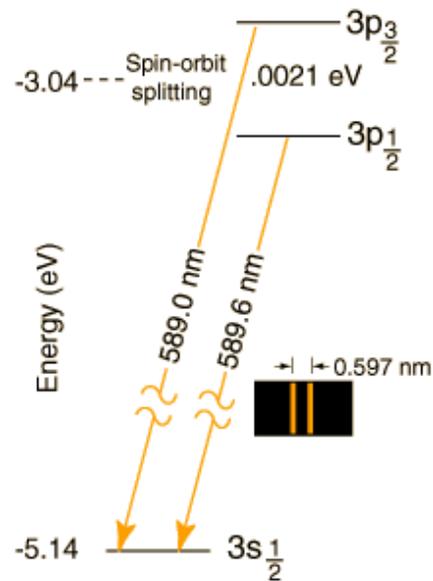
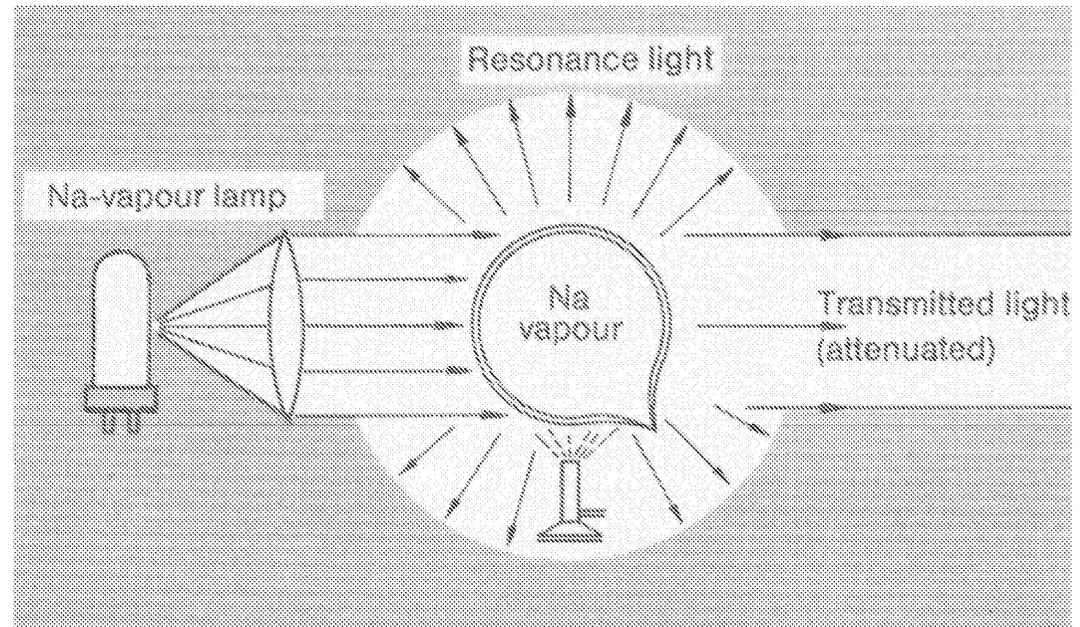


## 6.1 Spektren

Messung der Emission und Absorption von Licht in Atomen:

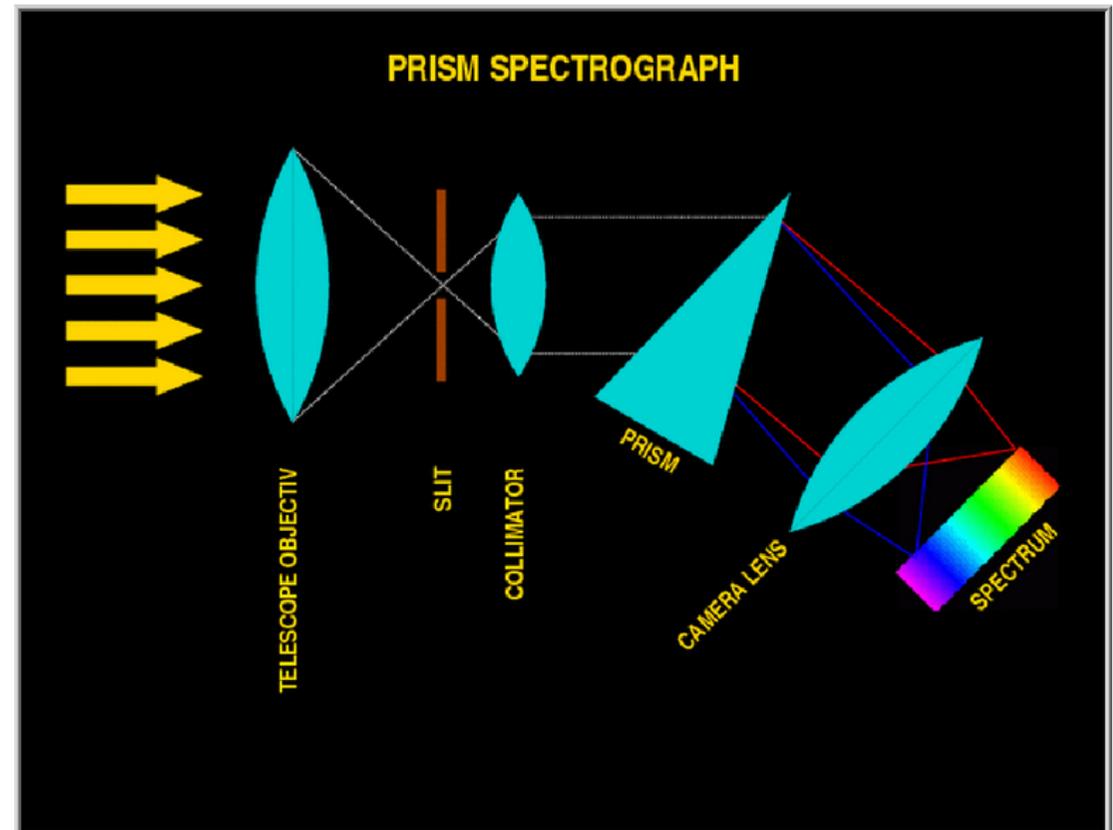
- wichtige Quelle für Information über elektronische Struktur und Aufbau von Atomen
- wichtiges Hilfsmittel in der Atom- und Molekülphysik

**Beispiel:** Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf Absorption/Emission



spektrale Zerlegung des emittierten oder absorbierten Lichts:

- Prisma
- Gitter



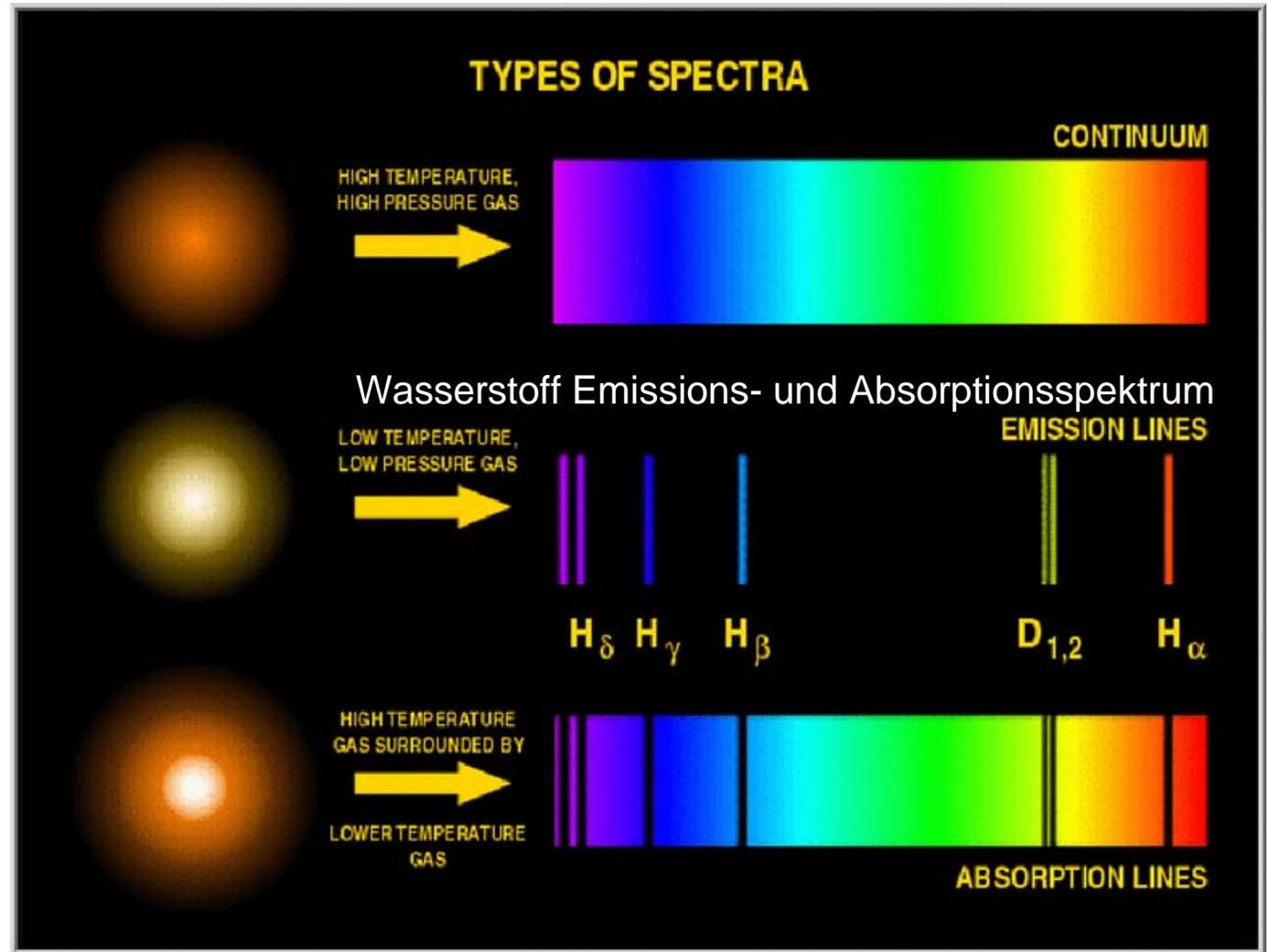
## 6.1.1 Typen von Spektren

### kontinuierliche Spektren:

- heisse und dichte Objekte haben kontinuierliche Spektren
- die Strahlungseigenschaften einer grossen Zahl in Stössen wechselwirkender Atome wird beobachtet
- Spektren lassen sich häufig als die von schwarzen Strahlern beschreiben (z.B. Sonne)

### Linienpektren:

- Objekte bei niedrigen Temperaturen und geringer Dichte (Gase) haben Linienpektren
- Strahlungseigenschaften von wenigen oder gar einzelnen Atomen bei geringer Wechselwirkung (wenig oder keine Stösse) werden beobachtet



