



Allgemeine Chemie I - Physikalische Chemie

Prof. Dr. Hans Jakob Wörner

Was ist physikalische Chemie?

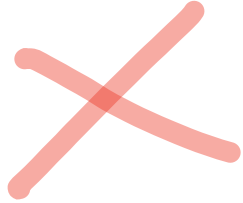
- Charakterisierung von Stoffen und Prozessen mit physikalischen Messmethoden
- Beschreibung chemischer Prozesse mit physikalisch-mathematischen Methoden
- Erforschung und Erarbeitung der theoretischen Grundlagen der Chemie

✕
wichtig

✕
mittel

✕
nicht (wenig)
Prüfungsrel.

Untergebiete der physikalischen Chemie



- Thermodynamik (PC I) : Beschreibung chemischer Gleichgewichte
- Kinetik (PC II) : Geschwindigkeit chemischer Reaktionen
- Quantenmechanik (PC III) : Struktur und Dynamik von Atomen/Molekülen
- Spektroskopie : Anwendung der Quantenmechanik
 - Magnetresonanz (PC IV)
 - Optische Spektroskopie (PC V)
- Theoretische Chemie

usw.

Inhalt dieser Vorlesung



- Einleitung
- Atomare Bausteine und Elementarteilchen
- Radioaktiver Zerfall und Kernreaktionen
- Einführung in die Quantentheorie und die Struktur der Atome
- Energiezustände von Atomen und Atomorbitale

Tabellen

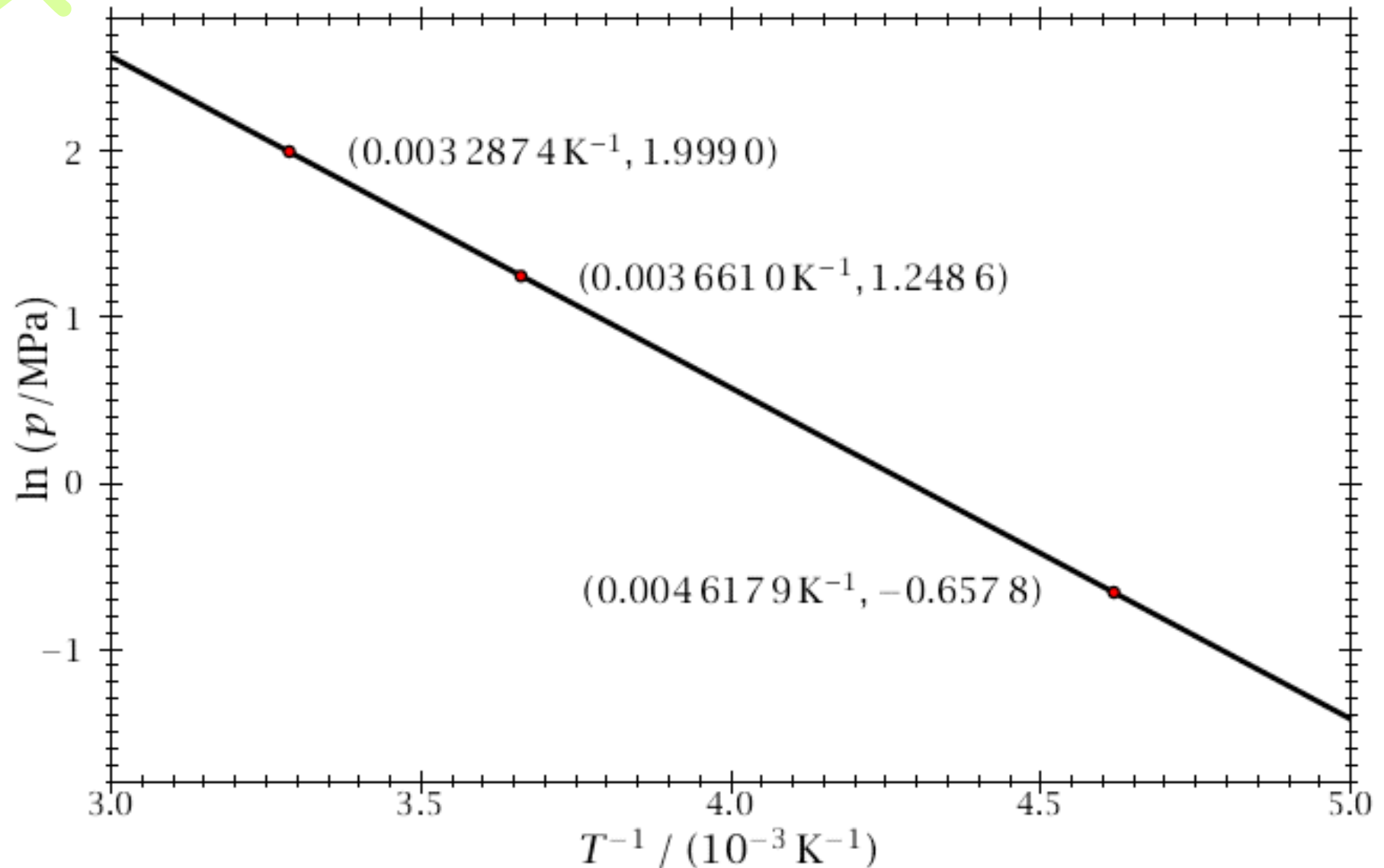


T/K	$10^3 \text{ K}/T$	p/MPa	$\ln(p/\text{MPa})$
216.55	4.6179	0.5180	-0.6578
273.15	3.6610	3.4853	1.2486
304.19	3.2874	7.3815	1.9990

Die Zahlenwerte und die entsprechenden Kolonnenüberschriften werden wie eine Gleichung gelesen. Zum Beispiel:

$$\begin{aligned}
 T/\text{K} = 273.15 & \Leftrightarrow T = 273.15 \text{ K} , \\
 10^3 \text{ K}/T = 4.6179 & \Leftrightarrow 1/T = 4.6179 \cdot 10^{-3} / \text{K} = 4.6179 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} .
 \end{aligned}$$

Graphische Darstellung



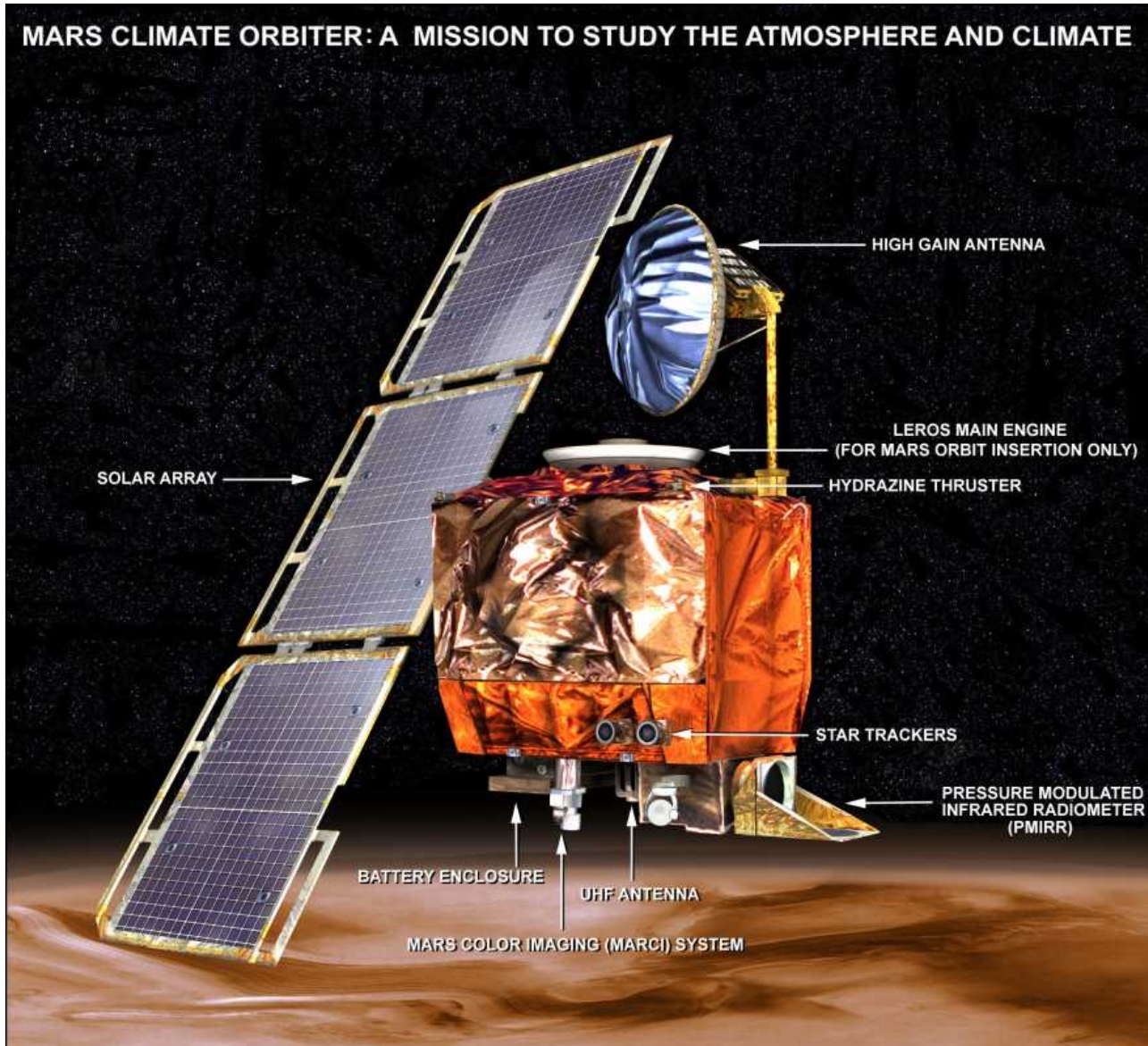
SI Einheiten



Tabelle 1.1.: Zusammenstellung der sieben SI-Basiseinheiten.

Physikalische Grösse	Name der SI-Einheit	Symbol der SI-Einheit
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Elektrische Stromstärke	Ampere	A
Thermodynamische Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol
Lichtstärke	Candela	cd

Verlust des “Mars Climate Orbiters” Oder: die Bedeutung von korrekten Einheiten



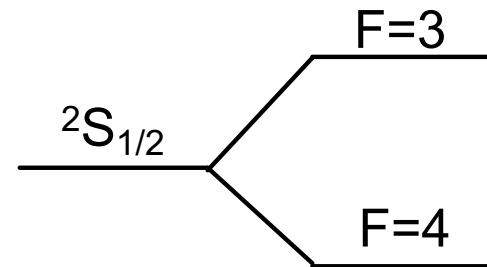
Die NASA verwendete N.s., der Hersteller des Orbiters (Lockheed-Martin) jedoch lbf.s.

SI Einheiten

• Sekunde (s)

Die Sekunde ist die Dauer von 9 192 631 770 Perioden der Strahlung, die dem Übergang zwischen zwei Hyperfein-Niveaus des Grundzustands des Cäsium-133-Atoms entspricht.

Cs-Grundzustand $[\text{Xe}]6s^1$





SI Einheiten

- **Meter (m)**

Der oder das Meter ist die Weglänge, die Licht im Vakuum innerhalb eines Zeitintervalls von $1/299\,792\,458$ einer Sekunde zurücklegt.

→ Die Lichtgeschwindigkeit beträgt exakt $299\,792\,458$ m/s

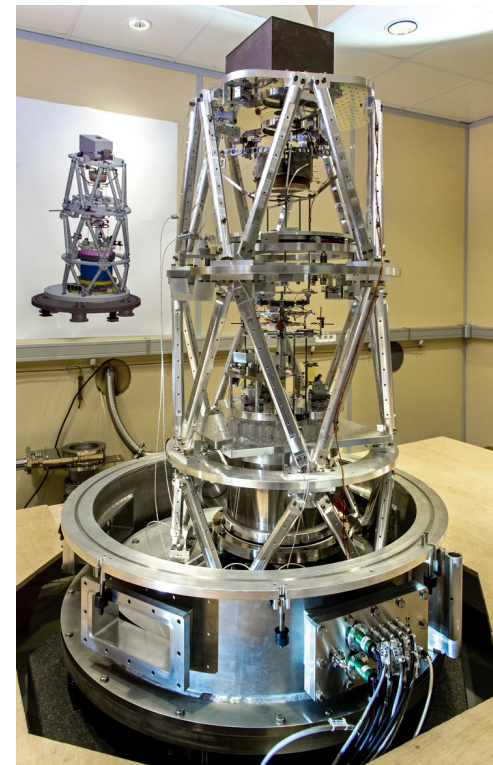


SI Einheiten

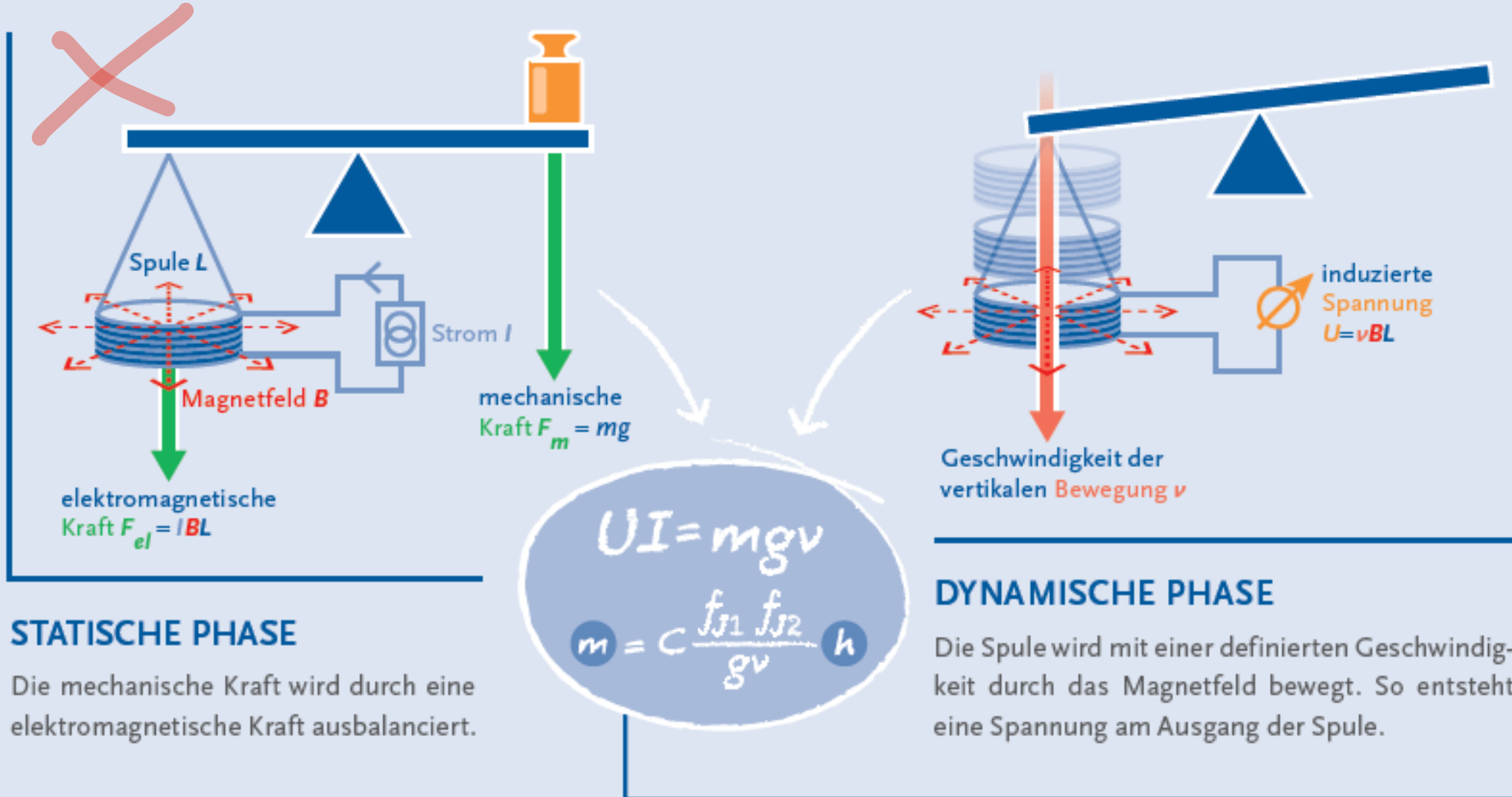
- Kilogramm (kg)

Das Kilogramm ist die Einheit der Masse; es ist über den Wert der Planckschen Konstante $h = 6.626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ ($\text{J} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$) und die Definitionen von Meter und Sekunde festgelegt.

→ Die Plancksche Konstante wird dadurch exakt festgelegt.



WATT-WAAGE: VERGLEICH VON MECHANISCHER MIT ELEKTRISCHER LEISTUNG



Die resultierenden Grössen (Strom, Spannung, Geschwindigkeit, Schwerkraft) erlauben es, **auf mathematischem Weg mechanische Leistung mit elektrischer Leistung zu vergleichen**. Mithilfe der Quantenphysik kann so ein Bezug zwischen der Planck-Konstante h und der Masse m hergestellt werden.



SI Einheiten

- **Ampere (A)**

Das Ampere ist über den Wert der Elementarladung $e = 1.602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ($\text{C} = \text{A s}$) und die Definition der Sekunde festgelegt.

→ Die Elementarladung wird dadurch exakt festgelegt.



SI Einheiten

- Kelvin (K)

Das Kelvin, Einheit der thermodynamischen Temperatur, ist über den Wert der Boltzmannkonstante $k = 1.380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ($\text{J} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$) und die Definitionen von Kilogramm, Meter und Sekunde festgelegt.

→ Die Boltzmann Konstante wird dadurch exakt festgelegt.



SI Einheiten

Alte Definition:

- Mol (mol)

Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das ebenso viele Elementareinheiten enthält wie Atome in 0.012 Kilogramm von Kohlenstoff-12 sind. Wenn das Mol benutzt wird, müssen die Elementareinheiten spezifiziert werden. Dies können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen und andere Teilchen oder spezifizierte Gruppen solcher Teilchen sein.

Neue Definition (seit 20.05.2019):

- Mol (mol)

Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das $6.022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ Elementareinheiten enthält. Dies können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen und andere Teilchen oder spezifizierte Gruppen solcher Teilchen sein.

→ Die Avogadro Konstante wird dadurch exakt festgelegt.

“Mise en pratique” der Einheit Mol



- Quasi-perfekte Kugel aus 99.9995% ^{28}Si
- Messung des Durchmessers: Laserinterferometrie
- Messung der Kristallstruktur: Röntgenkristallographie



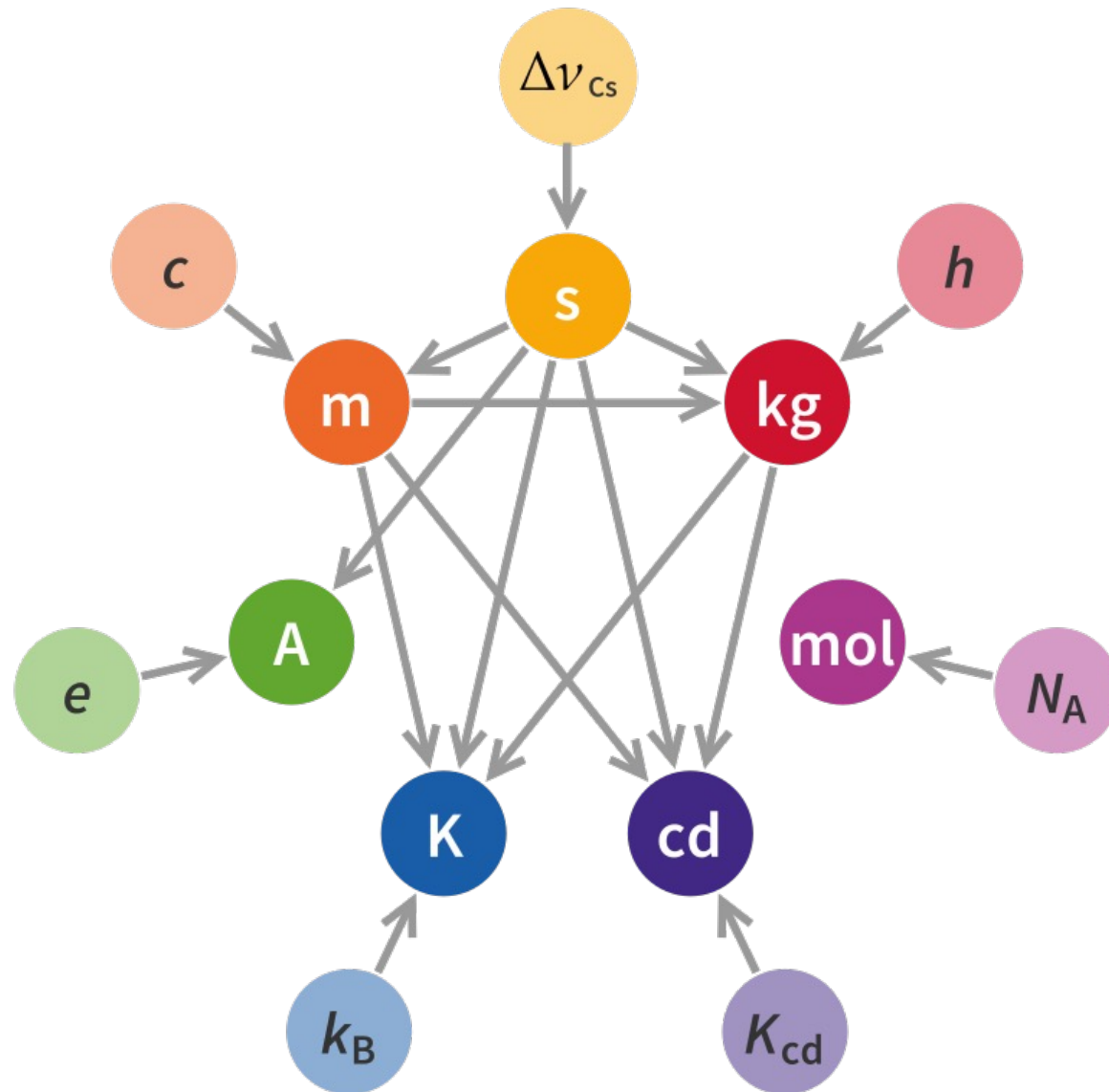
SI Einheiten

- **Candela (cd)**

Die Candela ist die Lichtstärke in einer gegebenen Richtung, die eine Lichtquelle mit monochromatischer Strahlung der Frequenz $540 \cdot 10^{12}$ Hertz emittiert und die eine Strahlungsintensität in dieser Richtung von $1/683$ Watt pro Steradian hat.



SI Einheiten





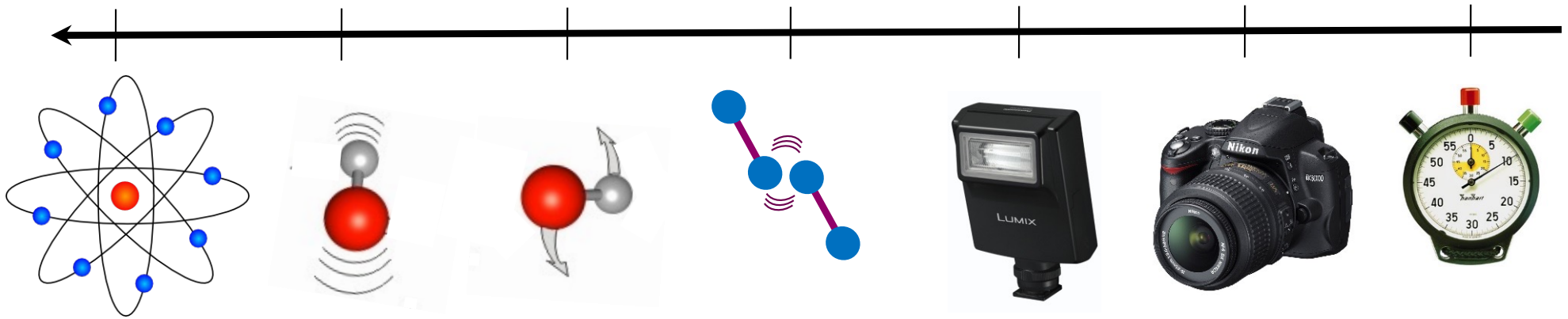
SI-Präfixe

Sollten sicher mitgebracht werden auf 7sf. oder so

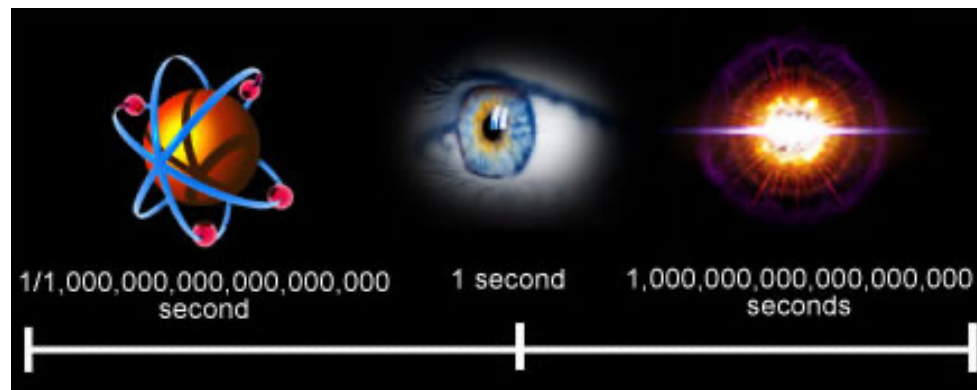
Teil	Präfix	Symbol	Vielfaches	Präfix	Symbol
10^{-1}	Dezi	d	10	Deka	da
10^{-2}	Zenti	c	10^2	Hekto	h
10^{-3}	Milli	m	10^3	Kilo	k
10^{-6}	Mikro	μ	10^6	Mega	M
10^{-9}	Nano	n	10^9	Giga	G
10^{-12}	Pico	p	10^{12}	Tera	T
10^{-15}	Femto	f	10^{15}	Peta	P
10^{-18}	Atto	a	10^{18}	Exa	E
10^{-21}	Zepto	z	10^{21}	Zetta	Z
10^{-24}	Yocto	y	10^{24}	Yotta	Y

Beispiel für die Verwendung von Präfixen: Zeitskalen

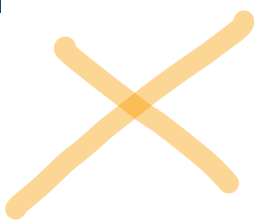
1 Attosek. (as) 10^{-18} s 1 Femtosek. (fs) 10^{-15} s 1 Picosek. (ps) 10^{-12} s 1 Nanosek. (ns) 10^{-9} s 1 Mikrosek. (μ s) 10^{-6} s 1 Millisek. (ms) 10^{-3} s 1 Sekunde (s) 10^0 s



Zeitskala der
Elektronenbewegung
 $\sim 10^{-18}$ s



Alter des Universums
 $\sim 10^{18}$ s



Rechnen mit Einheiten

Beispiel 1-3: Umrechnung in SI-Einheiten

Der Wert der universellen Gaskonstante beträgt:

$$\begin{aligned} R &= 82.057\,338 \text{ atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 82.057\,338 \cdot (101\,325 \text{ Pa}) \cdot (10^{-6} \text{ m}^3) \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 82.057\,338 \cdot 101\,325 \cdot 10^{-6} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 8.314\,459\,8 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 8.314\,459\,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} . \end{aligned}$$

Die letzte Umformung folgt aus der Definition des Pascals und des Joules aus den SI-Basiseinheiten: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$.



Rechnen mit Einheiten

Beispiel 1-4: Potenzen von Einheitensymbolen mit SI-Präfixen

$$\begin{aligned}6 \text{ cm}^3 &= 6 \cdot (0.01 \text{ m})^3 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \\1.7 \text{ } \mu\text{s}^{-1} &= 1.7 \cdot (10^{-6} \text{ s})^{-1} = 1.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \\1 \text{ V/cm} &= \frac{1 \text{ V}}{0.01 \text{ m}} = 100 \text{ V/m}\end{aligned}\tag{1.5}$$

$$5.2 \text{ mmol/dm}^3 = 5.2 \cdot \frac{10^{-3} \text{ mol}}{(10^{-1} \text{ m})^3} = 5.2 \text{ mol/m}^3\tag{1.6}$$

Obwohl sowohl die Schreibweise mit Bruchstrichen (wie beispielsweise in den Gleichungen (1.5) und (1.6)) als auch diejenige mit Potenzen zugelassen ist, ist Letztere vorzuziehen:

$$\begin{aligned}1 \text{ V cm}^{-1} &= 100 \text{ V m}^{-1} , \\1 \text{ mmol dm}^{-3} &= 1 \text{ mol m}^{-3} .\end{aligned}$$

Definitionen: Mischungen, reine Stoffe, Elemente, Verbindungen, Moleküle, Atome

Mischungen (Gemische)

Mischung (Gemisch) ist die Bezeichnung für Aggregate aus zwei oder mehr chemisch verschiedenen Substanzen. Mischungen lassen sich durch physikalische Trennverfahren (Destillation, Filtration, Zentrifugieren, ...) in ihre Komponenten zerlegen.

Reiner Stoff

Ein reiner Stoff kann durch physikalische Trennmethoden nicht in unterschiedliche Komponenten aufgetrennt werden. Beispiele für reine Stoffe sind Ethanol, Stickstoff, Gold oder Natriumchlorid.

Chemisches Element

Unter einem chemischen Element versteht man einen mit chemischen Mitteln nicht auftrennbaren Stoff, der zu chemischen Verbindungen zusammentreten und aus diesen durch chemische Operationen wieder isoliert werden kann. Kupfer, Argon, Wasserstoff oder Quecksilber sind Beispiele für Elemente.

Chemische Verbindung

Als chemische Verbindung bezeichnet man homogene reine Stoffe, deren kleinste Einheiten aus mindestens zwei unterschiedlichen Atomsorten zusammengesetzt sind. Beispiele dafür sind etwa Ethanol, Wasser, Kohlendioxid oder Natriumchlorid.

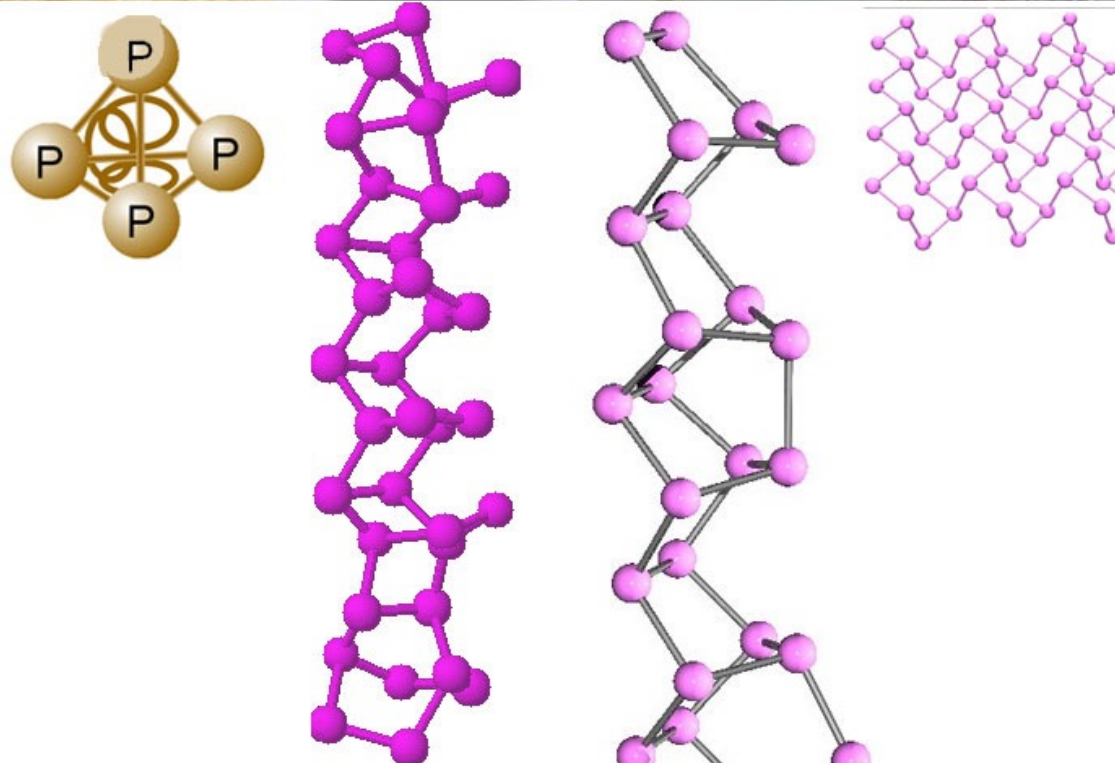
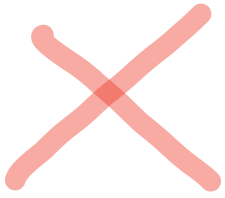
Molekül

Als Molekül bezeichnet man einen abgeschlossenen und in Grösse, Zusammensetzung und Anordnung klar definierten Atomverbund aus mehreren Atomen.

Atom

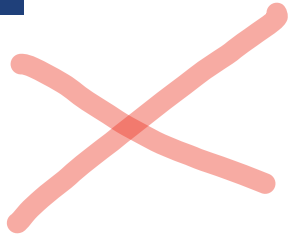
Atome bilden die Grundbausteine der Materie. Obwohl auch sie weiter strukturiert sind und aus einer Elektronenhülle und einem Atomkern bestehen, sind Atome durch chemische Prozesse nicht weiter zerlegbar (wenn man von Verschiebungen von Valenzelektronen absieht).

Allotrope des Phosphors



Allotrope des Kohlenstoffs





2. Atomare Bausteine und Elementarteilchen

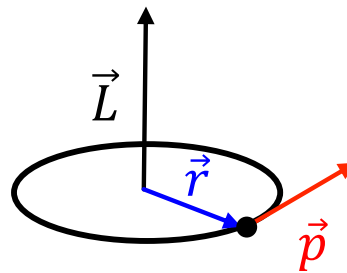
2.1. Phänomenologische Beschreibung des Spins

In der klassischen Physik ist der Drehimpuls $\vec{L}$ durch ein Vektorproduktⁱ zwischen dem Ortsvektor $\vec{r}$ und dem Impulsvektor $\vec{p} = m\vec{v}$ ($\vec{v}$ entspricht dem Geschwindigkeitsvektor) definiert:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times (m\vec{v}) . \quad (2.1)$$

Der Betrag $|\vec{L}|$ des Drehimpulsvektors $\vec{L}$ beträgt

$$|\vec{L}| = |\vec{r}| |\vec{p}| \sin \alpha = |\vec{r}| m |\vec{v}| \sin \alpha ,$$



- 
- Klassische Physik: Punktteilchen haben keinen Eigendrehimpuls
→ Der Spin ist eine rein quantenmechanische Erscheinung.
 - Spin wird durch 2 Quantenzahlen beschrieben:
 - Spindrehimpulsquantenzahl s (ganzzahlig oder halbganzzahlig)
 - Magnetische Spindrehimpulsquantenzahl m_s
nimmt Werte von $-s$ bis $+s$ in Schritten von 1 an
 - Für Elektronen, Protonen und Neutronen beträgt $s=1/2$
 - Analog zu Elementarteilchen besitzen auch Atomkerne einen Spin
 - Kernspindrehimpulsquantenzahl I
 - Magnetische Kernspindrehimpulsquantenzahl m_I

Beispiel 2-1: Spindrehimpulsquantenzahlen und magnetische Drehimpulsquantenzahlen für verschiedene Elementarteilchen und Atomkerne

I	mögliche Werte für m_I	Beispiele für stabile Atomkerne
0	0	^4He , ^{12}C , ^{16}O , ^{18}O
$1/2$	$-1/2$ $1/2$	^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P
1	-1 0 1	^6Li , ^{14}N , ^2H
$3/2$	$-3/2$ $-1/2$ $1/2$ $3/2$	^7Li , ^9Be , ^{11}B , ^{23}Na , ^{35}Cl , ^{37}Cl
2	-2 -1 0 1 2	

Die physikalische Bedeutung von s und I liegt im Betrag, das heisst in der Länge, des Spindrehimpulsvektors $\vec{s}$ (für Elementarteilchen) respektive des Kernspindrehimpulsvektors $\vec{I}$ (für Atomkerne). Diese betragen

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad (\text{mit } s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots), \quad (2.2)$$

$$|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (\text{mit } I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots), \quad (2.3)$$

wobei $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\,571\,800(13) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ das Plancksche Wirkungsquantum und h die Planck-Konstante ist.

m_s und m_I charakterisieren die Projektion des Spindrehimpulsvektors $\vec{s}$ respektive des Kernspindrehimpulsvektors $\vec{I}$ auf eine ausgezeichnete Achse (zum Beispiel die z -Achse) des Koordinatensystems und damit die z -Komponente des entsprechenden Drehimpulsvektors, welche den Wert $\hbar m_s$ respektive $\hbar m_I$ besitzt. Es gilt also:

$$s_z = \hbar m_s \quad (\text{mit } m_s = -s, -s+1, -s+2, \dots, s), \quad (2.4)$$

$$I_z = \hbar m_I \quad (\text{mit } m_I = -I, -I+1, -I+2, \dots, I). \quad (2.5)$$

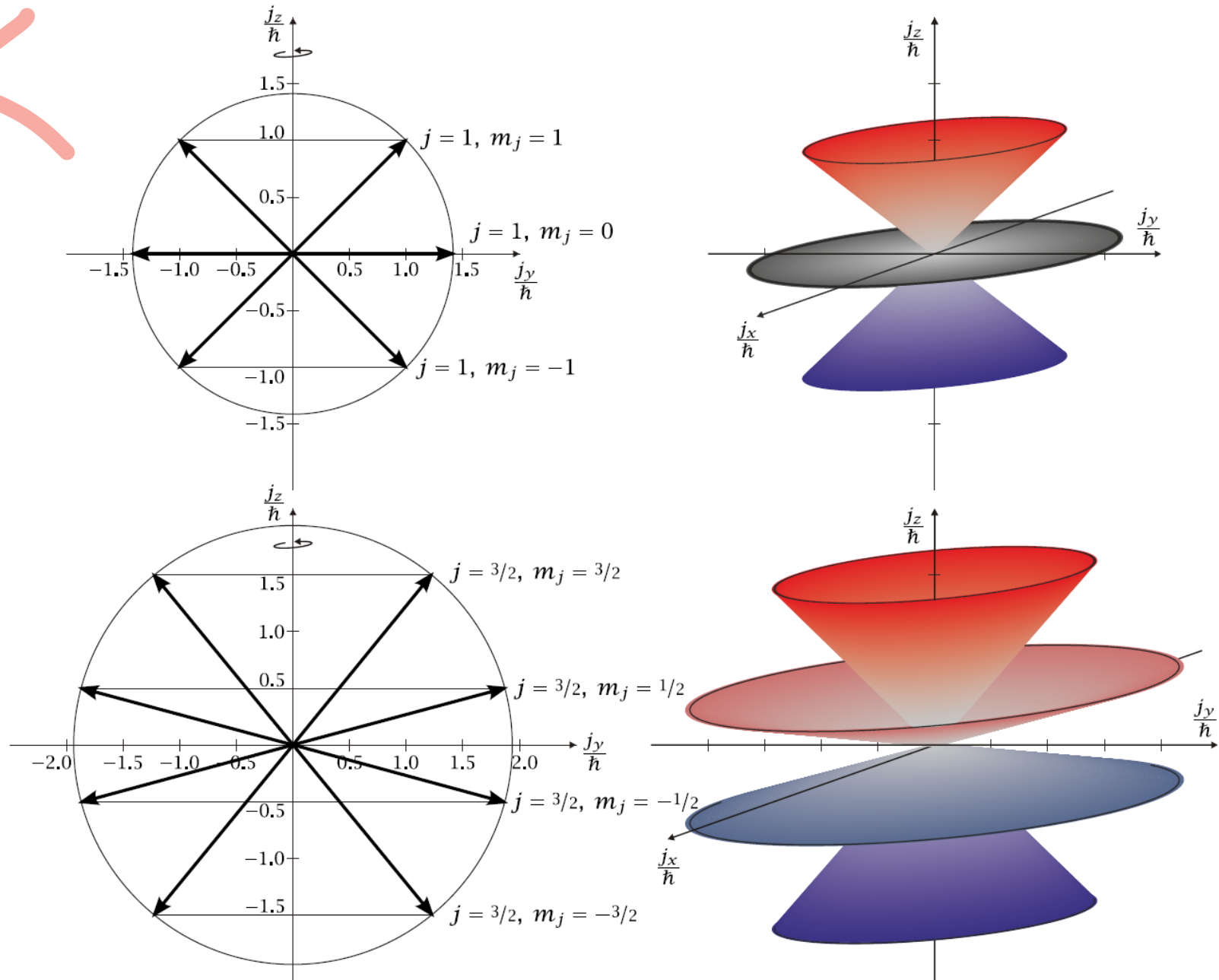


Abbildung 2.1.: Mögliche Orientierungen von Drehimpulsvektoren in der Quantenmechanik für $j = 1$ (oben) und $j = 3/2$ (unten).

Beispiel 2-2: Orientierung von Drehimpulsvektoren in der Quantenmechanik

Ist $\vec{j}$ ein allgemeiner quantenmechanischer Drehimpulsvektor (beispielsweise ein Spindrehimpulsvektor $\vec{s}$ oder ein Kernspindrehimpulsvektor $\vec{I}$), gilt analog wie in den Gleichungen (2.2) bis (2.5):

$$|\vec{j}| = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (\text{mit } j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots), \quad (2.6)$$

$$j_z = \hbar m_j \quad (\text{mit } m_j = -j, -j+1, -j+2, \dots, j). \quad (2.7)$$

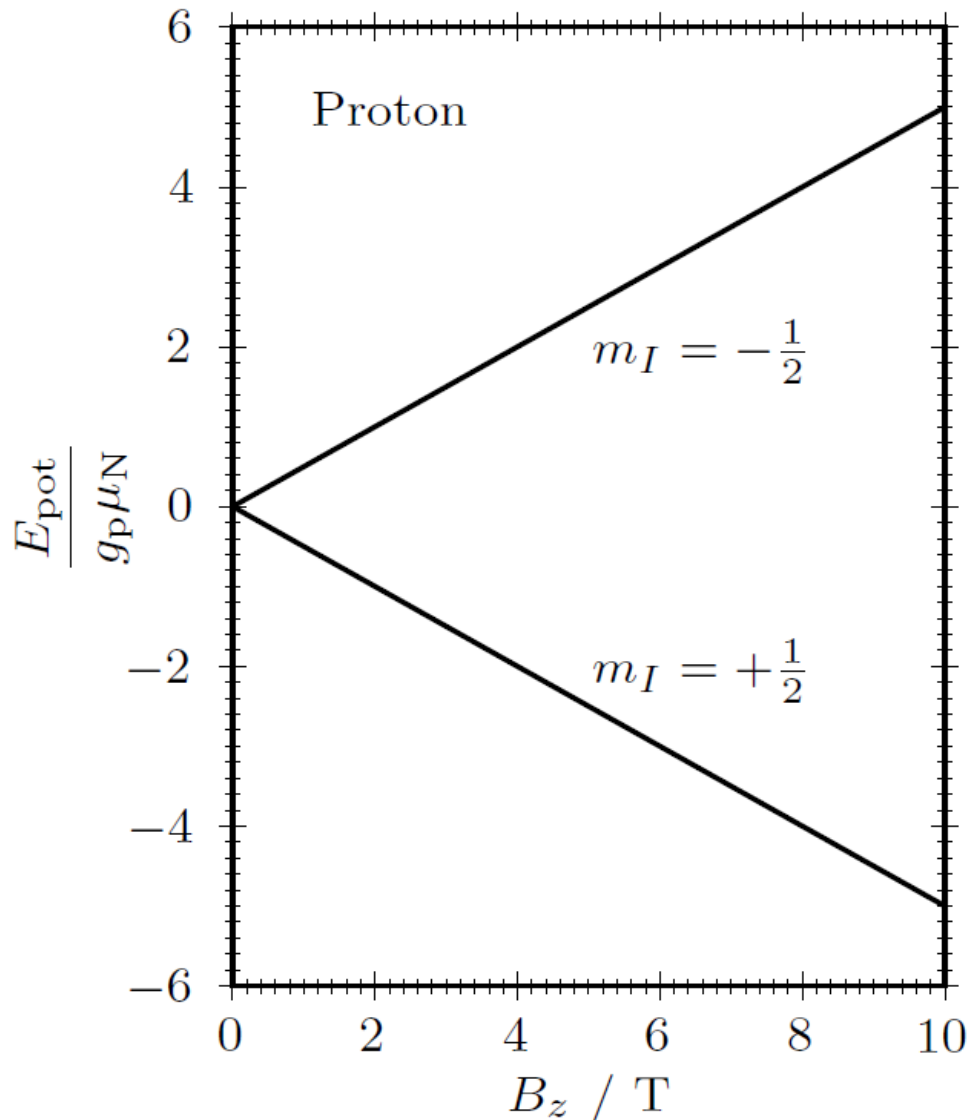
Da es in der Quantenmechanik nicht möglich ist, neben der Länge $|\vec{j}|$ und der z -Komponente j_z eines Drehimpulsvektors $\vec{j}$ weitere Komponenten (j_x, j_y) gleichzeitig exakt zu bestimmen, kann der Drehimpulsvektor $\vec{j}$ niemals exakt parallel zur z -Achse des Koordinatensystems stehen. In einem solchen Fall wären nämlich die x - und die y -Komponenten genau null und somit exakt bestimmt. Die einzige Aussage, die über die x - und y -Komponenten gemacht werden kann, ist, dass diese zusammen eine Kreisbahn bilden, da

$$j_x^2 + j_y^2 = |\vec{j}|^2 - j_z^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m_j^2] \quad (2.8)$$

gelten muss, wobei die rechte Seite von Gleichung (2.8) für gegebene Werte der Quantenzahlen j und m_j konstant ist und somit eine Kreisbahn mit Radius $\hbar \sqrt{j(j+1) - m_j^2}$ beschreibt.

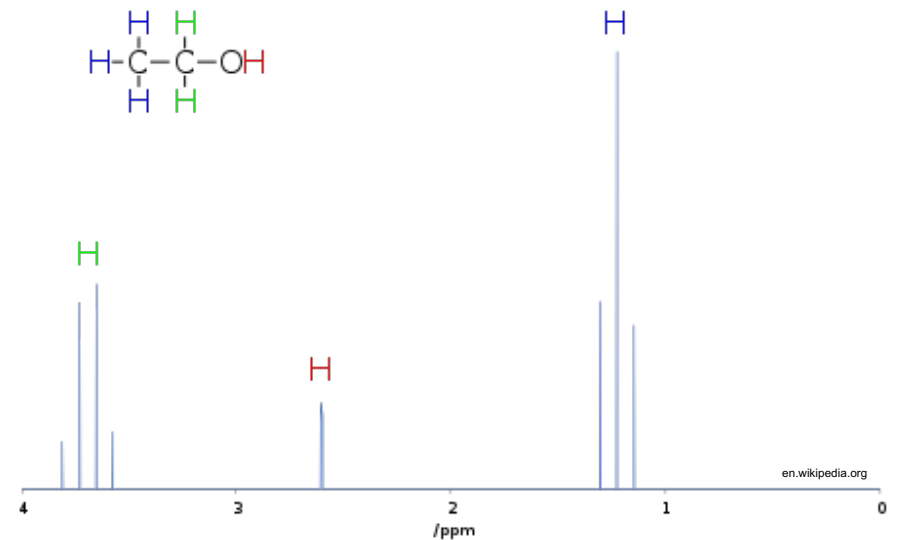
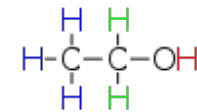
Kernspins in einem Magnetfeld

$$E_{\text{pot}} = \mp \frac{1}{2} g_p \mu_N B_z$$



Anwendung: NMR-Spektroskopie

Ethanol

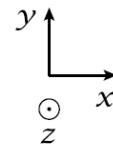
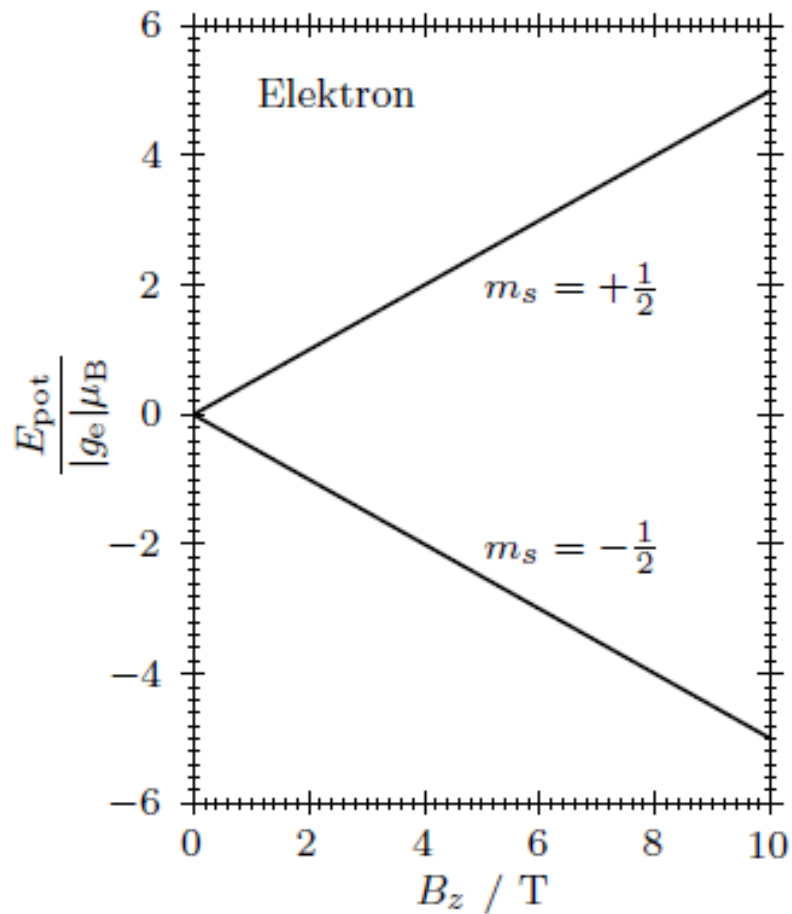


MRI

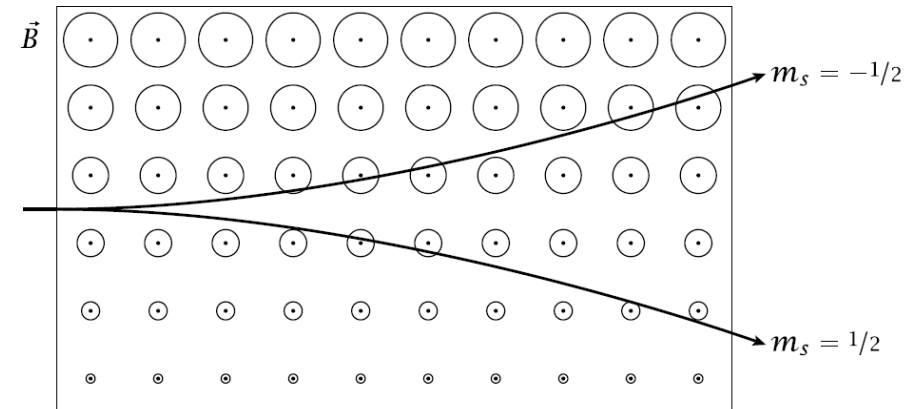


Elektronenspin in einem Magnetfeld

$$E_{\text{pot}} = \mp \frac{1}{2} g_e \mu_B B_z$$



$\vec{v}_0$
H-Strahl
 $m_s = \pm 1/2$



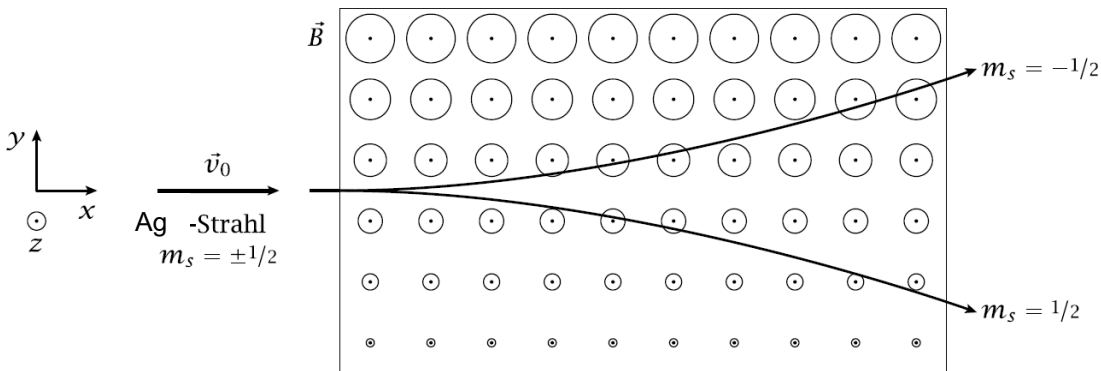
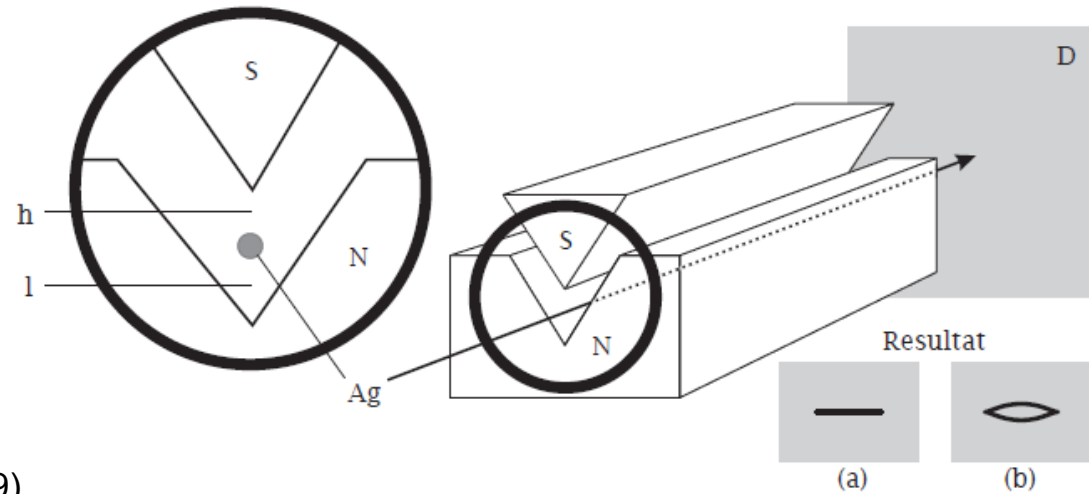
Erster Nachweis des Spins: das Stern-Gerlach Experiment (1922)



Otto Stern (1888-1969)

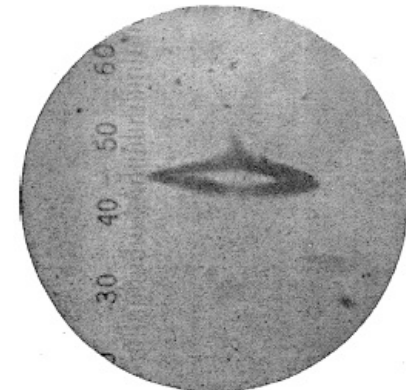
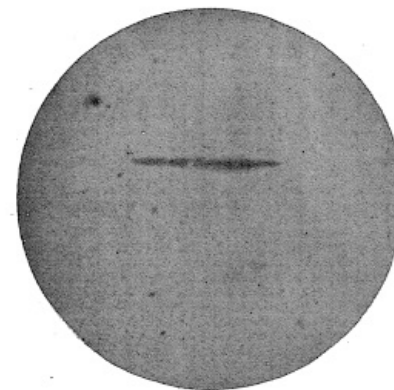


Walther Gerlach (1889-1979)



(a) ohne Magnetfeld

(b) mit Magnetfeld



2.2. Das Elektron

Das Elektron besitzt die folgenden Eigenschaften:

Ruhemasse:	$m_e = 9.109\,383\,701\,5(28) \cdot 10^{-31} \text{ kg},$
Ladung:	$q_e = -e = -1.602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C},$
Spin:	$s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}.$

Es wurde 1897 durch Sir Joseph John Thomson (1856–1940) bei der Untersuchung von Kathodenstrahlen entdeckt [Thomson (1897), Falconer (1997)]. Der apparative Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt.

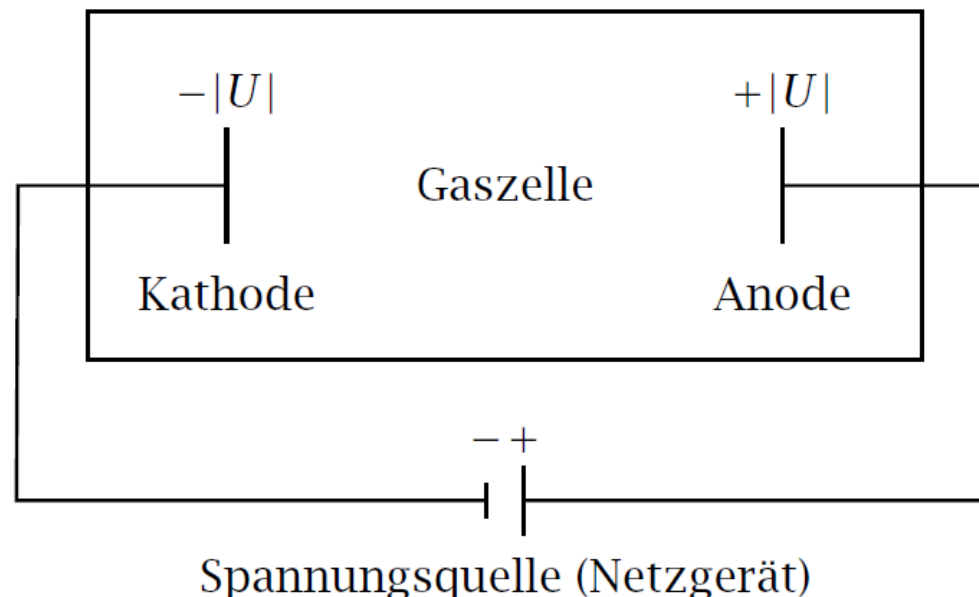


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus zur Untersuchung von Kathodenstrahlen.

Experiment 1

In diesem Experiment misst man die Ablenkung der Kathodenstrahlen durch ein homogenes elektrisches Feld

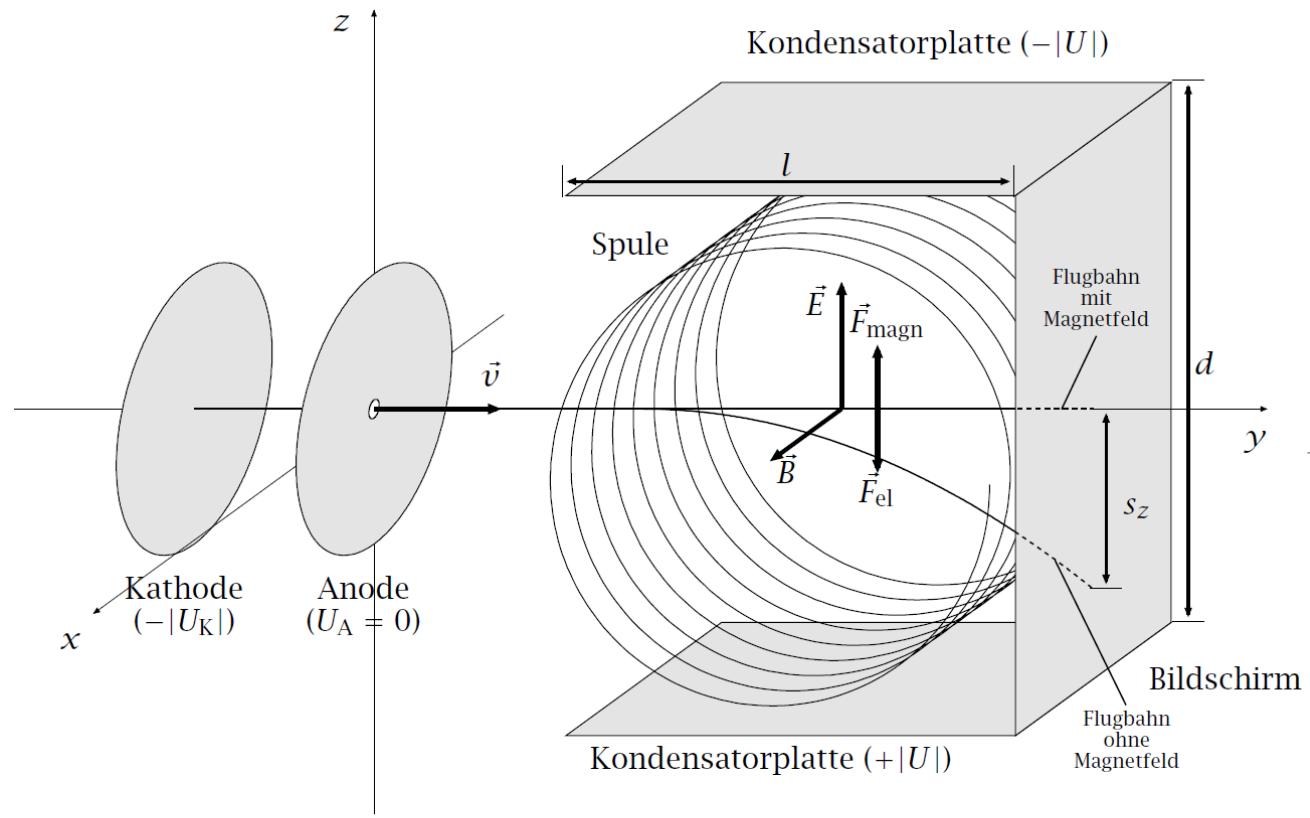
entlang der z-Achse und ein magnetisches Feld

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} \quad E_z = \frac{2|U|}{d}$$

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Für B_x gilt

$$|B_x| = \frac{\mu_0 N I}{\sqrt{l_S^2 + d_S^2}}$$



$$\vec{F}_{el} = q\vec{E} = -e \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -eE_z \end{pmatrix}$$

$$\vec{F}_{magn} = q\vec{v} \times \vec{B} = -e \begin{pmatrix} 0 \\ v_y \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} B_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ ev_y B_x \end{pmatrix}$$

Keine Ablenkung erfordert:

$$\vec{F}_{el} + \vec{F}_{magn} = \vec{0}$$
$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -eE_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ ev_y B_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow -eE_z + ev_y B_x = 0 \Leftrightarrow v_y = \frac{E_z}{B_x}$$

Abbildung 2.3.: Apparativer Aufbau zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{q_e}{m_e}$ zwischen Ladung und Masse von Elektronen.

