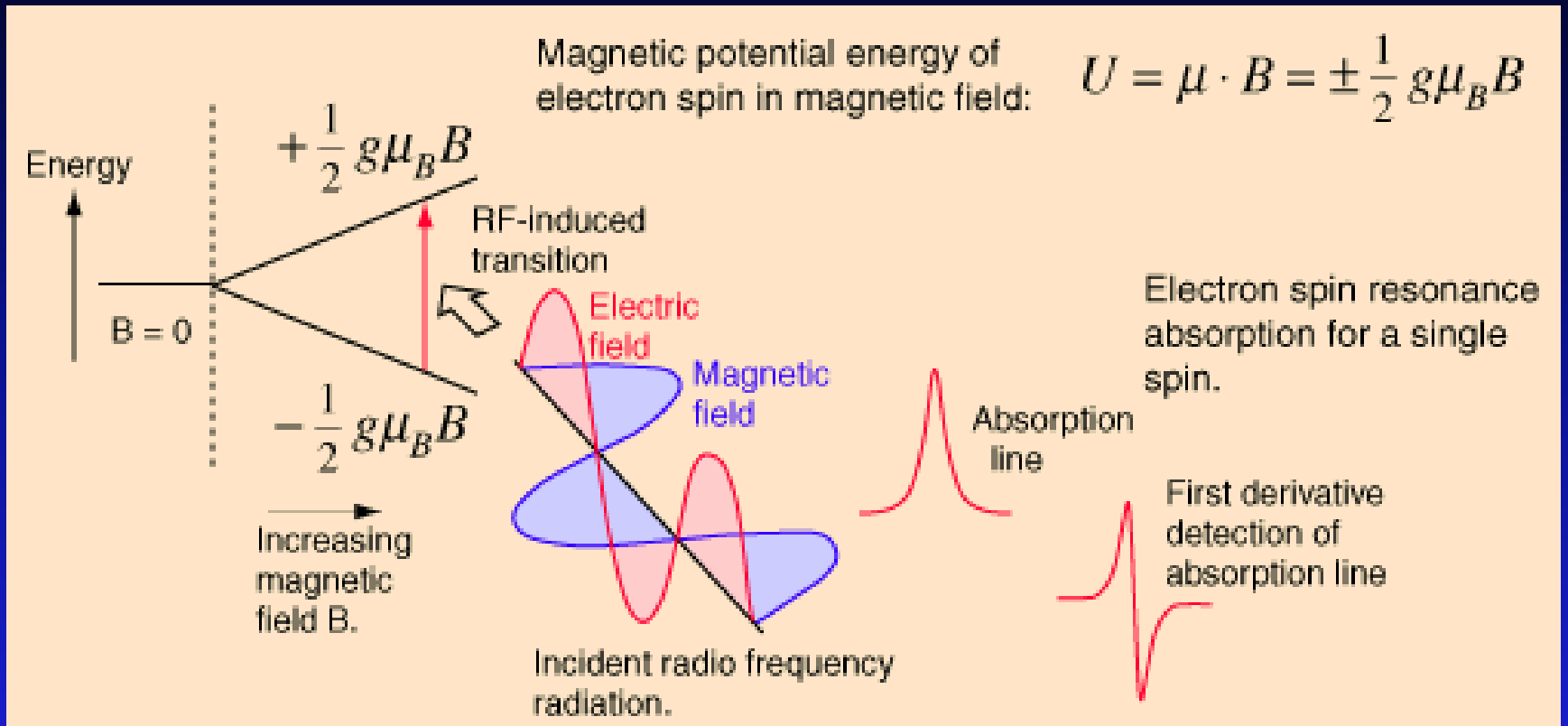
$$\omega_{electron\,spin} = \frac{2\mu_e B}{\hbar} = \frac{2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2}(5.79x10^{-5} eV/T)(1T)}{6.58x10^{-16} eV \cdot s} = 1.7608x10^{11} s^{-1}$$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 28.025\,GHz \quad \textit{Larmor frequency für 1 T}$$

$$\omega_{proton\,spin} = \frac{2\mu_p B}{\hbar} = \frac{2(2.79)(3.15x10^{-8} eV/T)(1T)}{6.58x10^{-16} eV \cdot s} = 2.6753x10^{8} s^{-1}$$

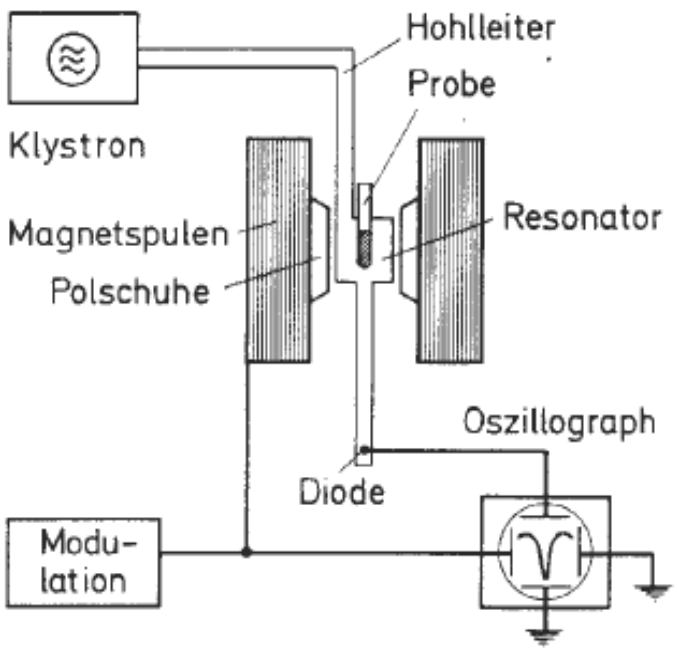
$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 42.5781\,MHz \quad \textit{Larmor frequency für 1 T}$$

Elektronenspinresonanz (ESR)



If the radio frequency excitation was supplied by a klystron at 20 GHz, the magnetic field required for resonance would be 0.71 Tesla, a sizable magnetic field typically supplied by a large laboratory magnet.

ESR-Spektrometer



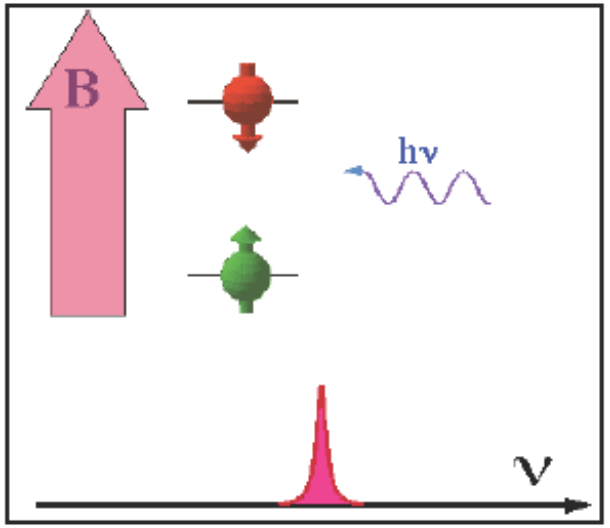
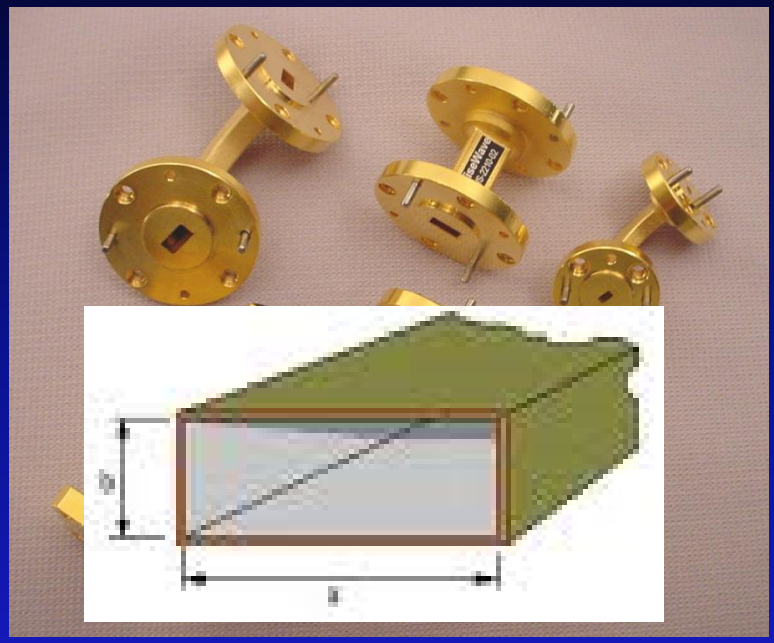


Abbildung 56: Schematische Darstellung des Versuchs. Die Spannung an den Spulen des Modulationsfeldes wird an die x-Ablenkung und das Signal der Diode an die y- Ablenkung eines Oszillographen gelegt. Im Falle der Resonanz nimmt das Signal in der Diode ab, da dem Feld Energie entzogen wird. Aus Haken Wolf, Atomphysik

Energieabsorption bei der Resonanzfrequenz

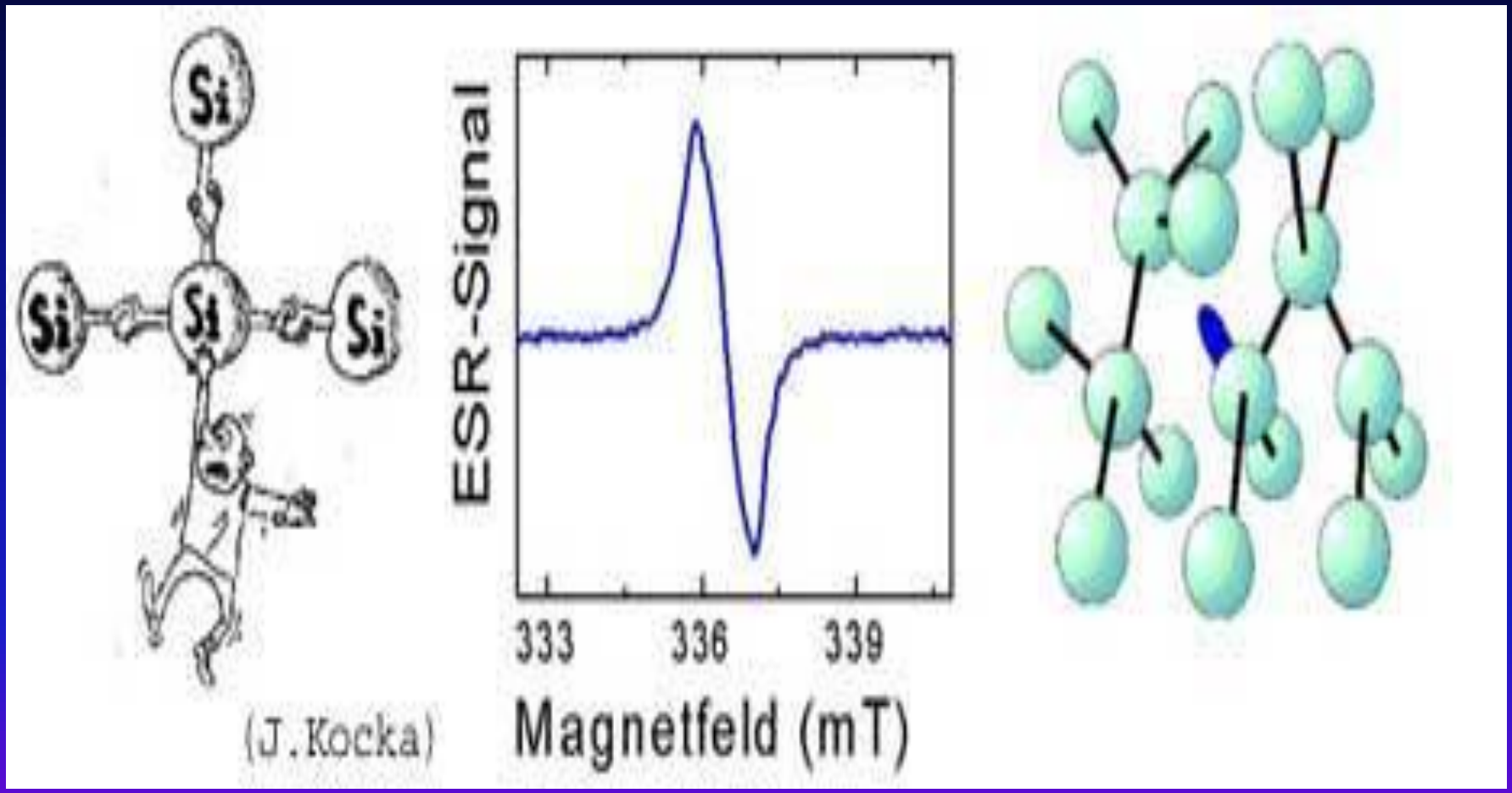
ESR Spektrometer und Hohlleiter





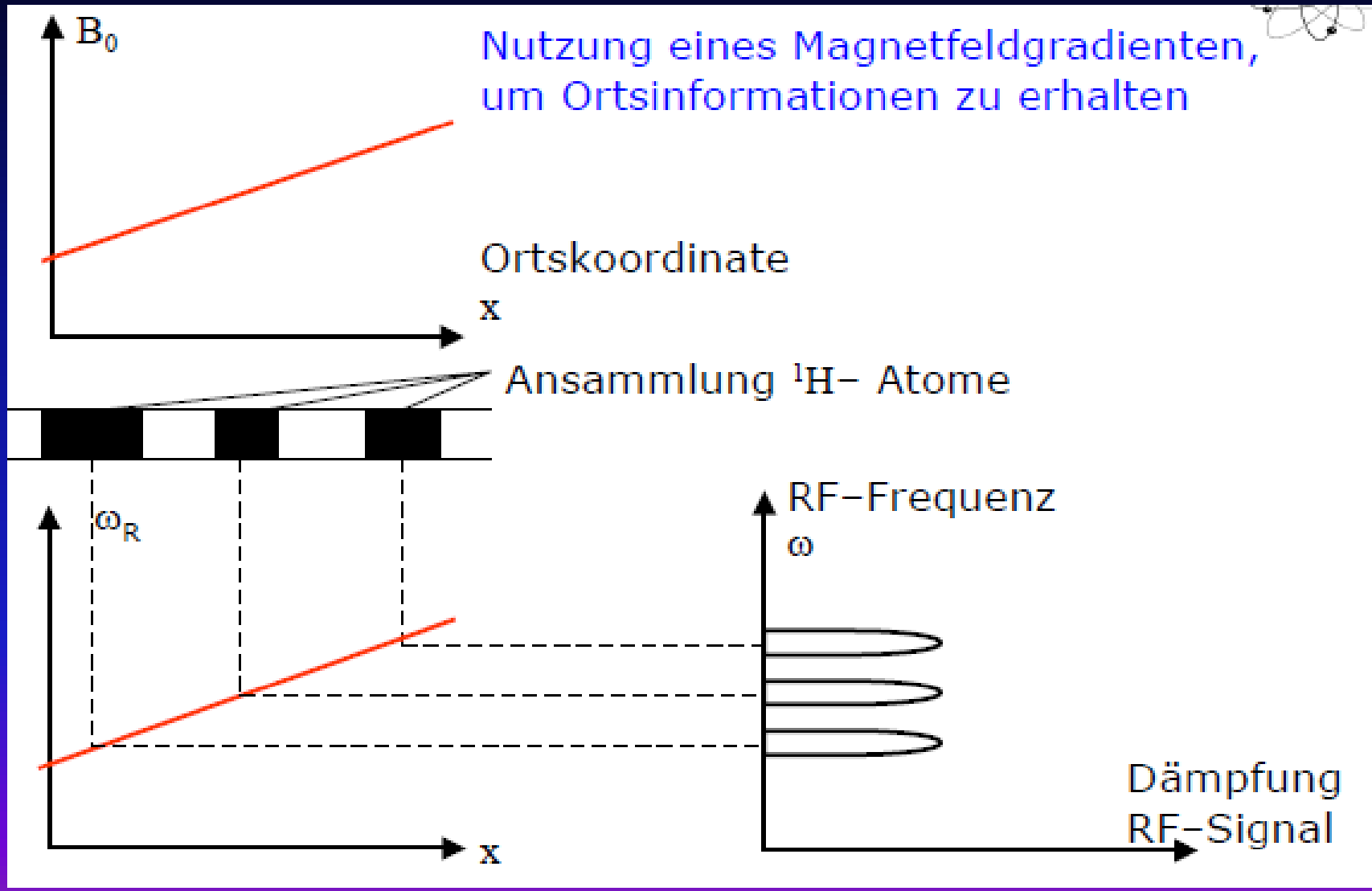
In waveguides the electric and magnetic fields are confined to the space within the guides. Thus no power is lost to radiation. Since the guides are normally filled with air, dielectric losses are negligible.

ESR Spektrum



Silicon dangling bond - its ESR signal - and structure in the Si-lattice

Prinzip der Kernspintomographie



Tricks der Kernspintomographie

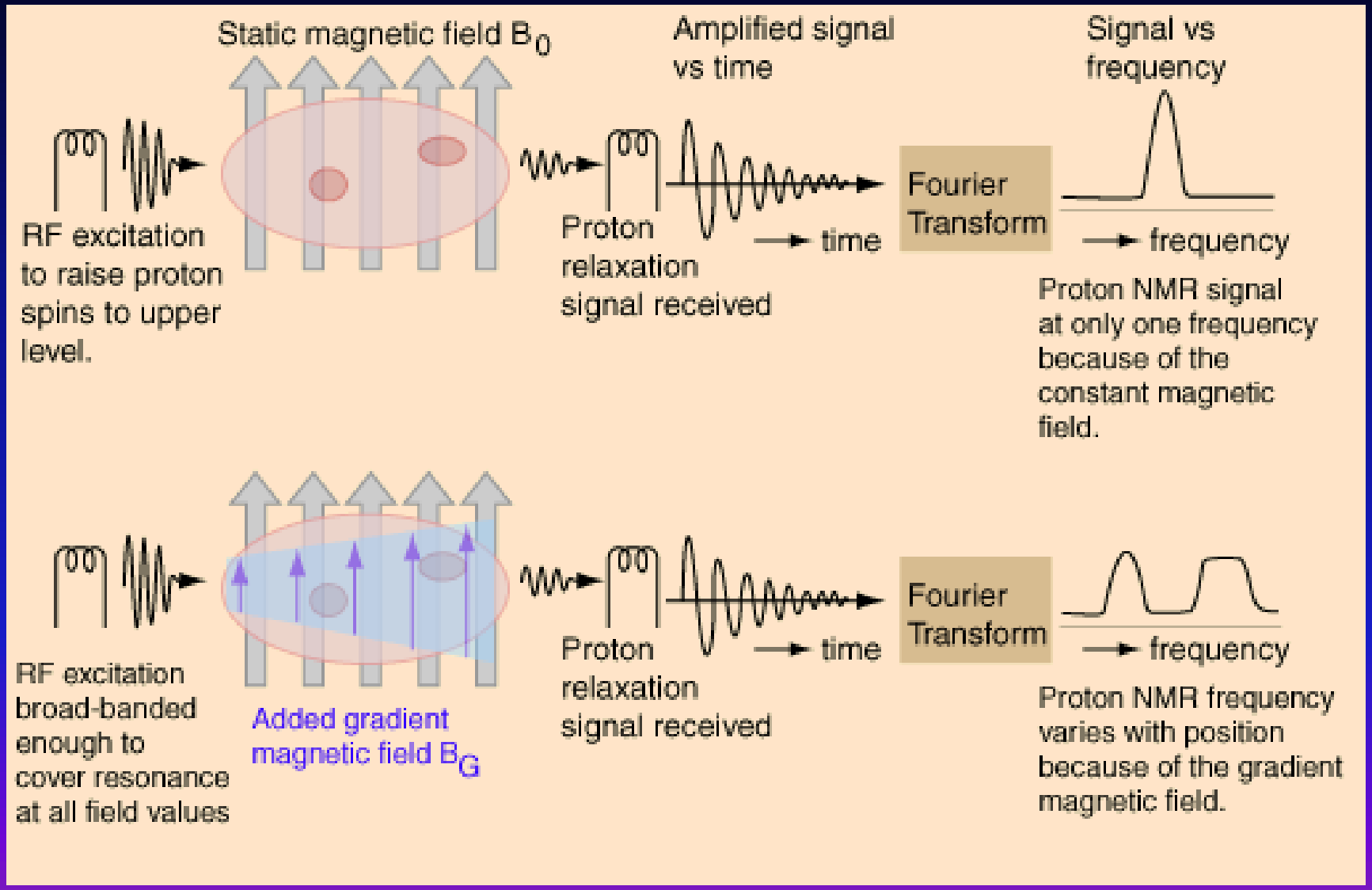
Verschiedene Projektionen + Computer ⇒ 3D-Bild

Trick:
kurzer HF-Puls und Messung der von den Kernen erzeugten HF-Strahlung + Fourieranalyse

Für Interessierte:
Fourier-Transformationen in NMR, siehe z.B.

http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm

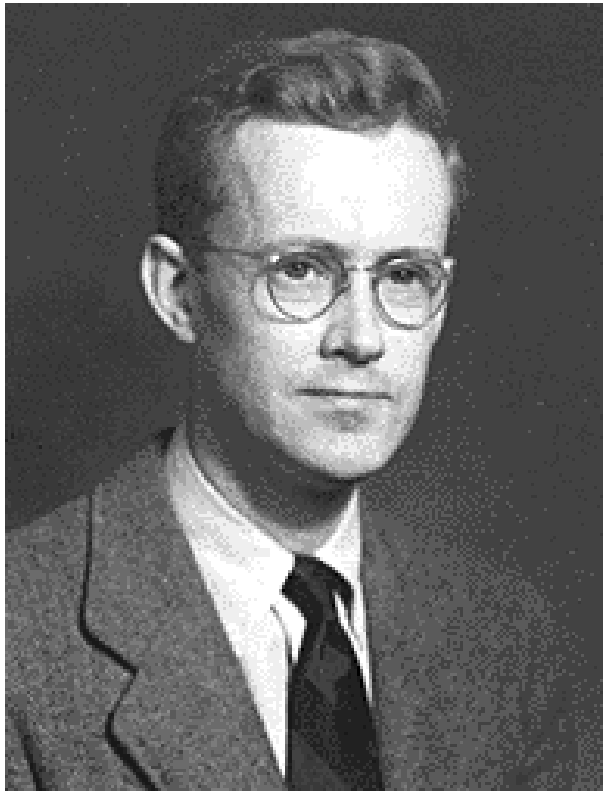
Gepulste Kernspinresonanz



Anfang der NMI (Nuclear Magnetic Imaging)

The foundations for imaging using magnetic resonance were laid in 1946 by Bloch and Purcell; Bloch at Stanford, studying liquids, and Purcell at Harvard, in solids. Though they received Nobel prizes for their discover, it was not until 1973 that nuclear magnetic resonance (NMR) was used to generate images.



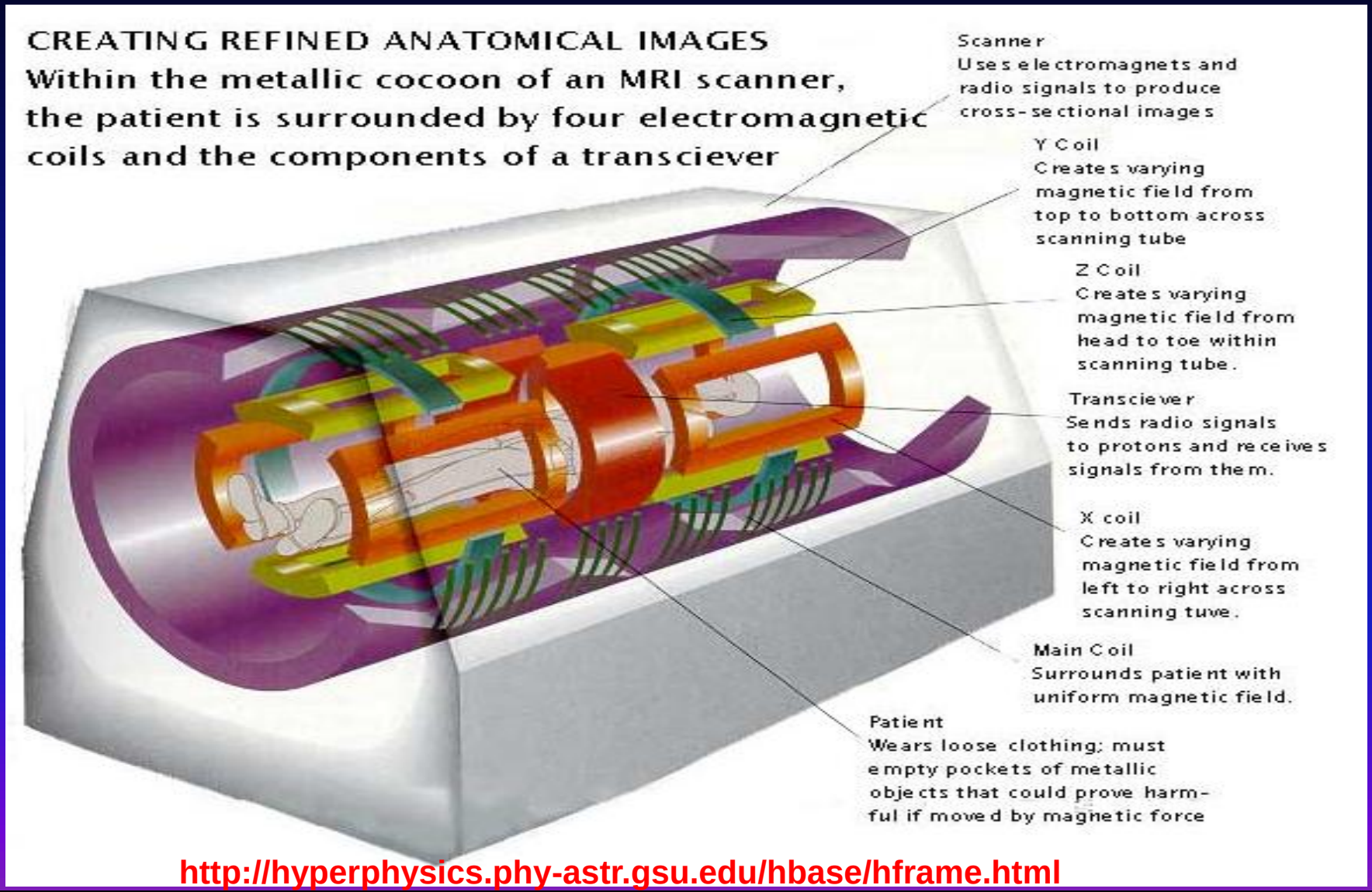


READ MORE ABOUT THE HISTORY OF MRI

History of MRI

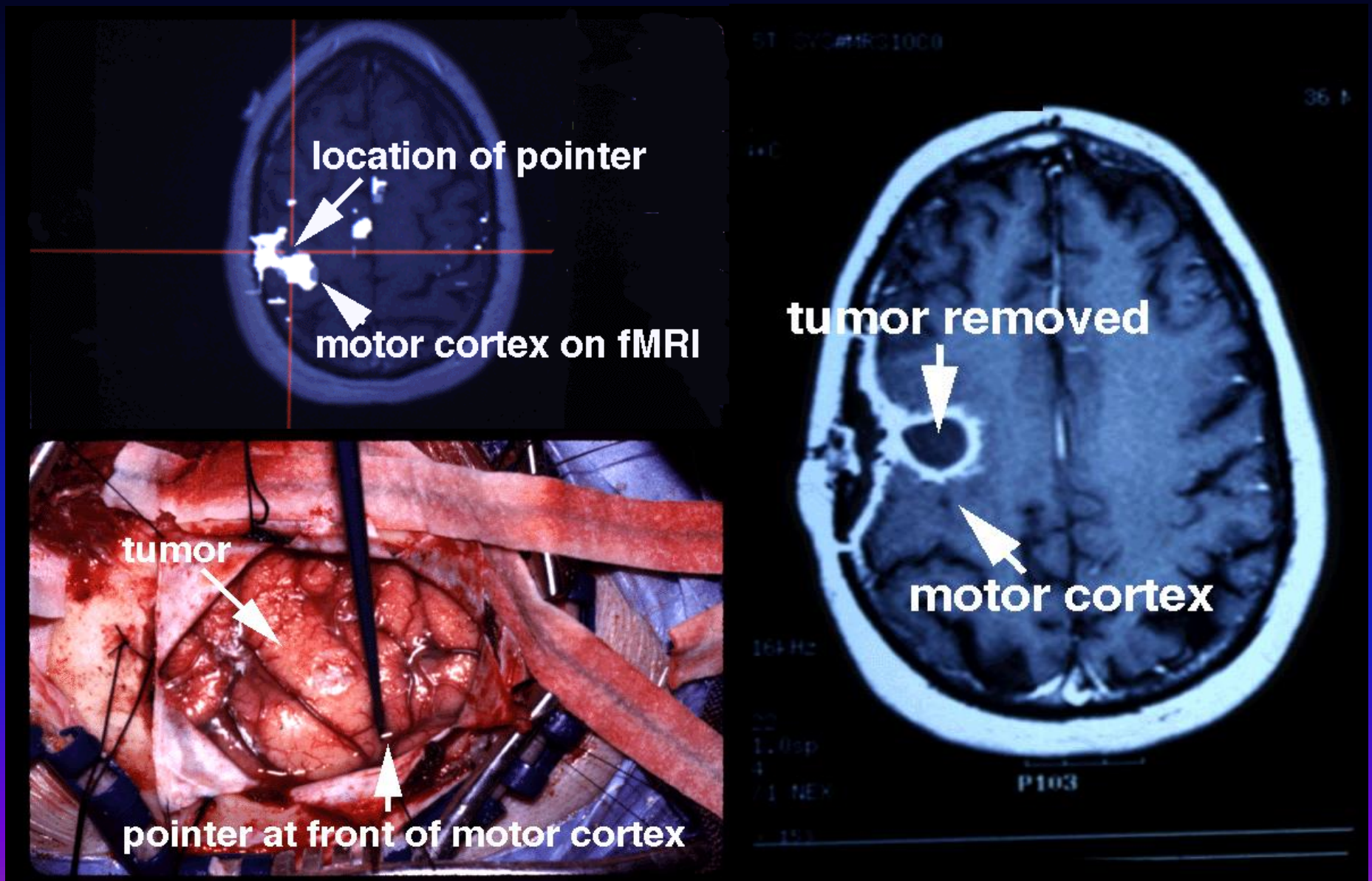
In 1990 Roy and Sherrington's paper 'On the regulation of blood supply of the brain' suggested that neural activity was accompanied by a regional increase in cerebral blood flow. Until 1990 there was no way of non-invasively measuring the flow of blood in cortical areas. Ogawa and Lee at the AT and T Bell Laboratories working on rodents discovered that the oxygenation level of blood acts as a contrast agent in MR images. They demonstrated that signals received from vessels were changed by drug-induced changes in blood flow from the brain. It was suggested that this is a consequence of changing the content of deoxyhemoglobin in the blood.

MRI scanner



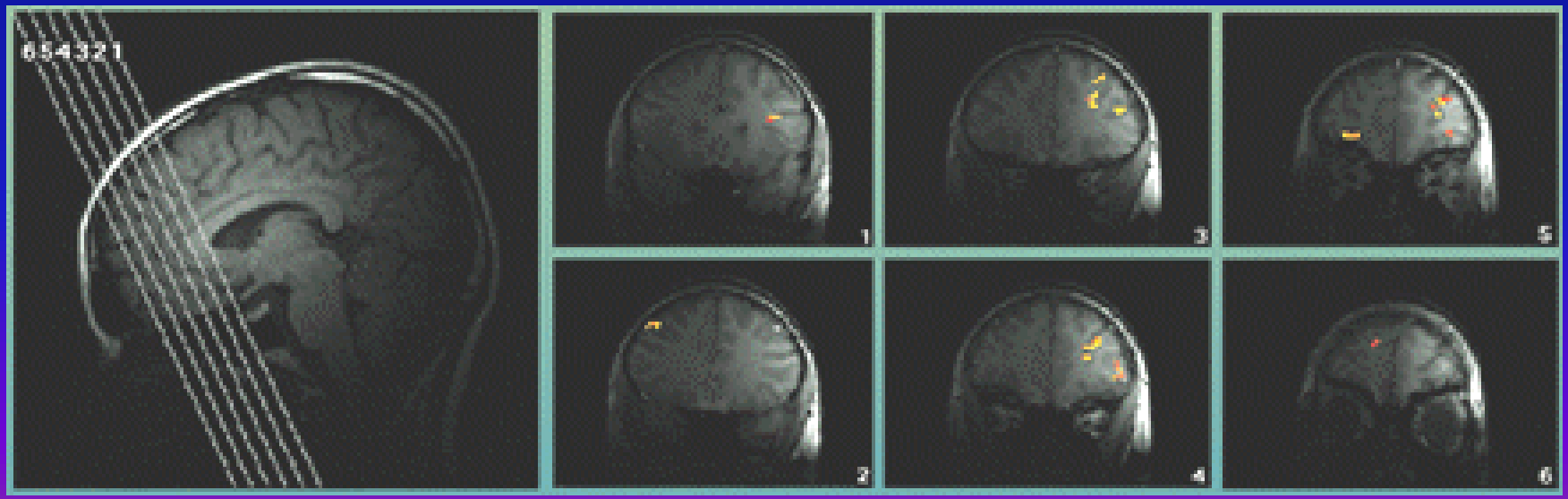
http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html

functional MRI (=interactive MRI)
Beispiel für “image guided robotic surgery”



Violent Video Games Trigger Unusual Brain Activity in Aggressive Adolescents

Adolescents with disruptive behavior disorders (DBD) have different brain structure and brain activation patterns than nonaggressive adolescents.
When watching violent video games, aggressive adolescents had less brain activation than the nonaggressive control group.
Normal adolescents previously exposed to greater amounts of violent media also exhibited differences in brain function.
Adolescents with DBD showed abnormal development of the brain's frontal lobes.



Zum Mitnehmen

Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld kann im optischen Bereich (normaler und anomaler) Zeeman-Effekt, im Mikrowellenbereich (ESR) und Radiobereich (NMR) beobachtet werden.

NMR führt zu interessanten Anwendungen als 3D Imaging im Bereich der Medizin

VL 17

VL16. Hyperfeinstruktur

16.1. Elektronspinresonanz
16.2. Kernspinresonanz

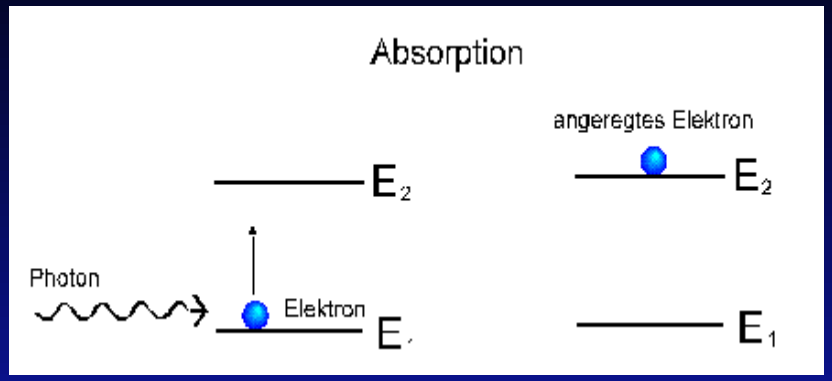
VL 17

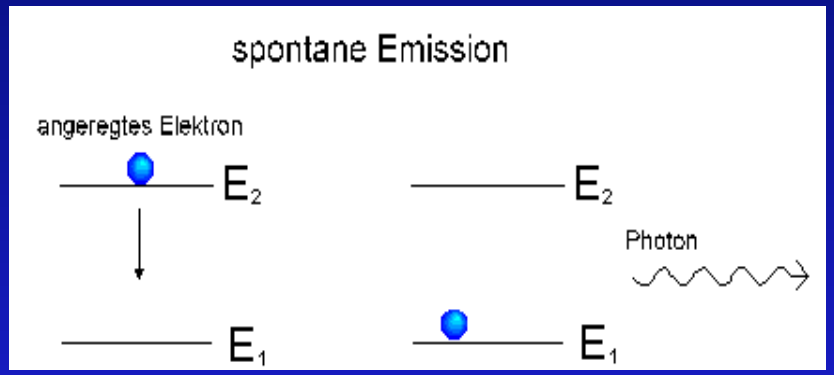
17.1. Laser
(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)
Maser = Laser im Mikrowellenbereich, d.h.
Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

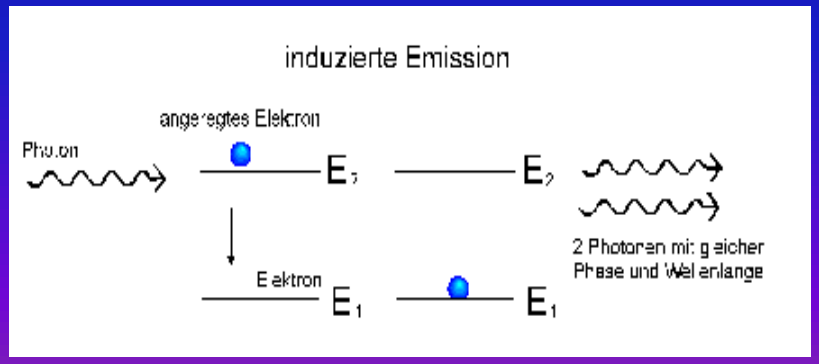
VL 18

18.1.
Mehrelektronensysteme

Prinzip eines Lasers



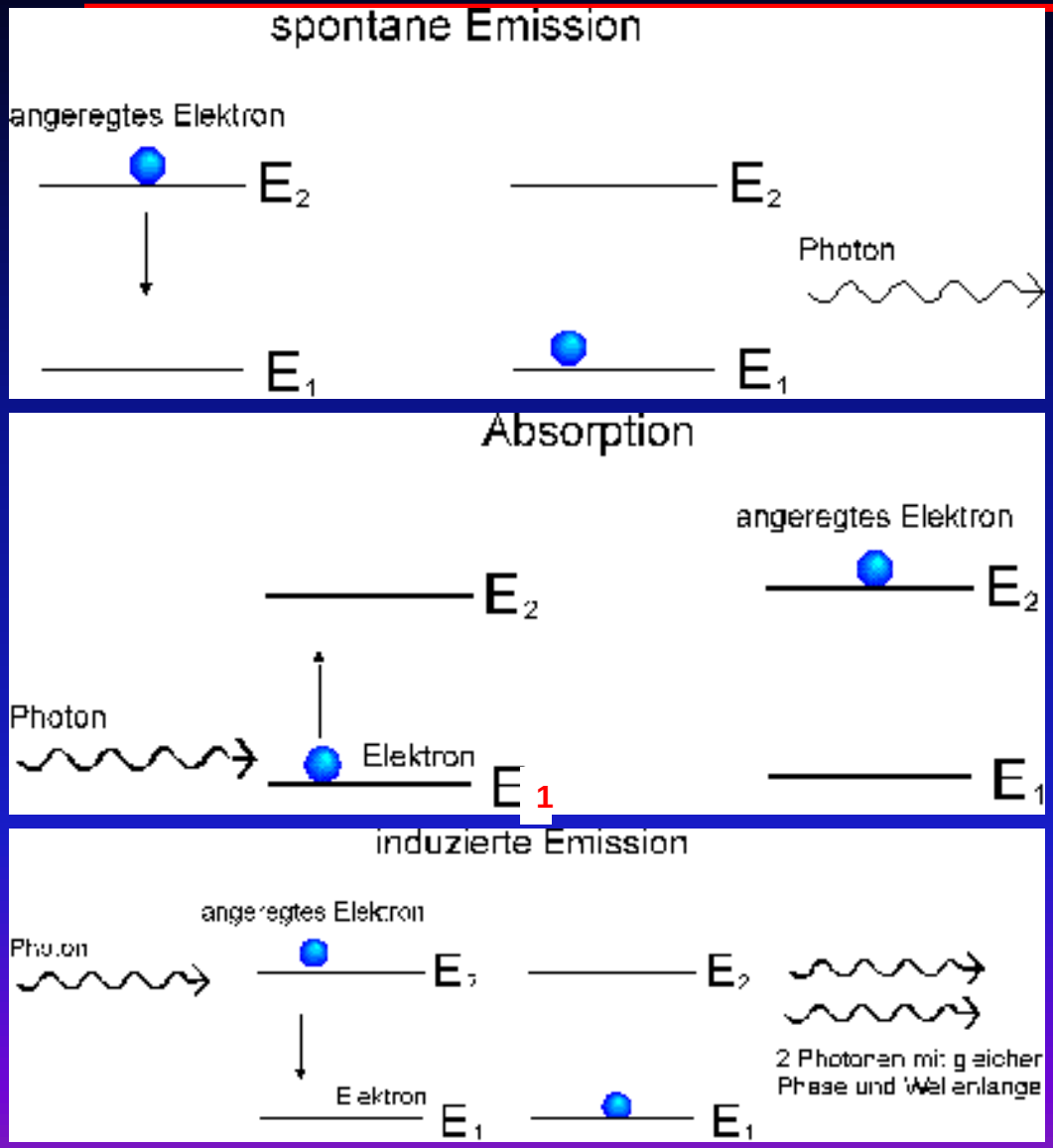




Für den Laser spielen drei Wechselwirkungen zwischen Atomen und Photonen eine Rolle:

1) Absorption,
2) spontane Emission und
3) induzierte Emission

Übergangswahrscheinlichkeiten



$$dN_{21} = A_{21} N_2 dt$$

N_1, N_2 sind die Besetzungszahlen

$$dN_{12} = B_{12} u(\nu)\, N_1 dt,$$

$u(\nu)$ = Dichte der Photonen;

A_{21}, B_{21}, B_{12} sind die Einsteinkoeffizienten

$$dN_{21} = B_{21}\, u(\nu) N_2 dt$$

Im Mikrowellenbereich überwiegt induzierte Emission

$$dN_{21} = A_{21} N_2 dt$$ = spontane Emission =Ps

$$dN_{21} = B_{21}\, u(\nu) N_2 dt$$ = induzierte Emission =Pi

$Ps/Pi = A_{21}/B_{21} u(\nu) = \exp(\hbar\omega/kT) - 1$ (siehe VL 4)

Bei Hohlraumstrahlung
$\hbar\omega/kT$ meistens >>1, so Ps/Pi>>1

Bei Zimmertemperatur und Mikrowellenbereich (1000 MHz) $\hbar\omega/kT \approx 10^{-4}$, so
spontane Emission<<induzierte Emission

Wie kriegt man stimulierte Emission größer als spontane Emission und Absorption?

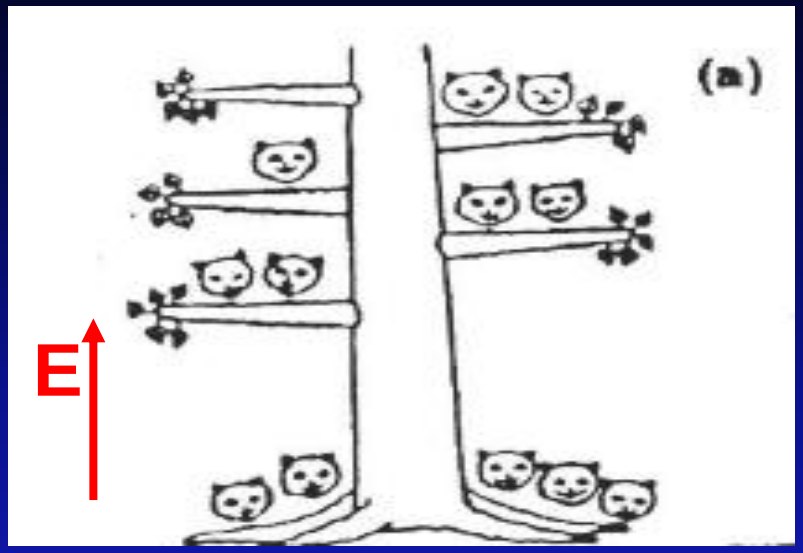
Stimulierte Emission>>spontane Emission, wenn $\hbar\omega/kT<<1$

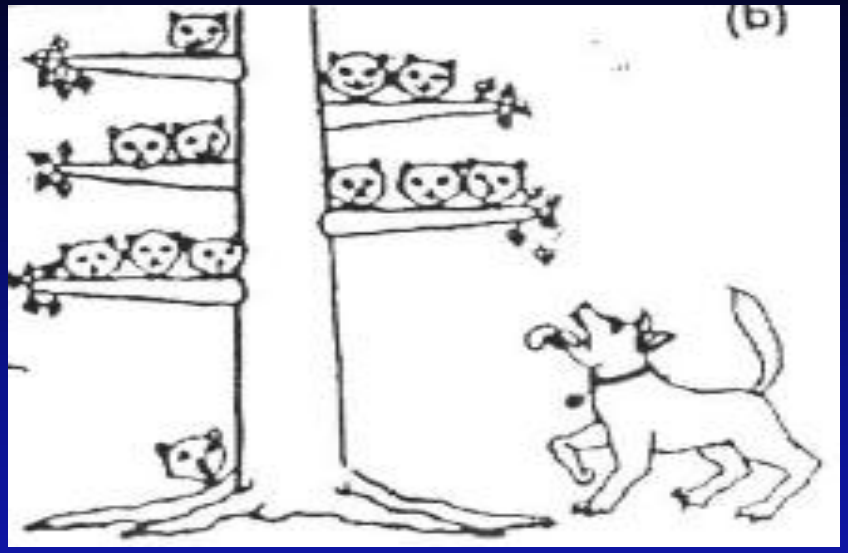
Stimulierte Emission>>Absorption, wenn
$N_2>>N_1$ (Besetzungsinversion (BI))
Nicht möglich im thermischen Gleichgewicht.

Dann $N_2/N_1=\exp(-(E_2-E_1)/kT)$ (Boltzmann)
Hohe Temp. N_2/N_1->1 Tiefe Temp. N_2/N_1->0. Nie >>1.

Trick: brauche langlebiges Niveau, dass durch Einstrahlung besetzt wird und wegen langer Lebensdauer nicht sofort in den Grundzustand zurückgeht.
Dann kohärente induzierte Emission möglich, die sogar bei den sehr hohen Frequenz des sichtbaren Lichts zu sehr intensen Laserstrahlung führt.

Besetzungsinversion





Besetzung gegeben durch Boltzmannverteilung:
$N(E) \propto \exp(-E/kT)$
k=Boltzmannkonstante

Durch externe Kräfte (“Pumpen”) kann thermisches Gleichgewicht gestört werden und Besetzungs-inversion erzeugt werden.

Laser: Ast bricht und alle Katzen fallen in den Grundzustand.
Bei Atomen: kohärenter Lichtblitz -> sehr intensive Strahlung (nächste Folie)
Voraussetzung für Lasermaterial: angeregte Niveaus mit
1) langer Lebensdauer (damit Pumpen effektiv wird)
2) geringer Energie-Unschärfe (damit Energie nicht über viele λ verteilt wird)

Kohärente und Inkohärente Strahlung

Hohlraumstrahlung: inkohärent, weil Atome unabhängig strahlen, d.h. Phasen willkürlich.
I ∝ Anzahl Photonen ∝ Energie des elektrischen Feldes E^2
(wie Energie eines Kondensators $\propto E^2$)

Stimulierte Emission IST kohärent !! QM Effekt.
Das neu erzeugte Photon hat die gleiche Energie und Wellenlänge wie das eingefallene Photon. Es bewegt sich in die gleiche Richtung, hat gleiche Polarisationsrichtung und auch die gleiche Phasen, so dass es sich gewissermaßen wie eine Kopie des ursprünglichen Photons verhält, was als Kohärenz bezeichnet wird.

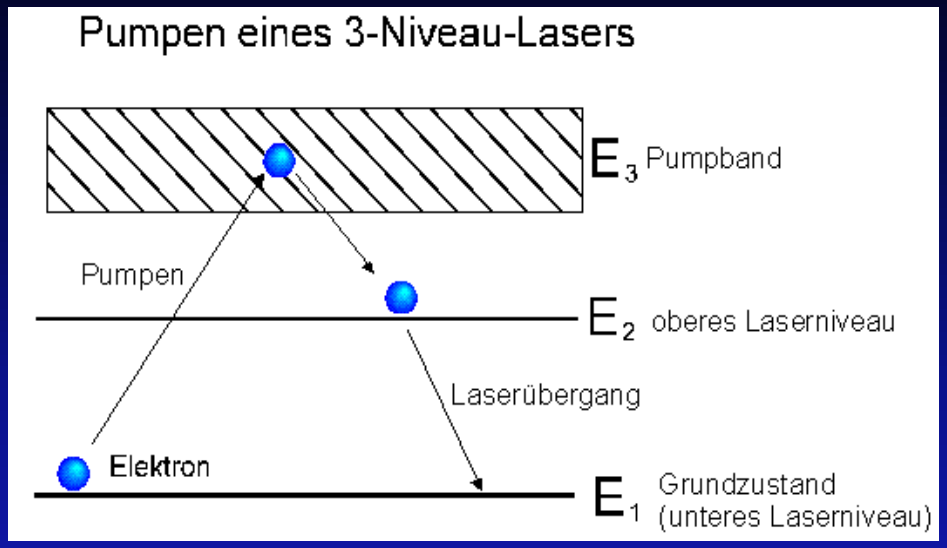
Klassisch: Photon stimuliert maximal, wenn E-Feld max. ist, d.h. bei fester Phase.

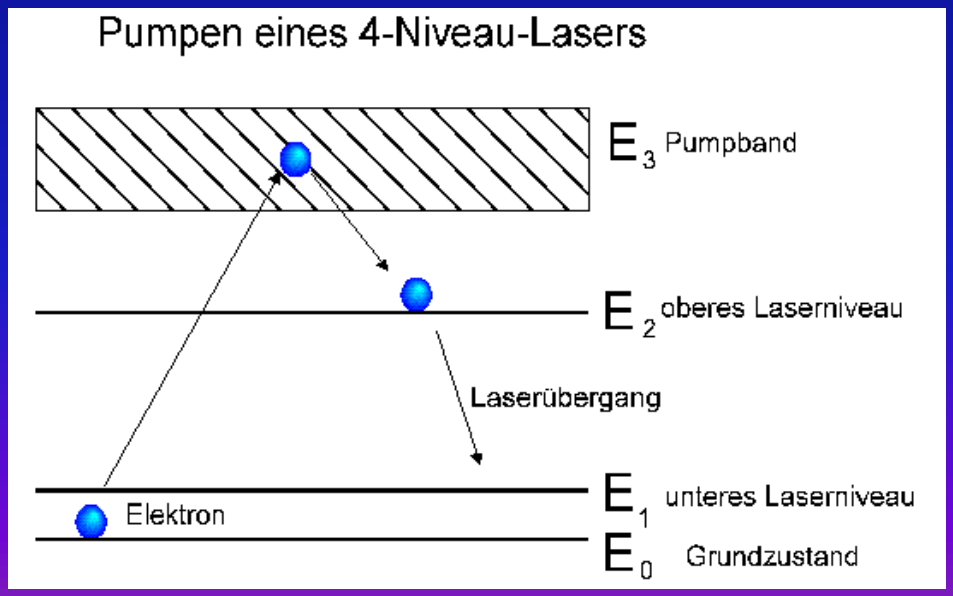
Ungewöhnliche Eigenschaften von Laserlicht

1. Monochromasie bedingt durch die Energieunschärfe der Laserniveaus : wenn die Lebensdauer τ sehr groß ist, dann gilt nach der Unschärferelation:
   $\triangle E = \frac{h}{\triangle t} = \frac{h}{\tau}$ sehr klein.
2. Die Kohärenz ist eine quantenmechanische Eigenschaft: die stimulierte Emission ist maximal, wenn die Wellenfunktion des Photons und des Elektrons in Phasen sind.

Durch Kohärenz des Lichts werden die AMPLITUDEN der Photonen addiert $\rightarrow$
Bei N Photonen $\rightarrow$ Amplitude NA_0
Intensität $\propto N^2 A_0^2 = N^2 I_0$.
Bei inkohärenten Quellen (Glühbirne) : $\propto N I_0 (\propto$Anzahl der Photonen)

Pumpen eines Lasers





Um die Elektronen in einen angeregten Zustand zu bringen, muß der Laser "gepumpt" werden. Dies kann z.B. durch Gasentladung, Licht oder anderen Laser geschehen.

Bei einem 3-Niveau-Laser wird dabei ein Elektron in ein noch höheres Energieniveau gebracht und fällt dann wieder auf das Energieniveau E_2 zurück (siehe Skizze). Die dabei entstehende Energie wird als Wärme abgegeben.

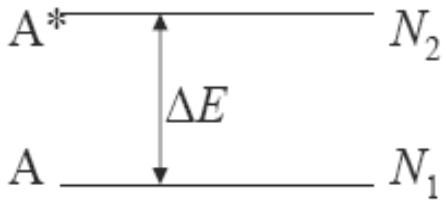
Wichtig: das Laserniveau ist langlebig ("metastabil"), weil Übergang zum Grundzustand verboten ist.

Freq. des Lasers:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

Laser

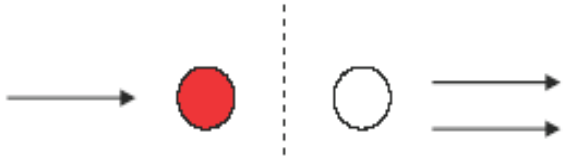
Atom mit Grundzustand A, angeregtem Zustand A*,
im starken Lichtfeld mit $\hbar\omega = \Delta E$:



Wenn spontane Emission vernachlässigt:

Anregung durch stimulierte Absorption: Photon + A → A*
Abregung durch stimulierte Emission: Photon + A* → A + 2 Photonen

Bei Abregung wird Photonenzahl verdoppelt,
und zwar jeweils in Vorwärtsrichtung



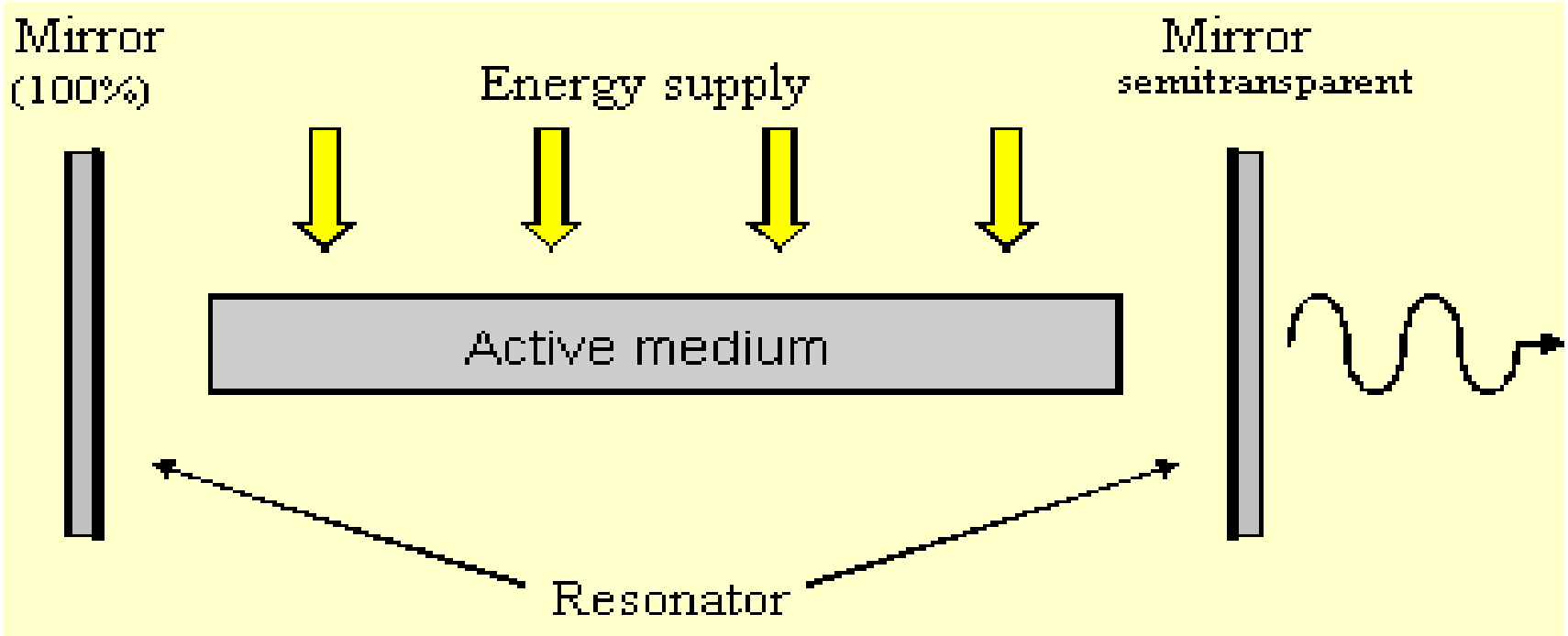
Wenn anfangs alle Atome im angeregten Zustand sind,
dann ist im Prinzip eine "**Kettenreaktion**" möglich

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 8 \rightarrow \ldots \rightarrow 2^n \text{ Photonen}$$

LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

(vgl. Kernreaktor: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 8 \rightarrow \ldots \rightarrow 2^n$ Neutronen)

Aufbau eines Lasers

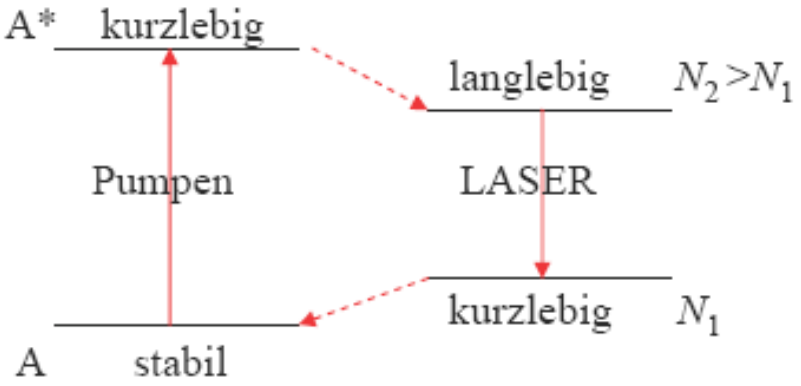


3 Komponenten: Medium mit metastabilen Energieniveaus
Resonator mit Spiegeln
Energiequelle zum Pumpen

Pumpen eines Mehr-Niveau Lasers

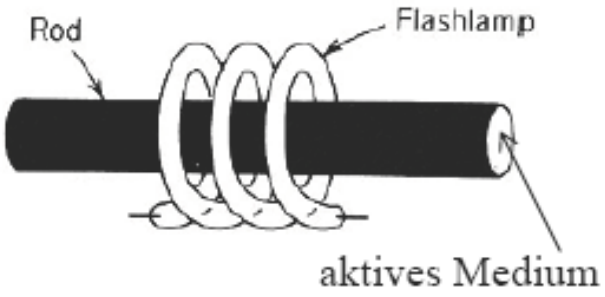
aber: im Boltzmann-Gleichgewicht ist immer

$$N_2 = N_1 \exp(-\Delta E/kT) \leq N_1$$

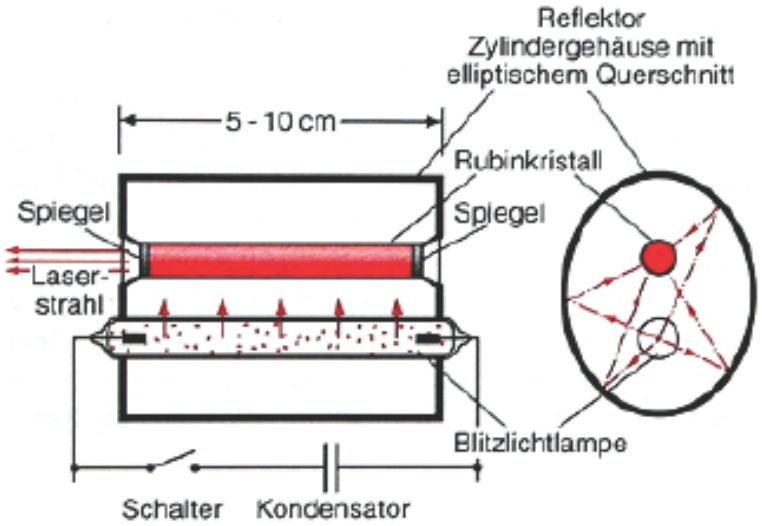


Abhilfe **Mehr-Niveau Laser:**

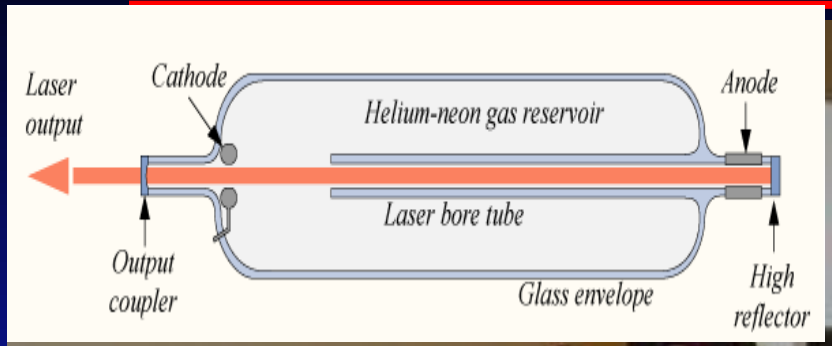
Besetzungsumkehr wird aufrecht erhalten durch **Pumpprozess**, z.B. mit starker Lampe:



oder:



Konkretes Beispiel: He-Neon Laser





Lasermedium:
1 mbar He+Ne (1:10)

He: Pumpmedium:
mit 2 Elektronen durch Elektronen-Beschuss leicht anzuregen.

Neon: Lasermedium
Mit Z=10 ist LS Kopplung 10^4 x so groß, wodurch p-Niveaus abgesenkt sind.

Daher können He Atome sich durch Stöße mit Ne abregen und dadurch Ne anregen.

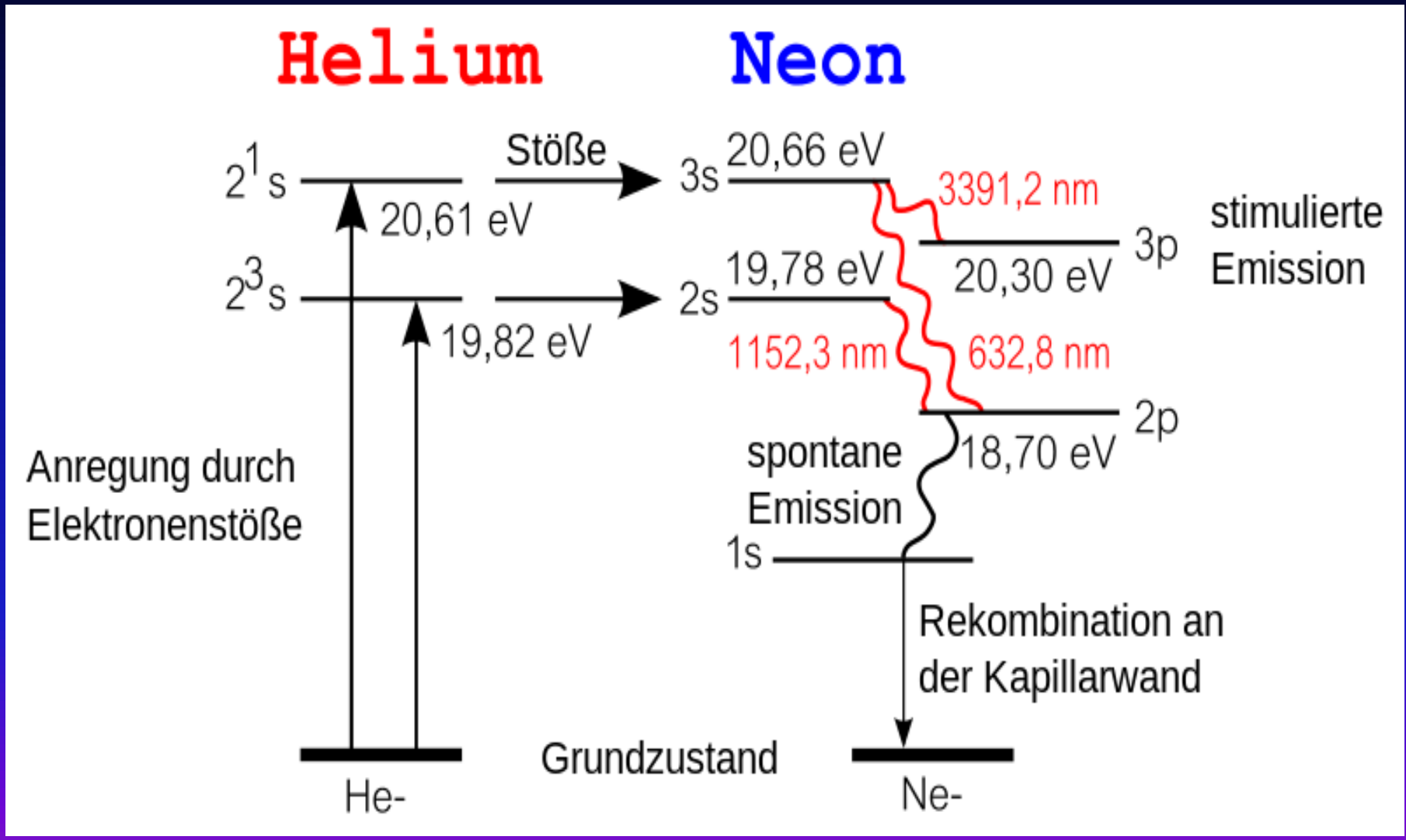
Lasern durch induzierte Emission nach mehreren niedrigeren p-niveaus.

Elektronenanordnung im Grundzustand

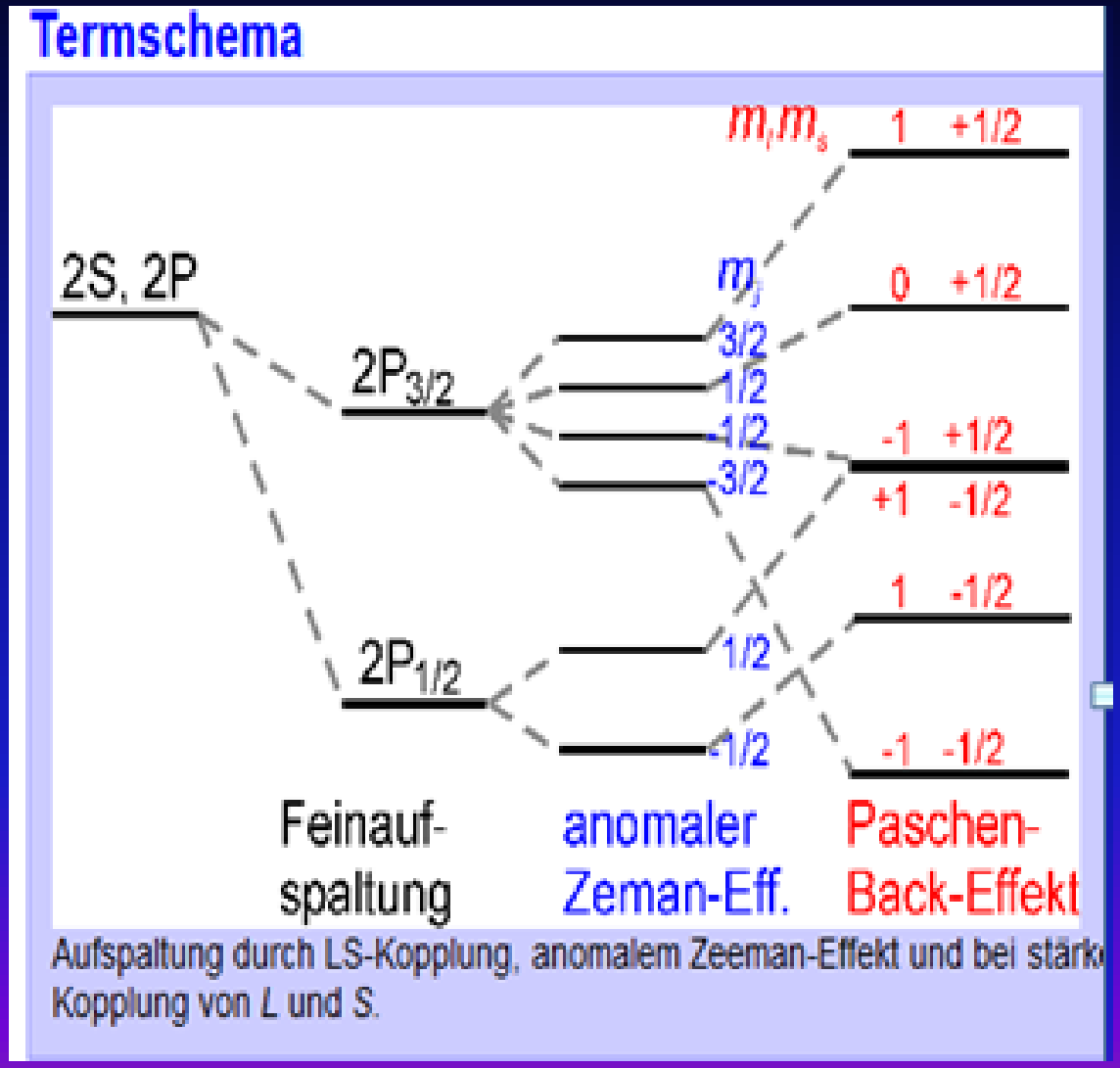
Schale			K	L		M			N
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	Wasserstoff	1						
2	He	Helium	2						
3	Li	Lithium	2	1					
4	Be	Beryllium	2	2					
5	B	Bor	2	2	1				
6	C	Kohlenstoff	2	2	2				
7	N	Stickstoff	2	2	3				
8	O	Sauerstoff	2	2	4				
9	F	Fluor	2	2	5				
10	Ne	Neon	2	2	6				
11	Na	Natrium	2	2	6	1			
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2			
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1		
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2		
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3		
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4		
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5		
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6		
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2
20	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2

Schale			K	L		M			N			O	
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	Ar	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5			
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6			
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

Energie Niveaus He-Neon Laser



Aufspaltung durch LS-Kopplung $\propto Z^4$



Zusammenfassung des Laserprinzips

In einem Laser werden zunächst durch das sogenannte "Pumpen" Elektronen in einem Medium auf ein höheres Energieniveau gebracht. Es müssen sich mehr Elektronen im angeregten Zustand befinden als im unangeregten. Diesen Zustand nennt man Besetzungsinversion.

