

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

0.1 Folienzusammenfassung

0.1.1 Vorlesung: Einführung

Was sind Atome, was sind Elementarteilchen. Eigenschaften der Quantentheorie. De-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = h/p$$

Atome kann man nicht sehen (Wellenlänge, bei Röntgen keine Linsen). Berechnung der Stoffmenge. Avogadrozahl.

TODO:

0.1.2 Vorlesung: Experimentelle Grundlagen der Atomphysik

Atomgröße 1. Abschätzung über Dichte und Avogadrokonstante

TODO:

2. Laue / Bragg / Debye-Scherrer Braggsches Drehkristallverfahren: monochromatisches Licht strahlt auf Einkristall. Braggbedingung führt zu Maxima bei bestimmten Winkeln (deshalb wird gedreht. θ variieren.)

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Laue: polychromatischer Röntgenstrahl bestrahlt Kristall. Man erhält schneller mehr Ergebnisse, die man jedoch auch auseinanderhalten muss (λ variieren). Debye-Scherrer-Verfahren: Statt Einkristall jetzt Pulver, bei dem schon alle möglichen Orientierungen vorkommen. Deshalb bilden sich Kegel (θ variieren)

3. Thomson Massenspektroskopie: Magnetfeld und elektrisches Feld wirken beide nach unten auf Strahl. Parabelposition ist unabhängig von v .

Elektronen Strahlen Elektronenstrahlen sind viel leichter als Ionenstrahlen. **Thompson** Ablenkung von Elektronenstrahl im Magnetfeld und im elektrischen Feld. Bestimmung von e/m . **Millikan** Zerstäubte Öltröpfchen im elektrischen Feld steigen aufgrund Gravitation nach unten und aufgrund E-Feld nach oben -> bei Stillstand heben sich Kräfte gerade auf. Bestimmung der Ladungsquantelung. Bestimmung von e .

Aufbau Lenard Elektronen haben Reichweite von einigen cm in Luft. Können Al-Folie durchdringen. **Rutherford** Goldfolie mit α -Teilchen beschossen und Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Winkels gemessen -> kleiner Kern mit großer Masse. Coulombkraft des Kernes mit Ladung Ze führt zu Abhängigkeit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{\sin^4 \theta/2}$$

TODO: Herleitung aus Haken Wolf

Anormale R-Streuung durch Berührung des Kernes -> Kernpotential -> Abschätzung des Kernradius.

0.1.3 Vorlesung: Photonen I

Wellen- und Teilchencharakter des Lichtes. Wellencharakter bewiesen durch Interferenzen (Huygens, Young). Teilchencharakter durch

Photoeffekt Hertz, Lenard, Millikan, Einstein: Bestrahlung von (Alkali)Metallplatte durch Licht. Übertragung der Gesamtenergie $h\nu$ des Photons auf ein gebundenes Elektron lässt Elektron frei. Anzahl prop. zur Intensität. Nutzung in Photomultiplier, Photodioden.

Thompson-Streuung kleine Energie des Photons gegenüber Elektron. Elektron kaum gebunden / frei. Frequenz ändert sich nicht. Freie Schwingung der Elektronen.

Rayleigh-Streuung Bei größeren Energien im Bereich der Bindungsenergie erzwungene Schwingung der Elektronen (geht also nur bei gebundenen Elektronen). Die abgestrahlte Welle hat die selbe Frequenz wie die eingestrahlte.

Compton-Streuung Noch größere Energien und wieder freies Elektron (oder angenommen frei, da Energie groß genug). Impulsübertrag von Photon an Elektron. Stoßprozess. Verschiebung mit

$$\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta) \quad \lambda_c = h/m_e c$$

Paarbildung sehr große Energien. Photon erzeugt Positron und Elektron. Energie->Masse.

0.1.4 Vorlesung: Photonen II

Photonen zeigen sogar Gravitationseinflüsse (Experiment von Pound und Repka, Messung nur möglich über Mößbauer Effekt - Aussendung von durch Dopplereffekt modulierten Gammastrahlen; Messung einer Rotverschiebung).

Plank'sche Strahlungsformel Erklärbar nur durch Annahme der Lichtquantelung. Nach Einstein. Energiedichte in schwarzem Körper:

$$E = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

0.1.5 Vorlesung: Materiewellen - Elektronen

Auch Elektronen / Neutronen können Interferenzerscheinungen zeigen. Mikroskope:

Elektronenmikroskop über de-Broglie-Wellenlänge und hohe Spannungen. Heizt aber Probe auf! Elektronenkanone erzeugt Elektronenstrahl und beschleunigt ihn. Linsensystem durch magnetoelektrische Linsen. Detektoren empfangen die Signale. Rasterelektronenmikroskop (REM): Abrasterung des Bildes und synchrones Aufnehmen von Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen.

