

Physikalisches Institut, Universität Bern

Skript zur Vorlesung

# **Atomphysik**

Fortunat Joos

2008

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Atomare Struktur der Materie</b>	<b>1</b>
1.1	Kinetische Gastheorie . . . . .	1
1.2	Boltzmann'scher Gleichverteilungssatz (Äquipartitionsprinzip) . . . . .	2
1.3	Die Experimente von Perrin . . . . .	2
1.4	Die Boltzmann-Verteilung . . . . .	5
1.5	Maxwell-Verteilung . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Thermische Strahlung und Licht</b>	<b>8</b>
2.1	Temperaturstrahlung des schwarzen Körpers . . . . .	8
2.1.1	Abzählverfahren von Rayleigh und Jeans . . . . .	8
2.1.2	Klassische Deutung mit dem Boltzmann'schen Gleichverteilungssatz . . . . .	9
2.1.3	Planck'sches Strahlungsgesetz . . . . .	10
2.1.4	Energieverteilung nach Planck . . . . .	10
2.2	Spektrallinien I (Serienformeln) . . . . .	12
2.3	Der Photoeffekt . . . . .	13
2.4	Comptoneffekt und Paarerzeugung . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Das Elektron</b>	<b>16</b>
3.1	Stossversuch von Franck und Hertz (1919) . . . . .	16
3.2	Streuversuch von Davisson und Germer (1927) . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Klassische Atommodelle</b>	<b>19</b>
4.1	Das Rutherford-Experiment . . . . .	19
4.2	Atommodell von Bohr . . . . .	20
4.3	Sommerfelds Erweiterung des Atommodells von Bohr . . . . .	22
<b>5</b>	<b>Quantenmechanische Behandlung des Wasserstoffatoms</b>	<b>24</b>
5.1	Die Schrödingergleichung im Zentralfeld . . . . .	24
5.2	Lösungen der Eigenwertgleichung . . . . .	26
5.2.1	Azimutalgleichung (14) . . . . .	26
5.2.2	Polargleichung (16) . . . . .	27
5.2.3	Radialgleichung (17) . . . . .	28
5.3	Die Energieeigenwerte . . . . .	29
5.4	Wellenfunktion und Aufenthaltswahrscheinlichkeit . . . . .	29
5.5	Bemerkungen und Ergänzungen . . . . .	32
5.6	Erwartungswerte und Eigenwerte . . . . .	33
5.7	Spektrallinien II (Vergleich mit Beobachtungen) . . . . .	35
5.8	Der Bahndrehimpuls des Elektrons im H-Atom . . . . .	35
5.9	Zusammenfassung . . . . .	37
5.10	Magnetisches Dipolmoment . . . . .	38
5.10.1	Experiment von Stern und Gerlach . . . . .	39
5.11	Der Spin des Elektrons und das zugehörige magnetische Moment . . . . .	40
5.12	Spin-Bahnkopplung . . . . .	42
5.13	Störungsrechnung und Feinstruktur . . . . .	43
5.14	Hyperfeinstruktur und Lambshift . . . . .	45

<b>6</b>	<b>Elektromagnetische Strahlung: Übergangswahrscheinlichkeit und Auswahlregeln</b>	<b>46</b>
6.1	Absorption, spontane und induzierte Emission . . . . .	46
6.2	Einsteinkoeffizient für die Absorption . . . . .	48
6.3	Spontane Emission, Lebensdauer und Auswahlregeln . . . . .	52
6.4	Spektrallinien III (Linienbreite) . . . . .	55
<b>7</b>	<b>Atome mit mehreren Elektronen</b>	<b>56</b>
7.1	Die Ununterscheidbarkeit von Elektronen und das Pauli-Prinzip . . . . .	56
7.2	Drehimpulse zusammengesetzter Systeme . . . . .	59
7.3	Zweielektronenatome (Heliumatom) . . . . .	62
7.3.1	Grundzustand des Heliumatoms . . . . .	62
7.3.2	Angeregte Zustände des Heliumatoms . . . . .	65
7.4	Die Zentralfeldnäherung für Mehrelektronenatome . . . . .	67
7.4.1	Thomas-Fermi-Modell des Elektronengases: . . . . .	67
7.4.2	Slater-Orbitale . . . . .	72
7.4.3	Methode von Hartree und von Hartree und Fock . . . . .	73
7.4.4	Die Alkaliatome . . . . .	75
7.5	Schalenmodell und periodisches System . . . . .	75
7.6	Spin-Bahnkopplung bei Mehrelektronenatomen (Vektorgerüstmodell) . . . . .	76
7.7	Terme und Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung . . . . .	79
<b>8</b>	<b>Röntgenspektren</b>	<b>81</b>
8.1	Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung . . . . .	81
8.2	Feinstruktur der Röntgenenergieniveaus . . . . .	82
8.3	Absorptionsspektren . . . . .	82
<b>9</b>	<b>Atome in äusseren Feldern</b>	<b>84</b>
9.1	Der Zeeman-Effekt (1896 entdeckt) . . . . .	84
9.1.1	Klassische Überlegungen nach Lorentz . . . . .	84
9.1.2	Quantenmechanische Überlegungen . . . . .	85
9.2	Paschen-Back- und Stark-Effekt . . . . .	87
9.3	Dia- und Paramagnetismus . . . . .	87
9.3.1	Diamagnetismus . . . . .	87
9.3.2	Paramagnetismus freier Atome . . . . .	89
9.4	Direkte Messung des paramagnetischen Moments (Elektronenspinresonanz ESR) . . . . .	91
<b>10</b>	<b>Moleküle</b>	<b>92</b>
10.1	Ionenbindung . . . . .	92
10.2	Die kovalente Bindung . . . . .	93
10.3	Weitere Bindungstypen . . . . .	96
10.4	Molekülspektren . . . . .	96
10.4.1	Rotationsspektren . . . . .	97
10.4.2	Vibrationsspektren . . . . .	98
10.4.3	Elektronenanregung . . . . .	100
<b>A</b>	<b>Abzählverfahren nach Rayleigh - Jeans</b>	<b>101</b>
<b>B</b>	<b>Zusammenhang zwischen Energiedichte und Energiestromdichte (Intensität)</b>	<b>102</b>
<b>C</b>	<b>Herleitung Comptoneffekt</b>	<b>103</b>

---

<b>D</b>	<b>Messung von Spektrallinien</b>	<b>104</b>
D.1	Gebräuchliche Einheiten zur Charakterisierung von Spektrallinien . . . . .	104
D.2	Direkte Messung von Spektrallinien . . . . .	104
D.2.1	Strichgitter . . . . .	104
D.2.2	Prisma . . . . .	105
D.2.3	Fabry-Pérot Interferometer . . . . .	105
D.3	Zwei moderne Messmethoden als Beispiel . . . . .	106
D.3.1	„Quantum beats“ (Quantenschwebungen) . . . . .	106
D.3.2	Dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorption . . . . .	106
<b>E</b>	<b>Periodisches System</b>	<b>107</b>
<b>F</b>	<b>Zustandsfunktion der Elektronen im Neon-Atom</b>	<b>107</b>
<b>G</b>	<b>Einige nützliche Beziehungen und bestimmte Integrale</b>	<b>111</b>
<b>H</b>	<b>Einige wichtige Konstanten</b>	<b>112</b>

## Literatur

Arfken, G.B., H.J. Weber (2005): *Mathematical Methods for Physicists*, 6nd ed., 1182 pp., Academic Press, New York.

Bransden, B.H., C.J. Joachain (2003): *Physics of atoms and molecules*, 2nd ed., 1114 pp., Prentice Hall, Harlow.

Eisberg, R., R. Resnick (1985): *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids Nuclei, and Particles*, 2nd ed., 864 pp., John Wiley & Sons, New York.

Haken, H., H.C. Wolf (2003): *Atom- und Quantenphysik*, 8. Aufl., 531 S., Springer, Berlin.

Mayer-Kuckuk, T. (1997): *Atomphysik*, 5. Aufl., 276 S., Teubner, Stuttgart.

Der vorliegende Text basiert auf dem Atomphysik-Skriptum von Prof. B. Stauffer (emeritiert) und Prof. T. Stocker. Ein besonderer Dank geht an Dr. B. Ihly für die Uebertragung des Textes ins LaTeX und die sorgfältigen Illustrationen.

# 1 Atomare Struktur der Materie

## 1.1 Kinetische Gastheorie

Wärme ist eine Form der Energie. Bei idealen Gasen, welche aus Massepunkten ohne gegenseitige Wechselwirkung gedacht werden, kann es sich nur um translatorische kinetische Energie handeln. Der Druck auf eine Wand entsteht durch Impulsübertrag der einzelnen Teilchen.

Wir betrachten Gas in Würfel der Kantenlänge  $a$ :

Kraft des Teilchens  $i$  auf eine Wand senkrecht zur  $x$ -Achse ist gleich der Impulsänderung beim Stoss mit der Wand, dividiert durch die Zeit zwischen zwei Stößen des Teilchens  $i$ :

$$F_{xi} = \frac{2 m v_{xi}}{\frac{2a}{v_{xi}}} = \frac{m v_{xi}^2}{a} .$$

Druck verursacht durch einzelnes Teilchen:

$$p_{ix} = \frac{F_{xi}}{\text{Fläche}} = \frac{m v_{xi}^2}{a^3} = \frac{m v_{xi}^2}{V} \quad (V = \text{Volumen}) .$$

Druck durch mehrere Teilchen:

$$p_x = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 .$$

Die einzelnen Teilchen haben unterschiedliche Geschwindigkeiten. Für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat gilt:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} .$$

Bei isotroper Geschwindigkeitsverteilung gilt  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$  und damit  $\overline{v^2} = 3 \overline{v_x^2} = 3 \overline{v_y^2} = 3 \overline{v_z^2}$ . Dies eingesetzt ergibt den Druck  $p$  auf eine beliebige Wand:

$$pV = m \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = N m \overline{v_{xi}^2} = \frac{1}{3} N m \overline{v^2} = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} .$$

$E_{\text{kin}}$  ist die kinetische Energie des gesamten Systems von  $N$  Teilchen.

## 1.2 Boltzmann'scher Gleichverteilungssatz (Äquipartitionsprinzip)

Der Vergleich des obigen Resultates mit der Zustandsgleichung für ideale Gase ( $pV = \nu RT$ ) führt auf folgende Vermutung:

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} E_{\text{kin}} &= pV \\ &= \nu RT \quad (\nu = \text{Anzahl Mole}) \end{aligned}$$

$$\frac{2}{3} \nu N_A \frac{m \overline{v^2}}{2} = \nu RT \quad (N_A = \text{Avogadro-Konstante})$$

$$\frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT \quad \text{wobei } k = \frac{R}{N_A} \quad (\text{Boltzmann Konstante})$$

Die Massepunkte haben 3 translatorische Freiheitsgrade. Die innere Energie pro Freiheitsgrad und pro Massepunkt beträgt damit:

$$U = \frac{1}{2} kT .$$

## 1.3 Die Experimente von Perrin

Die kinetische Gastheorie geht von einer Anzahl Masseteilchen aus, kann aber keine Angabe über Anzahl, Masse und Radius dieser Masseteilchen machen. Loschmidt hat 1865 eine erste Abschätzung der Zahl  $N_A$  gemacht. Über die Viskosität und die freie Weglänge berechnete er einen Wert, der rund eine Größenordnung zu klein war. Es ist vor allem das Verdienst von Perrin,  $N_A$  mit verschiedenen Methoden zu bestimmen. Zwei Methoden sollen kurz erläutert werden.

Die erste Methode beruht auf der **barometrischen Höhenformel** (Temperatur konstant):

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dh} &= -\rho(h) g, & \rho(h) &= \frac{\text{Molmasse}}{\text{Molvolumen}} = \frac{M}{V_m} = \frac{M p}{RT} : \\ \frac{dp}{p} &= -\frac{M g}{RT} dh \\ p &= p_o e^{-\frac{M g h}{RT}} \end{aligned}$$

(wobei  $p_o = p(0)$ ). Nach der kinetischen Gastheorie ist  $M = N_A m$ , wobei  $m$  die Masse eines Teilchens ist, und  $p = \frac{1}{3} \frac{N_A}{V_m} m \overline{v^2} = \frac{1}{3} n m \overline{v^2}$ , wobei  $n = n(h)$  die Teilchendichte ist. Damit gilt mit  $n_o = n(0)$  bei konstanter Temperatur

$$n(h) = n_o e^{-\frac{N_A m g h}{RT}} .$$

Diese Formel muss auch für makroskopische Teilchen gelten, welche unter dem Mikroskop sichtbar sind. Unter Mikroskop sichtbar bedeutet, dass  $n(h)$  und über Radius und Dichte auch  $m$  bestimmt werden können. Damit kann  $N_A$  berechnet werden. Für makroskopische Teilchen nimmt aber  $n(h)$  mit der Höhe zu rasch ab. Die Gleichung gilt aber nach den van't Hoff'schen Gesetzen auch für Teilchen in Lösung. Die Teilchen der Dichte  $\rho$  erfahren in der Lösung der

Dichte  $\rho'$  neben der Gravitationskraft  $m g = V \rho g$  auch eine Auftriebskraft  $V \rho' g$ , dies nach dem Archimedisches Prinzip, also insgesamt eine „reduzierte Gravitationskraft“  $V g (\rho - \rho') = \frac{m}{\rho} g (\rho - \rho')$ :

$$n(h) = n_0 e^{-\frac{N_A m g (\rho - \rho') h}{\rho R T}} .$$

Falls man sehr kleine Harzkügelchen (Durchmesser kleiner als  $1 \mu\text{m}$ ) und ein Harz wählt, das eine Dichte hat, die nur wenig grösser als jene von Wasser ist, kann man effektiv eine Abnahme von  $n(h)$  mit der Höhe beobachten und damit  $N_A$  berechnen:

$$N_A = \frac{\rho R T}{m g (\rho - \rho') h} \ln \frac{n_0}{n(h)} .$$

### Beispiel:

Kügelchen mit Radius  $a = 1 \mu\text{m}$  aus Mastixharz der Dichte  $\rho_{\text{Mastix}} = 1'100 \text{ kg m}^{-3}$  befinden sich in Wasser (Dichte  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Wenn die Dichte der Mastixkügelchen alle  $\Delta h = 6.1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  um die Hälfte abnimmt (so dass  $n(0)/n(\Delta h) = 2$ ), dann ergibt sich bei Zimmertemperatur ( $T = 293 \text{ K}$ )

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{\rho_{\text{Mastix}} R T}{\rho_{\text{Mastix}} \frac{4}{3} \pi a^3 g (\rho_{\text{Mastix}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \Delta h} \ln \frac{n(0)}{n(\Delta h)} \\ &= \frac{3 R T}{4 \pi a^3 g (\rho_{\text{Mastix}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \Delta h} \ln \frac{n(0)}{n(\Delta h)} \\ &\approx 6.7 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} . \end{aligned}$$

Perrin verwendete Mastixteilchen von  $r = 0.52 \mu\text{m}$  und zählte  $n(h)$  unter einem Mikroskop mit  $1 \mu\text{m}$  Schärfentiefe.

Die zweite Methode von Perrin beruht auf der **Brownschen Bewegung**, respektive auf einer Herleitung von Einstein für das Verschiebungsquadrat bei dieser Bewegung.<sup>1</sup>

Nach van't Hoff gilt auch für kolloidale Teilchen in Flüssigkeiten  $pV = \nu R T$ , d.h., mit Rücksicht auf die Massendichte  $\rho = \frac{\nu N_A m}{V}$ ,

$$p = \frac{\rho R T}{N_A m} . \tag{1}$$

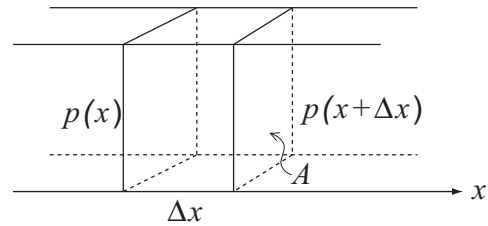
Der Mittelwert der vom Partialdruck  $p$  der kolloidalen Teilchen in  $x$ -Richtung auf jedes der im Volumen  $V = A \Delta x$  befindlichen  $N = n V$  Teilchen ausgeübten Kraft beträgt im Grenzfall

<sup>1</sup>Albert Einstein (1905): Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Annalen der Physik 17, S. 549 – 560.



$\Delta x \rightarrow 0$ , bei konstanter Temperatur,

$$\begin{aligned}
 \langle F_x \rangle &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{p(x) A - p(x + \Delta x) A}{N} \\
 &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{p(x) A - p(x + \Delta x) A}{n A \Delta x} \\
 &= -\frac{1}{n} \frac{\partial p(x)}{\partial x}, \quad \rho = m n : \\
 &= -\frac{m}{\rho} \frac{\partial p(x)}{\partial x} \\
 \underline{\underline{(1)}} &= -\frac{1}{\rho} \frac{R T}{N_A} \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (2)
 \end{aligned}$$



**Abbildung 1:** Luftsäule mit Längsachse in Richtung der Koordinatenachse  $x$ .

Im dynamischen Gleichgewicht halten sich diese Druckgradientkraft und die mittlere visköse Widerstandskraft auf die Teilchen das Gleichgewicht. Dann bewegen sich die Teilchen also mit einer konstanten mittleren Geschwindigkeit  $\langle v_x \rangle$  so, dass nach dem Stokes'schen Gesetz

$$\langle F_x \rangle - 6 \pi \eta a \langle v_x \rangle = 0 ;$$

$a$  ist der Radius der (kugelförmigen) Teilchen und  $\eta$  die dynamische Viskosität der Flüssigkeit. Der von der Druckgradientkraft (2) verursachte Massenfluss

$$\begin{aligned}
 \rho \langle v_x \rangle &= \frac{\rho \langle F_x \rangle}{6 \pi \eta a} \\
 \underline{\underline{(2)}} &= -\frac{\frac{R T}{N_A} \frac{\partial \rho}{\partial x}}{6 \pi \eta a} \quad (3)
 \end{aligned}$$

ist im dynamischen Gleichgewicht gleich dem durch die Diffusion verursachten Massenfluss, so dass

$$\rho \langle v_x \rangle = -D \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

und mit Rücksicht auf (3)

$$-\frac{\frac{R T}{N_A} \frac{\partial \rho}{\partial x}}{6 \pi \eta a} = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} .$$

Daraus ergibt sich

$$D = \frac{R T}{N_A} \frac{1}{6 \pi \eta a} . \quad (4)$$

Die Diffusionsgleichung in Bezug auf die  $x$ -Richtung lautet:

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t} .$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet für den Fall, dass zur Zeit  $t = 0$  alle  $N$  Teilchen bei  $x = 0$  sind:

$$n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

(somit ist  $\int_{-\infty}^{\infty} n(x, t) dx = N$ ). Dies ergibt für den Mittelwert:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x, t) dx \\ &= \frac{2Dt}{\underline{(4)}} \\ &= \frac{RT}{3\pi N_A \eta a} t \end{aligned}$$

und für zwei Dimensionen (isotrop):

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle \\ &= \frac{2RT}{3\pi N_A \eta a} t. \end{aligned}$$

### Beispiel:

Kugelförmiges Teilchen mit Radius  $a = 1 \mu\text{m}$  bewege sich in Wasser ( $\eta = 1.002 \cdot 10^{-3}$  Pas bei  $20^\circ\text{C}$ ) von einer Ebene aus in einer Minute im Mittel um etwa  $7 \mu\text{m}$ .

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{2RT}{3\pi\eta a \langle r^2 \rangle} t \\ &= \frac{2 \cdot 8.31 \cdot 293 \cdot 60}{3\pi \cdot 10^{-6} \cdot 1.002 \cdot 10^{-3} \cdot (7 \cdot 10^{-6})^2} \text{mol}^{-1} \\ &= \underline{\underline{6.32 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

## 1.4 Die Boltzmann-Verteilung

Boltzmann-Konstante:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

Die barometrische Höhenformel erlaubt es, die Teilchendichte in Niveaus verschiedener potentieller Energie relativ zueinander zu berechnen:

$$\begin{aligned} n(h) &= n_o e^{-\frac{mgh}{kT}} \\ &= n_o e^{-\frac{E_{\text{pot}}}{kT}} \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck hat allgemeinere Gültigkeit, wie in der statistischen Thermodynamik gezeigt wird. Es gilt:

$N_i \equiv N(W_i)$  ist proportional zu  $e^{-\frac{W_i}{kT}}$  und falls zwei Energieniveaus  $W_1$  und  $W_2$  möglich sind, gilt:  $\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{W_1 - W_2}{kT}}$ .

Falls  $N$  Teilchen auf  $N_E$  diskrete Energieniveaus verteilt sind:

$$N_i = N \frac{e^{-\frac{W_i}{kT}}}{\sum_{j=1}^{N_E} e^{-\frac{W_j}{kT}}}, \quad (5)$$

wobei  $N_i$  die Anzahl Teilchen im Zustand mit der Energie  $W_i$  ist.

## 1.5 Maxwell-Verteilung

In einem abgeschlossenen Gefäß befinde sich ein ideales Gas der Temperatur  $T$ , das aus  $N$  Massepunkten der Masse  $m$  besteht. Die mechanische Energie  $E$  jedes Massepunktes sei rein kinetisch,  $E = E(|\vec{v}|) = E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} \vec{v}^2$ . Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände mit Geschwindigkeitsvektoren in der Zelle  $[\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v}]$ , die Teil des von den Geschwindigkeitsvektoren aufgespannten (euklidischen) Vektorraumes  $V$  ist, beträgt damit nach der Boltzmann-Verteilung (5)

$$\begin{aligned} P(\vec{v}) d^3v &= \frac{e^{-\frac{E(|\vec{v}|)}{kT}} d^3v}{\int_V e^{-\frac{E(|\vec{v}|)}{kT}} d^3v} \\ &= \frac{e^{-\frac{m \vec{v}^2}{2kT}} d^3v}{\int_V e^{-\frac{m \vec{v}^2}{2kT}} d^3v}, \quad \text{Kugelkoordinaten: } \begin{cases} \vec{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v \sin \vartheta \cos \varphi \\ v \sin \vartheta \sin \varphi \\ v \cos \vartheta \end{pmatrix} \\ d^3v = v^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dv \end{cases} \\ &= \frac{e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dv}{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dv} \\ &= \frac{e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dv}{4\pi \int_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^2 dv}, \quad \int_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^2 dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} : \\ &= \frac{e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dv}{\left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}}} \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dv. \end{aligned}$$

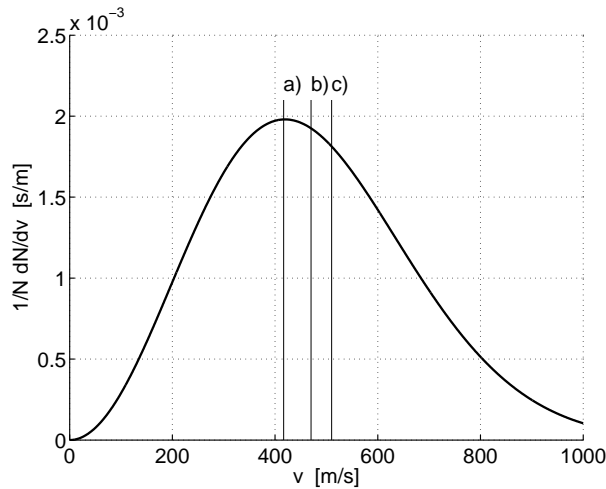
Keine Richtung ist gegenüber den anderen Richtungen in besonderem Masse ausgezeichnet. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände mit Geschwindigkeitsbeträgen zwischen  $v$  und

$v + dv$  ist somit gleich

$$\begin{aligned}
 P(v) dv &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} P(\vec{v}) d^3v \\
 &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dv \\
 &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\
 &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.
 \end{aligned}$$

Von den  $N$  Teilchen befinden sich  $dN(v) = N P(v) dv$  in den Zuständen mit Geschwindigkeitsbeträgen zwischen  $v$  und  $v + dv$ . Damit ergibt sich die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

$$\frac{dN}{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$



**Abbildung 2:** Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung. Als Beispiel wird ein Stickstoffmolekül  $m = 4.6 \cdot 10^{-26}$  kg bei einer Temperatur von 293 K gewählt. a)  $v_{\max} = 416.8 \text{ m s}^{-1}$ , b)  $\bar{v} = 470.1 \text{ m s}^{-1}$ , c)  $\sqrt{\overline{v^2}} = 510.1 \text{ m s}^{-1}$ .

Häufigste Geschwindigkeit:  $v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}},$

Mittlere Geschwindigkeit:  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$

Mittleres Geschwindigkeitsquadrat:  $\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}.$

## 2 Thermische Strahlung und Licht

Licht erscheint uns als etwas Fundamentales. Biblische Vorstellungen der Entstehung des Universums und der Erde stellen die Erschaffung des Lichts an den Anfang. Auch die ersten Naturgesetze beschäftigten sich mit dem Licht. Das Brechungsgesetz ist qualitativ seit 160 n.Ch. und quantitativ seit 1620 (Snellius) bekannt. Um 1670 untersuchte Newton die Farbstreifen, die ein gebündelter Sonnenstrahl nach dem Durchgang durch ein Prisma auf die Wand warf und nannte das ein Spektrum. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts diskutierte man die Frage, wie Licht in Wärme umgewandelt werden kann. Um diese Zeit fand man auch heraus, dass Wärmestrahlen reflektiert und gebrochen werden können und dass die Sonne neben sichtbarem Licht auch dunkle „Wärmestrahlung“ und „chemische Strahlung“ (schwärzt Hornsilber) ausstrahlte. Um 1800 erkannte Young den Wellencharakter von Licht und bestimmte die Wellenlänge von Farbstreifen. Um 1850 begründeten Bunsen und Kirchhoff die Spektralanalyse und Kirchhoff erkannte auch, dass Licht und Wärmestrahlen von der gleichen „Art“ waren. Die Versuche den Intensitätsverlauf der kontinuierlichen Spektren der Strahlung heisser Körper und die Spektrallinien bestimmter Atome zu erklären beinhaltet einen grossen Teil der Atomphysik.

### 2.1 Temperaturstrahlung des schwarzen Körpers

- Im Vakuum erfolgt Temperaturengleich nur über Strahlung
- Im Gleichgewicht ist Absorption = Emission
- Der abgeschlossene Hohlraum ist eine gute Näherung eines schwarzen Strahlers, man spricht von Hohlraumstrahlung. Ein schwarzer Körper liegt dann vor, wenn alle auf ihn eintreffende Strahlung bei allen Frequenzen absorbiert wird.
- Aus dem Kirchhoff'schen Strahlungsgesetz folgt für die Energiestromdichte der Strahlung (d.h. die Intensität der Strahlung, in  $\text{J}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ) auf der Körperoberfläche:  $u_f = u_f(f, T)$  unabhängig von Form und Material.

Einiges über Hohlraumstrahlung:

Man betrachte abgeschlossenen Hohlraum mit total reflektierenden Wänden. Idee des Vorgehens:

- Es gibt eine abzählbare Anzahl stehender Wellen im Hohlraum. Alle ändern löschen sich durch Interferenz aus.
- Jeder stehenden Welle kann ein Oszillator einer gegebenen Energie zugeordnet werden
- Dies ergibt im Hohlraum eine Energiedichte in Funktion der Frequenz  $w(f)$ , aus dieser lässt sich dann die Energiestromdichte  $u(f)$  berechnen.

#### 2.1.1 Abzählverfahren von Rayleigh und Jeans

- Gegeben würfelförmiger abgeschlossener Hohlraum mit Kantenlänge  $a$ .

- Ebene Welle: Eine ebene Welle in  $x$ -Richtung wird dargestellt mit

$$y(x, t) = y_o \sin(\omega t - k x - \varphi) ;$$

bei beliebiger Ausbreitungsrichtung:

$$E(x, y, z, t) = E_o e^{i(\omega t - k(\cos \alpha x + \cos \beta y + \cos \gamma z))} .$$

- Stehende Welle muss bei jeder Reflexion einen Knotenpunkt haben.

Das Abzählverfahren ist in Anhang A durchgeführt. Das Ergebnis lautet:

$$N(f) = 2 \cdot \frac{4 \pi a^3 f^3}{3 c^3} ,$$

wobei  $N$  die Anzahl Moden im Frequenzbereich 0 bis  $f$  ist. Der Faktor 2 kommt von den zwei möglichen Polarisationsrichtungen. Damit ist die Verteilungsdichte gegeben durch:

$$\frac{dN(f)}{df} = \frac{8 \pi a^3 f^2}{c^3} .$$

Anzahl stehende Wellen pro Volumen im Frequenzintervall  $f$  bis  $f + df$ :

$$dn(f) = \frac{dN(f)}{a^3} = \frac{8 \pi f^2}{c^3} df .$$

### 2.1.2 Klassische Deutung mit dem Boltzmann'schen Gleichverteilungssatz

Nach dem Boltzmann'schen Gleichverteilungssatz wird jeder stehenden Welle ein Oszillator der Energie  $kT$  zugeordnet ( $E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT$ ). Die Energiedichte beträgt dann:

$$w(f) df = \frac{8 \pi k T f^2}{c^3} df .$$

Aus  $w(f)$  kann die Energiestromdichte (Intensität)  $u(f)$  durch ein kleines Loch im Hohlraum berechnet werden (siehe Anhang B):

$$u(f) df = \frac{c}{4} w(f) df = \frac{2 \pi k T f^2}{c^2} df .$$

$u(f)$  kann gemessen werden. Die berechneten Werte stimmen aber nur für kleine Frequenzen bis ca.  $f = 3 \cdot 10^{12}$  Hz (entspricht  $100 \mu\text{m}$  Wellenlänge) mit gemessenen Werten überein. Mit zunehmender Frequenz wird die Abweichung immer grösser (Ultraviolett katastrophe). Lummer und Pringsheim haben den Intensitätsverlauf für Wellenlängen zwischen  $1 - 7 \mu\text{m}$  sehr genau gemessen (Hohlraum in Eisen, spektrale Zerlegung durch Kochsalzprisma, Detektion durch Bolometer). Wien hat für den Verlauf der Intensität eine empirische Formel ohne physikalische Begründung angegeben.

### 2.1.3 Planck'sches Strahlungsgesetz

Planck konnte zeigen, dass der Grund der Diskrepanz zwischen Berechnung und Messergebnissen beim Boltzmann'schen Gleichverteilungssatz liegt. Jedem Oszillator ist statt  $kT$  folgende Energie zuzuordnen:

$$\begin{aligned}\bar{W} &= \frac{hf}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1} + sW' \\ &= \frac{hf}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1}, \quad h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}.\end{aligned}$$

$W'$  ist die Nullpunktsenergie, welche hier vernachlässigt werden kann, und  $s$  eine Konstante. Für die Energiestromdichte erhalten wir damit das Planck'sche Strahlungsgesetz:

$$\left. \begin{aligned}u(f) df &= \frac{2\pi h f^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1} df \\ u(\lambda) d\lambda &= \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{T\lambda}} - 1} d\lambda\end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die von Lummer und Pringsheim und auch alle nachfolgenden Messungen stimmen bestens mit den nach der Planck'schen Formel berechneten Werten überein.

### 2.1.4 Energieverteilung nach Planck

Zum Boltzmann'schen Gleichverteilungssatz sind noch einige Bemerkungen zu machen. Nach der Boltzmann-Verteilung (5) berechnet sich die mittlere Energie:

$$\bar{W} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} W_n e^{-\frac{W_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{W_n}{kT}}}.$$

Normalerweise geht man hier zu einem Integral über, wenn  $W$  kontinuierlich variiert. Falls aber die Energie diskret verteilt ist (Bsp. harmonischer Oszillator), dann ist  $W_n = (n + s)W'$ , und wenn man summiert, ergibt sich:

$$\begin{aligned}\bar{W} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n + s) W' e^{-\frac{(n+s)W'}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n+s)W'}{kT}}} \\ &= W' \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n + s) e^{-\frac{nW'}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nW'}{kT}}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= W' \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{nW'}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nW'}{kT}}} + s W' , & \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{nW'}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nW'}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{W'}{kT}} - 1} : \\
&= \frac{W'}{e^{\frac{W'}{kT}} - 1} + s W' . & (7)
\end{aligned}$$

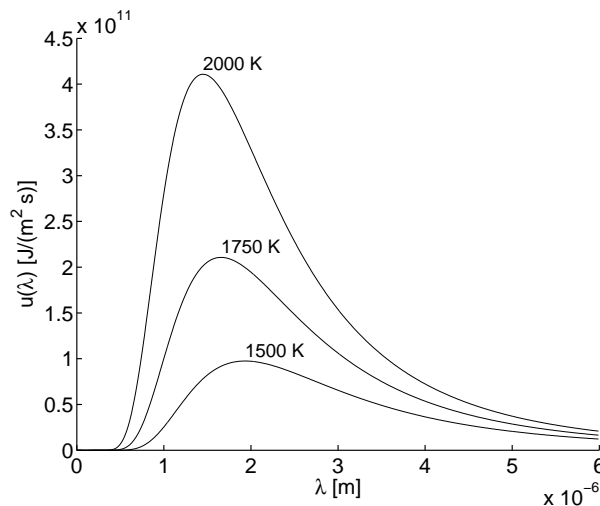
Durch den Vergleich mit den gemessenen Werten sah Planck, dass  $W'$  proportional zur Frequenz sein musste:

$$W' = h f ,$$

wobei  $h$  aus Messungen zu bestimmen war. Wenn übrigens  $W'$  in (7) gegen Null geht, ergibt sich mit der Hôpital'schen Regel:

$$\begin{aligned}
\lim_{W' \rightarrow 0} \bar{W} &= \lim_{W' \rightarrow 0} \left( \frac{W'}{e^{\frac{W'}{kT}} - 1} + s W' \right) \\
&= \lim_{W' \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{dW'} (W')}{\frac{d}{dW'} \left( e^{\frac{W'}{kT}} - 1 \right)} \\
&= \lim_{W' \rightarrow 0} \frac{1}{\frac{1}{kT} e^{\frac{W'}{kT}}} \\
&= kT .
\end{aligned}$$

In Abbildung 3 sind die nach Planck berechneten spektralen Verteilungen der Ausstrahlung von schwarzen Körpern verschiedener Temperaturen aufgezeichnet.



**Abbildung 3:** Intensitätsverlauf der Strahlung eines schwarzen Körpers in Funktion der Wellenlänge für verschiedene Temperaturen. Die nach Planck berechneten Werte stimmen sehr gut mit den von Lummer und Pringsheim gemessenen überein.

Aus der Planck'schen Formel können die Gesetze von Stefan und Boltzmann und das Wien'sche Verschiebungsgesetz, die damals längst als empirische Gesetze bekannt waren, hergeleitet werden:

Gesetz von Stefan-Boltzmann:

$$U = \sigma T^4 = \frac{2 k^4 \pi^5}{15 c^2 h^3} T^4 .$$



Wien'sches Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_{\max} T = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ m K} .$$

## 2.2 Spektrallinien I (Serienformeln)

Nach der spektralen Verteilung der Intensität blieben noch die einzelnen scharfen Spektrallinien zu erklären. Fraunhofer hatte um 1815 dunkle Linien im kontinuierlichen Spektrum der Sonne entdeckt und 1860 stellten Kirchhoff und Bunsen ihre Elementbestimmung durch Spektralanalyse vor. Man wusste somit, dass die Spektrallinien sozusagen Fingerabdrücke der Elemente, bzw. der Atome waren. Gegen Ende des Jahrhunderts zeigte Zeeman, dass die Aufspaltung von Spektrallinien durch Magnetfelder beeinflusst werden. Dies war der endgültige Beweis, dass Licht eine elektromagnetische Welle ist und durch die Erklärung von Lorentz vermutete man auch schon, dass das Elektron als Sender eine entscheidende Rolle spiele. Nur eine Erklärung für das Auftreten dieser Linien war nicht bekannt.

Auf der Suche nach Erklärungen ist die Entdeckung von Balmer wichtig, der 1884 fand, dass die sichtbaren Spektrallinien des Wasserstoffs folgender Bedingung genügen:

$$\lambda_n = 3645.6 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Rydberg fand eine Erweiterung, welche begrenzt auch für die Spektren anderer Atome (vor allem Alkaliatome) gilt:

$$\frac{1}{\lambda} = A - \frac{R}{(n + \alpha)^2} .$$

$A$  und  $\alpha$  sind empirische Konstanten, die von Atom zu Atom verschieden sind.  $R$  ist eine universelle Konstante:  $R = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ . Die Balmer'sche Serienformel ist ein Spezialfall der Rydberg'schen Serienformel mit  $\alpha = 0$  und mit  $A = R/4$ .

Ritz fand empirisch ein weiteres Kombinationsprinzip:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{(m + \beta)^2} - \frac{R}{(n + \alpha)^2} . \quad (8)$$

$n$  und  $m$  sind ganze Zahlen.  $\alpha$  und  $\beta$  sind empirische Konstanten, die von Atom zu Atom verschieden sind. Die Balmer'sche Serienformel ist wiederum ein Spezialfall mit  $\alpha = \beta = 0$  und  $m = 2$ .

Zu Beginn des letzten Jahrhunderts wartete man auf eine Atomtheorie, welche insbesondere die Spektrallinien und die empirischen Kombinationsprinzipien erklärte. Spektren und ihre Erklärung spielen in der Atomphysik eine zentrale Rolle. In Anhang D findet man einen kurzen Überblick über Messmethoden von Spektren.