Wird nun durch die spontane Emission ein Photon frei, löst dieses durch die induzierte Emission eine "Kettenreaktion" aus. Die erzeugten Photonen besitzen günstigerweise alle die gleiche Wellenlänge und Phase. Um den Effekt zu verstärken werden normalerweise Spiegel auf beiden Seiten des Mediums plaziert. Einer von ihnen ist nicht vollständig verspiegelt und läßt einen geringen Teil des Lichts passieren. Das Licht wird nun zwischen beiden Spiegeln hin- und her reflektiert und erzeugt weitere induzierte Emissionen. Der erzeugte Laserstrahl tritt durch den Halbspiegel aus.

Quantitative Eigenschaften des Laserlichts

1. hohe Monochromie : $\frac{\Delta\nu}{\nu} << 10^{-15} (\Delta\nu \approx 1\,Hz)$
2. Räumliche und zeitliche Köhärenz, d.h. alle Photonen haben **am** jeden Ort und zu jedem Zeitpunkt die *gleiche* Phase →Lichtwellezug mit einer Länge l, der nicht begrenzt ist durch stehende Wellen im Laser, sondern
   $l = \frac{c}{\Delta\nu} \approx 3 \times 10^8 m$ für : $\Delta\nu \approx 1\,Hz$, d.h. Abschwächung der Intensität durch Interferenzen erst nach $3 \times 10^8 m$!
3. Starke Bündelung (begrenzt durch Beugung am Fenster)
4. Ultrakurze Pulse $(10^{-13} s)$ und hohe Intensität → hohe Leistung (MW!)

Lebensdauer und Linienbreite

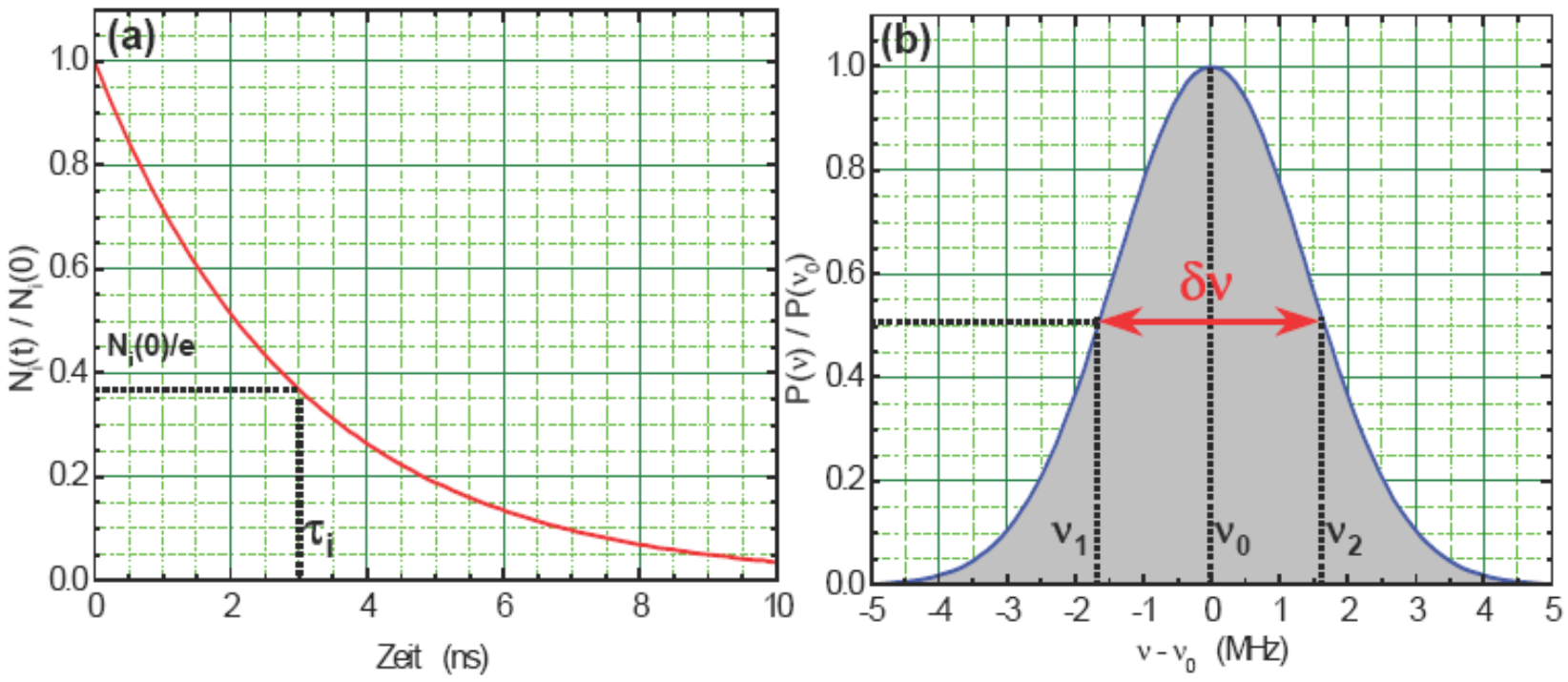


Abbildung 6.4: (a) Zeitliche Änderung der Besetzungszahl $N_i(t)$ eines angeregten Zustands bei zeitlich konstanter Zerfallswahrscheinlichkeit. (b) Linienprofil einer Spektrallinie.

Natürliche Linienbreite aus Unschärferelation: $\Delta E = \hbar/\tau$

Linienverbreiterung durch Dopplereffekt und Stoßverbreiterung

Linienform

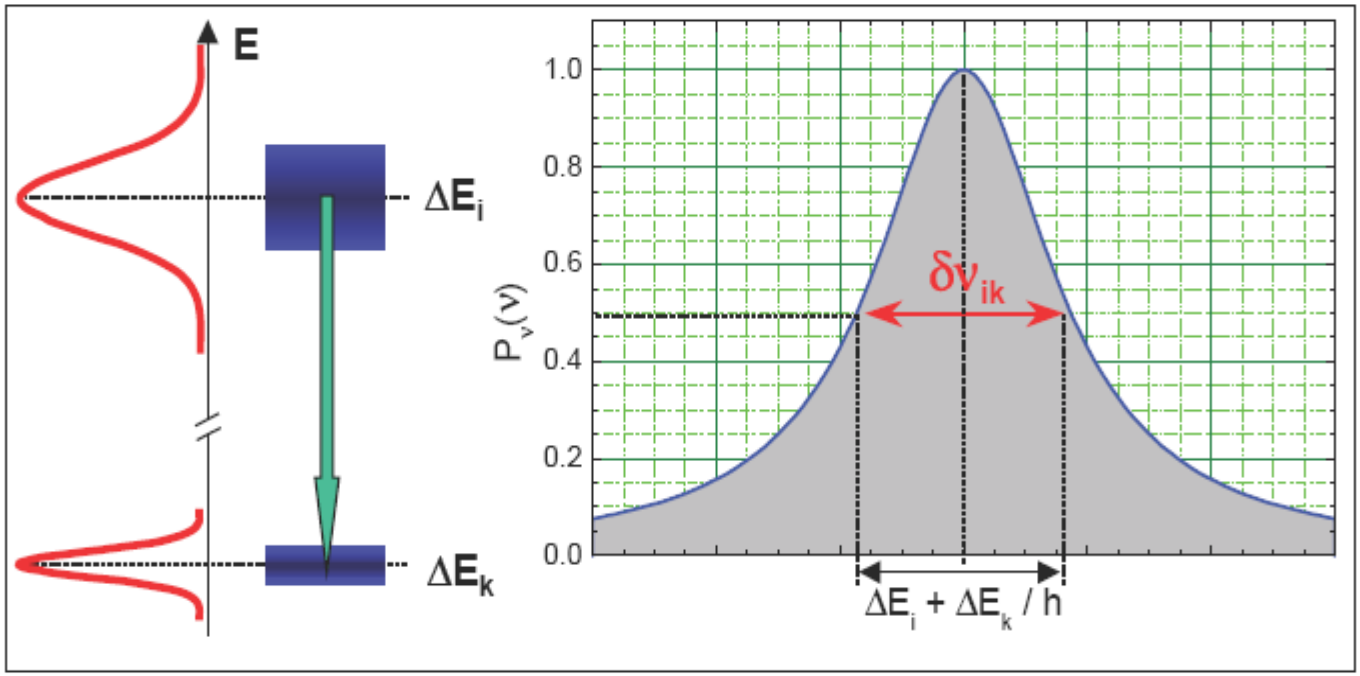


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der natürlichen Linienbreite als Folge der Energieunschärfe der am Übergang beteiligten Niveaus.

Natürliche Linienbreite ergibt Lorentzkurve:

$$P_\omega(\omega) = P_0 \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega-\omega_0)^2+(\Gamma/2)^2}$$

Dopplerverbreiterung durch thermische Bewegung der Atome

Molekülgeschwindigkeiten in Gas Gauss-verteilt:

$$n_i(v_x)dv_x = C\exp\left(\frac{-mv_x^2}{2k_BT}\right)dv_x$$

Daraus ergibt sich eine Dopplerverbreiterung:

$$\delta\omega_{\text{Doppler}} = \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{8k_BT\ln 2}{m}}$$

Die Bewegung der Atome führt zu einer Dopplerverbreiterung der Spektrallinien, die linear mit der Frequenz und proportional zu $\sqrt{T}$ ansteigt, mit zunehmender Masse der Atome aber proportional zu $1/\sqrt{m}$ abnimmt. Typischerweise ist die Dopplerverbreiterung im sichtbaren Spektralbereich bei Raumtemperatur um etwa 2 Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite.

Hohe spektrale Auflösung nur bei tiefen Temp.

Stoßverbreiterung

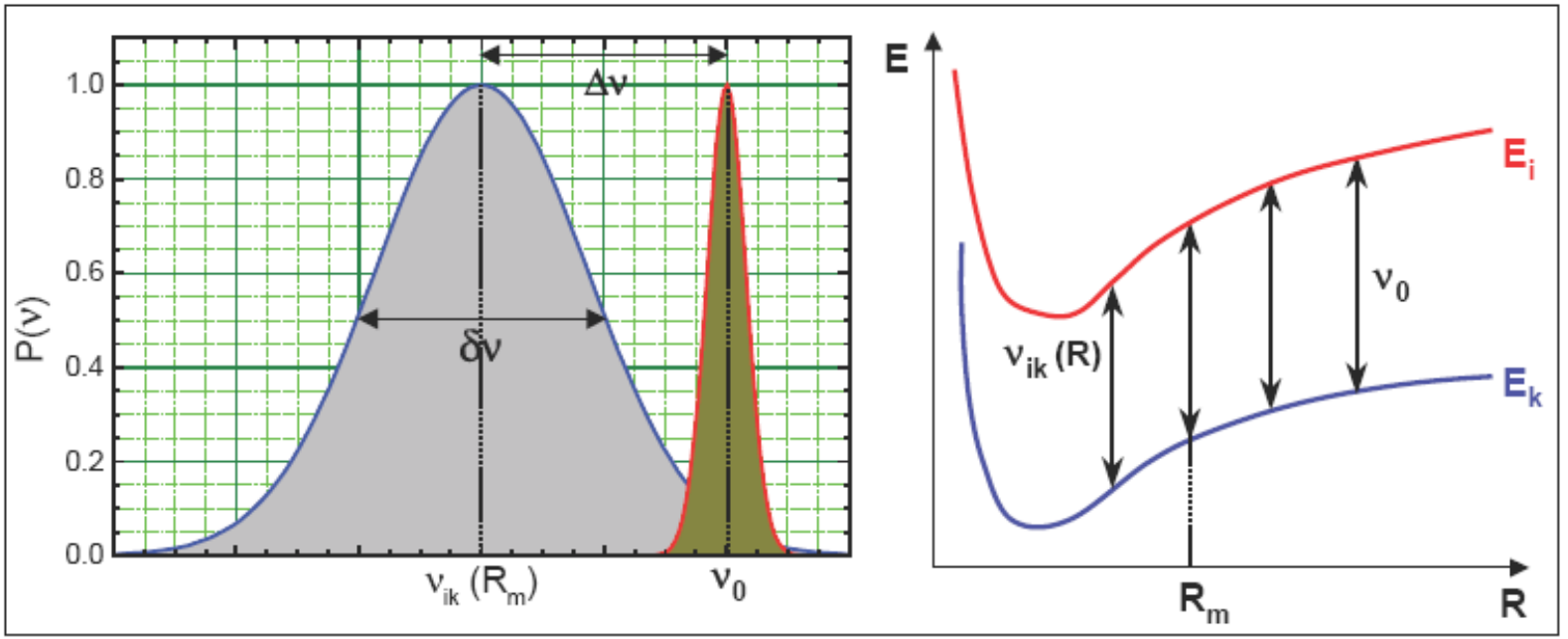


Abbildung 6.7: Zur Veranschaulichung der Stoßverbreiterung und Verschiebung von Spektrallinien durch elastische Stöße. Gezeigt sind die Potenzialkurven der Stoßpartner sowie die Linienform ohne Stöße und die um $\Delta\nu$ verschobene, verbreiterte Linie.

Hohe spektrale Auflösung nur bei geringen Druck

Rm=mittlere Abstand = F(T).
Bei Stoß verringert sich R und daher potentielle Energie->Energieverschiebung

Laserbedingung

Die Anzahl der Photonen ändert sich durch

- Stimulierte Emission $\rightarrow \dot{n} = +WN_2n$
- Absorption $\rightarrow \dot{n} = -WN_1n$
- spontane Emission $\rightarrow \dot{n} = W^1N_2$
  (unkorrelierte Emission = "Rauschen" des Lasers)
- Verluste durch Austritt : $\dot{n} = -\frac{n}{t_0}$, wobei t_0 die Lebensdauer der Photonen im Laser ist

Ohne Rauschen :

$\frac{dn}{dt} = W(N_2 - N_1)n - \frac{n}{t_0}$

$W = \frac{1}{VD(\nu)\triangle\nu\tau}$,

wobei :

$D(\nu)\triangle\nu$ =Anzahl der stehenden Wellen im Laservolumen V

τ = Lebensdauer des oberen Laserniveaus

$D(\nu) = 8\pi\frac{\nu^2}{c^3}$(Jeans)

$\dot{n} > 0$, wenn

$$\boxed{\frac{N_2-N_1}{V} > \frac{8\pi\nu^2\triangle\nu\tau}{c^3t_0}\text{notwendige Inversion pro Volumen}}$$

Bei guten Lasermaterialien wird die rechte Seite recht klein.

Schwellwert

Wenn die Photonen-Verluste vor dem nächsten Verdopplungsschritt < 50% sind, dann kann 'Kettenreaktion' aufrecht erhalten werden.
(mittlere Weglänge ξ für Verluste > Weglänge ζ für stimulierte Emission)

Photonen-Verlustrate sei $\gamma = 1/\xi$,
d.h. **ohne** Laserwirkung:

$$dn/dz = -\gamma\, n$$
$$n(z)=n(0)\exp(-\gamma z)$$

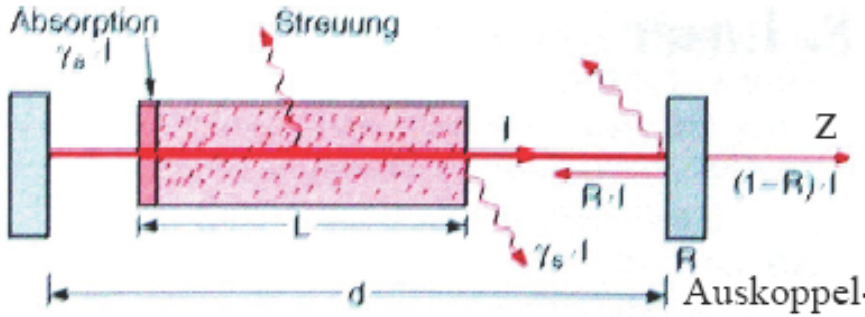


Abb. 8.4. Zur Illustration der Verluste eines Lasers

plus Beugungsverluste

mit Laserwirkung, und $z=ct$:
$dn/dz = dn/c\cdot dt = (\alpha/c - \gamma)\, n$,
mit $\alpha = 2(N_2-N_1)g(\omega)B_{12}\,(= c/\zeta)$

$n(z) = n(0)\exp((\alpha/c-\gamma)z)$ wächst an, wenn

Schwellwert-Bedingung erfüllt: $\alpha > \gamma c$ (d.h. $\xi>\zeta$), oder

$$N_2 - N_1 > \frac{\gamma c}{2B_1 g(\omega)} \qquad \sim \text{Kritikalität beim Kernreaktor}$$

Resonator

Resonator

Schwellwert-Bedingung ist nur zu erfüllen mit **optischem Resonator**. Dieser ist sehr effektiv wegen stimulierter Emission in Vorwärtsrichtung (entlang Resonatorachse z)

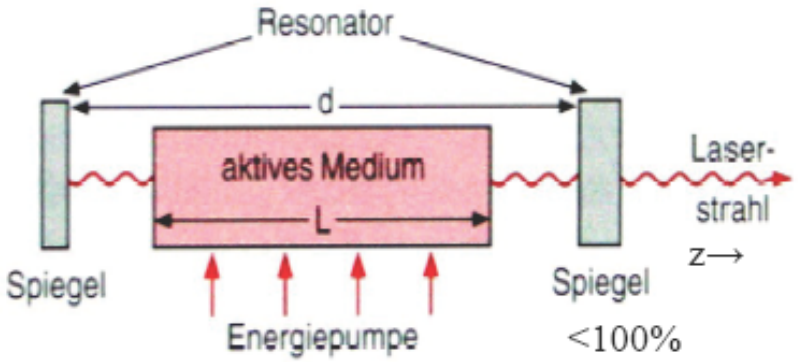
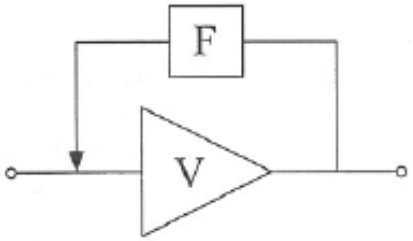
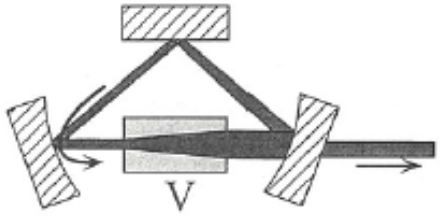


Abb. 8.1. Aufbauprinzip eines Lasers

Laser = Amplifier



elektronischer Oszillator



Laser-Oszillator

Halbleiter

Metalle: Elektronen ist es energetisch erlaubt von einem Atom zum anderen Atom zu springen oder in der Sprache der Festkörperphysik: die Energiewerte der gebundenen Atome sind verbreitert zu einem Valenzband (VB), das überlappt mit dem Leitungsband (LB) (Bändermodell).

Bei Isolatoren sind VB und LB getrennt durch eine Energielücke und die elektrische Leitfähigkeit ist Null.

Beim Halbleiter ist die Energielücke der Größenordnung kT und Elektronen können thermisch vom VB zum LB angeregt werden. Daher ist die elektrische Leitfähigkeit stark abhängig von der Temperatur.

Laserdiode

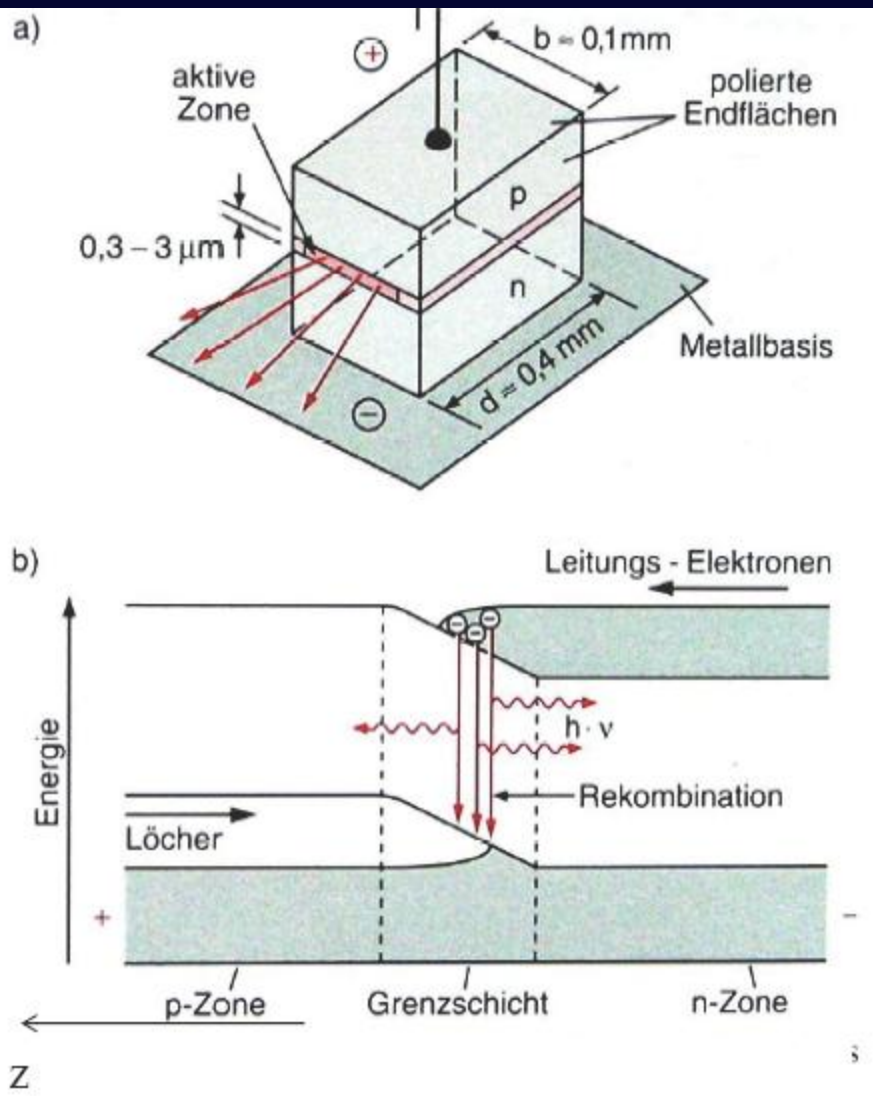
Springt ein Elektron vom Valenzband (VB) ins Leitungsband, dann hinterlässt es ein Loch ins Leitungsband. Durch Doping mit Fremdatomen kann man die Löcher- und Elektronenkonzentration stark erhöhen.
Bringt man ein p-Type (erhöhte Löcherkonzentration) mit einem n-Type Halbleiter (erhöhte Elektronkonzentration) in einen elektrischen Kontakt, dann entsteht ein Bauelement mit 2 Elektroden, die so-genannte Diode.

Durch ein elektrisches Feld kann man die Elektronen in einer Diode vom n-Typ ins p-Typ jagen. Dabei entsteht koherentes Laserlicht durch die Rekombination von Elektronen und Löchern.

Halbleiter Laser

Dioden Laser

klein
aber
oho

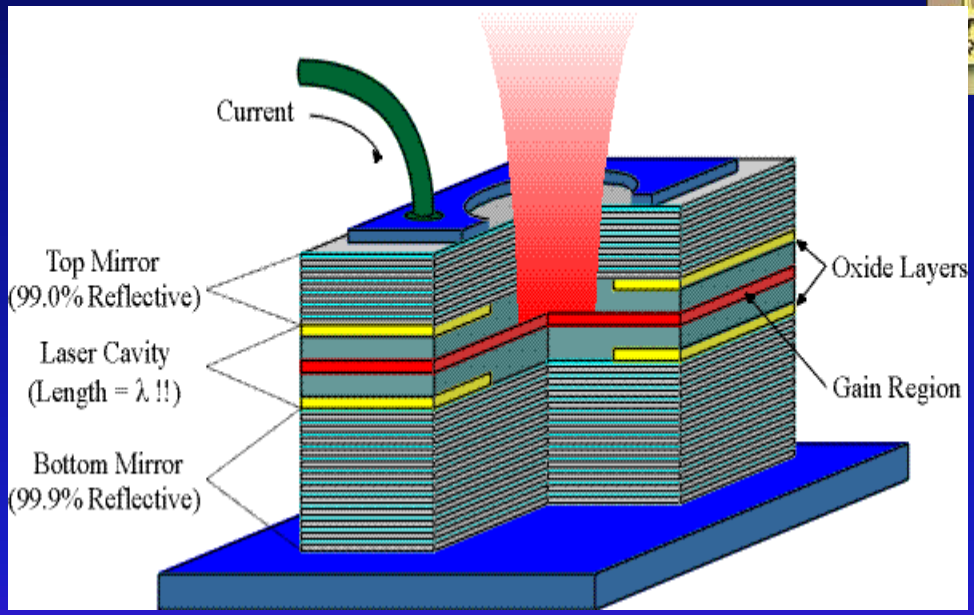


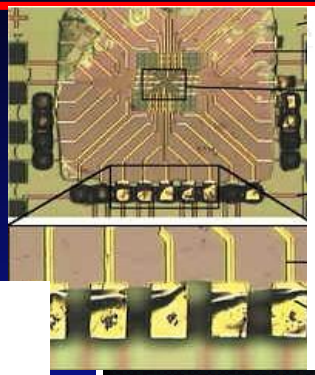
Anwendungen:

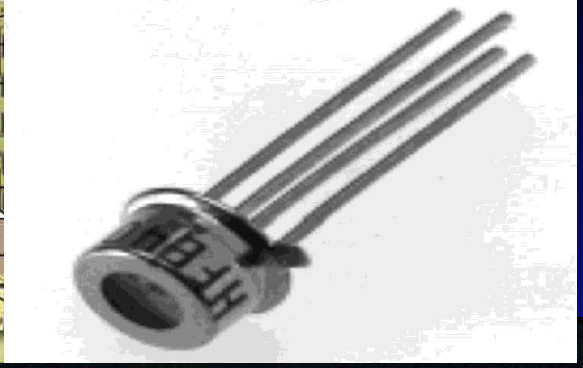
Laser pointer
CD player
Laserdrucker
Kommunikation via Glasfaser
usw.

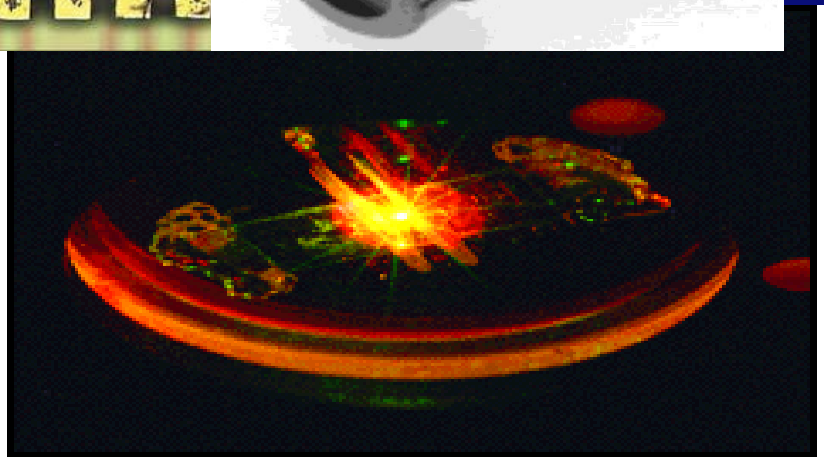
VCSEL=Vertical Cavity Surface Emitting Laser

http://en.wikipedia.org/wiki/VCSEL









LAB ON A CHIP COMES CLOSER - A biocavity laser - a VCSEL capped by a glass plate enclosing a blood sample, all about the size of a quarter - is excited by a pump laser in Paul Gourley's lab. The VCSEL device can produce information about the state of millions of blood cells in a few minutes. Download 150dpi jpg image, 'VCSEL.jpg', 1.5MB

Telecommunication
AIDS detector

Farbstofflaser

Farbstoff Laser

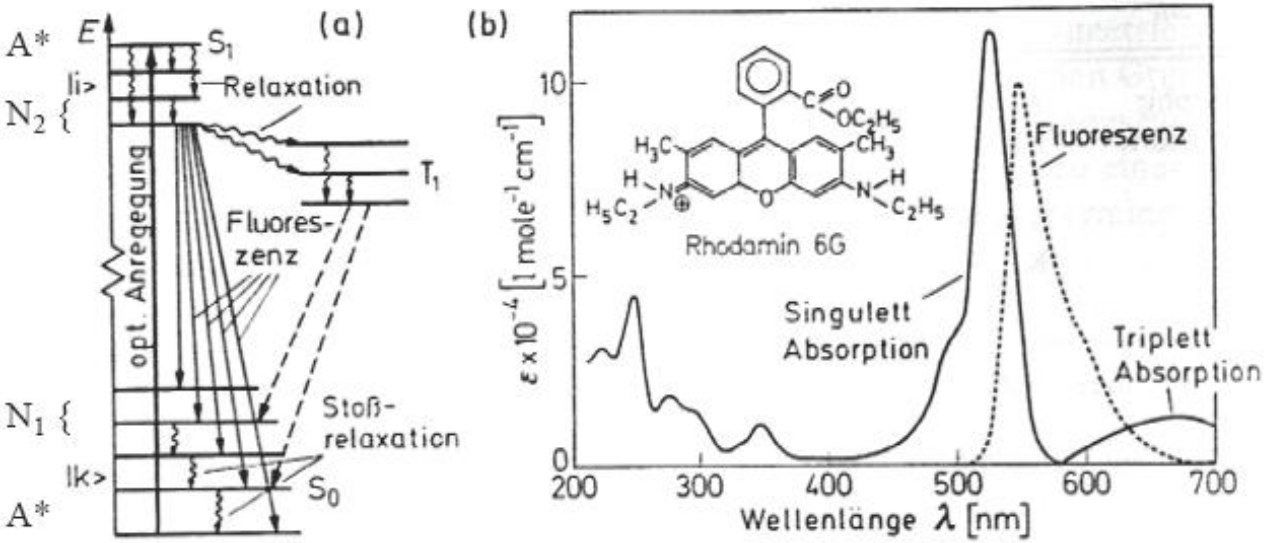


Abb. 5.60. (**a**) Vereinfacht dargestelltes Termschema eines Farbstofflasers und (**b**) Struktur, Absorptions- und Emissionsspektrum von Rhodamin 6G in Äthanol gelöst

= 4-Niveau-System

= durchstimmbare Breitbandlaser

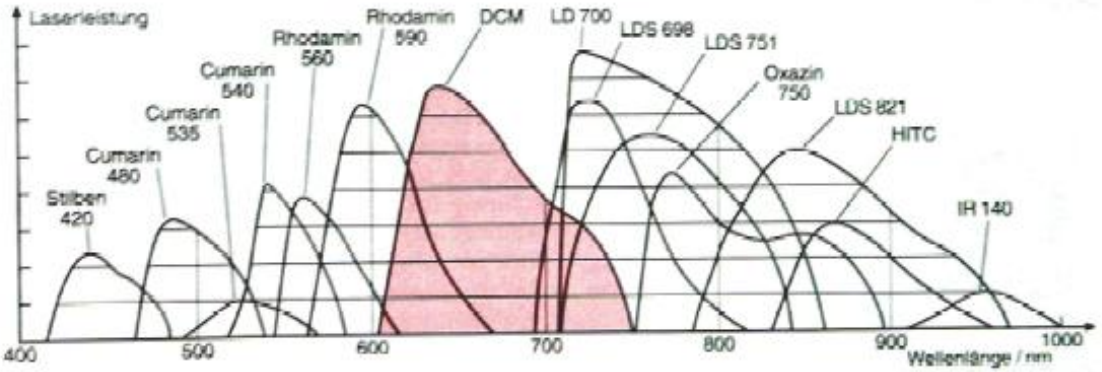
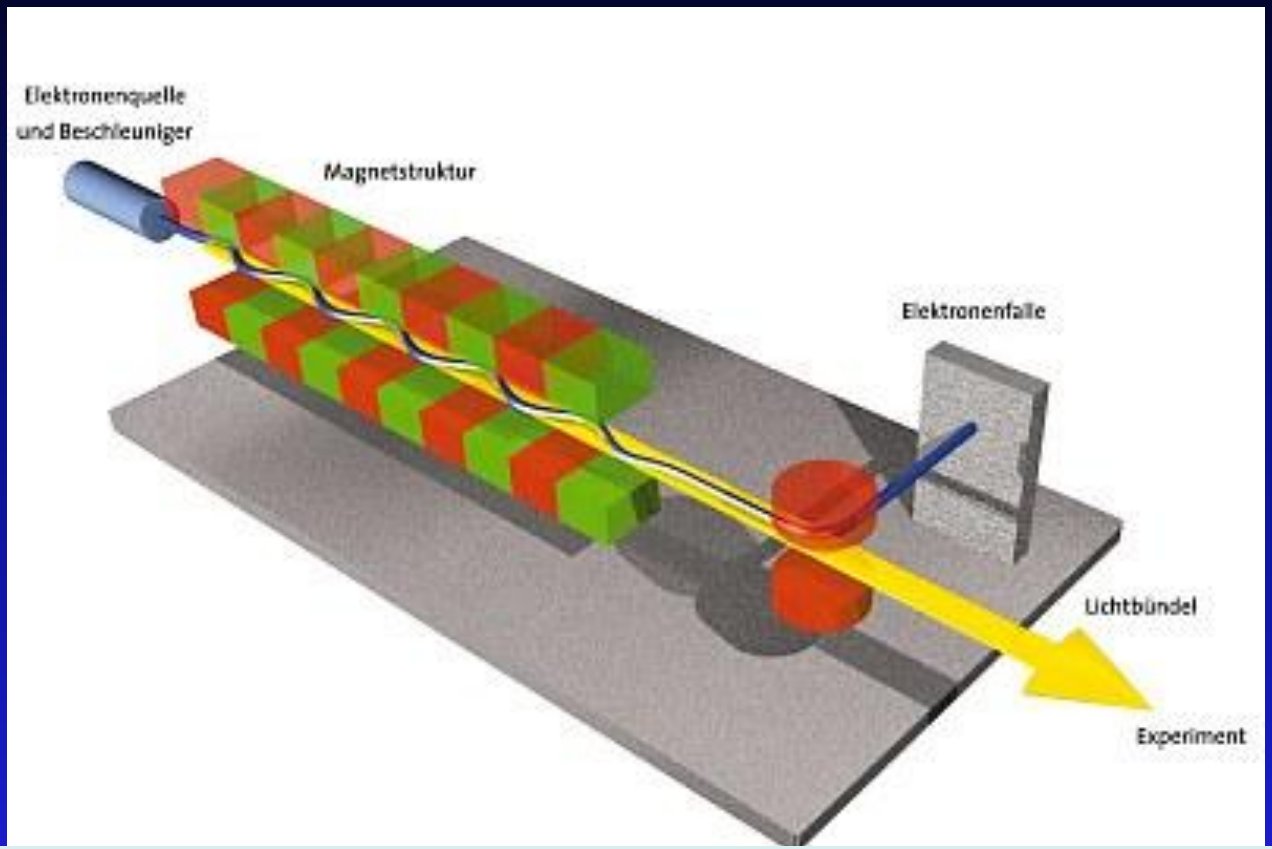


Abb. 8.25. Durchstimmbereiche einiger Farbstofflasermedien

Free Electron Laser



Gebaut bei DESY in Hamburg

Elektronen durch Ondulator -> koherentes Röntgenlicht ->Amplituden der Photonen addieren-> Leistung $\propto N^2$ statt N.
The free-electron laser hat den größten Frequenzbereich range aller Laser wobei die Wellenlänge vom Mikrowellenbereich über das sichtbare Licht zu Röntgenstrahlen geändert werden kann.

Typische Festkörper Laser

Laser gain medium and type	Operation wavelength(s)	Pump source	Applications and notes
Ruby solid-state laser	694.3 nm	Flashlamp	Holography, tattoo removal. The first type of laser invented, in 1960.
Neodymium YAG (Nd:YAG) solid-state laser	1.064 µm, (1.32 µm)	Flashlamp, laser diode	Material processing, rangefinding, laser target designation, surgery, research, pumping other lasers (in combination with frequency doubling). One of the most common high power lasers. Usually pulsed (down to fractions of a nanosecond)
Neodymium YLF (Nd:YLF) solid-state laser	1.047 and 1.053 µm	Flashlamp, laser diode	Mostly used for pulsed pumping of certain types of pulsed Ti:sapphire lasers, in combination with frequency doubling.
Neodymium YVO_4 (Nd:YVO) solid-state laser	1.064 µm	laser diode	Mostly used for continuous pumping of mode-locked Ti:sapphire lasers, in combination with frequency doubling.
Neodymium Glass (Nd:Glass) solid-state laser	~1.062 µm (Silicate glasses), ~1.054 µm (Phosphate glasses)	Flashlamp, laser diode	Used in extremely high power (Terawatt scale), high energy (Megajoules) multiple beam systems for inertial confinement fusion. Nd:Glass lasers are usually frequency tripled to the third harmonic at 351 nm in laser fusion devices.
Titanium sapphire (Ti:sapphire) solid-state laser	650-1100 nm	Other laser	Spectroscopy, LIDAR, research. This material is often used in highly-tunable mode-locked infrared lasers to produce ultrashort pulses and in amplifier lasers to produce ultrashort and ultra-intense pulses.
Thulium YAG (Tm:YAG) solid-state laser	2.0 µm	Laser diode	Laser radar.
Ytterbium YAG (Yb:YAG) solid-state laser	1.03 µm	Laser diode, flashlamp	Optical refrigeration, materials processing, ultrashort pulse research, multiphoton microscopy, LIDAR.
Holmium YAG (Ho:YAG) solid-state laser	2.1 µm	Laser diode	Tissue ablation, kidney stone removal, dentistry.
Cerium doped lithium strontium(or calcium)	~280 to 316 nm	Frequency quadrupled Nd:YAG laser pumped,	Remote atmospheric sensing, LIDAR, optics research.

Typische Gas Laser

Laser gain medium and type	Operation wavelength(s)	Pump source	Applications and notes
Helium-neon gas laser	632.8 nm (543.5 nm, 593.9 nm, 611.8 nm, 1.1523 μm, 1.52 μm, 3.3913 μm)	Electrical discharge	Interferometry, holography, spectroscopy, barcode scanning, alignment, optical demonstrations.
Argon ion gas laser	488.0 nm, 514.5 nm, (351 nm, 465.8 nm, 472.7 nm, 528.7 nm)	Electrical discharge	Retinal phototherapy (for diabetes), lithography, pumping other lasers.
Krypton ion gas laser	416 nm, 530.9 nm, 568.2 nm, 647.1 nm, 676.4 nm, 752.5 nm, 799.3 nm	Electrical discharge	Scientific research, mixed with argon for creation of "white-light" lasers, light shows.
Xenon ion gas laser	Many lines throughout entire visible spectrum extending into the UV and IR.	Electrical discharge	Scientific research.
Nitrogen gas laser	337.1 nm	Electrical discharge	Pumping of dye lasers, measurement of air pollution, scientific research, nitrogen lasers are capable of operating superradiantly (without a resonator cavity), amateur laser construction.
Hydrogen fluoride laser	2.7 to 2.9 μm for (Hydrogen fluoride) 3.6 to 4.2 μm for (Deuterium fluoride)	Chemical reaction in a burning jet of ethylene and nitrogen trifluoride (NF_3)	Used in research for laser weaponry by the U.S. DOD, operated in continuous wave mode and capable of extremely high powers in the megawatt range.
Chemical Oxygen-Iodine Laser (COIL)	1.315 μm	Chemical reaction in a jet of singlet delta oxygen and iodine	Laser weaponry, scientific and materials research, laser used in the U.S. military's Airborne laser, operated in continuous wave mode and capable of extremely high powers in the megawatt range.
Carbon dioxide (CO_2) gas laser	10.6 μm, (9.4 μm)	Transverse (high power) or longitudinal (low power) electrical discharge	Material processing (cutting, welding, etc.), surgery.

Geschichte des Lasers

Theoretically, the principle of the maser was described by Nikolay Basov and Alexander Prokhorov from Lebedev Institute of Physics at an *All-Union Conference on Radio-Spectroscopy* held by USSR Academy of Sciences in May 1952. They subsequently published their results in October 1954. Independently, Charles H. Townes, J. P. Gordon, and H. J. Zeiger built the first maser at Columbia University in 1953. The device used stimulated emission in a stream of energised ammonia molecules to produce amplification of microwaves at a frequency of 24 gigahertz. For their research in this field Townes, Basov and Prokhorov were awarded the Nobel Prize in Physics in 1964.

Townes later worked with Arthur L. Schawlow to describe the principle of the optical maser, or laser, which Theodore H. Maiman first demonstrated in 1960.

Maser: Microwave Amplification by stimulated Emission
Microwellen Verstärker, Rauschen $\propto \nu^3$ durch spontane Emission kleiner als beim Laser, Freq. sehr stabil.

Zum Mitnehmen

Laser high tech für Kommunikation, Medizin, Technik, Spektroskopie.

VL 18

VL 17

17.1. Laser

(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)
Maser = Laser im Mikrowellenbereich, d.h.
Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

VL 18

18.1. Mehrelektronensysteme

VL 19

19.1. Periodensystem

Vorlesung 19

Roter Faden:

Mehrelektronen-Atome

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

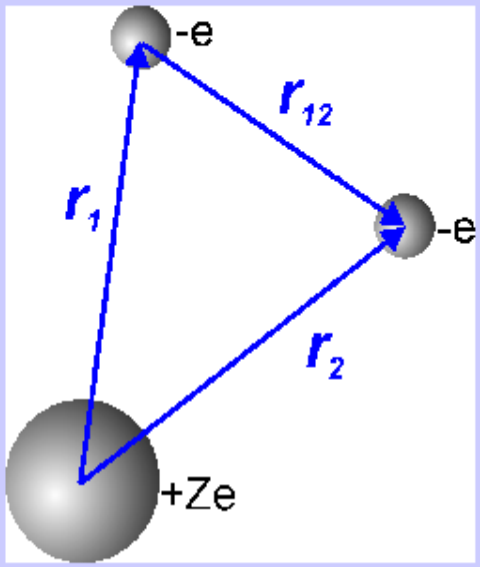
Siehe auch:
http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/index.html
http://www.uni-stuttgart.de/ipf/lehre/online-skript/

Zusammenfassung

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass das gesamte Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist.
- Für die Besetzung der Zustände eines Mehrelektronenatoms gilt das Pauli-Prinzip, für das man folgende äquivalente Formulierungen angeben kann:
  1. Die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen muss antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Elektronen sein.
  2. Ein atomarer Zustand, der durch die 4 Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl), l (Bahndrehimpulsquantenzahl), m Bahndrehimpulsorientierungsquantenzahl) und m_s (Spinorientierungsquantenzahl) charakterisiert ist, kann nur von einem Elektron besetzt werden.
- Die Besetzung der möglichen Elektronenzustände eines Mehrelektronenatoms erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energieminimierung.
- In der Elektronenhülle von Mehrelektronenatomen fassen wir Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl in Schalen ($n = 1,2,3,4,\ldots \Leftrightarrow K,L,M,N,\ldots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0,1,2,3,\ldots \Leftrightarrow s,p,d,f,\ldots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. Die Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinsten Ionisierungsenergien und den größten Atomradius, die Edelgase die größten Ionisierungsenergien und den kleinsten Atomradius.

Helium-Atom

Atomkern mit Ladungszahl *Z* wird als unendlich schwerer Massenpunkt betrachtet.



Die potentielle Energie aller Elektronen ist:

$$E_{pot} = -\sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}$$

wobei der 2.Term die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt.

Die Schrödinger-Gleichung des Helium-Atoms

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) + E_{pot}\right)\psi = E_{ges}\psi$$

mit der potentiellen Energie

$$E_{pot} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|}$$

Modell unabhängiger Teilchen:

- Vernachlässige Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- Lösungen wie im H-Atom ←

Bindungsenergie, je 1 Elektron in Zuständen *a* und *b*:

$$E = E_a + E_b = -R_H hcZ^2\left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2}\right)$$

Bei Helium im Grundzustand (beide Elektronen in 1*S*) ist E = -2x2^{2}x13.6=-2x54,4=-108,8 eV.

Tatsächliche Bindungsenergie: -24,6 eV für erstes Elektron, -54.4 eV für das zweite. Die Differenz folgt aus Abstoßung der beiden Elektronen

Wellenfunktion des Heliumatoms

Bahnanteil der Wellenfunktion

Wahrscheinlichkeit, Elektron 1 bei r_1 und Elektron 2 bei r_2 zu finden, wenn *e1* im Zustand *a* und e2 in *b* ist:

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \equiv \psi_a(1)\psi_b(2)$$

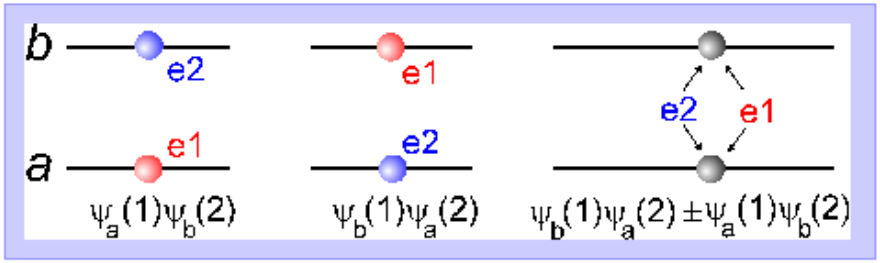
Elektronen sind aber ununterscheidbar, die Wellenfunktion muss symmetrisiert werden.

Symmetrische Wellenfunktion

$$\psi_s(1,2) = (\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1))/\sqrt{2}$$

Antisymmetrische Wellenfunktion

$$\psi_A(1,2) = (\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1))/\sqrt{2}$$



Die antisymmetrische Wellenfunktion verschwindet für

- $a = b$ oder $r_1 = r_2$

daher geringere Abstoßung der Elektronen als bei Ψ_S und stärker Bindung

Spinanteil der Wellenfunktion

Symmetrische Wellenfunktion

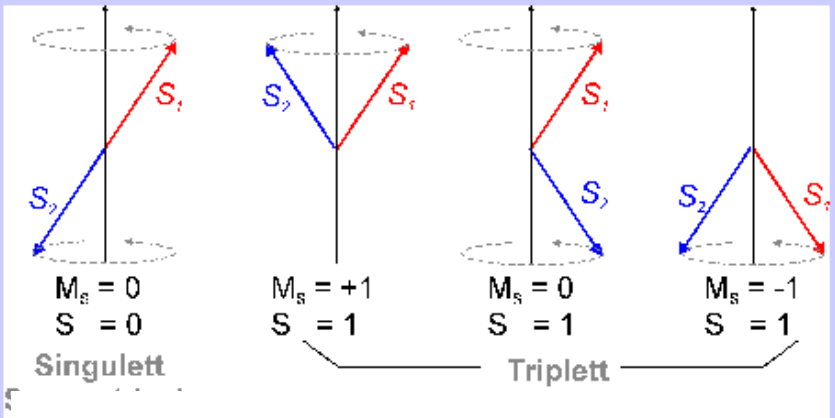
$$\chi_S(1,2) = \begin{cases} \chi_\uparrow(1)\chi_\uparrow(2) \\ \chi_\uparrow(1)\chi_\downarrow(2) + \chi_\uparrow(2)\chi_\downarrow(1) \; /\sqrt{2} \\ \chi_\downarrow(1)\chi_\downarrow(2) \end{cases}$$

Gesamtspin $S = 1$, Projektion $M_S = 1,0,-1$

Antisymmetrische Wellenfunktion

$$\chi_A(1,2)\sqrt{2} = \chi_\uparrow(1)\chi_\downarrow(2) - \chi_\uparrow(2)\chi_\downarrow(1)$$

mit $S = 0$ und $M_S = 0$



Symmetrische und asymmetrische Wellenfkt.

Asymmetrisch

Symmetrisch

Parität=±1

(Eigenwert unter Spiegelung der Ortskoor. PΨ=±Ψ)

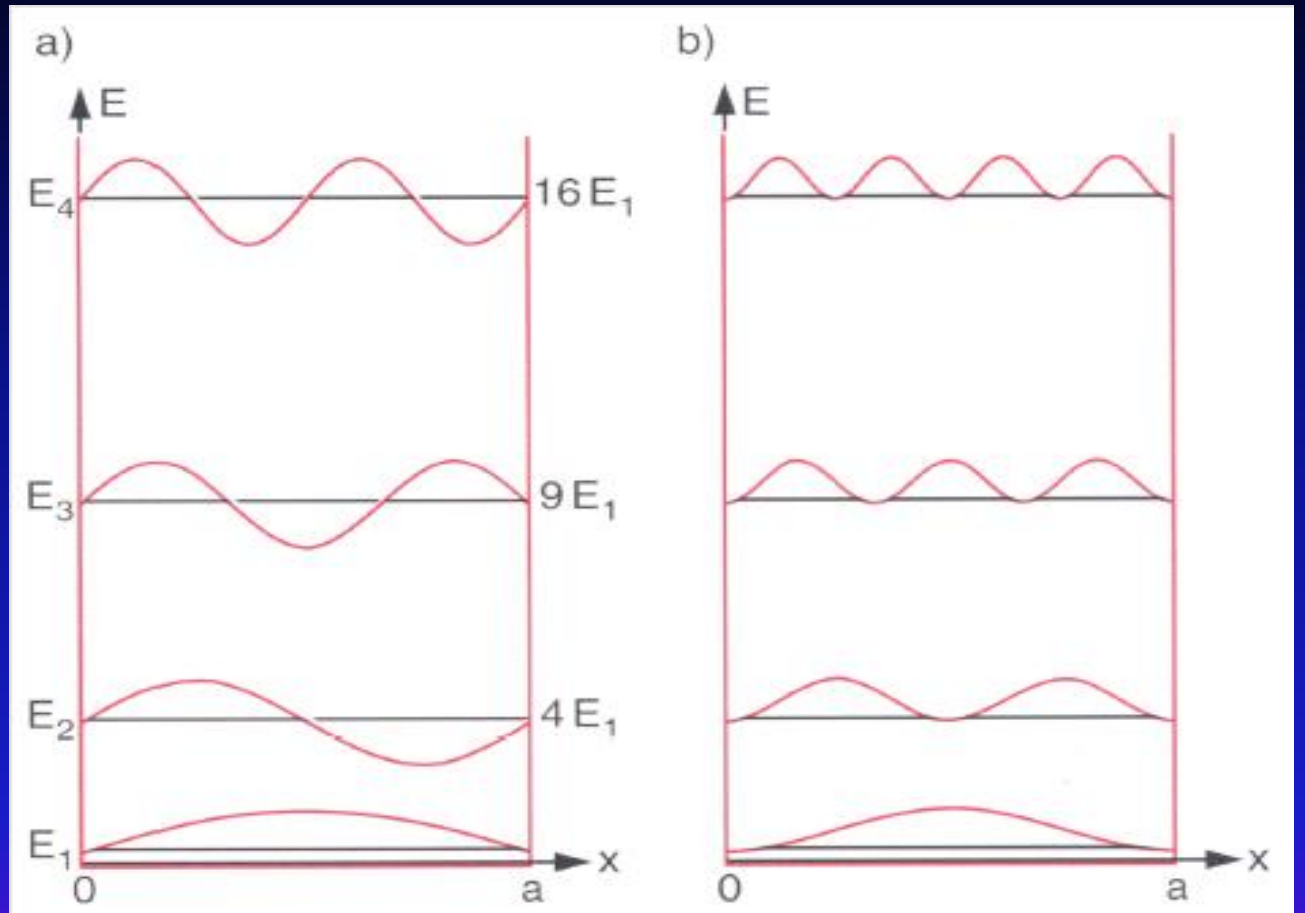
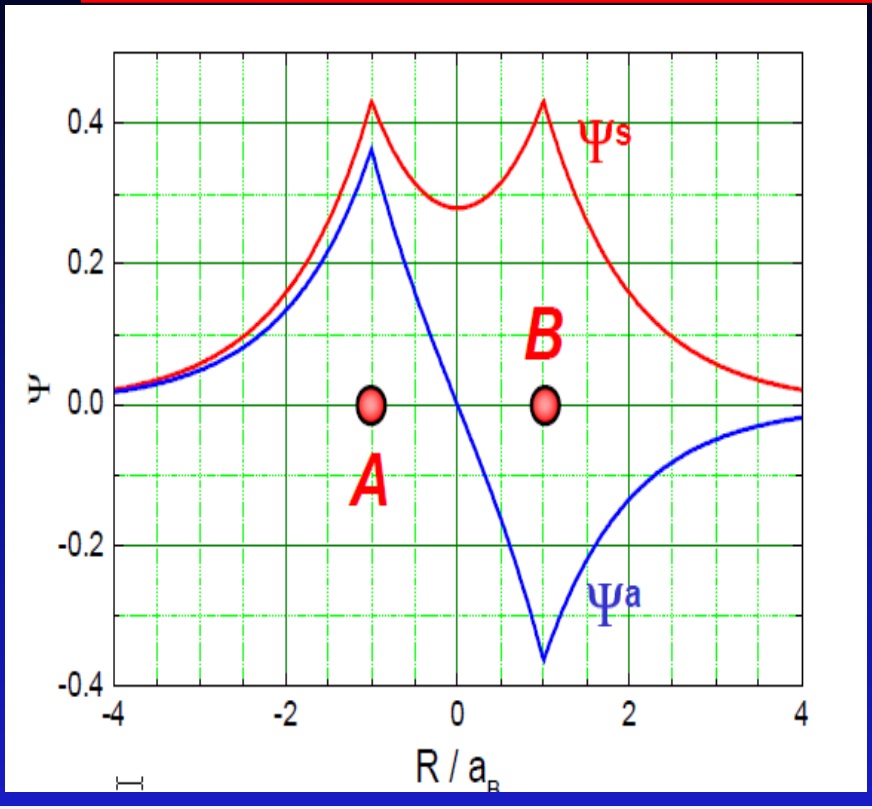
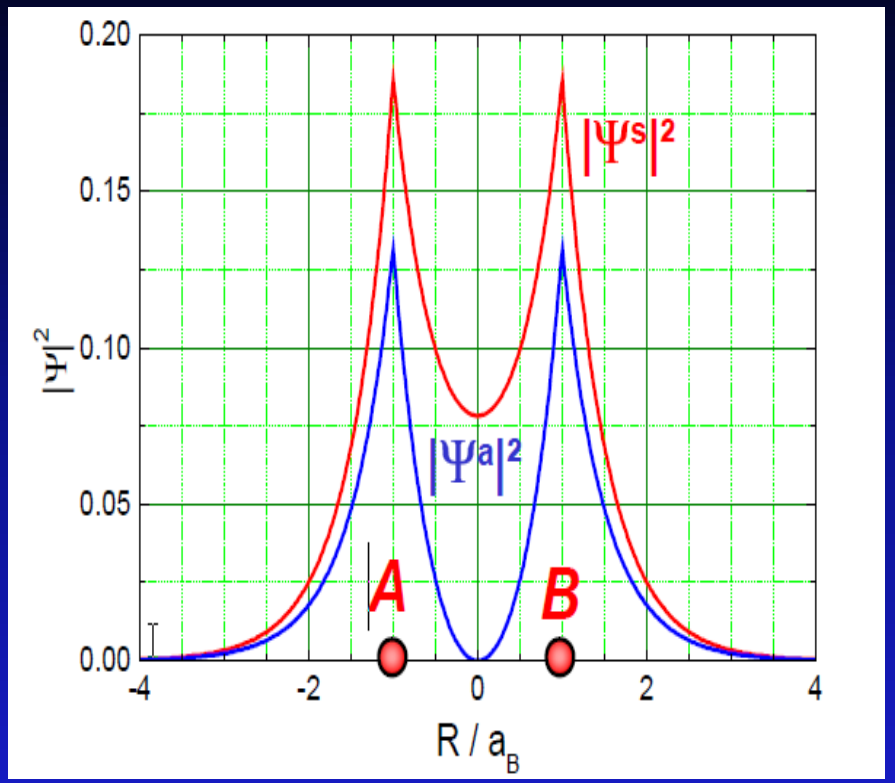


Abb. 4.16a,b. Energieeigenwerte eines Teilchens im unendlich hohen eindimensionalen Potentialkasten. (**a**) Wellenfunktionen, (**b**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W(E,x)\,dx = |\psi(x)|^2\,dx$ des Teilchens

Symm. und antisymm. Wellenfkt. für 2 Teilchen





Aufenthaltswahrscheinlichkeit für antisymm. Wellenfkt. von zwei gleichen Teilchen (d.h. gleiche Quantenzahlen) am gleichen Ort = NULL!!
Bosonen haben symm. Wellenfkt, Fermionen antisymm. Wellenfkt.
Bosonen haben max. Aufenthaltswahrscheinlichkeit am gleichen Ort (wenn Abstand zwischen A und B in Fig. nach 0 geht)

Ortho- und Parahelium

Es gilt: **Pauli-Postulat**

Die Gesamtwellenfunktion der Elektronen muss antisymmetrisch sein.

Helium kann demnach in 2 Formen voliegen:

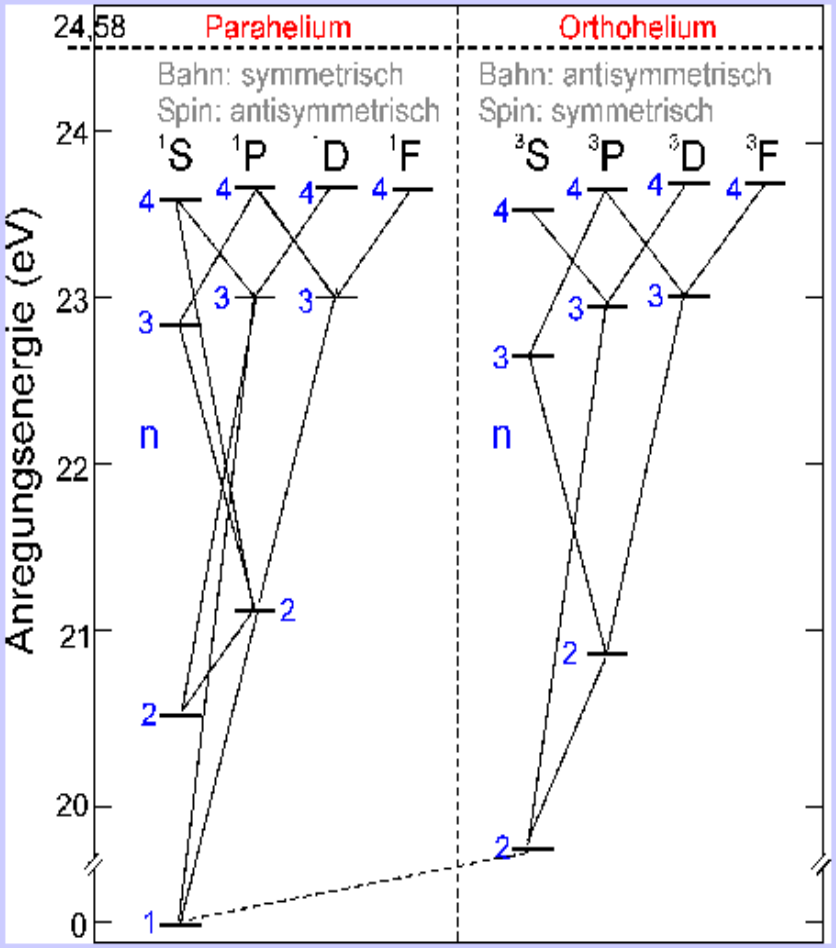
Parahelium (*S*=0)

- Spinfunktion antisymmetrisch
- Bahnfunktion symmetrisch
- Beide Elektronen können in 1*S* sitzen (Grundzustand)
- Beide Elektronen können am gleichen Ort sein (Abstoßung, geringere Bindungsenergie)
- Keine Feinaufspaltung der Linien

Orthohelium (*S*=1)

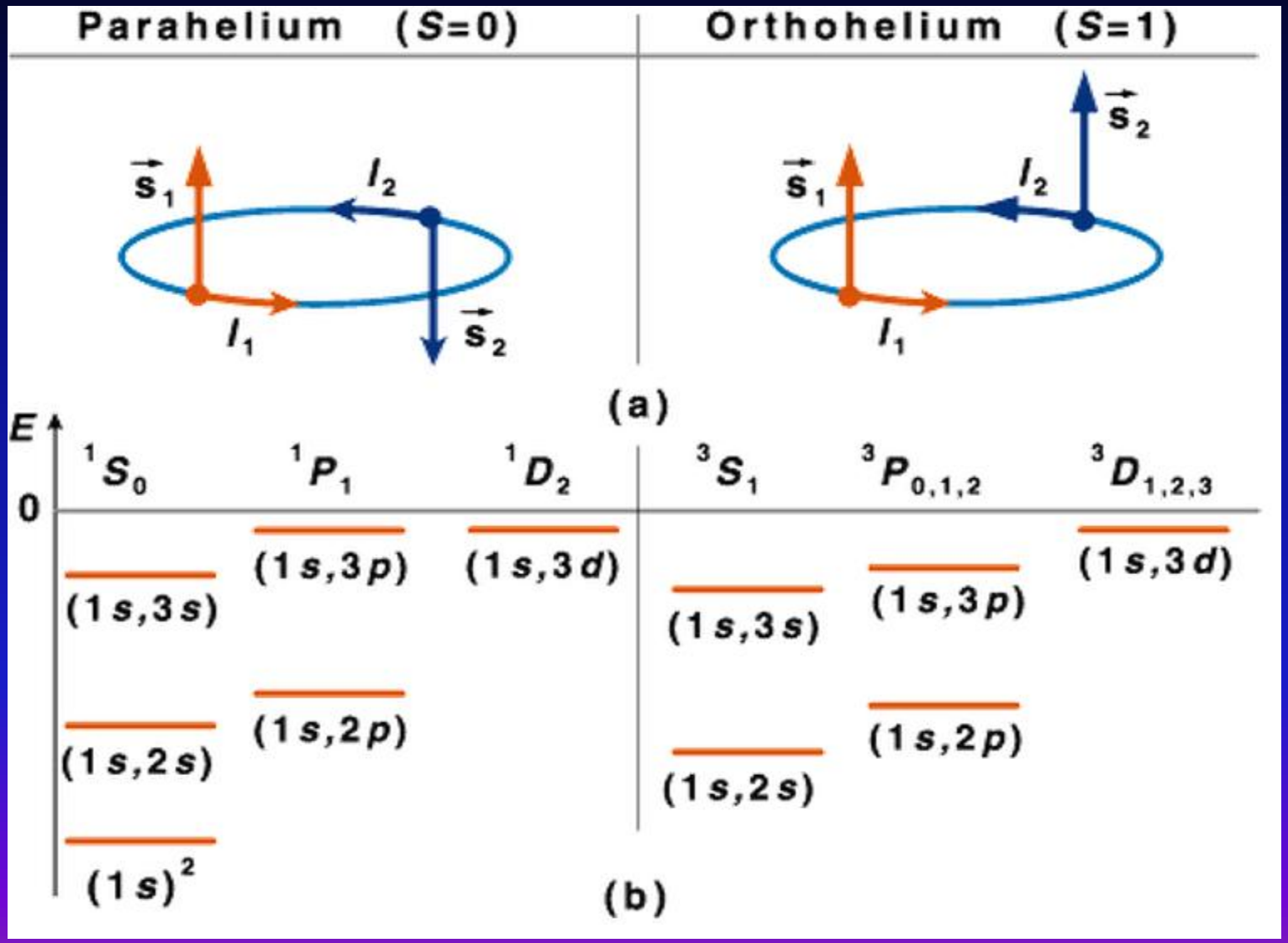
- Spinfunktion symmetrisch
- Bahnfunktion antisymmetrisch
- Im Grundzustand ist 2. Elektron in 2*S*
- Linien zeigen Feinstruktur (Tripletts, wegen Spin-Bahn-Kopplung)

Termschema



Ein Elektron sitzt in 1S. Die Quantenzahlen geben Gesamtbahnimpuls und Gesamtspin wieder. Die Linien des Ortho-Helium sind wegen S=1 und der Spin-Bahn-Wechselwirkung Tripletts.

Ortho- und Parahelium



Spin-Statistik-Theorem

Unter dem Spin-Statistik-Theorem versteht man die theoretische Begründung für die mehr oder weniger empirische Tatsache, dass alle Elementarteilchen mit halbzahligem Spin (sog. Fermionen) der Fermi-Dirac-Statistik folgen, und alle Teilchen mit ganzzahligem Spin (sog. Bosonen) hingegen der Bose-Einstein-Statistik.

Der Zusammenhang zwischen dem Spin (nicht-klassischer Eigendrehimpuls) eines Teilchens und seinem kollektiven Verhalten in einer Gruppe ununterscheidbarer Teilchen ist durchaus nicht trivial. Man beobachtet, dass sich bei Vertauschung zweier Bosonen ihre quantenmechanische Wellenfunktion nicht ändert, im Gegensatz zu den Fermionen bei denen in diesem Fall das Vorzeichen der Wellenfunktion wechselt.

Von Wolfgang Pauli stammt eine recht komplizierte Begründung dieses Sachverhalts, die allerdings auf nicht-elementare Methoden der relativistischen Quantenfeldtheorie zurückgreift. Quantisierung dieser Statistiken ergibt, dass man die Quantisierungsbedingung entweder mit Kommutatoren oder mit Antikommutatoren formuliert. Eine Begründung des Spin-Statistik-Theorems erhält man nur insofern, als man zeigen kann, dass die jeweilige Alternative nicht zu einer sinnvollen Theorie führt.

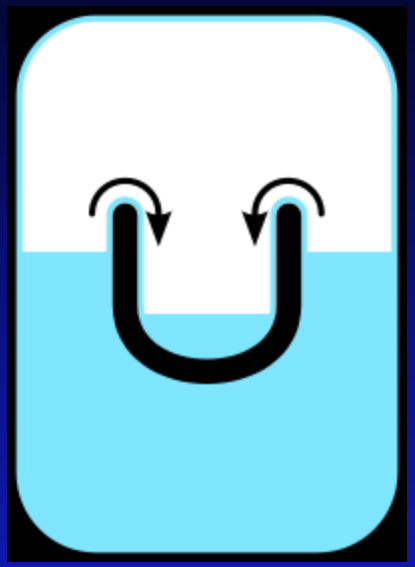
Das Bose-Einstein-Kondensat (Wiki)

Das Bose-Einstein-Kondensat ist ein extremer Aggregatzustand eines Systems ununterscheidbarer Teilchen, in dem sich der überwiegende Anteil der Teilchen im selben quantenmechanischen Zustand befindet. Das ist nur möglich, wenn die Teilchen Bosonen sind und somit der Bose-Einstein-Statistik unterliegen.

Bose-Einstein-Kondensate sind makroskopische Quantenobjekte, in denen die einzelnen Bosonen vollständig delokalisiert sind. Die Wahrscheinlichkeit jedes Bosons, es an einem bestimmten Punkt anzutreffen, ist also überall innerhalb des Kondensates gleich. Der Zustand kann daher durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben werden.

Daraus resultieren Eigenschaften wie Suprafluidität, Supraleitung oder Kohärenz über makroskopische Entfernungen. Letztere erlaubt Interferenzexperimente mit Bose-Einstein-Kondensaten sowie die Herstellung eines Atomlasers, den man durch kontrollierte Auskopplung eines Teils der Materiewelle aus der das Kondensat haltenden Falle erhalten kann.

Unter 2.17K wird He superfluide, d.h.Viskosität=0 (He-II)



Helium II „kriecht“ an der Wand des inneren Gefäßes hoch – nach einer gewissen Zeit würden sich die Flüssigkeitsstände in den Behältern angleichen. Der *Rollin-Film* bedeckt auch die Wand des großen Behälters, wäre er nicht geschlossen, so würde der Flüssigkeitsfilm durch jede Öffnung kriechen und so das Helium nach und nach entweichen.

Der Rollin-Film ist ein etwa 100 Atomschichten dicker Flüssigkeitsfilm um einen Körper, der aus den sehr geringen Kohäsionskräften (Anziehung von Flüssigkeitsteilchen untereinander) in einer Supraflüssigkeit und den deshalb im Vergleich dazu stärkeren Adhäsionskräften (Anziehung zwischen den Teilchen der Feststoffoberfläche und den Flüssigkeitsteilchen) resultiert.

