

Zusammenfassung

Atomphysik

nach dem Buch „Atom- und Quantenphysik“
von Hermann Haken und Hans Christoph Wolf
Springer Verlag

22. Juni 2005

geschrieben von
Christoph Moder

<http://www.skriptweb.de>

Hinweise (z.B. auf Fehler) bitte per eMail an uns: mail@skriptweb.de – Vielen Dank.

1 Einleitung

- Atomistik der Materie: Das Wort *Atom* kommt aus dem Griechischen; erste Theorien über den Aufbau der Materie stammen von Demokrit (der postulierte, dass die Materie aus kleinen unteilbaren Teilchen besteht), Platon und Aristoteles.
- Dass alle Materie aus Atomen zusammen gesetzt ist, geht zurück auf Proust und Dalton (Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen: die Verhältnisse der Massen der einzelnen Edukte bzw. Produkte einer chemischen Reaktion sind immer gleich).
- Weiter folgten die Arbeiten von Meyer und Mendelejeff, die die Elemente anhand ihrer chemischen Eigenschaften im Periodensystem klassifiziert haben.
- Gay-Lussac entdeckte, dass bei Gasen nicht nur die Massen, sondern auch die Volumina der Reaktionsprodukte und -produkte in gleichen Verhältnissen stehen. Dies führte zur *Avogadroschen Hypothese*, dass gleiche Gasvolumina verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck stets gleich viele Moleküle enthalten. Dies führte zur kinetischen Gastheorie und damit zur Thermodynamik (Clausius, Boltzmann).
- Atomistik der Elektrizität: Faraday entdeckte, dass die bei der Elektrolyse abgeschiedene Menge eines Elements proportional zur transportierten Ladungsmenge ist, und dass verschiedene Elemente von der gleichen Ladungsmenge in äquivalenten Massen abgeschieden werden. Folgerung: Es gibt eine Grundeinheit der elektrischen Ladungsträger, welche mit der Grundeinheit der Materie (= Atome) verbunden ist.
- Atomistik der Energie: Planck nahm in seinem Strahlungsgesetz für die Hohlraumstrahlung (Schwarzkörperstrahlung) an, dass die Energie harmonischer Oszillatoren nur diskrete Werte annehmen kann.
- Kirchhoff und Bunsen untersuchten die Emissions- und Absorptionsspektren und zeigten, dass die Spektren charakteristisch für die Elemente sind, die sie emittieren/absorbieren. Balmer stellte eine Formel auf, mit der die Energieniveaus des Wasserstoff-Atoms berechnet werden können.
- Rutherford entdeckte mit seinen Streuversuchen den Atomkern, Bohr entwickelte daraufhin die Quantisierung der Elektronenbahnen, diese wurde von Sommerfeld weiterentwickelt.

2 Masse und Größe des Atoms

- Die Atommasse wird in der Einheit u gemessen, welche heute als $1/12$ der Masse eines ^{12}C -Atoms definiert ist. Frühere Definitionen bezogen sich auf die Masse von Sauerstoffatomen (physikalische Definition: Masse von ^{16}O ; chemische Definition: durchschnittliche Sauerstoffmasse im natürlichen Isotopenverhältnis).
- Ein *Mol* eines Stoffs ist die Stoffmenge, deren Masse in Gramm vom Zahlenwert her genauso groß wie die Atommasse des Elements ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die *Avogadro-Konstante* N_A :

$$N_A = (6,0221415 \pm 0,0000010) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- Methoden zur Bestimmung der Avogadro-Konstante:
 - Elektrolyse: Um ein Mol einer einwertigen Substanz abzuschneiden, braucht man eine Ladung von $F = 96486\text{C}$ (F : *Faraday-Zahl*).
 - Gase: Die Gaskonstante R und die Boltzmann-Konstante k_B sind über folgende Gleichung verbunden: $k_B = R/N_A$. Die Gaskonstante kann man dabei aus dem allgemeinen Gasgesetz für ideale Gase ermitteln, die Boltzmann-Konstante z.B. aus dem Sedimentationsgleichgewicht; die Dichteverteilung in einer Suspension kleiner Schwebeteilchen, die der Schwerkraft und der Brownschen Bewegung unterliegen, ist gegeben durch:

$$n(h) = n(0)e^{-mgh/k_B T}$$

- Röntgenbeugung an Kristallen: Mit Röntgenlicht bekannter Wellenlänge kann man die Gitterkonstante eines Kristalls messen und damit das Volumen, das ein Atom im Kristall belegt. Aus dem Gesamtvolumen des Kristalls ergibt sich die Anzahl der Atome im Kristall.
- Radioaktiver Zerfall: Bei Alpha-Zerfall entsteht Helium (durch Gasentladung und Spektralanalyse kann man bestätigen, dass das aus Alpha-Teilchen entstehende Gas Helium ist); durch Messung der Aktivität des Alphastrahlers und der pro Zeiteinheit gebildeten Helium-Menge erhält man die Avogadro-Konstante.
- Methoden zur Bestimmung der Atomgröße:
 - Kinetische Gastheorie: Man nimmt die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung und misst die Häufigkeit von Gasteilchen, die eine vorgegebene Geschwindigkeit haben.
 - Wirkungsquerschnitt: Man lässt einen Atomstrahl auf ein Target treffen; der Anteil der gestreuten Atome des Atomstrahls hängt von der Dichte des Targets (Teilchen pro Volumen) und von dem Durchmesser der Target-Teilchen ab – die Stoßwahrscheinlichkeit ist das Verhältnis zwischen der Gesamtfläche aller Wirkungsquerschnitte im durchschossenen Target-Volumen (= Summe der Wirkungsquerschnitte, wenn sich in einem hinreichend dünnen Target die Teilchen nicht überlappen) und der Querschnittsfläche des Atomstrahls.
 - Verhalten von realen Gasen: Ein reales Gas wird durch die *Van-der-Waals-Gleichung* beschrieben; diese entspricht der allgemeinen Gasgleichung, erweitert um einen Term für die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen (Binnendruck) und einen Term für das Eigenvolumen der Teilchen (Kovolumen). Durch Messung eines realen Gases erhält man den Parameter b des Kovolumens, welcher dem vierfachen Eigenvolumen der Atome entspricht.
 - Röntgenbeugung an Kristallen: Siehe oben; es gibt das *Laue-Verfahren*, bei dem ein Einkristall und polychromatisches Röntgenlicht mit einem festen Einfallswinkel verwendet wird (konstruktive Interferenz ist nur für bestimmte Wellenlängen erfüllt); das *Bragg-Verfahren* verwendet ebenfalls einen Einkristall, aber bestrahlt diesen mit monochromatischem Licht und dreht ihn (dabei gibt es nacheinander für verschiedene Netzebenenscharen eine konstruktive Interferenz); das *Debye-Scherrer-Verfahren* benutzt eine polykristalline Pulver-Probe (d.h. die Kristallite sind statistisch ausgerichtet) und monochromatisches Röntgenlicht (die Interferenzmaxima befinden sich auf Kegeln rund um die Strahlrichtung).

Bei den verschiedenen Messverfahren ergeben sich unterschiedliche Atomgrößen, weil Atome keine feste Begrenzung besitzen, sondern ihre Reichweite hängt vom Messverfahren ab – wenn sich Atome im Gleichgewicht aus energetischen Gründen nicht weiter als eine bestimmte Entfernung nähern, heißt das nicht, dass sie sich dabei berühren oder dass sie unter allen Umständen diese Entfernung einhalten. Die Größenordnung ist jedoch immer gleich: einige Ångström.

- Atome kann man nicht mit sichtbarem Licht beobachten, weil dessen Wellenlänge zu groß und damit das Auflösungsvermögen zu schlecht ist. Für Röntgenstrahlen gibt es keine Linsen, und Elektronenstrahlen kann man zwar bündeln (mit elektrischen und magnetischen Feldern), die Linsenfehler sind jedoch groß. Möglich ist die Atombeobachtung jedoch mit einem Raster-Tunnelmikroskop. Einzelne Prozesse lassen sich jedoch einfacher betrachten, z.B. radioaktiver Zerfall im Spintariskop oder Szintillationszähler.
- Einzelne Ionen kann man in einer elektromagnetischen Ionenfalle einfangen und beobachten; das Ion wird in einem elektrischen Quadrupolfeld gehalten und kann durch Laserlicht zur Lumineszenz angeregt werden, so kann die Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlungsfeld beobachtet werden.

3 Die Isotopie

- Periodensystem der Elemente: Wenn man Elemente mit gleichen chemischen Eigenschaften untereinander anordnet und nach wachsender Kernladungszahl vorgeht, ergibt sich das Periodensystem mit acht verti-

kalen Gruppen und sieben horizontale Perioden, dazu Nebengruppen. Auf den ersten Blick müssten aber alle Lanthaniden auf den Platz $Z = 57$ und alle Actiniden auf $Z = 89$ gesetzt werden.

- Die Atomgewichte müssten ganzzahlig sein, was sie aber in der Praxis oft nicht sind; man stellte sogar fest, dass Blei aus verschiedenen Lagerstätten ein unterschiedliches Gewicht haben kann. Ursache: In der Natur hat man es mit Gemischen aus unterschiedlichen Isotopen zu tun, welche unterschiedlich schwer sind; das Blei in den verschiedenen Lagerstätten ist aus unterschiedlichen Zerfallreihen entstanden.
- Massenspektroskopie:

- Parabelmethode nach Thomson: Der Ionenstrahl durchläuft ein elektrisches und ein dazu paralleles magnetisches Feld, welche beide senkrecht zum Strahl stehen. Teilchen gleicher Masse und Ladung landen auf einer Parabel senkrecht zur Strahlrichtung, deren Ursprung im Durchstoßpunkt des un-abgelenkten Strahls ist. Grund: Das elektrische Feld lenkt die Teilchen in Feldrichtung aus, wobei die Auslenkung umgekehrt proportional zur kinetischen Energie ist – das elektrische Feld wirkt als Energiefilter:

$$y = \frac{e}{2m} E \frac{l^2}{v^2}$$

Das Magnetfeld lenkt die Teilchen senkrecht zur Feldrichtung aus; da die Lorentzkraft abhängig von der Geschwindigkeit ist, steht im Vergleich zum elektrischen Feld die Geschwindigkeit einmal mehr im Zähler, d.h. das Magnetfeld dient als Impulsfilter:

$$y = \frac{e}{2m} B \frac{l^2}{v}$$

Zusammengefasst:

$$y = \frac{2E}{l^2 B^2} \cdot \frac{m}{e} x^2$$

- Nach Aston: Bei diesem Spektroskop stehen die Felder senkrecht aufeinander, so dass die durch das elektrische Feld bewirkte Aufspaltung durch das Magnetfeld wieder kompensiert wird, d.h. Ionen mit gleichem e/m -Verhältnis, aber unterschiedlicher Geschwindigkeit, landen auf dem selben Punkt – man spricht von *Geschwindigkeitsfokussierung*. Weil die Ionen nicht über einen größeren Bereich verteilt werden, erreicht man eine größere Empfindlichkeit.
- Nach Dempster: Dieses Spektroskop hat zusätzlich eine *Richtungsfokussierung* durch Sektorfelder, um gleiche Teilchen, die aber leicht unterschiedliche Einschussrichtungen haben, auf den selben Punkt abzubilden. Dazu durchqueren sie je nach Bewegungsrichtung unterschiedlich lange Strecken in den Feldern und werden dadurch fokussiert. Damit erreicht man eine Auflösung bis 10^{-7} u.
- Hochfrequenz-Massenspektrometer (Laufzeit-Massenspektrometer): Hier gibt es hochfrequente elektromagnetische Wechselfelder, welche Teilchen mit unterschiedlicher spezifischer Ladung unterschiedlich stark beschleunigt, wodurch die Laufzeiten verschieden sind.

