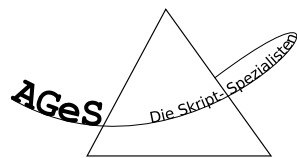


ATOM- UND MOLEKÜLPHYSIK

nach den Vorlesungen von Prof. Dr. Lukas M. Eng
(Sommersemester 2008)

Herausgegeben von



Jeffrey Kelling
Felix Lemke
Stefan Majewsky

Stand: 23. Oktober 2008

Inhaltsverzeichnis

Vorwort (zuerst lesen)	4
1 Allgemeines	5
1.1 Aufgaben der Atom- und Molekülphysik	5
1.2 Experimentelle Methoden	5
1.2.1 Imaging	5
1.2.2 Spektroskopie	6
1.3 Entwicklung und Historie der Atomphysik	6
2 Klassische Ansätze	8
2.1 Das Rutherford-Bohr'sche Atommodell	8
2.2 Spektralserien und Energieniveauschema des H-Atoms	10
3 Quantenmechanik	13
3.1 Die zeitabhängige Schrödingergleichung	13
3.2 Die stationäre Schrödingergleichung	14
3.3 Die Schrödingergleichung im Nullpotential	15
3.4 Die Schrödingergleichung im Zentralpotential	15
3.5 Die Grobstruktur des H-Atoms	19
4 Fein- und Hyperfeinstruktur des H-Atoms	20
4.1 „Normale“ Feinstrukturaufspaltung (Spin-Bahn-Kopplung)	20
4.1.1 Relativistische Korrekturen	23
4.1.2 Korrekturen für die endliche Ladungsdichte	24
4.2 Lamb-Shift. Anomale Feinstrukturverschiebung	24
4.3 Hyperfeinstruktur und Isotopieeffekt	25
5 Verallgemeinerung der Quantenmechanik	28
5.1 Operatoren. Eigenwerte. Eigenfunktionen. Quantenmechanischer Mittelwert	28
5.2 Dirac-Schreibweise und Matrixdarstellung	30
5.3 Postulate der Quantenmechanik	31
5.4 Der quantenmechanische Oszillator	32
5.5 Der Potentialtopf	34
5.5.1 Unbegrenzter quadratischer Potentialtopf	34
5.5.2 Begrenzter, quadratischer Potentialtopf	35
5.5.3 Quantenmechanischer Tunneleffekt	36
5.6 Auswahlregeln und Übergangsmatrixelemente	37
5.7 Zweiniveausysteme. Einstein-Koeffizienten. Laser	40
6 Atomstrukturen mit mehreren Elektronen	44
6.1 Die elektrostatische Korrelation	44
6.2 LS-Kopplung und jj-Kopplung	44

6.3	Pauli-Prinzip. Symmetrie von Wellenfunktionen	45
6.4	Die Struktur des He-Atoms	47
6.5	Aufbauprinzip. Periodensystem der Atome	51
6.5.1	Ionisationsenergien der Atome	52
6.6	Spektrum der Alkali-Atome	53
6.7	Spektrum der Erdalkali-Atome und Zweielektronen-Systeme	54
6.8	Multiplett-Spektrum der Mehrelektronensystem	54
6.9	Energiestruktur von Ionen	55
6.10	Energiestruktur der inneren Elektronenschalen	56
7	Atome in äußeren Feldern	57
7.1	Zeeman-Effekt	57
7.1.1	Normaler Zeeman-Effekt. Lorentz-Triplets	57
7.1.2	Anomaler Zeeman-Effekt	58
7.1.3	Quadratischer Zeeman-Effekt: Diamagnetismus und Landaubereich	61
7.1.4	Zusammenfassung	62
7.2	Stark-Effekt	62
7.2.1	Erste Ordnung der Störungsrechnung	63
7.2.2	Zweite Ordnung der Störungsrechnung	63
7.2.3	Starkeffekt für Zustände $n > 1$	64
7.2.4	Parabolische Koordinaten	65
7.2.5	Elektrische Feldionisation. Quantenmechanischer Tunneleffekt	65
8	Molekülphysik	67
8.1	Allgemeine Bemerkungen	67
8.1.1	Definitionen	67
8.1.2	Aufgaben der Molekülphysik	67
8.1.3	Darstellung von Molekülen	67
8.1.4	Analytik	68
8.2	Bindungstypen	68
8.3	Modellvorstellungen	69
8.3.1	Kossel-Modell	69
8.3.2	Lewis-Modell	69
8.3.3	Quantenmechanische Modellvorstellung	70
8.4	Einige spezielle Bindungen	73
8.4.1	π - und σ -Bindungen	73
8.4.2	Hybridisierung	74
8.5	Mehrfachbindungen. Mesomerie	76
8.6	Bindungsverhältnisse in Festkörpern	77
8.7	Rotations- und Schwingungsniveaus in Molekülen	77
	Stichwortverzeichnis	82

Vorwort

Bevor Ihr beginnt, mit diesem Skript zu arbeiten, möchten wir Euch darauf hinweisen, dass dieses Skript weder den Besuch der Vorlesung noch das selbstständige Nacharbeiten des Stoffes ersetzt. Wer das nicht verstanden hat, bei dem kann die Benutzung des Skriptes für Probleme insbesondere im Verständnis des Stoffes sorgen.

Das liegt daran, dass das Skript nicht als vorgekauter Wissensspeicher zu verstehen ist. Das hier ist eine Abschrift des Inhaltes, den die Vorlesung zu vermitteln versucht. Nicht enthalten sind zum Beispiel mündliche Kommentare des Professoren, auch wenn diese im individuellen Falle oft erst den Groschen fallen lassen.

Gut geeignet ist das Skript einfach gesagt als Wissensstütze, also zum Beispiel zum schnellen Nachschlagen; außerdem zum Wiederholen früheren Stoffes, sofern ein ausreichendes Grundverständnis vorhanden ist. Nach diesen einleitenden Worten wünschen wir Euch viel Spaß bei der Arbeit mit diesem Skript und viel Erfolg beim Studium!

Die AGeS-Redaktion
www.ages-skripte.org

P.S. Wir suchen immer Helfer, die unsere Skripte um neue Inhalte erweitern, Fehler suchen, oder das Layout ansprechender gestalten wollen. Wenn Ihr Lust habt, meldet Euch über unsere Webseite.

1 Allgemeines

1.1 Aufgaben der Atom- und Molekülphysik

Die Atom- und Molekülphysik untersucht die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Atomen und Molekülen sowie daraus resultierende optische, mechanische und elektronische Auswirkungen. Weiterhin sollen, wie in der Experimentalphysik, dazu nutzbare Methoden entwickelt, angewandt und diskutiert werden.

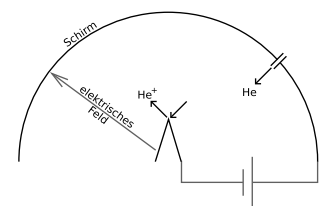
Im Rahmen dieser Vorlesung werden die Erkenntnisse aus anderen Teilen der Physik, zum Beispiel der Quantenmechanik, genutzt, um die Eigenschaften einzelner Atome beschreiben zu können. Indem man untersucht, wie Atome sich unter Einfluss äußerer elektromagnetischer Felder verhalten, kann man zur Beschreibung von ganzen Molekülen gelangen.

1.2 Experimentelle Methoden

- **Imaging** – Abbildung von Atomen und Molekülen auf atomarer Skala
- **Spektroskopie** – Variation von Parametern einer äußeren Einwirkung (zum Beispiel Wellenlänge bei elektromagnetischen Wellen)

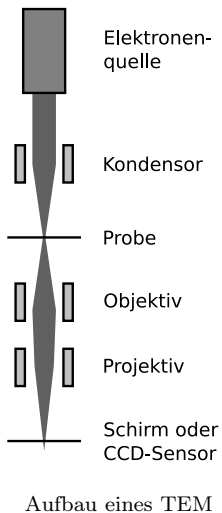
1.2.1 Imaging

Zur Untersuchung von Kristallen wird ein **Feldionenmikroskop** verwendet. In diesem ist eine Probe von einem mit einem Fluoreszenzfarbstoff beschichteten Schirm umgeben. Über eine kleine Öffnung, ein sogenanntes **Inlet**, werden Heliumatome eingelassen. Zwischen Schirm und Probe liegt eine Spannung an, sodass die Heliumatome bei Kontakt mit der Probe ionisiert und zum Schirm hin beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf die Fluoreszenzschicht entsteht ein sichtbarer Leuchtpunkt, dessen Position Aussagen über die Struktur der Probe ermöglicht.



Prinzipskizze zum Feldionenmikroskop

Mit einem solchem Gerät lässt sich nur die Oberflächenstruktur der Probe untersuchen, nicht jedoch das sogenannte **Bulk**, das Innere des Festkörpers, welches konstante physikalische Eigenschaften aufweist.



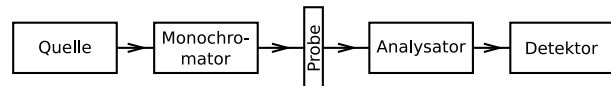
Beim **Transmissionselektronenmikroskop** (TEM) strahlt ein monochromatischer Elektronenstrahl durch eine Probe hindurch, wobei es zu Interferenz- und Beugungserscheinungen kommt. Über eine Fouriertransformation erhält man hieraus ein direktes Bild der Probe.

Man erhält jedoch nur eine zweidimensionale Projektion der Probe. Nachteilig ist außerdem, dass die Messung in einem Hochvakuum stattfinden muss, um Streueffekte am Elektronenstrahl zu vermeiden und die Probe speziell präpariert werden muss, da die Schichtdicke maximal 10 nm betragen darf.

Eine dritte Möglichkeit ist die Verwendung eines **Rastersondenmikroskops**. Hier ist insbesondere das **Rastertunnelmikroskop** (scanning tunneling microscope, STM) zu nennen, welches auch Kräfte und optische Eigenschaften in atomaren Strukturen abbilden kann.

1.2.2 Spektroskopie

Schickt man zum Beispiel eine elektromagnetische Welle oder einen Teilchenstrom auf eine Probe, so werden Teile des Stromes gestreut, absorbiert, reflektiert und transmittiert. Diese Anteile können durch Analysatoren qualitativ untersucht und mittels Detektoren quantifiziert werden. Um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, muss man monochromatische Energieströme einsetzen (bei Licht nur eine Wellenlänge, bei Teilchen nur eine kinetische Energie für alle Teilchen).



Prinzip der Spektroskopie

Durch das Spektroskopieren kann man zum Beispiel Informationen über atomare oder molekulare Abstände, Austrittsarbeiten, **Zustandsdichten** oder die **Spineinstellung** eines Systems erhalten. Im Gegensatz zum Imaging findet die Spektroskopie nicht im \vec{r} -Raum statt, sondern im \vec{k} -Raum. Das heißt, es wird nicht ein direktes Bild geliefert, sondern die Fouriertransformation dieses Bildes.

In diesem Zusammenhang ist das **Babinet-Prinzip** von besonderer Relevanz: Von der Beugung am Streuer kann man zur Beugung an der entsprechenden **Apertur** übergehen, denn das Beugungsbild zweier geometrisch komplementärer Blenden ist identisch.

1.3 Entwicklung und Historie der Atomphysik

Um 500 v. Chr. stellten sich Philosophen wie Demokrit die Materie als aus unteilbaren (gr. *atomos*) Teilen zusammengesetzt vor. Im 12. Jh. fanden indische Philosophen weitere indirekte Indizien für diese These.

In der Physik wurde dieses Problem mit dem Aufkommen der NEWTONSchen Axiome im 18. Jh. diskutierbar. DALTON nutzte die Idee der Atome, um 1808 das erste Periodensystem der Elemente aufzustellen. Zum Ende des 19. Jahrhunderts wurden mit der Röntgenstrahlung (1895) und der Radioaktivität (BECQUEREL, 1896) Effekte gefunden, die sich nur durch Vorgänge im Atom erklären ließen. Bereits im Jahre 1897 schätzte J. J. THOMPSON ab, dass ein Wasserstoff-Kern 1836-mal schwerer ist als ein Elektron.

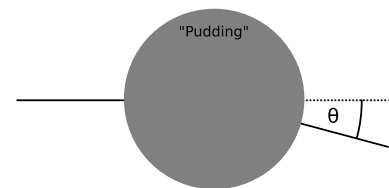
Im Jahr 1900, dem sogenannten „PLANCKschen Jahr“, postulierte PLANCK die Quantennatur und führte das PLANCKsche Wirkungsquantum zu deren Beschreibung ein. 1905 nutzte Einstein die Quantentheorie, um den Photoeffekt zu erklären. Diese Quantisierung wurde erneut im Jahre 1914 durch den Franck-Hertz-Versuch nachgewiesen.

Im Jahre 1911 zeigte RUTHERFORD, dass die Masse eines Atomes zu großen Teilen in einem kleinen positiv geladenen Atomkern konzentriert ist, während die negativ geladene Atomhülle fast leer ist. Die moderne Quantenmechanik läutete DE BROGLIE 1924 durch die Theorie des Welle-Teilchen-Dualismus ein.

2 Klassische Ansätze

2.1 Das Rutherford-Bohr'sche Atommodell

Die Atomtheorie nach THOMSON beschrieb das Atom als kontinuierlich verteilten „Pudding“ aus Elektronen, der zum Beispiel α -Teilchen immer unter einem festen Winkel $\theta = 28''$ streut. Jedoch widersprach die Beobachtung großer Streuwinkel dieser These. Daraus konnte man schließen, dass die Masse in einem kleinen Bereich, dem **Atomkern**, vereinigt ist. Dieser Kern ist positiv geladen, die negativ geladenen Elektronen umfliegen diesen Kern, sodass das ganze Atom wieder elektrisch neutral ist. Dies würde aber dazu führen, dass die Elektronen aufgrund der Radialbeschleunigung Bremsstrahlung aussenden, wodurch sich ihre kinetische Energie verringern würde und sie deswegen aufgrund der Coulombkraft in den Kern stürzen würden.



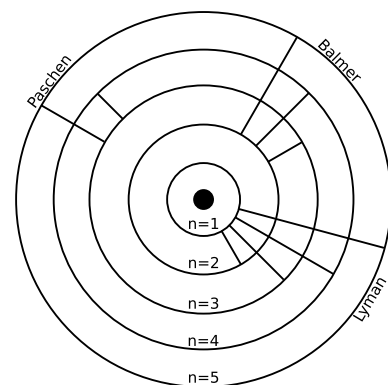
Streuung von α -Teilchen im Thomsonschen Atommodell

Um dieses Dilemma aufzulösen, postulierte NIELS BOHR im Jahre 1913:

1. Es gibt bestimmte diskrete Bahnen, auf denen sich die Elektronen strahlungsfrei bewegen können.
2. Strahlungsaufnahme und -abgabe erfolgt durch Übergänge zwischen diesen diskreten Bahnen.

Aus diesen Postulaten ergeben sich einige Folgerungen:

1. Jede Bahn hat eine bestimmte Energie E_n , hierbei ist $n \in \mathbb{N}$ die **Hauptquantenzahl**. Die tiefste Energie ist E_1 .
2. Übergänge zwischen Bahnen sind ebenfalls „scharf“, die Energieänderung beträgt $\Delta E = E_{n'} - E_{n''} = h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega$. Ist ΔE positiv, so wird diese Energie als Photon abgegeben. Ist ΔE negativ, muss diese Energie durch ein Photon zugeführt werden.
3. Die klassische Physik ist im Modell von Bohr aufgrund des **Korrespondenzprinzips** wieder enthalten, wenn man das erforderliche $\Delta E \rightarrow 0$ gehen lässt und damit in das klassische Quasi-Kontinuum übergeht.



Energieniveaus im H-Atom

Das Vorgehen ist nun, die Gesamtenergie klassisch auszurechnen, den Bahndrehimpuls des Elektrons einzusetzen und das Korrespondenzprinzip anzuwenden.

Als Zentralkraft wirkt die Coulombkraft, es entsteht ein Gleichgewicht zur Zentrifugalkraft:

$$-\frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{|\vec{r}|^2} = -m_e \cdot \dot{\varphi}^2 \cdot |\vec{r}| \quad (*)$$

Hierbei ist e der Betrag Ladung des Elektrons beziehungsweise Protons, \vec{r} der Abstand des Elektrons vom Proton, m_e die Elektronenruhemasse, Z die Kernladungszahl, φ die Winkelkoordinate und $\dot{\varphi}$ die

Winkelgeschwindigkeit auf der Kreisbahn des Elektrons. Zu φ gehört ein Bahndrehimpuls p_φ . Für die verschiedenen diskreten Bahnen φ_n gibt es natürlich unterschiedliche Bahndrehimpulse p_{φ_n} .

Als Ansatz für den Zusammenhang zwischen diesen p_{φ_n} wählen wir

$$p_{\varphi_{n+1}} = p_{\varphi_n} + C$$

Mit (*) erhalten wir

$$\dot{\varphi}_n = \frac{p_{\varphi_n}}{m_e \cdot |\vec{r}|^2} \Rightarrow |\vec{r}| = \frac{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot p_{\varphi_n}^2}{m_e \cdot Z \cdot e^2} \quad (**)$$

Die klassische Gesamtenergie ergibt sich als Summe der Energie im Coulomb-Potential und der kinetischen Energie:

$$\begin{aligned} E_{g,kl} &= E_p + E_k \\ E_{g,kl} &= -\frac{1}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{|\vec{r}|} + \frac{p_{\varphi_n}^2}{2m_e \cdot |\vec{r}|^2} \\ E_{g,kl} &= -\frac{m_e}{2} \cdot \left(\frac{Z \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{p_{\varphi_n}^2} \end{aligned}$$

Entsprechend ergibt sich eine Energieänderung für den Übergang von n zu $n + 1$:

$$\Delta E = E_{g,kl,n+1} - E_{g,kl,n} = \frac{m_e}{2} \cdot \left(\frac{Z \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \right)^2 \cdot \left[\frac{1}{p_{\varphi_n}^2} - \frac{1}{(p_{\varphi_n} + C)^2} \right]$$

Die Frequenz des Umlaufes erhalten wir klassisch aus:

$$\nu_{kl,n} = \frac{\dot{\varphi}_n}{2\pi} = \frac{p_{\varphi_n}}{2\pi \cdot m_e \cdot |\vec{r}|^2}$$

Damit lässt sich auch eine Frequenzänderung für den Übergang von n zu $n + 1$ angeben:

$$\Delta\nu_{kl} = \nu_{kl,n+1} - \nu_{kl,n}$$

Aufgrund des Korrespondenzprinzips muss diese Frequenzänderung mit der Energieänderung gemäß der Quantenphysik in der Beziehung $\Delta E = h \cdot \Delta\nu_{kl}$ stehen. Unter der Voraussetzung $p_{\varphi_n} \gg C$, also für quasi dicht liegende Niveaus, erhält man daraus:

$$C = p_{\varphi_{n+1}} - p_{\varphi_n} = \frac{h}{2\pi} = \hbar \quad \forall n$$

Die Niveaus sind also äquidistant. Der Bahndrehimpuls ist gleich dem klassischen Drehimpuls:

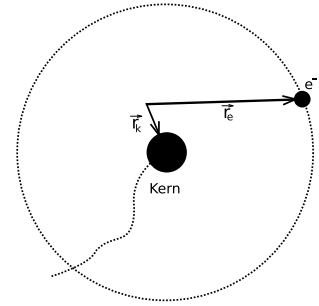
$$p_{\varphi_n} = n \cdot \hbar = L_n = |\vec{L}_n|$$

Drehimpuls der Elektronen

Bisher hatten wir den Kern als fest betrachtet, die Elektronen bewegen sich auf Kreisbahnen um den Kern. Es ist aber auch möglich, dass sich der Kern im Atom bewegt. Zu Beschreibung dieses Systems verwenden wir Relativkoordinaten und eine reduzierte Masse (Zweikörperproblem):

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_k \quad \text{und} \quad m_r = \frac{m_e \cdot m_k}{m_e + m_k}$$

Bei der Gesamtenergie und dem Gesamtdrehimpuls nimmt man nun die reduzierte Masse statt der Elektronenmasse, und kommt damit wieder auf gültige Werte. Aus dieser Betrachtung folgt:



Zweikörperproblem im H-Atom

1. Die kleinste Umlaufbahn ist

$$r_n|_{n=1} = r_1 = \frac{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2}{m_e \cdot Z e^2}$$

Beim H-Atom ist $m_r \approx m_e$ und $Z = 1$, damit ergibt sich der **BOHRSCHE RADIUS** $r_1 \equiv a_0 \approx 0,5 \text{ \AA}$.

2. Die Gesamtenergie für die n -te Bahn ergibt sich zu

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \cdot \left(\frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \hbar} \right)^2 \cdot \frac{1}{n^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_r \cdot |\vec{r}_1|^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_1 \cdot \frac{1}{n^2} && \text{Darstellung mit kleinster Energie} \\ &= -hc \cdot Z^2 \cdot \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \cdot \frac{1}{n^2} && \text{Darstellung mit RYDBERG-Konstante} \end{aligned}$$

3. Frequenzbedingung:

$$\nu_{n+1,n} = Z^2 \cdot c \cdot \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \cdot \left(\frac{1}{(n+1)^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Beispiel 2.1 zur Frequenzbedingung

Für den Term m_e/m_k gilt bei den verschiedenen Wasserstoffisotopen:

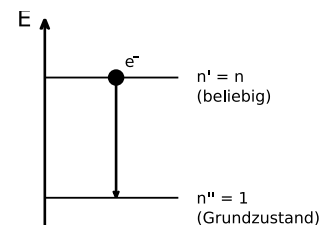
- Wasserstoff: m_e/m_p
- Deuterium: $m_e/(2 \cdot m_p)$
- Tritium: $m_e/(3 \cdot m_p)$

Damit ist bei den selteneren Wasserstoffisotopen das sonst sichtbare Spektrum in den UV-Bereich verschoben.

2.2 Spektralserien und Energieniveauschema des H-Atoms

Beim Übergang von $|0\rangle$ zu $|n\rangle$ (diese Schreibweise für Zustände wird später erläutert) handelt es sich um eine **Anregung**, während ein Übergang von $|n\rangle$ zu $|0\rangle$ eine **Abregung** darstellt. Eine Anregung führt zu einer Erhöhung der Energie um

$$\Delta E = E_{n'} - E_{n''} = E_n - E_1 = hc \cdot Z^2 \cdot \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_H}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$



Übergang zwischen Zuständen

Man definiert die **Ionisationsenergie** als die Energie, die nötig ist, um ein Elektron von einem Atom abzutrennen. Diese Energie erhält man durch Betrachtung des Übergangs aus dem Grundzustand $|n_0\rangle$ des Elektrons mit der Hauptquantenzahl n_0 in den Zustand $|\infty\rangle$. Für das H-Atom ist

$$E_I = -E_1 = hc \cdot Z^2 \cdot \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_H}} = -13,6 \text{ eV}$$

Desweiteren definieren wir den **Termwert** T_n als die dem absoluten Betrag des Energiewertes E_n proportionale Wellenzahl ($\bar{\nu} = 1/\lambda$):

$$T_n = \frac{E_n}{hc} = Z^2 \cdot \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_H}} \quad \text{mit} \quad [T_n] = \text{cm}^{-1}$$

Hieraus können wir schließen:

1. $\Delta\bar{\nu}_{n',n''} = T_{n'} - T_{n''}$
2. $\Delta\lambda_{n',n''} = 1/(T_{n'} - T_{n''})$

Anhand der n'' unterscheidet man verschiedene Serien von Spektrallinien, welche sich im spektralen Raum teilweise überlappen.

- Die LYMAN-Serie geht vom Zielzustand $n'' = 1$ aus (also sind Werte $n' = 2, 3, 4, \dots$ möglich). Die Spektrallinien der LYMAN-Serie liegen im tiefen Ultraviolettbereich (Deep Ultra Violet, DUV).
- Die BALMER-Serie tritt bei Übergängen zum Energieniveau $n = 2$ aus höheren Niveaus auf, Die BALMER-Serie ist sehr gut experimentell zugänglich, da die emittierte Strahlung im UV- und im sichtbaren Bereich liegt.
- Die PASCHEN-Serie besteht aus Rückfällen nach $n = 3$, die Strahlung ist infrarot.
- Die BRACKETT-Serie besteht aus Rückfällen nach $n = 4$, die Strahlung ist ebenfalls infrarot.
- Die PFUND-Serie besteht aus Rückfällen nach $n = 5$, die Strahlung ist nah-infrarot.