Auch Fermionen können durch Wechselwirkung sich zu Bosonen paaren-> Supraleitung, Superfluides ^{3}He

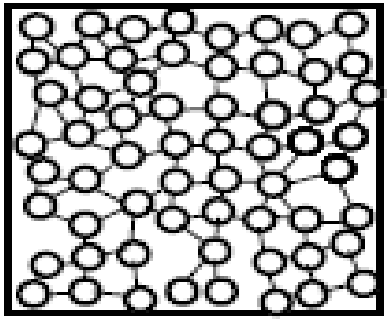
Im Gegensatz zu den bosonischen ^{4}He-Atomen handelt es sich bei den Atomen des in der Natur selten vorkommenden ^{3}He um Fermionen. Für diese gilt nicht die Bose-Einstein-Statistik, sondern die Fermi-Dirac-Statistik (=anti-symmetrische Wellenfunktion)

Für die ^{3}He-Atome kann daher das Modell der Bose-Einstein-Kondensation nicht angewandt werden. Dennoch beobachtet man auch bei ^{3}He suprafluide Eigenschaften. Dies ist jedoch kein Widerspruch, wenn man bei der Suprafluidität von ^{3}He nicht von isolierten Atomen, sondern von der Kopplung zweier Atome ausgeht, sodass man analog zur Cooper-Paar-Bildung bei der Elektronen-Supraleitung hier bosonische ^{3}He-Paare mit Spin 1 erhält (man kann verstehen, dass wegen der Schwäche dieser Kopplung die Sprungtemperatur etwa ein 1000-stel der von ^{4}He beträgt).

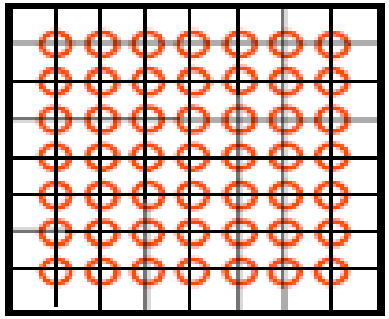
Zwei ^{3}He-Atome können hierbei einen energetisch etwas niedrigeren (und deshalb etwas wahrscheinlicheren) Zustand einnehmen, wenn sich ihre magnetischen Kernmomente (Kernspins) gleichrichten (magn. Zustände) oder entgegengesetzt richten (nichtmagn. Zustand).

Supraleitung (= Verschwinden des elektrischen Widerstandes, wenn Elektronenspins sich ausrichten)

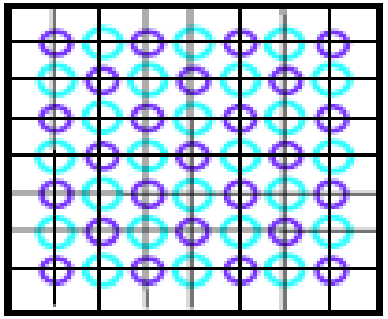
Amorpher Festkörper

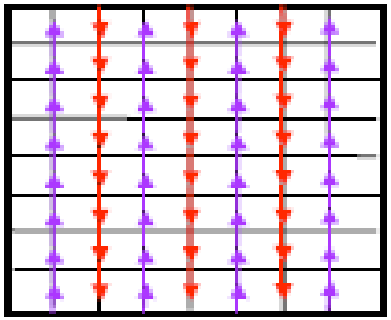


Kristall

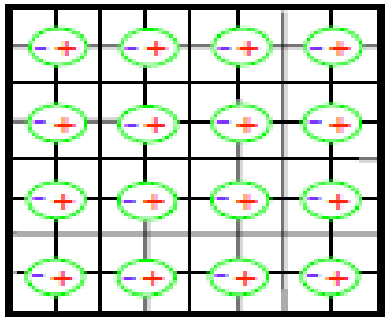


Überstruktur

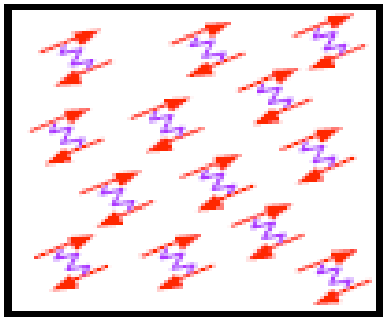




Magnetische Ordnung



Elektrische Ordnung



Supraleiter

Cooper-Paare (Bosonen, S=0)

Zusammenfassung-I

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass das gesamte Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist.
- Für die Besetzung der Zustände eines Mehrelektronenatoms gilt das Pauli-Prinzip, für das man folgende äquivalente Formulierungen angeben kann:
  1. Die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen muss antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Elektronen sein.
  2. Ein atomarer Zustand, der durch die 4 Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl), l (Bahndrehimpulsquantenzahl), m Bahndrehimpulsorientierungsquantenzahl) und m_s (Spinorientierungsquantenzahl) charakterisiert ist, kann nur von einem Elektron besetzt werden.
- Die Besetzung der möglichen Elektronenzustände eines Mehrelektronenatoms erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energieminimierung.
- In der Elektronenhülle von Mehrelektronenatomen fassen wir Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl in Schalen ($n = 1,2,3,4,\ldots \Leftrightarrow K,L,M,N,\ldots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0,1,2,3,\ldots \Leftrightarrow s,p,d,f,\ldots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. Die Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinsten Ionisierungsenergien und den größten Atomradius, die Edelgase die größten Ionisierungsenergien und den kleinsten Atomradius.

Besetzungszahlen

n =	1	2	3	4	5

Schale	K	L	M	N	O
Maximale Elektronenzahl in der Schale	2	8	18	32	50
Elektronenzahl in den Unterschalen	1s 2	2s 2p 2 6	3s 3p 3d 2 6 10	4s 4p 4d 4f 2 6 10 14	5s 5p 5d 5f 5g 2 6 10 14 18
Gesamtzahl aller Elektronen bis zur gefüllten Schale	2	10	28	60	110

Beachte: p Schalen haben L=1, Triplett, so 3x2 Elektronen ok.
d Schalen haben L=2, so (2L+1)(2S+1)=10 Elektronen ok.

Dies führt zu insgesamt: $2n^2$ Elektronen pro Schale mit Hauptquantenzahl n

Quadrat der Kugelflächenfunktionen für *l*=0,1,2

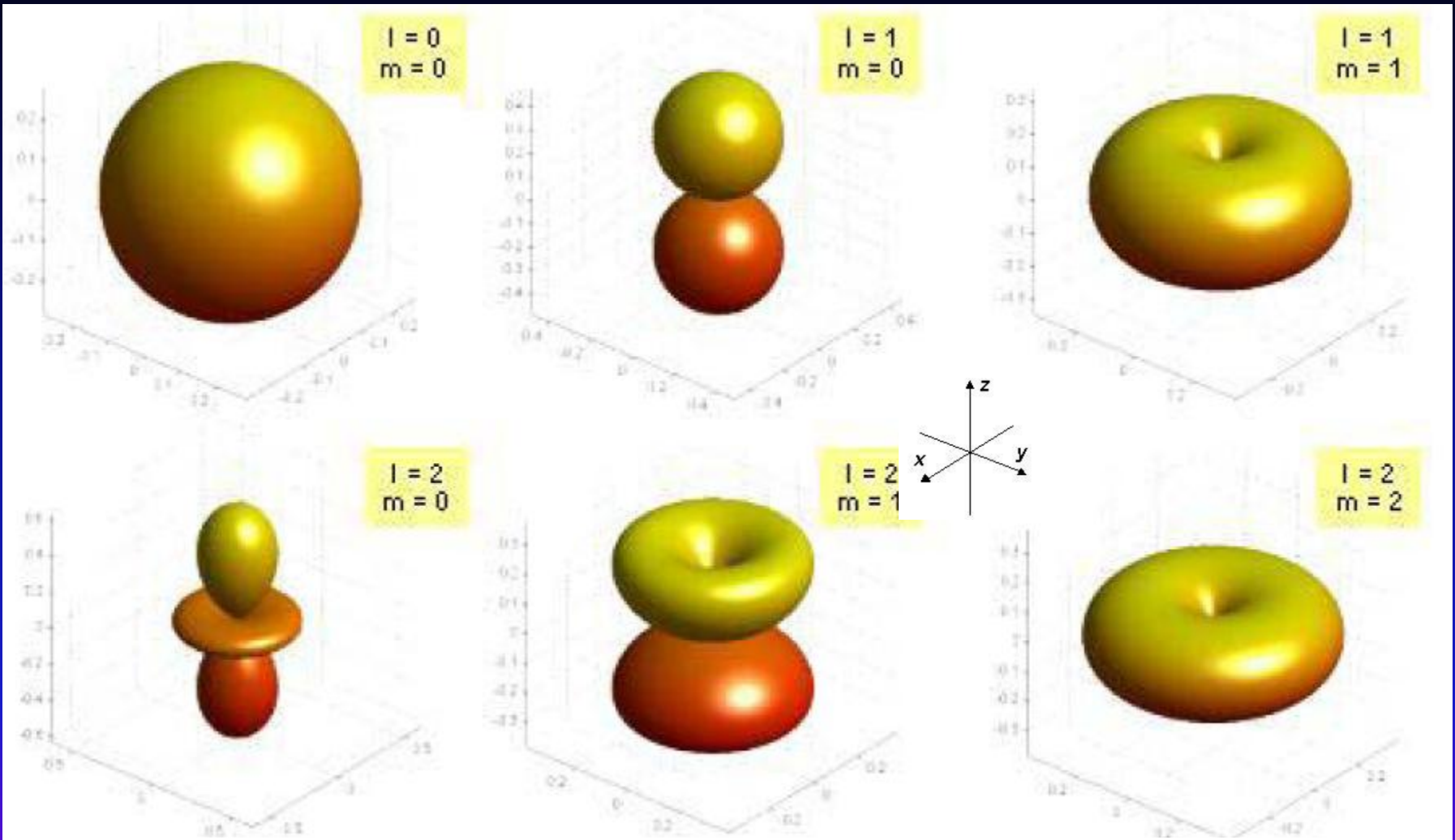


Abbildung 3.8: Dreidimensionale Darstellung der Quadrate der normierten Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m|^2$ für $l = 0, 1, 2$ und 3. Zeichnet man einen Vektor vom Zentrum der betreffenden Figur in eine bestimmte Richtung, so gibt die Länge eines Vektors vom Ursprung zum Schnittpunkt mit der Oberfläche der Figur den Wert von $|Y_l^m|^2$ an.

Quadrat der Kugelflächenfunktionen für *l*=3

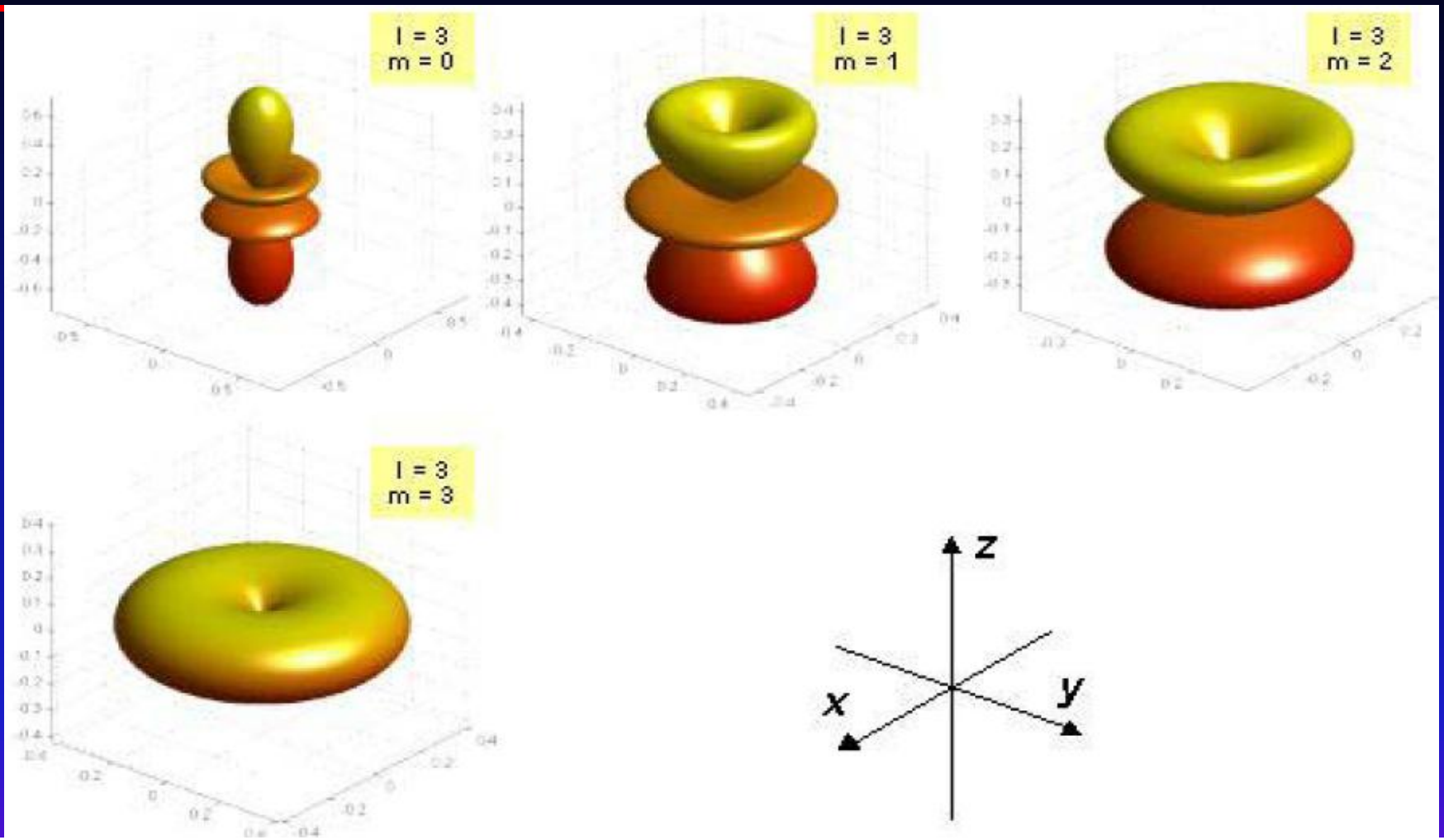
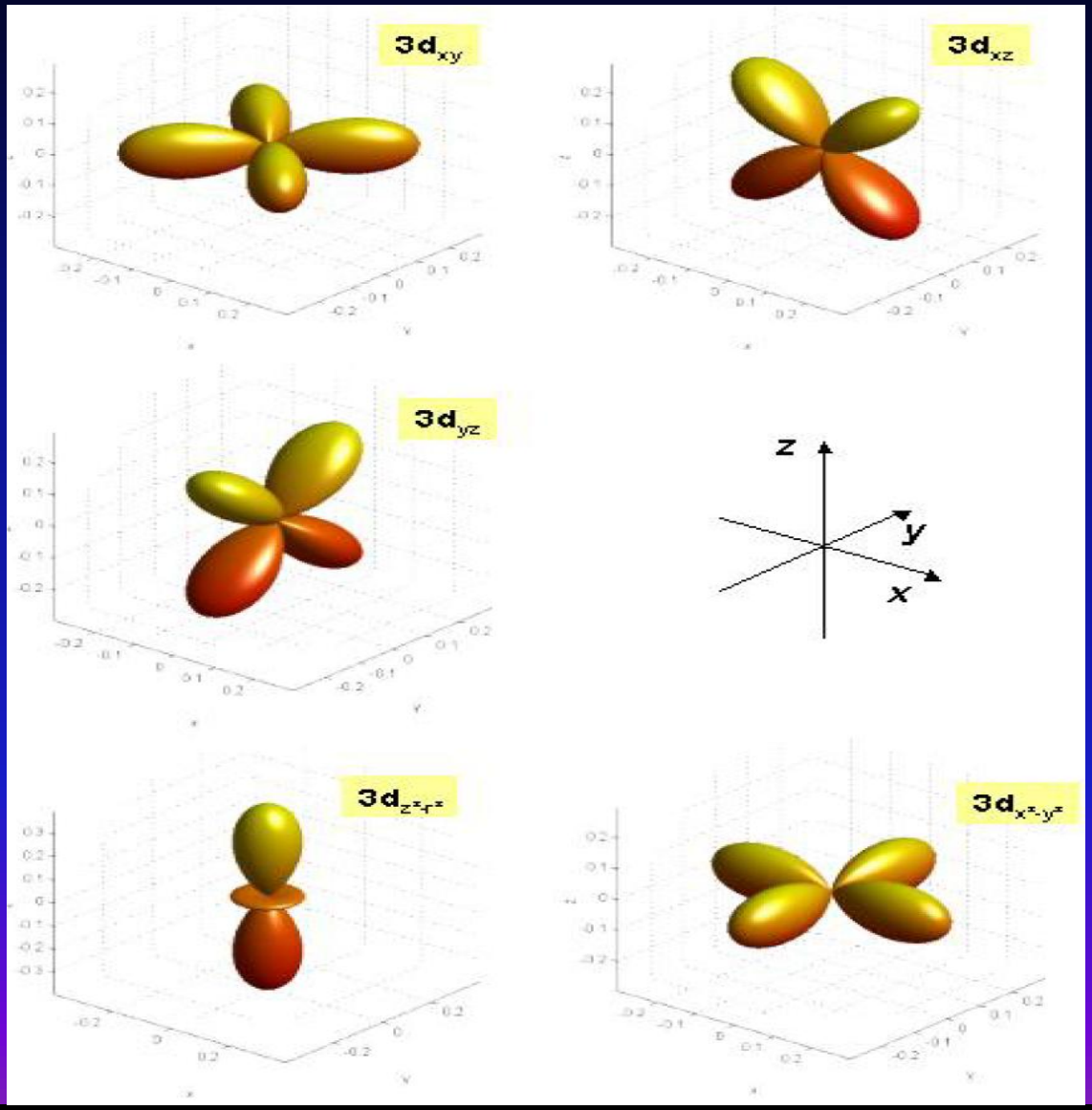


Abbildung 3.8: Dreidimensionale Darstellung der Quadrate der normierten Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m|^2$ für $l = 0, 1, 2$ und 3. Zeichnet man einen Vektor vom Zentrum der betreffenden Figur in eine bestimmte Richtung, so gibt die Länge eines Vektors vom Ursprung zum Schnittpunkt mit der Oberfläche der Figur den Wert von $|Y_l^m|^2$ an.

Die 5 Kugelflächenfunktionen für *l*=2, n=3



Notation für Elektronenkonfiguration

[n als Zahl] [l als Buchstabe]$^{\text{Zahl der Elektronen}}$

z.B. $1s^2$ für He oder $1s^2 2s^2 2p^2$ für Kohlenstoff.

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			K	L		M			N
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	Wasserstoff	1						
2	He	Helium	2						
3	Li	Lithium	2	1					
4	Be	Beryllium	2	2					
5	B	Bor	2	2	1				
6	C	Kohlenstoff	2	2	2				
7	N	Stickstoff	2	2	3				
8	O	Sauerstoff	2	2	4				
9	F	Fluor	2	2	5				
10	Ne	Neon	2	2	6				
11	Na	Natrium	2	2	6	1			
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2			
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1		
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2		
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3		
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4		
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5		
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6		
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2
20	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2

Schale			K	L		M			N			O	
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	Ar	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5			
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6			
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

Große Drehimpulse = maximale Abschirmung = geringe Bindung

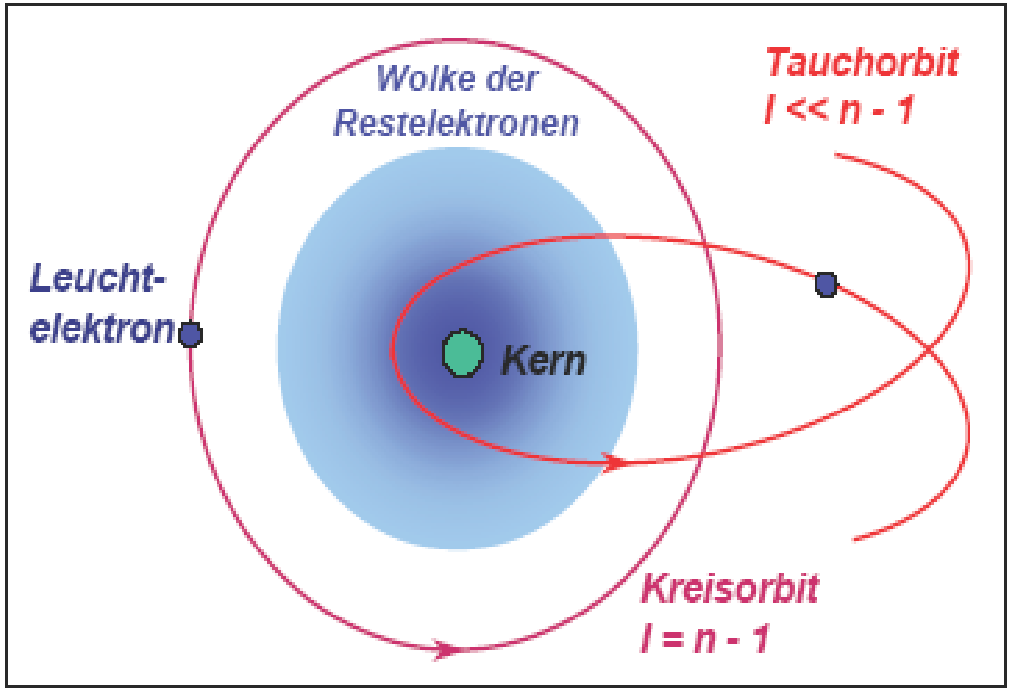
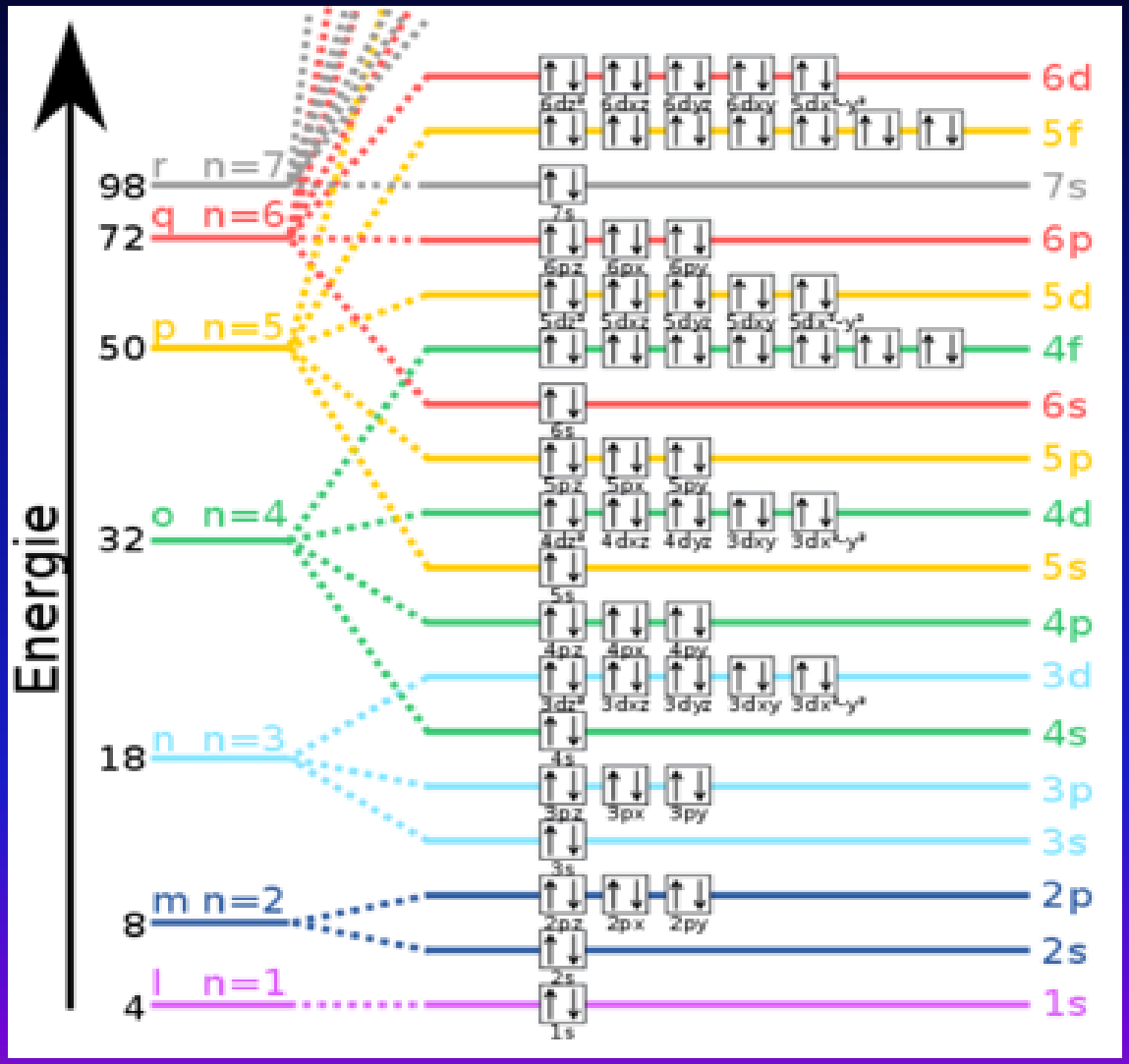


Abbildung 7.3: Zur Veranschaulichung der Aufhebung der l-Entartung mit Hilfe des Sommerfeldschen Modells. Für $l = n - 1$ haben wir es mit einem Orbital zu tun, das einer klassischen Kreisbahn sehr nahe kommt. Für $l \ll n - 1$ hingehen ist das Sommerfeldsche Orbit sehr stark elliptisch. Das Elektron kommt auf seiner "Tauchbahn" dem unabgeschirmten Kern häufiger sehr nahe, was auf Grund der Attraktivität der Wechselwirkung zu einer Absenkung der Energieniveaus führt.

Abschirmung



Durch Abschirmung nd- und nf-Niveaus oberhalb n+1 s-Niveaus->

zuerst n+1 s-Schalen auffüllen!

Reihenfolge der Besetzung im Periodensystem

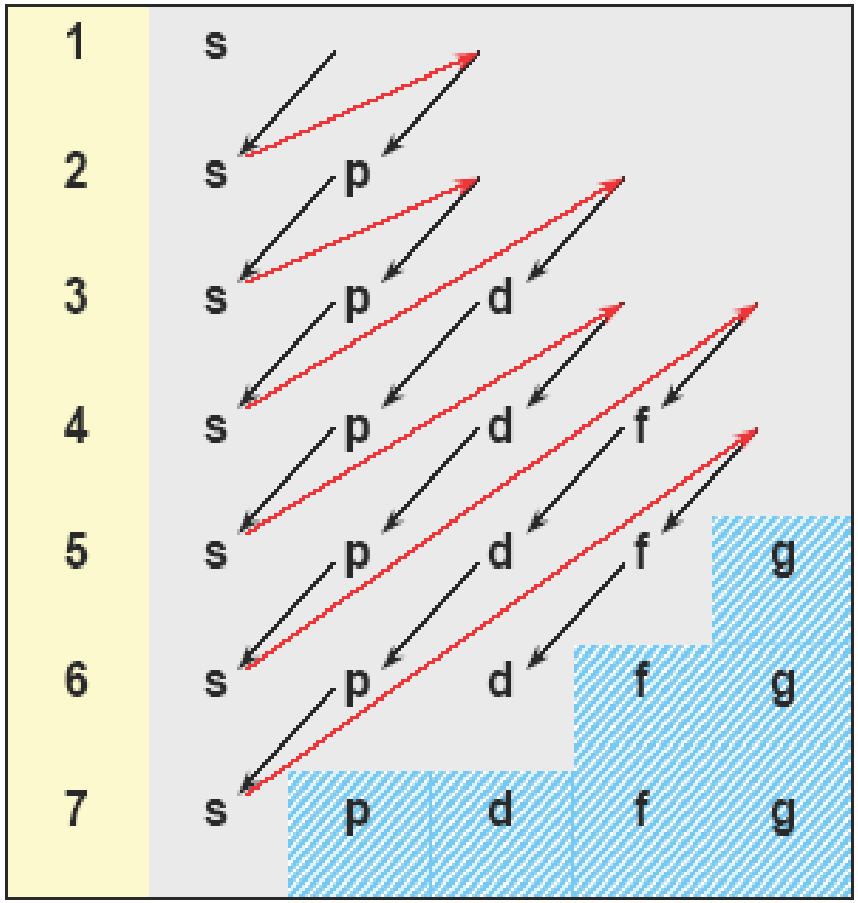


Abbildung 7.9: Graphisches Merkverfahren zur energetischen Abfolge der Einteilchenniveaus. Die Zahlen geben die Schale an, die Buchstaben die zu jeder Schale gehörigen Unterschalen. Die schraffiert hinterlegten Niveaus werden im Grundzustand der stabilen Atome nicht mehr besetzt.

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			N	O				P
Z		Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s
55	Cs	Cäsium		2	6			1
56	Ba	Barium		2	6			2
57	La	Lanthan		2	6	1		2
58	Ce	Cer	2	2	6			2
59	Pr	Praseodym	3	2	6			2
60	Nd	Neodym	4	2	6			2
61	Pm	Promethium	5	2	6			2
62	Sm	Samarium	6	2	6			2
63	Eu	Europium	7	2	6			2
64	Gd	Gadolinium	7	2	6	1		2
65	Tb	Terbium	9	2	6			2
66	Dy	Dysprosium	10	2	6			2
67	Ho	Holmium	11	2	6			2
68	Er	Erbium	12	2	6			2
69	Tm	Thulium	13	2	6			2
70	Yb	Ytterbium	14	2	6			2
71	Lu	Lutetium	14	2	6	1		2
72	Hf	Hafnium	14	2	6	2		2
73	Ta	Tantal	14	2	6	3		2
74	W	Wolfram	14	2	6	4		2
75	Re	Rhenium	14	2	6	5		2
76	Os	Osmium	14	2	6	6		2
77	Ir	Iridium	14	2	6	7		2
78	Pt	Platin	14	2	6	9		1
79	Au	Gold	14	2	6	10		1

Schale			N	O				P		Q
Z		Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
80	Hg	Quecksilber	14	2	6	10		2			
81	Tl	Thallium	14	2	6	10		2	1		
82	Pb	Blei	14	2	6	10		2	2		
83	Bi	Bismut	14	2	6	10		2	3		
84	Po	Polonium	14	2	6	10		2	4		
85	At	Astat	14	2	6	10		2	5		
86	Rn	Radon	14	2	6	10		2	6		
87	Fr	Francium	14	2	6	10		2	6		1
88	Ra	Radium	14	2	6	10		2	6		2
89	Ac	Actinium	14	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	Thorium	14	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	Protactinium	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	Uran	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	Neptunium	14	2	6	10	5	2	6		2
94	Pu	Plutonium	14	2	6	10	6	2	6		2
95	Am	Americium	14	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	Curium	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	Berkelium	14	2	6	10	8	2	6	1	2
98	Cf	Californium	14	2	6	10	10	2	6		2
99	Es	Einsteinium	14	2	6	10	11	2	6		2
100	Fm	Fermium	14	2	6	10	12	2	6		2
101	Md	Mendelevium	14	2	6	10	13	2	6		2
102	No	Nobelium	14	2	6	10	14	2	6		2
103	Lr	Lawrencium	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104	Rf	Rutherfordium	14	2	6	10	14	2	6	2	2

Zum Mitnehmen

Mehrelektronen-Systeme: Besetzung der Energieniveaus bestimmt durch Pauli-Prinzip.

Pauli-Prinzip:

i) verbietet mehrere Elektronen in Zustand mit gleichen Quantenzahlen.

oder

ii) Fermionen entsprechen antisymmetrische Wellenfkt. oder Aufenthalt am gleichen Ort mit gleichen QZ verboten

VL 19

VL 17

17.1. Laser

(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)
Maser = Laser im Mikrowellenbereich, d.h.
Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

VL 18

18.1. Mehrelektronensysteme

VL 19

19.1. Periodensystem

Vorlesung 20:

Roter Faden:

Periodensystem

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Siehe auch:
http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/index.html
http://www.uni-stuttgart.de/ipf/lehre/online-skript/

Zusammenfassung

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass das gesamte Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist.
- Für die Besetzung der Zustände eines Mehrelektronenatoms gilt das Pauli-Prinzip, für das man folgende äquivalente Formulierungen angeben kann:
  1. Die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen muss antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Elektronen sein.
  2. Ein atomarer Zustand, der durch die 4 Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl), l (Bahndrehimpulsquantenzahl), m Bahndrehimpulsorientierungsquantenzahl) und m_s (Spinorientierungsquantenzahl) charakterisiert ist, kann nur von einem Elektron besetzt werden.
- Die Besetzung der möglichen Elektronenzustände eines Mehrelektronenatoms erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energieminimierung.
- In der Elektronenhülle von Mehrelektronenatomen fassen wir Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl in Schalen ($n = 1,2,3,4,\ldots \Leftrightarrow K,L,M,N,\ldots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0,1,2,3,\ldots \Leftrightarrow s,p,d,f,\ldots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. Die Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinsten Ionisierungsenergien und den größten Atomradius, die Edelgase die größten Ionisierungsenergien und den kleinsten Atomradius.

Reihenfolge der Besetzung im Periodensystem

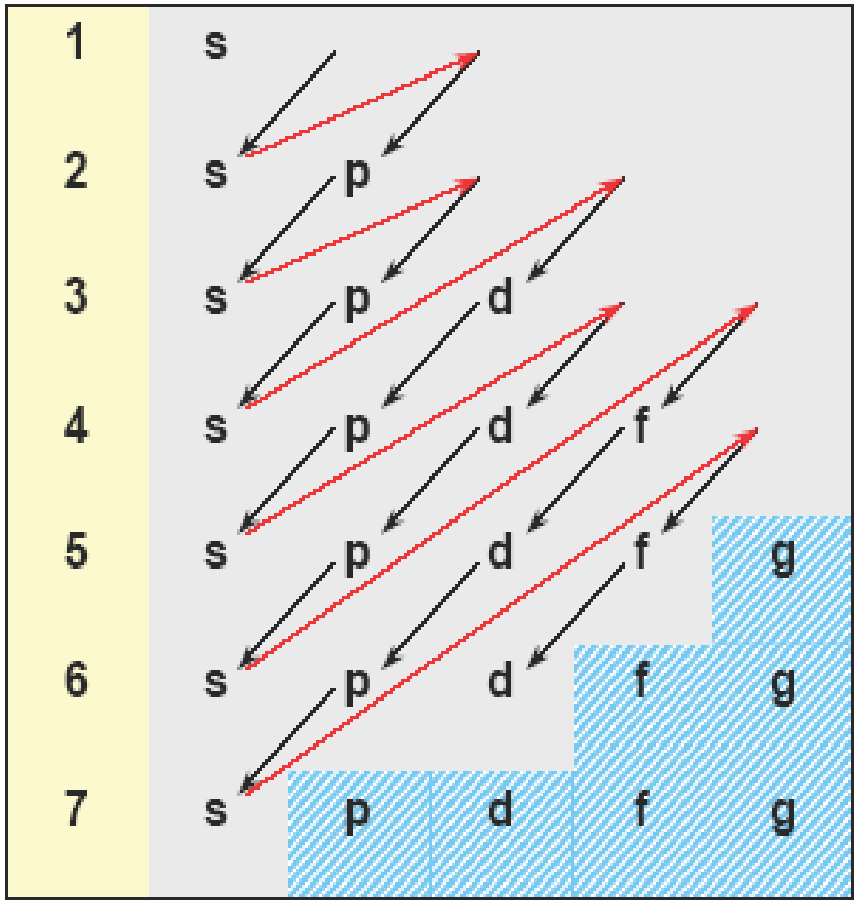


Abbildung 7.9: Graphisches Merkverfahren zur energetischen Abfolge der Einteilchenniveaus. Die Zahlen geben die Schale an, die Buchstaben die zu jeder Schale gehörigen Unterschalen. Die schraffiert hinterlegten Niveaus werden im Grundzustand der stabilen Atome nicht mehr besetzt.

Große Drehimpulse = maximale Abschirmung = geringe Bindung

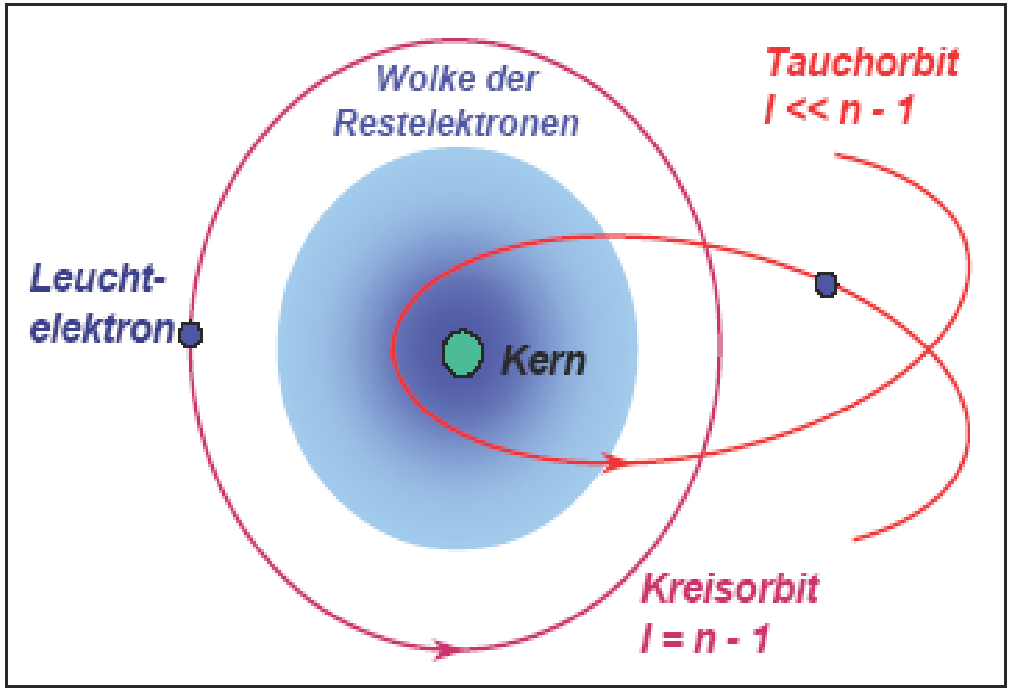


Abbildung 7.3: Zur Veranschaulichung der Aufhebung der l-Entartung mit Hilfe des Sommerfeldschen Modells. Für $l = n - 1$ haben wir es mit einem Orbital zu tun, das einer klassischen Kreisbahn sehr nahe kommt. Für $l \ll n - 1$ hingehen ist das Sommerfeldsche Orbit sehr stark elliptisch. Das Elektron kommt auf seiner "Tauchbahn" dem unabgeschirmten Kern häufiger sehr nahe, was auf Grund der Attraktivität der Wechselwirkung zu einer Absenkung der Energieniveaus führt.

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			K	L		M			N
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	Wasserstoff	1						
2	He	Helium	2						
3	Li	Lithium	2	1					
4	Be	Beryllium	2	2					
5	B	Bor	2	2	1				
6	C	Kohlenstoff	2	2	2				
7	N	Stickstoff	2	2	3				
8	O	Sauerstoff	2	2	4				
9	F	Fluor	2	2	5				
10	Ne	Neon	2	2	6				
11	Na	Natrium	2	2	6	1			
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2			
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1		
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2		
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3		
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4		
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5		
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6		
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2
20	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2

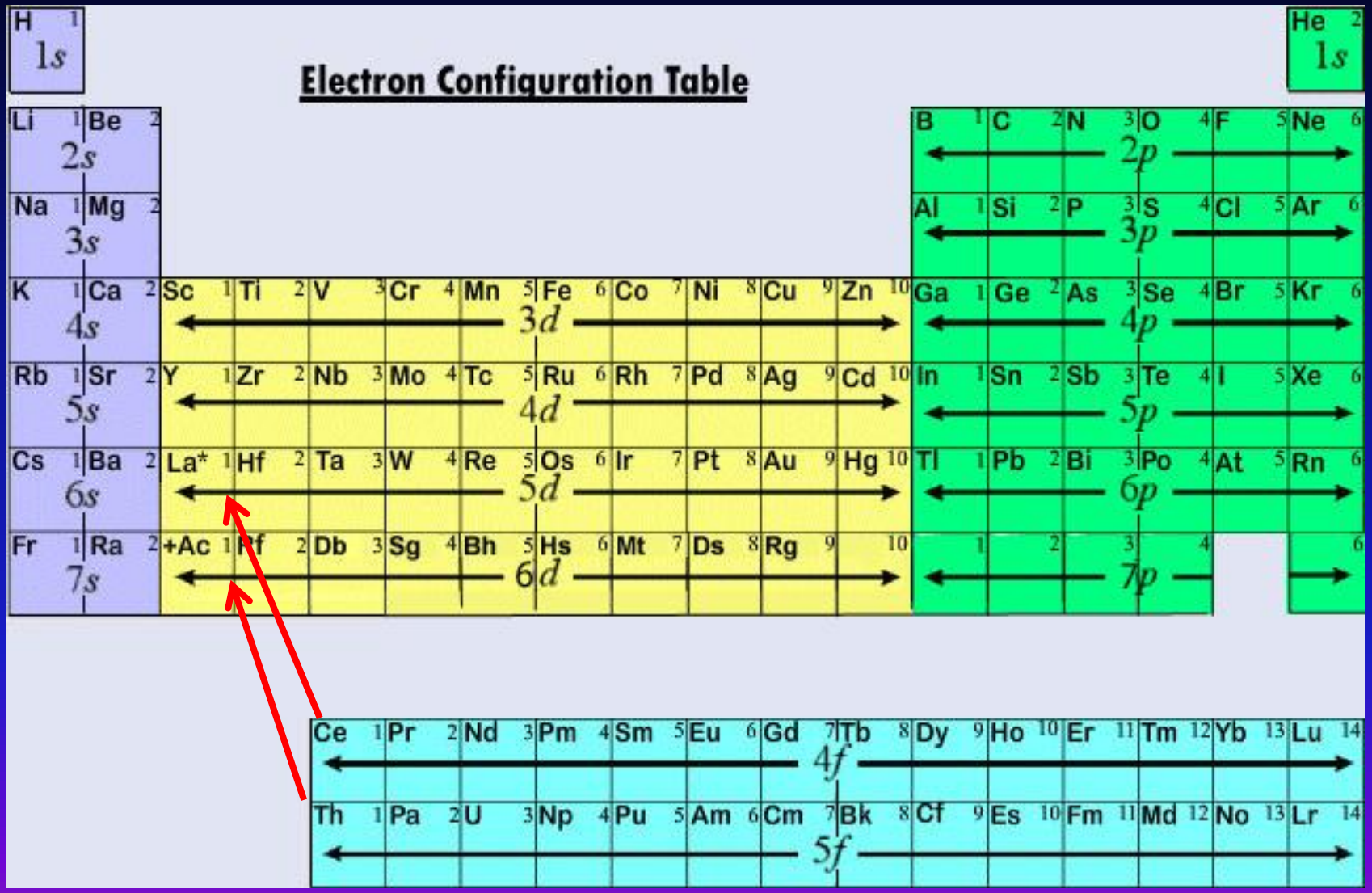
Schale			K	L		M			N			O	
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	Ar	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5			
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6			
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			N	O				P
Z		Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s
55	Cs	Cäsium		2	6			1
56	Ba	Barium		2	6			2
57	La	Lanthan		2	6	1		2
58	Ce	Cer	2	2	6			2
59	Pr	Praseodym	3	2	6			2
60	Nd	Neodym	4	2	6			2
61	Pm	Promethium	5	2	6			2
62	Sm	Samarium	6	2	6			2
63	Eu	Europium	7	2	6			2
64	Gd	Gadolinium	7	2	6	1		2
65	Tb	Terbium	9	2	6			2
66	Dy	Dysprosium	10	2	6			2
67	Ho	Holmium	11	2	6			2
68	Er	Erbium	12	2	6			2
69	Tm	Thulium	13	2	6			2
70	Yb	Ytterbium	14	2	6			2
71	Lu	Lutetium	14	2	6	1		2
72	Hf	Hafnium	14	2	6	2		2
73	Ta	Tantal	14	2	6	3		2
74	W	Wolfram	14	2	6	4		2
75	Re	Rhenium	14	2	6	5		2
76	Os	Osmium	14	2	6	6		2
77	Ir	Iridium	14	2	6	7		2
78	Pt	Platin	14	2	6	9		1
79	Au	Gold	14	2	6	10		1

Schale			N	O				P			Q
Z		Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
80	Hg	Quecksilber	14	2	6	10		2			
81	Tl	Thallium	14	2	6	10		2	1		
82	Pb	Blei	14	2	6	10		2	2		
83	Bi	Bismut	14	2	6	10		2	3		
84	Po	Polonium	14	2	6	10		2	4		
85	At	Astat	14	2	6	10		2	5		
86	Rn	Radon	14	2	6	10		2	6		
87	Fr	Francium	14	2	6	10		2	6		1
88	Ra	Radium	14	2	6	10		2	6		2
89	Ac	Actinium	14	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	Thorium	14	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	Protactinium	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	Uran	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	Neptunium	14	2	6	10	5	2	6		2
94	Pu	Plutonium	14	2	6	10	6	2	6		2
95	Am	Americium	14	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	Curium	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	Berkelium	14	2	6	10	8	2	6	1	2
98	Cf	Californium	14	2	6	10	10	2	6		2
99	Es	Einsteinium	14	2	6	10	11	2	6		2
100	Fm	Fermium	14	2	6	10	12	2	6		2
101	Md	Mendelevium	14	2	6	10	13	2	6		2
102	No	Nobelium	14	2	6	10	14	2	6		2
103	Lr	Lawrencium	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104	Rf	Rutherfordium	14	2	6	10	14	2	6	2	2

Periodensystem mit Elektronen-Konfiguration



Zusammenfassung-I

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass das gesamte Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist.
- Für die Besetzung der Zustände eines Mehrelektronenatoms gilt das Pauli-Prinzip, für das man folgende äquivalente Formulierungen angeben kann:
  1. Die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen muss antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Elektronen sein.
  2. Ein atomarer Zustand, der durch die 4 Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl), l (Bahndrehimpulsquantenzahl), m Bahndrehimpulsorientierungsquantenzahl) und m_s (Spinorientierungsquantenzahl) charakterisiert ist, kann nur von einem Elektron besetzt werden.
- Die Besetzung der möglichen Elektronenzustände eines Mehrelektronenatoms erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energieminimierung.
- In der Elektronenhülle von Mehrelektronenatomen fassen wir Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl in Schalen ($n = 1,2,3,4,\ldots \Leftrightarrow K,L,M,N,\ldots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0,1,2,3,\ldots \Leftrightarrow s,p,d,f,\ldots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. Die Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinsten Ionisierungsenergien und den größten Atomradius, die Edelgase die größten Ionisierungsenergien und den kleinsten Atomradius.

Aufbau des Periodensystems

In Modell unabhängiger Teilchen entsteht das Periodensystem durch Auffüllen der Niveaus unter Berücksichtigung folgender Regeln:

Pauli-Prinzip

Zwei Elektronen dürfen nicht Zustände mit den gleichen Quantenzahlen einnehmen.

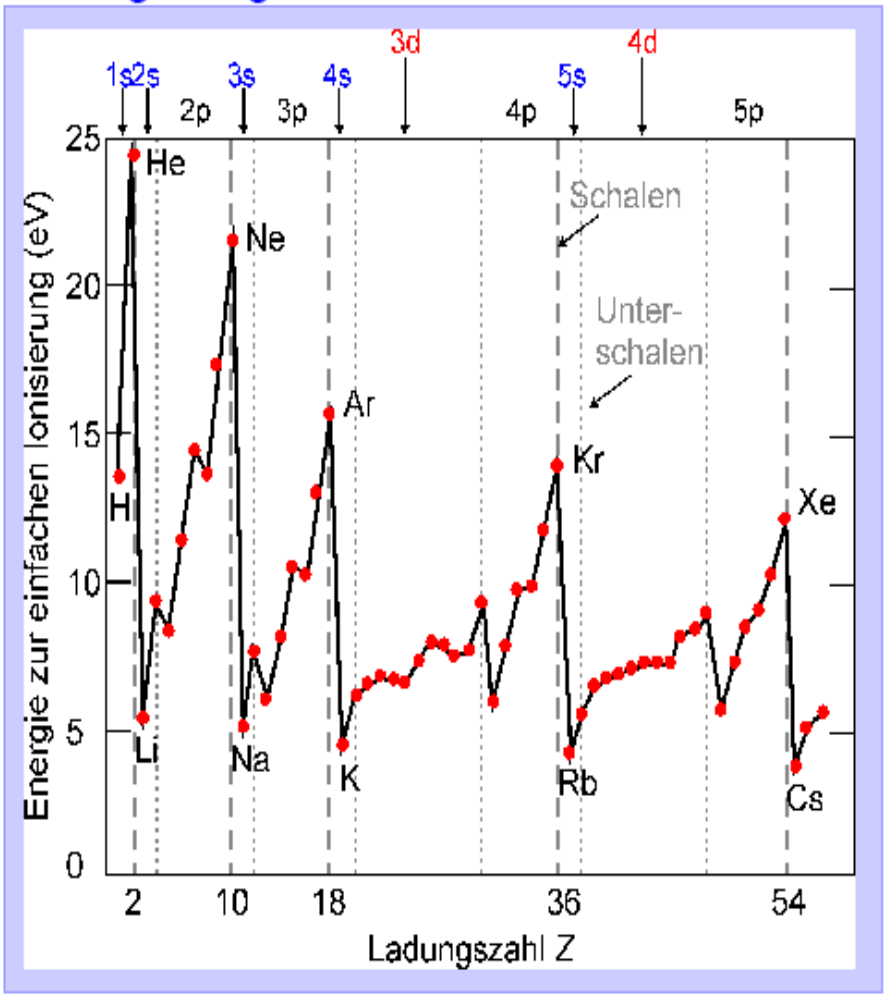
Hundsche Regel

Äquivalente Niveaus werden so besetzt, dass der Gesamtspin maximal ist (keine strenge Regel).

Nomenklatur:

- Einelektronenniveaus gegeben durch n,l,m,m_s
- Äquivalent sind Elektronen mit gleichem n,l
- Schreibweise bei X äquivalenten Elektronen: nl^X
- Schalenabschlüsse bei 2,10,18,36,54,86,118 Elektronen sind besonders stabil mit Gesamtdrehimpuls J=0.
- Unterschalen bei Auffüllung aller Niveaus mit n,l

Bindungsenergie des äußersten Elektrons



Interaktives Periodensystem

http://www.periodensystem.info/elemente/

Atomradien

Innerhalb einer Periode nimmt der Atomradius von links nach rechts ab. Diese auf den ersten Blick erstaunliche Beobachtung lässt sich verstehen, wenn man bedenkt, dass in einer Periode die Kernladungszahl stetig zunimmt, die hinzukommenden Elektronen aber keine Schalen neu beginnen. Dadurch wird die Anziehung auf die Elektronenhülle größer und es tritt eine Schrumpfung des Atomradius ein. Der Atomradius ist das Ergebnis von Anziehung der Elektronen durch den Kern einerseits und der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen andererseits.

Bohrsche Modell (VL 8):

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0 = \frac{n^2 h^2 . \varepsilon_0}{\pi . \mu . Z . e^2}$$

$$E = -\frac{\mu e^4 . Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -Ry^* . \frac{Z^2}{n^2}$$

Durch Abschirmung S der Kernladung: Zeff=Z-S

Berechnung von Zeff (Slater-Regeln)

- Aufschreiben der Elektronenkonfiguration, z.B.:
  $(1s^2), (2s^2, 2p^6), (3s^2, 3p^6)(3d^{10}), (4s^2, 4p^6)(4d^{10})(4f^{14}), (5s^1, 5p^0)...$
- Die Abschirmung S ist die Summe der Abschirmbeiträge aller abschirmenden Elektronen und wird immer von links nach rechts ausgerechnet.

  Dabei wird das Elektron, für das die Abschirmung ermittelt werden soll, nicht mitgerechnet (im Beispiel das 5s-Elektron).

- Abschirmung innerhalb derselben Hauptschale:
  S(ns, np) = 0.35

  aber S(1s) = 0.30.
- Abschirmung durch die erste darunterliegende Hauptschale:
  S([n-1]s, p, d, f) = 0.85.
- Abschirmung durch alle weiteren Hauptschalen davor:
  S([n-m]s, p, d, f) = 1.00, $m \geq 2$.
  Erst diese Schalen schirmen vollständig ab, d.h. jedes Elektron schirmt eine ganze Kernladung ab.
- Ist das betrachtete Elektron ein nd- bzw. ein nf-Element so schirmen alle Elektronen links davon mit S=1 ab.
- Elektronen, die bei höherer Energie liegen (nach rechts) tragen nichts zur Abschirmung bei.

Beispiel: Berechnung von Zeff

Beispiel: Berechnung der Abschirmung für ein 4s-Elektron in ^{30}Zn:

Elektronenkonfiguration:

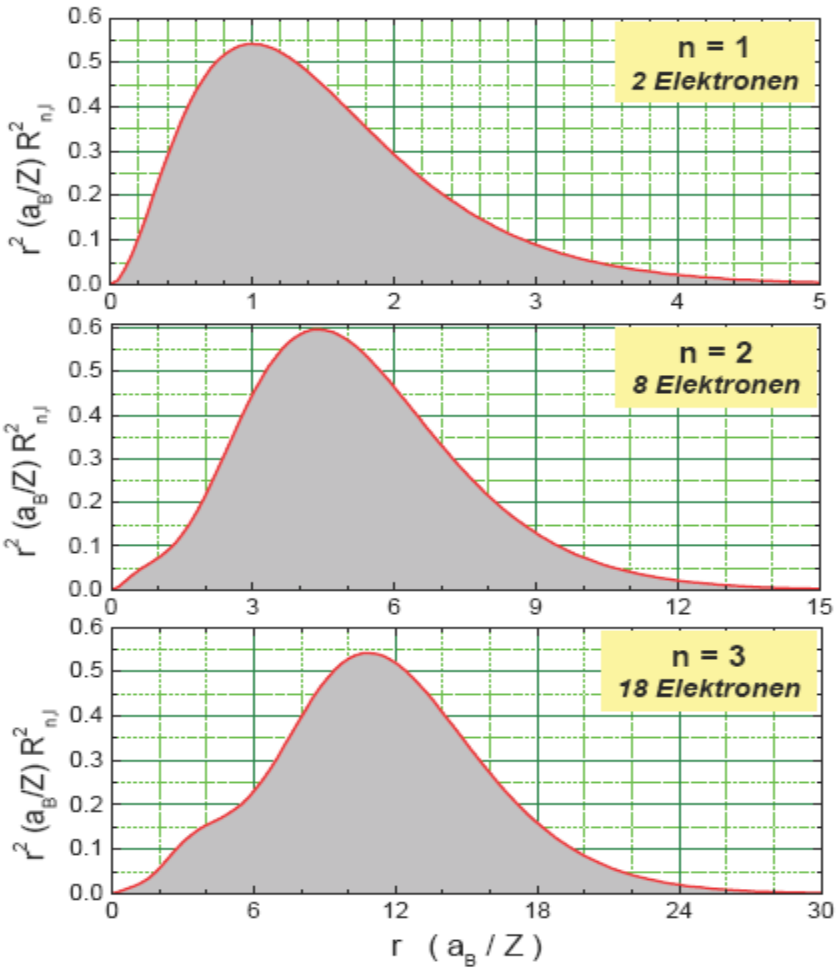
$$(1s^2), (2s^2, 2p^6), (3s^2, 3p^6)(3d^{10}), (4s^2, 4p^0)(4d^0)(4f^0)$$

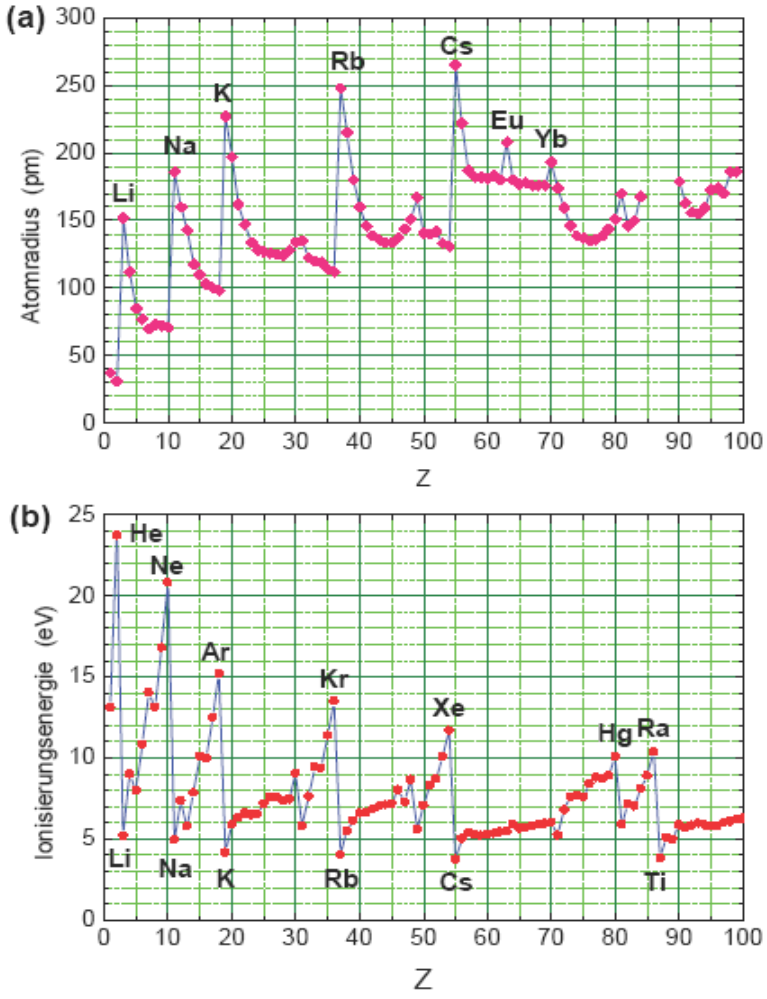
$$S = 2 \cdot 1.00 + 8 \cdot 1.00 + 8 \cdot 0.85 + 10 \cdot 0.85 + 1 \cdot 0.35 = 25.65$$

$$Z_{eff} = Z - S = 30 - 25.65 = 4.35$$

Quelle: http://www.cci.ethz.ch/vorlesung/de/ac1/ac1_node10.html

Abgeschlossene Schalen

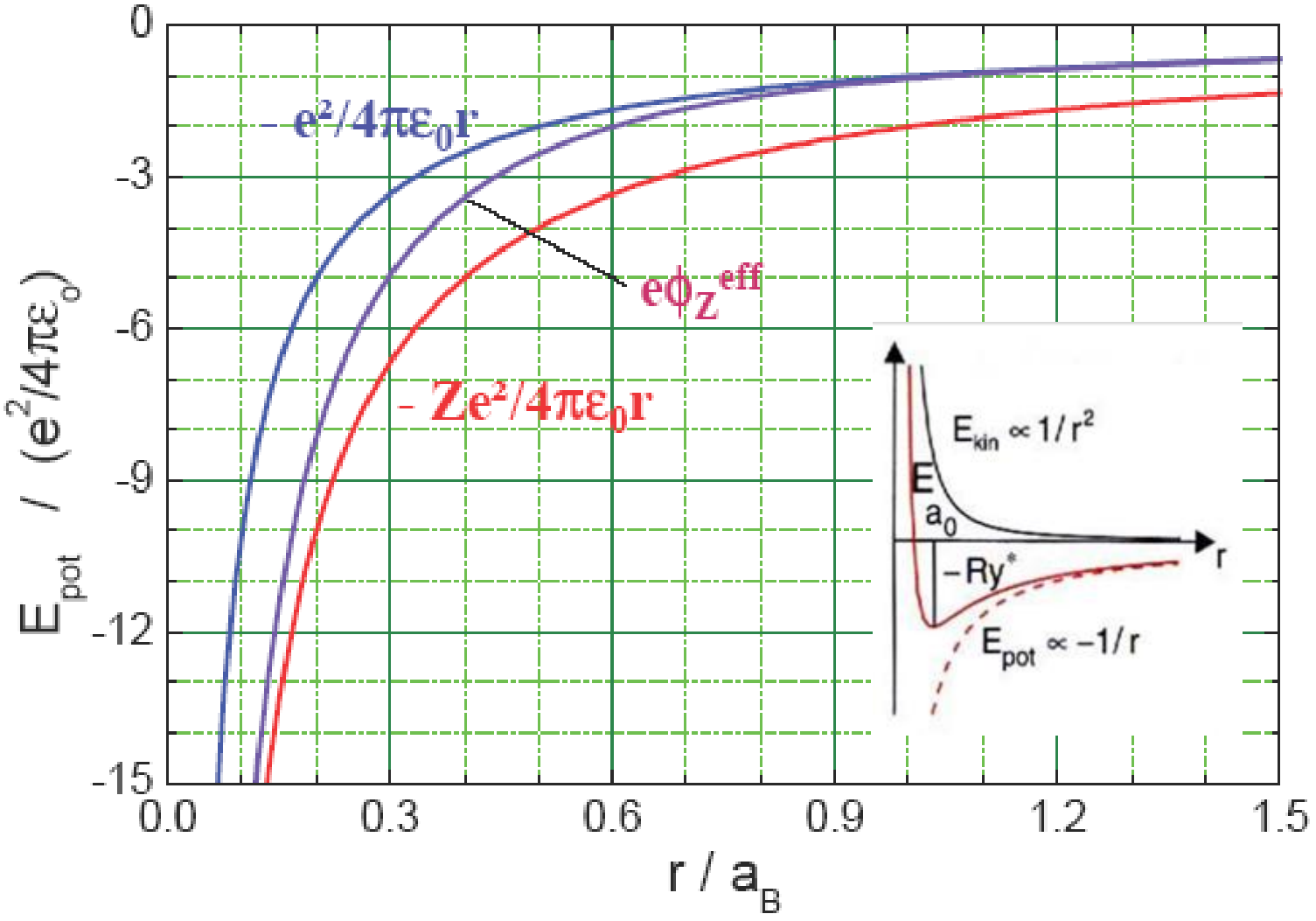




Elektronendichte bei vollen Schalen (Z=2,10,28 für n=1,2,3)

Atomradien und Ionisierungsenergie

Effektives Potential bei mehreren Elektronen



Zusammenfassung - II

- In einem Modell unabhängiger Elektronen nähert man man die Wechselwirkung eines Elektrons mit der Kernladung $+Ze$ und den verbleibenden $(Z-1)$ anderen Elektronen durch ein effektives kugelsymmetrisches Potenzial. Dadurch wird das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert. Eine numerische Berechnung kann mit Hilfe des Hartree-Verfahren erfolgen. Die Vielelektronenwellenfunktion wird durch eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von Einelektronenfunktionen angenähert.

- Die Reihenfolge bei der Kopplung der Drehimpulse hängt von der Größe der beteiligten Wechselwirkungen ab:

  1. **L-S-Kopplung:**
     Bei leichten Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und alle Spin zum Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Erst anschließend koppeln $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$ des Atoms.
  2. **j-j-Kopplung:**
     Bei schweren Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zu den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ der einzelnen Elektronen. Anschließend koppeln dann die verschiedenen $\mathbf{j}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i$ des Atoms.

- Für das Auffinden des Drehimpulszustandes des Grundzustandes eines Atoms können die Hundschen Regeln verwendet werden:

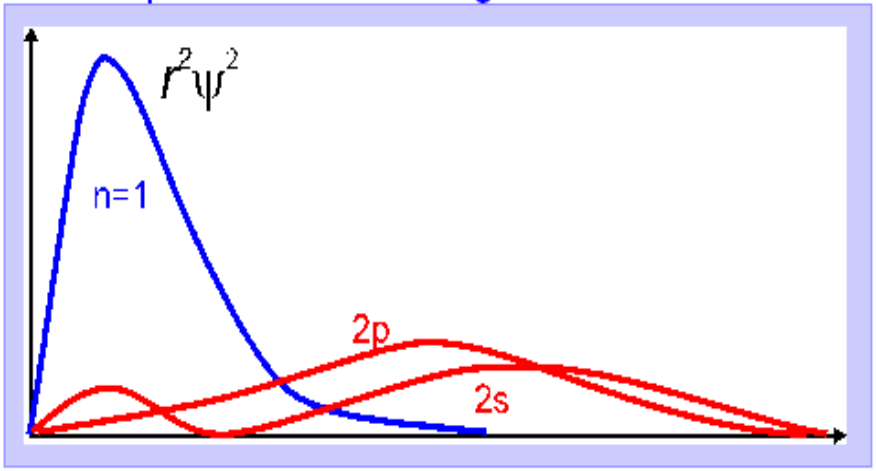
Atome mit 1 Valenzelektron

Abgeschlossene Schalen bilden Rumpf mit $L=0$, $S=0$.

Elektronen außerhalb (Valenzelektronen) bestimmen

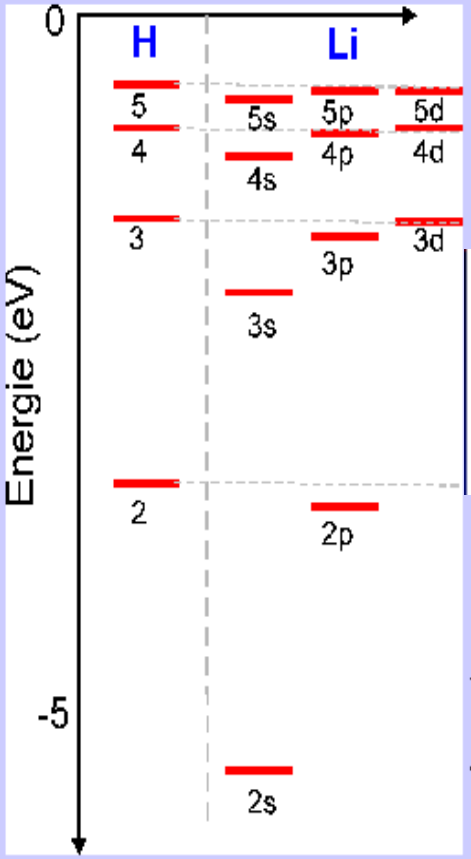
- chemische Eigenschaften
- metallische Eigenschaften
- magnetische Eigenschaften

Der Rumpf schirmt Kernladung teilweise ab.



Atome mit 1 Valenzelektron (Li, Na ...)
haben wasserstoffähnliche Spektren. Äquivalente Niveaus sind aber stärker gebunden als im H-Atom.

Termschema des Lithium-Atoms



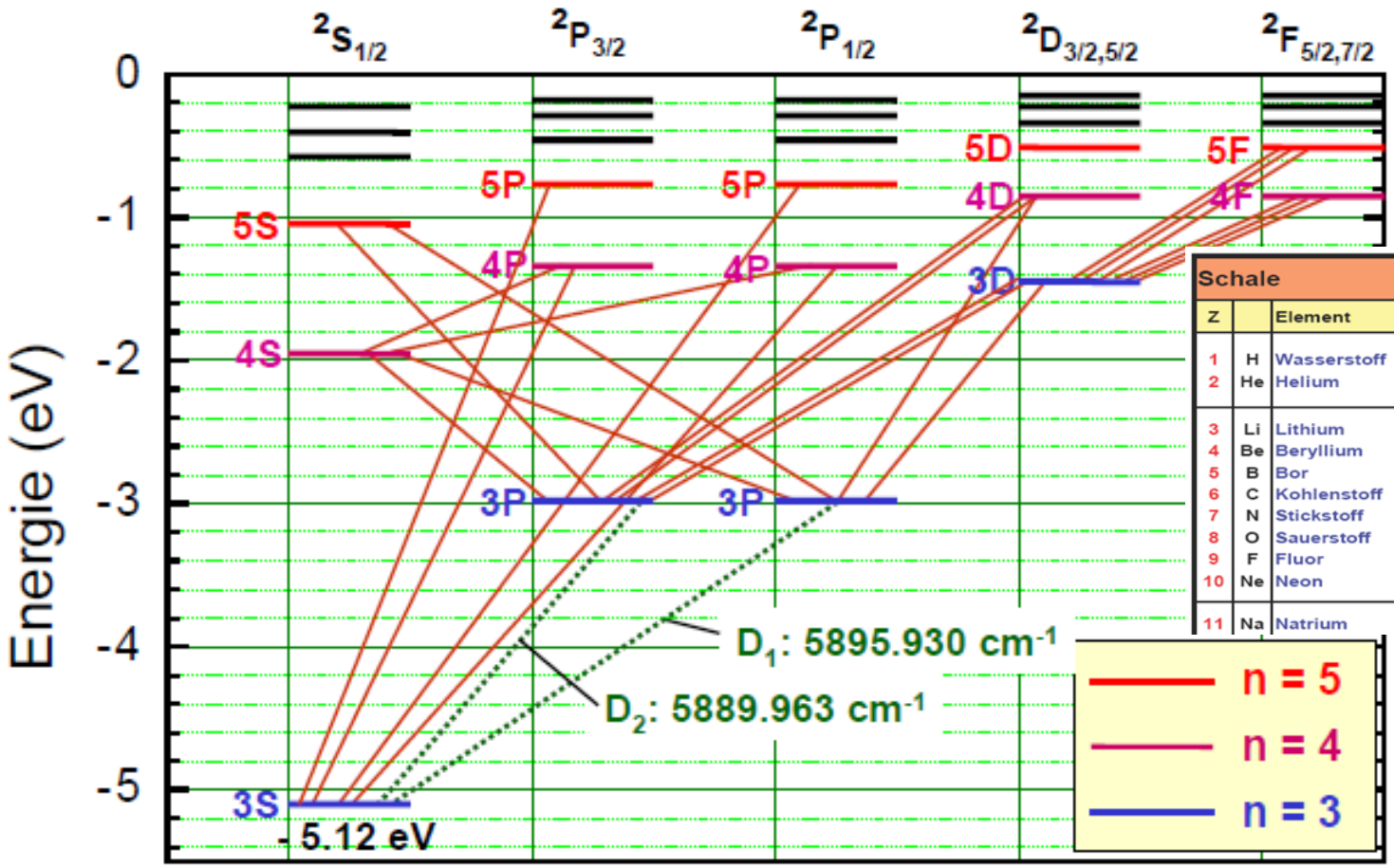
$$E = -\frac{\mu e^4 . Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Schale			K	L	
Z		Element	1s	2s	2p
1	H	Wasserstoff	1		
2	He	Helium	2		
3	Li	Lithium	2	1	

Der Grundzustand des Li liegt höher als bei H. Äquivalente Zustände sind aber stärker gebunden, denn die Abschirmung durch den Rumpf ist nicht vollständig, da die Wellenfunktion des 2S-Zustandes bis in Kernnähe reicht.