Anwendung der Massenspektroskopie: In der Physik zur Messung des Massendefekts, in der Chemie zur Strukturaufklärung (durch Elektronen- oder Ionenbeschuss wird ein Molekül zerlegt; aus der Verteilung der Bruchstücke kann man schließen, um welches Molekül es sich gehandelt hat) und in der Analytik.

- Weitere Möglichkeiten der Isotopentrennung (nötig, weil die Trennrate mit Massenspektrographen gering ist; um z.B. 35 g Chlor zu trennen, bräuchte man ungefähr 30 Jahre):
 - Diffusion: Gase verschiedener Massen haben bei gleicher Temperatur verschiedene Geschwindigkeiten, d.h. leichte Gasteilchen sind im Mittel schneller und diffundieren damit schneller durch eine poröse Wand. Dieses Verfahren wird zur Anreicherung von Uran verwendet, welches in Form von UF_6 gasförmig ist.
 - Gaszentrifugen: Das schwerere Isotop erfährt eine stärkere Zentrifugalkraft und sammelt sich deshalb außen in der Zentrifuge an. Wird ebenfalls für Uran verwendet.

- Trennrohr: In einem langen Rohr befindet sich ein Heizdraht; durch das Temperaturgefälle zwischen Mitte und Rand und durch Konvektion kommt es zur Entmischung, das leichtere Isotop sammelt sich in der Mitte am Heizdraht und oben.
- Fraktionierte Destillation: Das schwerere Isotop hat meist einen höheren Siedepunkt.
- Elektrolyse: Moleküle mit dem schwereren Isotop werden weniger leicht zersetzt als solche mit dem leichteren Isotop.
- Laser-Photochemie: Mit Lasern kann man bestimmte isotope Moleküle selektiv anregen, so dass nur diese photochemische Reaktionen durchführen.

4 Kernstruktur des Atoms

- Elektronenstrahlen werden beim Durchgang durch Materie geschwächt: entweder durch Streuung (Elektronen werden abgelenkt) oder durch Anregung/Ionisation der Atome (Elektronen werden abgebremst).
- Streuversuche mit Elektronen an Atomen zeigen, dass der Wirkungsquerschnitt für Elektronenstreuung klein ist im Vergleich mit dem Wirkungsquerschnitt bei Streuung von anderen Atomen.
- Die Intensität eines Strahls nimmt bei Durchgang durch Materie exponentiell ab (Schichtdicke x):

$$I(x) = e^{-\alpha x}$$

Der Absorptions-/Streukoeffizient α ist proportional zur Dichte des Materials, unabhängig vom Aggregatzustand. Mit wachsender Elektronengeschwindigkeit nimmt α stark ab – für sehr schnelle Elektronen sind Atome 10^8 mal durchlässiger als für langsame Elektronen. Nur ein sehr kleiner Teil der Atome ist also für Elektronen undurchlässig.

- α -Teilchen sind doppelt ionisierte Helium-Kerne mit hoher kinetischer Energie im MeV-Bereich; ihre Reichweite in Luft beträgt ca. 3,5 cm, d.h. bei einer freien Weglänge im Mikrometer-Bereich können α -Teilchen einige tausend Atome durchdringen, ohne abgelenkt zu werden. Rutherford untersuchte die Streuung von α -Teilchen an Gold-Atomen, wobei er die Intensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel maß. Ergebnis: Die Intensität nimmt mit $1/\sin^4(\theta)$ ab; große Streuwinkel kommen auch vor, und man kann ausschließen, dass es sich dabei um Mehrfachstreuungen handelt. Erklären kann man dies, indem man annimmt, dass der Atomkern (Radius nach diesem Experiment: Größenordnung Pikometer) praktisch die gesamte Atommasse und die gesamte positive Ladung enthält und dass α -Teilchen nur bei Begegnung mit dem Kern gestreut werden, aber die Elektronenhülle weitgehend ungestört durchqueren können. Coulomb-Feld um den Kern:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} \mathbf{r}$$

Aus dem Coulomb-Feld des Kerns kann man die Rutherford-Streuformel herleiten, die experimentell sehr gut bestätigt wird. Für α -Teilchen großer Energie kommt es allerdings bei annähernd zentralem Stoß zu deutlichen Abweichungen – d.h. das Coulomb-Gesetz gilt hier nicht mehr, sondern es wirken zusätzlich die Kernkräfte. Aus dieser *anormalen Rutherford-Streuung* ergibt sich ein Kernradius in der Größenordnung Femtometer.

Auch bei sehr kleinen Streuwinkeln (wenige Bogensekunden) stimmt die Rutherford-Streuformel nicht; hier kommt es zu einer Beeinflussung des Coulomb-Potenzials des Kerns durch die Elektronenhülle.

- Durch Streuung von α -Teilchen an praktisch gleichschweren Helium-Atomen ergeben sich Ablenkungen um 90° , was zeigt, dass praktisch die gesamte Atommasse im Kern versammelt ist.

5 Das Photon

- Huygens und Young wiesen durch Interferenz-Experimente nach, dass Licht eine Wellenerscheinung ist.
- Licht ist eine elektromagnetische Welle, bei der die elektrischen und magnetischen Feldvektoren senkrecht aufeinander stehen. Beschrieben wird das Verhalten durch die Maxwellschen Gleichungen. Hertz erzeugte elektromagnetische Wellen erstmals durch Ausstrahlung eines oszillierenden Dipols.
- Weitere Mechanismen zur Erzeugung von Licht: Synchrotronstrahlung durch Zentripetalbeschleunigung geladener Teilchen in Beschleunigern (hat ein kontinuierliches Spektrum), Abbremsung geladener Teilchen im Magnetfeld von Himmelskörpern (ergibt Radiostrahlung bis kurzwellige Ultraviolettstrahlung), Abbremsung von Elektronen im Coulombfeld von Atomkernen (Röntgenbremsstrahlung), Schwarzkörperstrahlung
- Hohlraumstrahlung (Schwarzkörperstrahlung): Heiße Körper senden eine Strahlung aus, die ein kontinuierliches Spektrum hat. Experimentell verwendet man dazu ein Hohlraum mit einem Loch, das klein genug ist, dass weder nennenswert Strahlung austreten kann noch von außen eindringen kann; die Wände des Hohlraums werden dabei auf konstanter Energie gehalten, woraufhin sich im Inneren ein Strahlungsgleichgewicht einstellt. Die Energieverteilung ist unabhängig von Form und Material des Hohlraumes, die Strahlungsleistung in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch das *Stefan-Boltzmann-Gesetz* gegeben (Fläche A , Stefan-Boltzmann-Konstante σ):

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4$$

Die Wellenlänge maximaler Intensität liefert das *Wiensche Verschiebungsgesetz*:

$$\lambda \cdot T = 2897,8 \mu\text{m K}$$

Das *Rayleigh-Jeans-Gesetz* liefert nur bei großen Wellenlängen die richtige Strahlungsflussdichte; bei kleinen Wellenlängen kommt es zur *Ultraviolett-Katastrophe*, d.h. die Strahlungsleistung würde für abnehmende Wellenlänge gegen unendlich gehen. Das *Wiensche Strahlungsgesetz* dagegen funktioniert nur bei kleinen Wellenlängen. Die Verallgemeinerung beider Gesetze ist das *Plancksche Strahlungsgesetz*; es nimmt an, dass sich die Atome an den Wänden des Hohlraums wie elektromagnetische Oszillatoren verhalten, die Strahlung absorbieren und emittieren und von denen jeder eine charakteristische Schwingungsfrequenz hat, und dass die Oszillatoren – im Unterschied zur klassischen Vorstellung – nur diskrete Energiewerte $E_n = (n+1/2)h\nu$ annehmen können (weil die Plancksche Konstante so klein ist und man sich deshalb in der makroskopischen Physik im Bereich sehr hoher Quantenzahlen n bewegt, bemerkt man die Quantisierung nicht).

- Fotoeffekt: Negativ geladene Metallplatten werden durch UV-Licht entladen, nicht jedoch positiv geladene Platten und auch nicht bei Licht mit einer Frequenz, die kleiner als eine Grenzfrequenz ist. Durch Anlegen einer Gegenspannung kann man die kinetische Energie der emittierten Elektronen ermitteln; es gibt eine Maximalspannung, oberhalb der keine Elektronen mehr emittiert werden. Außerdem setzt der Photostrom instantan ein, statt verzögert. Klassische Vorstellung: Die kinetische Energie der Photoelektronen sollte mit zunehmender Strahlungsleistung ansteigen (statt einer maximalen Gegenspannung nicht mehr entgegen zu können), sie sollte nur von der Intensität und nicht von der Wellenlänge abhängig sein, und man würde erwarten, dass sich zuerst Energie ansammeln muss, weil sich die einfallende Strahlung gleichmäßig auf alle Atome verteilt. Erklären lassen sich diese Phänomene jedoch mit dem Quantencharakter von Licht, d.h. die Energie wird paketweise geliefert, wobei die Energie eines Photons (= Lichtquant) von der Wellenlänge abhängt. Da ein Photon zu wenig Energie (d.h. eine zu große Wellenlänge) haben kann, um Elektronen zu ionisieren, ergibt sich eine Grenzfrequenz; weil jedes Photon nur eine bestimmte Energie besitzt, ist damit auch die kinetische Energie der Elektronen beschränkt (geringere kinetische Energien sind möglich, da der Rest für Austrittsarbeit aufgewendet wird), und weil sich die Lichtenergie nicht auf alle Atome verteilt, sondern die Energie eines Photons komplett einem Atom zugute kommt, setzt der Photostrom instantan ein.