## 2.3 Der Photoeffekt

Bestrahlt man Metallplatten mit Licht, können Elektronen austreten. Nach dem Wellenbild für Licht und für elektromagnetische Wellen geht dieser Prozess wie folgt vor sich:

- Die Kraft auf ein Elektron im Metall ist proportional zu  $e \vec{E}$ . Die Amplitude von  $|\vec{E}|$  ist gegeben durch die Intensität des einfallenden Lichts. Die kinetische Energie der abgelösten Elektronen sollte mit der Intensität steigen.
- Strahlung beliebiger Frequenz sollte Elektronen aus dem Metall lösen können, sofern die Intensität genügend gross ist.
- Man erwartet einen Verzögerungseffekt, da der Wechselwirkungsquerschnitt sicher begrenzt ist und es eine endliche Zeit braucht, um aus einer finiten Leistung die Ablösearbeit aufzubringen.

### Beispiel:

Abschätzung einer möglichen Verzögerungszeit.

Ablösearbeit sei  $2 \text{ eV} = 3.4 \cdot 10^{-19} \text{ W s}$ .

Intensität Strahlung:  $0.08 \text{ W m}^{-2}$  (40 W Lampe in 6.3 m Abstand)

Wirkungsquerschnitt:  $4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

$$\Delta t = \frac{3.4 \cdot 10^{-19} \text{ W s}}{0.08 \text{ W m}^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} \approx 100 \text{ s} .$$

Entgegen dieser Abschätzung stellt man beim Photoeffekt keine Verzögerungszeit fest. Licht mit zu geringer Frequenz kann zudem unabhängig von der Intensität, keine Elektronen ablösen. Einstein stellte zur Lösung dieser Diskrepanzen dem Wellenbild des Lichtes ein Teilchenbild zur Seite. Seine Hypothese:

- Es gibt Photonen mit der Energie  $W(f) = h f$ .
- Die Frequenz bestimmt die Energie der einzelnen Photonen während die Intensität der Strahlung durch die Anzahl Photonen und deren Energie gegeben ist.
- Elektronen treten mit einzelnen Photonen in Wechselwirkung.

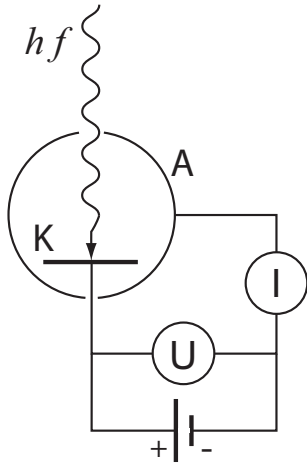
Für einen Wechselwirkungsprozess lässt sich dann folgender Energiesatz schreiben:

$$h f = W_i + W_a + E_{\text{kin,e}} ,$$

wobei:

$h$	: Planck'sche Konstante
$f$	: Frequenz einfallende Strahlung
$W_i$	: Ionisierungsarbeit
$W_a$	: Ablösearbeit
$E_{\text{kin,e}}$	: Kinetische Energie Elektron

Sorgfältige Messungen von Millikan bestätigten alle Ergebnisse nach der Einstein'schen Theorie. Wichtig und schwierig ist es, für eine gegebene Frequenz  $f$  die maximale kinetische Energie der Elektronen zu bestimmen. Millikan benutzte dazu die in Abbildung 4 schematisch dargestellte Anordnung.



**Abbildung 4:** Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der maximalen kinetischen Energie von Elektronen, die durch den äusseren Photoeffekt aus der Kathode K ausgelöst werden. Die Elektronen müssen gegen das Bremsspannung  $U$  anlaufen, um die Anode zu erreichen. Bei der Grenzspannung  $U = U_g$  sinkt der Strom  $I$  auf 0. Dann gilt:  $E_{\text{kin,max}} = eU_g$ .

Ablösearbeit  $W_a$  für verschiedene Metalle (bei Metallen ist  $W_i = 0$ ):

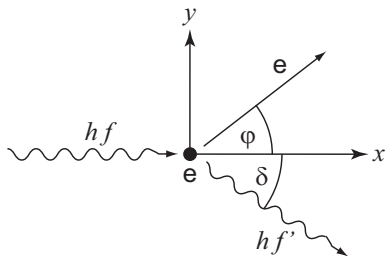
Silber	4.7 eV	Cäsium	1.95 eV
Zink	4.3 eV	Cäsiumfilm auf Wolfram	0.001 eV

## 2.4 Comptoneffekt und Paarerzeugung

Der **Comptoneffekt** beschreibt die Wechselwirkung zwischen energiereichen Photonen (ab Röntgenstrahlung mit etwa  $\lambda < 10^{-9}$  m) und quasifreien Elektronen. Das Photon überträgt dabei nur einen Teil seiner Energie und seines Impulses auf das Elektron.

Es geht um einen Stossprozess, wobei relativistisch gerechnet werden muss:

Grösse	Elektron	Photon
Totale Energie	$W_e = \sqrt{m_e^2 c^4 + \vec{p}_e^2 c^2}$	$W = h f = c p$
Ruheenergie	$W_{0,e} = m_e c^2$	$W_o = 0$
Impuls	$p_e = m_e \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$	$p = \frac{h f}{c}$



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung zum Comptoneffekt. Ein von links einfallendes Photon stösst auf ein ruhendes, freies Elektron.

Damit lauten Energie- und Impulssatz:

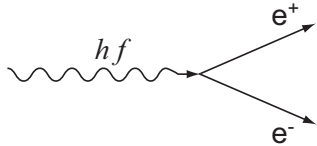
$$\begin{aligned}
 h f + m_e c^2 &= h f' + \sqrt{m_e^2 c^4 + \vec{p}_e^2 c^2} \\
 p_e \sin \varphi &= \frac{h f'}{c} \sin \delta \\
 p_e \cos \varphi &= \frac{h f}{c} - \frac{h f'}{c} \cos \delta
 \end{aligned}$$

Daraus folgt, wie in Anhang C ausgerechnet wird:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \delta)$$

$$\frac{h}{m_e c} = \lambda_C = 2.43 \cdot 10^{-12} \text{ m}, \quad (\lambda_C : \text{Comptonwellenlänge}).$$

**Paarerzeugung:** (Prozess nur bei sehr hohen Energien der Photonen wichtig!)



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung zur Paarerzeugung. Der Stosspartner, der einen Teil des Impulses aufnehmen muss, ist nicht eingezeichnet.

Ein Photon ( $hf > 2m_e c^2$ ) erzeugt ein Elektron-Positronpaar. Wegen der Impulserhaltung ist der Prozess nicht ohne Stosspartner möglich. Der Energiesatz lautet:

$$hf = 2m_e c^2 + E_{\text{kin},e}.$$

Bei Energien, die wesentlich kleiner als 1 MeV sind, überwiegt der Photoeffekt, bei Energien zwischen etwa 1 MeV und 2 MeV der Comptoneffekt und bei noch wesentlich grösseren Energien schliesslich die Paarerzeugung.

### 3 Das Elektron

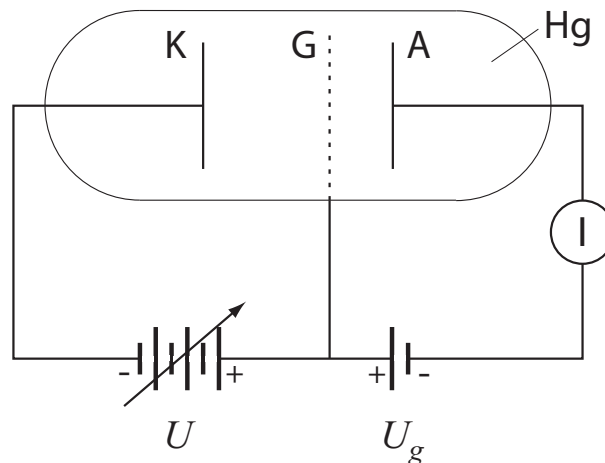
Für die Entdeckung des Elektrons wird meist das Jahr 1897 angegeben. Thomson schloss aufgrund seiner Versuche mit Kathodenstrahlen:

- Atome sind nicht unteilbar, da elektrisch geladene Partikel weggerissen werden können.
- Alle negativen Partikel haben die gleiche Masse und die gleiche el. Ladung, unabhängig von der Atomsorte des Gases oder der Kathode.
- Die Masse der negativen Partikel ist rund 800 mal kleiner, als jene von Wasserstoffatomen.

Im gleichen Jahr 1897 schätzte auch Zeeman aufgrund der Beobachtung der Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld ab, dass die Lichtemission in engem Zusammenhang mit negativen Ladungen im Atom stehen müsse und schätzte das Verhältnis der Elektronen- zur Wasserstoffatommasse zu 1:1000 ab. Millikan bestimmte um 1910 mit seinem Öltröpfchenversuch die Ladung und damit auch die Masse des Elektrons. Hier sollen zwei Versuche mit Elektronen, welche anfangs unseres Jahrhunderts durchgeführt wurden, der Stossversuch von Franck und Hertz und der Streuversuch von Davisson und Germer, kurz diskutiert werden.

#### 3.1 Stossversuch von Franck und Hertz (1919)

Das ursprüngliche Ziel der beiden Physiker war es, Ionisierungsenergien für verschiedene Atome zu messen um einen vermuteten Zusammenhang zwischen Ionisationsenergie und Atomradius zu untersuchen. In Abbildung 7 ist die Versuchsanordnung dargestellt.

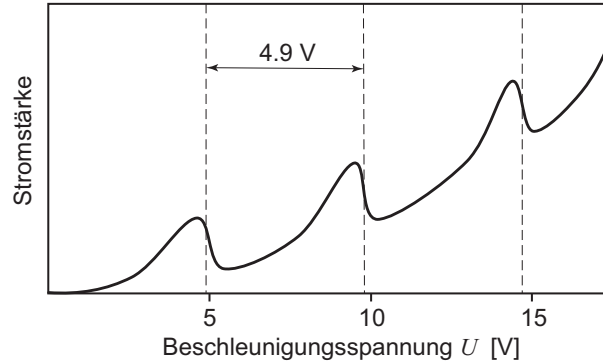


**Abbildung 7:** Anordnung für den Versuch von Franck und Hertz. Die Röhre ist mit Hg-Dampf gefüllt. K = Kathode, A = Anode, G = Gitter,  $U$  = variable Beschleunigungsspannung,  $U_g$  = Gegenspannung (ca. 0.5 V).

Die Idee des Versuchs war:

- Bei der Ionisation machen die Elektronen inelastische Stöße und verlieren Energie.
- Falls ein Elektron einen inelastischen Stoss macht, hat es nicht mehr genügend Energie, um gegen das Bremspotential zwischen Gitter und Anode anzulaufen.

Beim Versuch mit Quecksilberdampf erfolgten inelastische Stöße bei 4.9 eV (Abbildung 8), was überraschend wenig für die Ionisierungsenergie wäre. Franck und Hertz bemerkten, dass 4.9 eV der Photonenenergie einer intensiven Spektrallinie im Hg-Spektrum entsprach (253.6 nm; UV). Sie schlossen richtig, dass die entsprechenden Stöße das Atom nicht ionisieren, sondern in einen angeregten Zustand heben, von dem es zurückfällt, indem es ein Photon emittiert.



**Abbildung 8:** Strom-Spannungskurve zum Elektronenstossversuch von Franck und Hertz. Die Röhre ist mit Quecksilberdampf gefüllt.

### 3.2 Streuversuch von Davisson und Germer (1927)

Nachdem nach 1913 die Teilchenhypothese des Lichts bestätigt war, stellte sich die Frage, ob kleine Teilchen nicht auch Welleneigenschaften haben. De Broglie stellte 1924 die Hypothese auf, dass für freie Materieteilchen, analog zu den Photonen, eine Beziehung zwischen Impuls und Wellenlänge bestehe:

$$W = hf = m_e c^2 + E_{\text{kin}} = \sqrt{c^2 \vec{p}_e^2 + m_e^2 c^4}$$

$$c^2 \vec{p}_e^2 = (m_e c^2 + E_{\text{kin}})^2 - m_e^2 c^4 = 2 m_e c^2 E_{\text{kin}} + E_{\text{kin}}^2$$

$$\lambda = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{\sqrt{2 m_e E_{\text{kin}} + \frac{E_{\text{kin}}^2}{c^2}}} = \frac{h}{\sqrt{2 m_e E_{\text{kin}}} \sqrt{1 + \frac{E_{\text{kin}}}{2 m_e c^2}}}.$$

Für gewisse Energiebereiche können wir Näherungslösungen verwenden:

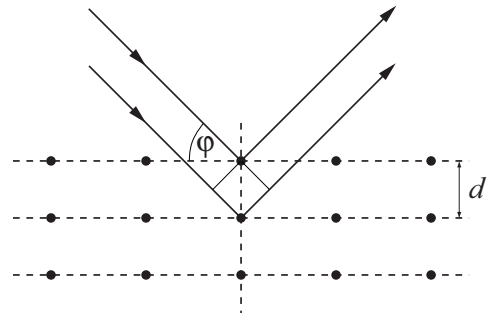
Langsame Elektronen,  $E_{\text{kin}} \ll m_e c^2$ :

$$\rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e \cdot E_{\text{kin}}}} = \frac{h}{m_e v}.$$

Schnelle Elektronen,  $E_{\text{kin}} \gg m_e c^2$ :

$$\rightarrow \lambda = \frac{h c}{E_{\text{kin}}}.$$

Davisson und Germer haben 1927 zufällig Beugungserscheinungen an einem Ni-Einkristall gemessen. Sie haben sehr langsame Elektronen von 54 eV senkrecht auf eine Ni-Oberfläche geschossen und unter einem Streuwinkel (zur Einfallrichtung gemessen) von  $50^\circ$  ein Maximum beobachtet. Für die sehr langsamen Elektronen kann man annehmen, dass sie an der obersten Netzebene wie von einem Oberflächen-gitter reflektiert werden. Diese Versuchsanordnung ist sehr speziell und wird in den Übungen noch behandelt. Meist verwendet man schnellere Elektronen, die in den Festkörper eindringen und an tieferen Netzebenen reflektiert werden. Verstärkung durch Interferenz tritt dann auf, wenn Wellen, die von zwei benachbarten Netzebenen reflektiert werden, einen Gangunterschied von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge aufweisen (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Braggsche Reflexionsbedingung. Die in der Skizze horizontal angeordneten Netzebenen sind durch Linien dargestellt. Für eine Verstärkung gilt folgende Bedingung:  $\lambda = 2d \sin \varphi$ .

## 4 Klassische Atommodelle

### 4.1 Das Rutherford-Experiment

Eine grobe Abschätzung der atomaren Dimensionen zeigt, dass Atome einen Durchmesser von etwa  $3 \cdot 10^{-10}$  m aufweisen. Rutherford untersuchte 1906 – 1913 die Streuung von hochenergetischen (5 MeV)  $\alpha$ -Teilchen (Heliumkerne,  ${}^4_2\text{He}^{++}$ ) an dünnen Goldfolien. Aufgrund der Beobachtungen von praktisch keiner Streuung bei den meisten Teilchen, aber sehr grossen Streuwinkeln ( $\vartheta > 90^\circ$ ) bei einzelnen Teilchen (ca. 1:3000), schloss Rutherford richtig, dass es sich um Einfachstreuung handeln musste. Die positiv geladenen Streuzentren mussten entsprechend viel kleiner sein als die Atome, denn bei einer kontinuierlichen Ladungsverteilung über den Atomdurchmesser würde man — als Resultat sehr vieler kleiner Ablenkungen — eine Gaussverteilung der gestreuten Teilchen erwarten. Rutherford und Mitarbeiter postulierten:

- Das Atom hat einen positiv geladenen schweren Kern, dessen Abmessung klein im Vergleich zum Atom ist.
- Die vergleichsweise leichten Elektronen fliegen in einer Art Planetenbahn um den Kern.

Bei Einfachstreuung von  $\alpha$ -Teilchen  ${}^4\text{He}^{2+}$  im Feld von ruhenden positiven Punktladungen erwartet man Streuung nach folgender Formel:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vartheta) = \left( \frac{2e \cdot Ze}{4\pi \varepsilon_0} \frac{1}{4E_{\text{kin},\alpha}} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}},$$

wobei:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vartheta) &= \text{Differentieller Wirkungsquerschnitt (Verhältnis der Anzahl Teilchen, die in das Raumwinkelement } d\Omega(\vartheta) = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta \text{ pro Zeit, pro Streuzentrum und pro Raumwinkeleinheit gestreut werden, zum einfallenden Fluss von Teilchen),} \\ \vartheta &= \text{Ablenkwinkel,} \\ Z &= \text{Kernladungszahl der Atome im Streumedium.} \end{aligned}$$

Marsden und Geiger fanden bei der Streuung von 5 MeV-  $\alpha$ -Teilchen an einer dünnen Goldfolie, Abweichung von obiger Formel erst ab Streuwinkel  $\vartheta > 150^\circ$ . Abweichungen vom abstossenden Coulombpotential werden interpretiert als Einfluss des anziehenden Kernpotentials. Somit kann, durch Kenntnis der Geometrie der Streubahn, eine Abschätzung der Kerndimension angegeben werden. Die grösstmögliche Annäherung eines 5 MeV- $\alpha$ -Teilchens an einen Gold-Kern ( $Z = 79$ ,  $A = 197$ ), beträgt bei zentralem Stoss rund  $4 \cdot 10^{-14}$  m. Der Kernradius  $R$ , an dessen Rand andere als elektrostatische Kräfte auftreten, muss also kleiner sein. Experimente ergeben

$$R = r_0 A^{1/3},$$

wobei  $r_0 = (1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-15}$  m und  $A$  die Massenzahl des Kerns. Beispiele:

$$\begin{aligned} R({}^{12}_6\text{C}) &= 3.0 \cdot 10^{-15} \text{ m} \\ R({}^{197}_{79}\text{Au}) &= 7.6 \cdot 10^{-15} \text{ m} \\ R({}^{208}_{82}\text{Pb}) &= 7.7 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad . \end{aligned}$$

Der Kernradius ist also fast 5 Grössenordnungen kleiner als der Atomdurchmesser.



## 4.2 Atommodell von Bohr

Bohr übernimmt das Planetenmodell von Rutherford, macht aber folgende Einschränkungen:

- Der schwere Kern sei in Ruhe,
- Elektronenbahnen seien Kreisbahnen,
- die nichtrelativistische Näherung sei erlaubt.

Wir erhalten dann folgenden Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Elektrons und dem Radius der Kreisbahn:

$$\frac{m_e v^2}{r} = m_e r \omega^2 = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} .$$

Das Modell gerät in Schwierigkeiten mit der Elektrodynamik. Kreisende Elektronen sollten elektromagnetische Strahlung emittieren und dabei kontinuierlich den Bahnradius verkleinern. Das Modell kommt somit nicht ohne weitere Hypothesen aus. Bohr postulierte:

- Elektronen im Atom befinden sich nur auf genau festgelegten Umlaufbahnen, die bestimmten, diskret verteilten Werten des Drehimpulses entsprechen.
- Elektronen, die sich auf diesen stationären Umlaufbahnen bewegen, strahlen keine Energie aus. Ihr allgemeiner Energiezustand bleibt unverändert.
- Beim Übergang eines Elektrons von einer entfernteren in eine kernnähere Bahn, verliert das Atom ein Energiequant in Form elektromagnetischer Strahlung:  $h f = E_1 - E_2$ .

Als Quant des Drehimpulses bot sich das Planck'sche Wirkungsquant an, das die Dimension eines Drehimpulses hat:

$$|\vec{l}| = n \frac{h}{2 \pi} = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Damit wird:

$$m_e v r = m_e \omega r^2 = n \hbar$$

$$m_e r \omega^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e r^3} = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} .$$

Die Berechnung von  $r$  ergibt:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2 4 \pi \epsilon_0}{Z m_e e^2} = \frac{n^2}{Z} a_0 ,$$

wobei  $a_0$  der Bohr'sche Radius ist,

$$a_0 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} .$$

Potentielle und kinetische Energie:

$$E_{\text{pot}} = -\frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_n}$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{m_e r_n^2 \omega^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_n}.$$

Totale Energie:

$$E_n = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_n}$$

Mit  $r_n$  eingesetzt ergibt dies:

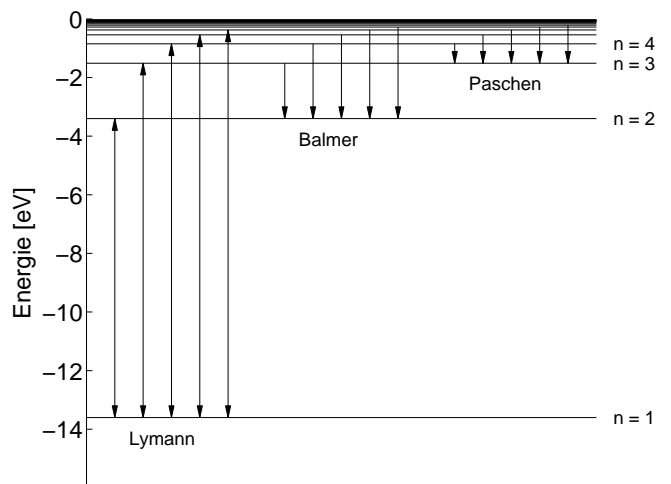
$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4 Z^2}{(4 \pi \varepsilon_0 \hbar)^2} \frac{1}{n^2} \quad (9)$$

$$= E_{\text{R}} \frac{Z^2}{n^2},$$

wobei

$$E_{\text{R}} = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4 \pi \varepsilon_0 \hbar)^2} \approx -13.6057 \text{ eV}$$

die sog. **Rydberg-Energie** ist. Man erhält somit für die Energien im Wasserstoffatom ( $Z = 1$ ) diskrete Werte (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Diskretes Energiespektrum der Elektronen im Wasserstoffatom. Die Energie unendlich weit weg vom Kern wird als Bezug ( $E = 0$ ) gewählt. Eingetragen sind die Lyman-Serie (UV, Emission und Absorption), die Balmer-Serie (sichtbarer Bereich, nur Emission) und die Paschen-Serie (IR, nur Emission). Bei Zimmertemperatur sind die Zustände  $n \geq 2$  nach der Boltzmann-Verteilung unbesetzt  $\rightarrow$  keine Absorption möglich.

$$\Delta E = E_j - E_i = E_{\text{R}} Z^2 \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{h c}{\lambda}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \frac{E_R}{hc} Z^2 \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \\ &= -R_\infty Z^2 \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

wobei

$$R_\infty = -\frac{E_R}{hc} = 1.0973731534 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

der theoretisch berechnete Wert der sog. **Rydberg-Konstante** ist. Dies ist die Ritz'sche Serienformel (8) mit  $\alpha = \beta = 0$ , aber nun mit einer physikalischen Erklärung.

Der Vergleich mit Spektrallinien anderer Einelektronenatome (D, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup>) zeigt, dass man die endliche Masse des Kerns berücksichtigen muss. Statt die Elektronenmasse  $m_e$  muss man, um genau zu rechnen, die reduzierte Masse verwenden:

$$\begin{aligned} m_{\text{red}} &= \frac{m_e M_{\text{Kern}}}{m_e + M_{\text{Kern}}} \\ R_{\text{H}} &= \frac{m_{\text{red}}}{m_e} R_\infty = 1.096775830 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

wobei  $R_{\text{H}}$  die (spektroskopisch bestimmbare) Rydberg-Konstante ist. Damit können Isotope spektroskopisch unterschieden werden. Die Korrektur wird für steigende Kernmassen kleiner. Unterschiede zwischen der Ly- $\alpha$  Linie des H-Atoms und des Deuteriums, D =  ${}^2_1\text{H}$ , können aber mit guter Genauigkeit gemessen werden.

### 4.3 Sommerfelds Erweiterung des Atommodells von Bohr

Alkaliatome sind eine Art Näherung für Einelektronenatome, da ein einzelnes Elektron den von einer Elektronenwolke abgeschirmten Kern umkreist. Nach Bohr müsste auch hier die Energie auf einem Niveau nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängen. Das Spektrum der Alkaliatome zeigt aber, dass Energieniveaus für  $n$  grösser als 1 in mehrere Niveaus aufgespalten sind. Auch beim Wasserstoffatom selbst gibt es eine feine Aufspaltung (Feinstruktur). Sommerfeld hat eine Erweiterung der Bohr'schen Theorie vorgenommen, indem er neben Kreis- auch Ellipsenbahnen zuließ und relativistische Effekte mitberücksichtigte. Die prinzipiellen Ideen sind:

- Neben Kreis- werden auch Ellipsenbahnen zugelassen, aber der Bahndrehimpuls muss immer  $n \hbar$  sein.
- Die Hauptquantenzahl  $n$  bestimmt im wesentlichen die Energie und die grosse Halbachse der Ellipse. Grosse Halbachse =  $n^2 R_{\text{H}}$ .
- Die kleine Halbachse ist auch ein ganzzahliges Vielfaches von  $R_{\text{H}}$ , nämlich:  $b = k n R_{\text{H}}$ ,  $k = 1, 2, 3, \dots, n$ .
- Der Bahndrehimpuls wird durch die kleine Halbachse bestimmt. Damit besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Energieniveau und Drehimpuls mehr, wie bei Bohr.

- Die Feinstruktur (Aufspaltung der Energieniveaus für gegebenes  $n$ ) kann prinzipiell durch relativistische Effekte erklärt werden (relativistische Masse im Perihel grösser als im Aphel).
- Bei den entsprechenden quantitativen Abschätzungen, welche hier nicht gemacht werden, tritt die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante  $\alpha$  auf:

$$\alpha = \frac{\text{Geschw. des Elektrons auf 1. Bohr'scher Bahn}}{c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

## 5 Quantenmechanische Behandlung des Wasserstoffatoms

### 5.1 Die Schrödingergleichung im Zentralfeld

Wir behandeln zunächst die Schrödingergleichung für ein Elektron, das sich im Coulombfeld einer ruhenden Punktladung, welche sich im Koordinatenursprung befindet, bewegt.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung wird in der Vorlesung Quantentheorie hergeleitet. Sie lautet allgemein:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) = \underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\vec{x}, t) \right]}_{\mathbf{H}} \Psi(\vec{x}, t) \quad (11)$$

$\Psi(\vec{x}, t)$  ist die Wellenfunktion, deren Bedeutung später klar wird; der Ausdruck in der eckigen Klammer ist der Hamiltonoperator  $\mathbf{H}$ .

Das Wasserstoffatom im Gleichgewicht lässt sich mit Rücksicht auf ein zeitunabhängiges Potential beschreiben. Wir setzen deshalb  $V(\vec{x}, t) = V(\vec{x})$  und versuchen den Separationsansatz  $\Psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}) \varphi(t)$  in (11):

$$\begin{aligned} i \hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi(\vec{x}) \varphi(t)) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}) \varphi(t) \\ i \hbar \psi(\vec{x}) \frac{d\varphi(t)}{dt} &= \varphi(t) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\vec{x}) + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}) \right] \\ \frac{i \hbar}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} &= \frac{1}{\psi(\vec{x})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\vec{x}) + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}) \right]. \end{aligned}$$

Der Term auf der linken Seite des Gleichheitszeichens hängt nur von  $t$  ab, der Term auf der rechten Seite hingegen nur von  $\vec{x}$ . Folglich muss der gemeinsame Wert der beiden Terme unabhängig sowohl von  $t$  als auch von  $\vec{x}$ , also eine Konstante sein. Es ergeben sich anschliessend keine Widersprüche zu den physikalischen Experimenten, wenn diese Konstante als die Energie des Elektrons aufgefasst wird:

$$\begin{aligned} i \hbar \frac{d\varphi(t)}{dt} &= E \varphi(t) \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\vec{x}) + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}) \right] &= E \psi(\vec{x}) \end{aligned}$$

Aus der ersten dieser beiden Eigenwertgleichungen folgt bis auf einen Faktor eindeutig

$$\varphi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}},$$

so dass

$$\Psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}.$$

Anschliessend untersuchen wir die zweite Eigenwertgleichung. Sie heisst zeitunabhängige Schrödingergleichung und lautet umgeformt:

$$\Delta \psi_n(\vec{x}) + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E_n - V(\vec{x})] \psi_n(\vec{x}) = 0, \quad (12)$$

wobei  $\psi_n(\vec{x})$  die gesuchte Eigenfunktion zum gesuchten Energie-Eigenwert  $E_n$  ist.

Da das Coulombfeld kugelsymmetrisch ist, verwenden wir Kugelkoordinaten:

$$\begin{aligned} r &= \text{Abstand von Koordinatenursprung,} \\ \vartheta &= \text{Winkel zwischen } z\text{-Achse und } \vec{r}, \\ \varphi &= \text{Winkel zwischen } x\text{-Achse und Projektionsgeraden von } \vec{r} \text{ auf } xy\text{-Ebene;} \\ x &= r \sin \vartheta \cos \varphi, \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \vartheta. \end{aligned}$$

Der Laplaceoperator  $\Delta$  lautet in Kugelkoordinaten:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Da das Coulombpotential, wie auch jedes andere Zentralpotential, nur von  $r$  abhängt, versuchen wir wieder einen Separationsansatz und setzen

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi).$$

Mit diesem Ansatz und mit dem Laplace-Operator in Kugelkoordinaten lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung (12):

$$\begin{aligned} \frac{\Theta \Phi}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R \Phi}{r^2 \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{R \Theta}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \\ + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E_n - V(r)] R \Theta \Phi = 0. \end{aligned}$$

Multiplikation mit  $\frac{r^2 \sin^2 \vartheta}{R \Theta \Phi}$  ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} &= -\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) \\ &\quad - \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \vartheta [E_n - V(r)]. \end{aligned} \quad (13)$$

Linke und rechte Seite der Gleichung müssen gleich einer Konstante sein, da ja die Variable  $\varphi$  auf der linken Seite und die Variablen  $r$  und  $\vartheta$  auf der rechten Seite unabhängig voneinander variiert werden können. Die Konstante bezeichnen wir zunächst willkürlich mit  $-m_l^2$ :

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m_l^2 \Phi \quad (14)$$

Nun wird Gleichung (13) durch  $\sin^2 \vartheta$  dividiert:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta \sin^2 \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin^2 \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 [E_n - V(r)] &= \frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} \\ \underbrace{\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} r^2 [E_n - V(r)]}_{\text{nur von } r \text{ abhängig}} &= \underbrace{\frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} - \frac{1}{\Theta \sin^2 \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin^2 \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right)}_{\text{nur von } \vartheta \text{ abhängig}} \end{aligned} \quad (15)$$

Wir machen nun die analogen Überlegungen wie bei Gleichung (13). Die linke Seite von (15) ist nur von  $r$ , die rechte Seite nur von  $\vartheta$  abhängig. Damit müssen beide Seiten gleich einer Konstante sein. Wir bezeichnen die Konstante zunächst willkürlich mit  $l(l+1)$ .

Rechte Seite von (15) multipliziert mit  $\Theta$ :

$$-\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin^2 \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \vartheta} = l(l+1) \Theta \quad (16)$$

Linke Seite von (15) multipliziert mit  $\frac{R}{r^2}$ :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E_n - V(r)] R = l(l+1) \frac{R}{r^2} \quad (17)$$

## 5.2 Lösungen der Eigenwertgleichung

Es geht nun darum, die 3 separierten Gleichungen (14), (16) und (17) zu lösen.

### 5.2.1 Azimutalgleichung (14)

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0 .$$

Allgemeine Lösung:

$$\Phi = A e^{i m_l \varphi} + B e^{-i m_l \varphi} .$$

Die Lösungen sollen eine Wahrscheinlichkeitsdichte  $\Phi^* \Phi$  (Abschnitt 5.4) haben, die unabhängig vom Winkel  $\varphi$  ist:

$$\Phi = A e^{\pm i m_l \varphi} .$$

Damit die Lösungen für alle  $\varphi$  eindeutig sind, muss gelten

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi \pm 2\pi) = \Phi(\varphi \pm 4\pi) = \dots ,$$

also

$$|m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Die Normierung verlangt zudem

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*(\varphi) \Phi(\varphi) d\varphi = 1 ,$$

also

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

und damit

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \varphi} , \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

### 5.2.2 Polargleichung (16)

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \left[ l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} \right] \Theta = 0 .$$

Lösung:

$$\Theta_{l,m_l}(\vartheta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m_l)!}{(l+m_l)!}} P_l^{m_l}(\cos \vartheta) ,$$

wobei  $P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$  zugeordnete Legendre-Polynome und wie folgt definiert sind:

$$P_l^{m_l}(\cos \vartheta) = \frac{(1 - \cos^2 \vartheta)^{\frac{m_l}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{l+m_l} (\cos^2 \vartheta - 1)^l}{d(\cos \vartheta)^{l+m_l}} .$$



Die Ableitung im Legendre-Polynom zeigt, dass  $m_l \leq l$  sein muss, damit das Polynom nicht verschwindet.

**Beispiel:**

$l$	$m_l$	$\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \vartheta$
1	$\pm 1$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \vartheta$
2	0	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
2	$\pm 1$	$\mp \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta$
2	$\pm 2$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \vartheta$

### 5.2.3 Radialgleichung (17)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[ E_n + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right] R = 0. \quad (18)$$

Hier wurde für  $V(r)$  das Coulombpotential einer Punktladung eingesetzt. Wir lösen die Differentialgleichung in dimensionsloser Form. Man schreibt Längen in Einheiten des Bohr'schen Radius:  $r' = r/a_0$  ( $a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10}$  m) und die Energie  $E_n$  in Einheiten der Rydbergenergie:  $E' = E_n/E_R$  ( $E_R = 13.6$  eV). Auch die Lösung der dimensionslosen Gleichung ist aufwendig und soll hier nicht durchgeführt werden. Physikalisch sinnvolle Lösungen bestehen aus einem Produkt einer Normierungskonstanten, einem Term  $r'^l$ , einem (zugeordneten) Laguerre-Polynom mit dem Argument  $r'$  (und vom Grad  $n - l - 1$ ) und einer Exponentialfunktion  $e^{-Zr'/n}$ . Die normierte Lösung der Radialgleichung lautet

$$R_{n,l}(r) = \frac{2^{l+1}}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{na_0}} \left( \frac{r}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right),$$

wobei  $L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right)$  ein zugeordnetes Laguerre-Polynom ist,<sup>2</sup>

$$L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right) = \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^k (n+l)! \left( \frac{2r}{na_0} \right)^k}{(n-l-1-k)! (2l+1+k)! k!}.$$

<sup>2</sup>In der Literatur gibt es unterschiedliche Definitionen für die Laguerre-Polynome und die zugeordneten Laguerre-Polynome. Wir berücksichtigen hier die Definitionen aus Arfken, Weber (2005). Sie lauten:

$$\text{Laguerre-Polynom:} \quad L_n(x) = \frac{e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}),$$

$$\text{zugeordnetes Laguerre-Polynom:} \quad L_n^m(x) = (-1)^m \frac{d^m}{dx^m} L_{n+m}(x).$$

Da  $n - l - 1 \geq 0$  sein muss, dass das Polynom existiert, muss gelten:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n - 1. \end{aligned}$$

**Beispiel:**

$n = 1, l = 0$ :

$$\begin{aligned} R_{1,0}(r) &= \frac{2^1}{1^2} \sqrt{\frac{0!}{1!}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot 1 \cdot L_0^1\left(\frac{2r}{a_0}\right), & L_0^1\left(\frac{2r}{a_0}\right) &= 1 : \\ &= 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}. \end{aligned}$$

$n = 2, l = 0$ :

$$\begin{aligned} R_{2,0}(r) &= \frac{2^1}{2^2} \sqrt{\frac{1!}{2!}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot 1 \cdot L_1^1\left(\frac{r}{a_0}\right), & L_1^1\left(\frac{r}{a_0}\right) &= 2 - \frac{r}{a_0} : \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right). \end{aligned}$$

### 5.3 Die Energieeigenwerte

Die Radialgleichung ist eine Eigenwertgleichung. Sie ergibt nur für bestimmte Werte von  $E_n$  Lösungen. Die Bedingung für  $E_n$  lautet:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}.$$

Dies ist genau die gleiche Bedingung, wie beim Bohr'schen Atommodell. Die Energieeigenwerte  $E_n$  hängen nur von  $n$  und nicht von  $l$  und von  $m_l$  ab. Für jedes  $n$  gibt es  $n^2$  verschiedene (verschieden in  $l$  und  $m_l$ ) Wellenfunktionen  $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ . Das System ist  $n^2$ -fach entartet.

### 5.4 Wellenfunktion und Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Wellenfunktionen  $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$  sind in der Tabelle auf Seite 30 für  $n = 1$  bis  $n = 3$  zusammengestellt.