Atome mit 2 Valenzelektronen (Be, Mg ...)
treten, wie Helium, in zwei Zuständen (Singulett und Triplett) auf.

Termschema Na (1 Valenz-Elektron)



Schale			K	L		
Z		Element	1s	2s	2p	3s
1	H	Wasserstoff	1			
2	He	Helium	2			
3	Li	Lithium	2	1		
4	Be	Beryllium	2	2		
5	B	Bor	2	2	1	
6	C	Kohlenstoff	2	2	2	
7	N	Stickstoff	2	2	3	
8	O	Sauerstoff	2	2	4	
9	F	Fluor	2	2	5	
10	Ne	Neon	2	2	6	
11	Na	Natrium	2	2	6	1

Abbildung 7.16: Termschema des Natriumatoms. Zur spektroskopischen Notation siehe (7.3.8). Besonders hervorgehoben ist die Dublettenstruktur der Natrium D-Linie.

Vollständiges Termschema des H-Atoms

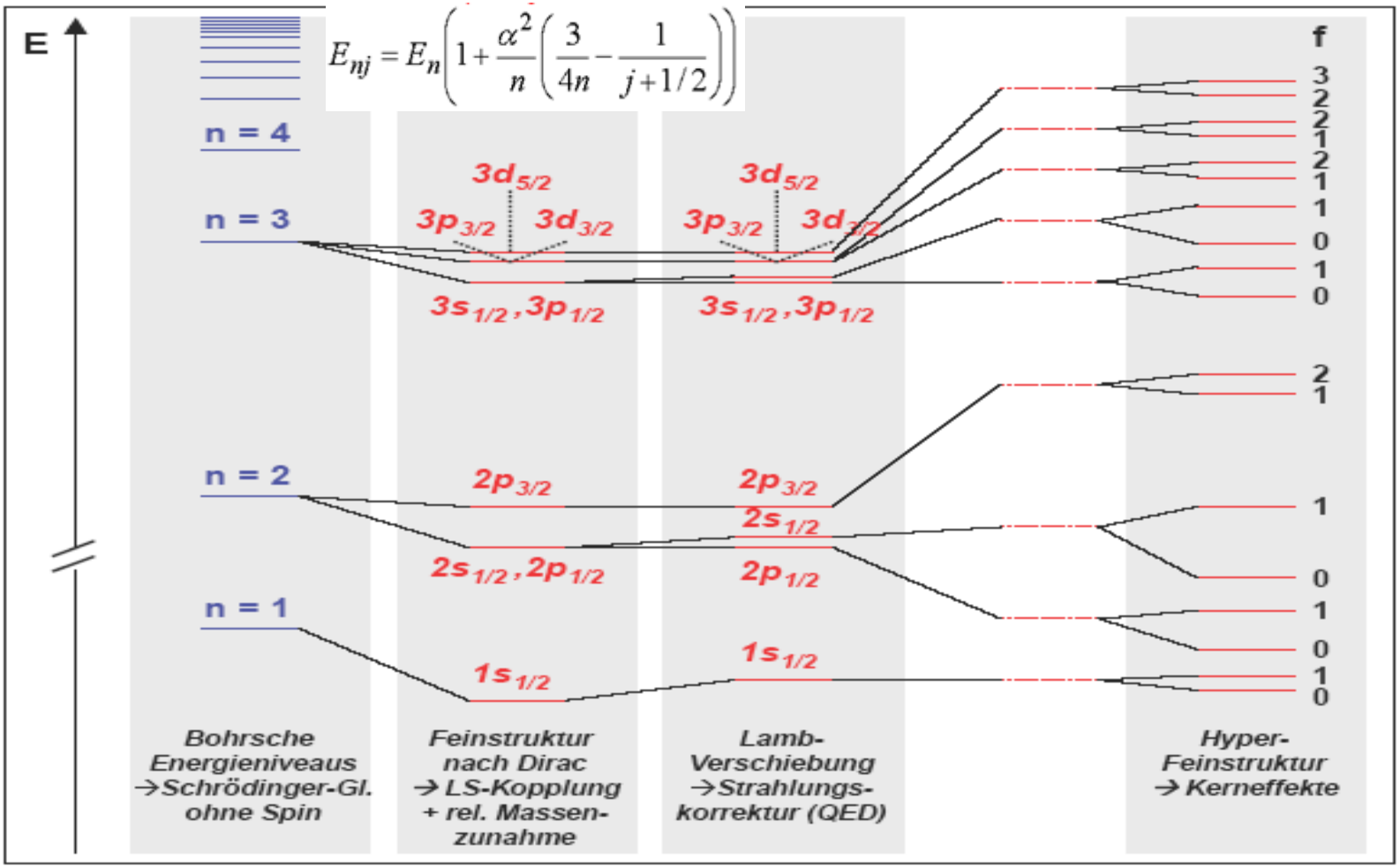


Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

LS-Kopplung

Bahndrehimpulse der Elektronen koppeln zu

$$\vec{L} = \sum \vec{L}_i; \quad \left|\vec{L}\right| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

Spins der Elektronen koppeln zu Gesamtspin

$$\vec{S} = \sum \vec{S}_i; \quad \left|\vec{S}\right| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

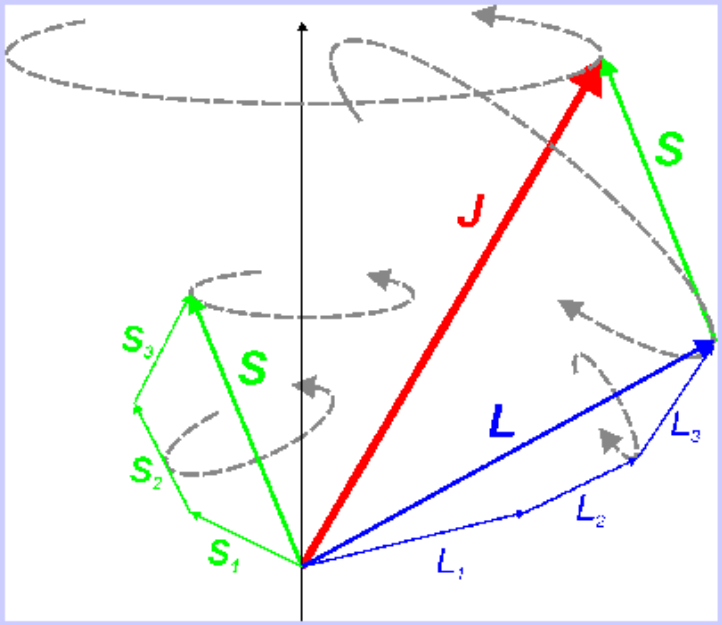
Der Gesamtdrehimpuls ist

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

mit

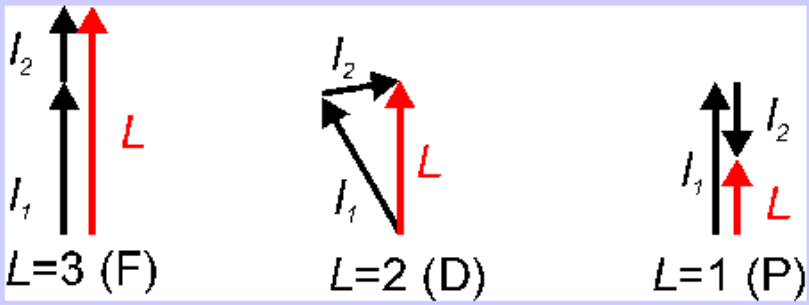
$$\left|\vec{J}\right| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

$$J_z = M\hbar; \quad M = J, J-1, \ldots, -J$$



Beispiel: 2 Elektronen mit $l_1 > l_2$

Mögliche Werte für L: l_1+l_2, l_1+l_2-1 ... l_1-l_2



Hierbei handelt es sich nicht um die Drehimpulsvektoren, sondern um eine symbolische Addition der Quantenzahlen.

Term: alle Zustände mit gleichem L und S.

Spin-Bahn-Kopplung → $(2S+1)$ Kombinationen:
$J = L+S, L+S-1 \ldots L-S$ (Multipletts)

- 2 Elektronen: S=0 (Singulett) oder S=1 (Triplett)
- 3 Elektronen: S=1/2 (Doublett) oder S=3/2 (Quartett)
- 4 Elektronen: S=0 oder S=1 oder S=2 (Quintett)

Notation:



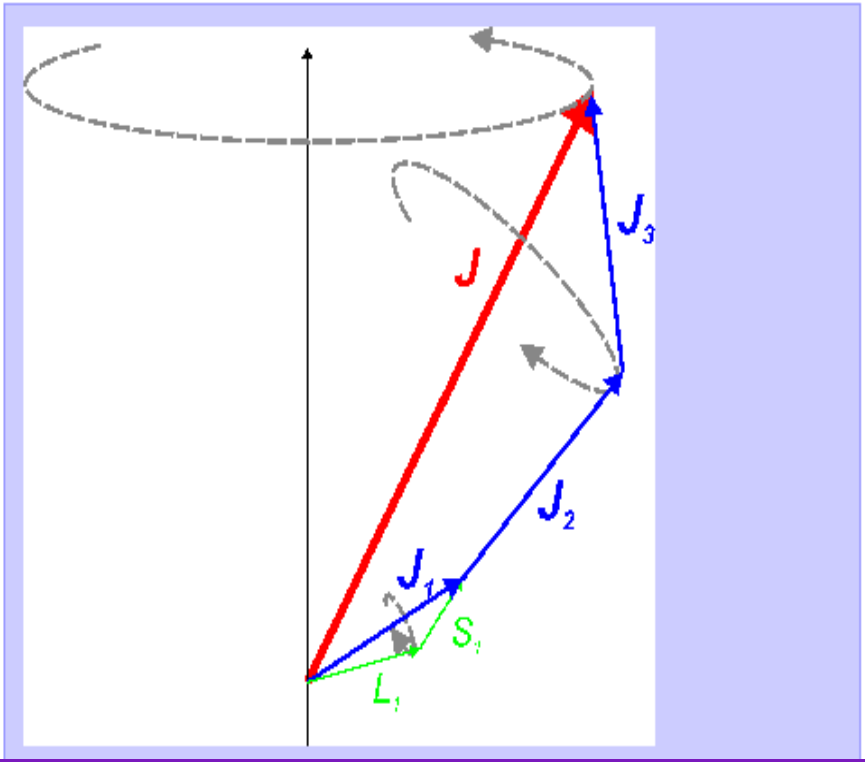
JJ-Kopplung

Mit steigender Kernladungszahl Z wird Spin-Bahn-Kopplung einzelner Elektronen stärker.

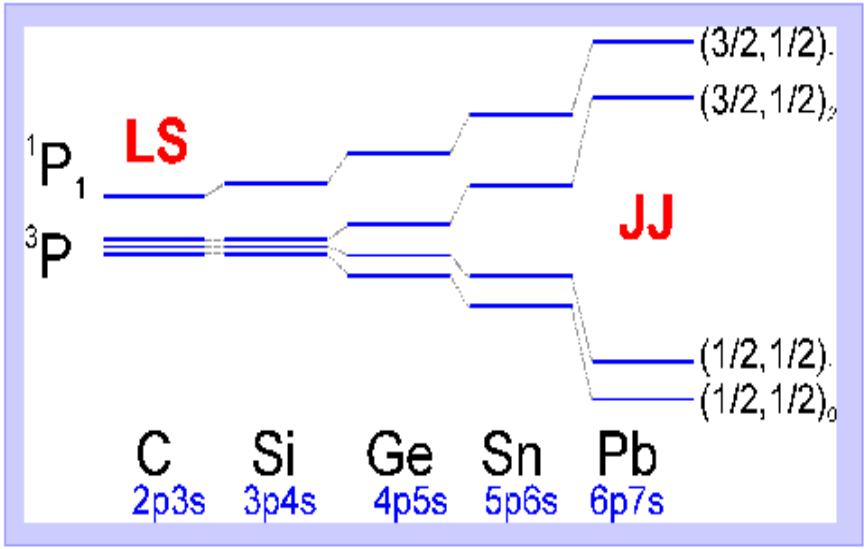
$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$$

Die J_i Koppeln zum Gesamtdrehimpuls des Atoms:

$$\vec{J} = \sum \vec{J}_i; \quad \left|\vec{J}\right| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$



LS- und JJ-Kopplung gibt es nur bei leichten bzw. schweren Atomen in Reinform. Die Niveaus im Übergangsbereich lassen sich nicht einfach zuordnen.



Notation: $(J1, J2, J3)_J$

Zusammenfassung LS und JJ Kopplung

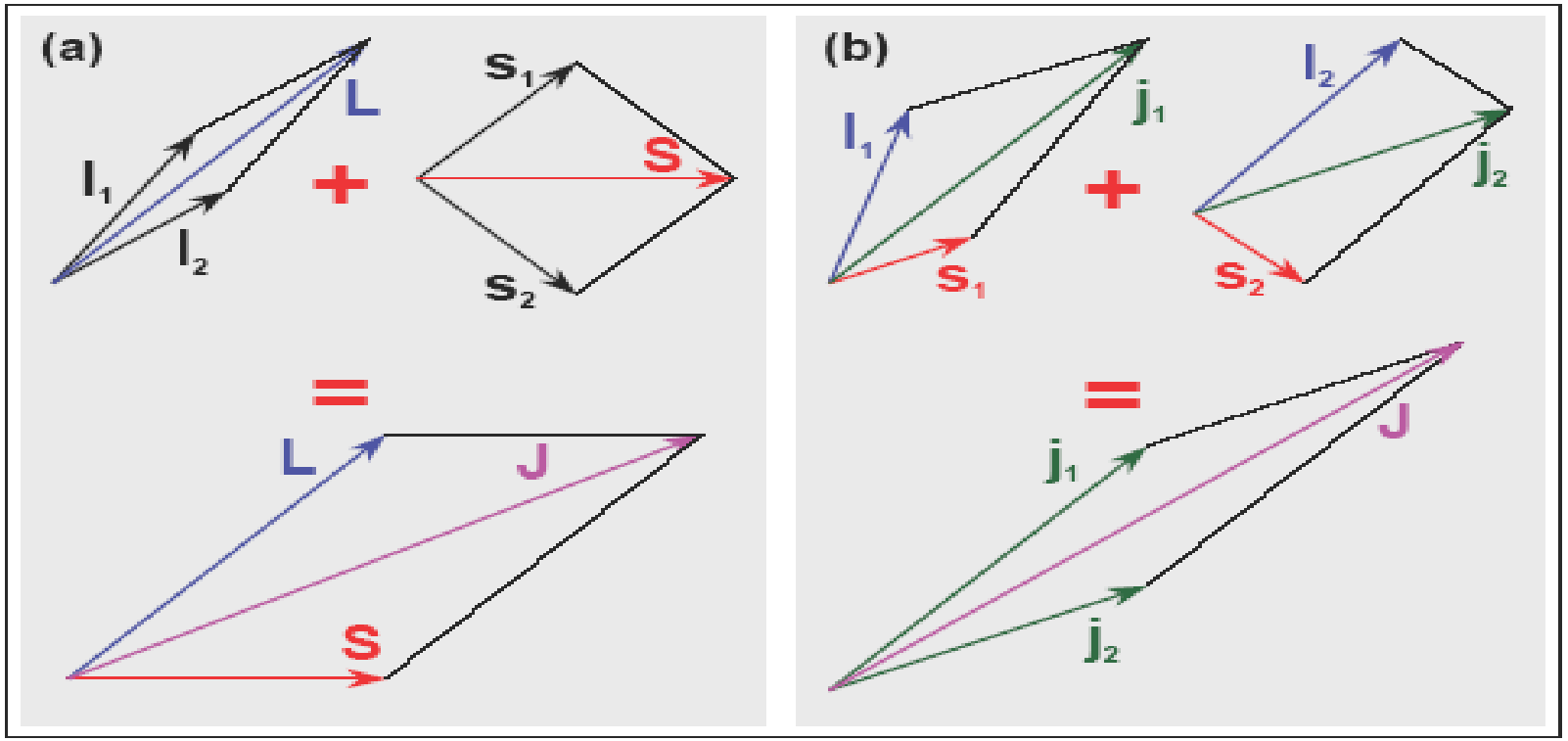


Abbildung 7.5: Vektormodell der L-S-Kopplung (a) und der j-j-Kopplung (b).

Insgesamt ergibt sich damit folgende spektroskopische Notation:

$$^{2S+1}L_J \qquad L = S, P, D, F, \ldots \qquad (7.3.8)$$

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass diese Notation natürlich L-S-Kopplung voraussetzt.

Verbotene QZ

Elektronen-konfiguration	Drehimpulsquantenzahlen			Spektroskopische Symbole
	L	S	J	
s	0	½	½	$^2S_{1/2}$
s^2	0	0	0	$^1S_0$
	0	1	1	$^3S_1$
sp	1	0	1	$^1P_1$
	1	1	0,1,2	$^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$
p^2	0	0	0	$^1S_0$
	1	1	0,1,2	$^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$
	2	0	2	$^1D_2$
	0	1	1	$^3S_1$
	1	0	1	$^1P_1$
	2	1	1,2,3	$^3D_{1,2,3}$

Rot ist verboten (Pauli)

Tabelle 7.1: Mögliche Gesamtdrehimpulse und spektroskopische Symbole für verschiedene Elektronenkonfigurationen. Die rot markierten Terme sind aufgrund des Pauli-Prinzips für $n_1 = n_2$ verboten.

Beispiel:
$^3S_1$ hat L=0 S=1, Bahn-und Spin-Anteil beide symm. Verboten.

Beispiel:
$^1P_1$ darf nicht mit 2 Elektronen besetzt werden, da L=1 und S=0, bedeutet Spinanteil antisymm, Ortsanteil symm., aber L=1 bedeutet ml1=0,ml2=1 erlaubt keine symm. Wellenfkt.

Die erlaubten QZ für die p^2 Konfiguration

L	S	m_{l1}	m_{l2}	m_{s1}	m_{s2}	M_S	M_J	Term
0	0	0	0	+ ½	- ½	0	0	$^1S_0$
1	1	0	-1	+ ½	+ ½	+1	0	$^3P_0$
1	1	+1	-1	+ ½	+ ½	+1	+1	$^3P_1$
		+1	0	- ½	- ½	-1	0	
		+1	-1	- ½	- ½	-1	-1	
1	1	+1	0	+ ½	+ ½	+1	+2	$^3P_2$
		+1	-1	+ ½	+ ½	+1	+1	
		0	0	+ ½	- ½	0	0	
		+1	-1	- ½	- ½	-1	-1	
		0	-1	- ½	- ½	-1	-2	
2	0	+1	+1	+ ½	- ½	0	+2	$^1D_2$
		+1	0	+ ½	- ½	0	+1	
		0	-1	+ ½	- ½	0	0	
		0	-1	+ ½	- ½	0	-1	
		-1	-1	+ ½	- ½	0	-2	

Tabelle 7.2: Mögliche Zustände der Konfiguration np^2 mit Quantenzahlen $L, S, m_{l_1}, m_{l_2}, m_{s_1}, m_{s_2}, M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$ und $M_J = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{s_1} + m_{s_2}$ für gleiche Hauptquantenzahlen $n_1 = n_2$ der beiden p-Elektronen.

Zusammenfassung - II

- In einem Modell unabhängiger Elektronen nähert man man die Wechselwirkung eines Elektrons mit der Kernladung $+Ze$ und den verbleibenden $(Z-1)$ anderen Elektronen durch ein effektives kugelsymmetrisches Potenzial. Dadurch wird das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert. Eine numerische Berechnung kann mit Hilfe des Hartree-Verfahren erfolgen. Die Vielelektronenwellenfunktion wird durch eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von Einelektronenfunktionen angenähert.

- Die Reihenfolge bei der Kopplung der Drehimpulse hängt von der Größe der beteiligten Wechselwirkungen ab:

  1. **L-S-Kopplung:**
     Bei leichten Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und alle Spin zum Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Erst anschließend koppeln $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$ des Atoms.
  2. **j-j-Kopplung:**
     Bei schweren Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zu den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ der einzelnen Elektronen. Anschließend koppeln dann die verschiedenen $\mathbf{j}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i$ des Atoms.

- Für das Auffinden des Drehimpulszustandes des Grundzustandes eines Atoms können die Hundschen Regeln verwendet werden:

Zusammenfassung-III

Hundsche Regeln:

1. Für Atome mit angeschlossenen Schalen gilt $L = S = J = 0$.
2. In offenen s-, p-, d- oder f-Unterschalen liegen die Zustände mit maximalem S energetisch am tiefsten.
3. Für die Terme mit maximalem S liegen die Terme mit maximalem L energetisch am tiefsten.
4. Ist eine s-, p-, d- oder f-Unterschale weniger als halb gefüllt, so bildet der Term mit $J = |L - S|$ den Grundzustand, ist sie mehr als halb gefüllt, der Term mit $J = L + S$.

- Es wird folgende spektroskopische Notation für die Bezeichnung der Energieniveaus von Mehrelektronenatomen verwendet:

$$^{M}\mathrm{L}_{J} \qquad \text{mit der Multiplizität } \mathrm{M} = 2S+1 \quad \text{und} \quad |L-S| \le J \le L+S \ .$$

Für $L > S$ entspricht die Zahl $2S+1$ der Feinstrukturkomponenten der Multiplizität des Zustandes. Für $L < S$ ist die Zahl $2L+1$ der möglichen Feinstrukturkomponenten dagegen kleiner als die Multiplizität und wir sprechen von einer nicht vollständig entwickelten Multiplizität.

Friedrich Hund

Wir haben gesehen, dass durch die Kopplung der Drehimpulse eine Vielzahl von möglichen Termen für eine bestimmte Elektronenkonfiguration möglich ist. Ein Beispiel für die p^2-Konfiguration wurde in Tabelle 7.1 gezeigt. Einer der vielen elektronischen Zustände muss der energetisch tiefste sein, den dann das Atom im Grundzustand einnimmt. Aus spektroskopischen Daten vieler Atome wurden von **Friedrich Hund**[12] die folgenden Regeln für das Auffinden des Grundzustandsterms aufgestellt:

Friedrich Hund (1896 - 1997) :

Friedrich Hund wurde 1896 in Karlsruhe geboren. Er studierte Mathematik, Physik und Geographie in Göttingen und Marburg und promovierte und habilitierte sich bei Born in Göttingen. Er war Privatdozent für theoretische Physik in Göttingen (1925) und wurde Professor in Rostock (1927). 1929 kam er nach Leipzig als enger Kollege Heisenbergs. Er war anschließend Professor in Jena (1946), Frankfurt (1951) und ab 1956 wieder in Göttingen an. Insgesamt wurden mehr als 100 Schriften und Aufsätze von Hund veröffentlicht.

Friedrich Hund starb 1997 in Göttingen.



Nobelpreis für Physik im Jahre 1945 für seine bahnbrechenden Beiträge in der Quantenmechanik und Molekülphysik.

Elektronenkonfiguration für n=1,2

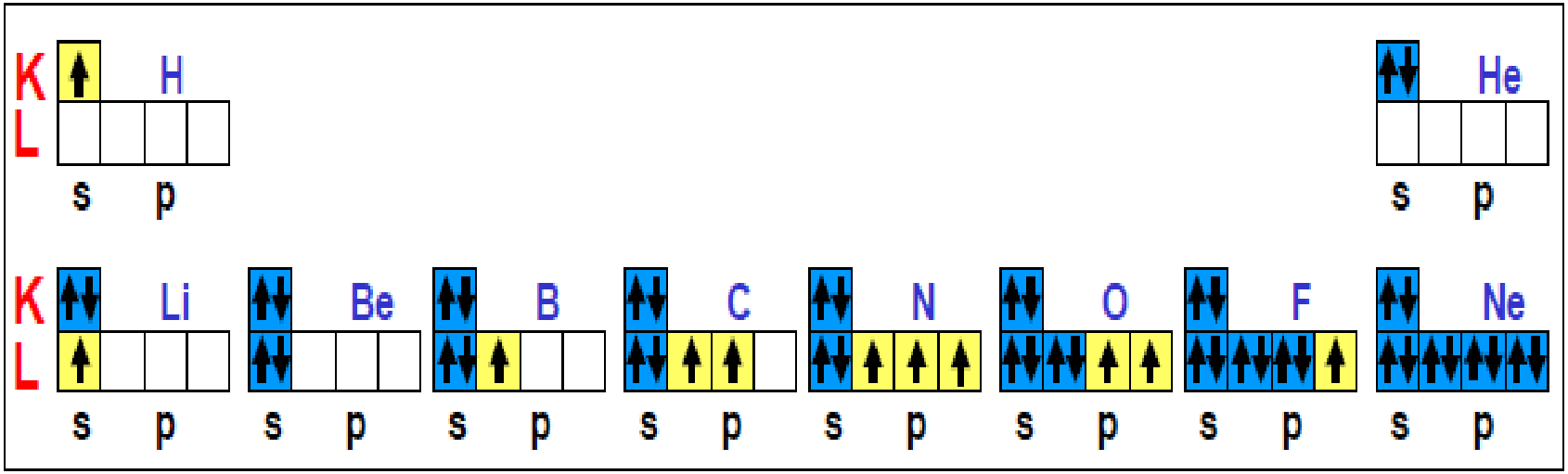
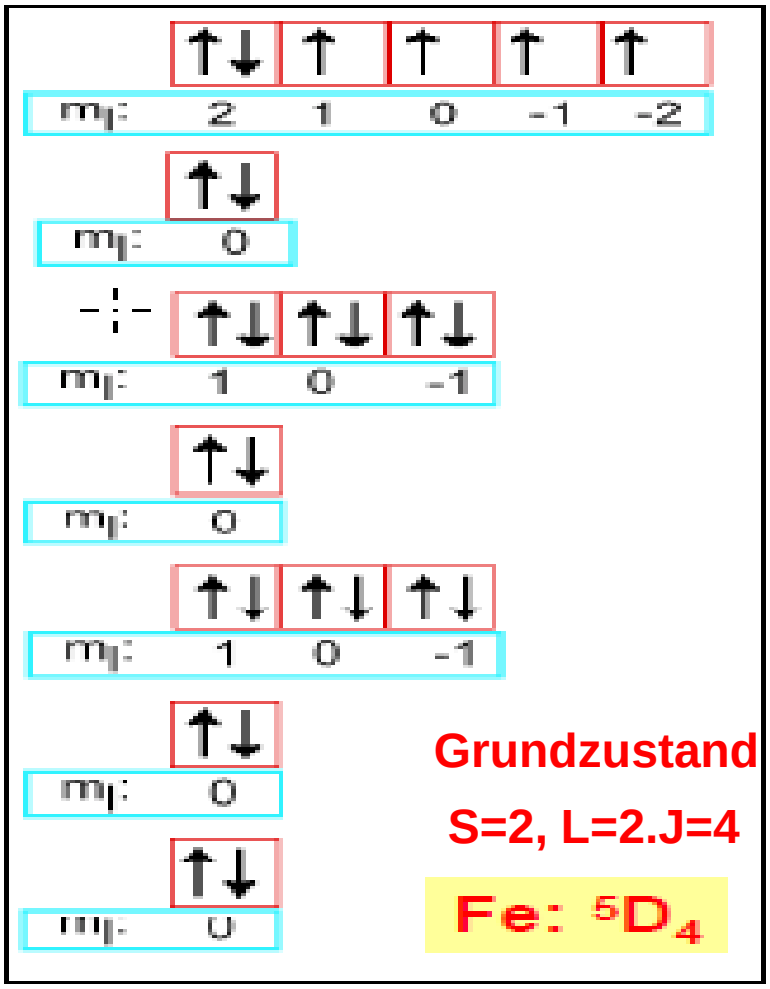
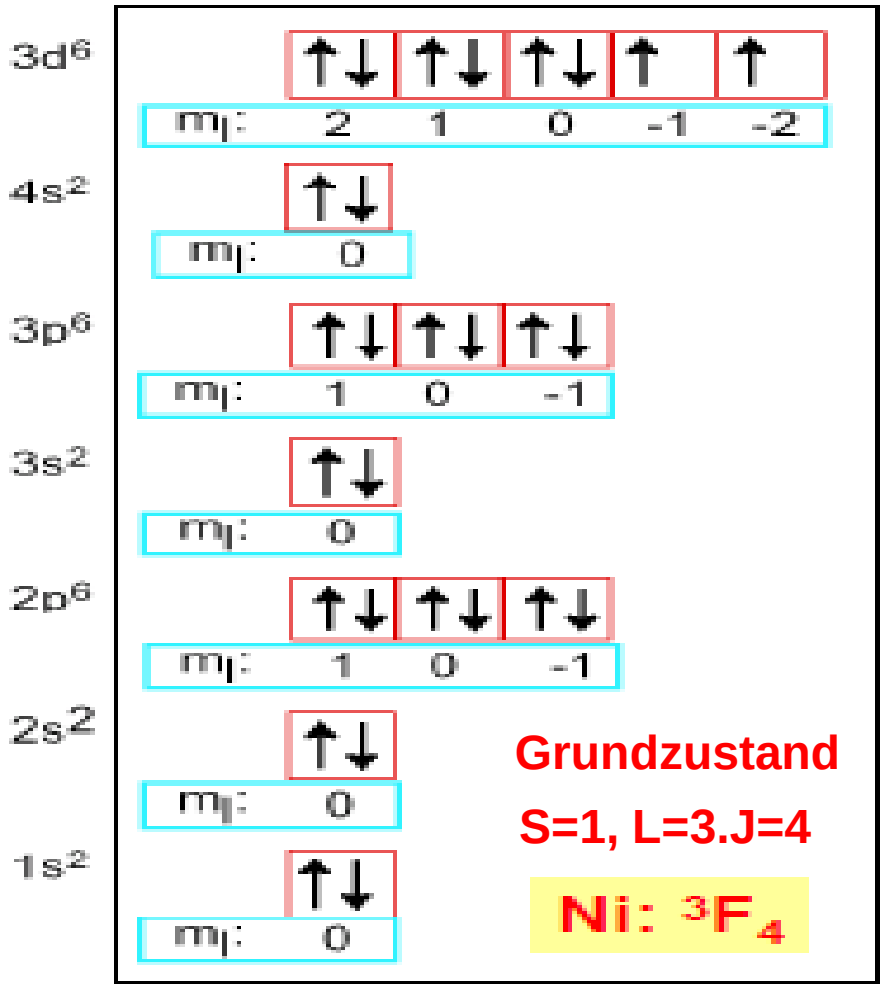


Abbildung 7.11: Darstellung der Elektronenkonfigurationen für die zehn leichtesten Elemente. Vollbesetzte Zustände sind blau, halbbesetzte sind gelb hinterlegt.

1. Für Atome mit angeschlossenen Schalen gilt $L = S = J = 0$.
2. In offenen s-, p-, d- oder f-Unterschalen liegen die Zustände mit maximalem S energetisch am tiefsten.

Magnetische Materialien





Eisen und Nickel Atome haben starkes magnetisches Moment durch hohe L und S

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			K	L		M			N
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	Wasserstoff	1						
2	He	Helium	2						
3	Li	Lithium	2	1					
4	Be	Beryllium	2	2					
5	B	Bor	2	2	1				
6	C	Kohlenstoff	2	2	2				
7	N	Stickstoff	2	2	3				
8	O	Sauerstoff	2	2	4				
9	F	Fluor	2	2	5				
10	Ne	Neon	2	2	6				
11	Na	Natrium	2	2	6	1			
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2			
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1		
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2		
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3		
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4		
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5		
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6		
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2
20	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2

Schale			K	L		M			N			O	
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	Ar	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5			
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6			
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

Zusammenfassung-I

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass das gesamte Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist.
- Für die Besetzung der Zustände eines Mehrelektronenatoms gilt das Pauli-Prinzip, für das man folgende äquivalente Formulierungen angeben kann:
  1. Die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen muss antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Elektronen sein.
  2. Ein atomarer Zustand, der durch die 4 Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl), l (Bahndrehimpulsquantenzahl), m Bahndrehimpulsorientierungsquantenzahl) und m_s (Spinorientierungsquantenzahl) charakterisiert ist, kann nur von einem Elektron besetzt werden.
- Die Besetzung der möglichen Elektronenzustände eines Mehrelektronenatoms erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energieminimierung.
- In der Elektronenhülle von Mehrelektronenatomen fassen wir Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl in Schalen ($n = 1,2,3,4,\ldots \Leftrightarrow K,L,M,N,\ldots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0,1,2,3,\ldots \Leftrightarrow s,p,d,f,\ldots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. Die Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinsten Ionisierungsenergien und den größten Atomradius, die Edelgase die größten Ionisierungsenergien und den kleinsten Atomradius.

Zusammenfassung - II

- In einem Modell unabhängiger Elektronen nähert man man die Wechselwirkung eines Elektrons mit der Kernladung $+Ze$ und den verbleibenden $(Z-1)$ anderen Elektronen durch ein effektives kugelsymmetrisches Potenzial. Dadurch wird das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert. Eine numerische Berechnung kann mit Hilfe des Hartree-Verfahren erfolgen. Die Vielelektronenwellenfunktion wird durch eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von Einelektronenfunktionen angenähert.

- Die Reihenfolge bei der Kopplung der Drehimpulse hängt von der Größe der beteiligten Wechselwirkungen ab:

  1. **L**-**S**-Kopplung:
     Bei leichten Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und alle Spin zum Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Erst anschließend koppeln $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$ des Atoms.
  2. **j**-**j**-Kopplung:
     Bei schweren Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zu den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ der einzelnen Elektronen. Anschließend koppeln dann die verschiedenen $\mathbf{j}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i$ des Atoms.

- Für das Auffinden des Drehimpulszustandes des Grundzustandes eines Atoms können die Hundschen Regeln verwendet werden:

Zusammenfassung-III

Hundsche Regeln:

1. Für Atome mit angeschlossenen Schalen gilt $L = S = J = 0$.
2. In offenen s-, p-, d- oder f-Unterschalen liegen die Zustände mit maximalem S energetisch am tiefsten.
3. Für die Terme mit maximalem S liegen die Terme mit maximalem L energetisch am tiefsten.
4. Ist eine s-, p-, d- oder f-Unterschale weniger als halb gefüllt, so bildet der Term mit $J = |L - S|$ den Grundzustand, ist sie mehr als halb gefüllt, der Term mit $J = L + S$.

- Es wird folgende spektroskopische Notation für die Bezeichnung der Energieniveaus von Mehrelektronenatomen verwendet:

$$^{M}\mathrm{L}_{J} \qquad \text{mit der Multiplizität } \mathrm{M} = 2S+1 \quad \text{und} \quad |L-S| \le J \le L+S \ .$$

Für $L > S$ entspricht die Zahl $2S+1$ der Feinstrukturkomponenten der Multiplizität des Zustandes. Für $L < S$ ist die Zahl $2L+1$ der möglichen Feinstrukturkomponenten dagegen kleiner als die Multiplizität und wir sprechen von einer nicht vollständig entwickelten Multiplizität.

Zum Mitnehmen

Mehrelektronen: Besetzung der Energieniveaus bestimmt durch Pauli-Prinzip und Hundsche Regeln.

Dies führt zum Periodensystem der Elemente

VL 20

VL 18

18.1. Mehrelektronensysteme

VL 19

19.1. Periodensystem

VL 20

20.1. Röntgenstrahlung

Vorlesung 20:

Roter Faden:

Röntgenstrahlung

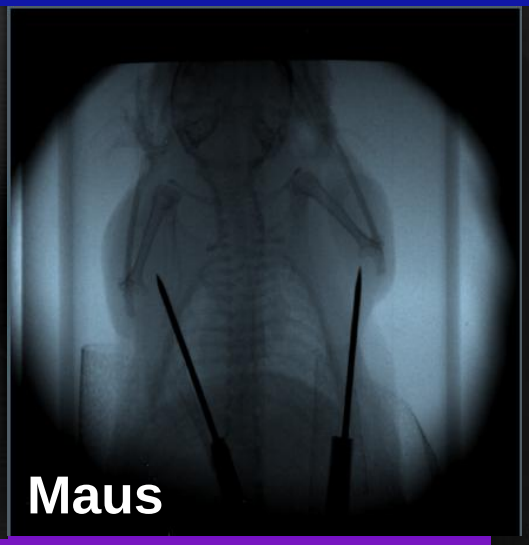
Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

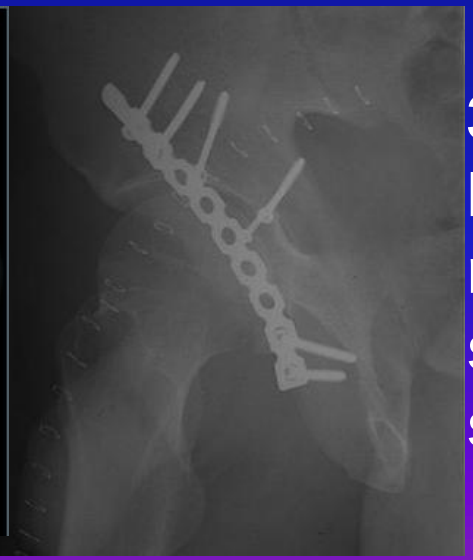
Siehe auch:
http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/index.html
http://www.uni-stuttgart.de/ipf/lehre/online-skript/

Röntgenstrahlung (X-rays)

Röntgenstrahlung bezeichnet elektromagnetische Wellen einer Photonenenergie zwischen 100 eV und 1 MeV und von Wellenlängen zwischen 10^{-8} und 10^{-12} m. Röntgenstrahlen liegen im elektromagnetischen Spektrum zwischen dem ultravioletten Licht und der Gammastrahlung, mit der sie sich teilweise überschneiden. Die Röntgenstrahlung wurde von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckt und trägt ihren Namen im deutschsprachigen Raum zu seinen Ehren. In anderen Sprachräumen wird sie häufig mit dem von Röntgen ursprünglich selbst verwendeten Begriff *X-Strahlen* (englisch *X-rays*) bezeichnet.

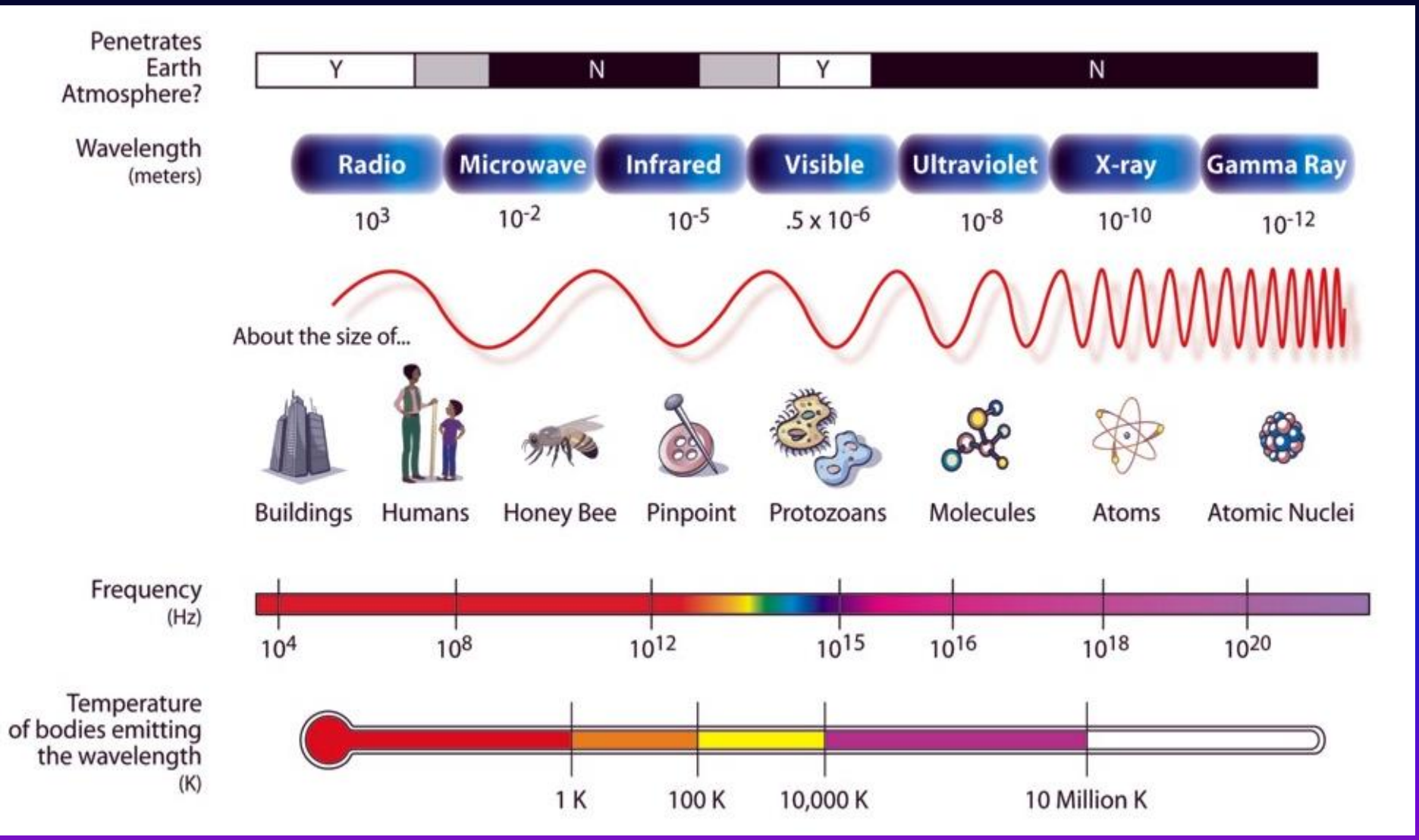






30-facher Beckenfraktur mit Metall-stäben stabilisiert

Elektromagnetisches Spektrum



Entstehung der Röntgenstrahlung

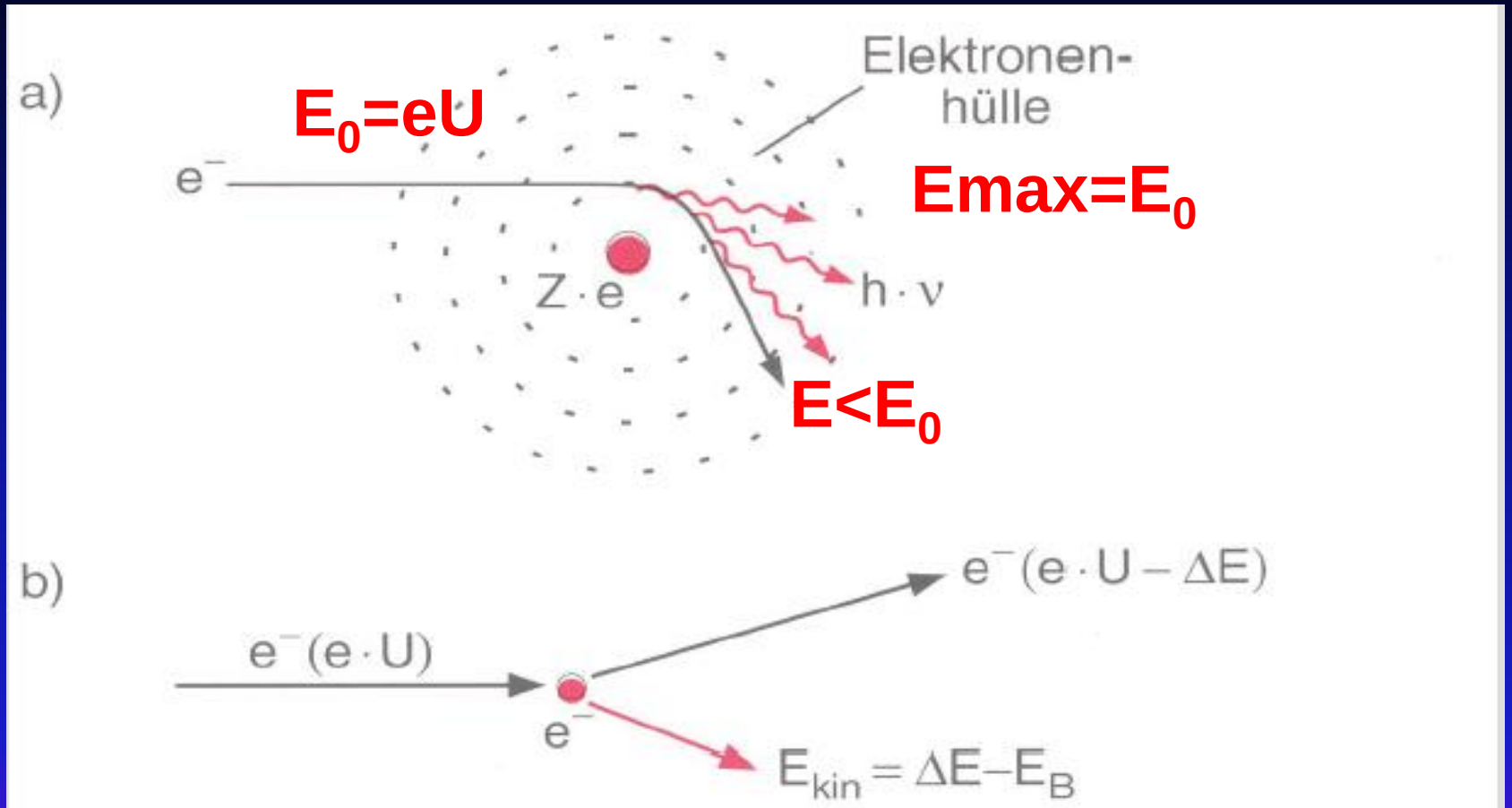


Abb. 7.25. (**a**) Zur Entstehung der Bremsstrahlung. (**b**) Inelastischer Stoß des ankommenden Elektrons mit einem Hüllenelektron der Anodenatome

Röntgenspektren

Bremsstrahlung:

Elektronen wandel ihre Energie e.U beim Auftreffen auf ein Target in ***Bremsstrahlung*** um.

Ein Teil wird in kontinuierliche Röntgenstrahlung umgesetzt, ein Teil in Wärme.

Ist ***elektromagnetische Strahlung*** - zeigt Polarisation, Beugung, Interferenz.

Intensitätsverteilung - siehe Abb.

kurzwellige Grenze: $h\nu \leq h\nu_G = e.U \Rightarrow \lambda \geq \lambda_G = \frac{h.c}{e.U}$

Bei ausreichend großen Spannungen - charakteristische Linien - entsprechen atomaren Übergängen.

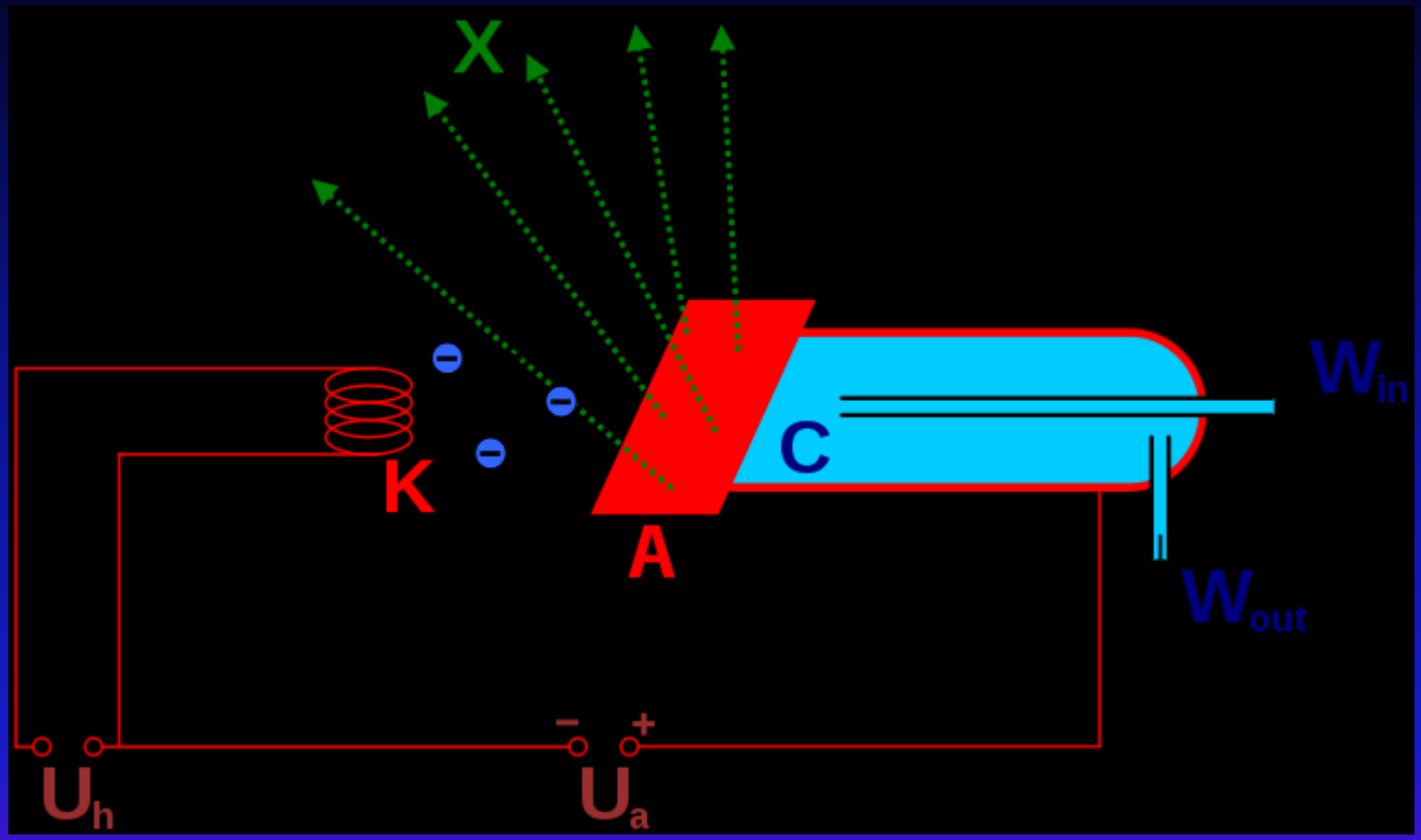
Charakteristische Röntgenstrahlung:

Energie der Elektronen muß "genügend" groß sein um Elektronen der Anodenatome aus inneren Schale in freie höhere Energiezustände anzuregen.

$$e^- + E_{kin} + A(E_k) \Rightarrow A^*(E_i) + e^- + E'_{kin}$$

mit $E_{kin} - E'_{kin} = E_i - E_k$ und $A^*(E_i) \Rightarrow A(E_k) + h\nu_{ik}$

Röntgenröhre



Schematische Zeichnung einer Röntgenröhre (K: Kathode (Elektronenquelle), A: Anode (Elektronenziel), X: X-Strahlung, Röntgenstrahlung)

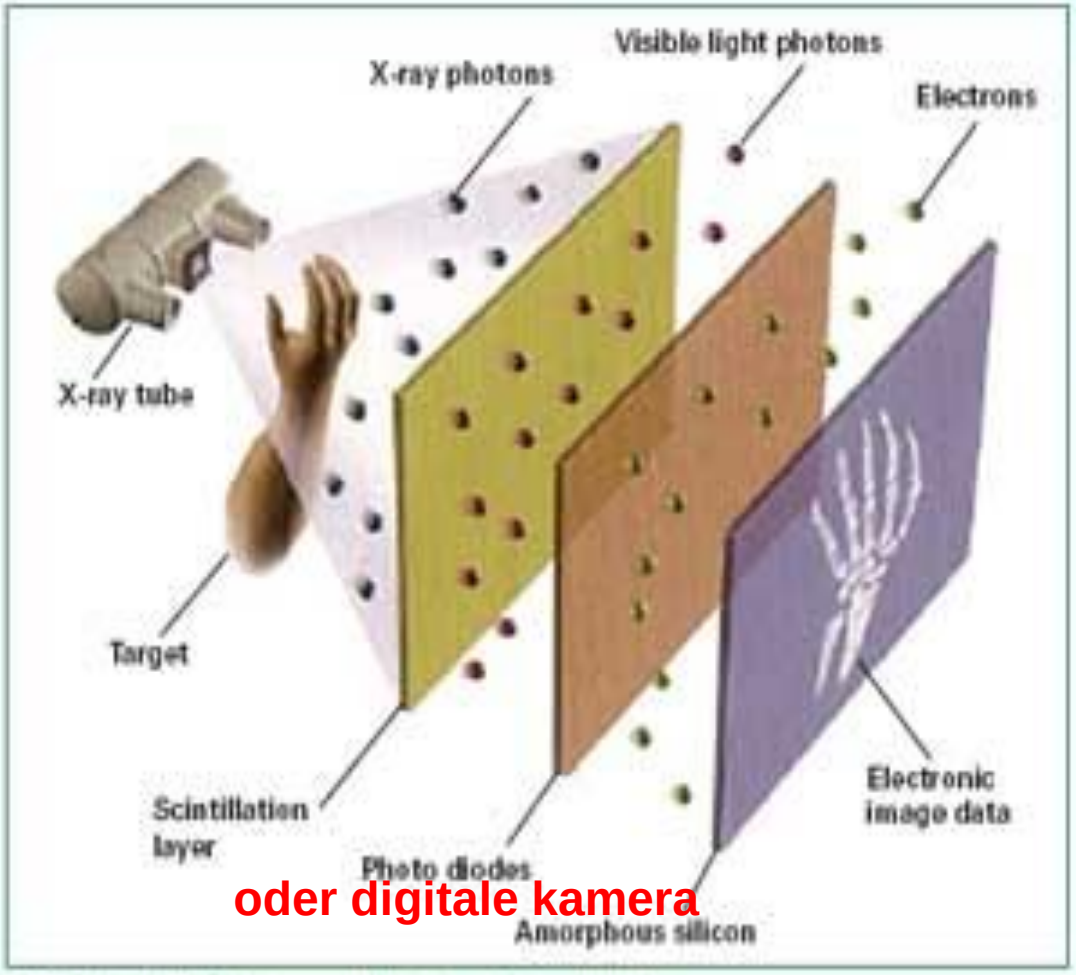
Röntgenröhre



Röntgenkamera



Röntgendetektor



oder digitale kamera

Figure 4: *Flat panel detector signal chain*

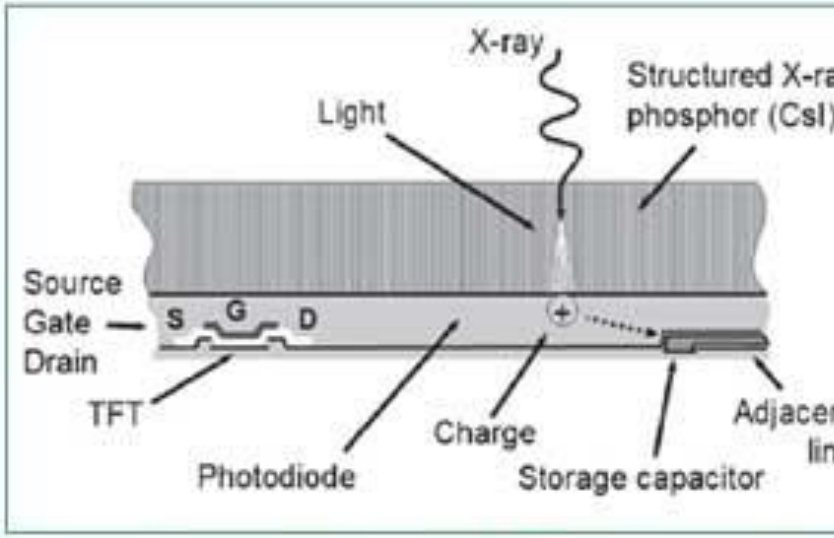
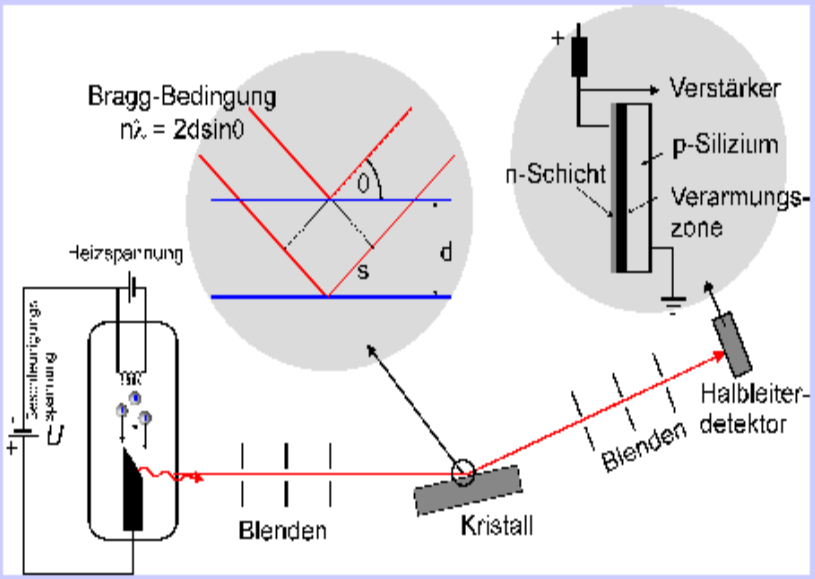


Figure 5: *Cross-section of an indirect TFT detector using a CsI scintillator shows the conversion of x-rays first into light, traveling through the structured phosphor to a photodiode etched on the TFT arrays, and the creation of a proportional charge stored in the local capacitor.*

http://www.emasiamag.com

Röntgenstrahlung

Röntgen-Spektrometer



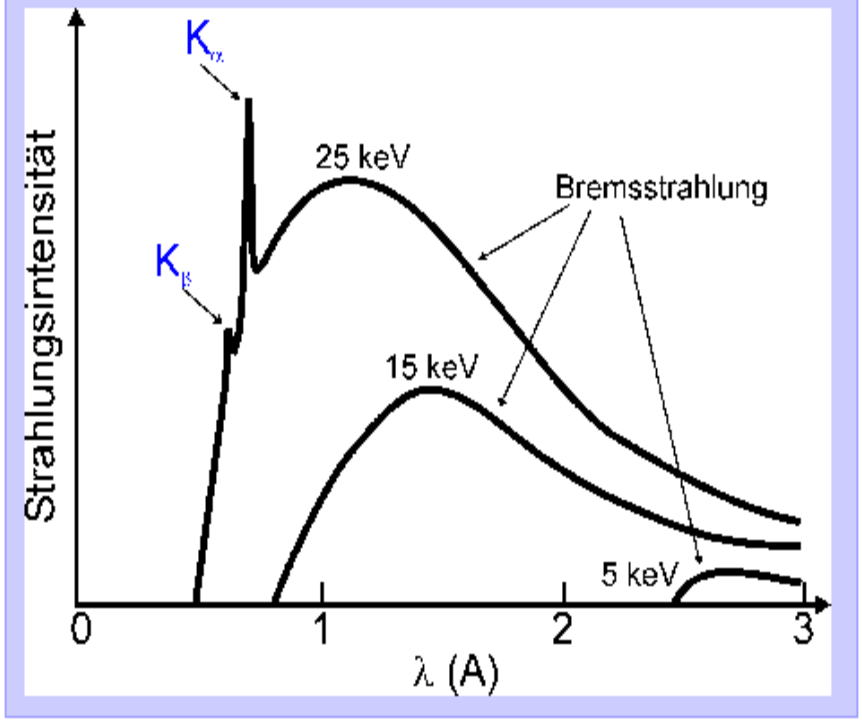
Spektroskopie der inneren Schalen.

- E = 1-100 keV
- λ = 0,1-10 Å

Röntgen-Bremsspektrum ⬅

- Kontinuierlich
- Grenzfrequenz $\nu_{max} = eU/h$
- $I(\nu) \sim Z(\nu_{max}-\nu)$

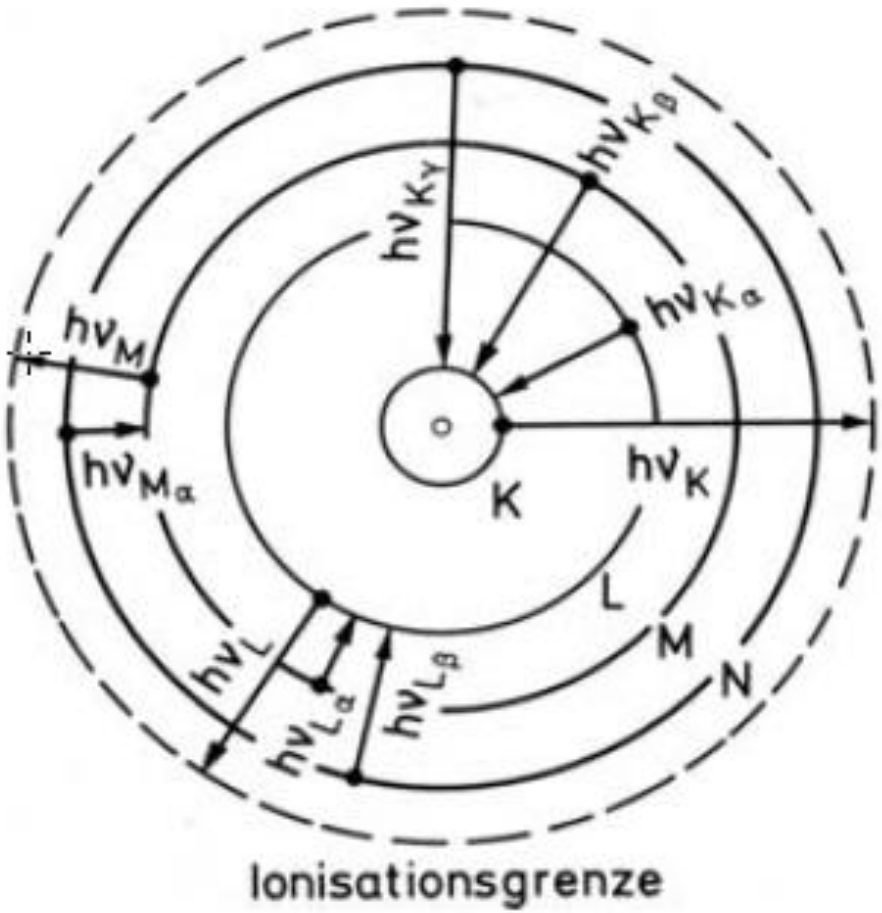
Röntgen-Spektrum

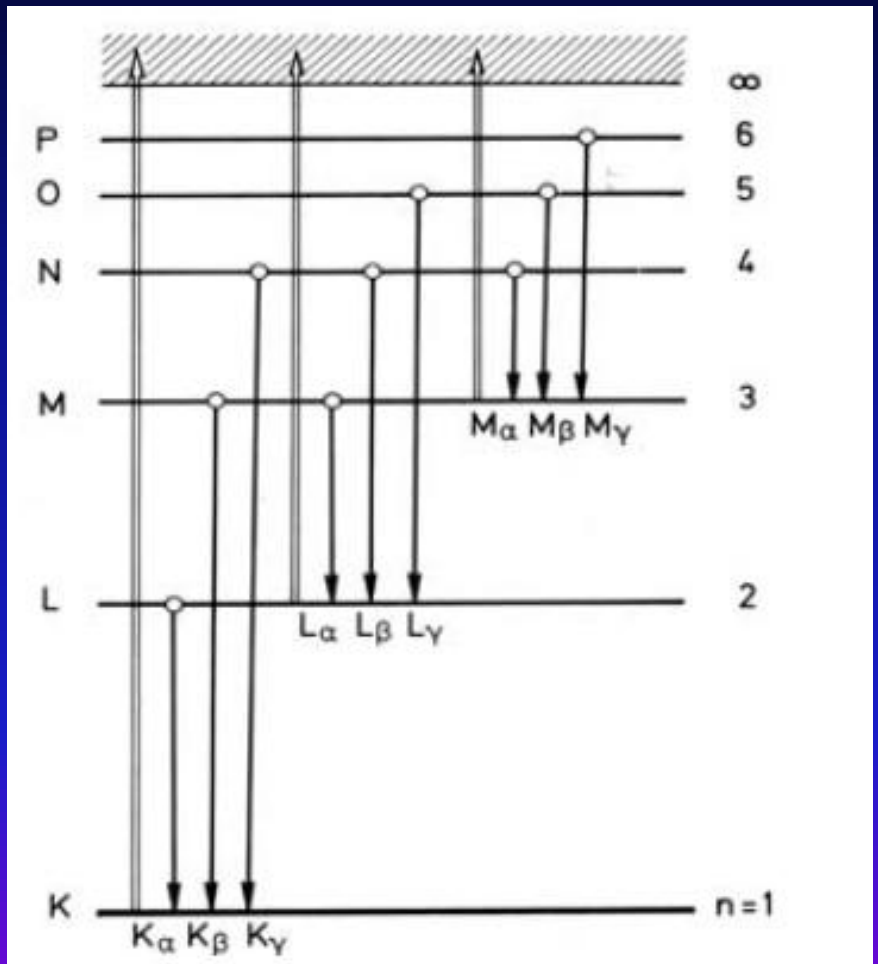


Charakteristisches Spektrum

- Wenige Linien
- Zusammengefasst in Serien
- Kurzwellige Grenzfrequenz (Serienkante)
- Serien verschieben sich mit Z zu höheren Energien

Charakteristische Linien im Bohr Modell





Röntgenlinien

Deutung der Röntgen-Spektren durch Kossel 1916 im Modell unabhängiger Teilchen.

- Energetisches Elektron stößt Elektron aus inneren Schale
- Unbesetztes Niveau in sonst voller Schale (genannt Loch) hat gleichen Eigenschaften wie ein einzelnes Elektron in der Schale
- Übergang von Elektronen aus höheren Schalen und Emission eines Photons

Notation

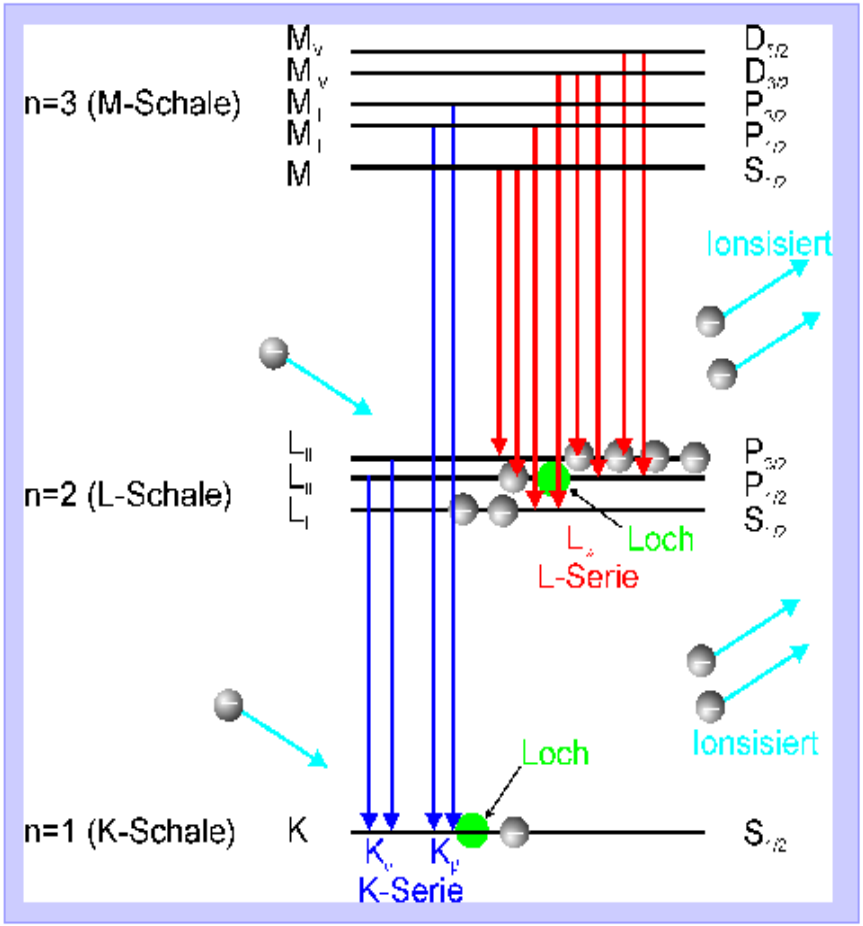
- Serien: K (n=1), L (n=2), M (n=3), N (n=4) ...
- Linien: α, β, γ, δ ...
- Feinaufspaltung: I, II, III, IV ...

Energie der Übergänge

$$\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} \approx R_H (Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{L_\alpha}} \approx R_H (Z-7{,}4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

Hier schirmen innere Elektronen die Kernladung um *1e* bzw. *7.4e* ab.



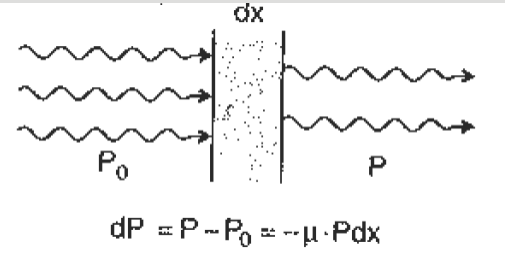
Die Ionisation der inneren Schale kann auch durch Röntgen-Strahlung erfolgen (Photoionisation ⬅, Röntgen-Fluoreszenz).