Wenn die Elektronen, wie beschrieben, aus dem Material austreten, spricht man vom *äußeren Fotoeffekt*;

wenn sich die Elektronen in einem Festkörper befinden und durch Licht vom Valenz- ins Leitungsband gehoben werden, ist das der *innere Fotoeffekt*. Mit Röntgen- oder Gammastrahlung kann man den Atomkern anregen und ihn zur Emission von Nukleonen bringen, das ist der *Kern-Fotoeffekt*.

- Comptoneffekt: Licht wird an Atomen gestreut, indem die Photonen die Elektronen zu Schwingungen anregen, woraufhin diese Strahlung mit der selben Frequenz aussenden (Rayleigh-Streuung, die z.B. die Blaufärbung des Himmels erklärt). Für schwach gebundene Elektronen gibt es aber auch die Möglichkeit, dass das gestreute Licht eine geringere Energie (größere Wellenlänge) hat, d.h. es wurde Energie an das Elektron abgegeben (d.h. dessen kinetische Energie wächst). Durch Messung von Photonen und Elektronen kann man zeigen, dass die Zahl der Koinzidenzen deutlich größer als bei unkorrelierter Emission ist, d.h. Photonenstreuung und Elektronenbeschleunigung passiert tatsächlich gleichzeitig.

6 Das Elektron

- Größe von Elektronen: Wenn man die Energie seines elektrischen Feldes (= Energieinhalt eines kugelförmigen Kondensators mit Gegenpotenzial im Unendlichen) gleich seiner Ruheenergie setzt oder den Wirkungsquerschnitt bei Streuungen misst, kommt man zu einer Größe im Bereich von Femtometern. Wenn man allerdings Elektronen untereinander streuen lässt, ergibt sich keine Abweichung vom Coulomb-Gesetz, d.h. Elektronen sind demnach punktförmig.
- Ladung: Diese kann man mit dem Milikan-Versuch messen, bei dem geladene Öltröpfchen in einem elektrischen Feld gehalten werden und dabei der elektrostatischen Kraft, der Schwerkraft, der Reibung und der Auftriebskraft ausgesetzt sind.
- Spezifische Ladung: Dazu werden beschleunigte Elektronen in ein Magnetfeld gebracht, wo sie sich durch die Lorentzkraft auf Kreisbahnen bewegen (Gleichgewicht aus Lorentz- und Zentrifugalkraft). Aus der Radius der Kreisbahn, der Beschleunigungsspannung und der Magnetfeldstärke ergibt sich das Verhältnis aus Ladung und Masse der Elektronen. Dieses wird allerdings bei zunehmender Beschleunigungsspannung kleiner – eine Folge der relativistischen Massenzunahme, allerdings wurde das bereits vor Einsteins Relativitätstheorie entdeckt.
- Elektronen zeigen Interferenz bei Doppelspalt- und Kristallreflexionsexperimenten. Allerdings verteilt sich die Ladung eines Elektrons oder auch seine Energie niemals, sondern sie befinden sich stets an einem Ort, d.h. nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons hat Wellencharakter.
- Atome erreichen wegen ihrer kleinen de-Broglie-Wellenlänge eine hohe Ortsauflösung, gleichzeitig schädigen sie durch ihre geringe kinetische Energie die untersuchten Oberflächen nicht.

7 Einige Grundeigenschaften der Materiewellen

- Eine ebene monochromatische Welle kann durch folgende Gleichung beschrieben werden ($k = 2\pi/\lambda$; $\omega = 2\pi/T$):

$$A(x, t) = A_0 \cos(kx - \omega t) = A_0 \frac{1}{2} (e^{ikx - i\omega t} + e^{-ikx + i\omega t})$$

Diese Welle ist räumlich unendlich ausgedehnt.

- Um die unendliche Ausdehnung von Wellen zu ändern, kann man Wellen verschiedener Wellenzahl kombinieren:

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} a e^{i(kx - \omega t)}$$

Während sich eine einzelne Welle mit der *Phasengeschwindigkeit* $v_{\text{Phase}} = \omega/k$ bewegt, bewegt sich das Maximum des *Wellenpakets* mit der *Gruppengeschwindigkeit* $v_{\text{Gruppe}} = d\omega/dk$. Die Gruppengeschwindigkeit einer de-Broglie-Welle ist identisch mit der Teilchengeschwindigkeit. Allerdings kann man Wellenpaket und Teilchen nicht gleichsetzen, weil ein Wellenpaket im Allgemeinen Dispersion aufweist, d.h. die

unterschiedlichen Frequenzen laufen unterschiedlich schnell, das Wellenpaket zerläuft; je schärfer man das Wellenpaket macht (d.h. je enger der Abstand zwischen den Nullstellen links und rechts des Maximums ist), desto größer ist der dazu benötigte Wellenlängenbereich.

- Die Intensität des Beugungsbildes eines Teilchens ist in einem Raumgebiet proportional zum Absolutquadrat der dortigen Amplitude der Materiewelle; die Intensität ist aber auch proportional zur Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in diesem Raumgebiet zu finden – damit gibt das Absolutquadrat der Wellenfunktion die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens im beobachteten Raumgebiet an.
- Heisenbergsche Unschärferelation: Die Verteilung eines Wellenpakets lautet

$$\psi(x) \propto \frac{\sin(x\Delta k)}{x}$$

; die erste Nullstelle $\pi/\Delta k$ sei ein Maß für die Ortsunschärfe, d.h. die halbe Teilchenbreite ist gleich des Abstands vom Ursprung (= Maximum) bis zur ersten Nullstelle:

$$\frac{\Delta x}{2} = \frac{\pi}{\Delta k}$$

Mit $k = p/\hbar$ eingesetzt ergibt sich die Heisenbergsche Unschärferelation:

$$\Delta x \Delta p \geq h$$

Ort und Impuls können also nicht gleichzeitig beliebig genau gemessen werden; wenn man Δx möglichst klein machen möchte, wächst Δp stark an. Diese Relation lässt sich auch umformen zu $\Delta t \Delta E \geq h$, d.h. auch Zeit und Energie lassen sich nicht gleichzeitig beliebig genau messen; um die Energie genau messen zu können, muss man genügend lange Zeit messen.

8 Das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms

- Spektroskopie liefert Informationen über das Material, das die Strahlung aussendet oder absorbiert. Man unterscheidet Linienspektren (typisch für Atome), Bandenspektren (Gruppen vieler sehr dicht aneinander liegenden Spektrallinien, typisch für Moleküle) und kontinuierliche Spektren (typisch für Festkörper oder Gase hoher Dichte, d.h. Wechselwirkung sehr vieler Atome miteinander). Die ersten Linienspektren, die man beobachtet hat, waren Absorptionsspektren (d.h. ein kontinuierliches Lichtspektrum, in dem die vom Material absorbierten Wellenlängen fehlen und daher als schwarze Linien sichtbar sind), weil bei normalen Temperaturen die Atome im Grundzustand oder einem niedrig angeregten Zustand sind und daher nur die Übergänge dieser Zustände bei der Emission betrachtet werden können.
- Spektrallinien kann man beschreiben durch die Wellenlänge λ , die Frequenz ν , die Wellenzahl k oder die Energie E . Dabei ist die Wellenlänge alleine nicht eindeutig, weil sie von der Lichtgeschwindigkeit im jeweiligen Medium abhängt; die restlichen Größen sind dagegen eindeutig.
- Das Spektrum des Wasserstoff-Atoms lässt sich mit folgender empirischer Formel beschreiben:

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

Frequenzen mit gleichem n' gehören zur gleichen Serie (Lyman-, Balmer-, Paschen-, Brackett-, Pfund-Serie; die erste ist im UV-Bereich, die zweite im sichtbaren Bereich (und wurde deshalb zuerst entdeckt), die restlichen im IR-Bereich). n bzw. n' heißen *Hauptquantenzahlen*.

- Bohrsche Postulate: Für die Elektronen gilt ein Gleichgewicht zwischen Coulombkraft (\rightarrow potenzielle Energie) und Zentrifugalkraft (\rightarrow kinetische Energie):

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_0 r \omega^2$$

Der Bezugspunkt für die potenzielle Energie ist so definiert, dass diese bei unendlicher Entfernung gleich Null ist.

Mit dieser Vorstellung wären beliebige Bahnradien und damit Energiewerte für die Elektronen möglich; außerdem ist ein kreisendes Elektron ein Hertzscher Oszillator und müsste damit elektromagnetische Strahlung gleich seiner Umlauffrequenz abstrahlen und damit laufend Energie verlieren. Daher postulierte Bohr:

- Es sind nur bestimmte diskrete Bahnradien erlaubt, die den Energietermen des Atoms entsprechen. Damit gilt:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi \epsilon_0}{e^2 m_0}$$

Der kleinste Bahnradius (d.h. für $n = 0$) heißt *Bohrscher Radius*. Der Bahndrehimpuls ist ein Vielfaches des Planckschen Wirkungsquantums: $l = m_0 v_n r_n = m_0 r_n^2 \omega_n n \hbar$. Aus obigem Gleichgewicht aus Coulomb- und Zentrifugalkraft erhält man durch Einsetzen des Bahnradius und Drehimpuls die Energiezustände:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_0}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{hc} (E_n - E_{n'})$$

- Die Bewegung der Elektronen auf diesen Bahnen erfolgt strahlungslos. Dagegen erfolgt der Übergang von einer Elektronenbahn auf eine andere unter Abgabe oder Aufnahme von Strahlung mit $E_n - E_{n'} = h\nu$.

Die Abweichung zwischen gemessenem und aus dem Bohrschen Atommodell berechneten Wert bei der Rydberg-Konstante ergibt sich daraus, dass der Kern beim Umlauf des Elektrons mitrotiert; die Rechnung stimmt, wenn man mit der reduzierten Masse rechnet. Wegen dieser Mitbewegung des Kerns haben verschiedene Isotope des gleichen Elements leicht unterschiedliche Spektrallinien; auf diese Weise wurde das Deuterium entdeckt und gleichzeitig eine Unstimmigkeit zwischen der Massenbestimmung von Wasserstoff auf chemischen und auf massenspektroskopischem Weg aufgeklärt – bei den chemischen Methoden misst man stets auch das Deuterium mit.

Probleme des Bohrschen Atommodells: Im Grundzustand müsste das Elektron einen Bahndrehimpuls \hbar haben, tatsächlich ist er aber Null. Außerdem können bestimmte Spektrallinien, wie die 21 cm-Wasserstoff-Linie (Radioastronomie!) damit nicht erklärt werden.

