

## 12.8 Eigenschaften von elektronischen Übergängen

- Übergangsfrequenz

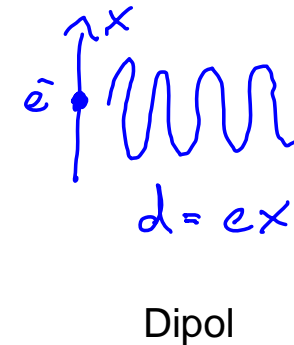
$$\nu_{nm} = \frac{E_m - E_n}{h}$$

- betrachte die allgemeine Lösung  $\psi_n$  der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung zum Energieeigenwert  $E_n$

$$\psi_n(x, t) = \tilde{\psi}_n(x) e^{-\frac{iE_n}{\hbar} t}$$

- Erwartungswert des Ortes  
(proportional zu Dipolmoment)

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int \tilde{\psi}^* x \tilde{\psi} e^{-\frac{iE_n}{\hbar} t} e^{\frac{iE_n}{\hbar} t} dx \\ &= \int \tilde{\psi}^* x \tilde{\psi} dx \end{aligned}$$



- Der Erwartungswert des Ortes  $\langle x \rangle$  ist zeitunabhängig, d.h. die mittlere Position eines Elektron in einem gegebenen Zustand verändert sich nicht. Daher strahlt das Elektron keine elektromagnetische Strahlung ab, solange es in einem Eigenzustand  $\psi_n$  verweilt.

## 12.8.1 Übergangs-Matrixelemente und Auswahlregeln

- Betrachte ein Elektron welches seinen quantenmechanischen Zustand wechselt, z.B. von  $\psi_n$  zu  $\psi_m$ , und sich dabei gleichzeitig die Energie des Zustands von  $E_n$  zu  $E_m$  ändert. Während des Übergangs ist das Elektron in einem Zustand

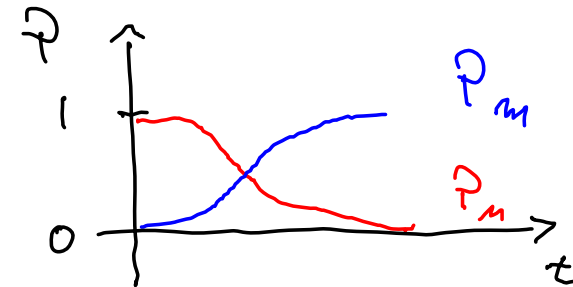
$$\Psi = a\psi_n + b\psi_m$$

- Wahrscheinlichkeiten

$$P_n = a^*a = |a|^2 \quad ; \quad P_m = b^*b = |b|^2$$

$$P_n + P_m = 1$$

$$\begin{array}{l} a = 1 \quad ; \quad b = 0 \\ a = 0 \quad ; \quad b = 1 \end{array}$$



- im Anfangszustand  $n$ :
- im Endzustand  $m$ :

- die ausgesandte Strahlung wird während des Übergangs von  $n$  nach  $m$  erzeugt

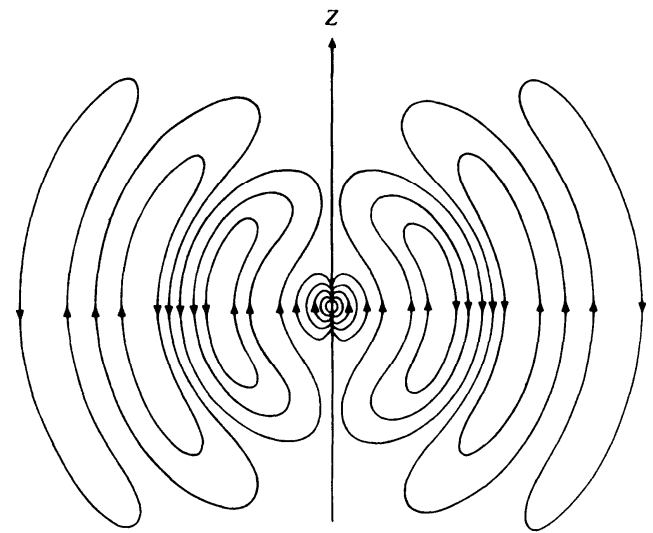
- Berechnung des Erwartungswertes der Position  $\langle x \rangle$  in einem beliebigen Zwischenzustand