Röntgenabsorption

Paralleles Strahlungsbündel wird in Materialschicht der Dicke dx abgeschwächt: $dP = -\mu P dx$

μ...Abschwächungskoeffiient

Es gilt: $P(x) = P_0 . e^{-\mu x}$



Abschwächung infolge: Streuung und Absorption.

Schwächungskoeffizient $\mu = \mu_s + \mu_a$

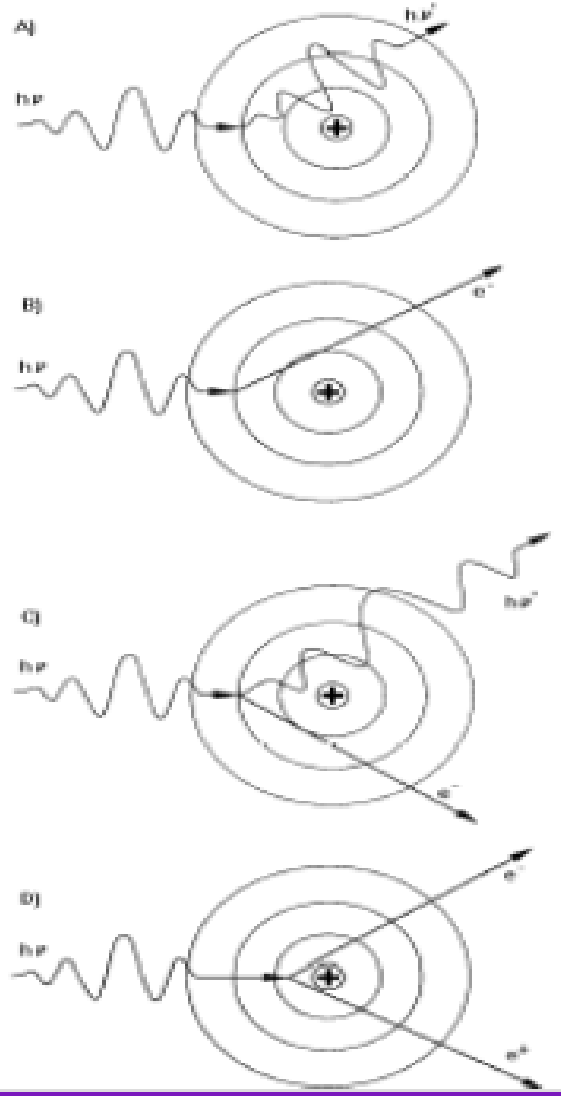
μ_s....***Streukoeffizient*** proportional zu ω^4 wenn Teilchendurchmesser $d << \lambda$ **(aus Streutheorie)**

Daher bei hohen Energien Streuung dominant,
bei kleinen Energien Absorption. Absorption ∝ Dichte-> Massenabsorptionskoeff. $\kappa_\alpha = \mu_\alpha/\rho$

Bei Röntgenstr. nur κ_α wichtig.

$$I = I_0 \exp(-\kappa_a \rho x)$$

Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie



4. VL

A) Kohärente Streuung

Thompson
Rayleigh
klassische Streuung

B) Photoeffekt

Teilchencharakter

C) Compton-Effekt

Teilchencharakter

D) Paarbildung

Energie->Masse

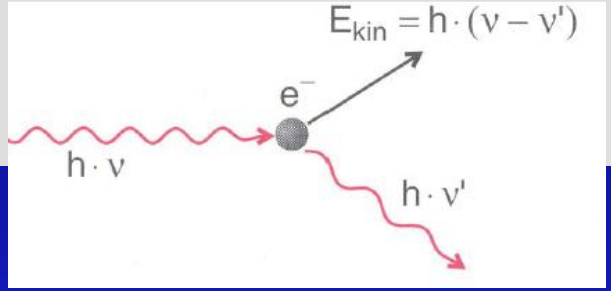
Energieabh. der Absorptionsprozesse

Photoeffekt: Röntgenquant $h\nu$ wird von Atom absorbiert - Elektron aus inneren Schale ionisiert $h\nu + A(E_k) \rightarrow A^+(E_{Ion}) + e^-(E_{kin})$

Energiebilanz: $E_{kin}(e^-) = h\nu - (E_{Ion} - E_k)$

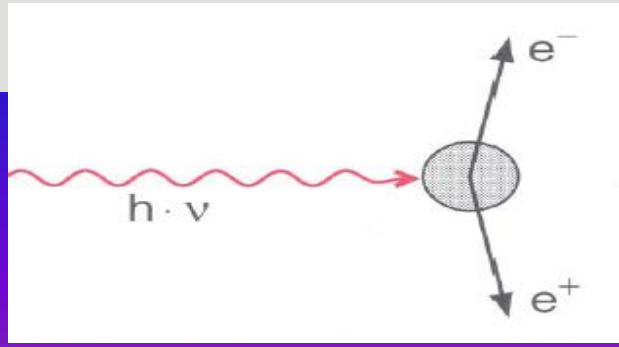
Compton-Effekt: Röntgenquant stößt mit "freien" Elektron der äußeren Schale zusammen - Bindungsenergie $E_B << h\nu$

$h\nu + e^- \rightarrow e^-(E_{kin}) + h\nu'$

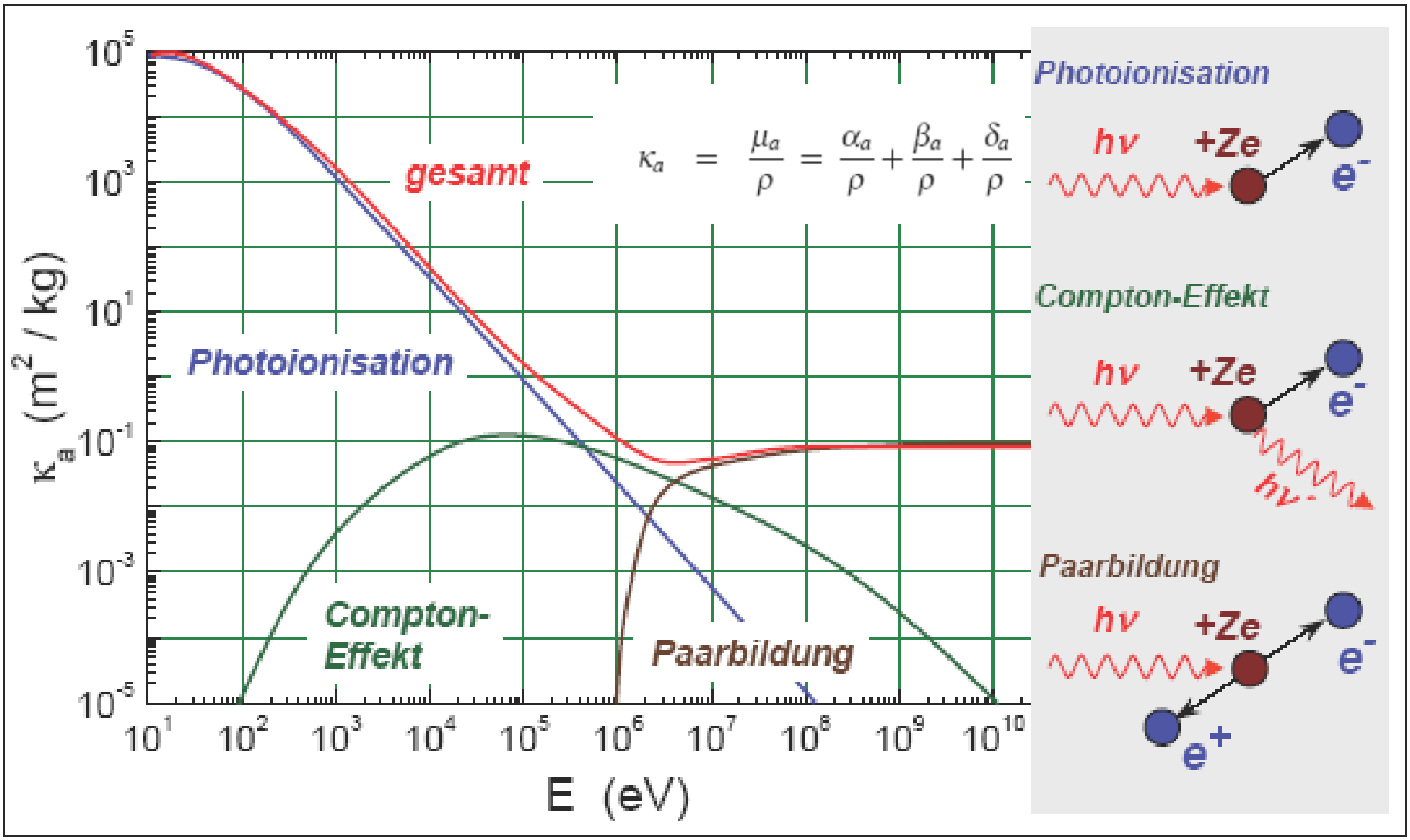


Paarbildung - bei $h\nu > 1MeV$ wird ein Elektron- Positronpaar erzeugt.

$h\nu \rightarrow e^- + e^+ + 2E_{kin}$ mit $h\nu = 2m_e c^2 + 2E_{kin}$



Energieabhängigkeit der Absorptionsprozesse



Energieabhängigkeit der Absorption

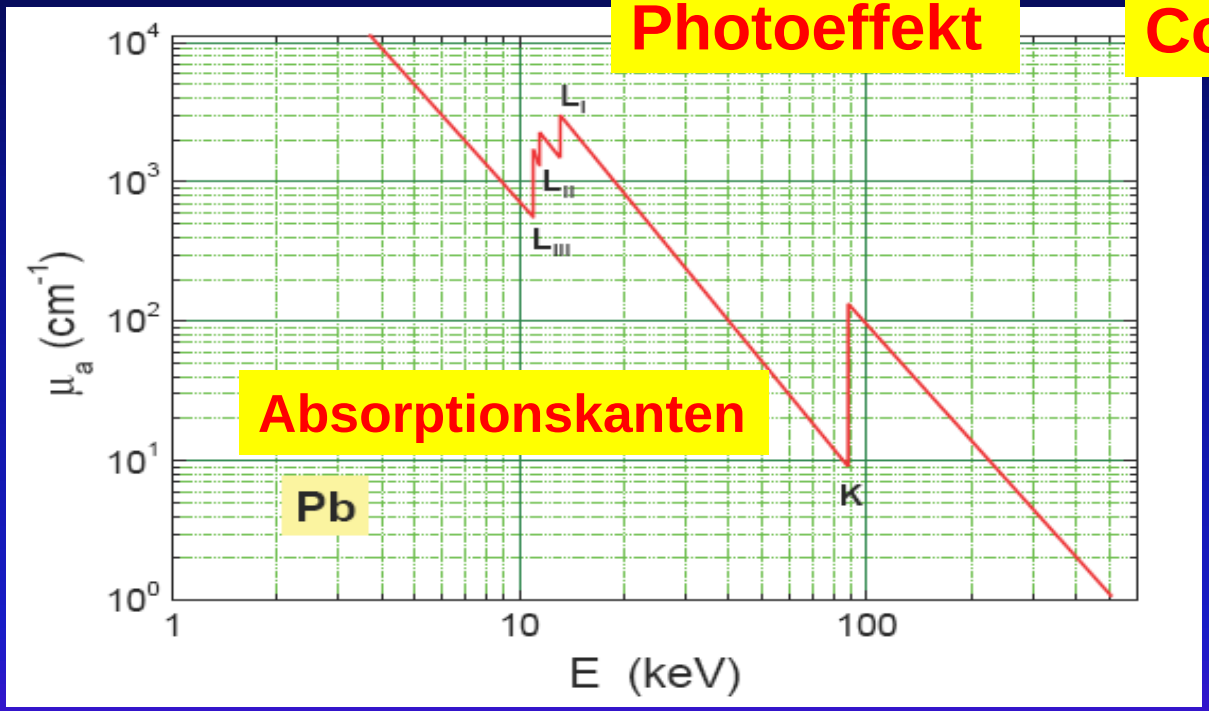
$$\kappa_a = \frac{\mu_a}{\rho} = \frac{\alpha_a}{\rho} + \frac{\beta_a}{\rho} + \frac{\delta_a}{\rho}$$

$$\frac{\alpha_a}{\rho} \propto \frac{Z^4}{(\hbar\omega)^3} \propto Z^4\lambda^3$$

$$\frac{\beta_a}{\rho} \propto \frac{1}{\hbar\omega} \propto \lambda$$

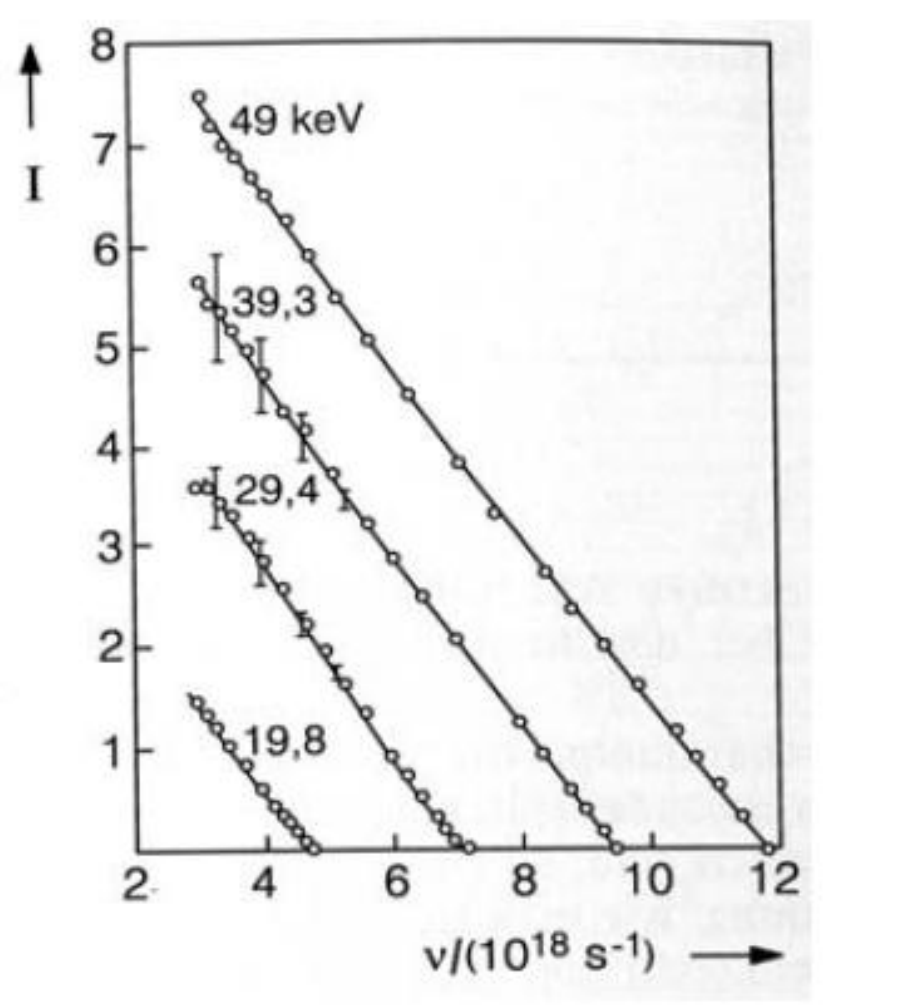
$$\frac{\delta_a}{\rho} \propto \frac{Z}{\ln(\hbar\omega)}$$

Photoeffekt **Compton** **Paarbildung**



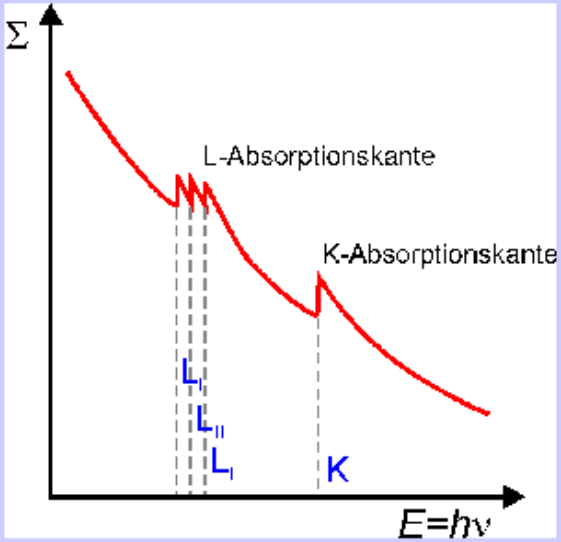
Da in das Abschwächungsgestz $I = I_0 \exp(-\kappa_a \rho x)$ ferner die Dichte ρ des Absorbermaterials eingeht, verwendet man zur Abschwächung von Röntgenstrahlung Materialien mit hohem Z und hohem ρ. Aufgrund diesen Zusammenhangs schirmt z.B. Blei $(Z = 82)$ Röntgenstrahlung wesentlich besser ab als Aluminium $(Z = 13)$.

Intensität einer Röntgenröhre vs Frequenz



Zusammenfassung

Die Abschwächung von Röntgen-Stahlen in Materie wird durch den makroskopischen Wirkungsquerschnitt oder Absorptionskoeffizienten Σ beschrieben.



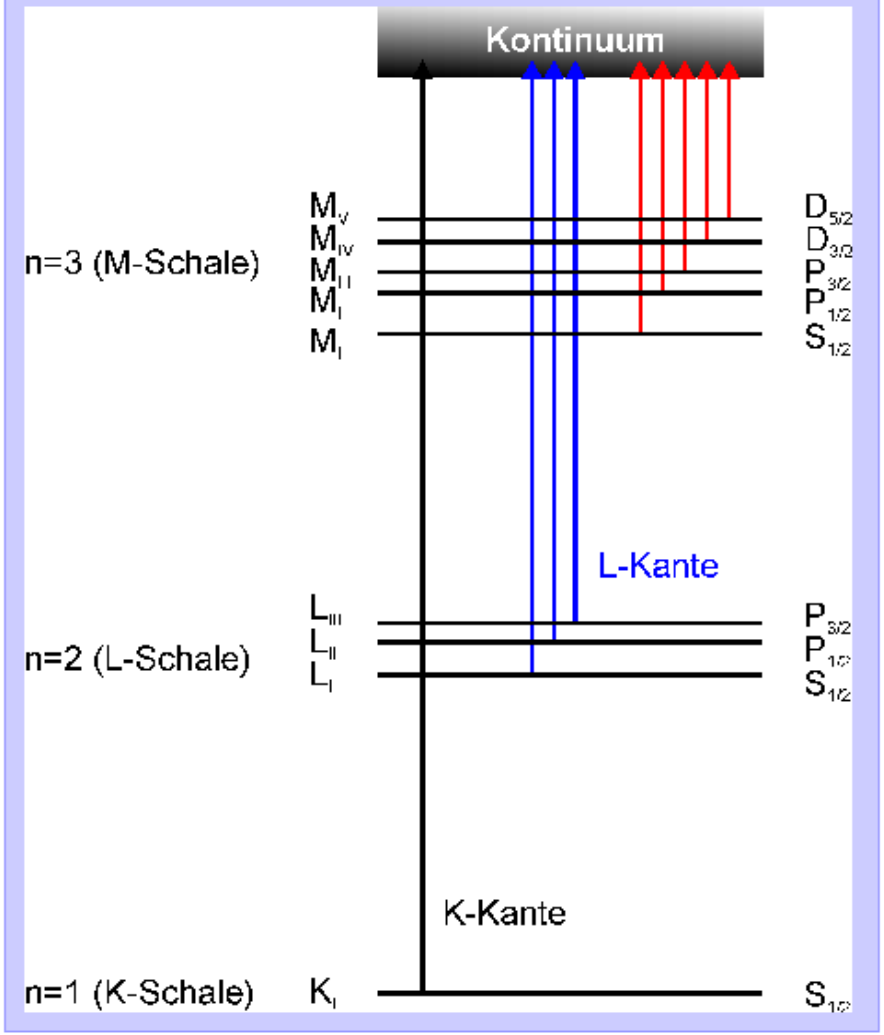
Wenn die Energie der Strahlung ausreicht, Elektronen aus einer tieferen Schale in das Kontinuum anzuregen, nimmt der Absorptionskoeffizient sprungartig zu (s. rechts).

Man beobachtet:

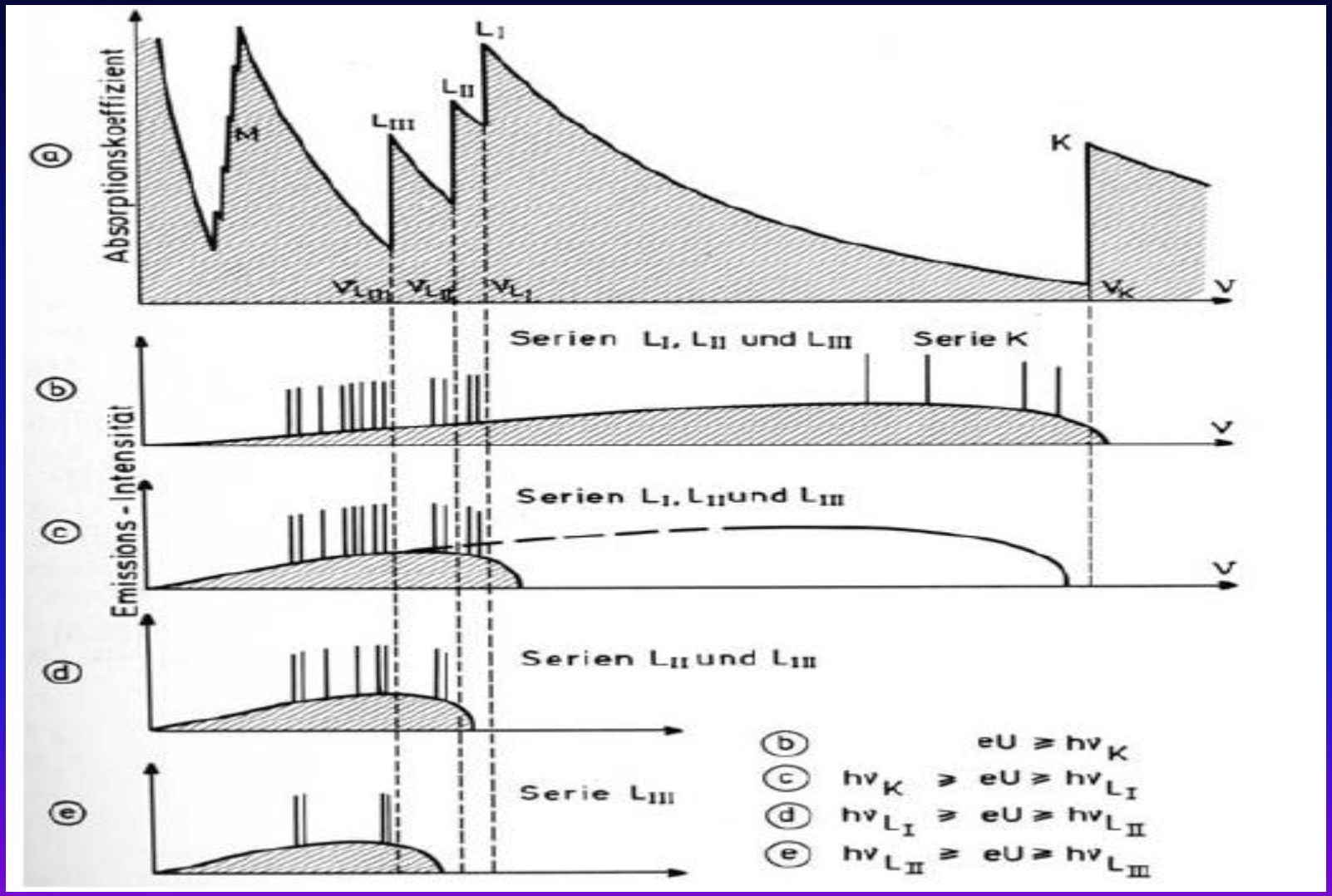
- Sprunghafte Zunahme von Σ mit der Energie der Strahlung (Absorptionskanten)
- Dazwischen Abnahme mit $Z^{3-4}/(h\nu)^3$

Halbwertsdicke *d* ist der Weg, nach dem die Strahlung auf halbe Intensität gesunken ist.

Anregungen ins Kontinuum



Emission und Absorption



Materialabhängigkeit

$$I = I_0 \exp(-\kappa_a \rho x)$$

Energie		Luft	H_2O	Al	Cu	W	Pb
E (eV)	λ (nm)	κ_a (m^2/kg)					
5	0.246	2	2.0	25	24	70	100
10	0.123	0.5	0.52	2.6	22.4	9.53	13.7
50	0.025	0.02	0.92	0.04	0.26	0.6	0.8
100	0.012	0.015	0.017	0.02	0.05	0.4	0.6

Tabelle 8.2: Massenabsorptionskoeffizienten κ_a verschiedener Absorbermaterialien Röntgenstrahlung verschiedener Energie.

Moseley-Gesetz

K_n ist eine von der Hauptquantenzahl n abhängige Konstante → Moseley-Gesetz.

Energie $h.\nu_{ik}$ eines Röntgenquants kann beschrieben werden durch:

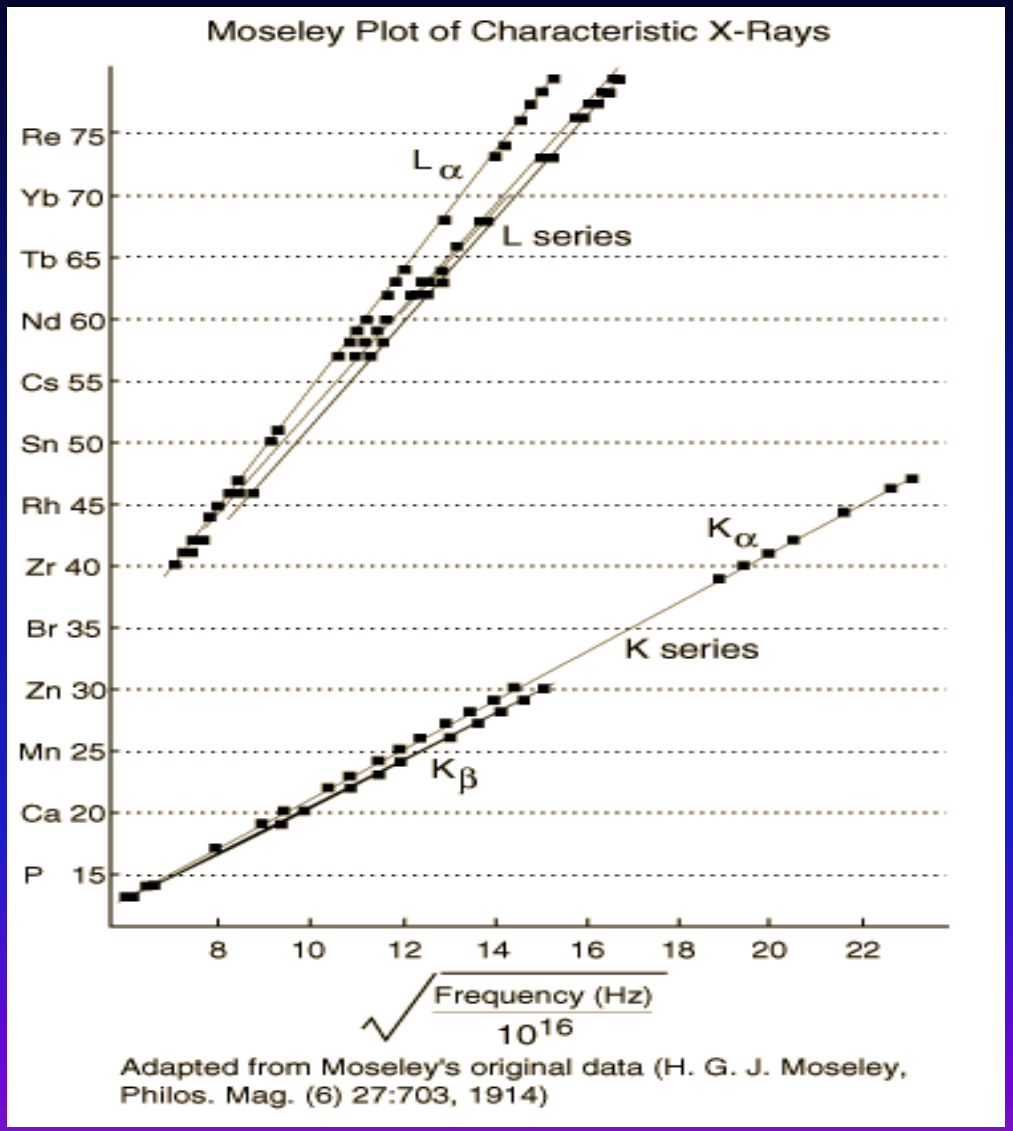
$$h.\nu_{ik} = (Z-S)^2.Ry.hc\left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

$$\overline{\nu}_{ik} = (Z-S)^2.Ry\left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$ Wellenzahl=ν/c=1/λ

(Z - S) = Z_{eff}...auf Elektron wirkende effektive Kernladung

S.....Abschirmzahl.

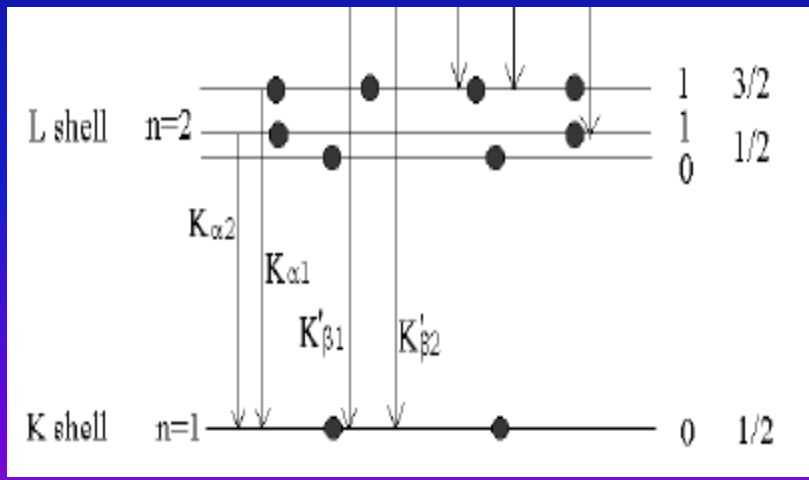
Moseley-Gesetz



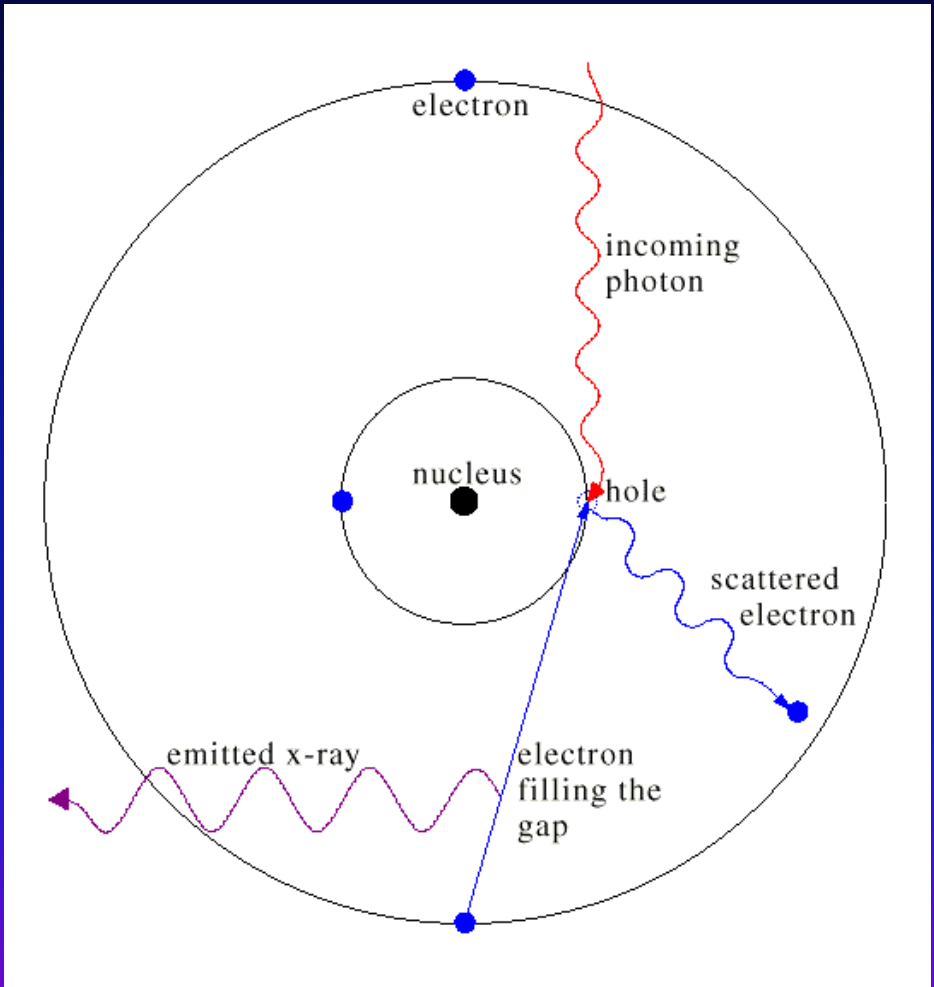
Moseley-Gesetz:

aus $E \propto Z^2$ folgt

$Z \propto \sqrt{\nu}$, wie von Moseley zuerst beobachtet.



Röntgen Fluoreszenz



http://ie.lbl.gov/xray/

Fluoreszenz:

durch einen Laserstrahl oder Röntgenstrahlung werden Atome angeregt (=Elektronen in höheren Schalen oder entfernt).

Bei Abregung: Photon emittiert (Röntgenstrahlung)

Röntgen Fluoreszenz

Röntgen hat die Röntgenstrahlung unabhängig entdeckt, als er fluoreszenzfähige Gegenstände nahe der Röhre während des Betriebs der Kathodenstrahlröhre beobachtete, die trotz einer Abdeckung der Röhre (mit schwarzer Pappe) hell zu leuchten begannen.

Röntgens Verdienst ist es, die Bedeutung der neuentdeckten Strahlen früh erkannt und diese als erster wissenschaftlich untersucht zu haben. Zu Röntgens Berühmtheit hat sicherlich auch die Röntgenaufnahme einer Hand seiner Frau beigetragen, die er in seiner ersten Veröffentlichung zur Röntgenstrahlung abbildete.

Diese Berühmtheit trug ihm 1901 den ersten Nobelpreis für Physik ein, wobei das Nobelpreiskomitee die praktische Bedeutung der Entdeckung hervorhob. Röntgen nannte seine Strahlung: X-Strahlen, daher meistens x-rays auf Englisch.

X-ray fluorescence

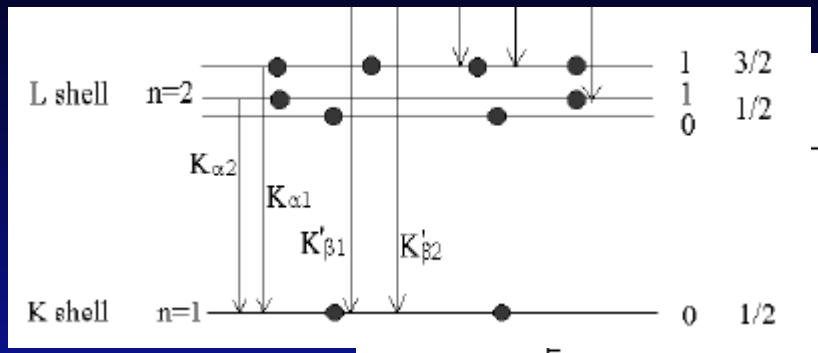


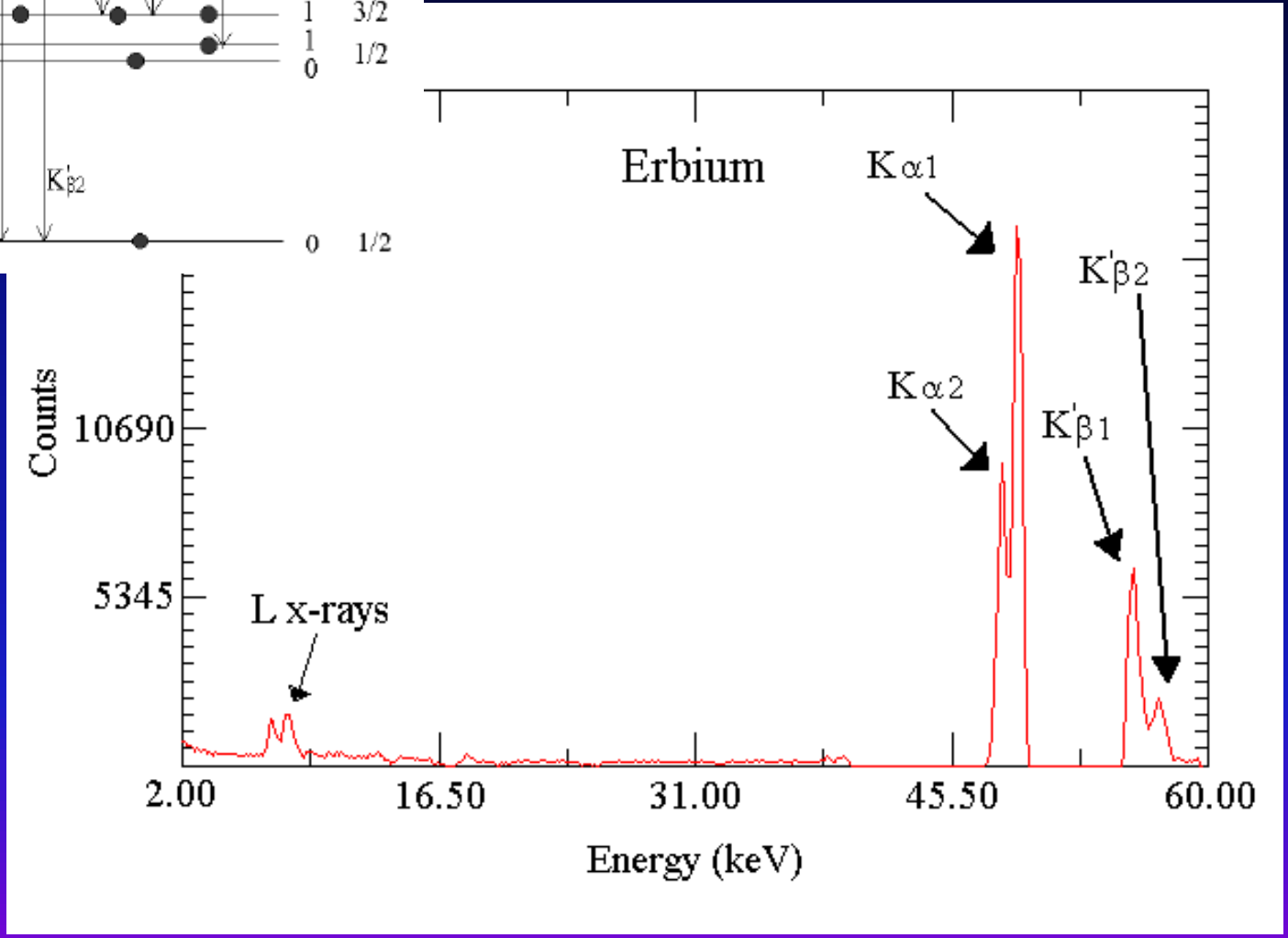
germanium x-ray Detektor bei flüssigem Stickstoff Temperatur (ca. 80 K, damit thermisches Rauschen reduziert wird)

Lötzinn mit Indium

^{241}Am radioaktive Quelle

X-ray fluorescence spectrum

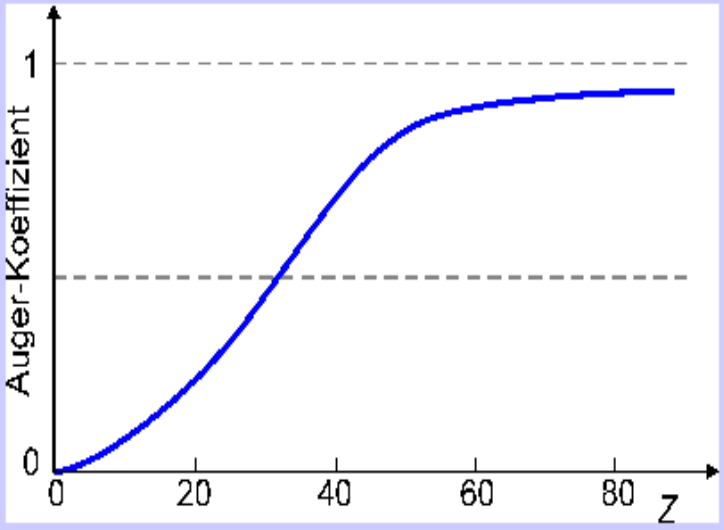




Auger-Elektronen (aus strahlungslosen Übergängen)

Nicht alle Atome mit einem fehlenden K- oder L-Elektron emittieren ein Röntgen-Quant beim Übergang in den Grundzustand.

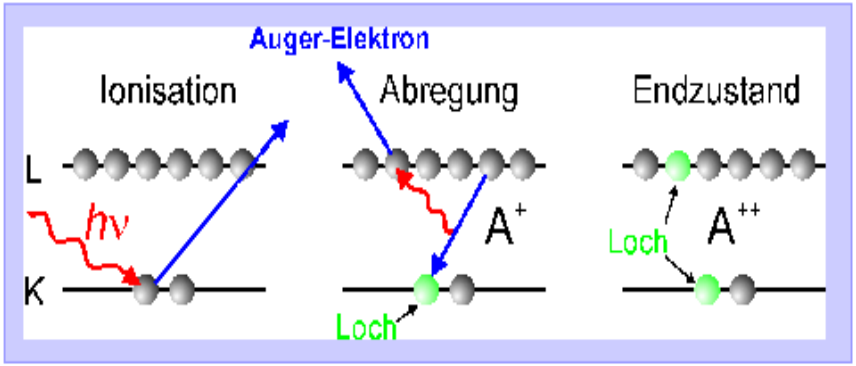
Auger-Koeffizient: Relative Zahl an Atome die mit Röntgen-Quant in Grundzustand übergehen.



Erklärung

Ein Teil der Atome geht über Emission eines Auger-Elektrons in den Grundzustand über:

- Ionisation innerer Schale durch Röntgen-Quant
- Übergang eines Elektrons aus höherer Schale unter Emission eines Quants
- Quant regt weiteres Elektron in einen Kontinuumzustand an (analog zum atomaren Photoeffekt)



Energie des Auger-Elektrons

$$E_{\text{Auger}} = E_K - E_L - E_L$$

Inneres Photon — Bindungsenergie Auger-Elektron

Auger Elektron Spektroskopie (AES)

http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/hvolpp/work/sfg/AES.html

Die AES wird überwiegend dazu eingesetzt, die atomare Zusammensetzung von Oberflächen zu bestimmen. Dabei wird die Probe mit Elektronen, deren kinetische Energie zwischen 1 und 10 keV beträgt, bestrahlt. Diese Elektronen erzeugen Ionen mit einer Lücke in einer inneren Schale (vgl. Abb. 1). Die so entstandenen Ionen relaxieren, indem die Lücke durch ein Elektron aus einer höher gelegenen Schale aufgefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie wird entweder in Form eines Röntgenphotons (X-ray fluorescence) oder durch die Emission eines zweiten Elektrons, dem Auger-Elektron, abgegeben.

Dabei wird die kinetische Energie des Auger-Elektrons lediglich durch die elektronischen Niveaus, die an dem Auger Prozess beteiligt sind, bestimmt und nicht durch die Energie der eingestrahlten Elektronen.

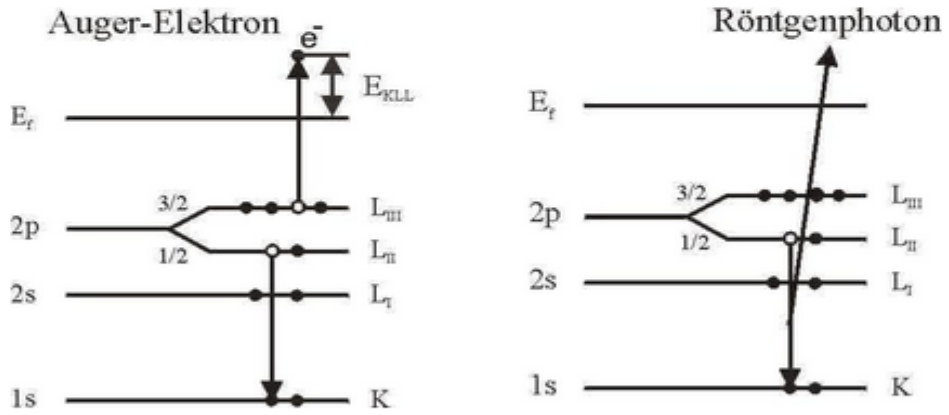


Abb.1 Schematische Darstellung der Auger-Elektronen Emission (links) und der Röntgenemmission (rechts), nach dem Herauslösen eines K-Schalen-Elektrons

Aufgrund dieser Eigenschaft können für jedes Element Auger-Elektronen mit spezifischer kinetischer Energie detektiert werden, was eine Analyse der Oberflächenzusammensetzung ermöglicht.

Auger Elektron Spektroskopie (AES)

Detektiert man die von der Oberfläche kommenden Elektronen energieaufgelöst, beobachtet man ein Spektrum, das schematisch in Abbildung .2 a) dargestellt ist. Die Auger-Elektronen werden dabei als kleine Peaks auf einem intensiven Untergrund beobachtet, der von den herausgeschlagenen Sekundärelektronen herrührt. Zusätzlich sind die elastisch gestreuten Elektronen zu erkennen, sowie Elektronen, die inelastisch unter Abgabe von Energie an Moleküle an der Oberfläche gestreut wurden (Verlust-Elektronen) oder einen Teil ihrer Energie durch kollektive Anregung des Elektronensees (Plasmonen) verloren haben.

Um die Sichtbarkeit der Auger-Elektronen zu erhöhen, wird deshalb im Allgemeinen die differentielle Darstellungsweise gewählt, die in Abb. 2 b) veranschaulicht ist.

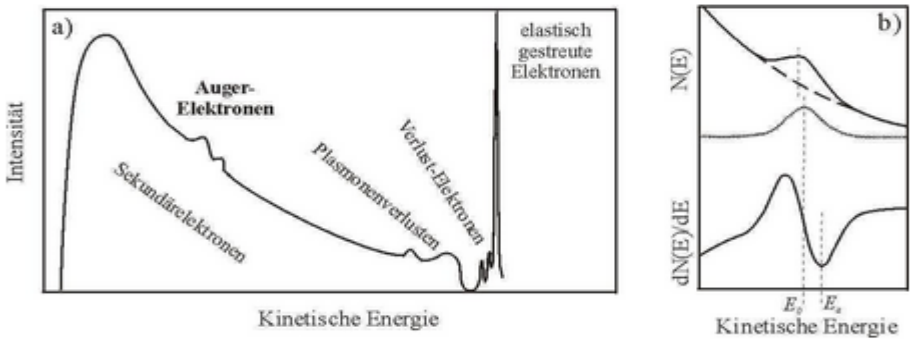


Abb.2 a) Energiespektrum von Elektronen, die von einer Oberfläche kommen, die mit einem Elektronenstrahl bestrahlt wird.
b) Verdeutlichung der differentiellen Darstellungsweise [Niem93].

Obwohl die eigentliche kinetische Energie der Auger-Elektronen dem Mittelwert des integralen Peaks (E_0) entspricht, wird im Allgemeinen die Energie des Minimums der Ableitung (E_a) angegeben.

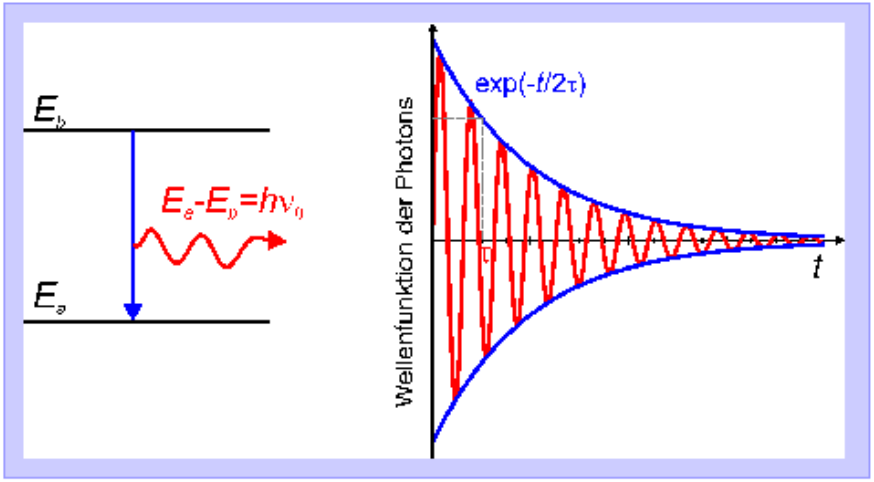
Linienformen

Angeregte Zustände zerfallen exponentiell in der charakteristischen Zeit τ (mittlere Lebensdauer)

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau)$$

Wellenfunktion des emittierten Quants:

$$\psi(t) = \psi_0 \left(e^{i\omega_0 t} e^{-t/2\tau} + CC \right)$$



Resultierende Spektrum aus Fourier-Transformierten:

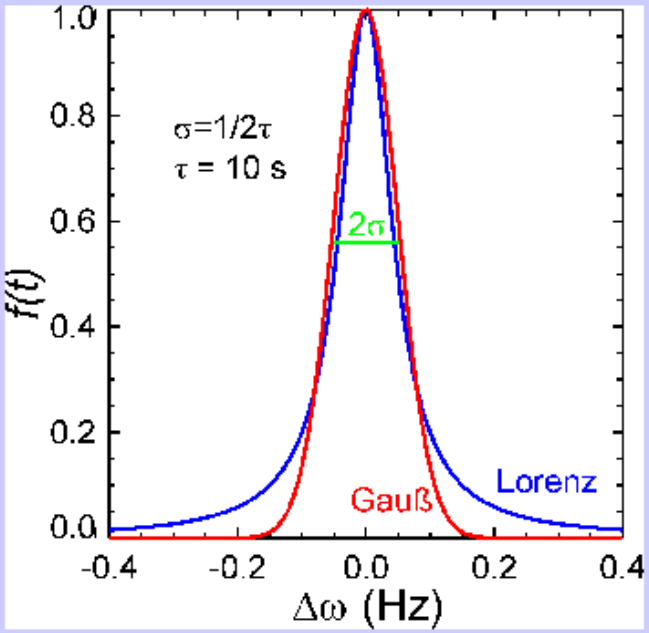
$$C(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) e^{-i\omega t} \, dt$$

Integration ergibt:

$$C(\omega) = \frac{-\psi_0}{i(\omega_0 - \omega) - 1/2\tau} + \varepsilon$$

Die natürliche Linienform ist ein Lorenz-Profil

$$|C(\omega)|^2 = \frac{I}{(\omega_0 - \omega)^2 - (1/2\tau)^2}$$



Beobachtet man Linien die von einem heißen Gas emittiert werden, so bewirkt der Doppler-Effekt ein Gauß-Profil

$$|C(\omega)|^2 = I \exp\left(-(\omega_0 - \omega)^2 / 2\sigma^2 \right)$$

Synchrotronstrahlung (-> sehr intensive Bremsstrahlung)

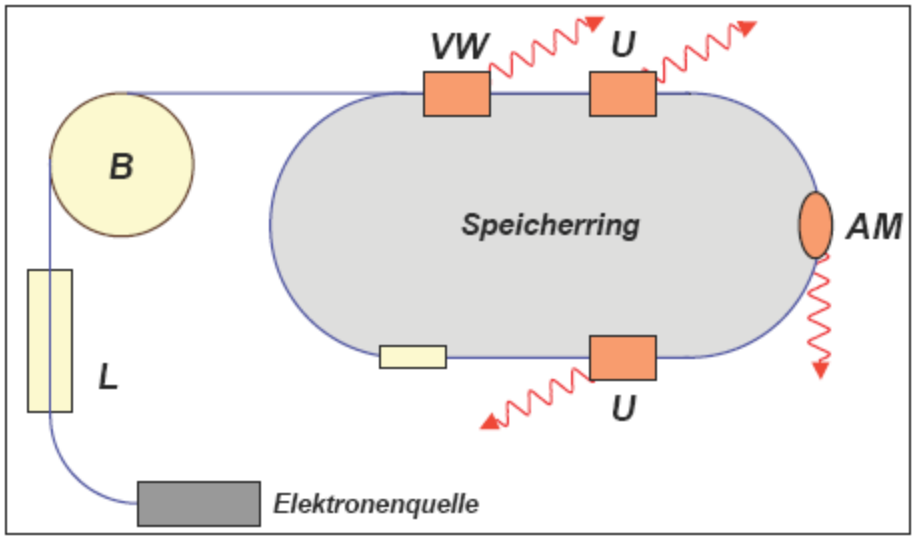


Abbildung 8.10: Schematische Darstellung einer Synchrotronstrahlungsquelle. Der Linearbeschleuniger L sorgt für die Anfangsbeschleunigung, der Booster B ist ein Synchrotron, mit dem die Elektronen bis auf ihre Endenergie (einige GeV) beschleunigt werden. Im Speicherring befinden sich einige Insertion Devices (Undulatoren U, Vielpolwiggler VW oder Ablenkmagneten AM etc.). Mit der Hochfrequenzbeschleunigungsstrecke RF wird der Energieverlust pro Umlauf ausgeglichen.

Synchrotronstrahlung (-> sehr intensive Bremsstrahlung)

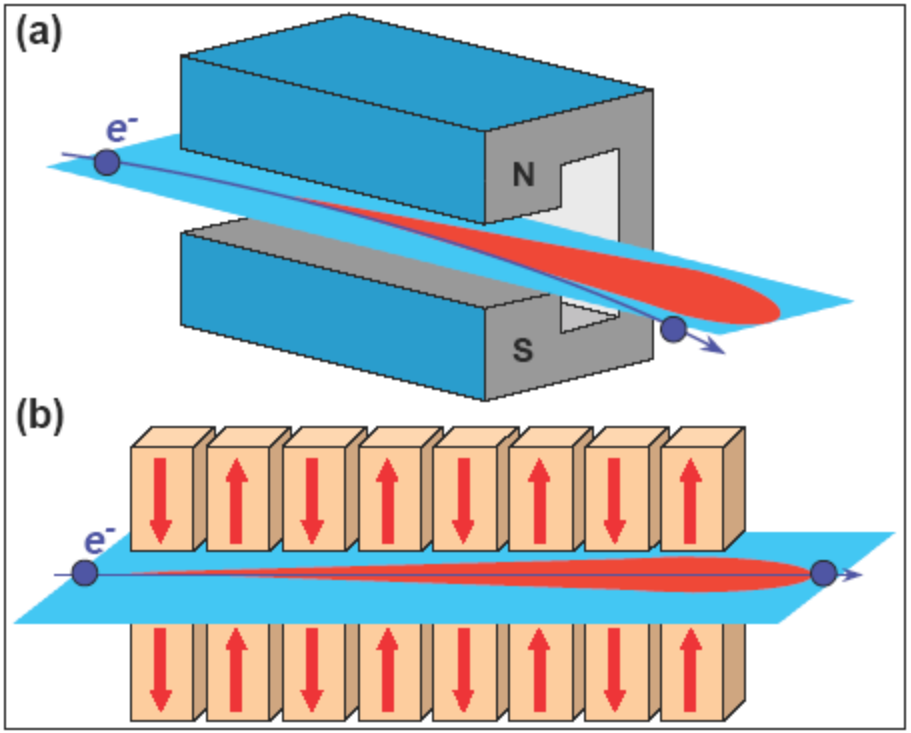


Abbildung 8.11: (a) Schematische Darstellung eines Dipolmagneten zur Ablenkung des Elektronenstrahl in einem Speicherring. (b) Schematische Darstellung eines Undulators. Durch die periodische Variation der Feldrichtung wird der Elektronenstrahl in der Strahlebene hin- und hergelenkt. Die Abstrahlung der Synchrotronstrahlung erfolgt gerichtet in Strahlrichtung (Quelle: ESRF).

Zum Mitnehmen

- Ein- und Mehrelektronenanregungen in Atomen können durch Absorption elektromagnetischer Strahlung oder durch inelastische Stoßprozesse erhalten werden.
- Werden Elektronen aus den inneren Schalen eines Atoms herausgelöst, spricht man von Innerschalenanregungen.
- Röntgenstrahlung entsteht
  1. beim Abbremsen von Elektronen mit Energien im keV-Bereich. Das resultierende Bremsspektrum ist kontinuierlich.
  2. durch Übergänge von Elektronen auf freie Plätze in inneren Schalen. Das daraus resultierende Spektrum ist ein Linienspektrum, das für jedes Atom charakteristisch ist (charakteristische Röntgenstrahlung).
- Die typische Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt zwischen etwa 100 und 0.1 Å, was in etwa Frequenzen ν zwischen 10^{16} und 10^{19}Hz und Photonenenergien $h\nu$ zwischen 0.1 und 100 keV entspricht.
- Die Absorption von Röntgenstrahlung erfolgt über (i) die Photoionisation, (ii) die Compton-Streuung und (iii) die Paarbildung für $E_\gamma \geq 2m_0c^2 \simeq 1$ MeV.
- Der Absorptionskoeffizient aufgrund der Photoionisation steigt als Funktion der Energie der absorbierten Photonen immer dann sprunghaft an, wenn die Photonenenergie gerade dazu ausreicht, ein Elektron aus einer inneren Schale ins Kontinuum anzuheben. Es entstehen für jedes Atom charakteristische Absorptionskanten.
- Das charakteristische Linienspektrum und die Absorptionskanten zeigen eine Feinstruktur, die durch die Feinstruktur der inneren Schalen L, M, N, ... verursacht wird.
- Röntgenstrahlung kann durch Beugung an einem Kristallgitter oder durch Filterung mit dünnen Metallfolien monochromatisiert werden.

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			K	L		M			N
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	Wasserstoff	1						
2	He	Helium	2						
3	Li	Lithium	2	1					
4	Be	Beryllium	2	2					
5	B	Bor	2	2	1				
6	C	Kohlenstoff	2	2	2				
7	N	Stickstoff	2	2	3				
8	O	Sauerstoff	2	2	4				
9	F	Fluor	2	2	5				
10	Ne	Neon	2	2	6				
11	Na	Natrium	2	2	6	1			
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2			
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1		
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2		
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3		
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4		
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5		
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6		
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2
20	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2

Schale			K	L		M			N			O	
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	Ar	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5			
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6			
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			N	O				P
Z		Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s
55	Cs	Cäsium		2	6			1
56	Ba	Barium		2	6			2
57	La	Lanthan		2	6	1		2
58	Ce	Cer	2	2	6			2
59	Pr	Praseodym	3	2	6			2
60	Nd	Neodym	4	2	6			2
61	Pm	Promethium	5	2	6			2
62	Sm	Samarium	6	2	6			2
63	Eu	Europium	7	2	6			2
64	Gd	Gadolinium	7	2	6	1		2
65	Tb	Terbium	9	2	6			2
66	Dy	Dysprosium	10	2	6			2
67	Ho	Holmium	11	2	6			2
68	Er	Erbium	12	2	6			2
69	Tm	Thulium	13	2	6			2
70	Yb	Ytterbium	14	2	6			2
71	Lu	Lutetium	14	2	6	1		2
72	Hf	Hafnium	14	2	6	2		2
73	Ta	Tantal	14	2	6	3		2
74	W	Wolfram	14	2	6	4		2
75	Re	Rhenium	14	2	6	5		2
76	Os	Osmium	14	2	6	6		2
77	Ir	Iridium	14	2	6	7		2
78	Pt	Platin	14	2	6	9		1
79	Au	Gold	14	2	6	10		1

Schale			N	O				P		Q
Z		Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
80	Hg	Quecksilber	14	2	6	10		2			
81	Tl	Thallium	14	2	6	10		2	1		
82	Pb	Blei	14	2	6	10		2	2		
83	Bi	Bismut	14	2	6	10		2	3		
84	Po	Polonium	14	2	6	10		2	4		
85	At	Astat	14	2	6	10		2	5		
86	Rn	Radon	14	2	6	10		2	6		
87	Fr	Francium	14	2	6	10		2	6		1
88	Ra	Radium	14	2	6	10		2	6		2
89	Ac	Actinium	14	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	Thorium	14	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	Protactinium	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	Uran	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	Neptunium	14	2	6	10	5	2	6		2
94	Pu	Plutonium	14	2	6	10	6	2	6		2
95	Am	Americium	14	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	Curium	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	Berkelium	14	2	6	10	8	2	6	1	2
98	Cf	Californium	14	2	6	10	10	2	6		2
99	Es	Einsteinium	14	2	6	10	11	2	6		2
100	Fm	Fermium	14	2	6	10	12	2	6		2
101	Md	Mendelevium	14	2	6	10	13	2	6		2
102	No	Nobelium	14	2	6	10	14	2	6		2
103	Lr	Lawrencium	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104	Rf	Rutherfordium	14	2	6	10	14	2	6	2	2

VL 21

VL 19

20.1. Periodensystem

VL 20

21.1. Röntgenstrahlung

VL 21

22.1. Homonukleare Moleküle

VL 22

23.1. Heteronukleare Moleküle

Vorlesung 22:

Roter Faden:

Mehratomige Moleküle

Folien auf dem Web:
http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/

Siehe auch:
http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/index.html
und Alonso-Finn: Quantenphysik

Moleküle

Moleküle sind Atomverbände, wobei zwischen den Atomen genügend starke Bindungskräfte herrschen, damit das Molekül nach außen als abgeschlossene Einheit betrachtet werden kann.
Andererseits ist die Bindung der Atome zu einem Molekül schwächer als die Bindungskraft innerhalb eines einzelnen Atoms, so dass die elektronische Struktur der einzelnen Atome weitgehend erhalten bleibt.
Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst in der Regel nur die Elektronen in der äußersten Schale der beteiligten Atome, die so genannten *Valenzelektronen*, die für die chemischen Eigenschaften der Atome von zentraler Bedeutung sind.
Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst daher maßgebend die chemischen Eigenschaften, so dass wir bei Molekülen hinsichtlich der chemischen Eigenschaften von einer neuen Substanz sprechen können.

- Warum verbinden sich neutrale Atome zu Molekülen?
- Wie sieht die Energieniveaustruktur von Molekülen aus?
- Wie kann man chemische Reaktionen auf einer molekularen Basis verstehen?

Elektronenkonfiguration für n=1,2

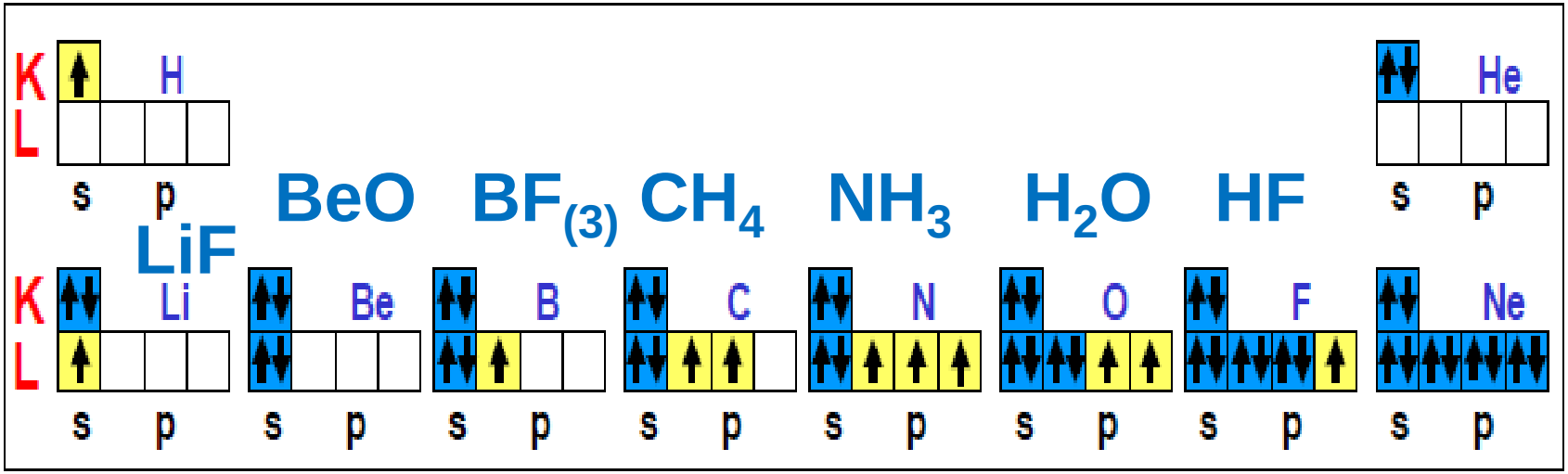
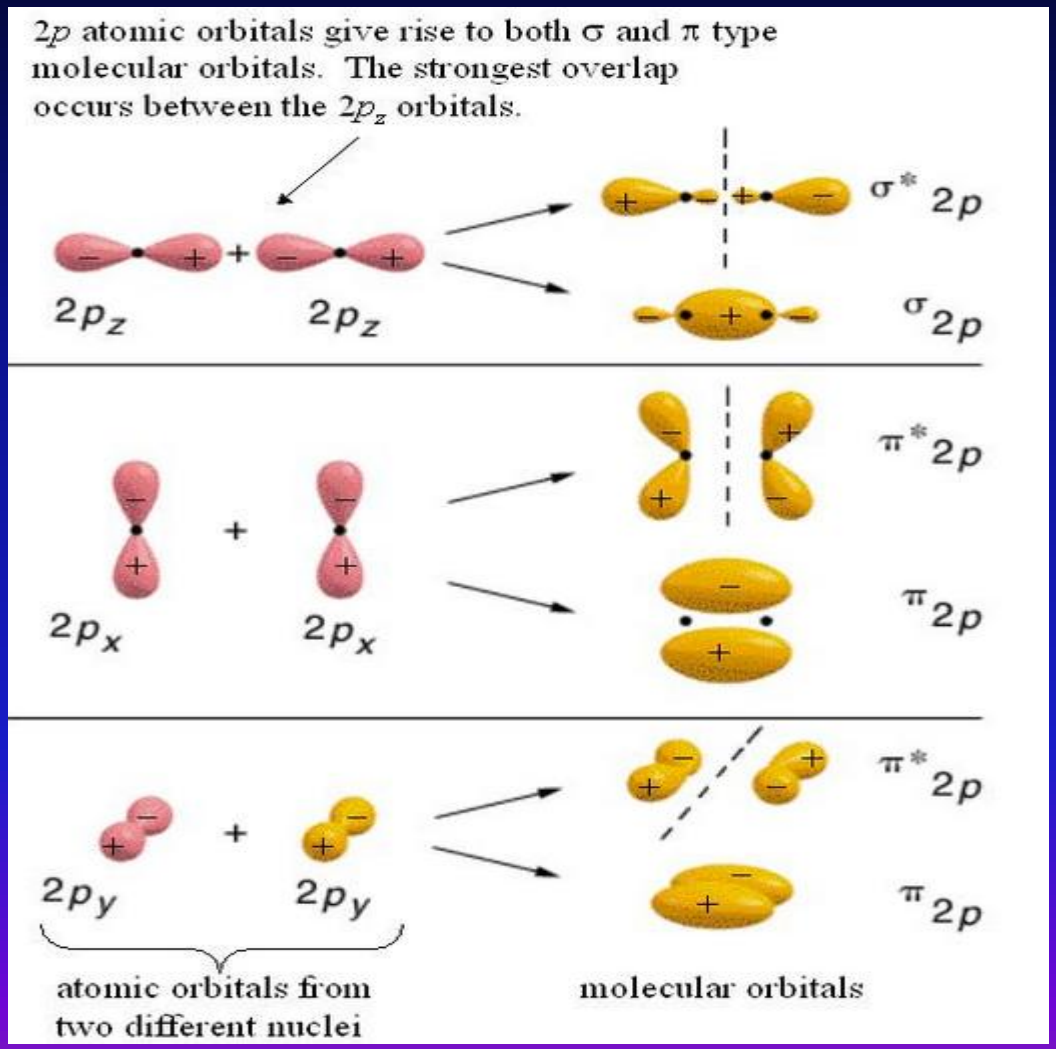


Abbildung 7.11: Darstellung der Elektronenkonfigurationen für die zehn leichtesten Elemente. Vollbesetzte Zustände sind blau, halbbesetzte sind gelb hinterlegt.

1. Für Atome mit angeschlossenen Schalen gilt $L = S = J = 0$.
2. In offenen s-, p-, d- oder f-Unterschalen liegen die Zustände mit maximalem S energetisch am tiefsten.

Molekülorbitale aus 2p Atomorbitalen



Die stärkste Bindung beim maximalen Überlapp der Atomorbitale. Bilde wieder symm. und asymm. Linearkomb. der Atomorbitale.