- Fraunhofer-Linien: Absorptionslinien in einem kontinuierlichen Spektrum bezeichnet man als *Fraunhofer-Linien*. Sie bedeuten, dass die entsprechenden Energieniveaus in den Atomen besetzt sind.
- Verschiebungssatz von Sommerfeld und Kossel: Das Spektrum eines beliebigen Atoms ist sehr ähnlich dem Spektrum des einfach positiv geladenen Atoms, das im Periodensystem folgt.
- Myonen-Atom: Ein Atom, das statt eines Elektrons ein Myon hat. Myonen-Atome lassen sich auch mit dem Bohrschen Atommodell beschreiben.
- Nachweis der Energiequantelung durch Stoßprozesse (Franck-Hertz-Versuch): Elektronen werden in einer Röhre, die mit einem unter geringem Druck stehenden Gas gefüllt ist, zwischen der Glühkathode und einem Gitter beschleunigt; hinter dem Gitter befindet sich in einigem Abstand ein Auffänger, der gegenüber dem Gitter negativ geladen ist. Ionisierte Gasatome landen dadurch auf dem Auffänger und führen dort zu einem Strom, der proportional zur Anzahl der ionisierten Atome ist. Man beobachtet, dass der Auffängerstrom jeweils bei einem Vielfachen der Ionisationsenergie der Atome (welche gegeben ist durch Beschleunigungsspannung mal Elektronenladung) einbricht, d.h. die entsprechenden Elektronen haben an diesen Stellen ausreichend Energie, um die Atome zu ionisieren – wenn die Elektronen mehrmals ionisieren können, heißt das, dass die Potenzialdifferenz so groß ist, dass die Elektronen zwischen den Stößen jeweils wieder auf die Ionisationsenergie beschleunigt werden. Bei passender Gasfüllung sieht man an den Stellen, an denen die Ionisation passiert, eine leuchtende Schicht im Gas, die durch die Rekombination bei nicht komplett erfolgter Ionisation (d.h. nur Anregung) verursacht wird. Allerdings haben nicht alle Maxima in der Strom-Spannungs-Kurve entsprechende Spektrallinien, d.h. verbotene optische Übergänge lassen sich per Elektronenstoß anregen.

- Atommodell nach Sommerfeld: Die Substruktur der Spektrallinien brachte Sommerfeld zu einer Erweiterung des Bohrschen Atommodells. Da es in der Mechanik Ellipsenbahnen mit der gleichen Energie wie Kreisbahnen gibt (vgl. Keplersche Gesetze), übertrug Sommerfeld das auf die Elektronenbahnen. Die Hauptquantenzahl n bestimmt weiterhin die Gesamtenergie der Elektronenbahn und auch die große Halbachse der Ellipse. Die kleine Halbachse wird durch eine weitere Quantenzahl bestimmt, so dass der Drehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches k von \hbar ist (mit $k \leq n$). Damit gehören zu einem Energiewert mehrere Elektronenbahnformen, deren kleine Halbachsen sich unterscheiden; die Energiewerte sind n -fach entartet. Aus Sommerfelds Nebenquantenzahl k wurde später die Bahndrehimpulsquantenzahl $l = k - 1$; damit gilt für den Bahndrehimpuls des Elektrons $|l| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ mit $l = 0 \dots n - 1$. Die Aufspaltung der Spektrallinien kann man laut Sommerfeld dann mit der relativistischen Massenzunahme der Elektronen erklären – je elliptischer die Elektronenbahn ist, desto stärker wird das Elektron in Kernnähe beschleunigt und wird damit massereicher, was zu einer Energieabsenkung führt.
- Bohrsches Korrespondenzprinzip: Jede nicht-klassische Theorie muss im Grenzfall hoher Energien (= großer Quantenzahlen) und kleiner Energieänderungen in die klassische Theorie übergehen.
- Rydberg-Atome: Das sind Atome, bei denen ein Elektron in ein extrem hohes Energieniveau angeregt wurde; diese Atome sind riesengroß (Durchmesser bis in den Mikrometer-Bereich, da der Bahnradius proportional zu n^2 wächst), und der Anregungszustand hat eine sehr lange Lebensdauer (Größenordnung eine Sekunde, im Vergleich zu Nanosekunden bei niedrigen Zuständen), weil die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen zwei Zuständen laut Einstein proportional zu ν^3 ist. Weil das angeregte Elektron sehr weit vom Kern entfernt ist (d.h. die Kernladung ist komplett abgeschirmt), verhält sich ein Rydberg-Atom ähnlich wie ein Wasserstoff-Atom, seine Strahlung (beim Übergang zwischen benachbarten Niveaus) ist jedoch im Mikrowellen- bis fernen Infrarotbereich. Erzeugt werden können Rydberg-Atome mit Laserlicht; außerdem beobachtet man im Weltraum die Strahlung von Rydberg-Atomen, die Anregungen bis $n = 350$ haben.
- Nebengruppen-Elemente: Bei Atomen mit mehr als 18 Elektronen werden nicht mehr die Hauptschalen der Reihe nach besetzt, weil die Durchdringung der inneren Schalen dann sehr groß geworden ist. So wird das 19. Elektron nicht in die 3d-Unterschale eingebaut, sondern in die 4s-Unterschale, welche energetisch darunter liegt. Erst wenn die 4s-Unterschale besetzt ist, wird die 3-Schale weiter befüllt.

9 Das mathematische Gerüst der Quantentheorie

- Die Wellen in einem Kastenpotenzial (Länge des Kastens a , Wände unendlich dick und hoch) werden durch eine Wellengleichung beschrieben:

$$A \cdot e^{ikx - i\omega t}$$

Aus $E = \hbar\omega$ und $p = \hbar k$ und $E = p^2/(2m_0)$ ergeben sich zwei mögliche Werte für k , die beide zur gleichen Gesamtenergie gehören:

$$k_{1,2} = \pm \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E}$$

Damit wird eine Welle in einem Kastenpotenzial durch folgende Superposition von Wellen beschrieben:

$$\psi(x, t) = \underbrace{(C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx})}_{=\varphi(x)} e^{i\omega t}$$

Für die Randbedingungen $\varphi(0) = 0$ und $\varphi(a) = 0$ ergibt sich $C_1 + C_2 = 0$ und $\sin(ka) = 0$. Das bedeutet: Nur Wellen, bei denen die Kastenlänge a ein Vielfaches der halben Wellenlänge ist, passen in den Potenzialkasten. Die Energie ist damit quantisiert:

$$E = \frac{\hbar}{2m_0} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$$

Normiert über den Bereich von $0 \leq x \leq a$ ergibt sich für die Konstante $C_1 = 1/\sqrt{2a}$.

Während die Wellenfunktion mit einer festen Energie verknüpft ist, gilt das nicht für den Impuls, denn es sind $p = \pm\hbar k$ möglich. Beide haben den Vorfaktor $1/\sqrt{2}$ und die Wahrscheinlichkeit $1/2$, d.h. man erhält die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Impuls zu messen, indem man den Vorfaktor vor der normierten Welle quadriert.

- Schrödingergleichung: Das Energiegleichgewicht

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

wird von der Wellenfunktion ψ folgendermaßen erfüllt; dies ist die Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \psi(x, t)$$

Wenn man noch die potenzielle Energie $V(\mathbf{r})$ dazunimmt und die Ableitung nach der Zeit auf der rechten Seite ausrechnet, ergibt sich die stationäre Schrödingergleichung, hier für den 3D-Fall:

$$H\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$$

mit dem *Hamilton-Operator*, der die Gesamtenergie (= Summe aus kinetischer und potenzieller Energie) angibt:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\mathbf{r})$$

- Die Schrödingergleichung für Eielektronensysteme (d.h. Wasserstoff sowie alle Ionen, die nur noch ein Elektron haben) hat im Hamilton-Operator drei Summanden: für die kinetische Energie von Kern und Elektron sowie für das Coulombpotenzial zwischen Kern und Elektron. Durch Verwendung der reduzierten Masse $\mu = (M_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$ können die beiden kinetischen Energien zusammengefasst werden:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi + E_{\text{pot}}(r)\psi = E\psi$$

- Aufenthaltswahrscheinlichkeit: Das Amplitudenquadrat einer Materiewelle gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen im Volumen $dx dy dz$ an der Stelle x, y, z ist:

$$|\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$$

10 Quantenmechanik des Wasserstoff-Atoms

- Bei einem zentralsymmetrischen Potenzialfeld gilt Drehimpulserhaltung (vgl. Gravitationsfeld: Flächensatz im zweiten Keplerschen Gesetz).
- Die Komponenten des Drehimpulsoperators kommutieren nicht, aber das Quadrat des Drehimpulsoperators kommutiert mit den Komponenten, außerdem kommutieren beide mit dem Hamilton-Operator.
- Die Wellenfunktion in Polarkoordinaten kann man separiert nach Radius und Winkeln schreiben:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$ ist der Radialteil, der durch Laguerre-Polynome ausgedrückt wird; $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ ist der Polar- und Azimutalteil und wird durch Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\cos \vartheta) \cdot \phi_m(\varphi)$ (P_l^m : Legendre-Polynom) ausgedrückt.

n ist die Hauptquantenzahl, l (mit $0 \leq l \leq n-1$) ist die Bahndrehimpulsquantenzahl, die den Bahndrehimpuls $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ liefert, und m (mit $-l \leq m \leq l$) die magnetische Quantenzahl (gezählt mit griechischen Buchstaben: $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \gamma$), die die z -Komponente des Bahndrehimpulses beeinflusst: $L_z = m\hbar$. Der Bahndrehimpuls ist damit betragsmäßig und auch richtungsmäßig gequantelt (da die Kombination von L und L_z nur bestimmte Winkel erlaubt).

11 Aufhebung der l-Entartung in den Spektren der Alkali-Atome

- *Entartung*: Die Energie eines Zustands (n, l, m) wird nur durch die Hauptquantenzahl n bestimmt, d.h. alle Zustände mit gleichem n haben die selbe Energie – und das sind $k = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ Stück, d.h. der *Entartungsgrad* der Zustände (n, l, m) ist n^2 . $n = 1$ ist nicht entartet, denn es gibt dort nur einen Zustand $(1, 0, 0)$.

Für Ein-Elektronen-Systeme lauten die Energieniveaus:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \underbrace{\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2}}_{=E_0}$$

Bei mehreren Elektronen ist die Sache komplizierter, weil auch die Elektronen untereinander wechselwirken – die potenzielle Energie hängt nicht mehr nur vom Abstand zum Kern ab. Bei einem einzigen Elektron wird deshalb die Energie nur durch n bestimmt; bei mehreren Elektronen hängt die Energie auch von l ab (je kleiner l , desto geringer die Energie des Elektrons), bei einem äußeren Magnetfeld spielt außerdem m eine Rolle.