Experiment 2

In diesem Experiment wird kein Magnetfeld angelegt. Es dient zur Messung der Ablenkung der Elektronen im Kathodenstrahl durch das elektrische Feld. Daraus kann anschliessend mit dem Ergebnis aus Experiment 1 das gesuchte Verhältnis $\frac{q_e}{m_e}$ zwischen der Ladung und der Masse eines Elektrons bestimmt werden.

$$\vec{F} = m\vec{a}$$

$$\Rightarrow \vec{a} = \frac{\vec{F}_{\text{el}}}{m_e} \stackrel{(2.9)}{=} -\frac{e}{m_e} \vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{eE_z}{m_e} \end{pmatrix}$$

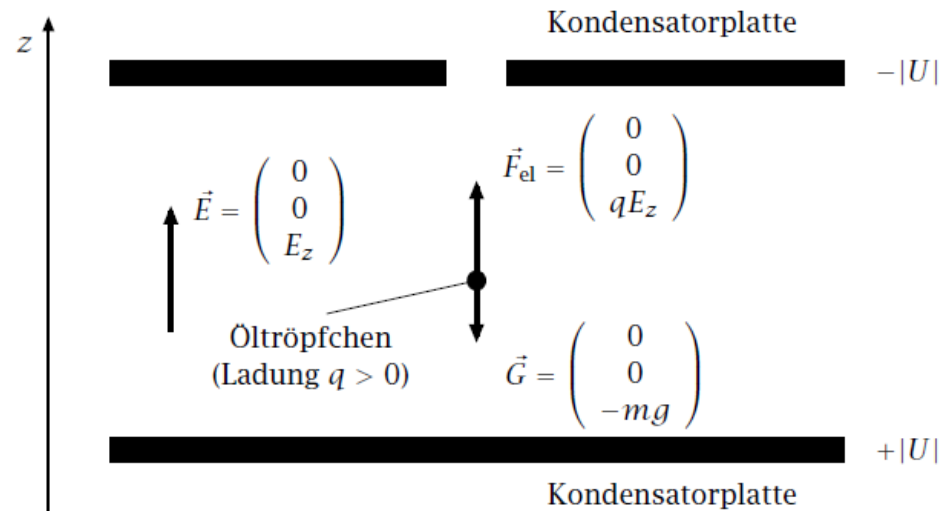
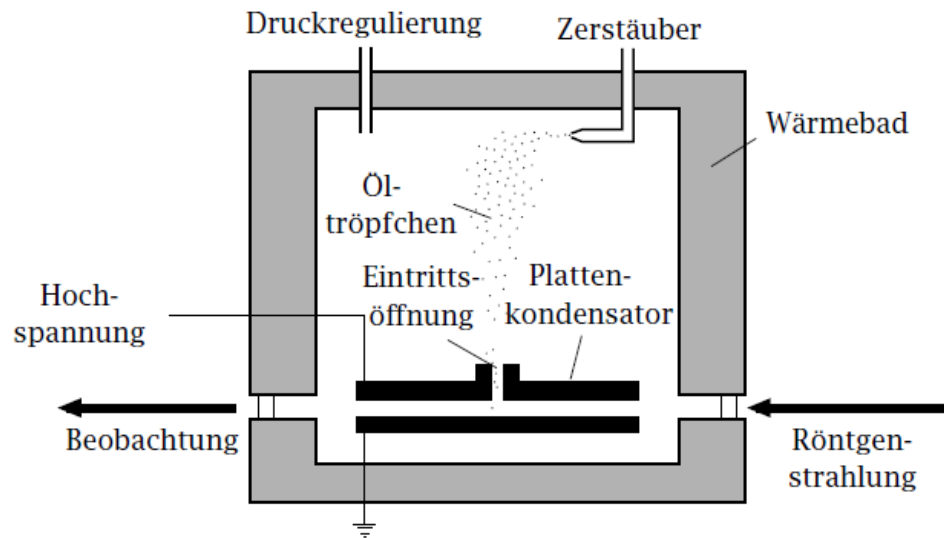
$$\Rightarrow a_z = -\frac{eE_z}{m_e}.$$

$$l = v_y t$$

$$s_z = \frac{1}{2} a_z t^2 \stackrel{(2.11)}{=} -\frac{eE_z}{2m_e} t^2 \quad s_z = -\frac{eE_z l^2}{2m_e v_y^2} \quad \frac{q_e}{m_e} = \frac{-e}{m_e} \stackrel{(2.14)}{=} \frac{2v_y^2 s_z}{E_z l^2} \stackrel{(2.10)}{=} \frac{2E_z s_z}{B_x^2 l^2}$$

$$\frac{q_e}{m_e} = -1.758\,820\,010\,76(53) \cdot 10^{11} \text{ C kg}^{-1}$$

Experiment von Millikan [Millikan (1913)]



Bedingung für Schwebezustand der Tröpfchen:

$$\vec{F}_{\text{el}} = -\vec{G}$$

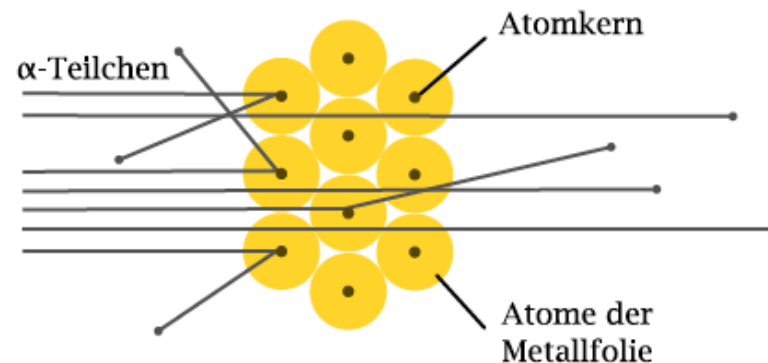
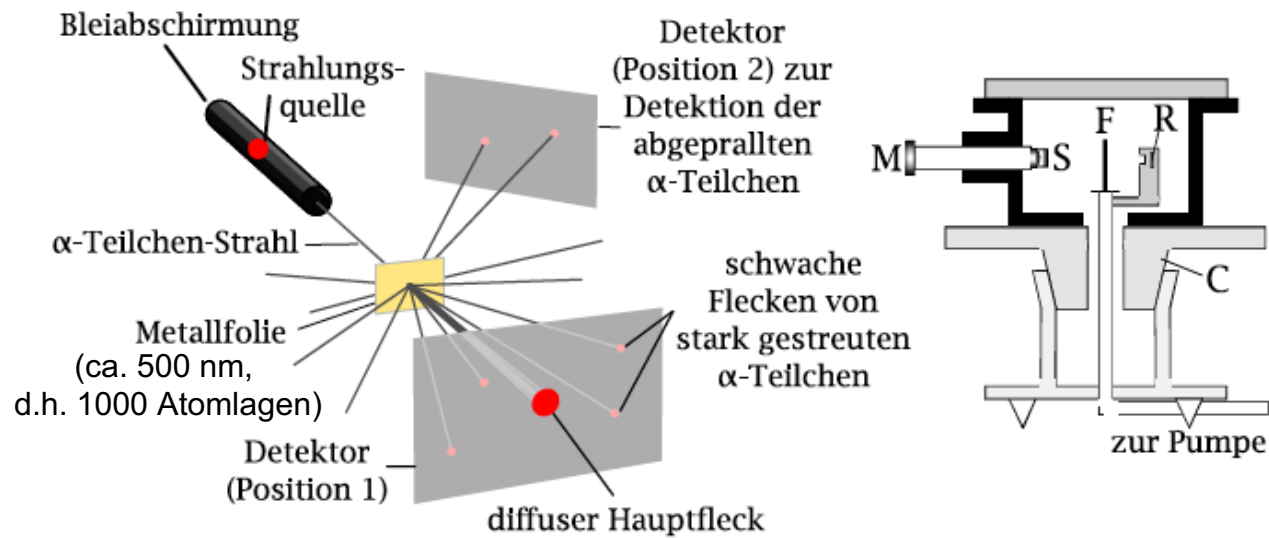
$$qE_z = mg \quad \Leftrightarrow \quad q = \frac{mg}{E_z}$$

Bestimmung der Sink- und Steiggeschwindigkeiten zeigte:

Die Ladung der Öltröpfchen ist immer ein Vielfaches der Elementarladung e

2.3. Das Proton und das Neutron

Das Rutherford Experiment



Folgerungen

Aus diesem experimentellen Befund und aus einer quantitativen Analyse der Winkelverteilung der α -Teilchen ergeben sich die folgenden Folgerungen:

- Verglichen mit dem Abstand zweier Atome ist der grösste Teil der Atommasse an einem winzigen Ort konzentriert. Dieser Ort wird als **Atomkern** bezeichnet. Sein Radius ist kleiner als 10^{-14} m.
- Die α -Teilchen werden von den Atomkernen elektrostatisch abgestossen. Der Atomkern ist also positiv geladen und die Kernladung eines Atoms mit Z Elektronen beträgt Ze , also ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung e .
- Die Elektronen bilden eine lockere Hülle um den Atomkern. Der Radius dieser **Elektronenhülle** liegt im Bereich von 10^{-10} m.



Teilchen	$\frac{q}{e}$	$\frac{q}{m} / \frac{e}{m_{\text{H}^+}}$	$\frac{m}{m_{\text{H}^+}}$	Z	Anzahl Protonen	Anzahl Neutronen
H^+	{	1	1.00	1	1	0
		1	~ 0.50	~ 2	1	1
He^{2+}		2	~ 0.50	~ 4	2	2
O^{8+}	{	8	~ 0.50	~ 16	8	8
		8	~ 0.47	~ 17	8	9
		8	~ 0.44	~ 18	8	10

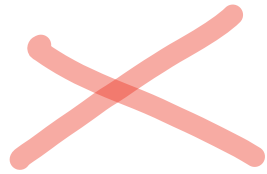
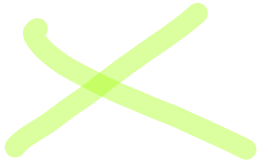


Tabelle 2.1.: Zusammenstellung einiger Eigenschaften von Protonen und Neutronen.

	Proton	Neutron
Ruhemasse	$m_p = 1.672\,621\,923\,69(51) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$m_n = 1.674\,927\,498\,04(95) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Ladung	$q_p = e = 1.602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$q_n = 0$
Spin	$s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$	$s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$

Zusammensetzung von Atomkernen



Atomkerne bestehen aus Proton und Neutronen (sog. Nukleonen)

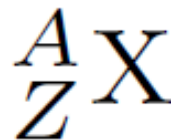
Ordnungszahl Z gibt die Anzahl der Protonen an

Massenzahl A gibt die Anzahl der Nukleonen an

$A - Z$ ist die Anzahl der Neutronen.

Atome mit gleicher Ordnungszahl aber unterschiedlicher Massenzahl werden als **Isotope** bezeichnet.

Nomenklatur:



Beispiel 2-4: Natürlich vorkommende Krypton-Isotope

Atom	Anzahl			
	Protonen Z	Elektronen Z	Nukleonen A	Neutronen $A - Z$
${}^{78}_{36}\text{Kr}$	36	36	78	42
${}^{80}_{36}\text{Kr}$	36	36	80	44
${}^{82}_{36}\text{Kr}$	36	36	82	46
${}^{83}_{36}\text{Kr}$	36	36	83	47
${}^{84}_{36}\text{Kr}$	36	36	84	48
${}^{86}_{36}\text{Kr}$	36	36	86	50

2.4. Der Massendefekt

Die Masse eines Atoms ist stets kleiner als die Summe der Massen der Elementarteilchen (Protonen, Neutronen, Elektronen) aus denen es aufgebaut ist. Diese Abweichung nennt man **Massendefekt** Δm . Für ein Atom ${}^A_Z\text{X}$ kann der Massendefekt gemäss

$$\Delta m_{A_X} = Z(m_p + m_e) + \underbrace{(A - Z)}_{\substack{\text{Anzahl} \\ \text{Neutronen}}} m_n - m_{A_X} \quad (2.16)$$

berechnet werden. Die Ordnungszahl Z entspricht dabei gerade der Anzahl Protonen und Elektronen.

Ursache für den Massendefekt

Um ein Atom in seine Elementarteilchen zu zerlegen, muss Energie aufgewendet werden. Umgekehrt wird bei der Bildung von Atomen aus seinen ungebundenen Bestandteilen (Protonen, Neutronen, Elektronen) Energie freigesetzt. Diesen Energiebetrag bezeichnet man als **Bindungsenergie**. Dieser freigesetzte Energiebetrag ist verantwortlich für den Massendefekt, denn gemäss der von Albert Einstein (1879–1955) gefundenen Beziehung

$$E = mc_0^2 \quad (2.17)$$

besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Energie E und der Masse m eines Körpers, wobei die Proportionalitätskonstante dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (c_0) entspricht. Deshalb resultiert aufgrund der bei der Bildung eines Atoms aus den ungebundenen Elementarteilchen freigesetzten Bindungsenergie E_b ein Massendefekt von

$$\Delta m = \frac{|E_b|}{c_0^2}. \quad (2.18)$$

Beispiel 2-5: Massendefekt eines ${}^4\text{He}$ -Atoms

Die Masse des ${}^4\text{He}$ -Atoms beträgt $m_{{}^4\text{He}} = 4.002\,603\,254\,13(6)$ u. Somit beträgt der Massendefekt gemäss Gleichung (2.16)

$$\Delta m_{{}^4\text{He}} = 2(m_p + m_e) + 2m_n - m_{{}^4\text{He}} = 0.030\,376\,671\,21 \text{ u}.$$

Dies entspricht einer Bindungsenergie von

$$\begin{aligned} |E_b| &= \Delta m_{{}^4\text{He}} c_0^2 \\ &= 1.660\,539\,040 \cdot 10^{-27} \text{ kg u}^{-1} \cdot 0.030\,376\,671\,21 \text{ u} \left(2.997\,924\,58 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \right)^2 \\ &= 4.533\,469\,276 \cdot 10^{-12} \text{ J} = 28.295\,689\,86 \text{ MeV} . \end{aligned}$$

Anmerkung zu den verwendeten Einheiten

Aus praktischen Gründen werden Messgrössen auf atomarer und molekularer Ebene vielfach nicht in SI-Einheiten angegeben. Dadurch lassen sich die häufig sehr kleinen Zehnerpotenzen vermeiden.

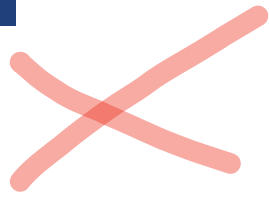
Die (vereinheitlichte) atomare Masseneinheit u ist definiert als der zwölfte Teil der Masse des Atoms $^{12}_6\text{C}$:

$$1\,u = \frac{1}{12} m_{^{12}_6\text{C}}.$$

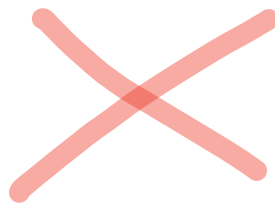
Das Elektronenvolt eV entspricht der Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Spannungsdifferenz von exakt $1\,\text{V}$ aufnimmt:

$$1\,\text{eV} = |q_e| \cdot 1\,\text{V} = e \cdot 1\,\text{V}.$$

Wichtig zu beachten ist, dass physikalische Grössen, die nicht in SI-Einheiten angegeben sind, normalerweise nicht direkt in Formeln eingesetzt, sondern zuerst umgerechnet werden sollten. In Anhang E.3 sind einige Umrechnungsfaktoren zusammengestellt.



Atom	m/u^i	$\Delta m/\text{u}^{ii}$	$ E_{\text{b,E}} /\text{eV}$	$\Delta m_{\text{E}}/\text{u}$	$\frac{\Delta m_{\text{E}}}{\Delta m}$
^1H	1.007 825 0	$1.465 \cdot 10^{-8}$	13.59844	$1.4599 \cdot 10^{-8}$	100 %
^4He	4.002 603 3	0.030 376 7	79.00515	$8.4816 \cdot 10^{-8}$	0.000 279 %
^7Li	7.016 004 1	0.042 130 3	203.4860	$2.1845 \cdot 10^{-7}$	0.000 519 %
^9Be	9.012 182 2	0.062 442 6	399.1491	$4.2850 \cdot 10^{-7}$	0.000 686 %
^{11}B	11.009 305 4	0.081 809 3	670.9845	$7.2033 \cdot 10^{-7}$	0.000 880 %
^{12}C	12.000 000 0	0.098 939 8	1030.106	$1.1059 \cdot 10^{-6}$	0.001 12 %
^{238}U	238.050 788 2	1.934 193 8	$\sim 3.59 \cdot 10^6$ ⁱⁱⁱ	$3.85 \cdot 10^{-3}$	0.2 %



Standard-Modell

Materieteilchen

Leptonen

- Elektron
- Elektron-Neutrino
- Myon
- Myon-Neutrino
- Tau
- Tau-Neutrino

Quarks

- Up
- Down
- Charm
- Strange
- Top
- Bottom

Wechselwirkungen und Wechselwirkungsteilchen

- starke Wechselwirkung:
Gluonen
- elektromagnetische Wechselwirkung:
Photon
- elektroschwache Wechselwirkung:
 $W^{\pm}$ -, Z-Teilchen
- Gravitation:
Graviton

Higgs-Teilchen

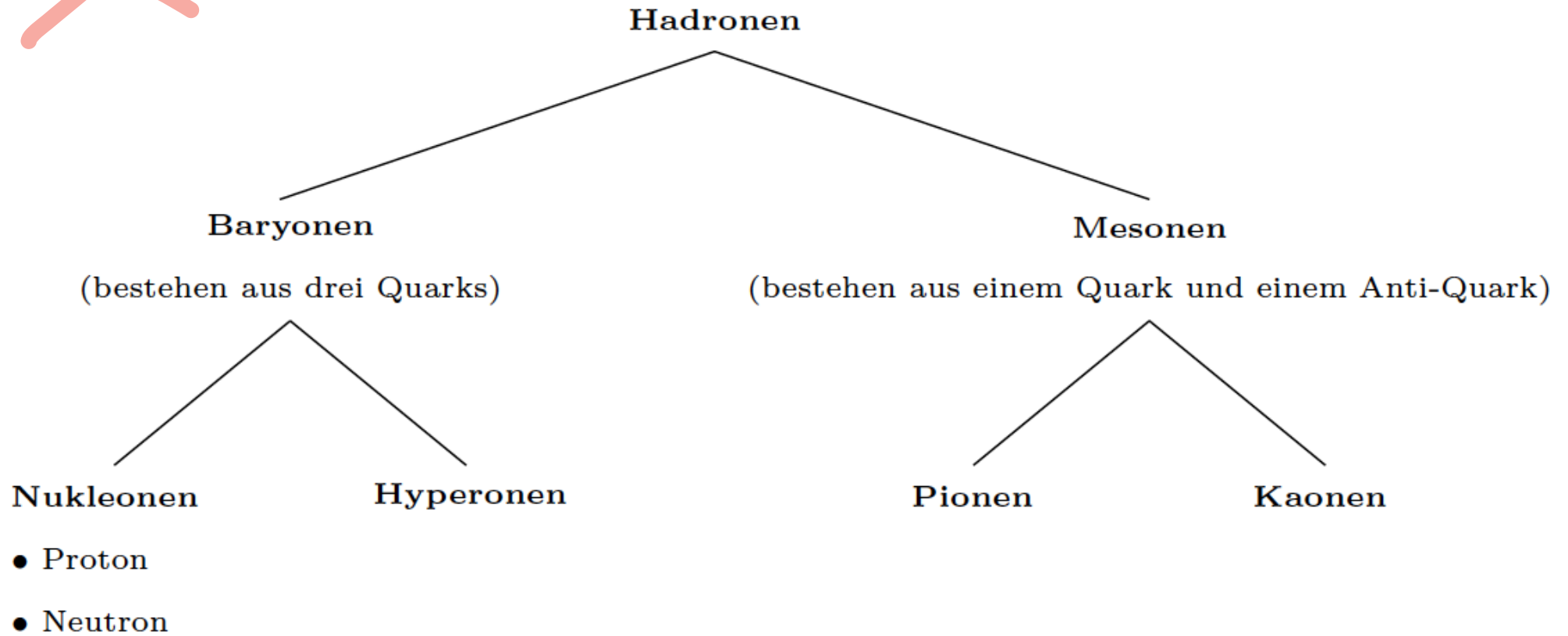
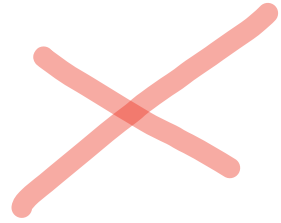


Tabelle 2.3.: Zusammenstellung der vier fundamentalen Wechselwirkungen. [Greiner (2000)]**starke Wechselwirkung**

relative Stärke: 1

Reichweite: $\approx 1 \text{ fm}$

Kraft: Anziehung zwischen Proton/Proton, Proton/Neutron und Neutron/Neutron

«Bindungen»: bindet Nukleonen in Atomkernen

elektromagnetische Wechselwirkungrelative Stärke: 10^{-2}

Reichweite: unendlich

Kraft: Anziehung zwischen elektrisch unterschiedlich geladenen Teilchen, Abstossung zwischen elektrisch gleich geladenen Teilchen

«Bindungen»: bindet Elektronen und Kerne in Atomen und Molekülen

elektroschwache Wechselwirkungrelative Stärke: 10^{-15} Reichweite: $\ll 1 \text{ fm}$ **Gravitation**relative Stärke: 10^{-41}

Reichweite: unendlich

Kraft: Anziehung zwischen Teilchen mit Masse

«Bindungen»: bindet Planeten und Sterne in Galaxien

Nobelpreis für Physik 2023



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach

Pierre Agostini

Prize share: 1/3



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach

Ferenc Krausz

Prize share: 1/3



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach

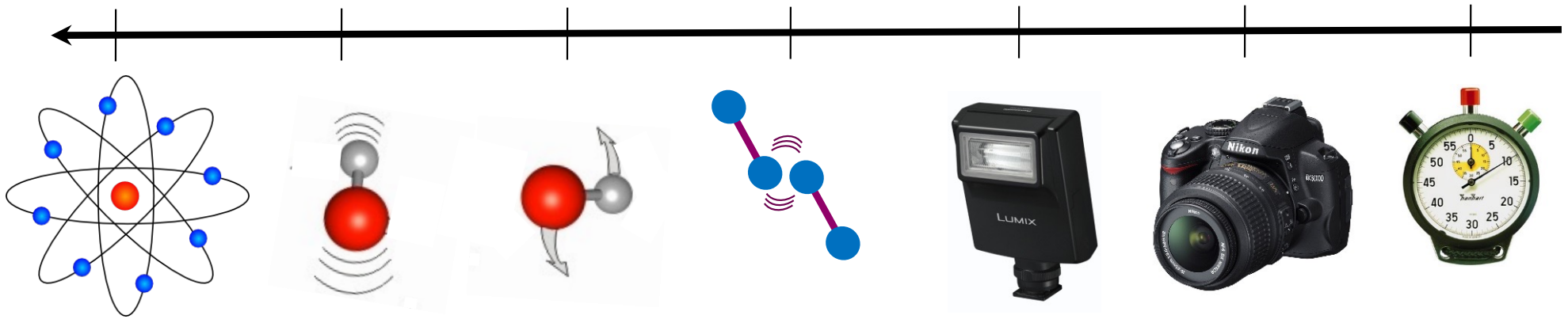
Anne L'Huillier

Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Physics 2023 was awarded to Pierre Agostini, Ferenc Krausz and Anne L'Huillier "for experimental methods that generate attosecond pulses of light for the study of electron dynamics in matter"

Beispiel für die Verwendung von Präfixen: Zeitskalen

1 Attosek. (as) 10^{-18} s 1 Femtosek. (fs) 10^{-15} s 1 Picosek. (ps) 10^{-12} s 1 Nanosek. (ns) 10^{-9} s 1 Mikrosek. (μ s) 10^{-6} s 1 Millisek. (ms) 10^{-3} s 1 Sekunde (s) 10^0 s



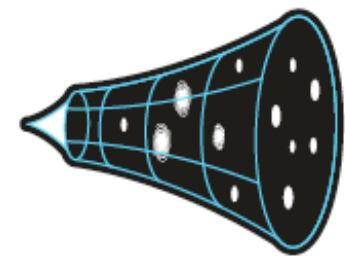
ATTOSECOND

1/1,000,000,000,000,000
SECOND



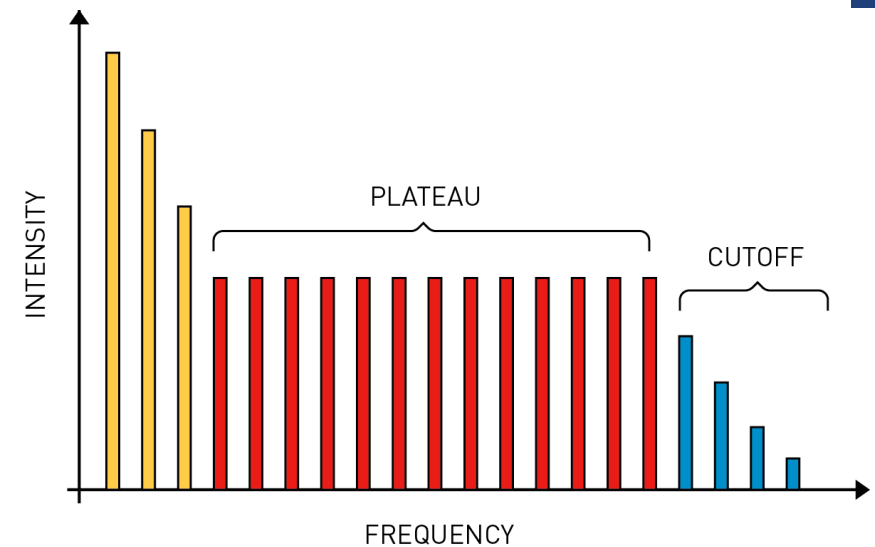
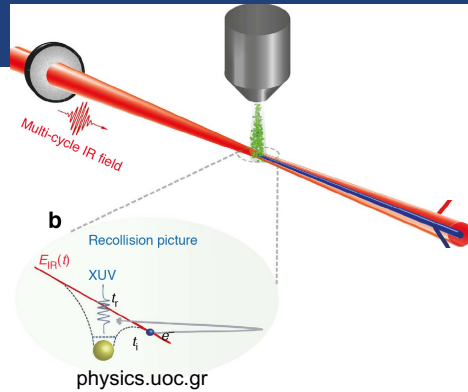
HEARTBEAT

1 SECOND



AGE OF THE UNIVERSE

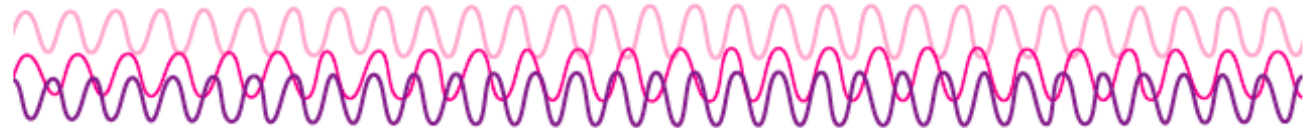
1,000,000,000,000,000
SECONDS



The world of electrons is explored with the shortest of light pulses

When laser light is transmitted through a gas, ultraviolet overtones arise from the atoms in the gas. In the right conditions, these overtones may be in phase. When their cycles coincide, concentrated attosecond pulses are formed.

OVERTONES ARE
SUPERIMPOSED



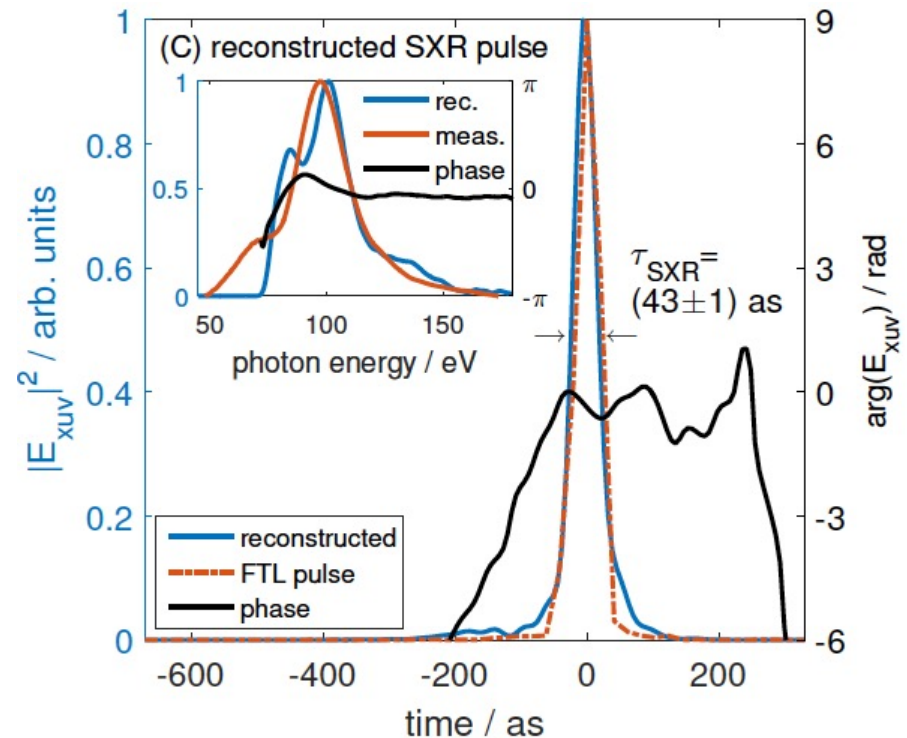
REINFORCE OR CANCEL
EACH OTHER



ATTOSECOND PULSES



Weltrekord: Der kürzeste Lichtblitz (43 Attosekunden)

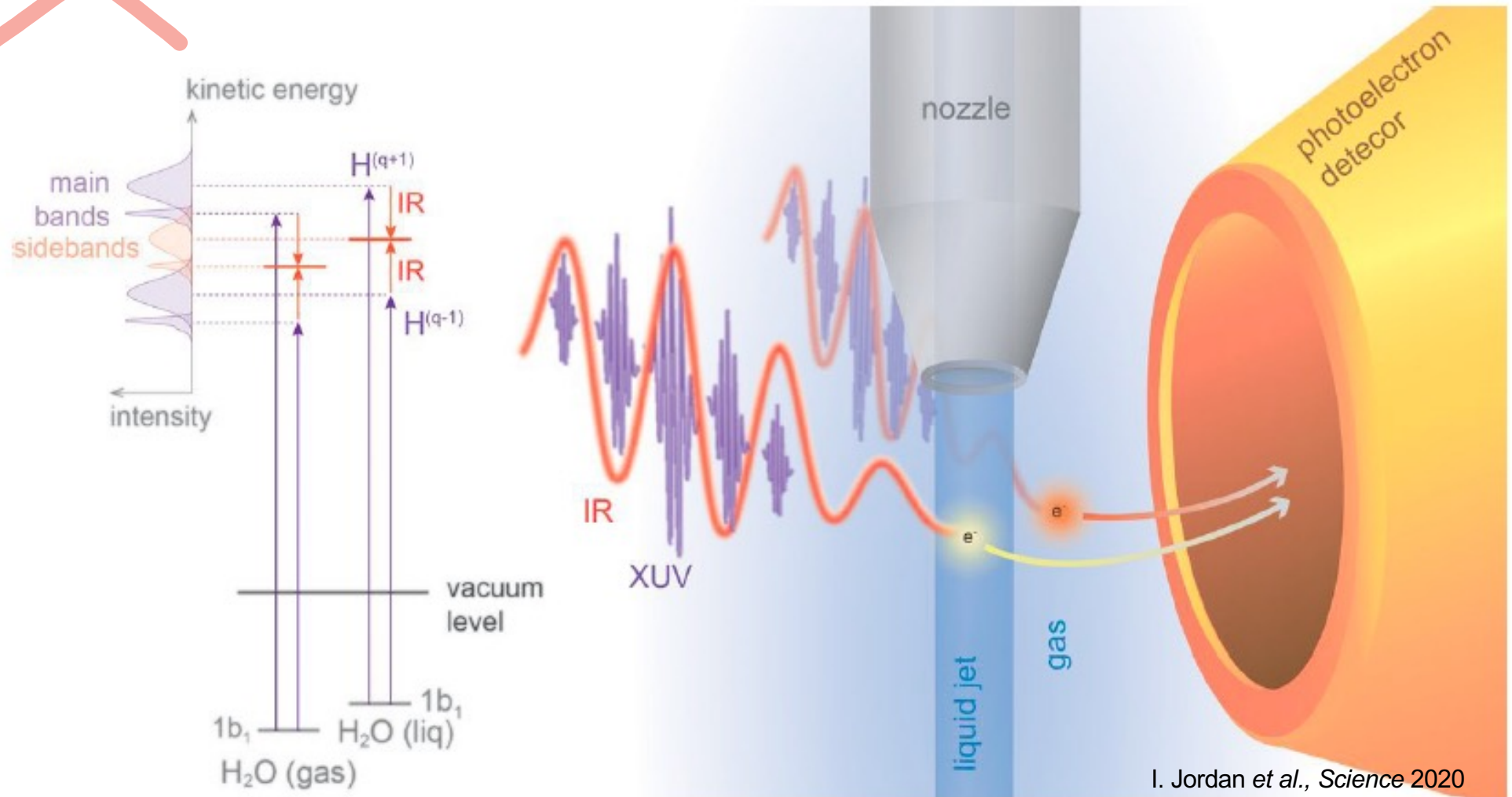


T. Gaumnitz *et al.*, *Opt. Exp.* 2017

Kürzester Laserpuls

ETH-Forscher haben einen Röntgenlaserpuls von nur 43 Attosekunden Dauer geschaffen. Das ist das kürzeste je kontrollierte Ereignis.

Was kann man mit Attosekundenpulsen messen?



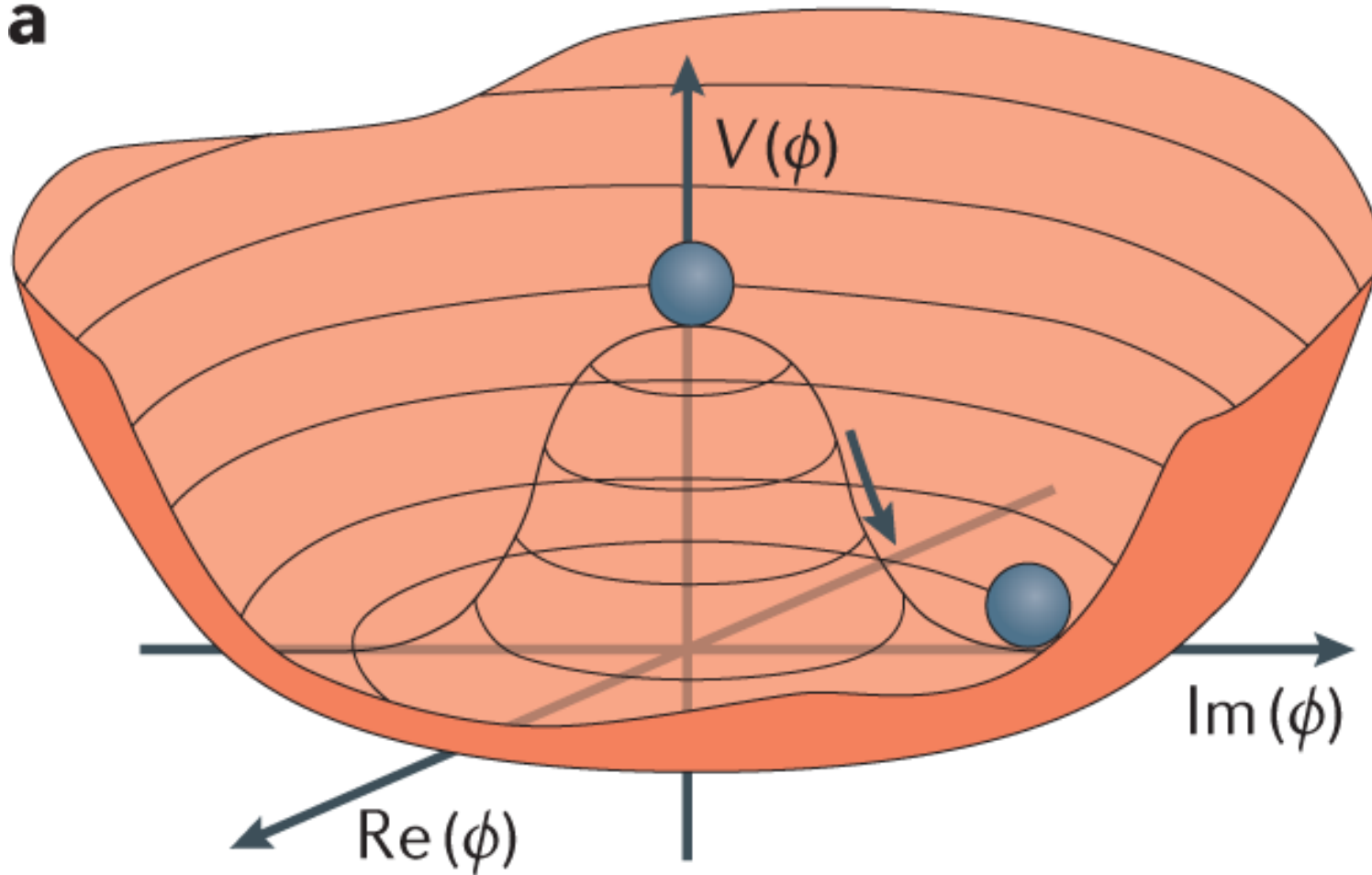
Die Zeitverzögerung zwischen Elektronen, die aus flüssigem bzw. gasförmigem Wasser emittiert wurden, beträgt 50 – 70 Attosekunden.

Eine Analogie für den Brout-Englert-Higgs Mechanismus

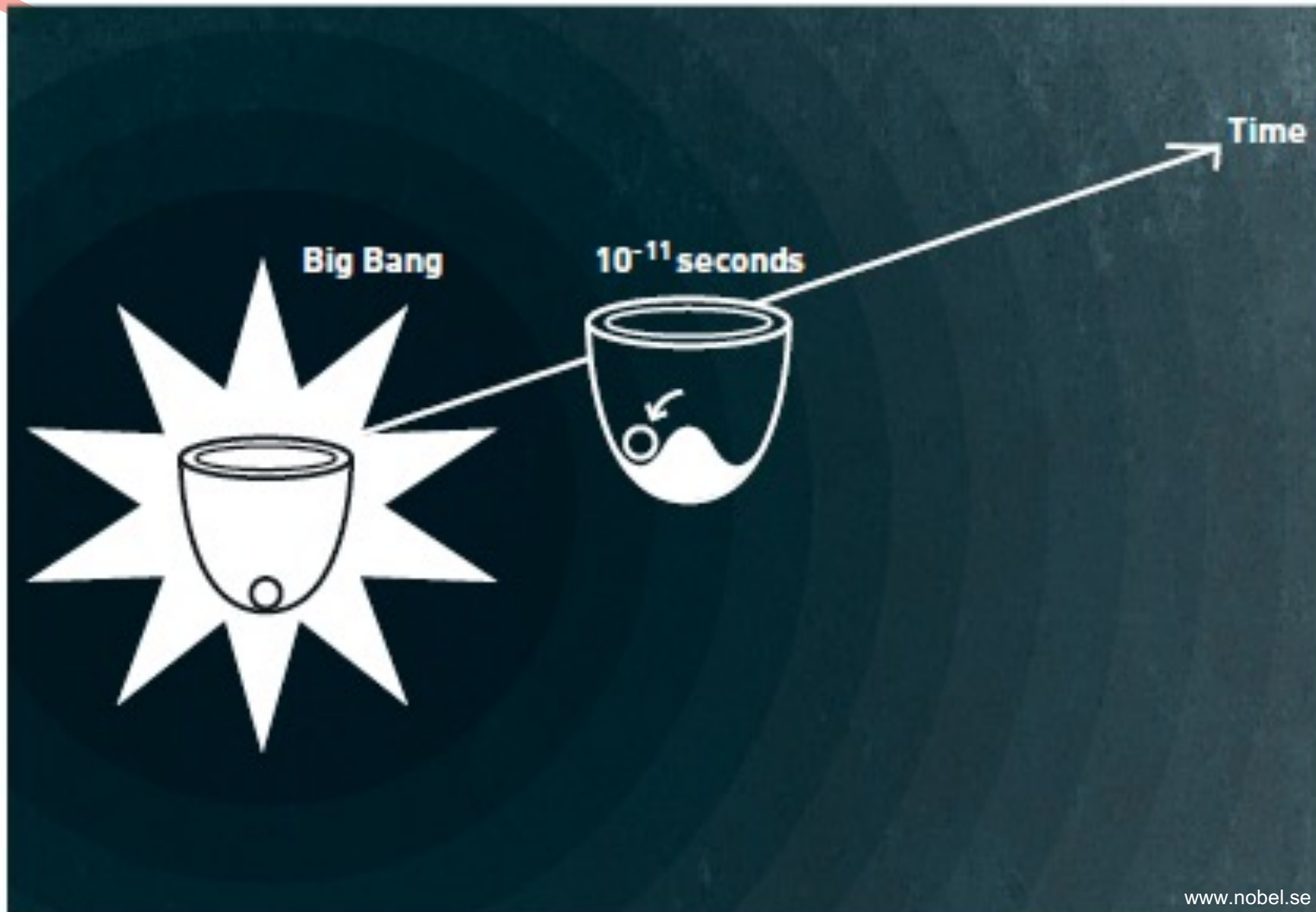


Der Brout-Englert-Higgs Mechanismus

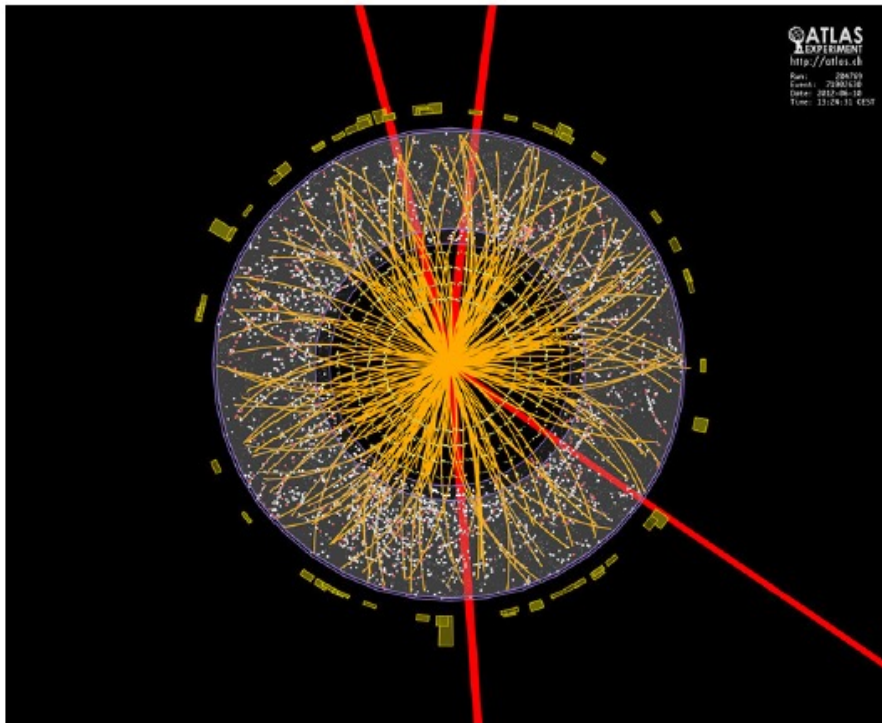
a



Die Symmetriebrechung am Ursprung des Universums

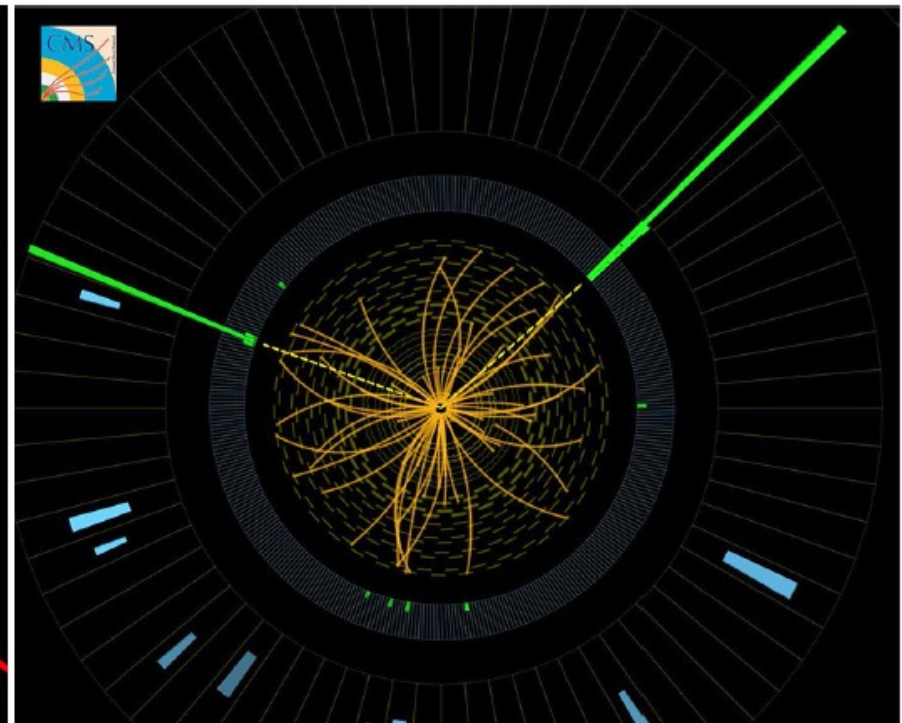


Entdeckung des Higgs Teilchens



A possible discovery in the ATLAS detector shows tracks of four muons (red) that have been created by the decay of the short-lived Higgs particle.

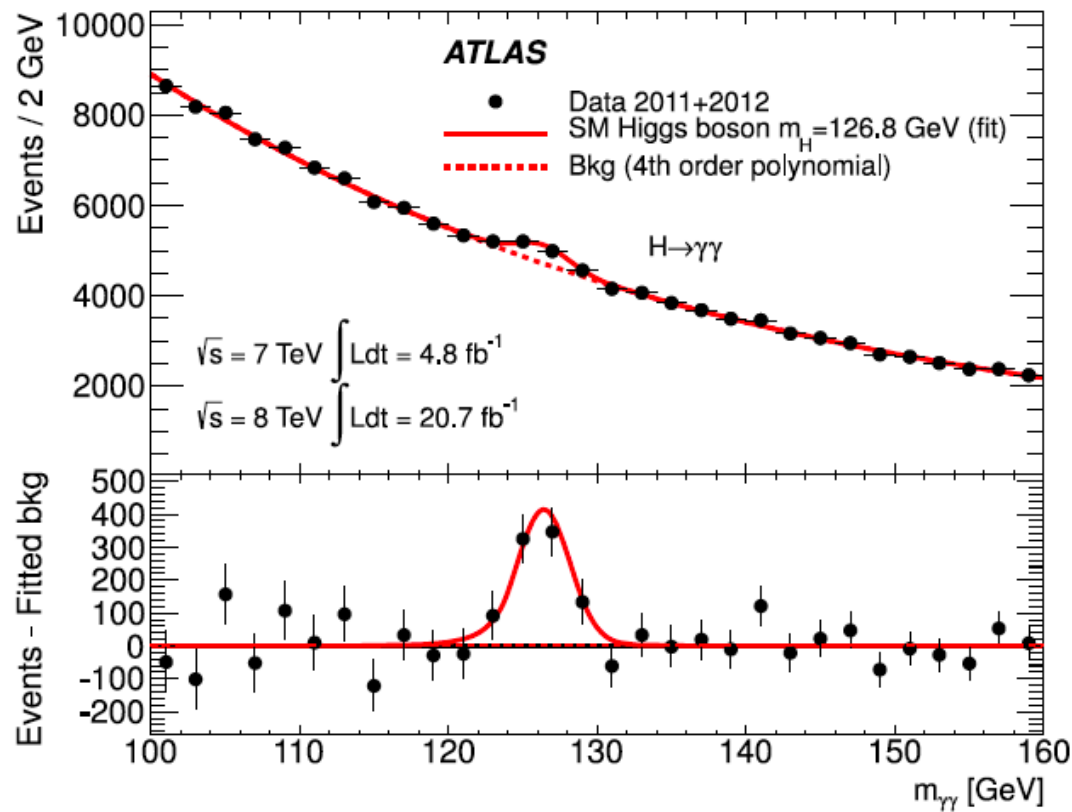
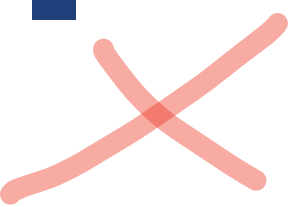
Image: CERN, <http://cds.cern.ch/record/1459496>



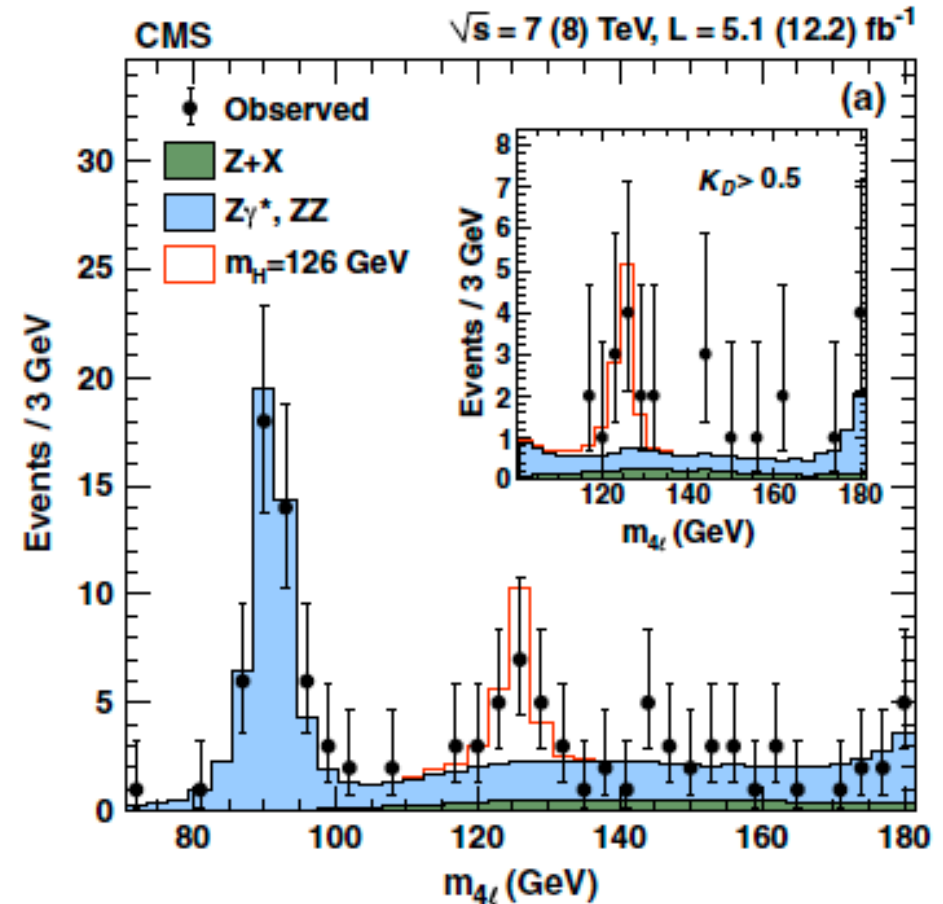
A Higgs particle can have been created and almost instantly decayed into two photons. Their tracks (green) are visible here in the CMS detector.

Image: CERN, <http://cds.cern.ch/record/1459459>

Entdeckung des Higgs Teilchens



Phys. Lett. B 726, 88 (2013)



Phys. Rev. Lett. 110, 081803 (2013)



1897: Thomson entdeckt das Elektron
1919: Rutherford entdeckt das Proton
1932: Chadwick entdeckt das Neutron

1933: Pauli formuliert die Neutrino-Hypothese,
um den β -Zerfall zu erklären



Figure 1: Wolfgang Pauli (1900–1958) in Vienna 1933.

Physikalisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule
Zürich

Zürich, 4. Dez. 1930

Liebe Radioaktive Damen und Herren!

Wie der Überbringer dieser Zeilen, den ich huldvollst anzuhören bitte, Ihnen des näheren aus-
einandersetzen wird, bin ich angesichts der falschen Statistik der N- und Li 6-Kerne, sowie des
kontinuierlichen β -Spektrums auf einen verzweifelten Ausweg verfallen, um den Wechselsatz
der Statistik¹ und den Energiesatz zu retten. Nämlich die Möglichkeit, es könnten elektrisch
neutrale Teilchen, die ich Neutronen² nennen will, in den Kernen existieren, welche den Spin
 $1/2$ haben und das Ausschließungsprinzip befolgen und sich von Lichtquanten außerdem noch
dadurch unterscheiden, daß sie nicht mit Lichtgeschwindigkeit laufen. — Das kontinuierliche
 β -Spektrum wäre dann verständlich unter der Annahme, daß beim β -Zerfall mit dem Elektron
jeweils noch ein Neutron emittiert wird, derart, daß die Summe der Energien von Neutron
und Elektron konstant ist.

Nun handelt es sich weiter darum, welche Kräfte auf die Neutronen wirken. Das wahr-
scheinlichste Modell für das Neutron scheint mir aus wellenmechanischen Gründen dieses
zu sein, daß das ruhende Neutron ein magnetischer Dipol von einem gewissen Moment μ
ist. Die Experimente verlangen wohl, daß die ionisierende Wirkung eines solchen Neutrons
nicht größer sein kann als die eines γ -Strahls, und dann darf μ wohl nicht größer sein als
 $\epsilon \cdot (10^{-13} \text{ cm})$. Ich traue mich vorläufig aber nicht, etwas über diese Idee zu publizieren, und
wende mich erst vertrauensvoll an Euch, liebe Radioaktive, mit der Frage, wie es um den
experimentellen Nachweis eines solchen Neutrons stände, wenn dieses ein ebensolches oder
etwa 10mal größeres Durchdringungsvermögen besitzen würde wie ein γ -Strahl. ...

Also, liebe Radioaktive, prüfet, und richtet.—Leider kann ich nicht persönlich in Tübingen
erscheinen, da ich infolge eines in der Nacht vom 6. zum 7. Dez. in Zürich stattfindenden
Balles hier unabkömmlich bin. ... Euer untertänigster Diener

W. Pauli

¹Heute Pauli'sches Ausschließungsprinzip

²Heute Neutrinos

Nobelpreis für Physik 2015



Photo: A. Mahmoud
Takaaki Kajita
Prize share: 1/2

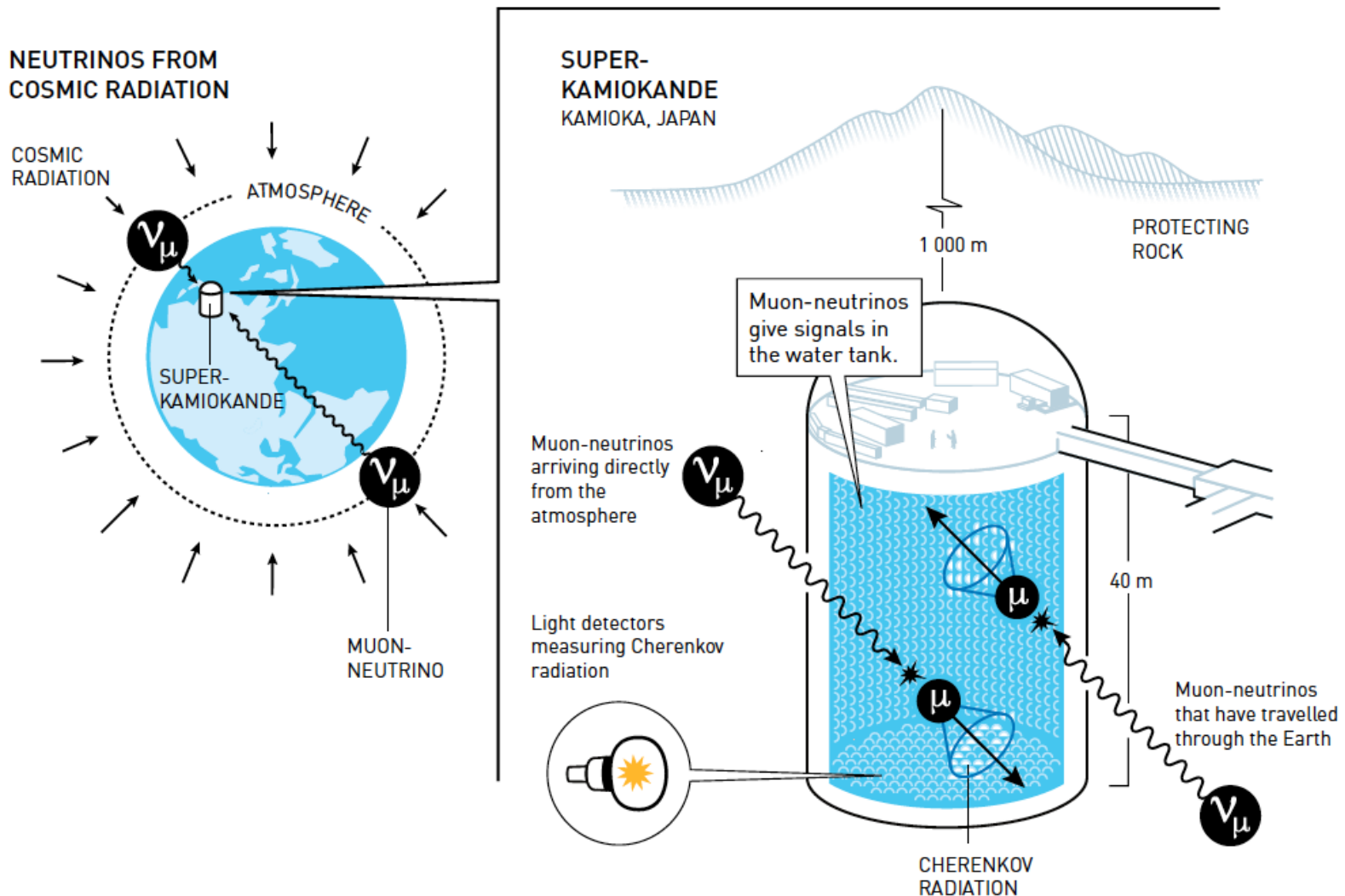


Photo: A. Mahmoud
Arthur B. McDonald
Prize share: 1/2

The Nobel Prize in Physics 2015 was awarded jointly to Takaaki Kajita and Arthur B. McDonald *"for the discovery of neutrino oscillations, which shows that neutrinos have mass"*

Nachweis von Neutrinos

Neutrinofluss auf Erdoberfläche : 7×10^{10} Neutrinos/cm²/s



Nachweis von Neutrinos

NEUTRINOS FROM
THE SUN

Electron-neutrinos
are produced in the
solar core.

ν

SNO

SUDBURY NEUTRINO OBSERVATORY (SNO)
ONTARIO, CANADA

PROTECTING ROCK

2 100 m

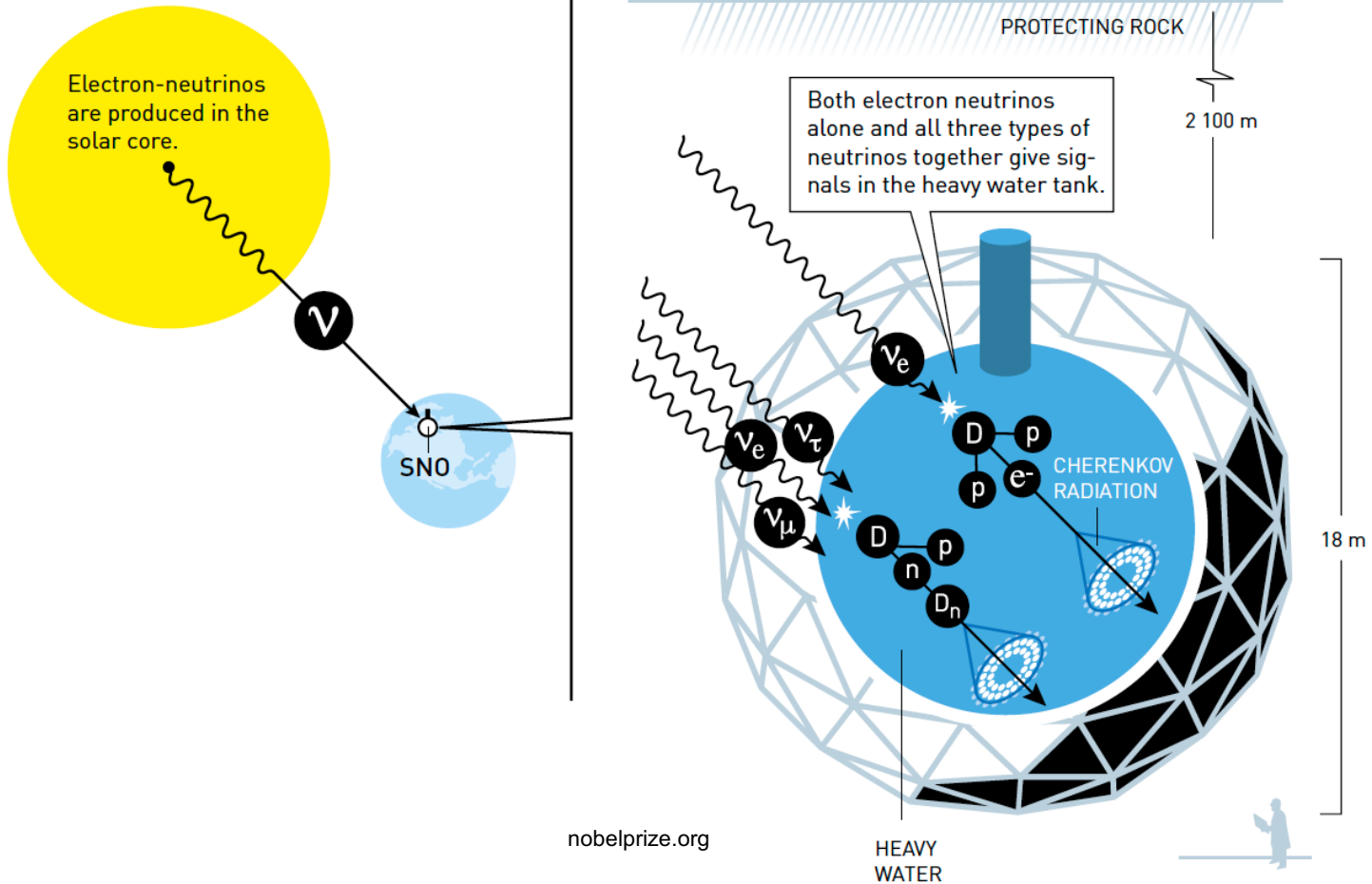
Both electron neutrinos
alone and all three types of
neutrinos together give sig-
nals in the heavy water tank.