In allen Formeln taucht die Kernladungszahl Z auf. Das liegt daran, dass sich die Überlegungen für das H-Atom auf andere Kerne in guter Näherung übertragen lassen. Allerdings darf keine Wechselwirkung zwischen Elektronen auftreten, deshalb gilt die Näherung nur, wenn das Atom soweit ionisiert ist, dass nur noch ein Elektron übrig ist. Das ist zum Beispiel bei He^+ mit $Z = 2$, Li^{2+} mit $Z = 3$ oder auch bei U^{91+} mit $Z = 92$ der Fall.

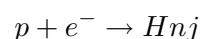
Allgemein stimmt das Rutherford-Bohr-Modell im Groben sehr gut mit experimentellen Beobachtungen überein, allerdings nur für $1e^-$ -Übergänge.

Anwendungen der Wasserstoffübergänge

- Beim **Laser** wird Emission bei großen Quantenzahlen (meist $n' > 100$) stimuliert. Die Lebensdauer $\tau_{n'}$ solcher Zustände ist sehr kurz, weswegen die spektrale Auflösung, also die Genauigkeit des emittierten Photonenstromes im Spektrum, sehr hoch ist:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \approx 10^{-15}$$

- In der Astrophysik ist auch meistens $n > 100$, wodurch sich Frequenzen in der Größenordnung von 100 GHz ergeben können. Typisch ist hier das Auftreten von **Elektroneneinfängen**, bei denen ein Proton und ein Elektron sich zu einem angeregten H-Atom verbinden.



Hierbei ist n die Hauptquantenzahl des Energieniveaus des Elektrons, und j ist die Änderung des Hauptquantenzahl. j wird als griechischer Buchstabe notiert, zum Beispiel α für $\Delta n = 1$ und γ für $\Delta n = 3$ (entsprechend der Ordnung im griechischen Alphabet). Man schreibt also zum Beispiel $H109\beta$, wenn das Elektron von $n = 109$ nach $n = 107$ springt.

Bei so hohen Quantenzahlen bewegen sich die Elektronen nicht mehr auf Kreisbahnen, sondern auf elliptischen Bahnen. Dadurch wird eine relativistische Betrachtung notwendig.

Im Jahre 1916 schlugen BOHR und SOMMERFELD eine neue Theorie zur Erklärung der Elektronenbahnen mithilfe des Keplerschen Flächensatzes vor, bei dem die Energieniveaus E_n nochmals durch Feinstrukturkonstanten α in Unterenergieniveaus $E_{n\alpha}$ aufgespalten werden. Die Bohr-Sommerfeld-Theorie hat jedoch einige Probleme: Sie kann Übergangsintensitäten und chemische Bindungen nicht erklären und ist nur auf Systeme anwendbar, die lediglich ein Elektron enthalten und keine äußeren Felder beinhalten. Um diese Dinge zu erklären, benötigt man die Quantenmechanik.

3 Quantenmechanik

Im Gegensatz zur klassischen Physik, in der wir von absoluter Gewissheit ausgehen, kann man in einer Quantentheorie für alles nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit angeben. Es gibt verschiedene Quantentheorien: Die bereits erwähnte BOHR-SOMMERFELD-Quantentheorie hat, wie oben dargestellt, viele Probleme und gilt als veraltet. Heute verwendet man die Theorien der Quantenmechanik nach HEISENBERG und nach SCHRÖDINGER.

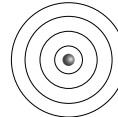
Demokrit
(460 - 371 v.Chr.)
John Dalton
(1766 - 1844)



Rutherford
(1811)



Niels Bohr
(1913)



Erwin Schrödinger
(1926)



3.1 Die zeitabhängige Schrödingergleichung

Beim Aufstellen der Schrödingergleichung geht man von dem 1924 von DE BROGLIE postulierten Welleilchen-Dualismus aus. Danach hat ein Teilchen eine Frequenz sowie eine Wellenlänge:

$$\nu = f = \frac{E}{h} \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{h}{c} E \stackrel{!}{=} \frac{h}{p}$$

Hierbei ist c die Wellengeschwindigkeit, die *nicht unbedingt gleich mit der Lichtgeschwindigkeit* ist! Daraus folgt eine Beziehung für Energie und Impuls:

$$E = p \cdot c$$

Beispiel 3.1

Ein Virus im Körper hat die Masse $m = 1 \mu\text{g} = 10^{-9} \text{ kg}$ und die Geschwindigkeit $v = 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$. Dann ist

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} = 6,63 \cdot 10^{-19} \text{ m}$$

Die Wellenlänge dieses Virus ist um den Faktor 1000 kleiner als ein Atomkern, also wird man keine Welleneffekte beobachten können. Für ein nichtrelativistisches Elektron mit der kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = 10 \text{ keV}$ erhält man:

$$E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m_e} \Rightarrow p = \sqrt{2m_e \cdot E_{\text{kin}}} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E_{\text{kin}}}} = \frac{hc}{\sqrt{2m_e c^2 \cdot E_{\text{kin}}}}$$

Es ist $hc = 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}$ und $m_e c^2 = 511 \text{ keV}$, weswegen sich eine Wellenlänge von $\lambda = 0,01226 \text{ nm}$ ergibt. Das heißt, dass man in Atomen durchaus Effekte der Wellenmechanik beobachten kann.

Der Ansatz von SCHRÖDINGER ist der Energiesatz:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (\square)$$

Schrödinger postulierte folgende Substitutionsregeln zur Umwandlung in eine Operatorgleichung:

$$\begin{aligned} E &\rightarrow i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \\ \vec{p} &\rightarrow -i\hbar \cdot \vec{\nabla} \\ V(\vec{r}) &\rightarrow \text{Multiplikation mit } V(\vec{r}) \end{aligned}$$

Das ergibt:

$$i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} = \frac{(-i\hbar \cdot \vec{\nabla})^2}{2m} + V(\vec{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) =: H$$

Der rechte Term wird als **Hamilton-Operator** H bezeichnet. Diese Operatorgleichung kann auf eine (im Allgemeinen komplexe) Wellenfunktion Ψ angewendet werden. Diese Wellenfunktion beschreibt das Teilchensystem vollständig:

$$i\hbar \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \vec{\nabla}^2 \Psi + V(\vec{r}) \cdot \Psi = H\Psi$$

Zeitabhängige Schrödingergleichung

Nun fehlt noch eine physikalische Interpretation der Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$. Man kann $|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$ als Wahrscheinlichkeitsdichte auffassen, dass das Teilchen mit der Masse m unter Einfluss des Potentials $V(\vec{r})$ zur Zeit t im Raumelement $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ mit dem Mittelpunkt \vec{r} zu finden ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Teilchen irgendwo im Raum ist, ist gleich 100%:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dV = 1$$

Normierungsbedingung

3.2 Die stationäre Schrödingergleichung

Die Zeitabhängigkeit soll aus der Schrödingergleichung eliminiert werden. Wir machen deshalb einen Separationsansatz:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot v(t)$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt:

$$i\hbar \cdot \frac{dv}{dt} \cdot \psi = v \cdot H\psi$$

Wir dividieren durch v und ψ :

$$\frac{i\hbar}{v} \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\psi} \cdot H\psi$$

Den linken Term kann man gerade als Energie interpretieren. Damit ist E die Separationskonstante und es ergeben sich zwei Differentialgleichungen:

$$\frac{dv}{v} = \frac{E}{i\hbar} \cdot dt \quad \text{und} \quad \frac{1}{\psi} \cdot H\psi = E$$

Die erste Differentialgleichung wird gelöst durch

$$v(t) = v_0 \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} \cdot t\right)$$

Es kann $v_0 = 1$ normiert werden, damit ergibt sich:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \exp\left(-i\frac{E}{\hbar} \cdot t\right)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist:

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \cdot \Psi = \psi^*(\vec{r}) \cdot \exp\left(+i\frac{E}{\hbar} \cdot t\right) \cdot \psi(\vec{r}) \cdot \exp\left(-i\frac{E}{\hbar} \cdot t\right) = |\psi|^2$$

Die zweite Differentialgleichung ergibt bei Multiplikation mit ψ die

$$H\psi = E\psi$$

Stationäre Schrödingergleichung

Hieraus folgen zum Beispiel die Energieeigenwerte im Wasserstoffatom. Diese sind abhängig vom jeweiligen atomaren System, dessen Potential $V(\vec{r})$ und Randbedingungen. Energiewerte können diskret (wie beim H-Atom) oder kontinuierlich (wie etwa beim harmonischen Oszillator) sein.

Im Allgemeinen ist es ziemlich schwierig, exakte Werte für komplexere Systeme zu ermitteln. Meistens gelangt man nur mit numerischen Methoden, zum Beispiel durch Iteration, zum Ziel.

3.3 Die Schrödingergleichung im Nullpotential

Wir betrachten das Potential $V(\vec{r}) = 0$, also ist $\vec{F} = -\text{grad } V(\vec{r}) = 0$. Wir beschränken uns für die Lösung auf den eindimensionalen Fall. Der Ansatz ist wiederum

$$\Psi(x, t) = A \cdot \exp[i(kx - \omega t)]$$

Zunächst bestimmen wir die in der Schrödingergleichung vorkommenden Ableitungen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -i\omega \cdot \Psi \\ \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= ik \cdot \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= -k^2 \cdot \Psi\end{aligned}$$

Eingesetzt ergibt sich:

$$\begin{aligned}i\hbar \cdot (-i\omega) \cdot \Psi &= -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot (-k^2) \cdot \Psi \\ \hbar\omega &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = E\end{aligned}$$

Dieser Ansatz ist also gut für eindimensionale Fälle, somit auch für dreidimensionale Fälle.

3.4 Die Schrödingergleichung im Zentralpotential

Wir haben nun als Potential $V(\vec{r})$ das radialsymmetrische Coulomb-Potential. Aufgrund der nicht vorhandenen Zeitabhängigkeit dieses Potentials genügt die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $H\psi = E\psi$. Wir erwarten aufgrund der Struktur der Differentialgleichung, Energieeigenwerte E_n und Eigenfunktionen ψ für den Hamilton-Operator des Coulombpotentials zu erhalten. Der Hamiltonoperator ist gegeben durch:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \vec{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\vec{r}|}$$

Es erscheint sinnvoll, dieses Problem zur Lösung in Kugelkoordinaten zu übertragen:

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \underbrace{\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right)}_{\text{radialer Anteil}} + \underbrace{\frac{1}{r^2 \cdot \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)}_{\text{polarer Anteil}} + \underbrace{\frac{1}{r^2 \cdot \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}}_{\text{azimutaler Anteil}}$$

Wir verwenden wieder einen Separationsansatz:

$$\psi(x, y, z) = \psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$$

Es ergibt sich:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left[\frac{\Theta \Phi}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R \Theta}{r^2 \cdot \sin \vartheta} \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{R \Theta}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right] + V_c(\vec{r}) \cdot R \Theta \Phi = R \Theta \Phi \cdot E$$

Zur Vereinfachung wird multipliziert mit $2m/\hbar^2 \cdot (r^2 \cdot \sin^2 \vartheta)/(R \Theta \Phi)$.

$$-\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \vartheta}{\Theta} \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) \frac{2m}{\hbar^2} \cdot r^2 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot [E - V_c(\vec{r})] = \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$$

Den linken von r und ϑ abhängigen Teil nennen wir (**), der rechte Teil mit der Abhängigkeit von φ soll (*) heißen. (*) ergibt:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} - \Phi \cdot \text{const.} = 0$$

Der Lösungsansatz ist $\Phi(\varphi) = A \cdot \exp(im_l \cdot \varphi)$. Damit ist die bis jetzt unbekannte Separationskonstante durch $-m_l^2$ gegeben. Wir werden sehen, dass $m_l \in \mathbb{Z}$ ist. Die Ganzzahl m_l wird als **magnetische Quantenzahl** bezeichnet. Als Randbedingung nehmen wir die offensichtlich zu fordernde Periodizität $\Psi(0) = \Psi(2\pi) = A$ und normieren $A = 1$.

Zur Lösung von (**) können wir die gefundene Separationskonstante $-m_l^2$ einsetzen. Wir dividieren durch $\sin^2 \vartheta$ und separieren r und ϑ :

$$\frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} - \frac{1}{\Theta \cdot \sin \vartheta} \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot r^2 \cdot [E - V_c(\vec{r})] = \text{const.}$$

Der linke Teil heißt jetzt (***) und der rechte Teil wird vorübergehend (****) genannt. Zur Separation verwenden wir die Separationskonstante $l(l+1)$. Wiederum werden wir sehen, dass $l \in \mathbb{Z}$ ist; l wird als **Bahndrehimpulsquantenzahl** bezeichnet.

Nach der Lösung werden die Winkelfunktionen Θ und Φ zusammengefasst zu **sphärischen Kugelfunktionen** $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$. Wir nutzen noch die Differentialgleichung (***) und erhalten:

$$\left(-\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot \frac{d}{d\vartheta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{d^2}{d\varphi^2} \right) Y = l(l+1) \cdot Y$$

Die mathematische Physik hat gezeigt, dass diese Differentialgleichung durch assoziierte **Legendre-Polynome** gelöst wird. Diese haben die folgende Darstellung:

$$P_l^{m_l}(\cos \vartheta) = \frac{(-1)^{m_l}}{2^l \cdot l!} \cdot (1 - \cos \vartheta)^{m_l/2} \cdot \frac{d^{l+m_l} (\cos^2 \vartheta - 1)}{d(\cos \vartheta)^{l+m_l}}$$

Hierbei ist $l = 0, 1, 2, \dots$ der Grad des Legendre-Polynoms. Die ersten Polynome haben die Form:

$$\begin{aligned} P_0^0(\cos \vartheta) &= 1 \\ P_1^0(\cos \vartheta) &= \cos \vartheta \\ P_2^0(\cos \vartheta) &= \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \cos^2 \vartheta - 1) \\ P_3^0(\cos \vartheta) &= \frac{1}{2} \cdot (5 \cdot \cos^2 \vartheta - 3 \cdot \cos \vartheta) \end{aligned}$$

Die Lösung von (***) ist also:

$$Y = Y_l^{m_l}(\vartheta, \varphi) = \Phi_{m_l} \cdot \Theta_{m_l, l}(\vartheta) = (-1)^{m_l} \cdot \sqrt{\frac{(2l+1) \cdot (l-m_l)}{4\pi \cdot (l+m_l)!}} \cdot P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$$

Die folgenden Aufgaben werden dem geneigten Leser als simple Übungsaufgabe überlassen:

- Zeigen Sie, dass gilt: $Y_l^{-m_l} = (-1)^{m_l} \cdot (Y_l^{m_l})^*$
- Zeigen Sie, dass $\int (Y_l^{m_l})^* \cdot Y_l^{m_l} d\Omega = 1$ ist. Hierbei ist $d\Omega$ ein Raumwinkelelement.
- Zeigen Sie, dass durch die Legendre-Polynome ein vollständiges Orthogonalsystem gegeben ist, also dass gilt: $\int (Y_{l'}^{m_{l'}})^* \cdot Y_l^{m_l} d\Omega = \delta_{l,l'} \cdot \delta_{m_l, m_{l'}}$.

Nun schauen wir uns die Differentialgleichung (****) an, diese lautet:

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot r^2 \cdot [E - V_c(\vec{r})] = l \cdot (l+1)$$

Wir behaupten:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right) = r \cdot \frac{d^2 r \cdot R}{dr^2}$$

Zum Beweis:

$$r \cdot \frac{d}{dr} \left[\frac{d}{dr} (r \cdot R) \right] = r \cdot \frac{d}{dr} \left[R + r \cdot \frac{dR}{dr} \right] = r \cdot \frac{dR}{dr} + r \cdot \frac{dR}{dr} + r^2 \cdot \frac{d^2 R}{dr^2} = 2r \cdot \frac{dR}{dr} + r^2 \cdot \frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right)$$

Zur Vereinfachung der Differentialgleichung substituieren wir $r \cdot R(\vec{r}) =: u(\vec{r})$:

$$E \cdot u(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 u(\vec{r})}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l \cdot (l+1)}{2mr^2} + V_c \right] \cdot u(\vec{r})$$

In der Klammer steht ein neues effektives Potential, das zusätzlich zur Coulombkraft die „Fliehkraft“ des Elektrons auf der Bahn l beschreibt:

$$\frac{\hbar^2 l \cdot (l+1)}{2mr^2} \hat{=} \frac{\vec{L}^2}{2I}$$

\vec{L} entspricht dem Bahndrehimpuls (I ist das Trägheitsmoment des Elektrons). Es ergibt sich:

$$|\vec{L}| := \hbar \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)} \quad \text{mit} \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Damit ist die Benennung von l als „Bahndrehimpulsquantenzahl“ gerechtfertigt. Die Lösung von $R(\vec{r})$ ergibt sich schließlich (siehe Quantenmechanik) zu:

$$R_{n,l}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{n \cdot a_\mu} \right)^3 \cdot \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n \cdot (n+l)!}} \cdot e^{-\varrho/2} \cdot \varrho^l L_{n+l}^{2l+1}(\varrho) \right]$$

Hierbei sind:

$$\varrho = \frac{2Z}{n \cdot a_\mu} \cdot r \quad \text{und} \quad a_\mu = \frac{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar^2}{\mu \cdot e^2} \quad \text{und} \quad \mu = m_r = \frac{mM}{m+M}$$

Außerdem tauchen in der Lösung die **assoziierten Laguerre-Polynome** auf:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\varrho) = \sum_{k=0}^{n_r} (-1)^{k+2l+1} \cdot \frac{(n+l)!^2 \cdot \varrho^k}{(n_r - k)! \cdot (2l+1+k)! \cdot k!} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} n_r = n-l-1 \\ n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, \dots, n-1 \end{cases}$$

Die Separation der ursprünglichen Schrödingergleichung war also erfolgreich. Was gilt für die $R(\vec{r})$?

- Die $R(\vec{r})$ sind normiert: $\int_0^\infty R_{nl}^* \cdot R_{nl} dr = 1$
- $R_{n,l} \sim \exp(-r/n)$
- $R_{n,0}(r=0) \neq 0$ und $R_{n,l \neq 0}(r=0) = 0$

Betrachten wir nun die Darstellung der Kugelflächenfunktion Y :

- $Y_l^{m_l}$ ist normiert.
- Für $l=0$ ist $Y_0^{m_l}$ räumlich isotrop, für $m=0$ ist $Y_l^0 \sim \cos^2 \vartheta$.
- Es sind nur solche $Y_l^{m_l}$ definiert, für die $|m_l| \leq l$ ist.

Die übliche Darstellung für den Radialteil lautet:

$$D(r) := r^2 \cdot R_{n,l}(r)^2$$

Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte

Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $D(r)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron sich im Intervall $[r, r+dr]$ befindet. Alle Nullstellen von $R_{n,l}$ übertragen sich auf D . Außerdem kommt die Nullstelle $r=0$ hinzu (welche eigentlich nur bei $R_{n,l \neq 0}$ vorkommt).

Zur Bezeichnung: Den Bahndrehimpulsquantenzahlen werden Buchstaben zugeordnet.

Bahndrehimpulsquantenzahl	0	1	2	3	4	5	6	...
Orbitale	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	...

Aus der Hauptquantenzahl n und dem Buchstaben für das Orbital ergibt sich die **Elektronenkonfiguration**, zum Beispiel $3d$ für $n=3$ und $l=2$.

Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $D(r)$ hat unter anderem die folgenden Maxima:

Konfiguration	<i>1s</i>	<i>2p</i>	<i>3d</i>	<i>4f</i>
Abstand r	a_0	$4a_0$	$9a_0$	$16a_0$

Nun betrachten wir die Funktion $\Phi(\varphi)$. Diese hing von der magnetischen Quantenzahl ab:

$$\Phi_{m_l} = A \cdot e^{im_l \cdot \varphi} \quad \text{mit} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Die Normierung ergibt $A = 1/\sqrt{2\pi}$. Dann ist $|\Phi_{m_l}|^2 = 1/2\pi$ unabhängig von φ , daher hat das Elektron in gleichgroßen Winkelementen $d\varphi_1$ und $d\varphi_2$ eine gleichgroße Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Die Lösung ist also in der xy -Ebene isotrop.) Die Φ_{m_l} bilden ein Orthonormalsystem:

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m_l} \cdot \Phi_{m_l'}^* d\varphi = \delta_{m_l, m_l'}$$

Es verbleibt noch $\Theta(\vartheta)$ zu betrachten. Durch

$$|\Theta_{l, m_l}|^2 \cdot \sin \vartheta d\vartheta = \Theta_{l, m_l} \cdot \Theta_{l, m_l}^* \cdot \sin \vartheta d\vartheta$$

ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, das Elektron in dem Intervall $[\vartheta, \vartheta + d\vartheta]$ zu finden. Die Normierung dieser Funktionen erfolgt wie folgt:

$$\int_0^{2\pi} \Theta_{l, m_l} \cdot \Theta_{l', m_l'}^* \cdot \sin \vartheta d\vartheta = \delta_{l, l'} \cdot \frac{2 \cdot (l + m_l)!}{(2l + 1) \cdot (l - m_l)!}$$

Die Funktion Θ nimmt einige bekannte Formen an:

1. Für $l = 0$ und $m_l = 0$ ergibt sich eine radial symmetrische Wellenfunktion $Y_0^0 = \sqrt{1/4\pi}$. Diese Funktion heißt **s-Wellenfunktion** oder **Kugelfunktion**.
2. Für $l = 1$ und $m_l = 0$ ergibt sich $Y_1^0 \sim \cos \vartheta$ und daraus $Y_1^0 \cdot (Y_1^0)^* \sim \cos^2 \vartheta$. Dies entspricht einer Dipolantenne, die in z -Richtung strahlt.
Für $l = 1$ und $m_l = \pm 1$ ergibt sich $Y_1^{\pm 1} \sim \sin \vartheta$ und daraus $Y_1^{\pm 1} \cdot (Y_1^{\pm 1})^* \sim \sin^2 \vartheta$. Dies entspricht einer Dipolantenne, die in der xy -Ebene strahlt. Die Wellenfunktionen mit $l = 1$ heißen **p-Wellenfunktionen**.
3. Für $l = 2$ und $m_l = 0$ entspricht Y_2^0 dem Feld einer Quadrupolantenne. Die Wellenfunktionen mit $l = 2$ heißen **d-Wellenfunktionen**.

Die allgemeine Lösung hat Eigenfunktionen ψ und damit auch Eigenwerte E_i . Setzt man ψ in die Schrödingergleichung ein, erhält man:

$$E_n = -hc \cdot \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Dies ist analog zur Bohr-Rutherford-Theorie. Allerdings ist die Energie nur von der Hauptquantenzahl n abhängig, also haben alle Zustände die gleiche Energie, unabhängig von der Bahndrehimpulsquantenzahl l . Dieses Dilemma (mehrere Zustände mit derselben Energie) bezeichnet man als **Entartung**.

Zur Darstellung der Wellenfunktionen benutzt man eine von WHITE entwickelte Methode, bei der eine Spindel mit der Silhouette des Graphs von $D(r)$ drehbar gelagert und durch einen Motor auf der z -Achse gedreht wird; es entsteht eine Bewegung in φ -Richtung. Der polare Winkel ϑ wird mittels eines Holzprofils, welches die Form von $Y_l^{m_l}$ hat, zwischen 0 und $\pi/2$ eingestellt. Die Bewegung der Spindel wird mittels einer Kamera mit Langzeitbelichtung aufgezeichnet.

3.5 Die Grobstruktur des H-Atoms

Die Quantenmechanik, insbesondere die Schrödingergleichung, wird angewendet auf das Zentralproblem mit dem Coulombpotential des H-Atoms. Man erhält eine Lösung mit drei Quantenzahlen:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots \\ m_l &= -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \end{aligned}$$

Zu jedem n existieren n verschiedene l -Werte, und zu jedem l existieren $2l + 1$ verschiedene m_l -Werte. Das System ist also überbestimmt. Wir wissen, dass es möglich ist, die Energien alleine durch n zu bestimmen, während die Eigenfunktionen durch alle drei Quantenzahlen beeinflusst werden. Die Energie eines Quantenzustandes ergibt sich aus:

$$E_n \sim -\frac{1}{n^2}$$

Die E_n sind also entartet, dabei ist die l -Entartung n -fach und die m_l -Entartung ist $(2l + 1)$ -fach. Zum Beispiel haben für $n = 2$ die Zustände $l = 0$ (Konfiguration $2s$) und $l = 1$ (Konfiguration $2p$) die gleiche Energie, also ist die Energie zweifach l -entartet.