Für einen stationären Zustand ist die örtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zeitunabhängig und proportional zum Quadrat des Betrages der Wellenfunktion:

$$P(r, \vartheta, \varphi) \sim \psi(r, \vartheta, \varphi)^* \psi(r, \vartheta, \varphi) \equiv |\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2.$$

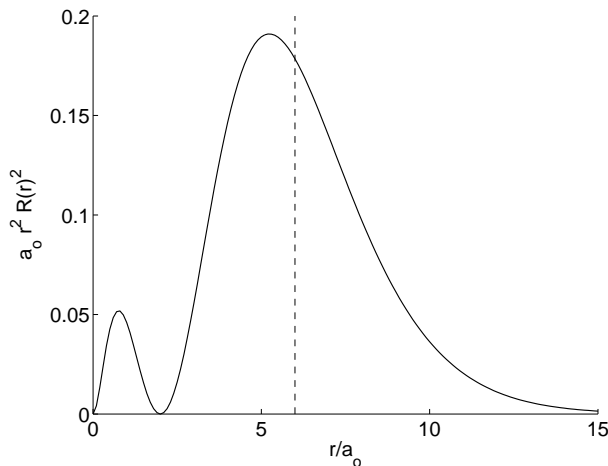
$n$	$l$	$m_l$	$\Phi(\varphi)$	$\Theta(\vartheta)$	$R(r)$	$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \Phi(\varphi)\Theta(\vartheta)R(r)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \vartheta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \vartheta$
2	1	$\pm 1$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \vartheta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\mp \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
3	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \vartheta$	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cos \vartheta$
3	1	$\pm 1$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \vartheta$	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	$\pm 1$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\mp \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	$\pm 2$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i 2\varphi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \vartheta$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2 \vartheta e^{\pm i 2\varphi}$

Da alle Funktionen bereits normiert sind, ist die Proportionalitätskonstante eins. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im Raum zu finden muss  $P = 1$  sein. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Abstand zwischen  $r$  und  $r + dr$  zu finden, ist  $P(r) dr$ , wobei  $P(r)$  die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ist. Wir erhalten sie durch Integration von  $P(r, \vartheta, \varphi)$  über  $\varphi$  und  $\vartheta$ , mit Rücksicht auf das Volumenelement  $dV$  in Kugelkoordinaten, nämlich  $dV = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi$ ,

$$\begin{aligned} P(r) dr &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta |\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 \sin \vartheta dr \\ &= r^2 |R(r)|^2 dr . \end{aligned}$$

### Radialverteilung für $n = 2, l = 0$

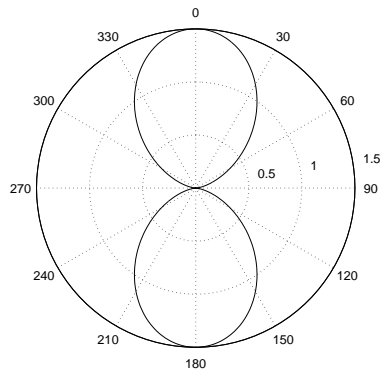
$$P_{2,0}(r) = r^2 |R(r)|^2 = \frac{r^2}{8a_0^3} e^{-\frac{r}{a_0}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 .$$



**Abbildung 11:** Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $P(r)$  des Elektrons im H-Atom im Zustand  $n = 2, l = 0$ . Die strichlierte Linie markiert den Erwartungswert bei  $r = 6a_0$ .

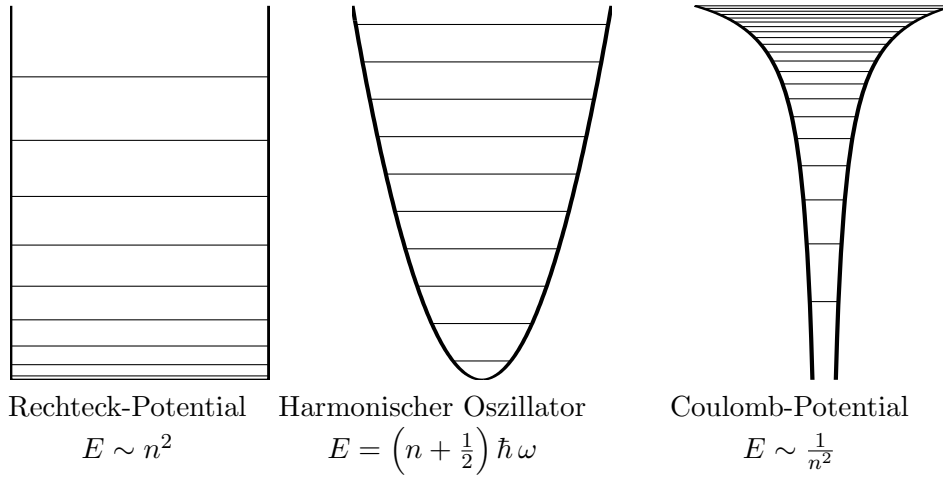
### Winkelverteilung (Polarwinkel), beliebiges $r$ für $n = 2, l = 1, m_l = 0$

$$P_{2,1}(\vartheta) = \Theta^2(\vartheta) = \frac{6}{4} \cos^2(\vartheta) .$$



**Abbildung 12:** Wahrscheinlichkeitsverteilung bezüglich des Polarwinkels. Der Radiusvektor ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit. In der gewählten graphischen Darstellung (Schnitt durch eine axialsymmetrische Ebene) ist bereits berücksichtigt, dass kleine Polarwinkel  $\vartheta$  um den Faktor  $\sin \vartheta$  weniger stark berücksichtigt sind!

## 5.5 Bemerkungen und Ergänzungen



**Abbildung 13:** Vergleich der Energieniveaufolgen verschiedener Potentiale.

- Endliche Kernmasse: Wie beim Bohr'schen Atommodell kann man der endlichen, somit nicht ruhenden Masse des Kernes Rechnung tragen, indem man überall statt der Elektronenmasse  $m_e$  die reduzierte Masse  $m_{\text{red}} = \frac{m_e M_k}{m_e + M_k}$  verwendet ( $M_k$  ist die Kernmasse).
- Da die Zustände, welche zu einer gegebenen Quantenzahl  $n$  gehören, die gleiche Energie  $E_n$  haben, treten sie alle mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Damit ergibt sich für jede Hauptquantenzahl  $n$  eine zentralsymmetrische Häufigkeitsverteilung der Elektronen.

### Beispiel:

Die Energieeigenfunktionen des Wasserstoffatoms zur Hauptquantenzahl  $n = 3$  sind in der Tabelle auf Seite 30 aufgeführt. Mit den Größen

$$C_1(r) = \frac{1}{81 \sqrt{3} \pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$C_2(r) = \frac{\sqrt{2}}{81 \sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$C_3(r) = \frac{1}{81 \sqrt{6} \pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}},$$

die nur vom Radius, nicht aber von den Winkeln  $\vartheta$  und  $\varphi$  abhängig sind, lauten sie

$$\psi_{3,0,0} = C_1 \qquad \psi_{3,2,0} = \frac{1}{\sqrt{6}} C_3 (3 \cos^2 \vartheta - 1)$$

$$\psi_{3,1,0} = \sqrt{2} C_2 \cos \vartheta \qquad \psi_{3,2,\pm 1} = \mp C_3 \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i \varphi}$$

$$\psi_{3,1,\pm 1} = \mp C_2 \sin \vartheta e^{\pm i \varphi} \qquad \psi_{3,2,\pm 2} = \frac{1}{2} C_3 \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i \varphi}.$$

Die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der gegebenen entarteten Zustände der Energie  $E_3$  ist gleich

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l \psi_{3,l,m_l}^* \psi_{3,l,m_l}$$

$$\begin{aligned}
&= C_1^2 + 2C_2^2 \cos^2 \vartheta + 2C_2^2 \sin^2 \vartheta + \frac{1}{6}C_3^2 (3 \cos^2 \vartheta - 1)^2 + 2C_3^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + 2\frac{1}{4}C_3^2 \sin^4 \vartheta \\
&= C_1^2 + 2C_2^2 + \frac{3}{2}C_3^2 \cos^4 \vartheta - C_3^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{6}C_3^2 + 2C_3^2 (1 - \cos^2 \vartheta) \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2}C_3^2 \sin^4 \vartheta \\
&= C_1^2 + 2C_2^2 - \frac{1}{2}C_3^2 \cos^4 \vartheta + C_3^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{6}C_3^2 + \frac{1}{2}C_3^2 \sin^4 \vartheta \\
&= C_1^2 + 2C_2^2 - \frac{1}{2}C_3^2 (\cos^4 \vartheta - \sin^4 \vartheta) + C_3^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{6}C_3^2 \\
&= C_1^2 + 2C_2^2 - \frac{1}{2}C_3^2 (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) + C_3^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{6}C_3^2 \\
&= C_1^2 + 2C_2^2 + \frac{2}{3}C_3^2,
\end{aligned}$$

also unabhängig von den Winkeln, d.h. zentralsymmetrisch. Dies ist im Einklang mit dem Umstand, dass beim freien Wasserstoffatom keine Richtung ausgezeichnet sein kann.

- Ein äusseres Feld kann die Entartung aufheben. Es gibt dann kleine Energieunterschiede, welche von den Quantenzahlen  $l$  und  $m_l$  abhängen. Damit wird die Zentralsymmetrie dann aufgehoben.

Wir werden äussere Felder immer in  $z$ -Richtung legen.

## 5.6 Erwartungswerte und Eigenwerte

$\mathbf{A}$  sei ein Operator. Wenn die Gleichung

$$\mathbf{A} \Psi(\vec{x}, t) = A_n \Psi(\vec{x}, t)$$

gilt, mit passenden Konstanten  $A_n$ , dann ist diese Gleichung eine Eigenwertgleichung und die Konstanten  $A_n$  sind Eigenwerte. Ist der Operator  $\mathbf{A}$  nicht explizit von der Zeit abhängig, dann gilt auch

$$\mathbf{A} \psi(r, \vartheta, \varphi) = A_n \psi(r, \vartheta, \varphi),$$

wie beispielsweise im Falle eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators  $\mathbf{H}$ .

Führt der Operator  $\mathbf{A}$ , angewandt auf eine Wellenfunktion, nicht zu einer Eigenwertgleichung, können für die zum Operator  $\mathbf{A}$  gehörenden Werte nur „unscharfe“ Erwartungswerte bestimmt werden:

$$\langle A \rangle = \int_{\text{Raum}} \psi(r, \vartheta, \varphi)^* \mathbf{A} \psi(r, \vartheta, \varphi) dV.$$

**Beispiel:**

Erwartungswert des Abstandes des Elektrons vom Kern im Zustand  $n = 1, l = 0$ :

$$\begin{aligned}
 \langle r_{1,0} \rangle &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} \psi_{1,0,m_l}^*(r, \vartheta, \varphi) \mathbf{r} \psi_{1,0,m_l}(r, \vartheta, \varphi) r^2 \sin \vartheta \, d\varphi \, d\vartheta \, dr \\
 &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} \Phi_{m_l}^*(\varphi) \Theta_{0,m_l}^*(\vartheta) R_{1,0}^*(r) \mathbf{r} \Phi_{m_l}(\varphi) \Theta_{0,m_l}(\vartheta) R_{1,0}(r) r^2 \sin \vartheta \, d\varphi \, d\vartheta \, dr \\
 &= \underbrace{\int_0^{2\pi} \Phi_{m_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) \, d\varphi}_{=1} \underbrace{\int_0^{\pi} \Theta_{0,m_l}^*(\vartheta) \Theta_{0,m_l}(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta}_{=1} \int_0^{\infty} R_{1,0}^*(r) \mathbf{r} R_{1,0}(r) r^2 \, dr \\
 &= \int_0^{\infty} R_{1,0}^*(r) \mathbf{r} R_{1,0}(r) r^2 \, dr .
 \end{aligned}$$

Der Ortsoperator  $\mathbf{r}$  führt in der Ortsraumdarstellung von  $\psi$  eine einfache Multiplikation mit  $r$  aus:

$$\langle r_{1,0} \rangle = \int_0^{\infty} R_{1,0}^*(r) R_{1,0}(r) r^3 \, dr .$$

Mit

$$R_{1,0}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_o^3}} e^{-\frac{r}{a_o}}$$

ergibt sich

$$\langle r_{1,0} \rangle = \int_0^{\infty} \frac{4}{a_o^3} e^{-\frac{2r}{a_o}} r^3 \, dr$$

und mit der Beziehung  $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} \, dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$  (sofern  $n$  natürliche Zahl und  $a > 0$ ) aus dem Anhang G weiter

$$\langle r_{1,0} \rangle = \frac{3}{2} a_o ,$$

wobei  $a_o = 0.526 \cdot 10^{-10}$  m. Der Erwartungswert ist vom wahrscheinlichsten Wert zu unterscheiden. Für den wahrscheinlichsten Wert gilt

$$0 = \frac{dP(r)}{dr} = \frac{d}{dr} (R_{1,0}^* R_{1,0} r^2) = \frac{d}{dr} \left( \frac{4}{a_o^3} e^{-\frac{2r}{a_o}} r^2 \right) = \frac{8r}{a_o^2} e^{-\frac{2r}{a_o}} (a_o - r) .$$

Der wahrscheinlichste Abstand des Elektrons vom Proton ist also gerade der Bohr Radius  $a_o$ !

## 5.7 Spektrallinien II (Vergleich mit Beobachtungen)

Unter Berücksichtigung der Ritz'schen Serienformel (10) erhält man für die Wellenzahlen der Spektrallinien des H-Atoms ( $Z = 1$ ) die Beziehung

$$\frac{1}{\lambda_{j,i}} = R_\infty \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$

wobei  $R_\infty = 1.09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ . Die so berechneten Spektrallinien stimmen wohl recht gut mit den beobachteten Linien überein, aber bei sehr präziser Beobachtung stellt man bei allen Spektrallinien eine Aufspaltung in mehrere eng beieinanderliegende Linien fest. Die Erklärung dieser Aufspaltung erfordert eine Erweiterung des bisher behandelten quantenmechanischen Systems. Eine grosse Rolle spielen dabei der Bahndrehimpuls und der Spin des Elektrons.

## 5.8 Der Bahndrehimpuls des Elektrons im H-Atom

Bis anhin waren die Konstanten  $l$  und  $m_l$  reine Separationskonstanten, welchen wir beim Lösen der Schrödingergleichung im Zentralfeld willkürliche Bezeichnungen zuordneten. Dass allerdings die Quantenzahl  $l$  etwas mit dem Drehimpuls zu tun hat, geht schon aus der Radialgleichung (17) hervor, da der Term  $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}$  offensichtlich einer Rotationsenergie entspricht. In diesem Kapitel geht es darum zu zeigen, dass  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$  Eigenwerte des Drehimpulsbetrages und  $m_l\hbar$  Eigenwerte der Komponente des Drehimpuls in  $z$ -Richtung sind.

Die Definition des Drehimpulses in der klassischen Mechanik lautet

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}.$$

Um den quantenmechanischen Operator zu erhalten, ersetzen wir zunächst  $\vec{p}$  einfach durch den entsprechenden Operator  $\vec{\mathbf{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$  und erhalten

$$\vec{\mathbf{l}} = \vec{r} \times \vec{\mathbf{p}} = -\vec{r} \times i\hbar\vec{\nabla} = -i\hbar \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Dann gilt für die Komponenten:

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \mathbf{l}_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \mathbf{l}_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned}$$



In Kugelkoordinaten lauten die Operatoren der einzelnen Komponenten des Drehimpuls

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_x &= -\frac{\hbar}{i} \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \mathbf{l}_y &= \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \mathbf{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} . \end{aligned}$$

Den Operator des Drehimpulsquadrates erhält man durch:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{l}}^2 &= \mathbf{l}_x^2 + \mathbf{l}_y^2 + \mathbf{l}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) . \end{aligned}$$

Auf die Zustandsfunktionen des H-Atoms angewandt ergibt sich

$$\mathbf{l}_z \psi(r, \vartheta, \varphi) = -i \hbar R(r) \Theta(\vartheta) \frac{d}{d\varphi} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \varphi} \right) = \underline{\underline{\hbar m_l}} \psi(r, \vartheta, \varphi) ,$$

$$\vec{\mathbf{l}}^2 \psi(r, \vartheta, \varphi) = \underline{\underline{\hbar^2 l(l+1)}} \psi(r, \vartheta, \varphi) .$$

Die Lösung  $\psi(r, \vartheta, \varphi)$  ist also eine Eigenfunktion der Energie, des Drehimpulsbetrags, und der  $z$ -Komponente des Drehimpuls. Die Anwendung von  $\mathbf{l}_x$  und  $\mathbf{l}_y$  auf die Zustandsfunktion führt nicht zu einer Eigenwertgleichung und zu Eigenwerten. Der Erwartungswert der beiden Drehimpulskomponenten ist zudem null. Man kennt somit von einem quantenmechanischen Drehimpuls nur den Betrag und die Komponente in einer ausgezeichneten Richtung, nämlich entlang der  $z$ -Achse.

**Beispiel:**

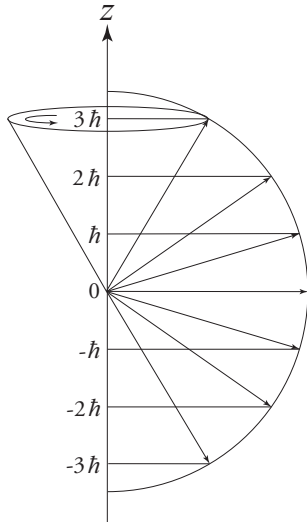
$$l = 3$$

$$|\vec{l}| = \sqrt{12} \hbar = 3.64 \hbar ;$$

für  $l_z = m_l \hbar$  gibt es dann 7 verschiedene Möglichkeiten:

$$l_z = -3 \hbar, -2 \hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2 \hbar, 3 \hbar .$$

Man kann sich modellmässig vorstellen, dass der Bahndrehimpulsvektor  $\vec{l}$  um die  $z$ -Achse präzessiert. Damit ergibt sich anschaulich, dass der Erwartungswert (Zeitmittel) für  $l_x$  und  $l_y$  gleich Null ist.



**Abbildung 14:** Quantenmechanisch mögliche Lagen des Drehimpulsvektors. Die  $z$ -Komponente des Drehimpuls ist scharf, während die  $x$ - und  $y$ -Komponenten nicht scharf bestimmt sind, das heisst der Vektor befindet sich auf dem zugehörigen Kegelmantel.

## 5.9 Zusammenfassung

Aus der Zustandsfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  lassen sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und die Erwartungswerte von Observablen eines Teilchens berechnen. Die Randbedingungen, welche Zustandsfunktionen erfüllen müssen, definieren drei Quantenzahlen, die nur diskrete Werte annehmen können. Für das H-Atom gilt:

Hauptquantenzahl	$n = 1, 2, 3, \dots$	$E_n = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \frac{1}{n^2}$
Drehimpulsquantenzahl	$l = 0, 1, \dots, n-1$	$ \vec{l}  = \sqrt{l(l+1)} \hbar$
Magnetische Quantenzahl	$m_l = -l, \dots, l$	$l_z = m_l \hbar$

Die Drehimpulsquantenzahl  $l$  wird mit Buchstaben, die auf die Spektroskopie zurückgehen, bezeichnet:

Drehimpulsquantenzahl	Bezeichnung
$l = 0$	s-Orbital
$l = 1$	p-Orbital
$l = 2$	d-Orbital
$l = 3$	f-Orbital
$l = 4$	g-Orbital
$\vdots$	(danach alphabetisch)

## 5.10 Magnetisches Dipolmoment

Klassisch ist der Bahndrehimpuls eines elektrisch geladenen Teilchens mit einem Kreisstrom und damit mit einem magnetischen Dipolmoment  $\vec{\mu}_l$  verknüpft.

Kreisstrom:

$$I = \frac{-e}{\frac{2\pi r}{v}} = -\frac{ev}{2\pi r} = -\frac{e\omega}{2\pi}$$

Magnetisches Dipolmoment ( $|\vec{A}| = \text{Kreisfläche} = \pi r^2$ ):

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_l &= I \vec{A} \\ &= -\frac{e\omega}{2\pi} \pi r^2 \frac{\vec{A}}{|\vec{A}|}, & \vec{A} \parallel \vec{l} : \\ &= -\frac{e\omega}{2\pi} \pi r^2 \frac{\vec{l}}{|\vec{l}|}, & |\vec{l}| = m_e \omega r^2 : \\ &= -\frac{e\omega}{2\pi} \pi r^2 \frac{\vec{l}}{m_e \omega r^2} \\ &= -\frac{e\vec{l}}{2m_e} \\ &= -g_l \mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar}, \end{aligned} \tag{20}$$

wobei  $\mu_B$  das Bohr'sche Magneton ist:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

Der Faktor  $g_l$  wurde vorsichtshalber beigelegt. Experimentelle Ergebnisse zeigen aber, dass im Falle des Bahndrehimpulses  $g_l = 1$  ist.

Falls man das Ergebnis einfach auf die Quantentheorie übertragen kann, so ergibt sich für das magnetische Dipolmoment in Richtung  $z$

$$\begin{aligned} \mu_{l,z} &= -g_l \mu_B \frac{l_z}{\hbar} \\ &= -g_l \mu_B m_l. \end{aligned}$$

Potentielle Energie in einem äusseren Magnetfeld  $\vec{B}$ :

$$V_{\text{magn.}} = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B}. \tag{21}$$

### 5.10.1 Experiment von Stern und Gerlach

Das Experiment war gedacht um abzuklären, ob es tatsächlich eine Orientierungsquantisierung gibt. Im inhomogenen Magnetfeld werden magnetische Dipole nicht nur ausgerichtet, es wirkt auch eine Kraft auf sie:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= -\vec{\nabla} V_{\text{magn.}} \\ &\stackrel{(21)}{=} \vec{\nabla} (\vec{\mu}_l \cdot \vec{B}) \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} (\mu_{l,x} B_x + \mu_{l,y} B_y + \mu_{l,z} B_z) .\end{aligned}$$

Es folgt, falls  $B_x = B_y = 0$  und  $\partial B_z / \partial x = \partial B_z / \partial y = 0$  sowie  $\mu_{l,z}$  konstant,

$$F_z = \mu_{l,z} \frac{\partial B_z}{\partial z} .$$

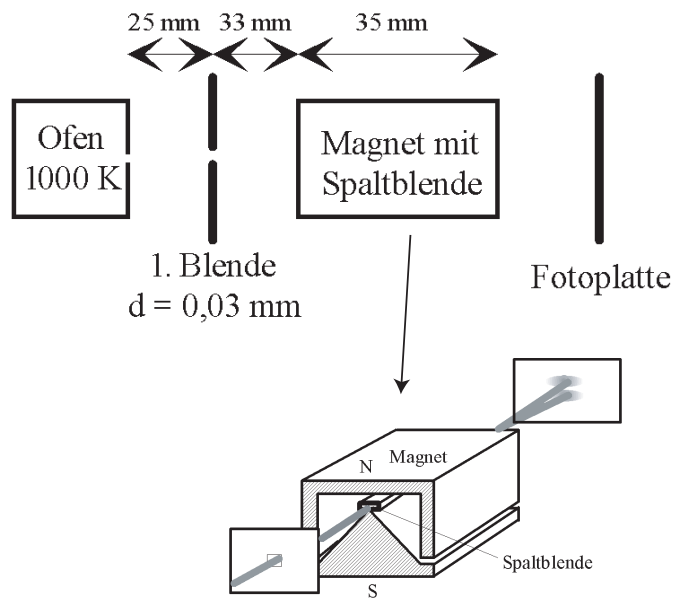


Abbildung 15: Schematische Anordnung des Versuchs von Stern und Gerlach.

**Beispiel:**

$B \approx 0.1 \text{ T}$ ,  $\frac{dB}{dz} \approx 100 \text{ Tm}^{-1}$ , Temperatur des Ofens, aus dem die Silberatome entweichen:  $1000 \text{ K}$ , Länge der Polschuhe:  $35 \text{ mm}$ , Spaltblende:  $0.03 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ .

Die Ablenkung auf der Photoplatte beträgt  $0.01 \text{ mm}$  bei  $8 \text{ h}$  Belichtungszeit.

Das Experiment, das 1922 durchgeführt wurde, ergab 2 Maxima und galt zunächst als Nachweis der Orientierungsquantelung. Aus heutiger Sicht stellen wir aber fest, dass wir bei einem magnetischen Dipol, verursacht durch einen Bahndrehimpuls, immer  $2l + 1$  Maxima erwarten würden, wobei  $l$  eine ganze Zahl sein muss. Zwei Maxima deuten aber auf eine **halbzahlige** „Drehimpulsquantenzahl“ hin. Damit kann das Experiment auch als eine Art Entdeckung des Elektronenspins betrachtet werden.

## 5.11 Der Spin des Elektrons und das zugehörige magnetische Moment

Das Experiment von Stern und Gerlach und weitere experimentelle Ergebnisse (anomaler Zeeman-Effekt, Einstein-de Haas Effekt) führten Uhlenbeck und Goudsmit 1925 dazu, eine neue Quantenzahl, den Spin des Elektrons, zu postulieren. Der Spin soll eine Art Eigendrehimpuls des Elektrons darstellen und er soll sich insbesondere wie ein Drehimpuls im Sinne der Quantentheorie verhalten. Wir machen einen Bruch mit der bisherigen Behandlung des Wasserstoffatoms. Wie beim Bohr'schen Atommodell müssen wir eine neue Grösse definieren. Erst mit Hilfe der Diracgleichung und wesentlich besser noch mit der Quanten-Feldtheorie folgt der Spin des Elektrons zwingend. Wir müssen hier entsprechend auf eine formale Behandlung des Elektronenspins verzichten und können lediglich jene Fakten zusammentragen, die für das Verständnis der Atomphysik absolut notwendig sind.

Es muss eine neue Variable, der Spin  $\sigma$ , eingeführt werden, das heisst, die Zustandsfunktion muss erweitert werden:

$$\begin{aligned} \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) &= R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \Phi_{m_l}(\varphi) \\ \Rightarrow \psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) &= R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \Phi_{m_l}(\varphi) \chi_{m_s}(\sigma) . \end{aligned} \quad (22)$$

In völliger Analogie postulieren wir, dass die Lösung eine Eigenfunktion des Betrags und der  $z$ -Komponente des Spins ist. Somit entstehen zwei neue Quantenzahlen. Der neuen Quantenzahl  $s$  sei ein Operator  $\vec{s}$  zugeordnet, welcher, angewandt auf die erweiterte Zustandsfunktion, folgende Eigenwerte ergibt:

$$\begin{aligned} \vec{s}^2 \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) &= s(s+1) \hbar^2 \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) \\ &= \frac{3}{4} \hbar^2 \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{s}_z \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) &= m_s \hbar \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) \\ &= \pm \frac{1}{2} \hbar \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) \end{aligned} \quad (24)$$

Wie bereits erwähnt, wird auf eine formale Behandlung von  $\chi(\sigma)$ ,  $\vec{s}^2$  und  $\mathbf{s}_z$  hier verzichtet. Uns genügen vorerst folgende zwei Tatsachen:

- Die Spinoperatoren  $\vec{s}$  und  $\mathbf{s}_z$  wirken nur auf  $\chi(\sigma)$  in der Zustandsfunktion des Elektrons.
- Die Anwendung der Operatoren führt zu den in (23) und (24) angegebenen Eigenwerten.

Mit dem Spin des Elektrons ist auch ein magnetisches Moment verknüpft. Wir probieren den folgenden Ansatz:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{s} \quad (25)$$

Experimentell, und im Rahmen der Dirac-Gleichung auch theoretisch, ergibt sich, dass  $g_s = 2$  ist. Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned} \mu_{s,z} &= -g_s \frac{e}{2m_e} s_z \\ &= \pm \frac{e \hbar}{2m_e} . \end{aligned}$$

Wegen der beiden magnetischen Momenten  $\vec{\mu}_l$  und  $\vec{\mu}_s$  tritt zwischen  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  eine Wechselwirkung auf und die beiden Drehimpulsvektoren koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$$

Diese Wechselwirkung wirft nun offensichtlich unsere Idee über den Haufen, dass  $\vec{I}$  nur auf  $\Theta(\vartheta)$  sowie  $\Phi(\varphi)$  und  $\vec{s}$  nur auf  $\chi(\sigma)$  wirkt. Im Grunde müsste man nach einer neuen Zustandsfunktion  $\zeta_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma)$  suchen, welche die Wechselwirkung zwischen den beiden Dipolen berücksichtigt. Die Operatoren des Gesamtdrehimpulses angewandt auf diese neue Zustandsfunktion müssten dann zu folgenden Eigenwertgleichungen führen:

$$\begin{aligned} \vec{j}^2 \zeta_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) &= j(j+1) \hbar^2 \zeta_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) \\ \mathbf{j}_z \zeta_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) &= m_j \hbar \zeta_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) . \end{aligned}$$

Für die neuen Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  (welche  $m_l$  und  $m_s$  ersetzen) muss gelten:

$$\begin{aligned} j &= l \pm \frac{1}{2} && \text{(wenn } l = 0 \rightarrow j = +\frac{1}{2}) \\ m_j &= -j, -j+1, \dots, j-1, j . \end{aligned}$$

Um die Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden magnetischen Dipolen abzuschätzen, müssen wir die neue Zustandsfunktion  $\zeta_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma)$  nicht kennen. Da es sich um eine kleine Energie handelt, kann sie mit Hilfe der Störungsrechnung, wie sie im Abschnitt 5.12 diskutiert wird, berechnet werden. Dazu muss aber dem Term  $\vec{l} \cdot \vec{s}$  ein entsprechender Operator, welcher auf die ungestörte Zustandsfunktion wirkt, bekannt sein. Es gibt zwei einfache Methoden, um diesen Operator zu eruieren.

Vektormodell	Operatorrechnung
$\vec{l} + \vec{s} = \vec{j}$ <p>Kosinussatz im Dreieck gebildet durch die Vektoren <math>\vec{l}</math>, <math>\vec{s}</math> und <math>\vec{j}</math>:</p> $\begin{aligned}  \vec{j} ^2 &=  \vec{l} ^2 +  \vec{s} ^2 \\ &\quad + 2\vec{l} \cdot \vec{s} \\ j(j+1)\hbar^2 &= l(l+1)\hbar^2 + s(s+1)\hbar^2 \\ &\quad + 2\vec{l} \cdot \vec{s} \end{aligned}$ <p>Somit erhalten wir die Eigenwerte:</p> $\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} \hbar^2 \left( j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right)$	$\vec{j}^2 = (\vec{l} + \vec{s})^2 = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{l} \cdot \vec{s}$ <p>und somit</p> $\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} (\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2)$ <p>Dieser Operator angewandt auf die ungestörte Zustandsfunktion führt dann zu folgender Eigenwertgleichung:</p> $\vec{l} \cdot \vec{s} \psi = \frac{1}{2} \hbar^2 \left( j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \psi$

## 5.12 Spin-Bahnkopplung

Klassische Betrachtungsweise der Wechselwirkungsenergie gemäss Formel (21):

$$V_{l,s} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l \quad (26)$$

(Potentielle Energie des durch den Spin verursachten magnetischen Dipolmoments  $\vec{\mu}_s$  im vom Bahndrehimpuls verursachten magnetischen Feld  $\vec{B}_l$ )

Im Ruhesystem des Elektrons **wäre**

$$\begin{aligned} \vec{B}_l &= \frac{\mu_o \vec{I} \times \vec{r}}{2 r^2} \\ &= -\frac{\mu_o e \vec{v} \times \vec{r}}{4 \pi r^3} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \vec{l} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ &= -m_e \vec{v} \times \vec{r}. \end{aligned}$$

Somit erhalten wir

$$\vec{B}_l = \frac{\mu_o e}{4 m_e \pi r^3} \vec{l}.$$

Rücktransformation ins Ruhesystem des Atomkerns (Thomas-Faktor) ohne Herleitung:

$$\vec{B}_l = \frac{\mu_o e}{8 m_e \pi r^3} \vec{l}.$$

Mit (25) erhalten wir aus (26)

$$\begin{aligned} V_{l,s} &= \frac{\mu_o e^2}{8 m_e^2 \pi r^3} \vec{l} \cdot \vec{s} \\ &= \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s}. \end{aligned} \quad (27)$$

Nun folgt der Übergang zur Quantentheorie. Unter der Annahme, dass die Zustandsfunktion zumindest näherungsweise unverändert gilt, bewirkt die Wechselwirkungsenergie einen Zusatzterm in der Radialgleichung (18):

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2 m_e}{\hbar^2} \left( E_n + \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_o r} - \frac{l(l+1) \hbar^2}{2 m_e r^2} - \underbrace{\xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s}}_{O(10^{-4} \text{ eV})} \right) R = 0.$$

### 5.13 Störungsrechnung und Feinstruktur

Prinzip der Störungsrechnung: Die Energieänderung  $\Delta E_{l,s}$ , verursacht durch eine kleine Störung, ist gleich dem Erwartungswert des entsprechenden Störoperators  $\Delta \mathbf{H}_{l,s}$  auf die Zustandsfunktion des **ungestörten** Systems. Das ungestörte System genüge der Energieeigenwertgleichung

$$\mathbf{H} \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) = E_n \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) .$$

Wir nehmen die Spin-Bahn-Kopplung des Elektrons als die Störung. Mit

$$\begin{aligned} E' &= E_n + \Delta E_{l,s} \\ \mathbf{H}' &= \mathbf{H} + \Delta \mathbf{H}_{l,s} \\ &\stackrel{(27)}{=} \mathbf{H} + \xi(r) \vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}} \end{aligned}$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E_{l,s} &= \int \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma)^* \Delta \mathbf{H}_{l,s} \psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) dV \\ &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} R(r) \Theta^*(\vartheta) \Phi^*(\varphi) \chi^*(\sigma) \xi(r) \vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}} R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi) \chi(\sigma) r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dr \\ &= \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \Theta(\vartheta)^* \Phi(\varphi)^* \chi(\sigma)^* \vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}} \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi) \chi(\sigma)}_{\langle \vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}} \rangle} \underbrace{\int_0^{\infty} R(r)^* \xi(r) R(r) r^2 dr}_{\langle \xi(r) \rangle} . \end{aligned}$$

Mit

$$\langle \vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}} \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 \left( j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right)$$

und

$$\langle \xi(r) \rangle = \frac{2}{\hbar^2} \frac{m_e c^2}{4} \alpha^4 \frac{1}{n^3 l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l+1)}, \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137},$$

folgt

$$\Delta E_{l,s} = \frac{m_e c^2}{4} \frac{\alpha^4}{n^3} \frac{1}{l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]. \quad (28)$$

Der Wert der eckigen Klammer von (28) ist entweder  $l$ , wenn  $j = l + \frac{1}{2}$ , oder  $-(l+1)$ , wenn  $j = l - \frac{1}{2}$ .



Von der gleichen Grössenordnung wie die  $\vec{l} \cdot \vec{s}$ -Kopplung ist die relativistische Korrektur, welche nun auch noch abgeschätzt werden muss:

Relativistischer Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \sqrt{\vec{\mathbf{p}}^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 + V \\ &= m_e c^2 \sqrt{\frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{m_e^2 c^2} + 1} - m_e c^2 + V \\ &= m_e c^2 \left( \sqrt{\frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{m_e^2 c^2} + 1} - 1 \right) + V . \end{aligned}$$

Reihenentwicklung mit Rücksicht auf  $\sqrt{x+1} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots$  (falls  $|x| \leq 1$ ), gültig bei nichtrelativistischen Geschwindigkeiten,

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V - \frac{1}{8} \frac{\vec{\mathbf{p}}^4}{m_e^3 c^2} + \dots \quad (29)$$

Es geht nun darum, den Erwartungswert des Störoperators (dritter Term auf der rechten Seite von (29)) zu berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{rel.}} &= \left\langle -\frac{1}{8} \frac{\vec{\mathbf{p}}^4}{m_e^3 c^2} \right\rangle \\ &= \int \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)^* \left( -\frac{1}{8} \frac{\vec{\mathbf{p}}^4}{m_e^3 c^2} \right) \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) dV \\ &= - \int \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)^* \frac{\hbar^4 \vec{\nabla}^4}{8 m_e^3 c^2} \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) dV . \end{aligned}$$

Dies ergibt (ohne Herleitung):

$$\Delta E_{\text{rel.}} = -\frac{m_e c^2}{2} \frac{\alpha^4}{n^3} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

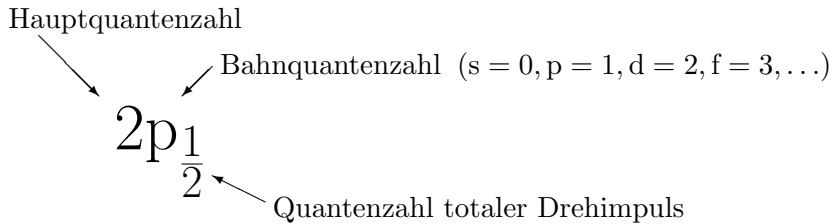
Damit ergibt sich für die vollständige Korrektur:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{tot}} &= \Delta E_{l,s} + \Delta E_{\text{rel.}} \\ &= -\frac{m_e c^2}{2} \frac{\alpha^4}{n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) . \end{aligned} \quad (30)$$

Für Kernladung  $Z$ :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{tot}} &= -\frac{m_e c^2}{2} \frac{Z^2 \alpha^4}{n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \\ &\stackrel{(9)}{=} \frac{E_n \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) . \end{aligned}$$

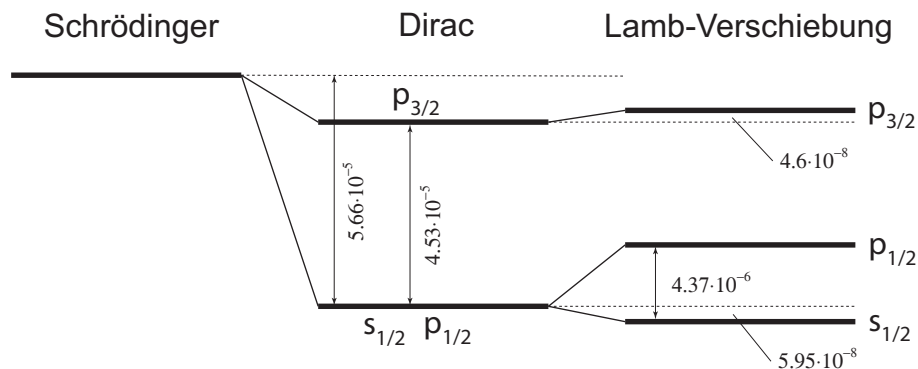
Die Feinstrukturaufspaltung hängt damit nicht von der Bahnquantenzahl  $l$  sondern nur von der Quantenzahl des totalen Drehimpulses  $j$  ab. Aus diesem Grund ist es wichtig, bei angeregten Zuständen die Quantenzahl des totalen Drehimpulses anzugeben. Für die Bezeichnung von Niveaus eines einzelnen Elektrons ist üblich:



### 5.14 Hyperfeinstruktur und Lambshift

Neben dem Elektron hat auch der Atomkern einen Spin, der mit einem magnetischen Dipol verbunden ist. Wegen der rund zweitausend mal grösseren Masse des Kerns, ist der Dipol rund zweitausend mal kleiner, als der Spin-Dipol des Elektrons (25). Die Wechselwirkungsenergie des Kern-Dipols mit den magnetischen Dipolmomenten des Elektrons (Bahn und Spin) ist von der Grössenordnung  $10^{-6}$  eV (Wellenlänge 1.2 m). Wichtige Anwendung: Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

Gemäss Formel (30) sind die Energien im H-Atom nur von der Hauptquantenzahl  $n$  und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$ , nicht aber von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  abhängig. Im Jahre 1947 gelang es aber W.E. Lamb und R.C. Retherford der experimentelle Nachweis einer Aufspaltung der  $2s_{\frac{1}{2}}$  und der  $2p_{\frac{1}{2}}$  Niveaus beim H-Atom. In Abbildung 16 ist die Feinstrukturaufspaltung sowie zusätzlich die sogenannte Lamb-Verschiebung der beiden Terme gezeigt. Die Ursache der Aufspaltung liegt in einer Abweichung des wirklichen Feldes vom Coulombfeld sehr nahe vom Kern. Der s-Term hat eine grössere Aufenthaltswahrscheinlichkeit sehr nahe beim Kern.