Rastertunnelmikroskop . Tunnelstrom abhängig von Entfernung. Regelung der Höhe bis konstanter Tunnelstrom -> Oberflächentopografie. Systematische Abrasterung durch Sonde.

Feldemissionsmikroskopie Bei der FEM wird eine ultra dünne Spitze (meist Wolfram) in kleiner Entfernung über das zu untersuchende Material gehalten. Durch einen Potentialunterschied werden die Elektronen aus der Nadel herausgelöst und zum

Material hin beschleunigt. Dies gibt Rückschluss darüber, wo sich welche Atome auf dem Material befinden (da die Energieverteilung nicht homogen ist).

Teilchen sind lokalisierte Wellenpakete (Überlagerung unendlich vieler Wellen). Ihre Gruppengeschwindigkeit ist die Teilchengeschwindigkeit. Unschärferelation.

0.1.6 Vorlesung: QM I

Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\right) \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

Messung. Operatoren.

0.1.7 Vorlesung: QM II

Rechteckpotential. Nullpunktsenergie.

0.1.8 Vorlesung: Wasserstoffatom (klassisch)

Frank-Hertz-Versuch beweist Quantelung der Anregungsenergie bei Atomen.

Spektren des Wasserstoffatoms Durch Springen auf Niveaus. Beweist ebenfalls Quantelung.

Bohrsche Bahnen Quantisierte Bahnen der Elektronen um Atom durch Drehimpulsquantelung mit Energie

$$E = -Rhc \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{\mu e^4 c}{8\varepsilon_0^2 h} \frac{Z^2}{n^2}$$

Gleichsetzung von Coulombkraft und Zentripedalkraft. Nur spezielle Bahnen. Problem: Strahlende Elektronen müssten eigentlich nichtstabile Bahnen besitzen!

Sommerfeldsche Erweiterung Einführung von elliptischen Bahnen und zweiter Quantenzahl. Verschiedene Bahnen erfahren andere relativistische Massenänderungen.

Einheitenumrechnung Aus der Wellenlänge λ ergibt sich die Wellenzahl

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$$

und die Energie nach

$$E = h\nu = \hbar\omega = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$

0.1.9 Vorlesung: QM III, Drehimpuls

Schrödingergleichung für harmonischen Oszillator, Drehimpuls in der Quantenmechanik

0.1.10 Vorlesung: Wasserstoffatom (QM) I

Lösung der Schrödingergleichung ist ein Produktansatz aus einer r -Abhängigkeit und der Drehimpulslösung. Das bedeutet, jedem Zustand lässt sich ein l (Drehimpuls), ein m (Drehimpuls in z -Richtung) und ein n (Energie) zuordnen. Jede Energie ist n^2 fach entartet. l geht von 0 bis $n - 1$. m von $-l$ bis l .

0.1.11 Vorlesung: Wasserstoffatom (QM) II

Nomenklatur der l -Zustände. Lösung der Radialabhängigkeit in Laguerre-Polynome. Übergänge unterliegen den Auswahlregeln ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$).

Alkali-Atome: Aufhebung der l -Entartung durch verschiedene Erfahrung des Kernpotentials. Kleinere l erfahren größere Bindungsenergie (kleinere Radien).

0.1.12 Vorlesung: Spin-Bahn-Kopplung I

Bahndrehimpuls Elektronen besitzen Bahndrehimpuls welcher zu einem Strom und damit zu einem Magnetfeld führt. Magnetisches Moment ist

$$\vec{\mu}_l = -g_l \frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

mit $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ und $g_l = 1$. Die potentielle Energie in einem Magnetfeld ist dann gegeben durch

$$E_{pot} = -\vec{\mu}_l \vec{B}$$

Wählen wir das B -Feld in z -Richtung so ist dies

$$= \frac{e\hbar}{2m_e} m B$$

mit der magnetischen Quantenzahl m welche den Drehimpuls in z -Richtung angibt. Als Einheit wählt man meistens das Bohrsche Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad E_{n,l,m} = E(n) + g_l \mu_B m B \quad \mu_l = -g_l \mu_B \vec{L}/\hbar \quad \Delta E = \delta m_l g_l \mu_B B$$

Die Entartung der m -Zustände wird aufgehoben (Aufspaltung nach m_l) $\rightarrow$ normaler Zeeman-Effekt (kein Spin berücksichtigt).

Spin Analog zum Bahndrehimpuls L gibt es einen Spin S . Es ist $s = 1/2$ und damit

$$|S| = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \sqrt{3/4} \quad S_z = m_s \hbar = \pm \hbar/2$$

Stern-Gerlach-Versuch zeigte dies durch Ablenkung von Ag-Atomen im inhomogenen Magnetfeld. Elektronen sind Fermionen (halbzahliger Spin). Bosonen haben ganzzahligen Spin. Wieder gibt es einen magnetischen Moment

$$\mu_s = -g_s \mu_B \vec{S}/\hbar \quad g_s \approx 2 \quad \Delta E = \delta m_s g_s \mu_B B$$

Die Abweichung entsteht durch das eigene Strahlungsfeld des Elektrons.