4 Fein- und Hyperfeinstruktur des H-Atoms

MICHELSON und MORLEY beobachteten 1887, dass die Balmer-Linie des Wasserstoffspektrums eigentlich aus zwei sehr dicht nebeneinander liegenden Linien besteht. Ein erster vager Erklärungsversuch waren die von der Bohr-Sommerfeld-Theorie prognostizierten elliptischen Elektronenbahnen. Heute kennt man die genauen Ursachen und Probleme früherer Theorien:

- Das Elektron hat einen **Elektronenspin** \vec{S} .
- Der Atomkern hat eine bestimmte Nukleonenstruktur.
- Es müssen einige relativistische und elektrodynamische Korrekturen vorgenommen werden. (Dafür nimmt man die **Dirac-Gleichung**, die relativistische Version der Schrödingergleichung.

$$H_{\text{ges}} = H_{\text{kin}} + H_{\text{pot}}$$

Die potentielle Energie setzt sich zusammen aus:

Anteil	Ursache	Größe
H_{Coulomb}	Coulomb-Wechselwirkung	10 eV
H_{fs}	Feinstruktur-Wechselwirkung	10^{-4} eV
H_{QED}	Quantenelektrodynamik-Wechselwirkung	10^{-5} eV
H_{hfs}	Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung	10^{-5} eV
H_{nukl}	Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Nukleonenstruktur	10^{-8} eV

4.1 „Normale“ Feinstrukturaufspaltung (Spin-Bahn-Kopplung)

Die Niederländer GAUDSMITH und UHLENBEEK postulieren 1925, dass das Elektron einen Spin haben muss. Damit ergibt sich eine neue **Spinquantenzahl** $s = \pm 1/2$. Daraus ergibt sich eine **Spinquantenenergie**

$$E_s = \pm \frac{1}{2} \cdot \hbar$$

Außerdem wird der Bahndrehimpuls $|\vec{L}|^2 = l \cdot (l + 1) \cdot \hbar^2$ um den **Spindrehimpuls** erweitert:

$$|\vec{S}|^2 = s \cdot (s + 1) \cdot \hbar^2 \quad \Rightarrow \quad |\vec{S}| = \sqrt{s \cdot (s + 1)} \cdot \hbar \quad \text{Drehimpulskopplung im Atom}$$

Neben der magnetischen Quantenzahl m_l führt man eine magnetische Quantenzahl $m_s = \pm 1/2$ ein. Man hat insgesamt zwei gekoppelte Drehimpulse \vec{L} (des Atomes) und \vec{S} (des Elektrons), es liegt also ein Kreisel vor. Die Kopplung zwischen \vec{L} und \vec{S} entspricht der normalen Feinstrukturaufspaltung. Sie folgt aus der Änderung des elektrischen Feldes (in der Größenordnung von 10^7 V/m zwischen Kern und Elektron, was zu einem Magnetfeld führt. Dieser Effekt soll jetzt quantifiziert werden.

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Mit der Umlaufperiode $T = 2\pi \cdot r/|\vec{v}|$ kann das bewegte Elektron als Strom aufgefasst werden:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{e}{T} = \frac{e \cdot |\vec{v}|}{2\pi \cdot r}$$

Entsprechend ergibt sich ein magnetisches Moment in der durch die Bewegung des Elektrons beschriebenen „Stromschleife“ (\vec{e}_l sei die Normale auf der Ebene, in der die Stromschleife liegt):

$$\mu_l = I \cdot |\vec{F}| = I \cdot \pi r^2 = \frac{e \cdot v}{2\pi \cdot r} \cdot \pi r^2 = \frac{evr}{2} = \frac{e}{2m} \cdot mrv = \frac{e}{2m} \cdot |\vec{L}|$$

Zur Quantifizierung der Kopplung

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Für $|\vec{L}|$ gibt es zwei Möglichkeiten: Im Bohrschen Modell ist $|\vec{L}| = l \cdot \hbar$, damit ergibt sich ¹

$$\vec{\mu}_l = -\frac{el \cdot \hbar}{2m} \cdot \vec{e}_l = -l \cdot \mu_B \cdot \vec{e}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{L}$$

Das magnetische Moment ist also quantisiert. Das kleinstmögliche magnetische Moment ist:

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2m} = 0,9274 \cdot 10^{-23} \text{ J/T}$$

Bohrsches Magneton

Oben haben wir gesehen, dass $\vec{\mu}_l$ linear abhängig vom Bahndrehimpuls ist. Eine ähnliche Formel gilt auch für Spindrehimpulse, wenn man einen Korrekturfaktor einführt.

$$\begin{array}{cc} \vec{\mu}_l = -\frac{g_l \cdot \mu_B}{\hbar} \cdot \vec{L} & \vec{\mu}_s = -\frac{g_s \cdot \mu_B}{\hbar} \cdot \vec{S} \\ \text{mit} & \text{mit} \\ g_l = 1 & g_s = 2 \end{array}$$

Aus den Maxwell-Gleichungen folgt, dass die Bahnbewegung des Elektrons dazu führt, dass auf das Elektron ein Magnetfeld wirkt, was zu einer Änderung der potentiellen Energie führt:

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \cdot \vec{v} \times \vec{E} \Rightarrow \Delta E = -\frac{1}{2} \cdot \mu_s \cdot \vec{B} = \frac{1}{2} \cdot \frac{g_s \cdot \mu_B}{\hbar} \cdot \vec{S} \cdot \vec{B}$$

Der Faktor 1/2 wurde 1926 von THOMAS eingefügt, um relativistische Effekte zu beschreiben. Nun sehen wir uns die Lorentzkraft $\vec{F} = q \cdot (\vec{v} \times \vec{B})$ an, welche mit dem elektrischen Potential als $\vec{F} = -\partial V / \partial r \cdot \vec{r} / |\vec{r}|$ quantifiziert ist. Das Magnetfeld ist damit:

$$\vec{B} = -\frac{1}{r} \cdot \frac{1}{ec^2} \cdot \frac{\partial V}{\partial r} \cdot \vec{v} \times \vec{r}$$

Der Bahndrehimpuls war $\vec{L} = m \cdot (\vec{r} \times \vec{v}) = -m \cdot (\vec{v} \times \vec{r})$, durch Kombination mit der obigen Gleichung ergibt sich:

$$\vec{B} = \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{emc^2} \cdot \frac{\partial V}{\partial r} \cdot \vec{L}$$

Dies können wir, zusammen mit $\partial V / \partial r = e^2 / (4\pi\epsilon_0 \cdot r^2)$, in die obige Energieänderung einsetzen:

$$\Delta E_{LS} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2mc^2} \cdot \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3} \quad (\circ\circ)$$

¹Wobei zu beachten ist, dass das magnetische Moment und der Drehimpuls per Konvention antiparallel sind.

Diese Energieänderung liegt in der Größenordnung von 10^{-4} eV. Das Magnetfeld hat eine Stärke von etwa 1 T. Die Wechselwirkung kann man sich so vorstellen: Der Bahndrehimpuls \vec{L} generiert ein Magnetfeld \vec{B} , welcher in \vec{S} bzw. \vec{m}_s ein Drehmoment erwirkt. Dadurch führen \vec{S} und \vec{L} eine Präzessionsbewegung um eine gemeinsame Achse, die auch quantisiert sein muss:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \Rightarrow \quad |\vec{J}| = \sqrt{j \cdot (j + 1)} \cdot \hbar$$

Man wählt ein körperfestes Koordinatensystem, für das \vec{J} um die z -Achse präzediert. Dann präzediert \vec{L} um die \vec{J} -Achse und \vec{S} um die \vec{L} -Achse, wobei die letzte Präzession um den Faktor 1000 schneller läuft als die anderen. Im zeitlichen Mittel ist:

$$\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle J_z \rangle = m_j \cdot \hbar \neq 0$$

Man führt also für die Quantenzahl j auch eine magnetische Quantenzahl m_j ein, welche die Werte $m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$ annehmen kann. Nun wollen wir die Definition von \vec{J} ausnutzen, um die Energieänderung zu vereinfachen:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S} \\ \vec{J} \cdot \vec{J} &= \vec{L} \cdot \vec{L} + \vec{S} \cdot \vec{S} + 2 \cdot \vec{S} \cdot \vec{L} \\ \vec{S} \cdot \vec{L} &= \frac{1}{2} \cdot (\vec{J} \cdot \vec{J} - \vec{L} \cdot \vec{L} - \vec{S} \cdot \vec{S}) \\ \vec{S} \cdot \vec{L} &= \frac{1}{2} \cdot [j \cdot (j + 1) - l \cdot (l + 1) - s \cdot (s + 1)] \\ \Delta E_{LS} &= \frac{\hbar^2}{4m^2 \cdot c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial V}{\partial r} \cdot [j \cdot (j + 1) - l \cdot (l + 1) - s \cdot (s + 1)] \end{aligned}$$

Damit wird das Energieniveau n für $l \neq 0$ aufgespalten in zwei Zustände $l + 1/2$ und $l - 1/2$. Bis jetzt haben wir nur das H-Atom betrachtet; allgemein gilt:

$$\Delta E_{LS} = -\frac{\alpha^2 \cdot Z^2}{n^2} \cdot E_n \cdot \frac{n}{l \cdot (l + \frac{1}{2}) \cdot (l + 1)} \cdot \vec{S} \cdot \vec{L}$$

Hiermit wird eine neue Konstante eingeführt.

$$\alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \hbar c} = \frac{1}{137.0359895} \approx \frac{1}{137}$$

Feinstrukturkonstante

Für \vec{J} gilt wiederum, dass die x - und y -Komponenten im Mittel verschwinden:

$$\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle J_z \rangle = m_j \cdot \hbar$$

Hierbei gilt:

$$m_j = m_l + m_s$$

Als allgemeine Schreibweise für die Zustände hat sich durchgesetzt:

$$n^{(2s+1)} L_j$$

Hierbei sind n die Hauptquantenzahl und $2s + 1$ die Multiplizität. L ist der Buchstabe für die Bahndrehimpulsquantenzahl l (als Großbuchstabe: S, P, D, F, G, \dots) und j ist die Drehimpulsquantenzahl.

Wir wollen nun die Zustände für das H-Atom auflisten. Hier gilt $j = l \pm 1/2$, wobei $j > 0$ sein soll.

n	l	j	Bezeichnung
1	0	1/2	$1^2S_{1/2}$
2	0	1/2	$2^2S_{1/2}$
2	1	1/2	$2^2P_{1/2}$
2	1	3/2	$2^2P_{3/2}$
3	0	1/2	$3^2S_{1/2}$
3	1	1/2	$3^2P_{1/2}$
3	1	3/2	$3^2P_{3/2}$
3	2	3/2	$3^2D_{3/2}$
3	2	5/2	$3^2D_{5/2}$
4	0	1/2	$4^2S_{1/2}$
4	1	1/2	$4^2P_{1/2}$
4	1	3/2	$4^2P_{3/2}$
4	2	3/2	$4^2D_{3/2}$
4	2	5/2	$4^2D_{5/2}$
4	3	5/2	$4^2F_{5/2}$
4	3	7/2	$4^2F_{7/2}$

Unser Ziel wird es nun sein, herauszufinden, unter welchen Umständen die einzelnen Niveaus besetzt werden können. Vorher führen wir nun noch zwei weitere Korrekturen zur Feinstruktur ein, zum einen die relativistische Geschwindigkeit der Elektronen, zum anderen die endliche Ladungsdichte am Ort des Kerns (für $l = 0$ -Zustände).

4.1.1 Relativistische Korrekturen

Die relativistische Form des Hamiltonoperators lautet:

$$H = \underbrace{\sqrt{p^2 \cdot c^2 + m_0^2 \cdot c^4}}_{\text{kinetische Energie } T} - m_0 \cdot c^2 + V(\vec{r})$$

Das bewirkt nur eine „kleine“ Änderung gegenüber der nichtrelativistischen Rechnung. Entwicklung nach p führt auf:

$$T = \frac{p^2}{2m_0} + \underbrace{\frac{1}{8} \cdot \frac{p^4}{m_0^3 c^2}}_{\equiv \Delta T} + \dots O(p^6)$$

Der erste Term entspricht der klassisch erwarteten kinetischen Energie T_0 , der zweite Term ist ein Störungsterm.

$$\Delta T = -\frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^3 \cdot c^2} = -\frac{T_0^4}{2m_0 \cdot c^2} \ll T_0$$

Die klassische kinetische Energie kann abgeschätzt werden durch:

$$T_0 \approx E_n - V(\vec{r}) \quad \Rightarrow \quad \Delta T = -\frac{1}{2m_0 \cdot c^2} \cdot [E_n - V(\vec{r})]^2$$

Beim Rechnen mit Störungen können wir die Erkenntnisse aus der Variationsrechnung anwenden:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{rel}} &= -\frac{1}{2m_0 \cdot c^2} \cdot \left\langle [E_n - V(\vec{r})]^2 \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2m_0 \cdot c^2} \cdot \left[E_n^2 - 2E_n \cdot \left\langle -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} \right\rangle + \left\langle \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0 \cdot r)^2} \right\rangle \right] \end{aligned}$$

Klassisch erhält man den Erwartungswert einer periodischen Funktion aus:

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{T} \cdot \int f(t) \, d^3r$$

In der Quantenmechanik muss mit der Wahrscheinlichkeitsdichte gewichtet werden:

$$\langle f(\vec{r}) \rangle = \int f(\vec{r}) \cdot |\psi(\vec{r}, t)|^2 \, d^3r$$

Es ergibt sich damit:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z}{a_0} \quad \text{und} \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{(l + 1/2) \cdot n^3} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2}$$

Daraus folgt für die Energiedifferenz zwischen nichtrelativistischer und relativistischer Rechnung:

$$\Delta E_{\text{rel}} = -E_n \cdot \frac{\alpha^2 \cdot Z^2}{n^2} \cdot \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + 1/2} \right]$$

4.1.2 Korrekturen für die endliche Ladungsdichte

Bei $r = 0$ findet sich für $l = 0$ (also die Zustände $1s$, $2s$, $3s$ und so weiter) eine endliche Ladung. Klassisch betrachtet kann das Elektron nie am Ort des Kernes sein. In der Quantenmechanik muss man zur S -Wellenfunktion einen Korrekturterm hinzunehmen, der von DARWIN entwickelt wurde (und hier nicht hergeleitet werden soll):

$$\Delta E_{\text{Darwin}} = \frac{\pi \cdot \hbar^2}{2m \cdot c^2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot |\psi_{n,l,m_l}(r=0)|^2 = E_n \cdot \frac{(Z\alpha)^2}{n}$$

Daraus folgt, dass es ein endlich großer Teil der Elektronenladung bei $r = 0$ liegt.

Die Gesamtenergie des Elektrons ergibt sich mit allen Korrekturen zu:

$$E_{n,j} = E_n + \Delta E_{fs} = E_n + \Delta E_{LS} + \Delta E_{\text{rel}} + \Delta E_{\text{Darwin}}$$

$$E_{n,j} = E_n \cdot \left[1 + \frac{Z^2 \cdot \alpha^2}{n^2} \cdot \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

Gesamtenergie des Elektrons mit Feinstrukturkorrekturen

Die Energie hängt immer noch nicht von der Bahndrehimpulsquantenzahl ab, somit gibt es ab $n = 3$ weiterhin eine Entartung. Diese Entartung kann man auflösen, wenn man das Kernfeld nicht mehr als ideales Feld annimmt, sondern im Rahmen der Quantenelektrodynamik als quantisiert betrachtet. Dies führt zum sogenannten **LAMB-Shift** nach Willis E. LAMB.

4.2 Lamb-Shift. Anomale Feinstrukturverschiebung

Bisher haben wir den Energieterm mithilfe der Spin-Bahn-Kopplung, der relativistischen Rechnung und der DARWINSchen Näherung der Ladungsdichte für $r = 0$ korrigiert. Nun soll, wie in der Quantenelektrodynamik üblich, ein Feld als quantisiert angesehen werden:

$$|\vec{E}| = \sum_{n_\omega} \hbar\omega \cdot \left(n_\omega + \frac{1}{2} \right)$$

Der tiefste Zustand liegt bei $n_\omega = 0$, also $|\vec{E}| = \hbar\omega/2$. Also existiert immer ein elektrisches Restfeld im Vakuum, die sogenannte **Vakuumpolarisation**.

Aufgrund dieser Quantisierung kann sich das Elektron nicht auf einem festen Radius $|\vec{r}_0|$ bewegen, sondern weicht zu einem neuen Radius $|\vec{r}|$ aus. Hierbei sind \vec{r}_0 und \vec{r} die Ortsvektoren des Elektrons ohne und mit Vakuumfeld. Die Differenz heißt $d\vec{r} = \vec{r} - \vec{r}_0$. Das Potential kann um \vec{r}_0 entwickelt werden. Man beachte dabei, dass die Abweichungen im Mittel verschwinden, ihre Quadrate jedoch nicht.

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= V(\vec{r}_0 + d\vec{r}) = V(\vec{r}_0) + \underbrace{\vec{\nabla}V \cdot d\vec{r}}_{=0 \text{ im Mittel}} + \frac{1}{2} \cdot \vec{\nabla}^2 V \cdot (d\vec{r})^2 \\ V(\vec{r}) &= V(r_0) + \frac{1}{2} \cdot \vec{\nabla}^2 V \cdot (d\vec{r})^2 \end{aligned}$$

Die Bindungsenergie sinkt aufgrund dieses Effektes also ab, und zwar um etwa $10^{-2} \%$ bis $10^{-5} \%$.

$$\Delta E_{\text{Lamb}} \sim \frac{Z^4}{n^3}$$

Man beachte, dass diese Korrektur nur bei S -Zuständen angewandt werden muss, da man nur dort eine Kreisbewegung hat. Damit haben zum Beispiel die Zustände $2^2S_{1/2}$ und $2^2P_{1/2}$ nicht mehr die gleiche Energie, Entartungen in höheren Bahndrehimpulsquantenzahlen bestehen jedoch weiterhin.

4.3 Hyperfeinstruktur und Isotopieeffekt

Bisher haben wir den Atomkern als strukturlos betrachtet. Jetzt wollen wir nach den Überlegungen von PAULI (1924) eine Kernstruktur einführen. Die Gesamtmasse setzt sich aus der Masse der einzelnen Neutronen und Protonen zusammen. Damit haben wir neben dem Gesamtdrehimpuls \vec{J} des Elektrons (Masse m_e) auch für den Atomkern (Masse m_N) einen Drehimpuls \vec{I} . Neben der Drehimpulsquantenzahl j für das Elektron (die wie gehabt quantisiert ist) eine neue Zahl $i = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ ein, die außerdem mit einer magnetischen Quantenzahl $m_i = -i, -i+1, \dots, i-1, i$ versehen ist. Es gilt nun:

$$|\vec{I}| = \sqrt{i(i+1)} \cdot \hbar$$

In Analogie zum Elektron gibt es auch hier ein magnetisches Moment:

$$\vec{\mu}_I = g_I \cdot \mu_N \cdot \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad \text{mit} \quad \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = \frac{m_e}{m_p} \cdot \mu_B$$

Hierbei ist g_I der g -Faktor des Kernes und μ_N das kleinstmögliche Kernmagneton (in Analogie zum Bohrschen Magneton).

Das magnetische Moment war beim Elektron relevant wegen des Elektronenspins. Auch hier gibt es einen zusätzlichen Eintrag im magnetischen Moment aufgrund eines Kernspins. Aufgrund des Massenverhältnisses von Kern und Elektron erwarten wir eine (gegenüber ΔE_{fs} um drei Größenordnungen kleinere) Korrektur der Elektronenenergie, falls μ_N zu einem Magnetfeld koppelt:

$$\Delta E_{\text{hfs}} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}(\vec{r} = 0)$$

Die relevanten Magnetfelder werden erzeugt durch den Elektronenspin sowie die Bahnbewegung des Elektrons.

Beim Elektron war $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ der Gesamtdrehimpuls. Nun werden \vec{I} und \vec{J} gekoppelt zu einem neuen Drehimpuls:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} = \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$$

Wiederum sind die F_x - und F_y -Komponenten von \vec{F} im zeitlichen Mittel gleich Null. Wir können zudem feststellen, dass $|\vec{B}| \sim J$ und $|\vec{\mu}_i| \sim I$ ist.

$$\Delta E_{\text{hfs}} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}(\vec{r} = 0) = A \cdot \vec{I} \cdot \vec{J}$$

Das Quadrat von \vec{F} ist

$$\vec{F}^2 = \vec{I}^2 + \vec{J}^2 + 2\vec{I} \cdot \vec{J} \quad \text{mit} \quad \vec{I}^2 = i(i+1) \cdot \hbar^2 \quad \text{und} \quad \vec{J}^2 = j(j+1) \cdot \hbar^2$$

Es ergibt sich also:

$$\Delta E_{\text{hfs}} = \frac{1}{2} \cdot A \cdot C \quad \text{mit} \quad C = f(f+1) - i(i+1) - j(j+1) \quad \text{und} \quad A = \frac{\mu_I \cdot \overline{B(\vec{r} = 0)}}{\vec{I} \cdot \vec{J}}$$

Man beachte, dass die $\vec{I}\vec{J}$ -Präzession im Vergleich zur $\vec{L}\vec{S}$ -Präzession sehr langsam verläuft.

Beispiel 4.1 Hyperfeinstrukturaufspaltung im H-Atom

Wir haben nur $i = 1/2$ und $j = 1/2$. Daraus ergibt sich für f :

$$f = i \pm j = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$$

Der Grundzustand ($n = 1$) spaltet sich in zwei Niveaus auf und man erhält $\Delta E_{\text{hfs}} \approx 1420$ MHz. Dieser Effekt ist aber nur wichtig für niedrige Hauptquantenzahlen, da die Aufspaltung bei kleinen Hauptquantenzahlen wesentlich größer ist als bei großen (wegen der höheren Nähe zum Kern).

Zur Hyperfeinstrukturaufspaltung kommen zwei Korrekturen:

- (a) Der Kern enthält noch nicht berücksichtigte magnetische und elektrische Multipole (aufgrund seines endlichen Volumens und der inhomogenen Ladungsverteilung). Die Abweichung vom Coulombpotential führt auf höhere Multipole, vor allem den elektrischen Quadrupol und den magnetischen Dipol. Für die Energie der Elektronen im Feld des Kerns galt bisher:

$$E_{\text{Coulomb}} = Z \cdot e^2 \cdot \int \frac{\varrho_e}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} d\Omega$$

Die Ladungsdichte der Elektronen ϱ_e ist isotrop. Nun betrachten wir als erste Abweichung die Energie des Kerns im Feld der Elektronen:

$$E_k = e \cdot \int \varrho_k \cdot \varphi_e d\Omega$$

Die Energiedifferenz ΔE ist also $\Delta E = E_k - E_{\text{Coulomb}}$ als eine Abweichung vom idealen Modell einer punktförmigen Ladungsverteilung im Kern. Für eine Quadrupolladungsdichte gilt zum Beispiel:

$$\Delta E = \Delta E_Q = \frac{eQ \cdot \overline{\varphi_{zz}(r=0)}}{4} \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \right)$$

Wir können nun φ_e nach kleinen r entwickeln.

$$eQ = e \cdot \int r^2 \cdot (3 \cdot \cos^2 \varphi - 1) \varrho_k d\Omega$$

Hierbei ist Q ein Wirkungsquerschnitt (in cm^2). Der Fall $Q = 0$ ist trivial (man hat wieder eine kugelförmige Verteilung). Ansonsten hat man eine Anisotropie (für $Q > 0$ eine „Zigarre“, für $Q < 0$ eine „Oblate“).