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \int (a^* \psi_n^* + b^* \psi_m^*) x (a \psi_n + b \psi_m) dx \\
 &= |a|^2 \int \psi_n^* x \psi_n dx + |b|^2 \int \psi_m^* x \psi_m dx + a^* b \int \tilde{\psi}_n^* x \tilde{\psi}_m e^{-i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t} dx \\
 &\quad + b^* a \int \tilde{\psi}_m^* x \tilde{\psi}_n e^{-i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t} dx \\
 &= |a|^2 \langle x \rangle_n + |b|^2 \langle x \rangle_m + \operatorname{Re} \left( a^* b \int \tilde{\psi}_n^* x \tilde{\psi}_m dx \right) \cos \left( \frac{E_m - E_n}{\hbar} t \right) \\
 &= |a|^2 \langle x \rangle_n + |b|^2 \langle x \rangle_m + \operatorname{Re} \left( \langle x \rangle_{nm} \right) \cos \left( 2\pi \frac{E_m - E_n}{h} t \right)
 \end{aligned}$$

- der Erwartungswert  $\langle x \rangle_{nm}$  oszilliert bei der Übergangsfrequenz

$$\nu_{nm} = \frac{E_m - E_n}{h}$$

- Klassisch kann man die Oszillation des zugehörigen Dipolmoments als Ursache für die Aussendung von elektromagnetischer Strahlung bei einem Übergang identifizieren.



- die Grösse  $\langle x \rangle_{mn}$  wird Matrixelement des Übergangs genannt
- Beispiel: Berechnung der Matrixelemente für Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen des Wasserstoff-Atoms

$$\langle x \rangle = \int_V \psi_{m', l', m'}^* \times \psi_{m, l, m} dV =$$

The diagram shows the calculation of matrix elements for transitions between different states of a hydrogen atom. It features four wavefunction plots:
 

- A large red sphere labeled  $1,0,0$  representing the ground state.
- A red sphere with concentric rings labeled  $2,0,0$  representing the first excited s-state.
- Two red spheres, one above the other, labeled  $2,1,0$  representing the first excited p-state with  $m=0$ .
- Two red spheres, one to the left and one to the right, labeled  $2,1,\pm 1$  representing the first excited p-state with  $m=\pm 1$ .

 The plots are arranged in a grid with a large 'x' symbol between the 1s state and the 2s state, and a 'dV' label to the right. A large curly bracket on the left indicates the integration over volume  $V$ .

- Die Helligkeit einer in Emission oder Absorption gemessenen spektralen Linie eines Übergangs, ist proportional zum Matrixelement des Übergangs.
- Übergänge für die  $\langle x \rangle_{mn} \neq 0$  gilt werden **erlaubte Übergänge** genannt, andernfalls ( $\langle x \rangle_{mn} = 0$ ) sind es **verbotene Übergänge**.
- Die Bedingungen an die Quantenzahlen  $n$  und  $m$ , die zu erlaubten Übergänge führen, heißen **Auswahlregeln**.
- Ob ein Matrixelement verschwindet oder nicht, kann häufig durch Betrachtung der Symmetrien der Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände bestimmt werden.

## 12.8.2 Auswahlregeln für Dipolübergänge im Wasserstoff-Atom

- betrachte eine Wellenfunktion mit folgenden charakteristischen Quantenzahlen

$$\psi_{n, l, m_l}$$

und die Übergänge

$$n, l, m_l \longrightarrow n', l', m_l'$$

- erlaubte Übergänge

$$\int \psi_{n, l, m_l}^* u \psi_{n', l', m_l'} dV \neq 0 \text{ für } u = x, y, z$$

- für  $u = x$  ist der die Strahlung emittierende Dipol in x-Richtung ausgerichtet