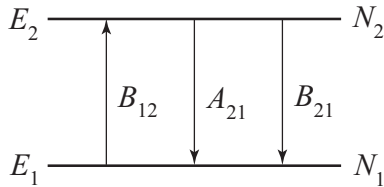


**Abbildung 16:** Aufspaltung, beziehungsweise Verschiebung der Feinstruktur des H-Atoms durch den „lamb shift“. Die Termunterschiede sind in eV angegeben.

## 6 Elektromagnetische Strahlung: Übergangswahrscheinlichkeit und Auswahlregeln

### 6.1 Absorption, spontane und induzierte Emission

Wir betrachten  $N$  gleichartige Atome, die sich innerhalb eines abgeschlossenen Hohlraumes der spektralen Energiedichte  $w(f)$  im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.  $N_1$  von diesen Atomen seien im Grundzustand der Energie  $E_1$  und  $N_2 = N - N_1$  im ersten angeregten Zustand der Energie  $E_2 > E_1$  (siehe Abbildung 17). Die weiteren Zustände seien dauernd unbesetzt.



**Abbildung 17:** Übergänge zwischen zwei Energieniveaus.  $N_1$  und  $N_2$  sind die Besetzungszahlen in den entsprechenden Niveaus.  $A_{21}$ ,  $B_{12}$  und  $B_{21}$  sind Proportionalitätskonstanten für die Übergänge (Einsteinkoeffizienten).

- *Absorption:* Atom geht vom Zustand mit der Energie  $E_1$  in den Zustand mit der Energie  $E_2$  über, wobei ein Photon der Energie  $E = E_2 - E_1 = h f$  absorbiert wird. Die Häufigkeit dieses Ereignisses pro Zeiteinheit ist proportional zur Besetzungszahl des Energieniveaus  $E_1$ , d.h.  $N_1$ , und zur Energiedichte  $w(f)$ :

$$\left. \frac{dN_1}{dt} \right|_a = - \left. \frac{dN_2}{dt} \right|_a = -B_{12} N_1 w(f) .$$

Die Proportionalitätskonstante  $B_{12}$  heisst Einsteinkoeffizient der Absorption.

- *Spontane Emission:* Atom geht spontan vom Zustand mit der Energie  $E_2$  in den Zustand mit der Energie  $E_1$  über, wobei ein Photon der Energie  $E = E_2 - E_1 = h f$  emittiert wird. Die Häufigkeit dieses Ereignisses pro Zeiteinheit ist proportional zur Besetzungszahl des Energieniveaus  $E_2$ :

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{se} = - \left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{se} = -A_{21} N_2 .$$

Die Proportionalitätskonstante  $A_{21}$  heisst Einsteinkoeffizient der spontanen Emission.

- *Induzierte Emission:* Atom wird durch Photon veranlasst, vom Zustand mit der Energie  $E_2$  in den Zustand mit der Energie  $E_1$  zu gehen, und dabei ein Photon der Energie  $E = E_2 - E_1 = h f$ , das mit dem induzierenden Photon in Phase ist, zu emittieren. Die Häufigkeit dieses Ereignisses pro Zeiteinheit ist proportional zur Besetzungszahl des Energieniveaus  $E_2$  und zur Energiedichte:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{ie} = - \left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{ie} = -B_{21} N_2 w(f) .$$

Die Proportionalitätskonstante  $B_{21}$  heisst Einsteinkoeffizient der induzierten Emission.

Somit lautet die Bilanz für Niveau 1

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= \left. \frac{dN_1}{dt} \right|_a + \left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{se} + \left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{ie} \\ &= -B_{12} w(f) N_1 + A_{21} N_2 + B_{21} N_2 w(f) , \end{aligned}$$

wobei  $\frac{dN_1}{dt} = 0$  im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} w(f)}{A_{21} + B_{21} w(f)} .$$

Nach der Boltzmann-Verteilung (5) gilt aber im thermodynamischen Gleichgewicht auch

$$\begin{aligned} \frac{N_2}{N_1} &= \frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}}} \\ &= e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} \\ &= e^{-\frac{hf}{kT}} , \end{aligned}$$

so dass

$$\frac{B_{12} w(f)}{A_{21} + B_{21} w(f)} = e^{-\frac{hf}{kT}}$$

und somit

$$w(f) = \frac{A_{21}}{B_{12} e^{\frac{hf}{kT}} - B_{21}} .$$

Wenn  $T \rightarrow \infty$  muss auch  $w(f) \rightarrow \infty$  gehen. Dies ist nur der Fall, wenn

$$B_{12} = B_{21}$$

und folglich

$$w(f) = \frac{A_{21}}{B_{12} \left( e^{\frac{hf}{kT}} - 1 \right)} .$$

Im Weiteren muss für die Energiedichte das Planck'sche Strahlungsgesetz (6) gelten, also

$$\begin{aligned} w(f) &\stackrel{\text{Anhang B}}{=} \frac{4}{c} u(f) \\ &\stackrel{(6)}{=} \frac{8 \pi h f^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1} . \end{aligned}$$

Es folgt:

$$\frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{8 \pi h f^3}{c^3} . \quad (31)$$

Die drei Übergangswahrscheinlichkeiten  $B_{12}$ ,  $B_{21}$  und  $A_{21}$  stehen also in einfacher Relation zueinander. Falls eine bekannt ist, so lassen sich die beiden andern bestimmen.

## 6.2 Einsteinkoeffizient für die Absorption

Das Ziel besteht darin, die Übergangswahrscheinlichkeit  $B_{12}$  zu berechnen, wenn eine monochromatische elektrische Dipolstrahlung mit der Energiedichte  $w(f)$  einfällt. Obwohl man in dem Falle zeitliche Änderungen betrachtet, kann man von stationären Lösungen der Energieeigenwertgleichung („zeitunabhängige Schrödingergleichung“) ausgehen. Die Besetzungszahlen  $N_1(t)$  und  $N_2(t)$  sind nun zwar Funktionen der Zeit, aber die zeitliche Änderung sei langsam verglichen mit der Frequenz der Dipolstrahlung, welche typisch in der Größenordnung von  $f \approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$  ist.

Bis zur Zeit  $t = 0$  sei unser System ungestört und genüge der Schrödingergleichung

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_o}{\partial t} = \mathbf{H}_o \Psi_o .$$

Es sei

$$\Psi_o(\vec{x}, t) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \psi_k e^{-\frac{i E_k t}{\hbar}}$$

die allgemeine Lösung, wobei die Energieeigenfunktionen  $\psi_k = \psi_k(\vec{x})$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , ein vollständiges Orthonormalsystem bilden sollen:

$$\mathbf{H}_o \psi_k = E_k \psi_k \tag{32}$$

$$\int_{\text{Raum}} \psi_k^* \psi_m dV = \delta_{km} . \tag{33}$$

Ab der Zeit  $t = 0$  beginne eine kleine Störung  $\mathbf{H}'(\mathbf{t})$  zu wirken. Das System genügt der Schrödingergleichung

$$i \hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = (\mathbf{H}_o + \mathbf{H}'(\mathbf{t})) \Psi(\vec{x}, t) , . \tag{34}$$

Wir setzen die allgemeine Lösung

$$\Psi(\vec{x}, t) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) \psi_k e^{-\frac{i E_k t}{\hbar}} ,$$

in (34) ein,

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) \psi_k e^{-\frac{i E_k t}{\hbar}} = (\mathbf{H}_o + \mathbf{H}'(\mathbf{t})) \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) \psi_k e^{-\frac{i E_k t}{\hbar}} ,$$

differenzieren die linke Seite nach der Zeit und berücksichtigen für die rechte Seite Beziehung (32),

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{k=1}^{\infty} \frac{da_k(t)}{dt} \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + i\hbar \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) \psi_k \left(-\frac{iE_k}{\hbar}\right) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \\ = \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) E_k \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + \mathbf{H}'(\mathbf{t}) \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}, \end{aligned}$$

formen um

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{k=1}^{\infty} \frac{da_k(t)}{dt} \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) \psi_k E_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \\ = \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) E_k \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + \mathbf{H}'(\mathbf{t}) \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \end{aligned}$$

und erhalten somit

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{da_k(t)}{dt} \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}'(\mathbf{t}) \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) \psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}.$$

Nun bilden wir das Skalarprodukt mit der Energieeigenfunktion  $\psi_m$  und berücksichtigen (33)

$$\frac{da_m(t)}{dt} e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \underbrace{\int_{\text{Raum}} \psi_m^* \mathbf{H}'(\mathbf{t}) \psi_k dV}_{\langle \mathbf{H}'_{mk} \rangle},$$

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) e^{\frac{i(E_m - E_k)t}{\hbar}} \langle \mathbf{H}'_{mk} \rangle.$$

Mit  $\omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$  folgt

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) e^{i\omega_{mk} t} \langle \mathbf{H}'_{mk} \rangle.$$

Das System sei zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Energieeigenzustand  $n = 1$ , so dass  $a_k(0) = \delta_{k1}$ . Zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Systems verwenden wir Näherungen. Das System verändere seinen Zustand unter dem Einfluss der kleinen Störung im Laufe der Zeit nur langsam, so dass für genügend kleine Zeiten  $a_1(t) \approx a_1(0) = 1$  gilt. Mit Rücksicht auf diese Umstände ergibt sich für  $t = 0$  exakt und für  $t > 0$  näherungsweise

$$\begin{aligned} \frac{da_m(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} \delta_{k1} e^{i\omega_{mk} t} \langle \mathbf{H}'_{mk} \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} e^{i\omega_{m1} t} \langle \mathbf{H}'_{m1} \rangle. \end{aligned} \tag{35}$$

Das Quadrat der Entwicklungskoeffizienten  $a_k$  ist gleich der Wahrscheinlichkeit, dass das System im Energieeigenzustand  $E_k$  ist. Im Falle eines Systems aus den beiden Energieniveaus  $E_1$  und  $E_2$  gilt also

$$a_k(t)^2 = \frac{N_k(t)}{N_1(t) + N_2(t)} .$$

Aus (35) ergibt sich für die zeitliche Veränderung von  $a_2$

$$\frac{da_2}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{i\omega_{21}t} \langle \mathbf{H}'_{21} \rangle ,$$

wobei

$$\begin{aligned} \omega_{21} &= \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \\ \langle \mathbf{H}'_{21} \rangle &= \int_{\text{Raum}} \psi_2^* \mathbf{H}'(t) \psi_1 dV . \end{aligned}$$

$\psi_1$  und  $\psi_2$  sind die Zustandsfunktionen, welche das Elektron im Niveau 1 respektive im Niveau 2 beschreiben.  $\mathbf{H}'(t)$  ist ein Störoperator.

Integration und Verwendung der Anfangsbedingung ergibt:

$$\begin{aligned} a_2(t) &= a_2(0) + \int_0^t \frac{da_2}{dt} dt \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \mathbf{H}'_{21}(t) \rangle e^{i\omega_{21}t} dt , \end{aligned}$$

und es geht nun darum, einen geeigneten Störoperator  $\mathbf{H}'(t)$  für eine einfallende Dipolstrahlung zu finden.

Das System sei z.B. ein Atom mit Kern am Ort  $\vec{x} = \vec{0}$ . Das elektrische Feld einer ebenen elektromagnetischen Welle betrage

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{x}, t) &= \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}) \\ &= \vec{E}_0 \frac{e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})} + e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})}}{2} . \end{aligned}$$

Die Wellenlänge dieser elektromagnetischen Welle sei viel grösser als der Durchmesser des Atoms, so, dass im Gebiete des Atoms überall in guter Näherung  $\vec{k} \cdot \vec{x} \approx 0$  gilt und damit in guter Näherung

$$\vec{E}(\vec{x}, t) \approx \vec{E}_0 \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} .$$

Die potentielle Energie  $W$  des Elektrons am Ort  $\vec{x}$ , verursacht durch das elektrische Wechsel-  
feld, beträgt (bis auf einen konstanten Beitrag):

$$\begin{aligned} W(\vec{x}, t) &= -e \vec{E}(\vec{x}, t) \cdot \vec{x} \\ &\approx -e \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \vec{E}_0 \cdot \vec{x} . \end{aligned}$$

Falls wir diese zusätzliche Energie des Elektrons als Störoperator  $\mathbf{H}'(t)$  auffassen, erhalten wir:

$$\langle \mathbf{H}'_{21} \rangle = -\frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \vec{E}_0 \cdot \underbrace{\int_{\text{Raum}} \psi_2^* e \vec{x} \psi_1 dV}_{=D_{21}} . \quad (36)$$

Das Integral, welches die Zustandsfunktionen der beiden Zustände enthält, nennt man **Dipol-  
matrixelement**  $D_{21}$ .

Man erhält durch Integration und Berücksichtigung der Polarisierung schliesslich (ohne Herlei-  
tung!):

$$a_2^2(t) = \frac{\pi \vec{E}_0^2}{12 \hbar^2} t |D_{21}|^2 .$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit  $a_2^2(t)$  hängt (bei nur zwei Niveaus!) wie folgt mit der Über-  
gangswahrscheinlichkeit  $B_{12}$  zusammen:

$$\frac{da_2^2(t)}{dt} = B_{12} w(f) ,$$

und mit Rücksicht auf die Energiedichte  $w(f) = \frac{\varepsilon_0 \vec{E}_0^2}{2}$  erhält man für die Übergangswahr-  
scheinlichkeit durch Absorption:

$$B_{12} = \frac{\pi}{6 \varepsilon_0 \hbar^2} |D_{21}|^2 .$$

Gemäss der Beziehung (31) ist dann die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission:

$$\begin{aligned} A_{21} &= \frac{8 \pi \hbar f^3}{c^3} B_{12} \\ &= \frac{16 \pi^4 f^3}{3 \varepsilon_0 \hbar c^3} |D_{21}|^2 . \end{aligned} \quad (37)$$



### 6.3 Spontane Emission, Lebensdauer und Auswahlregeln

Die Grösse  $A_{21}$  in Formel (37) ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron vom angeregten Zustand 2 durch spontane Emission in einer kurzen Zeiteinheit in den Zustand 1 übergeht. Es gilt, wenn allein die spontane Emission auftritt, wenn also die Absorption und die induzierte Emission ausgeschlossen sind,

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_2$$

und damit

$$N_2(t) = N_2(0) e^{-A_{21} t} .$$

Die mittlere Lebensdauer eines Elektrons im Niveau 2 beträgt (da es in unserem vereinfachten Beispiel nur spontan in den Zustand 1 übergehen kann)

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\int_0^{\infty} N_2(t) t dt}{\int_0^{\infty} N_2(t) dt} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} e^{-A_{21} t} t dt}{\int_0^{\infty} e^{-A_{21} t} dt} \\ &= \frac{-t \frac{1}{A_{21}} e^{-A_{21} t} \Big|_0^{\infty} + \frac{1}{A_{21}} \int_0^{\infty} e^{-A_{21} t} dt}{\int_0^{\infty} e^{-A_{21} t} dt} \\ &= \frac{1}{A_{21}} . \end{aligned}$$

Die abgestrahlte Leistung eines Elektrons beträgt im Mittel

$$\begin{aligned} P &= \frac{h f}{\tau} \\ &= A_{21} h f \\ &= \frac{16 \pi^4 f^4}{3 \varepsilon_0 c^3} |D_{21}|^2 . \end{aligned} \tag{38}$$

Andererseits beträgt die Leistung eines elektrischen Dipols in der klassischen Elektrodynamik

$$P = \frac{8 \pi^4 f^4}{3 \varepsilon_0 c^3} \vec{p}_e^2 .$$

Falls in dieser Formel das elektrische Dipolmoment  $\vec{p}_e^2$  durch  $2 |D_{21}|^2$  ersetzt wird, erhält man die Beziehung (38).

**z-Richtung:** Unter der einschränkenden Annahme, dass der Vektor der elektrischen Feldstärke der beim Übergang emittierten Welle nur in der  $z$ -Richtung schwingt, kann man den Dipoloperator wie folgt schreiben:

$$(\vec{x})_z = ez = er \cos \vartheta .$$

Damit wird die  $z$ -Komponente des Dipolmatrixelements:

$$|D_{21,z}| = \int_{\text{Raum}} \psi_2^*(r, \vartheta, \varphi) er \cos \vartheta \psi_1(r, \vartheta, \varphi) \sin \vartheta r^2 dr d\vartheta d\varphi .$$

Da man über den Raum integriert, spielt der Spinterm in der Zustandsfunktion keine Rolle. In der separierten Form kann man das Dipolmatrixelement schreiben:

$$|D_{21,z}| = e \int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_2^* \Phi_1 \int_0^{\pi} d\vartheta \cos \vartheta \sin \vartheta \Theta_2^* \Theta_1 \int_0^{\infty} dr r^3 R_2^* R_1 .$$

Bei der Betrachtung des Integrals über die Polarsterme sieht man, dass dort Integrale vom Typ  $\int_0^{\pi} d\vartheta \cos^n \vartheta \sin^m \vartheta$  auftreten. Der Wert einiger Integrale mit verschiedenen  $n$  und  $m$  sind in der folgenden Tabelle angegeben:

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$m = 1$	0	2/3	0	2/5
$m = 2$	0	$\pi/8$	0	$\pi/16$
$m = 3$	0	4/15	0	4/35
$m = 4$	0	$\pi/16$	0	$3\pi/128$

Viele dieser Integrale ergeben Null. Für diese Fälle ist das ganze Dipolmatrixelement gleich Null. Eine Emission elektrischer Dipolstrahlung ist dann nicht möglich, und man spricht von einem verbotenen Übergang. Dabei ist aber zu beachten, dass der Übergang nur für elektrische Dipolstrahlung, nicht aber für magnetische Dipolstrahlung oder elektrische Quadrupolstrahlung verboten ist. Es ist also durchaus ein Übergang, aber meist mit wesentlich kleinerer Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{nm}$ , unter Aussenden eines Photons möglich. Die Einschränkung auf Dipolstrahlung, die parallel zur  $z$ -Achse linear polarisiert ist, bedeutet, wie beim Zeeman-Effekt gezeigt wird, einer Beschränkung auf Übergänge mit  $\Delta m_l = 0$ .

**xy-Ebene:** Als Ergänzung soll noch das Dipolmatrixelement für eine beliebige in der  $xy$ -Ebene linear polarisierte Welle berechnet werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi . \end{aligned}$$

Man bildet nun

$$\begin{aligned} I_x &= \int dV \psi_2^* x \psi_1 \\ I_y &= \int dV \psi_2^* y \psi_1 \end{aligned}$$

und erhält damit

$$\begin{aligned} I_x + i I_y &= \int dV \psi_2^* (x + i y) \psi_1 \\ &= \int dV \psi_2^* r \sin \vartheta (\cos \varphi + i \sin \varphi) \psi_1 \\ &= \int dV \psi_2^* r \sin \vartheta e^{i \varphi} \psi_1 . \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion des Zustandes  $(n, l, m)$  ist gegeben durch

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \varphi} \Theta_{l,m_l}(\vartheta) R_{n,l}(r) .$$

Somit tritt im Dipolmatrixelement das Integral

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i m_{l,2} \varphi} e^{i m_{l,1} \varphi} e^{i \varphi} d\varphi$$

auf. Es gilt wiederum

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-i(m_{l,2}-m_{l,1}-1)\varphi} = \begin{cases} 0 & \text{falls } m_{l,2} - m_{l,1} - 1 \neq 0 \\ 1 & \text{falls } m_{l,2} - m_{l,1} - 1 = 0 . \end{cases}$$

Also lautet nun die Auswahlregel für ein Lichtquant, das in  $x$ - oder  $y$ -Richtung polarisiert ist,

$$\Delta m_l = \pm 1 .$$

Auch für den Bahndrehimpuls gibt es Auswahlregeln. Falls  $m_l = m'_l$ , also für linear in  $z$ -Richtung polarisiertes Licht kann man zeigen, dass für einen Übergang gelten muss

$$\Delta l = \pm 1 .$$

Also kann mit linear in  $z$ -Richtung polarisiertem Licht der Übergang  $1s \rightarrow 2s$  nicht induziert werden, sondern es findet ein Übergang  $1s \rightarrow 2p$  statt.

Was bedeutet nun  $\Delta l = \pm 1$  physikalisch? Jede Auswahlregel beschreibt die **Erhaltung einer physikalischen Grösse** während dem betrachteten Prozess. Bei der Wechselwirkung des Photons mit dem Elektron ist der Drehimpuls erhalten. Also muss, falls für das Elektron  $\Delta l = \pm 1$  gilt, das Photon einen Gesamtdrehimpuls  $j_{\text{Photon}} = 1$  haben. Da das Lichtquant ein freies Teilchen ist, kann es keinen Bahndrehimpuls haben. Wir schliessen also:

**Photon hat Spin = 1.**

Aus den angegebenen Integralen und den Zustandsfunktionen auf Seite 30 lässt sich nur erahnen, dass es gewisse Auswahlregeln gibt, nach denen man erlaubte und verbotene Übergänge erhält. Wie in der Quantentheorie später gezeigt wird, ist elektrische Dipolstrahlung nur für Übergänge möglich, bei denen gilt:

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1 \text{ oder } 0\end{aligned}$$

Zu diesen Auswahlregeln werden bei Mehrelektronenatomen noch weitere Vorschriften dazukommen.

### 6.4 Spektrallinien III (Linienbreite)

Bedingt durch die endliche Aufenthaltsdauer von Elektronen in angeregten Zuständen, weisen diese eine gewisse Energieunschärfe auf:  $\Delta E \Delta t \approx \hbar$ . Diese führt zu einem Intensitätsverlauf von Spektrallinien um ihr Maximum, der die Form einer Lorentzverteilung aufweist:

$$I(\omega) = I_o \frac{\frac{1}{4} \Gamma^2}{\hbar^2 (\omega - \omega_{mn})^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2}, \quad \text{mit } \Gamma = \hbar \left( \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right),$$

wobei  $\tau_n$  und  $\tau_m$  die Lebensdauern der Zustände  $n$  und  $m$  sind. Für die Lebensdauer des Grundzustands gilt  $\tau_o = \infty$ . Die **natürliche Linienbreite** ist definiert als

$$\Delta f_{mn} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right).$$

Die thermische Bewegung der Atome führt zu einer Verbreiterung der Intensitätsverteilung. Die sogenannte **Dopplerverbreiterung** ist bei Zimmertemperatur wesentlich grösser als die natürliche Linienbreite. Die Halbwertsbreite der Dopplerverbreiterung beträgt ( $M$ : Molmasse):

$$\Delta f_D = \frac{f}{c} \left( 8 (\ln 2) \frac{RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Eine wichtige Rolle spielt auch die sogenannte **Stossverbreiterung**. Durch Stösse von angeregten Atomen mit andern Atomen wird die Lebensdauer  $\tau$  von angeregten Zuständen verkürzt. Damit wird aber gemäss der Heisenberg'schen Unschärferelation  $\Delta E$  vergrössert. Die Stossverbreiterung hängt von der Teilchendichte im emittierenden Gas ab. Eine Abschätzung der Halbwertsbreite beträgt:

$$\Delta f_p = \sigma N \left( \frac{2}{\pi} \frac{RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Dabei ist  $N$  die Teilchendichte und  $\sigma$  der Stosswirkungsquerschnitt (abhängig vom Modell!).

## 7 Atome mit mehreren Elektronen

### 7.1 Die Ununterscheidbarkeit von Elektronen und das Pauli-Prinzip

Man betrachte einen Kern mit zwei Elektronen. Zunächst seien nicht nur alle Wechselwirkungen, welche zu Feinstruktur und Hyperfeinstruktur führen, sondern auch die wichtige, gegenseitige Abstossung der beiden Elektronen vernachlässigt. In dieser starken, und in der Praxis unerlaubten Vereinfachung, bewegen sich die Elektronen unabhängig im Coulombfeld des Kerns. Der Hamiltonoperator lautet:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 , \quad (39)$$

wobei  $\mathbf{H}_1$  und  $\mathbf{H}_2$  die Hamiltonoperatoren von jeweils einem der beiden Elektronen im Coulombfeld des entsprechenden Kerns sind:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_1 \psi_1(\vec{x}_1) &= E_{n,1} \psi_1(\vec{x}_1) \\ \mathbf{H}_2 \psi_2(\vec{x}_2) &= E_{n,2} \psi_2(\vec{x}_2) . \end{aligned}$$

Die Indizes 1 und 2 der beiden Zustandsfunktionen stehen hier für einen vollständigen Satz der vier Quantenzahlen  $(n, l, m_l, m_s)$ . Damit ist das Produkt der Energieeigenfunktionen  $\psi_1(\vec{x}_1)$  und  $\psi_2(\vec{x}_2)$ , nämlich die Funktion

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) ,$$

zwar durchaus eine Lösung der Energieeigenwertgleichung

$$\mathbf{H} \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = E \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) ,$$

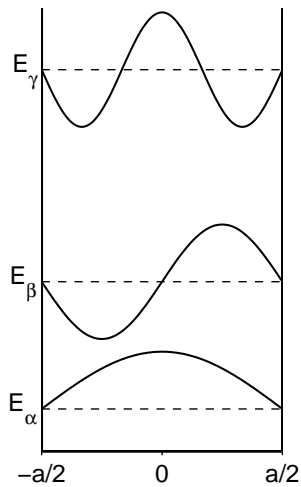
wobei

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} ,$$

denn es gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{H} \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= (\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2) \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \\ &= \mathbf{H}_1 \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) + \mathbf{H}_2 \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \\ &= \psi_2(\vec{x}_2) \mathbf{H}_1 \psi_1(\vec{x}_1) + \psi_1(\vec{x}_1) \mathbf{H}_2 \psi_2(\vec{x}_2) \\ &= \psi_2(\vec{x}_2) E_{n_1} \psi_1(\vec{x}_1) + \psi_1(\vec{x}_1) E_{n_2} \psi_2(\vec{x}_2) \\ &= (E_{n_1} + E_{n_2}) \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \\ &= E \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) . \end{aligned}$$

Dass diese spezielle Lösung aber keine annehmbare Zustandsfunktion ist, soll folgendes Gedankenexperiment zeigen. Man betrachte zwei ununterscheidbare Teilchen ohne gegenseitige



**Abbildung 18:** Wellenfunktionen der vier niedrigsten Zustände im eindimensionalen, unendlich tiefen Rechteckpotential der Breite  $a$ .

Wechselwirkung in einem eindimensionalen unendlich tiefen Kastenpotential der Breite  $a$  (siehe Abbildung 18). Der Hamiltonoperator lautet wiederum:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 .$$

Eine spezielle Lösung der entsprechenden Energieeigenwertgleichung lautet dann

$$\psi = \psi_\alpha(x_1) \psi_\gamma(x_2) ,$$

wenn sich Teilchen 1 im Energieniveau  $\alpha$  und Teilchen 2 im Energieniveau  $\gamma$  befindet, so dass

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(x_1) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi x_1}{a}\right) \\ \psi_\gamma(x_2) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{3\pi x_2}{a}\right) . \end{aligned}$$

Mit der speziellen Lösung beträgt die Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 (mit Koordinate  $x_1$ ) im Energieniveau  $\alpha$  und Teilchen 2 (mit Koordinate  $x_2$ ) im Energieniveau  $\gamma$  zu finden:

$$\begin{aligned} P_{1,2} &= |\psi_\alpha(x_1)|^2 |\psi_\gamma(x_2)|^2 \\ &= \frac{4}{a^2} \cos^2\left(\frac{\pi x_1}{a}\right) \cos^2\left(\frac{3\pi x_2}{a}\right) . \end{aligned}$$

Nun ist umgekehrt die Wahrscheinlichkeit  $P_{2,1}$ , Teilchen 2 (mit Koordinate  $x_2$ ) im Energieniveau  $\alpha$  und Teilchen 1 (mit Koordinate  $x_1$ ) im Energieniveau  $\gamma$  zu finden, gleich

$$\begin{aligned} P_{2,1} &= |\psi_\alpha(x_2)|^2 |\psi_\gamma(x_1)|^2 \\ &= \frac{4}{a^2} \cos^2\left(\frac{\pi x_2}{a}\right) \cos^2\left(\frac{3\pi x_1}{a}\right) \end{aligned}$$

und folglich nicht gleich gross wie  $P_{1,2}$  falls  $x_1$  und  $x_2$  nicht gleich sind. Das ist aber ein **unsinniges** Resultat, da wir angenommen haben, dass die beiden Teilchen **nicht unterscheidbar** sind.

Man kann dieses Dilemma auflösen, indem man eine geeignete Linearkombination der Lösungen wählt.

Es gibt zwei Linearkombinationen für spezielle Lösungen, welche der Ununterscheidbarkeit der Teilchen Rechnung tragen:

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(x_1) \psi_\gamma(x_2) + \psi_\alpha(x_2) \psi_\gamma(x_1)) \\ \Psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(x_1) \psi_\gamma(x_2) - \psi_\alpha(x_2) \psi_\gamma(x_1)) .\end{aligned}$$

$\Psi_S$  ist symmetrisch,  $\Psi_A$  ist antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Teilchen. Pauli konnte zeigen, dass Fermionen (Teilchen mit halbzahligen Spin: Elektronen, Protonen, Neutronen, Myonen) durch **antisymmetrische** Zustandsfunktionen, Bosonen (Teilchen mit ganzzahligen Spin: Photonen,  $\alpha$ -Teilchen) durch **symmetrische** Zustandsfunktionen beschrieben werden.

Ein fundamentaler Unterschied der symmetrischen und der antisymmetrischen Zustandsfunktion zeigt sich, wenn man nach der Wahrscheinlichkeit fragt, bei der die Teilchen sich am gleichen Ort  $x$  aufhalten, so dass  $x_1 = x_2 = x$  und folglich

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(x) \psi_\gamma(x) + \psi_\alpha(x) \psi_\gamma(x)) \\ &= \frac{2}{\sqrt{2}} \psi_\alpha(x) \psi_\gamma(x) \\ \Psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(x) \psi_\gamma(x) - \psi_\alpha(x) \psi_\gamma(x)) \\ &= 0 .\end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeiten betragen

$$\begin{aligned}|\Psi_S|^2 &= \frac{2}{\sqrt{2}} \psi_\alpha^*(x) \psi_\gamma^*(x) \frac{2}{\sqrt{2}} \psi_\alpha(x) \psi_\gamma(x) \\ &= 2 |\psi_\alpha(x)|^2 |\psi_\gamma(x)|^2 \\ |\Psi_A|^2 &= 0 .\end{aligned}$$

Die gemachten Überlegungen können auf den dreidimensionalen Raum übertragen werden. Bei Atomen muss aber neben den drei Raumkoordinaten auch noch der Spin berücksichtigt werden. Falls die Spin-Bahnkopplung und jede andere Kopplung vernachlässigt wird, gilt nach wie vor:  $\psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) = \psi(r, \vartheta, \varphi) \chi(\sigma)$ . Da das Elektron ein Fermion ist, muss **entweder** die Raumfunktion **oder** die Spinfunktion antisymmetrisch sein. Was eine antisymmetrische Raumfunktion ist, wurde am eindimensionalen Kasten veranschaulicht. Symmetrische und antisymmetrische Spinfunktionen werden im nächsten Kapitel erläutert.

Bisher wurde lediglich eine Vorschrift angegeben, um für zwei Teilchen eine normierte antisymmetrische Zustandsfunktion zu kombinieren. Für mehrere Teilchen benutzt man dazu die sogenannte **Slater-Determinante**:

$$\Psi_A(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_1(\vec{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix}$$

**Beispiel:**

Bei drei unabhängigen Teilchen ( $N = 3$ ) ist die symmetrische Wellenfunktion gleich

$$\begin{aligned} \Psi_S(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \left( \psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_2)\psi_3(\vec{x}_3) + \psi_1(\vec{x}_2)\psi_2(\vec{x}_3)\psi_3(\vec{x}_1) + \psi_1(\vec{x}_3)\psi_2(\vec{x}_1)\psi_3(\vec{x}_2) \right. \\ &\quad \left. + \psi_1(\vec{x}_3)\psi_2(\vec{x}_2)\psi_3(\vec{x}_1) + \psi_1(\vec{x}_2)\psi_2(\vec{x}_1)\psi_3(\vec{x}_3) + \psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_3)\psi_3(\vec{x}_2) \right) \end{aligned}$$

und die antisymmetrische Wellenfunktion gleich

$$\begin{aligned} \Psi_A(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_1(\vec{x}_3) \\ \psi_2(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_3) \\ \psi_3(\vec{x}_1) & \psi_3(\vec{x}_2) & \psi_3(\vec{x}_3) \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \left( \psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_2)\psi_3(\vec{x}_3) + \psi_1(\vec{x}_2)\psi_2(\vec{x}_3)\psi_3(\vec{x}_1) + \psi_1(\vec{x}_3)\psi_2(\vec{x}_1)\psi_3(\vec{x}_2) \right. \\ &\quad \left. - \psi_1(\vec{x}_3)\psi_2(\vec{x}_2)\psi_3(\vec{x}_1) - \psi_1(\vec{x}_2)\psi_2(\vec{x}_1)\psi_3(\vec{x}_3) - \psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_3)\psi_3(\vec{x}_2) \right). \end{aligned}$$

Wenn man bedenkt, dass es sich schon bei den einzelnen Zustandsfunktionen um sehr komplexe Funktionen handelt, wird klar, dass die Kombination von antisymmetrischen Zustandsfunktionen von Systemen mit mehreren Fermionen eine aufwendige Angelegenheit ist. Wir werden oft das Pauliprinzip in der vereinfachten Form wählen, dass zwei Elektronen in einem Atom nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen dürfen.

## 7.2 Drehimpulse zusammengesetzter Systeme

In diesem Abschnitt geht es um physikalische Systeme, die aus mehreren Drehimpulsen bestehen. Ein solches System könnte beispielsweise aus dem Bahndrehimpuls und dem Spin eines einzelnen Teilchens bestehen, ein anderes aus den Bahndrehimpulsen von mehreren Teilchen und ein weiteres aus den Spins von mehreren Teilchen. Die Drehimpulse zusammengesetzter Systeme und ihre Quantenzahlen werden fortan meistens mit grossen Buchstaben angegeben.

Wir diskutieren die wesentlichen Sachverhalte vorerst mit Rücksicht auf ein physikalisches System aus zwei Drehimpulsen  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$ , deren Operatoren  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  untereinander kommutieren (vertauschbar sind), und zwar so, dass<sup>3</sup>

$$[\vec{J}_{1x}, \vec{J}_{2x}] = [\vec{J}_{1y}, \vec{J}_{2y}] = [\vec{J}_{1z}, \vec{J}_{2z}] = 0.$$

<sup>3</sup>Der Kommutator der Operatoren  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  ist definiert als der Operator

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{A}\mathbf{B} - \mathbf{B}\mathbf{A}.$$



Unter dieser Voraussetzung ist die Vektorsumme der beiden Drehimpulse, namentlich der totale Drehimpuls

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 ,$$

auch ein Drehimpuls nach Definition der Quantentheorie (die drei Komponenten der Vektorsumme erfüllen in diesem Fall die bekannten Drehimpuls-Kommutatorrelationen). Betrag und  $z$ -Komponente dieses Drehimpulses genügen somit den bekannten Beziehungen

$$\begin{aligned} |\vec{J}| &= \sqrt{J(J+1)} \hbar \\ J_z &= M_J \hbar, \quad M_J = -J, -(J-1), \dots, J-1, J, \end{aligned}$$

wenn  $J$  die Drehimpulsquantenzahl und  $M_J$  die magnetische Drehimpulsquantenzahl sind.