CHERENKOV
RADIATION

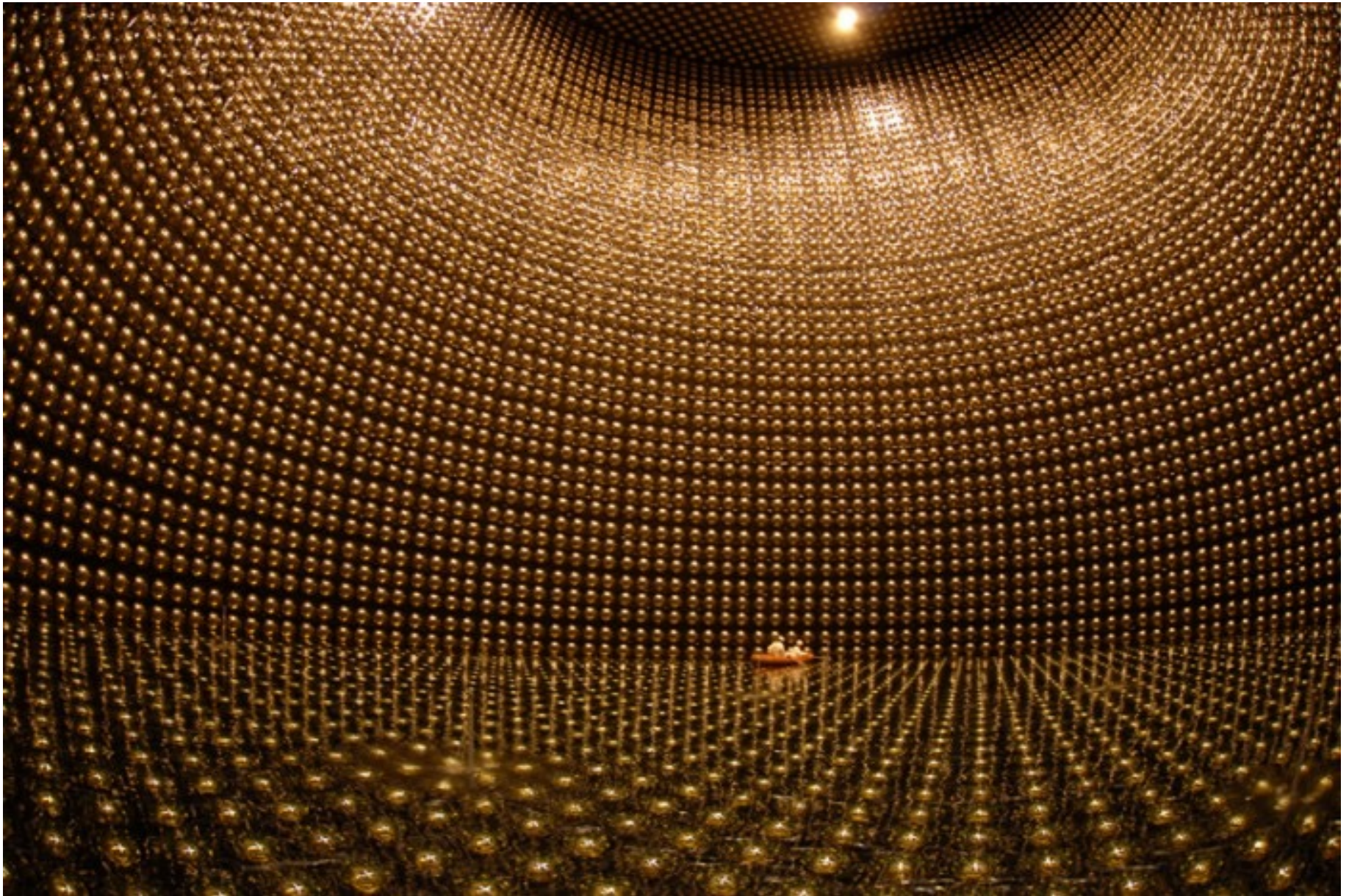
18 m

nobelprize.org

HEAVY
WATER



Nachweis von Neutrinos

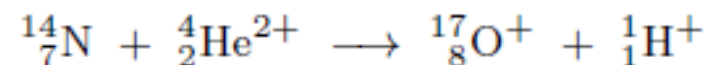


3. Radioaktiver Zerfall und Kernreaktionen

1896: Becquerel entdeckt, dass Pechblende und Uranerz «Strahlen» aussenden

1903: Marie und Pierre Curie isolieren Polonium und Radium aus Pechblende

1919: Rutherford erzielt die erste künstliche Umwandlung eines Elements:



3.1. Kinetik des radioaktiven Zerfalls

- Stochastischer Prozess
 - Wird nicht von äusseren Bedingungen beeinflusst
 - Wahrscheinlichkeit, dass ein ggb. Atomkern innerhalb eines Zeitabschnitts zerfällt ist konstant
 - Wann ein bestimmter Atomkern zerfällt lässt sich nicht voraussagen
 - Zerfallswahrscheinlichkeit hängt nicht von Produkten ab
 - Mathematische Beschreibung
 - Konstante Zerfallswahrscheinlichkeit
 - Unabhängigkeit der einzelnen Zerfallsakte
- Anzahl der Zerfälle pro Zeitintervall dt ist proportional zur Anzahl momentan vorhandener Atomkerne N
- Anzahl der Zerfälle entspricht der Abnahme der Anzahl radioaktiver Atome ($-dN$)

$$-\frac{dN}{dt} = kN$$

- $N=N(t)$ wird als eine kontinuierliche Funktion betrachtet.
- Damit erhält man eine Differentialgleichung

$$-\frac{dN}{dt} = kN \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dN}{dt} = -kN \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dN}{N} = -kdt$$

Schliesslich findet man $N(t)$ mittels bestimmter Integration zwischen t_0 und t respektive den entsprechenden Anzahlen $N(t_0)$ und $N(t)$:

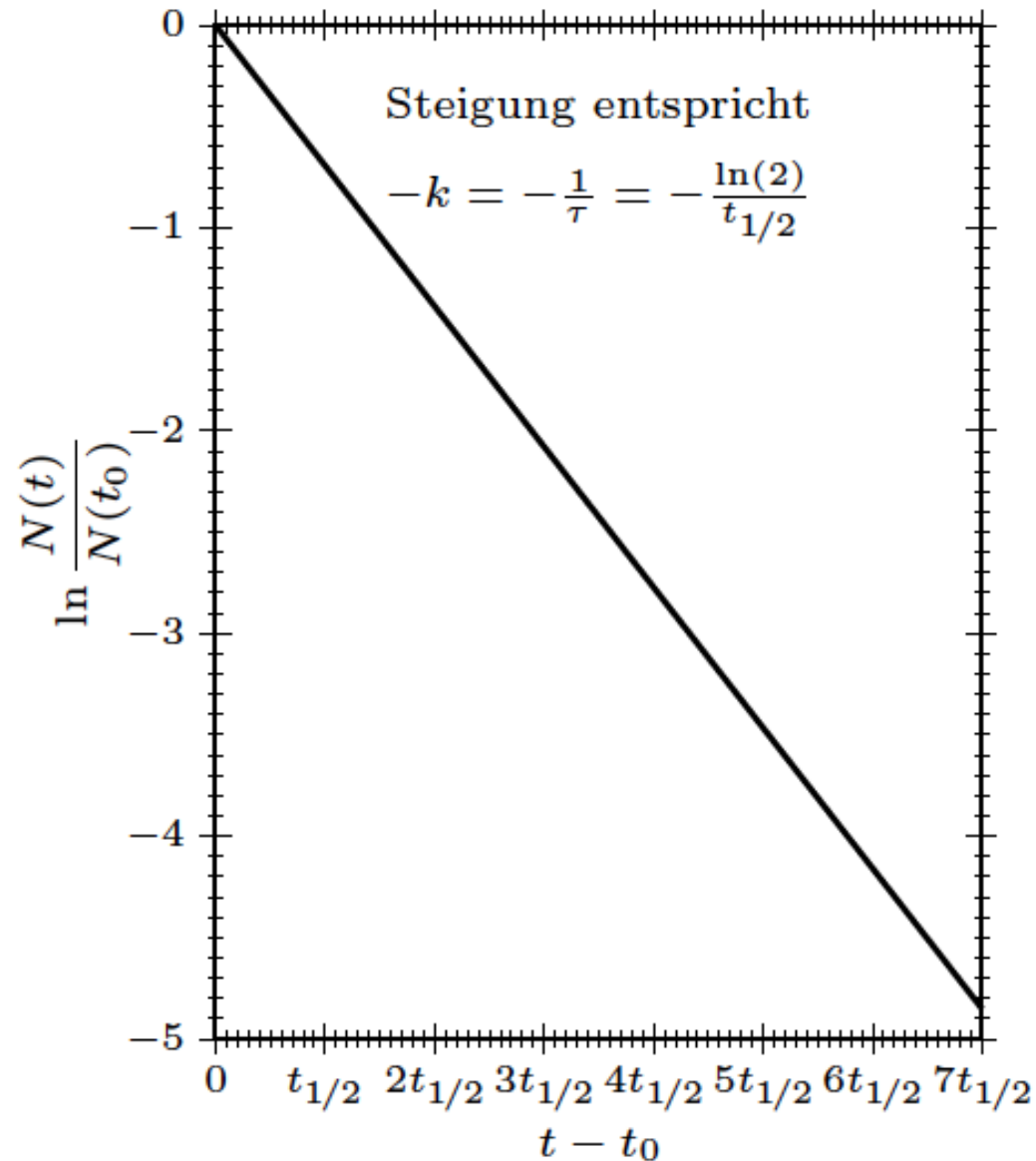
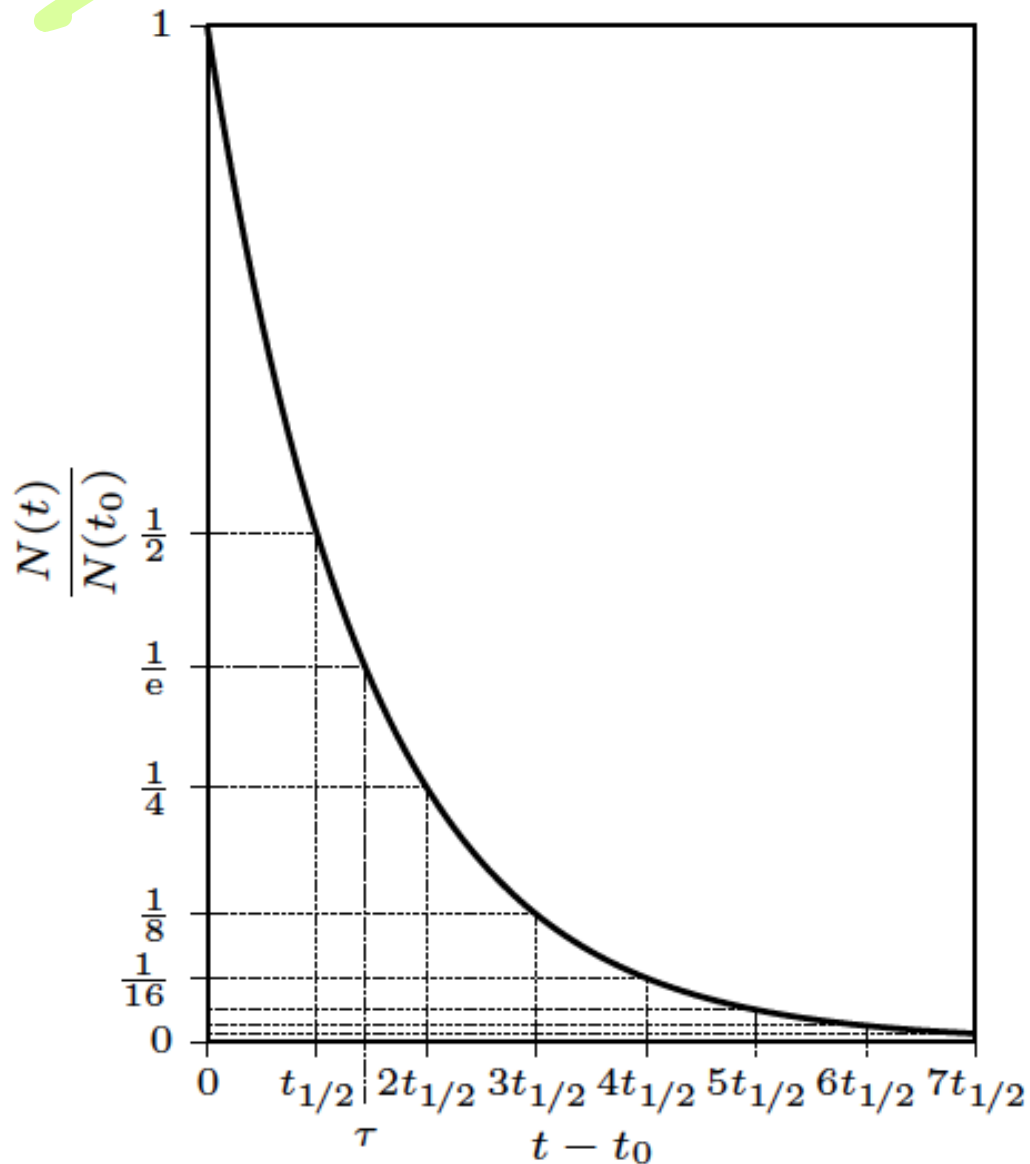
$$\int_{N(t_0)}^{N(t)} \frac{dN'}{N'} = -k \int_{t_0}^t dt'$$

$$\left[\ln N \right]_{N(t_0)}^{N(t)} = \ln(N(t)) - \ln(N(t_0)) = -k(t - t_0)$$

$$\ln \left(\frac{N(t)}{N(t_0)} \right) = -k(t - t_0)$$

$$\Rightarrow N(t) = N(t_0) e^{-k(t-t_0)} . \quad (3.3)$$

Kinetik des radioaktiven Zerfalls

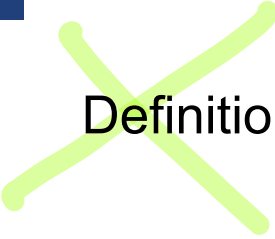


Definition der Halbwertszeit $t_{1/2}$

$$N(t + t_{1/2}) = \frac{N(t)}{2} . \quad (3.4)$$

Aus dieser Bedingung findet man zusammen mit Gleichung (3.3) den folgenden Zusammenhang zwischen der Halbwertszeit $t_{1/2}$ und der Zerfallskonstante k :

$$\begin{aligned} N(t_0) e^{-k(t+t_{1/2}-t_0)} &= \frac{N(t_0) e^{-k(t-t_0)}}{2} \\ \frac{e^{-k(t-t_0)}}{e^{-k(t+t_{1/2}-t_0)}} &= e^{k(-t+t_0+t+t_{1/2}-t_0)} = e^{kt_{1/2}} = 2 \\ t_{1/2} &= \frac{\ln(2)}{k} . \end{aligned} \quad (3.5)$$



Definition der Lebenszeit τ

$$N(t + \tau) = \frac{N(t)}{e},$$

woraus analog wie oben die Beziehung

$$\tau = \frac{1}{k}$$

folgt.

Definition der Aktivität

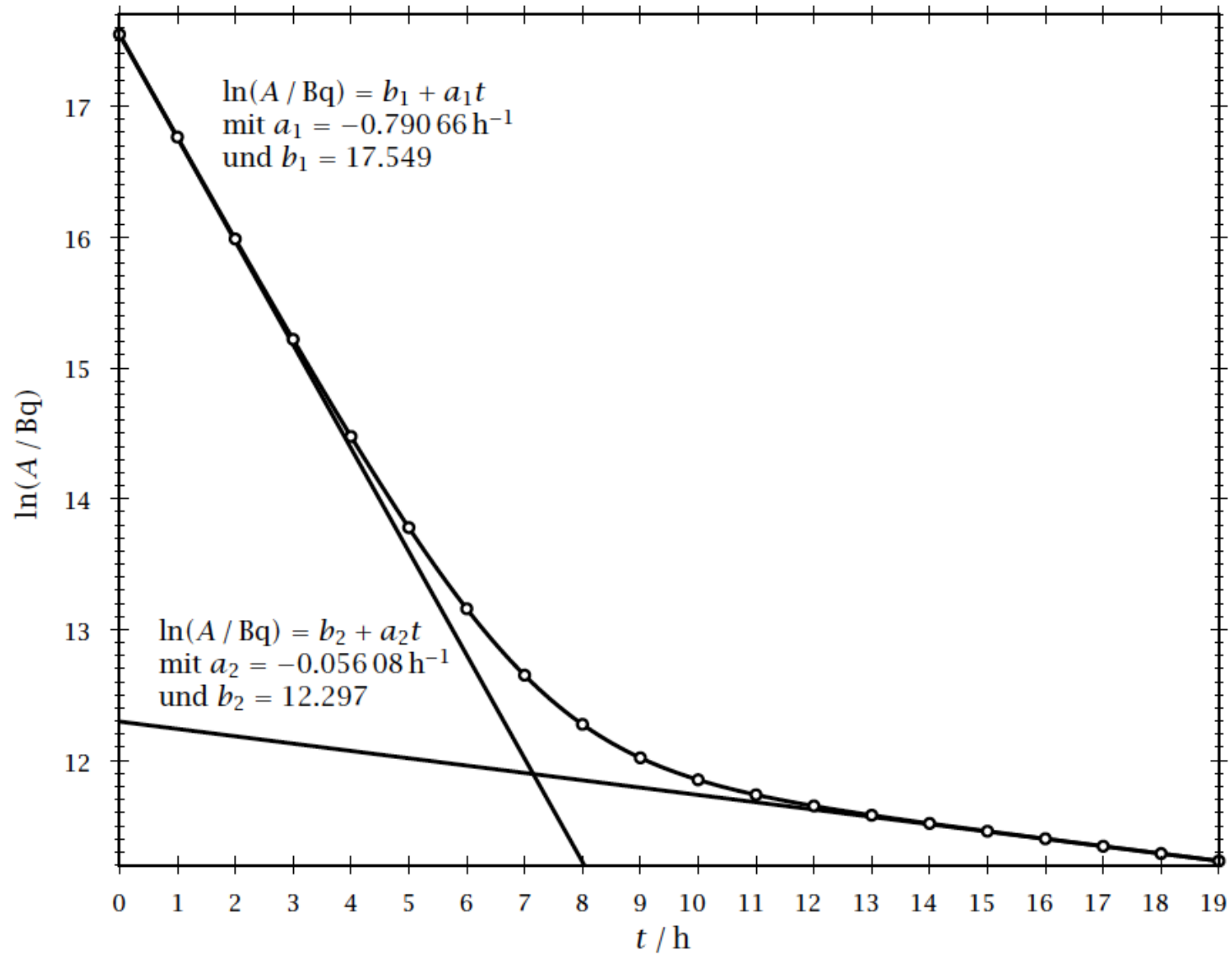
Unter der **Aktivität** A einer radioaktiven Probe versteht man die Anzahl Zerfälle pro Sekunde.^{vi} Somit gilt für eine Probe, bestehend aus einer einzelnen radioaktiven Atomsorte,

$$A = -\frac{dN}{dt} . \quad (3.6)$$

Daraus ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (3.2) die Beziehung

$$A = kN . \quad (3.7)$$

t/h	A/Bq	t/h	A/Bq	t/h	A/Bq
0	41 843 771	7	312 208	14	100 521
1	19 085 731	8	214 349	15	94 720
2	8 758 075	9	165 998	16	89 410
3	4 068 470	10	140 318	17	84 468
4	1 936 275	11	125 124	18	79 832
5	964 265	12	114 880	19	75 464
6	518 720	13	107 064		



Parallelreaktionen

Zerfallsgesetz für Mutternuklid:

$$-\frac{dN_A}{dt} = k_A N_A . \quad (3.8)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist in Gleichung (3.3) gegeben und lautet

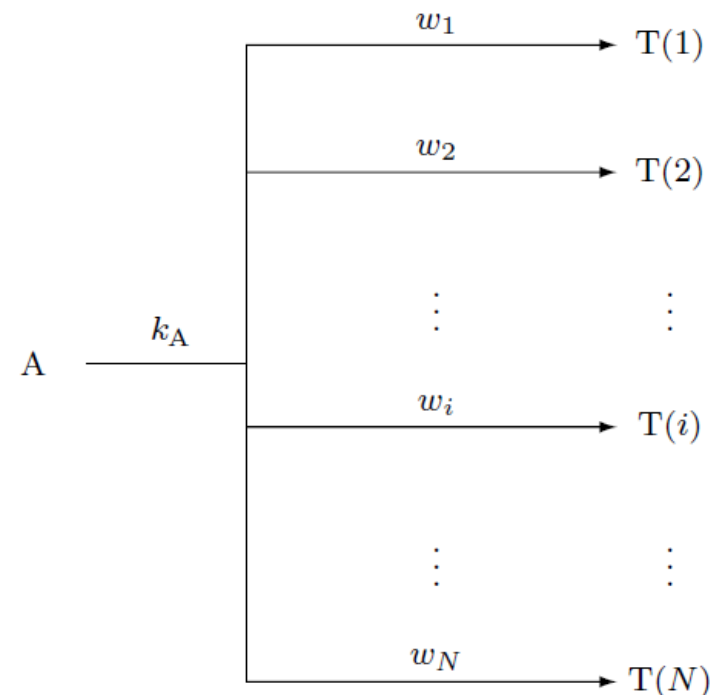
$$N_A(t) = N_A(t_0) e^{-k_A(t-t_0)} . \quad (3.9)$$

Bildungsgesetze für Tochternuklide:

$$\frac{dN_{T(i)}}{dt} = -w_i \frac{dN_A}{dt} \stackrel{(3.8)}{=} w_i k_A N_A$$

gelten, wobei

$$\sum_{i=1}^N w_i = 1$$



Parallelreaktionen

$$\begin{aligned}\frac{dN_{T(i)}}{dt} &= w_i k_A N_A \stackrel{(3.9)}{=} w_i k_A N_A(t_0) e^{-k_A(t-t_0)} \\ \Leftrightarrow dN_{T(i)} &= w_i k_A N_A(t_0) e^{-k_A(t-t_0)} dt.\end{aligned}$$

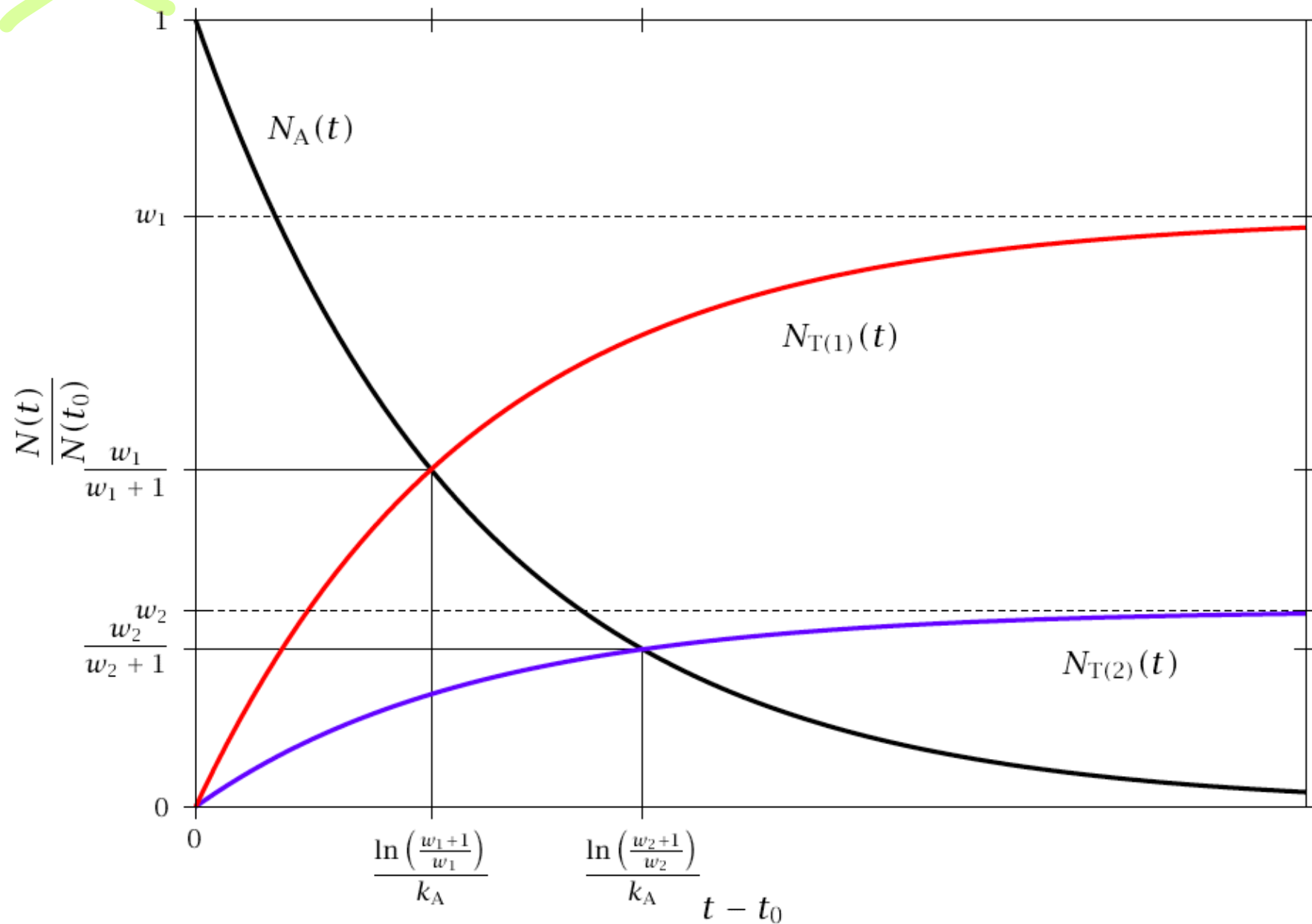
$N_{T(i)}(t)$ findet man schliesslich mittels bestimmter Integration zwischen $N_{T(i)}(t_0)$ und $N_{T(i)}(t)$ beziehungsweise den entsprechenden Zeitpunkten t_0 und t :

$$\begin{aligned}\int_{N_{T(i)}(t_0)}^{N_{T(i)}(t)} dN_{T(i)} &= w_i k_A N_A(t_0) \int_{t_0}^t e^{-k_A(t'-t_0)} dt' \\ N_{T(i)}(t) - \underbrace{N_{T(i)}(t_0)}_{=0} &= -w_i N_A(t_0) \left[e^{-k_A(t'-t_0)} \right]_{t_0}^t = -w_i N_A(t_0) \left(e^{-k_A(t-t_0)} - 1 \right) \\ \Rightarrow N_{T(i)}(t) &= w_i N_A(t_0) \left(1 - e^{-k_A(t-t_0)} \right) .\end{aligned}\tag{3.11}$$

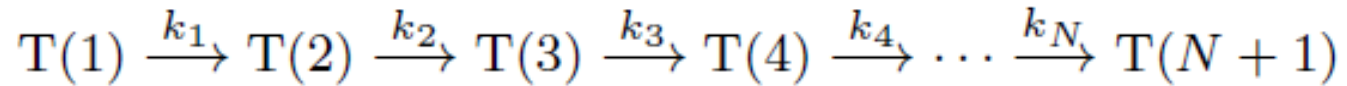
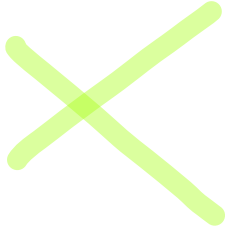
Aus Gleichung (3.11) geht hervor, dass unter den gegebenen Bedingungen das Verhältnis der Teilchenzahlen zweier Produktnuklide $T(i)$ und $T(j)$

$$\frac{N_{T(i)}(t)}{N_{T(j)}(t)} = \frac{w_i}{w_j} \quad (t > 0)\tag{3.12}$$

Parallelreaktionen



Folgereaktionen



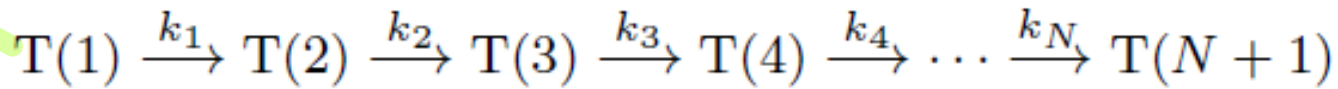
Differentialgleichung für jedes Nuklid der Kette:

$$\frac{dN_{T(i)}}{dt} = \underbrace{k_{i-1}N_{T(i-1)}}_{\text{Bildung}} - \underbrace{k_i N_{T(i)}}_{\text{Zerfall}} \quad (1 \leq i \leq N+1) \quad (3.14)$$

Keine Bildung der Mitternuklids / kein Zerfall des Endprodukts:

$$k_0 = k_{N+1} = 0$$

Folgereaktionen



$$\frac{dN_{T(i)}}{dt} = k_{i-1}N_{T(i-1)} - k_i N_{T(i)} \quad (1 \leq i \leq N+1) \quad (3.14)$$

Integration der Differentialgleichung (3.14)

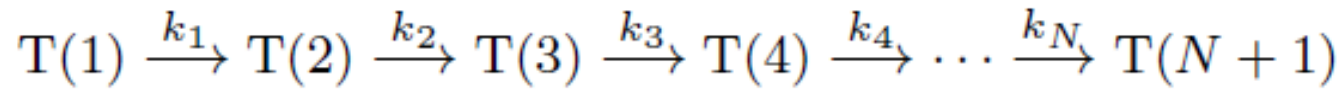
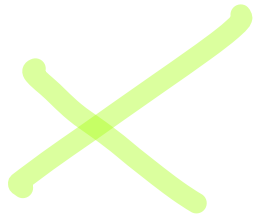
$$N_{T(i)}(t) = e^{-k_i t} \left(k_{i-1} \int N_{T(i-1)}(t) e^{k_i t} dt + K_i \right) \quad (1 \leq i \leq N+1)$$

Vereinfachung für erstes/letztes Glied:

$$N_{T(1)}(t) = K_1 e^{-k_1 t},$$

$$N_{T(N+1)}(t) = k_N \int N_{T(N)}(t) dt + K_{N+1}.$$

Folgereaktionen



Anfangsbedingung zur Bestimmung von K_1 :

$$N_{T(1)}(t_0) = K_1 e^{-k_1 t_0}$$

Zeitentwicklung des Mutternuklids:

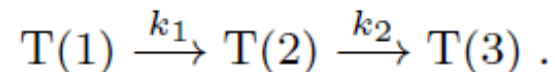
$$N_{T(1)}(t) = N_{T(1)}(t_0) e^{-k_1(t-t_0)}$$

Zeitentwicklung aller Tochternuklide (Annahme: $N_{T(i>1)}(t_0)=0$)

$$N_{T(i)}(t) = N_{T(1)}(t_0) \prod_{n=1}^{i-1} k_n \sum_{l=1}^i \frac{e^{-k_l(t-t_0)}}{\prod_{j=1}^{l-1} (k_j - k_l) \prod_{j=l+1}^i (k_j - k_l)}$$

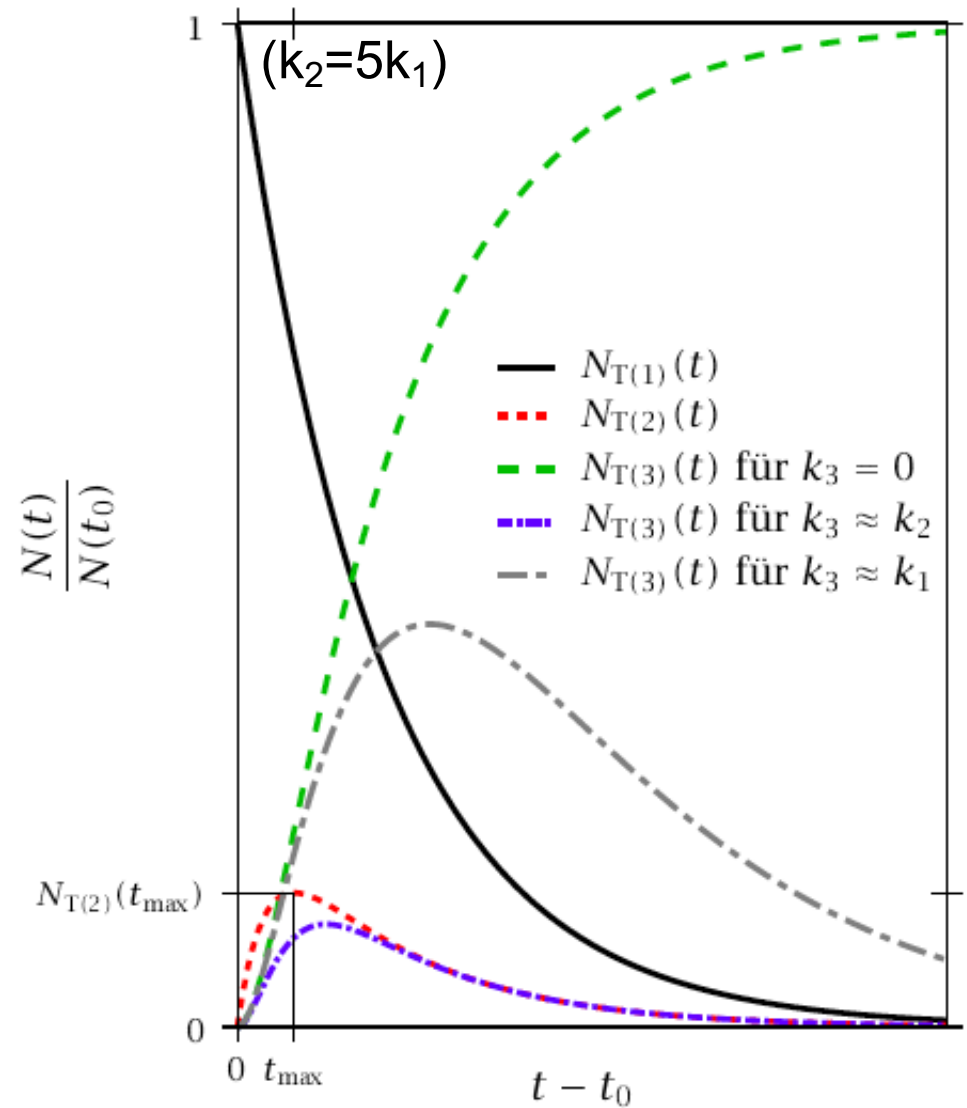
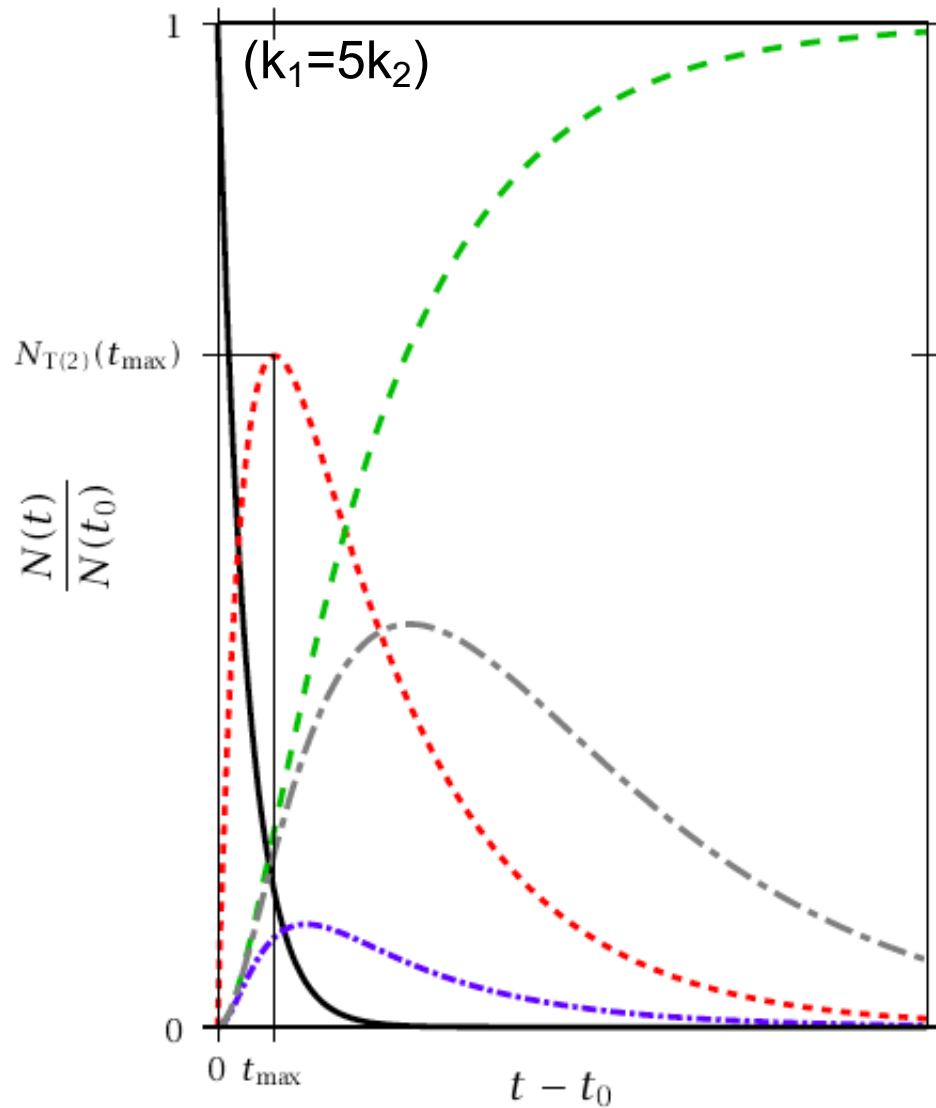
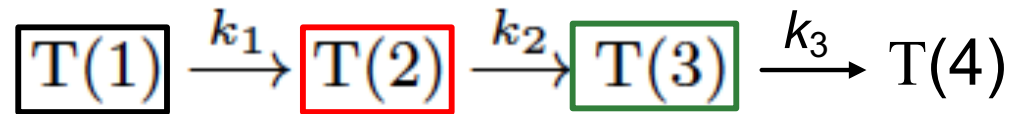
Beispiel 3-2: Zerfallsreihe mit zwei Folgereaktionen

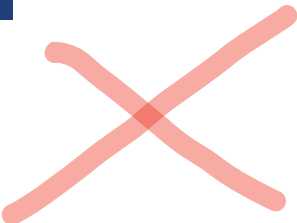
Zur Illustration soll in diesem Beispiel eine Zerfallsreihe behandelt werden, welche nach dem Nuklid T(3) abbricht. Das Zerfallsschema lautet in diesem Fall



Dabei soll zusätzlich angenommen werden, dass zum Zeitpunkt t_0 nur $N_{T(1)}(t_0)$ Atome des Mutternuklids vorhanden sind und dass somit $N_{T(2)}(t_0) = N_{T(3)}(t_0) = 0$ gilt. Unter diesen Voraussetzungen kann Gleichung (3.18) zum Berechnen der zeitlichen Verläufe der Teilchenzahlen verwendet werden und man erhält

Folgereaktionen

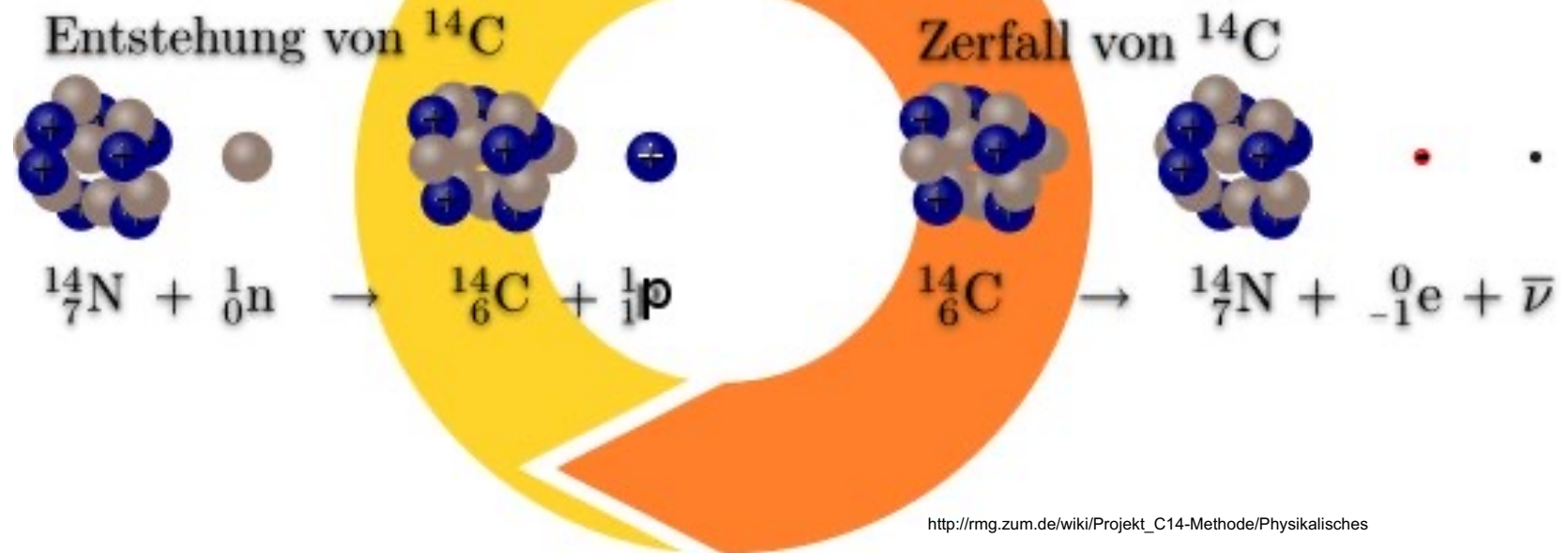




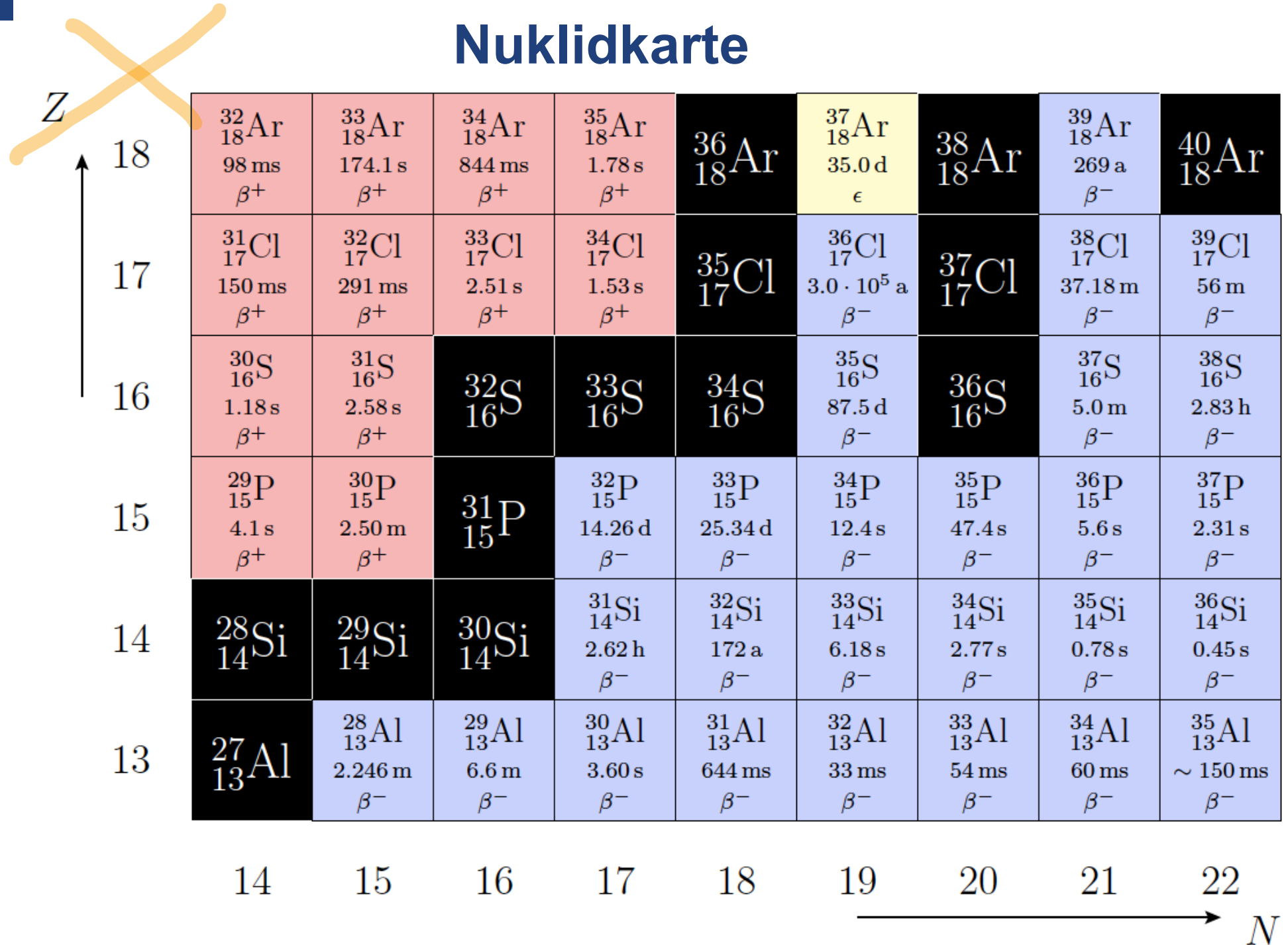
Stabilität von Atomkernen

- Von 2900 bekannten Nukliden gelten 237 als stabil
- Die meisten natürlichen Nuklide sind stabil
- Beispiele von instabilen natürlichen Nukliden: ^{14}C , ^3H
- Halbwertszeiten von instabilen Nukliden reichen von 10^{-15} s bis 10^{20} a
- Schwerstes bekanntes Element:
Oganesson, $Z=118$ (benannt nach Yuri Oganessian), ^{118}Og

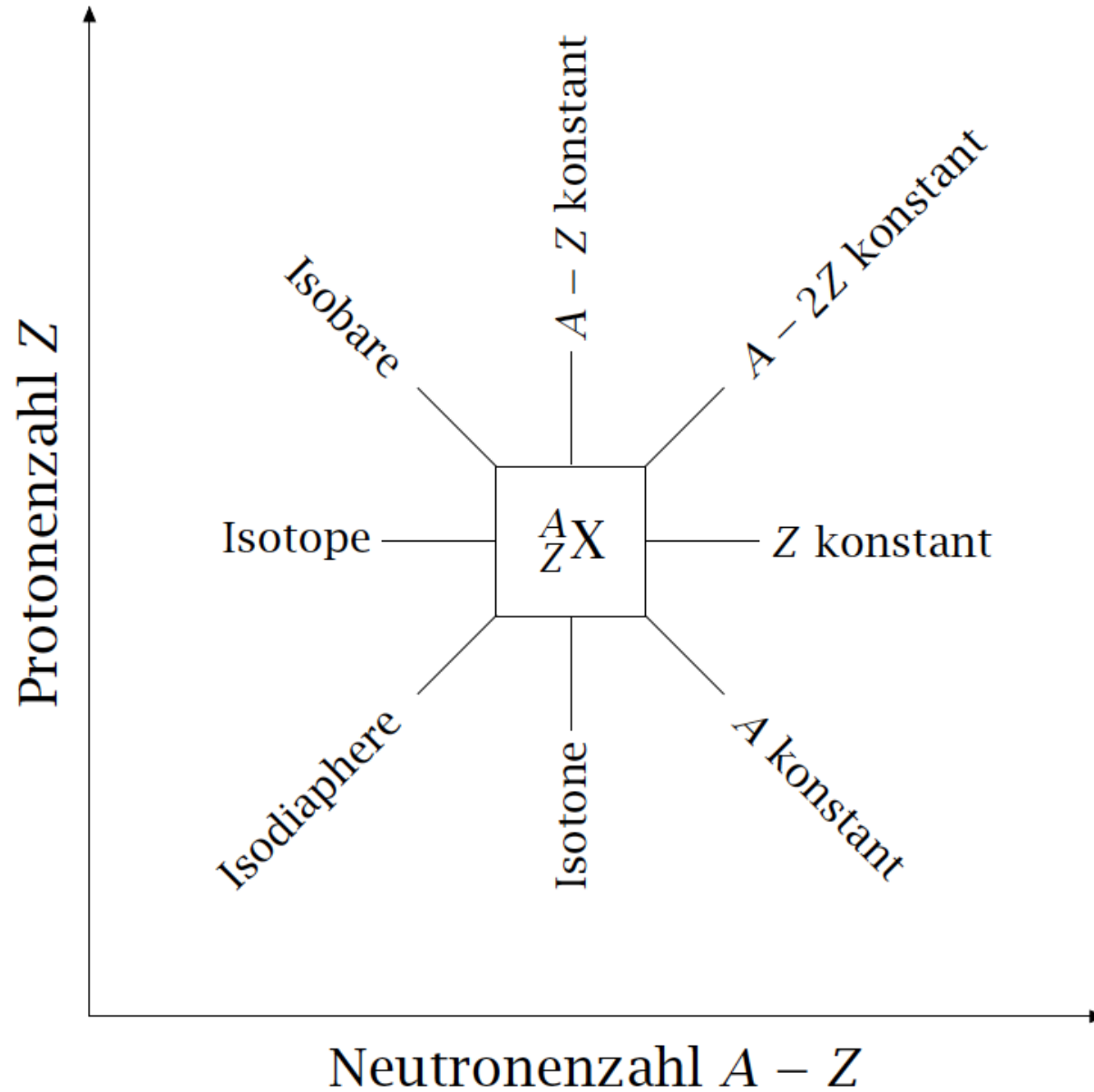
Bildung/Zerfall von ^{14}C



Nuklidkarte



Nuklidkarte



Angeregte Zustände von Atomkernen

- Unter Normalbedingungen befinden sich Atome im Grundzustand
- Kerne besitzen jedoch angeregte Rotations- und Schwingungszustände
- Zerfallsprodukte liegen oft in einem angeregten Zustand vor
- Dieser zerfällt meist innerhalb kurzer Zeit unter Emission von Gammastrahlung
- Es sind jedoch auch langlebige, angeregte Zustände (sog. metastabile) Zustände bekannt

Bsp: $^{137}\text{Cs} \rightarrow ^{137\text{m}}\text{Ba}$ ($t_{1/2}=2.552$ min)

Abschätzung der Stabilität von Atomkernen

Empirische Regeln:

- Es gibt keine stabilen Nuklide mit Ordnungszahl $Z > 83$.
- Stabilität eines Nuklids hängt von $\eta = \frac{A-Z}{Z}$ ab.

Ausser ^1H und ^3He gibt es keine stabilen Nuklide mit $\eta < 1$. Bei Elementen mit kleiner Ordnungszahl gilt für stabile Nuklide $\eta \gtrsim 1$. Mit steigendem Z -Wert und somit steigender Kernladung muss die Anzahl Neutronen zur Stabilisierung des Kerns jedoch überproportional zunehmen. So gilt etwa für $^{206}_{82}\text{Pb}$ $\eta = \frac{124}{82} \approx 1.51$.

Mit η lässt sich in den Nuklidkarten eine **Stabilitätszone** lokalisieren (siehe Abbildung 3.7), das heisst ein Bereich, in welchem stabile Nuklide zu liegen kommen.

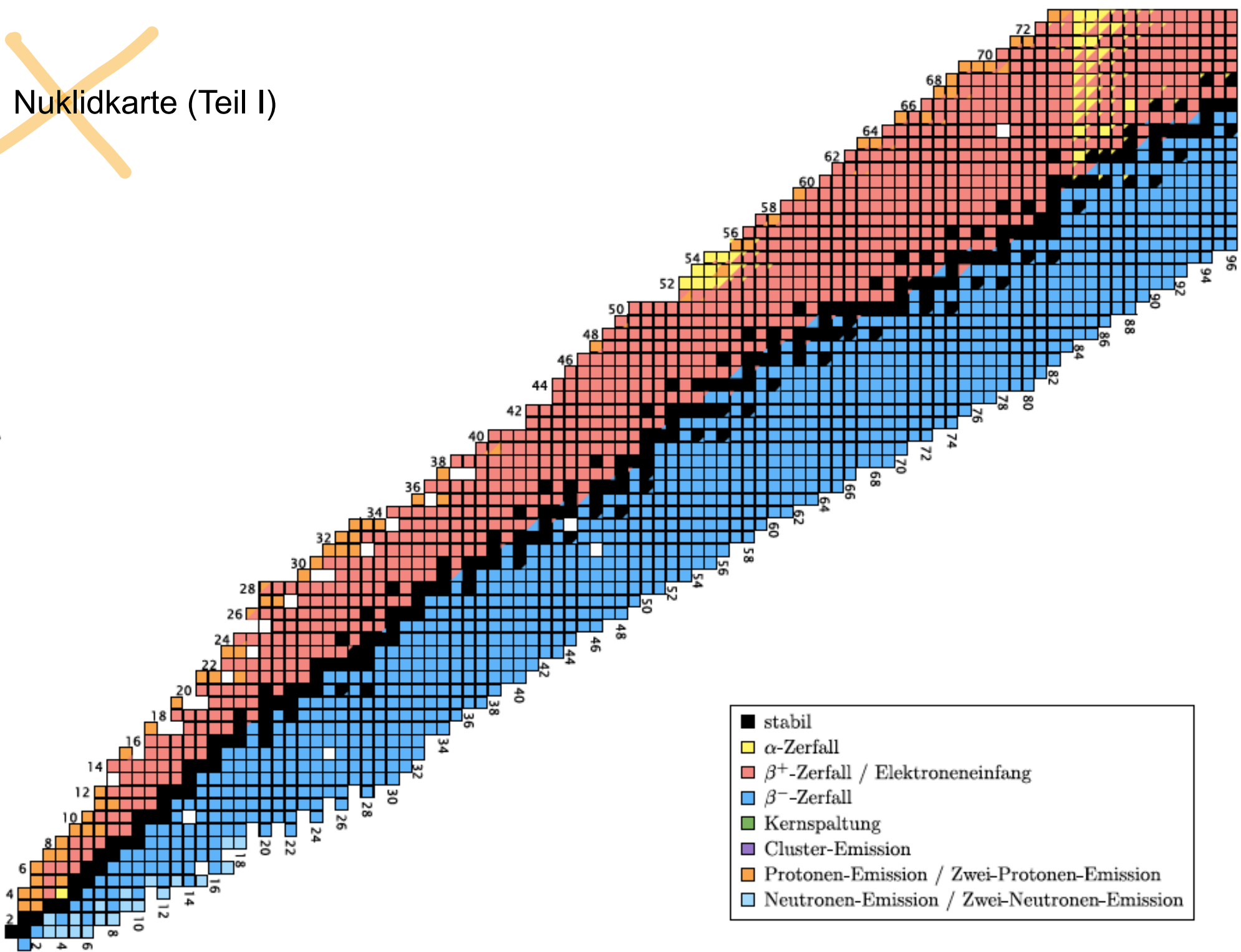
Die Lokalisierung eines Nuklids innerhalb der Stabilitätszone ist allerdings noch kein hinreichendes Kriterium für seine Stabilität. So sind beispielsweise die Schwefel-Isotope ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S und ^{36}S stabil, während ^{35}S mit einer Halbwertszeit von 87.51 d zerfällt.

Nuklidkarte (Teil I)

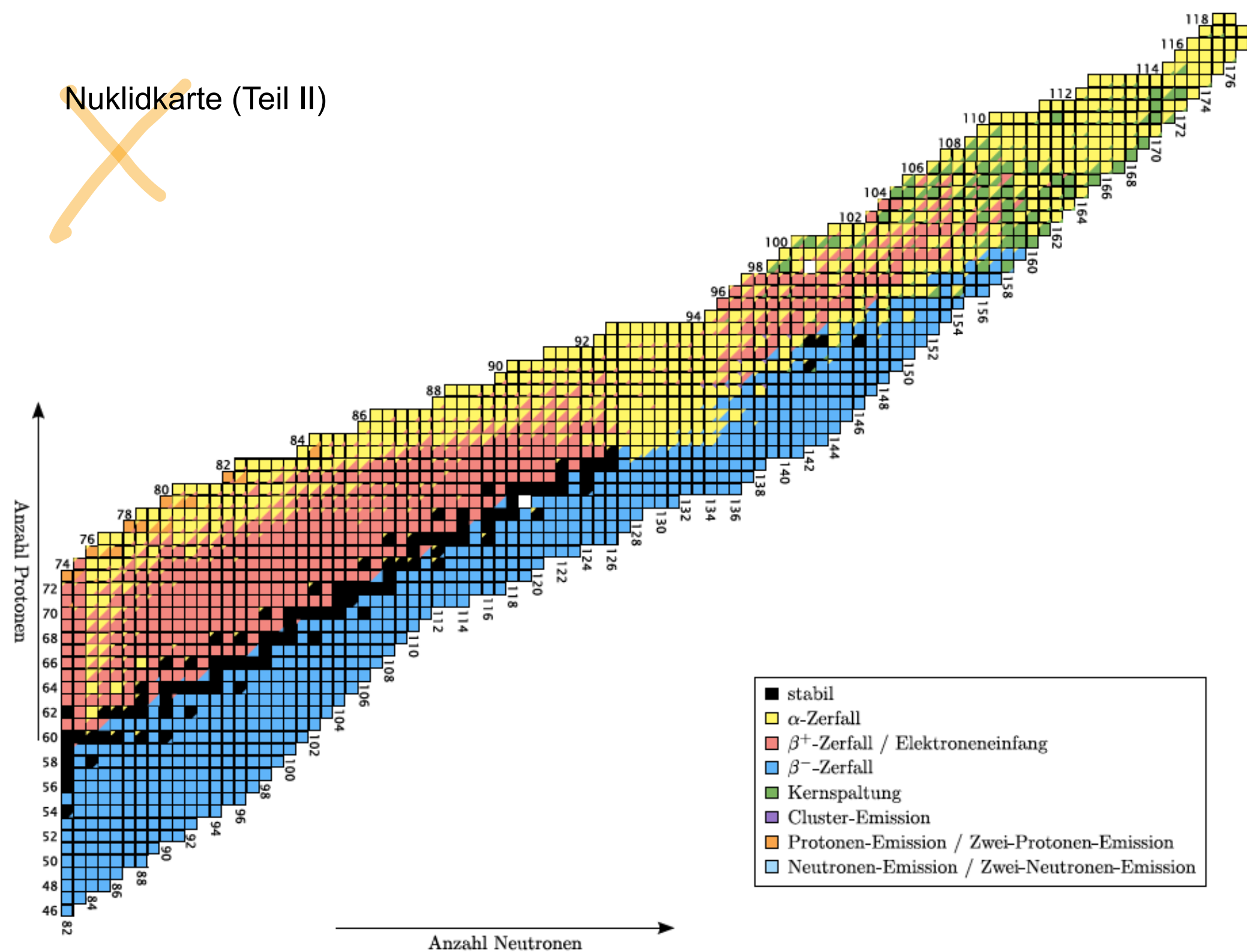
Anzahl Protonen

Anzahl Neutronen

- stabil
- α -Zerfall
- β^+ -Zerfall / Elektroneneinfang
- β^- -Zerfall
- Kernspaltung
- Cluster-Emission
- Protonen-Emission / Zwei-Protonen-Emission
- Neutronen-Emission / Zwei-Neutronen-Emission



Nuklidkarte (Teil II)



Beispiel 3-3: Abschätzung der Stabilität von ^{20}Na mit Hilfe der Stabilitätszone

Der Atomkern von ^{20}Na besteht aus 11 Protonen und 9 Neutronen und man erhält mit $\eta = 0.8$ einen Wert, welcher kleiner als eins ist. ^{20}Na liegt also deutlich oberhalb der Stabilitätszone und besitzt somit einen Mangel an Neutronen respektive einen Protonenüberschuss. ^{20}Na ist radioaktiv und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 447.9 ms.

Beispiel 3-4: Abschätzung der Stabilität von ^{51}Ca mit Hilfe der Stabilitätszone

Der Atomkern von ^{51}Ca besteht aus 20 Protonen und 31 Neutronen und man erhält für η einen Wert von 1.55. Dieser Wert ist für die Stabilitätszone leichter Elemente deutlich zu gross. ^{51}Ca liegt deshalb unterhalb der Stabilitätszone und besitzt somit einen Mangel an Protonen respektive einen Neutronenüberschuss. ^{51}Ca ist radioaktiv und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 10.0 s.



Kategorien von Atomkernen

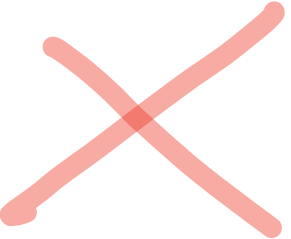
Protonenanzahl	Neutronenanzahl	Anzahl stabile Kerne	<i>I</i>
gerade	gerade	130	0
gerade	ungerade	53	halbganzzahlig
ungerade	gerade	50	halbganzzahlig
ungerade	ungerade	4	ganzzahlig

Abschätzung der Stabilität von Atomkernen

4. Atomkerne, bei denen die Protonen- oder Neutronenanzahl den **magischen Zahlen** 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 entsprechen, sind energetisch besonders günstig. Solche Kerne besitzen eine speziell hohe Bindungsenergie für ein einzelnes Nukleon, gleichzeitig ist die Bindungsenergie für ein weiteres hinzugefügtes Nukleon wesentlich kleiner. Deshalb gibt es besonders viele stabile Nuklide für Kerne, deren Protonen- oder Neutronenanzahl eine magische Zahl ist. So findet man beispielsweise fünf stabile Kerne (^{40}Ca , ^{39}K , ^{38}Ar , ^{37}Cl , ^{36}S) mit 20 Neutronen, fünf stabile Kerne (^{92}Mo , ^{90}Zr , ^{89}Y , ^{88}Sr , ^{86}Kr) mit 50 Neutronen, sechs stabile Kerne (^{144}Sm , ^{142}Nd , ^{141}Pr , ^{140}Ce , ^{139}La , ^{138}Ba) mit 82 Neutronen und von Zinn, dessen Atomkerne 50 Protonen aufweisen, sind zehn stabile Isotope bekannt.

Aussergewöhnlich stabil sind **doppeltmagische Kerne**, wie jene von ^4_2He , $^{16}_8\text{O}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$, $^{48}_{20}\text{Ca}$ und $^{208}_{82}\text{Pb}$.

Analog zur Schalenstruktur von Atomen deuten diese empirischen Hinweise auf eine Schalenstruktur der Atomkerne hin. Dies ist die Grundlage des **Schalenmodells von Atomkernen**, auf welches in dieser Vorlesung allerdings nicht detaillierter eingegangen werden kann.



Kernradien und Tröpfchenmodell

- Tröpfchenmodell (1936 von Niels Bohr formuliert):
Beschreibt Atomkerne in Analogie zu Flüssigkeitstropfen
→ Homogene Massenverteilung

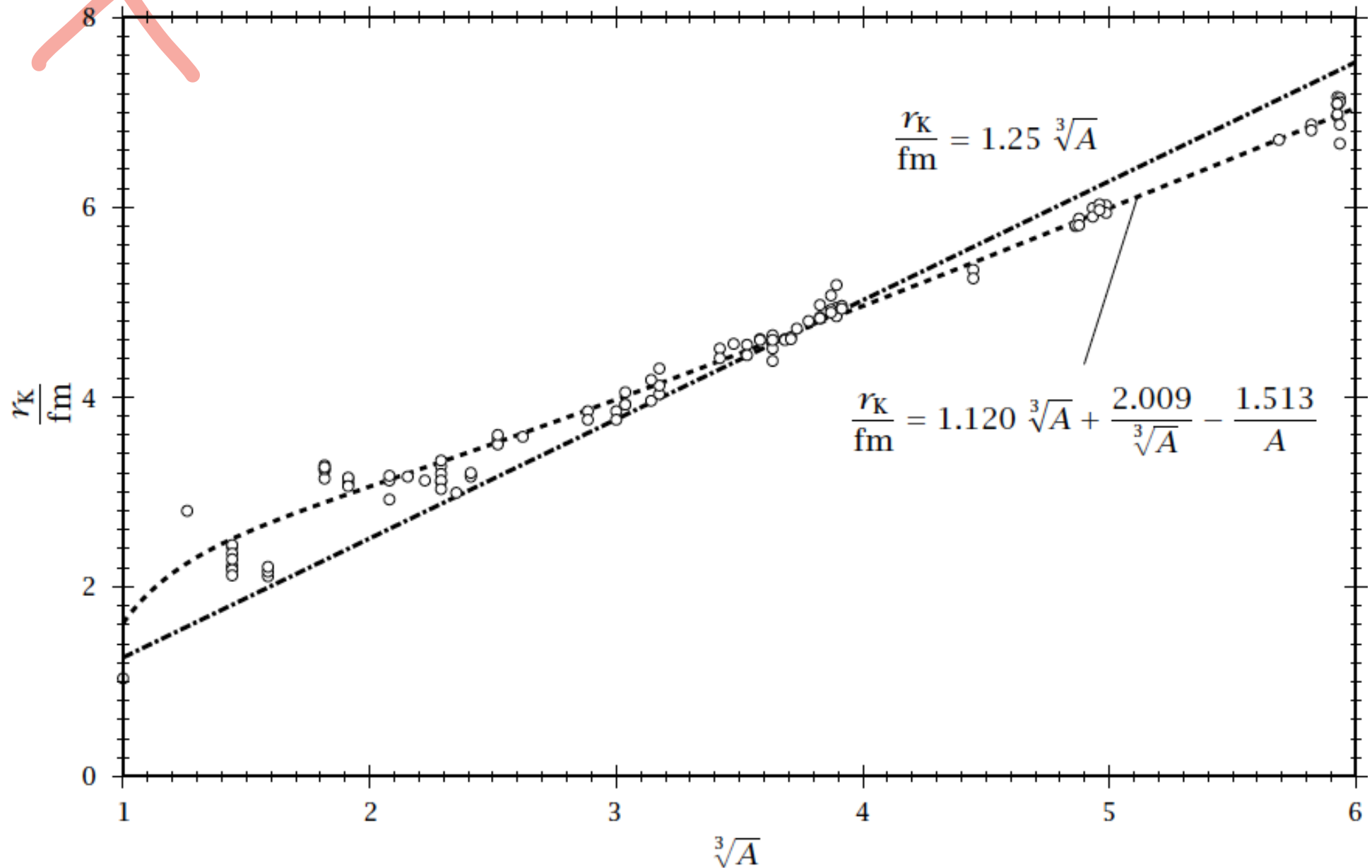
$$r_K = r_0 \sqrt[3]{A}$$

- Verbessertes Tröpfchenmodell

Abbildung 3.9 enthält einen Vergleich zwischen gemessenen Kernradien und Werten, welche mit Gleichung (3.23) berechnet wurden. Eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten erhält man mit dem empirischen Zusammenhang

$$\frac{r_K}{\text{fm}} = 1.120 \sqrt[3]{A} + \frac{2.009}{\sqrt[3]{A}} - \frac{1.513}{A} . \quad (3.24)$$

Kernradien und Tröpfchenmodell



Potentialmodell des Kerns

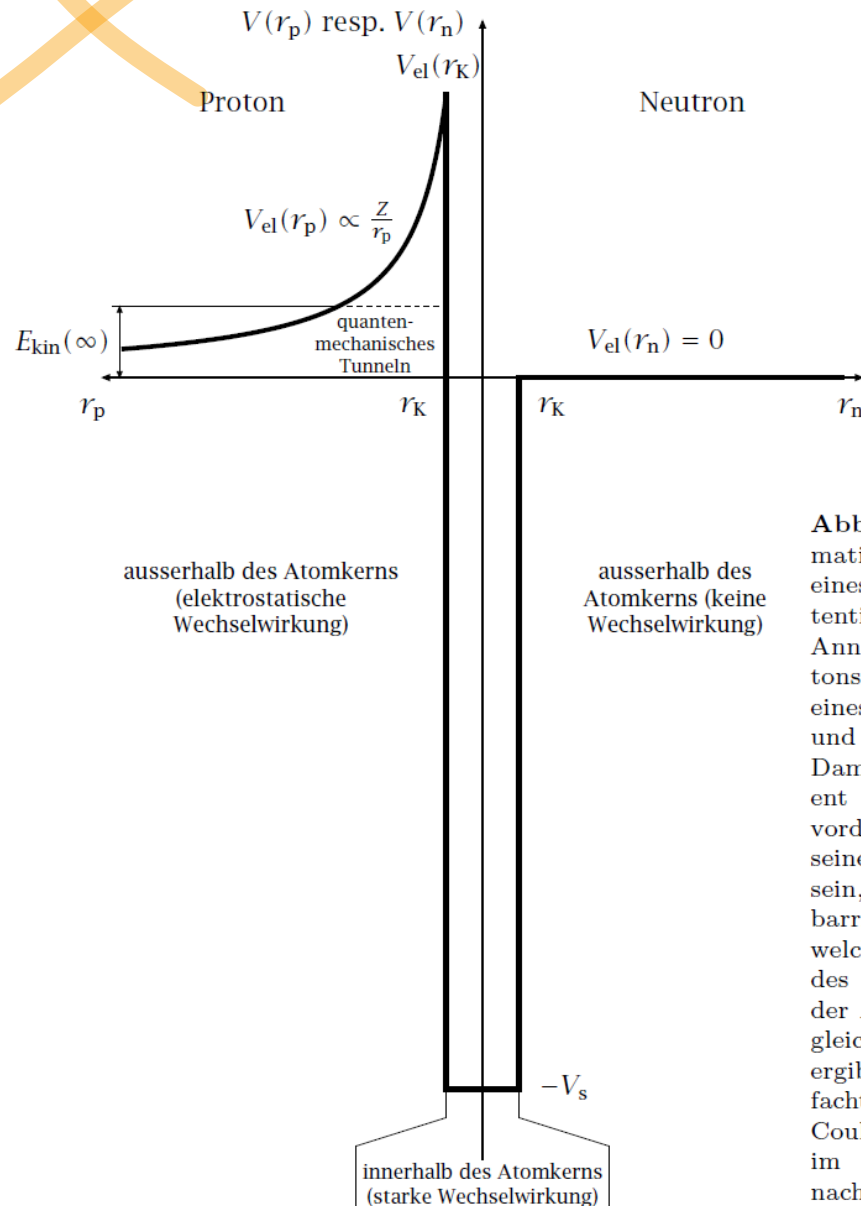
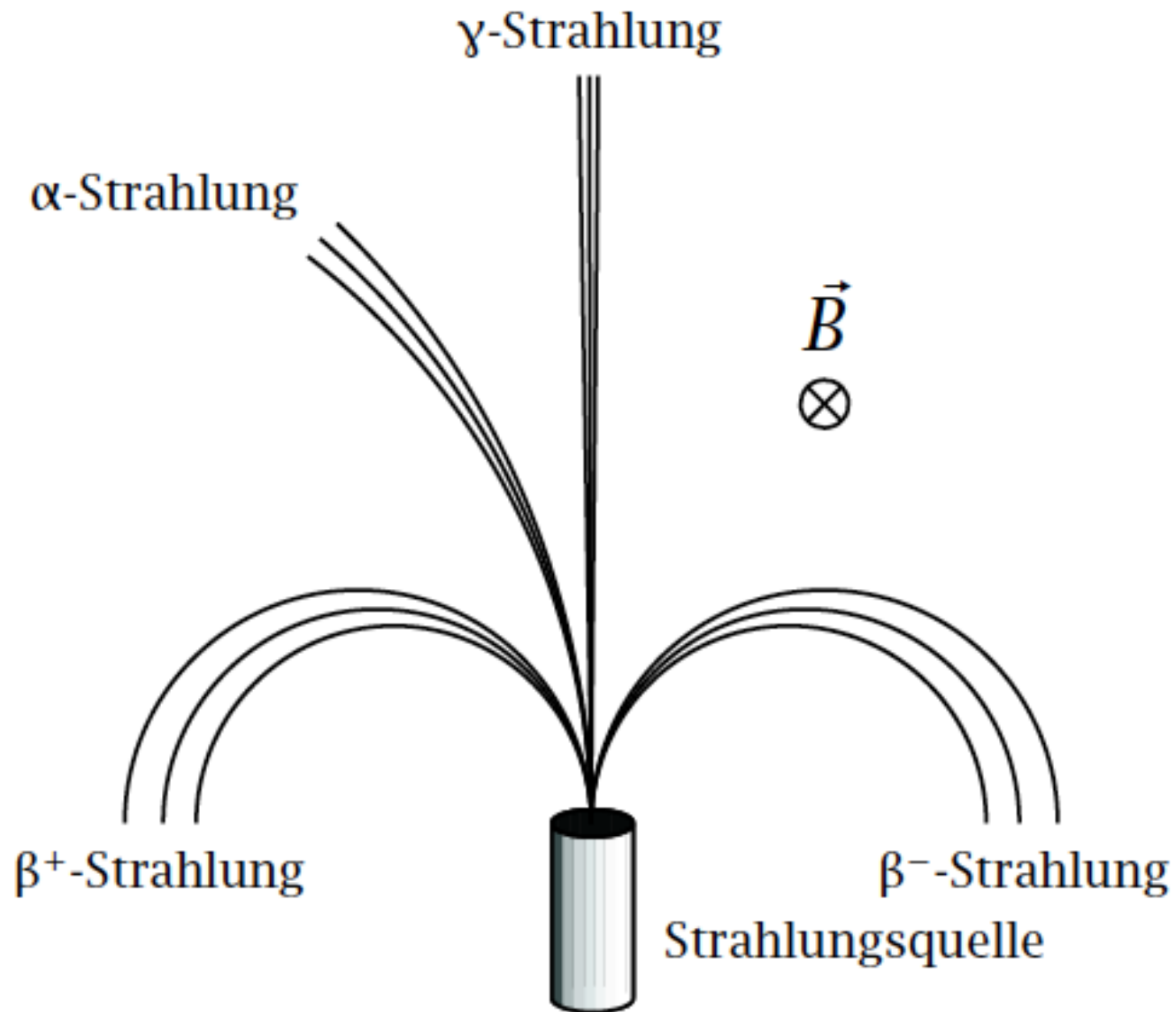
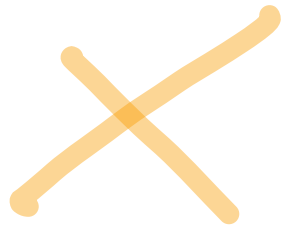


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung eines vereinfachten Potentialverlaufs bei der Annäherung eines Protons (links) respektive eines Neutrons (rechts) und eines Atomkerns. Damit das Proton effizient in den Kernbereich vordringen kann, muss seine Energie gross genug sein, um die Potentialbarriere zu überwinden, welche sich ausserhalb des Atomkerns aufgrund der Abstossung elektrisch gleich geladener Teilchen ergibt. In diesem vereinfachten Modell wird die Coulomb-Wechselwirkung im Kernbereich vernachlässigt.