Spin und Bahndrehimpuls bilden zusammen den Gesamtdrehimpuls, wieder einen magnetischen Moment, eine Quantenzahl j und eine magnetische Quantenzahl m_j (welche die z -Komponente angibt) mit

$$-j \leq m_j \leq j$$

0.1.13 Vorlesung: Spin-Bahn-Kopplung II

Einstein-de-Haas-Experiment weist die Drehimpulseigenschaft des Spins nach. Ferromagnetischer Zylinder wird durch Spule magnetisiert. Spins richten sich aus. Da es aber Drehimpulserhaltung geben muss, fängt der Zylinder an sich zu drehen.

Magnetismus

Diamagnetismus Spins der Elektronen zeigen ein Feld, welches aufgrund des Pauliprinzip und der thermischen Bewegung nicht zu sehen ist. Erst ein äußeres Magnetfeld bringt das Feld zum Vorschein. Das Feld wird abgeschwächt.

Paramagnetismus Genauso, nur wird hier da Feld verstärkt. (UNTERSCHIED???)

Schwaches Magnetfeld Dann bilden S und L einen Gesamtdrehimpuls J . j ist immer positiv mit

$$j = |l + s| \dots |j - s|$$

Wieder ist

$$\mu_j = -g_j \mu_B \vec{J} / \hbar \quad \Delta E = \Delta m_j g_j \mu_B B$$

Diesmal mit

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Man schreibt

$$n^{2S+1} L_J$$

für einen Elektronenzustand.

Aufspaltung im Magnetfeld nach m_j heißt anormaler Zeemaneffekt. Jeder Zustand ist $2j + 1$ -fach entartet. Bei Übergängen muss sich l um eins ändern und m_l um maximal eins. Polarisation: bei $\delta m = \pm 1$ zirkulär.

0.1.14 Vorlesung: Spin-Bahn-Kopplung III, Atome in einem starken Magnetfeld

Feinstruktur Relativistische Korrekturen und Spin-Bahn-Kopplung des Elektronenspin an das Kernmagnetfeld führen zu Aufspaltung nach j . Zu jedem l gibt es zwei Möglichkeiten für j (außer für $l = 0$). Niveaus mit größerem j liegen energetisch höher. Bei Wasserstoffatom: Aufspaltung nach j . Alle Zustände mit gleichem j sind energiegelich. Relativistische Korrektur: Alles nach unten! Bei Alkali-Atomen: Aufspaltung nach j . Da auch Aufspaltung nach l ist nix energiegelich.

Paschen-Back Bei großen Magnetfeldern ist die Feinstruktur aufgehoben. Die Quantenzahl j verliert ihre Bedeutung. Es ist dann

$$\Delta E = (g_l \Delta m_l + g_s \Delta m_s) \mu_B B$$

Es wird nach l und s aufgespalten. Auswahlregeln: $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta m_s = 0$

0.1.15 Vorlesung: Lambshift

Paarbildung und Annihilation im Vakuum (Elektron bildet Photonen und absorbiert sie wieder) in Übereinstimmung mit der Heisenbergschen Unschärferelation führen zu einer Art "Zitterbewegung" des Elektrons um den Kern. Bahnen näher am Kern erfahren deshalb eine andere Kraft als andere Bahnen. Dies führt zur Aufhebung der Entartung nach j wie sie durch die Feinstruktur bestimmt ist. Niveaus mit gleichem j und n aber verschiedenem l fallen nicht mehr zusammen.

Lamb-Retherford-Experiment Durch thermische Dissoziation wird ein Wasserstoffstrahl erzeugt. Er wird durch Elektronenbeschuss vom Zustand $1^2S_{1/2}$ in den metastabilen Zustand $2^2S_{1/2}$ gehoben. Optische Übergänge zurück sind verboten. Dann wird durch einen Mikrowellenresonator angeregt. Auf einem nachfolgenden Wolframblech können die Atome ihre Energie wieder abgeben und ein Elektron Herausschießen. Diesen Strom kann man messen. Die Atome können jedoch auch durch optische Emission in den Grundzustand zurückgehen, wenn sie durch die Mikrowelle in einen p-Zustand angeregt wurden. Dies sieht man an einem abfallenden Strom. Lamb und Retherford fanden, dass sie nicht nur in den $2^2P_{3/2}$ -Zustand sondern auch in $2^2P_{1/2}$ anregen konnten.

Als Lamb-Verschiebung bezeichnet man die Entartung der beiden Energieniveaus $2p_{1/2}$ und $2s_{1/2}$ (das s -Niveau ist dabei höher!).