### Die Werte der Drehimpulsquantenzahl $J$

Welche Werte kann die Drehimpulsquantenzahl  $J$  unseres physikalischen Systems aus den beiden Drehimpulsen  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  annehmen? Wir werden die Antwort auf diese Frage nicht streng quantenmechanisch herleiten, jedoch mit den Vorstellungen der klassischen Physik, anhand des Vektormodells der Drehimpulse, nahelegen und betrachten dazu ein Beispiel.

#### Beispiel:

Zu welchem Gesamtdrehimpuls können die beiden Drehimpulse  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  mit den Quantenzahlen  $J_1 = 2$  und  $J_2 = 1$  koppeln?

Die Beträge der beiden Einzeldrehimpulse sind:

$$|\vec{J}_1| = \sqrt{J_1(J_1+1)} \hbar = \sqrt{6} \hbar ,$$

$$|\vec{J}_2| = \sqrt{J_2(J_2+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar .$$

Die beiden Summanden des totalen Drehimpulses  $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ , d.h.  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$ , haben ganze Quantenzahlen  $J_1$  und  $J_2$ . Folglich muss die Quantenzahl des totalen Drehimpulses  $\vec{J}$ , d.h.  $J$ , ebenfalls eine ganze Zahl sein, wobei  $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$ . Es muss

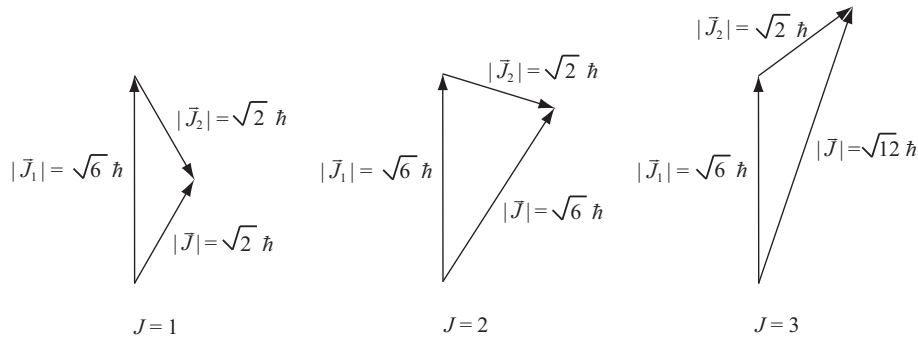
$$\begin{aligned} |\vec{J}| &= \sqrt{J(J+1)} \hbar \geq |\vec{J}_1| - |\vec{J}_2| = \sqrt{6} \hbar - \sqrt{2} \hbar \approx 0.6 \hbar \\ |\vec{J}| &= \sqrt{J(J+1)} \hbar \leq |\vec{J}_1| + |\vec{J}_2| = \sqrt{6} \hbar + \sqrt{2} \hbar \approx 3.4 \hbar \end{aligned}$$

gelten und damit  $J = 1$ ,  $J = 2$  oder  $J = 3$ . Abbildung 19 zeigt die möglichen Kombinationen.

---

Zwei Operatoren  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  kommutieren (sind vertauschbar), wenn

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0 \quad (\text{so dass } \mathbf{A}\mathbf{B} = \mathbf{B}\mathbf{A}) .$$

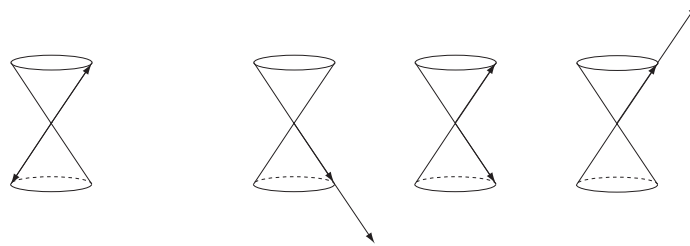


**Abbildung 19:** Lage zweier Drehimpulsvektoren, die zu einem resultierenden Drehimpuls  $\vec{J}$  koppeln.

Falls Bahndrehimpulse und Spins gekoppelt werden, kann  $J$  durchaus auch halbzahlig sein. Allgemein gilt in Bezug auf die Werte der Quantenzahl  $J$ :

$$J = J_1 + J_2, J_1 + J_2 - 1, \dots, |J_1 - J_2| .$$

Ein wichtiges Beispiel ist die Kopplung der Spins von zwei Elektronen. Die Quantenzahl der Spin-Summe  $\vec{S}$  (man schreibt üblicherweise  $\vec{S}$  statt  $\vec{J}$ ) kann 0 oder 1 sein. Die Fälle sind in Abbildung 20 veranschaulicht:



**Abbildung 20:** Links: Singulett  $S = 0$  (Spins antiparallel),  $M_S = 0$ ,  $\chi$  antisymmetrisch; Rechts: Triplett  $S = 1$  (Spins parallel),  $M_S = -1, 0, 1$ ,  $\chi$  symmetrisch.

### Simultan beobachtbare Größen, erhaltene Größen

Welche Größen unseres physikalischen Systems aus den Drehimpulsen  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  sind gleichzeitig beobachtbar und erhaltene Größen?

Aus der Drehimpulsalgebra folgt einerseits, dass die Operatoren  $\vec{J}_1^2$ ,  $\mathbf{J}_{1z}$ ,  $\vec{J}_2^2$ ,  $\mathbf{J}_{2z}$  untereinander kommutieren, somit ein vollständiges System von simultanen Eigenfunktionen haben und folglich simultan bestimmbar sind. Im Falle eines Systems, in welchem die beiden Drehimpulse  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  **ungekoppelt** sind, können diese Operatoren zudem mit dem Hamiltonoperator kommutieren, so dass dann die Größen  $\vec{J}_1^2$ ,  $\mathbf{J}_{1z}$ ,  $\vec{J}_2^2$ ,  $\mathbf{J}_{2z}$  Erhaltungsgrößen sind.

Aus der Drehimpulsalgebra folgt andererseits auch, dass die Operatoren  $\vec{J}^2$ ,  $\mathbf{J}_z$ ,  $\vec{J}_1^2$ ,  $\vec{J}_2^2$  untereinander kommutieren, somit ebenfalls ein vollständiges System von simultanen Eigenfunktionen haben und folglich ebenfalls simultan bestimmbar sind. Im Falle eines Systems, in welchem die beiden Drehimpulse  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  untereinander **gekoppelt** sind, können diese Operatoren zudem mit dem Hamilton-Operator kommutieren, so dass dann die Größen  $\vec{J}^2$ ,  $\mathbf{J}_z$ ,  $\vec{J}_1^2$ ,  $\vec{J}_2^2$  Erhaltungsgrößen sind.

## Physikalische Systeme mit mehr als zwei Drehimpulsen, Mehrelektronenatome

Physikalische Systeme aus mehr als zwei Drehimpulsen lassen sich des öfteren mit befriedigendem Ergebnis dadurch beschreiben, dass jeweils zuerst die Drehimpulse mit der stärksten Wechselwirkung gekoppelt und zu einem resultierenden Drehimpuls verschmolzen angenommen werden und anschliessend mit den verbleibenden Drehimpulsen genau so verfahren wird. Bei Mehrelektronenatomen können im Hinblick auf das Ausmass der Spin-Bahn-Kopplung der einzelnen Elektronen zwei Grenzfälle unterschieden werden, namentlich die sog. jj-Kopplung und die sog. LS-Kopplung (die auch Russel-Saunders-Kopplung heisst):

- Mit dem Modell der jj-Kopplung lassen sich die Drehimpulskoppelungen von einigen schweren Atomen befriedigend beschreiben. Das Modell geht davon aus, dass die Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls  $\vec{l}_i$  und dem Spin  $\vec{s}_i$  des  $i$ -ten (und jedes anderen) Valenzelektrons<sup>4</sup> (namentlich die Spin-Bahn-Kopplung beim  $i$ -ten Valenzelektron des Atoms) wesentlich grösser ist als sowohl die Wechselwirkung zwischen den Bahndrehimpulsen der Valenzelektronen untereinander wie auch die Wechselwirkung der Spins der Valenzelektronen untereinander, so, dass Bahndrehimpuls und Spin des  $i$ -ten Valenzelektrons zuerst zum totalen Drehimpuls dieses Elektrons koppeln,  $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$ , bevor schliesslich die totalen Drehimpulse der Valenzelektronen untereinander koppeln,  $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$ .
- Mit dem Modell der LS-Kopplung (Russel-Saunders-Kopplung) lassen sich dagegen die Drehimpulskoppelungen von vielen leichten Atomen befriedigend deuten. Das Modell geht davon aus, dass die Spin-Bahn-Kopplung bei den einzelnen Valenzelektronen sehr schwach ist, so dass zuerst die Bahndrehimpulse der Valenzelektronen zum totalen Bahndrehimpuls  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  koppeln und die Spins der Valenzelektronen zum totalen Spin  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ , bevor schliesslich der totale Bahndrehimpuls und der totale Spin zum totalen Drehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  koppeln.

## 7.3 Zweielektronenatome (Heliumatom)

### 7.3.1 Grundzustand des Heliumatoms

Im He-Atom bewegen sich zwei Elektronen im Feld des Kernes mit zwei Elementarladungen ( $Z = 2$ ). Im Grundzustand befinden sich beide Elektronen im 1s-Zustand, die Spins sind entsprechend antiparallel (antisymmetrische Spinfunktion). Bei einer Vernachlässigung der gegenseitigen Abstossung der Elektronen wäre jedes Elektron mit  $Z^2 \cdot (-13.6) \text{ eV} = -54.4 \text{ eV}$  gebunden. Die totale Bindungsenergie beträgt aber statt  $-108.8 \text{ eV}$  nur  $-79 \text{ eV}$ . Der Hamiltonoperator für das He-Atom lautet:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}},$$

wobei  $r_{12}$  die Distanz zwischen den beiden Elektronen bedeutet. Die entsprechende Schrödingergleichung ist nicht geschlossen lösbar. Wir können verschiedene Näherungsmethoden anwenden. Allen Näherungsmethoden, welche im Rahmen dieser Vorlesung diskutiert werden,

<sup>4</sup>Ein Valenzelektron ist ein Elektron eines Atoms, das sich in einer nicht vollbesetzten Schale des Atoms befindet. Die Summe der Bahndrehimpulse und Spins der Nicht-Valenzelektronen ist gleich Null und somit unwesentlich für den resultierenden Drehimpuls des Atoms.

ist gemeinsam, dass wir jedem einzelnen Elektron eine Zustandsfunktion zuordnen (Modell unabhängiger Teilchen).

- Obwohl es sich bei der gegenseitigen Elektronenabstossung nicht um eine kleine Störung handelt, kann man eine Störungsrechnung 1. Ordnung durchführen.
- Bei einer Probe-Zustandsfunktion für ein einzelnes Elektron mit Parameter, kann man den Parameter durch Variationsrechnung so optimieren, dass die Energie ein Minimum wird.
- Man kann die Schrödingergleichung für ein vorgegebenes numerisches Potential  $V(r)$  für jedes einzelne Elektron lösen (Methode von Hartree und Fock).

Störungsrechnung: Wir fassen nun die Coulombabstossung zwischen den beiden Elektronen als Störung auf. Die beiden Elektronen seien im ungestörten Zustand unabhängig voneinander und beide im Grundzustand:  $(n_1, l_1, m_{l,1}) = (n_2, l_2, m_{l,2}) = (1, 0, 0)$ . Folglich müssen die Spins der beiden Elektronen antiparallel zueinander sein, die Spinfunktion der beiden Elektronen deshalb antisymmetrisch. Somit muss die Ortswellenfunktion der beiden Elektronen (Fermionen) symmetrisch sein (damit dem Pauli-Prinzip Genüge getan ist), nämlich gleich der normierten Ortswellenfunktion

$$\begin{aligned}\Psi &= \psi_{n_1, l_1, m_{l,1}}(\vec{r}_1) \psi_{n_2, l_2, m_{l,2}}(\vec{r}_2) \\ &= \psi_{1,0,0}(\vec{r}_1) \psi_{1,0,0}(\vec{r}_2) .\end{aligned}$$

Die Energieänderung infolge der Störung ergibt sich damit, wenn  $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ , zu

$$\begin{aligned}\Delta E &= \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\text{Raum}} dV_2 \int_{\text{Raum}} dV_1 \Psi^* \frac{1}{r_{12}} \Psi \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\text{Raum}} dV_2 \int_{\text{Raum}} dV_1 \psi_{1,0,0}^*(\vec{r}_1) \psi_{1,0,0}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{1,0,0}(\vec{r}_1) \psi_{1,0,0}(\vec{r}_2) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\text{Raum}} dV_2 |\psi_{1,0,0}(\vec{r}_2)|^2 \int_{\text{Raum}} dV_1 |\psi_{1,0,0}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} .\end{aligned}$$

Die Berechnung von  $\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle$  wird in den Übungen noch behandelt. Als Resultat erhält man für den Grundzustand des He-Atoms, bei dem beide Elektronen im 1s-Zustand sind:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{5}{4a_0}$$

und somit

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5}{4a_0} = 34 \text{ eV} . \quad (40)$$

Das ist eine geschätzte Energiekorrektur von 34 eV anstelle der tatsächlichen 29.8 eV. Obwohl sehr gewagt, ergibt die Störungsrechnung einen Wert, der nur 14% vom wirklichen Korrekturwert abweicht.

Als Nächstes soll als Probefunktion die Einteilchenfunktion  $\psi_{1,0,0}$  aber mit einer reduzierten Ladung  $Z_r$  verwendet werden.  $Z_r$  soll mit Variationsrechnung, bei der die Gesamtenergie des Atoms minimalisiert wird, optimiert werden. Da die Zustandsfunktion zentralsymmetrisch ist, kann man sich auf die Radialfunktionen beschränken. Die Variationsrechnung, die auch in den Übungen noch behandelt wird, ergibt:

$$Z_r = Z - \frac{5}{16} .$$

Die Radial- und die Zustandsfunktion lauten dann:

$$\begin{aligned} R_{1,0}(r) &= 2 \left( \frac{1.6875}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-1.6875 \frac{r}{a_0}} , \\ \psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1.6875}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-1.6875 \frac{r}{a_0}} . \end{aligned} \quad (41)$$

Der Erwartungswert für die Bindungsenergie für ein Elektron ergibt mit dieser angenäherten Zustandsfunktion  $E_{s1} = 38.7$  eV (anstelle der gemessenen 39.5 eV). Die reduzierte Kernladung hat eine physikalische Bedeutung. Nach diesem Modell schirmen Elektronen die Kernladung teilweise ab. (Ein 1s-Elektron im He-Atom schirmt die Kernladung für das andere Elektron um rund 0.31 e oder um rund 15.6 % ab.) Das einzelne Elektron bewegt sich dann immer noch in einem Coulombfeld. Dieses Modell der Zentralfeldnäherung kann auf Atome mit mehr als zwei Elektronen übertragen werden (Slater-Orbitale).

Da ein einzelnes Elektron keinen festen Abstand vom Kern hat, ist die Annahme einer konstanten Abschirmung natürlich eine grobe Näherung. Die Methode von Hartree und Fock geht hier einen Schritt weiter. Man löst die Schrödingergleichung für jedes einzelne Elektron für ein numerisches  $V(r)$  (das natürlich kein Coulombfeld mehr ist). Die Lösungen werden numerisch bestimmt; es können aber Näherungslösungen angegeben werden. Eine solche Näherung für die Zustandsfunktion der beiden Elektronen im Grundzustand lautet nach Bransden, Joachain (2003):

$$\begin{aligned} R_{1,0}(r) &= a_0^{-\frac{3}{2}} \left( 2.60505 e^{-1.41 \frac{r}{a_0}} + 2.08144 e^{-2.61 \frac{r}{a_0}} \right) , \\ \psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi a_0^3}} \left( 2.60505 e^{-1.41 \frac{r}{a_0}} + 2.08144 e^{-2.61 \frac{r}{a_0}} \right) . \end{aligned} \quad (42)$$

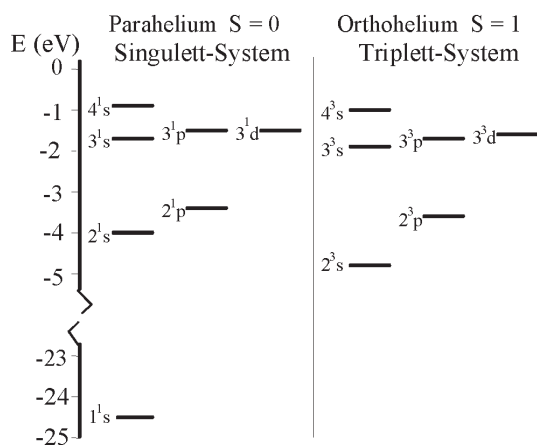
Die angenäherten Radialfunktionen in (41) und (42) können dazu verwendet werden beispielsweise die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu berechnen.

Die Gesamtenergie, die mit den verschiedenen Näherungsmethoden für die beiden Elektronen im He-Atom erhalten werden, lauten:

Störungsrechnung 1. Ordnung (gemäss: (40)):	- 74.83 eV,
Variationsrechnung (Radialfunktion: (41)):	- 77.4986 eV,
Brandsen,Joachain (2003) (Radialfunktion (42)):	- 77.8706 eV,
Exakter experimenteller Wert:	- 79.0150 eV.

### 7.3.2 Angeregte Zustände des Heliumatoms

Nun müssen noch die angeregten Zustände des He-Atoms diskutiert werden. Wir beschränken uns dabei auf die Fälle, bei denen sich ein Elektron im Grundzustand (1 s) und nur das zweite Elektron in einem angeregten Zustand befindet. Die Energieniveaus sind in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21:** Niveauschema des Grundzustandes und der ersten angeregten Zustände des He-Atoms. Das Schema setzt voraus, dass sich ein Elektron im Grundzustand und nur das zweite Elektron in einem angeregten Zustand befinden. Die Energie links gibt die Bindungsenergie des Elektrons im angeregten Zustand an.

Die Aufhebung der  $L$ -Entartung kommt durch die Abweichung vom reinen Coulombfeld zustande. Das  $2s$ -Niveau ist tiefer als das  $2p$ -Niveau. Der Erwartungswert des Abstands ist im  $2s$ -Zustand, wie im Falle des H-Atoms, grösser als im  $2p$ -Zustand, aber im  $2s$ -Zustand ist die Wahrscheinlichkeit, sehr nahe beim unabgeschirmten Kern zu sein, grösser.

Von besonderem Interesse ist hier noch der Unterschied der Energieniveaus im Singulett- und Triplett-System. Im Grundzustand ist die Ortsfunktion symmetrisch und die Spinfunktion antisymmetrisch. Wenn ein Elektron in einem angeregten Zustand ist, kann entweder die gesamte Ortsfunktion symmetrisch und die Spinfunktion antisymmetrisch (Singulett-Zustand) oder die Ortsfunktion antisymmetrisch und die Spinfunktion symmetrisch (Triplett-Zustand) sein.

Für die symmetrische Ortsfunktion (Singulett-Zustand) ist der Erwartungswert des Abstandes der beiden Elektronen kleiner und damit deren Abstossungsenergie grösser. Deshalb ist hier die resultierende Bindungsenergie etwas geringer.

Beim Übergang von einem höheren in ein tieferes Niveau gilt für elektrische Dipolstrahlung die zusätzliche Auswahlregel

$$\Delta S = 0 .$$

Die beiden Niveauschema für den Singulett- und den Triplettzustand stehen deshalb fast unabhängig nebeneinander. Man glaubte früher aufgrund spektroskopischer Beobachtungen, dass es sich um zwei Sorten Helium handelt: Para- und Orthohelium. Die Namen haben sich bis heute erhalten.

Es gilt zu untersuchen, ob es Modelle gibt, welche die experimentellen Ergebnisse, die in Abbildung 21 zusammengefasst sind, befriedigend wiedergeben.

Bei der Störungsrechnung muss berücksichtigt werden, dass die Ortsfunktion sowohl symmetrisch (für Parazustände) wie auch antisymmetrisch (für Orthozustände) sein kann. Die korrekten Zustandsfunktionen lauten:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_S(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_{1,0,0}(\vec{x}_1) \psi_{n,l,m_l}(\vec{x}_2) + \psi_{1,0,0}(\vec{x}_2) \psi_{n,l,m_l}(\vec{x}_1) \right) \\ \Psi_A(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_{1,0,0}(\vec{x}_1) \psi_{n,l,m_l}(\vec{x}_2) - \psi_{1,0,0}(\vec{x}_2) \psi_{n,l,m_l}(\vec{x}_1) \right) \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Die totale Energie der beiden Elektronen würde ohne Berücksichtigung der Elektronenabstossung und der Austauschkräfte betragen:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ &= -\frac{Z^2 e^4 m_e}{2 (4 \pi \varepsilon_0 \hbar)^2} \left( 1 + \frac{1}{n^2} \right) . \end{aligned}$$

Mit einer Energiekorrektur  $\Delta E$ , welche die Elektronenabstossung und die Austauschkräfte berücksichtigt, lautet die Energie:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 + \Delta E \\ &= E_1 + E_2 + J \pm K , \end{aligned}$$

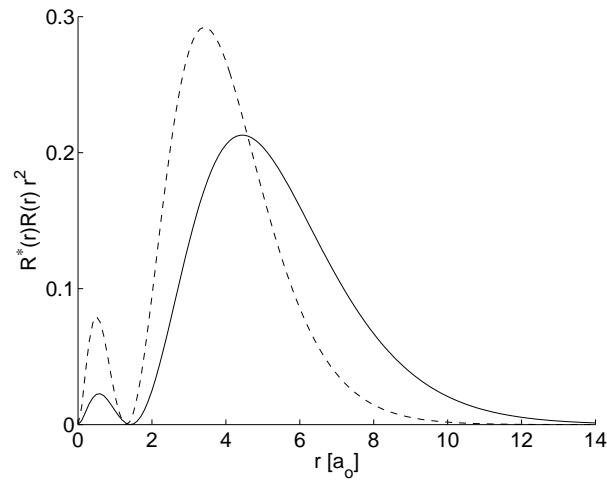
wobei

$$\begin{aligned} J &= \int_{\text{Raum}} \int_{\text{Raum}} \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_{12}} |\psi_{1,0,0}(\vec{x}_1)|^2 |\psi_{n,l,m}(\vec{x}_2)|^2 dV_1 dV_2 \\ K &= \int_{\text{Raum}} \int_{\text{Raum}} \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_{12}} \psi_{1,0,0}^*(\vec{x}_1) \psi_{n,l,m}^*(\vec{x}_2) \psi_{1,0,0}(\vec{x}_2) \psi_{n,l,m}(\vec{x}_1) dV_1 dV_2 . \end{aligned}$$

Einfache Slater-Orbitale können insbesondere die Unterschiede zwischen Ortho- und Parazuständen nicht befriedigend beschreiben.

Für „Spielereien“ sollen noch einige analytische Näherungen von Zustandsfunktionen für angeregte Zustände des He-Atoms nach dem Buch von Bransden, Joachain (2003) angegeben werden. Angegeben sind nur die Radialfunktionen. Für die Zustandsfunktion muss noch mit den entsprechenden (Seite 30) Polar- und Azimutalfunktionen multipliziert werden und die Gesamtfunktion ergibt sich dann gemäss (43).

Ein Elektron befinde sich im 1 s-Zustand das andere im ( $r$  ist in Einheiten von  $a_0$  gegeben):



**Abbildung 22:** Wahrscheinlichkeitsverteilung des  $2^1s$  (ausgezogene Linie) und des  $2^3s$  (gestrichelte Linie) Elektrons im angeregten He-Atom.

$$2^1s \quad \begin{aligned} R_{1s} &= 5.657 e^{-2r} \\ R_{2s} &= 0.6193 (e^{-0.865r} - 0.4328 r e^{-0.522r}) \end{aligned}$$

$$2^1p \quad \begin{aligned} R_{1s} &= 5.657 e^{-2r} \\ R_{2p} &= 0.1892 e^{-0.485r} \end{aligned}$$

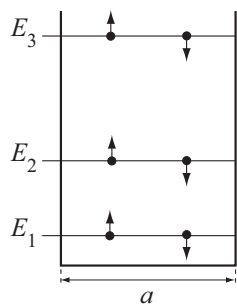
$$2^3s \quad \begin{aligned} R_{1s} &= 5.6993 e^{-2.01r} \\ R_{2s} &= 1.3382 (1 - 0.765r) e^{-0.765r} \end{aligned}$$

$$2^3p \quad \begin{aligned} R_{1s} &= 5.6145 e^{-1.99r} \\ R_{2p} &= 0.2532 e^{-0.545r} \end{aligned}$$

## 7.4 Die Zentralfeldnäherung für Mehrelektronenatome

### 7.4.1 Thomas-Fermi-Modell des Elektronengases:

Das Thomas-Fermi-Modell liefert eine sehr einfache und grobe Abschätzung der Ladungsverteilung im Atom ohne Hilfe der Zustandsfunktionen der einzelnen Elektronen.



**Abbildung 23:** Veranschaulichung zur Idee des Thomas-Fermi-Modells.

Die Idee des Modells soll wiederum am unendlich tiefen Rechteckpotential (Abbildung 23) diskutiert werden. Nach der Quantentheorie liegen die Energieniveaus im Rechteckpotential



umso dichter, je grösser die Breite  $a$  des Kastens ist:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2 m_e a^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Im dreidimensionalen Fall gilt derselbe Ausdruck, wenn

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2, \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

Zur Energie  $E_n$  führen somit alle Zahlentripel  $(n_x, n_y, n_z)$  mit

$$n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{a (2 m_e E_n)^{\frac{1}{2}}}{\pi \hbar}, \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

In einem Raum, aufgespannt durch die  $n_x$ -,  $n_y$ - und  $n_z$ -Achse, ist jedes mögliche Energieniveau durch eine Einheitszelle im positiven Quadranten einer Kugel mit dem Radius  $n$  charakterisiert. Die Anzahl möglicher Zustände mit (kinetischen) Energien von  $E_n = 0$  bis  $E_n = E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2 n_F^2}{2 m_e a^2}$  beträgt, weil jedes Energieniveau mit 2 Elektronen unterschiedlicher Spinquantenzahl besetzt sein kann,

$$\begin{aligned} N &= 2 \frac{1}{8} \frac{4 \pi}{3} n_F^3 \\ &= \frac{1}{3} \pi n_F^3 \\ &= \frac{1}{3 \pi^2} \frac{a^3 (2 m_e E_F)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3}. \end{aligned}$$

Die Besetzungszahldichte  $\rho$ , d.h. die Anzahl der Zustände von Elektronen bis zur maximalen (kinetischen) Energie  $E_F$  pro Volumen, ist somit gegeben durch

$$\rho = \frac{1}{3 \pi^2} \left( \frac{2 m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}}. \quad (44)$$

$E_F$  ist die sogenannte Fermienergie. Das Ergebnis kann für Mehrelektronenatome angewandt werden. Man denkt sich Kugelschalen um den Kern als Kästen mit konstanter potentieller Energie  $V(r)$ .

Der Raum um den Kern wird nun in dünne Kugelschalen aufgeteilt, in denen das Potential als konstant angenommen wird. Je weiter aussen sich die betrachtete Kugelschale befindet, desto kleiner ist  $Z'$ , das heisst die Zentralladung des Kerns wird abgeschirmt. Somit gilt

$$V(r) = -\frac{Z' e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}.$$

Für die maximale Energie von Elektronen im Potential  $V(r)$  gilt

$$E_{\max} = E_F + V(r).$$

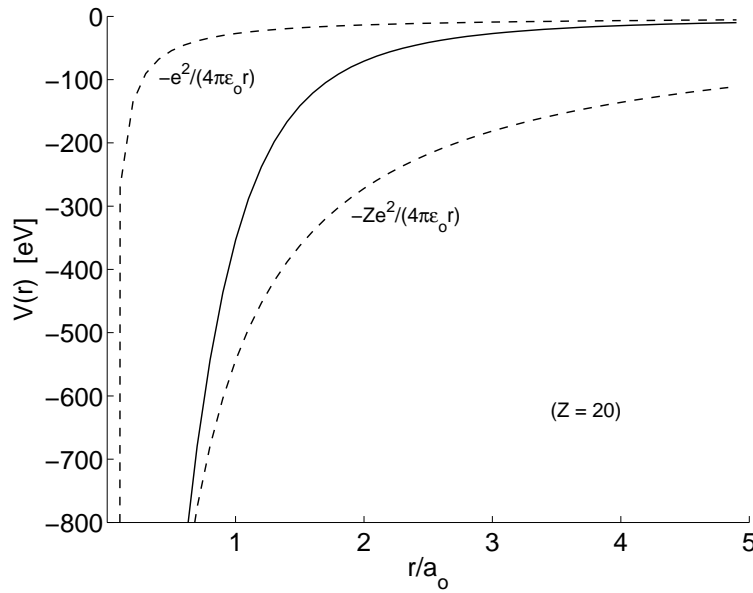


Abbildung 24: Qualitativer Verlauf des Potentials  $V(r)$ .

Mit (44) erhalten wir somit für die Elektronendichte am Ort  $r$

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_{\max} - V(r))^{\frac{3}{2}}. \quad (45)$$

Man kann nun in grober Näherung die „Anzahl“ Elektronen für eine Kugelschale numerisch berechnen, daraus  $Z'$  für die folgende Schale bestimmen, usw. Man kann aber auch den Übergang zu infinitesimal schmalen Kugelschalen machen. Für das elektrische Potential  $\Phi(r)$  gilt die Poissongleichung:

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = -\frac{\rho_e(\vec{r})}{\varepsilon_0},$$

wobei  $\rho_e = -e\rho$  die Ladungsdichte ist. Aber es gilt natürlich auch

$$\Phi(\vec{r}) = -\frac{V(\vec{r})}{e} + \Phi_0,$$

wobei  $\Phi_0$  eine beliebige Konstante ist. Wir wählen  $\Phi_0 = \frac{E_{\max}}{e}$ , verwenden (45) und erhalten mit Rücksicht auf die Zentralsymmetrie

$$\Delta\Phi(r) = \frac{e}{3\pi^2\varepsilon_0} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (e\Phi(r))^{\frac{3}{2}},$$

d.h. in Kugelkoordinaten

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{d\Phi(r)}{dr} \right] = \frac{e}{3\pi^2\varepsilon_0} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (e\Phi(r))^{\frac{3}{2}}. \quad (46)$$

Die Lösung der Differentialgleichung genüge den Randbedingungen

$$\left. \begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} (r \Phi(r)) &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \\ \lim_{r \rightarrow \infty} (r \Phi(r)) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Aus Gleichung (46) erhalten wir mit Rücksicht auf die Identität

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{d\Phi(r)}{dr} \right] \equiv \frac{1}{r} \frac{d^2(r \Phi(r))}{dr^2}$$

den Ausdruck

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r \Phi(r))}{dr^2} = \frac{e^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2 \epsilon_0} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \Phi(r)^{\frac{3}{2}}$$

und weiter

$$\frac{d^2(r \Phi(r))}{dr^2} = \frac{e^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2 \epsilon_0} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{r^{\frac{1}{2}}} (r \Phi(r))^{\frac{3}{2}} .$$

Wir werden anschliessend das Randwertproblem (46), (47) in eine dimensionslose Fassung umformen. Dazu definieren wir die dimensionslose Grösse  $x$  und die dimensionslose Funktion  $\chi(x)$ . Es gelte

$$\begin{aligned} r &= \hat{x} x \\ r \Phi(r) &= \hat{\chi} \chi(x) . \end{aligned}$$

Die Konstante  $\hat{x}$  muss demnach die Dimension von  $r$  haben und die Konstante  $\hat{\chi}$  die Dimension von  $r \Phi(r)$ . Wir setzen dies in die Gleichung ein und formen um:

$$\begin{aligned} \frac{d^2(\hat{\chi} \chi(x))}{d(\hat{x} x)^2} &= \frac{e^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2 \epsilon_0} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{(\hat{x} x)^{\frac{1}{2}}} (\hat{\chi} \chi(x))^{\frac{3}{2}} \\ \frac{\hat{\chi}}{\hat{x}^2} \frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} &= \frac{\hat{\chi}^{\frac{3}{2}}}{\hat{x}^{\frac{1}{2}}} \frac{e^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2 \epsilon_0} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{x^{\frac{1}{2}}} \chi(x)^{\frac{3}{2}} \\ \frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} &= \hat{x}^{\frac{3}{2}} \hat{\chi}^{\frac{1}{2}} \frac{e^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2 \epsilon_0} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{x^{\frac{1}{2}}} \chi(x)^{\frac{3}{2}} . \end{aligned} \quad (48)$$

Die dimensionslose Funktion  $\chi(x)$  soll gerade dem Verhältnis zwischen dem realen, durch die Elektronen abgeschirmten Potential des Atomkernes  $\Phi(r)$  und dem unabgeschirmten Coulomb-Potential des Atomkernes  $\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$  entsprechen:

$$\chi(x) = \frac{\Phi(r)}{\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}} .$$

Die Konstante  $\hat{\chi}$  ist somit gleich

$$\hat{\chi} = \frac{r \Phi(r)}{\chi(x)} = \frac{Z e}{4 \pi \varepsilon_0}.$$

Für die Konstante  $\hat{\chi}$  (mit der Dimension einer Länge) wählen wir einen Wert so, dass der Faktor vor dem Term  $\frac{1}{x^{\frac{1}{2}}} \chi(x)^{\frac{3}{2}}$  auf der rechten Seite der Gleichung (48) gleich Eins wird:

$$\begin{aligned} \hat{\chi} &= \frac{3^{\frac{2}{3}} \pi^{\frac{5}{3}} \varepsilon_0 \hbar^2}{2^{\frac{1}{3}} Z^{\frac{1}{3}} m_e e^2} \\ &= \frac{(3 \pi)^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{7}{3}} Z^{\frac{1}{3}}} \frac{4 \pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}, & a_0 &= \frac{4 \pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} : \\ &= \frac{(3 \pi)^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{7}{3}} Z^{\frac{1}{3}}} a_0. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich aus (48) die sog. Thomas-Fermi-Gleichung:

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = x^{-\frac{1}{2}} \chi^{\frac{3}{2}}. \quad (49)$$

Eine partikuläre Lösung dieser Differentialgleichung ist äquivalent zur Lösung des Randwertproblems (46), (47), wenn sie den Randbedingungen

$$\left. \begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \chi(x) &= \lim_{r \rightarrow 0} \frac{r \Phi(r)}{\frac{Z e}{4 \pi \varepsilon_0}} = \frac{\lim_{r \rightarrow 0} (r \Phi(r))}{\frac{Z e}{4 \pi \varepsilon_0}} = \frac{\frac{Z e}{4 \pi \varepsilon_0}}{\frac{Z e}{4 \pi \varepsilon_0}} = 1 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} \chi(x) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

genügt.

Die beiden äquivalenten Randwertprobleme (46), (47) und (49), (50) können numerisch gelöst werden. Einige Werte für  $\chi(x)$  können der Tabelle 1 entnommen werden.

Aus den angegebenen Werten kann die Elektronendichte  $\rho(r)$  berechnet werden. Aus (45) ergibt sich mit Rücksicht auf  $E_{\max} - V(r) = e \phi(r)$

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \frac{1}{3 \pi^2} \left( \frac{2 m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (e \phi(r))^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{1}{3 \pi^2} \left( \frac{2 m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r} \chi(x) \right)^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{1}{3 \pi^2} \left( \frac{2 m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 \frac{(3 \pi)^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{7}{3}} Z^{\frac{1}{3}}} a_0 x} \chi(x) \right)^{\frac{3}{2}}, & a_0 &= \frac{4 \pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} : \\ &= \frac{1}{3 \pi^2} \left( 2 \frac{4 \pi \varepsilon_0}{e^2 a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 \frac{(3 \pi)^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{7}{3}} Z^{\frac{1}{3}}} a_0 x} \chi(x) \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$
0.00	1.000	0.9	0.453	3.4	0.135	9.0	0.0295
0.02	0.972	1.0	0.425	3.6	0.125	9.5	0.0268
0.04	0.947	1.2	0.375	3.8	0.116	10	0.0244
0.06	0.924	1.4	0.333	4.0	0.108	11	0.0204
0.08	0.902	1.6	0.298	4.5	0.0918	12	0.0172
0.1	0.882	1.8	0.268	5.0	0.0787	13	0.0147
0.2	0.793	2.0	0.242	5.5	0.0679	14	0.0126
0.3	0.721	2.2	0.220	6.0	0.0592	15	0.0109
0.4	0.660	2.4	0.201	6.5	0.0521	20	0.0058
0.5	0.607	2.6	0.185	7.0	0.0461	25	0.0035
0.6	0.561	2.8	0.171	7.5	0.0409	30	0.0023
0.7	0.521	3.0	0.158	8.0	0.0365	40	0.0011
0.8	0.485	3.2	0.146	8.5	0.0327	50	0.0006

**Tabelle 1:** Dimensionslose Grössen für die Ladungsverteilung im Atom nach dem Thomas-Fermi Modell.

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2^{\frac{10}{3}} Z^{\frac{4}{3}}}{(3\pi)^{\frac{2}{3}} a_0^2 x} \chi(x) \right)^{\frac{3}{2}} \\
&= \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2^{\frac{10}{3}} Z^{\frac{4}{3}}}{(3\pi)^{\frac{2}{3}} a_0^2 x} \chi(x) \right)^{\frac{3}{2}} \\
&= \frac{32 Z^2}{9\pi^3 a_0^3} \left( \frac{\chi(x)}{x} \right)^{\frac{3}{2}}.
\end{aligned}$$

Nach dem Thomas-Fermi Modell hat die Ladungsdichte bis auf einen Skalierungsfaktor, der von  $Z^{-\frac{1}{3}}$  abhängt, für alle Atome den gleichen Verlauf. Der mittlere Verlauf wird dabei recht gut wiedergegeben, aber die Schalenstruktur wird durch das Modell nicht beschrieben. Dazu muss die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vollständig berücksichtigt werden, und nicht nur in Form der Ladungsabschirmung.