Moleküle

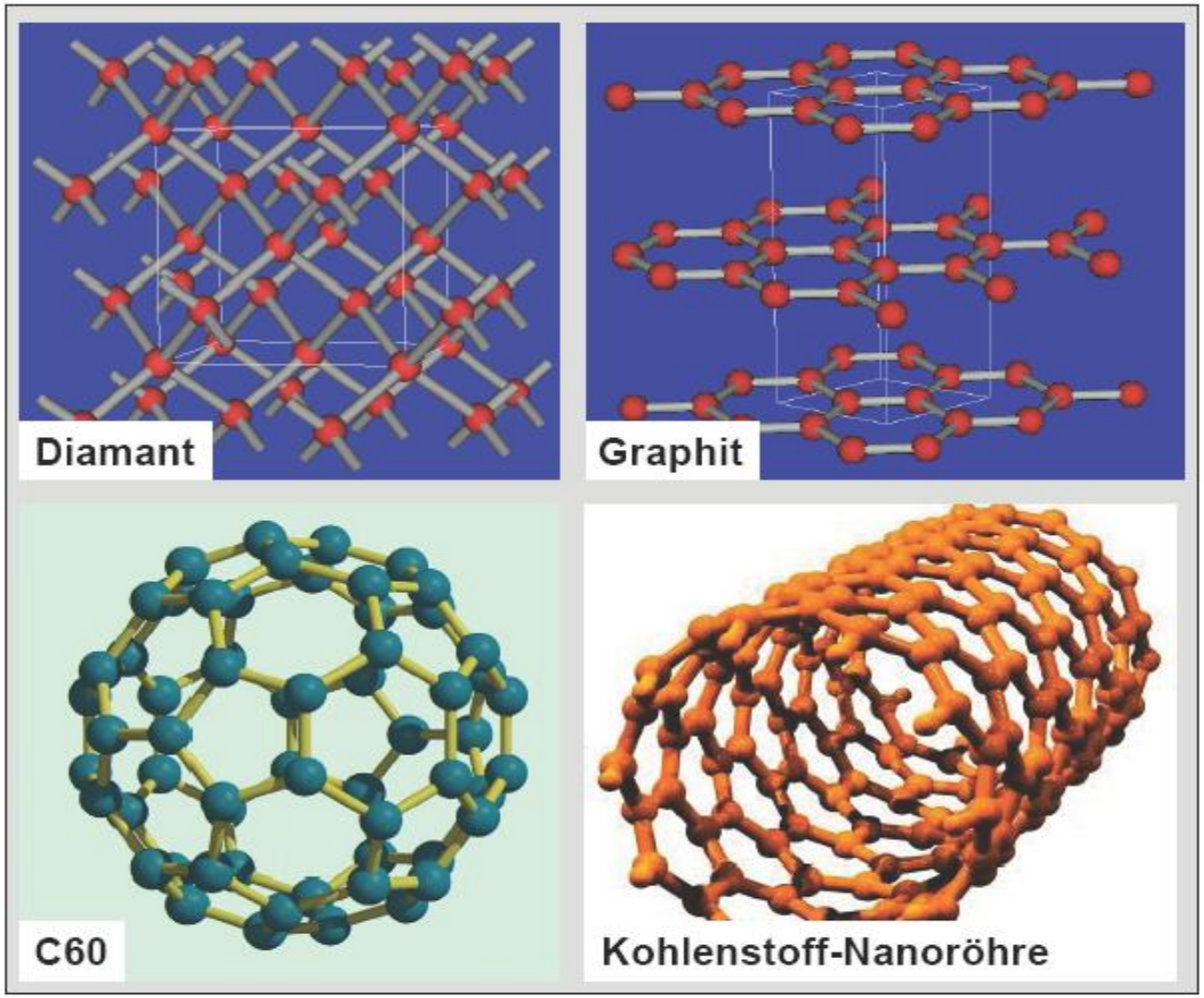
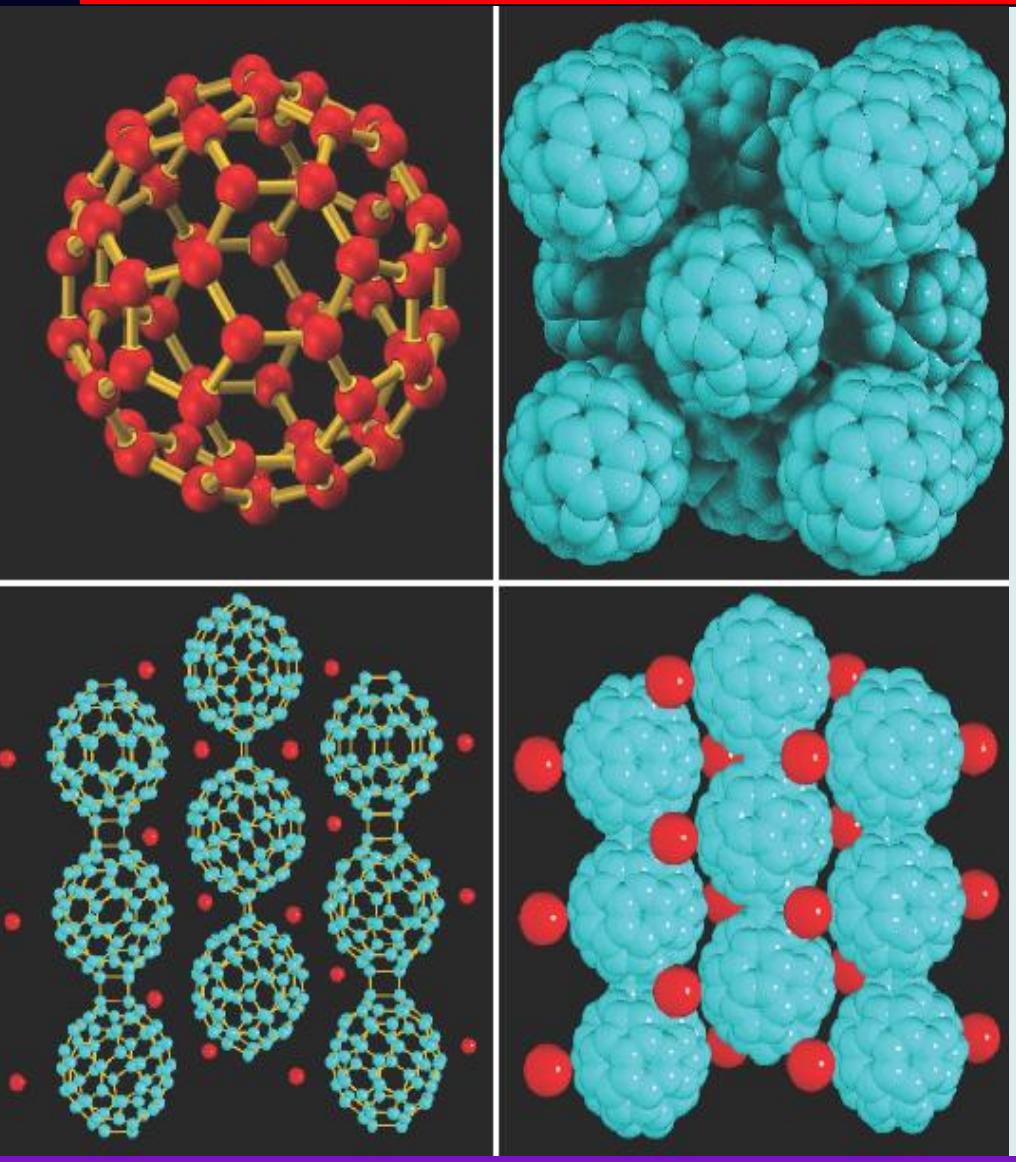


Abbildung 9.23: Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs: Diamant (kubisch), Graphit, Fullerene (C_{60}) und Kohlenstoff-Nanoröhrchen.

Moleküle



Fullerene als typische Vertreter molekularer Festkörper. Das C60-Molekül ist im Bild oben links gezeigt.
Es ähnelt strukturell einem Fußball. C60-Moleküle bilden bei Abkühlung aus der Gasphase kristalline Festkörper. Die Wechselwirkung der C-Atome auf dem Ball sind auf Grund der kovalenten Bindungen um Größenordnungen stärker als die van der Waals Wechselwirkungen der Bälle untereinander. Diese Separation der Energieskalen spiegelt sich in allen physikalischen Eigenschaften von Fullerenen wieder. Unter geeigneten Bedingungen, z.B. Dotierung mit Alkali-Atomen (z.B. Rb), können sich die C60-Moleküle kovalent aneinanderketten. Es entstehen Makromoleküle (Polymere), die im Festkörper hochsymmetrisch angeordnet sind. Neben den im unteren Bild gezeigten Ketten beobachtet man auch 2-dimensionale Schichtpolymere.

Makro-Moleküle

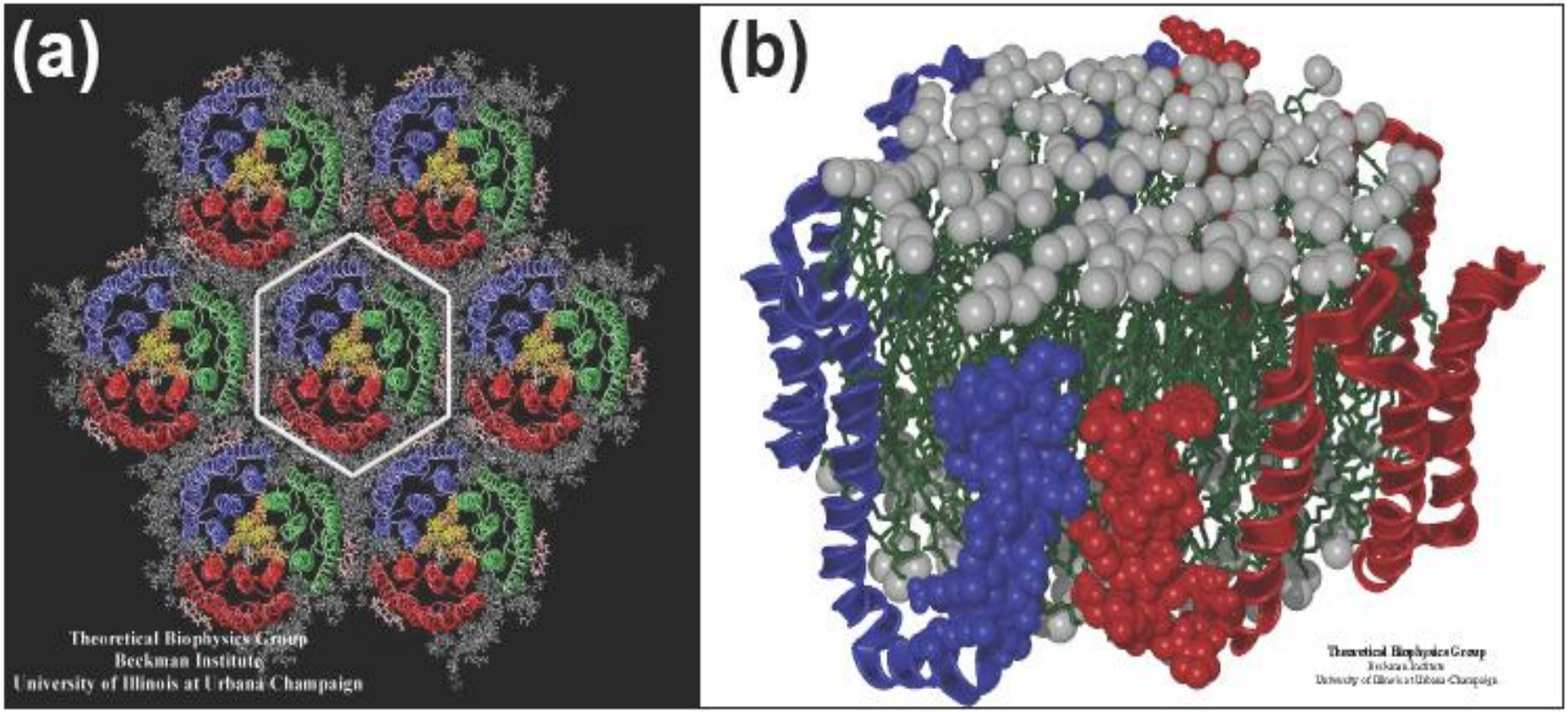


Abbildung 9.2: (a) Bacteriorhodopsin (bR) ist ein Transmembran-Protein, das als lichtgetriebene Protonenpumpe in Halobacterium salinarum agiert. (b) HDL: high density lipoprotein: HDL zirkuliert im Blutkreislauf, extrahiert Cholesterol (HDL) und transportiert es zur Leber zur Ausscheidung oder Wiederverwertung.

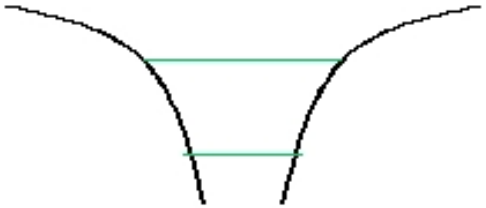
Wichtig:

Moleküle: Wellenfunktion aus Linearkombinationen der Produkte der Wellenfkt. der Einzelatome (wie bei Mehrelektronenatome: Wellenfkt. ist Linearkomb. der Wellenfkt. der Einzelelektr.)

Parität eine gute QZ, d.h. bei identischen Atome die Ununterscheidbarkeit wieder Rechnung tragen durch Symmetrisierung der Produkte-> bindende und nicht-bindende Kombinationen abhängig von der Elektronendichte zwischen den positiv geladenen Kernen.
(positive Parität = symmetr. Wellenfkt. = max. AW der Elektronen zwischen Kernen = bindende Kombination)

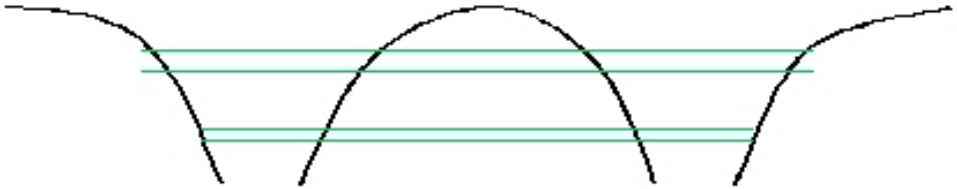
Energieniveaus bei mehreren Atomen ->Bandstruktur

ein Atom



zwei Atome (Molekül):

Aufspaltung symmetrisch / antisymmetrisch
bonding / antibonding

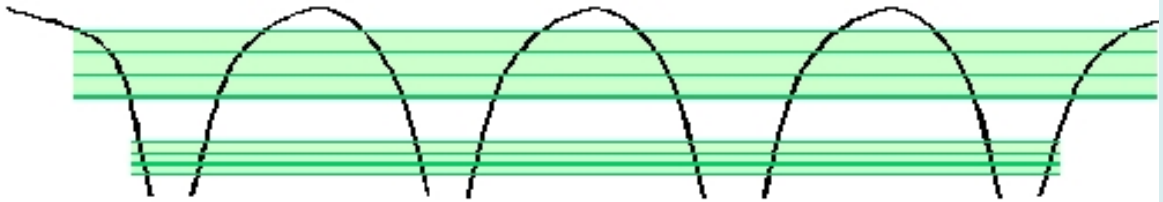


$\Psi = \Psi_1 \pm \Psi_2$

(LCAO=Linear Combination of Atomic Orbitals)

viele Atome (Festkörper):

unendlich-fache Aufspaltung $\Rightarrow$ Bänder



Tunneln erlaubt Austausch von Elektr. ->Bindung

Moleküle

Fragen :

- Wie bilden sich Moleküle aus Atome ?
- Warum CH_4 und nicht CH_3?
- Warum NH_3 und nicht NH_4 ?
- Warum CO_2 linear und H_2O gewinkelt ?
- Warum C_6 H_6 ein Sechseck?

Antworten sind nur mit Quantenmechanik möglich? (=Lösung der Schrödingergleichung verständlich)

Prinzip: Nur die äußersten oder Valenzelektronen in den nicht abgeschlossenen Schalen können sich, ohne Beeinträchtigung durch das Pauli - Prinzip, bewegen und chemische Bindungen eingehen. Das einfachste Molekül :

$$H_2^+ - Ion = \begin{matrix} 2\,Protonen \\ 1\,Elektron \end{matrix}$$

Das Einelektron-Molekül: H_2^+ -Molekülion

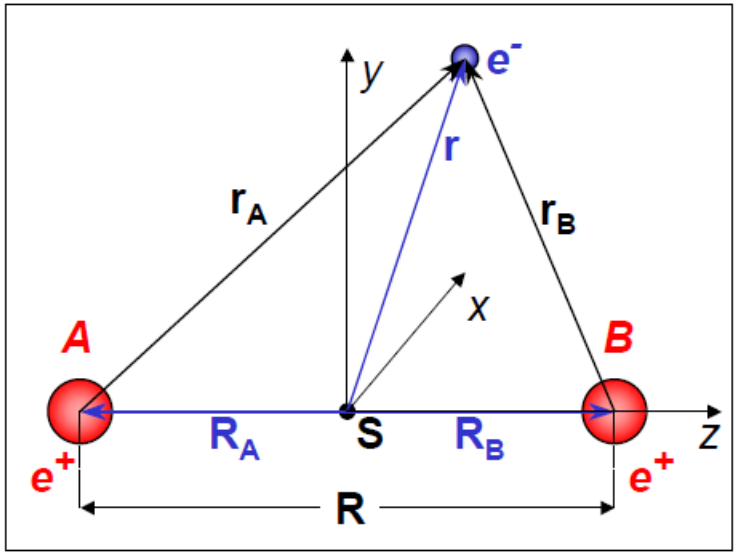


Abbildung 9.3: Zur Definition der Größen beim H_2^+-Molekülion.

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}-\frac{1}{R}\right)$$

Protonen schwer und stabil
Nur Ekin.des Elektrons wichtig
Daher SG:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2(\mathbf{r})-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}-\frac{1}{R}\right)\right]\Psi^{el}(\mathbf{r},R) = E\,\Psi^{el}(\mathbf{r},R)$$

Schwerpunkt S

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_A+\mathbf{r}_A = \mathbf{R}_B+\mathbf{r}_B$$

$$\mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_A+\mathbf{r}_B) \qquad \text{weil} \qquad \mathbf{R}_A = -\mathbf{R}_B$$

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r}+\frac{1}{2}\mathbf{R} \qquad \mathbf{r}_B = \mathbf{r}-\frac{1}{2}\mathbf{R}\ .$$

In dieser Näherung SG analytisch lösbar

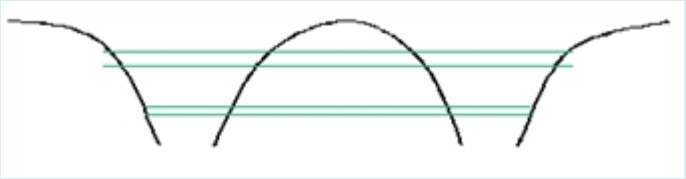
Lösungsansatz:LCAO (linear combination of atomic orbitals)

Betrachte zuerst den Grenzfall sehr großer Abstände R der beiden Kerne. In diesem Fall wird das H_2^+ -System notgedrungen aus einem Proton und einem neutralen H-Atom bestehen.

Für endliche Abstände wird es unmöglich zu bestimmen, welchem Proton das Elektron zuzuordnen ist.

Wähle deshalb als Ansatz für die Wellenfunktion des Moleküls eine Linearkombination von Atomzuständen, wobei das Elektron sowohl dem Kern A als auch dem Kern B zugeordnet sein kann, d.h. eine Linearkombinationen atomarer Orbitale oder LCAO (linear combination of atomic orbitals)

Elektronen können von A nach B tunneln. Tunnelfrequenz abhängig vom Abstand und von der Potentialhöhe. Bestimmt Stärke der Bindung.

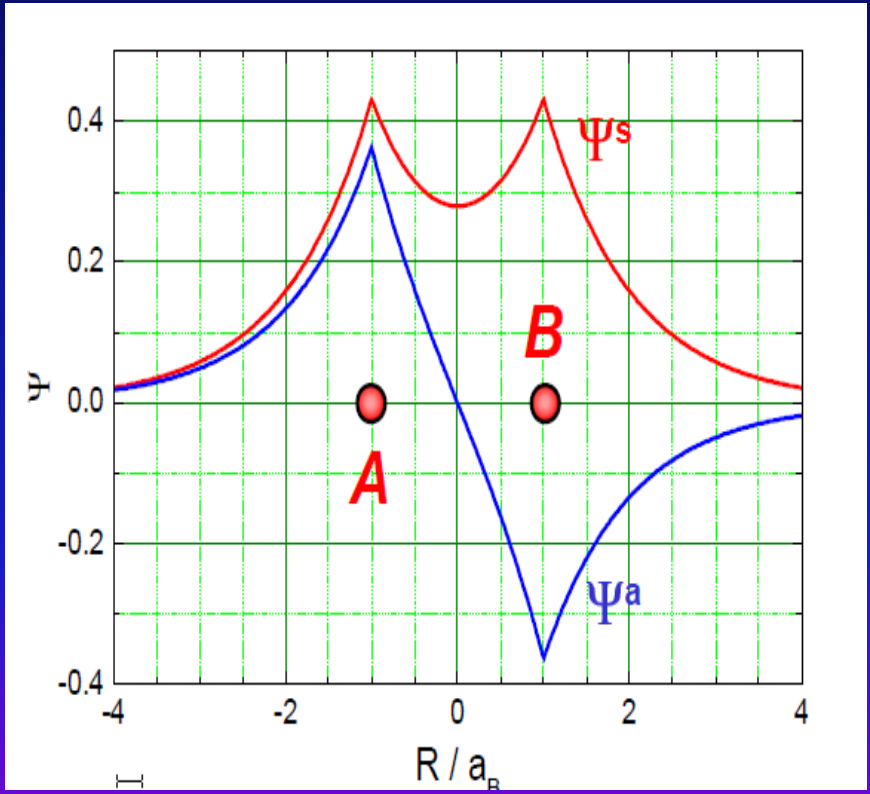


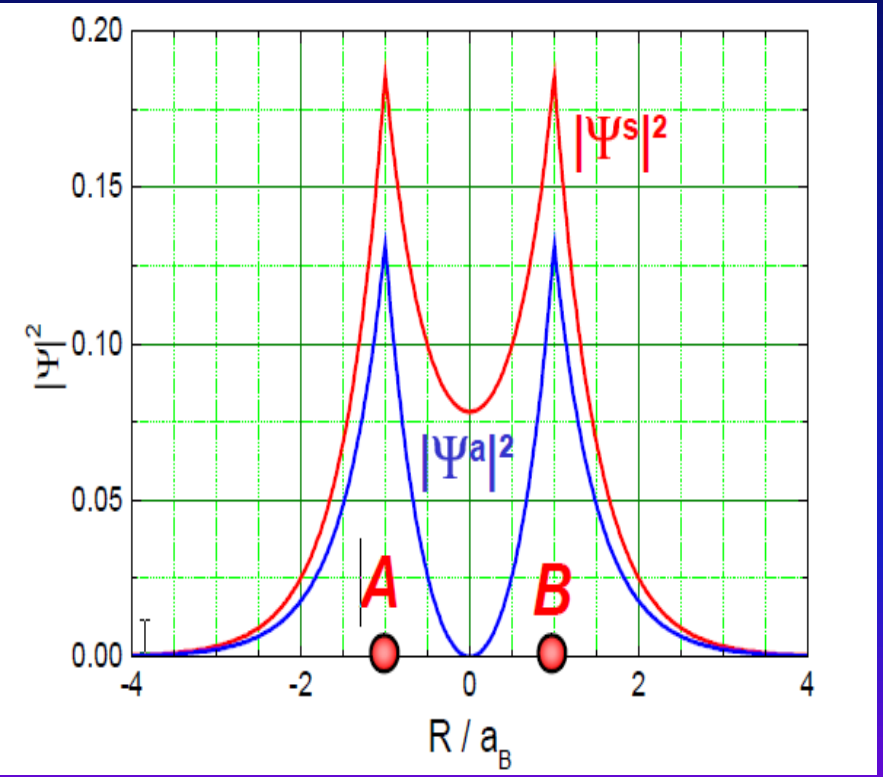
LCAO: graphisch

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_A/a_B} \qquad \phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_B/a_B} .$$

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B) .$$





Höhere AW für Elektron zwischen Protonen für ψ^s

Das Einelektronen-Molekül — H_2^+ -Molekülion

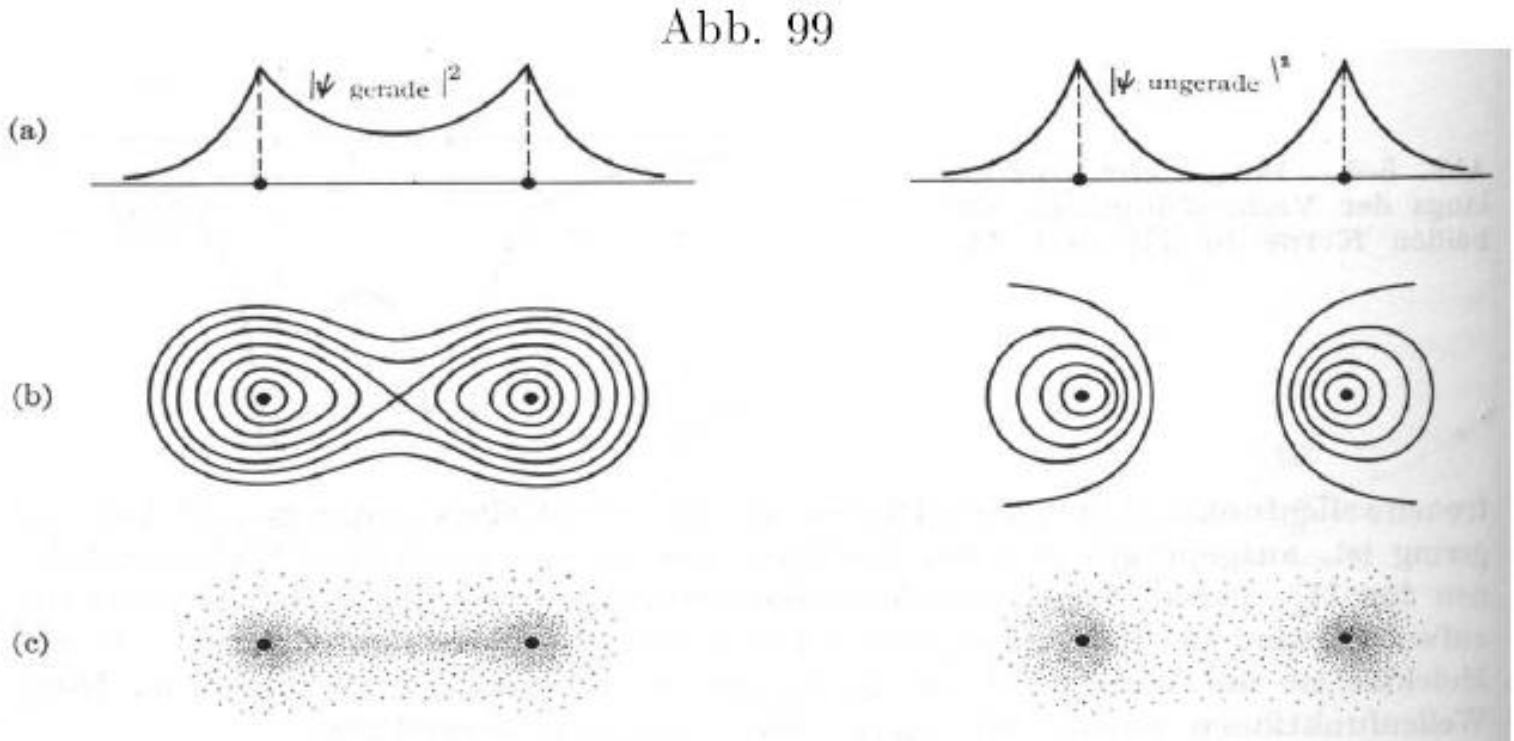
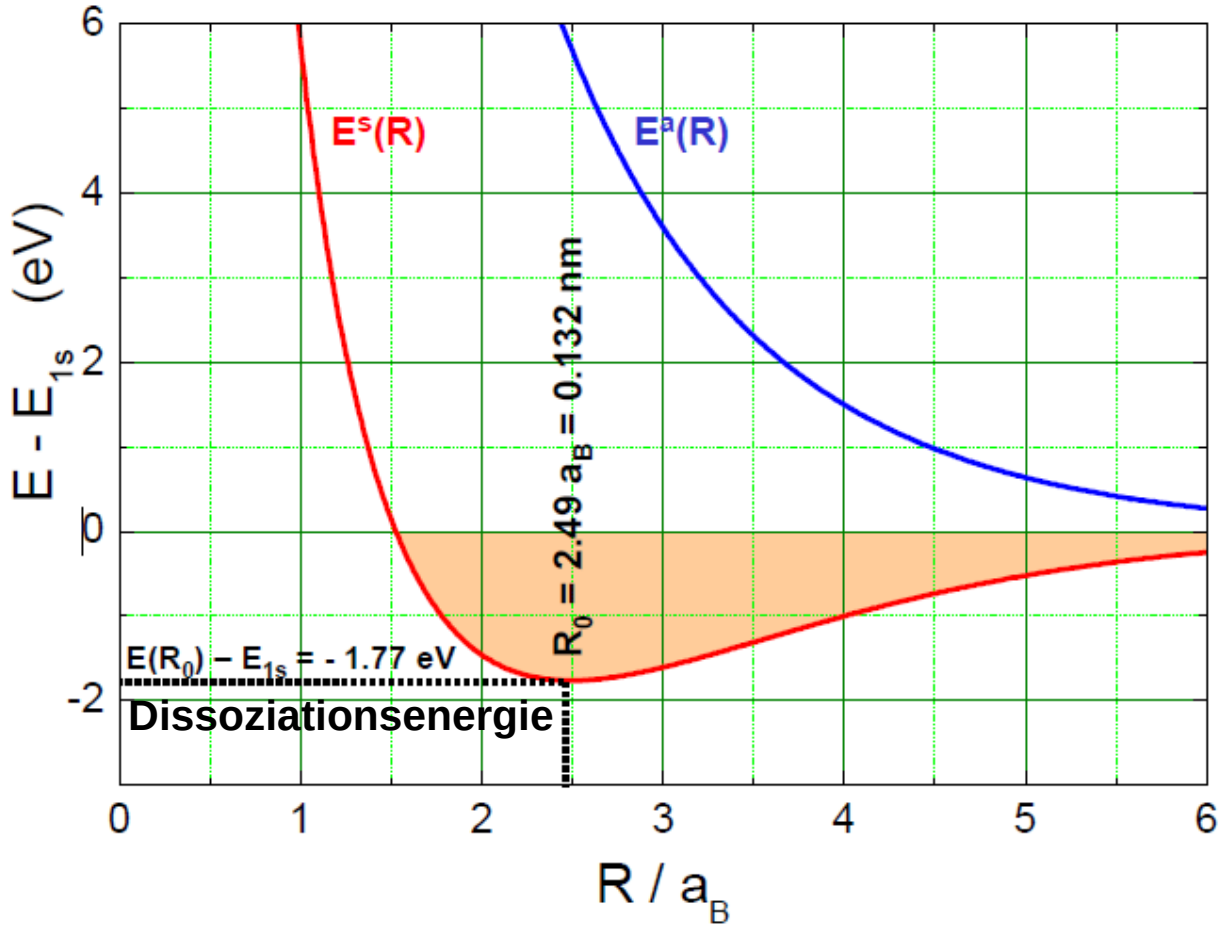


Abb. 5-5. Wahrscheinlichkeitsdichte für gerade und ungerade Molekülorbitale in H_2^+. (a) Verteilung längs der Verbindungslinie der Protonen; (b) und (c) Verteilung in einer Ebene durch die beiden Protonen.

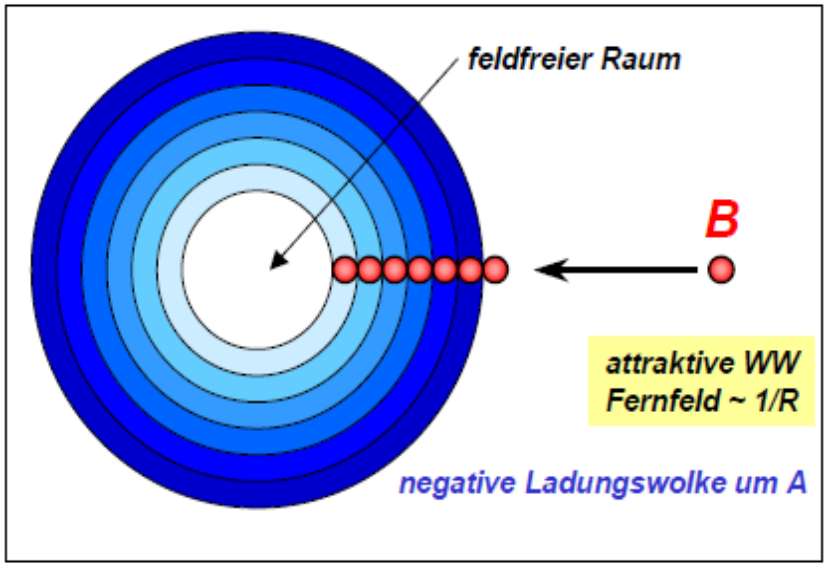
ψ^s ergibt niedrigste Energie, da Abstoßung der Protonen durch zwischenliegendes Elektron reduziert wird

Energiefunktionen des Einelektronen-Moleküls



Das Molekülorbital ψ^s *ergibt einen bindenden Zustand, während das antisymmetrische* Molekülorbital ψ^a *einen abstoßenden, antibindenden Zustand ergibt.*

Warum es klassisch keine Moleküle geben kann



Die Coulomb-Wechselwirkung im H_2 -Molekülion kann in zwei Anteile unterteilt werden:
Der Kern *B erfährt eine anziehende Wechselwirkung im Feld, das durch die negative Ladungswolke* des Elektrons um den Kern *A erzeugt wird. Das Fernfeld (außerhalb der kugelsymmetrischen* Ladungsverteilung) ist vom Feld einer negativen Elementarladung im Zentrum der Kugel nicht zu unterscheiden.
.

Es kompensiert daher für große R exakt die abstoßende Wechselwirkung der beiden Kerne Da die negative Ladungswolke kugelsymmetrisch ist, können wir sie in Kugelschalen zerlegen. Dringt der Kern B in die Ladungswolke ein, so bleibt nur das attraktive Feld von Schalen, die innerhalb der Position des Kerns B liegen. Die äußeren, bereits durchdrungenen Schalen stellen feldfreie Faradaysche Käfige dar. Die Anziehung des Protons durch die negative Ladungsverteilung wird daher geschwächt. Der Nettoeffekt der beiden dargestellten Coulomb-Wechselwirkungen ist somit für kleine R immer abstoßend. Er kann daher nicht zur Bindung führen

Berechnung der Wellenfunktion

Atomwellen-funktionen

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_A/a_B} \qquad \phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_B/a_B}$$

LCAO:

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B)$$

Normierung

$$\int |\Psi|^2 dV = c_A^2 \int |\phi_A(r_A)|^2 d^3r + c_B^2 \int |\phi_B(r_B)|^2 d^3r + 2c_A c_B \mathrm{Re} \int \phi_A^\star \phi_B d^3r \equiv 1$$

$$\int |\phi_A(r_A)|^2 d^3r = 1 \qquad \int |\phi_B(r_B)|^2 d^3r = 1$$

ϕ_A und ϕ_B normiert,daher

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} = 1$$

$$S_{AB} = \mathrm{Re} \int \phi_A^\star(\mathbf{r}_A) \phi_B(\mathbf{r}_B)\, d^3r$$

Überlappintegral

Symmetrisch zwischen A und B. Daher:

$$|c_A|^2 = |c_B|^2 = |c|^2$$

Oder

$$|c|^2 = 1/2(1 \pm S_{AB})$$

Berechnung der Energien

Energie

$$\langle E \rangle = \int \Psi^{\star} \hat{H} \Psi dV$$

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \phi_A^{\star} \hat{H} \phi_A d^3r = \int \phi_B^{\star} \hat{H} \phi_B d^3r$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A^{\star} \hat{H} \phi_B d^3r = \int \phi_B^{\star} \hat{H} \phi_A d^3r$$

$$E^s(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

$$E^a(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

$$E^{s,a} = E_{1s} + H \frac{1}{\rho} \frac{(1+\rho)^2 e^{-2\rho} \pm (1 - \frac{2}{3}\rho^2) e^{-\rho}}{1 \pm (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2) e^{-\rho}}$$

$$\rho = R/a_B$$

$$E_{1s} = -13.6\,\text{eV}$$

$$H = 2E_{1s} = -27.211\,\text{eV}$$

H= 1 Hartree

$\phi_A^*\phi_B$ ist kein Quadrat einer Wahrscheinlichkeitsamplitude und somit nicht als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretierbar. Es handelt sich, um einen Begriff aus der Optik zu benutzen, um die Interferenz von Wahrscheinlichkeitsamplituden. Die chemische Bindung ist eine Folge dieser Interferenz.

Zusammenfassung zur Bindung

Zur Bindung im Zustand ψ^s *tragen zwei Effekte bei:*

Da die reine Coulomb-Wechselwirkung nicht zu einer anziehenden Wechselwirkung führen kann, kann eine Absenkung der Energie des Systems unterhalb *E1s nur mit* Austauschterme stattfinden. Die chemische Bindung ist damit ein rein quantenmechanisches Phänomen und klassisch nicht zu verstehen.

Qualitativ können wir die Energieabsenkung wie folgt verstehen:

Dem Elektron wird im Zustand ψs *mehr Raum gegeben als im Atomorbital ψA.*
Dadurch wird seine Ortsunschärfe größer und somit seine Impulsunschärfe kleiner, wodurch* wiederum die kinetische Energie *Ekin = $p^2/2m$ abgesenkt wird.
Die mit dem bindenden und antibindenden Molekülorbitalen verbundenen Ladungsverteilungen zeigen für die symmetrische, bindende Kombination eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Kernen. Dies führt zur Abschirmung der abstoßenden Kern-Kern-Wechselwirkung. Im Falle des antisymmetrischen Orbitals ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Mittelpunkt der Verbindungslinie der Protonen hingegen gleich Null.

Quantenzahlen des Einelektronen-Moleküls

Betrachten wir die Elektronen, so können wir die beiden Kerne als starres Gebilde mit einem festen Abstand R zwischen den beiden Kernen betrachten. Wir können (9.1.5) analog zum Wasserstoffatom exakt analytisch lösen, wenn wir elliptische Koordinaten

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}-\frac{1}{R}\right)\right]\Psi^{el}(\mathbf{r},R) = E\,\Psi^{el}(\mathbf{r},R) \qquad \textbf{(9.1.5)}$$

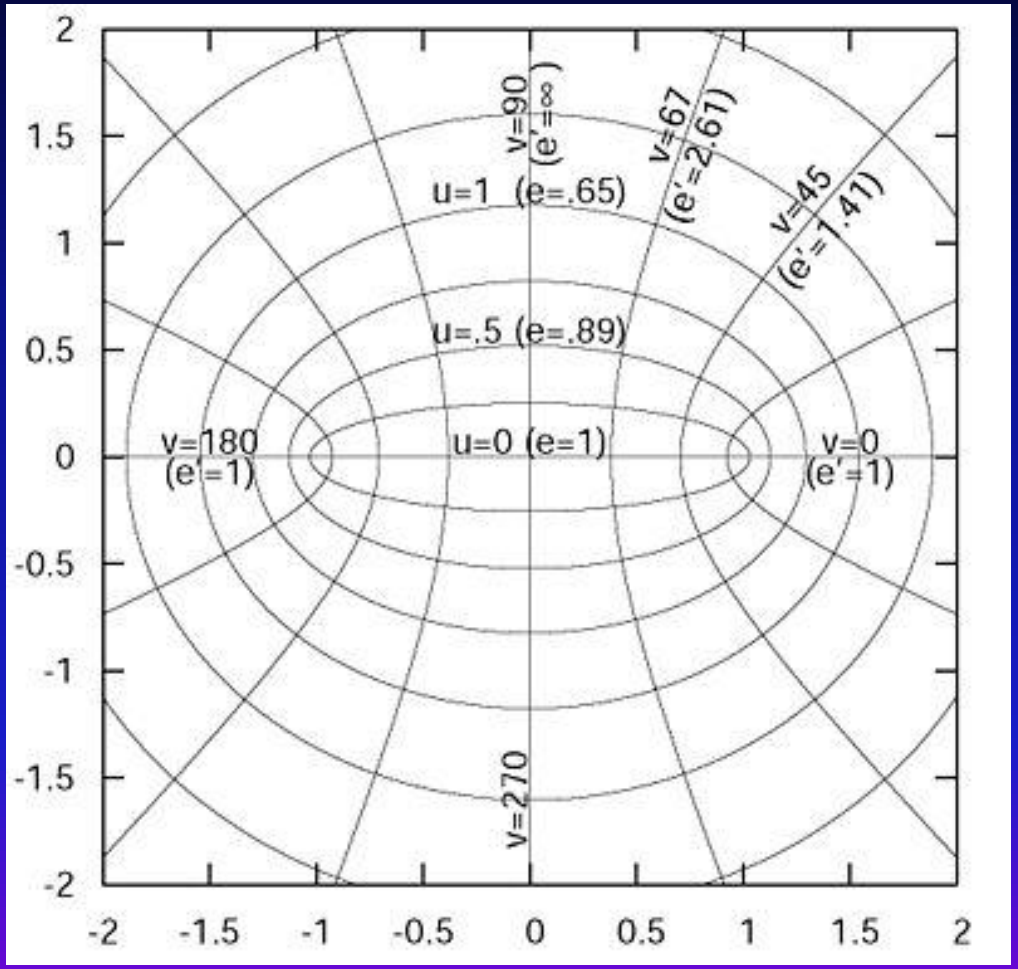
$$\begin{aligned}\mu &= \frac{r_A+r_B}{R}\\ \nu &= \frac{r_A-r_B}{R}\\ \varphi &= \arctan\frac{y}{x}\end{aligned} \qquad (9.1.8)$$

einführen. Die Orte der beiden Kerne sind dabei in den Brennpunkten der Ellipse und die Verbindungsachse der beiden Kerne soll die z-Achse definieren (siehe Abb. 9.4).

In elliptischen Koordinaten faktorisert die Wellenfunktion in das Produkt

$$\Psi(\mathbf{r},R) = M(\mu)\cdot N(\nu)\cdot\Phi(\varphi)\ . \qquad (9.1.9)$$

Elliptische Koordinaten



Elliptische Koor. :

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = C \cdot \begin{pmatrix} \cosh u \cdot \cos v \\ \sinh u \cdot \sin v \end{pmatrix}$$

Kugelkoor. :

$$x = r \cos\theta \cos\varphi$$
$$y = r \cos\theta \sin\varphi$$
$$z = r \sin\theta$$

Excentrizität e=C/a,
a = große Halbachse

Quantenzahlen des Einelektronen-Moleküls

Dadurch ergeben sich drei getrennte Gleichungen für die Funktionen M, N und Φ, die analytische lösbar sind. Ähnlich wie beim Wasserstoffatom erhalten wir aus der Forderung der Eindeutigkeit und der Normierbarkeit der Lösungsfunktionen 3 Quantenbedingungen, die zu den Quantenzahlen n_μ, n_ν und m führen.

Die Lösung der Differentialgleichung für $M(\mu)$ und $N(\nu)$ führt auf diskrete Energieniveaus

$$E_{n_\mu, n_\nu}(R) \ ,$$

die von den beiden Hauptquantenzahlen n_μ und n_ν abhängen. Die Hauptquantenzahlen geben direkt die Anzahl der Nullstellen der Funktionen $M(\mu)$ und $N(\nu)$ an. Die Energien sind dabei eine Funktion des Parameters R:

$$E_{n_\mu, n_\nu}(R) = \langle E_{\text{kin}}^{\text{Elektron}} \rangle + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\langle \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right\rangle \ . \qquad (9.1.10)$$

Quantenzahlen des Einelektronen-Moleküls

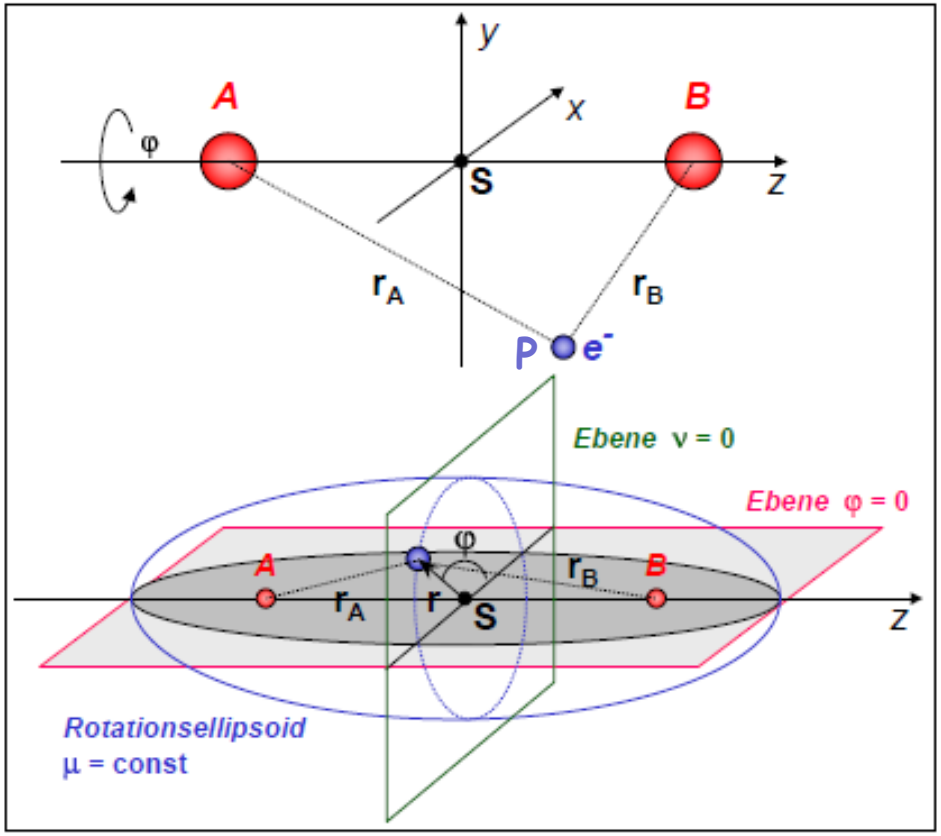


Abbildung 9.4: Zur Definition der elliptischen Koordinaten. Die beiden Kerne befinden sich in den Brennpunkten des Rotationsellipsoids. Der durch den Vektor $\mathbf{r}$ charakterisierte Ort P des Elektrons wird bezüglich eines über $\mu = (r_A + r_B)/R$ definierten Ellipsoids festgelegt. P liegt somit auf der Oberfläche des Ellipsoids. Die weitere Festlegung der Position von P auf der Oberfläche (2-D Mannigfaltigkeit) verlangt nach zwei weiteren Koordinaten ν und φ. $\nu = (r_A - r_B)/R$ entspricht Schnitten des Ellipsoids senkrecht zur Verbindungsachse der Brennpunkte. Die Grenzflächen dieser Schnitte sind Kreisbahnen. Der Winkel $\varphi = \arctan(y/x)$ gibt den Ort P auf dem Kreis an.

Gibt es Einelektronen-Moleküle in der Natur?

Das Wasserstoff Molekül-Ion wird in der Natur geformt durch:

$$H_2 + \text{kosmische Strahlung} \rightarrow H_2^+ + e^- + \text{kosmische Strahlung.}$$

Die Ionisationsenergie von Wasserstoff (H_2) ist 15,6 eV,
die Dissoziationsenergie von Wasserstoff ist 4,5 eV
die Dissoziationsenergie des Ions ist nur 2,7 eV

Energieniveaus des Einelektronen-Moleküls

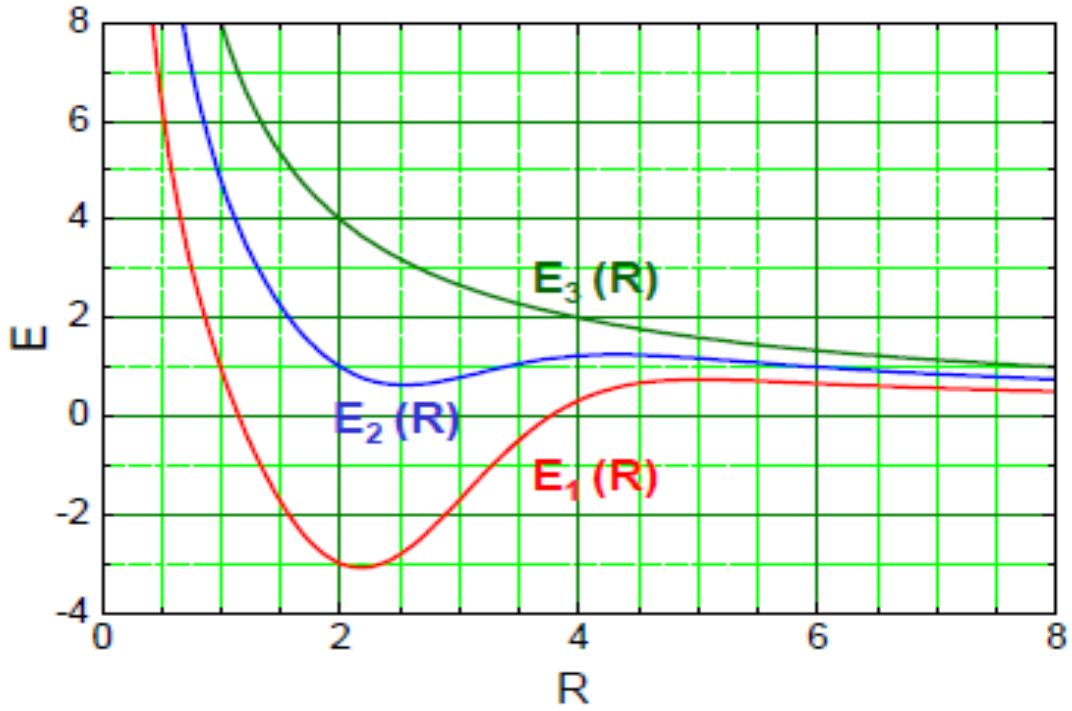


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung der Potenzialkurven $E(R)$, die zu gebundenen bzw. instabilen Molekülzuständen führen.

Die Funktion $E(R)$ heißt *Potenzialkurve*, obwohl sie außer der potentiellen Energie auch noch die zeitlich gemittelte kinetische Energie $\langle E_{\text{kin}}^{\text{Elektron}} \rangle$ des Elektrons enthalten. Sie stellt das Potenzial für die Kernbewegung dar. Besitzt die Potenzialkurve $E(R)$ ein Minimum, so haben wir es mit einem zumindest metastabilen, molekularen Zustand zu tun (siehe Abb. 9.5). Fällt die Kurve hingegen monoton ab, so dissoziiert das Molekül, da seine Energie für unendliche Abstände am geringsten ist.

Magnetische QZ des Einelektronen-Moleküls

Da das Potenzial für das Elektron nicht mehr kugelsymmetrisch ist, bleibt sein Drehimpuls **l** nicht mehr zeitlich konstant. Er präzediert vielmehr um die Verbindungsachse der Kerne (siehe Abb. 9.6a). Sein Betrag hängt im Allgemeinen vom Abstand R der Kerne ab. Die z-Komponente l_z des Drehimpulses hat allerdings einen wohldefinierten Erwartungswert

$$\langle l_z \rangle = m\,\hbar \,. \qquad (9.1.11)$$

Die Quantenzahl m folgt aus der Lösung der Winkelanteils $\Phi(\varphi)$. Man erhält

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \,. \qquad (9.1.12)$$

Die Tatsache, dass l_z wohldefiniert ist, folgt aus der Tatsache, dass der Operator $\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$ nur von φ, nicht aber von R abhängt.

Der hier diskutierte Fall ist analog zum Wasserstoffatom im Magnetfeld, wo auch wegen der durch das Magnetfeld vorliegenden Zylindersymmetrie nur noch die z-Komponente der Bahndrehimpulses definierte Werte hat. Ein wesentlicher Unterschied zum Magnetfeld ist allerdings, dass die Energie eines Molekülzustandes im axialen elektrischen Feld der beiden Kerne nicht von der Richtung der Präzession

Zylindersymmetrie -> Drehimpuls QZ entlang z erhalten

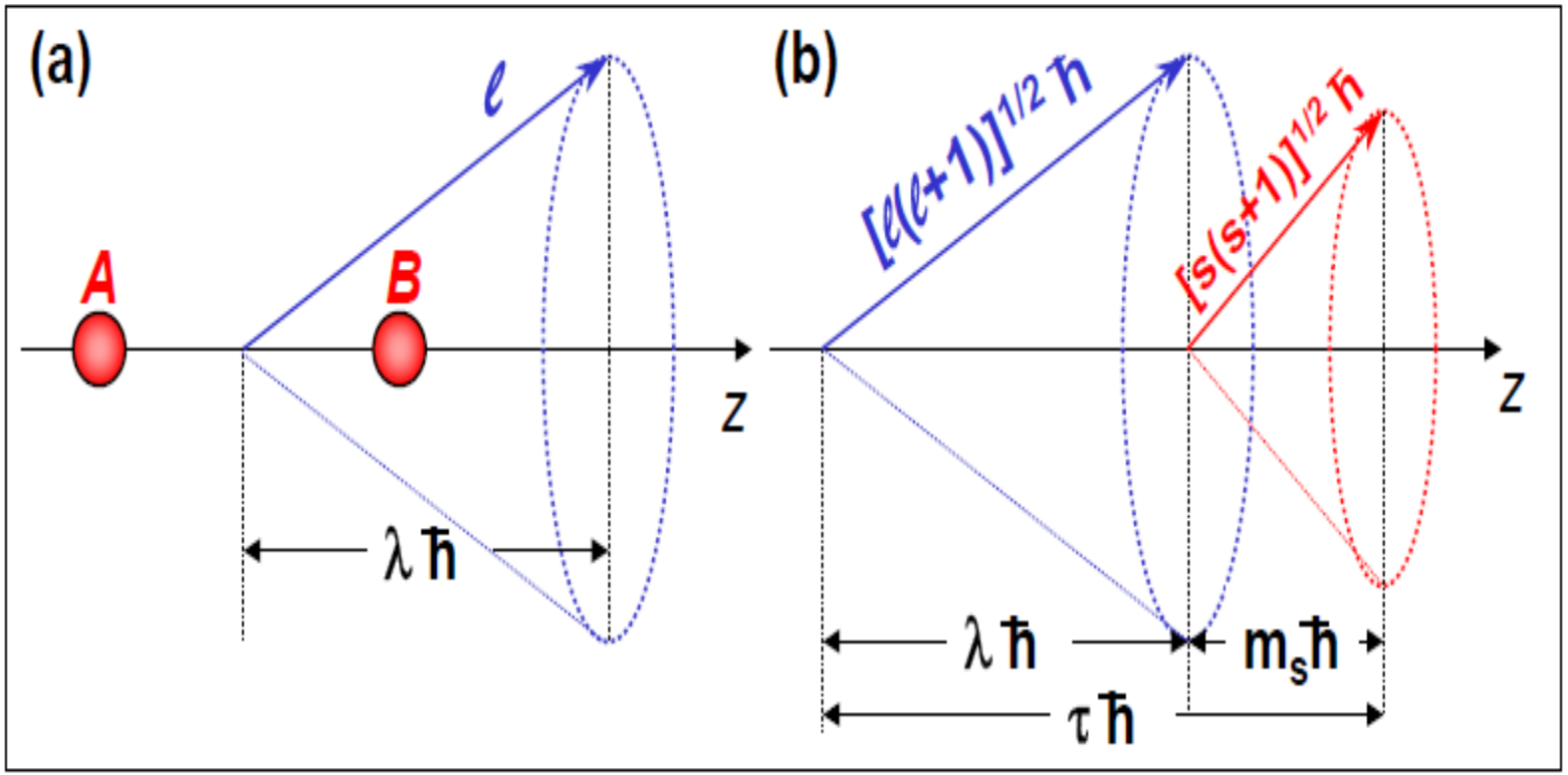


Abbildung 9.6: (a) Präzession des Bahndrehimpulses l des Elektrons um seine zeitlich konstante Projektion $l_z = \lambda\hbar$. (b) Die Projektionen $l_z = \lambda\hbar$ und $s_z = m_s\hbar$ addieren sich zur Gesamtprojektion $j_z = \tau\hbar$.

Spektroskopische Notation

- die Hauptquantenzahl n, die die Energie $E_n(R)$ im n-ten Zustand angibt.
- den elektronischen Bahndrehimpuls **l** der Atomorbitale charakterisiert durch die Buchstaben $s, p, d, f, \ldots$.
- die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses $l_z = \lambda\hbar$ charakterisiert durch die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl λ. Zur Bezeichnung von $\lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots$ werden griechische Buchstaben $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \ldots$ verwendet.

Spektroskopische Notation

Um den Zustand eines Moleküls weiter zu charakterisieren, müssen wir uns, wie wir es bei den Mehrelektronenatome auch getan haben, mit der Kopplung der Drehimpulse beschäftigen. Gehen wir davon aus, dass die Bahndrehimpulse $\mathbf{l}_i$ zu einem Gesamtbahndrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und alle Spins $\mathbf{s}_i$ zu einem Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ koppeln, so können wir den Molekülzustand im Falle einer LS-Kopplung charakterisieren durch

- den elektronischen Gesamtbahndrehdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$. Hier ist allerdings nur die Projektion des elektronischen Gesamtbahndrehimpulses $L_z = \Lambda\hbar = \hbar\sum\lambda_i$, charakterisiert durch die Gesamtbahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl Λ, von Bedeutung. In Analogie zu den Mehrelektronenatomen (hier wurde $S, P, D, F, \ldots$ verwendet für $L = 0, 1, 2, 3, \ldots$) werden bei den Molekülen in der spektroskopischen Notation für $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots$ große griechische Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \ldots$ benutzt.

- den Gesamtelektronenspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ und seine Projektion $S_z = M_S\hbar = \hbar\sum m_{s_i}$ auf die Molekülachse charakterisiert durch die Spinprojektionsquantenzahl M_S.

- die Symmetrieeigenschaften (gerade/ungerade, positiv/negativ) des Zustands.

Zusammenfassung Wasserstoff-Molekülion

Bindung durch “Austausch” des Elektrons,

Besteht aus H-Atom und einem Proton.

Approximation der Molekülwellenfunktion: LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Gerade Wellenfunktion

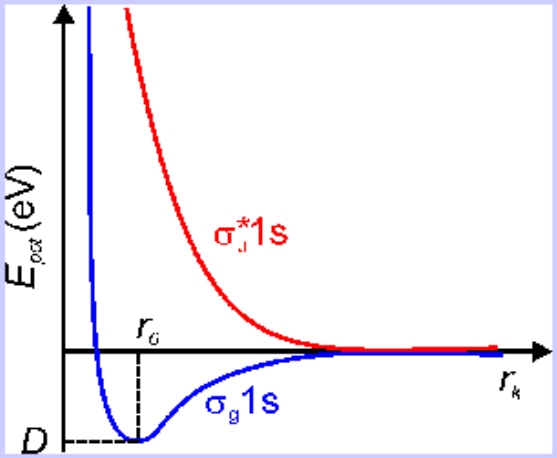
$$\psi_g = C_g(\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})): \quad \sigma_g 1s$$

- Elektronendichte zwischen Kernen
- Bindendes Orbital

Ungerade Wellenfunktion

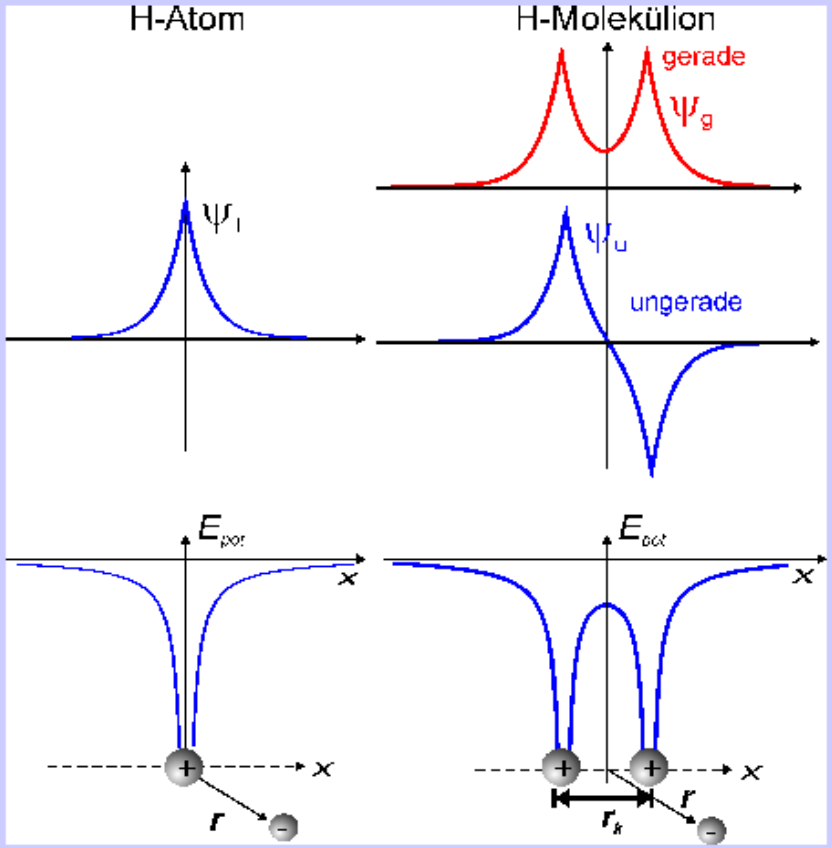
$$\psi_u = C_g(\psi_1(\vec{r}) - \psi_2(\vec{r})): \quad \sigma_u^* 1s$$

- Keine Elektronendichte zwischen Kernen
- Nicht bindendes Orbital



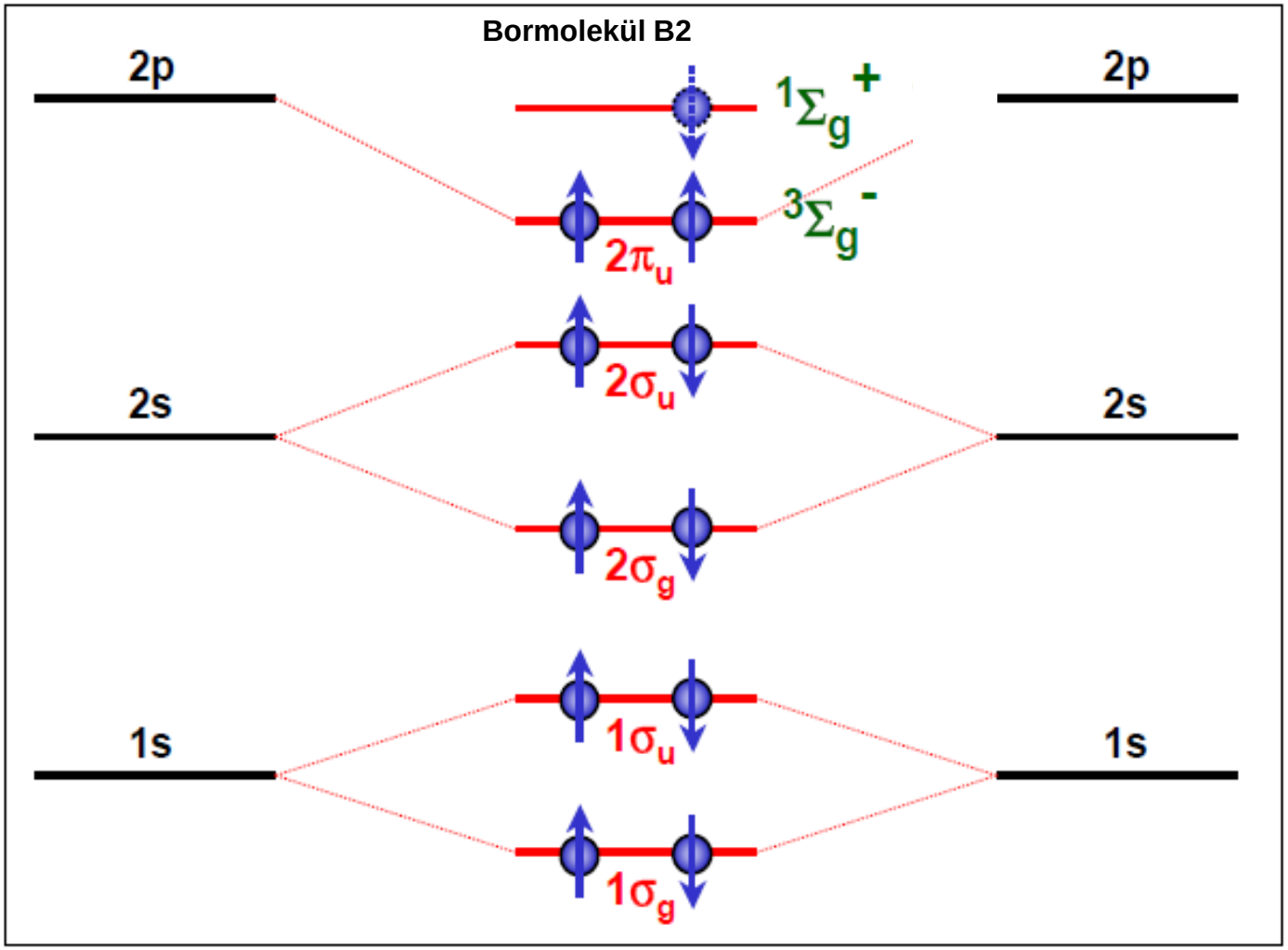
Potentielle Energie der Elektronenzustände als Funktion des Kernabstandes. Der Gleichgewichtsabstand liegt bei r_0 = 1,06 Å und die Dissoziationsenergie bei D = **1.8 eV**

Moleküle: Valenzelektronen bilden ein gemeinsames Elektronensystem. Elektronen in abgeschlossenen Schalen bleiben weitgehend unbeeinflusst.



Links: Potential und 1s-Wellenfunktion im Wasserstoffatom. Rechts: Elektron bewegt sich in Potential mit 2 Zentren. Die Wellenfunktion ist die Addition bzw. Subtraktion zweier 1s-Wellenfunktionen der beiden Zentren.

Elektronenkonfiguration bei Molekülen



Elektronenkonfiguration homonuklearer Moleküle

Das Molekül ist bestimmt durch die Molekülzustände besetzt durch die Valenzelekronen.

Projektion des Gesamtdrehimpulses $\langle L_z \rangle = M\hbar$.

mit

$$M = \sum_{\text{Elektronen}} m_l$$

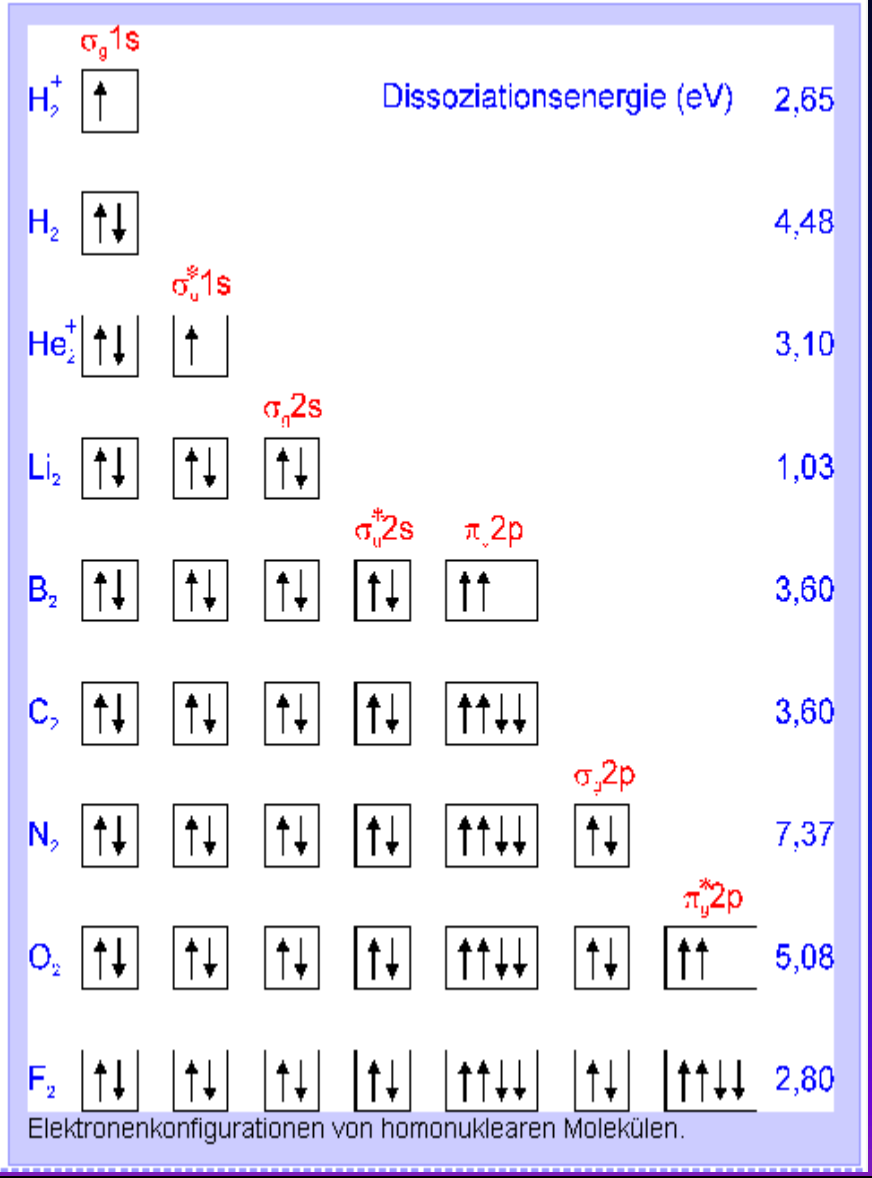
Gesamtmolekülspin: S

Notation

Gesamtmolekülzustand beschrieben durch $^{2S+1}\Lambda$

Zusammenfassend:

- Einzelne Atome: 1s,2s,2p...
- Molekülorbitale für einzelne Elektronen: $\sigma_g 1s$, $\sigma_u 1s$, $\pi_g 2p$...
- Gesamtmolekül: $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Pi$, $^3\Pi$

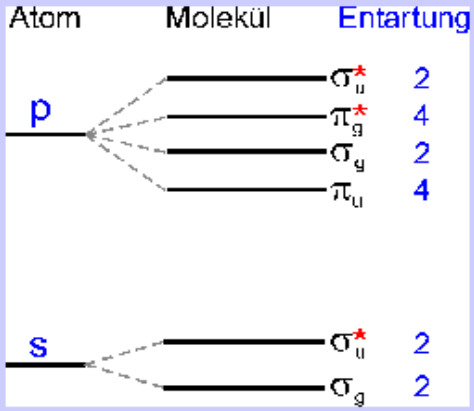


Elektronenkonfigurationen von homonuklearen Molekülen.