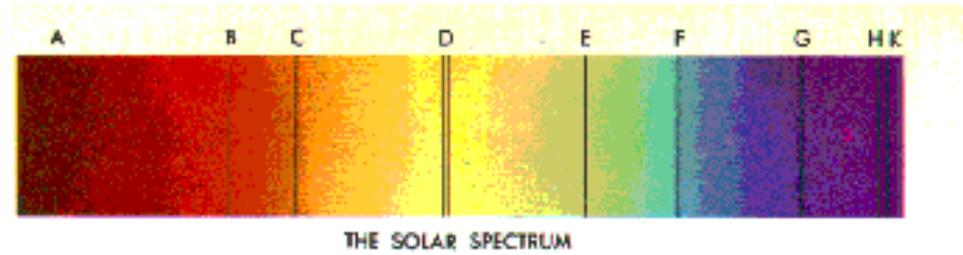
- Eigenschaften der Spektren sind charakteristisch für die verschiedenen Elemente
- sowohl **Emissions-** als auch **Absorptionsspektren** können beobachtet werden

### Bandenspektren:

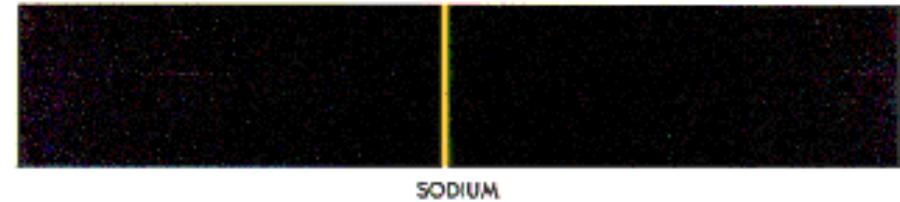
- teilweise kontinuierliche Überlagerung einer grossen Zahl von Linienpektren
- treten vorwiegend bei Molekülen auf

## 6.1.2 Einige Beispiele von Spektren:

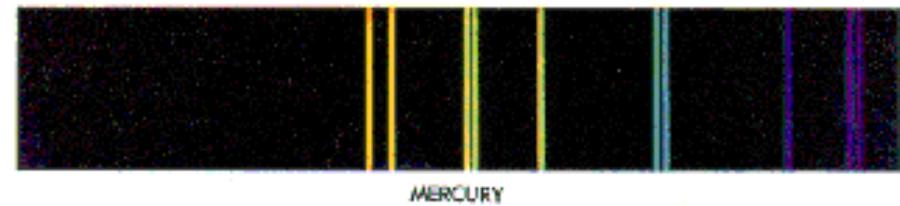
- Sonne



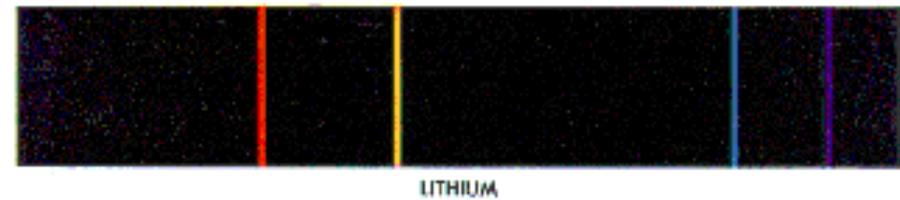
- Natrium (Na)



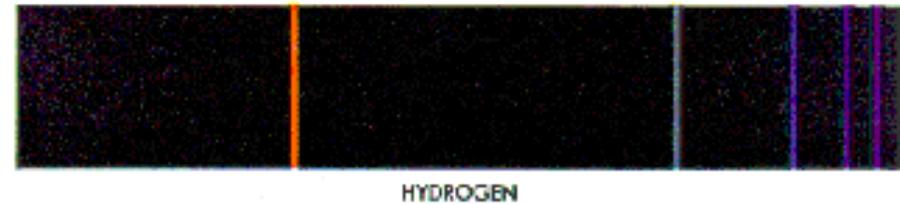
- Quecksilber (Hg)



- Litium (Li)



- Wasserstoff (H)



Wie können solche Linienspektren erklärt werden?

### 6.1.3 Frequenzbereiche

Messung von Spektren gegen:

- Wellenlänge (m)

$$\lambda = \frac{\lambda_{vac}}{n}$$

- Frequenz (Hz)

$$\nu = \frac{c}{\lambda_{vac}}$$

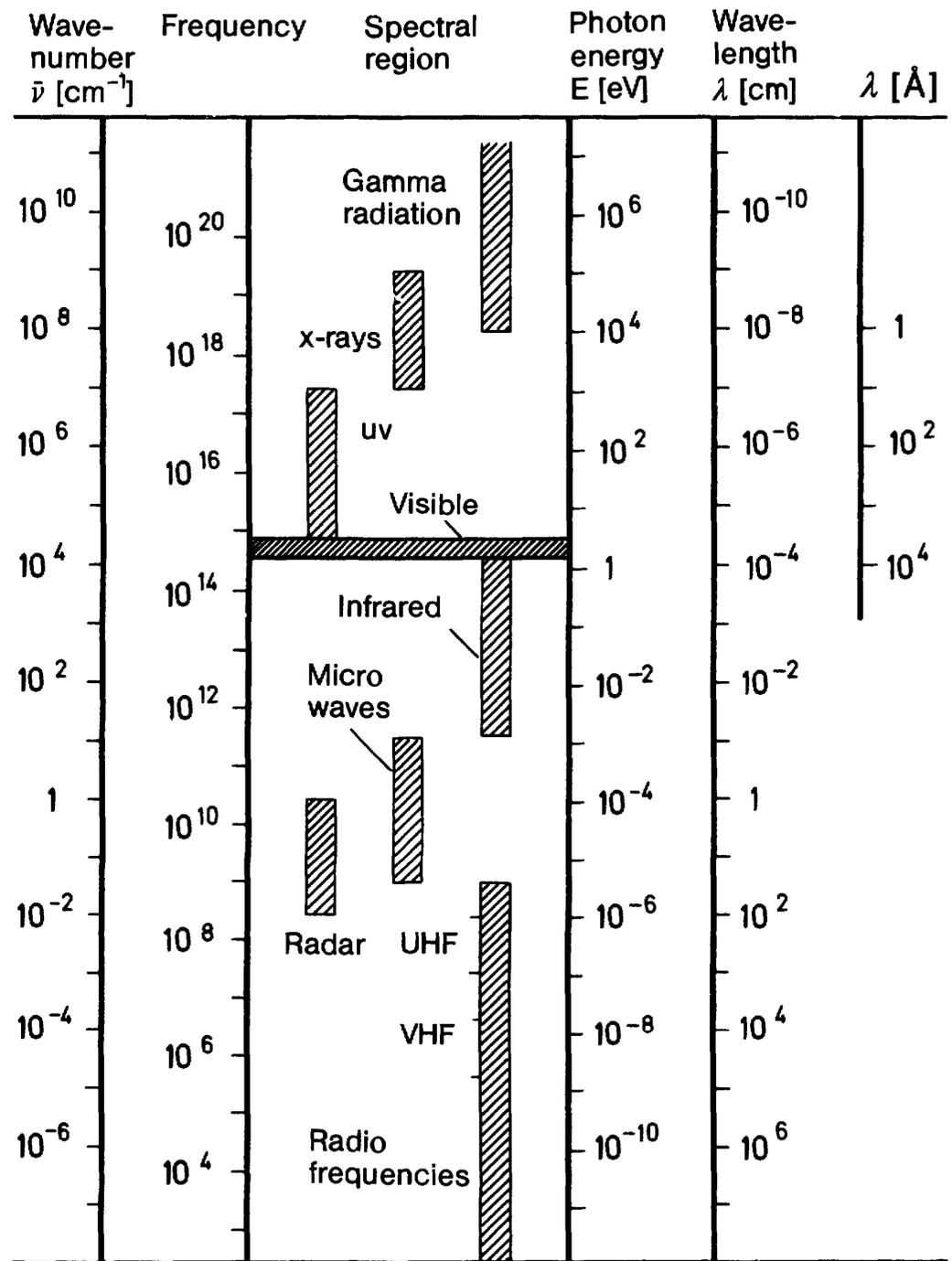
- Wellenzahl (1/m)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{vac}} = \frac{\nu}{c}$$

- Energie (eV)

$$\frac{h\nu}{e}$$

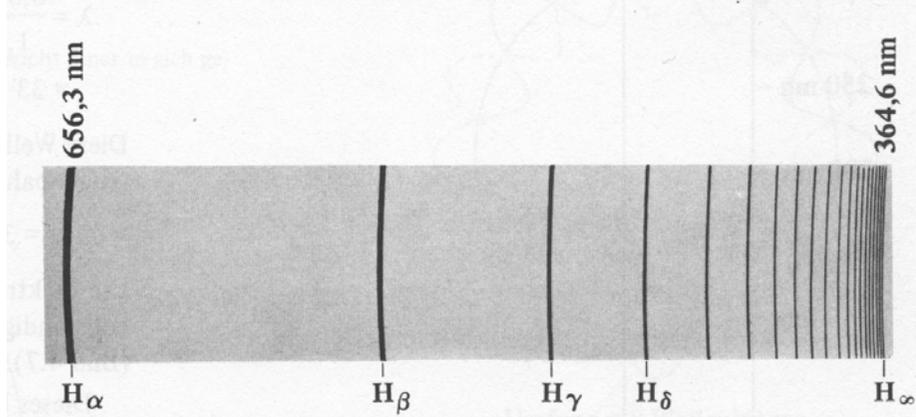
Messung von Spektren im gesamten Frequenzbereich geben Auskunft über die Eigenschaften von Atomen/Materie.



## 6.2 Rydberg Serien:

Phänomenologische Erklärung einfacher Spektren (Entdeckung das späten 19. Jahrhunderts)

- die Spektren einzelner einfacher Elemente können in einfachen Serien geordnet werden
- Die Balmer-Serie ( $n=2, m = 1,2,3,\dots$ ) des Wasserstoff ( $H$ ) ist eine der ersten Serien, die im sichtbaren Frequenzbereich entdeckt (1885) wurden.