(b) Isotopieeffekt: Ein Atomkern besteht aus Z Protonen ($Z \geq 1$), jeweils mit der Masse m_p , und N Neutronen ($N \geq 0$) mit der Masse m_n . Die Massen von Neutron und Proton sind in etwa gleich. Somit haben wir insgesamt $A = Z + N$ Nukleonen mit der Gesamtmasse $m_N \approx A \cdot m_p$. Für $Z = \text{const.}$ und N variabel haben wir verschiedene Isotope. Nun gibt es zwei Korrektoreffekte:

- massenabhängiger Isotopieverschiebungseffekt (IVE): Analog zum BOHR-RUTHERFORDSchen Masseneffekt haben wir eine reduzierte Masse:

$$m_r = \frac{m_e \cdot m_N}{m_e + m_N}$$

Die Energieeigenwerte ergeben sich nun zu:

$$E_n = -hc \cdot \frac{R_y \cdot Z^2}{n^2} \cdot \left[1 - \frac{m_e}{m_N} \right]$$

Zwei Isotope unterscheiden sich durch die verschiedenen Kernmassen:

$$m'_N = A' \cdot m_p \quad \text{und} \quad m''_N = A'' \cdot m_p \quad \Rightarrow \quad \Delta E = hc \cdot \frac{R_y \cdot Z^2}{n^2} \cdot m_e \cdot \underbrace{\left[\frac{1}{m'_N} - \frac{1}{m''_N} \right]}_{= \frac{A'' - A'}{A' \cdot A''}} \sim \frac{1}{A^2}$$

Offensichtlicherweise ist dieser Effekt besonders stark für kleine Kerne. Für ein H -Atom haben wir in der Balmer-Serie etwa $\Delta\bar{\nu} = 1,26 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\lambda = 0,18 \text{ nm}$. Bei $A > 30$ ist der massenabhängige IVE kaum noch messbar.

- Volumen- oder Feldeffekt der IVE Dieser Effekt ist analog zum Lamb-Shift: Für $A > 30$ muss die endliche Ausdehnung der Kernladung beachtet werden. Das e^- -Potential muss also variiert werden.

$$\delta(\Delta E) = \int_0^{r_0} \rho_k \cdot \delta(\Delta V) \cdot 4\pi r^2 \, dr$$

Hierbei ist $\delta(\Delta V)$ die Variation der Kreisbahn durch die Kernladung. Dieser Effekt ist allerdings nur für kernnahe Bahnen wichtig, also für p - und s -Schalen.

5 Verallgemeinerung der Quantenmechanik

Bisher hatten wir die Wellenmechanik des H-Atoms mithilfe der Schrödingergleichung beschrieben. Nun sollen eingeführt werden:

1. die Matrixdarstellung nach HEISENBERG
2. die DIRAC-Schreibweise für Vektoren
3. die Darstellung von Konfigurationen im Hilbertraum
4. die Anwendung auf Vielteilchensysteme (etwa für das Periodensystem oder den quantenmechanischen Tunneleffekt)

5.1 Operatoren. Eigenwerte. Eigenfunktionen. Quantenmechanischer Mittelwert

Wir haben bereits den HAMILTONoperator \bar{H} kennengelernt.

$$\bar{H}\psi = E \cdot \psi$$

Hierbei ist ψ eine Eigenfunktion und E ein Eigenwert. Im Folgenden seien alle Operatoren durch Überstriche gekennzeichnet. Zu einem physikalischen Parameter A gibt es immer einen zugehörigen Operator \bar{A} . Wir können über \bar{H} einiges sagen:

- \bar{H} ist ein linearer Operator. Allgemein gilt:

$$(\bar{A} + \bar{B})f = \bar{A}f + \bar{B}f$$

- Der Operator ist hermitesch, das heißt, in $\bar{A}f = \lambda \cdot f$ ist λ immer reell. Zum Beweis integrieren wir über den Konfigurationsraum X (also den Hilbertraum). Dann muss gelten:

$$\begin{aligned} \int f^*(\bar{A}f) dX &= \int (\bar{A}f)^* \cdot f dX \\ \int f^*(\lambda f) dX &= \int (\lambda f)^* \cdot f dX \\ \lambda \cdot \int f^* f dX &= \lambda^* \cdot \int f^* f dX \\ \Rightarrow \lambda &= \lambda^* \end{aligned}$$

- Die Eigenfunktionen f_n bilden ein Orthonormalsystem:

$$\int f_n^* \cdot f_m dX = \delta_{nm}$$

Im H-Atom sind diese Eigenfunktionen die $\psi_{n,l,m_l,s,m_s,\dots}$. Es gilt immer:

$$\psi = \sum_i c_i \cdot \psi_i \quad \text{und} \quad \int \psi^* \psi dX = \sum_i c_i^* \cdot c_i \stackrel{!}{=} 1$$

Für eine periodische Funktion haben wir das zeitliche Mittel definiert:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T A(t) dt$$

Dieser Mittelwert gibt auch eine Aussage über den Erwartungswert. Allgemein definiert man bei bekannter Wellenfunktion ψ :

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \bar{A} \psi dX$$

Ist ψ eine Eigenfunktion zu \bar{A} , so ist A der Eigenwert zu ψ , denn es gilt $\bar{A}\psi = A \cdot \psi$. Daraus folgt ein wichtiges Prinzip:

Eine gleichzeitige scharfe Bestimmung zweier physikalischer Parameter A und B ist nur möglich, wenn ψ sowohl zu \bar{A} als auch zu \bar{B} eine Eigenfunktion ist.

Für den Beweis machen wir einen Ansatz über die beiden Eigenwertgleichungen $\bar{A}\psi = a \cdot \psi$ und $\bar{B}\psi = b \cdot \psi$. Wir wollen die erste Gleichung von links mit \bar{B} multiplizieren.

$$\bar{B}\bar{A}\psi = \bar{B}(\bar{A}\psi) = \bar{B}(a \cdot \psi) = a \cdot \bar{B}\psi = a \cdot b \cdot \psi$$

Die zweite wird analog von links mit \bar{A} multipliziert:

$$\bar{A}\bar{B}\psi = b \cdot a \cdot \psi$$

Damit sind beide Gleichungen identisch. Es gilt $\bar{B}\bar{A}\psi = \bar{A}\bar{B}\psi$. Umgeschrieben ist:

$$0 = \bar{B}\bar{A}\psi - \bar{A}\bar{B}\psi = [\bar{B}\bar{A} - \bar{A}\bar{B}] \psi =: [\bar{B}, \bar{A}] \psi$$

Hiermit ist die POISSON-Darstellung erklärt. Wir folgern mit Heisenberg: Beide Größen A, B sind beide gleich präzise (also scharf bestimmbar), falls \bar{B} und \bar{A} kommutieren. Als Beispiel nehmen wir Ort \vec{x} und Impuls \vec{p}_x und setzen ein:

$$[\vec{p}_x \vec{x} - \vec{x} \vec{p}_x] = \dots = \frac{\hbar}{i} \neq 0$$

Die Operatoren kommutieren nicht, daraus folgt, dass Impuls und Ort nicht gleichzeitig scharf bestimmbar sind. Es folgt die bekannte Ungleichung für die Unschärfe:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim \frac{\hbar}{2} \quad \text{und} \quad \Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \frac{\hbar}{2}$$

Nun kommen wir zu Erhaltungssätzen. Bei der Erhaltung von Größen gilt für alle Zeiten:

$$\langle A \rangle = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle = 0$$

Wie ist das mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung vereinbar?

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \cdot \bar{H} \psi \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} \cdot \bar{H} \psi^* = \frac{i}{\hbar} \cdot (\bar{H} \psi)^* = \frac{i}{\hbar} \cdot (\psi \bar{H})^* = \frac{i}{\hbar} \cdot \psi^* \bar{H} \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle &= \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \cdot \bar{A} \psi dX + \int \psi^* \cdot \bar{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} dX \\ &= \frac{i}{\hbar} \left[\int (\bar{H} \psi)^* \bar{A} \psi dX - \int \psi^* \bar{A} (\bar{H} \psi) dX \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} \cdot \left[\int \psi^* \bar{H} \bar{A} \psi dX - \int \psi^* \bar{A} \bar{H} \psi dX \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} \cdot \int \psi^* [\bar{H}, \bar{A}] \psi dX \end{aligned}$$

Diese zeitliche Mittelung verschwindet (sprich: die physikalische Größe A ist genau dann zeitlich erhalten), wenn $[\bar{H}, \bar{A}] = 0$ ist. Zum Beispiel wenden wir diese Beziehung auf die Energie, Impuls, Drehimpuls, strahlende Übergänge etc.

5.2 Dirac-Schreibweise und Matrixdarstellung

Bisher hatten wir einen linearen Vektorraum, den sogenannten Hilbertraum. In diesem haben wir Vektoren \vec{V}_i , die kommutativ und assoziativ addiert werden können und mit Skalaren so multipliziert werden können, sodass wieder Assoziativität und Distributivität gelten.

Als Verbesserung dieses Modells schlägt DIRAC Spaltenvektoren (sogenannte **Ket-Vektoren** $|v\rangle$) und Zeilenvektoren (sogenannte **Bra-Vektoren** $\langle v|$). Die Ket- und Bra-Vektoren sind gegeben durch eine Gruppe von komplexen Zahlen:

$$|v\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \langle v| = (v_1^*, \dots, v_n^*)$$

Es gibt entsprechend Basisvektoren $|e_i\rangle = |i\rangle$ und $\langle e_j| = \langle j|$, bei der alle Komponenten Null sind, außer der i -ten bzw. j -ten Stelle, an der eine Eins steht. Natürlich ist das Skalarprodukt $\langle j|i\rangle = \delta_{ij}$. Wir können also schreiben:

$$|v\rangle = \sum_i v_i \cdot |i\rangle \quad \text{und} \quad \langle v| = \sum_i v_i^* \cdot \langle i|$$

Die Multiplikation mit einem Basisvektor ergibt:

$$\langle j|v\rangle = \langle j| \cdot \sum_i v_i \cdot |i\rangle = \sum_i \langle j|i\rangle \cdot v_i = \sum_i \delta_{ij} \cdot v_i = v_j$$

Analog ist $\langle v|j\rangle = v_j^*$. So können alle Komponenten der Vektoren $\langle v|$ und $|v\rangle$ bestimmt werden.

Jetzt lassen wir einen Operator Ω auf $|v\rangle$ wirken.

$$\Omega|v\rangle = \Omega \left[\sum_i v_i \cdot |i\rangle \right] = \sum_i v_i \cdot \Omega|i\rangle = \sum_i v_i \cdot |i'\rangle$$

Nach DIRAC kann man Ω als $n \times n$ -Matrix mit n^2 Komponenten darstellen.

$$\Omega = \begin{pmatrix} \Omega_{11} & \Omega_{12} & \cdots & \Omega_{1n} \\ \Omega_{21} & & & \vdots \\ \vdots & \Omega_{ji} & & \vdots \\ \Omega_{n1} & \cdots & \cdots & \Omega_{nn} \end{pmatrix} \Rightarrow |i'\rangle = \begin{pmatrix} \Omega_{1i} \\ \vdots \\ \Omega_{ni} \end{pmatrix} \Rightarrow \langle j|i'\rangle = \langle j|\Omega|i\rangle = \Omega_{ji}$$

Also ist $|i'\rangle = \Omega|i\rangle$ gerade die i -te Spalte der Ω -Matrix. Analysieren wir $\Omega|v\rangle$:

$$\langle j|\Omega|v\rangle = \langle j|\Omega \sum_i v_i |i\rangle = \sum_i v_i \cdot \langle j|\Omega|i\rangle = \sum_i v_i \cdot \Omega_{ji} = v_j$$

In Matrixschreibweise ist:

$$\begin{pmatrix} v'_1 \\ \vdots \\ v'_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 1|\Omega|1\rangle & \cdots & \langle 1|\Omega|n\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle n|\Omega|1\rangle & \cdots & \langle n|\Omega|n\rangle \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}$$

Ein wichtiger Operator ist der **Identitätsoperator** \bar{I} , der durch die Einheitsmatrix gegeben ist:

$$\bar{I} = \sum_i |i\rangle \cdot \langle i|$$

Bemerkung

- $\alpha |v\rangle = |\alpha v\rangle$ und $\langle \alpha v| = \langle v| \alpha^*$
- $\Omega |v\rangle = |\Omega v\rangle$ und $\langle \Omega v| = \langle v| \Omega^\dagger$ (adjungierter Operator)
- hermitescher Operator: $\Omega^\dagger = \Omega$
- antihermitescher Operator: $\Omega^\dagger = -\Omega$
- unitärer Operator: $\Omega \cdot \Omega^\dagger = I$

5.3 Postulate der Quantenmechanik

1. Der Zustand eines quantenmechanischen Teilchens im Hilbertraum wird durch den Ket-Vektor $|v\rangle$ beschrieben.
2. Die Darstellung von Ort und Impuls in der Quantenmechanik wird durch zwei hermitesche Operatoren \bar{X} und \bar{P}_x erreicht. Hierbei ist:

$$\langle x| \bar{X} |x\rangle = x \cdot \delta_{xx} \quad \text{und} \quad \langle x| \bar{P}_x |x\rangle = -i\hbar \cdot \delta_{xx}$$

3. Die Funktion $|\psi(t)\rangle$ gehorcht der Schrödingergleichung in folgender Art:

$$i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle = H \cdot |\psi(\vec{r}, t)\rangle \quad \text{mit} \quad H = \text{Hamilton-Operator}$$

4. Für den Eigenwert ω zum Operator Ω eines Teilchens im Zustand $|\psi\rangle$ ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit:

$$P(\omega) \sim |\langle \omega | \psi \rangle|^2 \quad \text{mit} \quad \Omega |\psi\rangle = \omega \cdot |\psi\rangle$$

Infolge der Messung des Eigenwertes ω transferiert sich $|\psi\rangle$ zu dem neuen Eigenzustand $|\omega\rangle$. Dieses Phänomen wird als **Kollaps** der Eigenfunktion $|\psi\rangle$ bezeichnet.

Bemerkungen und Konsequenzen

- (a) **Lineare Superposition:** Zwei Zustände $\alpha \cdot |\omega_1\rangle$ und $\beta \cdot |\omega_2\rangle$ können zu einem neuen Zustand kombiniert werden:

$$|\psi\rangle = \frac{\alpha \cdot |\omega_1\rangle + \beta \cdot |\omega_2\rangle}{\alpha^2 + \beta^2}$$

In dem neuen Zustand haben die beiden Unterzustände eine eigene Wahrscheinlichkeit:

$$P(\omega_1) = \frac{|\alpha|^2}{\alpha^2 + \beta^2} \quad \text{und} \quad P(\omega_2) = \frac{|\beta|^2}{\alpha^2 + \beta^2}$$

- (b) **Heisenberg'sche Unschärferelation**

$$[\bar{X}, \bar{P}_x] = i\hbar \Rightarrow \nexists |\psi\rangle, \text{ welches gleichzeitig auf } \bar{X} \text{ und } \bar{P}_x \text{ wirken kann}$$

Diese Relation ist ein Ergebnis der statistischen Mechanik; es folgt (pro Dimension):

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

Wie erhalten wir eine Beziehung zwischen der Energie und der Zeit?

$$|\vec{v}_x| = v_x = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad \text{und} \quad E = \frac{p_x^2}{2m} \Rightarrow \frac{dE}{dp_x} = \frac{p_x}{m} = v_x = \frac{\Delta E}{\Delta p} \stackrel{!}{=} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Damit folgt insgesamt:

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p_x = \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$$

5.4 Der quantenmechanische Oszillator

Wie in der klassischen Mechanik betrachten wir zwei Massen, zum Beispiel zwei Atome in einem Molekül. Zwischen den Atomen wirkt hier eine Bindungskraft. (Alles kann im Eindimensionalen betrachtet werden.) Dieses System vergleichen wir mit einem klassischen Federpendel, bei dem eine Masse m an der Decke durch eine Feder mit der Federkonstante k aufgehängt ist. Die Gesamtenergie können wir durch den Hamiltonoperator darstellen:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m \cdot \omega^2}{2} \cdot x^2$$

Zu den Größen x und p_x gehören quantenmechanisch die Operatoren X und $P_x = i\hbar \cdot \partial/\partial x$. Wir definieren nun einen Operator, der gleichzeitig Orts- und Impulsraum adressieren kann:

$$\begin{aligned} a(X, P_x) &:= \sqrt{\frac{m \cdot \omega}{2\hbar}} \cdot X + i \cdot \sqrt{\frac{1}{2m \cdot \omega \cdot \hbar}} \cdot P_x \\ a^\dagger(X, P_x) &= \sqrt{\frac{m \cdot \omega}{2\hbar}} \cdot X - i \cdot \sqrt{\frac{1}{2m \cdot \omega \cdot \hbar}} \cdot P_x \end{aligned}$$

Im Prinzip ist dies das Gleiche vorgehen wie bei der Superposition zweier Zustände. Es ergeben sich die Relationen:

$$(a) \quad [a, a^\dagger] = 1$$

$$(b) \quad a^\dagger a = \frac{m \cdot \omega}{2\hbar} \cdot X^2 + \frac{1}{2m \cdot \omega \cdot \hbar} \cdot P_x^2 + \frac{i}{2\hbar} \cdot [X, P_x] = \frac{H}{\hbar \omega} - \frac{1}{2}$$

Umgestellt ergibt sich $H = \hbar \cdot \omega \cdot (a^\dagger a + 1/2)$. Man erhält den normierten Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \frac{H}{\hbar \omega} = a^\dagger a + \frac{1}{2}$$

Angenommen, \hat{H} ist ein Operator zu den (Energie-)Eigenwerten ε und den Eigenfunktionen $|\varepsilon\rangle$, also gilt $\hat{H}|\varepsilon\rangle = \varepsilon \cdot |\varepsilon\rangle$.

(c) Kommutatoren:

$$\begin{aligned} [a, \hat{H}] &= [a, a^\dagger a + \frac{1}{2}] = [a, a^\dagger a] = a \\ [a^\dagger, \hat{H}] &= [a^\dagger, a^\dagger a + \frac{1}{2}] = -a^\dagger \end{aligned}$$

Nun können a und a^\dagger auf die Eigenwerte ε einwirken. Wir wollen zeigen, dass a und a^\dagger sinnvolle Operatoren im Sinne der Quantenmechanik darstellen, welche eine Zustandsänderung erlauben. Dazu benutzen wir Operatoren der $\hat{H}a|\varepsilon\rangle$ und $\hat{H}a^\dagger|\varepsilon\rangle$.

$$\begin{aligned} [a, \hat{H}] &= a\hat{H} - \hat{H}a \Rightarrow \hat{H}a = a\hat{H} - [a, \hat{H}] \\ \hat{H}a|\varepsilon\rangle &= (a\hat{H} - [a, \hat{H}])|\varepsilon\rangle = (a\hat{H} - a)|\varepsilon\rangle = a(\hat{H} - 1)|\varepsilon\rangle = (\varepsilon - 1) \cdot a|\varepsilon\rangle \end{aligned}$$

Also hat die Eigenfunktion $a|\varepsilon\rangle$ einen Eigenwert von $\varepsilon - 1$. Wenn a also auf eine Eigenfunktion $|\varepsilon\rangle$ wirkt, wird ε um 1 erniedrigt. Analog folgt:

$$\hat{H}a^\dagger|\varepsilon\rangle = (\varepsilon + 1) \cdot a^\dagger|\varepsilon\rangle$$

Die Operatoren a und a^\dagger werden **Vernichtungs-** und **Erzeugungsoperator** genannt. Nun haben wir die folgenden Eigenfunktionen:

- Zum Eigenwert ε gehört die Eigenfunktion $|\varepsilon\rangle$.

- Zum Eigenwert $\varepsilon - 1$ gehören die Eigenfunktionen $|\varepsilon - 1\rangle$ und $a|\varepsilon\rangle$.
- Zum Eigenwert $\varepsilon + 1$ gehören die Eigenfunktionen $|\varepsilon + 1\rangle$ und $a^\dagger|\varepsilon\rangle$.

Da jeder Eigenwert nur eine linear unabhängige Eigenfunktion haben darf, dürfen sich die Eigenfunktionen $|\varepsilon - 1\rangle$ und $a|\varepsilon\rangle$ nur um eine Konstante unterscheiden (analog für $\varepsilon + 1$):

$$a|\varepsilon\rangle = C_\varepsilon|\varepsilon - 1\rangle \quad \text{und} \quad a^\dagger|\varepsilon\rangle = C_{\varepsilon+1}|\varepsilon + 1\rangle$$

Die Abbildungen wirken also so:

$$a : |\varepsilon\rangle \mapsto |\varepsilon - 1\rangle \quad \text{und} \quad a^\dagger : |\varepsilon\rangle \mapsto |\varepsilon + 1\rangle$$

Gibt es einen **Grundzustand**, also einen tiefsten möglichen Zustand $|\varepsilon_0\rangle$ zum Eigenwert ε_0 ? Angenommen, $|\varepsilon_0\rangle$ existiert. Dann müsste gelten:

$$a|\varepsilon_0\rangle = 0$$

Umgekehrt kann man den Grundzustand „aus dem Nichts“ erzeugen:

$$0 = a^\dagger(a|\varepsilon_0\rangle) = a^\dagger a|\varepsilon_0\rangle \left(\hat{H} - \frac{1}{2} \right) |\varepsilon_0\rangle \Rightarrow \hat{H}|\varepsilon_0\rangle = \frac{1}{2}|\varepsilon_0\rangle$$

Daraus liest man den niedrigsten Eigenwert und die zugehörige minimale Energie des quantenmechanischen Oszillators ab:

$$\boxed{\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad E_0 = \frac{1}{2}\hbar \cdot \omega}$$

Da die Eigenwerte sich immer um 1 einterschieden ergibt dich eine Energiedifferenz und damit die Quantisierung zu:

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega$$

Diese Quantisierung passt zum BOHRschen Atommodell, zum PLANCKschen Strahlungsgesetz und zur EINSTEINSchen Quantisierung in der Beschreibung des Photoeffektes.

Nun sollen die tatsächlichen Eigenfunktionen bestimmt werden. Dazu werden wir $P_x = -i\hbar\partial/\partial x$ und $X = x$ in die Operatoren einsetzen:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \\ a^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \end{aligned} \quad \text{mit} \quad \xi = \sqrt{\frac{m \cdot \omega}{\hbar}} \cdot x$$

Den Operator a wenden wir auf $|\varepsilon_0\rangle$ an:

$$0 \stackrel{!}{=} a|\varepsilon_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) |\varepsilon_0\rangle \Rightarrow \frac{d}{d\xi} |\varepsilon_0\rangle + \xi \cdot |\varepsilon_0\rangle = 0$$

Hierfür ergibt sich die Lösung für den Grundzustand

$$|\varepsilon_0\rangle = \left(\frac{m \cdot \omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \xi^2 \right)$$

Die allgemeine Lösung folgt aus wiederholtem Anwenden des Erzeugungsoperators.

$$|\varepsilon_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n \cdot n!}} \cdot \left(\frac{m \cdot \omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \xi^2 \right) \cdot H_n(\xi)$$

Hierbei sind $H_n(\xi)$ die **HERMITESchen Polynome**.

Bemerkung

zu Abbildung 1.27

Betrachten wir den Übergang von $|\varepsilon_n\rangle \rightarrow |u_n\rangle$:

- Grundzustand quantenmechanisch nicht in Ruhe (entgegen der klassischen Physik)
- Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\xi)$ und $|u_n(\xi)|^2$ stimmen für $n \rightarrow \infty$ überein, $n = 0, 1$ bis $n \approx 10$ führt zu einer starken Abweichung.
- Oszillator quantenmechanisch hat diskrete Einergiespektren (entgegen der klassischen Physik)
- Der quantenmechanische Oszillator hat auch außerhalb der Grenzen eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeitsdichte.

5.5 Der Potentialtopf

Bei der Bindung zwischen Kern und Elektron wirken sowohl die Coulomb-Kraft als auch repulsive Kernkräfte. Es ergibt sich ein sogenanntes 6-12-Potential:

$$E(r) \sim -\alpha \cdot \frac{1}{r^6} + \beta \cdot \frac{1}{r^{12}}$$

Solche Potentiale sind sehr schwer zu lösen. Wir wollen als Vereinfachung Potentialtöpfe und Potentialbarrieren betrachten.