- Summiert man die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi_{n,l,m}|^2$ zu einem n über alle dazu erlaubten l und m , ergibt sich die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zum Energieniveau n – darum nennt man n eine *Elektronenschale*.
- *Ladungsabschirmung*: Bei mehr als zwei Elektronen hat ein Atom mehrere Elektronenschalen. Dabei schirmen die inneren Schalen einen Teil der Kernladung ab. Weil die inneren Elektronenschalen den Kern kugelförmig umgeben (das Betragsquadrat der Wellenfunktion ist nicht winkelabhängig, auch wenn die Wellenfunktion selbst winkelabhängig ist) und die Ladung einer Kugel rechnerisch durch eine Punktladung in der Kugelmittte ersetzt werden kann (weil das resultierende Feld in beiden Fällen identisch ist), spürt beispielsweise das Valenzelektron des Lithium-Atoms (das aus drei Protonen im Kern, zwei Elektronen in der K-Schale und dem Valenzelektron in der L-Schale besteht) lediglich den Betrag einer Protonenladung im Kern. Allerdings haben Elektronenschalen keine festen Radien, sondern sind Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbereiche – d.h. das Valenzelektron bewegt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch innerhalb der inneren Elektronenschale; das hat zur Konsequenz, dass das Valenzelektron in Wirklichkeit nicht die Ladung $+1e$ sieht, sondern eine *effektive Kernladung*, die etwas höher ist. Die Durchdringung der inneren Schalen ist bei kleinem l besonders groß, d.h. der energetische Grundzustand des Valenzelektrons ist $l = 0$ und damit des gesamten Lithium-Atoms $1s^2 2s^1$.
- Die Spektren der Alkali-Atome ähneln denen der Atome mit nur einem Elektron, da bei Alkali-Atomen die Kernladung weitgehend durch die inneren Elektronenschalen abgeschirmt ist. Man kann daher den Zustand des Valenzelektrons ebenso durch die Quantenzahlen n, l, m ausdrücken, lediglich die zugehörigen Energien unterscheiden sich stark von den Einelektronensystemen.
- *Effektives Potenzial für das Valenzelektron*: Für kleine Kernabstände ist das effektive Potenzial annähernd gleich dem un abgeschirmteten Potenzial (d.h. $-(Ze^2)/r$), für große Kernabstände ist dagegen die Kernladung bis auf eine Elementarladung abgeschirmt (d.h. $-(e^2)/r$). Das bedeutet, dass das effektive Potenzial nicht mehr proportional zu r^{-1} ist, wodurch die Entartung der l -Niveaus aufgehoben wird; dies kann mit den Sommerfeldschen Tauchbahnen erklärt werden, d.h. die Elektronen bewegen sich auf elliptischen Bahnen, die teilweise in die anderen Elektronenhüllen eintauchen und daher unterschiedliche Kernpotenziale sehen. Durch die Aufhebung der Entartung erhält man verschiedene Spektralserien, nach deren Namen auch die Unterschalen benannt sind (s, p, d, f): Der Übergang von p zu s heißt *principal* (Hauptserie), von s zu p *sharp* (2. Nebenserie), von d zu p *diffuse* (1. Nebenserie) und von f zu d *fundamental* (Bergmann-Serie).

12 Bahn- und Spin-Magnetismus, Feinstruktur

- Viele der Alkali-Spektrallinien sind Doppellinien (Dubletts); das lässt sich nicht mit der Aufhebung der Bahnentartung erklären. Konkret: Alle Energie-Terme von Atomen mit einem Valenzelektron sind in zwei

Terme aufgespalten, ausgenommen s -Terme, die keinen Bahndrehimpuls besitzen.

- Durch den Bahndrehimpuls hat ein Elektron ein magnetisches Moment μ_l , außerdem hat es auch durch den Spin ein magnetisches Moment μ_s . Diese beiden magnetischen Momente können parallel oder antiparallel stehen, wobei sich leicht unterschiedliche Bindungsenergien ergeben. Dadurch kommt es zu den Doppellinien oder allgemein zur *Feinstruktur*.
- Magnetisches Moment der Bahnbewegung: Das magnetische Moment einer Leiterschleife ist definiert als

$$\boldsymbol{\mu} = I \cdot \mathbf{A}$$

Mit dem Strom $I = -e/T$ (Umlaufzeit $T = 2\pi/\omega$) und der Kreisfläche $A = r^2\pi$ und dem Bahndrehimpuls $|\mathbf{l}| = m\omega r^2$ ergibt sich:

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m_0} \mathbf{l}$$

Mit dem Bahndrehimpuls $|\mathbf{l}| = \hbar$ eingesetzt ergibt sich das *Bohrsche Magneton* μ_B ; damit lässt sich das magnetische Bahnmoment schreiben als:

$$\mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

Oder vektoriell:

$$|\boldsymbol{\mu}_l| = -g_l \mu_B \frac{\mathbf{l}}{\hbar}$$

wobei der *Landé-Faktor* g_l das Verhältnis zwischen magnetischem Moment (Einheit: Bohrschen Magnetonen) und Drehimpuls (Einheit: \hbar) angibt; $g_l = 1$.

- Ein äußeres Magnetfeld übt eine Kraft auf die Elektronen aus, weil es energetisch am günstigsten ist, wenn das Bahnmoment parallel zum äußeren Magnetfeld ist. Die Elektronen verhalten sich wie Kreisel und führen eine Präzessionsbewegung um die Richtung des äußeren Feldes aus; für die Präzessionsfrequenz gilt (Drehmoment \mathbf{D}):

$$\omega_L = \frac{|\mathbf{D}|}{|\mathbf{l}| \sin \alpha} = \frac{\mu_l B \sin \alpha}{|\mathbf{l}| \sin \alpha} = \frac{g_l \mu_B}{\hbar} = \gamma B$$

Das *gyromagnetische Verhältnis* γ gibt die Präzessionsfrequenz in einem Magnetfeld der Stärke 1 Tesla an; die Präzessionsfrequenz ω_L heißt *Larmor-Frequenz*.

- Aus der Schrödingergleichung ergibt sich, dass bei Vorgabe einer Vorzugsrichtung eine Komponente des Drehimpulses gequantelt ist. Ein externes Magnetfeld stellt so eine Vorzugsrichtung dar; damit sind für den Winkel zwischen dem externen Feld und dem Bahndrehimpuls nur diskrete Werte zulässig (*Richtungsquantelung*). Während sich bei der Präzession die x - und y -Komponenten herausmitteln, gilt für die z -Komponente des Drehimpulses dann:

$$l_z = m_l \hbar$$

mit der *magnetischen Quantenzahl* $m_l = 0, \dots, \pm l$. Das magnetische Moment ist entsprechend quantisiert:

$$\mu_{l,z} = -\frac{e}{2m_0} l_z = -m_l \mu_B$$

- Atome mit einem Elektron in der Valenzschale (alle anderen Schalen abgeschlossen) sollten im Grundzustand diamagnetisch sein, weil s -Zustände mit $l = 0$ kein magnetisches Bahnmoment haben. In Wirklichkeit sind diese Atome aber paramagnetisch. Der Grund ist der Eigendrehimpuls des Elektrons, der *Spin*:

$$|\mathbf{s}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_0} \mathbf{s}$$

$s = 1/2$ ist die *Spinquantenzahl*; g_s hat den Wert 2,0023 – die Abweichung von $g_s = 2$, wie man es aus der relativistischen Dirac-Theorie erwarten würde, kommt von der Wechselwirkung des Elektrons mit seinem eigenen Strahlungsfeld.

- Der Spin kann nur zwei diskrete Orientierungen annehmen, nämlich parallel oder antiparallel zu einem externen Magnetfeld:

$$s_z = m_s \hbar$$

$$\mu_{s,z} = -g_s m_s \mu_B = \pm 1,00116 \mu_B$$

mit $m_s = \pm 1/2$.

- Das gyromagnetische Verhältnis γ unterscheidet sich bei Spin- und Bahnmagnetismus; bei reinem Bahnmagnetismus lautet es:

$$\gamma_l = \frac{1}{2} \frac{e}{m_0}$$

Bei reinem Spin-Magnetismus:

$$\gamma_s = 1,00116 \frac{e}{m_0}$$

Zusammenhang zwischen gyromagnetischem Verhältnis und Landé-Faktor ($x = l, s$):

$$\gamma_x \hbar = g_x \mu_B$$

- Messung des gyromagnetischen Verhältnisses nach Einstein und de Haas: Ein Eisenstab hängt an einem Faden in einer Spule; wenn der Stab durch die Spule ummagnetisiert wird, drehen sich auch die Drehimpulse aller Elektronen um. Die Drehimpulsdifferenz führt zu einer Torsion des Fadens, über einen Spiegel und Lichtzeiger kann man diese messen. Das Verhältnis aus dem gemessenen Magnetisierungsunterschied und dem gemessenen Drehimpulsunterschied des gesamten Stabes ist gleich dem Verhältnis bei jedem einzelnen Elektron:

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta L} = \frac{\mu_z}{l_z} = \frac{e}{m_0} = \gamma$$

- Stern-Gerlach-Versuch, Nachweis der Richtungsquantelung: In einem Ofen wird Silber erhitzt; ein Strahl von Silberatomen entweicht, dieser wird durch Blenden kollimiert. Der Strahl durchfliegt ein stark inhomogenes Magnetfeld (die Feldrichtung und der Feldgradient sind senkrecht zur Flugrichtung). Ein äußeres Magnetfeld bewirkt bei statischen magnetischen Partikeln, dass sich diese parallel zum Magnetfeld ausrichten; wenn die Partikel dagegen rotieren, kommt es zu einer Präzession um die Feldrichtung, d.h. der Betrag des Winkels zur Feldrichtung bleibt gleich. Aus dem Ofen kommend sind die magnetischen Momente der Atome beliebig orientiert; durch das Magnetfeld werden sie zur Präzession gebracht. Je nach Ausrichtung der Dipole bewegen sie sich unterschiedlich im Feld: Parallel zum Magnetfeld ausgerichtete Dipole bewegen sich in Richtung zunehmender Feldstärke, antiparallel ausgerichtete Dipole in Gegenrichtung. Die potenzielle Energie im Magnetfeld lautet $V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$, daraus ergibt sich die ablenkende Kraft als Produkt des Feldgradienten und der zum Feld parallelen Komponente des magnetischen Moments (α : Winkel zwischen magnetischem Moment und Richtung des Feldgradienten):

$$F_z = \mu_z \frac{dB}{dz} = \mu \frac{dB}{dz} \cos \alpha$$

Klassisch würde man erwarten, dass sich bei beliebiger Ausrichtung α zum Feld entsprechend beliebig abgestufte Ablenkungen zeigen. Es zeigen sich jedoch nur zwei Linien auf dem Beobachtungsschirm – das bedeutet, es gibt eine Richtungsquantelung (entweder sind die Atome parallel oder antiparallel zum Feld orientiert). Aus der beobachteten Auslenkung kann man das magnetische Moment der Atome berechnen: $\mu_z = \pm \mu_B$. Man misst für alle Atome, die als äußerstes Elektron ein s -Elektron haben, die selbe Ablenkung, d.h. die magnetischen Momente der inneren Elektronenschalen heben sich gegenseitig auf. Da das s -Elektron den Bahndrehimpuls $\mathbf{l} = 0$ und damit kein magnetisches Bahnmoment haben, kommt das magnetische Moment ausschließlich durch den Spin des s -Elektrons.