Die Ladungsdichte nach dem Thomas-Fermi Modell ist ungenau sowohl für  $r \rightarrow 0$  wie auch für  $r \rightarrow \infty$ , da sie die falschen asymptotischen Eigenschaften besitzt. Die wahre Ladungsdichte im Mehrelektronenatom bleibt endlich gegen den Ursprung, und fällt ins Unendliche exponentiell ab. Somit ist das Thomas-Fermi Modell limitiert auf Distanzen zwischen ca.  $a_0/Z$  und einige Bohrradien. Da für die meisten Atome die Mehrzahl der Elektronen genau in dieser Region liegt, ist das Thomas-Fermi Modell trotzdem eine recht gute Näherung für diejenigen Grössen, die von der Gesamtheit der Elektronen abhängen, wie z.B. die Gesamtenergie des Atoms. Grössen, die jedoch von der Ladungsverteilung der äussersten Elektronen bestimmt sind, wie die Ionisationsenergie, sind dagegen nur schlecht abschätzbar.

#### 7.4.2 Slater-Orbitale

Man könnte die Zustandsfunktionen des H-Atoms nehmen und  $Z$  durch  $Z_r$  ersetzen, wobei  $Z_r$  durch Variationsrechnung bestimmt, und jede Zustandsfunktion neu normiert werden müsste.

Slater hat für die Radialfunktionen eine vereinfachte Form vorgeschlagen. Die Zustandsfunktion eines einzelnen Elektrons mit den Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m_l$  lautet:

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = N r^{n_{\text{eff}}-1} e^{-\frac{Z_r}{n_{\text{eff}}} \frac{r}{a_0}} \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \Phi_{m_l}(\varphi).$$

$N$  ist die Normierungskonstante. Die Quantenzahl  $n_{\text{eff}}$  stimmt bis zu  $n = 3$  mit der Hauptquantenzahl überein, beträgt für  $n = 4$ ,  $n = 5$  und  $n = 6$  aber  $n_{\text{eff}} = 3.7$ ,  $n_{\text{eff}} = 4$  und  $n_{\text{eff}} = 4.2$ . Werte für  $Z_r$  findet man für den Grundzustand von Atomen bis zu Argon in Tabelle 2.

	<b>H</b>							<b>He</b>
1 s	1.0000							1.6875
	<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
1 s	2.6906	3.6848	4.6795	5.6727	6.6651	7.6579	8.6501	9.6421
2 s	1.2792	1.9120	2.5762	3.2166	3.8474	4.4916	5.1276	5.7584
2 p			2.4214	3.1358	3.8340	4.4532	5.1000	5.7584
	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
1 s	10.6259	11.6089	12.5910	13.5754	14.5578	15.5409	16.5239	17.5075
2 s	6.5714	7.3920	8.2136	9.0200	9.8250	10.6288	11.4304	12.2304
2 p	6.8018	7.8258	8.9634	9.9450	10.9612	11.9770	12.9932	14.0082
3 s	2.5074	3.3075	4.1172	4.9032	5.6418	6.3669	7.0683	7.7568
3 p			4.0656	4.2852	4.8864	5.4819	6.1161	6.7641

**Tabelle 2:** Werte für  $Z_r$  für neutrale Atome im Grundzustand

Die Slaterfunktionen sind analytische Näherungen, die an numerische Ergebnisse angepasst sind. Die radialen Funktionen haben keine Knotenpunkte. Damit wird eine wichtige Eigenschaft von s-Orbitalen (Aufenthaltswahrscheinlichkeit sehr nahe beim Kern) nicht berücksichtigt. Vorsicht mit Slater-Orbitalen ist bei Linearkombinationen und bei Integralen geboten, da die Zustandsfunktionen verschiedener  $n$  aber gleicher  $l$  nicht orthogonal zueinander sind. Jede Zustandsfunktion muss normiert werden.

### 7.4.3 Methode von Hartree und von Hartree und Fock

Die grundlegende Idee für beide Verfahren besteht darin, das Mehrelektronenproblem wiederum auf ein Eielektronenproblem mit modifiziertem Potential zu reduzieren. Man geht zunächst von den Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen im Coulombfeld des Kernes (ohne gegenseitige Wechselwirkung) aus. Nun denke man sich ein Elektron  $k$  herausgegriffen. Es bewegt sich in einem Feld überlagert aus dem Coulombfeld des Kernes und dem Feld aller übrigen Elektronen. Die Näherungsmethode besteht darin, dass man, im Unterschied zum Thomas-Fermi Modell, die Ladungsverteilung effektiv mit Hilfe der Einteilchen-Wellenfunktionen berechnet. Um die Zustandsfunktion des Teilchens  $k$  in erster Näherung zu bestimmen, muss man die Schrödingergleichung lösen, in der neben dem Coulombfeld des Kernes noch die nullte Näherung der Wechselwirkung mit dem Feld der übrigen Elektronen berücksichtigt ist:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{x}_k|} + V_k^{(0)}(\vec{x}_k) \right] \psi_k^{(1)}(\vec{x}_k) = E_k \psi_k^{(1)}(\vec{x}_k), \quad k = 1, 2, \dots, Z,$$

wobei die abstossende Wechselwirkung zwischen den Elektronen gegeben ist durch

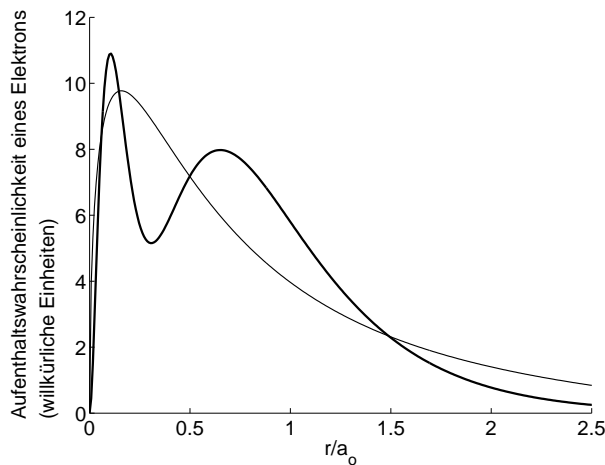
$$V_k^{(0)}(\vec{x}_k) = \sum_{j, j \neq k} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\text{Raum}} \frac{e^2 |\psi_j^{(0)}(\vec{x}_j)|^2}{|\vec{x}_k - \vec{x}_j|} d^3x_j, \quad k = 1, 2, \dots, Z.$$

Es handelt sich um ein iteratives Verfahren. Die Einteilchen-Wellenfunktionen erster Näherung werden aus der Ladungsverteilung nullter Näherung berechnet und erlauben dann die Bestimmung der Ladungsverteilung erster Näherung, etc.:

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow \psi^{(j)} \rightarrow V^{(j)} \rightarrow \psi^{(j+1)}.$$

Das Verfahren wird abgebrochen, wenn die Änderung von der Näherung  $\psi^{(j)}$  hin zur Näherung  $\psi^{(j+1)}$  genügend klein ist.

Hartree hat für die Ladungsverteilung angenommen, dass die Mehrteilchen-Wellenfunktion durch das Produkt der Einteilchen-Wellenfunktionen gegeben ist. Wegen dem Pauli-Prinzip ist das aber nicht der Fall. Im Modell von Hartree-Fock wird die Mehrteilchen-Wellenfunktion unter Berücksichtigung der Slater-Determinante gebildet. Korrekturen gegenüber dem Hartree-Verfahren sind in der Grössenordnung von 10 %.



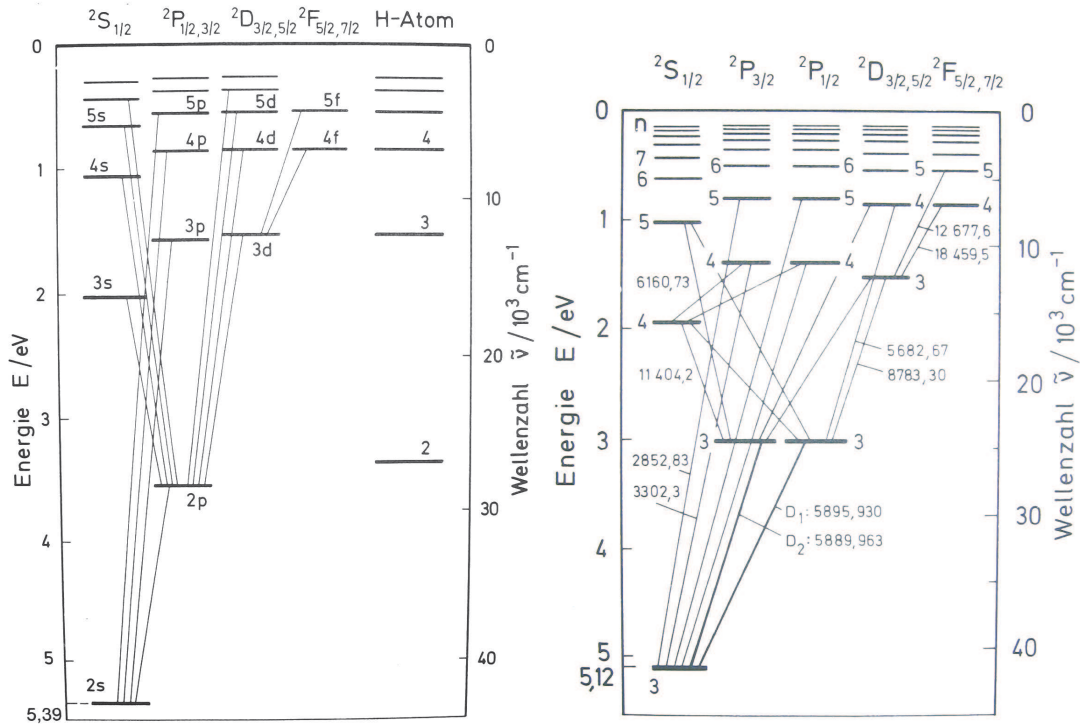
**Abbildung 25:** Radiale Verteilung der Elektronendichte vom Neon-Atom nach Thomas-Fermi (dünn ausgezogene Kurve) und nach Hartree und Fock nach Anhang F (dick ausgezogene Kurve)

Das Hartree-Fock-Verfahren ist heute das Standardverfahren zur Berechnung der Elektronenstruktur von Atomen und von Molekülen. Es liefert den Schalenbau von Mehrelektronen-Atomen.

Die Resultate der Hartree-Fock-Methode sind numerische Resultate für die Radialfunktionen der einzelnen Elektronen. Für einzelne Anwendungen ist es aber praktisch, analytische Näherungen anzugeben. Solche Näherungen wurden schon für den Grundzustand und einige angeregte Zustände des Helium-Atoms verwendet. Im Anhang F sind noch die Näherungen für die Zustandsfunktionen der einzelnen Elektronen im Grundzustand des Neon-Atoms angegeben. In Abbildung 25 ist die radiale Verteilung der Elektronen im Neon-Atom nach dem Thomas-Fermi-Modell und nach dem Hartree-Fock-Modell, wie im Anhang F beschrieben, aufgezeichnet.

### 7.4.4 Die Alkaliatome

Alkaliatome haben ein einzelnes Elektron ausserhalb einer abgeschlossenen Schale. Man erwartet deshalb bei diesen Atomen die grösste Ähnlichkeit mit den Spektren von Einelektronen-Atomen. Allerdings ist  $V(r)$  kein Coulombpotential mehr und die  $L$ -Entartung wird dadurch aufgehoben. Für angeregte Zustände sind die Abweichungen verglichen zum H-Atom umso grösser je kleiner  $n$  und je kleiner  $L$  ist. Kleine Bahnquantenzahl  $L$  bedeutet, wie im letzten Abschnitt ausgeführt wurde, dass die Wahrscheinlichkeit für sehr kleine  $r$  grösser ist.



**Abbildung 26:** Vereinfachte Grotrian-Diagramme für die beiden leichtesten Alkaliatome Li und Na. Die Wellenlängen bei Na Diagramm sind in Einheiten von  $10^{-10} \text{ m}$  angegeben (aus Haken, Wolf (2003)).

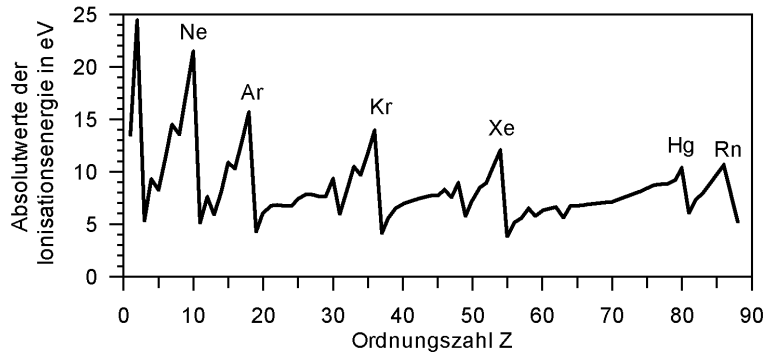
### 7.5 Schalenmodell und periodisches System

Mendeljew und Meyer haben um 1869 die Elemente in ein bis heute gültiges Periodensystem eingeteilt. Die Einteilung erfolgte aufgrund von periodisch variierenden Eigenschaften der Atome mit der Ordnungszahl. Am auffälligsten ist die Variation der Ionisationsenergie (Abbildung 27), aber auch Atom- und Ionenradien, die Werte für die Elektronenaffinität und die Oxidationszahlen variieren periodisch. Es liegt an der Quantenphysik diese Periodizität zu erklären.

Das Aufbauprinzip gibt an, wie die Orbitale eines Atoms besetzt werden müssen, um zur Konfiguration der Elektronen des Grundzustandes zu kommen. Das Prinzip lautet: Ein zusätzliches Elektron besetzt das energetisch niedrigste, verfügbare Orbital unter Berücksichtigung des Pauli-Verbots. Existieren entartete Orbitale, so werden diese zunächst einfach besetzt, bevor sie unter Spinpaarung doppelt besetzt werden.

In Mehrelektronenatomen ist die Energie der Orbitale zur Hauptsache von der Hauptquantenzahl  $n$  und der Bahnquantenzahl  $L$  bestimmt. Da  $s$ -Elektronen sich teilweise sehr nahe beim





**Abbildung 27:** Absolutwerte der Ionisationsenergie in Funktion der Ordnungszahl  $Z$ .

Kern aufhalten (siehe H-Atom) ist der Abschirmeffekt dort am geringsten. Dieser Effekt ist so gross, dass, von der Hauptquantenzahl  $n = 4$  an,  $n$  der s-Orbitale besetzt werden, bevor  $(n - 1)$  der d-Orbitale besetzt werden.

Die Quantenzahlen  $n$  und  $L$  bestimmen die Schalen und Unterschalen der Atome. Für beide Quantenzahlen gibt es spezielle Bezeichnungen, wobei uns jene für die Bahnquantenzahl, schon geläufig ist:

$n$	=	1	2	3	4	...
Bezeichnung:		K	L	M	N	...
$L$	=	0	1	2	3	...
Bezeichnung:		S	P	D	F	...

Die Niveaufolge der äussersten Elektronen lautet:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, \dots$$

Um die Konfiguration der Elektronen eines Atoms anzugeben, werden alle besetzten Orbitale mit der Besetzungszahl oben rechts aufgeführt:

Edelgas	Elektronen	Konfiguration
Helium	2	$(1s)^2$
Neon	10	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
Argon	18	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$
Krypton	36	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6$
Xenon	54	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^2(4d)^{10}(5p)^6$
Radon	86	$\dots (3d)^{10}(4p)^6(5s)^2(4d)^{10}(5p)^6(6s)^2(4f)^{14}(5d)^{10}(6p)^6$

Üblicherweise werden bei der Angabe von Elektronenkonfigurationen gefüllte Edelgasschalen weggelassen. Die Konfigurationen aller Elemente im Grundzustand sind in einer Tabelle im Anhang E angegeben.

## 7.6 Spin-Bahnkopplung bei Mehrelektronenatomen (Vektorgerüstmodell)

Bei der bisherigen Diskussion haben wir vorausgesetzt, dass sich die Gesamtzustandsfunktion aus separierbaren Zustandsfunktionen der einzelnen Elektronen zusammensetzt. Bei den Zustandsfunktionen der einzelnen Elektronen wurde die Wechselwirkung zwischen Bahndrehimpuls und Spin vernachlässigt. Diese Wechselwirkung soll nun diskutiert werden. Es gibt die schon behandelte Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls und dem Spin des einzelnen

Elektrons, es gibt aber sicher auch eine Wechselwirkung zwischen den Bahndrehimpulsen der Elektronen untereinander (und den Spins untereinander) und es stellt sich zunächst die Frage, welche Wechselwirkung stärker ist.

Ist die Spin-Bahndrehimpuls-Koppelung der einzelnen Elektronen stärker, koppeln jene vorerst zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$  des Einzelelektrons und für das Atom gilt:

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

Ist jedoch die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse der Elektronen untereinander und die Wechselwirkung der Spins der Elektronen untereinander stärker als die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses und des Spins des einzelnen Elektrons, koppeln die Bahndrehimpulse der Elektronen vorerst zum Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$  und die Spins der Elektronen zum Gesamtspin  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$  und für das Atom gilt:

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

Letzteres ist bei leichten Atomen der Fall. Die Kopplung wird als LS-Kopplung oder Russel-Saunders-Kopplung bezeichnet. Wir werden uns auf diese Kopplung beschränken.

Zum gesamten Bahndrehimpuls  $\vec{L}$ , der sich aus den Bahndrehimpulsen der Einzelelektronen addiert, muss es eine Quantenzahl  $L$  und eine magnetische Quantenzahl  $M_L$  geben. Es muss gelten:

$$\begin{aligned} |\vec{L}| &= \sqrt{L(L+1)} \hbar , \\ L_z &= M_L \hbar , \end{aligned}$$

wobei  $M_L = -L, -L+1, \dots, L$ .

Ähnliches gilt auch für den gesamten Spin:

$$\begin{aligned} |\vec{S}| &= \sqrt{S(S+1)} \hbar , \\ S_z &= M_S \hbar . \end{aligned}$$

Für die Quantenzahl  $S$  gibt es folgende Möglichkeiten:

Bei 2 Elektronen:	$S = 0$ Singulett	$S = 1$ Triplet	
Bei 3 Elektronen:	$S = \frac{1}{2}$ Dublett	$S = \frac{3}{2}$ Quartett	
Bei 4 Elektronen:	$S = 0$ Singulett	$S = 1$ Triplet	$S = 2$ Quintett

Für die Vektoren des magnetischen Dipolmoments des Bahndrehimpuls und des magnetischen Dipolmoments des Spins eines einzelnen Elektrons gilt:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_l &= -\frac{e}{2m_e} g_l \vec{l}, \\ \vec{\mu}_s &= -\frac{e}{2m_e} g_s \vec{s}.\end{aligned}$$

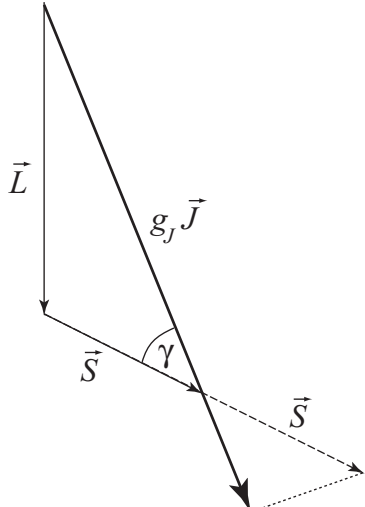
Für ein Mehrelektronenatom gilt bei Russel-Saunders Kopplung entsprechend:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_J &= -\frac{e}{2m_e} (g_l \vec{L} + g_s \vec{S}) & g_l = 1, \quad g_s = 2 : \\ &= -\frac{e}{2m_e} (\vec{L} + 2\vec{S}) \\ &= -\frac{e}{2m_e} (\vec{J} + \vec{S}).\end{aligned}\tag{51}$$

Projektion des magnetischen Dipolmoments  $\vec{\mu}_J$  auf den Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$ :

$$(\vec{\mu}_J)_J = -\frac{e}{2m_e} g_J \vec{J}.\tag{52}$$

$g_J$  soll mit dem Vektorgerüstmodell nach dem Kosinussatz berechnet werden:



$$\begin{aligned}\cos \gamma &= \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}} \\ \vec{\mu}_J \cdot \vec{J} &= -\frac{e}{2m_e} (\vec{J} \cdot \vec{J} + \vec{S} \cdot \vec{J}) \\ |(\vec{\mu}_J)_J| |\vec{J}| &= \frac{e}{2m_e} (|\vec{J}|^2 + |\vec{S}| |\vec{J}| \cos \gamma) \\ |(\vec{\mu}_J)_J| &= \frac{e}{2m_e} (|\vec{J}| + |\vec{S}| \cos \gamma) \\ g_J |\vec{J}| &\stackrel{(52)}{=} \frac{2m_e}{e} |(\vec{\mu}_J)_J| \\ &= |\vec{J}| + |\vec{S}| \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}} \\ |\vec{J}| &= \sqrt{J(J+1)} \hbar \\ |\vec{S}| &= \sqrt{S(S+1)} \hbar \\ \Rightarrow g_J &= 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.\end{aligned}\tag{53}$$

$g_J$  wird auch als Landé-g Faktor bezeichnet.

## 7.7 Terme und Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung

Bei Mehrelektronenatomen muss bei den Bezeichnungen zwischen dem Zustand eines einzelnen Elektrons, der Konfiguration der Elektronen und dem sogenannten Term unterschieden werden. Der Term eines Atoms (im Grundzustand oder im angeregten Zustand) gibt Auskunft über die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$ . Diese Begriffe beziehen sich auf die Russel-Saunders-Kopplung von Bahn- und Spin-Momenten, die bei leichten Atomen gilt.

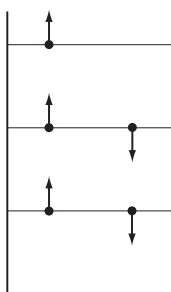


Die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$  folgen nicht direkt aus der Konfiguration der Elektronen.

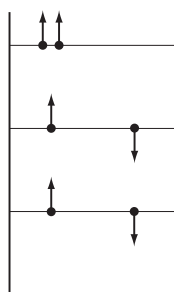
Die **Hund'schen Regeln** helfen, sie zu bestimmen. Sie lauten:

- Im Grundzustand koppeln die Elektronenspins so, dass  $S$  maximal ist, das heisst grösstmögliche Zahl paralleler Spins.
- Allgemeiner: der Term mit dem grössten Betrag des Gesamtspins  $S$  (höchste Multiplizität) liegt energetisch am tiefsten.
- Bei gegebener Multiplizität liegt der Term mit dem grössten Bahndrehimpuls am tiefsten
- Bei gegebenem  $S$  und  $L$  liegt das Niveau mit dem kleinsten  $J$  energetisch am tiefsten, wenn die Schale weniger als halb gefüllt ist. Wenn die Schale mehr als halb gefüllt ist, ist dasjenige mit dem grössten  $J$  energetisch am tiefsten.

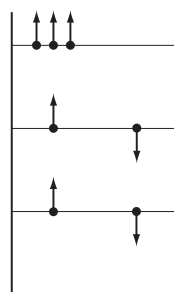
Die folgenden einfachen Beispiele sollen die Hund'schen Regeln veranschaulichen:



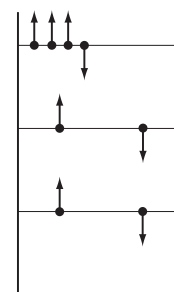
Bor  
 $1s^2 2s^2 2p^1$   
 $^2P_{1/2}$



Kohlenstoff  
 $1s^2 2s^2 2p^2$   
 $^3P_0$



Stickstoff  
 $1s^2 2s^2 2p^3$   
 $^4S_{3/2}$



Sauerstoff  
 $1s^2 2s^2 2p^4$   
 $^3P_2$

Für die Emission von elektrischer Dipolstrahlung gelten für Mehrelektronenatome zusätzliche Auswahlregeln. Zusammengefasst gilt:

Für das übergehende Elektron gilt:

$$\Delta l = \pm 1 ,$$

$$\Delta j = \pm 1 \text{ oder } 0 .$$

Für das Gesamtatom gilt zusätzlich:

$$\Delta L = \pm 1 \text{ oder } 0 ,$$

$$\Delta S = 0 ,$$

$$\Delta J = \pm 1 \text{ oder } 0 .$$

## 8 Röntgenspektren

### 8.1 Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung

Röntgenstrahlen (X-ray) sind elektromagnetische Strahlen mit einer Wellenlänge zwischen  $10^{-9}$  bis  $10^{-11}$  m, entsprechend einer Photonenenergie von rund 1 bis 100 keV. Röntgenspektren können Auskunft über die Energieniveaus von Elektronen auf inneren Schalen geben.

Röntgenstrahlen werden beispielsweise erzeugt, wenn Elektronen mit einer kinetischen Energie von 1 bis  $10^3$  keV auf eine Anode aus Schwermetall treffen. Rund 1% der Elektronen gehen dann eine Wechselwirkung ein, welche zu Röntgenstrahlung führt. Bei der Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlen in Funktion der Wellenlänge unterscheidet man ein Bremspektrum (kontinuierlich) und ein charakteristisches (charakteristisch für Anodenmaterial) Spektrum (Linienspektrum). Röntgenstrahlung kann nur mit Materialien erzeugt werden, deren Atome eine genügend hohe Kernladungszahl haben.

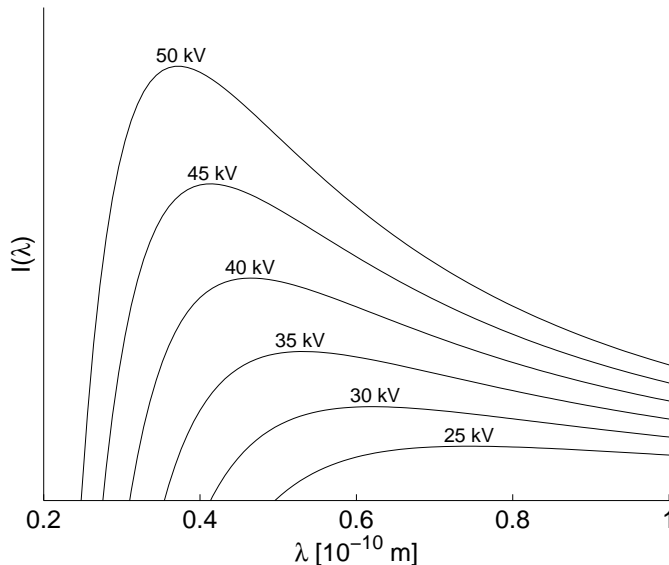
**Bremsspektrum:** Elektron wird im Feld des unabgeschirmten Kerns abgelenkt und abgebremst. Im Grenzfall wird die ganze kinetische Energie auf das Röntgenquant übertragen. In diesem Fall gilt:

$$h f_{\max} = E_{\text{kin}} = e U_0 .$$

Die Intensität  $I$  in Funktion der Frequenz, respektive der Wellenlänge, kann näherungsweise (für nicht zu kleine Energien) wie folgt angegeben werden:

$$I(f) df = \text{const } Z (f_{\max} - f) df ,$$

$$I(\lambda) d\lambda = \text{const } \frac{c^2 Z}{\lambda^2} \left( \frac{1}{\lambda_{\min}} - \frac{1}{\lambda} \right) d\lambda .$$



**Abbildung 28:** Intensitätsverteilung  $I(\lambda)$  für verschiedene Beschleunigungsspannungen für eine Wolframanode. Die Intensität ist in willkürlichen Einheiten angegeben.

**Charakteristisches Spektrum:** Ein Elektron einer inneren Schale wird herausgeschlagen. Beim Auffüllen der Lücke durch äussere Elektronen wird charakteristische Strahlung emittiert.

Wird ein Elektron aus der K-Schale entfernt ( $n = 1$ ), kann ein Elektron aus der L-Schale ( $n = 2$ ) unter aussenden eines Photons nachrücken. Es können auch Elektronen aus äusseren Schalen direkt die Lücke in der K-Schale auffüllen, aber mit geringerer Wahrscheinlichkeit. Man erhält somit ein Spektrum, das gewisse Ähnlichkeiten (in der Art, aber nicht bezüglich Energien) mit dem Spektrum des H-Atoms hat. Deshalb sind auch die Bezeichnungen ähnlich. K-Strahlung nennt man alle Linien, welche durch Übergang in die K-Schale entstehen usw. Auch bei den inneren Schalen muss schon die Abschirmung des Kerns durch die Elektronen berücksichtigt werden. Näherungsweise gilt:

$$h f_{K_\alpha} = \frac{3}{4} R_H (Z - 1)^2 ,$$

$$h f_{L_\alpha} = \frac{5}{36} R_H (Z - 7.4)^2 ,$$

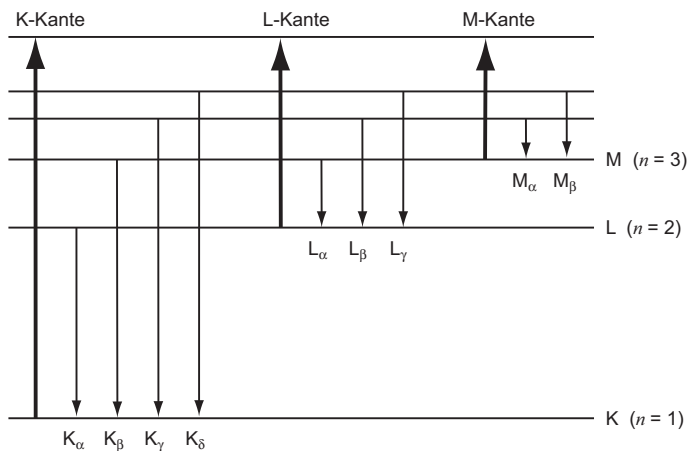
wobei  $R_H = 13.6$  eV die Rydberg-Konstante ist.

## 8.2 Feinstruktur der Röntgenenergieniveaus

Die mit  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  usw. bezeichneten Übergänge sind Übergänge zwischen Energieniveaus mit verschiedener Hauptquantenzahl. ( $K_\alpha$  steht für den Übergang  $L \rightarrow K$ ,  $K_\beta$  für  $M \rightarrow K$ ). Des weiteren spalten die einzelnen Übergänge auf und werden mit  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ , usw. bezeichnet. Gründe für die Aufspaltung sind:

- Aufhebung der  $l$ -Entartung im Mehrelektronenatom (Abweichung vom Coulombfeld),
- Spin-Bahnkopplung, welche erhebliche Werte annimmt, da sie mit  $Z^4$  wächst.

Die Feinstruktur der Röntgenenergieniveaus kann bis 2000 eV betragen.



**Abbildung 29:** Diskretes Energiespektrum der charakteristischen Röntgenstrahlung. Die dick ausgezogenen Linien charakterisieren die Absorption. Entsprechend viel Energie braucht es um ein Elektron aus der K-, L- oder M-Schale zu schlagen. Auch die Röntgenspektren haben Serien (K-, L-, M-Serie). Die Übergänge von benachbarten Schalen (mit  $\alpha$  bezeichnet) sind am wahrscheinlichsten.

## 8.3 Absorptionsspektren

Für die Absorption von Röntgenstrahlen gilt folgendes Gesetz:

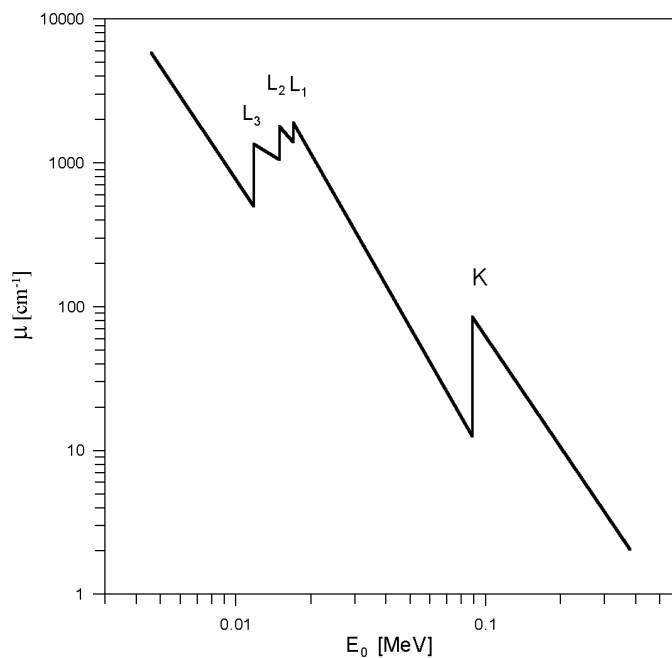
$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} .$$

$\mu$  ist der lineare Schwächungskoeffizient (Absorption und Streuung). Er hängt hauptsächlich von der Ordnungszahl des Absorbers und der Energie der Röntgenstrahlung ab. Die Absorption erfolgt hauptsächlich durch einen inneren Photoeffekt.

- Typisch ist eine Abnahme von  $\mu$  mit zunehmender Energie der Röntgenquanten, aber jeweils ein sprunghafter Anstieg beim Erreichen einer Absorptionskante (Abbildung 30).
- Elektronen können von einer inneren Schale nur in den ionisierten Zustand gebracht werden, da die benachbarten äusseren Schalen bereits voll besetzt sind.
- Weit weg von Absorptionskanten gilt näherungsweise

$$\mu_{\text{abs}} \approx \frac{Z^k}{(hf)^3},$$

wobei  $k$  zwischen 3 und 4.



**Abbildung 30:** Linearer Schwächungskoeffizient  $\mu$  für Blei in Funktion der Energie  $E_0$  der einfallenden Röntgenquanten. Die L-Kante ist entsprechend der Feinstruktur in drei Maxima aufgespalten

Die grosse  $Z$ -Abhängigkeit ist schuld, dass Knochen mit Kalzium ( $Z = 20$ ) viel stärker absorbieren als Gewebe (hauptsächlich H, C, O und N).



## 9 Atome in äusseren Feldern

### 9.1 Der Zeeman-Effekt (1896 entdeckt)

Befindet sich ein Gas, welches Photonen emittiert, in einem Magnetfeld, so werden die Spektrallinien in mehrere Linien aufgespalten.

#### 9.1.1 Klassische Überlegungen nach Lorentz

Die Überlegungen basieren auf dem Bohrschen Atommodell. Die Bewegung eines Elektrons kann allgemein in linear unabhängige Komponenten zerlegt werden, beispielsweise in drei Schwingungen entlang der Koordinatenachsen  $x$ ,  $y$ , und  $z$ . Hier wollen wir aber die Bewegung des Elektrons zerlegen in eine Schwingung entlang der  $z$ -Achse und in zwei Kreisbewegungen in der  $(x, y)$ -Ebene, die eine im Uhrzeigersinn, die andere im Gegenuhrzeigersinn.

Nun wird langsam ein äusseres Magnetfeld  $\vec{B}$  eingeschaltet, das in Richtung der  $z$ -Achse weist. Auf das Elektron wirkt nun eine Lorentzkraft. Die Bewegungskomponente der Schwingung in  $z$ -Richtung wird dabei nicht beeinflusst. Die beiden Komponenten der Kreisbewegung werden jedoch verändert, da die Lorentzkraft die Zentripetalkraft  $F_{zp}$  vergrössert (bei der Bewegung im Gegenuhrzeigersinn) bzw. verkleinert (Uhrzeigersinn). Die verschiedenen Komponenten werden wie folgt bezeichnet:

- $\pi$  : Schwingung in  $z$ -Richtung,
- $\sigma^+$  : Kreisbewegung im Gegenuhrzeigersinn,
- $\sigma^-$  : Kreisbewegung im Uhrzeigersinn.