5.5.1 Unbegrenzter quadratischer Potentialtopf

Die Lösungen für einen Potentialtopf und einem „Potentialhügel“ sind äquivalent, daher betrachten wir folgendes Potential:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & |x| < a \quad (\text{Bereich 1}) \\ 0 & |x| > a \quad (\text{Bereich 2}) \end{cases}$$

Die Schrödingergleichung im Bereich 1 lautet:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2u}{dx^2} + E \cdot u = 0$$

Hierbei steckt das Potential im Energieterm. Damit machen wir den Lösungsansatz:

$$u(x) = A \cdot \cos(kx) + B \cdot \sin(kx)$$

Es ergeben sich im Bereich 1 stehende Wellen. Als Randbedingungen nutzen wir, dass $u(x)$ für $|x| \rightarrow \infty$ (allgemeiner: im Bereich 2) verschwindet, und, dass die Lösung bei $|x| = 0$ stetig ist. Es ergeben sich zwei Lösungsansätze:

1. $A \cdot \cos(ka) + B \cdot \sin(ka) = 0$
2. $A \cdot \cos(ka) - B \cdot \sin(ka) = 0$

Durch Einsetzen der Randbedingungen ergibt sich für diese Lösungsansätze:

1. $B = 0$, $\cos(ka) = 0$ und damit $k = n\pi/2a$ mit $n = 1, 3, 5, \dots$
2. $A = 0$, $\sin(ka) = 0$ und damit $k = n\pi/2a$ mit $n = 2, 4, 6, \dots$

Zusammengefasst erhält man für die Energien und die Eigenfunktionen:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} \cdot n^2 \quad \text{und} \quad u_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot \cos\left(\frac{n\pi \cdot x}{2a}\right) & n \text{ ungerade} \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi \cdot x}{2a}\right) & n \text{ gerade} \end{cases}$$

Die verschiedenen Eigenfunktionen weisen eine Parität, also eine Symmetrie, auf. Zudem weisen die Eigenfunktionen in sich eine Symmetrie auf: Für gerade n sind sie ungerade und umgekehrt:

$$u_n(-x) = \begin{cases} u_n(x) & n \text{ ungerade} \\ -u_n(x) & n \text{ gerade} \end{cases}$$

Aus der Struktur der Lösung entnehmen wir:

- $|u_1(x)|^2$ wird für $x = 0$ maximal, $|u_2(x)|^2$ wird für $x = \pm a/2$ maximal u.s.w.
- $u_n(\pm a) = 0$ für alle n : Es ist ein sogenanntes **hartes Potential**.
- Es gibt keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Topfes.

5.5.2 Begrenzter, quadratischer Potentialtopf

Das Potential lautet nun:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| \leq a \\ V_0 & |x| > a \end{cases}$$

Es ergibt sich wieder eine Schrödingergleichung für $|x| > a$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 u}{dx^2} - (V_0 - E) \cdot u = 0$$

Unser Ansatz für die Eigenfunktionen lautet wieder:

$$u_i(x) \sim \cos(k_0 x), \sin(k_0 x)$$

Hierbei wird ein neuer Index i (von engl. „incident“ = Einfall) eingeführt. Die Lösungsmethode ist, die Lösungen links des Potentialtopfes (u_l), im Potentialtopf (u_i), und rechts des Potentialtopfes (u_r) zu ermitteln, in derselben Reihenfolge, in der die Potentiale bei einem Transmissionsexperiment auf ein durchfliegendes Teilchen wirken würden. Damit ist $k_0 = 2m \cdot E / \hbar^2$ und die $u_i(x)$ müssen im Unendlichen verschwinden. Damit erhalten wir die folgenden Lösungsansätze:

$$u_r(x) = C \cdot e^{-K \cdot x} \quad \text{und} \quad u_l(x) = C' \cdot e^{-K \cdot |x|}$$

Dabei führen wir $K^2 = 2m/\hbar^2 \cdot (V_0 - E)$ als neue Wellenzahl ein.

1. gerade (positive) Parität:

$$u_i(x) = A \cdot \cos(k_0 \cdot x) \quad \Rightarrow \quad u_r(x) = C \cdot e^{-K \cdot x} \quad \text{und} \quad u_l(x) = C' \cdot e^{-K \cdot |x|}$$

2. ungerade (negative) Parität:

$$u_i(x) = A \cdot \sin(k_0 \cdot x) \quad \Rightarrow \quad u_r(x) = C \cdot e^{-K \cdot x} \quad \text{und} \quad u_l(x) = -C' \cdot e^{-K \cdot |x|}$$

Für beide Lösungen müssen wir die Stetigkeit für die Funktion und ihre Ableitung beachten:

$$u_{l/r}(\pm a) = u_i(\pm a) \quad \text{und} \quad \frac{du_{l/r}}{dx}(\pm a) = \frac{du_i}{dx}(\pm a)$$

Zu der Lösung der positiven Parität:

$$\left. \begin{aligned} \cos(k_0 \cdot a) &= C \cdot e^{-K \cdot a} \\ k_0 \cdot \sin(k_0 \cdot a) &= KC \cdot e^{-K \cdot a} \end{aligned} \right\} \Rightarrow K = k_0 \cdot \tan(k_0 \cdot a)$$

Die Lösung der negativen Parität ergibt:

$$K = -k_0 \cdot \cot(k_0 \cdot a)$$

Dies sind transzendente Gleichungen. Es gibt also nur numerische Lösungen für die E_n . Die Eigenfunktionen folgen dann aus den Lösungen für E_n . Damit erkennen wir:

- $|u_n(x)|^2 \neq 0$ für $x = \pm a$; Daraus folgt eine endliche Wahrscheinlichkeit für $|x| > a$.
- Die Eigenfunktionen sind innerhalb des Potentialtopfes ähnlich zum unbegrenzten Potentialtopf. (Alle paritätischen Erkenntnisse gelten also weiterhin.)

5.5.3 Quantenmechanischer Tunneleffekt

Was geschieht beim Durchgang durch einen rechteckigen, invertierten Potentialtopf (also eine Potentialbarriere)? Dazu haben wir folgendes Beispiel:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 & \text{Bereich 1} \\ V_0 & 0 < x < s & \text{Bereich 2} \\ 0 & x > s & \text{Bereich 3} \end{cases}$$

(Im Allgemeinen sind Bereich 1 und 3 nicht auf demselben Potential.) Interessant ist jetzt die Frage, wie sich die Lösungen für $E - V_0 < 0$ und $E - V_0 > 0$ unterscheiden. (Im ersten Fall sagt die klassische Mechanik voraus, dass die Barriere unüberwindbar ist, da die Aktivierungsenergie nicht ausreicht.) Wir betrachten nun eine von links einfallende Welle, die an $x = 0$ entweder reflektiert oder transmittiert wird. Zwischen $0 < x < s$ wird das Teilchen im Transmissionsfall weiter propagiert und für $x \geq s$ bewegt es sich im Bereich 3 weiter. Wir machen im Bereich 2 den Ansatz:

$$u_i(x) = u_{i,0} \cdot e^{\pm i k_i \cdot x}$$

Eine verlustfreie Propagation in $\pm x$ -Richtung liegt dann vor, wenn die k_i reell sind. Für imaginäre k_i ($k_i = i \cdot |k_i|$) ergibt sich:

$$u_i(x) = u_{i,0} \cdot e^{\pm |k_i| \cdot x}$$

Hierbei ist nur die Lösung mit Minus physikalisch sinnvoll, sie entspricht einer Dämpfung der Wellenfunktion im Bereich 2. Mit diesen Überlegungen können wir die Lösung für k_i interpretieren. Sie lautet wie folgt:

$$k_i = \frac{\sqrt{2m \cdot (E - V_0)}}{\hbar} \Rightarrow E - V_0 = \begin{cases} < 0 & k_i = \frac{i}{\hbar} \cdot \sqrt{2m |E - V_0|} \\ > 0 & k_i = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m(E - V_0)} \end{cases}$$

Für $E - V_0 < 0$ wird k_i imaginär, also ist $u_i(x)$ im Bereich 2 exponentiell gedämpft. Im Falle $E - V_0 > 0$ ist k_i reell, also oszilliert $u_i(x)$ sinusförmig; allerdings verringert sich die Wellenzahl um den Faktor $1 - V_0/E$.

Mit den Postulaten von de Broglie erhält man:

$$p_x = \hbar \cdot k_i = \sqrt{2m \cdot (E - V_0)} \Rightarrow v_x = \frac{p_x}{m} = \sqrt{\frac{2}{m} \cdot (E - v_0)}$$

1. Für $E - V_0 \geq 0$ entspricht dies einem klassischen Teilchen, das sich im Bereich 2 verlangsamt. Die Transmissionskoeffizienten steuern bei $x = 0$:

$$T = \frac{4E \cdot (E - V_0)}{4E \cdot (E - V_0) + V_0^2 \cdot \sin^2(k_i \cdot s)}$$

Man kann zwei Spezialfälle erzeugen: Es ist $T = 0$ für $E = V_0$ und $T = 1$ für $k_i \cdot s = n \cdot \pi$. Für alle anderen T liegt eine normale Oszillation vor.

2. Für $E - V_0 < 0$ ergibt sich im Bereich 2 eine exponentiell gedämpfte Welle. Daraus ergibt sich (in Abhängigkeit von s und V_0) eine verkleinerte Amplitude im Bereich 3.

$$T = \frac{4E \cdot (V_0 - E)}{4E \cdot (V_0 - E) + V_0^2 \cdot \sinh(k_i \cdot s)}$$

Die maximale Transmissionsrate („Tunneleffizienz“) ist jetzt:

$$T_{\max} = \left[1 + \frac{V_0 \cdot s^2}{4} \right]^{-1}$$

Eine praktische Anwendung finden wir im **Tunnelmikroskop**: Dort werden Atome detektiert, indem Elektronen punktuell aus den Atomen abgesaugt werden. Die Aktivierungsenergie eines Elektrons im Grundzustand ist $E = -13,6 \text{ eV}$. Im Allgemeinen entspricht die Barriere der Austrittsarbeit; sie liegt dann im Bereich von etwa 4 bis 5 eV (dieser Wert entspricht gerade dem V_0 aus unserer Rechnung). Um ein einzelnes Elektron aus einem Atom zu ziehen, muss also die Spitze des Mikroskops sehr nah an das Atom zu bringen. Dabei darf man die Spannung zwischen Probe und Spitze nicht über 5 V bringen, da sonst der obige Fall 2 in den Fall 1 umschlägt; damit haben wir kein Tunnelmikroskop mehr, sondern ein Strommessgerät.

5.6 Auswahlregeln und Übergangsmatrixelemente

Bei den Elektronen in einem Atom finden Übergänge zwischen den diskreten Energieniveaus statt. Beendet sich ein Elektron im Zustand $|1\rangle$, so kann es bei Absorption eines Photons mit einer passenden Energiemenge in den Zustand $|2\rangle$ übergehen. Das Elektron ist nun angeregt, es wird nach einer gewissen Zeit wieder in den Zustand $|1\rangle$ zurückfallen und dabei ein Photon mit derselben Energiemenge emittieren (stimulierte Emission).

Um diese Vorgänge rechnerisch zu erfassen, stellen wir uns das Atom im Ursprung eines Koordinatensystems vor. Eine längs der z -Achse linear polarisierte Welle fällt auf das Atom ein (d.h. für das elektrische Feld und den Wellenzahlvektor: $\vec{F} \parallel \vec{e}_z$ und $\vec{k} \perp \vec{e}_z$). Das elektrische Feld kann beschrieben werden durch:

$$\vec{F} = \vec{F}_0 \cdot \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$$

Es findet also eine periodische Störung des Potentials des im Atom gebundenen Elektrons statt. Wir wollen annehmen, dass die Wellenlänge wesentlich größer ist als der Durchmesser des Atoms (damit kann das elektrische Feld der Welle im Bereich des Atoms als homogen genähert werden). Damit kommen wir zu der Näherung $\vec{k} \cdot \vec{r} = 0$ innerhalb des Atoms (welches näherungsweise als komplett im Koordinatenursprung lokalisiert angesehen werden kann).

Weiterhin nehmen wir das Atom als Ladungsverteilung an, welche insgesamt neutral ist, aber unter Umständen gibt es ein elektrisches Dipolmoment, Quadrupolmoment, oder ein Moment höherer Stufe. In einem homogenen Feld liefert aber nur ein Dipolmoment eine Wechselwirkungsenergie. Diese liefert im Hamiltonoperator einen Störterm:

$$\Delta \hat{H} = -\vec{p} \cdot \vec{F} = -ez \cdot F$$

Es ist ez der **elektrische Dipoloperator**. Da sich die Elektronen in der Atomhülle bewegen, liegt zudem eine Stromverteilung vor, es entstehen also magnetische Momente. Im homogenen Feld geht wiederum nur die Wechselwirkungsenergie des Dipolmoments ein:

$$\Delta \hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Diese Störterme sollen zunächst dimensioniert werden. Typische Größenordnungen für die Momente sind $p = e \cdot a_0$ (mit BOHR'schem Atomradius) und $\mu = \mu_B$ (das BOHR'sche Magneton). Bei der elektromagnetischen Welle gilt $B = F/c$. Mit diesen Zusammenhängen ergibt sich $\mu B \ll pF$. Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit dem elektrischen Dipolmoment dominiert also. Damit müssen wir im Hamiltonoperator die magnetische Wechselwirkung nicht beachten.

Betrachte zunächst ein Atom in einem ungestörten Eigenzustand, also zum Beispiel $|1\rangle$ mit der zugehörigen Wellenfunktion ψ_1 . Der Erwartungswert ist gegeben durch:

$$\langle p_z \rangle = \int \psi_1^* \cdot e z \cdot \psi_1 \, dV = \int |\psi_1|^2 \cdot e z \, dV = 0$$

Das Betragsquadrat von $\psi_1(x, y, z)$ ist in z gerade, da das Potential punktsymmetrisch ist. Der Term $e z$ ist aber offensichtlich ungerade in z , weswegen der Integrand insgesamt ungerade in z ist und damit das Integral über den gesamten Raum verschwindet. Physikalisch bedeutet das, dass es kein permanentes Dipolmoment gibt.

Nun befinde sich das Atom in einem Zustand, der einer Überlagerung von $|1\rangle$ und $|2\rangle$ entspricht. Entsprechend den Überlegungen zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung können wir die Wellenfunktion in einem orts- und einen zeitabhängigen Teil aufspalten.

$$\psi = c_1 \cdot \psi_1 + c_2 \cdot \psi_2 = c_1 \cdot u_1(\vec{r}) \cdot e^{-i \frac{E_1 t}{\hbar}} + c_2 \cdot u_2(\vec{r}) \cdot e^{-i \frac{E_2 t}{\hbar}}$$

Jetzt ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle p_z \rangle &= \int |c_1 \cdot u_1|^2 \cdot e z \, dV + \int |c_2 \cdot u_2|^2 \cdot e z \, dV \\ &+ \int c_1 c_2^* \cdot u_2^* \cdot e z \cdot u_1 \cdot e^{-i \frac{(E_1 - E_2)t}{\hbar}} \, dV + \int c_1^* c_2 \cdot u_1^* \cdot e z \cdot u_2 \cdot e^{-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}} \, dV \end{aligned}$$

Die ersten beiden Terme verschwinden aufgrund derselben Überlegungen wie oben. Zur Vereinfachung führen wir die Abkürzung $p_{12} = \int u_1^* \cdot e z \cdot u_2 \, dV$ ein. Es verbleibt:

$$\langle p_z \rangle = 2 \operatorname{Re} \left[c_1^* c_2 \cdot p_{12} \cdot e^{-i \frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}} \right]$$

Falls $p_{12} \neq 0$, dann hat die Superposition von $|1\rangle$ und $|2\rangle$ ein elektrisches Dipolmoment, welches mit der Kreisfrequenz $(E_2 - E_1)/\hbar$ oszilliert. Diese Frequenz heißt **Übergangsfrequenz**. Die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Welle ist dann maximal (resonant), wenn die Welle ebenfalls diese Kreisfrequenz hat. Das Dipolmoment p_{12} bezeichnet man als **Übergangsdipolmatrixelement**. Ein elektrischer Dipolübergang zwischen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ ist genau dann möglich, wenn $p_{12} \neq 0$ ist.

Die Frage nach den Werten für die Quantenzahlen von $|1\rangle$ und $|2\rangle$, bei denen ein Übergang stattfinden kann, führt uns auf die **Auswahlregeln**. Betrachte dazu die Wasserstoff-Eigenfunktionen. Im H-Atom kann der ortsabhängige Teil $u(\vec{r})$ der Wellenfunktion in einem Radialteil, einen Azimutalteil und einen Polarteil zerlegt werden. Der Erwartungswert $\langle p_z \rangle$ berechnet sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned} &\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^\infty r^2 dr \left[R_{n_1, l_1}(r) \cdot P_{l_1}^{|m_1|}(\cos \vartheta) \cdot e^{-i m_1 \varphi} \right]^* \cdot \underbrace{e r \cos \vartheta}_z \cdot \left[R_{n_2, l_2}(r) \cdot P_{l_2}^{|m_2|}(\cos \vartheta) \cdot e^{-i m_2 \varphi} \right] \\ &= \\ &e \cdot \left[\int_0^\infty R_{n_1, l_1}^*(r) \cdot R_{n_2, l_2}(r) \cdot r^3 \, dr \right] \cdot \left[\int_0^\pi P_{l_1}^{|m_1|}(\cos \vartheta) \cdot P_{l_2}^{|m_2|}(\cos \vartheta) \cdot \cos \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \right] \cdot \left[\int_0^{2\pi} e^{i(m_1 - m_2) \cdot \varphi} \, d\varphi \right] \end{aligned}$$

Alle Integrale müssen ungleich Null sein, damit p_{12} nicht Null wird. Aus dem Integral über φ lesen wir ab, dass $m_1 = m_2$ sein muss. Für das Integral über ϑ verwenden wir die folgende Rechenregel für Legendre-Polynome:

$$(2l + 1) \cdot \cos \vartheta \cdot P_l^{|m_1|}(\cos \vartheta) = (l - |m| + 1) \cdot P_{l+1}^{|m_1|}(\cos \vartheta) + (l + |m|) \cdot P_{l-1}^{|m_1|}(\cos \vartheta)$$

Damit wird das Integral über ϑ nach Substitution zu:

$$\frac{l_2 - |m_2| + 1}{2l_2 + 1} \cdot \int_{-1}^1 P_{l_1}^{|m_1|}(\cos \vartheta) \cdot P_{l_2+1}^{|m_2|}(\cos \vartheta) d(\cos \vartheta) + \frac{l_2 + |m_2|}{2l_2 + 1} \cdot \int_{-1}^1 P_{l_1}^{|m_1|}(\cos \vartheta) \cdot P_{l_2-1}^{|m_2|}(\cos \vartheta) d(\cos \vartheta)$$

Für $m_1 = m_2$ enthalten die Integrale Produkte von zwei assoziierten Legendre-Polynomen zu gleichem m , aber unterschiedlichem l . Die assoziierten Legendre-Polynome sind aber bei Integration orthogonal: $P_{l_1}^{|m_1|} \perp P_{l_2 \pm 1}^{|m_2|}$, also verschwindet der gesamte Term außer für $l_1 = l_2 \pm 1$. Insgesamt haben wir gefunden:

$$\Delta m = 0 \text{ und } \Delta l = \pm 1$$

Neben p_{12} , genauer: p_{12z} , können wir auch die anderen Komponenten des Dipolmomentes betrachten, bzw. die entsprechenden Übergangsdipolmatrixelemente p_{12x} und p_{12y} .

$$\langle p_{12x} \rangle = e \cdot \langle u_{n_1, l_1, m_1} | x | u_{n_2, l_2, m_2} \rangle \quad \text{mit} \quad x = r \sin \vartheta \cos \varphi = r \sin \vartheta \cdot \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}$$

Es ergeben sich wieder drei Integrale für die drei Polarkoordinaten. Das Integral über φ sieht so aus:

$$\frac{1}{2} \cdot \int \left(e^{i(m_1 - m_2 + 1) \cdot \varphi} + e^{i(m_1 - m_2 - 1) \cdot \varphi} \right) d\varphi$$

Hieraus entstehen neue Auswahlregeln:

$$\Delta m = \pm 1 \text{ und } \Delta l = \pm 1$$

Eine analoge Betrachtung bei p_{12y} (mit $y = r \sin \vartheta \sin \varphi = r \sin \vartheta \cdot (\exp(i\varphi) - \exp(-i\varphi))/2i$) ergibt dieselben Auswahlregeln, aber mit einem kleinen Unterschied in den Formeln:

$$\begin{aligned} \Delta m = m_2 - m_1 = +1 &\Rightarrow p_{12y} = -i \cdot p_{12x} \\ \Delta m = m_2 - m_1 = -1 &\Rightarrow p_{12y} = +i \cdot p_{12x} \end{aligned}$$

Die x - und y -Komponenten sind um $\pm\pi/2$ gegeneinander phasenverschoben. Das Dipolmoment rotiert also in der xy -Ebene. Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ bezeichnet man als σ -Übergänge, bei $\Delta m = 0$ liegt ein π -Übergang vor. Ein π -Übergang wird von längs der z -Achse linear polarisiertem Licht induziert ($\vec{k} \perp \vec{e}_z$); σ -Übergänge treten bei Einfall von in der xy -Ebene polarisiertem Licht auf ($\vec{k} \parallel \vec{e}_z$). Nach dem Superpositionsprinzip sind natürlich auch Kombinationen mehrerer Übergänge möglich. Für ein unpolarisiertes und isotropes Lichtfeld gilt die Auswahlregel: $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta m = -1, 0, 1$. (Es sind alle Polarisierungsarten im einfallenden Licht enthalten.)

Erweiterte Auswahlregeln

Bei **erweiterten Auswahlregeln** werden zusätzlich die Fein- und Hyperfeinstruktur berücksichtigt.

Übergänge zwischen...	Mögliche Zustandsänderung		
Feinstruktur-Niveaus	$\Delta j = -1, 0, 1$	$\Delta l = \pm 1$	$\Delta m_j = -1, 0, 1$
Hyperfeinstruktur-Niveaus	$\Delta f = -1, 0, 1$	$\Delta l = \pm 1$	$\Delta m_f = -1, 0, 1$

Auszuschließen sind: $j = 0$ nach $j = 0$ und $f = 0$ nach $f = 0$.

Wechselwirkungen höherer Ordnung

Wir haben eine Welle: $\vec{F} = \vec{F}_0 \cdot e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$ und entwickeln diese um $\vec{r} = 0$.

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\cdot\vec{r} - \frac{1}{2} \cdot (\vec{k}\cdot\vec{r})^2 + \dots$$

Bisher hatten wir diese Entwicklung nach dem konstanten Glied abgebrochen. Die zusätzlichen Terme führen zu Wechselwirkungen auch mit höheren Momenten wie Quadrupolen, Oktopolen und so weiter. Damit ergeben sich auch andere Auswahlregeln. Als Bezeichnungen vereinbaren wir:

Bezeichnung	berücksichtigt...
E1	elektrischer Dipolübergang
E2	elektrischer Quadrupolübergang
E3	...

Für die magnetischen Übergänge wählt man analog M1, M2, M3 und so weiter.

5.7 Zweiniveausysteme. Einstein-Koeffizienten. Laser

EINSTEIN hatte 1924 die Idee, die Übergänge zwischen Energieniveaus $|1\rangle$ und $|2\rangle$ an die Planck'sche Hohlraumstrahlung zu koppeln. Damit erklärte er die fundamentalen Prozesse im Zweiniveausystem, also Absorption und Emission. Zum anderen hatte Einstein erkannt, dass die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von der Besetzung der Niveaus abhängig ist. Ein Niveau $|n\rangle$ verfügt neben dem Energieeigenwert E_n auch über eine mittlere Verweildauer τ_n .

Für die Berechnung nehmen wir an, dass die Anzahl der Elektronen im Atom konstant ist. Prinzipiell ist zur Lösung die Quantenelektrodynamik, insbesondere die Quantisierung des äußeren Feldes, nötig. Daraus retten wir uns, indem wir ein Ensemble mehrerer Elektronen betrachten.