- *Spin-Bahn-Kopplung*: Der Gesamtdrehimpuls eines Atoms ist die vektorielle Summe aus dem Bahndrehimpuls und dem Spin:

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

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

Je nachdem, ob die magnetischen Momente von Bahndrehimpuls und Spin parallel oder antiparallel stehen, ergeben sich leicht unterschiedliche Energiewerte (die Aufspaltung ist proportional zu Z^4 und umgekehrt proportional zu n^3). Die Kopplung der magnetischen Momente führt zu einer Addition der zugehörigen Drehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls:

$$|\mathbf{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

$$j = |l \pm s| = |l \pm 1/2|$$

Für den Gesamtdrehimpuls gibt es Werte von $j = l+s$ bis $j = l-s$, also $2j+1$ Möglichkeiten; beispielsweise ist der Zustand $j = 3/2$ 4-fach entartet. Dies gilt auch generell für andere Drehimpulse; wenn es J_1 und J_2 gibt, addieren sich diese ebenfalls vektoriell, und für den Betrag gilt analog $J = J_1 + J_2 - k \geq J_1 - J_2$ ($k \in N_0$). Bei einem Zwei-Elektronen-System mit den Bahndrehimpulsen 0 ist somit ein Gesamtdrehimpuls von 0 oder 1 möglich (Spin parallel oder antiparallel); bei $J = 0$ kann nur $m_J = 0$ sein, es handelt sich um einen *Singulett-Zustand*. Bei $J = 1$ ist $m_J = 0$ oder $m_J = \pm 1$ möglich – ein *Triplet-Zustand*. Schreibweise für die Zustände: nL_J , z.B. $2P_{3/2}$

Die Zustände mit gleichem n , aber unterschiedlichem Spin, haben geringfügig unterschiedliche Energien, weil die potenzielle Energie $V = -\mu_z \cdot B$ minimal bei paralleler Ausrichtung von magnetischem Moment und Feld und maximal bei antiparalleler Ausrichtung ist. Wenn das Magnetfeld durch den Bahndrehimpuls hervorgerufen wird, nennt man das *Spin-Bahn-Kopplung*.

- Die Aufspaltung der Energierterme (mit Ausnahme der s -Zustände) in mehrere Unterzustände (Dublett- bzw. Multiplett-Struktur der Spektrallinien) bezeichnet man als *Feinstruktur*. Sie ist ein Ergebnis der durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen Unterschiede in den Energieniveaus. Diese Unterschiede müssen aber nicht nur von der Wechselwirkung der inneren magnetischen Momente des Atoms kommen, sondern auch externe Felder führen zu einer Vorzugsrichtung, zu der die magnetischen Momente des Atoms parallel oder antiparallel stehen können, mit entsprechenden Folgen für die Energieniveaus (sie spalten noch weiter auf, beim Gesamtdrehimpuls J in $2J+1$ Komponenten), wobei der Linienabstand von der Stärke des externen Felds abhängt.
- Auswahlregel für optische Übergänge (d.h. unter Emission oder Absorption eines Photons): möglich, wenn $\Delta j = 0$ oder $\Delta j = \pm 1$, außer von $j = 0$ zu $j = 0$ (d.h. der Gesamtdrehimpuls kann gleich bleiben, aber der Bahndrehimpuls muss sich stets ändern: $\Delta l = \pm 1$). Die Frequenz einer Spektrallinie ist gegeben durch die *Bohrsche Frequenzbedingung*: $hf = hc/\lambda = \Delta E$.
- Spin-Bahn-Aufspaltung im Bohrschen Atommodell: Beim Umlauf des Elektrons um den Kern entsteht am Ort des Elektrons ein Magnetfeld, mit dem das magnetische Moment des Elektrons wechselwirkt. Wenn man umgekehrt rechnet, dass sich der Kern um das Elektron dreht, ergibt sich mit dem Biot-Savart-Gesetz:

$$\mathbf{B}_l = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3} \mathbf{l}$$

Die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn lautet (mit berücksichtigtem Thomas-Faktor aus der relativistischen Transformation des Koordinatensystems):

$$V_{l,s} = -\mu_s \mathbf{B}_l = \frac{Ze^2\mu_0}{8\pi m_0^2 r^3} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}) = \frac{a}{2} [j \cdot (j+1) - l \cdot (l+1) - s \cdot (s+1)]$$

$a = Ze^2\mu_0\hbar^2/(8\pi m_0^2 r^3)$ ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante.

Durch Einsetzen der entsprechenden Größen wie Kernladungszahl und mittlerer Bahnradius ergibt sich die Größe der Aufspaltung, d.h. der Abstand der Spektrallinien. Beispielsweise bei Wasserstoff ist die Aufspaltung so klein, dass sie in der Doppler-Linienverbreiterung (Doppler-Frequenzverschiebung, hervorgerufen durch die Bewegung der Atome) untergeht, während sie bei Cäsium so groß ist, dass die aufgespaltene Linie wie zwei unabhängige Linien aussieht. Bei den gelben Natrium-Linien ist die Aufspaltung gerade schön sichtbar.

- Nomenklatur: Man bezeichnet die Terme durch große Buchstaben S, P, D, F etc., die Hauptquantenzahl n kommt davor, die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses j als Index des Buchstabens, und die Multiplizität $2s + 1$ links oben des Buchstabens. Beispiel: $2^2P_{3/2}$, wenn das Valenzelektron die Quantenzahlen $n = 2$, $l = 1$, $j = 3/2$ hat. Allgemein: $n^{2S+1}L_J$ (kleine Buchstaben bezeichnen einzelne Elektronen, große Buchstaben Mehrelektronensysteme).
- Lamb-Shift: Man beobachtet, dass sich Spektrallinien bei hoher Auflösung noch einmal in zwei Komponenten aufspalten. Der Grund ist ein Quanteneffekt: Die Elektronen emittieren und absorbieren ständig virtuelle Lichtquanten.

13 Atome im Magnetfeld

- Magnetisches Bahnmoment: Ein um den Atomkern umlaufendes Elektron stellt einen elektrischen Strom $I = -e \cdot \omega$ und damit ein magnetisches Moment $\mathbf{p}_m = I \cdot r^2 \pi \mathbf{e}_z$ dar. Der Bahndrehimpuls lautet $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m_e r v \mathbf{e}_z$. Daraus ergibt sich der Zusammenhang zwischen Bahndrehimpuls und magnetischem Moment:

$$\mathbf{p}_m = -\frac{e}{2m_e} \cdot \mathbf{l}$$

Die potenzielle Energie in einem Magnetfeld lautet $E_{\text{pot}} = -\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{B}$; durch Einsetzen des magnetischen Moments und mit dem Bahndrehimpuls $l_z = m \cdot \hbar$ ergibt sich:

$$E_{\text{pot}} = \frac{e \cdot \hbar}{2m_e} m \cdot B = \mu_B \cdot m \cdot B$$

(mit dem *Bohrschen Magneton* μ_B). Durch ein äußeres Magnetfeld der Stärke B bekommt also der Zustand (n, l, m) diese Zusatzenergie, die sich zum Coulomb-Potenzial dieses Zustands addiert. Dadurch spalten sich die m -Zustände, die ohne äußeres Feld entartet sind, in $(2l + 1)$ äquidistante Niveaus auf.

- Elektronenspin-Resonanz: Hier beobachtet man Übergänge zwischen verschiedenen magnetischen Quantenzahlen m . Dazu wird ein statisches externes Magnetfeld angelegt, um das die Elektronen präzedieren. Senkrecht zum statischen Magnetfeld legt man ein magnetisches Wechselfeld an, das die selbe Frequenz wie die Präzession der Elektronen hat (Larmor-Frequenz). Hierbei wechselt das magnetische Moment des Elektrons (aus Bahndrehimpuls und/oder Spin) zwischen seinen verschiedenen diskreten Einstellungen, d.h. das Elektron wechselt zwischen seinen verschiedenen Energieniveaus. Bei einer Feldstärke der externen Felder im Bereich von einem Tesla erhält man Resonanzfrequenzen im GHz-Bereich.
- Zeeman-Effekt: Auch bei Übergängen im optischen Bereich kommt es zu einer Frequenzaufspaltung. Beispielsweise wirft eine Natriumflamme im Licht einer Natriumlampe einen Schatten, weil sie das einseitig einfallende Natriumlicht absorbiert und isotrop wieder abstrahlt; wenn man dagegen ein Magnetfeld um die Flamme anlegt, verschwindet der Schatten, da sich die Absorptionsfrequenz verändert hat. Bei Beobachtung senkrecht zum Magnetfeld erkennt man, dass sich die Spektrallinie in drei Linien aufgespalten hat, wobei die zwei neuen Linien symmetrisch zur ursprünglichen Linie liegen und linear polarisiert sind. Bei Beobachtung parallel zum Magnetfeld verschwindet die ursprüngliche Linie komplett, die beiden neuen Linien sind zirkular polarisiert.

