
Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut
Bayerische Akademie der Wissenschaften
und
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8
D-85748 Garching
Rudolf.Gross@wmi.badw.de

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	xiii
I Physik der Atome und Moleküle	1
1 Einführung in die Quantenphysik	3
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes	4
1.1.2 Dualismus der Materie	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen	10
1.2.1 Wellenpakete	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation	13
1.2.3 Messprozess und Observable	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen	22
1.3.2 Operatoren	29
1.3.3 Erwartungswerte	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen	34
1.3.5 Zulässige Operatoren	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation	38
1.3.8 Anwendungen	40
1.4 Ununterscheidbarkeit	41
1.5 Fermionen und Bosonen	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik	52
2	Aufbau der Atome	57
2.1	Historisches	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen	63
2.3.1	Größe von Atomen	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse	65
2.4	Die Struktur von Atomen	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten	71
3	Das Einelektronenatom	81
3.1	Experimentelle Grundlagen	82
3.1.1	Spektralanalyse	82
3.1.2	Anregung von Atomen	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit	98
3.3.4	Der Drehimpuls	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit	113
3.3.6	Quantenzahlen	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten	122
3.4	Der Elektronenspin	125
3.4.1	Experimentelle Fakten	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins	127

4	Das Wasserstoffatom	135
4.1	Experimentelle Befunde	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom	145
4.4	Die Lamb-Shift	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt	172
4.8	Der Stark-Effekt	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms	176
4.10	Vertiefungsthemen	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip	180
5	Wasserstoffähnliche Systeme	185
5.1	He^+ , Li^{++} und Be^{+++}	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope	187
5.3	Rydbergatome	188
5.4	Exotische Atome	191
5.4.1	Myonische Atome	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff	193
5.4.3	Positronium	194
5.5	Quarkonium	196
5.6	Exzitonen	196

6	Übergänge zwischen Energieniveaus	199
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung	211
6.3.3	Stoßverbreiterung	213
6.4	Übergangsmatrixelemente	217
6.4.1	Parität	219
6.4.2	Auswahlregeln	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen	234
7	Mehrelektronenatome	237
7.1	Das Heliumatom	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls	252
7.3.1	Die L-S - oder Russel-Saunders-Kopplung	252
7.3.2	Die j-j -Kopplung	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms	273
7.7.2	Alkalimetalle	275
7.7.3	Erdalkalimetalle	278
8	Angeregte Atomzustände	281
8.1	Einfachanregungen	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation	286
8.2.2	Innerschalenanregungen	287
8.3	Röntgenstrahlung	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung	308
9	Moleküle	313
9.1	Das Einelektronen-Molekül — H_2^+ -Molekülion	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — H_2 -Molekül	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen	332
9.2.4	Die Molekülbindung	334
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	336
9.4	Die Kernbewegung	340
9.4.1	Der starre Rotator	340
9.4.2	Molekülschwingungen	343
II	Wärme-statistik	349
10	Grundlagen der Wärmelehre	351
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht	352
10.1.1	Systeme	352
10.1.2	Phasen	352
10.1.3	Gleichgewicht	353
10.2	Zustandsgrößen	355
10.2.1	Definitionen	355
10.2.2	Die Temperatur	357
10.2.3	Der Druck	357
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl	358
10.2.5	Die Entropie	359
10.3	Die thermodynamischen Potenziale	360
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie	360
10.3.2	Innere Energie als Potenzial	360
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial	361
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial	361
10.3.5	Die Enthalpie	362
10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial	363
10.3.7	Die Maxwell-Relationen	364
10.3.8	Thermodynamische Stabilität	365
10.4	Die kinetische Gastheorie	367
10.4.1	Druck und Temperatur	367
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung	368
10.4.3	Freiheitsgrade	369
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz	370

10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze	371
10.5.1	Energieformen	371
10.5.2	Energieumwandlung	373
10.5.3	Die Wärmekapazität	374
10.5.4	Zustandsänderungen	375
11	Statistische Beschreibung	377
11.1	Grundbegriffe der Statistik	379
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten	379
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung	380
11.2	Phasenraum und Verteilungen	382
11.2.1	Mikro- und Makrozustände	382
11.2.2	Der Phasenraum	382
11.2.3	Verteilungen	383
11.3	Das Spin-1/2 System	386
11.3.1	Die Magnetisierung	387
11.3.2	Entartung der Zustände	388
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung	390
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N	392
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems	393
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik	394
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel	396
11.5	Systeme in thermischem Kontakt	399
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial	406
11.6.1	Entropie	406
11.6.2	Statistische Definition der Temperatur	408
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potenzials	408
11.6.4	Der 3. Hauptsatz	409
11.6.5	Der 2. Hauptsatz	409
11.6.6	Wärmefluss	410
11.6.7	Teilchenfluss	411
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen	412
11.7	Der Zeitpfeil	415
11.8	Magnetische Kühlung	416