Zusammenfasssung homonuklearer Moleküle

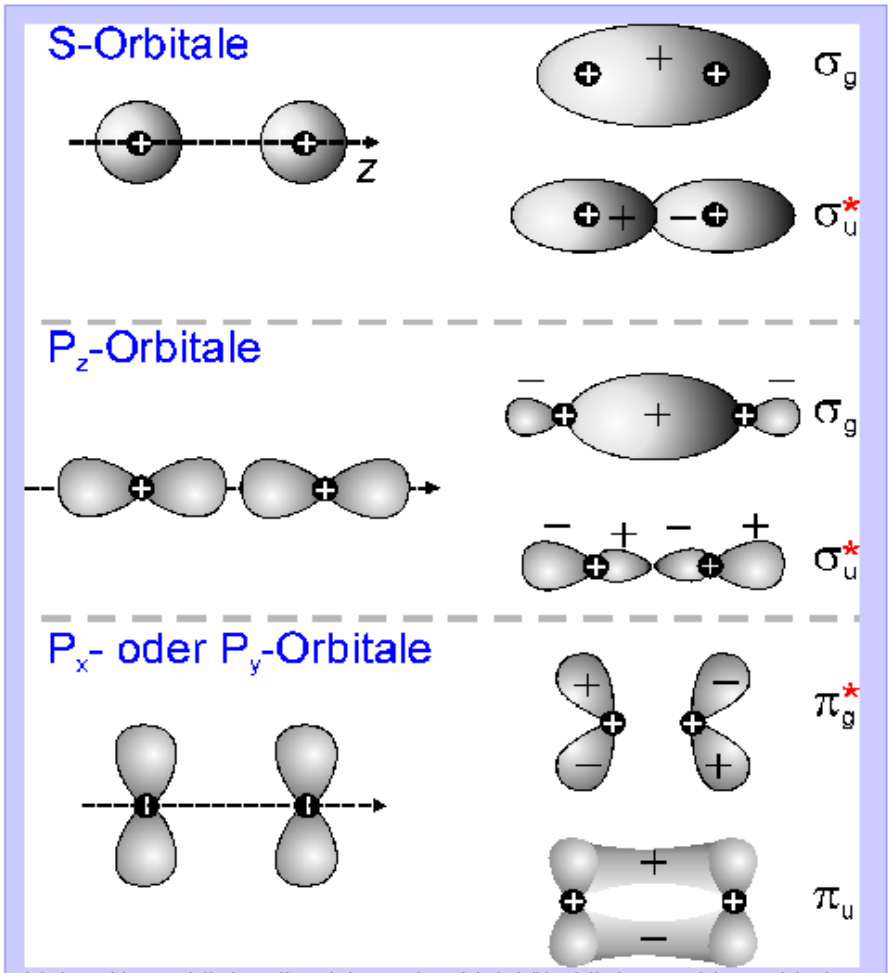
Bestehen aus Atomen der gleichen Sorte.

- Wegen axialer Symmetrie ist nur die Projektion L_z des Bahndrehimpulses, nicht der Betrag definiert.
- Es gibt gerade und ungerade Orbitale.
- Notation: $\lambda = |m| = 0, \pm1, \pm2, \pm3\ldots$ ($\sigma,\pi,\delta\ldots$)
- Die Ladungsverteilung ist symmetrisch.
- Die Bindung ist kovalent.



Beispiele für kovalente Bindungen(vgl.):

	D (eV)	r_K (A)	p (mC)
H_2	4,5	0,7	0,0
O_2	5,1	1,2	0,0
CO	11	1,1	0,1



Links: Atomorbitale, die sich zu den Molekülorbitalen rechts verbinden. Die Vorzeichen deuten positive (+) und negative (-) Amplitude der Wellenfunktion an.

Zum Mitnehmen

Moleküle: Wellenfunktion aus Linearkombinationen der Wellenfkt. der Einzelatome ((LCAO)
(wie bei Mehrelektronenatomen:
Wellenfkt. ist Linearkomb. der Wellenfkt.
der Einzelelektr.)

Homonukleare Moleküle:
alle Atomorbitale gleich berechtigt

VL 22

VL 21

21.1. Homonukleare Moleküle

VL 22

22.1. Heteronukleare Moleküle

VL 23

23.1. Molekülschwingungen

Zum Mitnehmen

Moleküle: Wellenfunktion aus Linearkombinationen der Wellenfkt. der Einzelatome
(wie bei Mehrelektronenatome: Wellenfkt. ist Linearkomb. der Wellenfkt. der Einzelelektr.)

Homonukleare Moleküle:
alle Atomorbitale gleich berechtigt

Heteronukleare Moleküle:
Atomorbitale nicht gleich berechtigt->
Kovalenzbindung
Ionenbindung
v.d. Waals Bindung
Hybridisierung der Atomorbitale

Kugelflächenfunktionen in realen Linearkomb.

l	m	Bezeichnung	Entartungsgrad	$\|m\|$	Winkelfunktion
0	0	s	1	0	$s = 1/\sqrt{4\pi}$
1	$-1, 0, 1$	p	3	0	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$
				1	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\cos\varphi$
					$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\sin\varphi$
2	-2 bis +2	d	5	0	$d_{3z^2-r^2} = \sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\vartheta - 1)$
				1	$d_{xz} = \sqrt{15/4\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi$
					$d_{yz} = \sqrt{15/4\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi$
				2	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{15/4\pi}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi$
					$d_{xy} = \sqrt{15/4\pi}\sin^2\vartheta\sin 2\varphi$
3	-3 bis +3	f	7		
4	-4 bis +4	g	9		
5	-5 bis +5	h	11		

Tabelle 3.3: Funktionennamen und Entartungsgrad für Zustände mit verschiedener Drehimpulsquantenzahl l. Ebenso gezeigt ist die mathematische Form der Winkelfunktionen für die s-, p- und d-Zustände in kartesischen Koordinaten.

Kugelflächenfunktionen für *l*=0,1,2,3

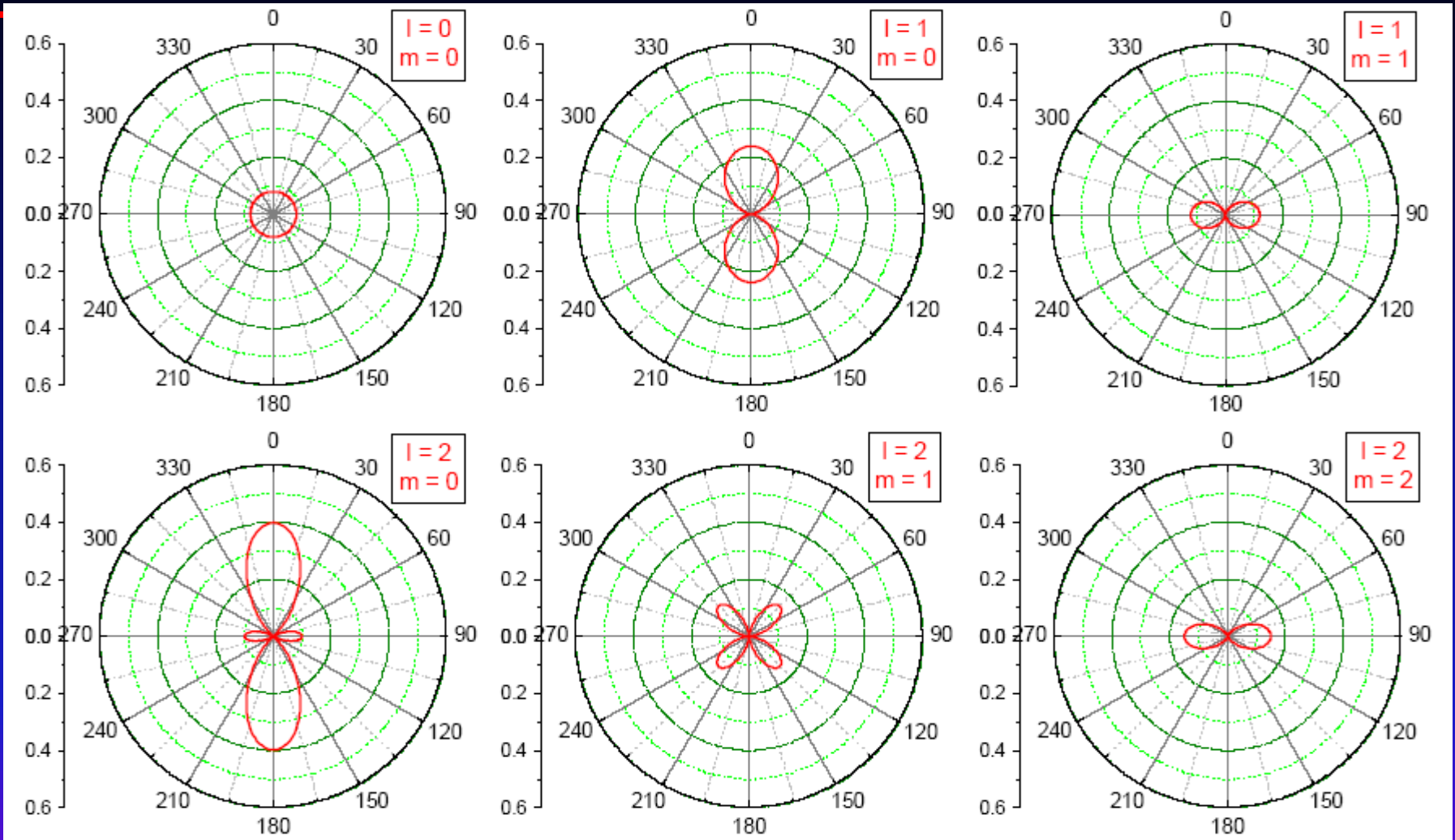
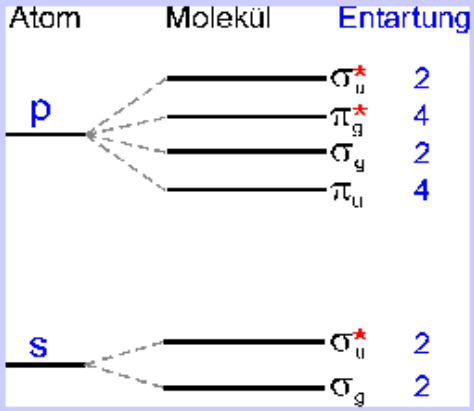


Abbildung 3.7: Polardarstellung des Absolutquadrats der normierten Kugelflächenfunktionen. Die Länge des Vektors vom Ursprung zu den Kurven gibt $|Y_l^m(\cos\vartheta)|^2$ für die verschiedenen Winkel ϑ an. Alle Diagramme sind rotationssymmetrisch um die z-Achse, die hier als vertikale Achse gewählt wurde.

Zusammenfasssung Homonuklearer Moleküle

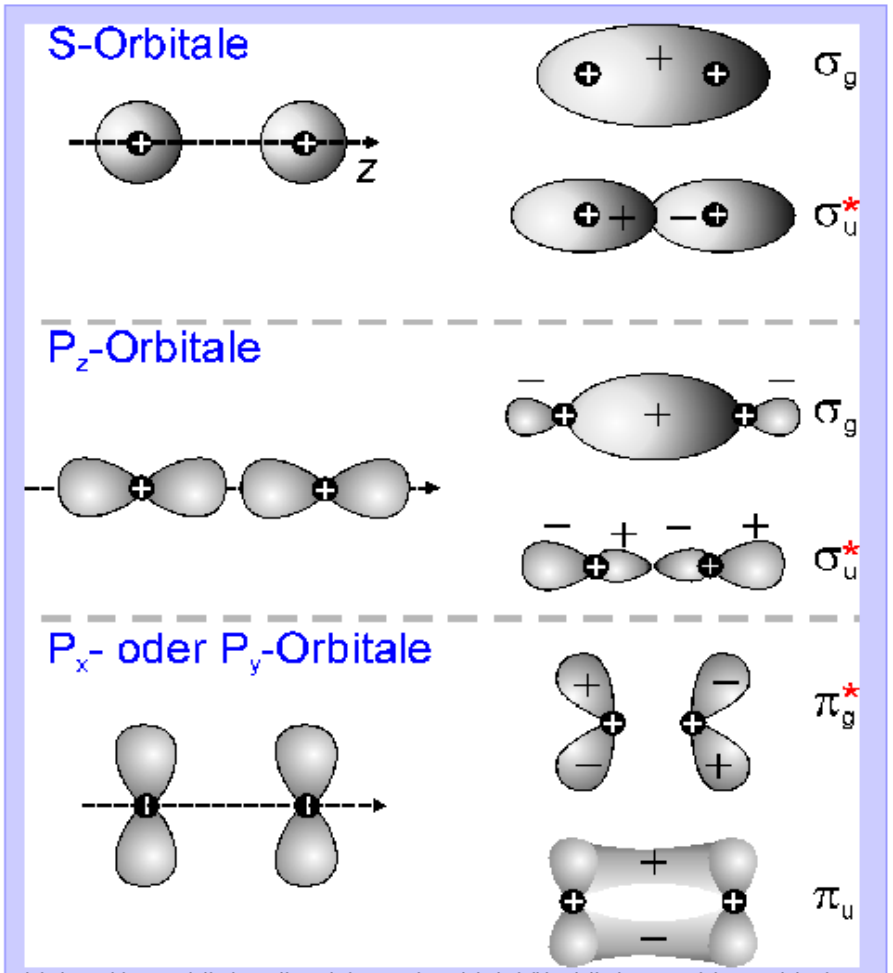
Bestehen aus Atomen der gleichen Sorte.

- Wegen axialer Symmetrie ist nur die Projektion L_z des Bahndrehimpulses, nicht der Betrag definiert.
- Es gibt gerade und ungerade Orbitale.
- Notation: $\lambda = |m| = 0, \pm1, \pm2, \pm3\ldots$ ($\sigma,\pi,\delta\ldots$)
- Die Ladungsverteilung ist symmetrisch.
- Die Bindung ist kovalent.



Beispiele für kovalente Bindungen(vgl.):

	D (eV)	r_K (A)	p (mC)
H_2	4,5	0,7	0,0
O_2	5,1	1,2	0,0
CO	11	1,1	0,1



Links: Atomorbitale, die sich zu den Molekülorbitalen rechts verbinden. Die Vorzeichen deuten positive (+) und negative (-) Amplitude der Wellenfunktion an.

Heteronukleare Moleküle

Unterschied zu Kernen mit unterschiedlichen Ladungen (Z-Werte) unterschiedlich

→Elektronen zum Kern mit dem größten Z gezogen

→keine Symmetrie um 0 mehr.

Beispiel : NaCl : $\begin{matrix} Na\ hat\ 11\ Elektronen \\ Cl\ hat\ 17\ Elektronen \end{matrix}$

Zu kompliziert: Vereinfachung:

1. Bei Elektronen in gefüllten Schalen überwiegt die Anziehung durch den "eigenen" Kern
2. Elektronen mit gepaarten Spin beteiligen sich nicht an der chemischen Bindung
   → es bleiben nur das 3S-Elektron in Na und ein 3p-Elektron in Cl zu berücksichtigen.
   Elektronenladung verschoben → elektrisches Dipolmoment

Ionenbindung vs kovalente Bindung

Die verschobene Ladung erzeugt eine anziehende Kraft zwischen den Polen des Dipolmomentes,
d.h zwischen Na^+ und und Cl^- $\Rightarrow$ Ionenbindung.

Im Fall der homonuklearen Bindung mit einer symmetrischen Ladungsverteilung
$\rightarrow$"kovalente" Bindung durch elektrischen Austausch

Durch symmetrische Ladungverteilung muss die molekulare Wellenfunktion folgender Form sein

$$\Psi = \Psi_A + \lambda \Psi_B$$

für Kernett und B.

λ muss so gewählt werden, dass die Bindungsenergie mit der

experimentellen Dissoziationsenergie übereinstimmt :

$\lambda = 1 \rightarrow$ *kovalente Bindung*
$\lambda << 1 \rightarrow$ *Ionenbindung* (*Tabelle* 5.2)

Ionenbindung bei heteronuklearen Molekülen

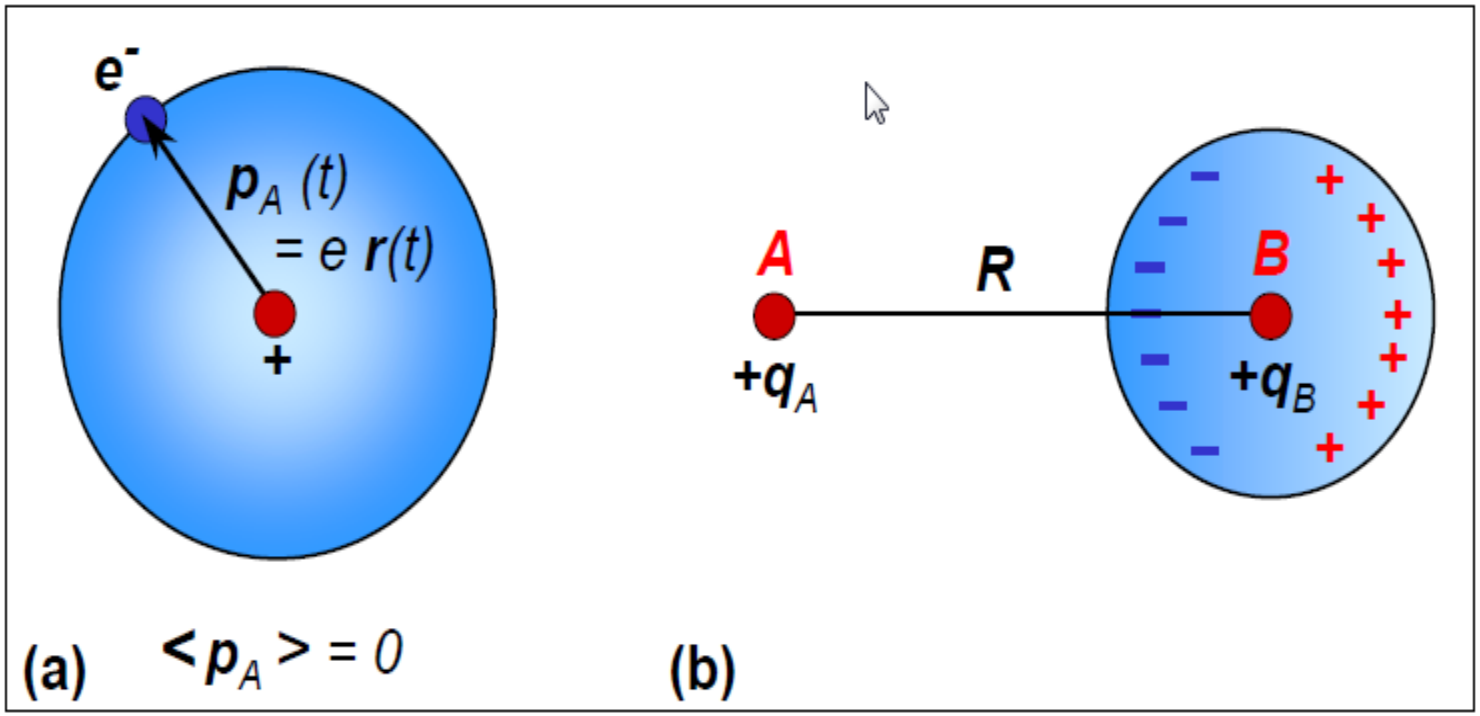


Abbildung 9.15: (a) Momentanes elektrisches Dipolmoment einer kugelsymmetrsichen Ladungsverteilung. (b) Induziertes Dipolmoment durch Polarisierung der Elektronenhülle.

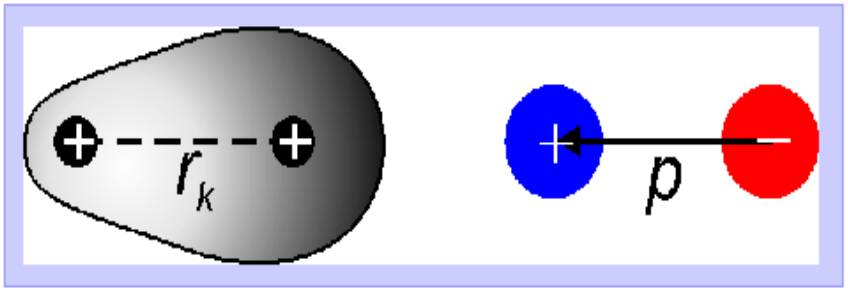
Zusammenfassung Heteronuklearen Moleküle

Bestehen aus ungleichen Atomen

- Keine räumliche Symmetrie.
- Keine gerade und ungerade Wellenfunktionen.
- Auftreten von Ionenbindungen ist möglich.

Ionenbindung

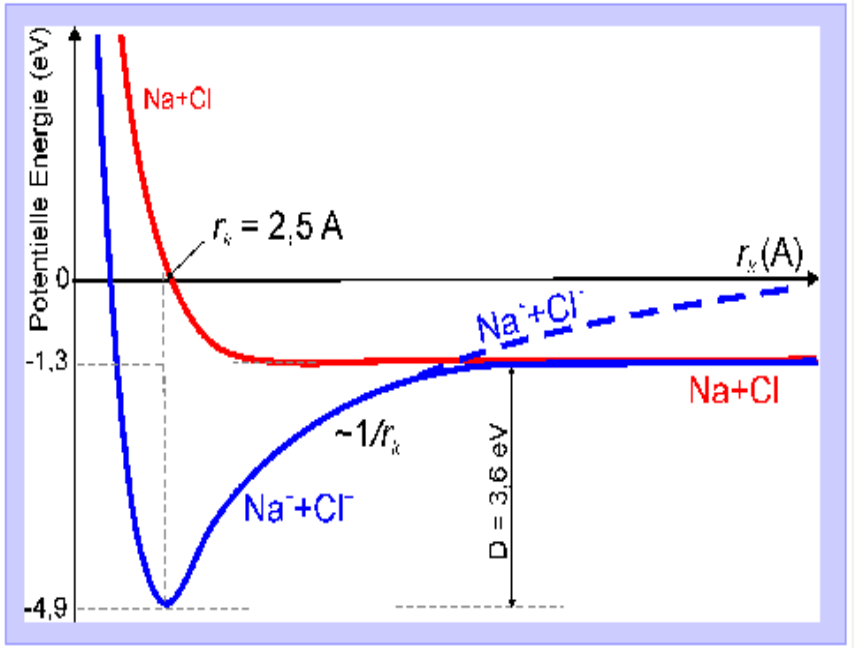
- Tritt auf, wenn Elektronenverteilung asymmetrisch zu einem Kern hin verlagert ist.
- Übergang zu zwei Ionen ist leicht möglich.
- Haben elektrisches Dipolmoment p.
- Sind meist Verbindungen zwischen Elementen aus 1. bzw. 2. und 2.- bzw. 3.-letzter Spalte des Periodensystems.



$$[p] = 1\,\text{Debye} = 3{,}33564 \cdot 10^{-30}\,\text{Coulomb} \cdot \text{Meter}$$

Beispiel: NaCl bestehend aus

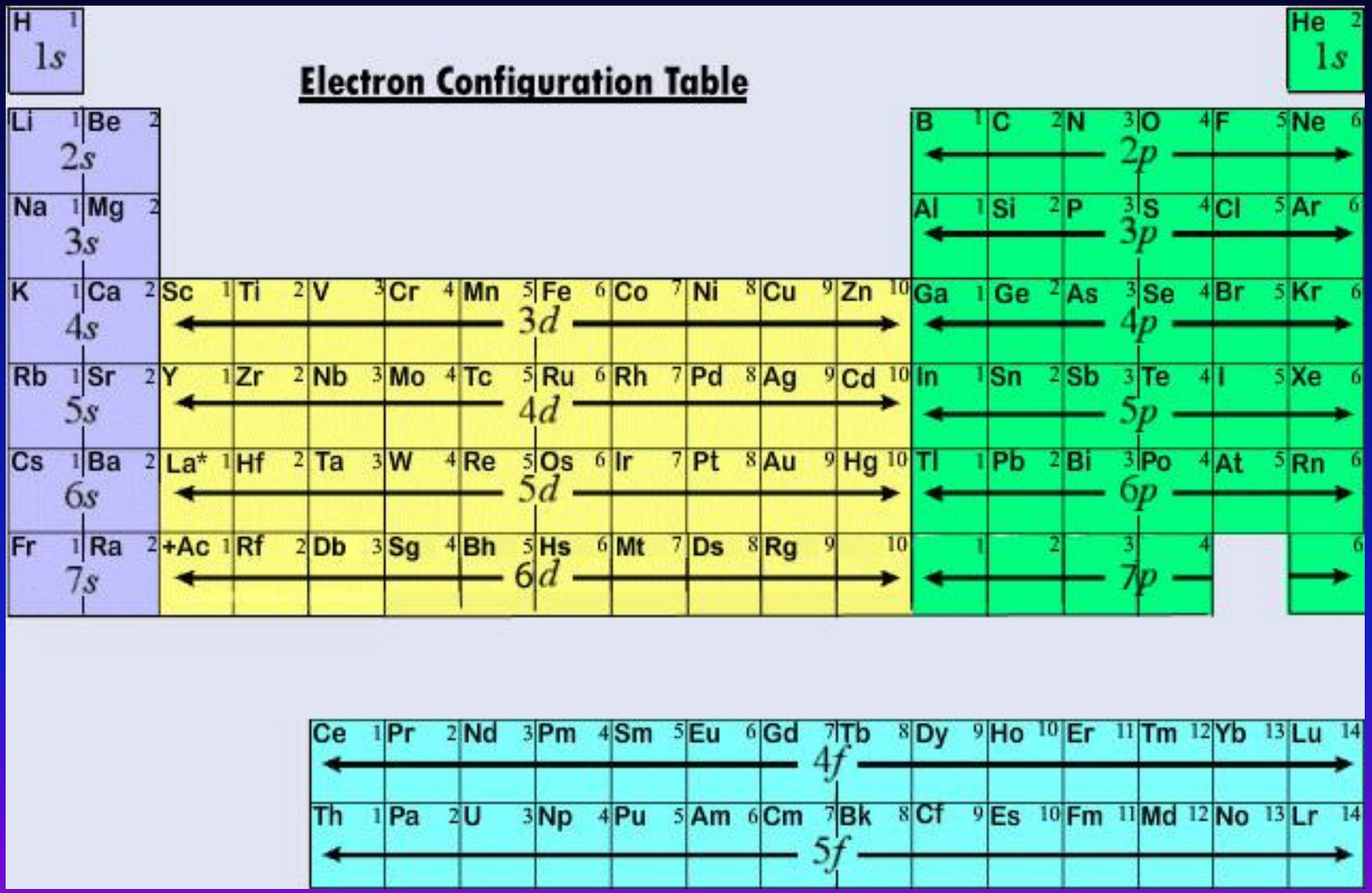
- Na mit einem 3s-Elektron
- Cl mit einem 3p-Loch



Beispiele für Ionenbindungen (vgl.)

	D(eV)	r_K (A)	p (Debye)
NaCl	3,6	2,5	8,0
HCL	4,4	1,3	1,0

Periodensystem mit Elektronen-Konfiguration



Vielatomige Moleküle

Neues Element gegenüber 2-atomigen Molekülen:
geomertische Anordnung der Kerne und Elektronen

Prinzip: Maximale Bindung für maximale Überlappung der atomaren Wellenfunktion

Dieses Prinzip bestimmt die Gestalt der Moleküle

Beispiel : H_2O : 10 Elektronen und 3 Kerne

Vielatomige Moleküle

2s und 2p haben unterschiedliche Winkelverteilung, d.h. Elektronen sind nicht gleichberechtigt. Jedoch sind die Energieniveaus fast identsich.

→ Die Orientierung verschiebt sich so lange, bis alle Elektronen gleich berechtigt sind.

→Die neue "hybridisierte" Wellenfunktion z.B. sp^3 Hybridisierung

ist eine Linearkombination von 2s, $2p_x, 2p_y, 2p_z$

$$\left.\begin{array}{rcl} \Psi_1 & = & \frac{1}{2}(s + P_x + P_y + P_z) \\ \Psi_2 & = & \frac{1}{2}(s + P_x - P_y - P_z) \\ \Psi_3 & = & \frac{1}{2}(S - P_x + P_y - P_z) \\ \Psi_4 & = & \frac{1}{2}(S - P_x - P_y + P_z) \end{array}\right\}$$

→ keine wohldefinierten Impluszustände,
weil Linearkombination von l=0 und l=1.

sp Hybridisierung bei linearen Molekülen

Wir sprechen von sp-Hybridisierung, wenn sich ein s-Orbital nur mit einem p-Orbital mischt. Zur Analyse der sp-Hybridisierung betrachten wir die beiden Linearkombinationen eines s-Orbitals mit dem noch unbesetzten p_z-Orbital:

$$\Phi_1 = c_1\phi(s) + c_2\phi(p_z) \tag{9.6.4}$$

$$\Phi_2 = c_3\phi(s) + c_4\phi(p_z)\ . \tag{9.6.5}$$

Die Koeffizienten c_i können wir aus den Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$\int |\Phi_i|^2\, dV = 1 \tag{9.6.6}$$

$$\int \Phi_i^\star \Phi_k\, dV = \delta_{ik} \tag{9.6.7}$$

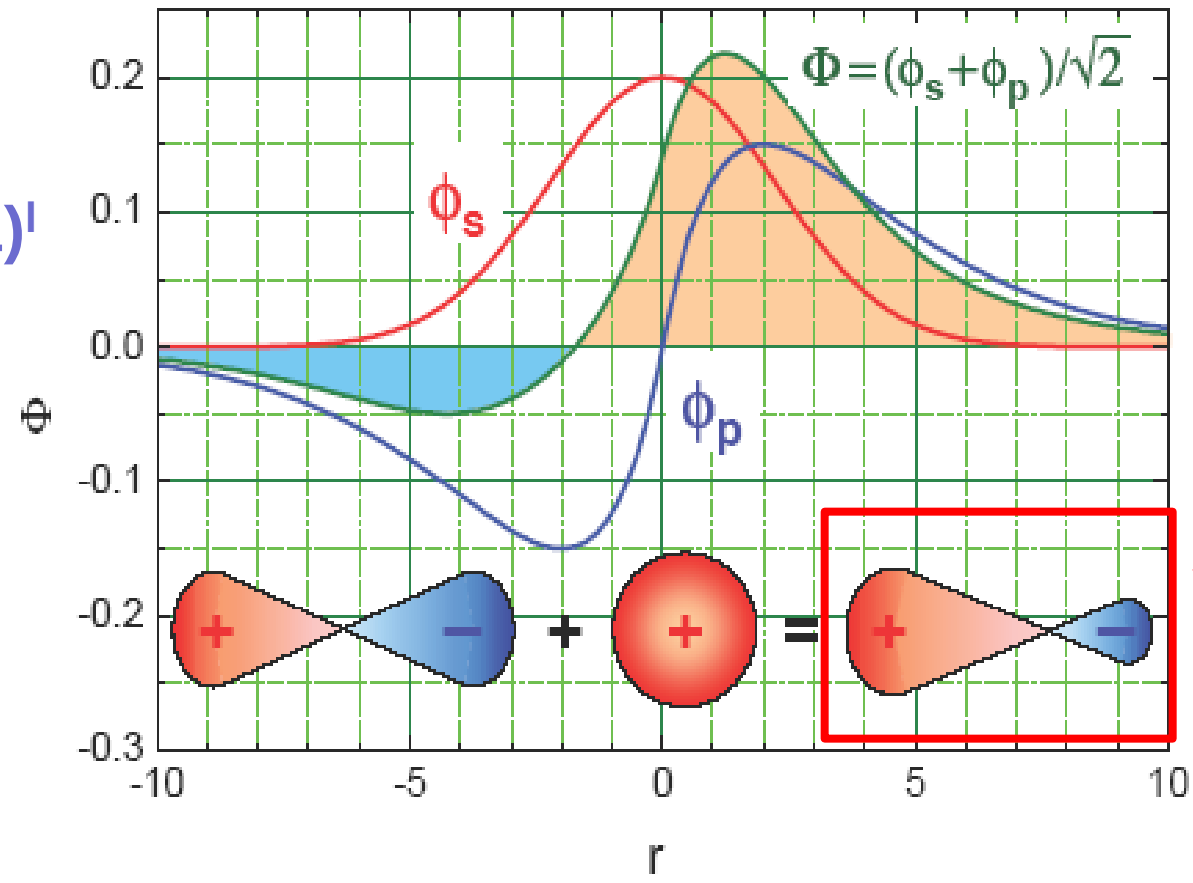
bestimmen. Wir erhalten

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi(s) + \phi(p_z))$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi(s) - \phi(p_z))$$

sp-Hybridisierung->Verschiebung der AW

Parität=$(-1)^l$



Verschieb-
ung der AW
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

Abbildung 9.19: Schematische Darstellung der Bildung einer Linearkombination von *s*- und *p*-Orbitalen zur Bildung eines *sp*-Hybridorbitals.

sp-Hybridisierung

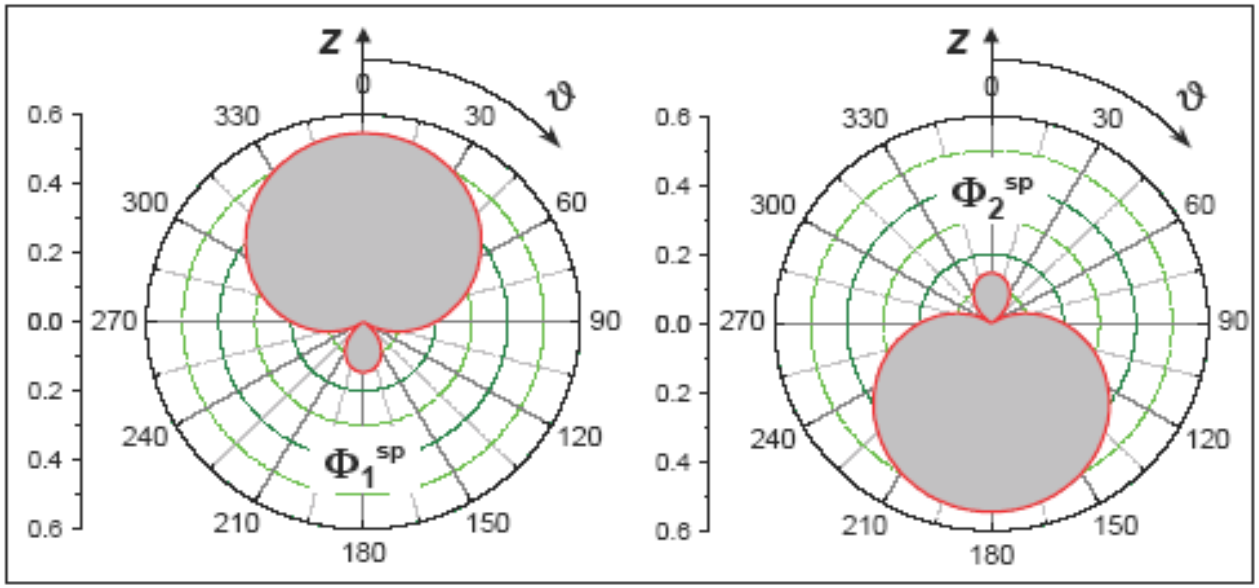


Abbildung 9.20: Polardarstellung der Orbitale der *sp*-Hybridisierung. Der Winkel ϑ wird gegen die *z*-Achse gemessen.

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi(s)+\phi(p_z))$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi(s)-\phi(p_z))$$

$$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$$

$$\Phi_{1,2}^{sp}(\vartheta) = \sqrt{\frac{1}{8\pi}}\left(1 \pm \sqrt{3}\cos\vartheta\right)$$

sp-Hybridisierung->lineare Moleküle

Durch die *sp-Hybridisierung erhalten wir also zwei entgegengesetzt orientierte Bindungen, die zu einem linearen Molekül führen.* Bei einem Kohlenstoffatom sind zusätzlich zu den beiden *sp*-Hybridorbitalen noch die $2p_x$- und $2p_y$-Orbitale vorhanden, so dass das Kohlenstoffatom insgesamt vier freie Bindungen hat. Geht das Kohlenstoffatom eine Bindung mit zwei anderen Atomen ein (z.B. in CO_2), so wird bei einer *sp*-Hybridisierung der Überlapp mit den Atomorbitalen für die beiden entgegengesetzten Richtungen am größten. Wir erhalten somit ein lineares O=C=O Molekül.

sp^2 Hybridisierung

Für manche Verbindungen des Kohlenstoffatoms mit anderen Atomen ist es günstiger, wenn das *s*- und die beiden *p*-Elektronen eine räumliche Verteilung haben, die durch eine Linearkombination eines *s*-Orbitals und zweier *p*-Orbitale entsteht. Wir sprechen dann von einer sp^2-*Hybridisierung*, bei der wir drei Hybridorbitale aus Linearkombinationen der Atomorbitale $\phi(s), \phi(p_x)$ und $\phi(p_y)$ bilden. Analog zur *sp*-Hybridisierung erhalten wir unter Berücksichtigung der Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen die drei Orbitalfunktionen

$$\Phi_1^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi(s) + \sqrt{2}\phi(p_x)\right)$$

$$\Phi_2^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) + \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y)\right)$$

$$\Phi_3^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y)\right)$$

$$\Phi_1^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\cos\varphi\right)$$

$$\Phi_2^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\varphi + \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\varphi\right)$$

$$\Phi_3^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\varphi - \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\varphi\right)$$

Winkelverteilung bei sp^2 Hybridisierung

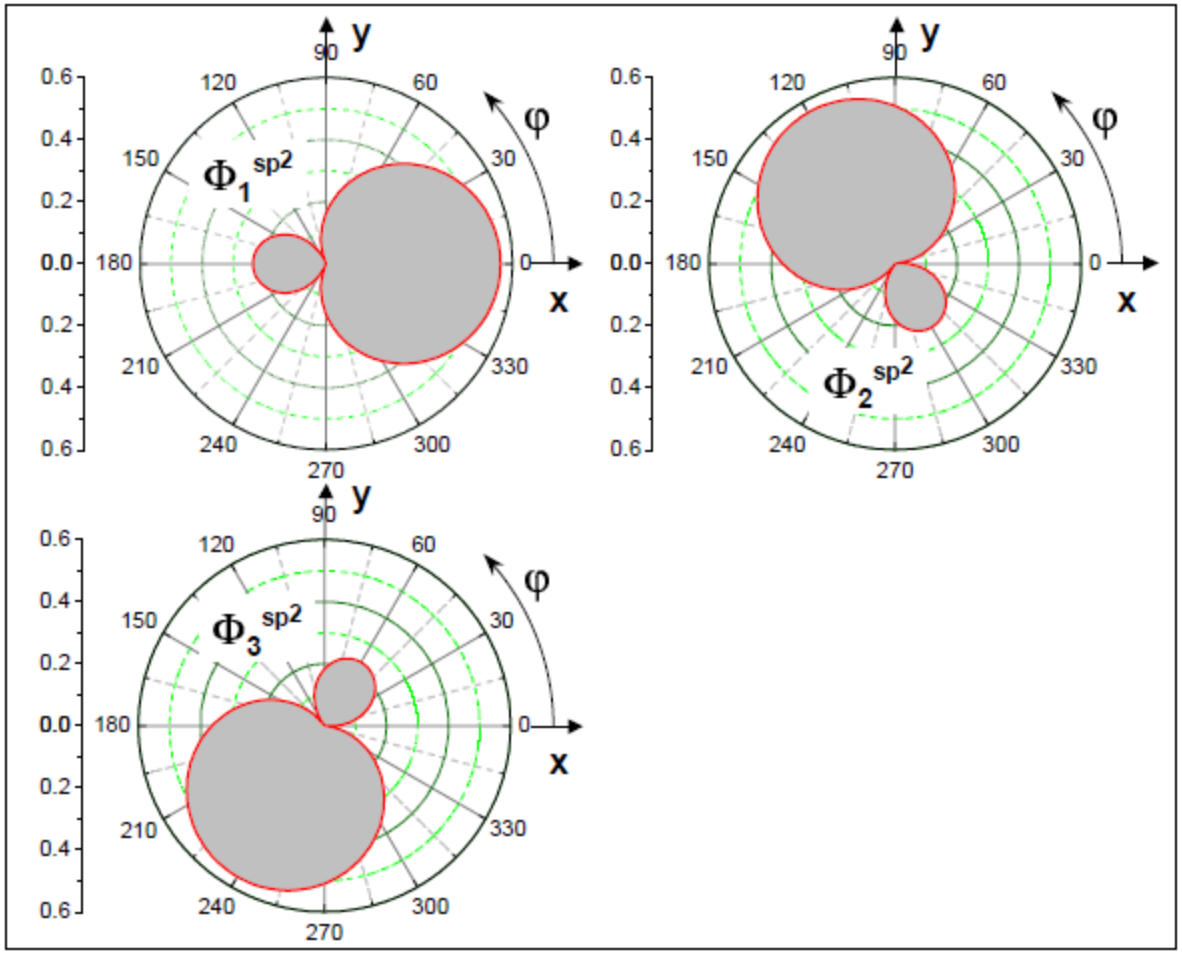


Abbildung 9.21: Polardarstellung der Orbitale der sp^2-Hybridisierung. Der Winkel φ wird gegen die x-Achse gemessen.

sp^3 Hybridisierung

Ganz analog zur sp- und sp^2-Hybridisierung lässt sich die sp^3-Hybridisierung behandeln, die z.B. beim Methanmolekül CH_4 vorliegt. Im Falle einer sp^3-Hybridisierung mischen wir das s-Orbital mit allen 3 p-Orbitalen. Die daraus entstehenden normierten und orthogonalen Hybridorbitale sind

$$\Phi_1^{sp^3} = \frac{1}{2}\left(\phi(s) + \sqrt{3}\phi(p_z)\right) \tag{9.6.18}$$

$$\Phi_2^{sp^3} = \frac{1}{2}\left(\phi(s) + \sqrt{\frac{8}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z)\right) \tag{9.6.19}$$

$$\Phi_3^{sp^3} = \frac{1}{2}\left(\phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) + \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z)\right) \tag{9.6.20}$$

$$\Phi_4^{sp^3} = \frac{1}{2}\left(\phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z)\right) \tag{9.6.21}$$

Setzen wir in diese Ausdrücke die Winkelanteile ein, so erhalten wir für die 4 sp^3-Hybridorbitale Maxima, die in den Ecken eines Tetraeders liegen. Der Tetraederwinkel θ beträgt $109,47°$ (siehe Abb. 9.22b).

sp^3 Hybridisierung

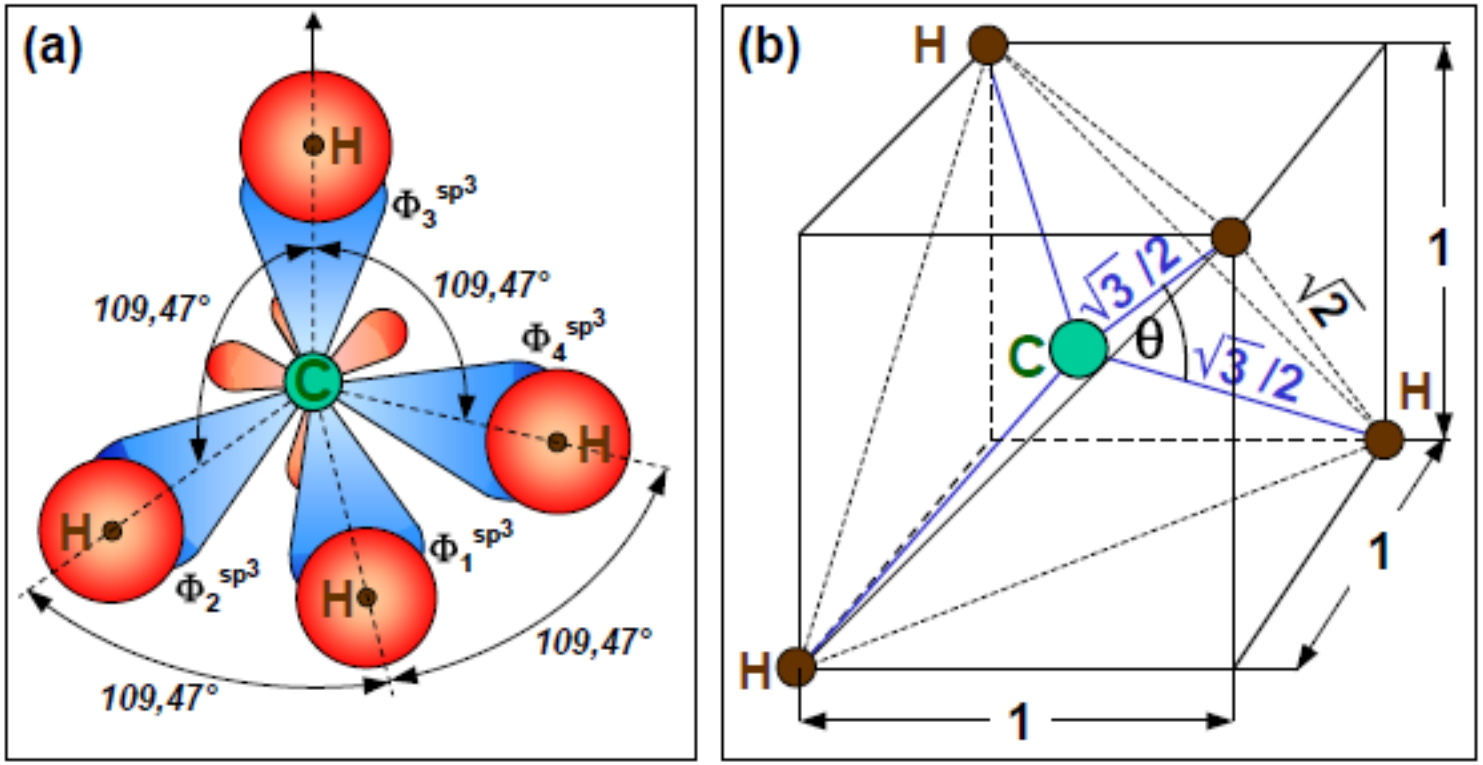
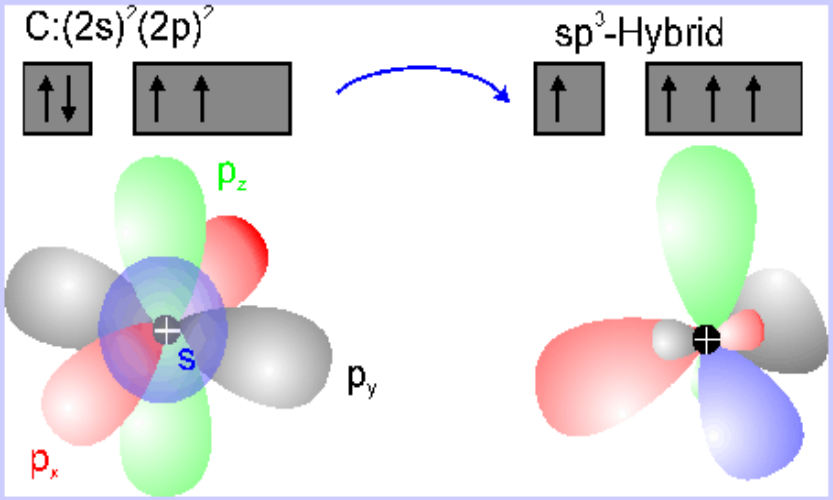


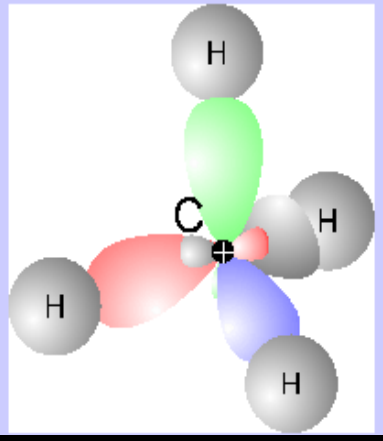
Abbildung 9.22: (a) Orientierung der vier sp^3-Hybridorbitale bei der Bindung im CH_4-Molekül. (b) Die aus der sp^3-Hybridisierung resultierende Tetraederstruktur.

sp^3-Hybridwellenfunktion

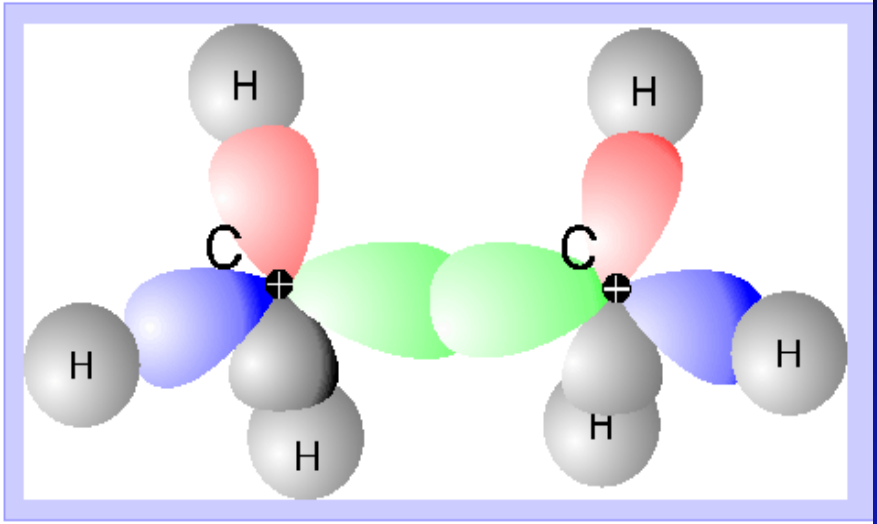
Hypridisierung von einem s- und drei p-Orbitalen bei Kontakt z.B. mit vier H-Atomen.



Beispiel: Methan (CH_4)



Beispiel: Äthan(C_2H_6)



In beiden Fälle liegen 4 σ-Bindungen vor.

Hybridtyp vs Geometrie

Hybridtyp	Anzahl	Geometrie	Beispiel
sp	2	linear	C_2H_2
sp^2	3	eben, 120°	C_2H_4
sp^3	4	tetraedrisch	CH_4
sp^2d	4	eben, quadratisch	XeF_4
sp^3d	5	dreiseitige Doppelpyramide	SF_4
sp^3d^2	6	Oktaeder	SF_6

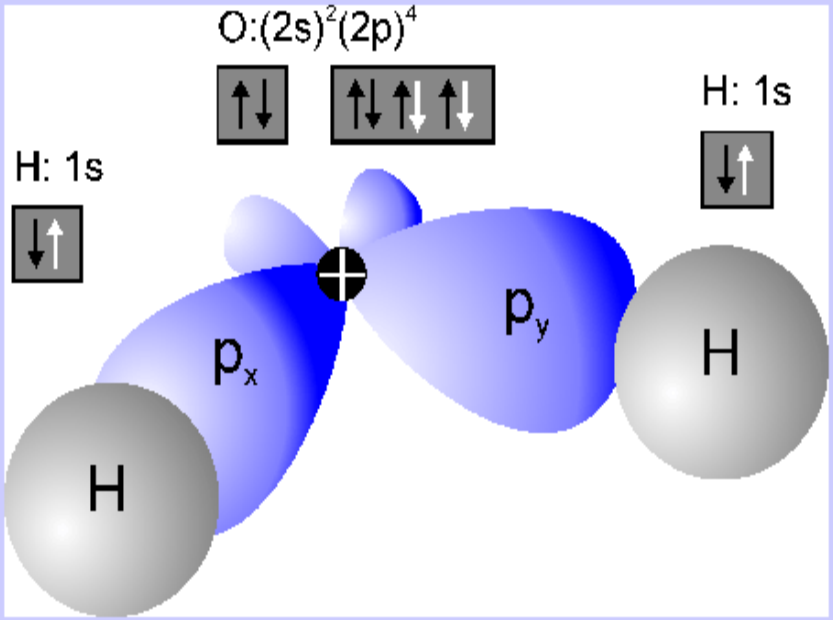
Tabelle 9.1: Hybridisierungstypen, Anzahl der Hybridorbitale und resultierende Molekülgeometrie.

Zusammenfassung vielatomiger Moleküle

Wichtige Eigenschaften:

- Molekulare Symmetrie
- Geometrische Anordnung
- Bindung durch überlappende nicht voll besetzte Orbitale

Beispiel: H_2O (Wasser)



Durch die Bindung wird das p-Orbital deformiert. Es handelt sich hier um σ-Bindungen.

Eigenschaften:

- 2 σ-Bindungen
- Öffnungswinkel: 104,5°
- Dipolmoment: $p = 6\ 10^{-30}$ mC

Beispiel: NH_3 (Amoniak)

Eigenschaften:

- 3 σ-Bindungen
- Pyramidenform mit Öffnungswinkel von 107°
- Dipolmoment: $p = 5\ 10^{-30}$ mC

Molekülorbitale des Wassermoleküls mit und ohne Hybridisierung

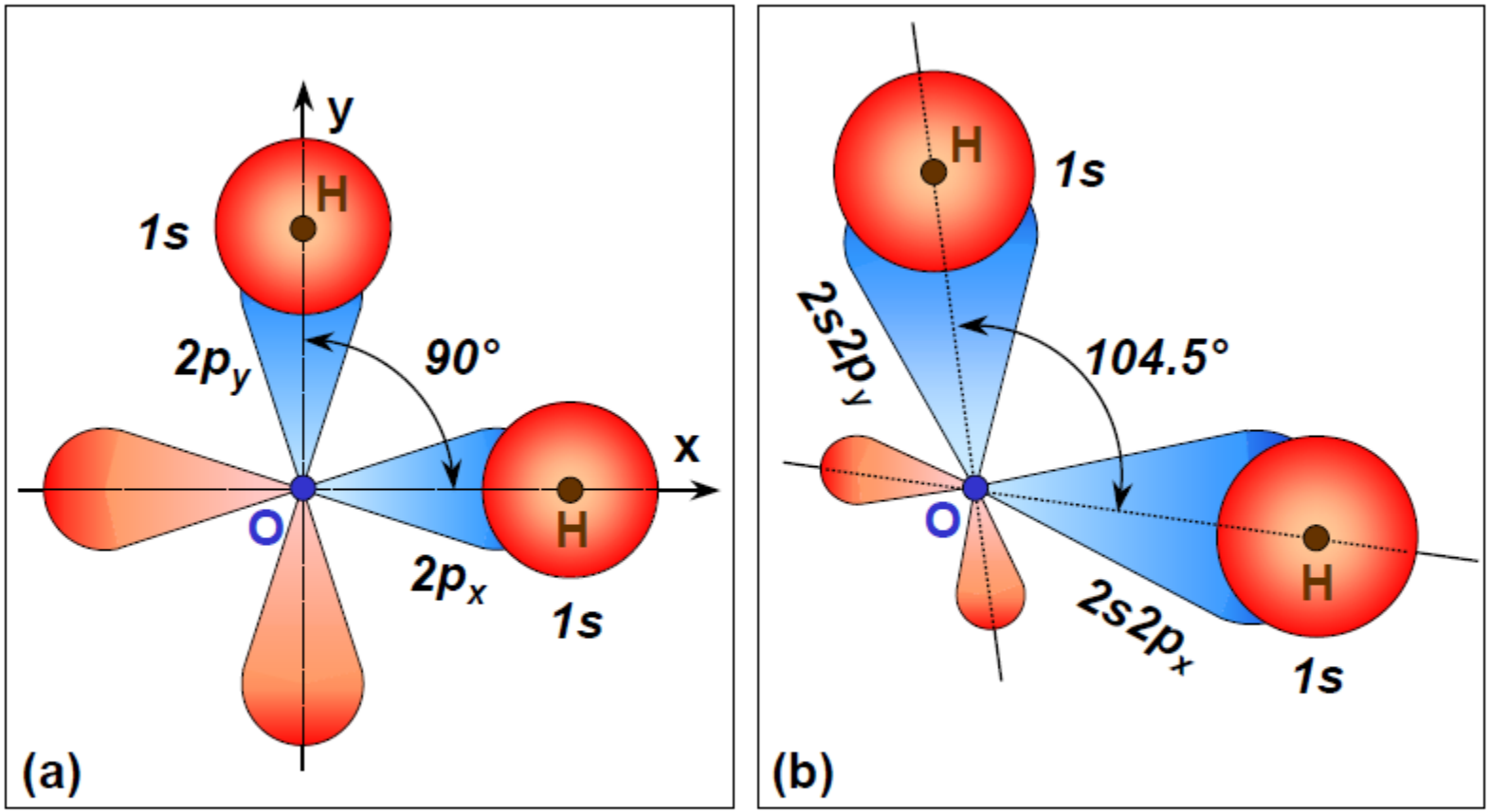
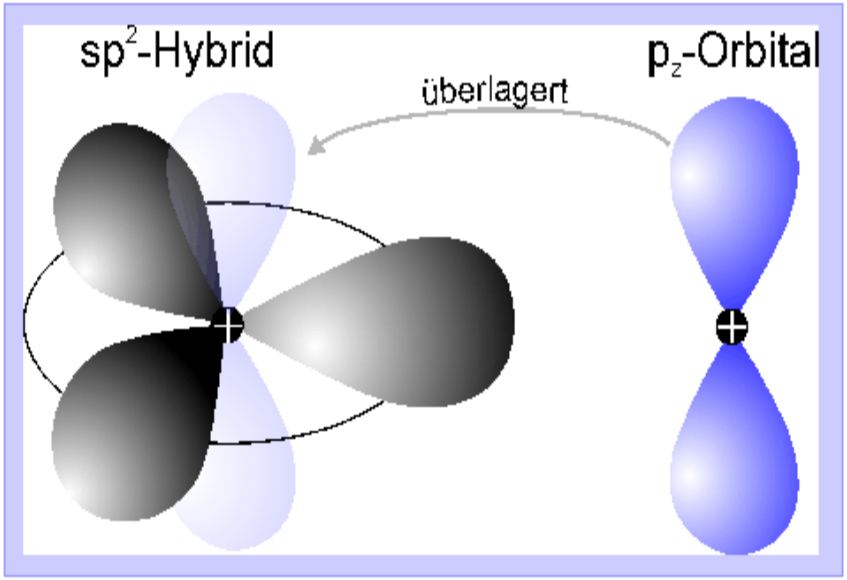


Abbildung 9.18: (a) Bindung zwischen den $1s$-Orbitalen der H-Atome und den $2p_x$- und $2p_y$-Orbitalen des Sauerstoffatoms ohne Hybridisierung. (b) Bildung des Wassermoleküls mit hybridisierten Orbitalen.

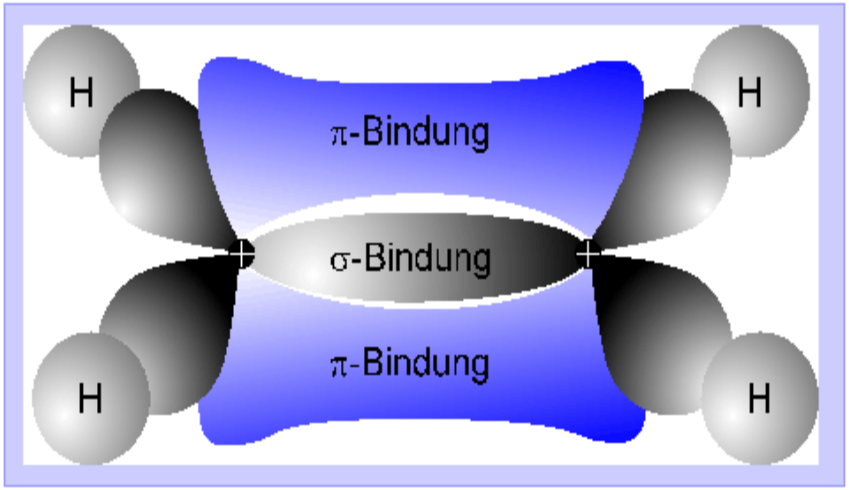
Weitere Hybridwellenfkt.

sp^2-Hybridwellenfunktion besteht von einem s- und zwei p-Orbitalen. Überlagert ist das p_z-Orbital.



- sp^2-Orbitale liegen in einer Fläche
- Schließen Winkel von 120^o ein
- Ein Elektron besetzt p-Orbital

Beispiel: Aethylen ($H_2C=CH_2$)



Doppelbindung aus

- einer π-Bindung aus p_z-Orbital
- σ-Bindung aus sp^2-Orbital.
- Molekül ist starr gegen Verderhung der Atome.

Weiterhin gibt es die **sp-Hypridwellenfuntion** bestehend aus einem s- und einem p-Orbital.
Beispiel: Acetylen ($HC\equiv CH$) mit 3-fach-Bindung

- aus 2 π-Bindungen aus p-Orbitalen
- und 1 σ-Bindung aus 1s-Orbitalen.

Acetylen Wellenfkt. mit und ohne Hybridisierung

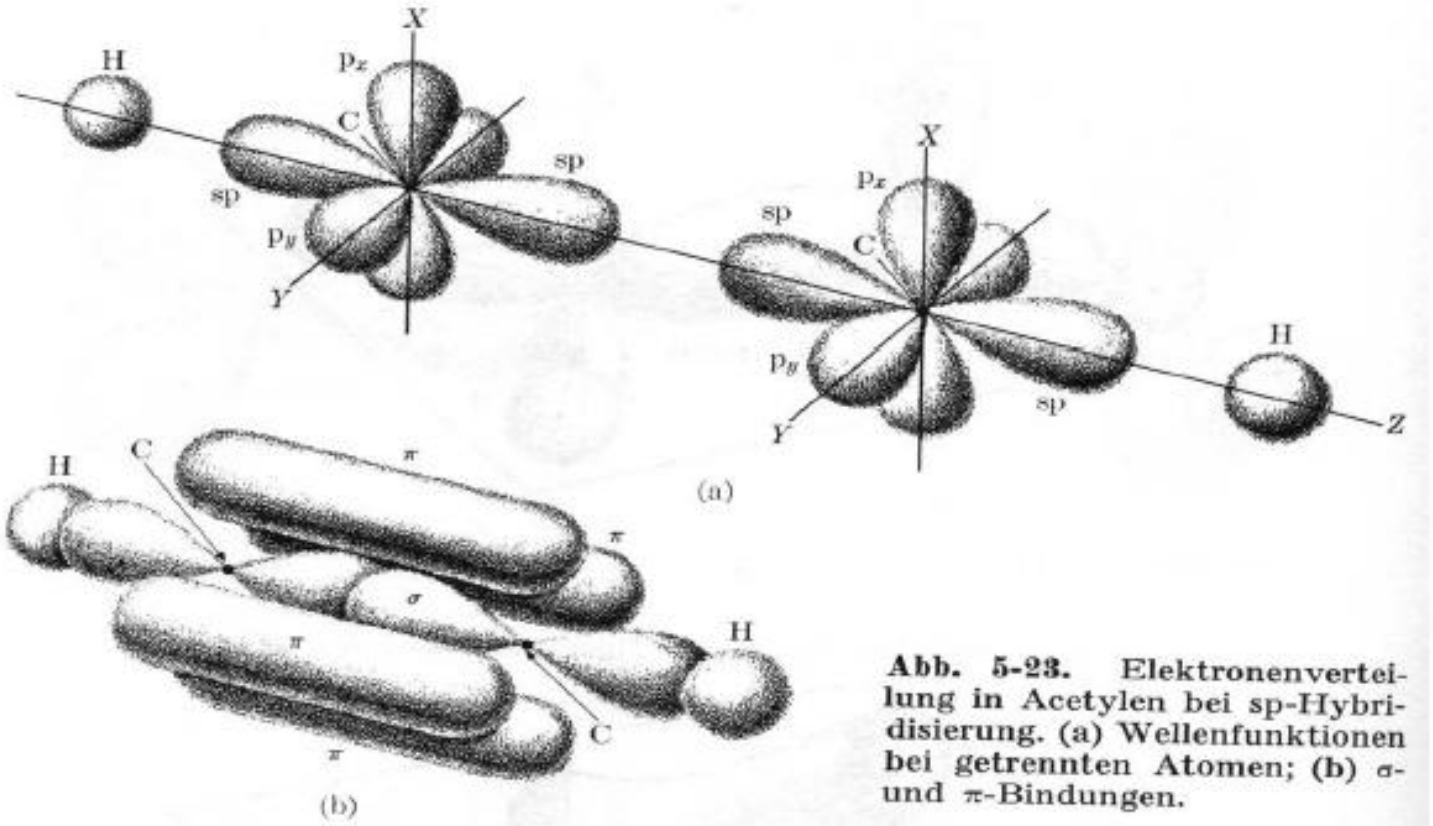


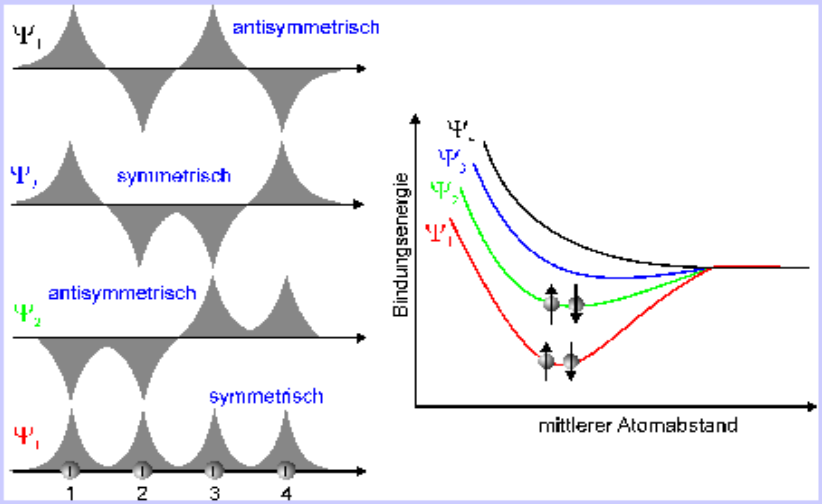
Abb. 5-23. Elektronenverteilung in Acetylen bei sp-Hybridisierung. (a) Wellenfunktionen bei getrennten Atomen; (b) σ- und π-Bindungen.

HC $\equiv$CH Acetylen; 3 Bindungen zwischen C - Atomen : sp + P_x + P_y; das H-Atom ist an die verbleibende sp-Wellenfunktion gebunden[14].

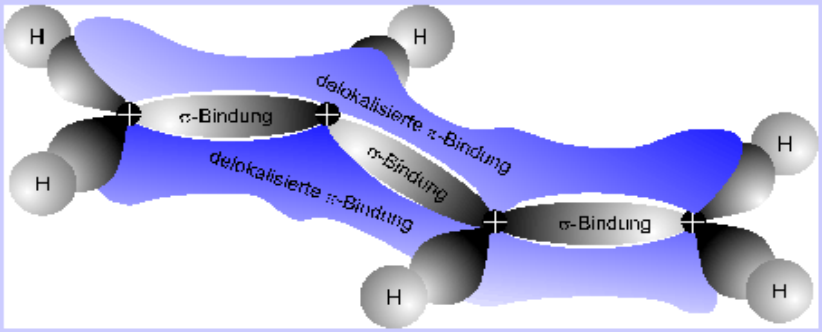
Konjugierte Moleküle

π-Bindungen bilden über viele Atome hinweg gemeinsame (delokalisierte) Molekülorbitale.

Beispiel: Butadien (C_4H_6)



Links: aus den 4 p-Orbitalen kann man 2 symmetrische und 2 antisymmetrische Molekülorbitale bauen. Ψ_1 ist für alle Atome binden, Ψ_2 nicht für 2-3. Rechts: dazugehörige Bindungsenergieen.

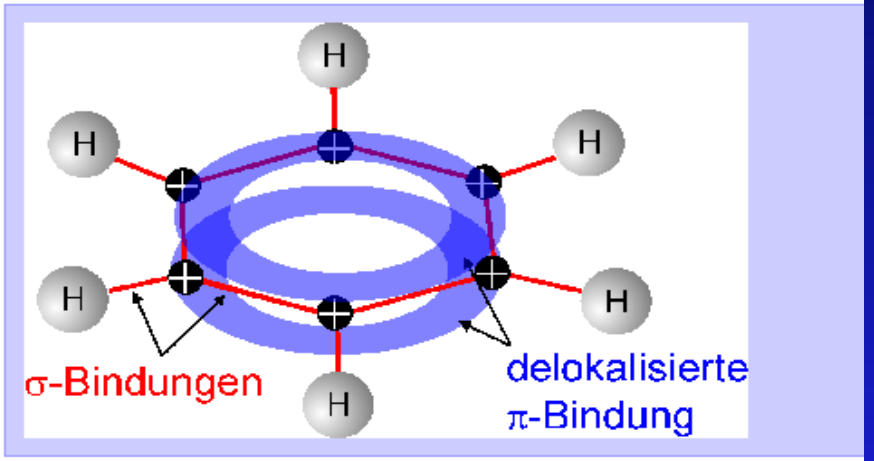


Bindungen im Butadien:

- σ-Bindungen über sp^2-Hybriden.
- π-Bindung mit 4 delokalisierten Elektronen.