Der *normale Zeeman-Effekt* tritt bei Atomen mit reinem Bahnmagnetismus auf (d.h. die Spins addieren sich zu Null). Man betrachtet dabei die Bewegung des Elektrons um den Kern als lineare Oszillation (indem man die Projektion seiner Umlaufbewegung betrachtet); wenn man nun ein äußeres Magnetfeld anlegt, das zum Elektron beliebig orientiert ist, kann man die Elektronenschwingung vektoriell zerlegen in eine Schwingung parallel zum Magnetfeld und eine Schwingung senkrecht dazu; das virtuelle Elektron parallel zum Magnetfeld schwingt linear, während es senkrecht zum Magnetfeld zwei virtuelle Elektronen gibt, die jeweils entgegen gesetzt zirkular schwingen (jede lineare Schwingung lässt sich durch zwei entgegen gesetzte zirkuläre Schwingungen ausdrücken). Während das Magnetfeld auf das erste virtuelle Elektron parallel zum Feld keine Auswirkung hat, werden die beiden anderen virtuellen Elektronen je nach Umlaufrichtung durch die Lorentzkraft beschleunigt oder verzögert, wodurch sich ihre Kreisfrequenz erhöht oder

erniedrigt: $\delta\omega = \mu_B/\hbar \cdot B_0$, d.h. ähnlich wie die Larmor-Frequenz, aber mit $g = 1$, da Bahnmagnetismus. Das virtuelle Elektron, das parallel zum Magnetfeld schwingt, wirkt wie ein Hertzscher Dipol, es gibt eine Ausstrahlung parallel zum Magnetfeld. Man nennt diese Strahlung die π -Komponente (π wie parallel). Die anderen beiden Komponenten heißen σ^- und σ^+ (σ wie senkrecht, das Vorzeichen gibt die Erniedrigung/Erhöhung der Frequenz an), sie sind zirkular polarisiert (σ^- links-zirkular, σ^+ rechts-zirkular, jeweils bezogen auf die Magnetfeldrichtung), bei Beobachtung senkrecht zum Magnetfeld erscheinen sie linear polarisiert. Vektoriell beschrieben: Der Drehimpulsvektor \mathbf{j} präzediert um die Magnetfeldrichtung; die Zusatzenergie des Atoms beträgt $V_{m_j} = m_j g_j \mu_B B_0$, der Term spaltet in $2j+1$ Komponenten auf, nach der Auswahlregel der optischen Übergänge ergeben sich dann drei Linien: das normale Zeeman-Triplett. Der *anomale Zeeman-Effekt* tritt bei Atomen mit Bahn- und Spinnagnetismus auf; es kommt zu einer Aufspaltung in mehr Zeeman-Komponenten, da der Abstand zwischen den Komponenten jetzt nicht mehr gleich ist – g_j unterscheidet sich für die verschiedenen Zustände. Während Bahndrehimpulsvektor und Bahnmoment genauso wie Spin und Spinnmoment jeweils antiparallel zueinander sind, gilt das für den Gesamtdrehimpuls nicht mehr, da wegen der unterschiedlichen g -Faktoren für Bahn- und Spinnagnetismus sich die magnetischen Momente anders addieren als die Drehimpulse. Bei der Berechnung muss man dann die mittlere Lage des um den Gesamtdrehimpuls präzedierenden magnetischen Gesamtmoments nehmen, d.h. die Projektion von μ_j auf \mathbf{j} :

$$|(\mu_j)_j| = \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2\sqrt{j(j+1)}} \mu_B = g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B$$

- Paschen-Back-Effekt: Die bisherigen Effekte bezogen sich auf schwache Magnetfelder, d.h. die Aufspaltung der Energieniveaus ist schwach gegen die Feinstruktur-Aufspaltung und die Spin-Bahn-Kopplung ist größer als die Kopplung von Bahn- oder Spinnmoment mit dem äußeren Magnetfeld. Hat man dagegen ein starkes Magnetfeld, werden Spin und Bahndrehimpuls entkoppelt und präzedieren jeweils einzeln um das externe Magnetfeld, dabei verschwindet die Feinstruktur, es gibt keinen Gesamtdrehimpuls mehr, es gibt wieder ein Spektrallinien-Triplett wie beim normalen Zeeman-Effekt.
- Optisches Pumpen, Doppelresonanz: Man kann die unterschiedliche Polarisation der Zeeman-Niveaus nutzen, um selektiv einzelne Niveaus anzuregen. Beispielsweise kann man Quecksilber-Atome durch linear polarisiertes Licht zu einen π -Übergang anregen, diese leuchten dann entsprechend linear polarisiert. Wenn man außerdem ein hochfrequentes Magnetfeld senkrecht zum "Zeeman-Feld" anlegt, kann man zusätzlich Übergänge zu $\Delta m = \pm 1$ anregen, und von diesen Niveaus aus emittieren die Atome zirkular polarisiertes Licht. Mit diesem *Doppelresonanz-Verfahren* (Anregung mit Licht und Hochfrequenz) erreicht man eine hohe Nachweisempfindlichkeit, weil man Hochfrequenzquanten kleiner Energie durch die viel energiereicheren Lichtquanten nachweisen kann.

15 Atome im elektrischen Feld

- Auch im elektrischen Feld beobachtet man eine Aufspaltung der Spektrallinien; dieser Effekt ist schwieriger zu beobachten, da man sehr hohe Felder ohne Durchschlag erzeugen muss. Nach seinem Entdecker heißt diese Aufspaltung *Stark-Effekt*; sie spielt beim Verständnis von Molekülspektren, bei Gasen hoher Dichte und bei Kristallen eine entscheidende Rolle, weil durch die dortigen elektrischen Felder der Stark-Effekt den größten Beitrag zur Linienverbreiterung liefert.
- Man beobachtet bei allen Atomen eine Aufspaltung, die proportional zum Quadrat der Feldstärke ist. Da das elektrische Feld E ein elektrisches Dipolmoment $\mathbf{p} = \alpha \cdot \mathbf{E}$ erzeugt, gilt für das dadurch hervor gerufene Potenzial $V_{\text{el}} = \frac{1}{2} \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{2} \alpha E^2$ – daher der Begriff *quadratischer Stark-Effekt*.
- Für wasserstoffähnliche Atome und Terme mit $l \neq 0$ beobachtet man den *linearen Stark-Effekt*. Dabei wird die l -Entartung (Entartung der Zustände gleicher Hauptquantenzahl, aber unterschiedlicher Bahndrehimpulsquantenzahl) nicht bereits durch innere atomare Felder, sondern erst durch das äußere elektrische Feld aufgehoben.

- Unterschied zum Magnetfeld: Zustände mit gleichem Absolutwert der magnetischen Quantenzahl m verhalten sich gleich – die Wirkung eines elektrischen Feldes ist identisch, egal ob das Elektron links herum oder rechts herum läuft. Daher beträgt die Anzahl der Terme nicht $2j + 1$, sondern nur $j + 1$ bei ganzzahligem j und $j + 1/2$ bei halbzahligem j .

17 Mehrelektronenatome

- Während beim Wasserstoff-Atom nur die Anziehung zwischen Elektron und Kern die Bindungsenergie bestimmt, muss man beim Helium-Atom die Coulomb-Energie beider Elektronen berücksichtigen, zudem deren gegenseitige Abstoßung.
- Pauli-Prinzip: Es dürfen niemals zwei oder mehr Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Daher kann es z.B. beim Helium den Zustand 1^3S nicht geben. Ein atomarer Zustand (n, l, m) kann mit höchstens zwei Elektronen besetzt werden, weil diese sich dann im Spin unterscheiden. Es gibt immer nur einen Grundzustand mit der tiefsten Hauptquantenzahl; dieser hat die höchste Multiplizität, die mit dieser Hauptquantenzahl verträglich ist.
- Der Gesamtdrehimpuls abgeschlossener Elektronenschalen ist Null (d.h. die Grundzustände aller Edelgas-Atome sind 1S_0 -Zustände). Bei den Valenzelektronen ist es dagegen nicht so einfach; hier gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Grenzfälle dieser sind die *Russel-Saunders-Kopplung* (LS-Kopplung) und die *jj-Kopplung*.
- Russel-Saunders-Kopplung: Wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkungen bei den Elektronen kleiner sind als die gegenseitige Kopplung der Bahndrehimpulse, dann koppeln alle Bahndrehimpulse l zum Gesamtbahndrehimpuls L , alle Spins s zum Gesamtspin S , und diese L und S koppeln schließlich zum Gesamtdrehimpuls J . Dabei gilt:

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2$$

mit $l_1 \geq l_2$. $L = 0, 1, 2, \dots$ wird *S, P, D, ...*-Term genannt; bei einem *P*-Term muss sich aber nicht notwendigerweise ein Elektron in einem *p*-Zustand befinden!

Für den Gesamtspin gilt analog zum Gesamtdrehimpuls:

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

Der Gesamtspin kann bei zwei Elektronen die Werte 0 oder 1 annehmen. Damit ergibt sich bei $S = 0$ für den Gesamtdrehimpuls $J = L$ (Singulett, Parahelium, besitzt keine Feinstruktur, da der Gesamtspin Null ist); bei $S = 1$ gibt es jedoch drei Möglichkeiten $J = L + 1, L, L - 1$ (Triplet, Orthohelium, besitzt eine Feinstruktur). Bei Systemen mit mehr Elektronen ist es analog; bei fünf Elektronen gibt es beispielsweise bei $S = 1/2$ ein Dublett, bei $S = 3/2$ ein Quartett und bei $S = 5/2$ ein Sextett.

Auswahlregeln für optische Übergänge: $\Delta L = 0, \pm 1$ (im Unterschied zu $\Delta l = \pm 1$ bei Einzelelektronen). $\Delta L = 0$ bedeutet, dass sich die Quantenzustände zweier Elektronen gleichzeitig entgegengesetzt ändern. Für den Spin muss $\Delta S = 0$ gelten, d.h. bei optischen Übergängen gibt es kein Spin-Umklappen.

- *jj-Kopplung*: Diese tritt nur bei schweren Atomen auf, da die Spin-Bahn-Kopplung mit der Kernladungszahl Z stark zunimmt. Hier koppelt bei jedem Elektron der Drehimpuls mit dem Spin, erst diese Einzel-Gesamtdrehimpulse \mathbf{j} koppeln dann zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ; es gibt keinen Gesamtbahndrehimpuls und keinen Gesamtspin.
- Die beiden Kopplungsarten sind nur Grenzfälle; oft gibt es eine Mischung beider Kopplungsarten (*intermediäre Kopplung*); Das äußert sich beispielsweise dadurch, dass Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität (z.B. zwischen Singulett und Triplet) in gewissem Maß doch möglich sind.

18 Röntgenspektren, innere Schalen

- Röntgen-Bremsstrahlung kommt dadurch zustande, dass Elektronen im Coulombfeld des Atomkerns abgelenkt und abgebremst werden. Dabei ergibt sich eine maximale Röntgen-Energie, die gleich der kinetischen Energie der Elektronen ist:

$$h\nu_{\max} = e \cdot U_0$$

Die Intensitätsverteilung lautet (kontinuierliches Spektrum):

$$I(\nu) = \text{const} \cdot Z(\nu_{\max} - \nu)$$

Die räumliche Verteilung der Intensität der Bremsstrahlung entspricht dem Hertzschen Dipol, d.h. maximal senkrecht zur Einschussrichtung (zumindest bei kleinen Elektronenenergien, wo relativistische Effekte vernachlässigt werden können).