12 Verteilungsfunktionen	423
12.1 Repräsentative Ensemble	424
12.1.1 Abgeschlossenes System	424
12.1.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir	424
12.1.3 System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir	425
12.2 Gibbs- und Boltzmann-Faktoren	426
12.2.1 Der Gibbs-Faktor	428
12.2.2 Der Boltzmann-Faktor	428
12.3 Zustandssummen und Mittelwerte	431
12.3.1 Große Zustandssumme	431
12.3.2 Mittelwerte	431
12.3.3 Zustandssumme	433
12.3.4 Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften	436
12.4 Anwendungen der Verteilungsfunktionen	438
12.4.1 Das ideale einatomige Gas	438
12.4.2 Gültigkeit der klassischen Näherung	441
12.4.3 Der Gleichverteilungssatz	442
12.5 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	446
12.5.1 Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages	448
12.5.2 Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente	451
12.5.3 Die barometrische Höhenformel	453
12.5.4 Thermalisierung	454
13 Quantenstatistik	461
13.1 Identische Teilchen	462
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik	462
13.1.2 Quantenmechanischer Fall	462
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen	465
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung	465
13.2.2 Photonen-Statistik	468
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik	469
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik	472
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall	473
13.3 Die Zustandsdichte	477

13.3.1	Das freie Elektronengas	480
13.3.2	Das Photonengas	484
13.4	Vertiefungsthema:	
	Die Bose-Einstein Kondensation	487
13.4.1	Historische Entwicklung	487
13.4.2	Temperatur der Bose-Einstein Kondensation	488
13.4.3	Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats	494
13.4.4	Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation	498
13.4.5	Atomlaser und Kohärenz	500
III	Anhang	505
A	Rutherfordsche Streuformel	507
B	Krummlinige Koordinaten	512
C	\hat{L}_i, \hat{L}^2 in Kugelkoordinaten	518
D	Vertauschungsrelationen \hat{L}_i, \hat{L}^2	520
E	Heliumatom	522
F	Literatur	525
G	SI-Einheiten	527
G.1	Geschichte des SI Systems	527
G.2	Die SI Basiseinheiten	529
G.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten	530
G.4	Vorsätze	532
G.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren	533
H	Physikalische Konstanten	537

Vorwort

Das vorliegende Skript richtet sich an Studierende des 4. Semesters des Experimentalphysikkurses Physik I bis IV an der Technischen Universität München. Mit dem behandelten Stoff wird der Zyklus der Grundvorlesungen zur Experimentalphysik abgeschlossen. Der Zyklus beginnt mit der Behandlung der klassischen Physik (klassische Mechanik: Physik I; klassische Elektrodynamik: Physik II). Im Rahmen der Physik I wird dabei auch eine phänomenologische Behandlung der Wärmelehre gegeben. Im Rahmen der Physik III wird dann bei der Diskussion der Optik eine Einführung in die Quantenphysik gegeben. Diese Einführung in die Welt der Quantenphänomene ist eine wesentliche Voraussetzung für das Verständnis des Stoffes von Physik IV. Die im Rahmen der Physik IV diskutierte Atom- und Molekülphysik kann nämlich nicht mit den in Physik I und II behandelten Gesetzen der klassischen Physik beschrieben werden, sondern bedarf einer quantenmechanischen Behandlung. Allerdings ist die strenge quantenmechanische Behandlung der Atom- und Molekülphysik sicherlich der entsprechenden Theorievorlesung vorbehalten. Wir werden deshalb an einigen Stellen gezwungen sein, semi-quantitative Modelle zu benutzen, um einige Sachverhalte anschaulich zu erklären. Dies mag einerseits unbefriedigend erscheinen, da Physikstudenten an rigorose, logisch aufgebaute Erklärungen gewohnt sind. Andererseits ist der Nutzen der verwendeten anschaulichen Modellvorstellungen nicht zu unterschätzen. Die physikalische Intuition vieler großer Physiker basierte letztendlich auf solchen semi-quantitativen Modellen. Die historische Entwicklung in der Physik verlief in vielen Fällen zunächst über die Entwicklung von anschaulichen Verfahrensregeln, die dann erst später theoretisch exakt begründet wurden. Zusätzlich zur Atom- und Molekülphysik wird im Rahmen von Physik IV auch eine Behandlung der Grundzüge der Kernphysik und der statistischen Wärmephysik gegeben, wobei bei letzterer die Quantenstatistik stark betont werden soll. Dieser Teil baut auf der phänomenologischen Behandlung der Wärmelehre in Physik I auf.