0.1.16 Vorlesung: Hyperfeinstruktur, Kernspinresonanz

Auch der Kern hat einen Spin I . Man führt eine neue Quantenzahl f ein mit

$$f = |j+i| \dots |j-i| \quad m_f = -f, \dots, f \quad |F| = \sqrt{f(f+1)}\hbar \quad F_z = m_f\hbar \quad \mu_i = g_i\mu_K\vec{I}/\hbar \quad \Delta E$$

Die Aufspaltung nach f nennt sich Hyperfeinstruktur. Es koppelt dabei der magnetische Kernmoment mit dem von den Elektronen der Atomhülle am Kernort erzeugten Magnetfeld. Für Wasserstoff ist $i = 1/2$.

Wieder kann ein schwaches Magnetfeld nach m_f aufspalten (anormaler Zeemaneffekt mit $\Delta E = \Delta m g_I \mu_K B$) und ein starkes getrennt nach m_I und m_j (Paschen-Back-Effekt).

Kernspinresonanz Spin-Flip-Übergänge zwischen Zeeman-Niveaus eines Kerns bei Bestrahlung durch elektromagnetische Wellen. Frequenzen bei NMR im Megaherzbereich

$$\Delta E = h\nu = g_i \mu_K B_0 = \gamma B_0$$

Konzentrationsmessung von Isotopen (z.B. in der Medizin). Einfluss von Temperatur, Bewegung usw. Spin-Flip-Übergänge zwischen Zeeman-Niveaus eines Elektrons bei Bestrahlung durch elektromagnetische Wellen. Frequenzen bei ESR im Gigaherzbereich

$$\Delta E = h\nu = g_s \mu_B B_0 = \gamma B_0$$

Untersuchung von paramagnetischen Zentren (Zustände von Elektronen).

0.1.17 Vorlesung: ESR und NMR

NMR Spektrometer (nuclear magnetic resonance) Probe im homogenen Magnetfeld. Wird mit hochfrequentem Magnetfeld bestrahlt. Man misst den Leistungsabfall am Empfänger bei Resonanz (dem Feld wird Energie entzogen).

ESR Spektrometer (electron paramagnetic resonance) Genauso, nur Wellen müssen durch Hohlleiter transportiert werden.

ENDOR Kombination aus beiden Methoden: Zeemaneffekte von Kern und Hülle führen zu Aufspaltung in 2 mal 2 Zustände. Wechsel zwischen Kernzuständen (NMR) führt zu anderen Wechseln der Elektronenzuständen (EPR). Man misst NMR mit Empfindlichkeit von EPR.

Kernspintomographie Wird ein Stoff aus Wasserstoffmolekülen auf einmal mit einem homogenen Magnetfeld angeregt, so werden alle Wasserstoffatome gleichzeitig in Resonanz gebracht. Stattdessen verwendet man hier jetzt aber einen Magnetfeldgradienten und kann somit genau rausfinden, wo die Atome sich befinden. Man verwendet dann sogar einen Puls um verschiedene Frequenzen auszunutzen. (Genauer: Alle Spins richten sich nach Magnetfeld aus. Der Puls führt bei bestimmten Protonen zu Spinflips. Nach einer gewissen Relaxationszeit drehen sie sich wieder und senden damit ein typisches Frequenzspektrum aus, welches gemessen wird. Die Intensität gibt die Anzahl).

0.1.18 Vorlesung: Laser

Pumpen, Drei-Niveau-Laser (damit Boltzmannverteilung überwinden, spontane Emission usw.), Besetzungsinversion, Kettenreaktion (Phasengleich, kohärent) durch stimulierte Emission, Resonatorspiegel, Halbspiegel usw.

Eigenschaften: hohe Monochromie (gegeben durch Zeit-Unschärferelation, Verschlechterung durch Molekülgeschwindigkeiten, Dopplereffekt), räumliche und zeitliche Kohärenz, starke Bündelung, hohe Leistung (kurze Pulse).

Verschiedene Lasertypen

He-Ne-Laser Angeregtes Helium hat fast gleiche Energieniveaus wie Neon.

Halbleiter Durch Rekombination von Löchern und Elektronen in der Grenzschicht einer Diode entsteht Laserlicht.

Farbstofflaser

FEL, TT-XFEL (mein Hauptseminarthema! :-)

0.1.19 Vorlesung: Mehrelektronensystem

Es muss das Pauliprinzip gelten, d.h. ein Zustand mit n, l, m_l und m_s darf nur einmal vorkommen. Außerdem werden die Zustände geringster Energie eingenommen. Pro Schale gibt es somit $2n^2$ Elektronen. Die Teilschalen werden in der Reihenfolge s-p-s-d - p usw. aufgefüllt.

Zusatz: Fermionen (mit halbzahligem Spin) zeigen Fermi-Dirac-Statistik (Pauli-Prinzip usw.) und Bosonen (ganzzahliger Spin) zeigen Bose-Einstein-Statistik (bei kalten Temperaturen z.B. beschreibbar durch eine Wellenfunktion, da alle Atome vollständig delokalisiert).