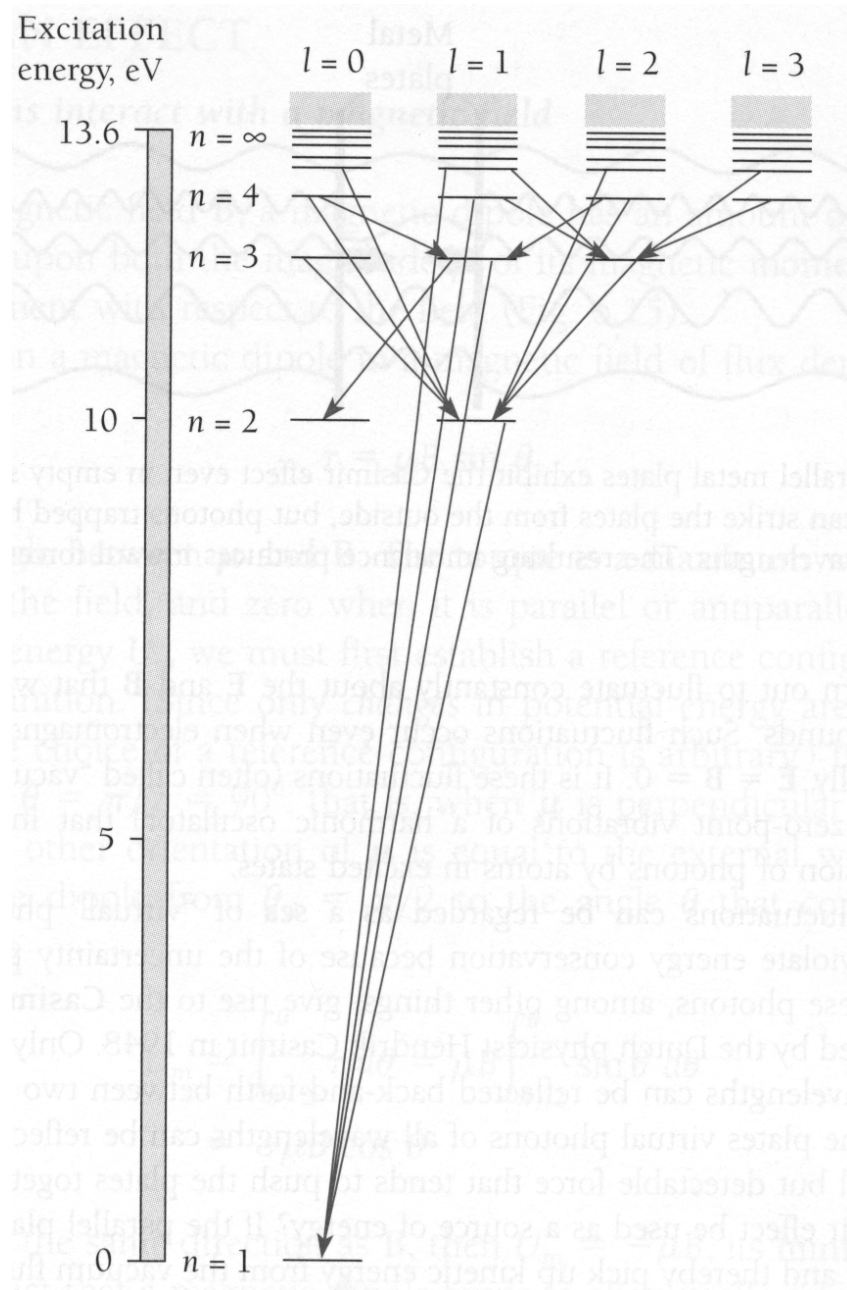
- Löse Integral für alle Übergänge

- Auswahlregeln

$$\Delta l = l - l' = \pm 1$$

$$\Delta m_l = m_l - m_l' = 0, \pm 1$$

$$\Delta n = n - n'$$



### 12.8.3 Interpretation der Auswahlregeln

- Auswahlregel der Drehimpulsquantenzahl:

$$\Delta l = \pm 1$$

- Das bei einem Übergang emittierte Photon trägt einen Eigendrehimpuls von  $\pm h/2\pi$ , so dass der gesamte Drehimpuls in einem Übergang erhalten bleibt.

- Auswahlregel der magnetischen Quantenzahl und Polarisation des emittierten Lichts