Zerfallsarten



Zerfallsarten



Eigenschaft	α -Strahlung	β -Strahlung	γ -Strahlung
Ladung	$2e$	$\pm e$	0
Ruhemasse	$\sim 4 \text{ u}$	$\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ u}$	0
Teilchen	^4He -Kerne	Elektronen, Positronen	Photonen
Reichweite in Luft	einige cm	einige m	unendlich ⁱ
Ausbreitungsgeschwindigkeit	$\sim 0.05c$	bis $0.99c$	c
relatives Ionisationsvermögen	$1.8 \cdot 10^4$	10^2	1
Spektren	diskret	kontinuierlich	diskret



Strahlenschutz

- α -Strahlung wird bereits durch Papier, Haushaltsfolie, etc. abgeschirmt
- «Weiche» β -Strahlung (von ^{14}C , ^3H) wird durch Latex-Handschuhe abgeschirmt
- «Harte» β -Strahlung wird erst durch Glas oder mehrere mm Al abgeschirmt
- γ -Strahlung wird erst durch mehrere cm Blei abgeschirmt

Eindringtiefe in Körper:

- α -Strahlung wird bereits durch äusserste Hautschicht absorbiert
- β -Strahlung dringt bis zu 1 cm tief in Gewebe eine
- γ -Strahlung kann den Körper vollständig durchdringen

Medizinische Aspekte

Gefahrenpotential radioaktiver Substanzen:

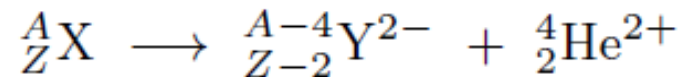
Strahlungsquelle befindet sich:

- Ausserhalb des Körpers: γ -Strahlung hat das höchste Gefahrenpotential
Schutzmassnahmen: Abschirmung, Abstand
- Innerhalb des Körpers: α - und β -Strahlung hat das höchste Gefahrenpotential
(s. Ionisationsvermögen in Tabelle 3.2)

Radiotherapie:

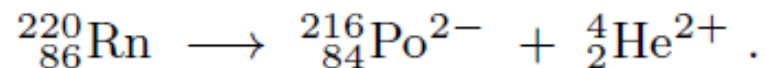
- Radioaktive Strahlung wird zur Tumorbehandlung eingesetzt

Alpha-Zerfall



α -Zerfälle sind energetisch erlaubt, wenn die Summe der Massen von ${}^4\text{He}$ und ${}^{A-4}_{Z-2}\text{Y}$ kleiner ist als die Masse von ${}^A_Z\text{X}$. Dies ist eine Folge der Äquivalenz von Energie und Masse (siehe Kapitel 2.4, insbesondere Gleichungen (2.17) und (2.18)).

α -Zerfälle treten bevorzugt bei schweren Nukliden mit einem zu grossen Verhältnis zwischen Protonen- und Neutronenanzahl im Kern auf. Als Beispiel sei der radioaktive Zerfall von ${}^{220}_{86}\text{Rn}$ mit einer Halbwertszeit von 55.6 s aufgeführt:





Alpha-Zerfall

Die emittierten α -Teilchen besitzen stets eine diskrete Energie.

Energieerhaltung:
$$\Delta E = E_{\text{kin},\alpha} + E_{\text{kin},\text{T}} = \frac{1}{2}m_{\alpha}v_{\alpha}^2 + \frac{1}{2}m_{\text{T}}v_{\text{T}}^2$$

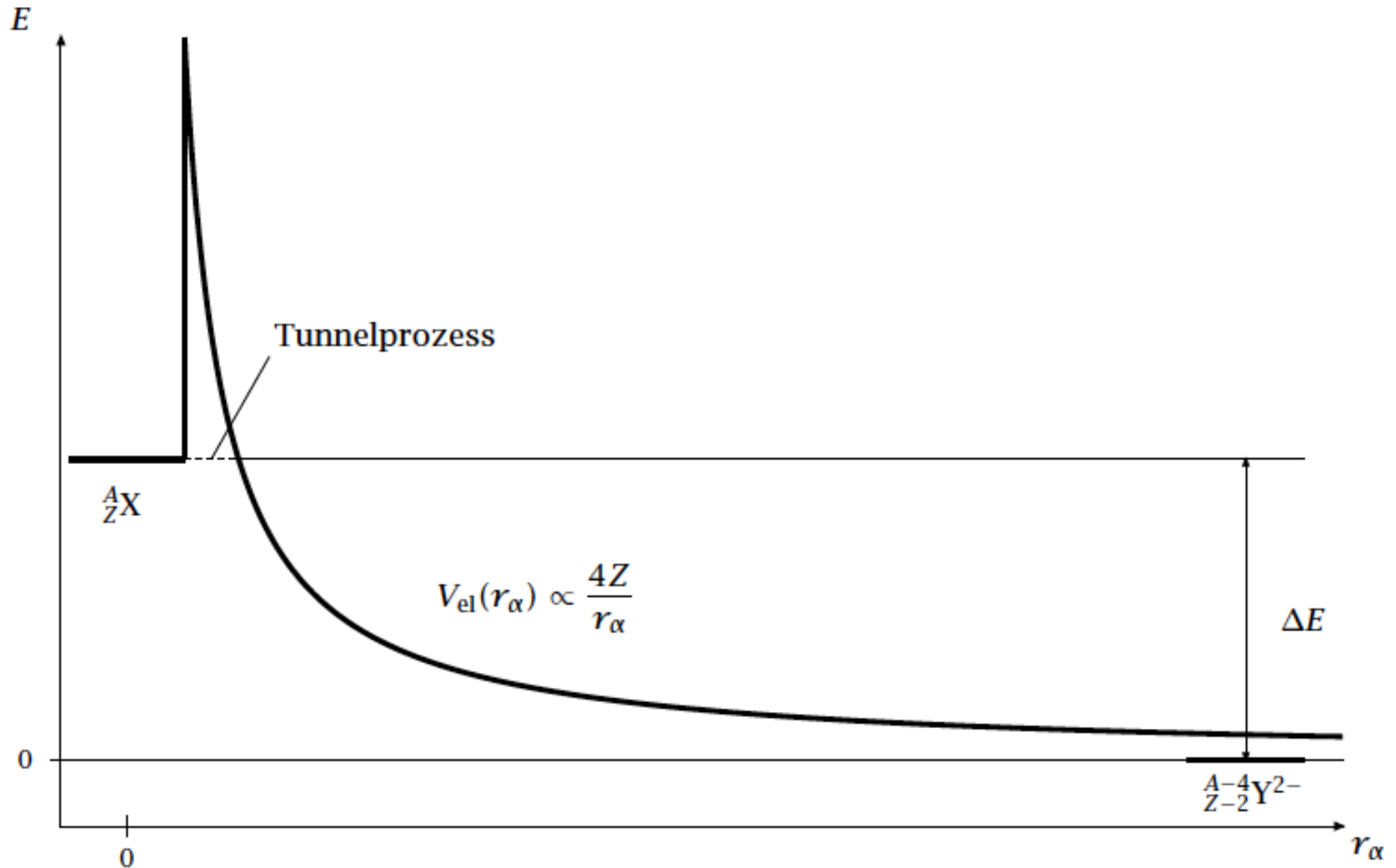
Impulserhaltung:
$$m_{\alpha}v_{\alpha} = m_{\text{T}}v_{\text{T}}$$

Daraus folgt:

$$E_{\text{kin},\alpha} = \frac{m_{\text{T}}}{m_{\alpha} + m_{\text{T}}} \Delta E$$
$$E_{\text{kin},\text{T}} = \frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha} + m_{\text{T}}} \Delta E$$

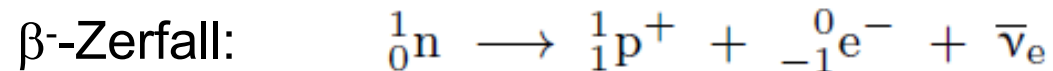
Da für Nuklide, bei denen α -Zerfälle beobachtet werden, üblicherweise $m_{\text{T}} > 25m_{\alpha}$ gilt, wird gemäss Gleichung (3.30) mehr als $\frac{25}{26} \approx 96\%$ der effektiven Zerfallsenergie als kinetische Energie auf den emittierten ${}^4\text{He}$ -Kern übertragen.

Potentialdiagramm des Alpha-Zerfalls



Beta-Zerfälle

Man unterscheidet zwischen β^- -, β^+ - und ε -Zerfällen



Beispiele:

- Ein isoliertes Neutron hat eine Lebenszeit von 877.75 ± 0.5 s
- ${}_{53}^{131}\text{I} \longrightarrow {}_{54}^{131}\text{Xe}^+ + {}_{-1}^0\text{e}^- + \bar{\nu}_e$ ($t_{1/2} = 8.020\,70$ d)

β^- -Zerfälle werden bei instabilen Kernen mit einem zu grossen Verhältnis zwischen der Neutronen- und der Protonenanzahl beobachtet.

β^- - Zerfall

Die kinetische Energie der gebildeten Elektronen bildet eine kontinuierliche Verteilung (s. auch Paulis Brief an die «Radioaktiven Damen und Herren»).

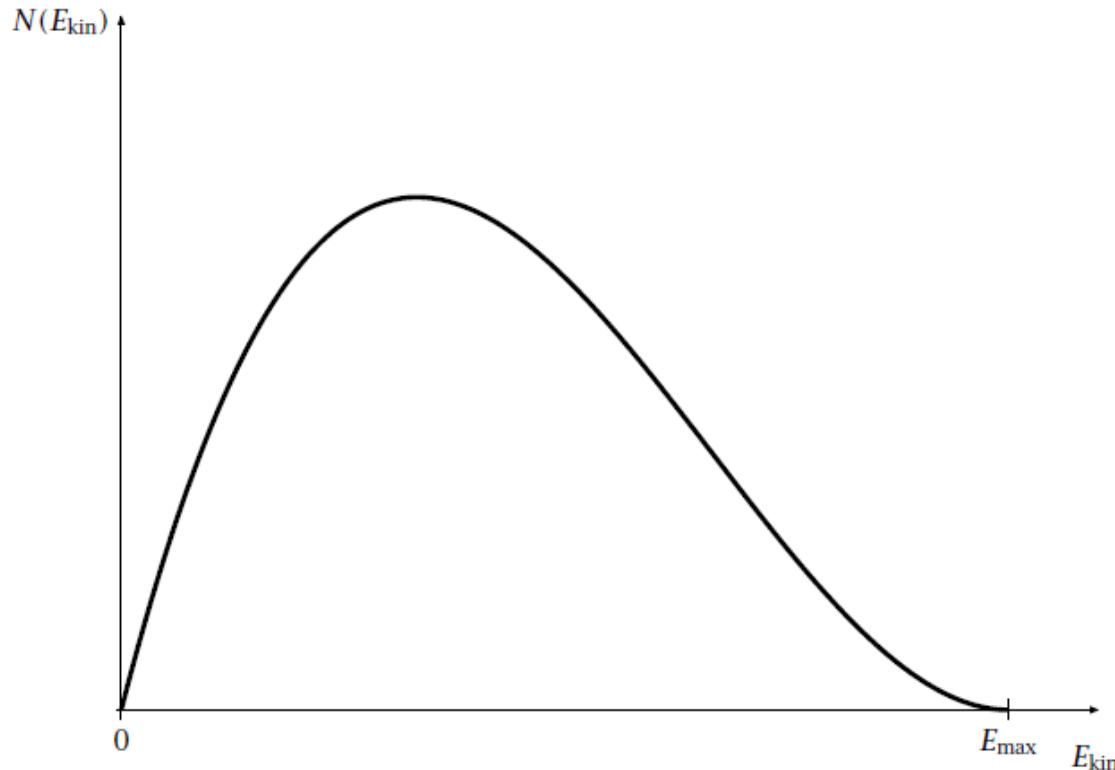
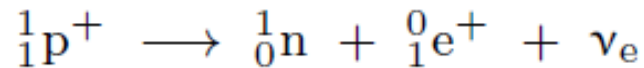


Abbildung 3.13.: Schematische Darstellung der Verteilung der kinetischen Energie von Elektronen, die beim β^- -Zerfall emittiert werden.

E_{max} entspricht in guter Näherung dem Massenunterschied zwischen dem Mutternuklid und den Zerfallsprodukten (weil Rückstoss vernachlässigbar ist)

$$E_{\text{max}} \approx \left[m \left({}^A_Z\text{X} \right) - m \left({}^A_{Z+1}\text{X}' \right) \right] c^2$$

β^+ - Zerfall



Ein isoliertes Proton ist nach heutigem Wissen stabil (Lebenszeit $>10^{34}$ a)
(Da $m_n > m_p$ wäre der Zerfall ohnehin energetisch verboten)

Beispiel: ${}_{6}^{11}\text{C} \longrightarrow {}_{5}^{11}\text{B}^- + {}_1^0\text{e}^+ + \nu_e \quad (t_{1/2} = 1223.1 \text{ s})$

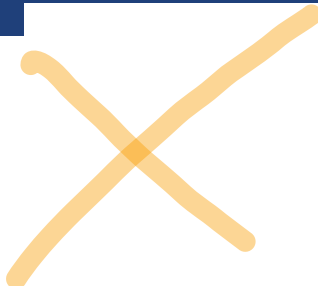
Energetische Einschränkung:

$$\left[m \left({}_Z^A\text{X} \right) - m \left({}_{Z-1}^A\text{X}' \right) - 2m_e \right] c^2 > 0$$



β^+ - Zerfall

β^+ -Zerfälle werden bei instabilen Kernen mit einem zu kleinen Verhältnis zwischen der Neutronen- und der Protonenanzahl beobachtet. Falls β^+ -Prozesse energetisch erlaubt sind, stehen sie häufig in Konkurrenz mit Elektroneneinfangprozessen. Dabei treten bei Elementen mit kleinen Ordnungszahlen bevorzugt β^+ -Zerfälle auf, während mit zunehmender Kernladung die Elektroneneinfang-Prozesse an Bedeutung gewinnen und diese bei schweren Kernen über die β^+ -Zerfälle dominieren.

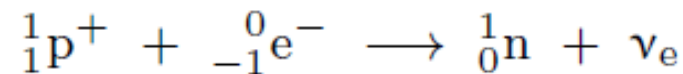


β^+ - Zerfall

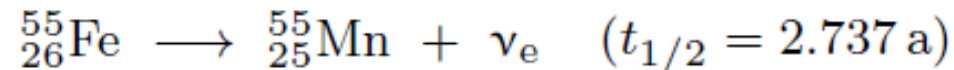
β^+ -Zerfälle werden bei instabilen Kernen mit einem zu kleinen Verhältnis zwischen der Neutronen- und der Protonenanzahl beobachtet. Falls β^+ -Prozesse energetisch erlaubt sind, stehen sie häufig in Konkurrenz mit Elektroneneinfangprozessen. Dabei treten bei Elementen mit kleinen Ordnungszahlen bevorzugt β^+ -Zerfälle auf, während mit zunehmender Kernladung die Elektroneneinfang-Prozesse an Bedeutung gewinnen und diese bei schweren Kernen über die β^+ -Zerfälle dominieren.

ε -Zerfall (Elektroneneinfang)

Innerhalb des Kerns wird ein Proton durch Elektroneneinfang in ein Neutron umgewandelt:



Beispiel:



Energetische Einschränkung (s. β^+ -Zerfall) fällt weg.

Der ε -Zerfall steht im Wettbewerb mit dem β^+ -Zerfall, sofern dieser energetisch erlaubt ist.

ε -Zerfälle werden mit abnehmender Zerfallsenergie und zunehmender Kernladung wahrscheinlicher.

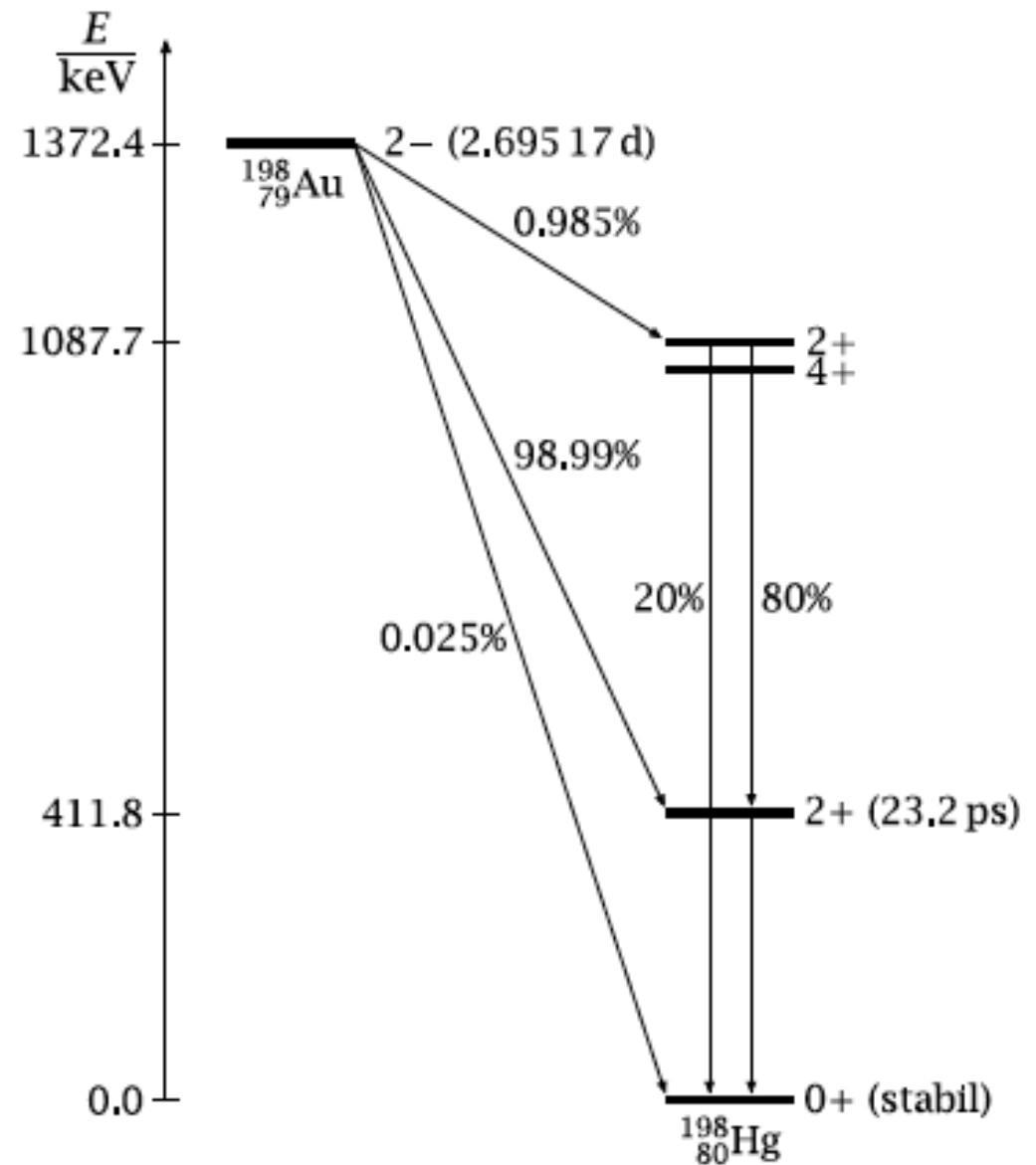
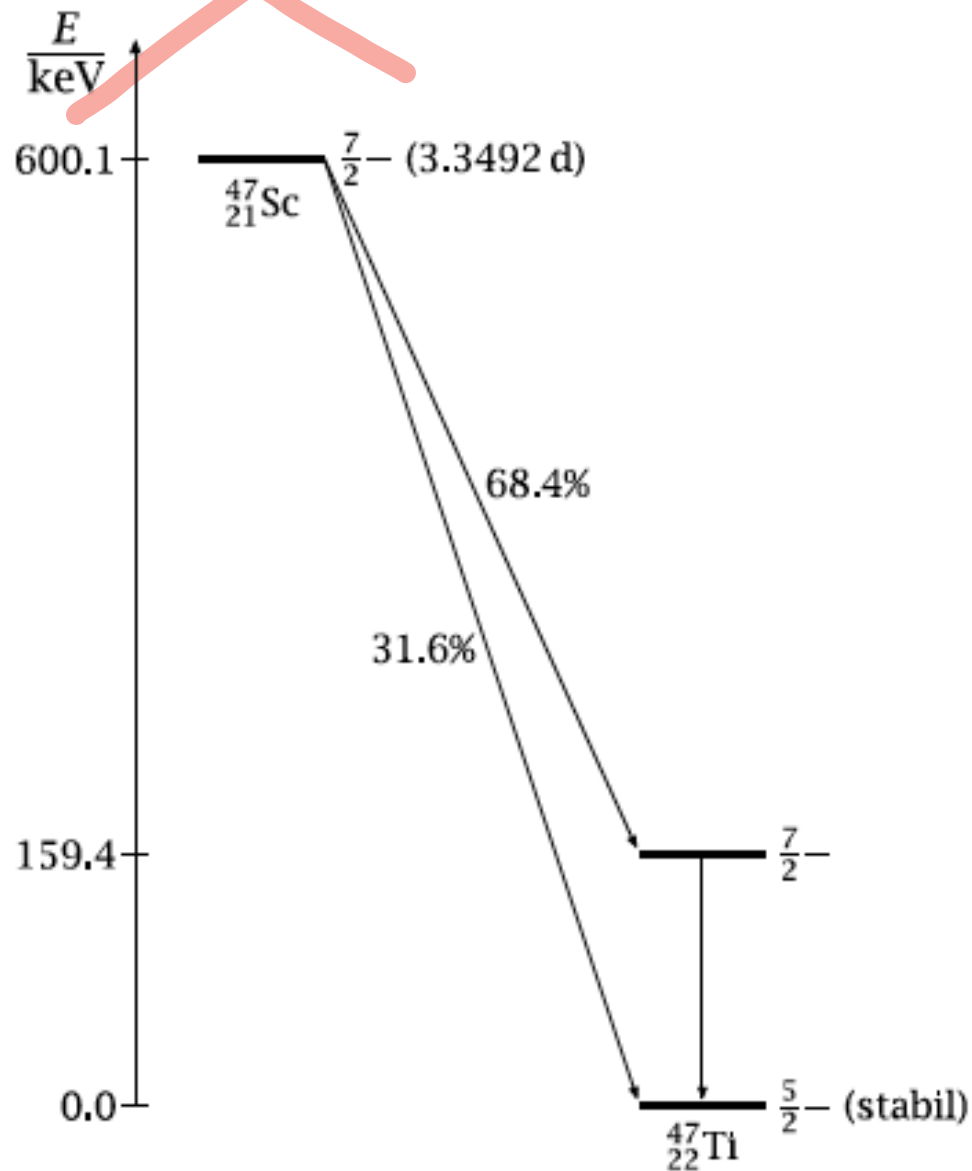
The diagram illustrates the process of beta minus decay. On the left, concentric circles represent electron shells labeled K, L, and M. An electron (red circle with '-') is shown moving from the L shell to the M shell, with an X-ray (blue wavy arrow) emitted in the process. On the right, a nucleus is shown with protons (red circles with '+') and neutrons (yellow circles with 'N'). A neutron is shown decaying into a proton and an electron antineutrino ($\bar{\nu}$), as indicated by the red arrows and the label 'neutrino'.



Gammaumwandlung

- Angeregte Kernzustände zerfallen zu tiefer liegenden Zuständen oder zum Grundzustand unter Emission elektromagnetischer (Gamma-)Strahlung
- Tochterkerne liegen oft zunächst in einem angeregten Zustand vor
- Die Lebenszeiten von angeregten Zuständen sind meist sehr kurz (10^{-16} - 10^{-13} s)
- Das Emissionsspektrum ist diskret und charakteristisch

Emission von Gammastrahlung nach radioaktiven Zerfällen

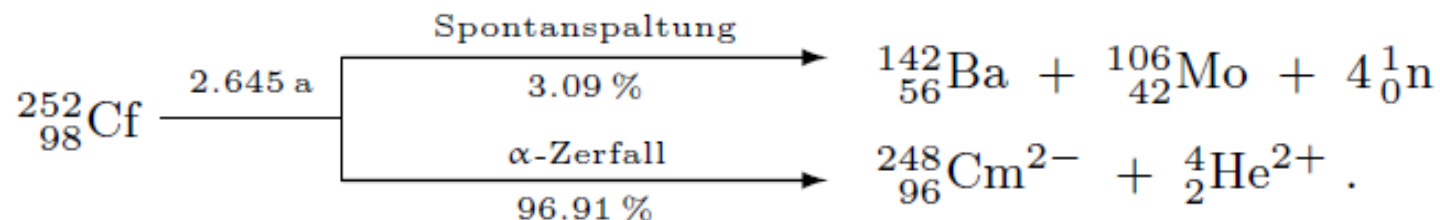


Zerfallsreaktionen ohne Emission von Gammastrahlung

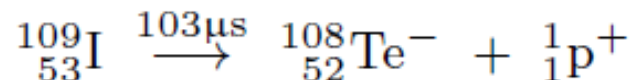
Zerfallsart	Mutternuklid	Tochternuklid	$t_{1/2}$
α -Zerfall	$^{190}_{78}\text{Pt}$	$^{186}_{76}\text{Os}$	$6.5 \cdot 10^{11} \text{ a}$
β^- -Zerfall	^3_1H	^3_2He	12.32 a
	$^{14}_6\text{C}$	$^{14}_7\text{N}$	5700 a
	$^{32}_{15}\text{P}$	$^{32}_{16}\text{S}$	14.262 d
β^+ -Zerfall	$^{11}_6\text{C}$	$^{11}_5\text{B}$	20.39 min
	$^{15}_8\text{O}$	$^{15}_7\text{N}$	122.24 s
ϵ -Zerfall	$^{71}_{32}\text{Ge}$	$^{71}_{31}\text{Ga}$	11.43 d
	$^{53}_{25}\text{Mn}$	$^{53}_{24}\text{Cr}$	$3.74 \cdot 10^6 \text{ a}$

Weitere Zerfallsarten

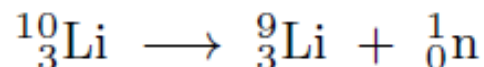
- Spontanspaltung



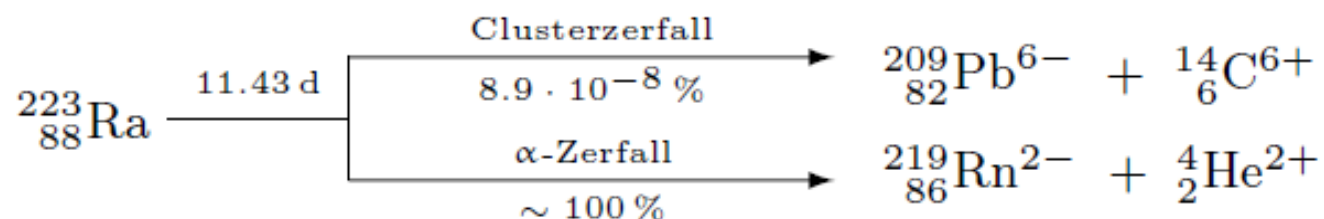
- Protonenzerfall



- Neutronenzerfall

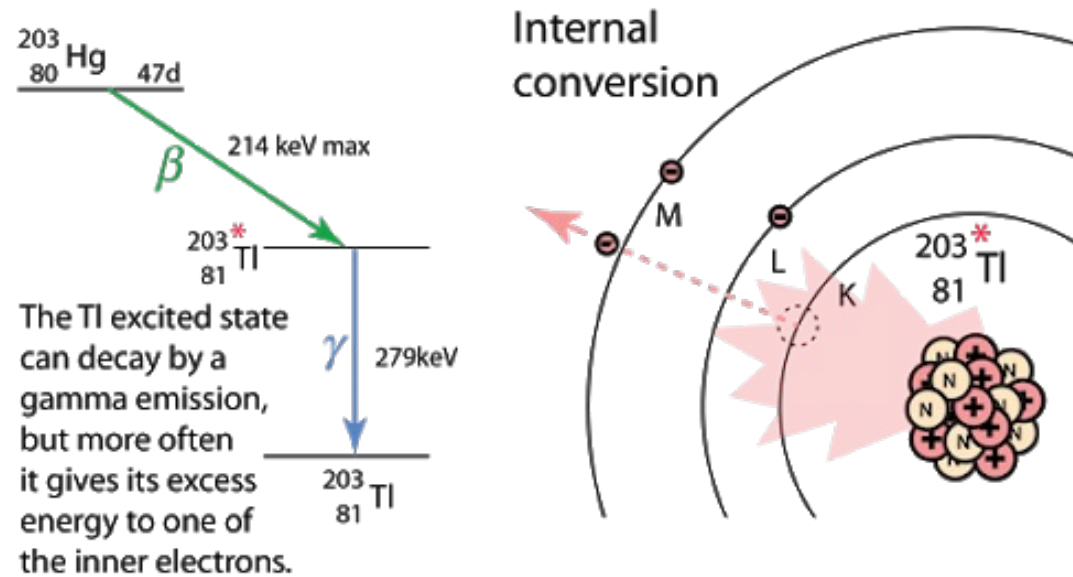


- Clusterzerfall

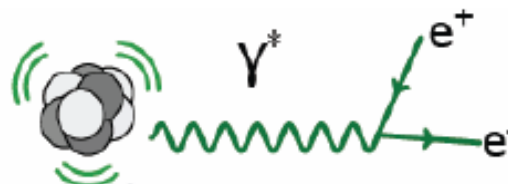


Weitere Folgeprozesse

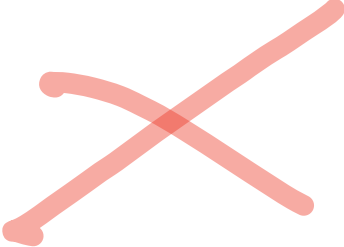
Interne Konversion



Interne Paarerzeugung



Bedingung: $E(\gamma^*) > 2m_e c^2$

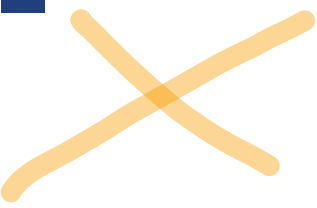


Weitere Folgeprozesse



Beispiel 3-6: «Shake-off» beim radioaktiven Zerfall von ^{39}Ar

^{39}Ar unterliegt einem β^- -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 269 a. Dabei beobachtet man, dass die entstandenen ^{39}K -Tochterkerne zu 86 % einfach positiv geladen sind. Dies entspricht dem Ausstoss eines Elektrons beim β^- -Zerfall. In 10 % der Fälle beobachtet man jedoch ein zweifach, in 2.5 % ein dreifach positiv geladenes Ion. Es wurden bis zu sechsfach positiv geladene Ionen detektiert. Der Zerfall von ^{39}Ar eignet sich besonders gut zur Illustration des «shake-off»-Prozesses, da ausschliesslich Tochterkerne im Grundzustand entstehen. Somit werden keine Emissionen von Konversions- respektive Auger-Elektronen erwartet.



Kategorien von Atomkernen

Protonenanzahl	Neutronenanzahl	Anzahl stabile Kerne	I
gerade	gerade	130	0
gerade	ungerade	53	halbganzzahlig
ungerade	gerade	50	halbganzzahlig
ungerade	ungerade	4	ganzzahlig

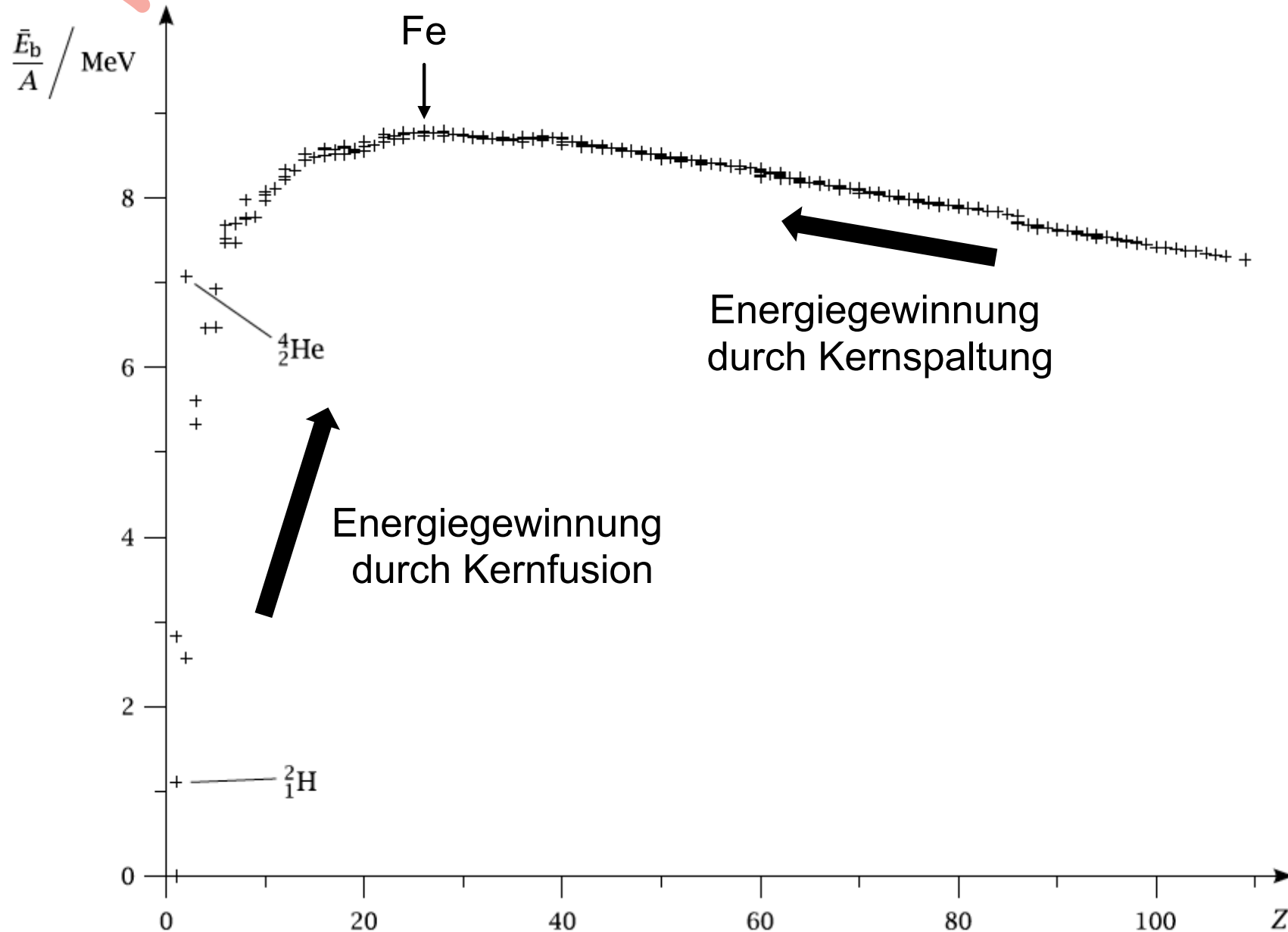
Abschätzung der Stabilität von Atomkernen

4. Atomkerne, bei denen die Protonen- oder Neutronenanzahl den **magischen Zahlen** 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 entsprechen, sind energetisch besonders günstig. Solche Kerne besitzen eine speziell hohe Bindungsenergie für ein einzelnes Nukleon, gleichzeitig ist die Bindungsenergie für ein weiteres hinzugefügtes Nukleon wesentlich kleiner. Deshalb gibt es besonders viele stabile Nuklide für Kerne, deren Protonen- oder Neutronenanzahl eine magische Zahl ist. So findet man beispielsweise fünf stabile Kerne (^{40}Ca , ^{39}K , ^{38}Ar , ^{37}Cl , ^{36}S) mit 20 Neutronen, fünf stabile Kerne (^{92}Mo , ^{90}Zr , ^{89}Y , ^{88}Sr , ^{86}Kr) mit 50 Neutronen, sechs stabile Kerne (^{144}Sm , ^{142}Nd , ^{141}Pr , ^{140}Ce , ^{139}La , ^{138}Ba) mit 82 Neutronen und von Zinn, dessen Atomkerne 50 Protonen aufweisen, sind zehn stabile Isotope bekannt.

Aussergewöhnlich stabil sind **doppeltmagische Kerne**, wie jene von ^4_2He , $^{16}_8\text{O}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$, $^{48}_{20}\text{Ca}$ und $^{208}_{82}\text{Pb}$.

Analog zur Schalenstruktur von Atomen deuten diese empirischen Hinweise auf eine Schalenstruktur der Atomkerne hin. Dies ist die Grundlage des **Schalenmodells von Atomkernen**, auf welches in dieser Vorlesung allerdings nicht detaillierter eingegangen werden kann.

Mittlere Bindungsenergie pro Nukleon



Anwendungen von Kernreaktionen

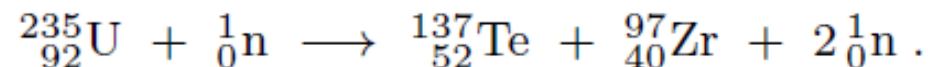
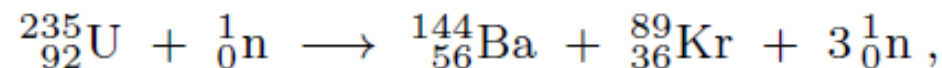


Energiegewinnung durch:

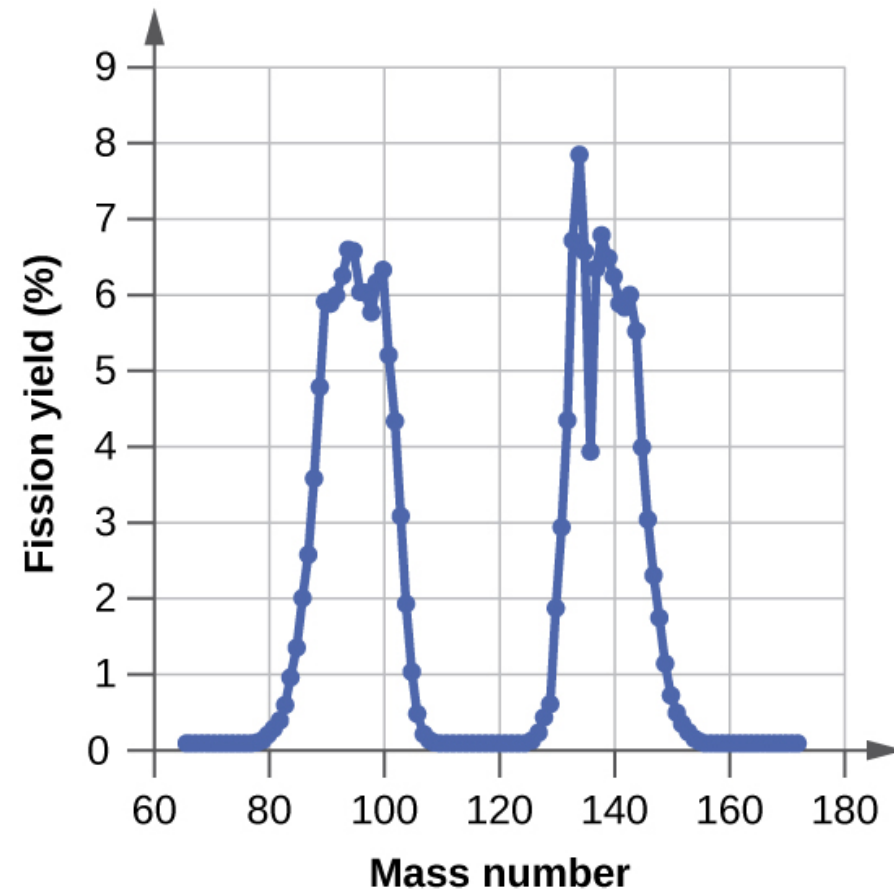
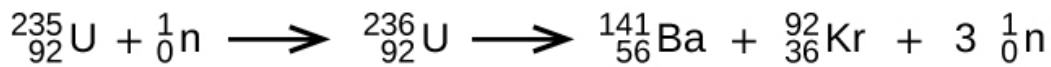
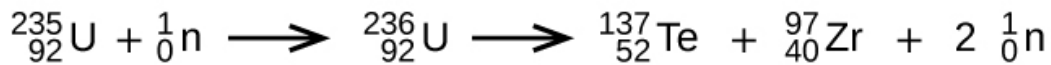
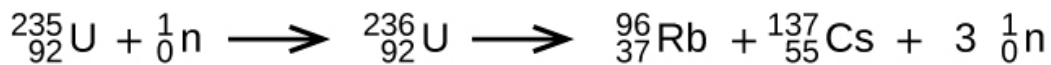
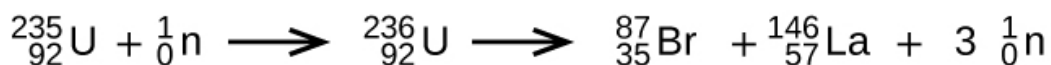
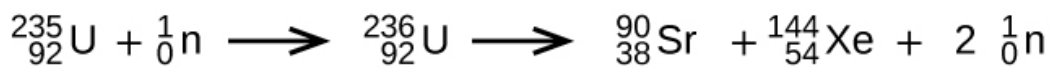
- Spaltung von schweren Kernen in leichtere Kerne
 - Fusion von leichten Kernen zu schweren Kernen
-
- Einsatz als Ionisationsquellen in Ionisationsrauchmeldern,
 - Untersuchung des Schlammtransports in Flüssen,
 - Untersuchung der Durchmischung von Sandsorten bei der Glasherstellung,
 - Lecksuche in Rohrleitungen,
 - Ausstoss von fehlerhaft gepackten Tablettenschachteln,
 - Überprüfung der Dicke des Gummis bei der Autoreifenproduktion,
- etc. (s. Skript für weitere Beispiele)

3.6.1. Die (induzierte) Kernspaltung

Otto Hahn (1879–1968) und Fritz Strassmann (1902–1980) entdeckten im Jahr 1938, dass Urankerne beim Beschuss mit langsamen Neutronen in mittelschwere Atomkerne zerfallen. Die Nachprüfung ergab, dass dabei nicht ^{238}U , sondern das viel seltenere ^{235}U durch das Neutron gespalten wird. Neben den zwei Bruchstücken werden bei diesem Vorgang im Mittel auch zwei bis drei Neutronen emittiert. Mögliche Gleichungen zur Beschreibung dieser Kernreaktion lauten:



Parallelreaktionen bei der Spaltung von ^{235}U



Beispiel 3-9: Energieumsatz bei der Kernspaltung von ^{235}U

Die bei der Spaltung eines ^{235}U -Kerns freiwerdende Energie lässt sich mit Hilfe der mittleren Bindungsenergie der Nukleonen abschätzen. Diese beträgt $\bar{E}_{\text{b},^{235}\text{U}} = -7.59 \text{ MeV}$ für ^{235}U und für die mittelschweren Bruchstücke $\bar{E}_{\text{b},\text{Fragmente}} \approx -8.5 \text{ MeV}$. Nimmt man weiter an, dass deren mittlere Massenzahl 116 beträgt, wird pro Kernspaltung die Energie

$$E_{\text{Spaltung}} \approx 2 \cdot 116 \cdot (-8.5 \text{ MeV}) - 235 \cdot (-7.59 \text{ MeV}) \approx -188 \text{ MeV}$$

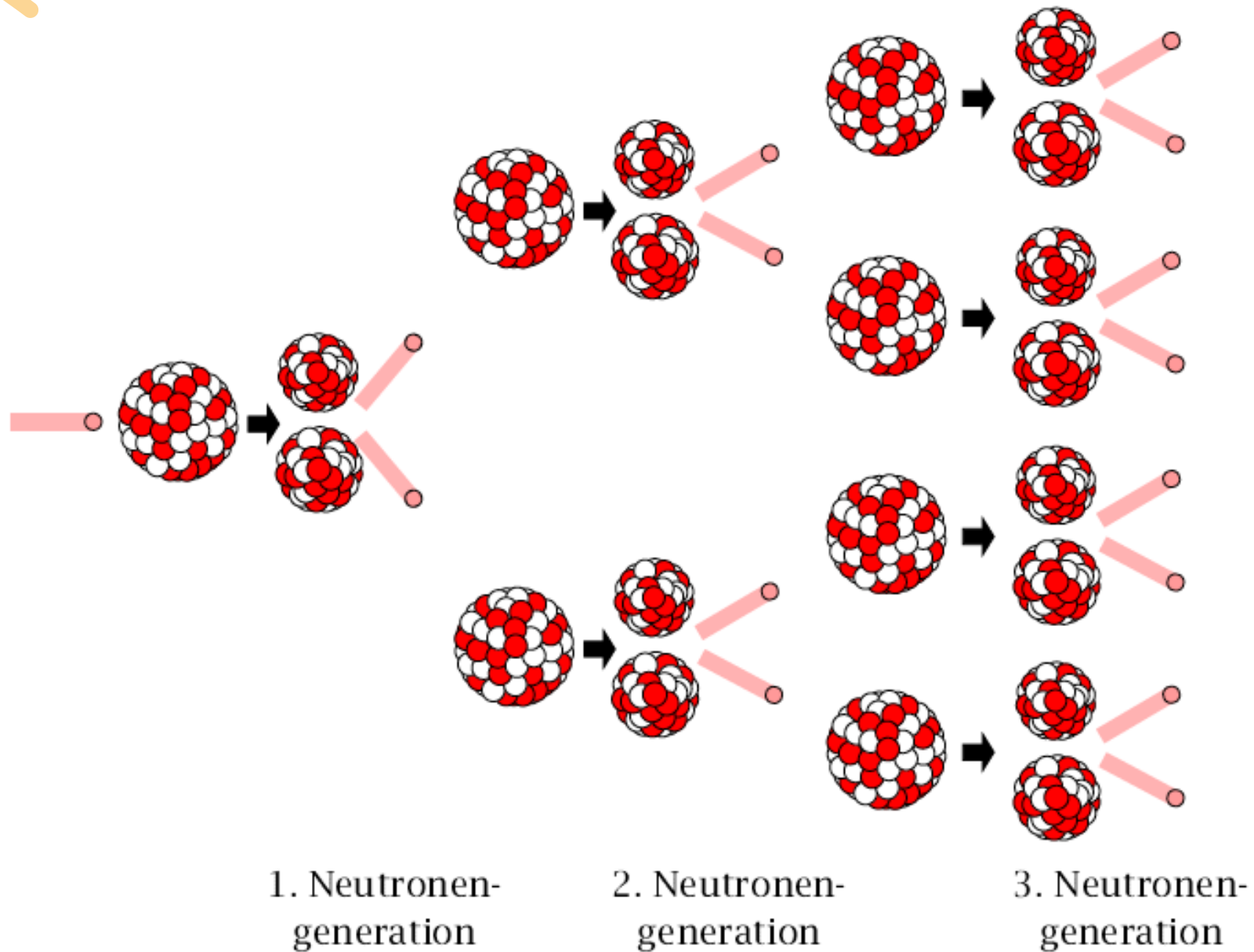
freigesetzt. Für $m = 1 \text{ kg } ^{235}\text{U}$ erhält man somit

$$E = \frac{m}{m_{^{235}\text{U}}} E_{\text{Spaltung}} \approx -8 \cdot 10^{13} \text{ J} .$$

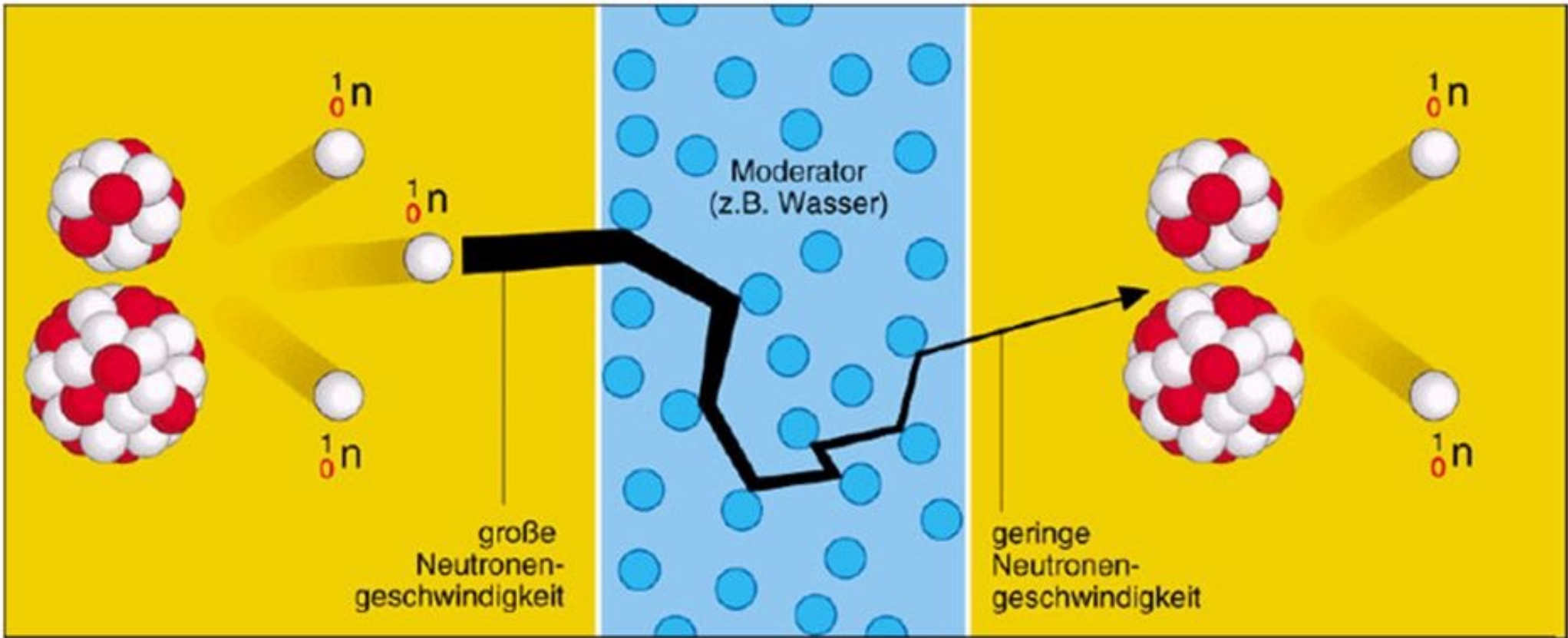
Zum Vergleich

Die spezifische Verbrennungswärme von Heizöl beträgt $4.2 \cdot 10^7 \text{ J kg}^{-1}$. Um den gleichen Energiebetrag wie bei der Spaltung von $1 \text{ kg } ^{235}\text{U}$ freizusetzen, müsste man also über 1800 t Heizöl verbrennen.

Kettenreaktion in der Kernspaltung



Abbremsung der Neutronen durch einen Moderator



Moderatoren:

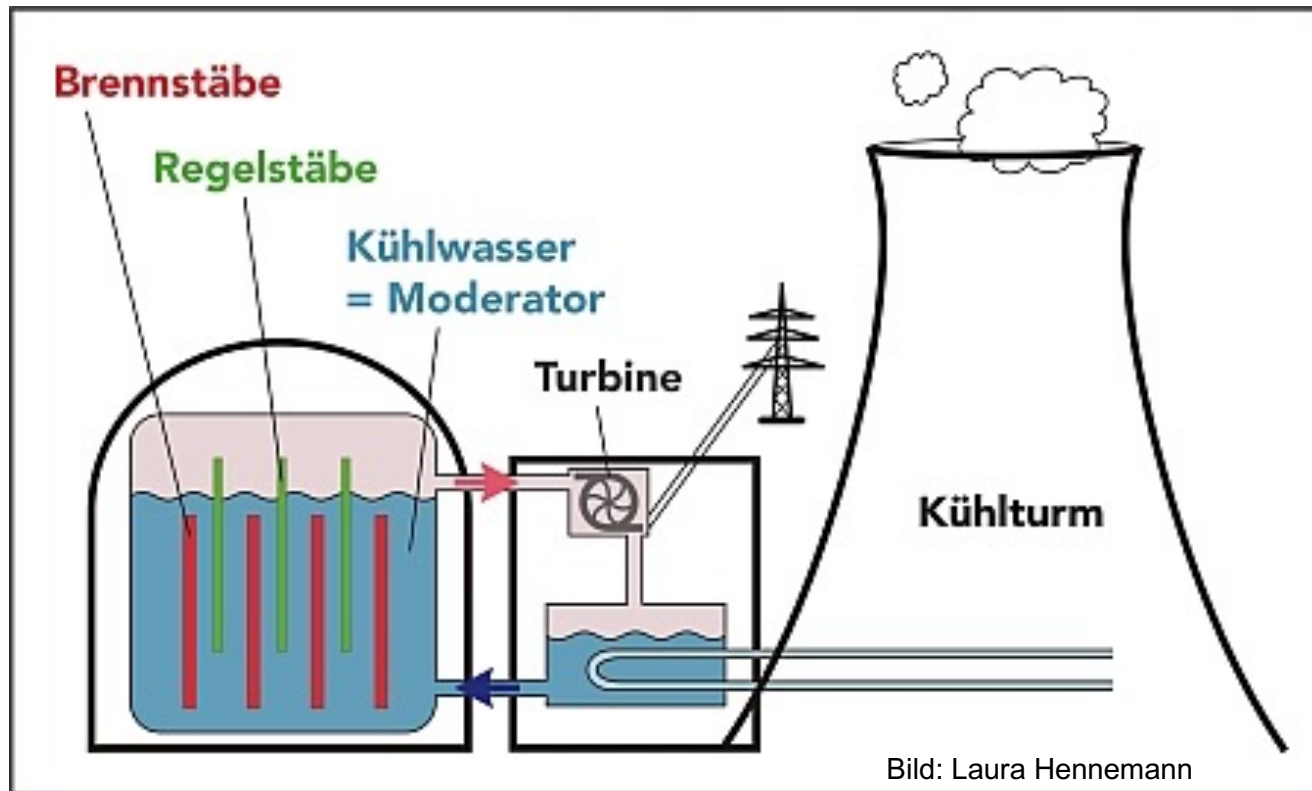
D_2O , Graphit, BeO

Anforderungen:

Kleine Molmasse →

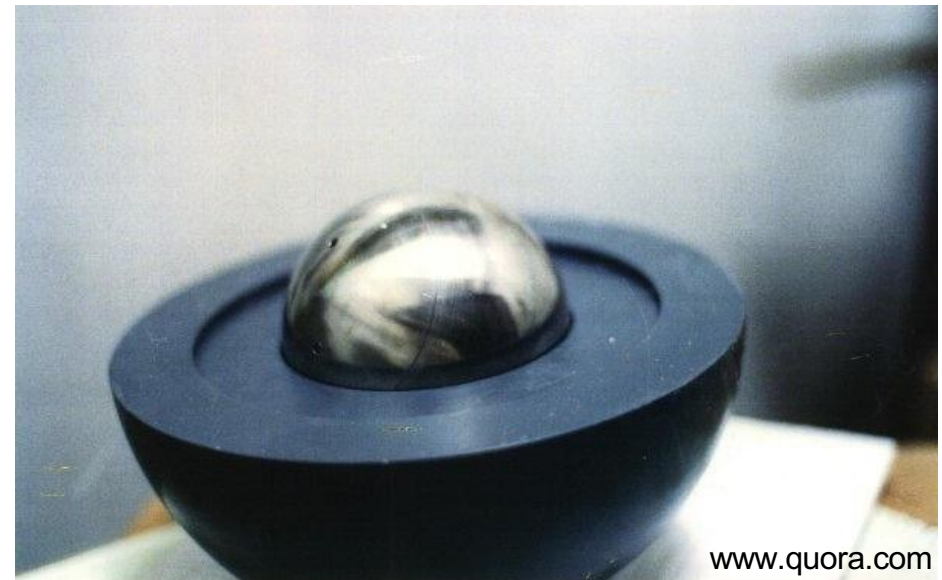
Neutronen abbremsen, aber nicht absorbieren

Technische Umsetzung

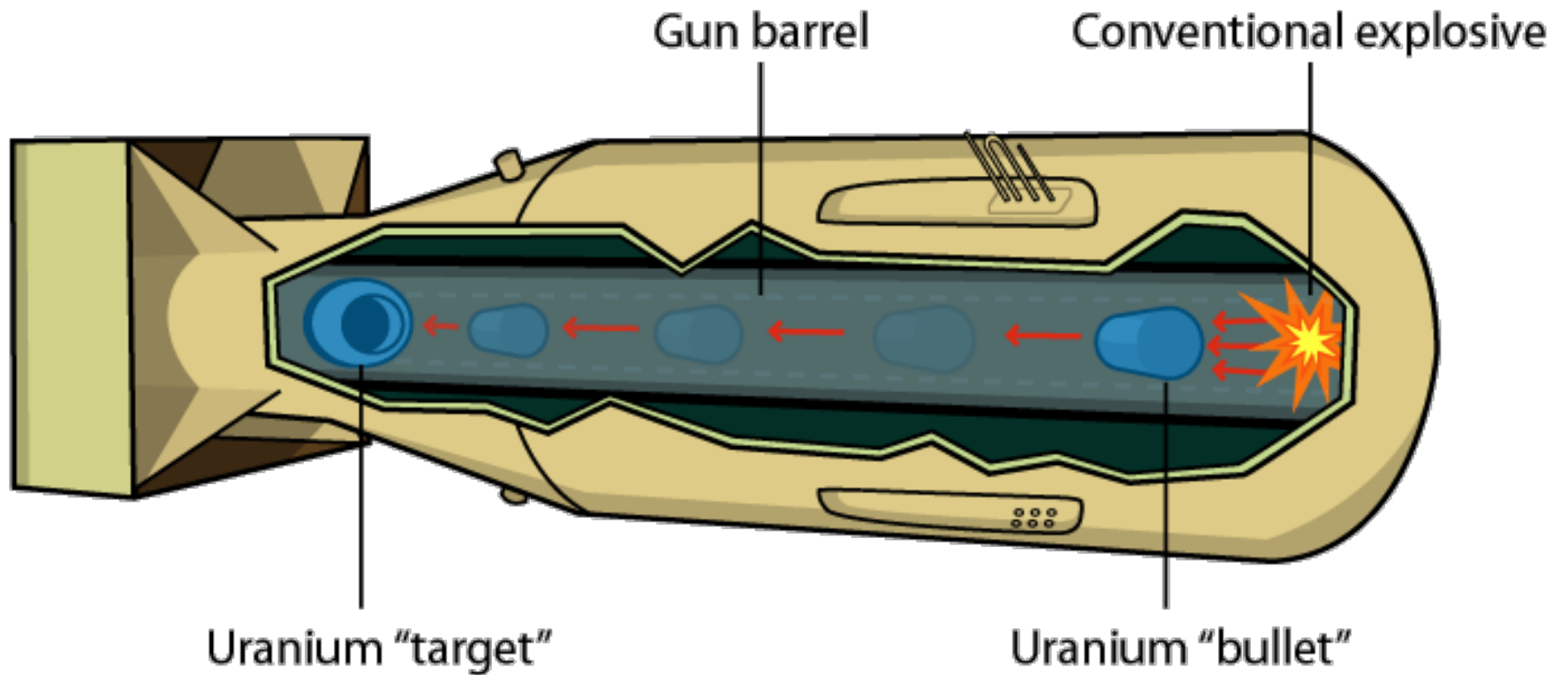
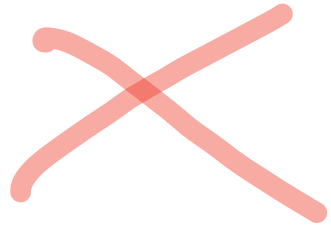


Kritische Masse

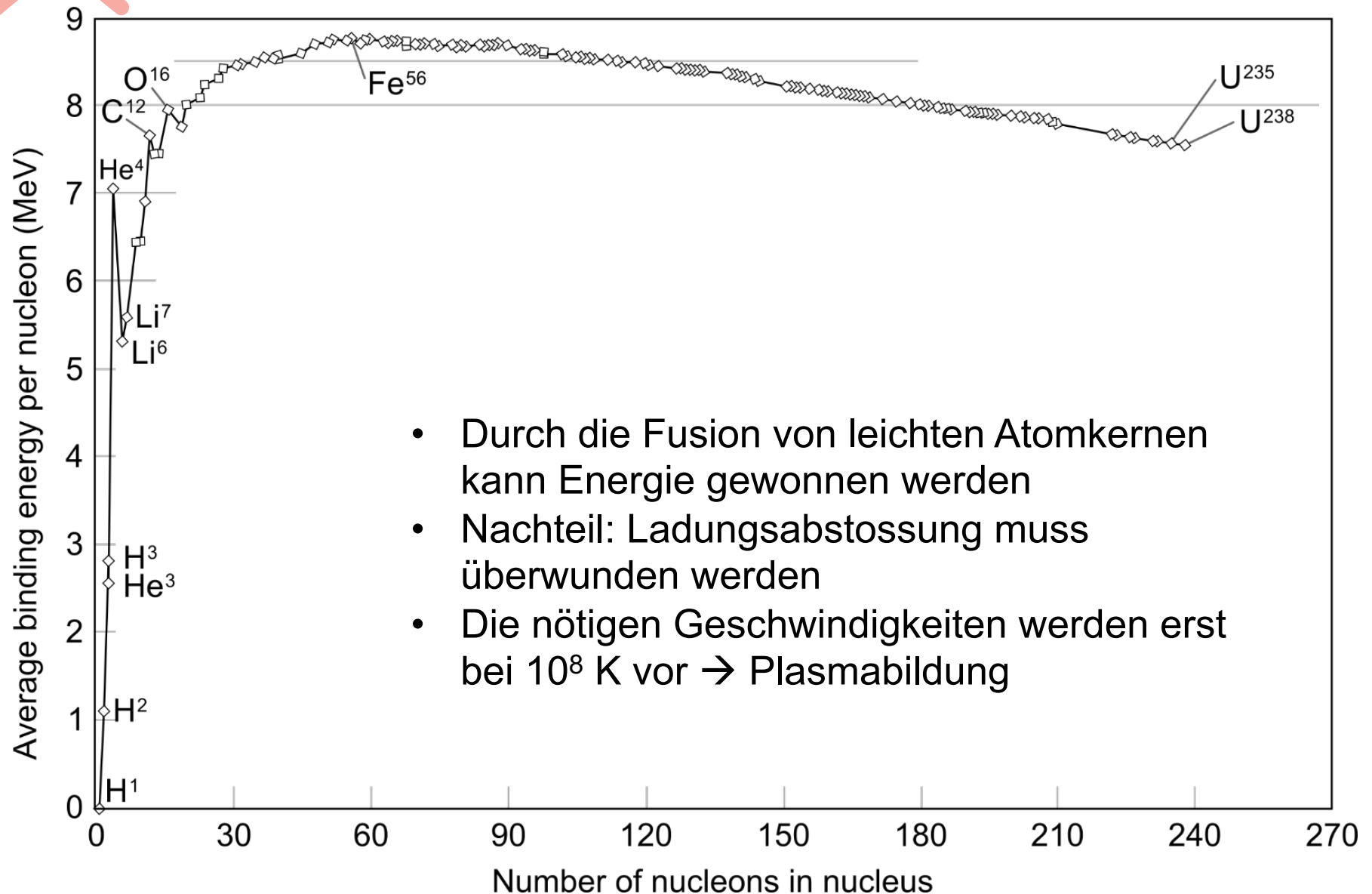
- Mindestmasse, die eine Kettenreaktion der Kernspaltung aufrecht erhalten kann
- Abhängig von Dichte, Form, Anordnung, etc.
- In Kugelform ist kritische Masse am geringsten
- Bsp:
 - ^{235}U : ca. 50 kg = Kugel mit 17 cm Durchmesser
 - ^{239}Pu : ca. 5.6 kg = Kugel mit 8 cm Durchmesser
- Beimischung anderer Isotope erhöht die kritische Masse überproportional
- Bsp: Bei 60:40 Mischung von ^{238}U : ^{235}U ist die kritische Masse 4x grösser.
- Erklärung: $^{238}\text{U} + n \rightarrow ^{239}\text{U} \rightarrow \beta^-$
- Uran muss «angereichert» werden, d.h. Anteil ^{235}U muss erhöht werden.