0.1.20 Vorlesung: Periodensystem

Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinste Ionisierungsenergie und den größten Atomradius. Bei Edelgasen ist es genau umgekehrt. Es gibt jetzt zwei Möglichkeiten der Drehimpulskopplung:

LS-Kopplung Bei leichten Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach. Deshalb koppeln erst alle Bahndrehimpulse l zu einem L und alle Spindrehimpulse s zu einem S . Dann ergibt sich aus S und L der Gesamtdrehimpuls des Atoms. Für L und S ergeben sich jeweils alle Möglichkeiten von der Summe bis zur Differenz (in ganzzahligen Schritten).

JJ-Kopplung Bei schweren Atomen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark. Es koppeln erst für jedes Elektron einzeln l und s zu einem j . Dann entsteht daraus ein Gesamtdrehimpuls J .

Um den Grundzustand eines Atomes zu finden, benutzt man die Hundschen Regeln:

- (a) Volle Schalen sind käse
- (b) Es sollte S maximiert werden
- (c) Die m_l werden so gewählt, dass deren Summe maximal wird (L am größten)
- (d) Bei weniger als halbvollen Schalen wird J minimiert, ansonsten maximiert.

Noch ein paar Regeln: S und L haben immer die Werte von maximalen Summe bis zur minimalen Differenz der Einzelelektron-Terme in ganzzahligen Schritten. J bildet sich aus der (maximalen) Summe von L und S bis hin zur minimalen Differenz. Wieder in ganzzahligen Schritten. Zu einer Kombination von L , S und J , kann M_J immer nur zwischen J und $-J$ gewählt werden. die M_L und M_S müssen dann addiert M_J ergeben. Die m_l für jedes Atom ergeben dann M_L und für den Spin genauso.

Am einfachsten kann man das Grundniveau finden, indem man die Kästchen zählt.

0.1.21 Vorlesung: Röntgenstrahlen

Im Allgemeinen werden Röntgenstrahlen (elektromagnetische Strahlen mit einer Wellenlänge kürzer der des ultravioletten Lichtes) durch Beschuss einer Anode mit Elektronen erzeugt. Es entsteht ein typisches Spektrum mit zwei Teilen:

Bremsstrahlung Sie tritt kontinuierlich auf. Elektronen werden durch das Kernpotential gebremst und senden deshalb Photonen aus (Elektrodynamik). Das Maximum ist erreicht, wenn die gesamte Energie des Elektrons in die Bremsstrahlung eingegangen ist.

Charakteristisches Linienspektrum Durch Elektronenstöße werden innere Elektronen angeregt (man spricht von Innerschalenanregung). Die entstandenen Löcher werden durch Elektronen aus äußeren Schalen aufgefüllt. Dabei wird Energie frei, welche die charakteristische Photonenenergie besitzt. Jeweils Übergänge zur gleichen Schale werden mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet (K,L,M usw). Die Startschale gibt den griechischen Index an. Die Energien sind durch das Moseleysche Gesetz gegeben:

$$f = f_R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Durch Spin-Bahnkopplung und Aufhebung der l -Entartung kommt es sogar auch hier zu Aufspaltungen (analog wie Eielektronensysteme).

Röntgenstrahlen können durch Materie auch wieder absorbiert werden (Photoionisation, Comptonstreuung, Paarbildung). Über den Absorptionskoeffizient lässt sich die Energie der inneren Schalen messen.

Beim Augereffekt werden durch die freigewordenen Photonen wiederum Elektronen angeregt. Es werden also nicht alle Löcher in Röntgenstrahlung umgesetzt.

0.1.22 Vorlesung: Homonukleare Moleküle

Moleküle allgemein 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.

Zum Berechnen bilden wir die LCAO (Linearkombination der atomaren Orbitale).

Die Wellenfunktion ist dabei eine Produktfunktion der Einzelatomwellenfunktionen. Elektronen können zwischen den einzelnen Potentialen tunneln. Die reine Coulombwechselwirkung würde zu einer Abstoßung führen, aber: bei symmetrischer bindender Wellenfunktion des Elektrons ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen größer und damit

kommt es zu einer Abschirmung der Kern-Kern-Wechselwirkung.

Bei homonuklearen Kernen sind beide Partner gleich(berechtigt). Es bildet sich eine symmetrische Wellenfunktion. Die Bindung ist kovalent.

0.1.23 Vorlesung: Heteronukleare Moleküle

Heteronukleare Moleküle Atome nicht mehr gleichberechtigt (unterschiedliche Kernstärke, unterschiedliche Elektronenzahlen). Es bilden sich unsymmetrische Wellenfunktionen. Meistens Ionenbindungen möglich.