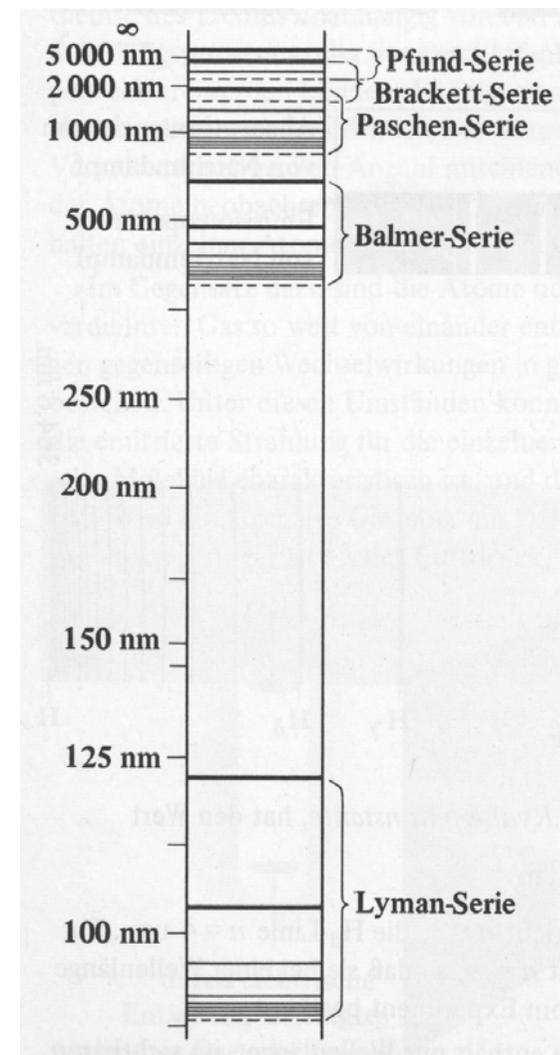
- **Rydberg-Formel** (1889) für die im Spektrum beobachteten Frequenzen  $\nu_{nm}$ :

$$\nu_{n,m} = R_0 c \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

||

$$1.1 \times 10^7 \frac{1}{m}$$

- Rydberg-Konstante  $R_0$



Spektrum des Wasserstoff für verschiedene  $m = 1,2,3 \dots$  sehr gut beschrieben durch Rydberg-Formel.



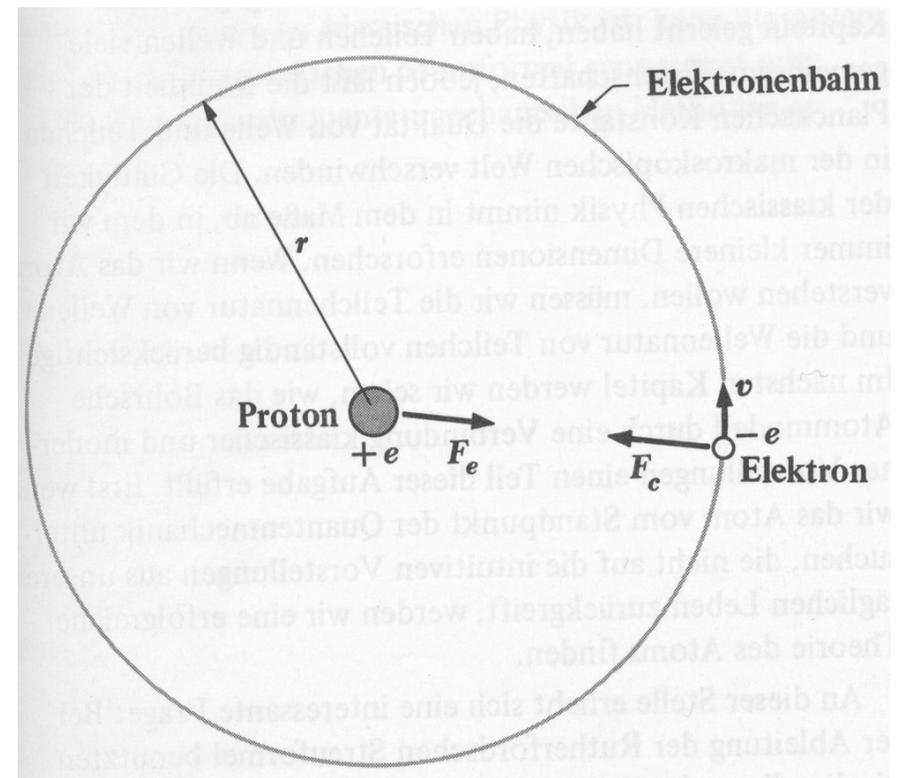
## 6.3 Stabile Elektronbahnen im Atom

Atommodell:

- positiv geladene Protonen ( $p^+$ ) und Neutronen ( $n$ ) im Kern
- negative geladene Elektronen ( $e^-$ ) in der Atomhülle
- Stabile Elektronbahnen sind in diesem Modell möglich.

Beispiel: Wasserstoff-Atom

- Ein Proton ( $+e$ ) im Kern, ein Elektron ( $q = -e$ ) in der Hülle.



Zentrifugalkraft:

$$F_c = \frac{m v^2}{r}$$

Coulomb-Kraft:

$$F_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

Gleichgewicht:

$$F_{el} = F_c \quad \Rightarrow \quad v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}}$$

- aber:
- beliebige Bahnradien (Bindungsenergien) sollten möglich sein
  - beschleunigte Elektronen erzeugen elektromagnetische Strahlung

## 6.4 Die Bindungsenergie eines Elektrons im Atom

- kinetische Energie:  $E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  mit Radius einer stabilen Bahn
- potentielle Energie:  $E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$
- Gesamtenergie:  $E = E_p + E_k = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} < 0$  Bindungsenergie abhängig vom Bahnradius  $r$

Kontinuierlich variable Elektronengesamtenergie  $E$  in Abhängigkeit vom Bahnradius  $r$ . Im Widerspruch zu Beobachtungen von Atomspektren, die diskrete Elektronenergien vermuten lassen!

### Abschätzung des Elektron-Bahnradius aus Ionisationsenergie:

Bindungsenergie eines Elektrons im Wasserstoffatom (H):

$$E_b = -13.6 \text{ eV}$$

bestimmbar aus Ionisationsexperimenten

resultierender Bahnradius:

$$\begin{aligned} r &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 E_b} \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ m} \\ &= 0.5 \text{ \AA} \\ &= 0.05 \text{ nm} \end{aligned}$$

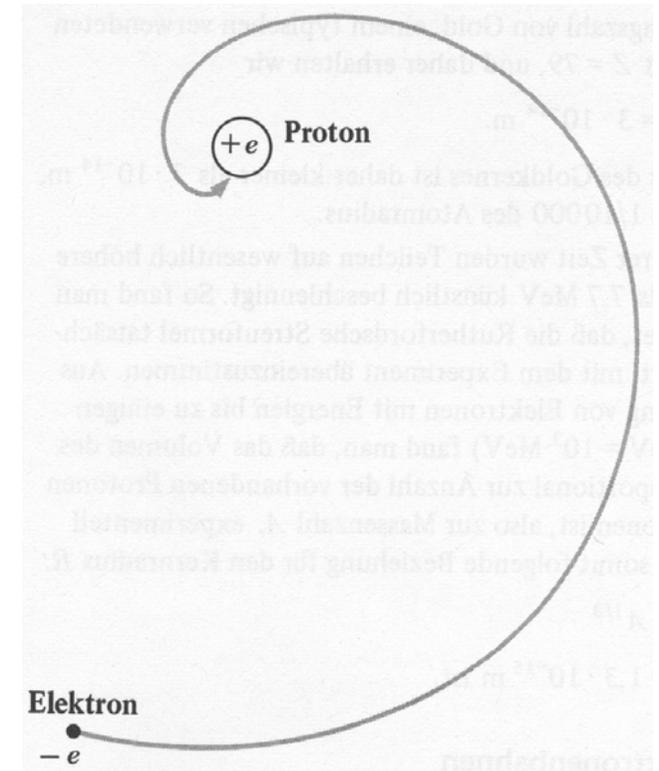
## 6.5 Strahlungsverlust eines Elektrons auf einer Kreisbahn

- Strahlungsleistung  $P$  eines mit der Beschleunigung  $a$  bewegten Elektrons:
- Zentrifugalbeschleunigung  $a$  eines Elektrons auf einer Kreisbahn mit Radius  $r$
- klassisch erwartete Strahlungsleistung eines Elektrons im Wasserstoff-Atom ( $r \sim 0.05 \text{ nm}$ ):
- Vorhersage basierend auf klassischem Elektromagnetismus: Elektron verliert seine kinetische Energie ( $-13,6 \text{ eV}$ ) sehr schnell ( $\sim 10^{-9} \text{ s}$ ) und fällt in den Atomkern.
- Erklärung möglich in der Quantenmechanik: Betrachte Welleneigenschaften des Elektrons (Bohr-Modell, Schrödinger-Gleichung). Quantenmechanik garantiert stabile Elektronbahn um den Atomkern.

$$P = \frac{e^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}$$

$$a = \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r^2}$$

$$P = 2.9 \cdot 10^{10} \text{ eV/s}$$



## 6.6 Das Bohr-Modell (1913)

liefert Erklärung des Spektrums des Wasserstoff-Atoms

- Wellenbild des Elektrons im Atom
- Berechnung der deBroglie Wellenlänge eines Elektrons auf einer klassischen Umlaufbahn um den Atomkern

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{mit} \quad v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r_0}} \quad \text{mit} \quad E_k = E_p$$

$$\text{und} \quad r_0 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 E_i} \quad E_i: \text{ Ionisationsenergie}$$

$$\sim 0.5 \text{ \AA}$$

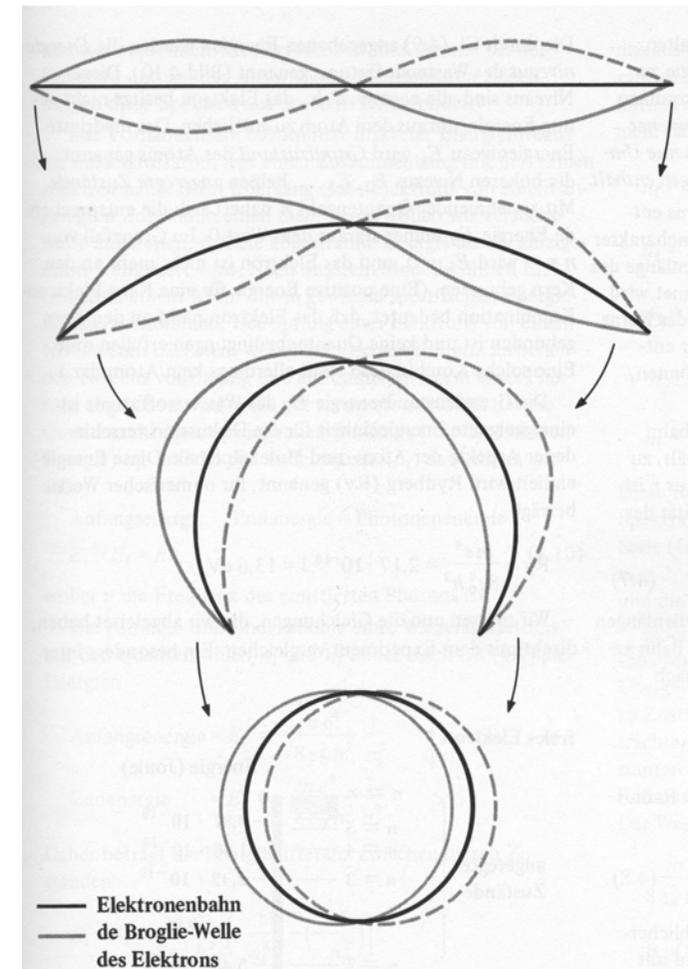
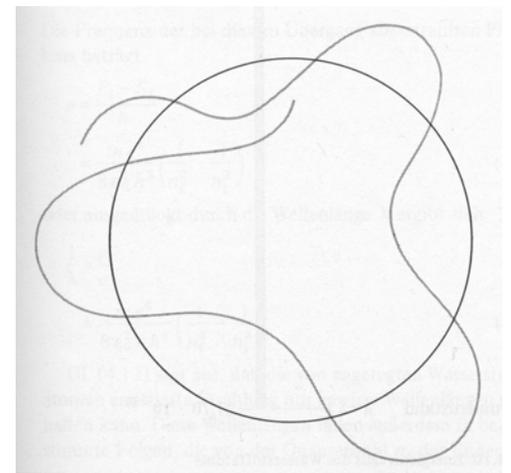
$$\Rightarrow \lambda = 3.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