Kritische Masse in einer Atombombe

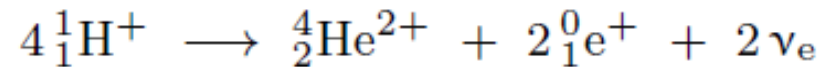


3.6.2. Die Kernfusion

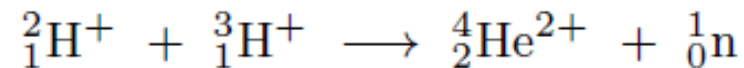


Fusionsreaktionen

Wichtigste Reaktion in der Sonne:



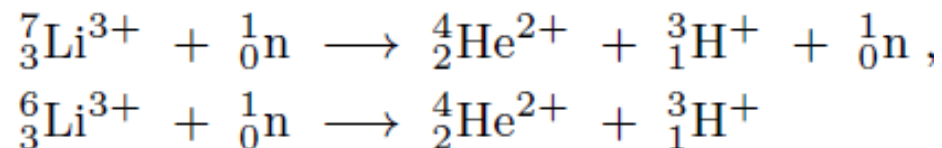
Wichtigste Reaktion für technische Anwendungen:



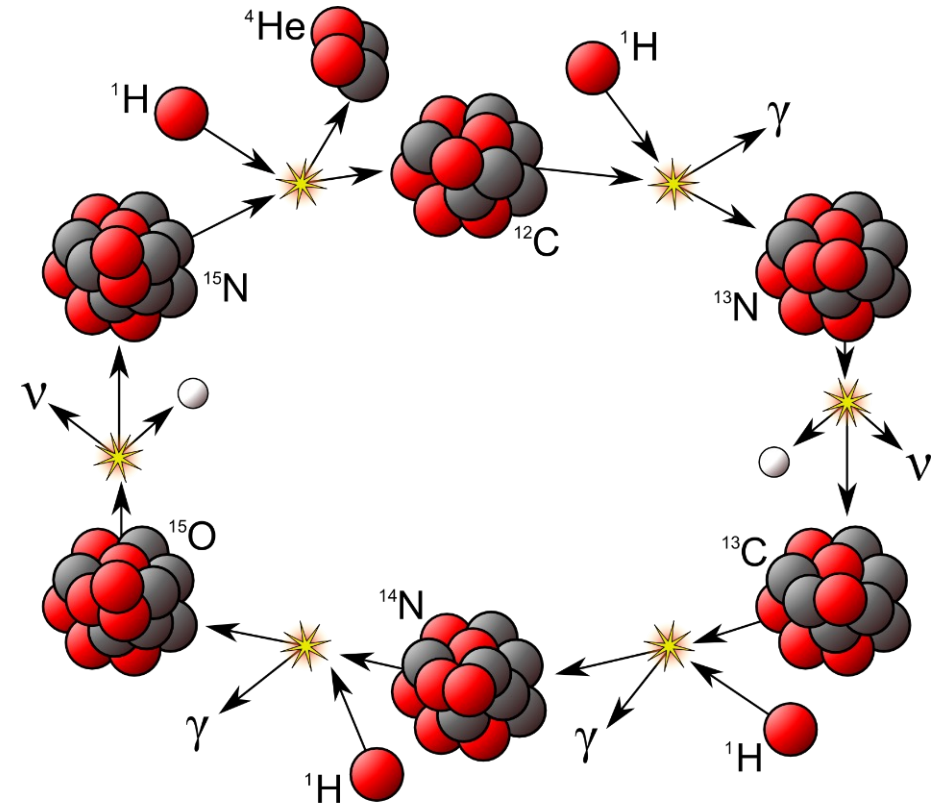
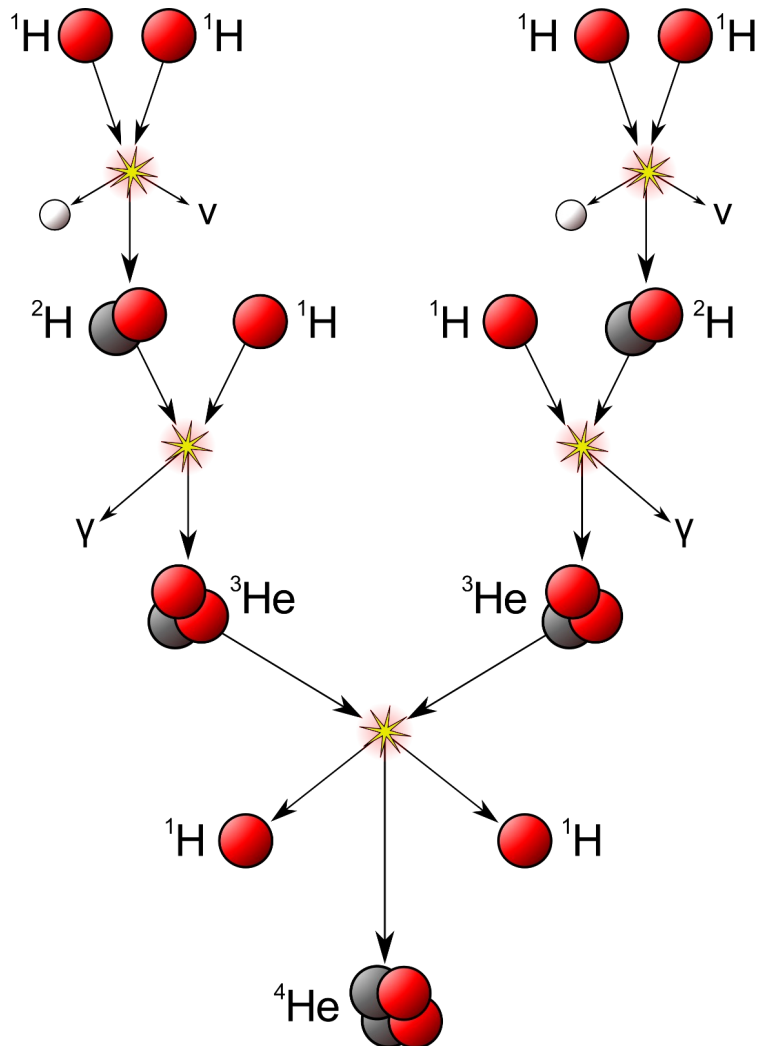
Deuterium hat eine natürliche Häufigkeit von 0.0115 %.

Es kann z.B. aus Meerwasser gewonnen werden.

Tritium ist viel seltener, kann aber aus Li «in situ» hergestellt werden:

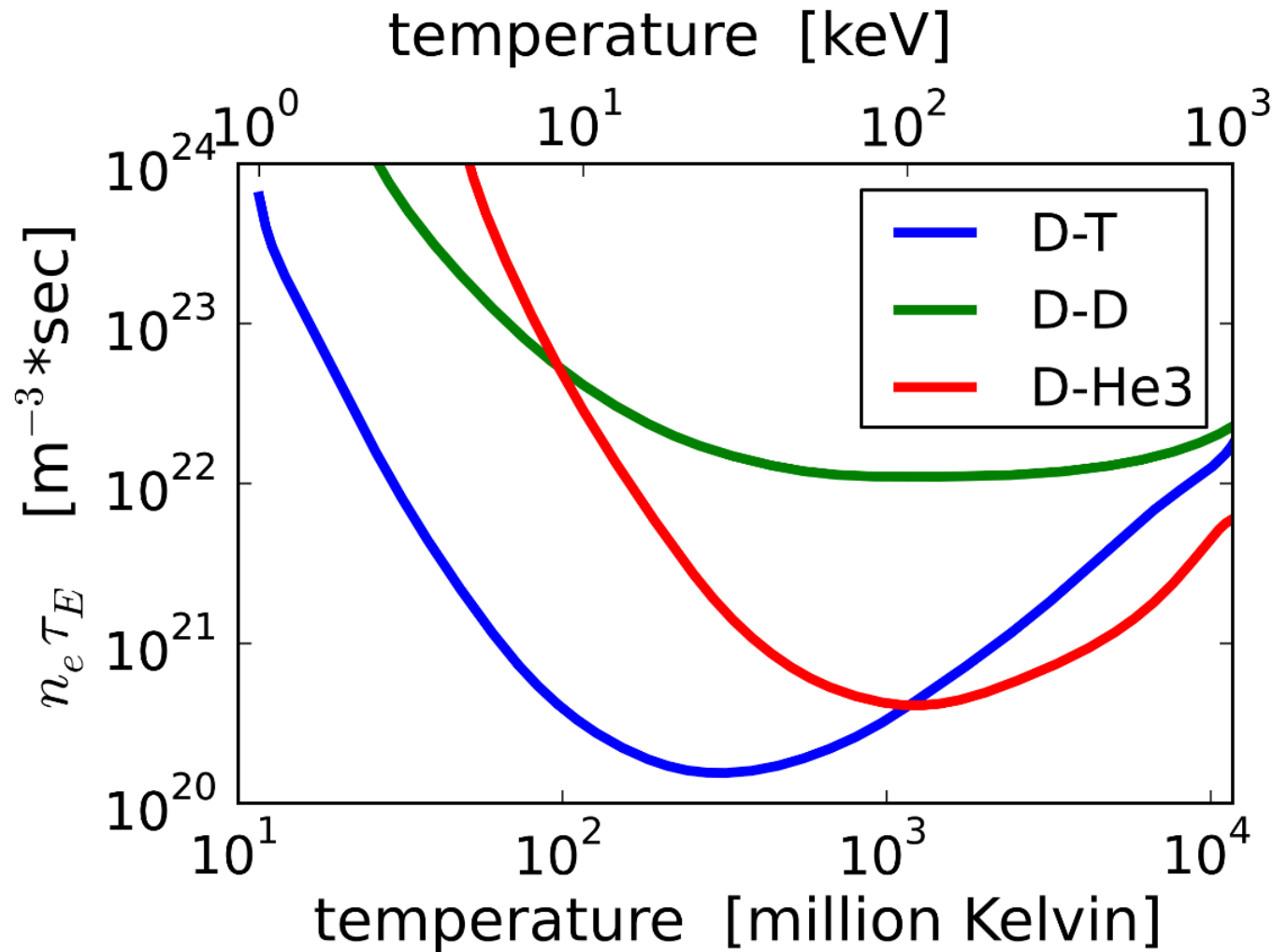


Fusionsreaktionen in Sternen



	Proton	γ	Gamma Ray
	Neutron	ν	Neutrino
	Positron		

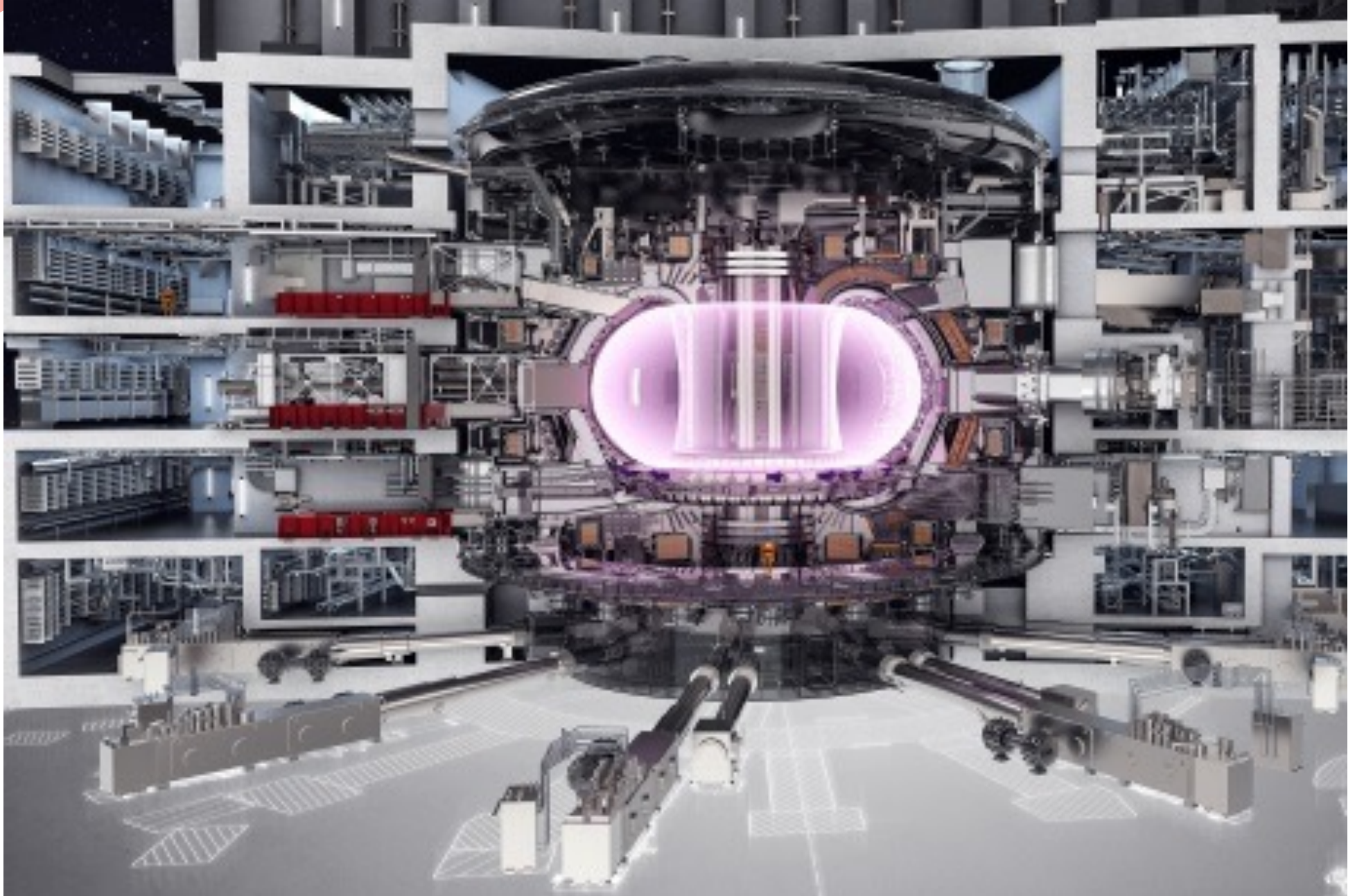
Voraussetzungen für Fusionsreaktionen



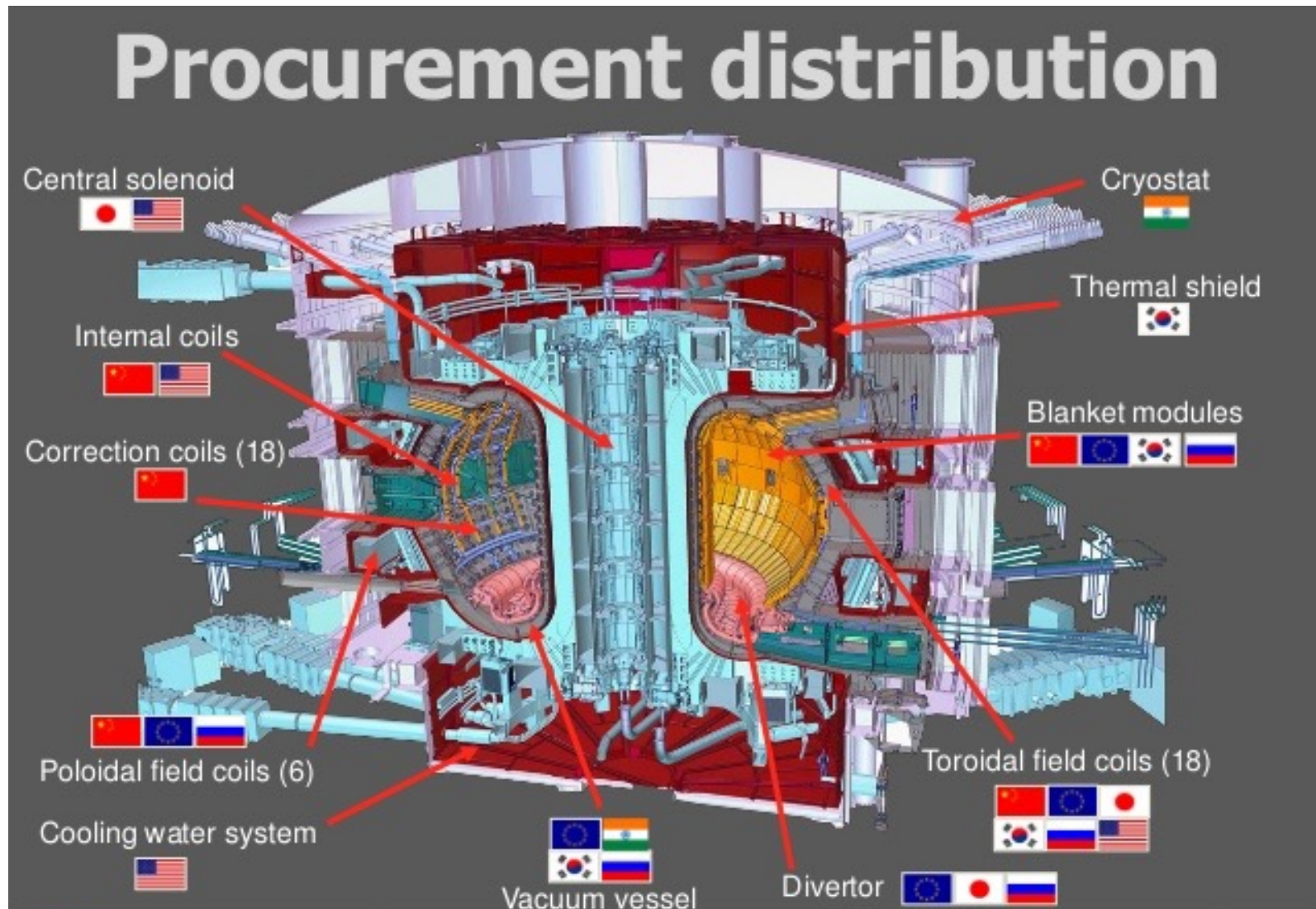


Zündung der H-Bombe «Castel Bravo» mit einer Sprengkraft von 15 Megatonnen TNT

Versuchsreaktor für Kernfusion : ITER



Versuchsreaktor für Kernfusion : ITER



Laserinduziert Zündung von Kernfusion

National Ignition Facility (NIF) am Lawrence Livermore National Laboratory

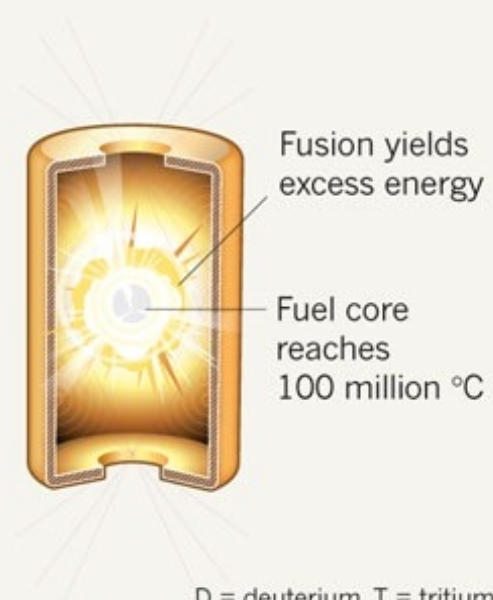
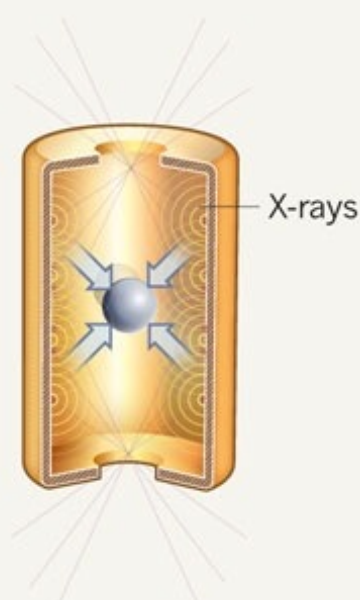
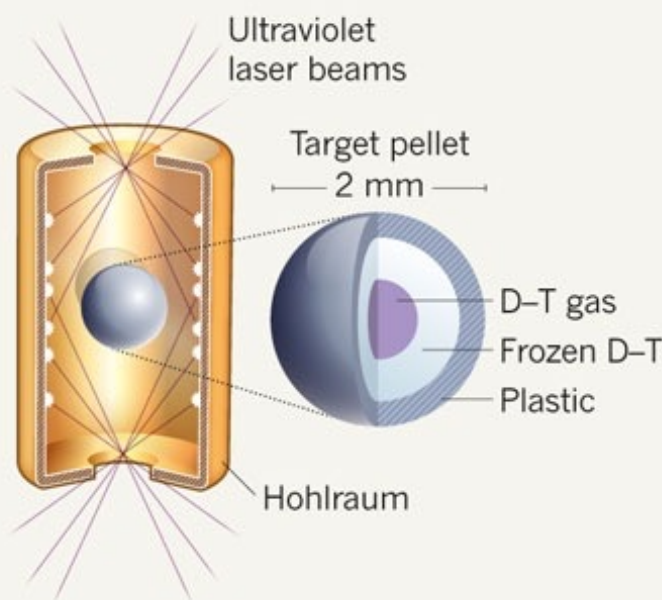
THE NIF'S FUSION STRATEGY

As the NIF's laser beams hit the gold hohlraum capsule (1), they generate X-rays that blast the outer layer of the pellet (2), compressing the hydrogen isotopes until they fuse (3).

1 LASER BEAMS HEAT HOHLRAUM

2 X-RAYS BLAST PELLET

3 IGNITION!

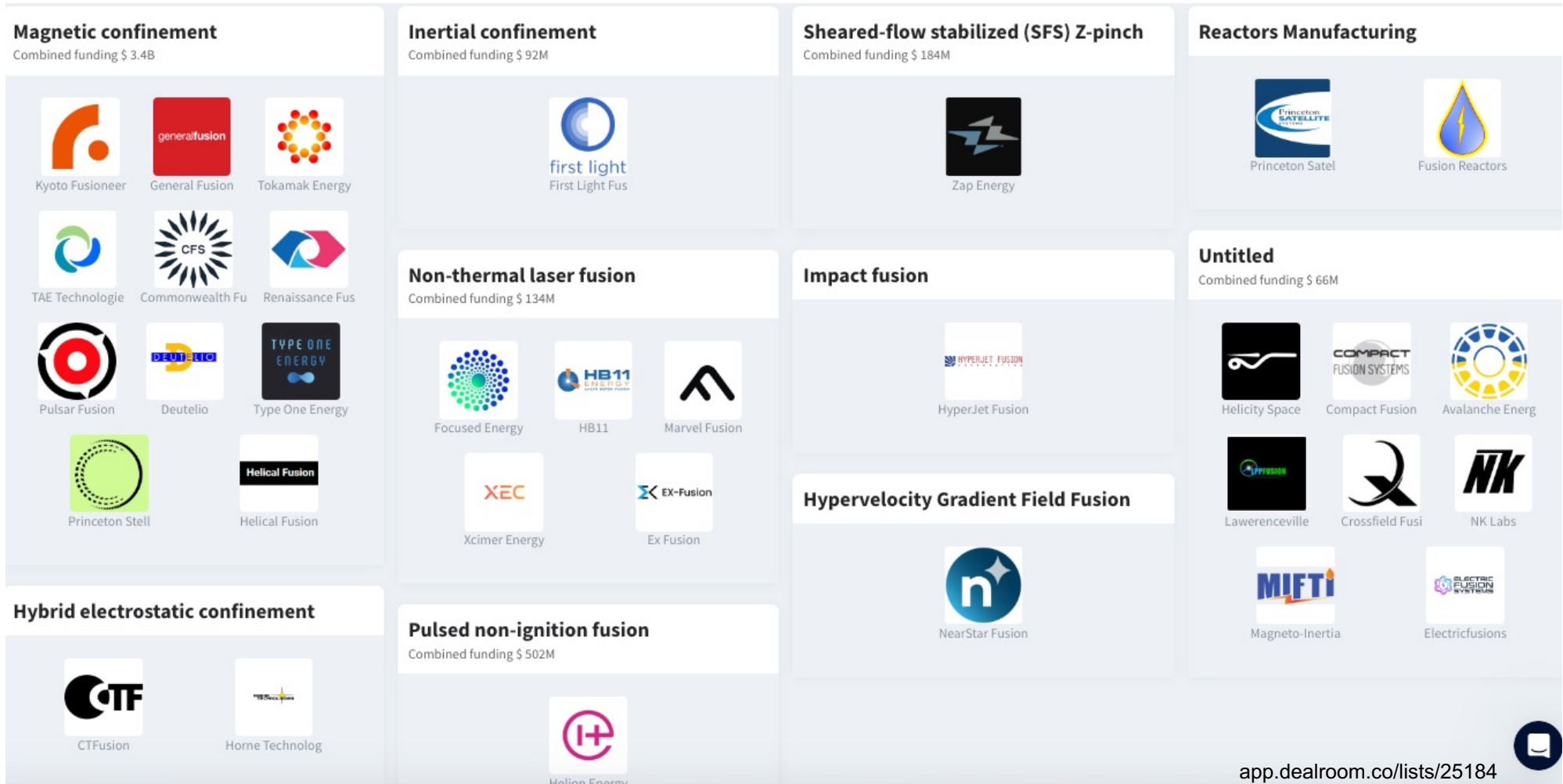


D = deuterium, T = tritium



07.12.2022: Es wurde erstmals eine positive Energiebilanz (Laser→Wärme) gemessen.
30.07.2023: Das Experiment wurde erfolgreich wiederholt.

Mehr als 33 Startups arbeiten an Fusionsreaktoren

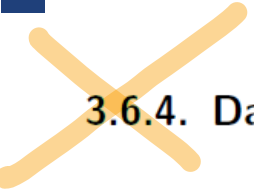


3.6.3. Markierung mit radioaktiven Nukliden

Stabiles Atom wird durch ein radioaktives Isotop ersetzt (Bsp: ^{14}C , ^3H , ^{125}I)

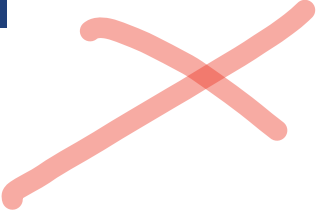
Anwendungen:

- Aufklärung von chemischen Reaktionsmechanismen,
- Untersuchung von Stoffwechselvorgängen,
- Untersuchung des Transports von Insektenvernichtungsmitteln in Pflanzen.



3.6.4. Datierung mit radioaktiven Nukliden

- Nutzt die Tatsache, dass radioaktive Zerfälle nicht von äusseren Bedingungen abhängen
- Voraussetzung: zu bestimmendes Alter und Halbwertszeit müssen gleiche Grössenordnung haben



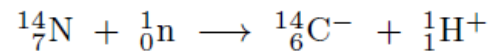
Radiometrische Altersbestimmung

Tabelle 3.3.: Einige verwendete Systeme zur radiometrischen Altersbestimmung.

System	untersuchtes Isotopenverhältnis	Halbwertszeit des radioaktiven Nuklids
Uran/Blei	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	$4.468 \cdot 10^9 \text{ a}$
Uran/Blei	$^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$	$7.038 \cdot 10^8 \text{ a}$
Thorium/Blei	$^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$	$1.405 \cdot 10^{10} \text{ a}$
Rubidium/Strontium	$^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$	$4.81 \cdot 10^{10} \text{ a}$
Samarium/Neodym	$^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$	$1.06 \cdot 10^{11} \text{ a}$
Kalium/Argon	$^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$	$1.248 \cdot 10^9 \text{ a}$
Kohlenstoff	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$	5730 a

3.6.4.1. Radiocarbonmethode

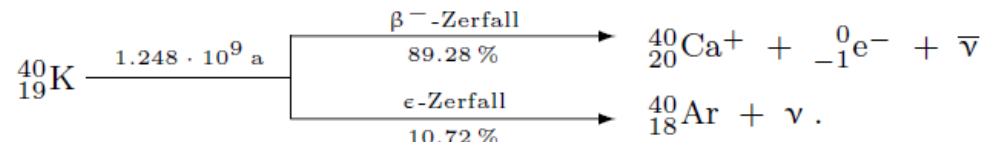
- Anwendungen: Archäologie, Archäobotanik
- Anwendbar bis etwa 50'000 a
- Natürliche Häufigkeit von ^{14}C ist $\sim 10^{-10} \%$
- Bildungsmechanismus



- Zerfall: β^-

3.6.4.2. Kalium-Argon- und Rubidium-Strontium-Methode

- ^{40}K kommt in Mineralien vor
- Zerfall:



- Anwendung: 1-2 Mia. Jahre (Ca) bzw. 200-800 Mio. Jahre (Ar)
- Problem: Ar entweicht, wenn $T > 125^\circ\text{C}$.
- Stoffmengenverhältnis Tochter-/Mutternuklid liefert Alter der Probe

$$t - t_0 = \frac{t_{1/2, ^{40}\text{K}}}{\ln(2)} \ln \left(1 + \frac{1}{w_\epsilon} \frac{N_{^{40}\text{Ar}}(t)}{N_{^{40}\text{K}}(t)} \right)$$

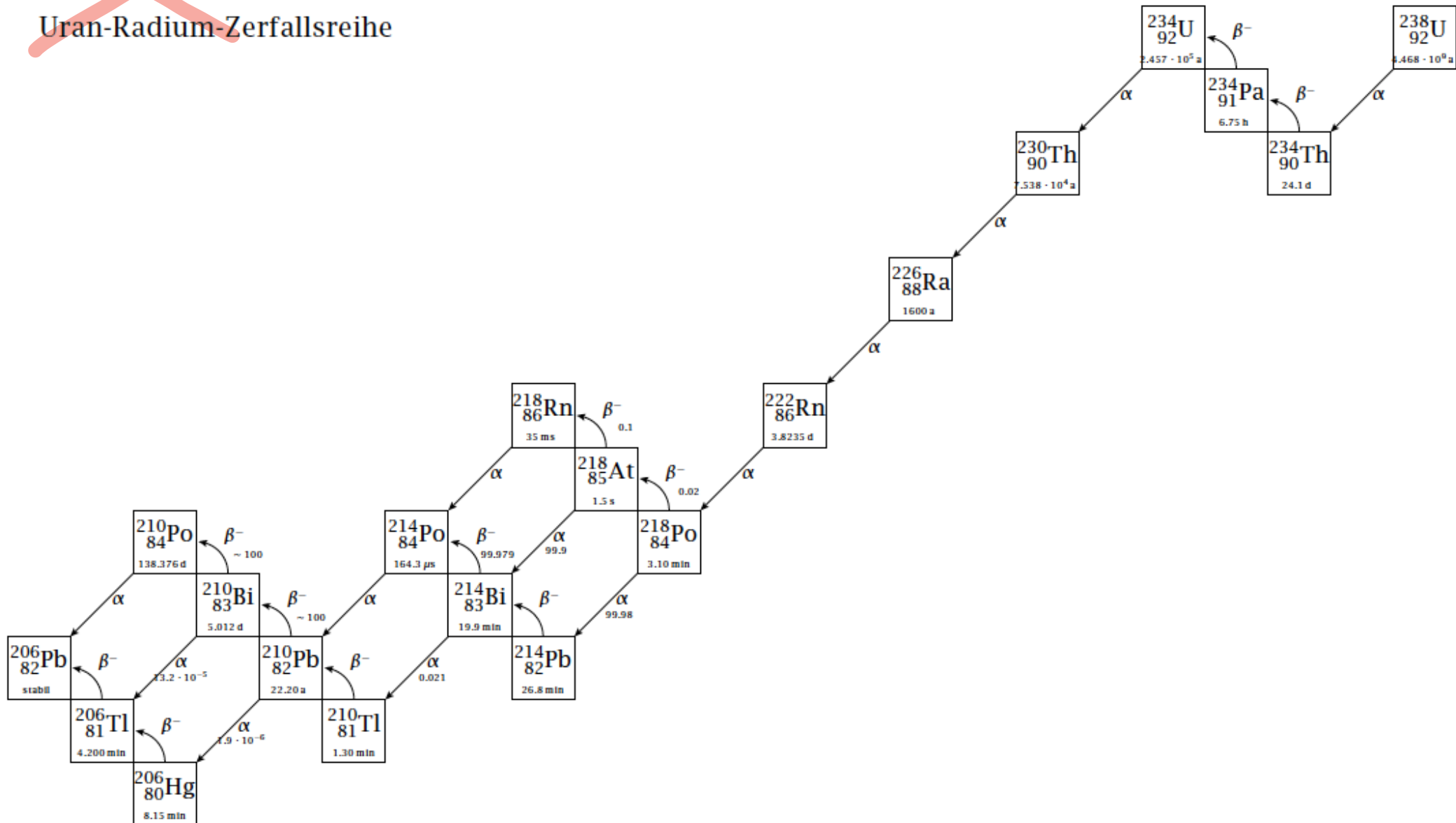
- ^{87}Rb zerfällt zu ^{87}Sr nach β^-
- Stoffmengenverhältnis Tochter-/Mutternuklid liefert Alter der Probe

$$t - t_0 = \frac{t_{1/2, ^{87}\text{Rb}}}{\ln(2)} \ln \left(1 + \frac{N_{^{87}\text{Sr}}(t)}{N_{^{87}\text{Rb}}(t)} \right)$$

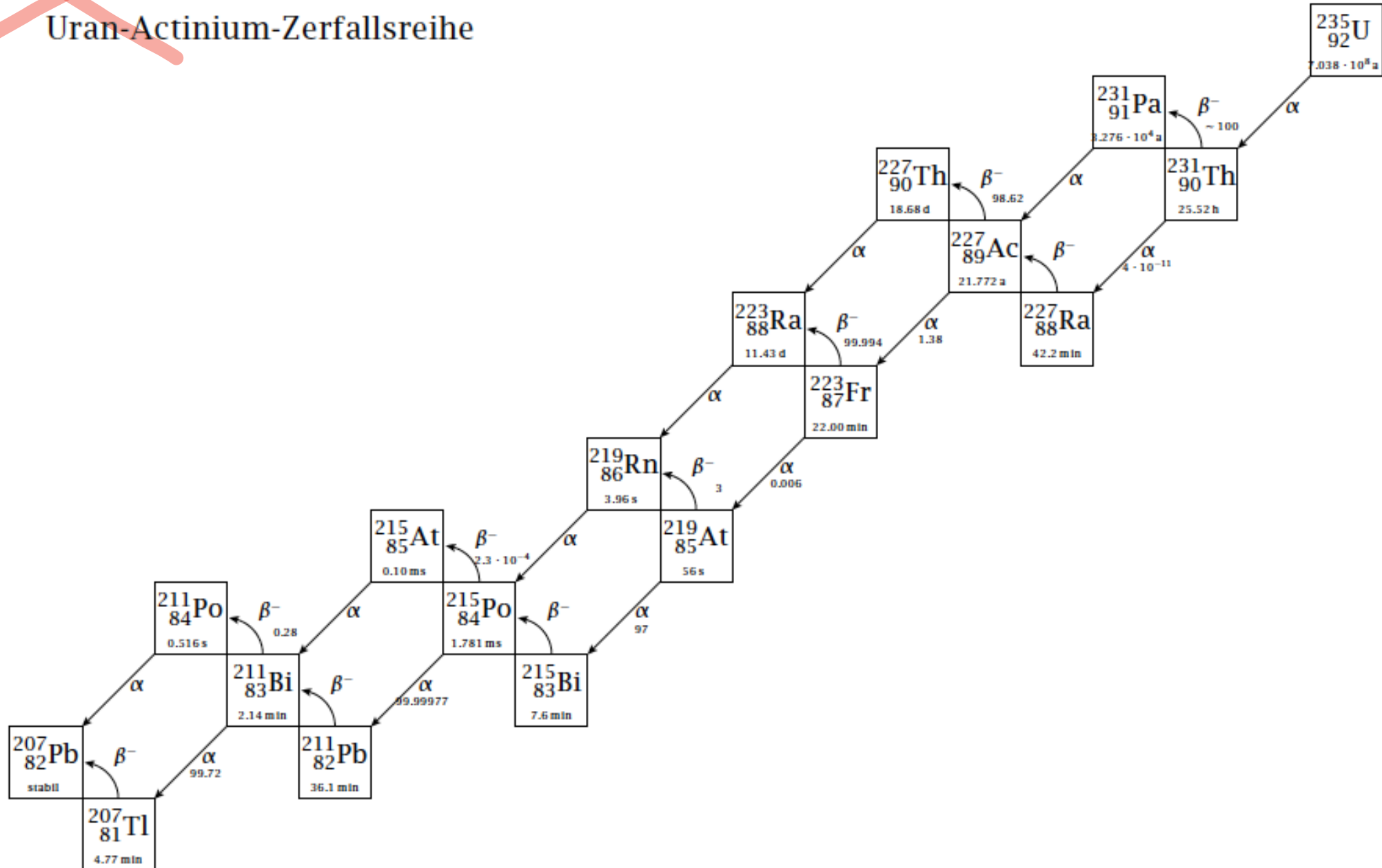
3.6.4.3. Uran-Blei-Methode

Die Uran-Blei-Methode ist eine Datierungsmethode, bei der die radioaktiven Zerfallsreihen von Uran ausgenutzt werden, um Proben zu datieren. Mit dieser Methode werden beispielsweise irdisches Gestein oder auch Meteoriten datiert.

Uran-Radium-Zerfallsreihe



Uran-Actinium-Zerfallsreihe



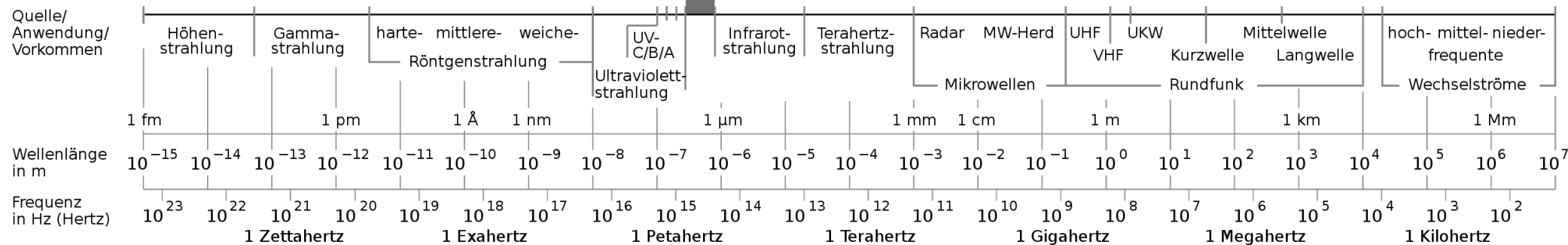
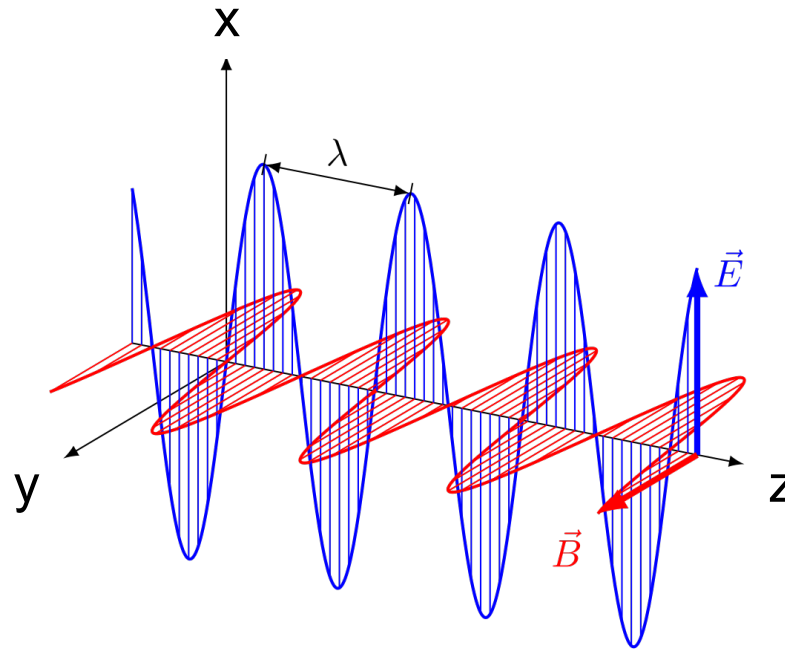
3.6.4.3. Uran-Blei-Methode

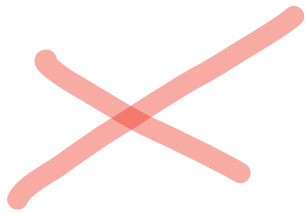
Die Uran-Blei-Methode ist eine Datierungsmethode, bei der die radioaktiven Zerfallsreihen von Uran ausgenutzt werden, um Proben zu datieren. Mit dieser Methode werden beispielsweise irdisches Gestein oder auch Meteoriten datiert.

$$t - t_0 = \frac{t_{1/2, 238\text{U}}}{\ln(2)} \ln \left(1 + \frac{N_{206\text{Pb}}(t)}{N_{238\text{U}}(t)} \right) = \frac{t_{1/2, 235\text{U}}}{\ln(2)} \ln \left(1 + \frac{N_{207\text{Pb}}(t)}{N_{235\text{U}}(t)} \right)$$

$$\frac{N_{207\text{Pb}}(t)}{N_{206\text{Pb}}(t)} = \frac{N_{235\text{U}}(t)}{N_{238\text{U}}(t)} \frac{e^{k_{235\text{U}}(t-t_0)} - 1}{e^{k_{238\text{U}}(t-t_0)} - 1} = \frac{N_{235\text{U}}(t)}{N_{238\text{U}}(t)} \frac{2^{(t-t_0)/t_{1/2, 235\text{U}}} - 1}{2^{(t-t_0)/t_{1/2, 238\text{U}}} - 1}$$

Kapitel 4: Elektromagnetische Strahlung





Elektromagnetische Strahlung

Wellengleichungen:

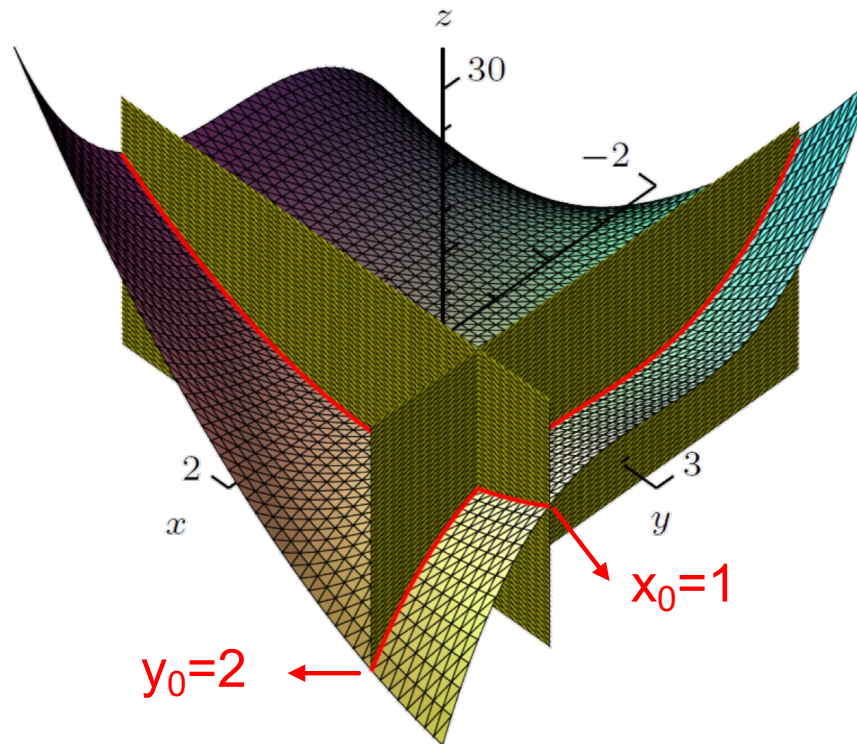
$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \vec{E}(x, y, z, t) = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(x, y, z, t)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \vec{B}(x, y, z, t) = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{B}(x, y, z, t)$$

Mathematische Hilfsmittel: partielle Ableitung

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_1, \dots, \boxed{x_i + h}, \dots, x_j, \dots, x_n) - f(x_1, \dots, \boxed{x_i}, \dots, x_j, \dots, x_n)}{h}$$

Beispiel: $g(x, y) = x + y^2 - x^3 y$



Mathematische Hilfsmittel: partielle Ableitungen höherer Ordnung

Zweite partielle Ableitung nach derselben Variablen: $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2}$

Gemischte partielle Ableitung zweiter Ordnung: $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}$

Satz von Schwarz: Die Reihenfolge der Ableitungen spielt keine Rolle

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial x_i^2 \partial x_j} = \frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^3 f}{\partial x_j \partial x_i^2}$$

Elektromagnetische Strahlung

Wellengleichungen:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \vec{E}(x, y, z, t) = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(x, y, z, t)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \vec{B}(x, y, z, t) = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{B}(x, y, z, t)$$

Lösungen:

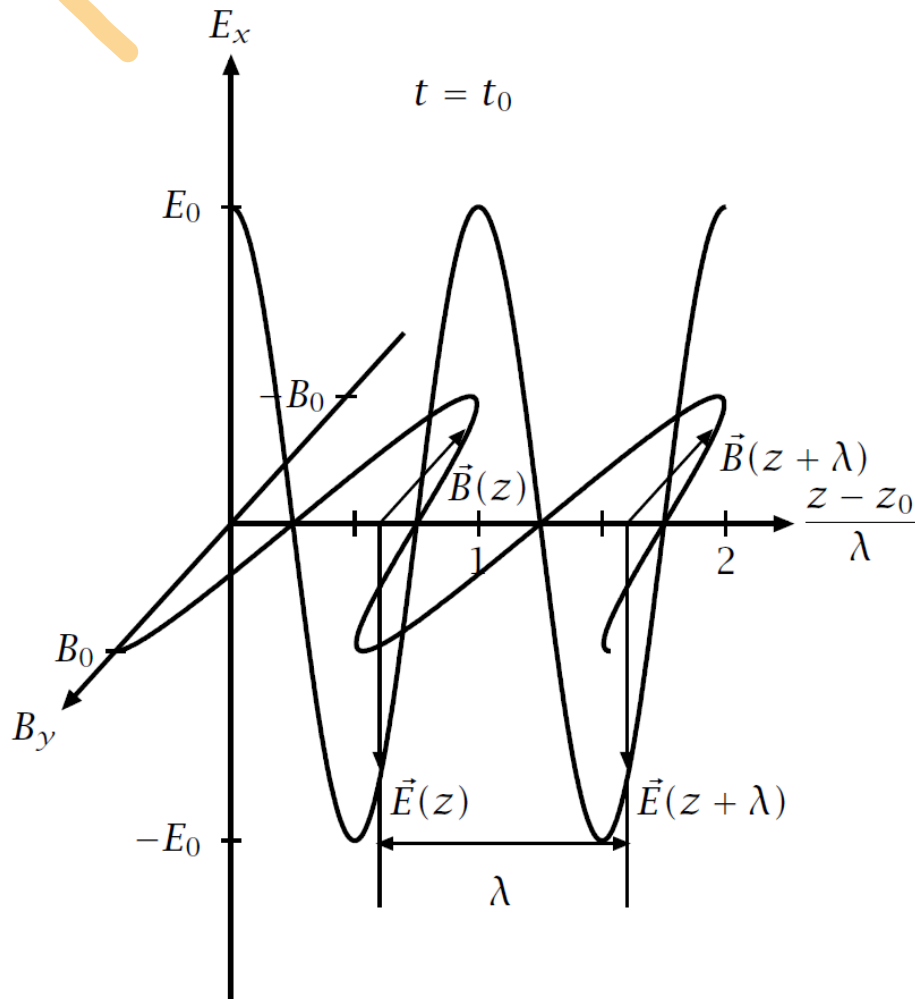
$$\vec{E}(x, y, z, t) = \begin{pmatrix} E_0 \cos(\omega(t - t_0) - k(z - z_0)) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{B}(x, y, z, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ B_0 \cos(\omega(t - t_0) - k(z - z_0)) \\ 0 \end{pmatrix}$$

Kreisfrequenz ω Kreiswellenzahl k $c_0 = \frac{\omega}{k}$

Elektromagnetische Strahlung

(räumliche Darstellung)

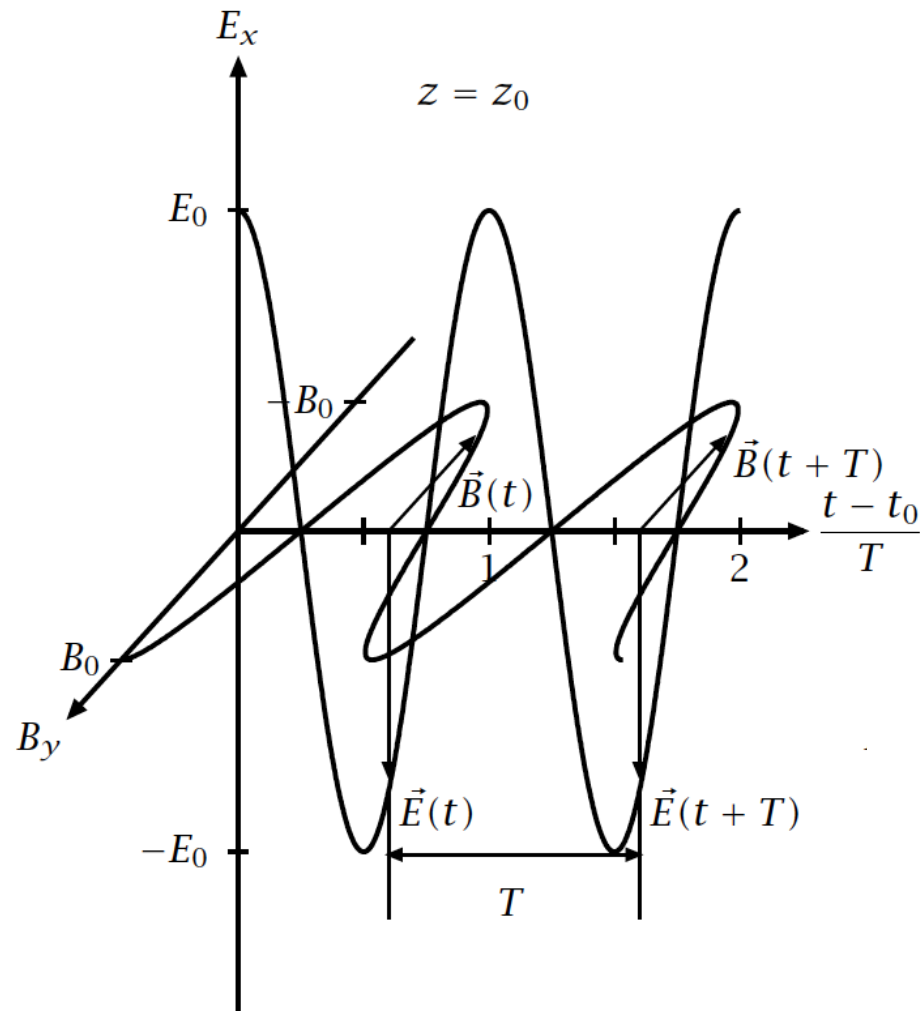


Wellenlänge λ

$$\lambda k = 2\pi \quad \Leftrightarrow \quad \lambda = \frac{2\pi}{k}$$

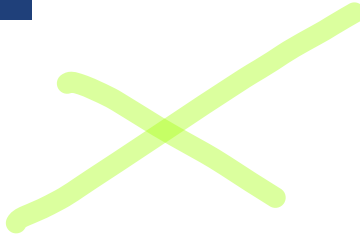
Elektromagnetische Strahlung

(zeitliche Darstellung)



Periode T

$$\omega T = 2\pi \Leftrightarrow T = \frac{2\pi}{\omega}$$

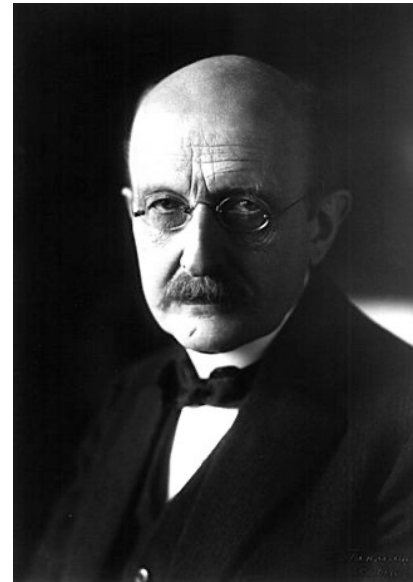
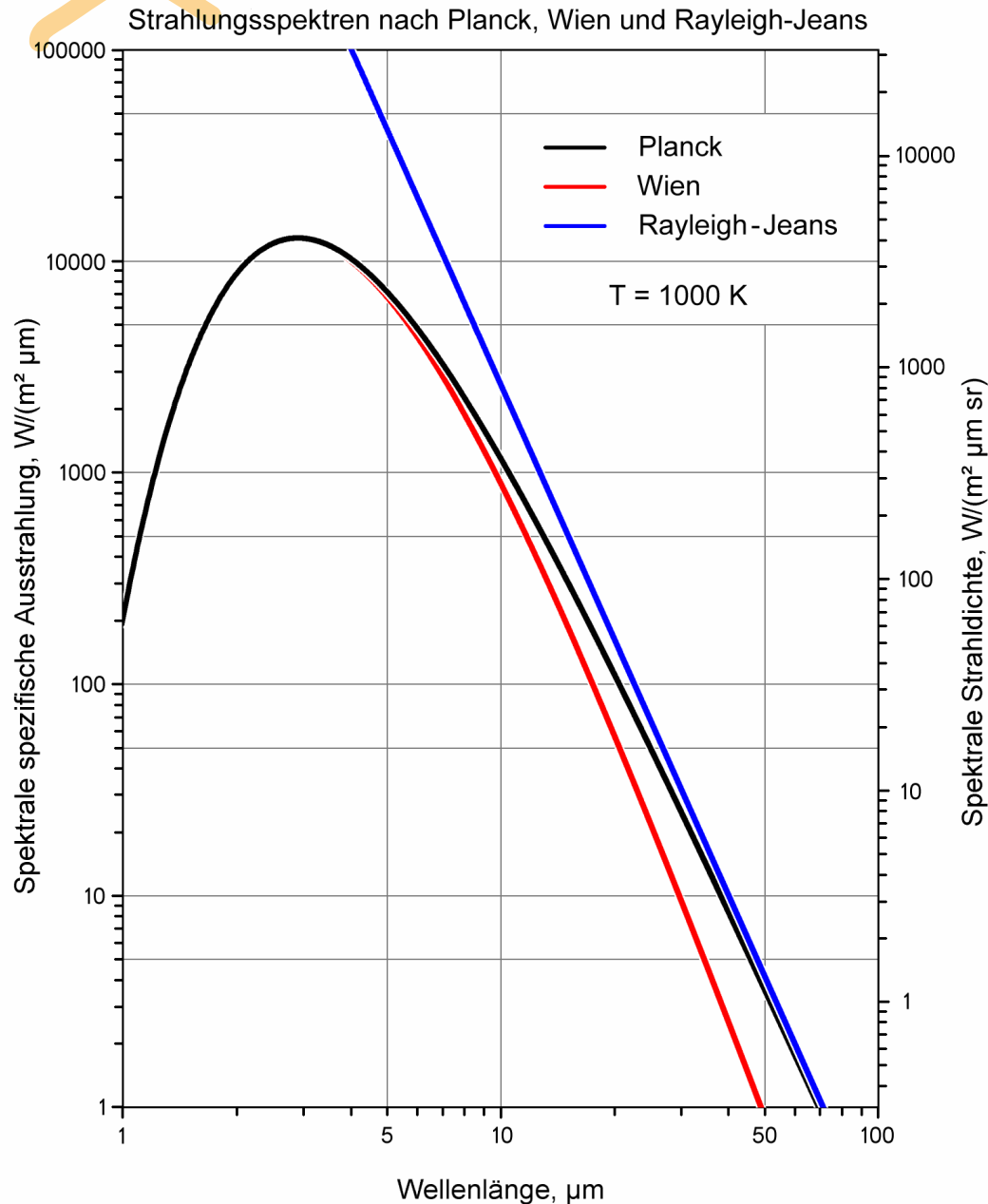


Wellen im Zeit- und Ortsbereich

Zeitbereich		Ortsbereich	
Periode	T	Wellenlänge	λ
Frequenz	$\nu = \frac{1}{T}$	Wellenzahl	$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$
Kreisfrequenz	$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu$	Kreiswellenzahl	$k = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi\tilde{\nu}$

$$\lambda\nu = c_0$$

Teilchennatur der elektromagnetischen Strahlung

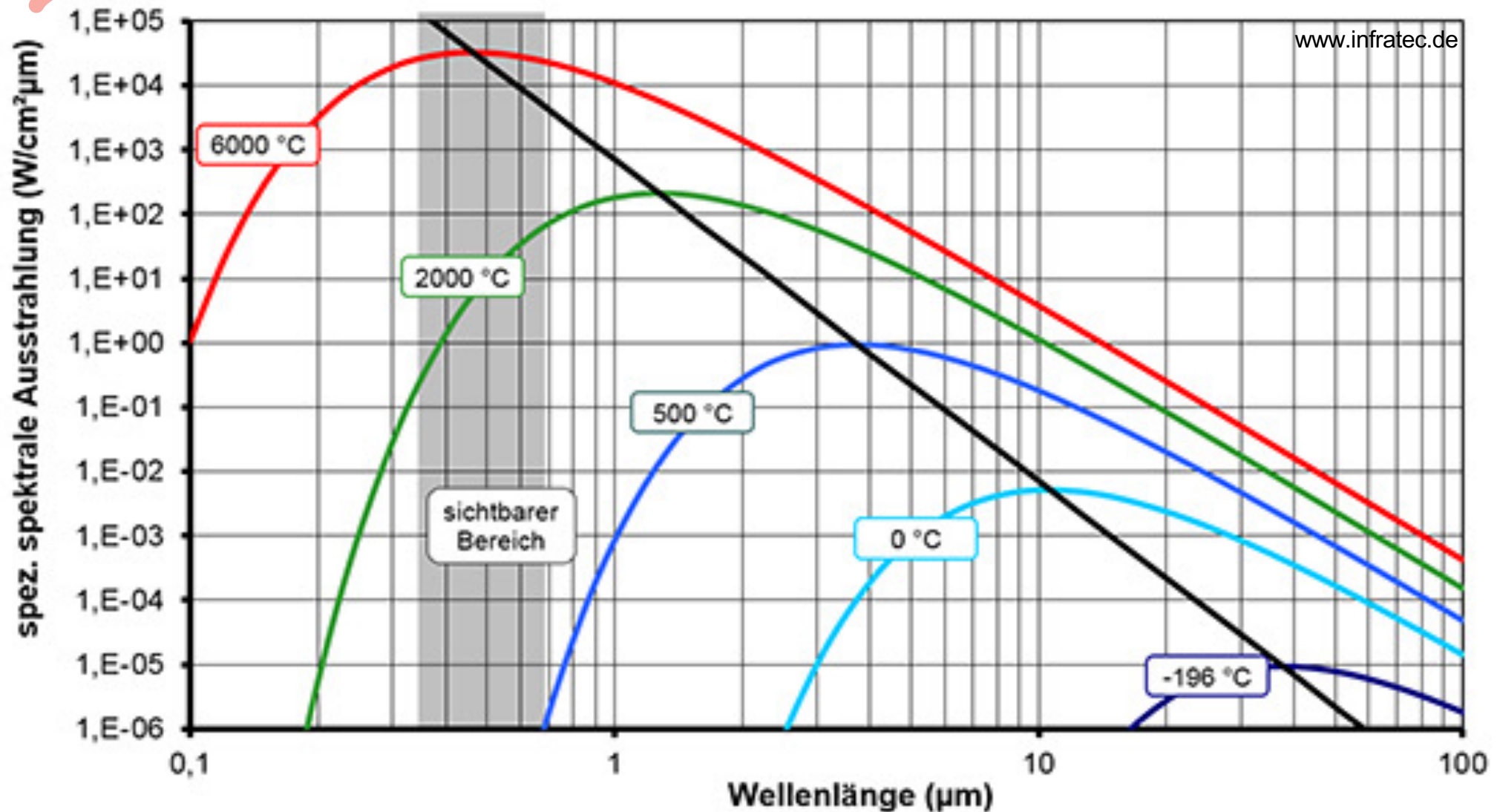


Max Planck
(1858-1947)

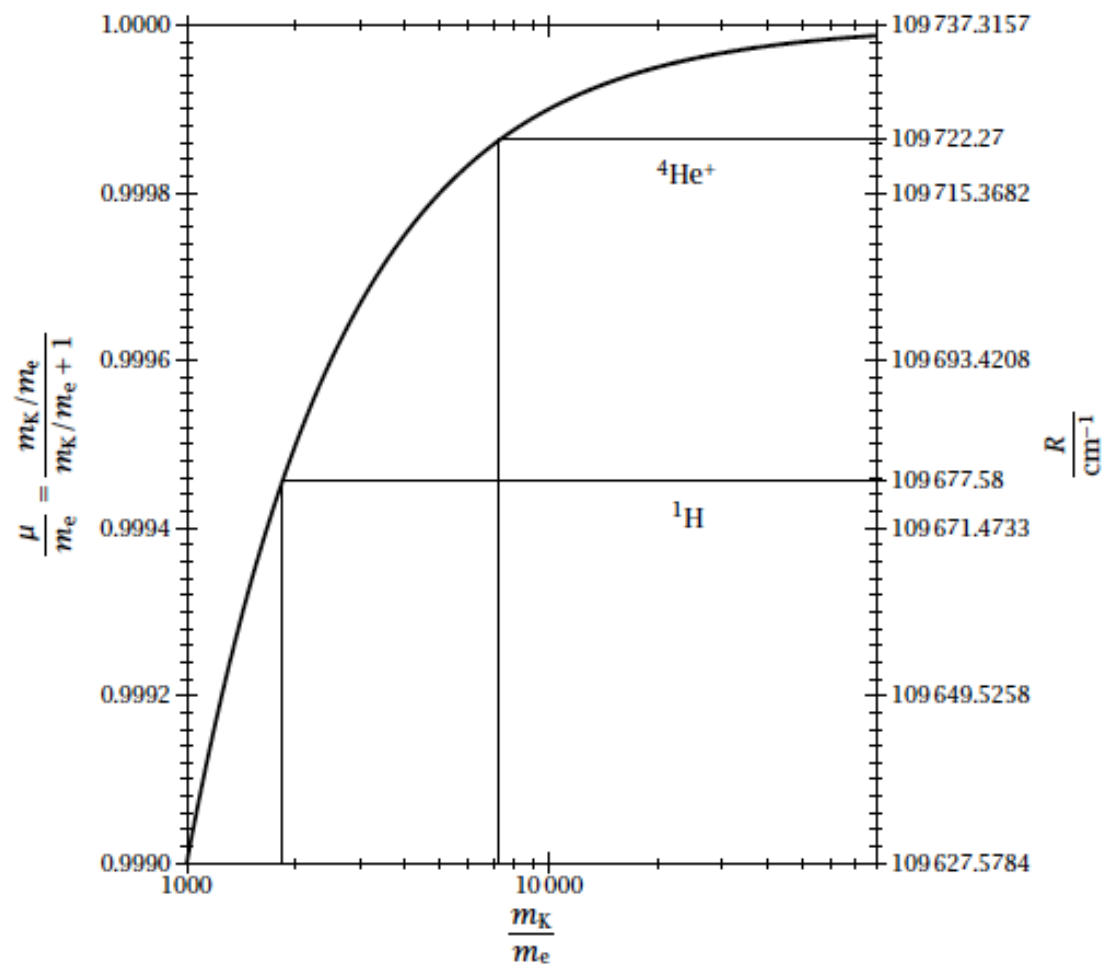
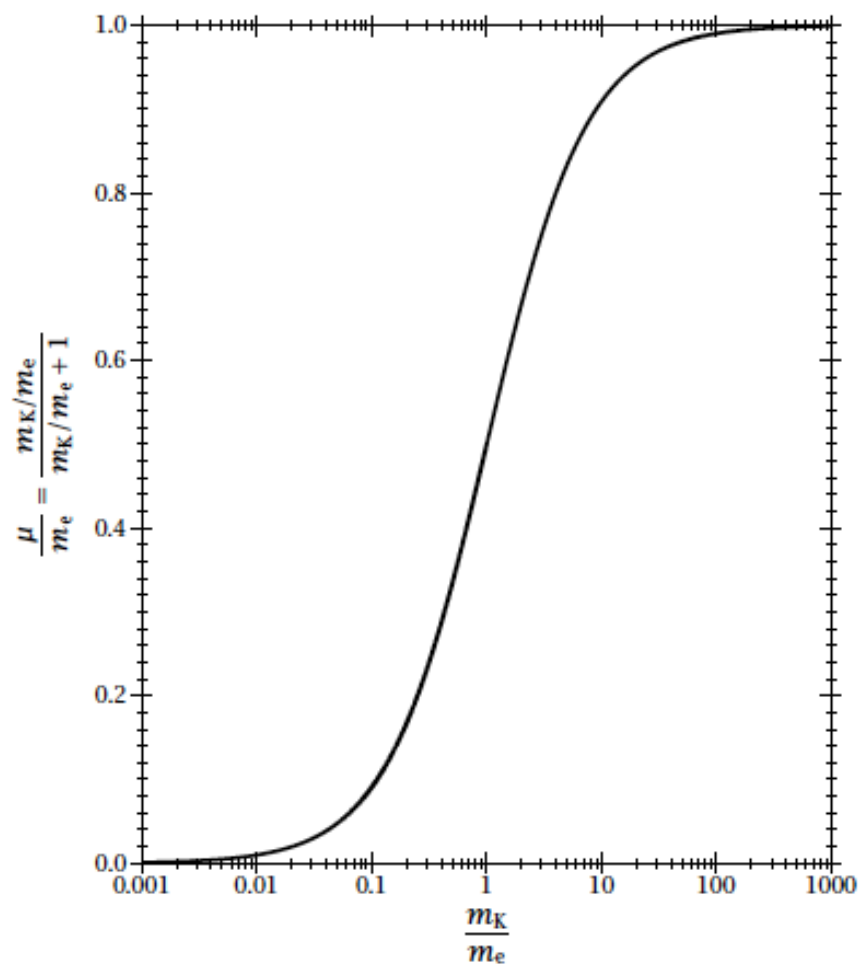
Annahme:
Strahlungsenergie kann nur in
diskreten Mengen ΔE übertragen
werden: $\Delta E = h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$

Teilchennatur der elektromagnetischen Strahlung

Strahlungsspektren eines «schwarzen Körpers»



Reduzierte Masse



4.3. Das Atommodell von Bohr

4.3.1. Die Postulate von Bohr

1. In einem Atom bewegt sich ein Elektron auf diskreten Kreisbahnen um den Atomkern. Dabei sind nur Zustände erlaubt, die zu Bahnen mit bestimmten Radien r_n und entsprechenden Energien E_n gehören. Mit der sogenannten Quantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ werden diese diskreten Zustände nummeriert.
2. Die kreisförmige Bewegung der Elektronen erfolgt strahlungslos. Wird von aussen Strahlung zugeführt, kann sie nur dann vom Atom absorbiert werden, wenn die Energie $h\nu$ der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Lichtquanten ausreicht, das Atom von einem erlaubten Zustand in einen anderen erlaubten Zustand anzuregen. Aufgrund der Energieerhaltung muss also

$$|\Delta E| = |E_{n_f} - E_{n_i}| = h\nu$$

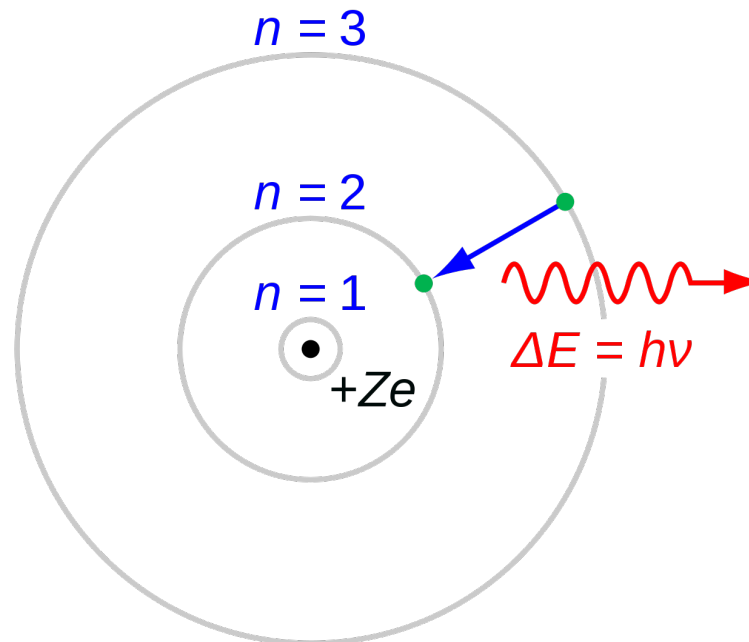
gelten. n_i steht dabei für die Quantenzahl des Anfangszustands («initial state») und n_f für jene des Endzustands («final state»).