$$\Delta m_l = +1$$

$$\Delta m_l = 0$$

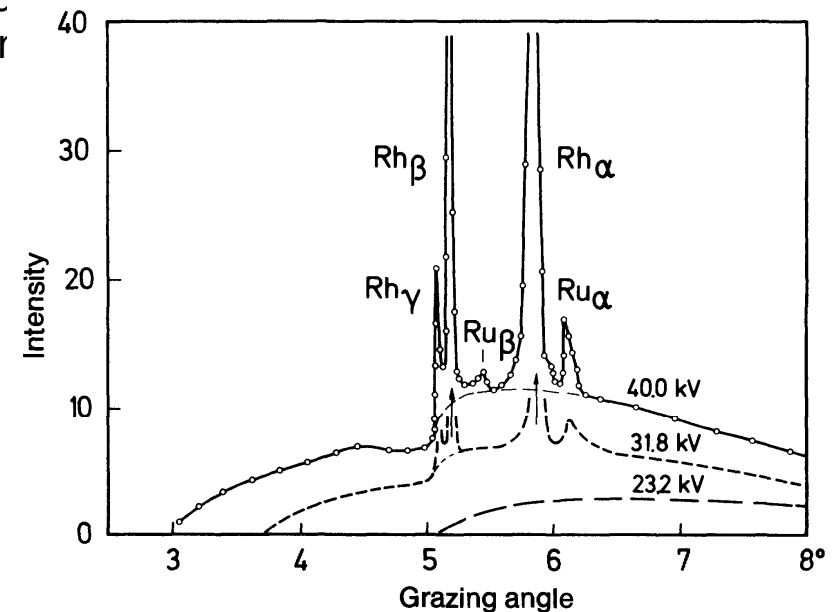
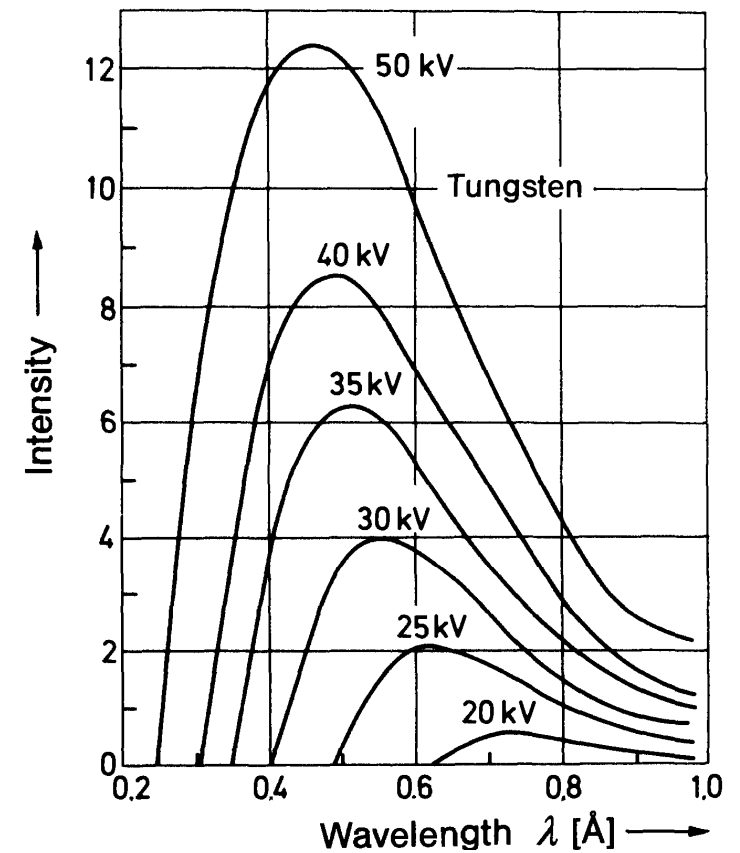
$$\Delta m_l = -1$$

- rechts zirkular polarisiertes Licht ( $\sigma^+$ )
- linear polarisiertes Licht ( $\pi$ )
- links zirkular polarisiertes Licht ( $\sigma^-$ )

- klassische Interpretation: rechts oder links zirkular polarisierte elektromagnetische Welle entspricht einem Photon mit Eigendrehimpuls  $\pm h/2\pi$

## 12.9 Röntgen-Spektren

- der kontinuierliche Anteil des Spektrums wird durch vielfach gestreute und somit abgebremste Elektronen erzeugt (Bremsstrahlung), siehe auch Abschnitt 3.3
- die maximale Frequenz bzw. die minimale Wellenlänge der erzeugten Strahlung ist durch die maximale kinetische Energie der einfallenden Elektronen bestimmt (inverser Photoeffekt)
- einfallende Elektronen können Elektronen aus inneren Schalen auslösen und das Atom so ionisieren
- die Ionisationsenergie für Elektronen in äusseren Schalen beträgt nur einige eV
- Elektronen innerer Schalen in Atomen mit hoher Ladungszahl  $Z$  haben grössere Bindungsenergien (Ionisationsenergien), da sie auf Grund der schwächer abgeschirmten Kernladung stärker an den Atomkern gebunden sind
- Beispiel:  
die Ionisierungsenergie des  $1s$  Elektrons in Natrium (Na) beträgt  $1041$  eV, beim  $2s$  Elektron sind es  $63$  eV und beim  $3s$  Elektron nur noch  $5$  eV
- diskrete Linien im Spektrum werden durch elektronische Übergänge zwischen inneren Schalen des Atoms erzeugt



## 12.9.1 Röntgen-Übergänge

- Benennung der charakteristischen Übergänge zwischen einem Anfangszustand mit Quantenzahl  $m$  und einem Endzustand mit Quantenzahl  $n$ .