### Quantisierungsbedingung:

- Länge der Umlaufbahn entspricht der deBroglie Wellenlänge des Elektrons

$$2\pi r_0 = \lambda$$

- Wenn die Länge der Umlaufbahn kein vielfaches der deBroglie Wellenlänge ist, tritt destruktive Interferenz auf. Die Bahn kann nicht existieren.
- Die Bewegung des Elektrons auf einer solchen Bahn erfolgt strahlungslos.



## 6.6.1 Hauptquantenzahl $n$ und $n$ -ter Bohr-Radius $r_n$ :

Alle Bahnradien  $r_n$  welche die Quantisierungsbedingung erfüllen sind möglich.

$$n \lambda = 2\pi r_n \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$n$ : Hauptquantenzahl  
 $r_n$ :  $n^{\text{ter}}$  Bohr-Radius

Berechnung des  $n$ -ten Bohr-Radius

$$\Rightarrow n \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r_n}{m}} = 2\pi r_n$$

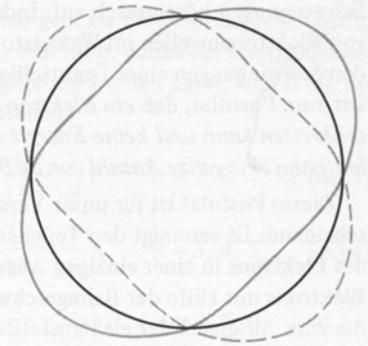
$$\begin{aligned} \Rightarrow r_n &= n^2 \frac{h^2 \epsilon_0}{4\pi m e^2} \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ &= n^2 a_0 \end{aligned}$$

mit

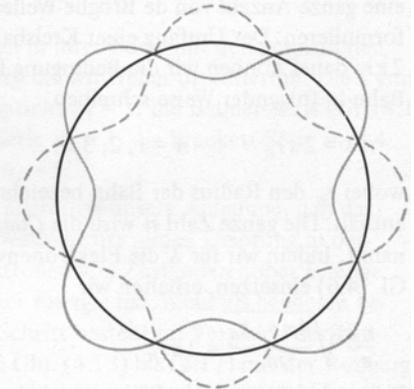
$$a_0 = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

- Quantisierung des **Bahndrehimpuls**  $l$

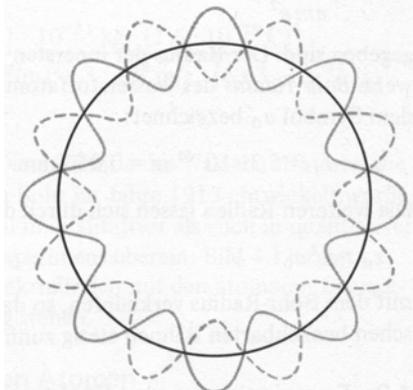
$$l = m v_n r_n = m r_n^2 \omega_n = n \hbar$$



Umfang = 2 Wellenlängen



Umfang = 4 Wellenlängen



Umfang = 8 Wellenlängen

## 6.6.2 Energieniveaus des Wasserstoff-Atoms

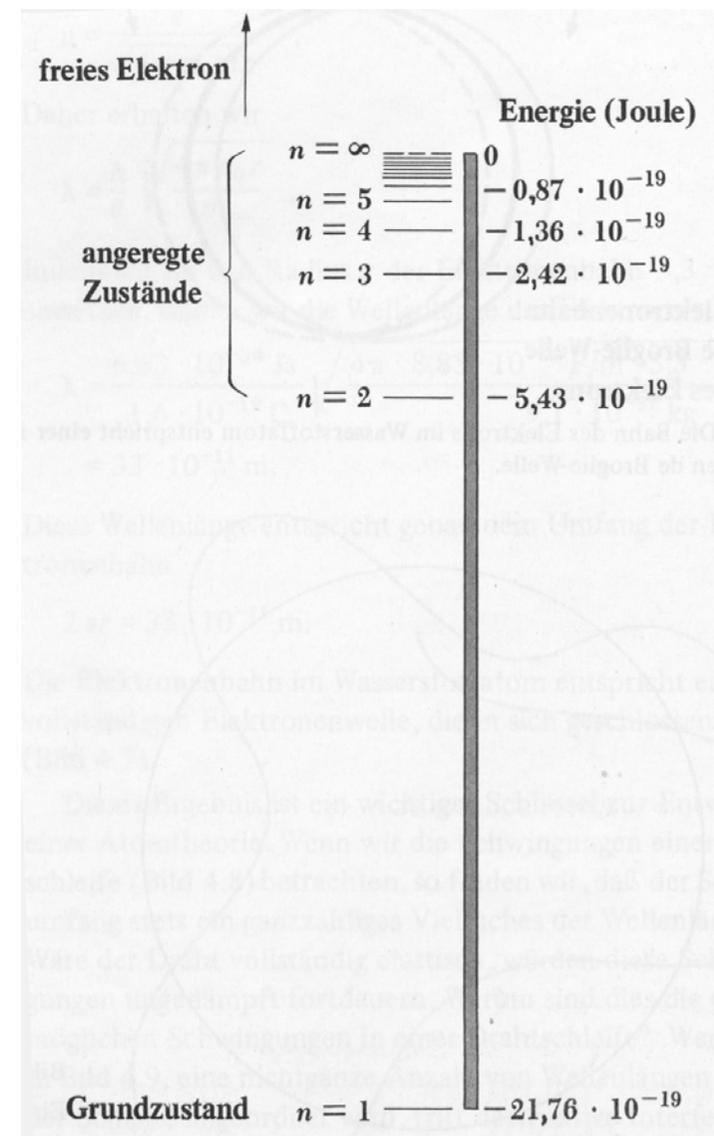
Gesamtenergie des Elektrons im  $n$ -ten Bohr-Radius:

$$E_n = - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = - \frac{m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2}$$
$$= -R_0 \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

mit der Rydberg-Konstanten

$$R_0 = \frac{m e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} = 13.6 \text{ eV}$$

- Die erlaubten Energien  $E_n$  werden die **Energieniveaus** des Wasserstoff-Atoms genannt.
- $E_1$  ist die Energie des **Grundzustands** mit der **Hauptquantenzahl**  $n=1$ .
- $E_{2,3,4,\dots}$  sind die Energien der **angeregten Zustände** zu den zugehörigen Quantenzahlen  $n=2,3,4,\dots$ .



### 6.6.3 Elektronische Übergänge und Spektren des Wasserstoff

Bei Übergängen zwischen elektronischen Zuständen mit der Quantenzahl  $n_i$  und Energie  $E_i$  im Anfangszustand und  $n_f$  mit Energie  $E_f$  im Endzustand wird ein einzelnes Photon der Energie  $h\nu$  erzeugt.

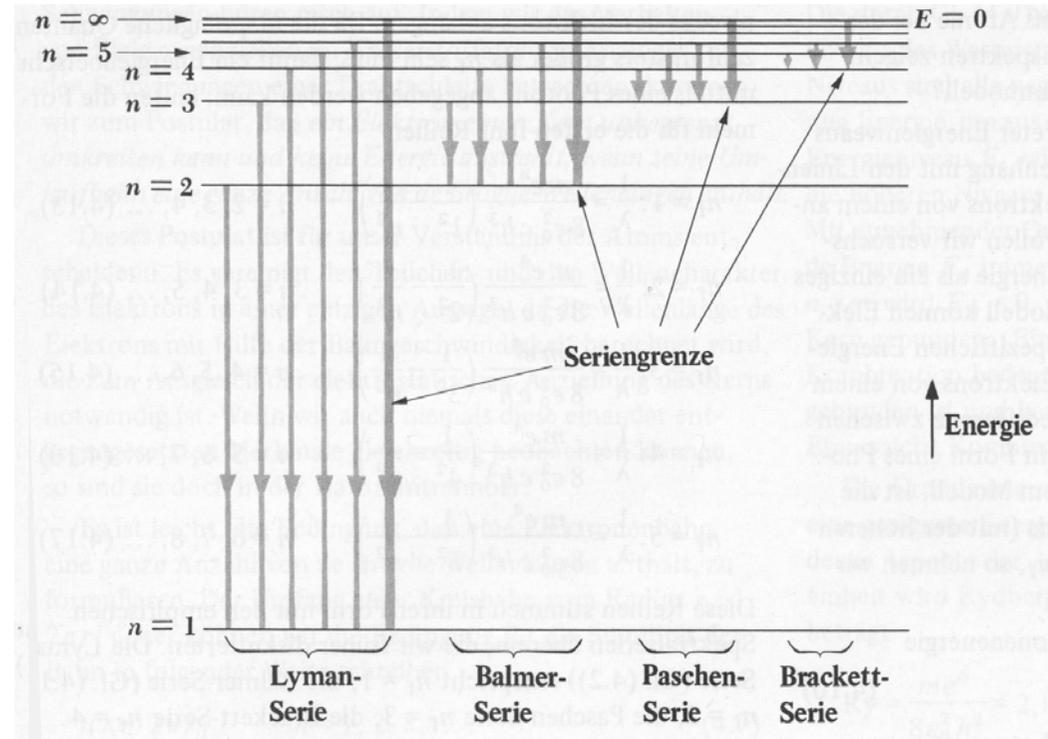
$$h\nu = E_i - E_f$$
$$= \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Dies erklärt die phänomenologische Rydberg-Formel mit Hilfe des Bohr-Modells (1913).