4.3.1. Die Postulate von Bohr

3. Der Betrag des Drehimpulses $\vec{l}$ eines in einem Atom gebundenen Elektrons nimmt nur die diskreten Werte

$$l_n = |\vec{l}_n| = n\hbar$$

(wobei $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ist.)

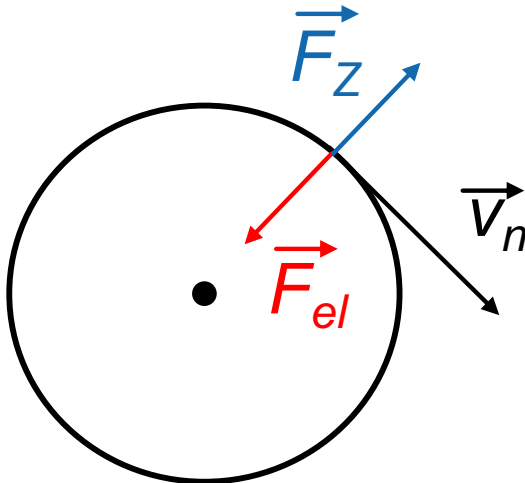


4.3.2. Das Wasserstoffatom und wasserstoffatomähnliche Ionen

(H (Z=1), He⁺ (Z=2), Li²⁺ (Z=3), Be³⁺ (Z=4), etc.)

Annahme: Masse des Kerns >> Masse des Elektrons

$$E_n = E_{\text{kin}} + V_{\text{el}} = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_n}$$



$$\begin{aligned} |\vec{F}_Z| &= |\vec{F}_{el}| \\ \frac{m_e v_n^2}{r_n} &= \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_n^2} \\ \Leftrightarrow \frac{1}{2} m_e v_n^2 &= \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r_n} \end{aligned}$$

4.3.2. Das Wasserstoffatom und wasserstoffatomähnliche Ionen

$$E_n = \underbrace{\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}}_{\text{kinetische Energie}} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}}_{\text{potentielle Energie}} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$

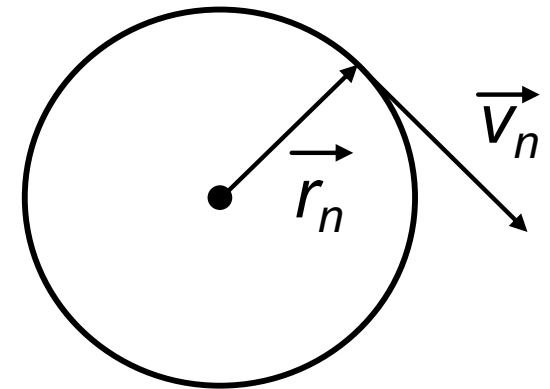
Drehimpuls des Elektrons auf der Kreisbahn:

$$l_n = |\vec{l}_n| = |\vec{r}_n \times (m_e \vec{v}_n)| = m_e |\vec{r}_n \times \vec{v}_n|$$

$$l_n = m_e |\vec{r}_n| |\vec{v}_n| = m_e r_n v_n \stackrel{(4.12)}{=} n\hbar$$

$$\Leftrightarrow v_n = \frac{n\hbar}{m_e r_n}$$

$$v_n^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r_n} = \frac{\hbar^2 n^2}{m_e^2 r_n^2}$$



4.3.2. Das Wasserstoffatom und wasserstoffatomähnliche Ionen

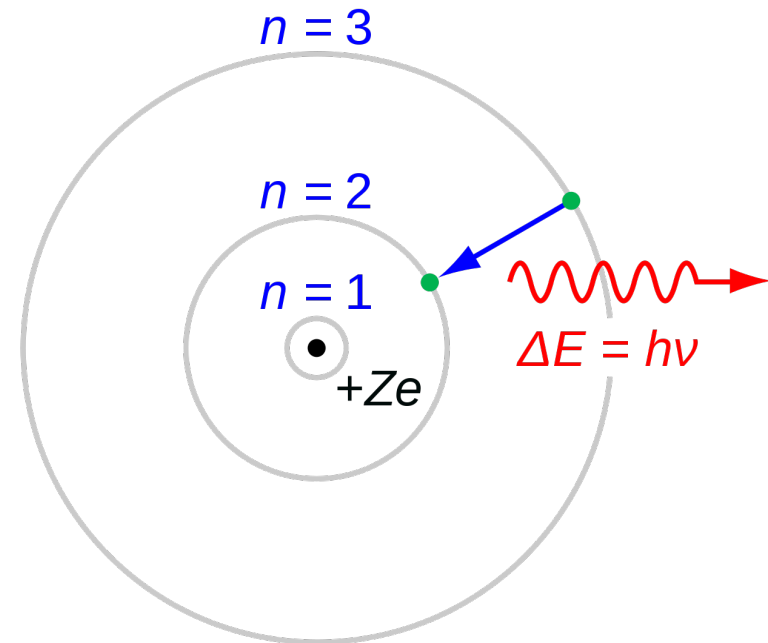
Radien der Kreisbahnen:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2 n^2}{m_e e^2 Z} = \frac{a_0 n^2}{Z} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\,177\,210\,67(12) \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Zugehörige Energien:

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{hcR_\infty Z^2}{n^2}$$

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,737.315\,685\,08(65) \text{ cm}^{-1}$$



4.3.2. Das Wasserstoffatom und wasserstoffatomähnliche Ionen

Die vorangegangenen Gleichungen sind Näherungen für den Grenzfall eines unendlich schweren Kerns. Einfluss einer endlichen Kernmasse:

Reduzierte Masse (Kern, Elektron):
$$\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K}$$

Radien der Kreisbahnen:

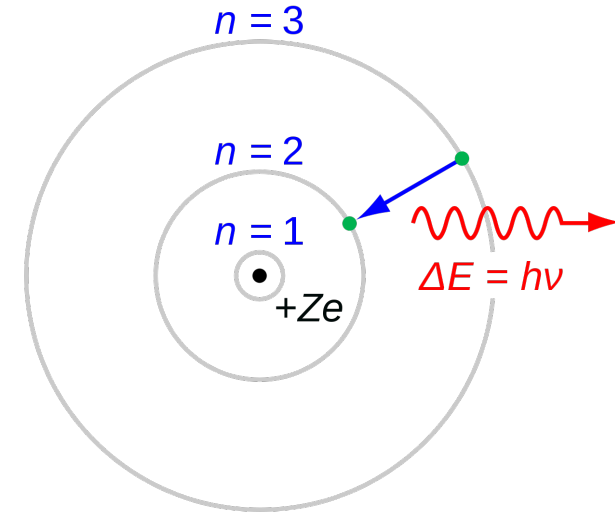
$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{\mu e^2 Z} = \frac{a n^2}{Z} \qquad a = \frac{m_e}{\mu} a_0$$

Zugehörige Energien:

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{hcRZ^2}{n^2} \qquad R = \frac{\mu}{m_e} R_\infty$$

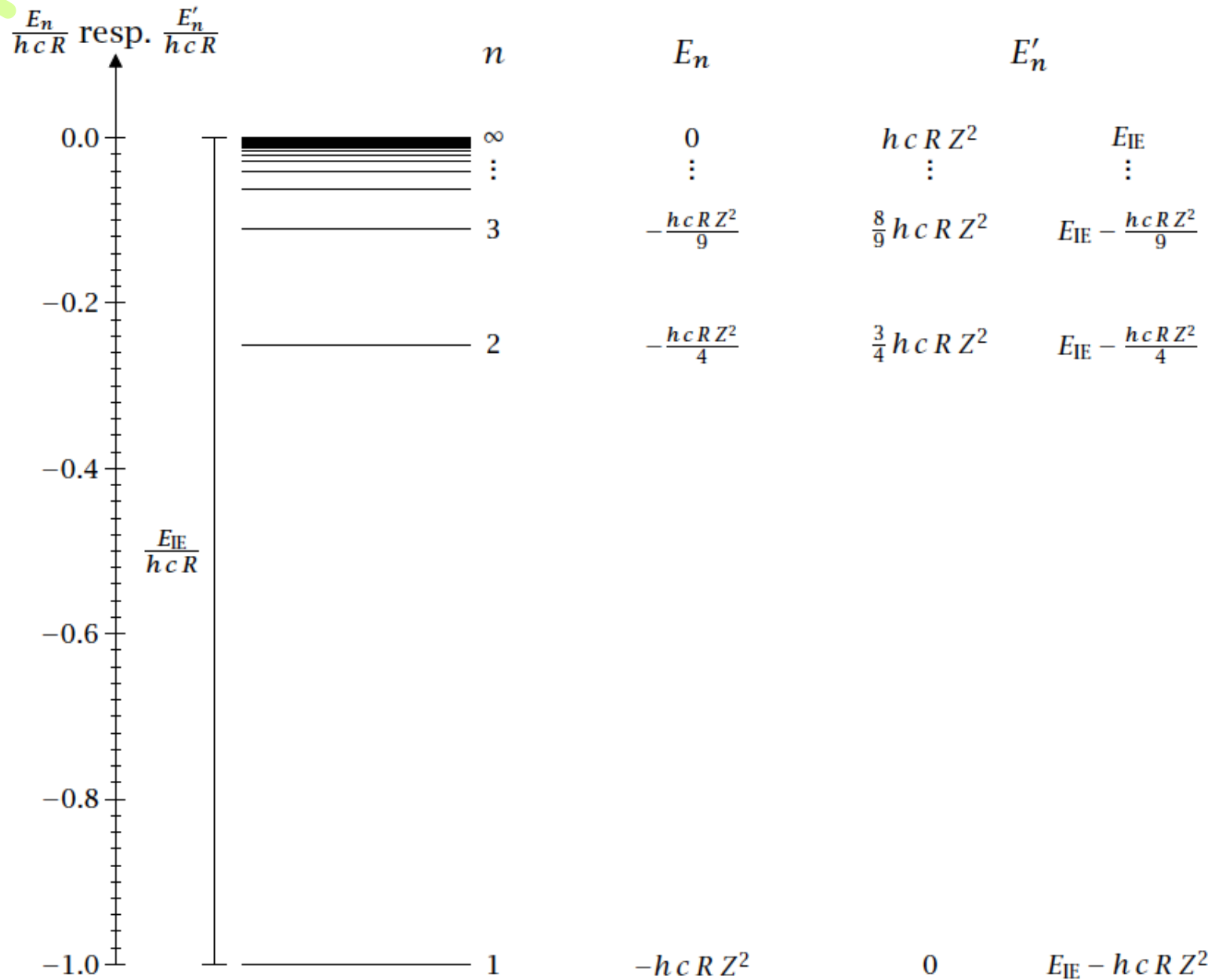
4.3.2. Das Wasserstoffatom und wasserstoffatomähnliche Ionen

Übergangsenergien:
$$h\nu = hcRZ^2 \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right|$$

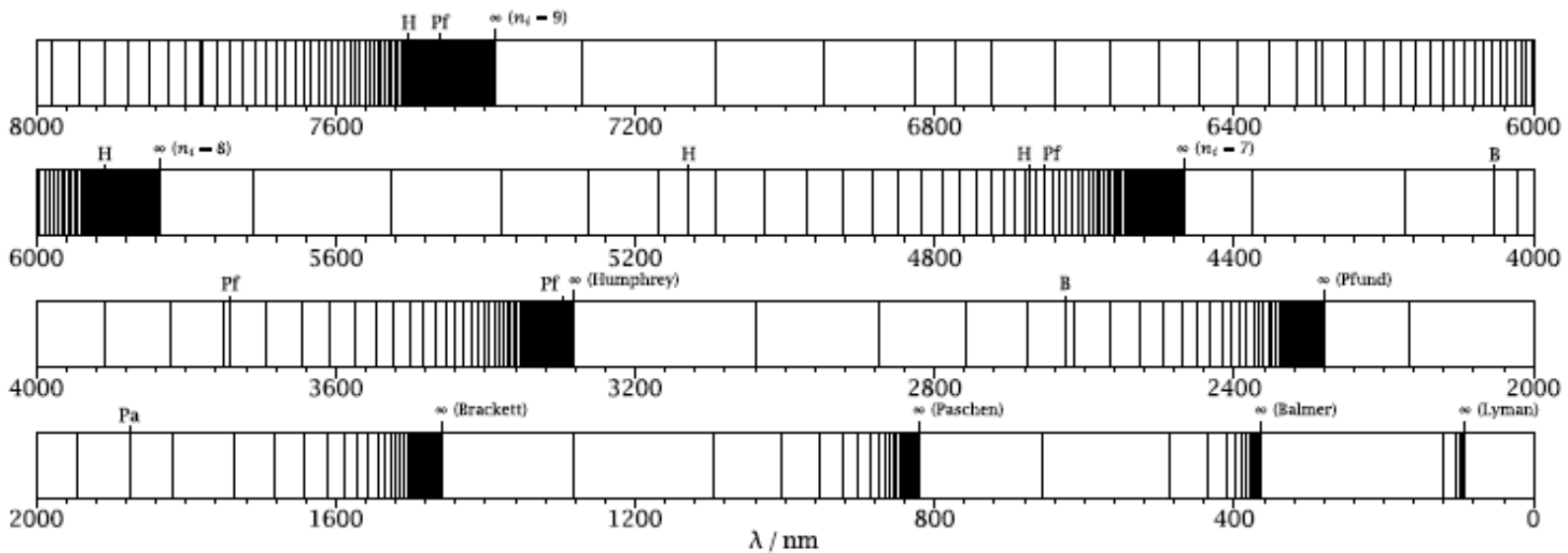
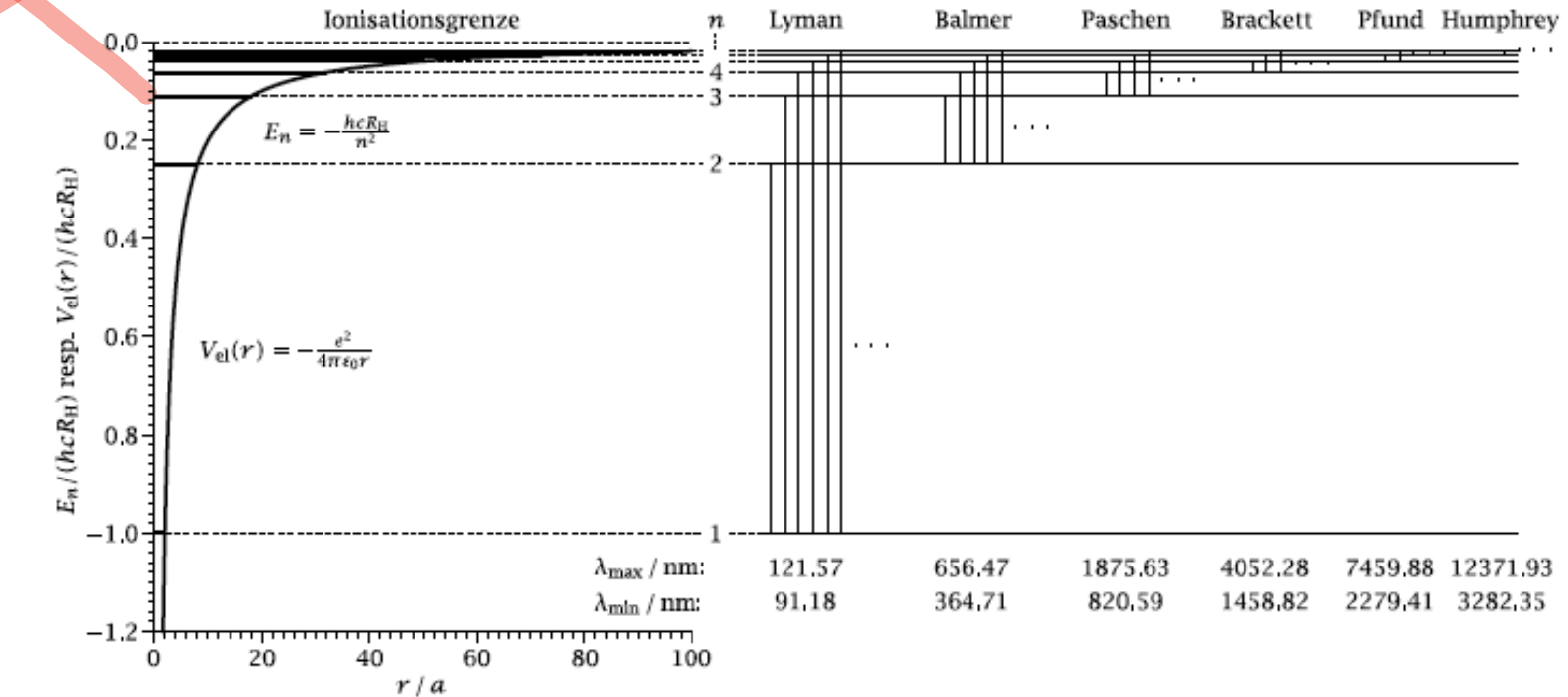


Ionisationsenergie:
$$E_{\text{IE}} = E_{\infty} - E_1 = 0 - E_1 = -E_1 = -(-hcRZ^2) = hcRZ^2$$

Rydbergserien

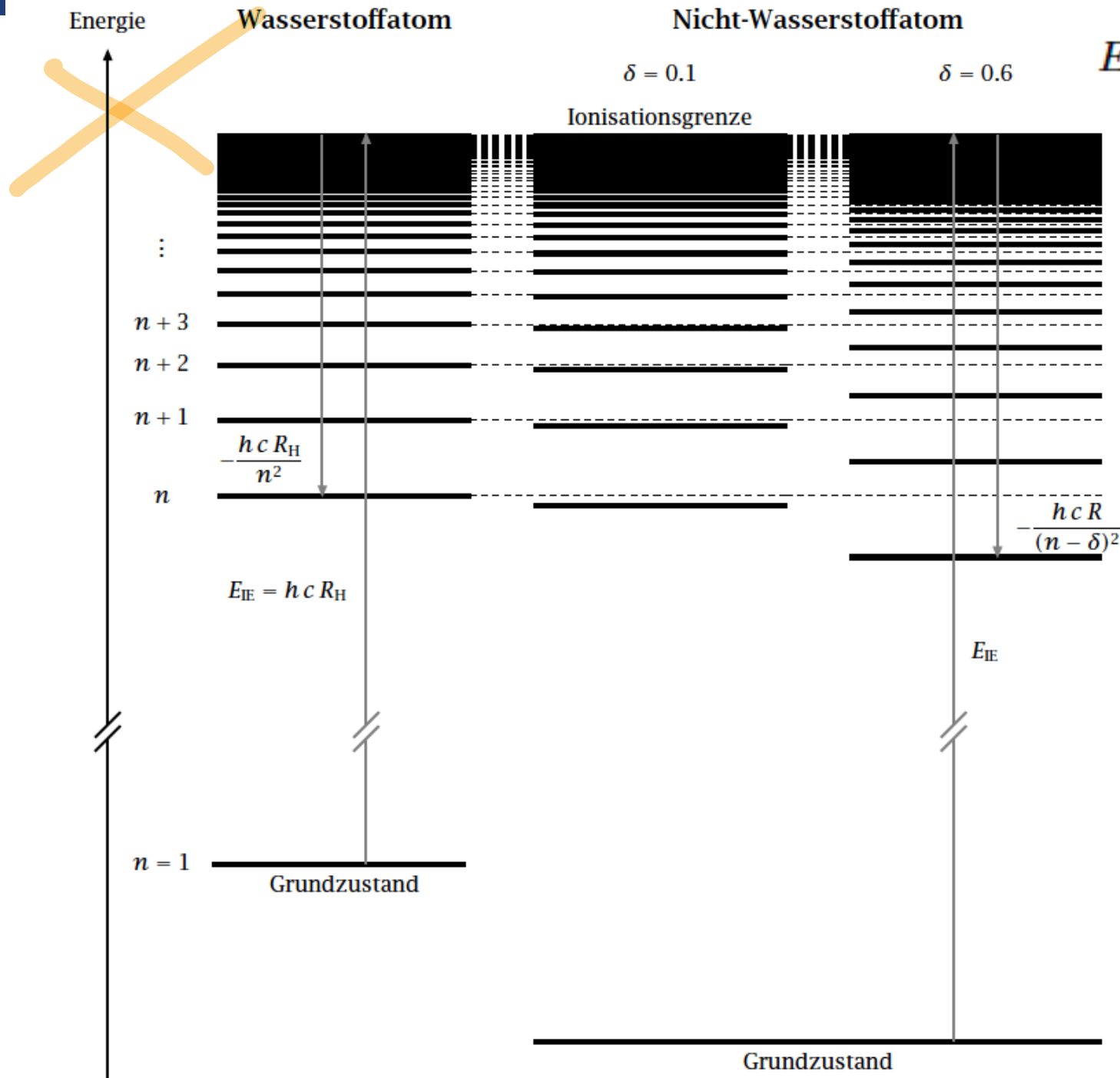


Rydbergserien des Wasserstoffatoms



4.3.4. Grenzen des Atommodells von Bohr

- Obwohl der Drehimpuls $\vec{l}$ tatsächlich quantisiert ist, stimmt die in Postulat 3 angegebene Quantisierungsbedingung nur näherungsweise (siehe Gleichung (4.12)).
- Die Quantisierung wurde von Bohr künstlich (ad hoc) eingeführt. Das Problem der Abstrahlung elektromagnetischer Strahlung durch sich auf Kreisbahnen bewegendende Elektronen wurde von Bohr mit dem Postulat 2 lediglich umgangen, jedoch weder erklärt noch befriedigend gelöst.
- Die energetischen Zustände und somit auch die Spektren von Atomen mit mehr als einem Elektron können nicht befriedigend erklärt werden.
- Die noch «klassische» Behandlung des Elektrons als Punktteilchen ist unvereinbar mit einem fundamentalen Prinzip der Quantenmechanik, der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation (siehe Kapitel 4.5).



→ Einfach wissen, dass Unterschied Energie senkt

4.4. Welleneigenschaften der Materie



Louis-Victor de Broglie
(1892-1987)

Äusserte in seiner Doktorarbeit die Vermutung, dass der Welle-Teilchen Dualismus nicht nur für Photonen, sondern auch für alle Materieteilchen gilt!

De-Broglie-Wellenlänge:

$$\lambda_B = \frac{h}{|\vec{p}|} = \frac{h}{m|\vec{v}|}$$

De-Broglie Welle:

$$\Psi(z, t) = \Psi_0 \exp \{i (kz - \omega t)\} = \Psi_0 \exp \left\{ i \left(\frac{p}{\hbar} z - \frac{E}{\hbar} t \right) \right\}$$



Beispiel 4-1: De-Broglie-Wellenlänge eines Elektrons mit gegebener kinetischer Energie

Die De-Broglie-Wellenlänge eines Elektrons ist gemäss Gleichung (4.24) vom Betrag seines Impulses und somit auch von seiner kinetischen Energie abhängig, denn es gilt

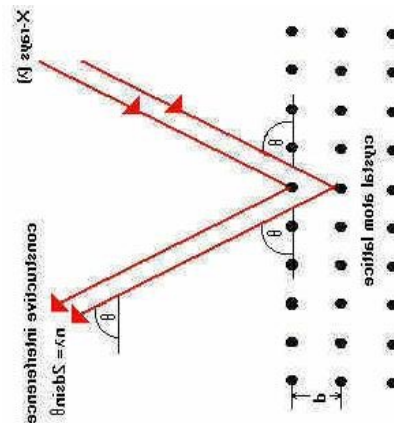
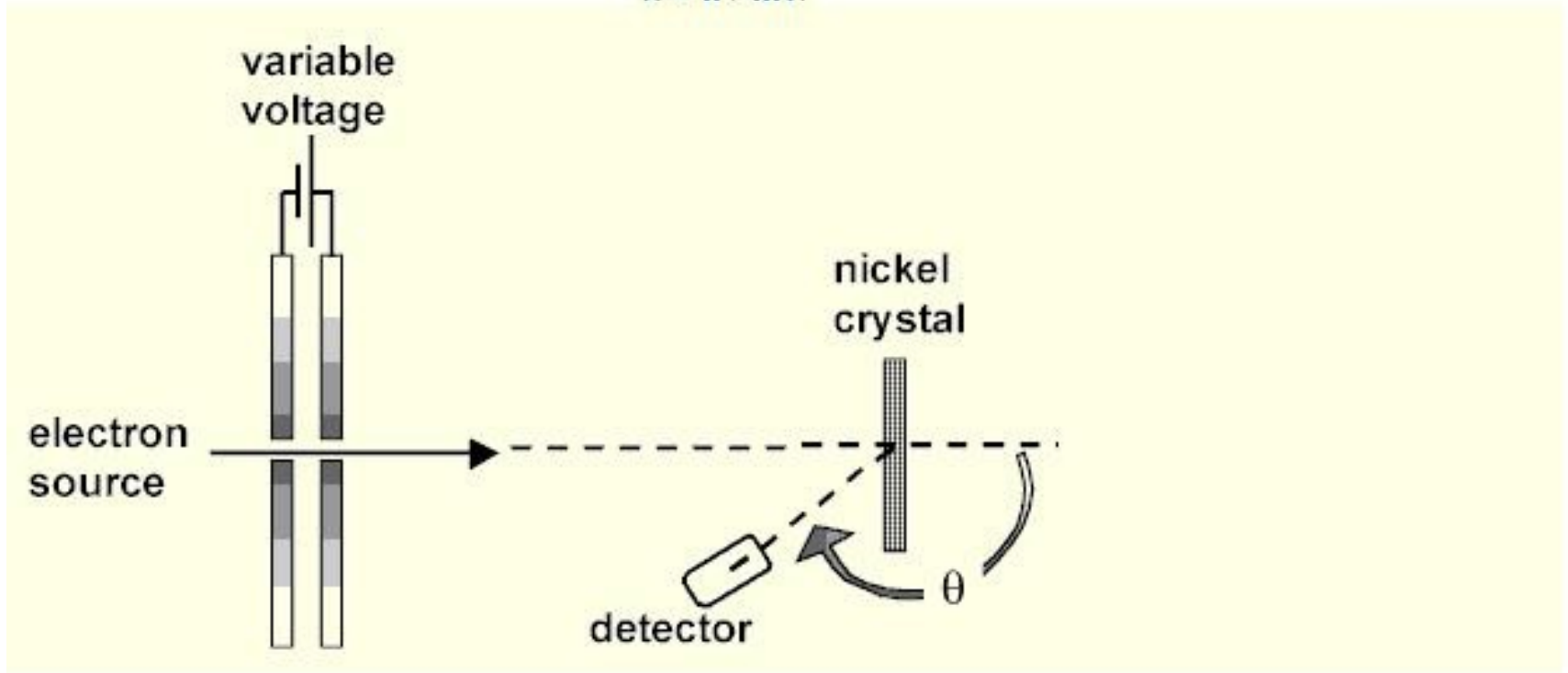
$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_e \vec{v}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e}. \text{ Daraus folgt}$$

$$\lambda_B = \frac{h}{|\vec{p}|} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}}.$$

Für ein auf beispielsweise 1 eV beschleunigtes Elektron ergibt sich damit eine De-Broglie-Wellenlänge von $\lambda_B = 1.2 \text{ nm}$.

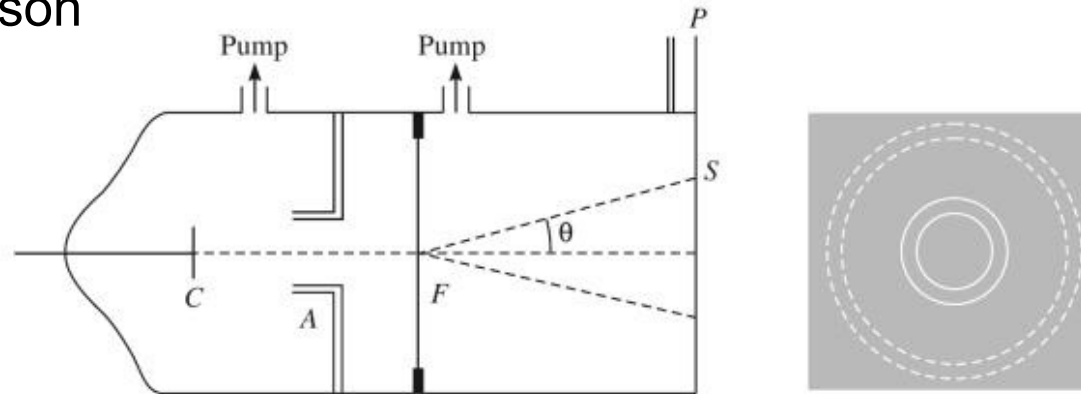
Welleneigenschaften von Teilchen

1927: C. J. Davisson and L. H. Germer $\lambda = h / mv$



Welleneigenschaften von Teilchen

1927: G. P. Thomson



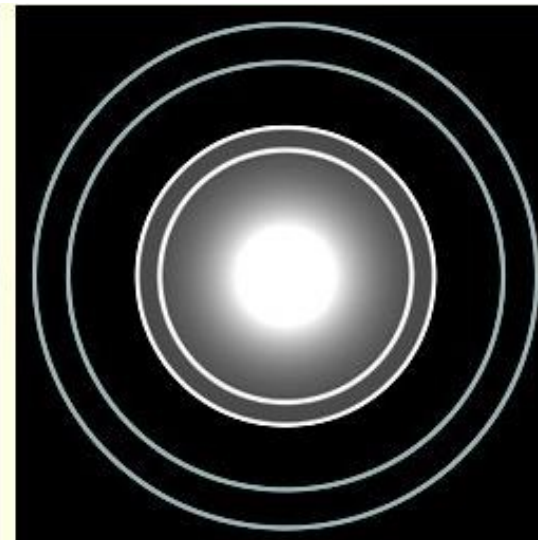
Thomson's experiment

a) G. P Thomson's apparatus for electron diffraction

b) Diffraction pattern of a beam of electrons by thin gold foil



Röntgenbeugung



Elektronenbeugung

4.4.1. Interferenz

- Überlagerung von mehreren Wellen:
 - Konstruktive Interferenz: Wellen verstärken sich
 - Destruktive Interferenz: Wellen löschen sich aus

2 Wellen:

$$A_1(x, t) = A_0 \cos(\omega t - kx + \phi_1)$$

$$A_2(x, t) = A_0 \cos(\omega t - kx + \phi_2)$$

Superposition (Addition):

$$\begin{aligned} A(x, t) &= A_1(x, t) + A_2(x, t) = A_0(\cos(\omega t - kx + \phi_1) + \cos(\omega t - kx + \phi_2)) \\ &= 2A_0 \cos\left(\frac{\phi_2 - \phi_1}{2}\right) \cos\left(\omega t - kx + \frac{\phi_1 + \phi_2}{2}\right) \end{aligned}$$

Für $|\phi_2 - \phi_1| = 2n\pi$ ($n \in \mathbb{N}_0$) nimmt die Amplitude der Superposition mit $A_s = 2A_0$ den grössten Wert an und die beiden Wellen verstärken sich maximal.

Für $|\phi_2 - \phi_1| = \pi + 2n\pi$ ($n \in \mathbb{N}_0$) wird $A_s = 0$ und die beiden Wellen löschen sich gegenseitig aus.

4.4.1. Interferenz

$$A_1(x, t) = A_0 \cos(\omega t - kx + \phi_1)$$

$$A_2(x, t) = A_0 \cos(\omega t - kx + \phi_2)$$

$$\phi_2 - \phi_1 = 0$$

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{\pi}{3}$$

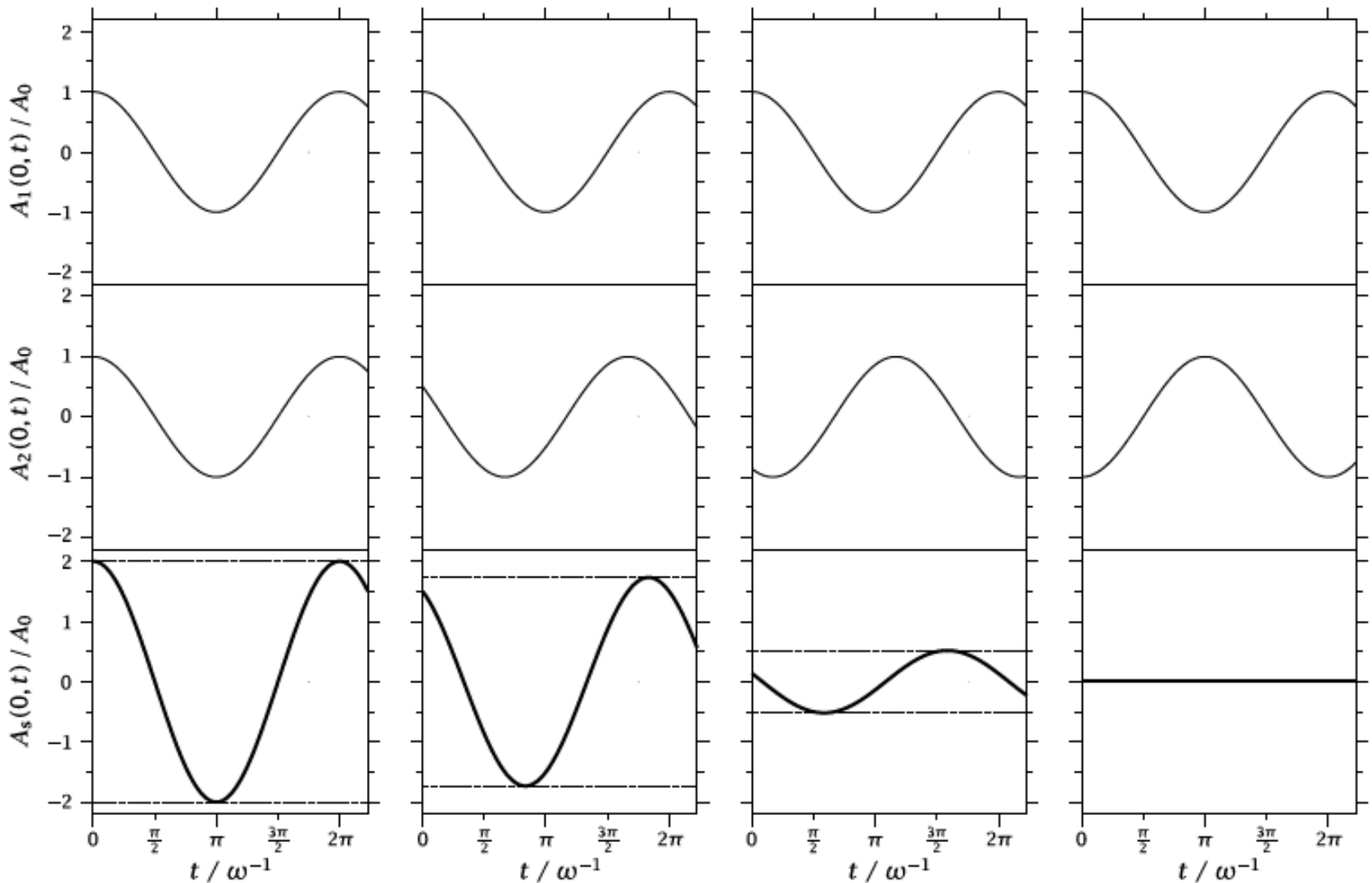
$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{5\pi}{6}$$

$$\phi_2 - \phi_1 = \pi$$

ϕ_1 konstant

ϕ_2 variabel

Summe:

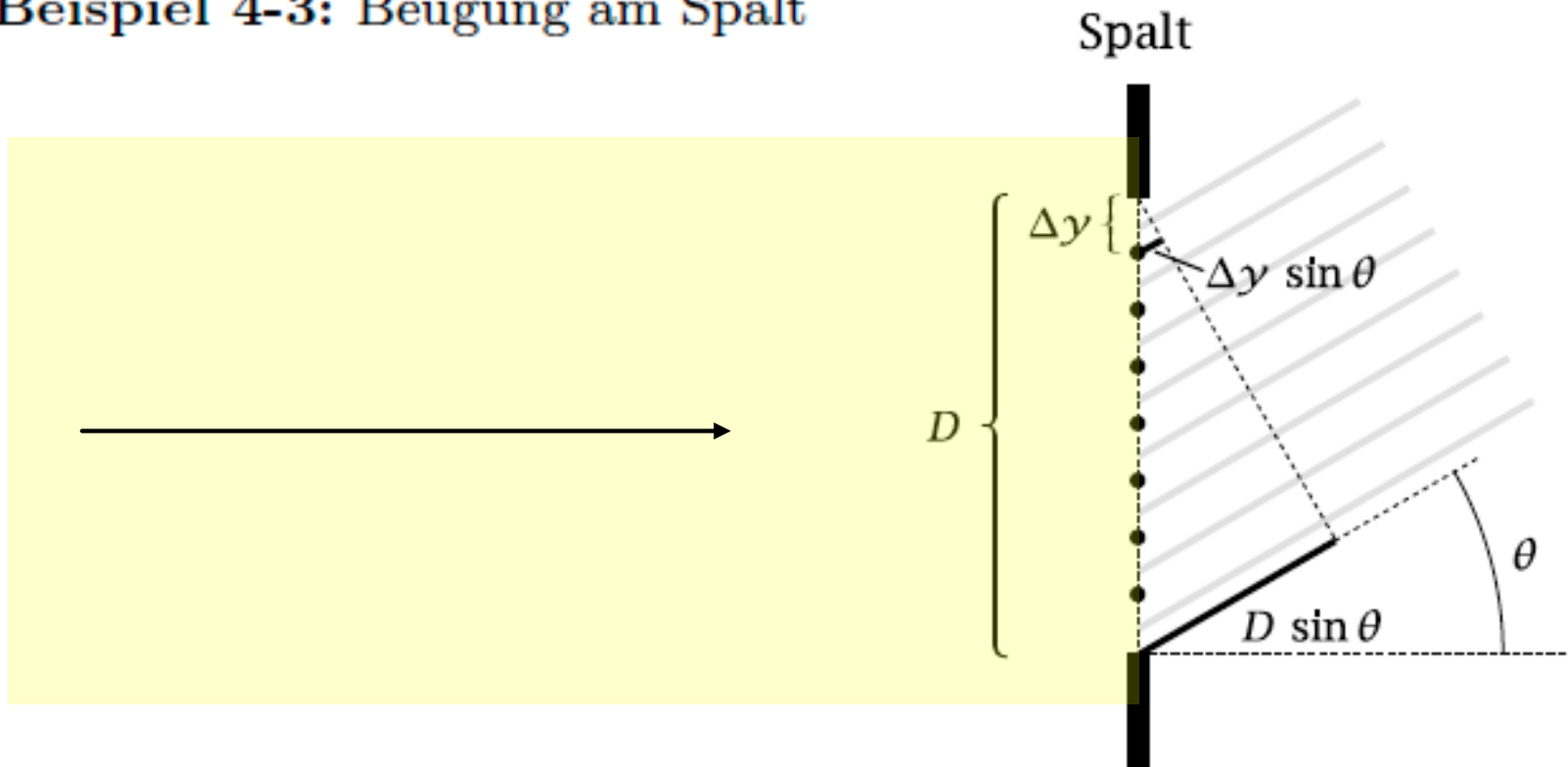


4.4.2. Beugung

Prinzip von Huygens:

Jeder Punkt einer Wellenfront ist der Ausgangspunkt einer neuen Welle, die sich kreisförmig ausbreitet. Die neue Lage der Wellenfronten ergibt sich durch Superposition.

Beispiel 4-3: Beugung am Spalt



4.4.2. Beugung

Beispiel 4-3: Beugung am Spalt

Für die resultierende Amplitude des elektrischen Feldes auf dem Detektionsbildschirm in Richtung θ gilt

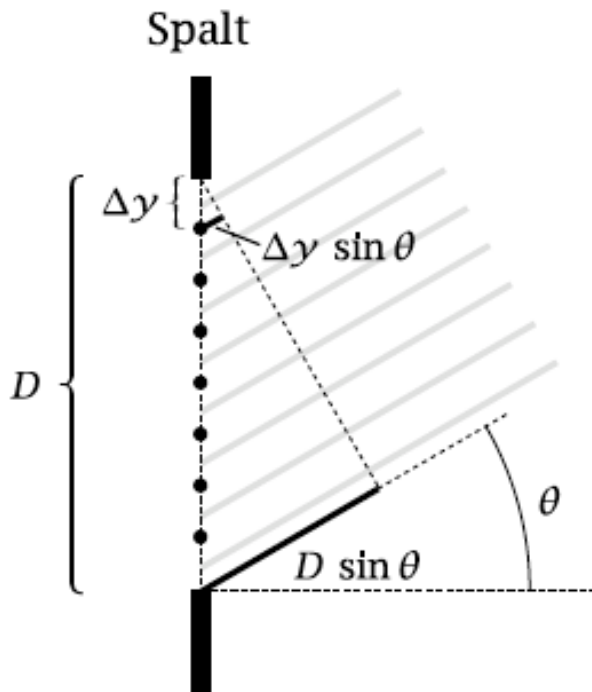
$$\begin{aligned}
 E_{\theta} &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta y \rightarrow 0}} \frac{E_0}{N} [\sin(\omega t) + \sin(\omega t + \Delta\beta) + \sin(\omega t + 2\Delta\beta) \\
 &\quad + \dots + \sin(\omega t + (N-1)\Delta\beta)] \\
 &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta y \rightarrow 0}} \frac{E_0}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sin(\omega t + n\Delta\beta), \quad (4.28)
 \end{aligned}$$

wobei

$$\Delta\beta = \frac{2\pi\Delta y \sin\theta}{\lambda} \quad (4.29)$$

ist. Mit der Beziehung $D = N\Delta y$ kann man die Substitution $\frac{1}{N} = \frac{\Delta y}{D}$ durchführen, was zur Beziehung

$$E_{\theta} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{E_0}{D} \sum_{n=0}^{N-1} \sin\left(\omega t + \frac{2\pi n\Delta y \sin\theta}{\lambda}\right) \Delta y \quad (4.30)$$



4.4.2. Beugung

Beispiel 4-3: Beugung am Spalt

führt. Wird nun Δy immer kleiner, kann die Summe in Gleichung (4.30) durch ein Integral ersetzt werden. Zudem setzt man $n\Delta y = y$. Man erhält

$$E_\theta = \frac{E_0}{D} \int_0^D \sin \left(\omega t + \frac{2\pi y \sin \theta}{\lambda} \right) dy, \quad (4.31)$$

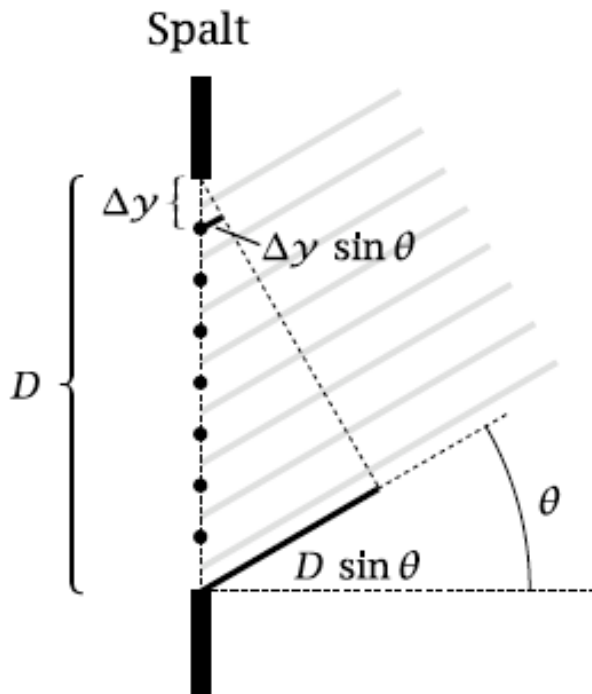
was dem Integral über den gesamten Spalt entspricht. Man erhält für E_θ

$$E_\theta = -\frac{\lambda E_0}{2\pi D \sin \theta} \left[\cos \left(\omega t + \frac{2\pi D \sin \theta}{\lambda} \right) - \cos(\omega t) \right]. \quad (4.32)$$

$$E_\theta = \frac{\lambda E_0}{\pi D \sin \theta} \sin \left(\omega t + \frac{\pi D \sin \theta}{\lambda} \right) \sin \left(\frac{\pi D \sin \theta}{\lambda} \right). \quad (4.33)$$

Da die gemessene Intensität des Lichtes proportional zum zeitlichen Mittelwert von E_θ^2 ist, gilt

$$I(\theta) \propto \langle E_\theta^2 \rangle = \frac{1}{2} E_0^2 \left(\frac{\sin(\lambda^{-1} \pi D \sin \theta)}{\lambda^{-1} \pi D \sin \theta} \right)^2 = \frac{1}{2} E_0^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\pi D \sin \theta}{\lambda} \right). \quad (4.34)$$



Man erkennt dabei, dass bei

$$\sin \theta = n \frac{\lambda}{D}$$

$$I(\theta) \propto \frac{1}{2} E_0^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\pi D \sin \theta}{\lambda} \right) \quad (4.36)$$

mit $n = 1, 2, \dots$

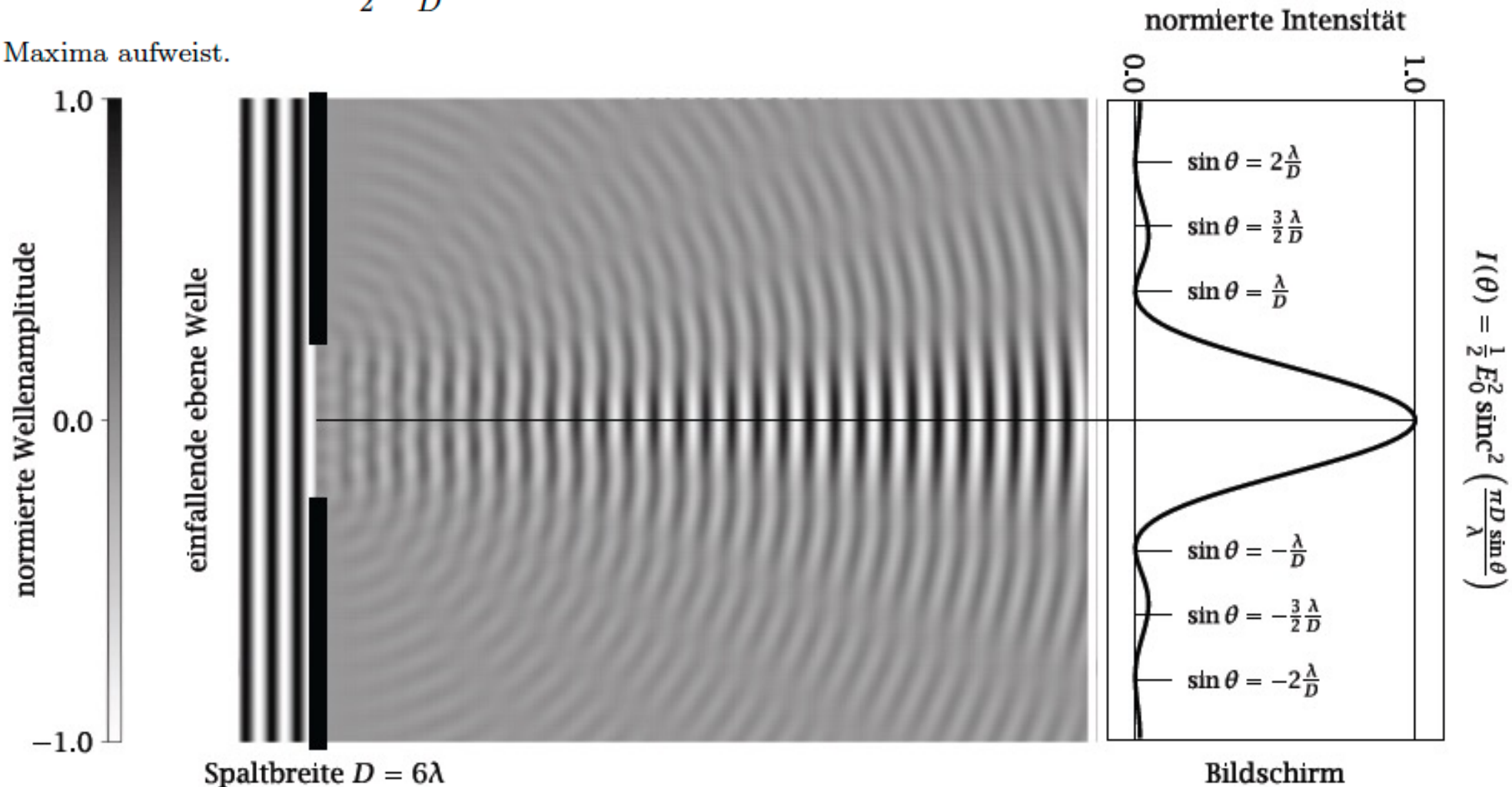
die Intensität der einfallenden Lichtwelle Null ist, hingegen bei

$$\sin \theta = \frac{2n+1}{2} \frac{\lambda}{D}$$

mit $n = 1, 2, \dots$

(4.37)

lokale Maxima aufweist.



4.5. Die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation



Werner Heisenberg
(1901-1976)

Wenn Teilchen auch Welleneigenschaften haben,
wo sind sie dann genau lokalisiert ???

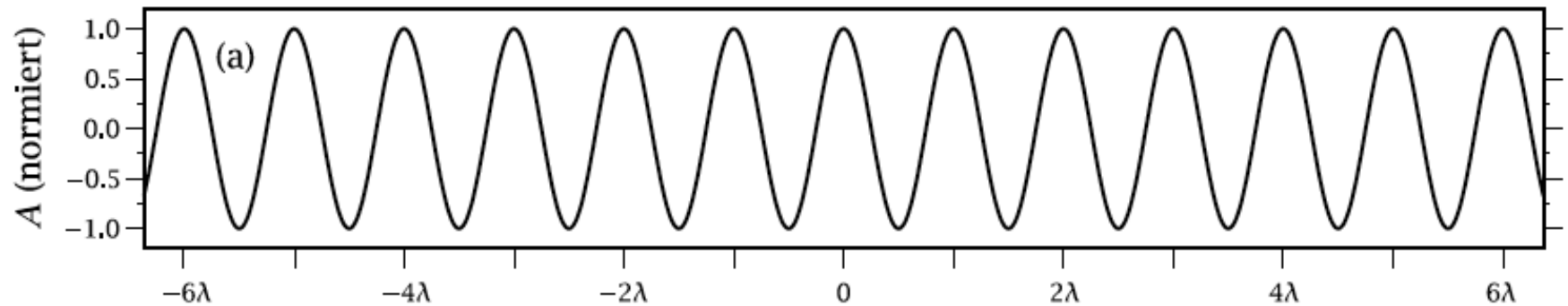
Ort und Impuls eines Teilchens sind nicht *gleichzeitig*
mit beliebiger Genauigkeit bestimmbar:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

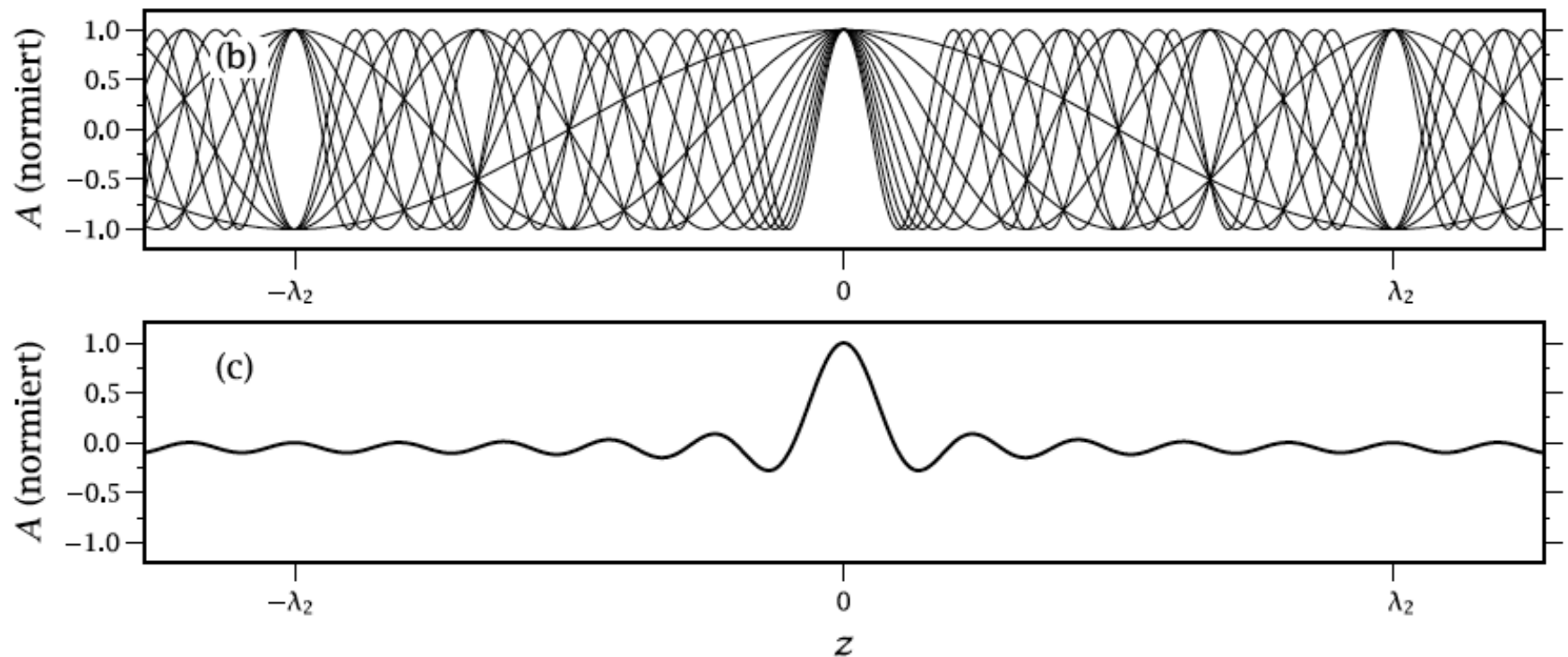
Je kleiner Δx , also je genauer der Ort bekannt ist,
desto grösser ist Δp_x , d.h. desto ungenauer ist der
Impuls bekannt.

De-Broglie-Wellen und die Unbestimmtheitsrelation

Fall 1: Impuls sehr genau bekannt $\rightarrow$ Teilchen ist komplett delokalisiert



Fall 2: Impuls nicht genau bekannt $\rightarrow$ Teilchen ist lokalisiert



4.5. Die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation

Auch Energie und Zeit folgen der Unbestimmtheitsrelation.

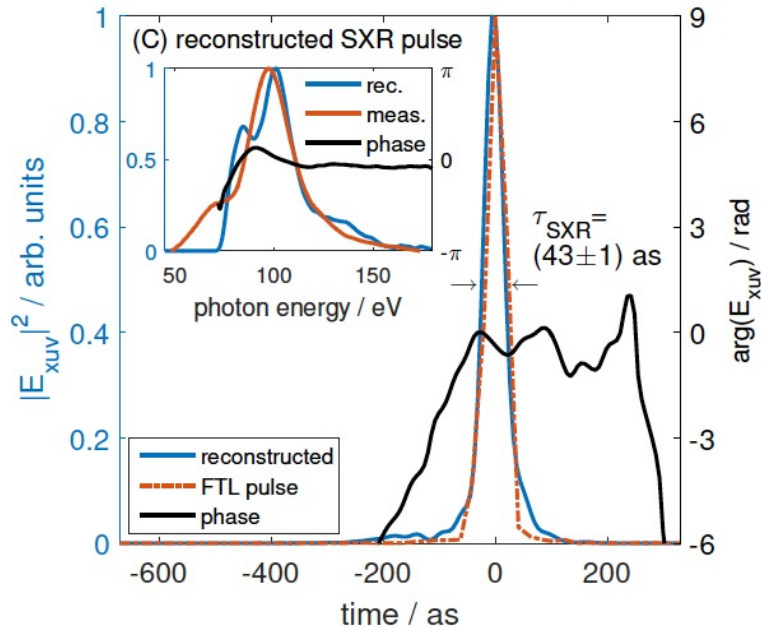
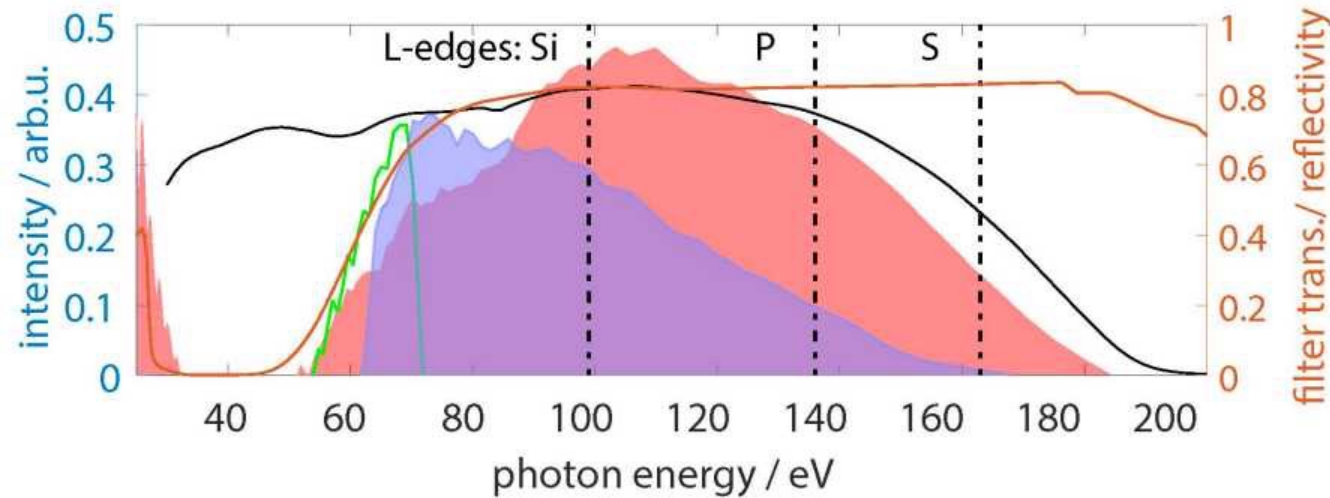
Energie und Zeit eines Teilchens sind nicht *gleichzeitig* mit beliebiger Genauigkeit bestimmbar:

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

Je kleiner Δt , also je genauer die Zeit bekannt ist, desto grösser ist ΔE , d.h. desto ungenauer ist die Energie bekannt.

Weltrekord: Der kürzeste Laserpuls

(A) — mirror refl. — Zr filter — HHG Ar+Al/Zr — HHG Ar+Zr — HHG Ne+Zr



Kürzester Laserpuls

ETH-Forscher haben einen Röntgenlaserpuls von nur 43 Attosekunden Dauer geschaffen. Das ist das kürzeste je kontrollierte Ereignis.

31.10.2017, 15:30 Uhr

NZZ

Die Begründer der Quantenmechanik



Werner Heisenberg (1901-1976)

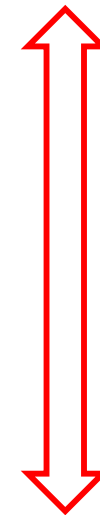


Max Born (1882-1970)



Ernst Jordan (1902-1980)

... begründeten die
"Matrizenmechanik"



mathematisch
äquivalent

... begründete die
"Wellenmechanik"



Erwin Schrödinger (1887-1961)



Die Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \Psi(x, y, z, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t)$$

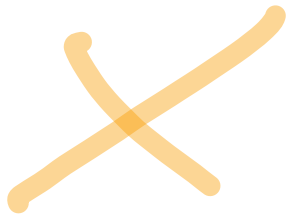
ist die nicht-relativistische, zeitabhängige Schrödingergleichung eines Teilchens mit Masse m .

Die im Allgemeinen reellwertige Funktion $V(x, y, z, t)$ stellt die potentielle Energie dar.

Die im Allgemeinen komplexwertige Funktion $\Psi(x, y, z, t)$ ist die “Wellenfunktion”.
Sie hat weder eine anschauliche physikalische Bedeutung, noch ist sie messbar.

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ hat jedoch die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsdichte (s. Kap. 4.7).

Die Schrödingergleichung enthält auch die gesamte klassische Physik (als Grenzfall).



Die Schrödingergleichung

Mit dem **Hamiltonoperator** $\hat{H}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t)$$

lässt sich Gleichung (4.39) kompakter schreiben:

$$\hat{H}\Psi(x, y, z, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) .$$

Mathematische Hilfsmittel: Rechnen mit Operatoren


$$\hat{O}f(x_1, \dots, x_n) = g(x_1, \dots, x_n)$$

mit dem Operator $\hat{O}$. Einfache Beispiele für Operatoren sind etwa $\hat{O}_1 = 3 \cos$ oder $\hat{O}_2 = x \frac{d}{dx}$. Angewendet auf eine Funktion $f(x) = x^2 - 1$ ergibt sich daraus im ersten Fall $g_1(x) = \hat{O}_1 f(x) = 3 \cos(x^2 - 1)$ und im zweiten Fall $g_2(x) = \hat{O}_2 f(x) = x \frac{d}{dx}(x^2 - 1) = 2x^2$.

Enthält ein Operator Ableitungen nach einer oder mehreren Variablen, wie beispielsweise der in Gleichung (4.40) definierte Hamiltonoperator, dann spricht man von einem **Differenzialoperator**.