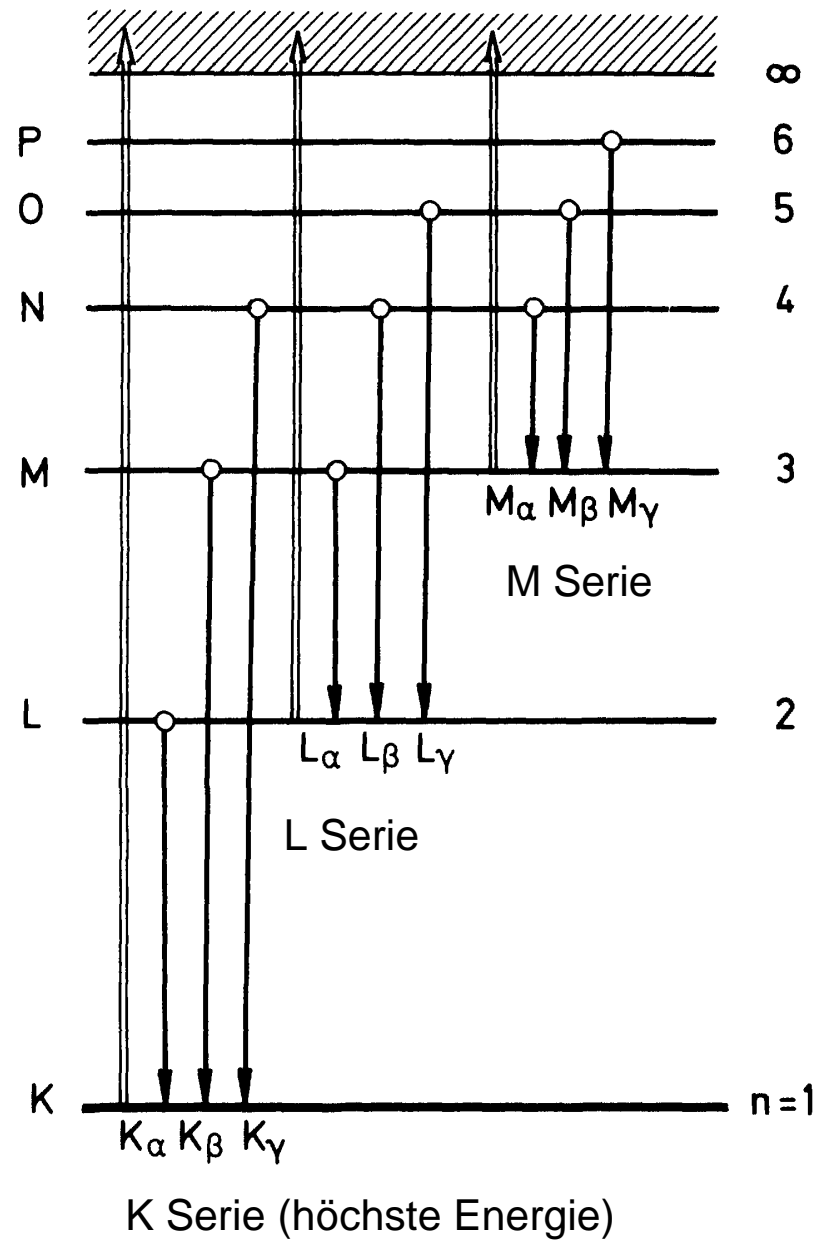
$$m \rightarrow n$$

- Serien benannt nach Endzustand

$n =$	1	2	3	4
Bezeichnung	K	L	M	N

- Index des Übergangs

$\Delta n = m - n$	1	2	3	4
Bezeichnung	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$