Eine einfache klassische Überlegung ergibt:

$$\begin{aligned} F_{zp} &= m_e \omega^2 r \\ \longrightarrow \delta F_{zp} &= 2 m_e \omega r \delta \omega \end{aligned}$$

( $|\delta\omega|$  sei klein). Veränderung der Zentripetalkraft,  $\delta F_{zp}$ , infolge der Lorentz-Kraft:

$$\begin{aligned} 2 m_e \omega r \delta \omega &= \pm e B v \\ &= \pm e B \omega r . \end{aligned}$$

Somit folgt für die Veränderung der Kreisfrequenz

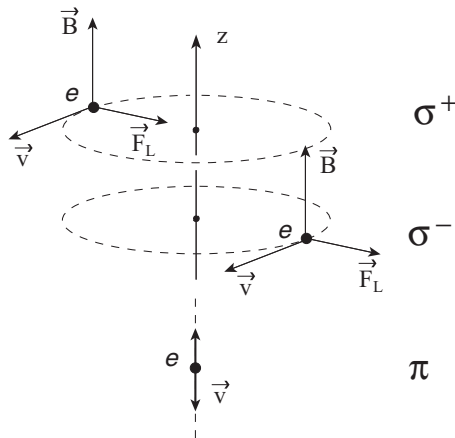
$$\delta \omega = \pm \frac{e B}{2 m_e} , \tag{54}$$

und somit

$$\begin{aligned} \delta E &= \hbar \delta \omega \\ &= \pm \frac{e B}{2 m_e} \hbar \\ &= \pm \mu_B B . \end{aligned}$$

Spektrallinien, die aufgrund von Übergängen von Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen entstehen, verändern ihre Frequenz und spalten sich somit auf. Die Erhöhung der Anzahl beobachteter Spektrallinien bei einem äusseren Magnetfeld wird als Zeeman-Effekt bezeichnet.

Je nach Richtung der Beobachtung des Elektrons ergibt sich die Polarisierung der Photonen, die durch den Übergang zwischen Energieniveaus ausgesendet werden. In  $x$ -Richtung sind Photonen alle drei Komponenten linear polarisiert, in  $z$ -Richtung ist die  $\sigma^+$ -Spektrallinie rechtszirkular polarisiert, die  $\sigma^-$ -Spektrallinie linkszirkular, und die  $\pi$ -Linie kann nicht beobachtet werden, da der Hertz'sche Dipol entlang der Schwingungsachse keine Strahlung emittiert.



**Abbildung 31:** Die Figur veranschaulicht die drei linear unabhängigen Komponenten der Bewegungen eines Elektrons im Bohr'schen Atommodell.

### 9.1.2 Quantenmechanische Überlegungen

Voraussetzung: Schwaches Magnetfeld  $\vec{B}$  (d.h.  $|\vec{B}| \ll 1$  Tesla), damit die Wechselwirkung der Drehimpulse mit dem Magnetfeld kleiner als die Spin-Bahn-Kopplung ist. In diesem Fall präzediert der totale Drehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  um die Richtung des Magnetfeldes; Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  und Spin  $\vec{S}$  allein präzedieren hingegen nicht um die Richtung des Magnetfeldes, denn sie sind nicht unabhängig voneinander. Die potentielle Energie des magnetischen Dipolmoments  $\vec{\mu}_J$  im Magnetfeld  $\vec{B}$  beträgt im zeitlichen Mittel (analog zu (21))

$$\begin{aligned} \langle V_B \rangle &= -\langle \vec{\mu}_J \cdot \vec{B} \rangle \\ &= -\langle \vec{\mu}_J \rangle \cdot \vec{B}, \end{aligned}$$

wobei ein konstantes Magnetfeld vorausgesetzt wird. Mit Rücksicht auf (51) erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}_J \rangle &= \left\langle -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \right\rangle \\ &= -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \langle \vec{J} \rangle. \end{aligned}$$

Wenn das Magnetfeld  $\vec{B}$  entlang der  $z$ -Achse gerichtet ist, dann beträgt die Energieverschiebung infolge des Magnetfeldes

$$\begin{aligned} \Delta E_B &= \langle V_B \rangle \\ &= g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B}, & \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} &= \vec{J} \cdot \vec{B} = J_z B = M_J \hbar B : \\ &= g_J \mu_B M_J B, \end{aligned} \tag{55}$$

wobei

$$M_J = -J, \dots, J,$$

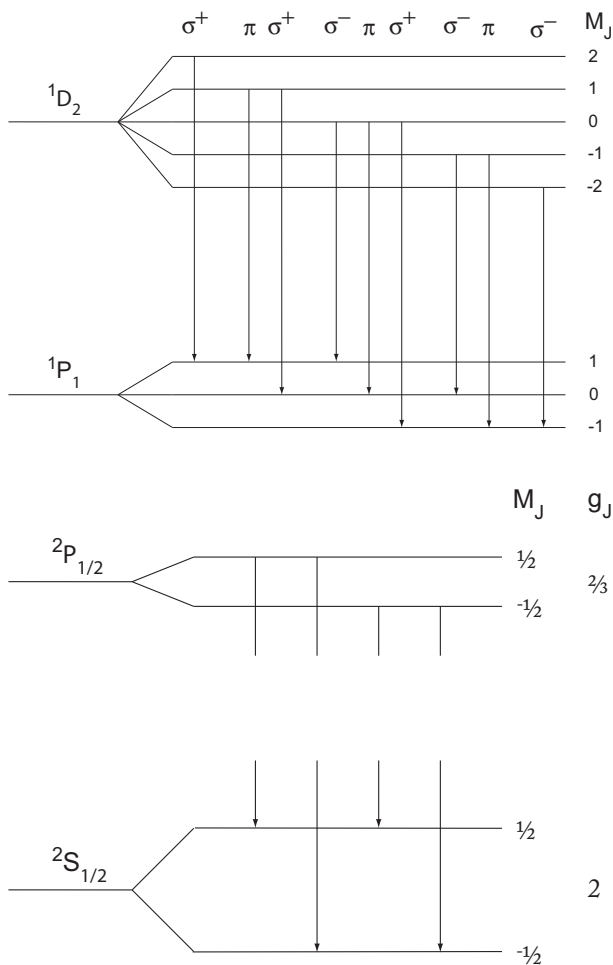
$$g_J \stackrel{(53)}{=} 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.$$

Im schwachen Magnetfeld spaltet jedes Niveau in  $2J + 1$  äquidistante Linien auf. Der Energieunterschied zwischen den Linien ist proportional zur magnetischen Feldstärke  $B$ .

Bei der Beurteilung von Spektren ist eine zusätzliche wichtige Auswahlregel für elektrische Dipolstrahlung zu beachten:

$$\Delta M_J = 0 \quad \text{oder} \quad \pm 1.$$

Man unterscheidet zwischen dem „normalen“ und dem „anormalen“ Zeeman-Effekt (Abbildungen 32 und 33). Diese Bezeichnung ist unglücklich und historisch bedingt. Der „anomale“ Zeeman-Effekt ist der Regelfall.



**Abbildung 32:** Beispiel für den „normalen“ Zeeman-Effekt (Gesamtspin  $S = 0$ ): Aufspaltung einer Linie in drei Linien. Je drei Übergänge stimmen überein, da die Aufspaltung beim oberen und unteren Niveau die gleichen Energieabstände hat.

$$S_1 = S_2 = 0$$

$$J_1 = L_1 = 1$$

$$J_2 = L_2 = 2$$

$$g_J(1P_1) = g_J(1D_2) = 1$$

**Abbildung 33:** Beispiel für den „anormalen“ Zeeman-Effekt ( $S \neq 0$ ): Aufspaltung einer Linie in vier Linien. Die Aufspaltung beim oberen und unteren Energieniveau haben **nicht** die gleichen Energieabstände.

$$S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$$

$$L_1 = 0, \quad L_2 = 1$$

$$J_1 = \frac{1}{2}, \quad J_2 = \frac{1}{2}$$

$$g_J(2S_{1/2}) = 2, \quad g_J(2P_{1/2}) = \frac{2}{3}$$

## 9.2 Paschen-Back- und Stark-Effekt

In sehr starken Magnetfeldern  $V_B \gg V_{LS}$  sind  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  entkoppelt. Beide präzessieren einzeln um die Richtung des Magnetfeldes (stark heisst z.B. für Lithium grösser als 3 Tesla, für Natrium aber grösser als 20 Tesla). Die Energieaufspaltung beträgt dann:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_B &= -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_S \cdot \vec{B} \\
 &= g_L \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} \cdot \vec{B} + g_S \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \cdot \vec{B} \\
 &= \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \\
 &= \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) B \\
 &= \frac{\mu_B}{\hbar} (M_L \hbar + 2M_S \hbar) B \\
 &= \mu_B (M_L + 2M_S) B .
 \end{aligned}$$

Dies ist der Paschen-Back-Effekt.

Der Stark-Effekt behandelt die Abspaltung von Energieniveaus in äusseren elektrischen Feldern. Er wird im Rahmen dieser Vorlesung nicht behandelt.

## 9.3 Dia- und Paramagnetismus

Magnetische Permeabilität	: $\mu$ ,
magnetische Suszeptibilität	: $\chi_M = \mu - 1$ ,
Diamagnetische Materialien	: $\chi_D < 0$ ,
Paramagnetische Materialien	: $\chi_P > 0$ .

### 9.3.1 Diamagnetismus

- Diamagnetische Atome haben kein permanentes magnetisches Dipolmoment:

$$L = S = J = 0 .$$

- Das äussere Magnetfeld induziert in der Elektronenwolke eine Art „Kreisströme“. Nach der Lenz'schen Regel erzeugen diese ein entgegengesetzt gerichtetes Magnetfeld.

Auf eine Behandlung des Diamagnetismus nach der Quantentheorie wird verzichtet. Stattdessen soll der Effekt mit dem Bohrschen Atommodell noch kurz diskutiert werden.

Wir betrachten ein homogenes Materiestück vom Volumen  $V$ , das aus  $N$  gleichartigen Atomen besteht. Das Atom  $k$ ,  $k = 1, \dots, N$ , hat  $Z$  Elektronen, die sich in der mittleren Entfernung

$$r^{(k)} = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z r_i^{(k)}$$

kreisförmig um den Kern des Atoms bewegen, wobei die Richtungen ihrer Bewegungen gleichmässig über das Materiestück verteilt seien.

Das Materiestück werde nun in ein homogenes Magnetfeld  $\vec{B}$  gegeben, dessen Magnetfeldlinien in Richtung der Koordinatenachse  $z$  verlaufen. Wir wissen, dass sich dabei jeweils die  $z$ -Komponente der Winkelgeschwindigkeiten der Elektronen verändert, gemäss (54) eben um  $\delta\omega_z = \frac{eB}{2m_e}$ . Folglich verändert sich beim Atom  $k$  erstens der mittlere atomare Kreisstrom der Elektronen in der  $xy$ -Ebene, und zwar um

$$\delta i_{xy} = \frac{-Z e \delta\omega_z r^{(k)}}{2 \pi r^{(k)}} = \frac{-Z e^2 B}{4 \pi m_e},$$

und damit zweitens auch die  $z$ -Komponente des atomaren magnetischen Dipolmoments, dies um

$$\delta\mu_z^{(k)} = \delta i_{xy} \pi \left( r_{xy}^{(k)} \right)^2 = \frac{-Z e^2 B}{4 \pi m_e} \pi \left( r_{xy}^{(k)} \right)^2 = \frac{-Z e^2 B}{4 m_e} \left( r_{xy}^{(k)} \right)^2,$$

wobei  $r_{xy}^{(k)}$  der in der  $xy$ -Ebene gemessene mittlere Abstand der Elektronen des  $k$ -ten Atoms vom Kern dieses Atoms bedeutet. Über alle Atome gemittelt und mit der Atomdichte  $n = N/V$  multipliziert ergibt sich aus dieser Grösse die Magnetisierung  $M$  des Materiestücks:

$$\begin{aligned} M &= n \overline{\delta\mu_z} \\ &= n \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta\mu_z^{(k)} \\ &= -n \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{Z e^2 B}{4 m_e} \left( r_{xy}^{(k)} \right)^2 \\ &= -\frac{n Z e^2 B}{4 m_e} \overline{r_{xy}^2}, \\ &= -\frac{n Z e^2 B}{4 m_e} \overline{x^2 + y^2} \\ &= -\frac{n Z e^2 B}{4 m_e} \left( \overline{x^2} + \overline{y^2} \right) \\ &= -\frac{n Z e^2 B}{4 m_e} \left( \overline{r^2} - \overline{z^2} \right), \quad \text{Kugelsymmetrie: } \overline{z^2} = \overline{y^2} = \overline{x^2} = \frac{1}{3} \left( \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} \right) = \frac{1}{3} \overline{r^2} \\ &= -\frac{n Z e^2 B}{4 m_e} \frac{2}{3} \overline{r^2} \\ &= -\frac{n Z e^2 B}{6 m_e} \overline{r^2}. \end{aligned}$$

Die diamagnetische Suszeptibilität beträgt folglich

$$\begin{aligned} \chi_D &= \frac{M}{H}, \quad H = \frac{B}{\mu_0 (1 + \chi_P)} \approx \frac{B}{\mu_0} : \\ &= \frac{\mu_0 M}{B} \\ &= -\frac{\mu_0 n Z e^2}{6 m_e} \overline{r^2}. \end{aligned}$$

### 9.3.2 Paramagnetismus freier Atome

Falls bei einem Atom  $|\vec{J}| \neq 0$ , so hat es ein permanentes magnetisches Dipolmoment,

$$\vec{\mu}_J = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J},$$

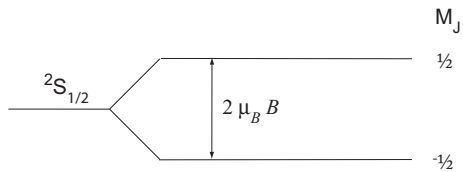
wobei

$$g_J \stackrel{(53)}{=} 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.$$

Die Energieänderung in einem äusseren Magnetfeld  $\vec{B}$  beträgt:

$$\Delta E_B \stackrel{(55)}{=} g_J \mu_B M_J |\vec{B}|.$$

Der Ausrichtung der magnetischen Dipole im äusseren Feld steht die thermische ungeordnete Bewegung gegenüber. Das Prinzip der Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilität soll an einem einfachen Beispiel demonstriert werden.



**Abbildung 34:**  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ -Zustand ( $S = \frac{1}{2}$ ,  $L = 0$ ,  $J = \frac{1}{2}$ ). Das Energieniveau spaltet im äusseren Magnetfeld in zwei Niveaus auf ( $M_J = \frac{1}{2}$  und  $M_J = -\frac{1}{2}$ ). Ferner ist  $g_J = 2$ .

Wir betrachten wieder ein homogenes Materiestück vom Volumen  $V$ , das aus  $N$  gleichartigen Atomen besteht. Die Atome befinden sich im Grundzustand  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$  mit der Energie  $E_0$ , haben also die Quantenzahlen  $S = \frac{1}{2}$ ,  $L = 0$  und  $J = \frac{1}{2}$ . Folglich ist für alle Atome  $g_J = 2$  sowie entweder  $M_J = \frac{1}{2}$  oder  $M_J = -\frac{1}{2}$ . Im äusseren Magnetfeld  $\vec{B}$  haben die Atome entweder die Energie  $E_1 = E_0 - \mu_B B$  oder die Energie  $E_2 = E_0 + \mu_B B$ . Damit können wir mit Rücksicht auf die Boltzmann-Verteilung (5) die Besetzungszahlen der beiden Energieniveaus ausrechnen:

$$N_1 = N \frac{e^{\frac{\mu_B B}{kT}}}{e^{\frac{\mu_B B}{kT}} + e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}}$$

$$N_2 = N \frac{e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}}{e^{\frac{\mu_B B}{kT}} + e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}}.$$

Abschätzung der Grössenordnung:

$$\begin{aligned} \mu_B &= 0.927 \cdot 10^{-23} \text{ J T}^{-1} \\ B &= 1 \text{ T} \\ T &= 293 \text{ K} \\ k &= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ \frac{\mu_B B}{kT} &\approx 2 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Da der Energieunterschied sehr klein gegenüber  $kT$  ist, ist auch der Unterschied der Besetzungszahlen  $N_1$  und  $N_2$  sehr klein. Für die Magnetisierung ergibt sich, wenn  $\vec{\mu}_1$  das magnetische Dipolmoment der Atome mit der Energie  $E_1$  ist und  $\vec{\mu}_2$  das magnetische Dipolmoment der Atome mit der Energie  $E_2$ ,

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{|\vec{\mu}_{\text{tot}}|}{V} \\
 &= \frac{|N_1 \vec{\mu}_1 + N_2 \vec{\mu}_2|}{V} \\
 &= \frac{(N_1 - N_2) \mu_B}{V} \\
 &= \frac{N \frac{e^{\frac{\mu_B B}{kT}} - e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}}{e^{\frac{\mu_B B}{kT}} + e^{-\frac{\mu_B B}{kT}}} \mu_B}{V} \\
 &= n \tanh\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right) \mu_B,
 \end{aligned}$$

wobei  $n = N/V$  die Atomdichte ist. Genügend grosse Temperaturen vorausgesetzt ist  $\frac{\mu_B B}{kT}$  sehr klein, so dass in guter Näherung  $\tanh\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right) \approx \frac{\mu_B B}{kT}$  und weiter

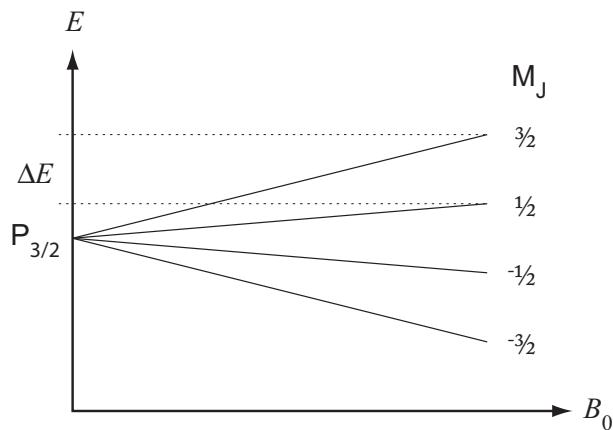
$$M \approx n \frac{\mu_B B}{kT} \mu_B.$$

Damit ergibt sich für die magnetische Suszeptibilität der Materie:

$$\begin{aligned}
 \chi_P &= \frac{M}{H}, & H &= \frac{B}{\mu_o (1 + \chi_P)} \approx \frac{B}{\mu_o} : \\
 &= \frac{\mu_o M}{B} \\
 &= \frac{\mu_o n \frac{\mu_B B}{kT} \mu_B}{B} \\
 &= \frac{\mu_o n \mu_B^2}{kT}.
 \end{aligned}$$

Für Material mit beliebigem  $J$  führt die Rechnung auf Brioullin Funktionen. Für  $\frac{\mu_B B}{kT} \ll 1$  gilt näherungsweise (ohne Herleitung):

$$\begin{aligned}
 \chi_P &\approx \mu_o n g_J^2 J(J+1) \frac{\mu_B^2}{3kT} \\
 &\approx \frac{\text{const}}{T}.
 \end{aligned}$$

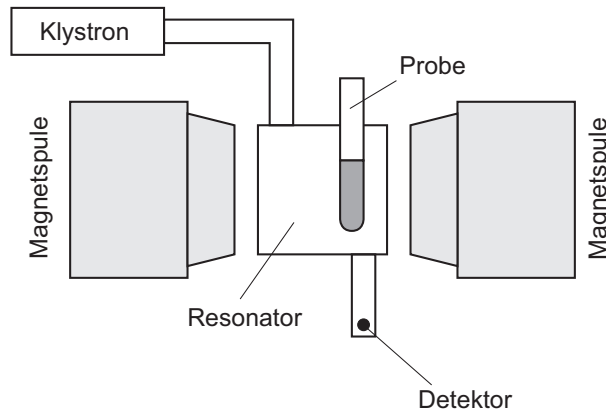


**Abbildung 35:** Ein P-Niveau mit  $J = 3/2$  wird in einem Magnetfeld in vier Niveaus aufgespalten. Die Aufspaltung ist proportional zum Magnetfeld  $B_0$ .

#### 9.4 Direkte Messung des paramagnetischen Moments (Elektronenspinresonanz ESR)

Grundidee: Man erzeugt mit einem Magnetfeld eine Zeeman-Aufspaltung und misst die Resonanzfrequenz ( $\Delta E = \hbar \Delta \omega$ ) von Übergängen innerhalb des Niveaus.

Elektrische Dipolstrahlung ist innerhalb des P-Niveaus nicht möglich da  $\Delta l \neq 1$ , aber magnetische Dipolstrahlung ist möglich. Zur Messung der Resonanzfrequenz dient die in Abbildung 36 skizzierte Versuchsanordnung.



**Abbildung 36:** Schematische Anordnung zur Messung der Resonanzfrequenz bei der direkten Messung des paramagnetischen Moments.

Abschätzung der Größe der Resonanzfrequenz:  $B_0$  sei 0.3 Tesla:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \mu_B B_0 \\ &\approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ eV}, \\ f &= \frac{\Delta E}{h} \\ &\approx 4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

(entspricht im Vakuum einer Wellenlänge im Mikrowellenbereich von rund 75 mm).

Bei der Kernspinresonanz ist  $\Delta E$  rund zwei Größenordnungen kleiner und somit die Wellenlänge des Übergangs zwei Größenordnungen grösser, also im Meterbereich (Radiowellen).



## 10 Moleküle

Unter Molekülen versteht man eine feste Anzahl Atome, welche gegenseitig so stark gebunden sind, dass sie bei den meisten Experimenten als ein Teilchen betrachtet werden können. Hier sollen die beiden wichtigsten Bindungstypen, namentlich die Ionenbindung und die kovalente Bindung, diskutiert werden. Weitere Bindungsarten werden in Abschnitt 10.3 nur kurz erläutert.

### 10.1 Ionenbindung

Auch heteropolare Bindung genannt. Die Moleküle zeichnen sich durch grosse elektrische Dipolmomente aus. Typische Beispiele sind alle Salze. Hier soll als einfaches Beispiel das NaCl-Molekül diskutiert werden.

Energiebilanz:

Ionisationsenergie:	Natrium	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$	-5.14 eV
Elektronenanlagerungsenergie:	Chlor	$\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$	+3.65 eV
Bilanz			<u>-1.49 eV</u>

Es braucht also 1.49 eV Energie, um aus einem neutralen Na- und einem neutralen Cl-Atom ein Ionenpaar zu schaffen, dessen Ionen weit voneinander entfernt sind. Bei der Annäherung der beiden Ionen wird aber wieder Energie gewonnen:

$$E_{\text{Coul.}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

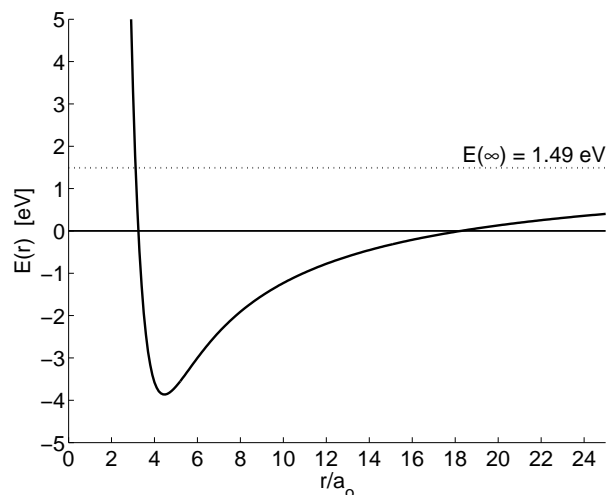
Die beiden Ionen können sich aber nicht beliebig nahe kommen, da es auch abstossende Kräfte gibt. Diese Kräfte sind:

- Coulombabstossung der Elektronen der „abgeschlossenen“ Schalen (sobald sich diese beginnen zu überlappen).
- Wenn sich die Schalen beginnen zu überlappen, gilt das Pauliprinzip für beide Elektronenschalen gemeinsam, und Elektronen müssen in höhere Energiezustände ausweichen.

Experimentell ist bekannt, dass der Kernabstand zwischen Na und Cl  $r = 2.4 \cdot 10^{-10}$  m beträgt. Die reine Coulombenergie bei diesem Abstand würde  $-e^2/(4\pi\epsilon_0 r) \approx -6$  eV betragen. Infolge der abstossenden Kräfte beträgt sie aber etwas weniger. Der Potentialverlauf kann näherungsweise wie folgt dargestellt werden:

$$E(r) = 1.49 \text{ eV} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + 2692 \text{ eV} \cdot e^{-1.837 \cdot \frac{r}{a_0}}.$$

Die entsprechende Kurve ist in Abbildung 37 dargestellt.



**Abbildung 37:** Verlauf der Energie eines  $\text{Na}^+$  und eines  $\text{Cl}^-$  Ions in Funktion des Abstandes der beiden Kerne. Falls der Abstand kleiner als rund  $17 a_0$  ist, wird der Zustand bindend.

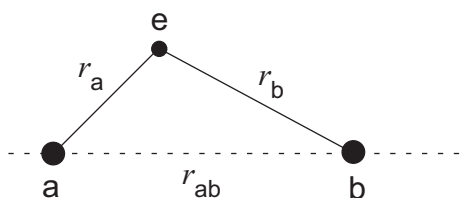
## 10.2 Die kovalente Bindung

Auch homöopolare Bindung oder Elektronenpaar-Bindung genannt. Die Moleküle haben kleine elektrische Dipolmomente. Als typisches einfaches Beispiel soll das  $\text{H}_2$ -Molekül diskutiert werden.

Die Bindung kommt zum Tragen, wenn als Folge der Ionisation des einen Atoms, der Elektronenanlagerung am andern Atom und der Annäherung der beiden Ionen kein gebundener Zustand entsteht.

Bei der kovalenten Bindung „teilen“ sich zwei Atome 1 oder 2 Elektronen.

### Vorbereitung: $\text{H}_2$ -Molekül-Ion



**Abbildung 38:** Lage und Bezeichnungen bei 2 Atomen in kovalenter Bindung

Solange die Kerne weit voneinander entfernt sind, ist  $e$  entweder bei Kern  $a$  oder bei Kern  $b$ . Die Zustandsfunktion ist dann bekannt (z. B.  $\psi_{n,l,m_l}(r_a)$ ).

Wenn der andere Kern näher kommt gibt es

- eine anziehende Kraft auf das Elektron,
- eine abstossende Kraft auf den Kern.

Wir betrachten vorerst ein Elektron im Feld zweier Kerne mit festem Abstand  $r_{ab}$  (Coulombabstossung der Kerne wird vorerst noch nicht berücksichtigt):

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \Psi_M = E \Psi_M . \quad (56)$$

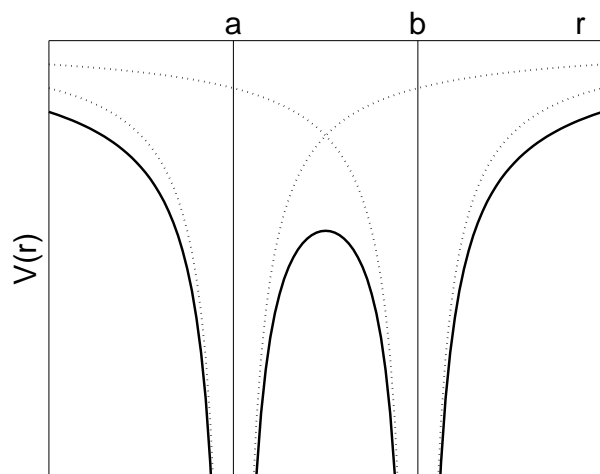
Man versucht eine Näherungslösung durch die Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen  $\Psi(r_a)$  und  $\Psi(r_b)$  zu finden:

$$\Psi_M = c_1 \Psi(r_a) + c_2 \Psi(r_b) .$$

Ohne Herleitung sei mitgeteilt, dass es zwei prinzipiell verschiedene Näherungslösungen gibt:

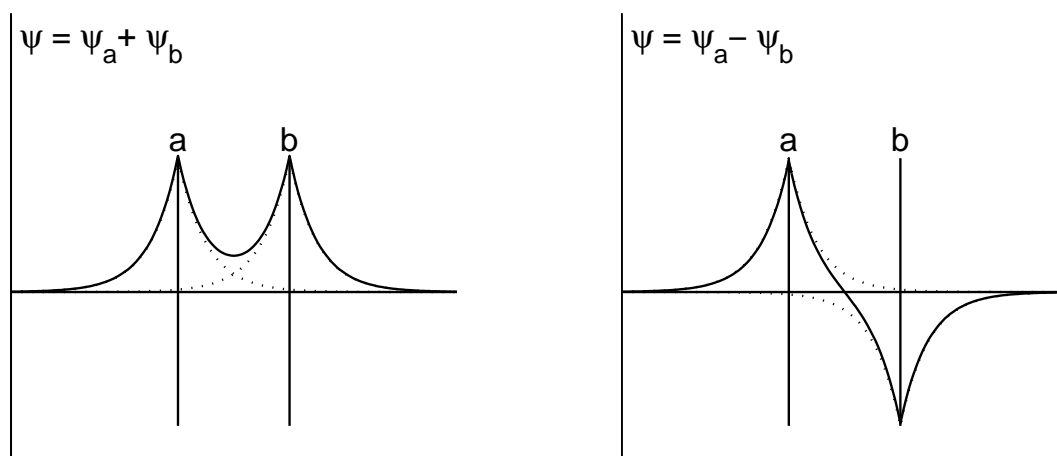
$$\Psi_M = c(\Psi_a + \Psi_b) ,$$

$$\Psi_M = c(\Psi_a - \Psi_b) .$$



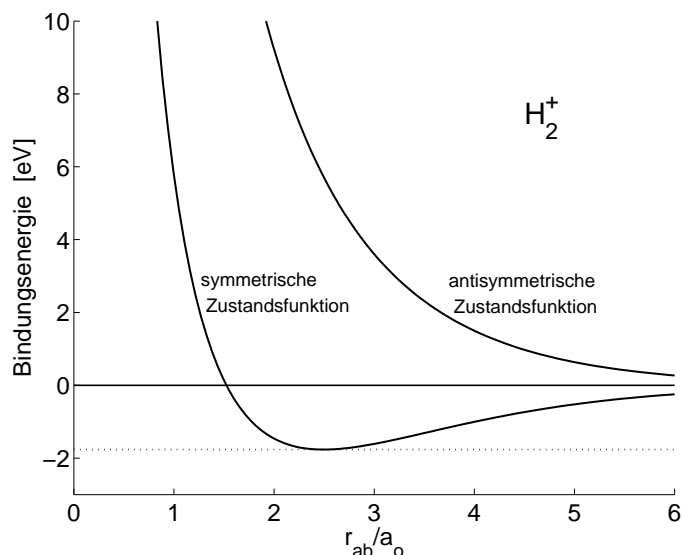
**Abbildung 39:** Potentielle Energie  $V(r)$  eines Elektrons im Feld von zwei Kernen a und b mit festem Abstand.

Es handelt sich also um eine symmetrische und eine antisymmetrische Zustandsfunktion. Sie können wie folgt charakterisiert werden (Abbildung 40):



**Abbildung 40:** Schematische Darstellung der symmetrischen und der antisymmetrischen Zustandsfunktion bei festem Kernabstand.

Für die antisymmetrische Zustandsfunktion ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, das Elektron in der Mitte zwischen den beiden Kernen zu finden, wo es die grösste bindende Wirkung hätte, gleich Null. Bei der symmetrischen Zustandsfunktion ergibt sich eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit.



**Abbildung 41:** Schematische Darstellung der Bindungsenergie für das  $\text{H}_2^+$ -Ionmolekül in Funktion des Kernabstandes für die symmetrische und die antisymmetrische Zustandsfunktion.

Falls man die Gesamtenergie des Systems inklusive Coulombabstossung der beiden Kerne in Funktion ihres gegenseitigen Abstandes  $r_{ab}$  berechnet (Abbildung 41), ergibt sich, dass nur die symmetrische Zustandsfunktion  $\Psi_M$  zu einem gebundenen Zustand führt.

## $\text{H}_2$ -Molekül

Nun muss auch noch das zweite Elektron berücksichtigt werden. Es gibt hauptsächlich zwei verschiedene Verfahren, das Problem zu lösen:

- Nach Heitler und London: Das Problem wird mit einer Art Variationsverfahren numerisch gelöst.
- Nach Hund und Mullikan mit der LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals). Die Überlegung ist jener, welche wir für das  $\text{H}_2^+$ -Ion durchgeführt haben, sehr ähnlich.

Hier wird auf keines der Verfahren näher eingegangen. Die LCAO-Methode ist universeller und kann besser auf andere Moleküle übertragen werden. Die hauptsächlichsten Ergebnisse für das  $\text{H}_2$ -Molekül lauten:

- Es gibt einen gebundenen Zustand nur für eine symmetrische Ortsfunktion. Damit muss der Spinanteil antisymmetrisch sein (Spins antiparallel).
- Die Bindungsenergie beträgt  $-4.7$  eV, der Abstand der beiden Kerne im Gleichgewicht  $r_{ab} = 0.7 \cdot 10^{-10}$  m.

Für die **kovalente** Bindung gilt allgemein:

Für diese Bindung tragen nur ungepaarte Elektronen der äussersten Schale der einzelnen Atome bei. Das bedeutet beispielsweise:

- Stickstoff (N) hat drei Elektronen in der äussersten Schale. Alle haben parallelen Spin und sind damit ungepaart. N kann somit mithelfen, 3 Elektronenpaare zu bilden  $\rightarrow \text{NH}_3$ .

- Sauerstoff (O) hat vier Elektronen auf der äussersten Schale. Zwei sind gepaart, so dass nur zwei ungepaarte Elektronen für Elektronenpaar-Bindungen zur Verfügung stehen →  $\text{H}_2\text{O}$ .

Hier wurden bisher zwar typische aber ausgewählt einfache Beispiele behandelt. Oft ist die Chemie viel komplexer. Kohlenstoff (C) hat im Grundzustand 2 ungepaarte Elektronen auf der äussersten Schale. Trotzdem bildet Kohlenstoff das häufige und äusserst stabile Molekül  $\text{CH}_4$  (Methan). Dies ist möglich, weil das C-Atom sehr leicht in einen Zustand übergeht, mit einem 2s-Elektron und drei (ungepaarten) 2p-Elektronen.

### 10.3 Weitere Bindungstypen

Vier weitere Bindungsmechanismen sollen hier noch kurz erwähnt werden. Meist reichen die Wechselwirkungen nicht aus, um ein Molekül zu bilden, sind aber wichtig z.B. bei Substrukturen in Flüssigkeiten und bei Adsorptionseffekten.

- **Dipol-Dipol-Wechselwirkung:** Dipolmoleküle beeinflussen sich gegenseitig, indem die positiven Enden der Moleküle von den negativen Enden von Nachbarmolekülen angezogen werden.
- **Wasserstoffbrücken:** Sie treten bei Wasserstoffverbindungen mit stark elektronegativen Elementen auf. Beispiele sind  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ . Der Mechanismus ist der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ähnlich, aber die Bindungsenergie ist grösser (0.2 – 0.4 eV). Die Bindungsart hat eine grosse Bedeutung für alle Lebensformen. Sie ist beispielsweise verantwortlich für den hohen Schmelzpunkt und die hohe Schmelzenthalpie von Wasser. Sie ist aber auch verantwortlich dafür, dass Eiweiss und andere organische Stoffe bei einer Erwärmung nicht schmelzen, sondern sich vorher zersetzen.
- **Van der Waalsche Wechselwirkung:** Unter diesen Begriff fallen eine Reihe sehr schwacher Bindungen zwischen Atomen oder Molekülen. Die Ursache liegt (wie bei Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) in einer zumindest momentan nicht ganz symmetrischen Ladungsverteilung im Molekül.
- **Ion-Dipol-Wechselwirkung:** Positive Ionen ziehen die negativen Enden von Dipolen an und umgekehrt. Dieser Effekt ist vor allem in wässrigen Lösungen wichtig. Er ist verantwortlich für die gute Löslichkeit von Salzen in Wasser. Die Salzionen umgeben sich mit einer Hülle von polaren Wassermolekülen (Hydratation). Wenn man die Beweglichkeit von Ionen in schwachen Elektrolyten berechnet, spielt diese Hydratation eine Rolle, da sie den Radius und damit den Widerstand (nach Stokes) der einzelnen Ionen vergrössert.

### 10.4 Molekülspektren

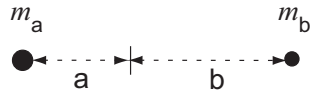
Zwischen dem Grundzustand und dem dissoziierten Zustand eines Moleküls gibt es viele angeregte Zustände auf diskret verteilten Energieniveaus. Wir unterscheiden folgende Arten:

- Rotationsanregung: Molekül hat als Ganzes einen Drehimpuls.
- Vibrationsanregung: Kerne schwingen gegeneinander.
- Elektronenanregung: ein Elektron befindet sich in einem angeregten Zustand.

### 10.4.1 Rotationsspektren

Vereinfachende Annahmen:

- Starre Hantel,
- nur zwei Atome.