Mathematische Hilfsmittel: Rechnen mit Operatoren



$$\hat{O}f(x_1, \dots, x_n) = g(x_1, \dots, x_n)$$

- Addition und Subtraktion zweier Operatoren

$$\hat{O} \pm \hat{P} : \quad (\hat{O} \pm \hat{P}) f(x_1, \dots, x_n) = \hat{O}f(x_1, \dots, x_n) \pm \hat{P}f(x_1, \dots, x_n) ,$$

- Multiplikation eines Operators mit einer (komplexen) Zahl c

$$c\hat{O} : \quad (c\hat{O}) f(x_1, \dots, x_n) = c \left(\hat{O}f(x_1, \dots, x_n) \right) ,$$

- Multiplikation zweier Operatoren

$$\hat{O}\hat{P} : \quad (\hat{O}\hat{P}) f(x_1, \dots, x_n) = \hat{O} \left(\hat{P}f(x_1, \dots, x_n) \right) .$$

Mathematische Hilfsmittel: Rechnen mit Operatoren

Multiplikation ist assoziativ $\hat{O} (\hat{P}\hat{Q}) = (\hat{O}\hat{P}) \hat{Q}$, aber nicht immer kommutativ $\hat{O}\hat{P} \neq \hat{P}\hat{O}$

Beispiel:

$$(\hat{O}\hat{P}) f(x) = \hat{O} (\hat{P} f(x)) = x \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} f(x) \right) = \underbrace{x \frac{d^2}{dx^2}}_{=(\hat{O}\hat{P})} f(x)$$

$$(\hat{P}\hat{O}) f(x) = \hat{P} (\hat{O} f(x)) = \frac{d}{dx} \left(x \frac{d}{dx} f(x) \right) .$$

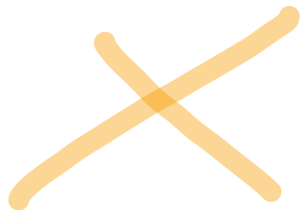
$$(\hat{P}\hat{O}) f(x) = \frac{d}{dx} f(x) + x \frac{d^2}{dx^2} f(x) = \underbrace{\left(\frac{d}{dx} + x \frac{d^2}{dx^2} \right)}_{=(\hat{P}\hat{O})} f(x)$$

Es gilt also:

$$\hat{O}\hat{P} = x \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{P}\hat{O} = \frac{d}{dx} + x \frac{d^2}{dx^2} \neq \hat{O}\hat{P} .$$

Mathematische Hilfsmittel: Rechnen mit Operatoren



Ob zwei Operatoren kommutieren oder nicht, spielt in der Quantenmechanik eine sehr wichtige Rolle. Deshalb definiert man den **Kommutator** $[\hat{O}, \hat{P}]$ von $\hat{O}$ und $\hat{P}$:

$$[\hat{O}, \hat{P}] = \hat{O}\hat{P} - \hat{P}\hat{O}.$$

Kommutieren die beiden Operatoren, dann muss $\hat{O}\hat{P} = \hat{P}\hat{O}$ respektive $\hat{O}\hat{P} - \hat{P}\hat{O} = 0$ und somit $[\hat{O}, \hat{P}] = 0$ gelten.

Lineare und nicht-lineare Operatoren



Als **lineare Operatoren** bezeichnet man solche mit den folgenden Eigenschaften:

$$\hat{L}(f_1(x_1, \dots, x_n) \pm f_2(x_1, \dots, x_n)) = \hat{L}f_1(x_1, \dots, x_n) \pm \hat{L}f_2(x_1, \dots, x_n)$$

$$\hat{L}(cf_1(x_1, \dots, x_n)) = c\hat{L}f_1(x_1, \dots, x_n)$$

Der durch $\hat{R}f(x_1, \dots, x_n) = f^2(x_1, \dots, x_n)$

definierte Operator $\hat{R}$, welcher eine Funktion, auf die er angewendet wird, quadriert, ist hingegen ein Beispiel für einen nicht linearen Operator, denn es gilt:

$$\hat{R}(f_1(x) \pm f_2(x)) = (f_1(x) \pm f_2(x))^2 = f_1^2(x) \pm 2f_1(x)f_2(x) + f_2^2(x)$$

$$\neq \hat{R}f_1(x) \pm \hat{R}f_2(x) = f_1^2(x) \pm f_2^2(x)$$

$$\hat{R}(cf_1(x)) = (cf_1(x))^2 = c^2 f_1^2(x) \neq c\hat{R}f_1(x) = cf_1^2(x)$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Falls V und somit auch $\hat{H}$ nicht von der Zeit t abhängen

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

mit

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$$

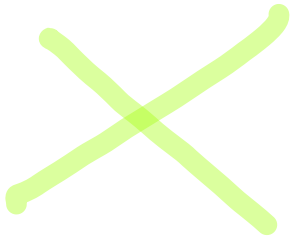
Durch die Einführung des **Laplaceoperators** Δ ^{xiv}

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

erhält man

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta}_{\text{kinetische}} + \underbrace{V(x, y, z)}_{\text{potentielle Energie}}$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung



$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

ist eine “Eigenwertgleichung”.

E ist der Eigenwert, in der QM eine skalare, messbare Grösse (hier die Energie).

Die Lösung der Schrödingergleichung liefert in der Regel mehrere, diskrete Lösungen, die durch eine oder mehrere Quantenzahlen charakterisiert werden.

Schrödingergleichung für Systeme mehrerer Teilchen

$$\hat{H}\psi \left(\underbrace{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N}_{\text{Atomkerne}}, \underbrace{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n}_{\text{Elektronen}} \right) = E\psi \left(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \right)$$

Dabei ist $\vec{R}_N = \begin{pmatrix} X_N \\ Y_N \\ Z_N \end{pmatrix}$ der Ortsvektor des N -ten Atomkerns

$\vec{r}_n = \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix}$ der Ortsvektor des n -ten Elektrons.

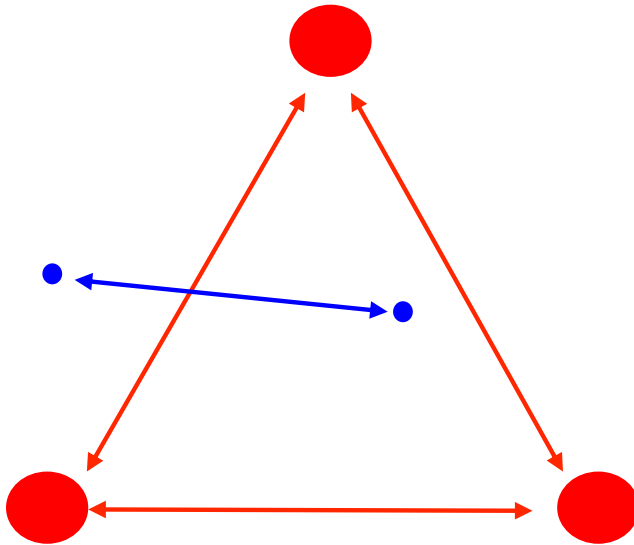
Beiträge zur potentiellen Energie V :

1. Abstossung zwischen zwei Atomkernen K und L : $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}$,
2. Abstossung zwischen zwei Elektronen k und l : $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|}$,
3. Anziehung zwischen einem Atomkern K und einem Elektron k : $\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_k|}$.

Schrödingergleichung für Systeme mehrerer Teilchen

$$V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\overbrace{\sum_{L=2}^N \sum_{K=1}^{L-1} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}}^{\text{Atomkerne}} + \overbrace{\sum_{l=2}^n \sum_{k=1}^{l-1} \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|}}^{\text{Elektronen}} \right. \\ \left. \ominus \underbrace{\sum_{K=1}^N \sum_{k=1}^n \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_k|}}_{\text{Anziehung zwischen Atomkernen und Elektronen}} \right), \quad (4.45)$$

Bsp: H_3^+



Schrödingergleichung für Systeme mehrerer Teilchen



$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_K} \Delta_K}_{\text{Atomkerne}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^n \Delta_{e,k}}_{\text{Elektronen}} + V \left(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \right)$$

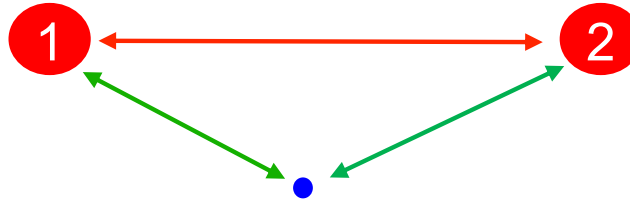
mit

$$\Delta_K = \frac{\partial^2}{\partial X_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_K^2} ,$$

$$\Delta_{e,k} = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$$

und $V \left(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \right)$ gemäss (4.45).

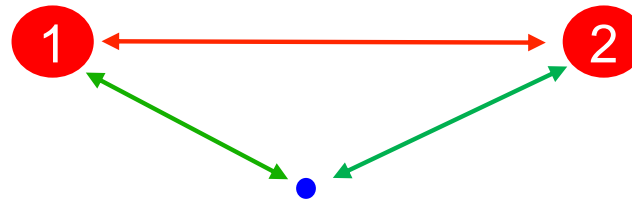
Schrödingergleichung für das einfachste Molekül H_2^+



$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1)}_{\text{potentielle Energie}}$$

Ortskoordinaten: $\vec{R}_1 = \begin{pmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{pmatrix}, \vec{R}_2 = \begin{pmatrix} X_2 \\ Y_2 \\ Z_2 \end{pmatrix}, \vec{r}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$

Schrödingergleichung für das einfachste Molekül H_2^+



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1)$$

$$V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1) = V(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, x_1, y_1, z_1)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{|\vec{R}_2 - \vec{r}_1|} \right)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\sqrt{(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2 + (Z_1 - Z_2)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(X_1 - x_1)^2 + (Y_1 - y_1)^2 + (Z_1 - z_1)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(X_2 - x_1)^2 + (Y_2 - y_1)^2 + (Z_2 - z_1)^2}} \right).$$

Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

$$V(\vec{R}_1, \vec{r}_1) = V(X_1, Y_1, Z_1, x_1, y_1, z_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_1|}$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{(X_1 - x_1)^2 + (Y_1 - y_1)^2 + (Z_1 - z_1)^2}}$$

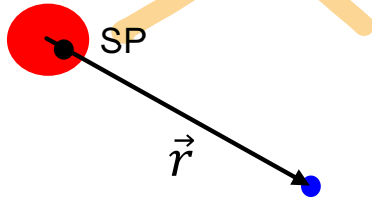
+

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{e,1} + V(X_1, Y_1, Z_1, x_1, y_1, z_1)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right)$$

$$+ V(X_1, Y_1, Z_1, x_1, y_1, z_1).$$

Koordinatentransformation



Schwerpunktskoordinaten

Interne Koordinaten

$$X_{\text{SP}} = \frac{1}{m_1 + m_e} (m_1 X_1 + m_e x_1) ,$$

$$Y_{\text{SP}} = \frac{1}{m_1 + m_e} (m_1 Y_1 + m_e y_1) ,$$

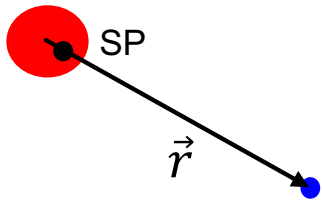
$$Z_{\text{SP}} = \frac{1}{m_1 + m_e} (m_1 Z_1 + m_e z_1) ,$$

$$x_r = x_1 - X_1 ,$$

$$y_r = y_1 - Y_1 ,$$

$$z_r = z_1 - Z_1 .$$

Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom



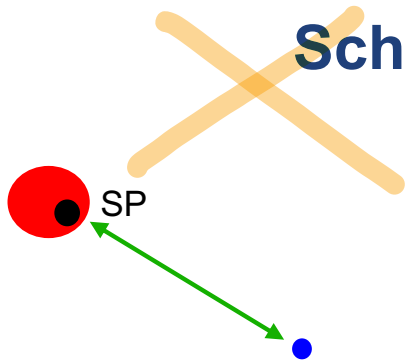
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\text{SP}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}})$$

$$m = m_1 + m_{\text{e}}$$

$$\Delta_{\text{SP}} = \frac{\partial^2}{\partial X_{\text{SP}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{\text{SP}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{\text{SP}}^2}$$

$$\Delta_{\text{r}} = \frac{\partial^2}{\partial x_{\text{r}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\text{r}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\text{r}}^2}$$

Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom



$$\hat{H}\psi(X_{\text{SP}}, Y_{\text{SP}}, Z_{\text{SP}}, x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) = E\psi(X_{\text{SP}}, Y_{\text{SP}}, Z_{\text{SP}}, x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}})$$

Der Ansatz:

$$\psi(X_{\text{SP}}, Y_{\text{SP}}, Z_{\text{SP}}, x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) = \psi_{\text{SP}}(X_{\text{SP}}, Y_{\text{SP}}, Z_{\text{SP}})\psi_{\text{r}}(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}})$$

ermöglicht eine Separation der Schrödingergleichung.

Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

Einsetzen des Produktansatzes in die Schrödingergleichung ergibt:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}} &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\text{SP}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) \right) \psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_{\text{r}}\Delta_{\text{SP}}\psi_{\text{SP}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\psi_{\text{SP}}\Delta_{\text{r}}\psi_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}})\psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}} = E\psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}}\end{aligned}$$

Nach Division durch $\psi_{\text{SP}}\psi_{\text{r}}$ nimmt die Gleichung die Form

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m\psi_{\text{SP}}}\Delta_{\text{SP}}\psi_{\text{SP}}}_{\substack{\text{nur von } X_{\text{SP}}, \\ Y_{\text{SP}} \\ \text{und } Z_{\text{SP}} \\ \text{abhängig}}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu\psi_{\text{r}}}\Delta_{\text{r}}\psi_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}})}_{\substack{\text{nur von } x_{\text{r}}, y_{\text{r}} \text{ und } z_{\text{r}} \\ \text{abhängig}}} = E \quad (4.49)$$

Da die beiden Terme auf der linken Seite von Gleichung (4.49) unabhängig voneinander sind, kann diese nur dann für beliebige Werte der sechs Variablen erfüllt werden, wenn jeder der beiden Terme für sich genommen konstant ist.

Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

Bezeichnet man die neu eingeführten Konstanten mit E_{SP} und E_{r} , dann muss also

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\text{SP}} \psi_{\text{SP}}(X_{\text{SP}}, Y_{\text{SP}}, Z_{\text{SP}}) = E_{\text{SP}} \psi_{\text{SP}}(X_{\text{SP}}, Y_{\text{SP}}, Z_{\text{SP}}) , \quad (4.50)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\text{r}} + V(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) \right) \psi_{\text{r}}(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) = E_{\text{r}} \psi_{\text{r}}(x_{\text{r}}, y_{\text{r}}, z_{\text{r}}) , \quad (4.51)$$

$$E = E_{\text{SP}} + E_{\text{r}}$$

gelten.

4.7. Die Interpretation der Wellenfunktion nach Born

Max Born schlug 1926 eine heute allgemein akzeptierte Interpretation für das Betragsquadrat $|\psi(x, y, z)|^2$ einer Wellenfunktion vor.

Wahrscheinlichkeit, das Teilchen innerhalb eines infinitesimalen Volumens $dV=dx dy dz$ an der Stelle (x, y, z) zu finden beträgt $|\psi(x, y, z)|^2 dV$

Wahrscheinlichkeit, das Teilchen innerhalb eines makroskopischen Volumens V zu finden beträgt

$$P = \iiint_V |\psi(x, y, z)|^2 dV$$

$|\psi(x, y, z)|^2$ wird als **Wahrscheinlichkeitsdichte** bezeichnet.

Die Interpretation nach Born ist allerdings nur dann zulässig, wenn die Wellenfunktion $\psi(x, y, z)$ **normiert** ist, das heisst, wenn sie die Bedingung

$$\iiint_{\text{Raum}} |\psi(x, y, z)|^2 dV = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (4.52)$$

Das Teilchen im Kasten (1D)

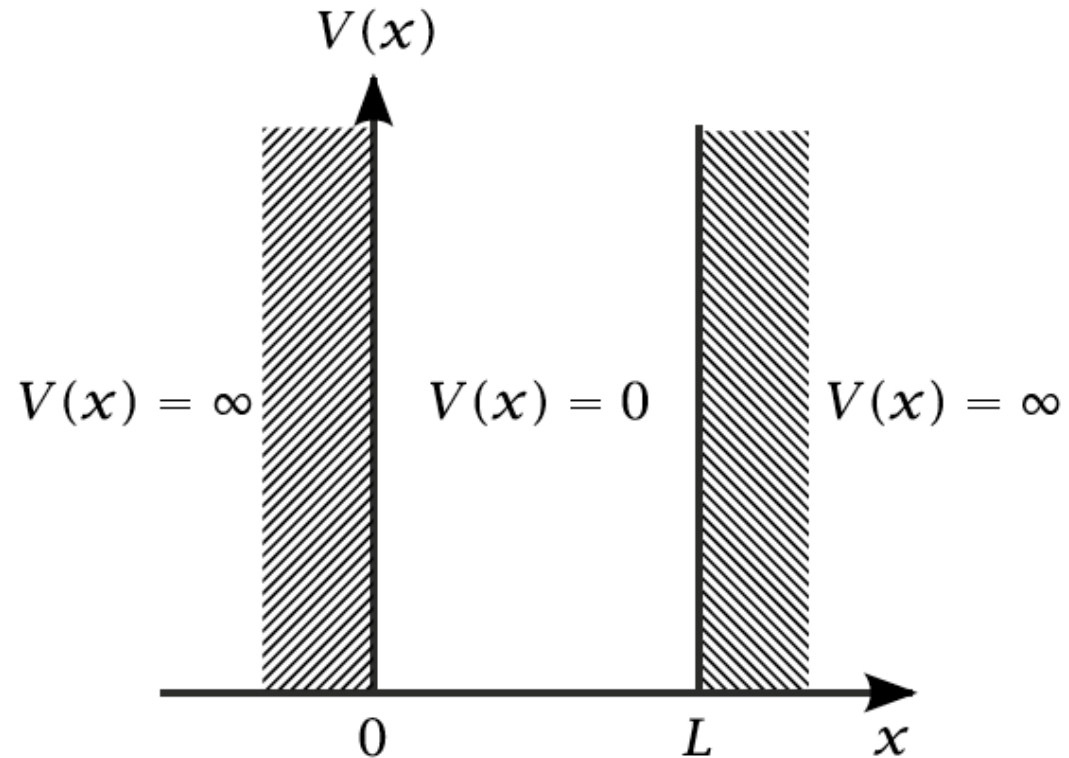
Ein Teilchen der Masse m befindet sich in einem Kasten der Länge L .
Die Wände sind unendlich hoch.

Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{falls } 0 \leq x \leq L \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases}$$



Schrödingergleichung

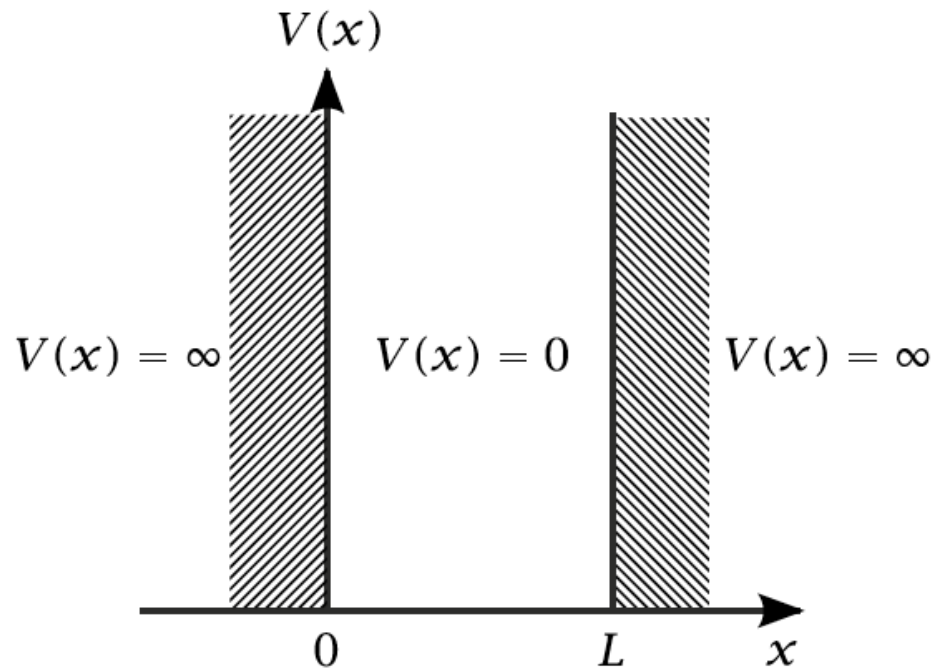
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \psi(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x)$$

Das Teilchen im Kasten (1D): Lösung der Schrödingergleichung

Born'sche Interpretation der Wellenfunktion:

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ausserhalb des Kastens verschwindet:

$$|\psi(x)|^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \psi(x) = 0 \quad (\text{für } x < 0 \text{ respektive } x > L)$$



Schrödingergleichung (= homogene lineare Differentialgleichung 2. Ordnung)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)$$

Das Teilchen im Kasten (1D)

Allgemeine Lösung

$$\psi(x) = a \sin \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right) + b \cos \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right)$$

Randbedingungen

$$\psi(0) = \psi(L) = 0$$

$$\psi(0) = a \sin(0) + b \cos(0) = 0 \Leftrightarrow b = 0$$

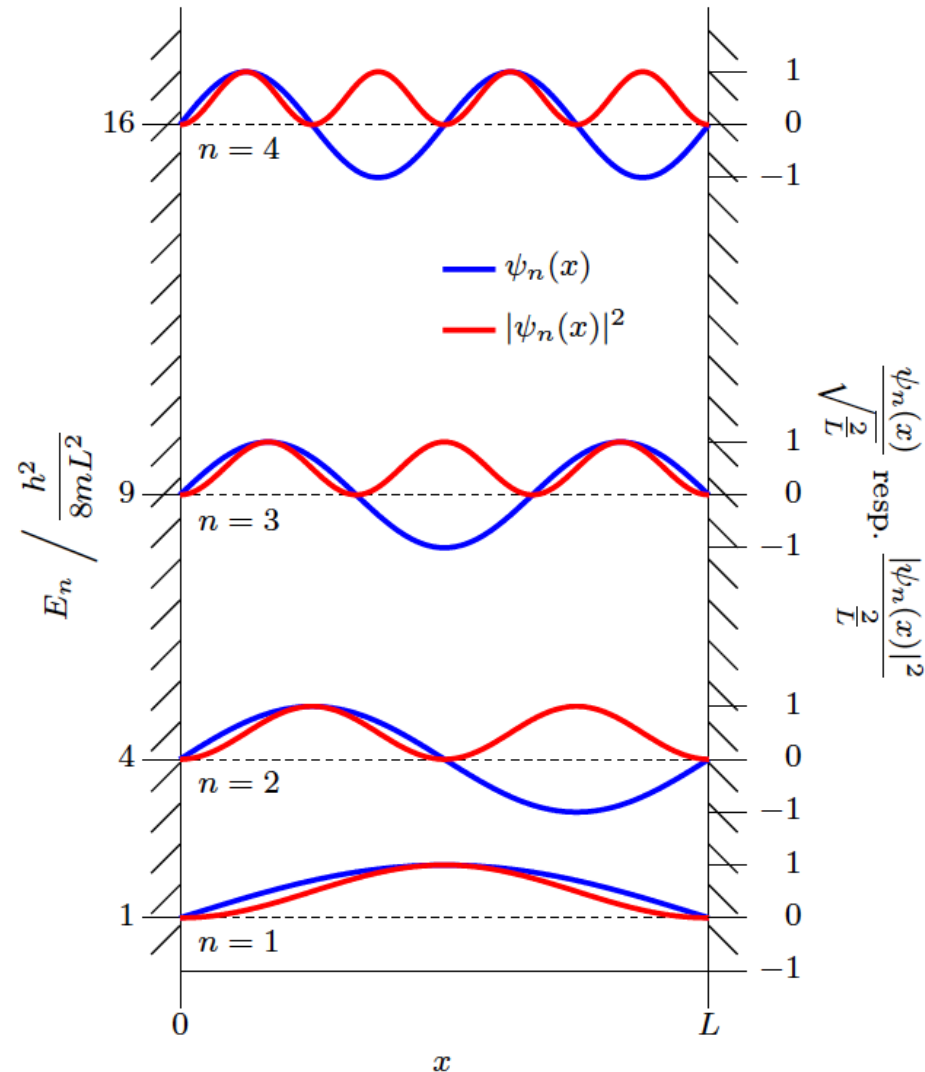
$$\psi(L) = a \sin \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} L \right) + b \cos \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} L \right)$$

$$\stackrel{(4.59)}{=} a \sin \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} L \right) = 0.$$

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} L = n\pi \quad (n \in \mathbb{N})$$

Eigenzustände und Eigenwerte

$$\psi_n(x) = a_n \sin \left(\sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}} x \right) = a_n \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right)$$



$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Die Energieeigenwerte sind «quantisiert»!

Das Teilchen im Kasten (1D)

Normierung der Wellenfunktion

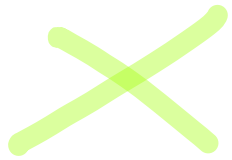
$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = \int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = a_n^2 \int_0^L \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx = 1$$

Das in Gleichung (4.63) auftretende Integral kann mit Hilfe der Beziehung

$$\begin{aligned} \sin^2(Cx) &= 1 - \cos^2(Cx) = 1 - (\cos(2Cx) + \sin^2(Cx)) \\ \Leftrightarrow \sin^2(Cx) &= \frac{1 - \cos(2Cx)}{2} \end{aligned}$$

berechnet werden und man erhält

$$\begin{aligned} a_n^2 \int_0^L \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx &= \frac{a_n^2}{2} \int_0^L \left[1 - \cos \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) \right] dx \\ &= \frac{a_n^2}{2} \left[\int_0^L dx - \int_0^L \cos \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) dx \right] \\ &= \frac{a_n^2}{2} \left[L - \underbrace{\frac{L}{2n\pi} \left[\sin \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) \right]_0^L}_{=0} \right] = \frac{a_n^2 L}{2} = 1 . \end{aligned}$$



Das Teilchen im Kasten (1D)

Daraus folgt

$$a_n = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

und für die normierte Wellenfunktion gilt

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Mit Hilfe der normierten Wellenfunktion lässt sich die Wahrscheinlichkeit $P_n(x_1, x_r)$ berechnen, dass sich das Teilchen im durch die Quantenzahl n charakterisierten Zustand in einem bestimmten Bereich zwischen x_1 und x_r innerhalb des Kastens aufhält:

$$P_n(x_1, x_r) = \int_{x_1}^{x_r} |\psi_n(x)|^2 dx = \frac{2}{L} \int_{x_1}^{x_r} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx .$$



Das Teilchen im Kasten (1D)

Mit Hilfe von Gleichung (4.64) erhält man schliesslich

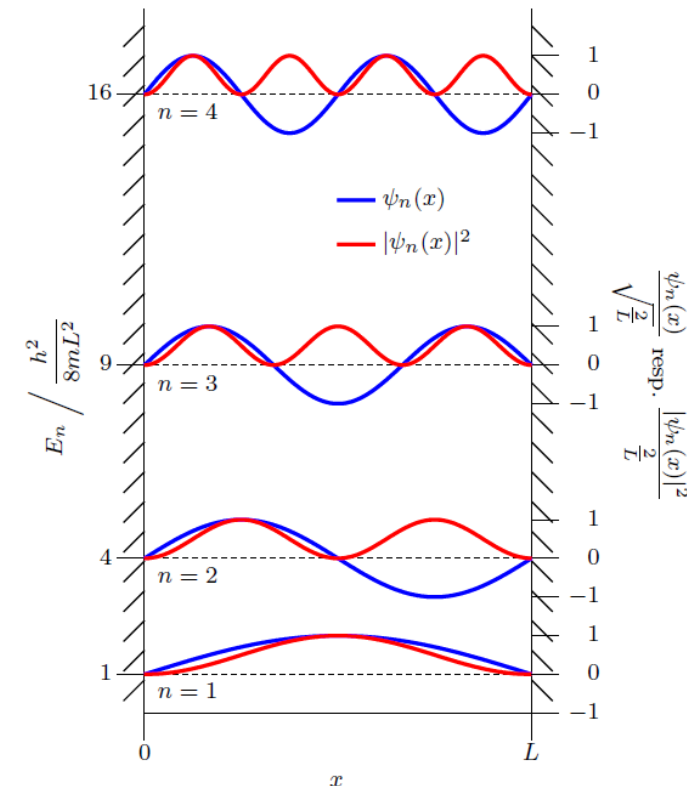
$$P_n(x_1, x_r) = \frac{x_r - x_1}{L} - \frac{1}{2n\pi} \left(\sin \left(\frac{2n\pi x_r}{L} \right) - \sin \left(\frac{2n\pi x_1}{L} \right) \right) . \quad (4.67)$$

Beispiel 4-7: Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im Bereich $0 \leq x \leq \frac{L}{2}$ eines eindimensionalen Kastens der Länge L (linker Teil des Kastens)

Zum Lösen dieses Beispiels kann man direkt Gleichung (4.67) benutzen, wobei $x_1 = 0$ und $x_r = \frac{L}{2}$ gesetzt werden muss. Man erhält:

$$P_n \left(0, \frac{L}{2} \right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2n\pi} \underbrace{(\sin(n\pi) - \sin(0))}_{=0} = \frac{1}{2} .$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist in diesem Fall unabhängig von n und in allen Zuständen gleich gross. Dass dies nicht immer der Fall sein muss, zeigt das nächste Beispiel.



Das Teilchen im Kasten (1D)

Beispiel 4-8: Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im Bereich $\frac{L}{4} \leq x \leq \frac{3L}{4}$ eines eindimensionalen Kastens der Länge L

Dieses Beispiel kann ebenfalls direkt mit Gleichung (4.67) gelöst werden, indem $x_1 = \frac{L}{4}$ und $x_r = \frac{3L}{4}$ gesetzt wird:

$$P_n \left(\frac{L}{4}, \frac{3L}{4} \right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2n\pi} \left(\sin \left(\frac{3n\pi}{2} \right) - \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right) . \quad (4.68)$$

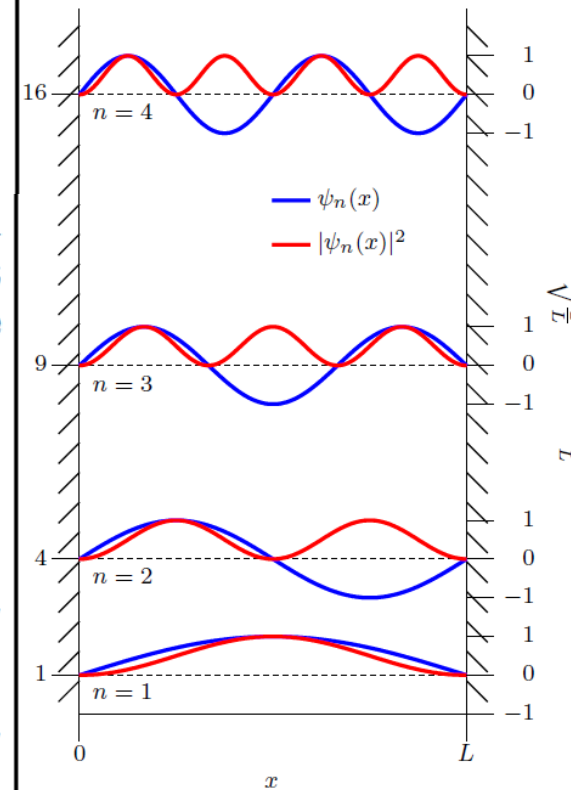
Die beiden Sinus-Terme in Gleichung (4.68) oszillieren in Abhängigkeit von n zwischen den Werten -1 , 0 und 1 . Um eine Regelmässigkeit zu erkennen, untersuchen wir zuerst die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für gerade n -Werte. Dazu führen wir die Variable α ($\alpha \in \mathbb{N}$) und setzen in Gleichung (4.68) $n = 2\alpha$:

$$P_{2\alpha} \left(\frac{L}{4}, \frac{3L}{4} \right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4\alpha\pi} \underbrace{\left(\sin(3\alpha\pi) \right)}_{=0} - \underbrace{\left(\sin(\alpha\pi) \right)}_{=0} = \frac{1}{2} .$$

Für gerade n -Werte ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit also wie in Beispiel 1 ebenfalls konstant.

Für ungerade n -Werte setzt man $n = 2\alpha - 1$ und formt Gleichung (4.68) unter Verwendung des Sinus-Additionstheorems um:

$$\begin{aligned} P_{2\alpha-1} \left(\frac{L}{4}, \frac{3L}{4} \right) &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2(2\alpha-1)\pi} \left(\sin \left(3\alpha\pi - \frac{3\pi}{2} \right) - \sin \left(\alpha\pi - \frac{\pi}{2} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2(2\alpha-1)\pi} \left(\underbrace{\sin(3\alpha\pi) \cos \left(\frac{3\pi}{2} \right)}_{=0} - \cos(3\alpha\pi) \underbrace{\sin \left(\frac{3\pi}{2} \right)}_{=-1} \right) \end{aligned}$$



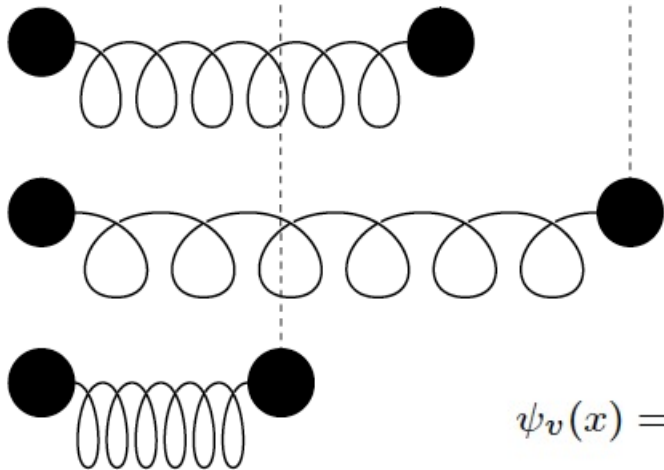
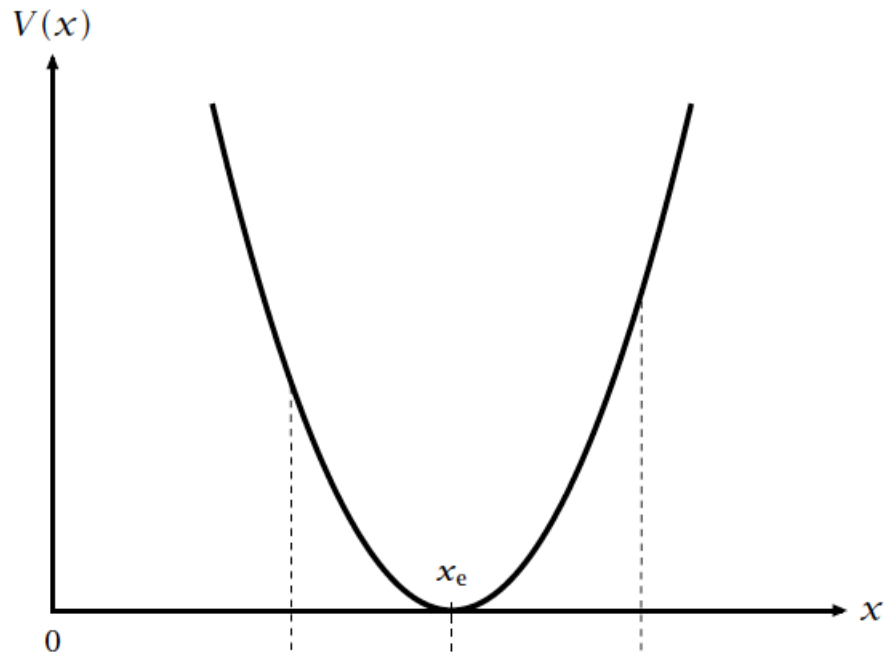


Eigenschaften quantenmechanischer Systeme

- Das Auftreten von Quantenzahlen und der Quantisierung ist die Folge der zu erfüllenden Randbedingungen.
- Quantenzahlen dienen der eindeutigen Bezeichnung der Lösungen. Jede Lösung beschreibt einen Zustand (Wellenfunktion und Eigenwert).
- Anzahl der Quantenzahlen entspricht der Dimension des Problems.
- Nullstellen der Wellenfunktion werden als «Knoten» bezeichnet. Die Energie der Zustände nimmt mit der Anzahl der Knoten zu.
- Die Energie des tiefsten Zustandes wird als «Nullpunktsenergie» bezeichnet.
- Quantenzahlen können auch den Wert null oder negative Werte annehmen (s. später).

Molekulare Schwingungen

Der harmonische Oszillator



Rücktreibende Kraft

$$F(x) = -k(x - x_e)$$

$$dV = -F(x)dx \Rightarrow V(x) = -\int F(x)dx = k \int (x - x_e)dx = \frac{1}{2}kx^2 - kx_e x + C.$$

Schrödinger Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}k(x - x_e)^2 \right) \psi(x) = E\psi(x)$$

mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Eigenzustände und Eigenwerte

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (v \in \mathbb{N}_0)$$

v Schwingungsquantenzahl

ν_e Schwingungsfrequenz

ω_e Schwingungswellenzahl

$$\psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{4^v (v!)^2 \pi} \right)^{\frac{1}{4}} H_v(\sqrt{\alpha}(x - x_e)) e^{-\alpha(x - x_e)^2/2} ; \quad \alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} = \frac{2\pi\mu\nu_e}{\hbar}$$

Der harmonische Oszillator

Eigenzustände und Eigenwerte

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (v \in \mathbb{N}_0)$$

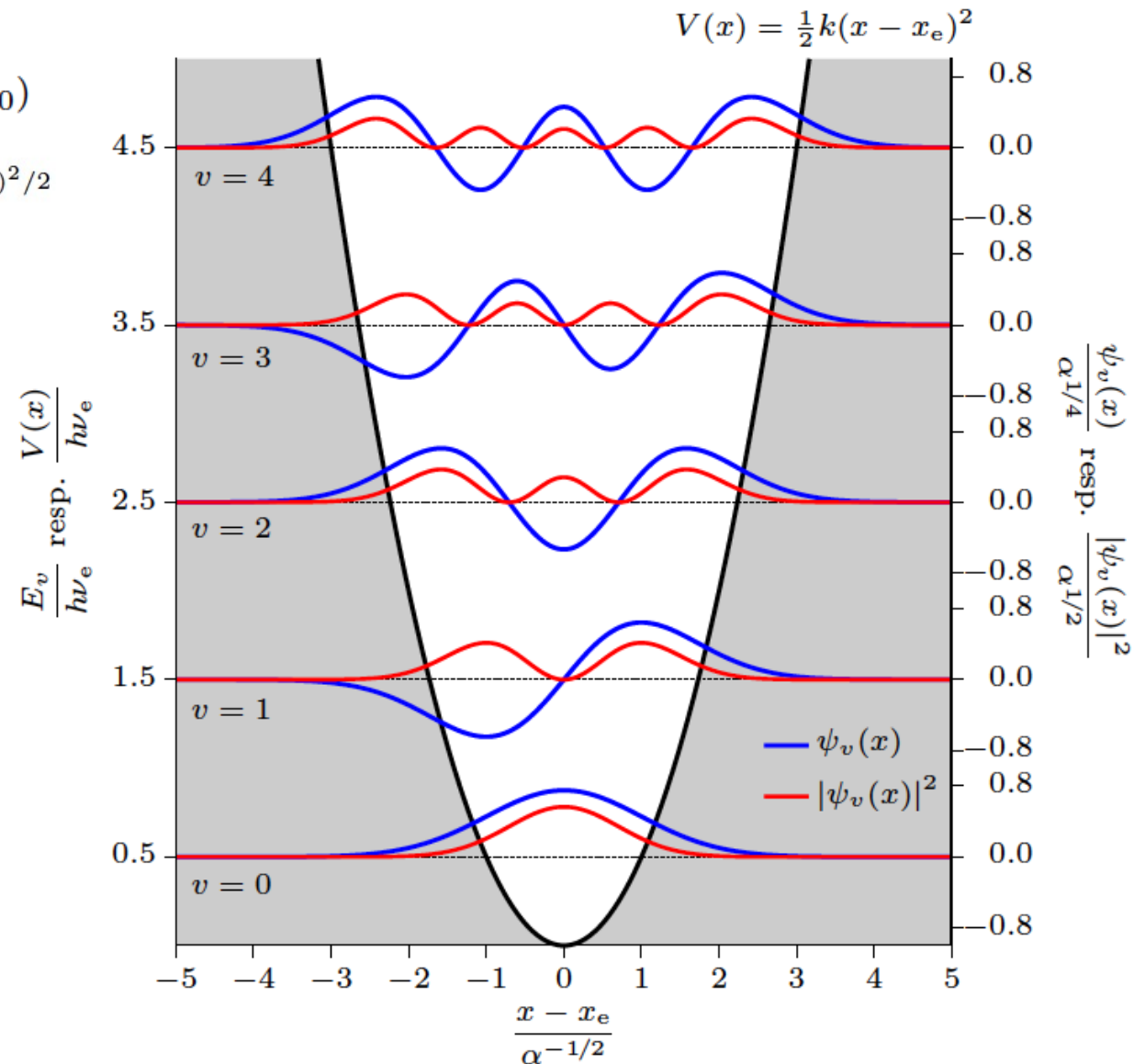
$$\psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{4^v(v!)^2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} H_v(\sqrt{\alpha}(x - x_e)) e^{-\alpha(x-x_e)^2/2}$$

Hermite Polynome

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_{v+1}(\xi) = 2\xi H_v(\xi) - 2v H_{v-1}(\xi)$$



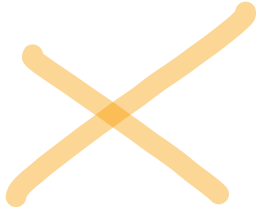
Die Hermite-Polynome

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_{v+1}(\xi) = 2\xi H_v(\xi) - 2v H_{v-1}(\xi)$$

v	$H_v(\xi)$	$\psi_v(x)$	$ \psi_v(x) ^2$
0	1	$\sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha r^2/2}$	$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha r^2}$
1	2ξ	$\sqrt[4]{\frac{4\alpha^3}{\pi}} r e^{-\alpha r^2/2}$	$\sqrt{\frac{4\alpha^3}{\pi}} r^2 e^{-\alpha r^2}$
2	$4\xi^2 - 2$	$\sqrt[4]{\frac{\alpha}{4\pi}} (2\alpha r^2 - 1) e^{-\alpha r^2/2}$	$\sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}} (2\alpha r^2 - 1)^2 e^{-\alpha r^2}$
3	$8\xi^3 - 12\xi$	$\sqrt[4]{\frac{\alpha^3}{9\pi}} r (2\alpha r^2 - 3) e^{-\alpha r^2/2}$	$\sqrt{\frac{\alpha^3}{9\pi}} r^2 (2\alpha r^2 - 3)^2 e^{-\alpha r^2}$

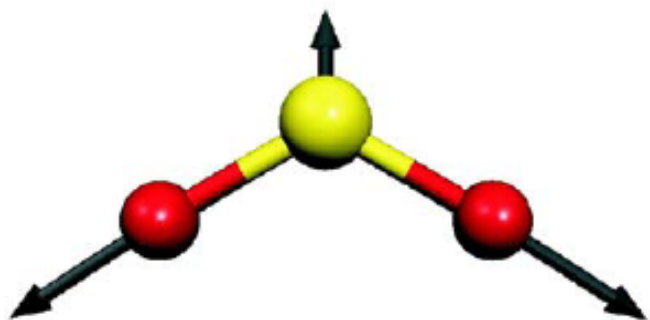


Schwingungen von mehratomigen Molekülen

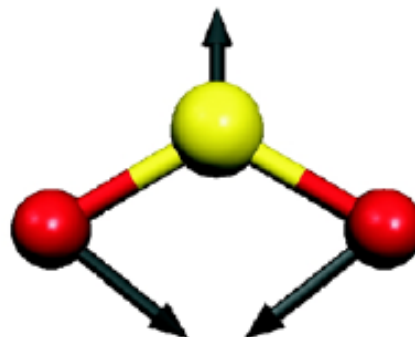
- Mehratomige Moleküle besitzen mehrere «Schwingungsmoden».
- In der harmonischen Näherung beeinflussen sich diese Moden nicht und können unabhängig voneinander beschrieben werden.
- Jede Mode i mit der Frequenz ν_i kann mit einer Anzahl ν_i von Quanten angeregt sein und somit eine Energie $E_i = h\nu_i(\nu_i + 1/2)$ zur gesamten Schwingungsenergie $E = \sum_i E_i$ beitragen.
- Die Anzahl der Schwingungsmoden kann aus der Anzahl Freiheitsgrade berechnet werden:
Ein Molekül mit N Atomen hat $3N$ Freiheitsgrade
Davon entfallen 3 auf Translationen des Schwerpunkts
und 3 auf Rotationen $\rightarrow 3N-6$ Schwingungsmoden
- Spezialfall: Lineare Moleküle: Nur 2 Rotationen $\rightarrow 3N-5$ Schwingungsmoden

Schwingungen von mehratomigen Molekülen

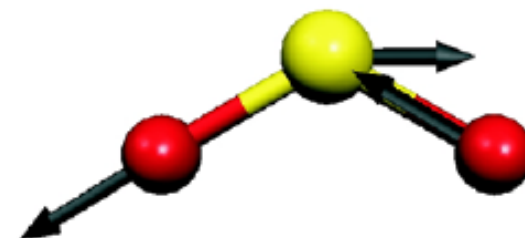
Beispiel: Schwingungsmoden von SO_2



V_1



V_2



V_3

Wellenzahlen $\omega_1 = 1151.4 \text{ cm}^{-1}$

Frequenzen $\nu_1 = 35.542 \text{ THz}$

Perioden $T_1 = 28.136 \text{ fs}$

$\omega_2 = 517.7 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_2 = 15.531 \text{ THz}$

$T_2 = 64.387 \text{ fs}$

$\omega_3 = 1380.9 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_3 = 41.427 \text{ THz}$

$T_3 = 24.139 \text{ fs}$



Schwingungswellenzahlen

Molekül	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$
H ₂	4395
F ₂	892
Cl ₂	565
O ₂	1580
N ₂	2360
C ₂	1641

Molekül	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$
CO	2170
NO	1904
CN	2069
OH	3735
CH	2862
NH	3300

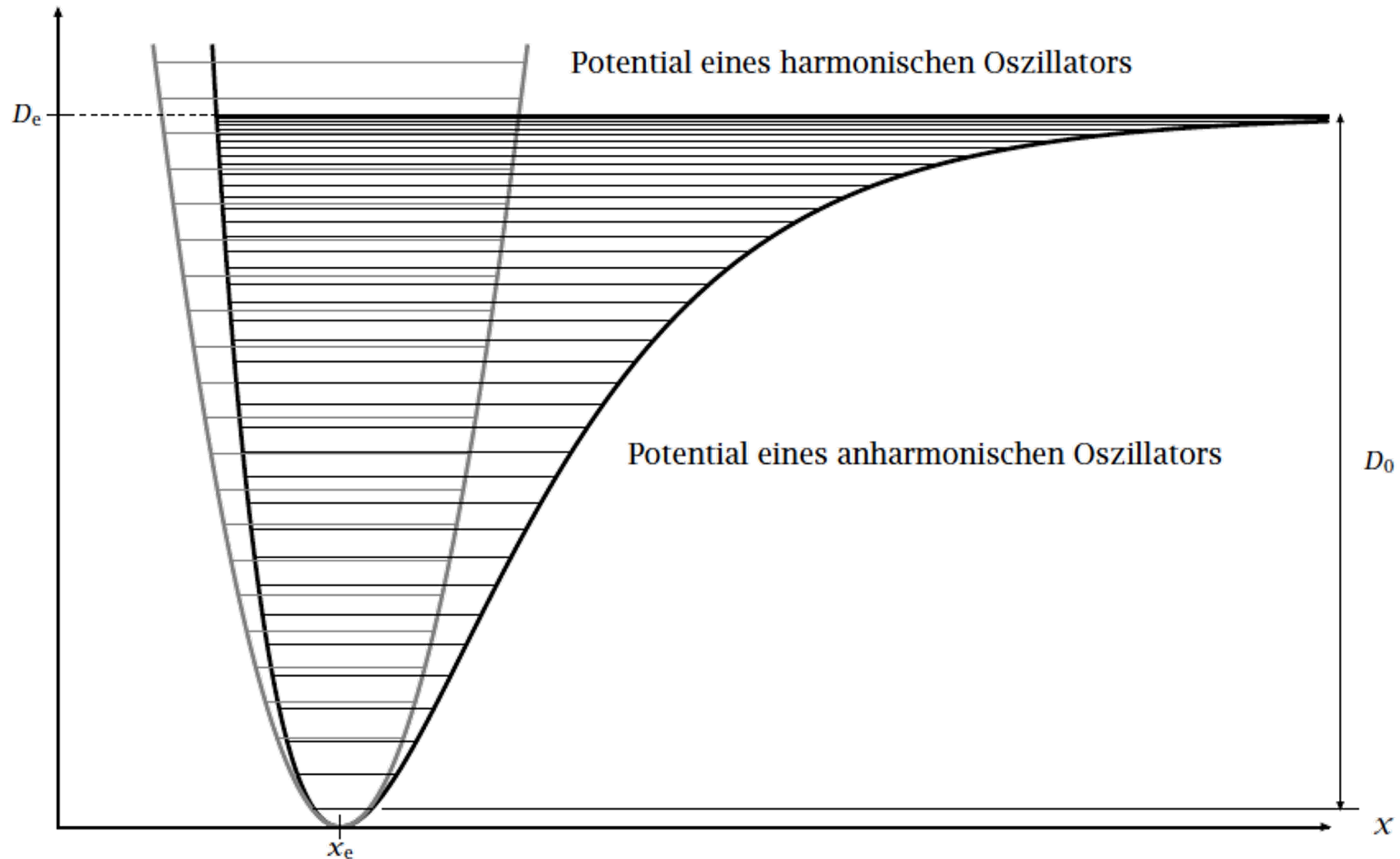
Bei einer Isotopensubstitution ändert sich nur die reduzierte Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Die Kraftkonstante k wird durch die Isotopensubstitution nicht beeinflusst.

$$\omega_e(\text{D}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_e(\text{H}_2)$$

Der anharmonische Oszillator

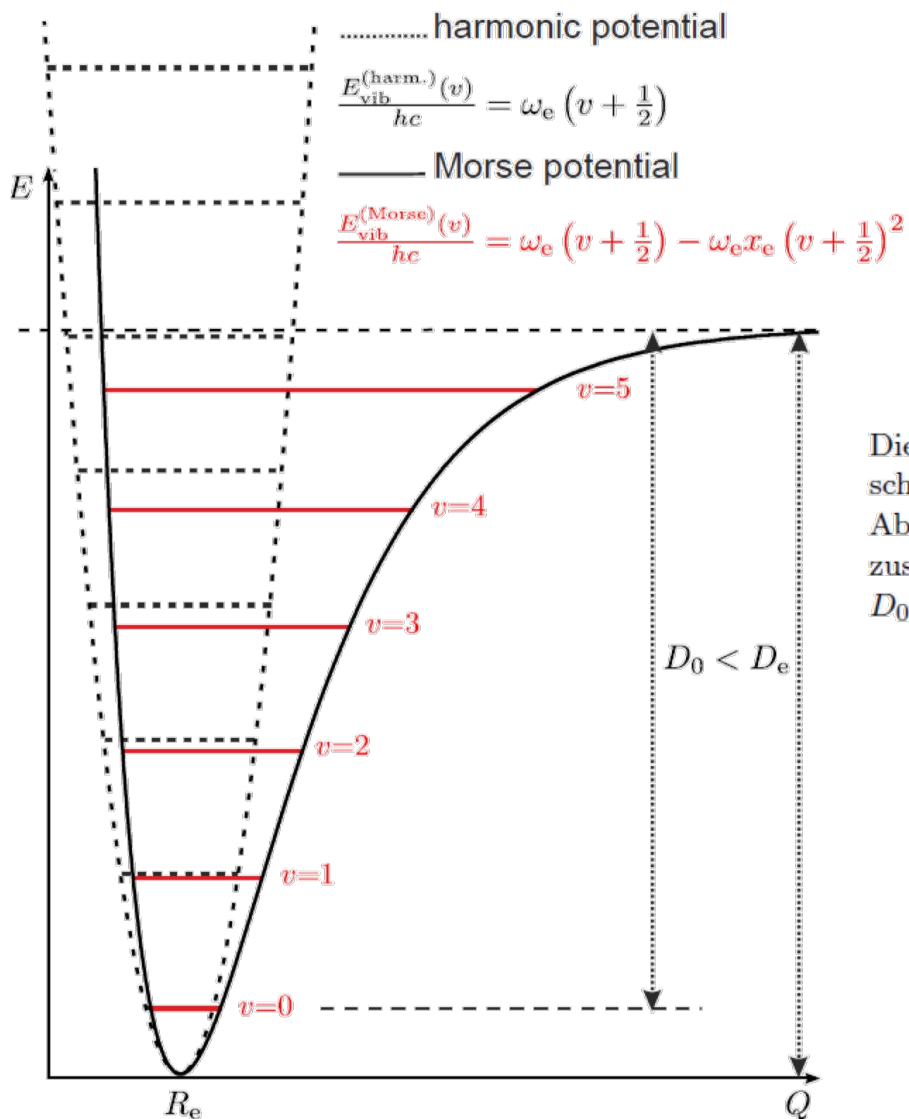
$V(x)$ resp. E_v



$$\frac{E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots$$

$\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, etc. nennt man «Anharmonizitätskonstanten».

Der anharmonische Oszillator



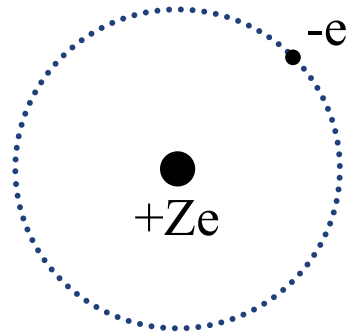
$$\frac{E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Die *Dissoziationsenergie* D_e entspricht der Energiedifferenz zwischen der asymptotischen Dissoziationsgrenze und dem Minimum der Potentialenergiekurve $V(r)$ (siehe Abbildung 4.19). Die Energie, die benötigt wird, um ein sich im tiefsten Schwingungszustand ($v = 0$) befindendes Molekül zu dissoziieren, ist kleiner als D_e und wird als D_0 bezeichnet. Der Unterschied zwischen D_e und D_0 ist die Nullpunktsenergie

$$D_e - D_0 = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e - \dots \approx \frac{1}{2}\omega_e .$$



Das Wasserstoffatom

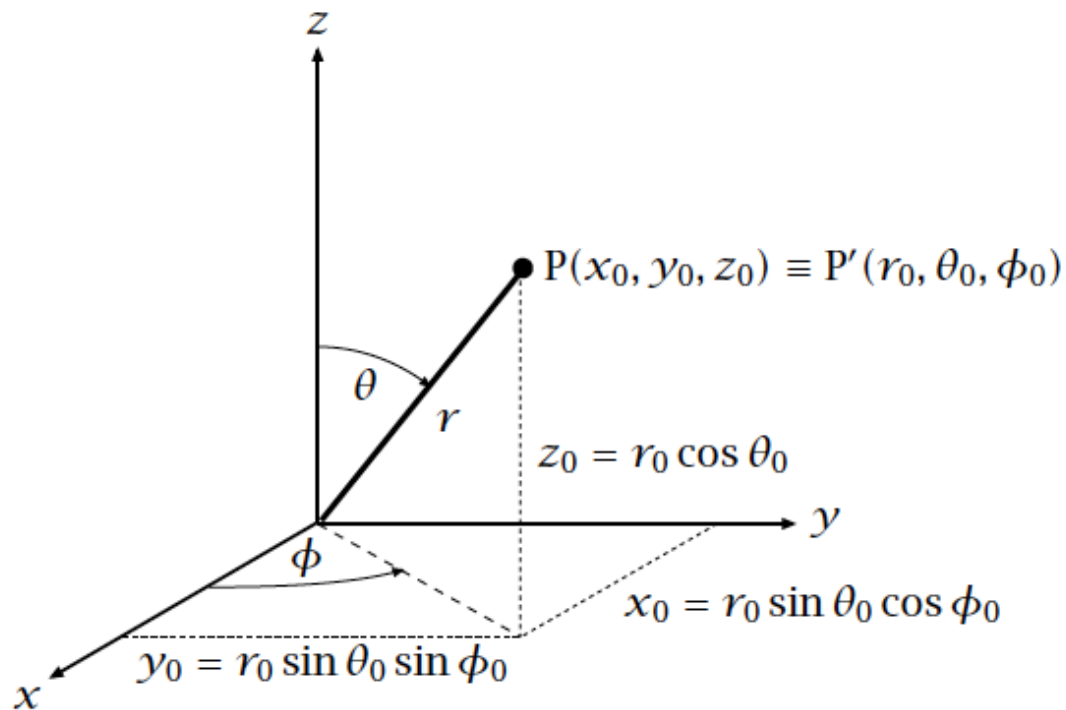


Schrödingergleichung für die Relativbewegung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$V(x, y, z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Kugelkoordinaten



$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

Umrechnung

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

$$\cos \theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}},$$

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{y}{x}.$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi,$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi,$$

$$z = r \cos \theta.$$

Kugelkoordinaten

Umrechnung

$$x = r \sin \theta \cos \phi ,$$

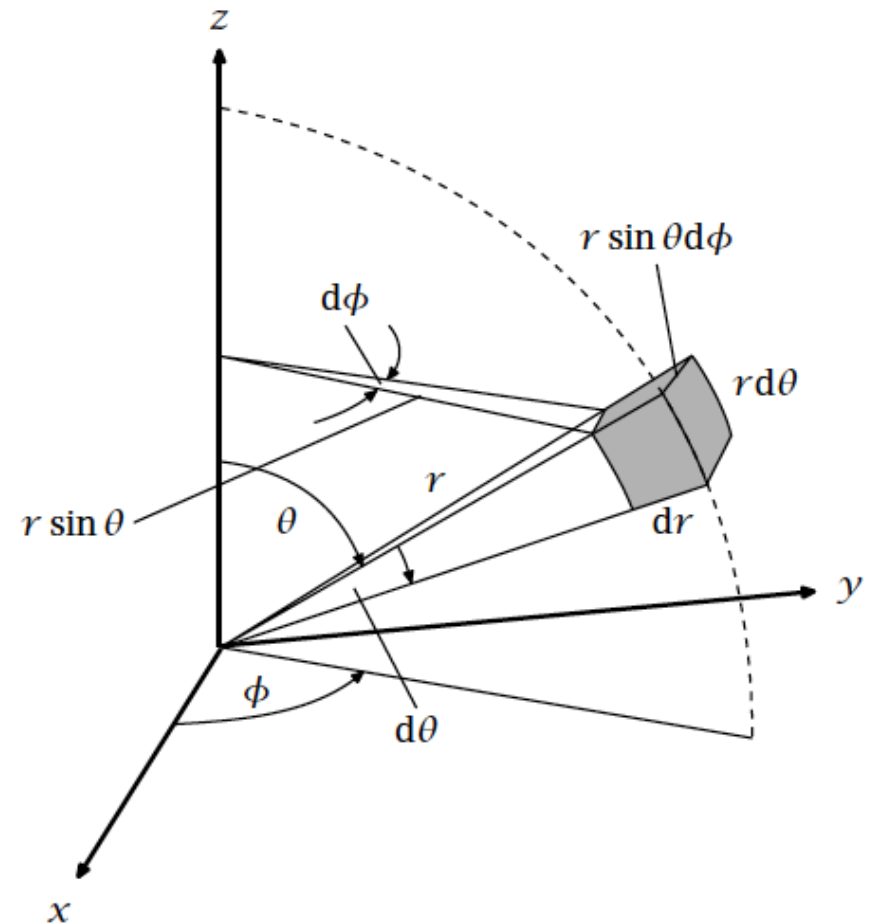
$$y = r \sin \theta \sin \phi ,$$

$$z = r \cos \theta .$$

Volumenelemente

$$dV = dx dy dz$$

$$dV = dr(r d\theta)(r \sin \theta d\phi) = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi ,$$



Das Wasserstoffatom

Lösung der Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(V(r) - E \right) - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{l}^2 \right) \psi(r, \theta, \phi) = 0$$

Ansatz $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$

Einsetzen

$$\hbar^2 r^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(V(r) - E \right) \right) R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \hat{l}^2 R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

$$\underbrace{\frac{\hbar^2 r^2}{R_{n,l}(r)} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(V(r) - E \right) \right) R_{n,l}(r)}_{\text{Hängt nur von } r \text{ ab}} = \underbrace{\frac{1}{Y_{l,m_l}(\theta, \phi)} \hat{l}^2 Y_{l,m_l}(\theta, \phi)}_{\text{Hängt nur von } \theta, \phi \text{ ab}}$$

→ Beide Seiten müssen gleich einer Konstanten sein.

Das Wasserstoffatom: Eigenwerte und Quantenzahlen



Eigenfunktionen $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$

Eigenwerte $E_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2}$

Quantenzahlen

Hauptquantenzahl n ($n \in \mathbb{N}$)	$0 \leq l \leq n - 1$,
Nebenquantenzahl l ($l \in \mathbb{N}_0$)	$ m_l \leq l$.
magnetische Quantenzahl m_l ($m_l \in \mathbb{Z}$)	

Beispiel 5-1: Mögliche Wellenfunktionen für $n = 1$ bis $n = 3$

Die folgende Tabelle stellt alle Wellenfunktionen $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$ zusammen, welche aufgrund der Bedingungen (5.6) und (5.7) möglich sind.

n	E_n	l	m_l	$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$
1	$E_1 = -hcR$	0	0	$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{1,0}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi)$
		0	0	$\psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{2,0}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi)$
2	$E_2 = -\frac{1}{4}hcR$	1	-1	$\psi_{2,1,-1}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r)Y_{1,-1}(\theta, \phi)$
			0	$\psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi)$
			1	$\psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r)Y_{1,1}(\theta, \phi)$
3	$E_3 = -\frac{1}{9}hcR$	0	0	$\psi_{3,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{3,0}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi)$
			-1	$\psi_{3,1,-1}(r, \theta, \phi) = R_{3,1}(r)Y_{1,-1}(\theta, \phi)$
		1	0	$\psi_{3,1,0}(r, \theta, \phi) = R_{3,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi)$
			1	$\psi_{3,1,1}(r, \theta, \phi) = R_{3,1}(r)Y_{1,1}(\theta, \phi)$
		2	-2	$\psi_{3,2,-2}(r, \theta, \phi) = R_{3,2}(r)Y_{2,-2}(\theta, \phi)$
			-1	$\psi_{3,2,-1}(r, \theta, \phi) = R_{3,2}(r)Y_{2,-1}(\theta, \phi)$
			0	$\psi_{3,2,0}(r, \theta, \phi) = R_{3,2}(r)Y_{2,0}(\theta, \phi)$
			1	$\psi_{3,2,1}(r, \theta, \phi) = R_{3,2}(r)Y_{2,1}(\theta, \phi)$
			2	$\psi_{3,2,2}(r, \theta, \phi) = R_{3,2}(r)Y_{2,2}(\theta, \phi)$

Das Wasserstoffatom: die radialen Wellenfunktionen

Radiale Schrödingergleichung

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(V(r) - E \right) \right) R_{n,l}(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} R_{n,l}(r)$$

Lösung

$$R_{n,l}(\rho) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Z}{na} \right)^{3/2} \rho^l \exp \left\{ -\frac{\rho}{2} \right\} \underbrace{L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)}_{\text{assoziiertes Laguerre-Polynom}}$$

wobei

$$\rho = \frac{2Z}{na} r \quad a = a_0 \frac{m_e}{\mu}$$

↓
Bohr Radius

Das Wasserstoffatom: die radialen Wellenfunktionen

Assoziierte
Laguerre-Polynome

$$L_n^\alpha(x) = \frac{\exp\{x\} x^{-\alpha}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \exp\{-x\} x^{n+\alpha}$$

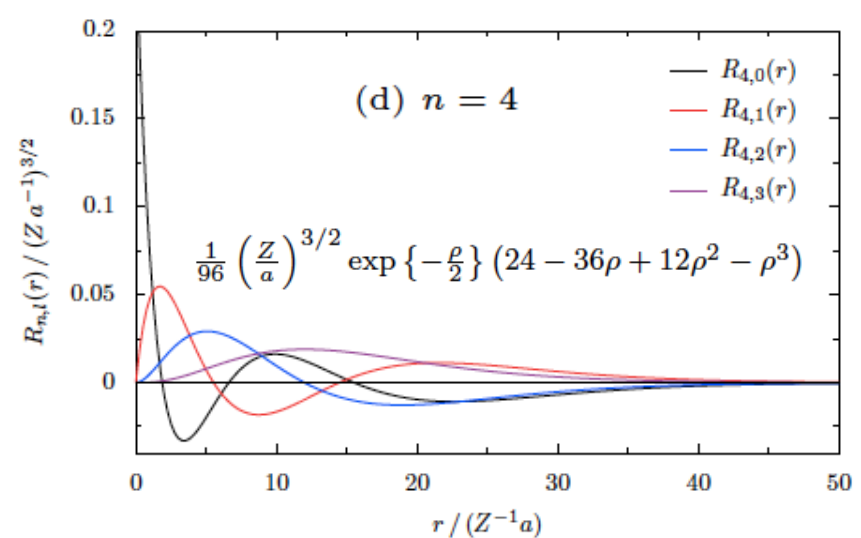
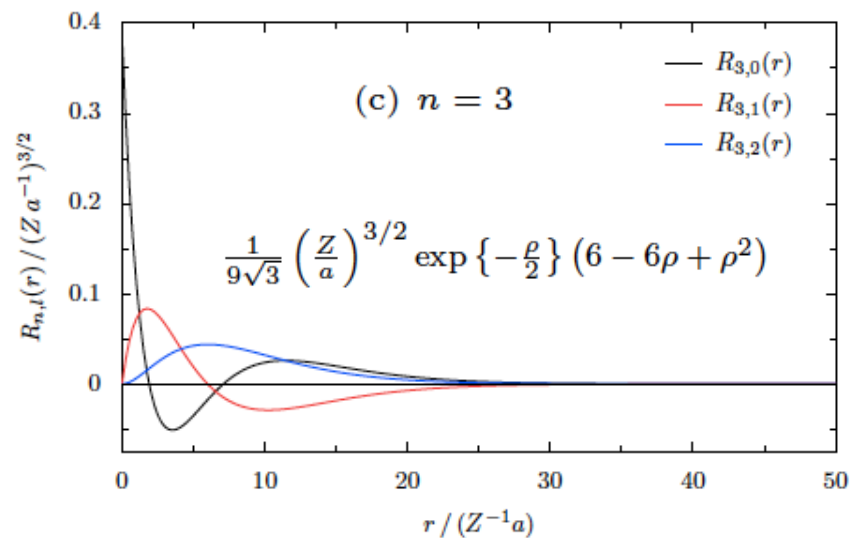
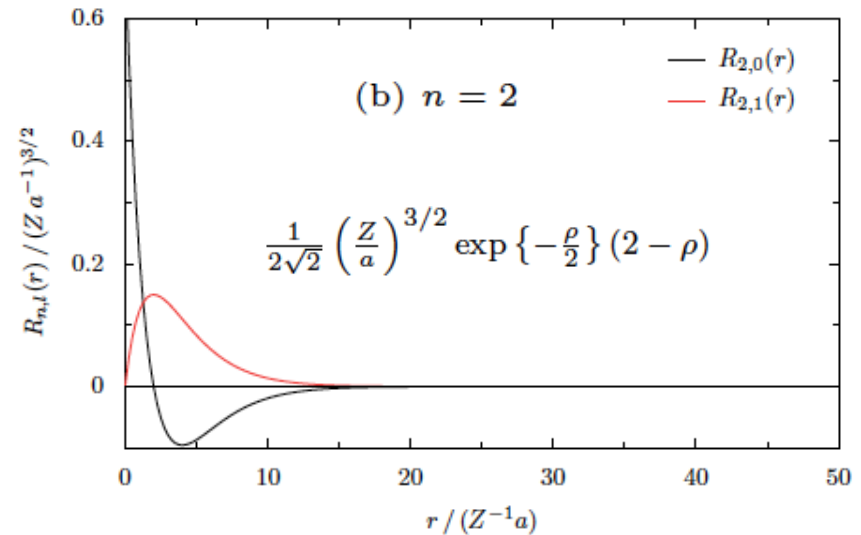
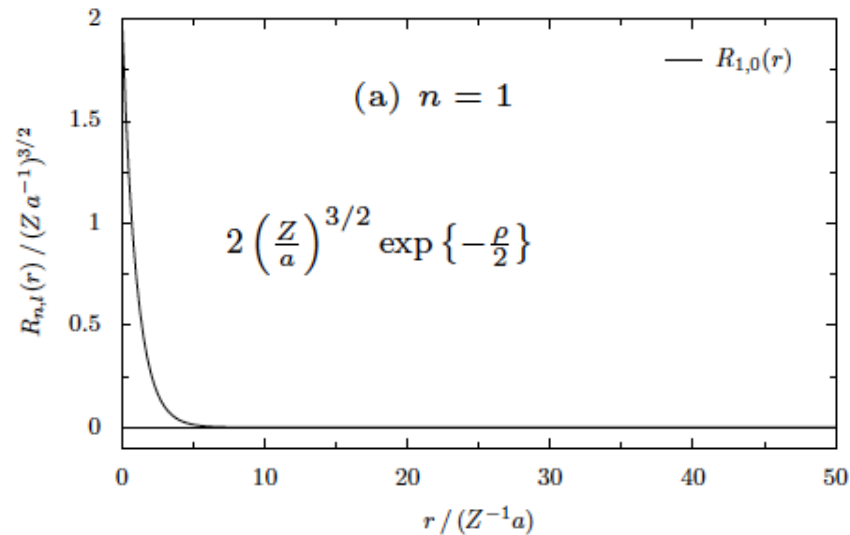
$$= \sum_{k=0}^n \binom{n+\alpha}{n-k} \frac{(-x)^k}{k!}.$$

Definition des Binomialkoeffizienten:

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k! \cdot (n-k)!}$$

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\} (2 - \rho)$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\} (6 - 6\rho + \rho^2)$
3	1	$\frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\} (4 - \rho)$
3	2	$\frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
4	0	$\frac{1}{96} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\} (24 - 36\rho + 12\rho^2 - \rho^3)$
4	1	$\frac{1}{32\sqrt{15}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\} (20 - 10\rho + \rho^2)$
4	2	$\frac{1}{96\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\} (6 - \rho)$
4	3	$\frac{1}{96\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^3 \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$

Das Wasserstoffatom: die radialen Wellenfunktionen



Anzahl radialer Knoten: $n-l-1$

Das Wasserstoffatom: die winkelabhängigen Wellenfunktionen

Die Kugelflächenfunktionen (engl. "spherical harmonics")

$$Y_{l,m_l}(\phi, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\{im_l\phi\} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!}} \overbrace{P_l^{m_l}(\cos(\theta))}^{\text{Legendre-Polynom}}$$

$$P_l^{m_l}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m_l}}{dx^{l+m_l}} (x^2-1)^l$$

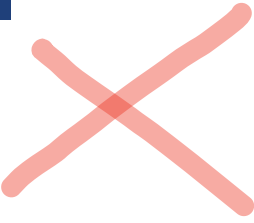
Wie in späteren Vorlesungen gezeigt wird, erfüllen die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ die folgende Differentialgleichung:

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Das Wasserstoffatom: die winkelabhängigen Wellenfunktionen

Tabelle 5.2.: Zusammenstellung der Kugelflächenfunktionen für $l = 0$ bis $l = 3$.