## 12.9.2 Berechnung der Energie der $K_\alpha$ -Röntgenlinie

- betrachte die Wiederbesetzung eines Zustands der  $K$  Schale mit einem Elektron aus der  $L$  Schale des Atoms
- die Ladung des Kerns ist durch das verbleibende Elektron in der  $K$ -Schale abgeschirmt und beträgt daher effektiv  $Z-1$
- Die Bindungsenergie des Elektrons in der  $L$  Schale ist durch diese Ladung bestimmt. Daher ist die Übergangsfrequenz der  $K_\alpha$ -Linie durch die schon aus dem Modell des Wasserstoffatoms bekannte Gleichung für die Übergangsenergien mit der Quantenzahl des Anfangszustands  $n_i = 2$  und des Endzustands  $n_f = 1$  gegeben

$$\nu = \frac{m (Z-1)^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = c R (Z-1)^2 \frac{3}{4}$$

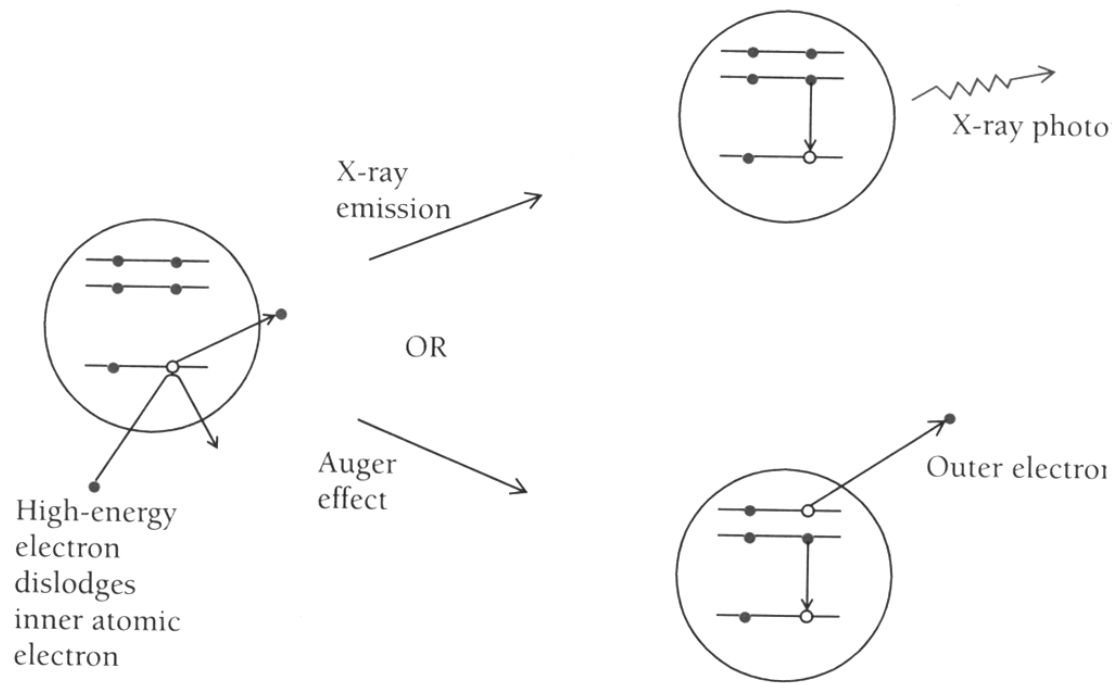
- Energie des ausgesandten Röntgen-Photons

$$E = h \nu = 10.2 \text{ eV } (Z-1)^2$$

- mit Hilfe dieser Formel konnte Moseley 1913 die Ladungszahlen  $Z$  der meisten der zu dieser Zeit bekannten Elemente bestimmen

## 12.10 Auger-Effekt

- entdeckt durch den französischen Wissenschaftler Pierre Auger
- Emission eines Elektrons aus der äusseren Schale des Atoms induziert durch einen elektronischen Übergang zwischen inneren Schalen des Atoms
- die freiwerdende Energie wird auf ein äusseres Elektron übertragen und führt zur Ionisation des Atoms
- dieser Effekt kann alternativ zur Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung auftreten



- Auger-Elektronen, die innerhalb eines Materials erzeugt werden, können reabsorbiert werden.
- Daher beobachtet man die Emission von Auger-Elektronen überwiegend an Oberflächen.
- Dieser Effekt liefert Informationen über die Eigenschaften von elektronischen Zuständen an Oberflächen (Technik wird in der Halbleiter-Industrie angewandt).