Ein Laser besteht prinzipiell aus einem Medium (beliebigen Aggregatzustandes), welches einer Punktstrahlung aus einer externen Quelle ausgesetzt ist. Die Photonen dieser Strahlung tragen die Energie:

$$E_p = \hbar \cdot \nu_p = \frac{\hbar c}{\lambda_p}$$

Die Energie der emittierten Photonen ist:

$$E_e = \hbar \cdot \nu_e = \frac{\hbar c}{\lambda_e}$$

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Atome-LaserAufbau

Insgesamt muss natürlich der Energieerhaltungssatz und der Impulserhaltungssatz gelten. Man stellt fest, dass die Absorptionsrate abhängig von der Wellenlänge der Punktstrahlung ist, sie wird maximal für ein $\lambda_{p,0}$. Die Emission ergibt ein kontinuierliches Spektrum, die Emissionsrate hat ebenfalls ein Maximum, dass mit $\lambda_{e,0}$ bezeichnet wird.

Um den Photonenstrahl mehrmals zu verstärken, bringt man links und rechts vom Medium Spiegel an. Diese Spiegel S_1 und S_2 bilden eine Kavität, sie geben also eine Vorzugsrichtung an. Um das System als Lichtquelle nutzen zu können, wird einer der Spiegel (in unserem Falle S_2) teilweise durchlässig gemacht, der Reflexionskoeffizient ist also $R < 1$. Im Laser geht allerdings viel Energie verloren durch:

- Wärme
- Absorption
- räumliche Anisotropie, Kavität

Insgesamt liegt die Effizienz eines Lasers (also sein Wirkungsgrad) nur bei ungefähr 1 bis 2%.

Im Laser gibt es (für zwei Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ mit $E_1 < E_2$) drei fundamentale Übergänge:

1. *Absorption*: Ein Photon der Energie $h\nu = E_2 - E_1$ wird absorbiert. Das Elektron geht vom Zustand $|1\rangle$ in $|2\rangle$ über, wo es für die Zeit τ_2 verweilen kann. Nach Einstein ist die Übergangsrate $B_{12} \cdot \varrho(\nu)$, wobei B_{12} der entsprechende **Einstein-Koeffizient** und $\varrho(\nu)$ die Frequenzverteilung des PLANCKSchen Hohlraumstrahlers ist:

$$\varrho(\nu) = \frac{8\pi \cdot \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\hbar\nu/kT} - 1}$$

2. *Stimulierte Emission*: Ein Photon der Energie $h\nu$ fällt ein, regt das angeregte Elektron ab, d.h. es verursacht den Übergang vom Zustand $|2\rangle$ zu $|1\rangle$. Dabei entsteht ein weiteres Photon, welches mit dem ersten für alle Zeiten in Phase sind. Das heißt, man erhält kohärente Wellen. Die Energien lauten $-h\nu = E_1 - E_2$ und $h\nu = E_2 - E_1$. Die Übergangsrate ist $B_{21} \cdot \varrho(\nu)$ mit dem Einstein-Koeffizient B_{21} der stimulierten Emission.
3. *Spontane Emission*: Nach der Lebensdauer τ_2 „zerfällt“ der Zustand $|2\rangle$ zu $|1\rangle$. Die Übergangsrate A_{21} ist der Einstein-Koeffizient der spontanen Emission.

Die Betrachtung mit der Quantenelektrodynamik ist nicht notwendig, denn:

1. Es wird über viele Übergänge gemittelt (da man es mit einem Elektronenensemble zu tun hat).
2. Die Elektronen wechselwirken nicht mit dem äußeren elektrischen Feld.

Die Einstein-Koeffizienten sollen nun quantifiziert werden. Wir nehmen an, dass sich auf dem unteren Niveau $|1\rangle$ genau N_1 Elektronen befinden, während N_2 Elektronen im Zustand $|2\rangle$ verweilen. Diese Anzahlen ändern sich bei allen Übergängen; mithilfe der bekannten Übergangsraten kann man Raten-gleichungen aufstellen, die die Bevölkung und Entvölkung der einzelnen Niveaus beschreiben:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} \cdot \varrho(\nu) \cdot N_1 + A_{21} \cdot N_2 + B_{12} \cdot \varrho(\nu) \cdot N_2$$

Der erste Summand ist die Entvölkung von $|1\rangle$. Der zweite Summand kommt von der spontanen Emission und der dritte aus der stimulierten Emission. Beide entsprechen einer Bevölkung von $|1\rangle$. Analog bei dem Niveau 2:

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12} \cdot \varrho(\nu) \cdot N_1 - A_{21} \cdot N_2 - B_{21} \cdot \varrho(\nu) \cdot N_2$$

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Atome-Laser Absorption Emission

Im thermischen Gleichgewicht muss gelten:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} \Rightarrow \frac{d}{dt}(N_1 + N_2) = 0 \Leftrightarrow N_1 + N_2 = \text{const.}$$

Das heißt, dass die totale Anzahl der Elektronen konstant bleiben muss. Wir betrachten nun den stationären Zustand, in welchem beide Zeitableitungen verschwinden. Dann folgt:

$$N_1 \cdot B_{12} \cdot \varrho(\nu) = N_2 \cdot (A_{21} + B_{21} \cdot \varrho(\nu)) \Rightarrow \frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \cdot \varrho(\nu)}{A_{21} + B_{21} \cdot \varrho(\nu)} = \frac{W_{\text{abs}}}{W_{\text{em}}} \quad (*)$$

Es ist W_{abs} die Wahrscheinlichkeit für die Absorption von Photonen und W_{em} entsprechend die Wahrscheinlichkeit der Emission von Photonen. Das Verhältnis N_2/N_1 ist BOLTZMANN-verteilt:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (**)$$

Da mehrere Elektronen auf einem Zustand liegen können, haben wir eine Entartung der Elektronen gefordert. Die Faktoren g_1 und g_2 quantifizieren die Entartung der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ und stellen eine notwendige Korrektur dar, da (wie wir bald sehen werden) eigentlich nicht alle

Mit einem Koeffizientenvergleich aus den beiden Gleichungen (*) und (**) erhalten wir:

$$B_{12} = B_{21} \cdot \frac{g_2}{g_1} \text{ und } A_{21} = \frac{8\pi \cdot \nu^3}{c^3} \cdot B_{21}$$

A und B sind die entsprechenden Einsteinkoeffizienten, die die quantitativen Übergangsraten der drei fundamentalen Übergangsprozesse beschreiben. Betrachten wir nun in z -Richtung linear polarisiertes Licht und den Dipolübergang. Dann sind die Übergangsraten:

$$T_{\text{abs}} = B_{12} \cdot \varrho(\nu) = \frac{2e^2\pi^2}{\varepsilon_0 \cdot h^2} \cdot |\langle u_2 | z | u_1 \rangle|^2 \cdot \varrho(\nu)$$

Im Dreidimensionalen (d.h. wenn die Polarisierungsrichtung des Lichtes nicht bekannt ist):

$$T_{\text{abs}} = B_{12} \cdot \varrho(\nu) = \frac{2e^2\pi^2}{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot h^2} \cdot |\langle u_2 | \vec{r} | u_1 \rangle|^2 \cdot \varrho(\nu)$$

Analog können wir die Übergangsraten auch für die Emission formulieren:

$$T_{\text{emm}} = A_{21} = \frac{16e^2\pi^2}{3\varepsilon_0 \cdot hc^2} \cdot \nu^3 \cdot |\langle u_2 | \vec{r} | u_1 \rangle|^2$$

Dieser Term soll weiter abgeschätzt werden:

$$\langle u_2 | \vec{r} | u_1 \rangle \approx a_0 \Rightarrow A_{21} \approx \frac{16\pi^2 \cdot e^2 \cdot a_0^2 \cdot \nu^3}{3\varepsilon_0 \cdot hc^2}$$

Hierbei ist a_0 der BOHRsche Radius. Typische Werte sind $A_{21} \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$, entsprechend einer Lebensdauer von $\tau_2 = \frac{1}{A_{21}} = 10^{-8} \text{ s}$.

Diese neuen Betrachtungen der Quantentheorie eignen sich sehr gut für:

- Energieniveauschemata
- Lebensdauer von Zuständen
- Übergangswahrscheinlichkeiten und -intensitäten

- Spektrallinien

Weiterhin gibt es noch die Matrixdarstellung für die HEISENBERGSche Quantentheorie.

In der Praxis sind Zweiniveausysteme schlecht, man nimmt meist Vierniveausysteme mit einem stabilen Zustand $|0\rangle$, zwei instabilen Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ sowie einem metastabilen Zustand $|3\rangle$. Durch Einwirkung von außen wird von $|0\rangle$ nach $|3\rangle$ gepumpt, der Zustand zerfällt dann schrittweise. Der eigentlich genutzte Übergang ist der von $|2\rangle$ nach $|1\rangle$. Vierniveausysteme realisiert man durch Mischen mehrerer Stoffe, da die Elektronen auch zwischen verschiedenen Atomen wechseln können.

6 Atomstrukturen mit mehreren Elektronen

Bisher hatten wir nur das H-Atom oder ähnliche Atome mit genau einem Elektron betrachtet. Jetzt wollen wir das Vielteilchenproblem lösen, das sich beim Vorhandensein mehrerer Elektronen ergibt. Da dieses System selbst bei zwei Teilchen sehr kompliziert ist, müssen wir Näherungsverfahren anwenden. Wir erhalten neue quantenmechanischen Effekte, wie zum Beispiel Wechselwirkungen und Spin-Bahn-Kopplungen zwischen verschiedenen Elektronen.

Daraus ergeben sich die Folgerungen:

- Die einzelnen Elektronen sind unterscheidbar.
- Energieniveaus können aufgefüllt werden.
- PAULI-Prinzip: Antisymmetrische Wellenfunktionen spielen eine entscheidende Rolle.
- Die Struktur des Periodensystems kann vollständig erklärt werden.
- Diese Theorien bilden die Grundlage der Festkörperphysik und der Molekülphysik.

6.1 Die elektrostatische Korrelation

Wir beginnen analog zum Einteilchensystem mit der Grobstruktur. Dazu betrachten wir ein Atom (Ladung $Z \cdot e$) im Koordinatenursprung eines dreidimensionalen Raumes, um das sich Z Elektronen (mit den Ortsvektoren \vec{r}_i) bewegen. Der Abstand zweier Elektronen ist $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$. Natürlich wirkt sich die Konstellation auf den Hamiltonoperator aus:

$$H = \sum_{i=1}^z \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_i} \right) + \sum_{i<j}^z \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}}$$

Im ersten Term wird über alle Elektronen e^- summiert. Im zweiten Term (*) wird die Korrelation (Wechselwirkung) zwischen den Elektronen betrachtet. Im Allgemeinen ist die Lösung von (*) sehr schwierig, deshalb betrachtet man zwei Spezialfälle:

1. Der Wechselwirkungsterm wird groß.
2. Der Wechselwirkungsterm wird klein.

6.2 LS-Kopplung und jj-Kopplung

Wir betrachten den ersten Fall:

$$\sum_{i<j}^z \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} \gg \sum_i C \cdot (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$$

Hierbei sind \vec{l}_i und \vec{s}_i der Bahn- und der Spindrehimpuls des i -ten Elektrons. C ist eine Konstante. Daraus folgern wir, dass die Kopplung im einzelnen Elektron (also die Kopplung von \vec{l}_i mit \vec{s}_i) aufgebrochen wird. Die Folge ist, dass alle \vec{l}_i und alle \vec{s}_i zu einem globalen Bahndrehimpuls \vec{L} und einem globalen Spindrehimpuls \vec{S} zusammenkoppeln. Es ergibt sich auch ein neuer Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, um welchen \vec{L} und \vec{S} (mit verschiedenen Frequenzen!) präzedieren.

Starke Korrelation führt also zu LS-Kopplung. Dieser Fall ist wichtig für leichte Atome und kann zum Beispiel mit Kernspinresonanz-Spektroskopie quantifiziert werden.

Nun betrachten wir den zweiten Fall:

$$\sum_{i < j}^z \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{ij}} \ll \sum_i C \cdot (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$$

In guter Näherung bewegt sich jedes Elektron mit seiner \vec{l}_i - \vec{s}_i -Kopplung in einem mittleren Zentralfeld. Im Gegensatz zum ersten Fall ergibt sich ein globaler Gesamtdrehimpuls aus den Gesamtdrehimpulsen der einzelnen Elektronen:

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i = \sum_i (\vec{l}_i + \vec{s}_i)$$

Die einzelnen \vec{j}_i präzedieren um \vec{J} . Man erhält also eine jj-Kopplung mit:

$$\vec{H}_{jj} \approx \sum_i C \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

Schwache Korrelation führt zu jj-Kopplung, was besonders bei schweren Atomen relevant ist.

6.3 Pauli-Prinzip. Symmetrie von Wellenfunktionen

Im Jahre 1924 wurde von Wolfgang PAULI das PAULI-Prinzip für den Ausschluss von Elektronen formuliert. Es lautet:

Zwei Elektronen im Zentralfeld des Atomkerns können nicht in demselben Zustand sein. Ein Zustand wird durch einen der folgenden Sätze von Quantenzahlen beschrieben:

- n, l, m_l und s
- n, l, j und m_j

Pauli-Prinzip

Die Umsetzung des PAULI-Prinzips erfolgt durch HEISENBERG und DIRAC als Symmetrieforderung an die Wellenfunktion. Anschaulich kann man sich das PAULI-Prinzip so vorstellen: Angenommen, zwei Elektronen wären nicht unterscheidbar (d.h. sie haben dieselben Quantenzahlen). Die zugehörige Wechselwirkungsenergie ergibt sich aus dem Hamilton-Operator $H(1, 2)$, der die Wechselwirkung zwischen dem Teilchen 1 und dem Teilchen 2 beschreibt. Da die Teilchen nicht unterscheidbar sind, kann man 1 und 2 vertauschen: $H(1, 2) = H(2, 1)$. Zu den Hamilton-Operatoren gehören zwei Wellenfunktionen $\psi(1, 2)$ und $\psi(2, 1)$. Nun definieren wir einen Austauschoperator P_{12} , der die Teilchen 1 und 2 vertauscht. Auf den Hamilton-Operator, die resultierende Wellenfunktion und die Schrödingergleichung

wirkt der Operator also wie folgt:

$$\begin{aligned}
 P_{12} [H(1, 2)] &= H(2, 1) \\
 P_{12} [\psi(1, 2)] &= \psi(2, 1) \\
 P_{21} [H(1, 2)\psi(1, 2)] &= H(2, 1) \cdot \psi(2, 1) = H(1, 2) \cdot P_{12}\psi(1, 2) \\
 \Rightarrow 0 &= P_{12}H(1, 2) \cdot \psi(1, 2) - H(1, 2)P_{12} \cdot \psi(1, 2) \\
 0 &= [P_{12}, H(1, 2)]
 \end{aligned}$$

P_{12} und $H(1, 2)$ haben einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen. Diese Eigenfunktionen sind also $\psi(1, 2)$ mit den Eigenwerten E bezüglich dem Hamiltonoperator. Es muss eine analoge Schrödinger-Gleichung mit dem noch nicht bekannten Eigenwert p für P_{12} gelten:

$$P_{12}\psi(1, 2) = p \cdot \psi(1, 2)$$

Wir wissen aber:

$$P_{12}\psi(1, 2) = \psi(2, 1) \stackrel{!}{=} p \cdot \psi(1, 2)$$

Analog wäre (wenn man die Indizes anders nennt):

$$P_{21}\psi(2, 1) = \psi(1, 2) \stackrel{!}{=} p \cdot \psi(2, 1) \quad \text{und} \quad P_{12}\psi(2, 1) = \psi(1, 2) = p^2 \cdot \psi(1, 2)$$

Die Eigenwerte zu P_{12} können also nur 1 oder -1 sein, damit ist:

$$\boxed{\psi(1, 2) = \pm\psi(2, 1)}$$

Folgerungen:

- Jede akzeptable Wellenfunktion ψ , die zwei Teilchen beschreibt, muss entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein.
- Diese Eigenschaft kann auf N Teilchen übertragen werden: $\psi(1, \dots, N)$
- Es existieren zwei Klassen von Teilchen in der Natur:
 - Für $p = 1$ liegen **Bosonen** vor. Hier sind die Wellenfunktionen symmetrisch, und der Gesamtspin muss immer ganzzahlig sein. Wichtige Beispiele sind α -Teilchen und Pionen ($S = 0$) oder Deuteronen ($S = 1$).
 - Für $p = -1$ hat man **Fermionen**, bei denen die Wellenfunktionen antisymmetrisch und der Gesamtspin halbzahlig ist. Bekannte Beispiele sind Elektronen, Protonen und Neutronen ($S = 1/2$) oder Neutrinos.
- Die Potentiale $V(r)$ sind unabhängig vom Teilchenaustausch; daher können wir einen allgemeinen Ansatz für die Wellenfunktion machen:

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [u_1(1) \cdot u_2(2) \pm u_1(2) \cdot u_2(1)]$$

Hierbei sind u_1 und u_2 die Wellenfunktionen der einzelnen Teilchen. Das Plus gilt für Bosonen, das Minus für Fermionen. Ein Spezialfall ist $u_1 = u_2$: Bei Fermionen verschwindet die Wellenfunktion. Hiermit haben wir eine quantenmechanische Formulierung des PAULI-Prinzips (anhand symmetrischer und antisymmetrischer Wellenfunktionen).

- Diese Beschreibung der Wellenfunktionen ist ausreichend für das Auffüllen der Energieniveaus im Periodensystem.

6.4 Die Struktur des He-Atoms

Wir betrachten ein Zweielektronensystem (also $Z = 2$), für das keine LS-Kopplung vorliegt, und betrachten die Grobstruktur. Der Hamiltonoperator lautet:

$$\bar{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \vec{\nabla}_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_2}}_{=\bar{H}_0} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{12}}}_{=\beta \cdot \bar{H}'}} = \bar{H}_0 + \beta \cdot \bar{H}'$$

Für den Fall, dass $\beta = 0$ ist, haben wir ein wasserstoffartiges Atom. Der Lösungsansatz ist dann eine Produktfunktion $u_1(\vec{r}_1) \cdot u_2(\vec{r}_2)$, wobei jedes $u_i(\vec{r}_i)$ die folgende Gleichung erfüllt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 u_i(\vec{r}_i) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_i} \cdot u_i(\vec{r}_i) = E_i \cdot u_i(\vec{r}_i)$$

Hieraus sieht man, dass auch die Eigenwerte wasserstoffartig sind. Die Gesamtenergie ergibt sich aus der Überlagerung: $E_{\text{tot}} = E_1 + E_2$. Die Eigenfunktionen haben voneinander unabhängige Quantenzahlen n_1 und l_1 sowie n_2 und l_2 . Der Fall $n_1 = n_2$ und $l_1 = l_2$ ist zugelassen, was ein Widerspruch zum Pauli-Prinzip ist. Der Term (*) kann also nicht vernachlässigt werden.

Im Folgenden ist β ein Gewichtungsfaktor, für den $\beta \ll 1$ gilt, also ist auch $\beta \cdot H' \ll H_0$. Solche kleinen Störungen approximiert man für gewöhnlich durch lineare Funktion, analog dazu können wir einen neuen Lösungsansatz als Linearkombination der ungestörten Eigenfunktionen formulieren. Diese Eigenfunktionen ergeben sich aus:

$$\bar{H}_0 u_{0n} = E_{0n} \cdot u_{0n}$$

Hierbei sind die u_{0n} also die Lösungen für die Eigenfunktionen für den Fall $\beta = 0$. Diese Lösungen bilden eine vollständige Orthonormalbasis. Gesucht sind aber eigentlich die Lösungen u_n des gestörten Problems, für die gilt:

$$\bar{H} u_n = E_n \cdot u_n$$

Wir machen einen Ansatz für das gestörte Problem:

$$\begin{array}{l} \text{Eigenwerte:} \\ \text{Eigenfunktionen:} \end{array} \left| \begin{array}{l} E_n = E_{0n} + \beta \cdot E_{1n} + \beta^2 \cdot E_{2n} + \dots \\ u_n = u_{0n} + \beta \cdot u_{1n} + \beta^2 \cdot u_{2n} + \dots \end{array} \right.$$

Darin sind allerdings nur E_{0n} und u_{0n} bekannt. Den Ansatz setzen wir in das Eigenwertproblem ein:

$$(\bar{H}_0 + \beta \cdot \bar{H}') \cdot (u_{0n} + \beta \cdot u_{1n} + \dots) = (E_{0n} + \beta \cdot E_{1n} + \dots) \cdot (u_{0n} + \beta \cdot u_{1n} + \dots)$$

Beim Koeffizientenvergleich der Potenzen von β :

$$\begin{array}{l} \beta^n, n = 0 : \\ \beta^n, n = 1 : \\ \beta^n, n = 2 : \end{array} \quad \begin{array}{l} \bar{H}_0 \cdot u_{0n} = E_{0n} \cdot u_{0n} \\ \bar{H}_0 \cdot u_{1n} + \bar{H}' \cdot u_{0n} = E_{0n} \cdot u_{0n} + E_{1n} \cdot u_{0n} \\ \bar{H}_0 \cdot u_{2n} + \bar{H}' \cdot u_{1n} = E_{0n} \cdot u_{0n} + E_{1n} \cdot u_{1n} + E_{2n} \cdot u_{0n} \end{array}$$

Hiermit haben wir eine Rekursionsformel, mit der wir aus den bekannten E_{0n} und u_{0n} auf die E_{kn} und u_{kn} schließen können. Jeder Schritt ergibt eine höhere Ordnung der Störungsrechnung. Wie viele Ordnungen man berechnen muss, hängt von der Anwendung ab. Zur Quantifizierung der ersten Ordnung machen wir einen Ansatz, der die ähnliche Position der E_{0n} und E_{1n} bzw. u_{0n} und u_{1n} in der Formel berücksichtigt.

$$u_{1n} = \sum_k a_{nk} \cdot u_{0k}$$

Einsetzen in die obige Rekursionsformel ergibt:

$$(\bar{H}' - E_{1n})u_{0n} = \sum_k a_{nk} \cdot (E_{0n} - E_{0k}) \cdot u_{0k} \quad (**)$$

Dieser Term wird wie folgt umgeformt:

1. Multiplikation von links mit u_{0n}^* führt links zum Erwartungswert $\langle H' \rangle = \langle u_{0n}^* | H' u_{0n} \rangle$
2. Integration über $d\Omega$
3. Ausnutzung der Orthonormiertheit der u_{0k}

Wir erhalten die Eigenwerte:

$$E_{1n} = H'_{nn} = \langle \bar{H}' \rangle = \int u_{0n}^* \cdot \bar{H}' u_{0n} d\Omega$$

Um die Eigenfunktionen zu erhalten, nehmen wir stattdessen folgende Umformung vor:

1. Multiplikation mit u_{0m} ($n \neq m$)
2. Integration über $d\Omega$
3. Ausnutzung der Orthonormiertheit der u_{0k}

Damit ergeben sich die Koeffizienten zu:

$$a_{mn} = \frac{H'_{mn}}{E_{0n} - E_{0m}} \quad \text{für } n \neq m \quad \text{mit } H'_{mn} = \langle \bar{H}' \rangle = \int u_{0m}^* \cdot \bar{H}' u_{0n} d\Omega$$

Somit gilt für die Eigenfunktionen:

$$u_n = u_{0n} + \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_{0n} - E_{0k}} \cdot u_{0k} + \dots$$

Für die zweite Ordnung machen wir einen ähnlichen Ansatz:

$$u_{2n} = \sum_k b_{nk} \cdot u_{0k} \quad \Rightarrow \quad E_{2n} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_{0n} - E_{0k}}$$

Wir sehen, dass die Störungsrechnung, also die lineare Entwicklung nach bekannten Lösungen, in diesem Falle ein probates Mittel ist. Der Störungsoperator \hat{H}' führt auf eine Energiekorrektur:

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} \quad \Rightarrow \quad \Delta E = \int \psi^*(1, 2) \cdot \hat{H}' \psi(1, 2) d\Omega = \langle \psi(1, 2) | \hat{H}' \psi(1, 2) \rangle$$

Die Struktur von $\psi(1, 2)$ enthält die folgenden Eigenschaften:

- Antisymmetrie
- Der Elektronen-Spin wird berücksichtigt, hier mit der LS-Kopplung:

$$e_1^- : \vec{l}_1, \vec{s}_1 \quad \text{und} \quad e_2^- : \vec{l}_2, \vec{s}_2 \quad \Rightarrow \quad \vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \quad \text{und} \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$$

- Die z -Komponenten des Spins können verschiedene Zustände:

$$\begin{aligned} |\vec{S}| = 0 &\Rightarrow m_s = m_{s1} + m_{s2} = 0 \\ |\vec{S}| = 1 &\Rightarrow m_s = m_{s1} + m_{s2} = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \end{aligned}$$

Es gibt also vier mögliche Eigenfunktionen $\psi(1, 2)$, nämlich einen **Singulett**-Zustand und drei **Triplet**-Zustände.