- Charakteristische Strahlung: Diese wird erzeugt bei der Rekombination von Löchern in tiefen (d.h. kernnahen) Elektronenschalen. Es entsteht ein Linienspektrum, das auch Feinstruktur aufweist und, im Gegensatz zu einem optischen Spektrum, nicht durch die chemische Bindung des Atoms beeinflusst ist. Man kann Röntgenspektren ähnlich wie die Spektren von Alkali-Atomen (d.h. Einelektronen-Systeme) rechnen – der Unterschied ist, dass man hier nicht mit einzelnen Elektronen auf einer Elektronenbahn rechnet, sondern mit einzelnen Löchern in ansonsten vollbesetzten Elektronenschalen. So kann man einem Loch eine positive Ladung und auch einen Drehimpuls zuordnen (vom Betrag her gleich, aber entgegengesetzt wie der Drehimpuls des entfernten Elektrons).

20 Kernspin, Hyperfeinstruktur

- Einflüsse des Kerns auf die Elektronenspektren: Mitbewegung des Kerns bei der Elektronenumlaufbewegung (führt zu einer Abhängigkeit der Rydberg-Konstante von der Kernmasse), *Volumeneffekt* (durch unterschiedliche Volumina von isotopen Kernen unterschiedlicher Masse), *Hyperfeinstruktur*
- Kernspin: Der Atomkern besitzt ebenfalls einen Spin, für den gilt:

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$

Für die z -Komponente gilt:

$$\mathbf{I}_z = m_I \hbar$$

m_I ist die *magnetische Kernquantenzahl*; $m_I = I, \dots, -I$, d.h. $2I + 1$ Einstellmöglichkeiten. Das magnetische Dipolmoment des Kerns lautet:

$$\mu_I = \gamma \mathbf{I} = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} \mathbf{I}$$

γ ist das gyromagnetische Verhältnis, μ_K ist das *Kernmagneton*:

$$\mu_K = \frac{e}{2m_p} \hbar$$

d.h. das Kernmagneton ist um das Massenverhältnis von Elektron zu Proton kleiner als das Bohrsche Magneton μ_B . Der Kern- g -Faktor lautet $g_I = \gamma \hbar / \mu_K$; damit gilt:

$$|\mu_I|_{\max} = G_I \mu_K I$$

- Hyperfeinstruktur: Für Kerne, die einen Kernspin haben (d.h. die Spins der Nukleonen addieren sich nicht zu Null), wechselwirkt dieser mit den Drehimpulsen der Elektronenhülle, es kommt zur Hyperfeinstrukturaufspaltung. Da das magnetische Moment des Kerns drei Größenordnungen kleiner als das der Elektronen ist, ist die Aufspaltung der Spektrallinien entsprechend kleiner.

21 Der Laser

- Arten der Photonenstreuung:

- *Rayleigh-Streuung*: Wenn die Energie eines Photons nicht ausreicht, um ein Atom aus dem Grundzustand anzuregen, kommt es zu elastischer Streuung; wenn die Wellenlänge groß im Vergleich zum Atomdurchmesser ist, kann man die Streuung mit dem klassischen Elektromagnetismus beschreiben und spricht von der Rayleigh-Streuung. Die Streuwahrscheinlichkeit wächst mit $1/\lambda^4$, darum ist der Himmel blau, weil das blaue Licht stärker als das rote Licht gestreut wird.
- *Raman-Streuung*: Ist die Energie eines Photons groß genug, um ein Atom in einen angeregten Zustand zu versetzen, kommt es zu inelastischer Streuung; die Energie des gestreuten Photons ist um die Anregungsenergie niedriger als die des einfallenden Photons.
- *Resonanzabsorption*: Ist die Energie des einfallenden Photons genau so groß wie die Anregungsenergie, wird das Photon vollständig absorbiert, und ist nach der Streuung nicht mehr vorhanden.
- *Photoeffekt*: Hier ist die Energie des einfallenden Photons groß genug, um das Elektron zu ionisieren; ebenso wie bei der Resonanzabsorption wird das Photon vollständig absorbiert, aber es ist anschließend ein Energieüberschuss vorhanden, welcher in die kinetische Energie des ionisierten Elektrons geht.
- *Comptoneffekt*: Hier ist die Energie des einfallenden Photons deutlich größer als die Ionisierungsenergie, d.h. man hat es mit einem quasi-freien Elektron zu tun, bei dem kein Atomkern als Stoßpartner für den Impulsübertrag zur Verfügung steht. Das Photon wird inelastisch gestreut, der Energieverlust geht in die kinetische Energie des Elektrons über.

Atome können nicht nur durch Photonen angeregt werden, sondern auch durch inelastische Streuung beliebiger anderer Teilchen. Bei der Emission ist es analog – die Anregungsenergie kann statt durch ein Photon auch durch kinetische Energie abgegeben werden.

- Arten der Photonenemission:

- Nachdem ein Atom angeregt ist, kann es durch *spontane Emission* in den Grundzustand zurückkehren, wobei das emittierte Photon die selbe Wellenlänge wie das bei der Resonanzabsorption absorbierte Photon hat – jedoch nicht die selbe Phase, denn die Emission erfolgt zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt.
- Wenn die Rückkehr aus einem höher angeregten Zustand in den Grundzustand über mehrere Zwischenschritte erfolgt, spricht man von *Fluoreszenz* – es werden mehrere Photonen ausgesandt, die andere Wellenlängen haben wie das zur Anregung verwendete Photon.
- Es gibt metastabile Zustände, bei denen die spontane Emission nicht bereits nach Nanosekunden, sondern nach Sekunden oder Minuten erfolgt; in diesem Fall spricht man von *Phosphoreszenz*.
- Wenn sich ein Atom im angeregten Zustand befindet und ein weiteres Photon empfängt, welches ebenfalls die Anregungsenergie besitzt, wird das Atom zur Emission eines Photons gebracht – man spricht von *stimulierter Emission*. Das emittierte Photon hat die selbe Wellenlänge, Richtung und Phase wie das einfallende Photon, welches dabei erhalten bleibt (danach sind also zwei gleiche Photonen vorhanden). Wenn ein ganzes System aus angeregten Atomen zur Emission stimuliert (z.B. ein Kristall), dann haben alle emittierten Photonen die selbe Wellenlänge, Richtung und Phase – das Licht ist kohärent.

- Laser: Akronym aus „light amplification by stimulated emission of radiation“

- Stimulierte Emission: Die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Photons ist gleich jener der stimulierten Emission. Da normalerweise die meisten Atome im Grundzustand sind, überwiegt die Absorption. Wenn man mit intensiver Strahlung die Atome anregt und wenn der angeregte Zustand hinreichend langlebig ist, schafft man es, dass mehr Atome im angeregten Zustand als im Grundzustand sind – man nennt dies *Besetzungsinversion*. Erreicht wird das durch das *optische Pumpen*; dabei werden die Atome in höher

angeregte Zustände versetzt, von denen aus sie durch spontane Emission oder durch inelastische Stöße (strahlungsloser Übergang) in den gewünschten angeregten Zustand geraten. Durch Spiegel an den Enden des Lasers durchqueren spontan emittierte Photonen das Material mehrfach und bringen es dabei zur stimulierten Emission – es kommt zur Ausbildung stehender Wellen zwischen den verspiegelten Enden, man spricht vom *Laser-Resonator*.

- Arten von Lasern: Rubin-Laser werden durch eine Blitzlampe angeregt und erzeugen Laserblitze mit einer Dauer von einigen Millisekunden. Bei Helium-Neon-Lasern kommt die Besetzungsinversion dadurch zustande, dass Helium-Atome durch eine elektrische Entladung angeregt werden; ihr angeregter Zustand ist geringfügig kleiner als der der Neon-Atome. Mit Hilfe kinetischer Energie können angeregte Helium-Atome die Neon-Atome via Stoßprozesse anregen, wobei unter diesem Anregungszustand beim Neon ein weiterer Zustand ist, der normalerweise unbesetzt ist, wodurch man hier unmittelbar zu einer Besetzungsinversion kommt. Durch stimulierte Emission findet der Übergang zwischen beiden Niveaus statt. He-Ne-Laser arbeiten kontinuierlich. Bei Farbstofflasern werden große Farbstoffmoleküle angeregt, die neben den elektronischen Niveaus viele Rotations- und Schwingungsniveaus besitzen, welche dicht beieinander liegen und damit ein quasi kontinuierliches Energiespektrum bieten. Durch Variation der Resonatorlänge kann man auswählen, welche Wellenlänge stimuliert werden soll – das macht diesen Lasertyp durchstimmbare.
- Besonderheiten von Laserlicht:
 - hohe Monochromasie: Es lassen sich Linienbreiten von 1 Hz erreichen, damit ergibt sich eine Kohärenzlänge von 300000 km; Licht aus normalen Lampen besteht dagegen aus Lichtwellenzügen, die gerade mal 1 m lang sind.
 - starke Bündelung: praktisch nur begrenzt durch Beugungseffekte am Austrittsfenster
 - kurze Impulse möglich: bis zu 10^{-13} s
 - hohe Leistung (speziell im Impulsbetrieb) in einem sehr engen Spektralbereich (10^{13} Watt)
- Laserkühlung: Wenn sich ein Atom auf eine Lichtquelle hin bewegt, sieht es dessen Wellenlänge Dopplerverschoben. Wenn nun die Wellenlänge von Laserlicht so bemessen ist, dass die Photonenenergie knapp unterhalb der Anregungsenergie des Atoms ist, dann kann das Atom angeregt werden, wenn die fehlende Energie aus der kinetischen Energie des Atoms genommen wird – das Atom wird abgebremst, d.h. gekühlt. Der selbe Energiebetrag wird zwar bei der Emission wieder abgegeben; allerdings funktioniert die Absorption nur in Bewegungsrichtung (d.h. die Energie reicht nur bei Bewegung in Richtung Laser, es kann also nur eine Abbremsung erfolgen, keine Beschleunigung), während die Emission statistisch verteilt in alle Raumrichtungen erfolgen kann, im Durchschnitt also die Geschwindigkeit nicht beeinflusst. Durchgeführt wird dieser Versuch in Ionenfallen, wo das Atom durch ein magnetisches und ein elektrisches Feld an seinem Platz gehalten wird. Auch für Versuche mit Antimaterie sind Ionenfallen notwendig, weil diese sich sonst mit dem Material der Gefäßwände zerstrahlen würde.