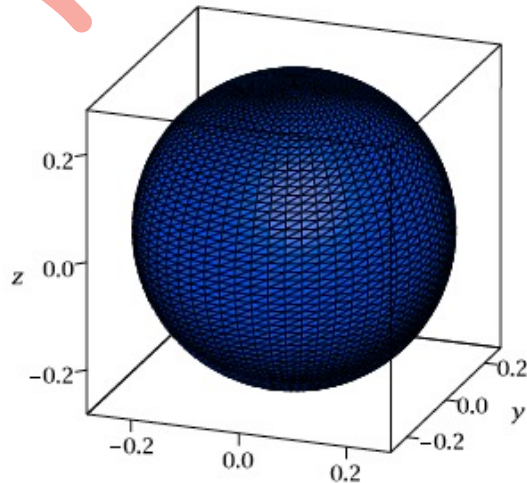
l	m_l	$Y_{l,m_l}(\phi, \theta)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta)$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \exp\{\pm i\phi\}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1)$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) \exp\{\pm i\phi\}$
2	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\theta) \exp\{\pm 2i\phi\}$
3	0	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} \cos(\theta) (5 \cos^2(\theta) - 3)$
3	± 1	$\mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin(\theta) (5 \cos^2(\theta) - 1) \exp\{\pm i\phi\}$
3	± 2	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2(\theta) \cos(\theta) \exp\{\pm 2i\phi\}$
3	± 3	$\mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3(\theta) \exp\{\pm 3i\phi\}$



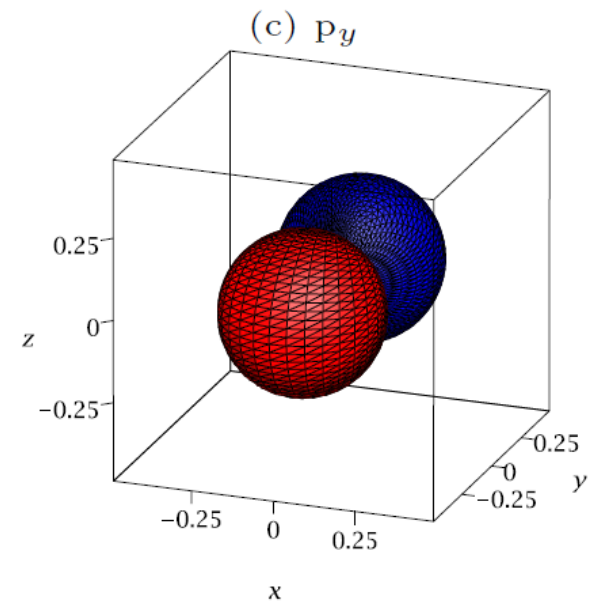
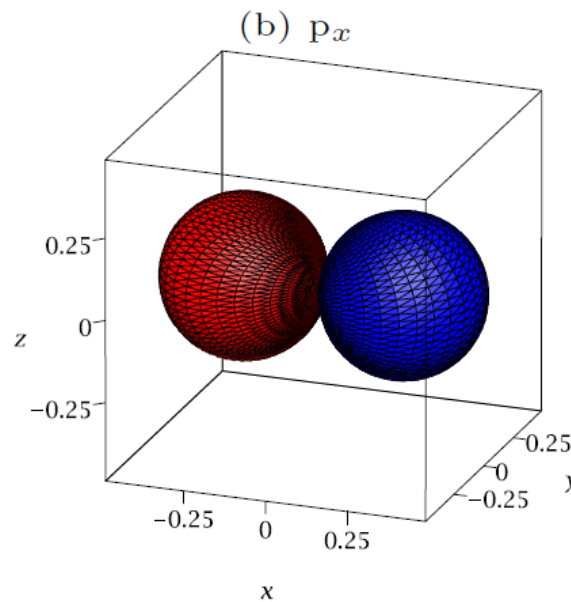
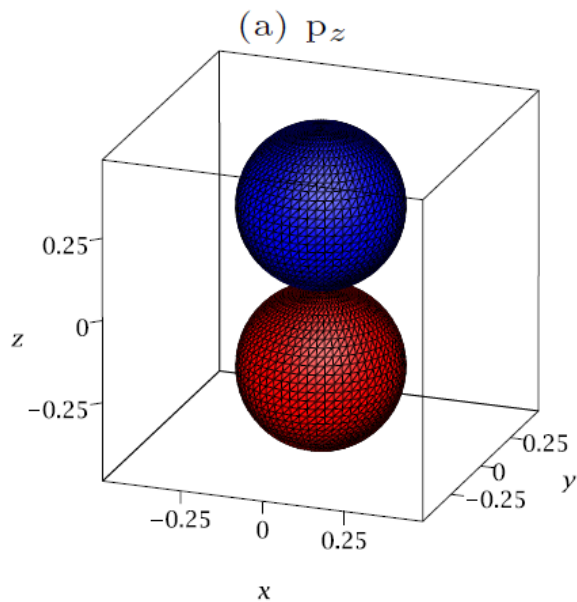
Reellwertige Linearkombinationen

$$\begin{aligned} Y_{p_x}(\theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\overbrace{-Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)}^{\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \exp\{\pm i\phi\}} \right] \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi, \\ Y_{p_y}(\theta, \phi) &= \frac{1}{i\sqrt{2}} [-Y_{1,1}(\theta, \phi) - Y_{1,-1}(\theta, \phi)] \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi. \end{aligned}$$

~~Das Wasserstoffatom: die winkelabhängigen Wellenfunktionen~~



Die Kugelflächenfunktionen besitzen ℓ Knotenebenen.



$$Y_{p_x}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} [-Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)]$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi ,$$

Beispiel 5-2: Linearkombinationen zur Darstellung reeller orthogonaler d- und f-Orbitale

$$\psi_{nd_z}(r, \theta, \phi) = R_{n,2}(r) Y_{2,0}(\theta, \phi)$$

$$= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} R_{n,2}(r) (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\psi_{nd_{xz}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n,2}(r) \cdot (-Y_{2,1}(\theta, \phi) + Y_{2,-1}(\theta, \phi))$$

$$= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{n,2}(r) \cdot \sin \theta \cos \theta \cos \phi$$

$$\psi_{nd_{yz}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{n,2}(r) \cdot (-Y_{2,1}(\theta, \phi) - Y_{2,-1}(\theta, \phi))$$

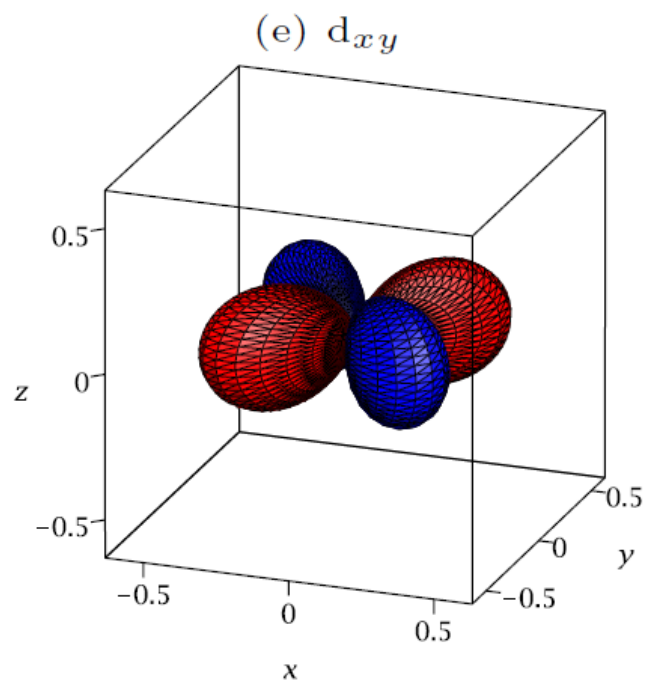
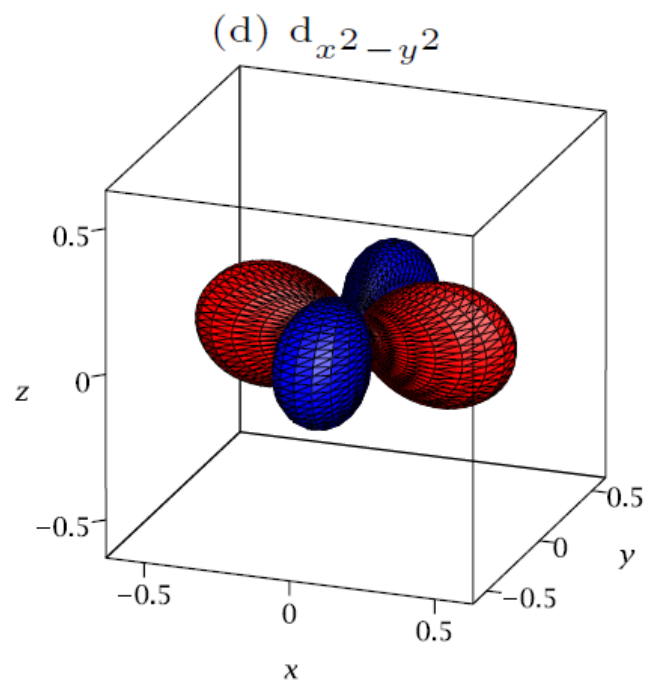
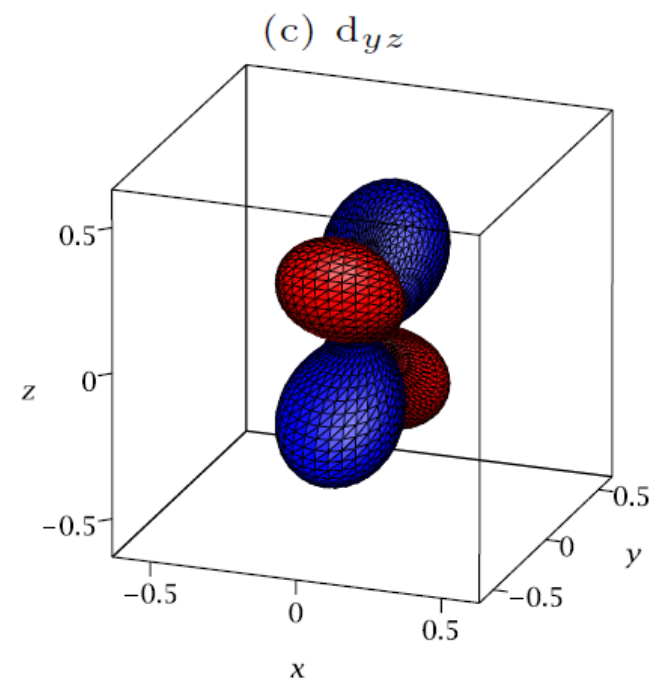
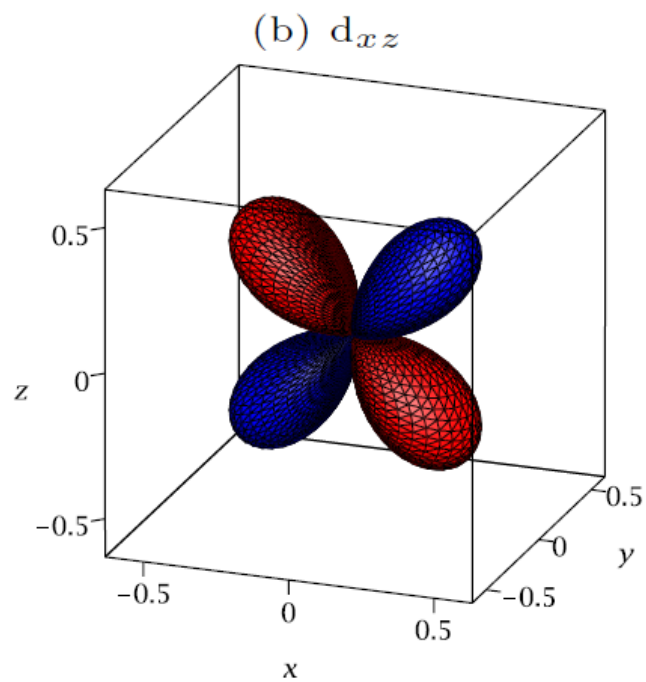
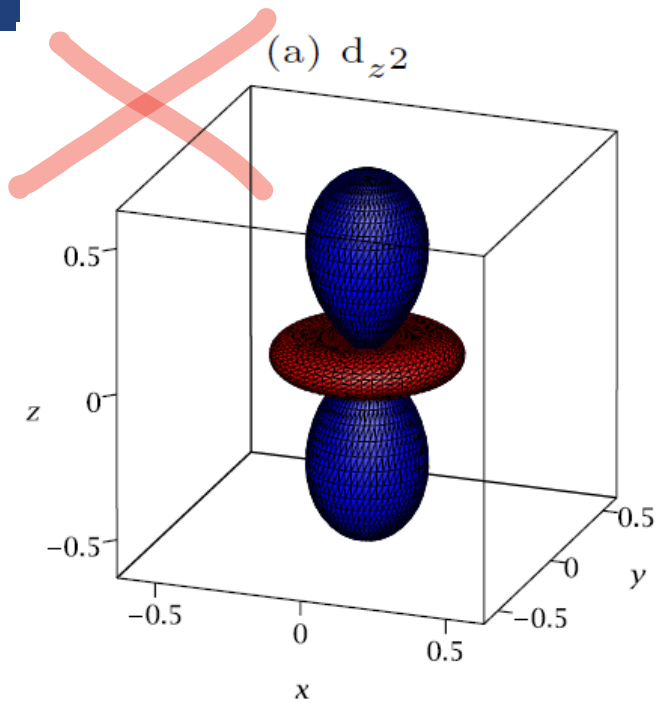
$$= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{n,2}(r) \cdot \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

$$\psi_{nd_{x^2-y^2}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n,2}(r) \cdot (Y_{2,2}(\theta, \phi) + Y_{2,-2}(\theta, \phi))$$

$$= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} R_{n,2}(r) \cdot \sin^2 \theta \cos(2\phi)$$

$$\psi_{nd_{xy}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{n,2}(r) \cdot (Y_{2,2}(\theta, \phi) - Y_{2,-2}(\theta, \phi))$$

$$= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} R_{n,2}(r) \cdot \sin^2 \theta \sin(2\phi)$$





$$\psi_{nf_z 3}(r, \theta, \phi) = R_{n,3}(r) Y_{3,0}(\theta, \phi)$$

$$= \sqrt{\frac{7}{16\pi}} R_{n,3}(r) \cos \theta (5 \cos^2 \theta - 3)$$

$$\psi_{nf_{xz} 2}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n,3}(r) \cdot (-Y_{3,1}(\theta, \phi) + Y_{3,-1}(\theta, \phi))$$

$$= \sqrt{\frac{42}{64\pi}} R_{n,3}(r) \cdot \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \phi$$

$$\psi_{nf_{yz} 2}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{n,3}(r) \cdot (-Y_{3,1}(\theta, \phi) - Y_{3,-1}(\theta, \phi))$$

$$= \sqrt{\frac{42}{64\pi}} R_{n,3}(r) \cdot \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \phi$$

$$\psi_{nf_{z(x^2-y^2)}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n,3}(r) \cdot (Y_{3,2}(\theta, \phi) + Y_{3,-2}(\theta, \phi))$$

$$= \sqrt{\frac{105}{16\pi}} R_{n,3}(r) \cdot \sin^2 \theta \cos \theta \cos(2\phi)$$

$$\psi_{nf_{xyz}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{n,3}(r) \cdot (Y_{3,2}(\theta, \phi) - Y_{3,-2}(\theta, \phi))$$

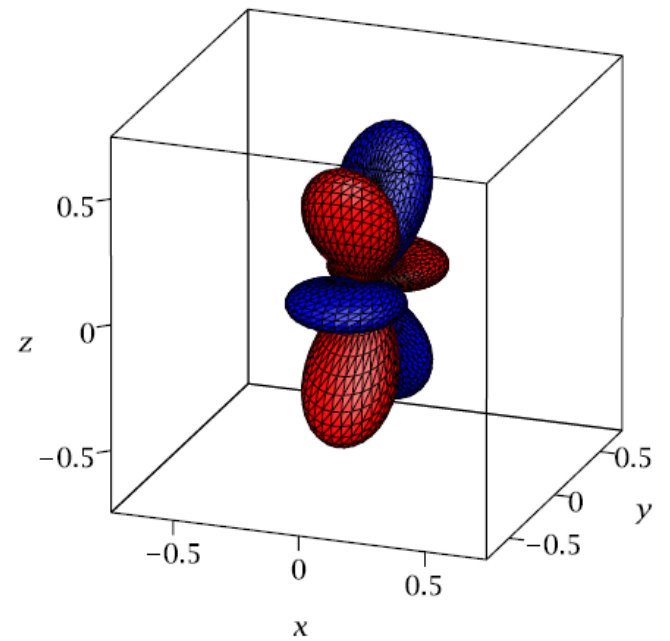
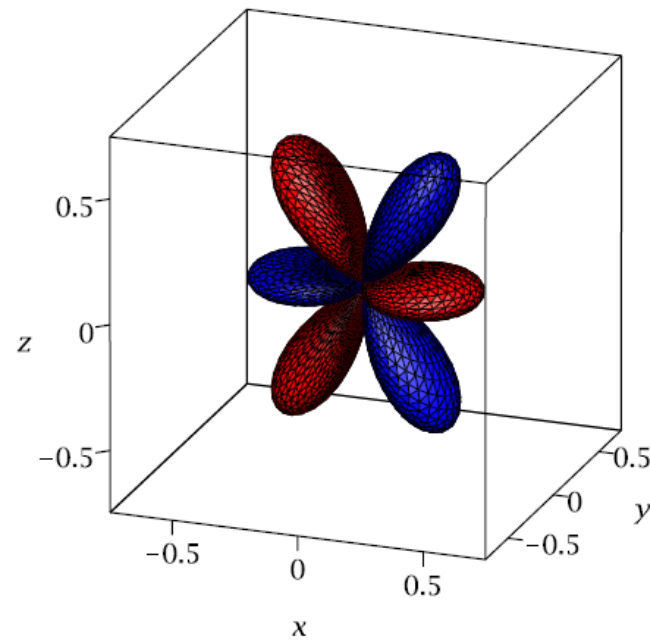
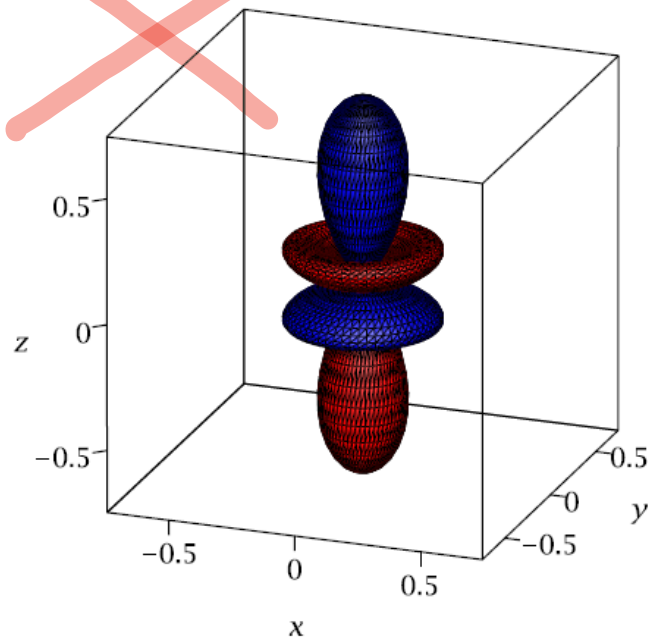
$$= \sqrt{\frac{105}{16\pi}} R_{n,3}(r) \cdot \sin^2 \theta \cos \theta \sin(2\phi)$$

$$\psi_{nf_{x(x^2-3y^2)}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n,3}(r) \cdot (-Y_{3,3}(\theta, \phi) + Y_{3,-3}(\theta, \phi))$$

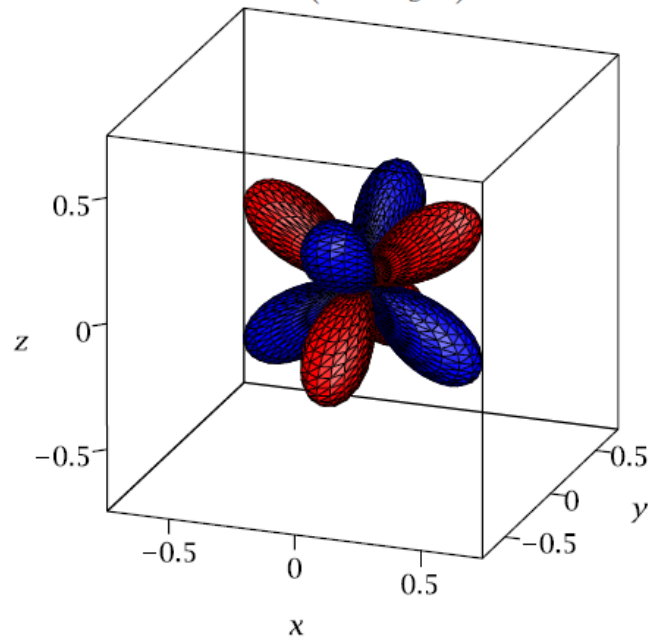
$$= \sqrt{\frac{70}{64\pi}} R_{n,3}(r) \cdot \sin^3 \theta \cos(3\phi) \quad (5.11)$$

$$\psi_{nf_{y(3x^2-y^2)}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{n,3}(r) \cdot (-Y_{3,3}(\theta, \phi) - Y_{3,-3}(\theta, \phi))$$

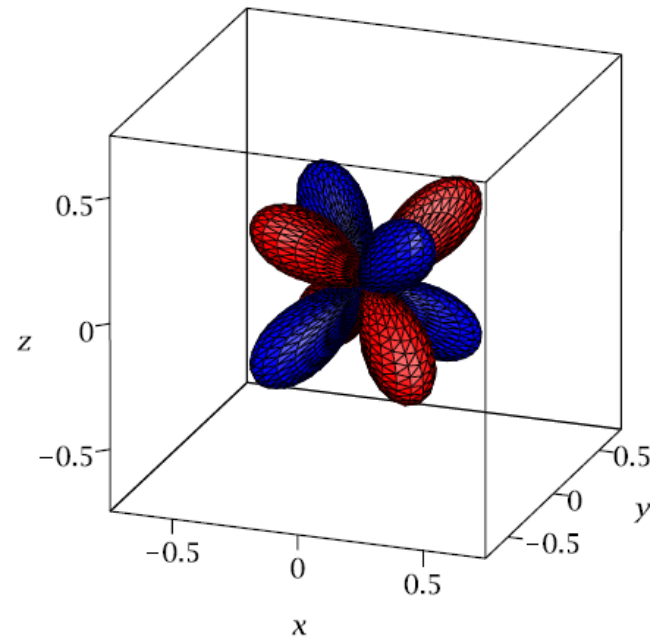
$$= \sqrt{\frac{70}{64\pi}} R_{n,3}(r) \cdot \sin^3 \theta \sin(3\phi)$$



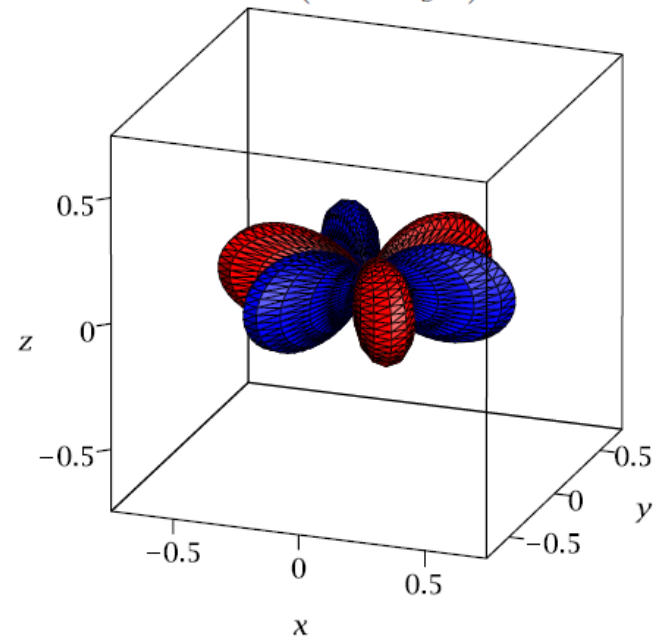
(d) $f_z(x^2 - y^2)$



(e) f_{xyz}



(f) $f_x(x^2 - 3y^2)$





Normierung der Wellenfunktionen

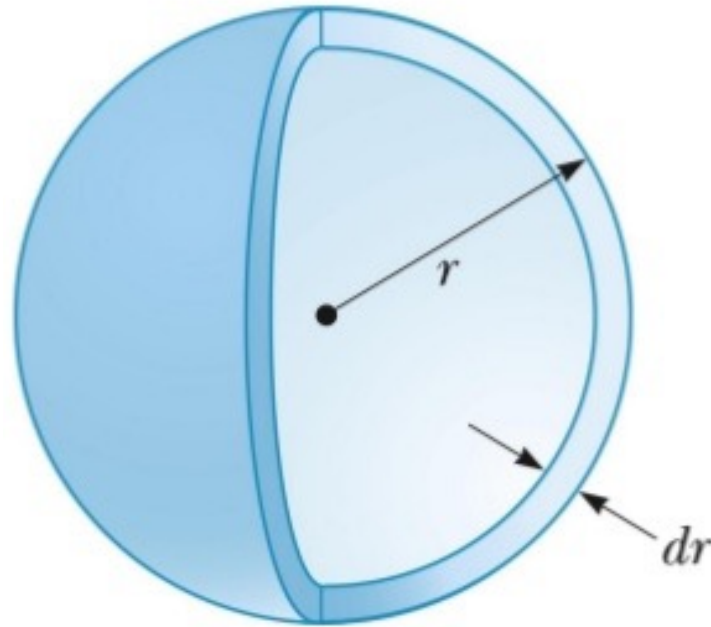
Damit das Betragsquadrat $|\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)|^2$ der Wellenfunktionen als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion interpretiert werden kann, müssen diese gemäss Gleichung (4.52) normiert sein. In Kugelkoordinaten folgt daraus unter Berücksichtigung von Gleichung (5.2) die Bedingung

$$\iiint_{\text{Raum}} |\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)|^2 dV = \underbrace{\int_0^\infty R_{n,l}^2(r) r^2 dr}_{=1} \underbrace{\int_{\theta=0}^\pi \int_{\phi=0}^{2\pi} |Y_{l,m_l}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi}_{=1} = 1 .$$

Dabei müssen jeweils auch die Integrale über r respektive über θ und ϕ für sich genommen eins ergeben, da die radialen Wellenfunktionen und die Kugelflächenfunktionen nicht von denselben Variablen abhängen.

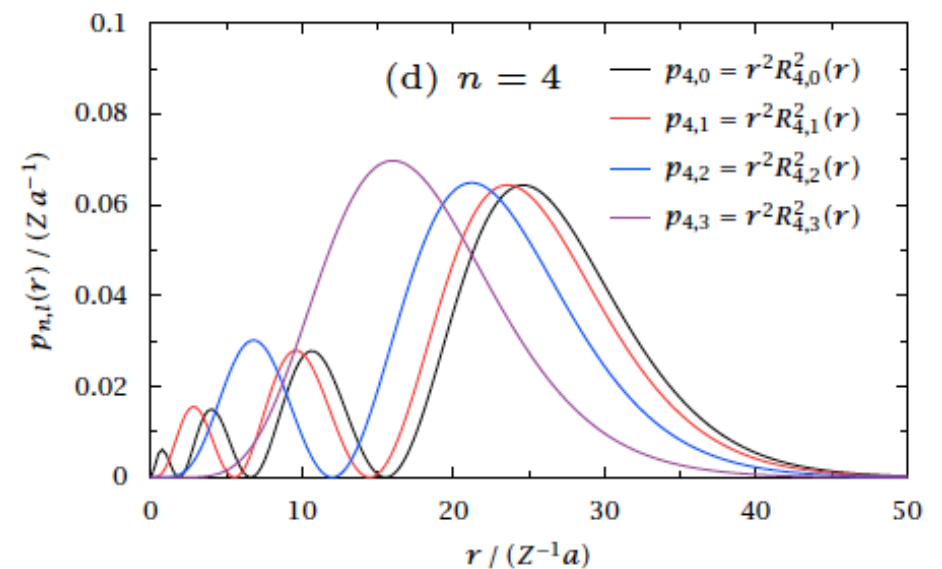
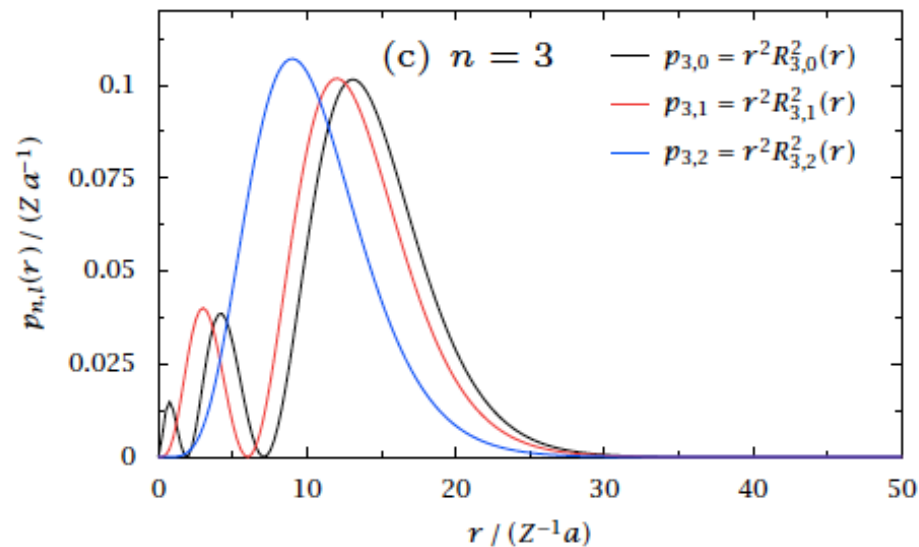
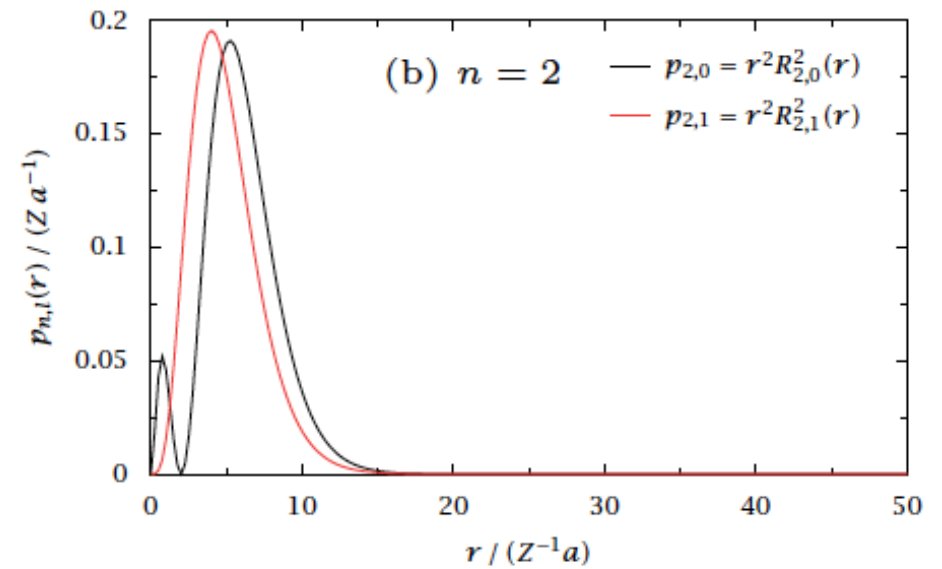
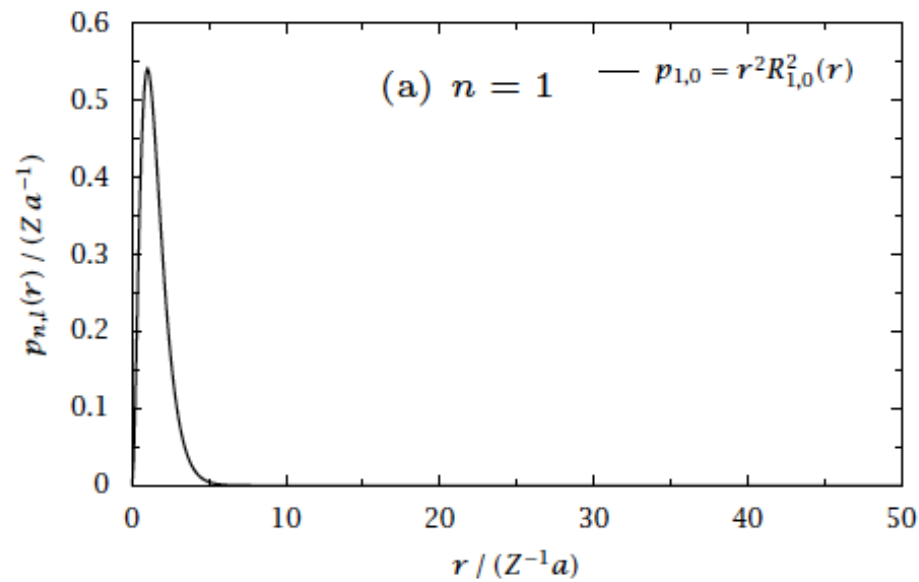


Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte



$$\begin{aligned}
 \underbrace{\iint}_{\text{Kugel-oberfläche}} |\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)|^2 dV &= \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} R_{n,l}^2(r) |Y_{l,m_l}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
 &= R_{n,l}^2(r) r^2 dr \underbrace{\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |Y_{l,m_l}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi}_{=1} \\
 &\quad \text{radiale Wahrscheinlichkeitsdichte} \\
 &= \underbrace{R_{n,l}^2(r) r^2}_{\text{radiale Wahrscheinlichkeitsdichte}} dr .
 \end{aligned}$$

Die radialen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen



Die radialen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen

- Je kleiner der Wert von l , desto näher kann das Elektron an den Kern kommen. Der Abstand des ersten Maximums der radialen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zum Kern nimmt mit zunehmenden l zu. Bei Elektronen mit kleinen l -Werten spricht man deshalb von *penetrierenden* Elektronen.
- Je grösser n , desto grösser ist der mittlere Abstand des Elektrons zum Kern. Obwohl das erste Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte nahe beim Kern bleibt, ist die Amplitude dieses Maximums proportional zu n^{-3} . Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in Kernnähe zu finden nimmt also mit n^3 ab.



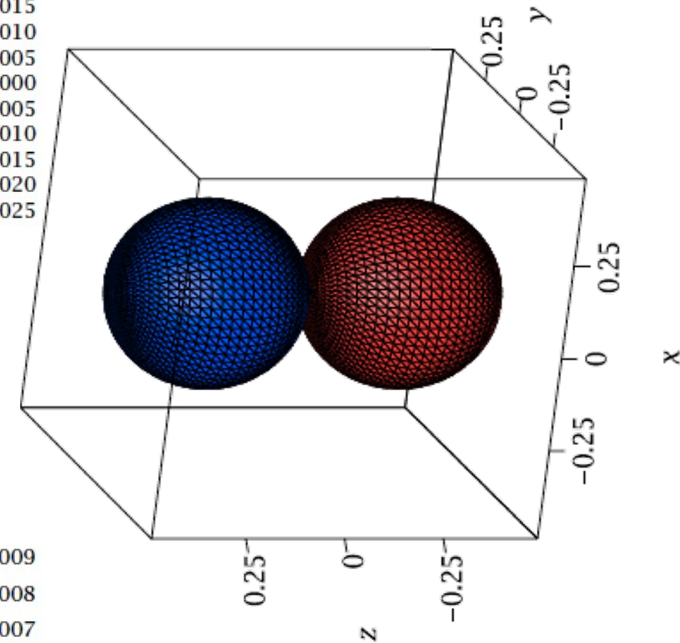
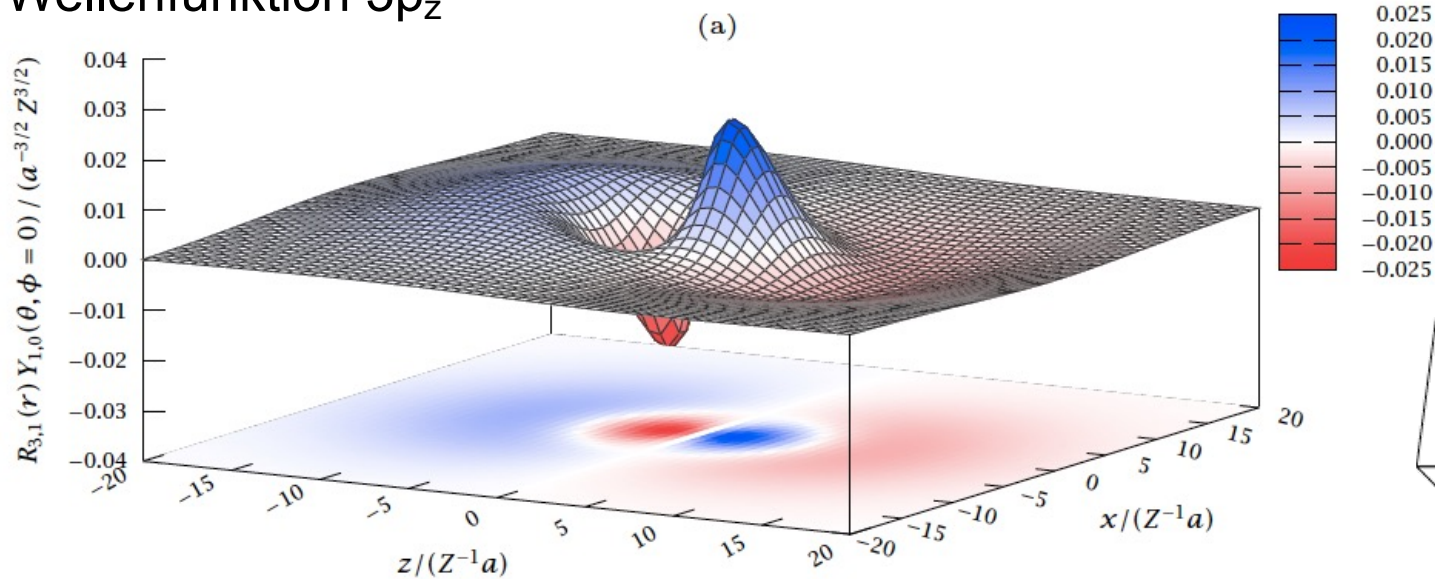
Orbitale

- Sind Ein-Elektronen-Wellenfunktionen
- Sind nur in Ein-Elektronen-Systemen (H, He⁺, H₂⁺) identisch mit der Gesamtelektronenwellenfunktion

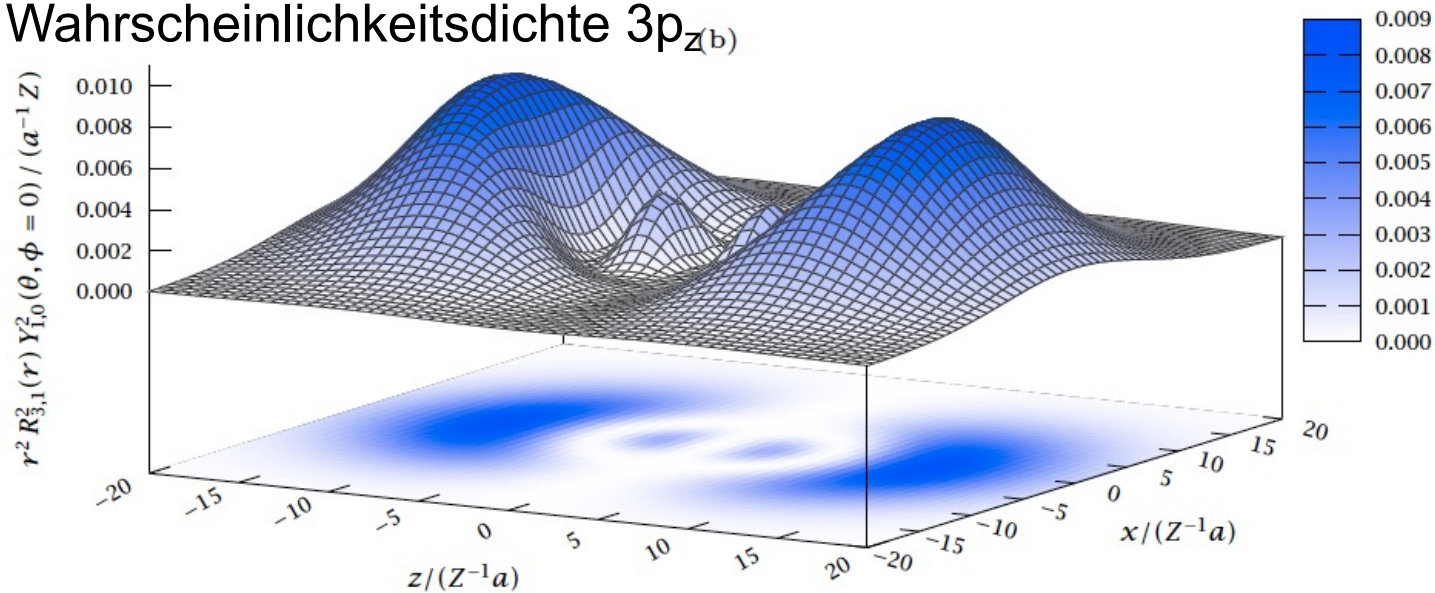
l	0	1	2	3	4	5	...
Bezeichnung	s	p	d	f	g	h	...
Anzahl	1	3	5	7	9	11	...

Darstellung von Orbitalen

Wellenfunktion $3p_z$



Wahrscheinlichkeitsdichte $3p_z$



Darstellung von Orbitalen

Für die Anzahl der Knotenflächen in der Wellenfunktion eines Elektrons in einem Wasserstoffatom oder in wasserstoffatomähnlichen Ionen gilt

Knotenflächen in der radialen Wellenfunktion $R_{n,l}(r)$: $n - l - 1$

Knotenflächen in der winkelabhängigen Wellenfunktion $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$: l

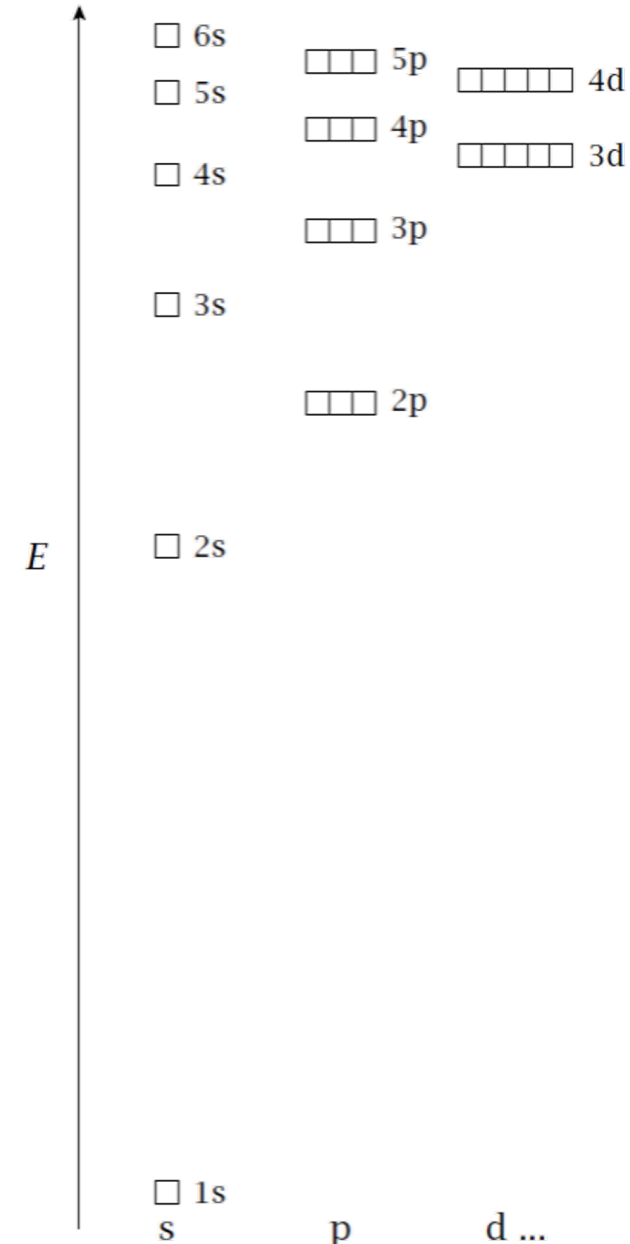
Knotenflächen in der Wellenfunktion $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$: $n - 1$

Atome mit mehreren Elektronen

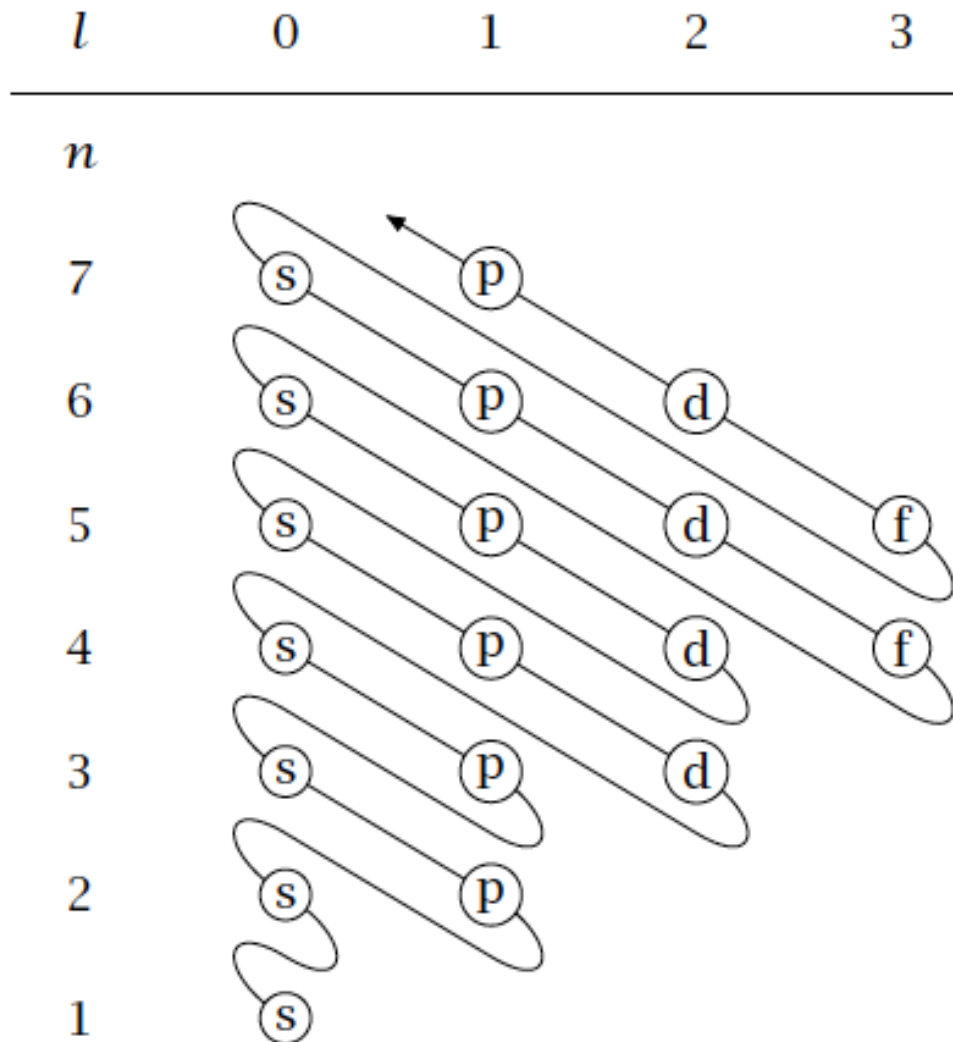
- Orbitale sind qualitativ ähnlich zu denjenigen des H-Atoms
- Zusätzlich müssen Elektronen-Elektronen-WW berücksichtigt werden.
- Dadurch sehen die äusseren Elektronen nur eine «abgeschirmte» Kernladung: $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$
- σ drückt aus, wieviele Elektronen sich im Mittel zwischen dem äusseren Elektron und dem Kern aufhalten.
- Für den Wert von σ ist die Form der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, insb. die Lage der inneren Maxima wichtig.
- Energetische Reihenfolge unterscheidet sich von derjenigen des H-Atoms
- empirische Regeln:

1. $E(n, l) < E(n', l')$ falls $(n + l) < (n' + l')$

2. $E(n, l) < E(n', l')$ falls $(n + l) = (n' + l')$ und $n < n'$

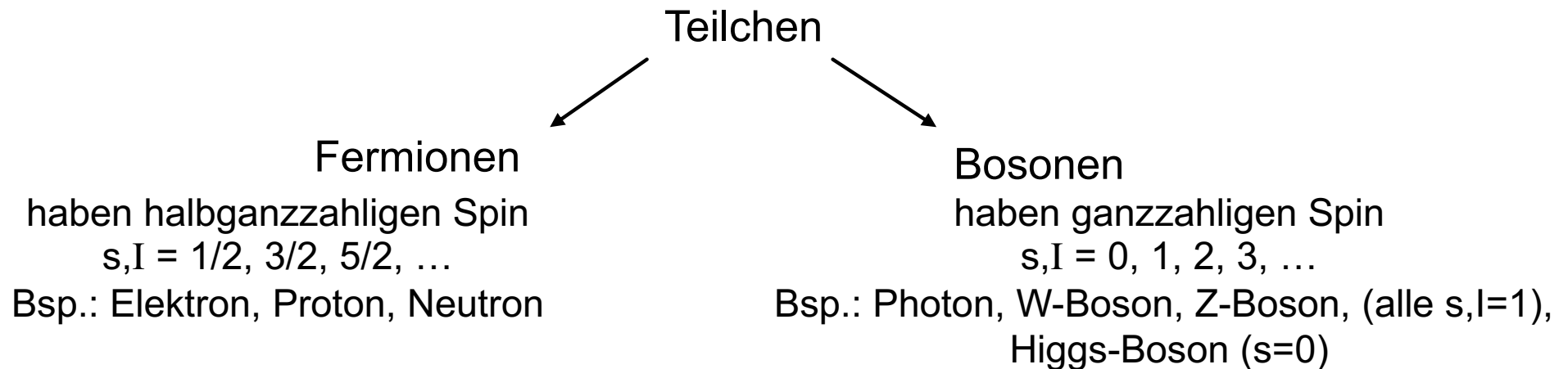


Energetische Reihenfolge und Aufbauprinzip





Pauli Ausschlussprinzip



Elektronen (=Fermionen) in einem Mehrelektronenatom dürfen nicht in allen Quantenzahlen identisch sein.

→ Jedes Atomorbital (n, ℓ, m_ℓ sind gegeben) kann mit maximal zwei Elektronen besetzt werden ($m_s=+1/2$ oder $m_s=-1/2$).

Für spätere Vorlesungen:

- **Pauli-Prinzip:** Die Gesamtwellenfunktion (einschliesslich Spin) muss antisymmetrisch sein bezüglich paarweiser Permutation zweier Elektronen.
- **Verallgemeinertes Pauli-Prinzip:** Die Gesamtwellenfunktion (einschliesslich Spin) muss antisymmetrisch sein bezüglich paarweiser Permutation zweier identischer Fermionen, resp. symmetrisch bezüglich paarweiser Permutation zweier identischer Bosonen.

Die Elektronenkonfiguration

- Die «Elektronenkonfiguration» beschreibt die Verteilung der Elektronen auf die Orbitale eines Atoms oder Moleküls.
- Das «Aufbauprinzip» besagt, dass die stabilste Elektronenkonfiguration durch sukzessive Besetzung der Orbitale in der energetischen Reihenfolge mit je zwei Elektronen erhalten wird.
- Bei «entarteten» Orbitalen werden die Orbitale zuerst nur einzeln mit Elektronen gleichgerichteten Spins besetzt.

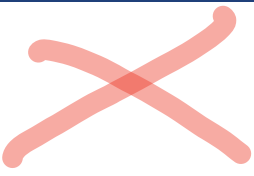
Beispiel 5-4: Bestimmung der Elektronenkonfiguration

Atom	Anz. e^-	e^- -Konfiguration	1s	2s	2p	3s	Gesamtspin
H	1	$(1s)^1$	$\uparrow$				$S = 1/2$
He	2	$(1s)^2$	$\uparrow\downarrow$				$S = 0$
Li	3	$(1s)^2(2s)^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$			$S = 1/2$
Be	4	$(1s)^2(2s)^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			$S = 0$
B	5	$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$		$S = 1/2$
C	6	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$		$S = 1$
N	7	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$		$S = 3/2$
O	8	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$		$S = 1$

Das Periodensystem

		Gruppe																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periode	1	1s																	
	2	2s												2p					
	3	3s												3p					
	4	4s		3d										4p					
	5	5s		4d										5p					
	6	6s		Lan										6p					
	7	7s		Act										7p					
Lantanoide:																			
Actinoide:																			

Abbildung 5.10.: Schematischer Aufbau des Periodensystems der Elemente.



Das Periodensystem

Gruppe	Gruppenbezeichnung	[veraltete Gruppenbezeichnung]
1	Alkalimetalle	
2	Erdalkalimetalle	
3	3. Gruppe (Scandiumgruppe)	
4	4. Gruppe (Titangruppe)	
...	...	
12	12. Gruppe (Zinkgruppe)	
13	Erdmetalle	
14	Kohlenstoffgruppe	[Tetrele]
15	Stickstoffgruppe	[Pnictogene]
16	Sauerstoffgruppe	[Chalkogene]
17	Halogene	
18	Edelgase	

Das Periodensystem

- Das Periodensystem entsteht durch Einfüllen der Elektronen nach dem Aufbau-Prinzip.
- Elemente innerhalb einer Gruppe haben ähnliche Elektronenkonfigurationen (Elektronenstruktur), Reaktivitäten und Eigenschaften («Gruppe», Periodizität).
- Atome mit vollen Schalen sind besonders stabil (Edelgase: He, Ne, Ar, ..., Li^+ , Na^+ , ..., Be^{2+} , Mg^{2+} , ...).
- Konfigurationen mit halbvollen oder vollen Unterschalen sind besonders stabil.

Ausnahmen zum Aufbau-Prinzip sind möglich, wenn eine nd - oder nf -Schale auf Kosten der $(n + 1)s$ -Schale voll oder halbvoll werden kann.

Cu	[Ar] (4s) ¹ (3d) ¹⁰
Ag	[Kr] (5s) ¹ (4d) ¹⁰
Au	[Xe] (6s) ¹ (4f) ¹⁴ (5d) ¹⁰
Cr	[Ar] (4s) ¹ (3d) ⁵
Mo	[Kr] (5s) ¹ (4d) ⁵
...	

Die «Atomterme» beschreiben die elektronischen Zustände eines Atoms.

Orbital	l	m
s	0	0
p	1	-1, 0, 1
d	2	-2, -1, 0, 1, 2
f	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3

Atomterme

5. Den Wert für S erhält man, indem die m_s -Werte aller Elektronen ($m_s = \pm 1/2$) in den einzelnen Orbitalen addiert werden und vom Ergebnis der Betrag genommen wird (S ist immer positiv).
6. Für gegebene L - und S -Werte sind allgemein die folgenden J -Werte erlaubt:

$$J = \underbrace{L + S}_{\substack{\text{parallele} \\ \text{Ausrichtung} \\ \text{von} \\ \vec{L} \text{ und } \vec{S}}}, L + S - 1, L + S - 2, \dots, \underbrace{|L - S|}_{\substack{\text{antiparallele} \\ \text{Ausrichtung} \\ \text{von} \\ \vec{L} \text{ und } \vec{S}}}.$$

Für den J -Wert des Grundzustands eines Atoms gilt

- $J = L + S$, falls die Unterschale mehr als halb gefüllt ist,
- $J = |L - S|$, falls die Unterschale weniger als halb gefüllt ist.

Atomterme

Nach der Bestimmung von L , S und J kann das Termsymbol des elektronischen Zustands angegeben werden. Es lautet

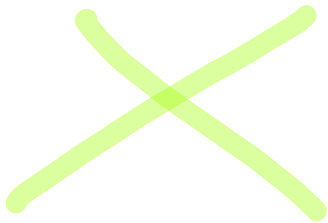
$$^{2S+1}L_J.$$

$2S + 1$ bezeichnet man als Spin-Multiplizität. Dabei verwendet man oft auch die folgenden Bezeichnungen:

S	$2S + 1$	Zustand
0	1	Singulett-Zustand
$1/2$	2	Dublett-Zustand
1	3	Triplett-Zustand
$3/2$	4	Quartett-Zustand

Für L wird nicht der Zahlenwert, sondern eines der Symbole S, P, D, F, ... gemäss

L	0	1	2	3	4	5	...
Symbol	S	P	D	F	G	H	...



Die Hund'schen Regeln

- 1. *Hundsche Regel*

Der Zustand mit dem grössten S -Wert besitzt die tiefste Energie.

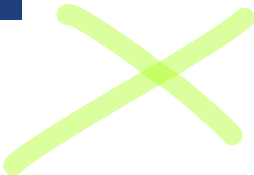
- 2. *Hundsche Regel*

Bei Zuständen mit gleichem S -Wert besitzt derjenige mit dem grössten L -Wert die tiefste Energie.

- 3. *Hundsche Regel*

Für den J -Wert des Grundzustands eines Atoms gilt

- $J = L + S$, falls die Unterschale mehr als halb gefüllt ist,
- $J = |L - S|$, falls die Unterschale weniger als halb gefüllt ist.

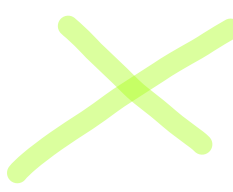


Atomterme

Anmerkungen:

- Die Priorität der Hundschen Regeln ist verbindlich.
- Die Hundschen Regeln gelten nur für die Grundzustandskonfiguration eines Atoms oder eines atomaren Ions. Bei angeregten Zuständen kann es zu Abweichungen kommen.
- Da für vollständig gefüllte Schalen und Unterschalen immer $L = S = J = 0$ gilt, müssen diese nicht berücksichtigt werden.
- Bei gewissen Atomen versagt das Pauli-Aufbauprinzip bei der Bestimmung der Elektronenkonfiguration des Grundzustands.

Atomterme



C: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$

2p	<table><tr><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr></table>	↑	↑	
↑	↑			
m_l	<table><tr><td>1</td><td>0</td><td>-1</td></tr></table>	1	0	-1
1	0	-1		

$$M_L = \sum m_l = (m_l)_1 + (m_l)_2 = 1$$

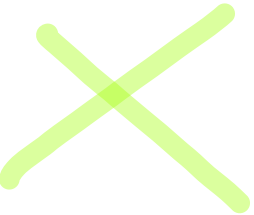
$$M_L^{\max} = 1 \quad \Rightarrow \quad L = 1$$

$$S = 1$$

$$J = 0, 1, 2 \quad \Rightarrow \quad \text{Termsymbole } {}^3P_0, {}^3P_1 \text{ und } {}^3P_2$$

(gemäss der 3. Hundschen Regel entspricht 3P_0 dem elektronischen Grundzustand)

Atomterme



N: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$

2p	<table><tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr></table>	↑	↑	↑
↑	↑	↑		
m_l	<table><tr><td>1</td><td>0</td><td>-1</td></tr></table>	1	0	-1
1	0	-1		

$$M_L = \sum m_l = (m_l)_1 + (m_l)_2 + (m_l)_3 = 0$$

$$M_L^{\max} = 0 \quad \Rightarrow \quad L = 0$$

$$S = 3/2$$

$$J = 3/2 \quad \Rightarrow \quad \text{Termsymbol } {}^4S_{3/2}$$

Atomterme

O: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$

2p	<table><tr><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow$</td><td>$\uparrow$</td></tr></table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		
m_l	<table><tr><td>1</td><td>0</td><td>-1</td></tr></table>	1	0	-1
1	0	-1		

$$M_L = \sum m_l = (m_l)_1 + (m_l)_2 + (m_l)_3 + (m_l)_4 = 1$$

$$M_L^{\max} = 1 \quad \Rightarrow \quad L = 1$$

$$S = 1$$

$$J = 0, 1, 2 \quad \Rightarrow \quad \text{Termsymbole } {}^3P_0, {}^3P_1 \text{ und } {}^3P_2$$

Atomterme

F: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$

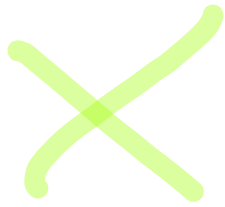
2p	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
m_l	1	0	-1

$$M_L = \sum m_l = (m_l)_1 + (m_l)_2 + (m_l)_3 + (m_l)_4 + (m_l)_5 = 1$$

$$M_L^{\max} = 1 \quad \Rightarrow \quad L = 1$$

$$S = 1/2$$

$$J = 1/2, 3/2 \quad \Rightarrow \quad \text{Termsymbole } {}^2P_{1/2} \text{ und } {}^2P_{3/2}$$



Atomterme

Ne: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$

2p	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
m_l	1	0	-1

$$M_L = \sum m_l = (m_l)_1 + (m_l)_2 + (m_l)_3 + (m_l)_4 + (m_l)_5 + (m_l)_6 = 0$$

$$M_L^{\max} = 0 \quad \Rightarrow \quad L = 0$$

$$S = 0$$

$$J = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Termsymbol } {}^1S_0$$