Wie kann der Spin in den Eigenfunktionen berücksichtigt werden? Dazu führen wir Spinfunktionen $\alpha(i)$ und $\beta(i)$, die sogenannten **Spinoren**, ein:

$$u_i(\vec{r}_i) \cdot \alpha(i) \quad \text{und} \quad u_i(\vec{r}_i) \cdot \beta(i)$$

Den Spinor $\alpha(i)$ benutzt man im Falle $\vec{s}_i \uparrow \uparrow \vec{e}_z$, während $\beta(i)$ die Situation $\vec{s}_i \uparrow \uparrow -\vec{e}_z$ beschreibt. Jedes Energieniveau kann beide Einstellungen einnehmen, man schreibt die erste als \uparrow und die zweite als \downarrow .

Wenn man das Pauli-Prinzip beachtet ergeben sich vier Möglichkeiten für die Kombinationen:

(a) Triplettfunktion mit $m_s = +1$: Zustand $\uparrow\uparrow$

$$\psi_{m_s=+1}^T = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(u_1(\vec{r}_1) \cdot u_2(\vec{r}_2) - u_1(\vec{r}_2) \cdot u_2(\vec{r}_1) \right) \cdot \alpha(1) \cdot \alpha(2)$$

(b) Triplettfunktion mit $m_s = -1$: Zustand $\downarrow\downarrow$

$$\psi_{m_s=-1}^T = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(u_1(\vec{r}_1) \cdot u_2(\vec{r}_2) - u_1(\vec{r}_2) \cdot u_2(\vec{r}_1) \right) \cdot \beta(1) \cdot \beta(2)$$

(c) Triplettfunktion mit $m_s = 0$: Zustand $\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$

$$\psi_{m_s=0}^T = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(u_1(\vec{r}_1) \cdot u_2(\vec{r}_2) - u_1(\vec{r}_2) \cdot u_2(\vec{r}_1) \right) \cdot \left(\alpha(1) \cdot \beta(2) + \alpha(2) \cdot \beta(1) \right)$$

(d) Singulettfunktion mit $m_s = 0$: Zustand $\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$

$$\psi_{m_s=0}^S = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(u_1(\vec{r}_1) \cdot u_2(\vec{r}_2) + u_1(\vec{r}_2) \cdot u_2(\vec{r}_1) \right) \cdot \left(\alpha(1) \cdot \beta(2) - \alpha(2) \cdot \beta(1) \right)$$

Die Funktionen a) bis c) sind antisymmetrisch in der Ortsfunktion, die Funktion d) ist hingegen antisymmetrisch im Spinor. Wie sehen die Energieeigenwerte aus?

$$\begin{aligned} \Delta E^S &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \iint \frac{1}{r_{12}} \cdot \psi_0^S \cdot \psi_0^{S*} \, d\Omega_1 d\Omega_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \iint \frac{\left(u_1(\vec{r}_1) \cdot u_2(\vec{r}_2) + u_1(\vec{r}_2) \cdot u_2(\vec{r}_1) \right) \cdot \left(u_1^*(\vec{r}_1) \cdot u_2^*(\vec{r}_2) + u_1^*(\vec{r}_2) \cdot u_2^*(\vec{r}_1) \right)}{r_{12}} \, d\Omega_1 d\Omega_2 \end{aligned}$$

Die Spinfunktionen $\alpha(i)$ und $\beta(i)$ sind normiert und tragen daher nichts zur Energie bei. Die Energieänderung $\Delta E^S = J + K$ besteht aus zwei Teilen mit:

$$J = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \iint \frac{\left(u_1(\vec{r}_1) \cdot u_1^*(\vec{r}_1) \cdot u_2(\vec{r}_2) \cdot u_2^*(\vec{r}_2) + u_1(\vec{r}_2) \cdot u_1^*(\vec{r}_2) \cdot u_2(\vec{r}_1) \cdot u_2^*(\vec{r}_1) \right)}{r_{12}} \, d\Omega_1 \, d\Omega_2$$

Der Term J beschreibt eine reine Coulomb-Wechselwirkung zwischen e_1^- und e_2^- . Der erste Summand enthält die Wechselwirkung $1 \leftrightarrow 2$ an deren Positionen \vec{r}_1 und \vec{r}_2 , der zweite Summand ist dieselbe Wechselwirkung, aber mit vertauschten Orten.

$$K = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \iint \frac{\left(u_1(\vec{r}_2) \cdot u_1^*(\vec{r}_2) \cdot u_2(\vec{r}_1) \cdot u_2^*(\vec{r}_1) + u_1(\vec{r}_2) \cdot u_2^*(\vec{r}_2) \cdot u_2(\vec{r}_1) \cdot u_1^*(\vec{r}_1) \right)}{r_{12}} \, d\Omega_1 \, d\Omega_2$$

Dies ist der HEISENBERG-Term, der wahrscheinlich Austauschenergien beschreibt. (Die exakte Bedeutung ist noch unklar.) Im Singulettzustand ergibt sich nun eine totale Energie:

$$E^S = E_1 + E_2 + \Delta E^S = E_1 + E_2 + J + K$$

Energie im Singulettzustand

Hierbei ist $E_1 + E_2 = -27,2 \text{ eV}$ (die doppelte Energie des Elektrons im Grundzustand des H-Atoms). Im Triplettzustand ergibt sich eine andere Energieänderung:

$$\Delta E^T = \frac{e^2}{2 \cdot 4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \iint \left(u_1(\vec{r}_1) \cdot u_2(\vec{r}_2) - u_1(\vec{r}_2) \cdot u_2(\vec{r}_1) \right) \cdot \left(u_1^*(\vec{r}_1) \cdot u_2^*(\vec{r}_2) - u_1^*(\vec{r}_2) \cdot u_2^*(\vec{r}_1) \right) d\Omega_1 d\Omega_2$$

Es ist gerade $E^T = J - K$, somit ist die gesamte Energie im Triplettzustand:

$$E^T = E_1 + E_2 + J - K$$

Energie im Triplettzustand

Wir sehen, dass $E^T < E^S$ sein muss. Aus einem Termschema (Abb 1.36) des Heliumatoms entnehmen wir aufgrund der Energiedifferenz der 2s-Zustände für Singulett (**Para-Helium**) und Triplett (**Ortho-Helium**) $2 \cdot K \approx 0,8 \text{ eV}$.

Weitere Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung: Russel-Saunders-Kopplung (für leichte Atom wie He).

1. Im Singulettzustand ($|\vec{S}| = 0$) ist $s_1 + s_2 = 0$ und $\vec{L} \cdot \vec{S} = 0$. Also gibt es keine Spin-Bahn-Kopplung, und der Gesamtdrehimpuls ergibt sich nur aus dem Bahndrehimpuls ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \vec{L}$, wobei $\vec{L}^2 = l \cdot (l + 1) \cdot \hbar^2$).
2. Im Triplettzustand ist $|\vec{S}| = 1$, also ergeben sich mit $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$ drei Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} \vec{J}_1 &= \vec{L} + 1 \\ \vec{J}_2 &= \vec{L} + 0 \\ \vec{J}_3 &= \vec{L} - 1 \end{aligned}$$

Der tiefste Zustand ist $2^3P_{2,1,0}$ (in der Schreibweise $n^{(2S+1)}L_{J_1, J_2, J_3}$). Wir führen eine Schreibweise für die Zweielektronensysteme ein und suchen mögliche Zustände mithilfe des PAULI-Prinzips:

- Der tiefste Zustand ist $1s^2$ mit der Konfiguration 1^1S_0 .

$$\begin{array}{l} e_1^-: n_1 = 1, l_1 = 0, m_{l_1} = 0, m_{s_1} = \frac{1}{2} \quad \uparrow \\ e_2^-: n_2 = 1, l_2 = 0, m_{l_2} = 0, m_{s_2} = -\frac{1}{2} \quad \downarrow \end{array}$$

Wir folgern, dass e_1^- und e_2^- anhand des Spins PAULI-unterscheidbar sind.

- Der Triplettzustand $1s^2, 1^3S_1$ ist nicht möglich, da $|\vec{S}| = 1$ gefordert wird, also müssten beide Elektronen den 1-Spin haben, wodurch sie nicht mehr unterscheidbar wären.
- Die nächsten möglichen Zustände sind das Singulett $1s2s, 2^1S_0$ (mit $|\vec{S}| = 0$) und das Triplett $1s2s, 2^3S_1$ (mit $|\vec{S}| = 1$). Hier sind die Elektronen aufgrund der unterschiedlichen Hauptquantenzahlen PAULI-unterscheidbar. Damit haben wir den niedrigsten Zustand für ein Triplett.
- Höhere Zustände sind die P- und D-Zustände wie $1s2p, 2^3P_{2,1,0}$ und $1s3d, 3^1D_{3,2,1}$. Diese Zustände sind allerdings sehr kurzlebig.

Zur Abbildung 1.36:

- Dipolübergänge folgen den Übergangsregeln $\Delta L = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta S = 0$.
- Deswegen gibt es kein **Intersystem-Crossing**, dass heißt es finden keine Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen.

- Aufgrund der **Heisenbergschen** Austauschenergie K liegt das Niveau 2^3S_1 tiefer als 2^1S_0 .
- Die Feinstruktur der Triplett-Zustände hat zwei Ursachen:
 1. Spin-Bahn-Kopplung innerhalb der Elektronen: $\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1$ und $\vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2$
 2. Spin-Bahn-Kopplung zwischen den Elektronen (**starke Wechselwirkung**): $\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_2$ und $\vec{l}_2 \cdot \vec{s}_1$

Für He existiert dadurch eine unübliche Feinstrukturaufspaltung, die gegenüber dem H-Atom eine invertierte Abfolge besitzt. (Siehe dazu Abbildung 1.37.). Diese Invertierung folgt aus der starken Wechselwirkung zwischen den Elektronen.

- Aufgrund der geringen Elektronenzahl ist die Abschirmung des Kernpotentials nicht sehr effektiv. Die resultierende Hyperfeinstrukturaufspaltung soll hier aber nicht behandelt werden.

6.5 Aufbauprinzip. Periodensystem der Atome

Als Basis für den Aufbau nehmen wir natürlich das PAULI-Prinzip. Die vier Quantenzahlen n , l , m_l und m_s müssen unterscheidbar sein. Man beachte, dass die Konfiguration nur für die letzte Schale vermerkt ist, da die aufgefüllten Schalen inert und damit ohne Einfluss auf die Systemenergie sind.

Element	e ⁻ -Zahl	Grundzustand	
Wasserstoff (H)	1	1s	$1^2S_{1/2}$
Helium (He)	2	$1s^2$	1^1S_0
Lithium (Li)	3	$1s^22s$	$2^2S_{1/2}$
Beryllium (Be)	4	$1s^22s^2$	2^1S_0
Bor (B)	5	$1s^22s^22p$	$2^2P_{1/2}$
Kohlenstoff (C)	6	$1s^22s^22p^2$	2^3P_0
Stickstoff (N)	7	$1s^22s^22p^3$	$2^4S_{3/2}$
Sauerstoff (O)	8	$1s^22s^22p^4$	2^3P_2
Fluor (F)	9	$1s^22s^22p^5$	$2^2P_{3/2}$
Neon (Ne)	10	$1s^22s^22p^6$	2^1S_0

Diese Tabelle erklärt sich mit den **Hundschen Regeln**.

Im Grundzustand eines Atoms hat der Gesamtspin den größtmöglichen mit dem PAULI-Prinzip vereinbaren Wert.

1. Hundsche Regel

Wir können die Schalen nach folgenden Regeln auffüllen:

- Für $l = 0$ kann man $2e^-$ auffüllen.
- Für $l = 1$ kann man $6e^-$ auffüllen.
- Für $l = 2$ kann man $10e^-$ auffüllen.
- Für $l = 3$ kann man $14e^-$ auffüllen.
- Allgemein kann man für ein festes l maximal $2 \cdot (2l + 1)$ Elektronen.

Die Schalenkapazität ergibt sich aus der Summe der Kapazitäten für alle möglichen l . Wir führen die folgenden Bezeichnungen ein:

n	1	2	3	4	5	...
Code	K	L	M	N	O	...
e^- Zahl	2	8	18	32	50	...

Bis jetzt haben wir nur die K - und die L -Schale aufgefüllt:

- Die K -Schale wird aufgefüllt für H, He.
- Die L -Schale wird während des Durchlaufs von Li, Be, B, C, N, O, F, Ne gefüllt.
- M -Schalenelemente sind zum Beispiels alle Elemente von Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s$) bis Ar ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).
- Achtung: Die Weiterführung erfolgt nicht für die $3d$ -Elektronen. Stattdessen füllen $Z = 19$ (K) und $Z = 20$ (Ca) zunächst die $4s$ -Elektronen auf, erst darauf folgen die $3d$ -Elektronen. Analog zu $4s \leftrightarrow 3d$ gi

$Z = 19$:	K	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s)$
$Z = 20$:	Ca	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2)$
$Z = 21$:	Sc	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1)$
$Z = 22$:	Ti	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2)$
$Z = 23$:	V	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3)$
$Z = 24$:	Cr	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5)$
$Z = 25$:	Mn	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5)$

- Achtung: Chrom hat eine Unregelmäßigkeit. Ein $4s$ -Elektron geht vorübergehend in die $3d$ -Schale über, um dort alle \uparrow -Zustände aufzufüllen. Dies tritt zum Beispiel auch bei $Z = 29$ mit der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ ein, ebenso bei höheren Niveaus.

Aufgrund der Unregelmäßigkeiten in der Schalenauffüllreihenfolge für höhere Z -Zahlen hat man einige neue Materialklassen von **Übergangselementen** eingeführt:

1. Die Elemente $Z = 21$ bis $Z = 30$ bilden die **Eisengruppe**.
2. Die Elemente $Z = 39$ bis $Z = 48$ bilden die **Palladiumgruppe**.
3. Die Elemente $Z = 71$ bis $Z = 80$ bilden die **Platingruppe**.

Weitere Unregelmäßigkeiten sind durch die folgenden Gruppen erfasst:

- Die Elemente $Z = 57$ bis $Z = 70$ bilden die seltenen Erdmetalle, die **Lanthanoide**.
- Die Elemente $Z \geq 89$ bilden die **Actinoide**.

Das sich ergebende Periodensystem, wie es heute vorliegt, wurde 1869 parallel und voneinander unabhängig von MENDELEJEV und MEYER entwickelt.

6.5.1 Ionisationsenergien der Atome

Element	Ionisationsenergie E_i /[eV]	Begründung
H	13,6	
He	24,6	
Li	5,39	ein Elektron im $2s$ -Zustand mit größerem Kernabstand somit kleinere effektive Abschirmung

Die Abschirmung ist minimal bei Edelgasen und optimal bei **Alkaliatomen** mit $Z_{\text{Edelgas}} + 1$, wie zum Beispiel bei Li, Na und K. Diese sogenannten sind besonders reaktiv. Wie man sieht, kann man mithilfe des Periodensystems direkt die folgenden Eigenschaften abschätzen:

- chemische Reaktivität
- Bindungsenergie

Zum Beispiel gilt für die folgenden Elementgruppen:

- Edelgase sind relativ inert.
- Alkaliatome sind sehr reaktiv.
- Halogene wie F, Cl sind sehr aktive Elemente.

6.6 Spektrum der Alkali-Atome

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente Li, Na, K, Rb, Cs. Aus dem Termschema des Li-Atoms in Abbildung 1.39 entnehmen wir allgemein:

- Die Terme sind nach S, P, D, \dots geordnet.
- Die Energiezustände sind relativ zum tiefstliegenden Niveau $2s$ der Atome referenziert.
- Man kann diese Spektren der Atome mit H vergleichen.
- Durch verschiedene Strichstärken markiert man die Intensität der Übergänge.
- Die Beschriftungen entlang der Übergänge beziffern die Wellenlänge in nm.
- Die Übergänge genügen den Dipolauswahlregeln $\Delta j, \Delta l = -1, 0, 1$.

Zum Beispiel die Übergänge: ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2,3/2}$ als Dublett und ${}^2D_{3/2,5/2} \rightarrow {}^2P_{1/2,3/2}$ als Triplett.

Alkaliatome sind, ähnlich wie H-Atome, Einelektronensysteme. Zur Beschreibung eines Niveaus benutzen wir den **Termwert**:

$$T = \frac{E}{h \cdot c} = -\frac{R}{(n^*)^2}$$

Hierbei ist E die Energie des Zustandes, R die Rydberg-Konstante (in der Grobstruktur) und:

$$n^* = n - \alpha(l) + \frac{\beta(l)}{n^2}$$

Wir führen n^* mit den Korrekturfaktoren $\alpha(l)$ und $\beta(l)$ ein und erhalten eine neue „effektive Hauptquantenzahl“. Die Ursache der Korrekturen ist das Eindringen von äußeren Elektronen in den Atomrumpf, auf sogenannten **Tauchbahnen** (siehe Abbildung 1.42). Die Größe und Struktur dieser Korrektur wurde rein empirisch ermittelt. Für das Na-Atom findet man zum Beispiel, dass die $3s$ - und $3p$ -Elektronen aufgrund der starken Wechselwirkung mit dem Kern Tauchbahn aufweisen. Hingegen dringen $3d$ -Elektronen nicht in den Atomrumpf ein.

Man kann diese Korrektur auch als **Quantendefekt** formulieren:

$$\Delta(n, l) = n - n^* = \alpha(l) - \frac{\beta(l)}{n^2}$$

Relevant ist diese Korrektur für die Zustände S ($\Delta(n, 1) \approx 1,3$) und P ($\Delta(n, 2) \approx 0,8$), für höhere Zustände werden die Quantendefekte sehr klein (zum Beispiel $\Delta(n, 3) \approx 0,01$).

Feinstruktureinflüsse ergeben sich analog zum H-Atom für $l \neq 0$, also $j = l \pm 1/2$. Wiederum ist $\Delta E_{\text{fs}} \sim Z^4/n^3$ weitaus stärker als die relativistische Korrektur. Wir sehen, dass schwere Alkali-Atome zu einer großen Aufspaltung führen (für H ist $\Delta E = 0,42 \cdot 10^{-4}$ eV, für Cs hingegen ist $\Delta E = 6,87 \cdot 10^{-1}$ eV um vier Größenordnungen größer).

Nun sind noch die Hyperfeinstruktureinflüsse zu betrachten. Alle Alkali-Atome haben eine ausgeprägte Hyperfeinstrukturaufspaltung. Dazu gibt es drei Möglichkeiten, die wir anhand von drei typischen Beispielen sehen werden.

- scharfer Übergang (die Übergänge haben eine Frequenzunschärfe, sind aber voneinander klar zu trennen; zum Beispiel bei Na^{23} mit $j = 3/2$)
- breiter Übergang (alle scharfen Übergänge sind wegen ähnlicher Energiewerte überlagert; etwa bei Li^6 mit $j = 1$)
- intermediärer Übergang (einige Übergänge sind scharf messbar, andere sind überlagert; z.B. Li^7)

6.7 Spektrum der Erdalkali-Atome und Zweielektronen-Systeme

Zu der Gruppe der Zweielektronensysteme gehören Zn, Cd, Hg. Erdalkali-Atome sind definiert als Alkali-Atome zu denen ein Elektron hinzukommt. Die Zustände werden bezogen auf das He-Atom.

$$\begin{aligned} &\text{Be}(\dots 2s^2, 2^1S_0) \\ &\text{Mg}(\dots 3s^2, 3^1S_0) \\ &\text{Ca}(\dots 4s^2, 4^1S_0) \\ &\text{Sr}(\dots 5s^2, 5^1S_0) \\ &\text{Ba}(\dots 6s^2, 6^1S_0) \\ &\text{Ra}(\dots 7s^2, 7^1S_0) \end{aligned}$$

Wir haben also $2e^-$ -Systeme, welche die optischen Eigenschaften bestimmen. Wiederum gibt es Singulett-, Dublett- und Triplettübergänge gemäß den bekannten Dipolübergangsregeln. Ebenfalls gibt es einen Quantendefekt aufgrund von Tauchbahnen, die für kleine l einen prominenten Einfluss auf die Elektronenenergie haben.

Ähnliche Eigenschaften wie die Erdalkaliatome sind die Zweielektronensystem Zn, Cd und Hg. Hier gibt es noch zehn weitere Elektronen in einer nicht aufgefüllten, tieferen Schale; die Übergänge werden aber vorrangig durch die äußeren ns^2 -Elektronen bestimmt. Neu ist, dass es zusätzlich einige Übergänge zwischen bestimmten Singulett- und Triplettzuständen gibt, obwohl dies scheinbar durch die Auswahlregeln eigentlich verboten ist. Die Ursache für diese **Interkombinationsübergänge** liegt darin, dass es neben der LS -Kopplung auch eine intermediäre Kopplung der Zustände gibt, weshalb die Niveaus (und damit die Übergangsmatrixelemente) nicht mehr scharf begrenzt sind.

6.8 Multiplett-Spektrum der Mehrelektronensystem

Nach den ns -Schalen wie in 6.6 und der ns^2 -Schalen aus 6.7 kommen nun die np - und die nd -Schalen hinzu. Wichtige Beispiele für np -Übergänge sind:

- $\text{Al}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p)$ – Man unterteilt die Übergänge in einfache Terme (Dubletts $3n^2 nl$) und komplexe Terme (Dubletts und Quartetts $3s 3p nl$). Eine reine Darstellung von Singulett- und Triplettübergängen ist nicht mehr möglich.

- $O(ns^2np^4, {}^3P_2)$ – Markant ist der Übergang zwischen 1S und 1D mit $\Delta l = \pm 2$. Bis jetzt hatten wir nur Dipolübergänge mit $\Delta l = \pm 1$, dies ist nun aber ein Quadrupolübergang. Dieser Übergang ist als **Aurora-Linie** bekannt und die Ursache der grünen Variante des Nordlichtes.
- Halogene (ns^2np^5) – Das wichtigste Beispiel ist F. Auch hier haben wir markante Dipol- und Quadrupolübergänge (entsprechend Dublett- und Quartettzuständen).
- Edelgase (ns^2np^6, n^1S_0) – Hier ist die p -Schale abgeschlossen, somit verschwinden die Gesamtdrehimpulse $|\vec{L}| = |\vec{S}| = |\vec{J}| = 0$. Entfernt man ein Elektron aus der Schale (**Ionisation**), so ergibt sich ein Loch e^+ . Das entstehende Ion (ns^2np^5) hat die Konfiguration ${}^2P_{1/2,3/2}$.

Man beobachtet in diesem Ion einen neuen Effekt: Die Elektronen koppeln an das Loch, und es entsteht ein Gesamtdrehimpuls $\vec{K} = \vec{j} + \vec{l}$. Wir bezeichnen diese Zustände mit $(P_{1/2})l[K]_J$ oder $(P_{3/2})l[K]_J$, wobei J der Gesamtdrehimpuls ist. Diese neue Art von LS-Kopplung führt unter anderem dazu, dass bei $n = 3$ eine Verdoppelung gibt.

Die Behandlung der nd -Übergänge ist völlig analog, nur ungleich komplexer.

6.9 Energiestruktur von Ionen

Positiv geladene Ionen A^{n+}

Wir haben die isoelektrische Reihe, also Atome mit gleicher Anzahl von Elektronen.

- H-artige Ionen: H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺, ..., U⁹¹⁺, ...
- He-artige Ionen: Li⁺, Be²⁺, B³⁺, ..., Lw¹⁰¹⁺, ...
- Cu-artige Ionen: Zn⁺, Ga²⁺, ..., Xe²⁵⁺, ...