Die Seriengrenzen werden gegeben durch:

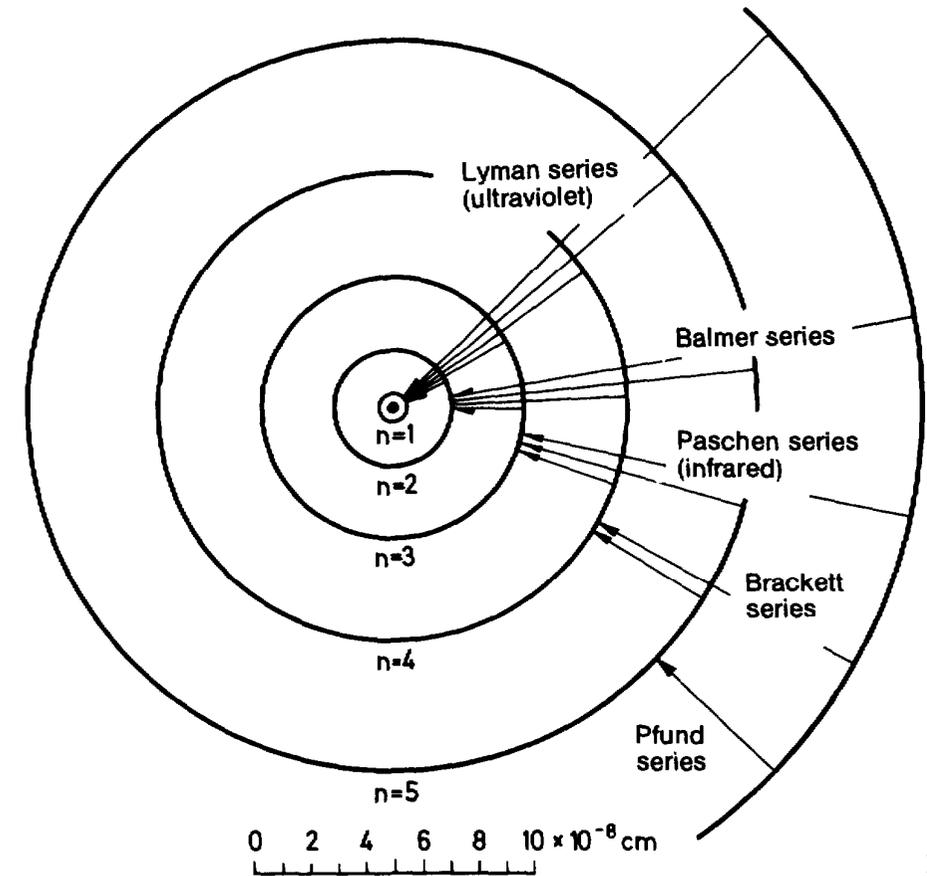
$$n_i \rightarrow \infty$$

also:  $R_\infty \frac{1}{n_f^2}$  ist die höchste beobachtbare Photonfrequenz in der jeweiligen Serie.



## Übergänge zwischen Elektronbahnen mit verschiedenen Radien

- Nach Quantisierungsvorschrift erlaubte Elektronbahnen mit Radius  $r_n$ .
- Elektron-Gesamtenergie gegeben durch kinetische und potentielle Energie des Elektrons auf einer solchen Bahn.
- Erzeugung eines einzelnen Photons pro Übergang zwischen zwei möglichen Bahnen
- Photon-Frequenz ist durch die Rydberg-Formel gegeben und im Bohr-Modell erklärt
- spektrale Serien charakterisiert durch Quantenzahl der Zielbahn
  - Lyman ( $n=1$ )
  - Balmer ( $n=2$ )
  - Paschen ( $n=3$ ) ...



### Fragen:

- Wie gelangt ein Elektron in einen angeregten Zustand?
- Wie lange verweilt es in dem angeregten Zustand?
- Wie gelangt das Elektron zurück in einen Zustand niedrigerer Energie?

## 6.7 Anregung, Zerfall und Lebensdauer eines quantenmechanischen Zustands

### Anregung:

Atome können in Zustände mit höherer Energie angeregt werden durch

- Stöße mit Elektronen oder anderen Atomen (Franck-Hertz Experiment)
- durch Absorption von Photonen (vgl. Absorptionsspektren)

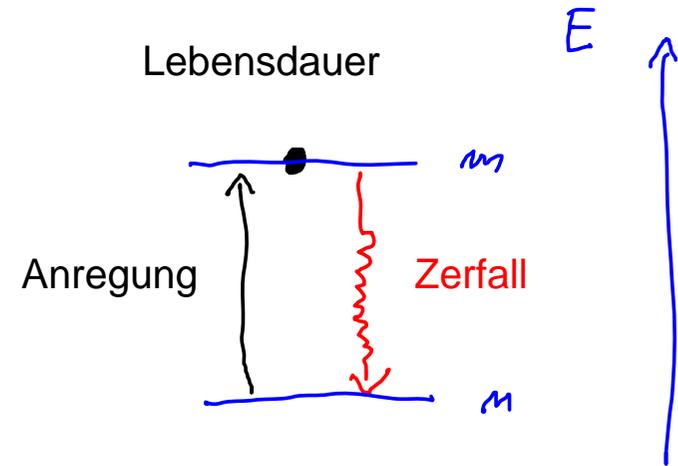
### Zerfall:

Nach einer charakteristischen Zeit im angeregten Zustand, genannt **Lebensdauer** des Zustands, zerfallen Atome zurück in ihren Grundzustand.

Die Lebensdauer ist begrenzt durch

- **spontane Emission** (Kopplung an Vakuum-Fluktuationen, Einstein A Koeffizient, Diskussion folgt später)
- **induzierte Emission** hervorgerufen durch Wechselwirkung mit Photonen
- durch Stöße mit Elektronen oder Atomen

Die beobachtbare Lebensdauer kann stark variieren von  $ps$  ( $10^{-12}$ ) bis zu  $s$ , je nach Art des atomaren Übergangs.



## 6.8 Wasserstoffähnliche Atome

Anwendung des Bohrschen Atommodells auf andere Atome  $X^{(Z-1)+}$  mit einem einzigen Elektron

Coulomb-Kraft:

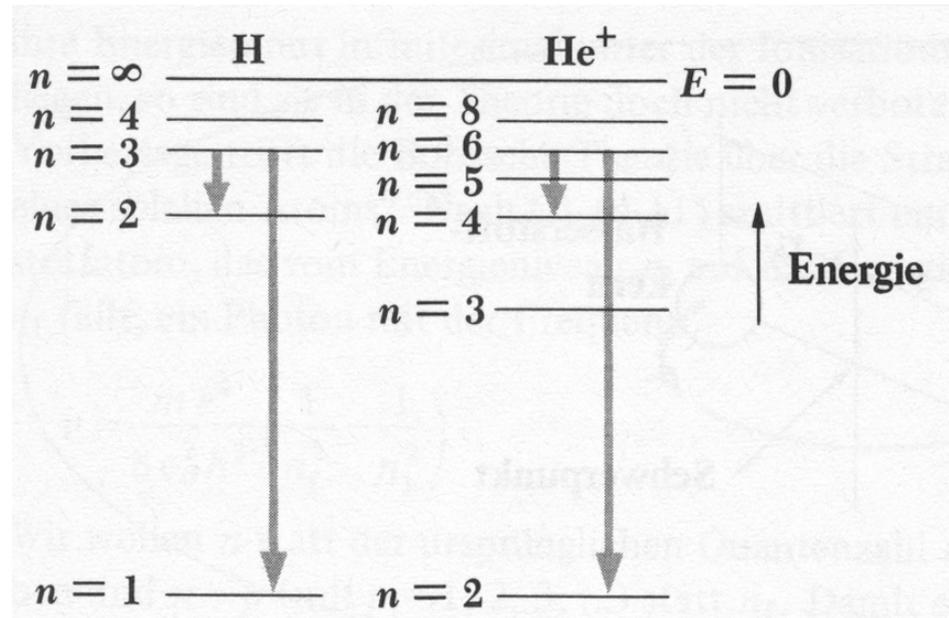
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$$

Elektronische Energieniveaus in zugehörigem Potential eines Atoms mit Ladungszahl  $Z$

$$E_n = - \frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

Ebenfalls:

- Die Mitbewegung des Atomkerns kann eine Rolle spielen (siehe Übung)
  - Renormierung der Elektronmasse
  - Nachweis verschiedener Isotope
- Ähnliche Modelle sind auch anwendbar
  - auf Atome mit einem einzigen Elektron in der äussersten Schale, wie z.B. einfach ionisierte Erdalkalimetalle ( $Mg^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Sr^+$ ,  $Ba^+$ , ...).
  - Rydberg-Atome mit grosser Hauptquantenzahl  $n$  (siehe Vorlesung).
  - Exzitonen in Halbleitern (gebundene Elektron-Loch Paare) haben ebenfalls wasserstoffähnliche Anregungen



## 6.9 Das Korrespondenzprinzip

Die Vorhersagen von quantenmechanischen Modellen stimmen im Grenzfall grosser Quantenzahlen und hoher Energien mit den Vorhersagen von klassischen Modellen überein.

Beispiel: Übergangsfrequenzen des Wasserstoffatoms bei hohen Quantenzahlen

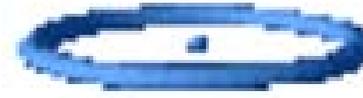
$$\nu = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{R_0}{h} \left( \frac{1}{(n_i - \Delta n)^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$
$$\approx \frac{R_0}{h} \frac{2 \Delta n}{n_i^3}$$

Klassische Berechnung der Übergangsfrequenz  $\nu$  aus der Umlauffrequenz der Elektronenbahn für grosse  $n_i$ .

$$\left. \begin{aligned} v &= \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}} \\ \nu &= \frac{v}{2\pi r} \\ r_n &= \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \nu = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \frac{2}{n^3} = \frac{R_0}{h} \left( \frac{2}{n^3} \right)$$