Vielatomige Moleküle - Hybridisierung Maximale Bindung für maximale Überlappung der atomaren Wellenfunktion. Energetisch ist es sinnvoller, wenn alle Bindungen gleichen Typs gleichlang sind. Deshalb wird hybridisiert (Elektronenwellenfunktionen werden gemischt; Linearkombinationen gebildet). Beispiel: Ein CH_4 -Molekül sollte 4 gleichlange Bindungen haben. Wir haben vom Kohlenstoff aber die Elektronenkonfiguration $2s^2 2p^2$. Deshalb heben wir ein s-Atom auf den p-Zustand und bilden aus der Konfiguration $2s 2p^3$ ein $(sp^3)^4$. Jetzt haben wir 4 gleichberechtigte Bindungen. Nächstes Beispiel: Wasser: Wir brauchen 2 gleichberechtigte Bindungen und haben dann immer noch 4 Elektronen übrig -> Wir bilden einfach $(2p^3)^4$ und besetzen zwei der hybridisierten Orbitale mit jeweils zwei Elektronen. Noch eins: Wir bilden Ethin (Dreifachbindung). Dazu wird sp-Hybridisiert (zweimal) Die Dreifachbindung besteht dann aus einem sp-Orbital und zwei p-Orbitalen. Das restliche sp-Orbital bildet eine Bindung mit dem Wasserstoff.

Konjugierte Moleküle Wie Benzol. Die Atome "teilen" sich die Elektronen.

Van-der-Waals-Kräfte Induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

0.1.24 Vorlesung: Schwingungen und Rotation

Schwingung Moleküle können in ihren Bindungen um die Gleichgewichtslage schwingen (vergleiche mit Federn; Oszillator). Durch IR-Strahlung (oder anderen elektromagnetischen Feldern) kann diese Schwingung angeregt werden. Optische Übergänge ändern immer um einen Energiequant $\hbar\omega$. Übergänge nur möglich, wenn sich Dipolmoment bildet (oder ändert). Vor allem also nicht bei homonuklearen Molekülen.

Ramanspektroskopie Nach Bestrahlung eines Moleküles ergeben sich auch leicht zur Bestrahlung verschobene Linien. Dabei wurde das Molekül in einen virtuellen Zustand angeregt und fiel entweder höher oder tiefer als sein Grundzustand (wenn es z.B. höher gestartet ist). Wenn es wieder in den selben Zustand fällt, dann ist es nichts neues (siehe Rayleigh-Effekt weiter oben!).

Rotation Siehe Drehimpuls in der QM: Auch Molekülrotation ist quantisiert. Übergänge durch Mikrowellenstrahlung. Aufgrund Drehimpulserhaltung: bevorzugt gleichzeitige Änderung von Vibrations- und Rotationszustand.

0.2 Auspaltungen

0.2.1 Wasserstoffatom

Bohr Auspaltung nach den Energieniveaus n . Energiedifferenz geht mit n^2 . Man betrachtet den Satz n, l, s, m_l, m_s

Feinstruktur Das Elektron besitzt einen Spin S mit $s = 1/2$. Bewegt sich das Elektron auf einer Kreisbahn, so erfährt es einen Strom durch den Kern (im Ruhesystem des Elektrons bewegt sich nämlich der Kern). Dieser Strom führt zu einem Magnetfeld, indem sich der Spin des Elektrons ausrichtet. Man definiert deshalb eine Spin-Bahn-Kopplung (SL-Kopplung) und einen Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J_z = m_j \hbar$$

Man betrachtet n, j, m_j, s, l . Es kommt zu einer Aufspaltung nach j .

Zusätzlich geht noch eine relativistische Korrektur ein. Dies führt zu einer Absenkung aller Niveaus.

Lambshift Aufgrund virtueller Photonenbildung kommt es zu einer Zitterbewegung der Elektronen. Dies führt zu einer Aufspaltung nach l .

Hyperfeinstruktur Auch der Kern besitzt einen Spin I . Im Falle des Wasserstoffatoms ist das $i = 1/2$. Es bildet sich ein weiterer Gesamtdrehimpuls

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} \quad F_z = m_f \hbar$$

Aufgrund der erzeugten Magnetfelder kommt es zu einer Aufspaltung nach f .

0.2.2 Wasserstoffatom im Magnetfeld

Das B -Feld wirke immer in z -Richtung.

Normaler Zeemaneffekt Hier wird der Spin vernachlässigt. Das Elektron zeigt also nur einen Bahndrehimpuls l . Die Energie ist dann

$$E = g_l \mu_B m_l B$$

mit $g_l = 1$. Es kommt zu einer Aufspaltung nach m_l . Es gibt $(2l + 1)$ verschiedene Möglichkeiten. Es bilden sich immer drei Spektrallinien.

Anormaler Zeemaneffekt Hier betrachtet man Bahndrehimpuls l und Spin s des Elektrons mit Gesamtdrehimpuls j . Die Energie ist

$$E = g_j \mu_B m_j B$$

mit

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Es kommt zu einer Aufspaltung nach m_j . Es gibt $(2j + 1)$ verschiedene Möglichkeiten. Es bilden sich viele verschiedene Spektrallinien.