4 Elektronen in dem π-Orbital können sich entlang der Kette frei bewegen => gute Polarisierbarkeit.

Beispiel: Benzol (C_4H_6)



Bindungen im Benzol:

- σ-Bindungen aus sp^2-Hybriden.
- π-Bindung mit 6 delokalisierten Elektronen

6 Elektronen in dem π-Orbital können sich im Ring frei bewegen => starker Diamagnetismus.

Zusammenfassung

- Die Potenzialkurve $E(R)$ eines zweiatomigen Einelektronen-Moleküls gibt die Summe der mittleren kinetischen Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ des Elektrons, seiner mittleren potentiellen Energie und der Kernabstoßung als Funktion des Kernabstandes an. Besitzt $E(R)$ ein Minimum, so ist das Molekül in diesem Zustand stabil (bindender Zustand). Fällt $E(R)$ mit wachsendem R monoton ab, so dissoziiert der Zustand.

- Für ein starres Einelektronen-Molekül lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen und die Potenzialkurve $E(R)$ näherungsweise durch Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen bestimmen: LCAO-Methode.

  Das symmetrische Molekülorbital Ψ^s ergibt einen bindenden Zustand, während das antisymmetrische Molekülorbital Ψ^a einen abstoßenden, antibindenden Zustand ergibt.

- Das Vielelektronen-Molekül kann näherungsweise mit der Molekülarbital-Näherung oder der Heitler-London-Näherung beschrieben werden. Erstere überbewertet den ionischen Anteil der Molekülbindung, während letztere den kovalenten Anteil überbewertet.

  In einer verbesserten Näherung kann das Molekülorbital $\Psi^{s,MO}$ durch eine Wichtung des ionischen und kovalenten Anteils erzielt werden:

$$\Psi^{s,MO} = (\quad -\lambda)\Psi^s_{\text{ionisch}} + (1-\lambda)\Psi^s_{\text{kovalent}} \qquad 0 \leq \lambda \leq 1$$

Van-der-Waals-Kräfte

Auch bei Edelgasen gibt es Kräfte, die notwendigerweise nicht auf Ionen- oder kovalente Bindung beruhen. Diese entstehen durch Dipolwechselwirkungen, wenn die Moleküle sehr dicht beieinander sind ($\propto 1/r^6$):

wenn durch Fluktuationen der Elektronbewegungen zufällig ein Dipol entsteht und ein benachbartes Molekül entweder polarisierbar ist oder einen Dipolmoment besitzt, entsteht eine Anziehung (Van-der-Waals-Wechselwirkungen, benannt nach dem niederländischen Physiker Johannes Diderik van der Waals (1837–1923)).

Alle *Van-der-Waals-Kräfte* sind im Vergleich zur Atombindung und Ionenbindung schwache Kräfte, wobei die Induzierter-Dipol-induzierter-Dipol-Kräfte im Allgemeinen dominieren. Beispielsweise nehmen die *Van-der-Waals-Kräfte* von HCL bis HI zu, obwohl das Dipolmoment abnimmt.

Zum Mitnehmen

Moleküle: Wellenfunktion aus Linearkombinationen der Wellenfkt. der Einzelatome
(wie bei Mehrelektronenatome:
Wellenfkt. ist Linearkomb. der Wellenfkt. der Einzelelektr.)

Homonukleare Moleküle:
alle Atomorbitale gleich berechtigt

Heteronukleare Moleküle:
Atomorbitale nicht gleich berechtigt->
Kovalenzbindung
Ionenbindung
van der Waals Bindung
Hybridisierung der Atomorbitale

VL 23

VL 21

21.1. Homonukleare Moleküle

VL 22

22.1. Heteronukleare Moleküle

VL 23

23.1. Molekülschwingungen
23.2 Molekülrotationen

Zum Mitnehmen

Moleküle: Rotation und Schwingungen quantisiert und charakteristisch für jedes Molekül

Vibrations-Übergänge im Infrarotbereich

Rotations-Übergänge im Mikrowellenbereich
(Rotation leichter als Vibration, da weniger Energie notwendig)

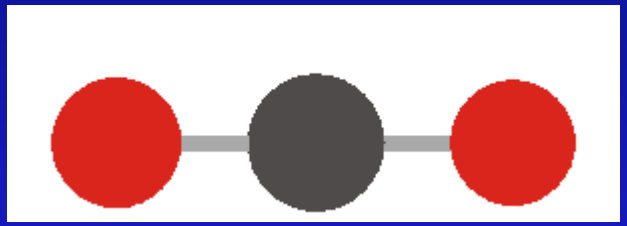
Jedoch Drehimpulserhaltung bevorzugt gleichzeitige Änderung von Vibrations-und Rotationsniveau

Raman-Absorption durch induzierte Dipole

IR-Absorption durch permanente Dipole

Molekülschwingungen

Moleküle schwingen, da die Atome nicht starr sondern elastisch, vergleichbar mit Federn in der Mechanik, miteinander verbunden sind.



Wie in der Mechanik gilt auch hier das Hookesche Gesetz:

$$F = -k*x$$

Schwingungstypen

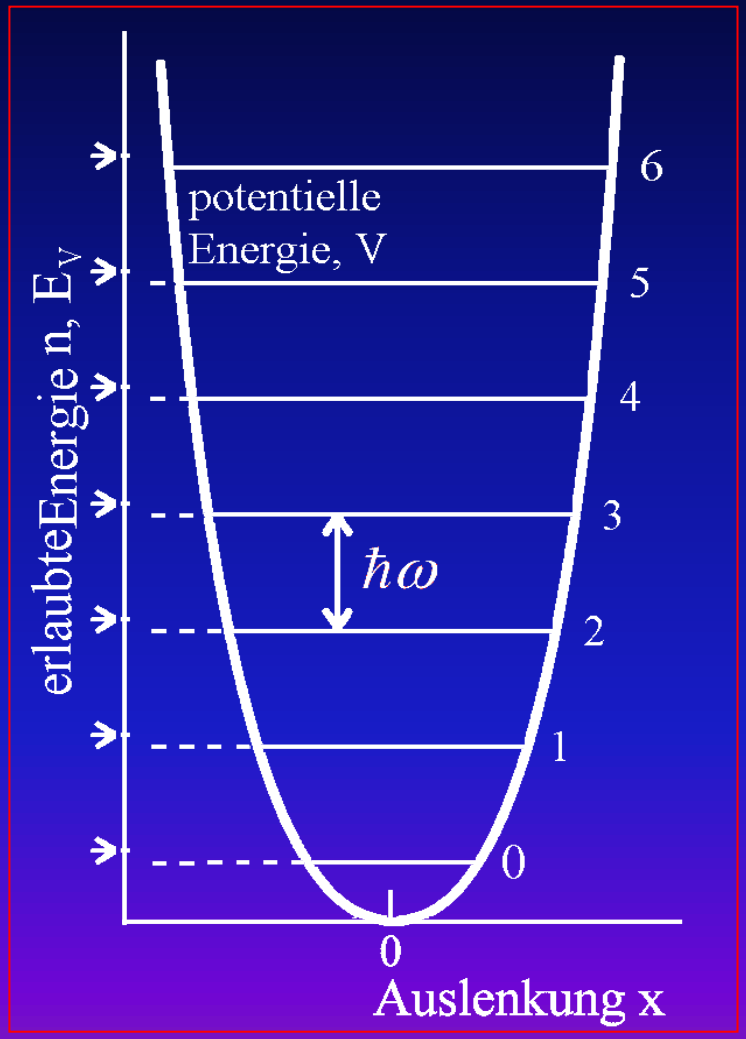
In organischen Substanzen treten bei Absorption von Strahlung aus dem infraroten Bereich mechanische Schwingungen auf.
Es können zwei verschidene Arten von Schwingungen unterschiden werden:

1) Valenzschwingungen (Streckschwingungen): Schwingungen in Richtung der Bindungsachse zweier Atome oder Molekülteile durch eine Dehnung oder Stauchung der Bindung

2) Deformationsschwingungen (Biegeschwingungen): Schwingungen unter der Deformation des Bindewinkels

Da Molekülschwingungen bestimmter Atomgruppen besonders charakteristisch sind, eignet sich die IR-Spektroskopie zur Bestimmung der funktionellen Gruppen des untersuchten Moleküls. Weiters besitzt das komplette Molekül ein charakteristisches Spektrum welches zur Identifizierung der Substanz verwendet werden kann (fingerprint).

Energieeigenwerte und Schwingungsterme



Man erhält äquidistante und diskrete Schwingungsniveaus, jeweils im Abstand

$$\hbar\omega$$

Einheiten

Die Einheiten Elektronenvolt (eV), Frequenz (f), Wellenlänge (l) und Wellenzahl (wz) sind als Energieeinheiten äquivalent und lassen sich ineinander umrechnen.

Ein Elektronenvolt ist die kinetische Energie, die ein einfach geladenes Teilchen aufnimmt, wenn es mit 1 Volt elektrischer Spannung beschleunigt wird. Die Wegstrecke der Beschleunigung und die Masse des Teilchens sind dabei nicht relevant, da sich diese Größen nicht auf die Energieaufnahme auswirken.

Die Frequenz des Lichts ist über die PLANCKsche Formel $E = hf$ (h...PLANCKsches Wirkungsquantum) direkt mit der Energie der Strahlung verknüpft und wird deshalb in der Spektroskopie oft als synonyme Energiebezeichung genutzt.

Die Wellenlänge des Lichts ist über die Lichtgeschwindigkeit c mit der Frequenz durch $l = c / f$ verknüpft.
Die Wellenzahl wz ist per Definition der Kehrwert der Wellenlänge: $wz = 1 / l$.
Die Wellenzahl ist direkt proportional der Energie der Strahlung $E = h * c * wz$

Die Einheiten lassen sich wie folgt ineinander umrechnen:

$\lambda\ [\mu m] = 10000 / wz\ [cm^{-1}]$

$f\ [Hz] = 3 * 10^{10} * wz\ [cm^{-1}]$

$E\ [eV] = 1 / 8065{,}5 * wz\ [cm^{-1}]$

Beispiel: IR Spektroskopie:

400...4000 cm^{-1}

25...2,5 µm

12...120 THz

50...500 meV

Anharmonische Schwingungen: bei starken Anregungen nicht-lineare Kräfte

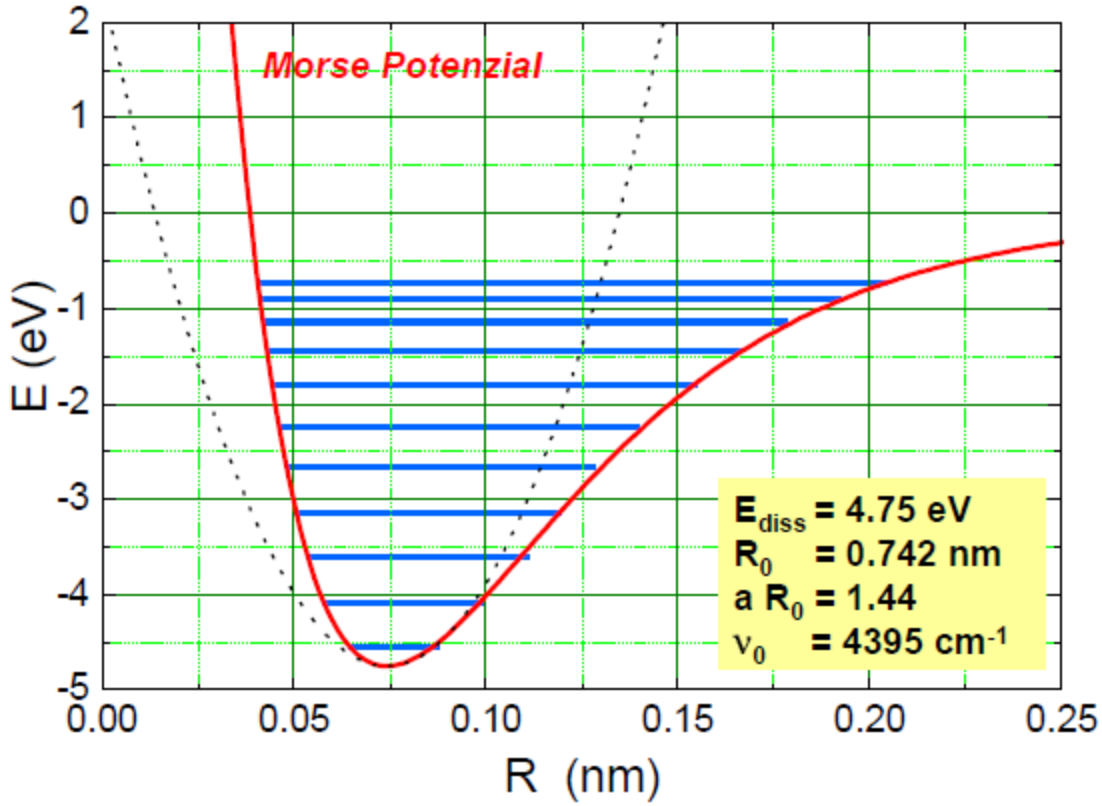
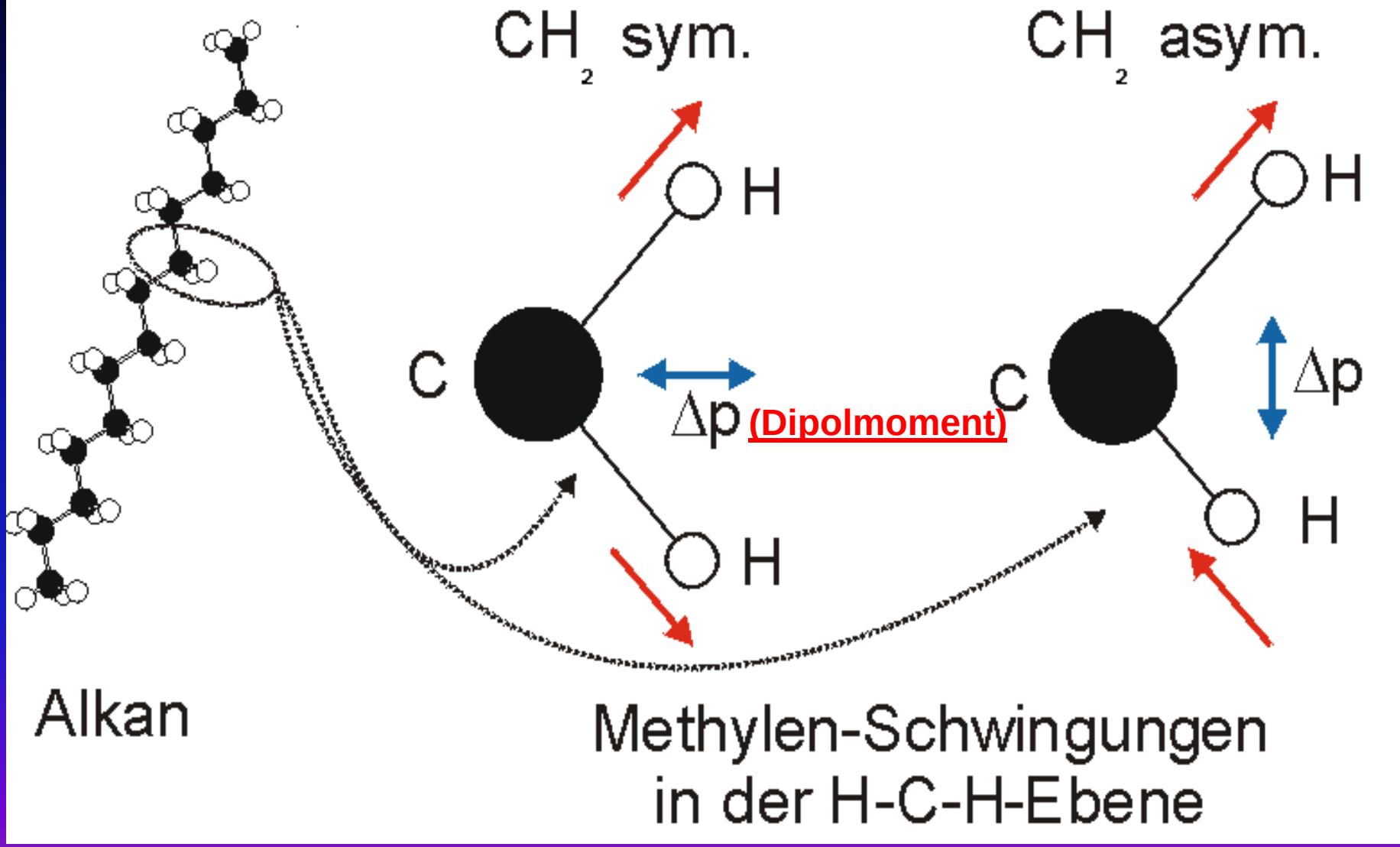
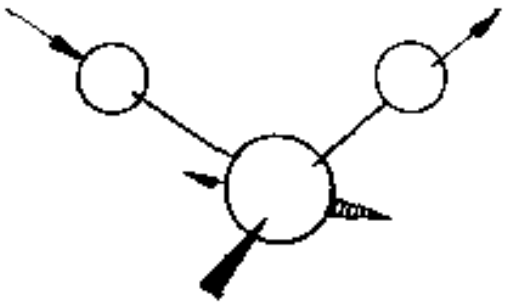


Abbildung 9.17: Das Morse Potenzial. Die angegebenen Parameter entsprechen dem Wasserstoffmolekül. Die parabolische Näherung des Potenzials nach (9.5.21) ist ebenfalls gestrichelt gezeigt. Die Schwingungsniveaus nach (9.5.22) sind als horizontale Linien angedeutet. Für größere ν variiert der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Niveaus in Folge der Anharmonizität des Morse Potenzials. Die Dissoziationsenergie stimmt wegen der immer präsenten Nullpunktsfluktuationen nicht mit der Tiefe E_{diss} des Potenzialtopfs überein.

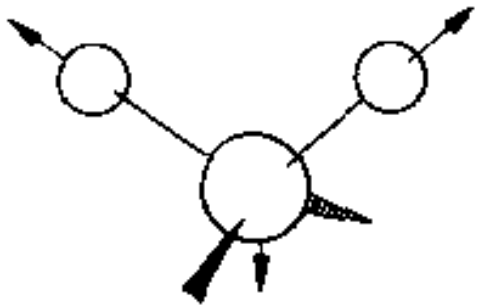
Schwingungsarten



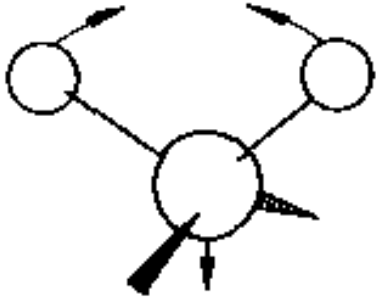
Schwingungsarten



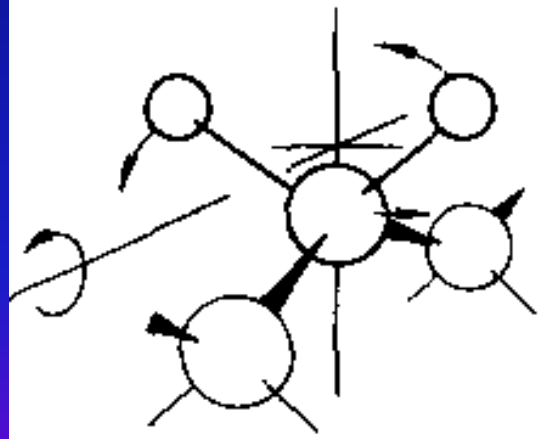
a) ν_{as} 2930 cm^{-1}



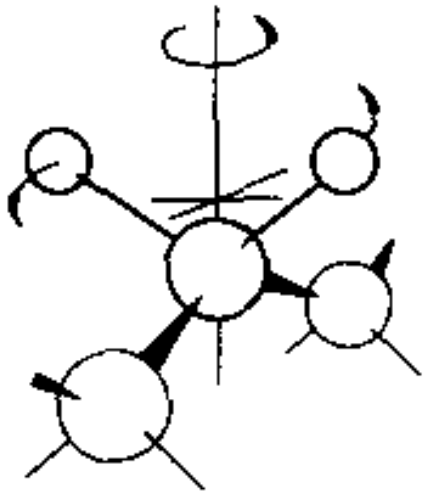
b) ν_{s} 2850 cm^{-1}



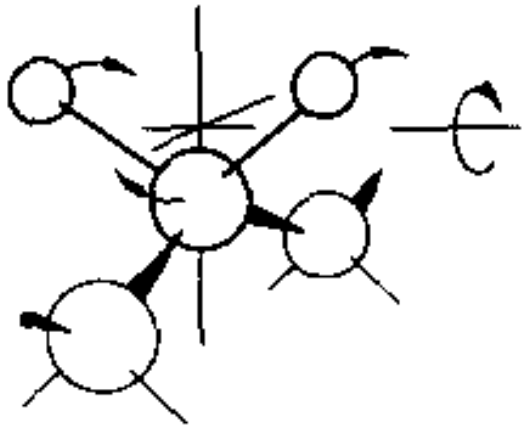
c) δ_{s} 1470 cm^{-1}



a) rocking: 720 cm^{-1}

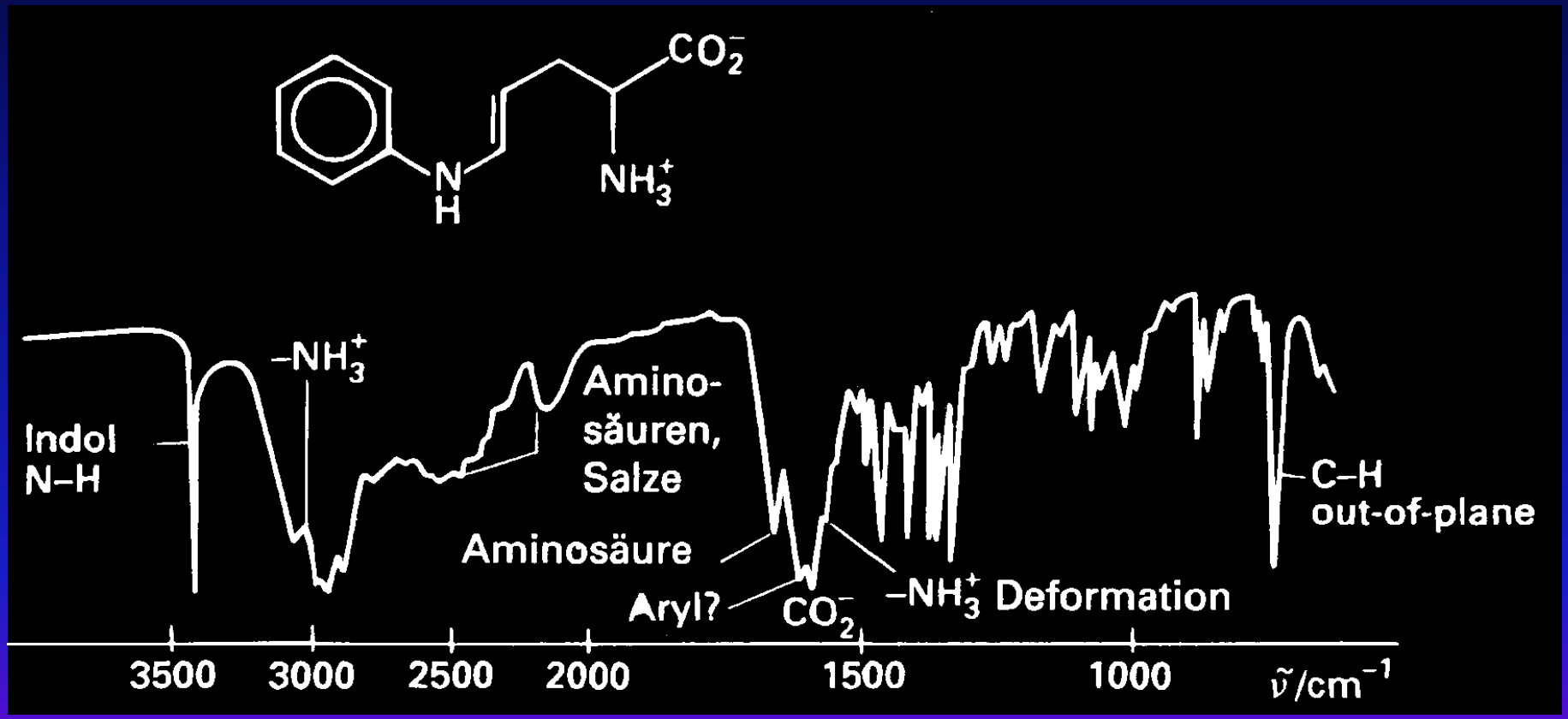


b) twisting: ≈ 1 300 cm^{-1}



c) wagging: 1 305 cm^{-1}

Beispiel IR Spektrum

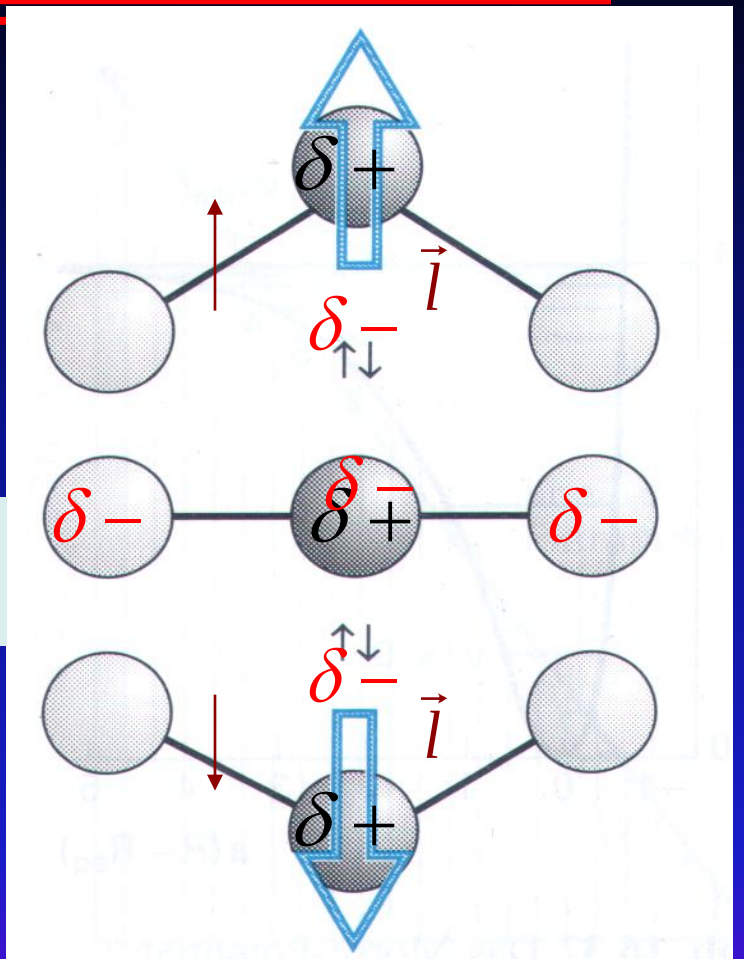


IR- vs Raman-Absorption

Ein oszillierender Dipol entsteht, wenn sich bei der Schwingung die Ladungs-schwerpunkte relativ zueinander bewegen.

Oszillierender Dipol!

- **Dipolmoment**
- **Kein Dipolmoment**
- **Dipolmoment**



IR Absorption nur wenn Frequenz des Lichts übereinstimmt mit Energie um Dipol anzuregen. Moleküle mit Dipol sind IR-aktiv. Wenn polarisierbar, dann Raman-aktiv

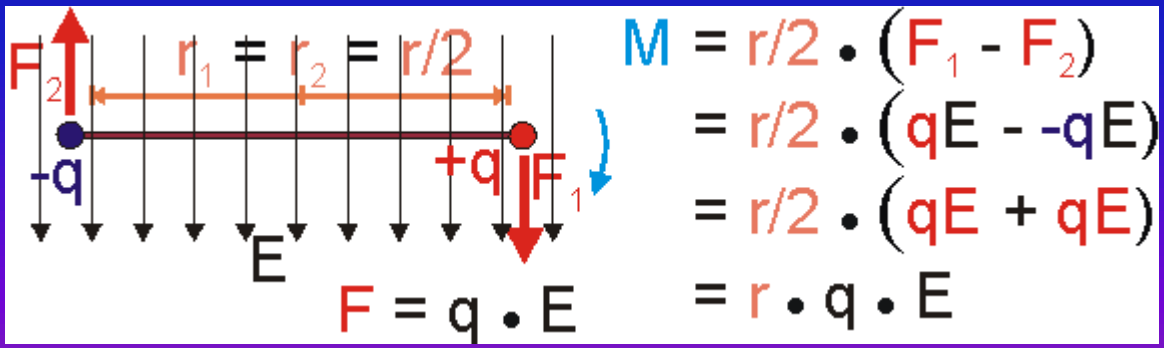
$$\vec{p} = q \cdot \vec{l}$$

Rotations-Schwingungspektroskopie

Wenn ein Molekül einen Schwingungsübergang durchführt, ist dies normalerweise auch mit einem Rotationsübergang verbunden.

Grund: Durch die Anregung eines höheren Schwingungszustandes verändern sich die Bindungslängen im Molekül und damit sein Trägheitsmoment, welches wiederum Einfluss auf die Rotation des Moleküls nimmt (Drehimpulserhaltung-> $J_1\omega_1 = J_2\omega_2$ -> $E_2/E_1 = J_2\omega_2^2 / J_1\omega_1^2 = \omega_2/\omega_1$)

Schwingungsübergang bedeutet Änderung des Dipols d.h. Änderung des Drehmoments M=rxp=rqE.

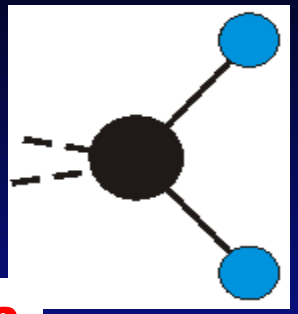


Übergangsdipolmoment (Transient Dipol Moment (TDM))



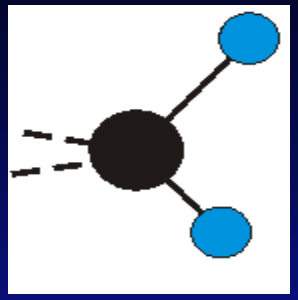
CO_2

kein statisches Dipolmoment



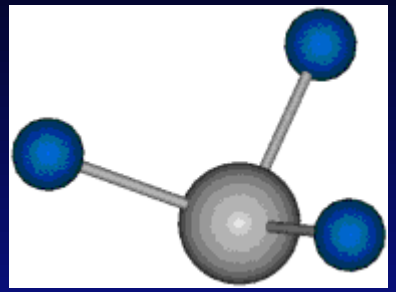
CH_2

Symm. Streckschwingung mit stat. Dipolmoment



CH_2

Asymm. Streckschwingung mit stat. Dipolmoment

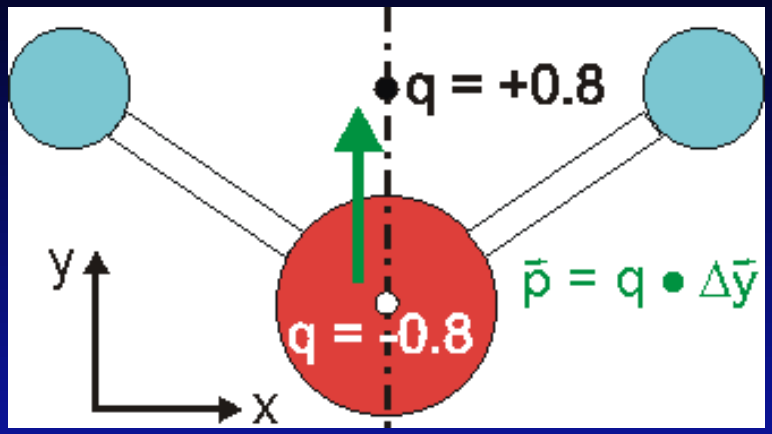


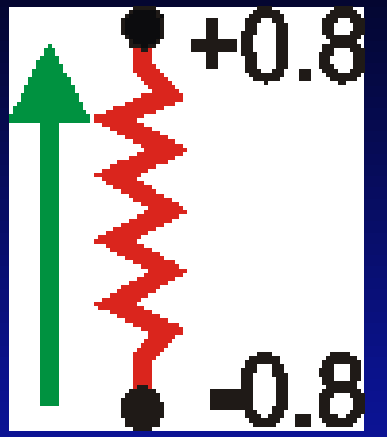
CH_3

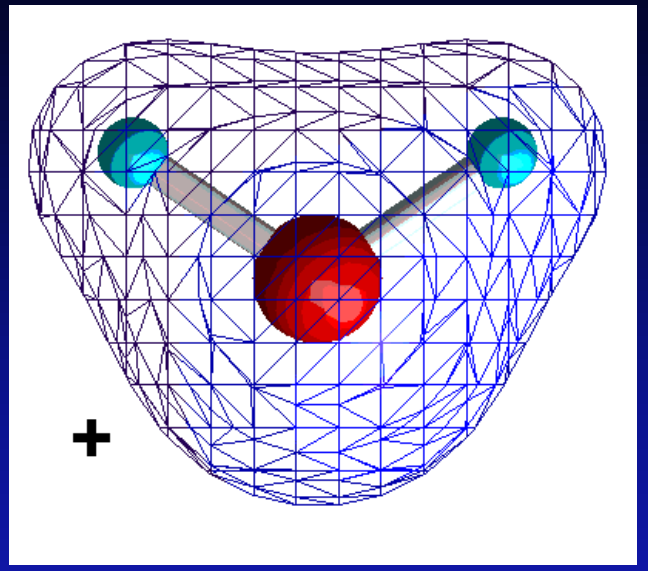
Symm. Streckschwingung mit stat. Dipolmoment

Moleküle, die einen Dipolmoment besitzen lassen sich - wie oben gezeigt - per IR-Strahlung zu Schwingungen anregen. Voraussetzung für die Möglichkeit der IR-Anregung eines Schwingungsübergangs (Anregung in einen anderen Schwingungszustand) in einem Molekül ist aber nicht unbedingt das anfängliche Vorhandensein eines Dipolmoments. Es reicht völlig, wenn sich durch die Schwingungsanregung das Dipolmoment ändert. Die Erzeugung eines Übergangsdipolmoments erzeugt einen virtuellen Zustand, die durch Raman-Strahlung in einen niedrigeren Zustand übergehen kann -> Ramanspektroskopie mit Laser EINER Wellenlänge!

IR-Absorption

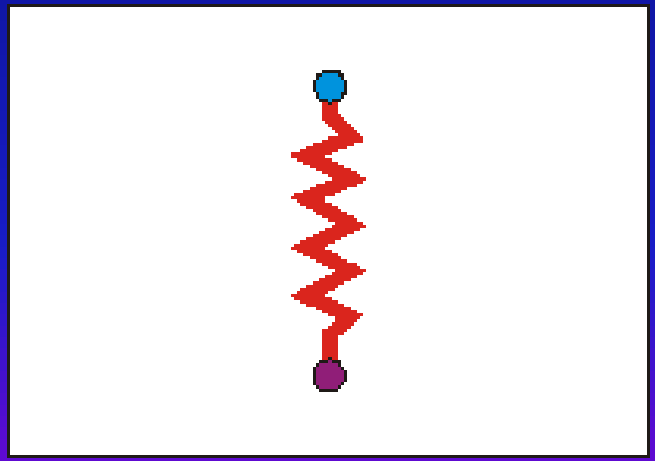






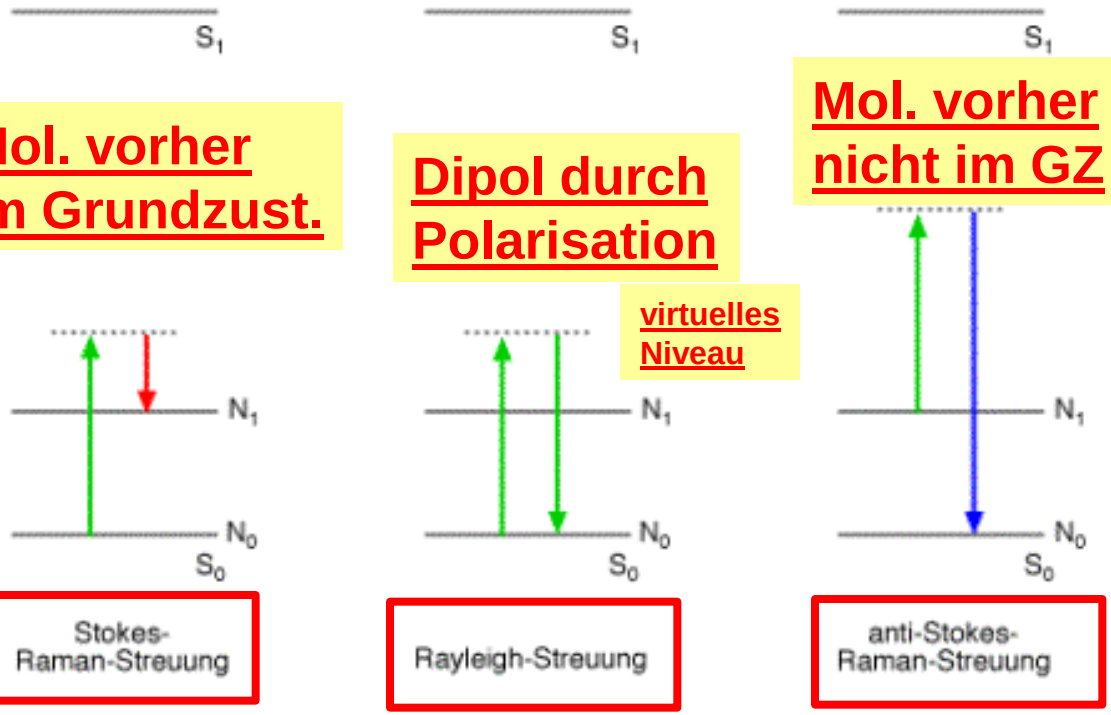
Wirkt ein elektrisches (oder optisches, d.h. elektromagnetisches) Feld E auf den "feder-verbundenen Dipol" des Wassers ein, so beginnt dieses zu rotieren und in sich (in der Bindungslänge) zu schwingen. Das Molekül nimmt Rotations- und Schwingungsenergie auf, die dem anregenden elektromagnetischen Feld entstammt.

Induzierte Dipolmomente P sind die Hauptursache von RAYLEIGH- und RAMAN Streuung, die durch die Polarisierbarkeit α (=Deformations-vermögen) der Moleküle entstehen ($P=\alpha E$)



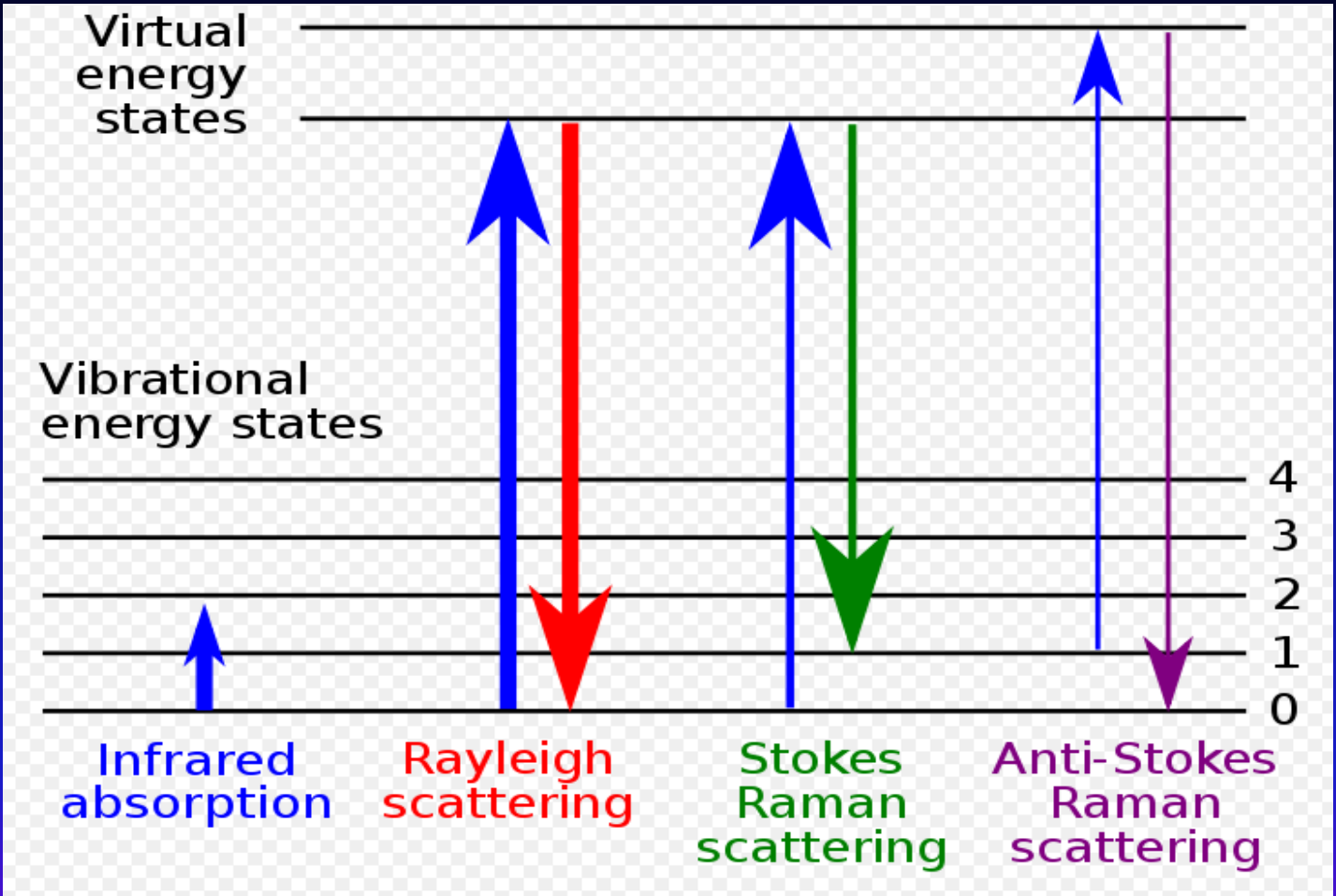
Raman-Streuung

Bestrahlt man Moleküle mit monochromatischem Licht, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Nach Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle zusätzliche Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Die letzteren Linien nennt man Raman-Linien. Sie sind nach dem indischen Physiker Chandrasekhara Venkata Raman benannt, der im Jahr 1928 als erster über die experimentelle Entdeckung dieser Linien berichtete.



Raman Spektroskopie sehr hilfreich bei Identifizierung von Kohlenwasserstoff-Verbindungen -> Umweltverschmutzung feststellen durch Laser auf Schornstein zu richten!

IR und Raman Spektroskopie



Energieniveaus bei Raman Streuung.Die Liniendicke ist proportional zur Intensität.

Raman spectroscopy (Wiki)

Raman spectroscopy is a spectroscopic technique used to study vibrational, rotational, and other low-frequency modes in a system. It relies on inelastic scattering, or Raman scattering, of monochromatic light, usually from a laser in the visible, near infrared, or near ultraviolet range. The laser light interacts with phonons or other excitations in the system, resulting in the energy of the laser photons being shifted up or down. The shift in energy gives information about the phonon modes in the system. Infrared spectroscopy yields similar, but complementary, information.

Typically, a sample is illuminated with a laser beam. Light from the illuminated spot is collected with a lens and sent through a monochromator. Wavelengths close to the laser line, due to elastic Rayleigh scattering, are filtered out while the rest of the collected light is dispersed onto a detector.The main difficulty of Raman spectroscopy is separating the weak inelastically scattered light from the intense Rayleigh scattered laser light

Applications (Wiki)

Raman spectroscopy is commonly used in chemistry, since vibrational information is specific to the chemical bonds and symmetry of molecules. Therefore, it provides a fingerprint by which the molecule can be identified. The fingerprint region of organic molecules is in the (wavenumber) range 500–2000 cm^{-1}.

Raman gas analyzers have many practical applications. For instance, they are used in medicine for real-time monitoring of anaesthetic and respiratory gas mixtures during surgery.

The spontaneous Raman signal gives information on the population of a given phonon mode in the ratio between the Stokes (downshifted) intensity and anti-Stokes (upshifted) intensity. It is used to characte-rize materials, measure temperature, and find the crystallo-graphic orientation of a sample. In addition, Raman spectroscopy can be used to observe other low frequency excitations of the solid, such as plasmons, magnons, and superconducting gap excitations.

The polarization of the Raman scattered light with respect to the crystal and the polarization of the laser light can be used to find the orientation of the crystal, if the crystal structure is known.

History (Wiki)

Although the inelastic scattering of light was predicted by Adolf Smekal in 1923, it is not until 1928 that it was observed in practice. The Raman effect was named after one of its discoverers, the Indian scientist Sir C. V. Raman, who observed the effect by means of sunlight (1928, together with K. S. Krishnan). Raman won the Nobel Prize in Physics in 1930 for this discovery accomplished using sunlight, a narrow band photographic filter to create monochromatic light and a "crossed" filter to block this monochromatic light. He found that light of changed frequency passed through the "crossed" filter.

Systematic studying the theory of the Raman effect was done by the Czechoslovak physicist George Placzek between 1930 and 1934. The mercury arc became the principal light source, first with photographic detection and then with spectrophotometric detection. At the present time, lasers are used as light sources.

Spezielle Auswahlregeln

Mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödingergleichung erhält man außerdem spezielle Auswahlregeln für die Schwingungsübergänge. Diese lauten:

Für den harmonischen Oszillator:

$$\Delta v = \pm 1$$

Das bedeutet, dass nur Schwingungsübergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erlaubt sind.

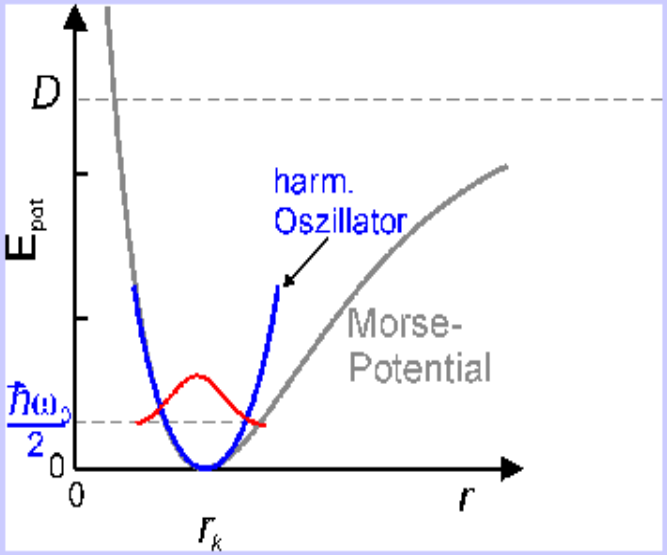
Für den anharmonischen Oszillator:

$$\Delta v = \pm 1, 2, 3, \ldots$$

Hier sind auch Übergänge in entferntere Niveaus, sogenannte Oberschwingungen, erlaubt, allerdings nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs mit zunehmender Entfernung der Niveaus ab.

Zusammenfassung Schwingungen

Atome können um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Nähere Morse-Potential ← durch harmonischen Oszillator an (vgl. ←).



Der quantenmechanische Oszillator← bestimmt die Schwingungsniveaus:

$$E_n = (n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega_0$$

Die Dissoziationsenergie muss um die Nullpunktsenergie korrigiert werden:

$$D_e = D - \tfrac{1}{2}\hbar\omega_0$$

Für Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$ gilt

$$\Delta E = \hbar\omega_0$$

Beispiele sind

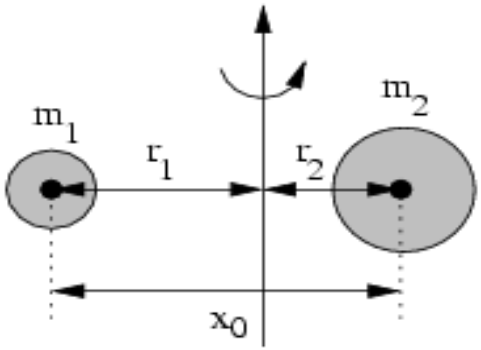
	$\hbar\omega_0$ (eV)
H_2	0,543
O_2	0,194
CO	0,268

Für Vibrationsspektren gilt:

- Übergänge liegen im Infraroten.
- Auswahlregel für elektrische Übergänge: $\Delta n = \pm 1$
- Elektrische Übergänge gibt es nur wenn ein Dipolmoment vorhanden ist
- Also keine reinen Vibrationsspektren bei homonuklearen Molekülen.
  denn dann symmetrische Ladungsverteilung

Molekülare Rotation

Energie eines **klassischen starren Rotators** mit Rotationsfrequenz ω, Trägheitsmoment J und Drehimpuls $L = J\omega$



$$E_R = \frac{1}{2}J\omega^2 = \frac{L^2}{2J} = \frac{L^2}{2\mu x_0^2}$$

dabei $\quad J = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu x_0^2$

mit $\quad \mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ $\quad$ wie früher

Erinnere bei Atomen: Gesamtmasse im nahezu punktförmigen Kern konzentriert

Freier Rotator in der Quantenmechanik: direkte Übernahme der Resultate zum Ein-Elektron-System (4.3.2) für $\vec{L}^2$ und ψ_{lm}

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

Eigenwerte des Drehimpulses; $\quad l = 1, 2, \ldots$

$$\psi_{lm} = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

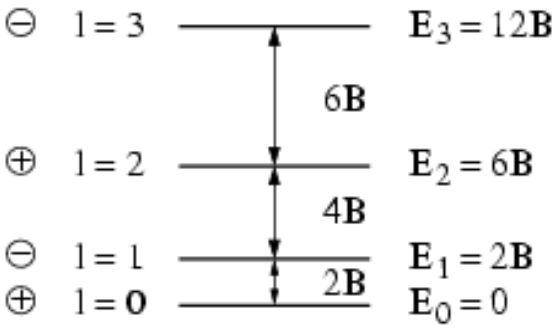
Eigenfunktionen der Rotation

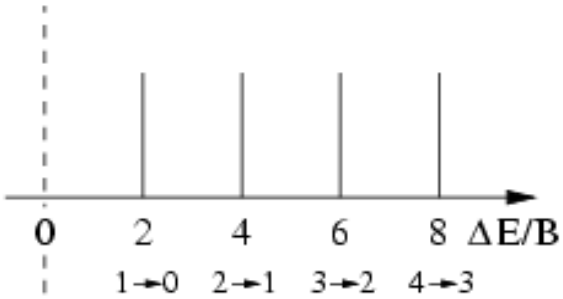
$$\Rightarrow \quad E_R = \frac{\hbar^2}{2\mu x_0^2} l(l+1)$$

Eigenwerte der Rotationsenergie (aus $\quad E_R = L^2/(2\mu r_0^2)$)

Molekülare Rotation

Illustration des Termschemas der Rotation (Abkürzung $B = \hbar^2/2\mu x_0^2$)



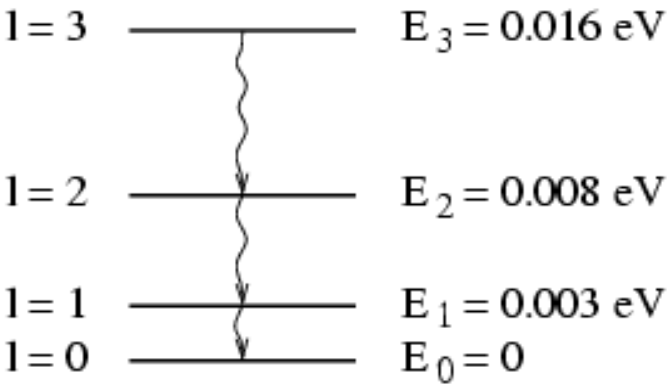


Termenergien ~ quadratisch mit l zunehmend

Termdifferenzen (Übergangsenergien) linear mit l zunehmend

1. Beispiel: **HCl-Molekül**

Permanentes Dipolmoment (s. 4.4.2) ⇒ alle Rotationszustände sind realisiert



$$B = \frac{\hbar^2}{2J} = \frac{\hbar^2}{2\mu x_0^2} \approx 1.3 \cdot 10^{-3}\ \text{eV}$$

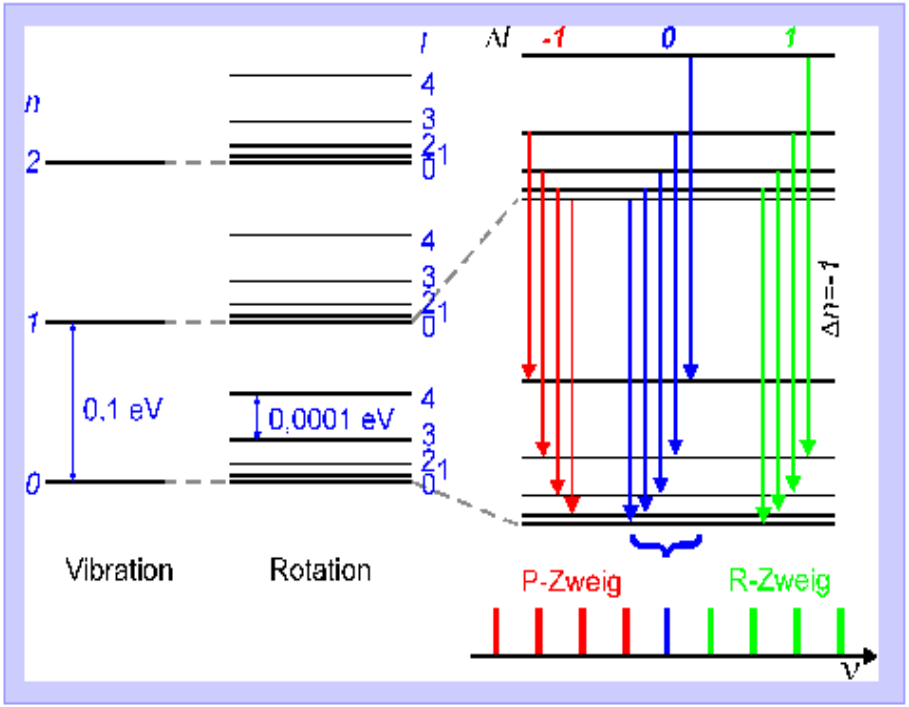
Übergänge mit *Auswahlregel* $\Delta l = \pm 1$ zwischen benachbarten Zuständen (wie im H-Atom); Emission oder Absorption *elektrischer Dipolstrahlung*, dabei Änderung der Parität der Wellenfunktion (wie im H-Atom und bei der Vibration)

Rotation-und Vibrationsspektren

Rotations- und Vibrations-Spektren treten gemeinsam auf:

$$E = (n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

Sie sind aber wegen $E_n/E_{rot} \approx 1000$ spektral getrennt.



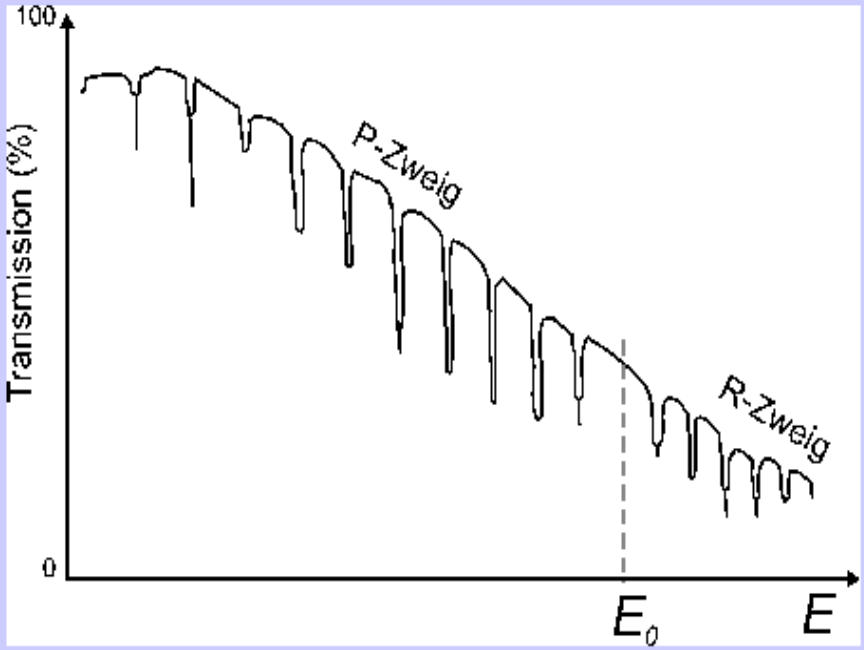
Zu jedem Vibartionsübergang gehört eine Rotationsbande

$$E = \hbar\omega_0 + 2Bc(l+1)$$

mit

- R-Zweig für $\Delta l = +1$
- PZweig für $\Delta l = -1$

Transmissionsspektrum von Vibrations-Rotations-Übergängen in HCL.



Elektronische Übergänge

Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Molekülorbits.

- Atomabstand ändert sich
- Trägheitsmoment ändert sich
- Vibrationsenergie $\hbar\omega_0$ ändert sich

Energie Niveaus insgesamt:

$$E = E_e + (n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

Für die Übergänge gilt:

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_n + \Delta E_{rot}$$

mit:

$$\Delta E_n = (n_2+\tfrac{1}{2})\hbar\omega_2 - (n_1+\tfrac{1}{2})\hbar\omega_1$$

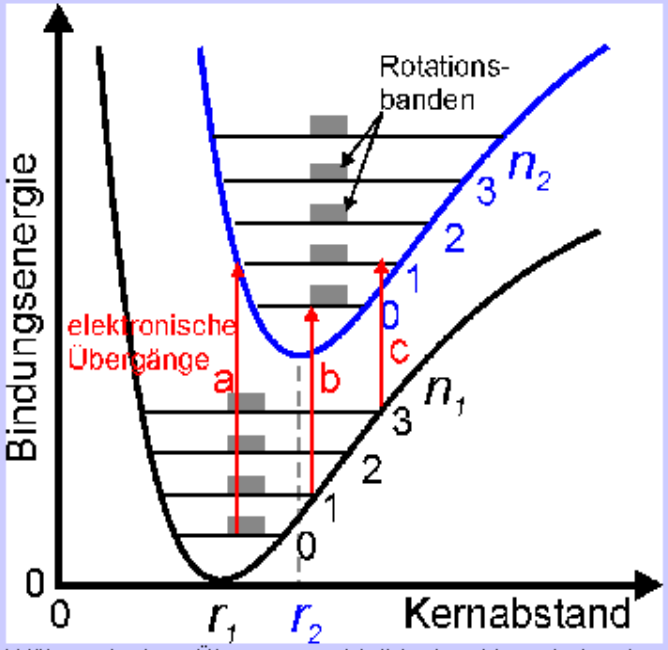
$$\Delta E_{rot} = \frac{\hbar}{2I_2}l_2(l_2+1) - \frac{\hbar}{2I_1}l_1(l_1+1)$$

Jeder Übergang ist folge von Banden bestimmt durch $n_a \rightarrow n_b$ und allen $l_a \rightarrow l_b$.

Auswahlregeln:

- $\Delta l = 0, \pm 1$
- $\Delta s = 0$
- Δv nach Franck-Condon-Prinzip

Übergang zwischen elektronischen Zuständen nach Franck-Condon-Prinzip



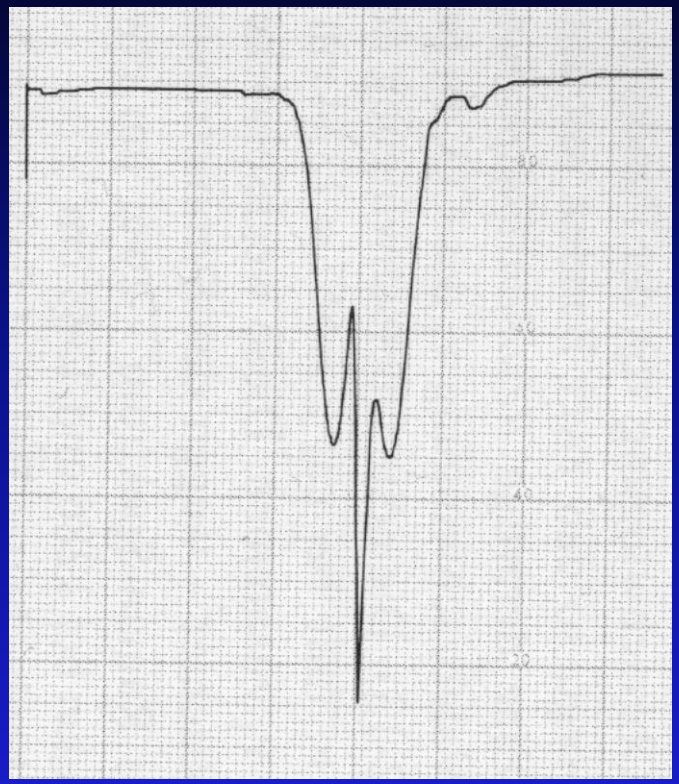
Während des Übergangs bleibt der Kernabstand unverändert. Die größte Übergangswahrscheinlichkeit findet man in den klassischen Umkehrpunkten (a) der Elektronen, außer bei den Schwingungsgrundzuständen, dort erfolgen Übergänge aus der Mitte (b,c).

Spektren

Scharf hervortretende Linien treten nur bei Spektroskopie in der Gasphase auf.
In kondensierten Phasen sind die Linien teilweise bis stark verschwommen.

Grund: Kondensierte Phasen behindern die Rotation des Moleküls

Spektren von Benzol

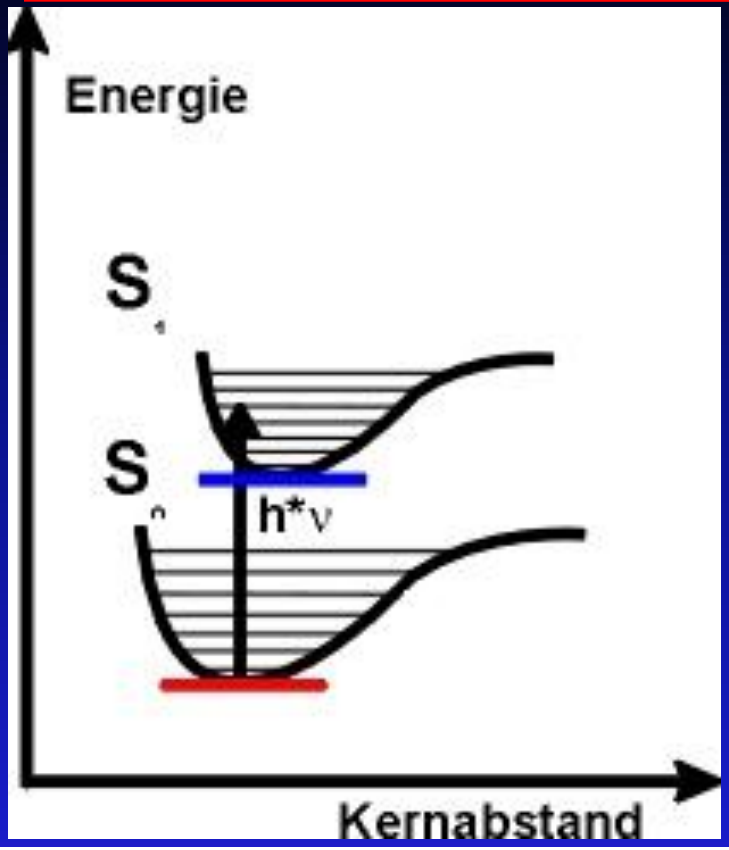


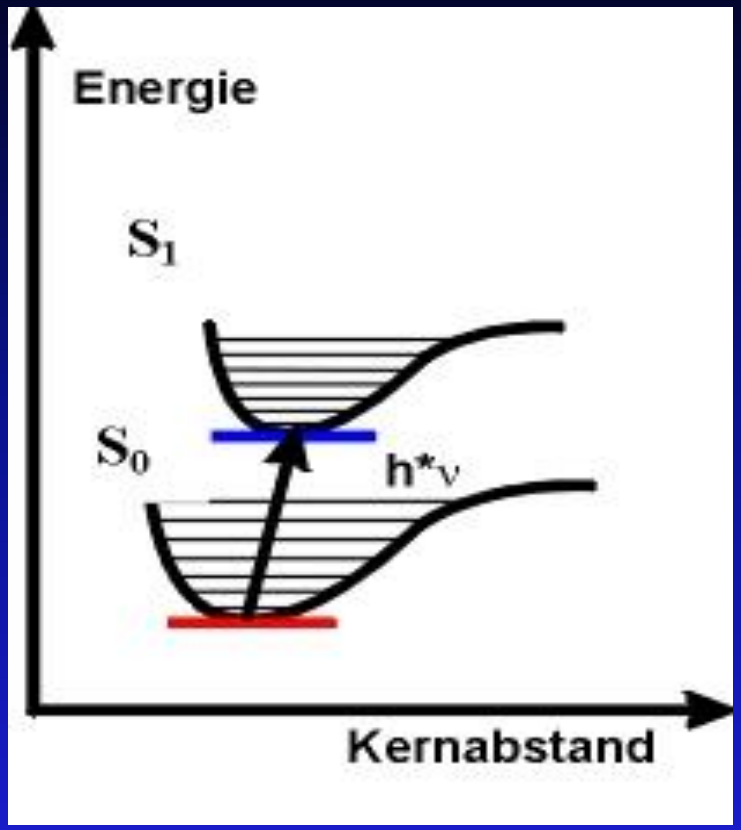
Im gasförmigen Zustand



Im flüssigen Zustand

Franck-Condon-Prinzip





Nach dem Frank-Condon-Prinzip ändert sich der Kernabstand während der Anregung nicht (“träge” Kernmasse). Daher muß diese Anregung zwangsläufig zu einem höheren Energiezustand des ersten angeregten Zustands führen. Der direkte Übergang in das niedrigste Niveau (Abbildung rechts) ist verboten.

Elektronische Übergänge

Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Molekülorbits.

- Atomabstand ändert sich
- Trägheitsmoment ändert sich
- Vibrationsenergie $\hbar\omega_0$ ändert sich

Energie Niveaus insgesamt:

$$E = E_e + (n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

Für die Übergänge gilt:

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_n + \Delta E_{rot}$$

mit:

$$\Delta E_n = (n_2+\tfrac{1}{2})\hbar\omega_2 - (n_1+\tfrac{1}{2})\hbar\omega_1$$

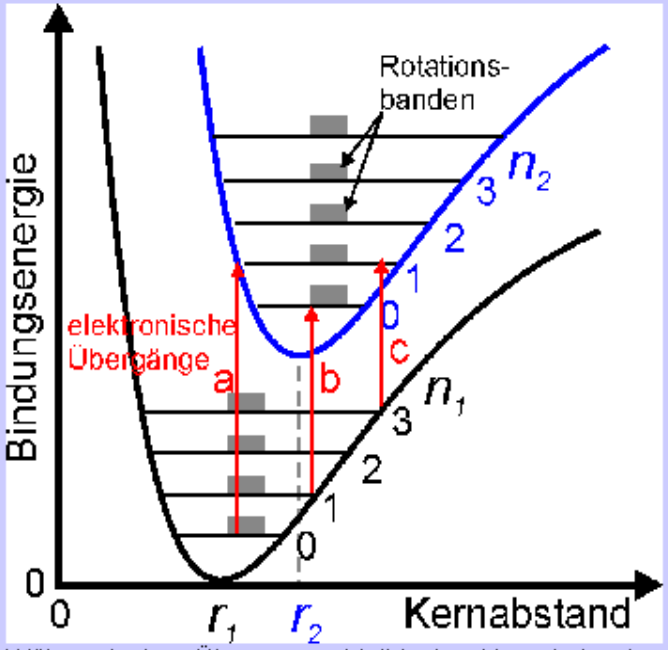
$$\Delta E_{rot} = \frac{\hbar}{2I_2}l_2(l_2+1) - \frac{\hbar}{2I_1}l_1(l_1+1)$$

Jeder Übergang ist folge von Banden bestimmt durch $n_a \rightarrow n_b$ und allen $l_a \rightarrow l_b$.

Auswahlregeln:

- $\Delta l = 0, \pm 1$
- $\Delta s = 0$
- Δv nach Franck-Condon-Prinzip

Übergang zwischen elektronischen Zuständen nach Franck-Condon-Prinzip



Während des Übergangs bleibt der Kernabstand unverändert. Die größte Übergangswahrscheinlichkeit findet man in den klassischen Umkehrpunkten (a) der Elektronen, außer bei den Schwingungsgrundzuständen, dort erfolgen Übergänge aus der Mitte (b,c).

Zum Mitnehmen

Moleküle: Rotation und Schwingungen quantisiert und charakteristisch für jedes Molekül

Vibrations-Übergänge im Infrarotbereich

Rotations-Übergänge im Mikrowellenbereich

Jedoch Drehimpulserhaltung bevorzugt gleichzeitige Änderung von Vibrations-und Rotationsniveau

Raman-Absorption durch induzierte Dipole

IR-Absorption durch permanente Dipole