**Abbildung 42:** System von zwei starr verbundenen Massen als Modell für das 2-atomige Molekül.

Abstände vom Schwerpunkt:

$$a = \frac{m_b}{m_a + m_b} (a + b) ,$$

$$b = \frac{m_a}{m_a + m_b} (a + b) .$$

Trägheitsmoment:

$$\begin{aligned} I &= m_a a^2 + m_b b^2 \\ &= (m_a + m_b) \frac{m_a a^2}{m_a + m_b} + (m_a + m_b) \frac{m_b b^2}{m_a + m_b} \\ &= m_b \frac{m_a a^2}{m_a + m_b} + m_a \frac{m_b b^2}{m_a + m_b} + \frac{m_a^2 a^2}{m_a + m_b} + \frac{m_b^2 b^2}{m_a + m_b} , & m_a a = m_b b : \\ &= m_b \frac{m_a a^2}{m_a + m_b} + m_a \frac{m_b b^2}{m_a + m_b} + \frac{2 m_a m_b a b}{m_a + m_b} \\ &= \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} (a^2 + 2 a b + b^2) \\ &= \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} (a + b)^2 , & \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} = m_{\text{red}} \quad (\text{reduzierte Masse}) : \\ &= m_{\text{red}} (a + b)^2 . \end{aligned}$$

Drehimpuls:

$$\vec{J} = I \vec{\omega} .$$

Da es sich um einen Drehimpuls im Sinne der Quantentheorie handeln muss, gilt:

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}} &= E_J \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1) . \end{aligned}$$

Bezüglich  $J$  und  $J_z$  gelten die üblichen Regeln. Auch die Auswahlregel für el. Dipolstrahlung  $\Delta J = \pm 1$  muss gelten.

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{rot}} &= E_J - E_{J-1} \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} (J(J+1) - (J-1)J) \\ &= \frac{\hbar^2}{I} J.\end{aligned}$$

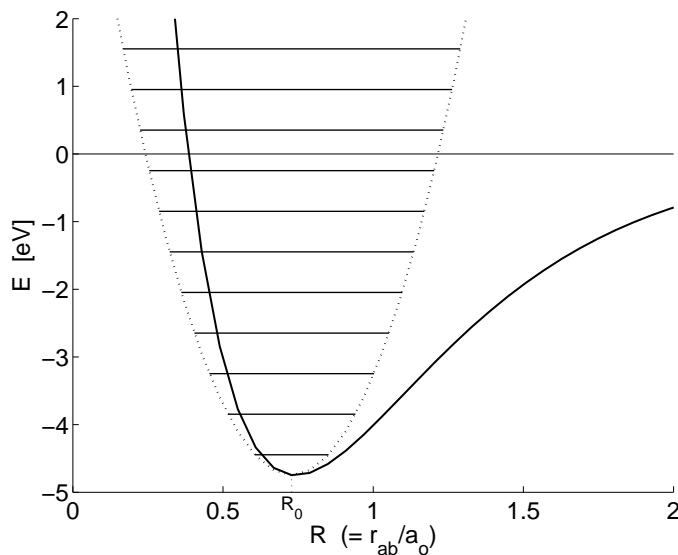
Abschätzung der Größenordnung für das  $\text{H}_2$ -Molekül:

$$\begin{aligned}I &= m_{\text{red}} r_{\text{ab}}^2 \\ &= \frac{1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{2} \cdot (0.7 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{rot}}(J \rightarrow J-1) &= \frac{2\hbar^2 J}{1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (0.7 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} \\ &\approx 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \cdot J.\end{aligned}$$

### 10.4.2 Vibrationspektren

Es handelt sich um Schwingungen der Kerne um die Ruhelage. Der Verlauf der Bindungsenergie in Funktion des Kernabstandes, wie er in den Abbildungen 37 und 41 skizziert ist, hat für die Ionenbindung und für die kovalente Bindung einen etwas unterschiedlichen Verlauf und ist asymmetrisch. In der Nähe des Gleichgewichtsabstandes kann der Verlauf aber durch den eines harmonischen Oszillators angenähert werden (Abbildung 43):



**Abbildung 43:** Die ausgezogene Linie charakterisiert den Verlauf der Bindungsenergie in Funktion des Kernabstandes, und zwar für das  $\text{H}_2$ -Molekül. Die gestrichelte Linie charakterisiert den Verlauf für den harmonischen Oszillator, der in der Nähe von  $R_0$  als Näherung verwendet wird. Die waagrechten Linien charakterisieren die Energieniveaus mit äquidistantem Abstand.

$$E(R) = E(R_0) + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 .$$

Die entsprechenden Energieeigenwerte sind:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_o, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Ein typischer Wert für  $\hbar \omega_o$  (z.B. für NaCl) ist 0.04 eV. Da die Dissoziationsenergie in der Größenordnung von 4 eV beträgt, hat es um die 100 Vibrationsenergieniveaus mit äquidistantem Abstand.

Zwischen den Vibrationsniveaus liegen jeweils 10 – 40 Rotationsniveaus.

### Beispiel CO-Molekül:

Die Richtgrösse  $k$  bei der C-O Bindung beträgt  $1870 \text{ N m}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} \omega_o &= \sqrt{\frac{k}{m_{\text{red}}}} \\ &= \sqrt{\frac{1870 \text{ N}}{1.14 \cdot 10^{-26} \text{ kg m}}} \\ &= 4.05 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{v+1} - E_v \\ &= \hbar \omega_o \\ &= 0.266 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Diese Energie ist wesentlich mehr als jene bei den Übergängen zwischen Rotationsniveaus. Es ist auch etwas mehr als die thermische Energie bei Zimmertemperatur ( $kT \approx 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ ), was bedeutet, dass die Mehrzahl der Moleküle sich im Vibrations-Grundzustand befinden.

Übergänge zwischen Vibrationsniveaus bedingen meistens auch einen Wechsel des Rotationszustandes (als eine Art Feinstruktur). Man spricht deshalb von Vibrations-Rotationspektren. Für die Übergänge durch el. Dipolstrahlung gelten folgende Auswahlregeln:

$$\begin{aligned} \Delta v &= \pm 1; \\ \Delta J &= 0 \quad \text{oder} \quad \pm 1, \quad \text{für zweiatomige Moleküle:} \quad \Delta J = \pm 1. \end{aligned}$$

Moleküle mit zwei gleichen Atomen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , usw.) emittieren keine el. Dipolstrahlung bei Rotations- oder Vibrations-Rotationsübergängen. Sie absorbieren bei den entsprechenden Energien auch nicht. Das ist wichtig für die Transparenz unserer Atmosphäre.



### 10.4.3 Elektronenanregung

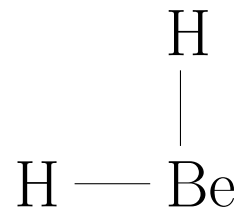
Selbstverständlich kann ein Molekül auch einen angeregten Zustand annehmen, indem ein Elektron in eine höhere Atomshell gehoben wird. Die Energiedifferenz ist in der Regel wesentlich grösser, als bei der Vibrationsanregung.

Im Allgemeinen ändert sich bei der Elektronenanregung auch der Abstand zwischen den Kernen. Es gibt sogar Beispiele, bei denen sich die Molekülgeometrie grundlegend ändert, z.B.  $\text{BeH}_2$ :

**Grundzustand**



**Angeregter Zustand**



Bei Übergängen zwischen angeregten Elektronenniveaus gibt es Bandenspektren, da bei einem Übergang auch der Vibrations- und Rotationszustand sich ändern. Diese „Feinstruktur“ gibt es auch bei Molekülen aus zwei gleichen Atomen.

## A Abzählverfahren nach Rayleigh - Jeans

Würfelförmiger Hohlraum mit elektrisch ideal leitenden Wänden und Kantenlänge  $a$ . Darin ebene elektromagnetische Welle:

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_0 e^{i[\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi_0]}, & \vec{k} &= \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}, & \vec{r} &= \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} : \\ &= \vec{E}_0 e^{i[\omega t - k_x x - k_y y - k_z z + \varphi_0]} .\end{aligned}$$

Welle wird an der Ebene  $z = a$  reflektiert. Bei der Reflexion Phasenverschiebung  $\varphi_z$  (Bedingung an  $k_z$  wird weiter unten angegeben):

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_0 e^{i[\omega t - k_x x - k_y y + \varphi_0]} \left( e^{-i k_z z} + e^{i(k_z z + \varphi_z)} \right) \\ &= \vec{E}_0 e^{i[\omega t - k_x x - k_y y + \varphi_0]} e^{i \frac{\varphi_z}{2}} \underbrace{\left( e^{-i(k_z z + \frac{\varphi_z}{2})} + e^{i(k_z z + \frac{\varphi_z}{2})} \right)}_{2 \cos(k_z z + \frac{\varphi_z}{2})} \\ &= 2 \vec{E}_0 e^{i[\omega t - k_x x - k_y y + \varphi_0]} e^{i \frac{\varphi_z}{2}} \cos \left( k_z z + \frac{\varphi_z}{2} \right)\end{aligned}$$

und nach weiteren Reflexionen an den Ebenen  $y = a$  und  $x = a$  (Bedingungen an  $k_x$  und  $k_y$  werden weiter unten angegeben):

$$\vec{E} = 8 \vec{E}_0 e^{i(\omega t + \varphi_0)} e^{i \frac{\varphi_x + \varphi_y + \varphi_z}{2}} \cos \left( k_x x + \frac{\varphi_x}{2} \right) \cos \left( k_y y + \frac{\varphi_y}{2} \right) \cos \left( k_z z + \frac{\varphi_z}{2} \right) .$$

Hohlraum besteht aus elektrisch ideal leitenden Wänden  $\implies$  Phasenverschiebungen  $\varphi_x = \varphi_y = \varphi_z = \pi$ .

$$\vec{E} = 8 \vec{E}_0 e^{i(\omega t + \varphi_0)} e^{i \frac{\varphi_x + \varphi_y + \varphi_z}{2}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) .$$

An den Wänden hat es nur Knoten, so dass

$$\begin{aligned}k_x a &= m_x \pi , \\ k_y a &= m_y \pi , \\ k_z a &= m_z \pi .\end{aligned}$$

und damit

$$\underbrace{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}_{|\vec{k}|^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2} a^2 = (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \pi^2$$

und

$$\frac{4a^2}{\lambda^2} = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 .$$

Frequenz  $f$ :

$$\begin{aligned} f^2 &= \frac{c^2}{\lambda^2} \\ &= \frac{c^2}{4a^2} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) . \end{aligned}$$

Alle Realisierungen mit gegebener Frequenz  $f$  liegen auf einer Kugeloberfläche mit Radius  $\sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2} = \frac{2af}{c}$ . Die Anzahl Realisierungen zwischen der Frequenz Null und der Frequenz  $f$  sind gleich dem Volumen des entsprechenden Kugeloktanten (positiver Oktant):

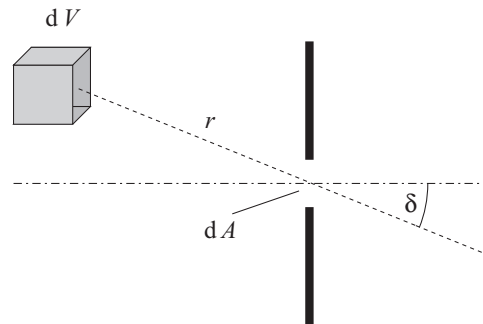
$$\begin{aligned} N(f) &= \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2af}{c} \right)^3 \cdot 2 && \text{(Faktor 2 wegen Polarisation)} \\ \frac{dN(f)}{df} &= \frac{8\pi a^3}{c^3} f^2 , \end{aligned}$$

$$\frac{dn(f)}{df} = \frac{8\pi}{c^3} f^2$$

## B Zusammenhang zwischen Energiedichte und Energiestromdichte (Intensität)

Spektraler Energiebeitrag von  $dV$  für spektralen Energiestrom durch  $dA$ :

$$dW_{f,dV} df = w(f) dV \frac{dA \cos \delta}{4\pi r^2} df .$$



in Polarkoordinaten ist  $dV = r^2 \sin \delta dr d\varphi d\delta$ :

$$\begin{aligned} dW df &= \frac{w(f) dA df}{4\pi} \underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \delta \cos \delta d\delta}_{\frac{1}{2}} \underbrace{\int_0^{ct} dr}_{ct} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \\ &= \frac{w(f) ct}{4} dA df . \end{aligned}$$

Spektrale Energiedichte  $u(f) df = \frac{1}{t} \frac{dW(f)}{dA} df$ :

$$u(f) df = \frac{c}{4} w(f) df$$

## C Herleitung Comptoneffekt

Impulssatz:

$$p_e \cos \varphi = \frac{hf}{c} - \frac{hf'}{c} \cos \delta \quad x - \text{Komponente,}$$

$$p_e \sin \varphi = \frac{hf'}{c} \sin \delta \quad y - \text{Komponente.}$$

Die beiden Gleichungen zuerst quadrieren und dann addieren:

$$\begin{aligned} p_e^2 c^2 &= (hf' \sin \delta)^2 + (hf - hf' \cos \delta)^2 \\ &= (hf)^2 - 2(hf)(hf') \cos \delta + (hf')^2 . \end{aligned} \quad (57)$$

Energiesatz:

$$hf + m_e c^2 = hf' + \sqrt{m_e^2 c^4 + p_e^2 c^2} .$$

Diese Gleichung quadrieren und umordnen:

$$p_e^2 c^2 = (hf)^2 - 2(hf)(hf') + (hf')^2 + 2m_e c^2 (hf - hf') . \quad (58)$$

Vergleich von (57) und (58) ergibt:

$$\begin{aligned} -2(hf)(hf') \cos \delta &= -2(hf)(hf') + 2m_e c^2 (hf - hf') \\ f f' (1 - \cos \delta) &= \frac{m_e c^2}{h} (f - f') \\ 1 - \cos \delta &= \frac{m_e c}{h} \left( \frac{c}{f'} - \frac{c}{f} \right) \\ &= \frac{m_e c}{h} (\lambda' - \lambda) , \end{aligned}$$

Comptonwellenlänge:

$$\Delta \lambda = \lambda_C (1 - \cos \delta)$$

$$\begin{aligned} \lambda_C &= \frac{h}{m_e c} \\ &= 2.43 \cdot 10^{-12} \text{ m} \end{aligned}$$

## D Messung von Spektrallinien

### D.1 Gebräuchliche Einheiten zur Charakterisierung von Spektrallinien

Grösse	Definition	Bemerkungen	Gebräuchliche Einheit
Wellenlänge $\lambda$		Normalerweise Vakuumwellenlänge	nm
Frequenz $f$	$f = \frac{c}{\lambda}$		$s^{-1}$
Kreisfrequenz $\omega$	$\omega = 2\pi f$		$s^{-1}$
Wellenzahl $\tilde{f}$	$\tilde{f} = \frac{f}{c} = \frac{1}{\lambda}$		$m^{-1}$
Kreiswellenzahl $k$	$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$	oft wird auch diese Grösse $k$ als Wellenzahl bezeichnet	$m^{-1}$
Energie $W$	$W = hf$		eV

### D.2 Direkte Messung von Spektrallinien

#### D.2.1 Strichgitter

Übliche Gitterkonstanten bis  $g = 1.25 \mu\text{m}$  ( $8 \cdot 10^5$  Striche pro m). Wichtig vor allem auch Reflexionsgitter, da keine Absorption.

Folgende Regel sollte bei Beugung an Gittern befolgt werden:

$$\lambda \leq g \leq 10\lambda.$$

Bei senkrechtem Einfall eines Lichtbündels ergeben sich Interferenzmaxima bei

$$\sin \varphi_n = \frac{n\lambda}{g}, \quad n = \text{Ordnungszahl.}$$

Theoretisches Auflösungsvermögen:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{nN}, \quad N = \text{vom Lichtbündel getroffene Anzahl Gitterstriche.}$$

Beispiel:  $N = 5000$  und  $\lambda = 656.4 \text{ nm}$  ( $H_\alpha$ -Linie), also

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{5000} = 0.13 \text{ nm}.$$

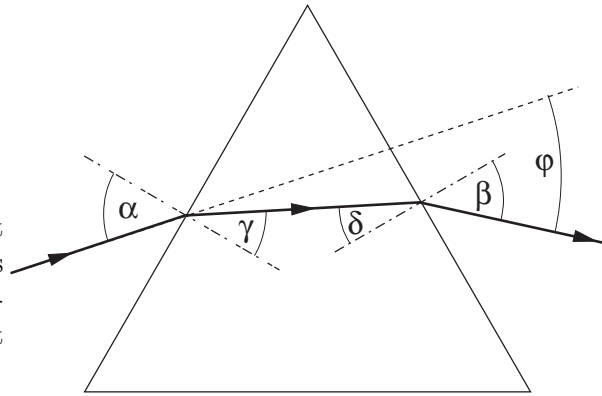
Dies entspricht einem Energieunterschied von  $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ . Die Feinstrukturaufspaltung ist rund 5 mal kleiner.

### D.2.2 Prisma

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \gamma} = \frac{\sin \beta}{\sin \delta} = \frac{n_{\text{prisma}}}{n_{\text{luft}}},$$

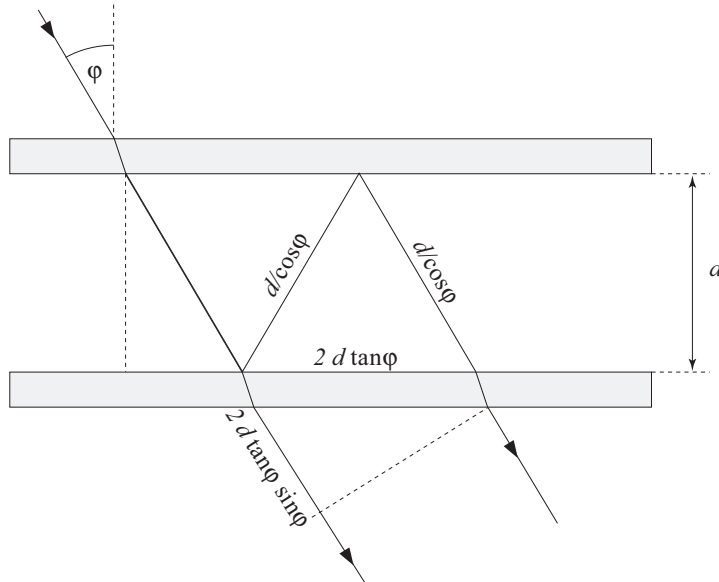
$$\varphi = \alpha + \beta - (\gamma + \delta).$$

Auflösung mit Prisma rund 0.05 nm. Das ist rund 3 mal besser als beim Strichgitter. Das Prisma ist auch wesentlich lichtstärker. Die Ablenkung ist aber nicht linear und sie muss mit mehreren bekannten Linien kalibriert werden.



### D.2.3 Fabry-Pérot Interferometer

Es besteht im wesentlichen aus 2 planparallelen Platten im Abstand von einigen Zentimetern, welche beide „halbdurchlässig“ verspiegelt sind.



Der Gangunterschied zwischen direktem und zweimal reflektiertem Strahl beträgt viele Wellenlängen (plus ev. Bruchteil einer Wellenlänge). Virtuelles Bild: konzentrische Ringe auf der Glasplatte (mit auf  $\infty$  eingestelltem Fernrohr betrachten).

Gangunterschied:

$$\sum \lambda = \frac{2d}{\sin \varphi}.$$

Beispiel:  $d = 25 \text{ mm}$ ,  $\lambda = 500 \text{ nm}$ . Ordnung:

$$n = \frac{2d}{\lambda} = 10^5.$$

Neigung bei Gangunterschied  $\Sigma\lambda = 1 \cdot \lambda$ :

$$\varphi = 0.26^\circ .$$

Ein Gangunterschied von 500 nm entspricht bei einer Ordnung von  $10^5$  einem Wellenlängenunterschied von  $\Delta\lambda = 0.005$  nm.

## D.3 Zwei moderne Messmethoden als Beispiel

### D.3.1 „Quantum beats“ (Quantenschwebungen)

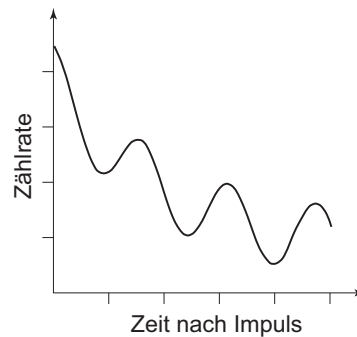
$E_1$  und  $E_2$  seien zwei benachbarte Energieniveaus mit  $\Delta E = E_2 - E_1 \approx 10^{-5}$  eV (Hyperfeinstruktur).

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} .$$

Ein sehr kurzer Photonenimpuls (mit  $\tau$  um die  $10^{-10}$  s mit der Kreisfrequenz  $\omega = \omega_0$  regt wegen der Unschärferelation beide Niveaus an.

Beide Niveaus zerfallen dann exponentiell und emittieren mit den beiden leicht voneinander verschiedenen Kreisfrequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ . Die Überlagerung der beiden Frequenzen ergibt eine Schwebung mit der Frequenz:

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} .$$



### D.3.2 Dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorption

Bei intensivem Laserlicht sind 2-Photonenprozesse möglich:

$$\Delta E = \underline{\underline{2}} h f$$

Dopplereffekt:

$$\omega' = \omega \left( 1 \pm \frac{v_x}{c} \right)$$

Im Laserresonator habe es nur stehende Wellen der Kreisfrequenz  $\omega$ . Die Resonatorachse falle mit der  $x$ -Achse zusammen. Das absorbierende Atom sieht:

- Wenn es sich entgegengesetzt zum Photon bewegt:

$$\omega_1 = \omega \left( 1 + \frac{v_x}{c} \right) ,$$

- Wenn es sich in Richtung Photon bewegt:

$$\omega_2 = \omega \left( 1 - \frac{v_x}{c} \right) .$$

Das Atom kann nun ein Photon der einen, sowie eines aus der entgegengesetzten Ausbreitungsrichtung absorbieren.

$$\Delta E = \omega_1 \hbar + \omega_2 \hbar = 2 \hbar \omega .$$

Die thermische Geschwindigkeit  $v_x$  des Atoms fällt somit heraus.

## E Periodisches System

Die Tabelle auf den Seiten 108 – 109 ist *Kohlrausch: Praktische Physik Bd. 3* entnommen.

Die vollständigen Elektronenkonfigurationen der Grundzustände ergeben sich aus den Konfigurationen der abgeschlossenen Elektronenschalen für kleinere Kernladungszahlen  $Z$ , welche jeweils mit einem Stern gekennzeichnet sind. In der Spalte, welche mit „Grundterm“ bezeichnet ist, steht die spektroskopische Notation des Gesamtzustandes, welche eigentlich nur für Atome mit LS-Kopplung, d.h. für leichte Atome bis ca. Ladungszahl 50, Sinn macht.

## F Zustandsfunktion der Elektronen im Neon-Atom

Der Aufwand um die Hartree-Fock-Gleichung für ein Mehrelektronenatom zu lösen ist beträchtlich. Hier soll als Beispiel eine analytische Näherung an die numerischen Resultate für die Zustandsfunktion der Elektronen im Neon-Atom gegeben werden. Das Beispiel ist Bransden, Joachain (2003) entnommen. Die Slater-Orbitale haben allgemein die Form:

$$\chi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r} \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi) .$$

$N$  ist eine Normierungskonstante und wie folgt gegeben:

$$N = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} .$$

Das räumliche Orbital für ein Elektron in einer bestimmten Unterschale besteht aus einer Summe von Slater-Orbitalen. Es ist zu beachten, dass die Radialfunktion bei Mehrelektronenatomen nicht nur von der Hauptquantenzahl  $n$ , sondern auch von der Bahnquantenzahl  $l$



	Z	Konfiguration	Grundterm	Ionisierungsenergie eV		Z	Konfiguration	Grundterm	Ionisierungsenergie eV
H	1	1s	$^2S_{1/2}$	13,595	Rb	37	5s	$^2S_{1/2}$	4,176
He	2	* 1s <sup>2</sup>	$^1S_0$	24,588	Sr	38	5s <sup>2</sup>	$^1S_0$	5,692
Li	3	2s	$^2S_{1/2}$	5,392	Y	39	4d 5s <sup>2</sup>	$^2D_{3/2}$	6,38
Be	4	2s <sup>2</sup>	$^1S_0$	9,322	Zr	40	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	$^3F_2$	6,84
B	5	2s <sup>2</sup> 2p	$^2P_{1/2}$	8,298	Nb	41	4d <sup>4</sup> 5s	$^6D_{1/2}$	6,88
C	6	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	$^3P_0$	11,260	Mo	42	4d <sup>5</sup> 5s	$^7S_3$	7,10
N	7	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	$^4S_{3/2}$	14,534	Tc	43	4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	$^6S_{5/2}$	7,28
O	8	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	$^3P_2$	13,618	Ru	44	4d <sup>7</sup> 5s	$^5F_5$	7,364
F	9	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	$^2P_{3/2}$	17,422	Rh	45	4d <sup>8</sup> 5s	$^4F_{9/2}$	7,46
Ne	10	* 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	$^1S_0$	21,564	Pd	46	* 4d <sup>10</sup>	$^1S_0$	8,33
Na	11	3s	$^2S_{1/2}$	5,139	Ag	47	5s	$^2S_{1/2}$	7,574
Mg	12	3s <sup>2</sup>	$^1S_0$	7,646	Cd	48	5s <sup>2</sup>	$^1S_0$	8,991
Al	13	3s <sup>2</sup> 3p	$^2P_{1/2}$	5,986	In	49	5s <sup>2</sup> 5p	$^2P_{1/2}$	5,785
Si	14	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	$^3P_0$	8,151	Sn	50	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	$^3P_0$	7,342
P	15	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	$^4S_{3/2}$	10,486	Sb	51	5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	$^4S_{3/2}$	8,639
S	16	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	$^3P_2$	10,360	Te	52	5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	$^3P_2$	9,01
Cl	17	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	$^2P_{3/2}$	12,967	I	53	5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	$^2P_{3/2}$	10,454
Ar	18	* 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	$^1S_0$	15,759	Xe	54	* 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	$^1S_0$	12,127
K	19	4s	$^2S_{1/2}$	4,341	Cs	55	6s	$^2S_{1/2}$	3,893
Ca	20	4s <sup>2</sup>	$^1S_0$	6,113	Ba	56	6s <sup>2</sup>	$^1S_0$	5,210
Sc	21	3d 4s <sup>2</sup>	$^2D_{3/2}$	6,560	La	57	5d 6s <sup>2</sup>	$^2D_{3/2}$	5,61
Ti	22	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	$^3F_2$	6,821	Ce	58	4f 5d 6s <sup>2</sup>	$^1G_4$	<(5,60)> [6,54]
V	23	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	$^4F_{3/2}$	6,740			oder 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>		
Cr	24	3d <sup>5</sup> 4s	$^7S_3$	6,767	Pr	59	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	$^4I_{9/2}$	<(5,48)> [5,8]
Mn	25	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	$^6S_{5/2}$	7,434	Nd	60	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	$^5I_4$	<(5,51)> [6,3]
Fe	26	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	$^5D_4$	7,87	Pm	61	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	$^6H_{5/2}$	-
Co	27	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	$^4F_{9/2}$	7,86	Sm	62	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	$^7F_0$	(5,6) [6,5]
Ni	28	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	$^3F_4$	7,633	Eu	63	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	$^8S_{7/2}$	(5,67) [5,60]
Cu <sup>+</sup>	29	* 3d <sup>10</sup>	$^1S_0$	20,29	Gd	64	4f <sup>7</sup> 5d 6s <sup>2</sup>	$^9D_2$	(6,16) [6,6]
Cu	29	4s	$^2S_{1/2}$	7,724	Tb	65	4f <sup>8</sup> 5d 6s <sup>2</sup>	$^8G_{15/2}^{(5)}$	<(5,98)> [6,7]
Zn	30	4s <sup>2</sup>	$^1S_0$	9,391	Dy	66	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	$^5I_8$	[6,8]
Ga	31	4s <sup>2</sup> 4p	$^2P_{1/2}$	6,00	Ho	67	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	$^4I_{15/2}$	-
Ge	32	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	$^3P_0$	7,88	Er	68	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	$^3H_6$	<(6,08)>
As	33	4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	$^4S_{3/2}$	9,81	Tm	69	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	$^2F_{7/2}$	(12,05)
Se	34	4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	$^3P_2$	9,75	Yb	70	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	$^1S_0$	(14)
Br	35	4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	$^2P_{3/2}$	11,84					
Kr	36	* 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	$^1S_0$	13,996					

	Z	Konfiguration	Grundterm	Ionisierungsenergie eV		Z	Konfiguration	Grundterm	Ionisierungsenergie eV
Lu <sup>3+</sup>	71	* 4f <sup>14</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>		Fr	87	7s	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	—
Lu	71	5d 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	(6,15)	Ra	88	7s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	5,277
Hf	72	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	7	Ac	89	6d 7s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	6,9
Ta	73	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	7,88	Th	90	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	<<(6,95)>>
W	74	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	7,98	Pa	91	5f <sup>2</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> K <sub>11/2(?)</sub>	—
Re	75	5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> S <sub>5/2</sub>	7,87			oder 5f 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>		
Os	76	5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	8,7	U	92	5f <sup>3</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> L <sub>6</sub>	<<(6,08)>>
Ir	77	5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	9	Np	93	5f <sup>4</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> L <sub>11/2(?)</sub>	—
Pt	78	5d <sup>9</sup> 6s	<sup>3</sup> D <sub>3</sub>	9,0			oder 5f <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>		
Au <sup>+</sup>	79	* 5d <sup>10</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	20,5	Pu	94	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	5,8
Au	79	6s	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	9,22	Am	95	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	(6,0)
Hg	80	6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	10,43	Cm	96	5f <sup>7</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	<sup>9</sup> D <sub>2</sub>	—
Tl	81	6s <sup>2</sup> 6p	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	6,106	Bk	97	5f <sup>8</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	—	—
Pb	82	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	7,415			oder 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—
Bi	83	6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	7,287	Cf	98	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—
Po	84	6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	8,43	Es	99	5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—
At	85	6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	—	Fm	100	5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—
Rn	86	* 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	10,746	Md	101	5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—
					No	102	5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—
					Lw	103	5f <sup>14</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	—	—

abhängen. Im Neon-Atom befinden sich im Grundzustand zwei 1s Elektronen, zwei 2s Elektronen und sechs 2p Elektronen. Die entsprechenden Zustandsfunktionen (ohne Spinvariable) lauten:

$$\begin{aligned} u_{1s} &= R_{1s}(r) \Theta_0(\vartheta) \Phi_0(\varphi) \\ &= 0.93717 \chi_1 + 0.04899 \chi_2 + 0.00058 \chi_3 - 0.00064 \chi_4 + 0.00551 \chi_5 + 0.01999 \chi_6 \end{aligned}$$

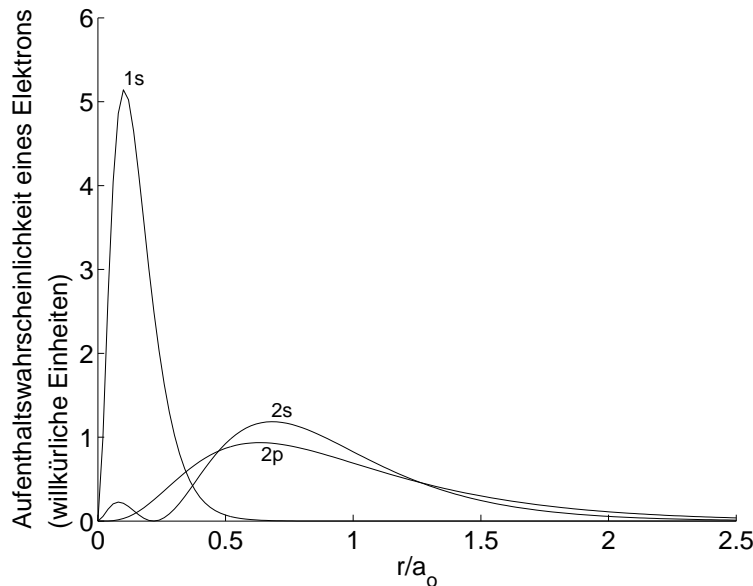
$$\begin{aligned} u_{2s} &= R_{2s}(r) \Theta_0(\vartheta) \Phi_0(\varphi) \\ &= -0.23093 \chi_1 - 0.00635 \chi_2 + 0.1862 \chi_3 + 0.66899 \chi_4 + 0.3091 \chi_5 - 0.13871 \chi_6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{2p} &= R_{2p}(r) \Theta_1(\vartheta) \Phi_{1,0,-1}(\varphi) \\ &= 0.21799 \chi_7 + 0.53338 \chi_8 + 0.32933 \chi_9 + 0.01872 \chi_{10} . \end{aligned}$$

Die einzelnen Slater-Orbitale lauten:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= N_1 e^{-9.48486 r} \Theta_0(\vartheta) \Phi_0(\varphi) & \chi_6 &= N_6 e^{-7.79242 r} \Theta_0(\vartheta) \Phi_0(\varphi) \\ \chi_2 &= N_2 e^{-15.5659 r} \Theta_0(\vartheta) \Phi_0(\varphi) & \chi_7 &= N_7 e^{-1.45208 r} \Theta_1(\vartheta) \Phi_0(\varphi) \\ \chi_3 &= N_3 e^{-1.96184 r} \Theta_0(\vartheta) \Phi_0(\varphi) & \chi_8 &= N_8 e^{-2.38168 r} \Theta_1(\vartheta) \Phi_0(\varphi) \\ \chi_4 &= N_4 e^{-2.86423 r} \Theta_0(\vartheta) \Phi_0(\varphi) & \chi_9 &= N_9 e^{-4.48489 r} \Theta_1(\vartheta) \Phi_0(\varphi) \\ \chi_5 &= N_5 e^{-4.82530 r} \Theta_0(\vartheta) \Phi_0(\varphi) & \chi_{10} &= N_{10} e^{-9.13464 r} \Theta_1(\vartheta) \Phi_0(\varphi) . \end{aligned}$$

Die Radialfunktionen der 1s-, 2s- und 2p-Orbitale sind in untenstehender Abbildung aufgezeichnet.



Die Verteilung der gesamten Elektronendichte ergibt sich aus:

$$P(r) = 2 |r R_{1s}|^2 + 2 |r R_{2s}|^2 + 6 |r R_{2p}|^2 .$$

Das Ergebnis ist in Abbildung 25 (Seite 74) mit der Elektronenverteilung nach Thomas-Fermi verglichen.

## G Einige nützliche Beziehungen und bestimmte Integrale

$$0! = 1; \quad 1! = 1; \quad a^0 = 1$$

$$\sin(2\alpha) = 2 \sin \alpha \cos \alpha$$

$$\cos(2\alpha) = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha$$

$$\sin \alpha + \sin \beta = 2 \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2}$$

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2}$$

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta$$

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta$$

$$\int_0^{2\pi} \cos(mx) \cos(nx) dx = \int_0^{2\pi} \sin(mx) \sin(nx) dx = \begin{cases} 0 & \text{wenn } m \neq n \\ \pi & \text{wenn } m = n \neq 0 \end{cases}$$

$$\int p(x) e^{ax} dx = \left[ \frac{p(x)}{a} - \frac{p'(x)}{a^2} + \dots + (-1)^n \frac{p^{(n)}(x)}{a^{n+1}} \right] e^{ax} \quad a \neq 0, \quad p(x) : \text{Polynom Grad } n$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad \text{sofern } n \text{ natürliche Zahl und } a > 0$$

$$\int_0^b x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} - e^{-ab} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \frac{b^k}{a^{n-k+1}} \quad \text{sofern } n \text{ natürliche Zahl und } a > 0$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{sofern } a > 0$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1) \sqrt{\pi}}{2^{n+1} a^{n+\frac{1}{2}}} \quad \text{sofern } n \text{ natürliche Zahl und } a > 0$$

$$\int_0^{\pi} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = 0$$

$$\int_0^{\pi} \cos \vartheta \sin^4 \vartheta d\vartheta = 0$$

$$\int_0^{\pi} \cos^2 \vartheta \sin^3 \vartheta d\vartheta = \frac{4}{15}$$

$$\int_0^{\pi} \cos \vartheta \sin^2 \vartheta d\vartheta = 0$$

$$\int_0^{\pi} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2}{3}$$

$$\int_0^{\pi} \cos^3 \vartheta \sin^2 \vartheta d\vartheta = 0$$

$$\int_0^{\pi} \cos \vartheta \sin^3 \vartheta d\vartheta = 0$$

$$\int_0^{\pi} \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta d\vartheta = \frac{\pi}{8}$$

$$\int_0^{\pi} \cos^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2}{5}$$

## H Einige wichtige Konstanten

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c$	$2.997925 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementarladung	$e$	$1.60217610 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$
Elektrische Feldkonstante	$\varepsilon_0$	$8.854188 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0$	$1.256637 \cdot 10^{-6} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Ruhemasse des Elektrons	$m_e$	$9.109390 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Ruhemasse des Protons	$m_p$	$1.672621 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Ruhemasse des Neutrons	$m_n$	$1.674927 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Plancksches Wirkungsquantum	$h$	$6.626069 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.054572 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Avogadro-Konstante	$N_A$	$6.022142 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannkonstante	$k$	$1.380650 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Universelle Gaskonstante	$R = k N_A$	$8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Normtemperatur (0 °C)	$T_0$	273.15 K
Gravitationskonstante	$G$	$6.67259 \cdot 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$
Rydbergenergie	$E_R$	13.605692 eV
Bohrscher Atomradius	$a_0$	$0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Bohrsches Magneton	$\mu_B$	$9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Sommerfeld Feinstrukturkonstante	$\alpha^{-1}$	137.036