Paschen-Back-Effekt Bei sehr starken Magnetfeldern wird die Kopplung von L und S unterbrochen. Der Gesamtdrehimpuls ist nicht mehr definiert. Die Energie ist dann wieder

$$E = (g_l m_l + g_s m_s) \mu_B B$$

mit $g_l = 1, g_s = 2$.

Bringt man ein Wasserstoffatom in ein Magnetfeld, so kommt es bei steigender Stärke zu folgenden Effekten:

Schache Felder Zeemaneffekt des Kerns. Die Hyperfeinstruktur spaltet in $(2f + 1)$ Terme auf.

Mittlere Felder Zeemaneffekt des Elektrons. Die Feinstruktur spaltet in $(2j + 1)$ Terme auf.

Starke Felder Paschen-Back-Effekt des Elektrons.

0.2.3 Wasserstoffatom im elektrischen Feld (Stark-Effekt)

Quadratischer Starkeffekt Tritt bei allen Atomen auf. Die Verschiebung ist proportional zur quadratischen Feldstärke. Das Feld induziert ein Dipolmoment im Atom an welchem das Feld angreift. Die Stärke der Dipolausprägung hängt ab von der Elektronenkonfiguration, weshalb verschiedene Terme unterschiedliche Verschiebungen erfahren.

Linearer Starkeffekt Bei Atomen ohne natürliche l -Aufspaltung (wie den wasserstoffähnlichen Atomen H, He⁺ usw.) kommt es zu einer Störung des Coulombpotentials und damit zu einer Aufhebung der l -Entartung.

0.2.4 Auswahlregeln

Optische Übergänge sind nur erlaubt, wenn Drehimpulserhaltung gilt und bestimmte Symmetrieprinzipien gelten. Man kommt auf folgende Regeln:

$$\Delta l = \pm 1$$

da das Photon den Drehimpuls eins hat und Drehimpulserhaltung gelten muss. Dies gilt für die Summe der Drehimpulsänderungen.

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

da zirkular oder linear polarisiertes Licht entstehen muss.

$$\Delta s = 0$$

gilt nur für leichte Atome, da bei schweren Atomen Interkombinationen auftreten.

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

Jedoch ist der Übergang von $j = 0$ auf $j = 0$ immer verboten.

0.2.5 Gyromagnetisches Verhältnis

Das gyromagnetische Verhältnis gibt die Proportionalität zwischen magnetischem Moment μ und dem Drehimpuls L oder S oder J eines Teilchens an. Es ist also gegeben durch

$$\gamma = g \frac{\mu_B}{\hbar}$$

wobei μ_B das Bohrsche Magneton $q/2m$ ist. Aus ihm berechnet sich die Lamorfrequenz (die Frequenz mit der das Teilchen im äußeren Magnetfeld B präzediert) über

$$\omega = \gamma B = g \frac{qB}{2m\hbar}$$

0.3 Experimente

0.3.1 Historisch wichtige Versuche

Laue / Bragg / Debye-Scherrer Kristalle werden mit Röntgenlicht bestrahlt. Durch Interferenzbild kommt man auf den Gitternetzbenenabstand.

Millikan Öltröpfchen im elektrischen Feld. Nachweis der Ladelungsquantelung.

Rutherford Goldfolie wird mit α -Teilchen beschossen. Nachweis des Rutherfordschen Atommodells: kleiner Kern, großes Nichts.

Huygens, Young Doppelspaltexperimente zeigen Welleneigenschaft des Lichtes.

Photoeffekt (Einstein) (Alkali)Metallplatte wird mit Licht bestrahlt. Energie proportional zur Wellenlänge. Zeigt Teilcheneigenschaft.

Pound und Repka Gravitationseinflüsse auf Photonen nachweisbar (zeigt Teilcheneigenschaft). Messung über Mößbauer Effekt.

Plank'scher schwarzer Körper Strahlungsformel nur erklärbar unter Annahme von Lichtquantelung.

Frank-Hertz-Versuch Beschuss von Quecksilberatomen durch beschleunigte Elektronen mit Energiediskriminierung nach der Gegenfeldmethode (Filter). Zeigt die Energiequantelung bei Atomen.

Balmer usw. Spektren der Atome (vor allem Wasserstoff).

Stern-Gerlach Richtungsquantelung von Drehimpuls (im einfachsten Fall nur Spin) gezeigt durch Ablenkung von Silberatomen in inhomogenem Magnetfeld.

Einstein-de-Haas Ferromagnetischer Zylinder wird durch eine Spule ummagnetisiert. Spins richten sich danach aus. Aufgrund der Drehimpulserhaltung fängt Zylinder an sich zu drehen. Zeigt Drehimpulseigenschaft des Spins.

Zeeman Aufspaltung im Magnetfeld.

Paschen-Back-Effekt Entkopplung von Spin und Bahndrehimpuls im starken Magnetfeld.