Der erste Teil des Grundkurses Physik IV befasst sich mit der Atom- und Molekülphysik. Die Physik von Atomen und Molekülen ist ein zentrales Element der modernen Naturwissenschaften. Sie ist Ausgangspunkt der Chemie und unerlässlich für das Verständnis der Lebenswissenschaften ("Life Sciences"). Ebenso sind die moderne Materialforschung, Mikroelektronik, Nanotechnologie, Biotechnologie, Lebensmittelforschung, Pharmazie und Medizin, um nur einige wenige Beispiele zu nennen, ohne ein grundlegendes Verständnis der Atome und Moleküle undenkbar. Die Beschäftigung mit der Physik der Atome und Moleküle ist deshalb von fundamentaler Bedeutung. Desweiteren liefert die Atom- und Molekülphysik methodisch einen ausgezeichneten Zugang zur quantenmechanischen Denkweise. Wir haben uns bereits im Rahmen der Physik III bei der Einführung in die Quantenphysik die wesentlichen konzeptionellen Grundlagen für das Verständnis der Atome und Moleküle erarbeitet. Es geht uns nun darum, diese Grundlagen weiter zu vertiefen und konkret zur Beschreibung der Eigenschaften von Atomen und Molekülen anzuwenden. Es sei bereits hier darauf hingewiesen, dass die Atomphysik ein so umfangreiches und aktuelles Forschungsgebiet ist, das im Rahmen des 4. Teils des Grundkurses zur Experimentalphysik bei weitem nicht umfassend behandelt werden kann. Wir werden uns deshalb darauf beschränken, einen Einstieg in dieses große Gebiet zu vermitteln. Dabei wird der Diskussion des Wasserstoffatoms eine zentrale Rolle zukommen. Das Wasserstoffatom kann als eines der wichtigsten Modellsysteme der Physik betrachtet werden. Dem Wasserstoffatom kommt allein deshalb eine große Bedeutung zu, da et-

wa 92% aller Kerne im Universum in Form von Wasserstoff vorliegen. Das Wasserstoffatom ist heute bis in die kleinsten Details hinein einer analytischen Beschreibung zugänglich, was es erlaubt, hochentwickelte theoretische Modelle experimentell zu überprüfen. Wir wollen in Anbetracht der Breite des Gebiets nur einen Einblick in die wesentlichen Konzepte gewähren. Dazu gehört das Verständnis von Eigenfunktionen und deren Erwartungswerten sowie das Studium symmetriebrechender Störungen in Form von magnetischen Feldern.

Bei den Mehrelektronenatomen sind wir mit Systemen konfrontiert, die einer exakten Behandlung nicht mehr zugänglich sind. Die Reduktion des Problems auf Einelektronenorbitale mit Hilfe der Zentralfeldnäherung steht als Konzept im Mittelpunkt unserer Diskussion. Dieser Zugang führt uns unter anderem auf das Periodensystem der Elemente. Die chemische Bindung von Atomen zu Molekülen wird hauptsächlich am Beispiel des H_2^+ -Ions diskutiert. Unser Ziel ist hierbei auch, ein grundlegendes Verständnis für den quantenmechanischen Bindungsmechanismus zu entwickeln. Dies ist schon am einfachsten aller Moleküle möglich. Neben der Bindung werden auch die Schwingungs- und Rotationsanregungen kurz gestreift.

Der zweite Teil von Physik IV befasst sich mit der statistischen Beschreibung von physikalischen Systemen, insbesondere quantenmechanischen Systemen. Dabei wollen wir uns die Konzepte erarbeiten, die es uns erlauben, die Wahrscheinlichkeit anzugeben, mit der bei einer Temperatur T die verschiedenen Zustände im Atom, Molekül und Schwingungsfeld besetzt sind. Dieser Teil betont stark die Quantenstatistik und erweitert die im Rahmen von Physik I gegebene phänomenologische Beschreibung der Wärmelehre und die Kenntnisse, die wir bereits bei der Diskussion der Strahlungsgesetze im Rahmen von Physik III erworben haben.

Im letzten Teil von Physik IV wollen wir kurz einige Grundzüge der Kernphysik vorstellen. Dies geschieht einerseits deshalb, weil in den Spezialvorlesungen zur Kernphysik diese Grundzüge meist als bekannt vorausgesetzt werden. Andererseits gibt es mehrere Studienrichtungen, bei denen keine höhersemestrigen Vorlesungen zur Kernphysik vorgesehen sind. In diesem Fall sollten durch die hier gegebene Einführung wenigstens die Grundlagen zum Aufbau der Kerne und einiger wichtiger experimenteller Methoden vermittelt werden.

Dieses Skript ist zum Gebrauch neben der Vorlesung gedacht. Es enthält mehr Stoff, als man in einer vierstündigen Vorlesung behandeln kann. Es sind für die interessierten Studenten einige Fragestellungen detaillierter behandelt, als dies in einer einführenden Vorlesung möglich ist. Die zentralen Gebiete sind allerdings so ausgewählt, dass weiterführende Vorlesungen im Hauptstudium darauf aufbauen können. Natürlich ist die Stoffauswahl immer teilweise durch die individuelle Wichtung des Authors bestimmt. Der Author hofft, dass die hier getroffene Auswahl einen guten Überblick über die Physik der Atome, Moleküle und Kerne sowie der Wärmestatistik gibt.

Das Skript entstand aus einer Vorlesung an der Technischen Universität München im Sommersemester 2002 und 2003. Das Vorlesungsskript wurde im Laufe der Vorlesung des Sommersemesters 2002 begonnen und in Sommersemester 2003 vervollständigt. Es enthält deshalb in seiner jetzigen Version 1.0 ohne Zweifel noch mehrere Fehler. Der Autor ist für Hinweise auf solche Fehler dankbar (e-mail: Rudolf.Gross@wmi.badw.de).

Garching, März 2003

Rudolf Gross