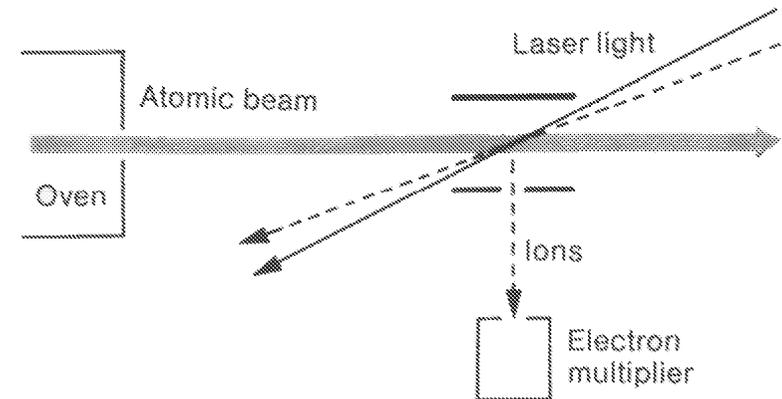
## 6.10 Rydberg-Atome

Atome mit grosser Hauptquantenzahl  $n$



### Eigenschaften:

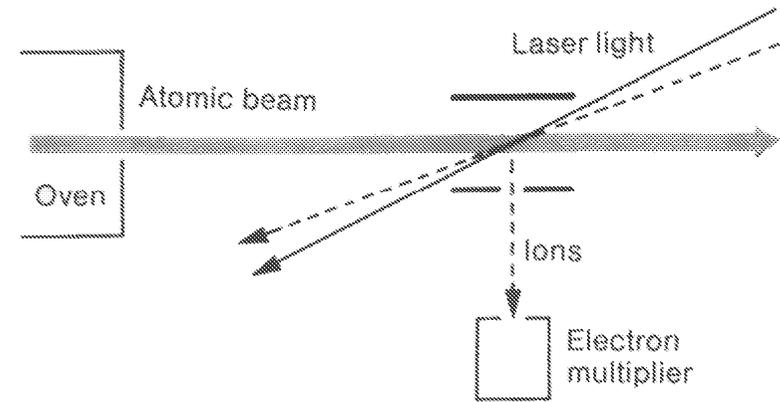
- grosser Bahnradius  $r_n = a_0 n^2$ 
  - Rydberg-Atome verhalten sich wie Wasserstoff-Atome mit grosser Quantenzahl  $n$
  - äusseres Elektron bewegt sich im Feld des durch alle anderen Elektronen abgeschirmten Kerns
- grosse Dipolmomente  $d \sim e r_n$ 
  - starke Wechselwirkung mit Licht (einzelne Photonen, Hohlraum Quantenelektrodynamik)
- leicht ionisierbar
  - einfache Detektion durch  $n$ -selektive Ionisation
- kleine Übergangsfrequenzen ( $\sim GHz$ )
  - proportional zu  $n^{-3}$  (Korrespondenzprinzip)
- lange Lebensdauer, bis zu Sekunden
  - interessant für Quantenmechanik-Experimente



Viele Eigenschaften der Rydberg-Atome hängen besonders stark von der Hauptquantenzahl  $n$  ab

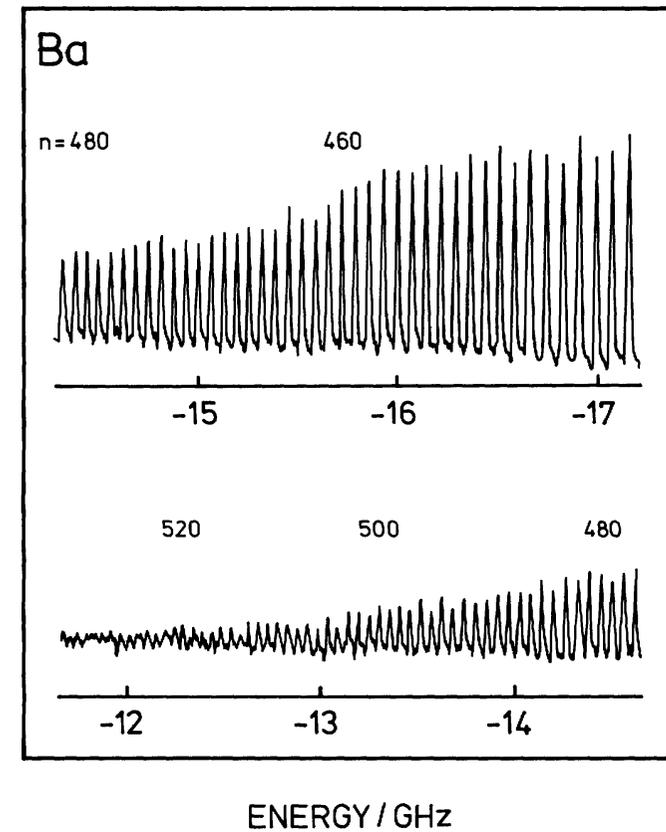
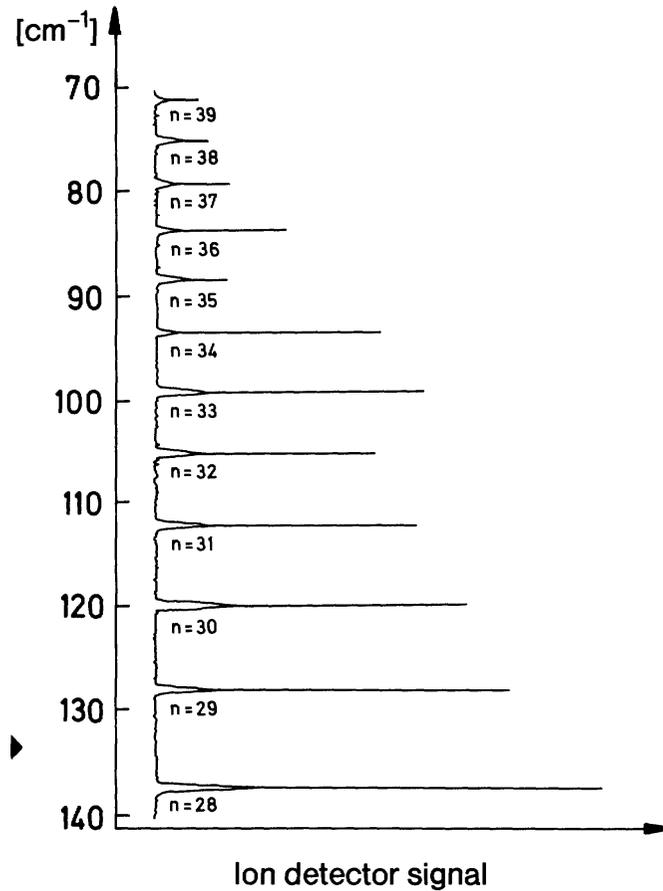
# Erzeugung von Rydberg-Atomen

- Anregung durch mehrere Laser
- Detektion durch Feldionisation und Sekundärelektronen-Vervielfacher

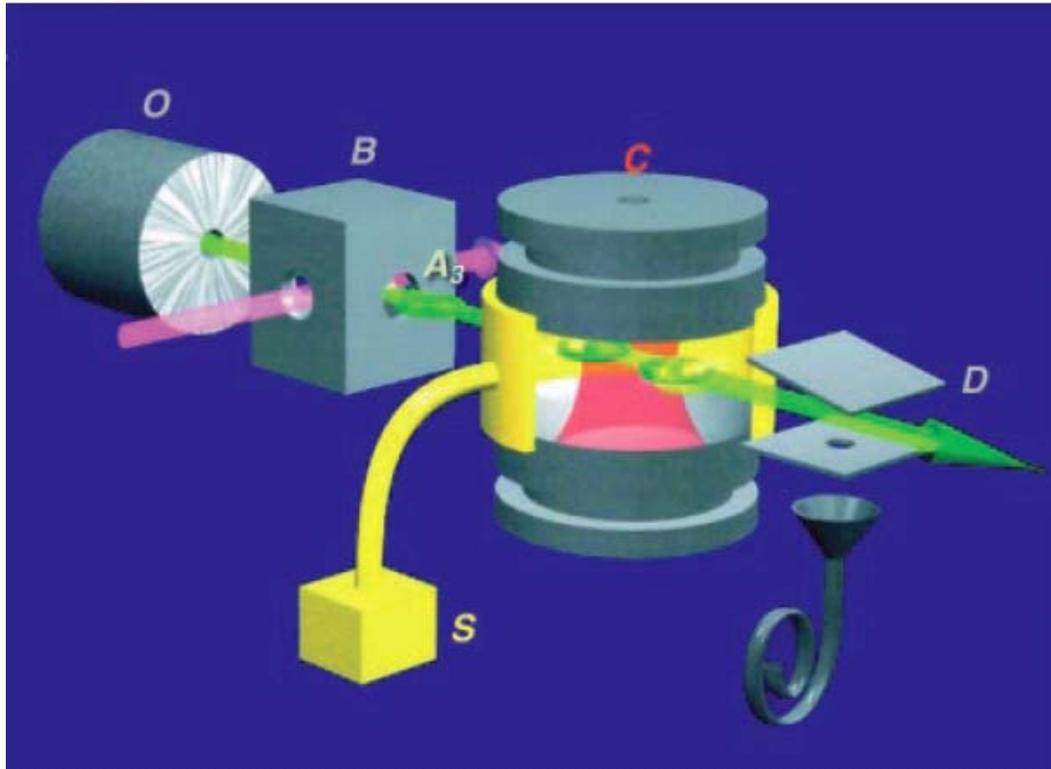


... und bis zu  $n \sim 500$

Mit  $n \sim 40 \dots$



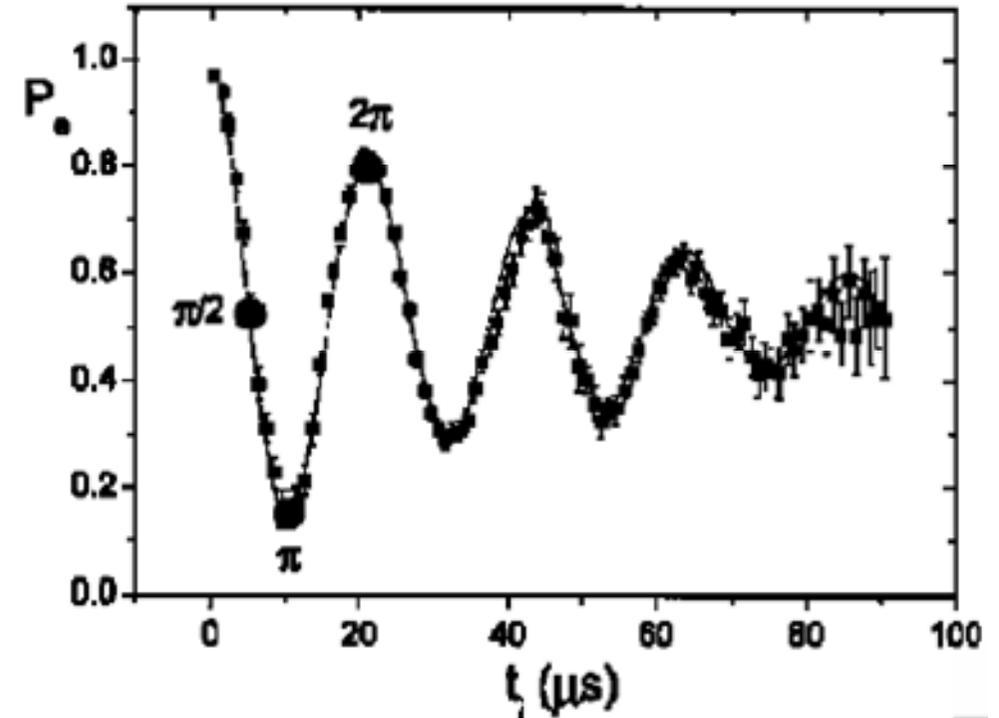
# Hohlraum Quantenelektrodynamik (QED) mit Rydberg-Atomen



## Aufbau:

- Ofen (O) zur Erzeugung von freien Atomen
- Wechselwirkung mit Lasern (B) erzeugt Rydberg-Zustände
- Hohlraumresonator (C) aus zwei Spiegeln zum speichern von einzelnen Photonen
- Ionisationsdetektor (D)

Thema für Vortrag: Cavity QED  
(J. M. Raimond, M. Brune, and S. Haroche, ENS, Paris)



## Beobachtung:

- periodische Emission und Reabsorption eines einzelnen Photons durch ein einziges Rydberg-Atom.
- Quantenmechanik mit einzelnen Photonen und einzelnen Atomen.