Stark Aufspaltung im elektrischen Feld.

Lamb-Retherford Wasserstoffstrahl wird durch Elektronenbeschuss in 2S gebracht. Anregung durch Mikrowellenresonator und Auffangen auf Wolframblech zeigen Aufspaltung zwischen $2p_{1/2}$ und $2s_{1/2}$.

Röntgen ???

0.3.2 Messapparaturen usw.

Ein Spektrometer misst immer die verschiedenen Komponenten in einem Stoff (es geht also nicht um die Lage). Dabei wird Strahlung nach ihrer Energie zerlegt. Bei der Tomographie oder Mikroskopie ist die Lage wichtig! Es geht um den Aufbau der Proben (vgl. Medizintechnik usw.).

Massenspektrometer

Emissions-/Absorptionsspektrometer

Elektronenmikroskop Wie Lichtmikroskopie nur mit beschleunigten Elektronen. Detektieren von Rückstreuelektronen und Sekundärelektronen.

Tunnelmikroskop Eine elektrisch leitende Sonde wird über das Material gefahren. Eine kleine angelegte Spannung gibt die Möglichkeit zum Durchtunneln der Elektronen aus der Probe in die Spitze. Der gemessene Tunnelstrom gibt Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit / elektrische Eigenschaft im Sub-Angström-Bereich. Meist wird Spitze so geregelt, dass Tunnelstrom konstant.

Feldemissionsmikroskop Spitze in nm-Bereich (z.B. Wolfram) wird über Probe gefahren. Starke Spannung zwischen den beiden lässt Elektronen herauslösen. Die Anzahl gibt aufschluss über Potentiale und Entfernungen und kartographiert damit die Oberfläche.

NMR-Spektrometer (Kernspinresonanz) Messung von Zeemanaufspaltungen des Kerns. Probe im statischen Magnetfeld wird durch Wellen bestrahlt (Megahertz). Bei Larmorfrequenz Leistungsabfall. Meist Variation des homogenen Magnetfeldes. **Aufbau** Probe in Magnetfeld (homogen, stark). Signalgenerator erzeugt Radiowellen, welche über Spule auf die Probe gegeben werden. Die selbe Spule nimmt auch den Leistungsabfall auf.

ESR-Spektrometer (Elektronenspinresonanz) Messung von Zeemanaufspaltungen des Elektrons. Probe im konstanten Magnetfeld wird durch Wellen bestrahlt (Gigahertz). Bei Larmorfrequenz Leistungsabfall. An Oszilloskop wird Magnetfeldstärke (Spannung) und Signal angelegt. **Aufbau** Genauso wie NMR, nur hier wird Mikrowellenstrahlung über Klystron und Hohlleiter eingestrahlt. Eine Diode nimmt die Spannung auf.

ENDOR Kombination von NMR und ESR. Durch das hohe Auflösungsvermögen der NMR gepaart mit hoher Empfindlichkeit von ESR lassen sich sogar noch kleinste Effekte spektroskopieren. Das ESR-Signal ist ein Indikator für das passende NMR (welches eine viel größere Auflösung besitzt).

Bei allen drei Verfahren kann entweder die Magnetfeldstärke oder die eingestrahlte Frequenz verändert werden. Heutzutage wird vor allem mit Pulsen gearbeitet (alle Frequenzen auf einmal).

Kernspintomographie Funktioniert wie NMR-Spektrometer nur mit lokalen Magnetfeldgradienten. Somit lässt sich noch der Ort rausfinden. Hier nutzt man vor allem noch Folgendes: statisches Magnetfeld ist jetzt mit lokalem Gradienten. Hochfrequentes Magnetfeld wird gepulst. Man misst nach einer Abklingzeit (welche charakteristisch für jede Molekülsorte ist) die wieder abgegebene Energie.

Laser

Ramanspektroskopie Bei der Raman-Spektroskopie wird die zu untersuchende Materie mit monochromatischem Licht bestrahlt, üblicherweise aus einem Laser. Im Spek-

trum des an der Probe gestreuten Lichts werden neben der eingestrahnten Frequenz (Rayleigh-Streuung) noch weitere Frequenzen beobachtet. Die Frequenzunterschiede zum eingestrahnten Licht entsprechen den für das Material charakteristischen Energien von Rotations-, Schwingungs-, Phonon- oder Spin-Flip-Prozessen. Aus dem erhaltenen Spektrum lassen sich, ähnlich dem Spektrum der Infrarotspektroskopie, Rückschlüsse auf die untersuchte Substanz ziehen.

0.4 Größenordnungen

- (a) Atome: Angström, 10^{-10} m
- (b) Lichtgeschwindigkeit: 10^{-8} m/2
- (c) Reduziertes planksches Wirkungsquantum: 10^{-16} eVs
- (d) Bindungsenergien: einige eV
- (e) Bohrscher Radius: 10^{-10} m