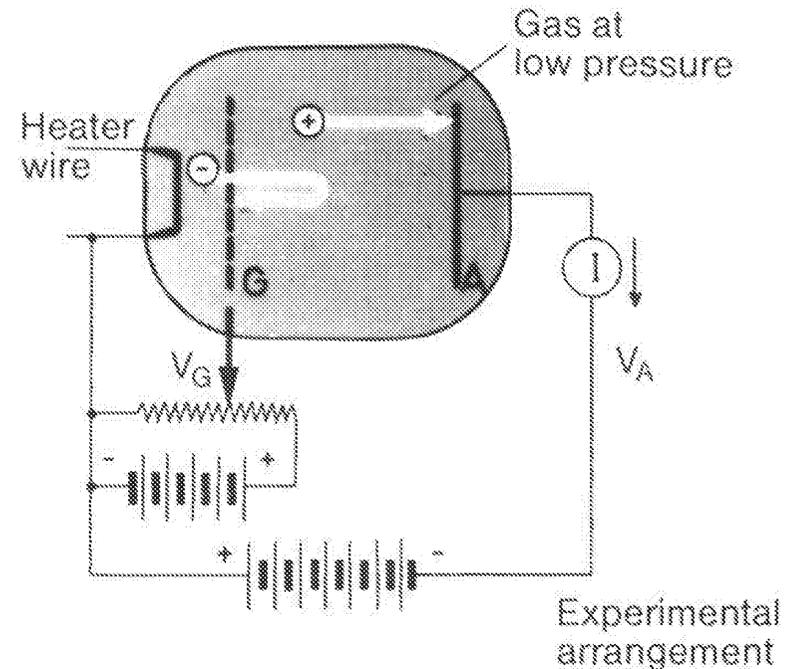
## 6.11 Stossionisation

Messung der Bindungsenergie von Elektronen im Atom ohne spektroskopische Methoden zu verwenden.

Ionisation von Atomen durch Stoss mit Elektronen.

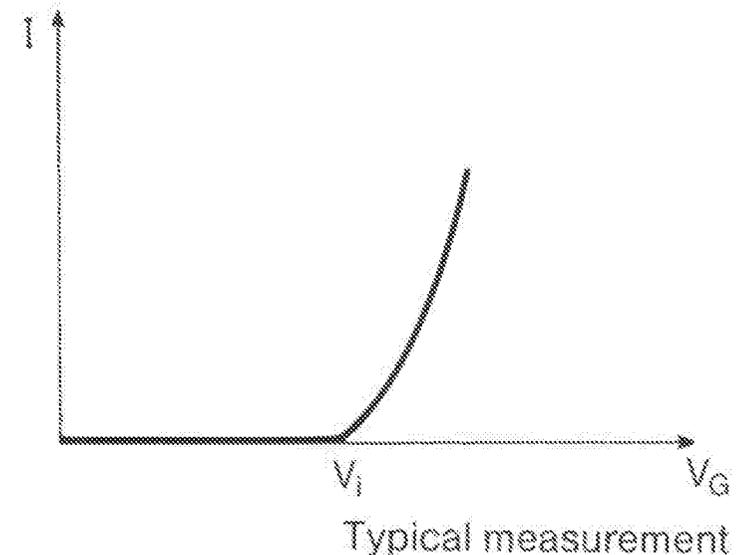
Aufbau:

- thermische Emission von Elektronen am Draht
- Beschleunigung durch positive Spannung  $V_G > 0$  zum Gitter (G)
- Ionisation von Atomen durch Elektron-Stoss
- Bremsspannung  $V_A < 0$  an Elektrode
- Auffang der Elektronen am Gitter
- Auffang der Ionen an der Anode (A) und Messung des Ionenstroms



Experimentelle Beobachtung:

- kein Strom  $I$  unterhalb bestimmter Grenzspannung  $V_i$
- Elektronen müssen Mindestenergie  $eV_i$  besitzen um Atome zu ionisieren
- Messung der Ionisationsenergie



## 6.12 Das Franck-Hertz Experiment

Experiment zur Demonstration der quantisierten Absorption von Energie in Stößen zwischen Elektronen und Atomen.

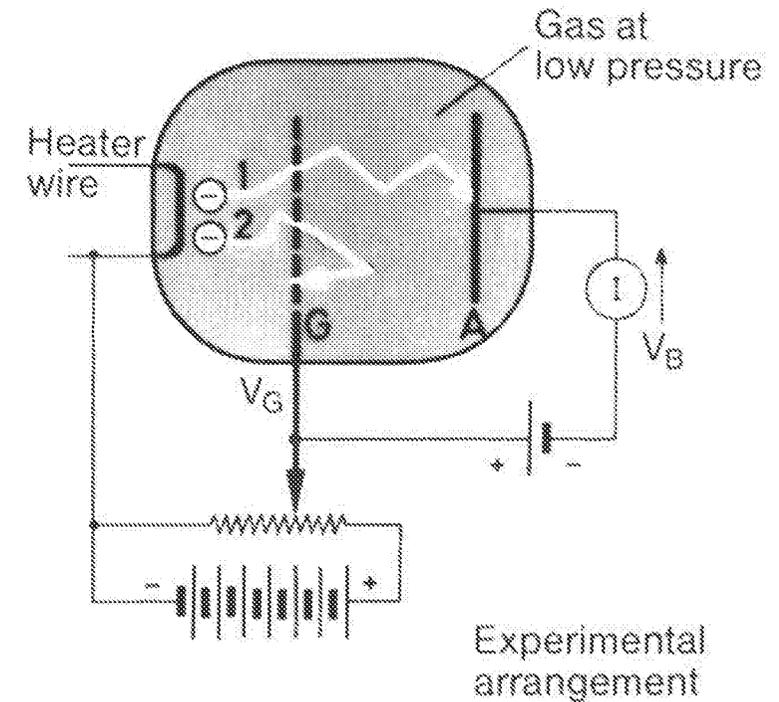
Von Spektroskopie unabhängiger Nachweis, dass Atome in Stößen mit Elektronen diskrete Energiewerte absorbieren, die kleiner als die Ionisationsenergie sind.

Aufbau:

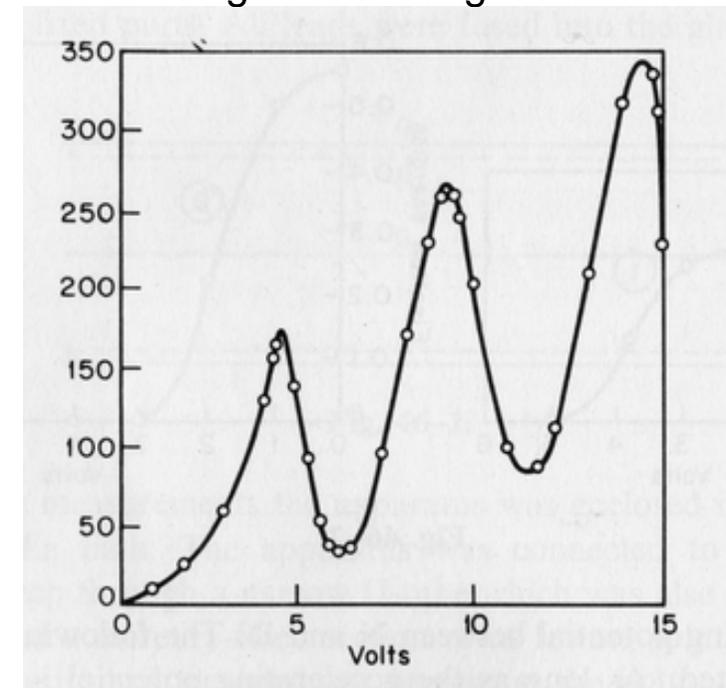
- Beschleunigungsspannung  $V_G$
- kleine Bremsspannung  $V_B$
- Messung des Elektronstroms  $I$

Beobachtung:

- Der Anodenstrom variiert periodisch mit der angelegten Gitterspannung.
- Die absorbierte Energie (Spannungsperiode  $\times$  Elektronladung) ist charakteristisch für die verwendete Atomsorte und lässt sich mit Hilfe der Quantenmechanik erklären.

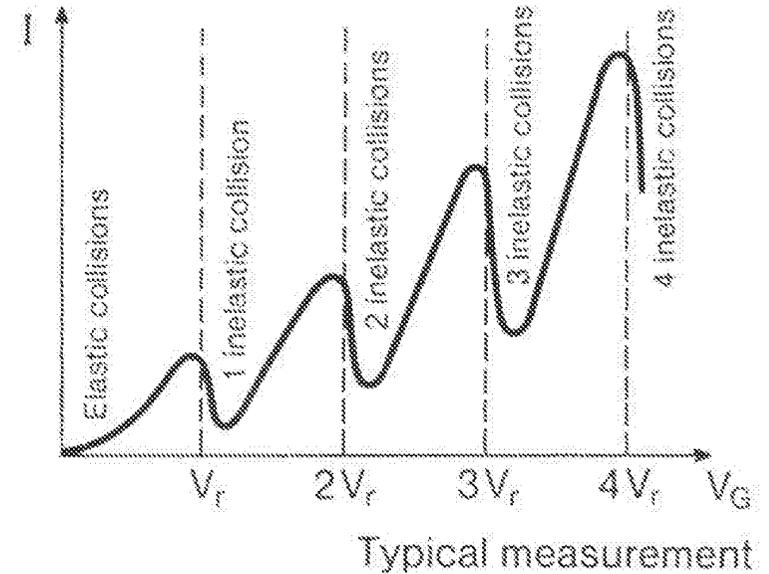


Resultat der Originalmessung:

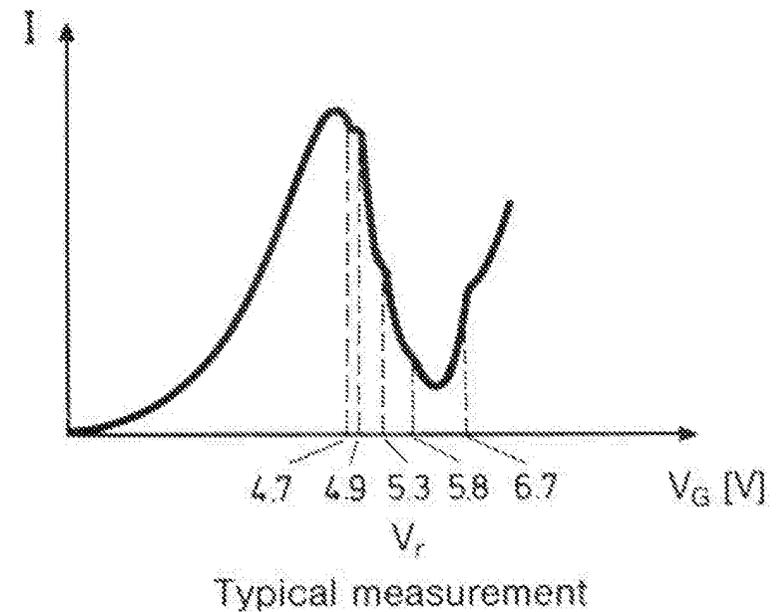


## Detaillierte Beobachtungen:

- elastische Stöße unterhalb einer Grenzenergie  $eV_r$
- inelastische Stöße oberhalb einer Grenzenergie  $eV_r$
- mehrfache inelastische Stöße bei steigender Beschleunigungsspannung möglich



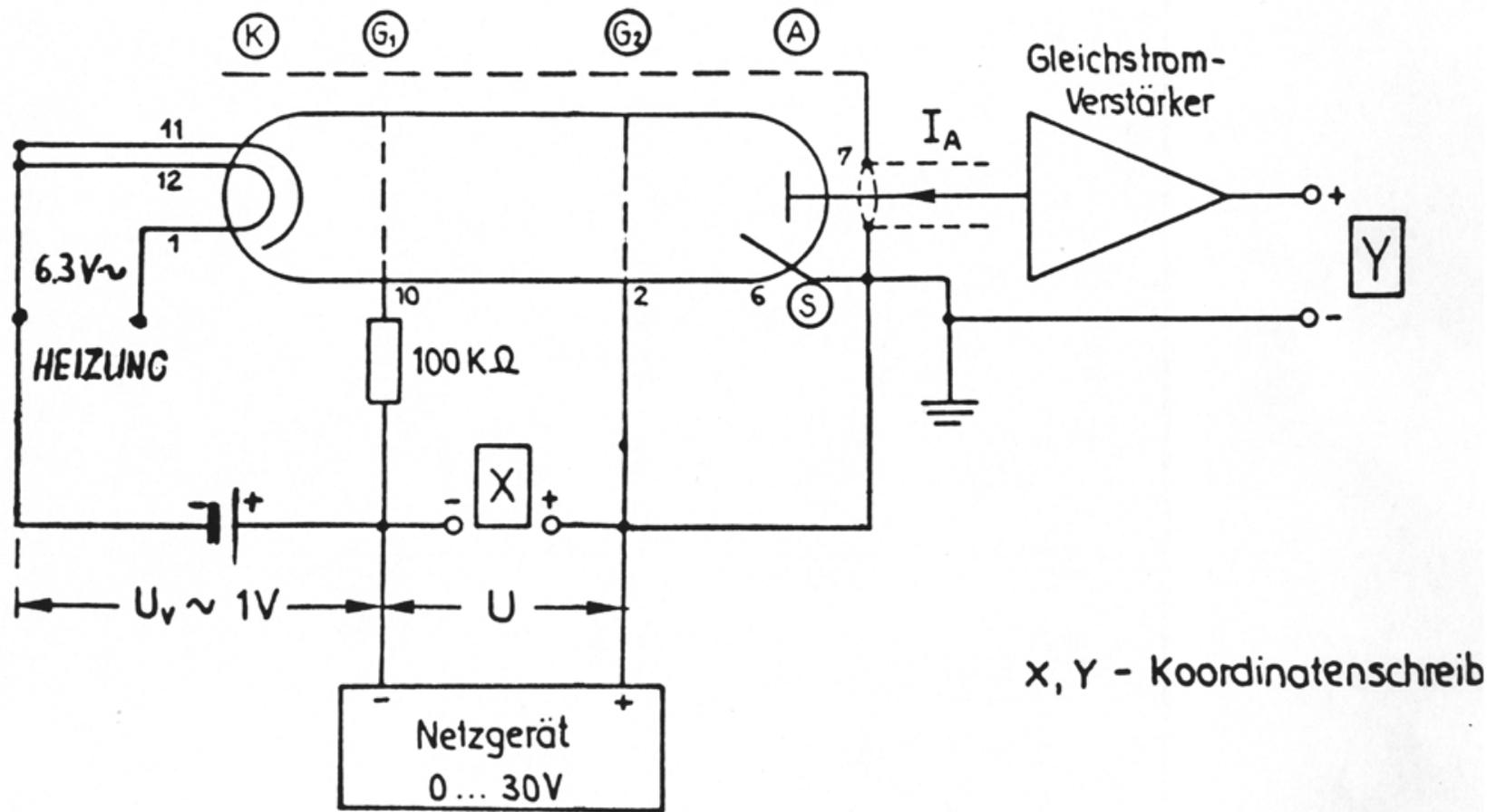
- genaue Messungen zeigen Struktur in den gemessenen Kurven, die mit verschiedenen Energieniveaus im Atom zusammenhängt



# Vorlesungsexperiment mit Neon

Aufbau:

Vakuumröhre gefüllt mit Neon (Ne)

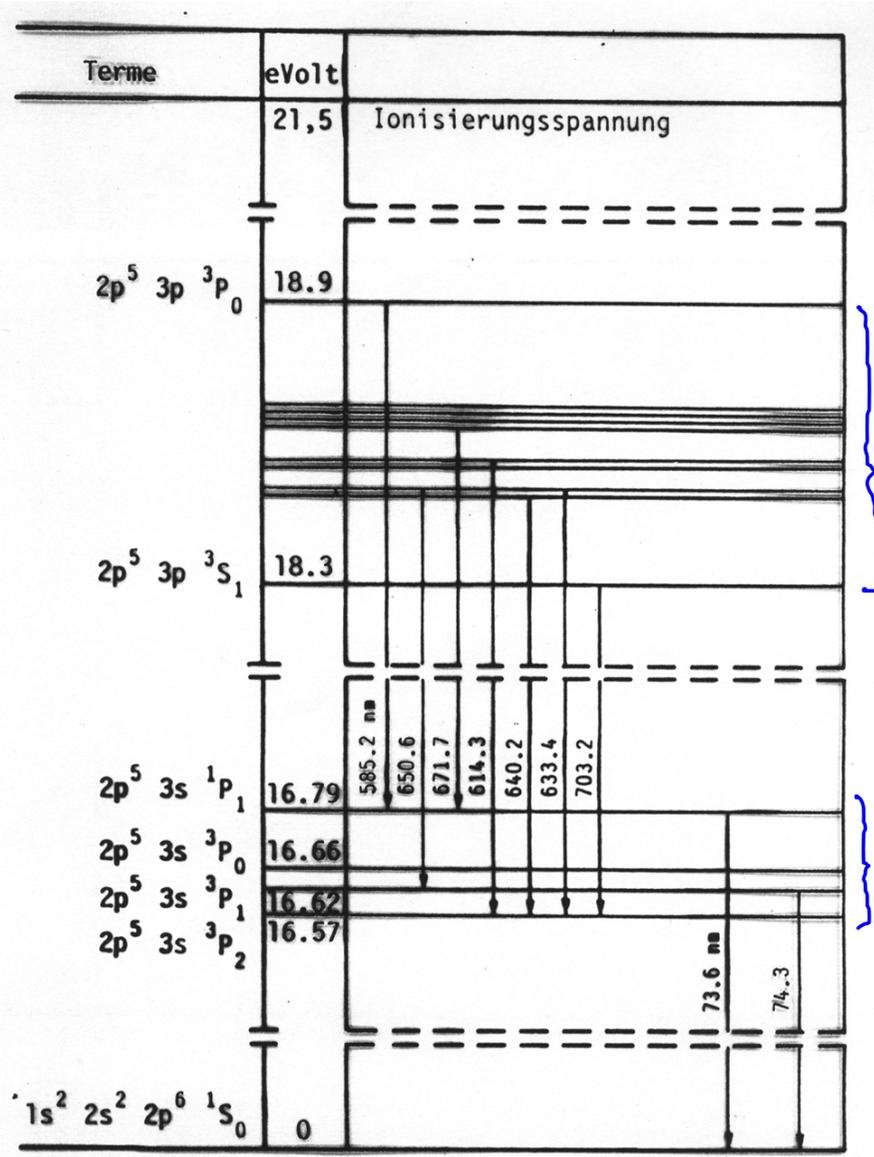


# Das Spektrum von Neon

E ↑

Anregung durch  
Stöße mit  
Elektronen

↑



Energieniveaudiagramm von Neon (Ne)

höhere angeregte Zustände

Übergänge im  
sichtbaren  
Frequenzbereich

angeregte Zustände

Grundzustand

## Kommentar von James Franck über sein Experiment

"It might interest you to know that when we made the experiments that we did not know Bohr's theory. We had neither read nor heard about it. We had not read it because we were negligent to read the literature well enough -- and you know how that happens. On the other hand, one would think that other people would have told us about it. For instance, we had a colloquium at that time in Berlin at which all the important papers were discussed. Nobody discussed Bohr's theory. Why not? The reason is that fifty years ago, one was so convinced that nobody would, with the state of knowledge we had at that time, understand spectral line emission, so that if somebody published a paper about it, one assumed, "Probably it is not right." So we did not know it. But we made that experiment (and got the result that confirmed Bohr's theory) because we hoped that if we found out where the borderline between elastic and inelastic impact lies ... only one line might appear. But we did not know whether that would be so, and we did not know whether at all an emission of an atom is of such a type that one line alone can be emitted and all the energy can be used for that purpose. The experiment gave it to us, and we were surprised about it. But we were not surprised after we read Bohr's paper later, after our publication."

-- *Excerpt from one of three recordings of J. Franck, made in connection with a film on the Franck-Hertz experiment at Educational Services, Inc., Watertown, Massachusetts, in January, 1961. As transcribed in "On the recent past of physics", by Gerald Holton, American Journal of Physics, vol. 29, p. 805 (1961).*

### Nobelpreis in Physik (1925)



James Franck  
Gustav Hertz

"for their discovery of the laws governing the impact of an electron upon an atom"