Zwischen den Elektronen gibt es die Coulomb-Wechselwirkung, die mit Z^2 zunimmt. Hinzu kommen:

- bei den H-artigen Atomen: für $l \neq 0$ eine Dublett-Aufspaltung $\sim Z^4$
- bei He-artigen Atomen: für $n \geq 2$ eine Coulombenergie $\sim (Z - \delta)^2$ (hierbei beschreibt δ die von l abhängige Abschirmung der Kernladung)

Negative Ionen A^{n-}

Im Allgemeinen werden diese Ionen analog zu den positiv geladenen Ionen betrachtet, können aber meistens nur ein Elektron aufnehmen. Die Bindungsenergie dieses Elektrons wird als **Elektronenaffinität** (EA) bezeichnet. Für ein beliebiges elektrisch neutrales Atom A im Grundzustand ergibt sich EA durch:

$$E_{\text{EA}}(A) = E_{\text{tot}}(A) - E_{\text{tot}}(A^-)$$

Hierdurch erhält man eine Klassifikation, welche Atome Elektronen aufnehmen können: Für Energiedifferenzen $E_{\text{EA}}(A) > 0$ ist A^- stabil. (Benutzt man Tabellenwerte zur Berechnung, muss man auf das Vorzeichen aufpassen, denn die Gesamtenergie ist negativ.) Besonders hoch sind die Elektronenaffinitäten für Halogene und die Edelmetalle Cu, Ag und Au. Negative Elektronenaffinitäten treten bei abgeschlossenen Schalen, also bei Erdalkaliatomen und Edelgasen, auf; hier sind die entsprechenden A^- -Ionen instabil.

6.10 Energiestruktur der inneren Elektronenschalen

Konrad RÖNTGEN fand 1896, dass Atome in der Lage sind, Röntgenstrahlen im Bereich zwischen 10 pm und 10 nm zu emittieren. Dabei wird das Atom durch ein einfallendes Elektron zunächst ionisiert, wobei aus einer der inneren Schalen (zum Beispiel der K -Schale) ein Elektron herausgeschlagen wird. Dann fallen Elektronen in den oberen Niveaus in das entstehende Loch. Wir haben also zum Beispiel einen Übergang von $A^+(K)$ zu $A^+(L)$ unter Abgabe von Strahlung $\Delta E_{KL} = h \cdot \nu_{KL}$, dann einen Übergang von $A^+(L)$ zu $A^+(M)$ unter Strahlungsabgabe, und so weiter. Diese Abfolge nennt man **Kaskade**.

Das entstehende Spektrum besteht aus der Bremsstrahlung des Elektrons im Atomverband, jedoch überlagert von einigen scharfen Spitzen, die durch die Übergänge in der Kaskade verursacht wird.

Ähnlich zum H-Atom gibt es eine Grobstruktur:

$$E_n = -R \cdot hc \cdot \frac{(Z - \delta_n)^2}{n^2}$$

Hierbei sind R die Rydberg-Konstante und δ_n die effektive Nukleonenabschirmung. Die Feinstruktur kennen wir auch noch:

$$E_{j,l} = -\frac{hc \cdot R \cdot \alpha^2 \cdot (Z - \delta_n)^4}{n^3} \cdot \left[\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right]$$

7 Atome in äußeren Feldern

Wir unterscheiden:

- statische Felder: Magnetfelder (ZEEMAN-Effekt) und elektrische Felder (STARK-Effekt)
- dynamische Felder: Lichtwellen (v.a. Laser mit $f \approx 10^{15}$ Hz, Berechnung mit Quantenelektrodynamik)

Äußere Felder führen zu einer Änderung der energetischen Zustände im Atom:

- Aufspaltung der Energieniveaus
- Verschiebung der Energieniveaus
- Überlagerung von Zuständen (Hybridisierung)

7.1 Zeeman-Effekt

Dieser Effekt wurde 1896 von dem Niederländer Pieter ZEEMAN entdeckt. Er schaute sich das Spektrum eines Atoms an: Ohne ein äußeres Feld und er erhielt ein einzelnen scharfen Peak. Beim Anlegen eines Magnetfeldes werden daraus sehr viele Peaks, die von einer Glockenkurve eingehüllt sind. Die Erklärung lieferte LORENTZ mit einer klassischen Theorie. Damit kann man allerdings nur den normalen ZEEMAN-Effekt erklären. Für den anormalen Effekt benötigt man die Fein- und Hyperfeinstruktur.

7.1.1 Normaler Zeeman-Effekt. Lorentz-Tripletts

Wir betrachten wieder ein Elektron, das den Atomkern in der xy -Ebene mit dem Abstandsvektor \vec{r} und der Geschwindigkeit \vec{v} umkreist. Nun wird ein externes Magnetfeld $\vec{B} \parallel \vec{e}_z$ zugeschaltet.

Auch ohne Magnetfeld haben wir eine Zentripetalkraft: $F_0 = |\vec{F}_0| = m\omega_0^2 \cdot r$. Hinzu kommt nun die Lorentzkraft $F_l = e\omega_1 \cdot r \cdot B$. Hierbei unterscheiden wir die Winkelgeschwindigkeit ω_0 ohne Magnetfeld und die neue Winkelgeschwindigkeit ω_1 . Die beiden Kräfte fügen sich zu einem neuen Kräftegleichgewicht zusammen:

$$\begin{aligned} \text{vorher:} \quad F_0 &= m\omega_0^2 \cdot r \\ \text{jetzt:} \quad F_0 + F_l &= m\omega_1^2 \cdot r \\ m\omega_0^2 \cdot r + e\omega_1 \cdot rB &= m\omega_1^2 \cdot r \\ \omega_1 &= \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{eB}{m} \pm \sqrt{\left(\frac{eB}{m}\right)^2 + 4\omega_0^2} \right] \end{aligned}$$

Uns interessiert der Fall $eB/m \ll 2\omega_0$. Dann ist:

$$\omega_1 = \omega_0 \pm \frac{eB}{2m}$$

Der ZEEMAN-Effekt führt also auf eine **Frequenzmodulation**. Im Allgemeinen müssen wir aber zwei Beobachtungsrichtungen unterscheiden, einmal in z -Richtung (entlang des Magnetfeldes) und einmal in der Ebene der Elektronenbahn ($x - y$ -Ebene).

1. longitudinaler ZEEMAN-Effekt: Beobachtungsrichtung entlang der z -Achse; zwei Spektrallinien

$$\nu'_1 = \frac{\omega_0}{2\pi} + \frac{eB}{4\pi \cdot m} \quad \text{und} \quad \nu'_2 = \frac{\omega_0}{2\pi} - \frac{eB}{4\pi \cdot m}$$

Das entstehende Licht bezeichnen wir als **σ -polarisiert**. Das Licht mit ν'_1 ist links zirkular polarisiert, das Licht mit ν'_2 ist rechts zirkular polarisiert.

2. transversaler ZEEMAN-Effekt: Beobachtungsrichtung senkrecht zur z -Achse; drei Spektrallinien

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad \text{und} \quad \nu''_1 = \frac{\omega_0}{2\pi} + \frac{eB}{4\pi \cdot m} \quad \text{und} \quad \nu''_2 = \frac{\omega_0}{2\pi} - \frac{eB}{4\pi \cdot m}$$

Das entstehende **π -polarisierte** Licht ist entweder parallel zu z (ν_0) oder senkrecht zu z und der Beobachtungsrichtung (ν''_1, ν''_2) polarisiert.

Wir wollen diese Effekte jetzt quantenmechanisch erklären. Dabei vernachlässigen wir den Elektronenspin, also $|\vec{S}| \approx 0$. Somit müssen wir nur den Bahndrehimpuls \vec{L} berücksichtigen. Nach Bohr muss dieses mit einem magnetischen Moment $\vec{\mu}_l = -m_l \cdot \vec{\mu}_B = \vec{L}/\hbar$ verknüpft sein. Durch ein äußeres magnetisches Feld kommt es demnach zu einer Änderung der potentiellen Energie und einer neuen Gesamtenergie:

$$\Delta E_B = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} \quad \Rightarrow \quad E = E_{nl} + \Delta E_B$$

Aus den Auswahlregeln $\Delta m_l = -1, 0, 1$ folgt:

- σ -polarisiertes Licht für $\Delta m_l = \pm 1$, also $\Delta\omega = \pm eB/2m$
- π -polarisiertes Licht für $\Delta m_l = 0$ und $\Delta\omega = 0$

Wir schätzen die Stärke des ZEEMAN-Effektes in der Grobstruktur ab:

$$\Delta\bar{\nu} = \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right) = \frac{\mu_B \cdot B}{h \cdot c} = 4,665 \cdot 10^{-3} \cdot B \cdot \frac{1}{\text{m} \cdot \text{Tesla}}$$

Zum Beispiel für $B = 2 \text{ T}$ ist $\Delta\bar{\nu} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ und somit $\Delta\lambda \approx 0,025 \text{ nm}$. Dieser Einfluss ist vernachlässigbar, relevant wird der ZEEMAN-Effekt erst in der Feinstruktur.

7.1.2 Anomaler Zeeman-Effekt

Wir unterscheiden die folgenden Bereiche:

1. $\Delta E_B \ll \Delta E_{LS}$ (RUSSEL-SAUNDERS-Bereich)
2. $\Delta E_B \approx \Delta E_{LS}$ (nichtlineare Lösung, im Folgenden nicht berücksichtigt)
3. $\Delta E_B \gg \Delta E_{LS}$ (PASCHEN-BACK-Bereich)

Zum Russel-Saunders-Bereich

Wir nehmen an, dass $\Delta E_{hfs} = 0$ ist. Damit setzt sich der Hamiltonoperator aus dem normalen kinetischen Term, der Feinstruktur-Korrektur und der ZEEMAN-Korrektur zusammen:

$$\bar{H} = \bar{H}_0 + \bar{H}_{LS} + \bar{H}_B$$

Der neue Anteil ist:

$$H_B = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B}$$

Dabei ist \vec{J} der Gesamtdrehimpuls, der sich aus dem Gesamtspin $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ und dem Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ zusammensetzt. Das magnetische Moment hat die Form:

$$\vec{\mu}_j = -\frac{\vec{\mu}_B}{\hbar} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) = -\frac{\vec{\mu}_B}{\hbar} \cdot \left(g_l \cdot \sum_i \vec{l}_i + g_s \cdot \sum_i \vec{s}_i \right) = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_l$$

Der Betrag ist dann:

$$|\vec{\mu}_j| = \mu_j = -\mu_B \cdot J \cdot \underbrace{\left[1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \right]}_{=g_j}$$

g_j ist der Landé-Faktor für die LS-Kopplung.

$$\boxed{\mu_j = -\mu_B \cdot g_j \cdot J \quad \text{und} \quad \Delta E_B = m_j \cdot g_j \cdot \mu_B \cdot B}$$

z-Aufspaltung für LS-Kopplung

Wir betrachten als Beispiel die Na-D-Linien: Im Grundzustand $3^2S_{1/2}$ ist $m_s = \pm 1/2$, somit spaltet sich dieser Zustand in zwei Energieniveaus (also ein Dublett) auf. Dabei ist:

$$\Delta E_B = \pm \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \mu_B \cdot B = \pm \mu_B \cdot B$$

Im nächsthöheren Zustand $3^2P_{1/2}$ ist $j = 1/2$, $s = 1/2$ und $l = 1$, somit ist:

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2 \cdot j(j+1)} = \frac{2}{3}$$

Der Zustand spaltet sich wiederum in zwei Energieniveaus auf. Damit kann man die Energie errechnen:

$$\Delta E_B = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3} \cdot \mu_B \cdot B = \pm \frac{1}{3} \cdot \mu_B \cdot B$$

Betrachten wir den nächsthöheren Zustand $3^2P_{3/2}$. Hier ist $j = 3/2$, $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$ und damit $g_j = 4/3$. Dieser Zustand spaltet sich in vier Energieniveaus auf, deren Energie ist:

$$\Delta E_{m_j=\pm 3/2} = \pm 2 \cdot \mu_B \cdot B \quad \text{und} \quad \Delta E_{m_j=\pm 1/2} = \pm \frac{2}{3} \cdot \mu_B \cdot B$$

In wie viele Übergänge spalten sich die Na-D-Linien nun auf? Mithilfe der Auswahlregeln findet man:

- Die D_1 -Linie zwischen $3^2S_{1/2}$ und $3^2P_{1/2}$ teilt sich in 4 Übergänge auf.
- Die D_2 -Linie zwischen $3^2S_{1/2}$ und $3^2P_{3/2}$ teilt sich in 6 Übergänge auf.

Für die Zustände 2^0 mit $\Delta E_B \approx \Delta E_{LS}$ erfordert mehr quantenmechanischen Aufwand, da nichtlineare Abhängigkeiten vorkommen.

Zum Paschen-Back-Effekt

Hier haben wir eine Analogie zur JJ-Kopplung: \vec{L} und \vec{S} koppeln separat zum \vec{B} -Feld. Die magnetischen Momente addieren sich:

$$\mu_j = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot (g_l \cdot m_l + g_s \cdot m_s) = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot (m_l + 2 \cdot m_s)$$

Damit ist dann die Energiedifferenz:

$$\Delta E_B = -\mu_z \cdot B = \mu_B \cdot B \cdot (m_l + 2m_s)$$

Durch die Auswahlregeln $\Delta m_s = 0$ und $\Delta m_l = -1, 0, 1$ kann man wie oben die Aufspaltung von Übergängen beschreiben.

Zeeman-Effekt mit Hyperfeinstrukturaufspaltung

Wir haben hier eine IJ-Kopplung und können wieder drei Bereiche unterscheiden:

- 1^0 : $\Delta E_B^{\text{hfs}} \ll \Delta E_{\text{hfs}}$ – lineare Abhängigkeit
- 2^0 : $\Delta E_B^{\text{hfs}} \approx \Delta E_{\text{hfs}}$ – nichtlineare Abhängigkeit (intermediärer Bereich)
- 3^0 : $\Delta E_B^{\text{hfs}} \gg \Delta E_{\text{hfs}}$ – lineare Abhängigkeit

Hierbei ist ΔE_{hfs} die Energieänderung der Hyperfeinstruktur ohne äußeres Magnetfeld.

Zum ersten Fall: Hier dominiert die IJ-Kopplung, man erhält einen Gesamtdrehimpuls $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$, welcher um die Quantisierungsachse (hier in Richtung von $\vec{B} \parallel \vec{e}_z$) präzediert. Wir erhalten ein magnetisches Moment:

$$\mu_f = \mu_j \cdot \cos(\vec{J}, \vec{F}) - \mu_i \cdot \cos(\vec{I}, \vec{F})$$

Damit ergibt sich die Hyperfeinstrukturaufspaltung:

$$\Delta E_B^{\text{hfs}} = m_f \cdot g_f \cdot \mu_B \cdot B$$

Der Landé-Faktor ist gegeben durch:

$$g_f = g_j \cdot \frac{J}{F} \cdot \frac{F^2 + J^2 - I^2}{2FJ} - \frac{m_e}{m_p} \cdot g_i \cdot \frac{I}{F} \cdot \frac{F^2 + I^2 - J^2}{2FI}$$

Der hintere Summand ist aufgrund des Verhältnisses $m_e/m_p \approx 10^{-3}$, welches bei größeren Kernen nur noch kleiner wird, vernachlässigbar.

$$g_f = g_j \cdot \frac{J}{F} \cdot \frac{F^2 + J^2 - I^2}{2FJ}$$

Damit erhält man für $J \neq 0$ eine Aufspaltung in $(2J + 1) \cdot (2F + 1)$ Terme. Wir wollen den Einfluss dieser Aufspaltung abschätzen. Zunächst ist:

$$\Delta E_{\text{hfs}} \approx \mu_i \cdot \underbrace{B_{\text{Kern}}(\vec{r} = 0)}_{\approx 100 \text{ T}} \quad \text{und} \quad \Delta E_B^{\text{hfs}} \approx \mu_B \cdot B$$

Aus beiden Termen erkennen wir:

$$\Delta E_B^{\text{hfs}} \lesssim \frac{\mu_i}{\mu_B} \cdot \Delta E_{\text{hfs}} \Rightarrow B \lesssim 0,1 \text{ T}$$

Nun betrachten wir den dritten Fall, der wieder als PASCHEN-BACK-Effekt (der Hyperfeinstruktur) bezeichnet wird. Hier präzedieren \vec{J} und \vec{I} unabhängig voneinander und in entgegengesetzter Richtung um die Quantisierungsachse. Die gesamte Aufspaltung erhalten wir aus der Summe der Effekte:

$$\Delta E_B^{\text{hfs}} = \Delta E_B^J + \Delta E_B^I$$

Die einzelnen Komponenten lauten wie folgt:

$$\begin{aligned} \Delta E_B^J &= g_j \cdot \cos(\vec{J}, \vec{B}) \cdot \mu_B \cdot B = m_j \cdot g_j \cdot \mu_B \cdot B \\ \Delta E_B^I &= -\frac{m_e}{m_p} \cdot g_i \cdot \cos(\vec{I}, \vec{B}) \cdot \mu_B \cdot B \end{aligned}$$

Das Minus in ΔE_B^I kommt aus der umgekehrten Präzessionsrichtung. Auch hier ist (aufgrund des enthaltenen Massenverhältnisses) der Anteil von ΔE_B^I sehr gering.

$$\Delta E_{\text{hfs}} = A \cdot JI \cdot \overline{\cos(\vec{I}, \vec{J})} = A \cdot m_j m_i$$

Die Gesamtenergie des Paschen-Back-Effekts in der Hyperfeinstrukturaufspaltung:

$$\Delta E_{\text{PB}} = \Delta E_B^J + \Delta E_B^I + \Delta E_{\text{hfs}} \approx m_j \cdot g_j \cdot \mu_B \cdot B + A \cdot m_j m_i$$

Es gilt natürlich die Abschätzung $\Delta E_B^{\text{hfs}} \gg \Delta E_{\text{hfs}}$ für Magnetfelder $|\vec{B}| \gtrsim 0,1 \text{ T}$. Zudem gilt die Multiplizität, also $(2F+1) \cdot (2J+1)$ und es entsteht eine Umverteilung.

7.1.3 Quadratischer Zeeman-Effekt: Diamagnetismus und Landaubereich

Es geht um den nichtlinearen Bereich in der Fein- und Hyperfeinstruktur.

1. $\Delta E_B \approx \Delta E_{\text{LS}}$
2. Präzession des Elektrons im \vec{B} -Feld macht eine Rückkopplung über die Induktion, damit Beeinflussung des magnetischen Moments $\vec{\mu}_l$

LANDAU fand eine diamagnetische Suszeptibilität. Diese soll mit dem Hamilton-Operator hergeleitet werden.

$$\overline{H} = \overline{H}_0 + \overline{H}' + \overline{H}''$$

Der Term $H' = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ beschreibt den linearen ZEEMAN-Effekt. Der zweite Term ist nichtlinear und beschreibt den sogenannten **Diamagnetismus**. Der Lösungsansatz ist, vom Impuls \vec{p} überzugehen zu $\vec{p} + e/c \cdot \vec{A}$ mit dem Vektorpotential:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \cdot (\vec{B} \times \vec{r})$$

Mit dem neuen Impuls ergibt sich der folgende Hamiltonoperator:

$$\overline{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \sim B^2 \cdot r^2 \sim \overline{H}''$$

Explizit ist:

$$\bar{H}'' = \frac{e^2 \cdot B^2}{8m} \cdot \vec{r}^2 \cdot \sin^2 \varphi$$

Hierbei ist $\varphi = \angle(\vec{B}, \vec{r})$. Aus geometrischen Überlegungen folgt $r^2 \cdot \sin^2 \varphi = x^2 + y^2$. Den Vorfaktor kann man mit der Zyklotronfrequenz $\omega_c = eB/2m$ vergleichen. Damit hat man:

$$\bar{H}'' = \frac{1}{2} \cdot m\omega_c^2 \cdot (x^2 + y^2)$$

Das entspricht einem harmonischen Oszillator in der xy -Ebene. Somit ist die Energie quantisiert, und die Gesamtenergie ergibt sich wie folgt:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 \cdot k_z^2}{2m}$$

Der erste Term entspricht der Energie in der xy -Ebene und der zweite Term ist die Energie in z -Richtung. Die Bewegung in der xy -Ebene folgt also dem **Landau-Niveau**. Die Lösung über die Potentiale erfolgt jetzt über eine Kombination des atomaren Potentialtopfes und der parabolischen Abhängigkeit durch die LANDAU-Quantisierung. Dadurch wird das Potential nichtlinear.

7.1.4 Zusammenfassung

Mit steigender Feldstärke ergeben sich die folgenden Bereiche:

1. linearer ZEEMAN-Effekt (COULOMB-Limit, Paramagnetismus): $|H_B''| \ll |H_0| \Rightarrow \Delta E \sim \vec{B}$
2. PASCHEN-BACK-Bereich
3. l -mischender Bereich
4. n -mischender Bereich
5. Quasi-LANDAU-Bereich: $|H_B''| \approx |H_0|$
6. LANDAU-Bereich (Diamagnetismus): $|H_B''| \gg |H_0| \Rightarrow \Delta E \sim \vec{B}^2$

7.2 Stark-Effekt

Der STARK-Effekt beschreibt die Aufspaltung und Verschiebung von Spektrallinien und atomaren Zuständen in einem äußeren elektrischen Feld. 1913 entdeckten STARK und LO SURDO den Effekt anhand der Balmerlinien im H-Atom. Es waren Verschiebungen in den Übergängen zu beobachten.

Wiederum gibt es lineare und quadratische Ausprägungen des STARK-Effekts:

1. linearer STARK-Effekt: im Falle $\Delta E_{\text{Stark}} \gg \Delta E_{\text{fs}}$ (dominant für H-artige Atome)
2. quadratischer STARK-Effekt: im Falle $\Delta E_{\text{Stark}} \ll \Delta E_{\text{fs}}$ oder bei S-Zuständen mit $\Delta E_{\text{fs}} = 0$ (dominant für Mehrelektronensysteme)

7.2.1 Erste Ordnung der Störungsrechnung

Das Atom sei einem elektrischen Feld \vec{F} [V/m] ausgesetzt. (Wir schreiben nicht \vec{E} , da E bereits für die Energie vergeben ist.) Das Feld ist in der Quantisierungsrichtung ausgerichtet ($\vec{F} \parallel \vec{e}_z$). Es ergibt sich im Hamiltonoperator ein Störungsterm \overline{H}^F (als zusätzliche potentielle Energie) mit

$$H^F = eF \cdot z$$

Wir wollen im Folgenden den Elektronenspin vernachlässigen. Wir erhalten Lösungen mit der Hamiltonwellenfunktion, insbesondere den Zustand:

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) \Rightarrow \psi_{1,0,0}$$

Für diesen Zustand ergibt sich die Energieaufspaltung in der ersten Ordnung der Störungsrechnung:

$$\Delta E_{100}^{(1)} = eF \cdot \langle \psi_{100} | \bar{z} | \psi_{100} \rangle = eF \cdot \int |\psi_{100}|^2 \cdot z \, d\Omega$$

Der hintere Term ist eine Analogie zu Dipolmatrixübergangselementen (hier jedoch für einen „Übergang“ von einem zum selben Term). Auf jeden Fall ersehen wir hieraus, dass das Integral lösbar ist. Für ein Matrixelement $\langle \psi_{nlm} | \bar{z} | \psi_{n'l'm'} \rangle$, welches einen Übergang darstellt, gilt $\Delta l = \pm 1$. Hier ist $\Delta l = 0$. Es ergibt also in der ersten Ordnung kein Beitrag.

7.2.2 Zweite Ordnung der Störungsrechnung

Wir nehmen eine quadratische Abhängigkeit in \vec{F} an. Nach einiger Rechenarbeit kommt man für 1s-Elektronen auf:

$$\Delta E_{100}^{(2)} = -e^2 F^2 \cdot \sum_{\substack{n \neq 1 \\ l, m}} \frac{\langle \psi_{nlm} | \bar{z} | \psi_{100} \rangle^2}{E_n - E_1}$$

In den Summanden stehen Matrixübergangselemente. Also spielen nur solche Quantenzahlen n, l, m eine Rolle, die den Übergangsregeln gehorchen.

$$\Delta E_{100}^{(2)} = -8\pi\epsilon_0 \cdot \frac{a_0^3}{Z^4} \cdot F^2$$

Stark-Effekt im H-Atom

Diese Formel ist plausibel, denn dieser Energiebeitrag verschwindet nur für $|\vec{F}| \neq 0$. Um einen Eindruck von der Stärke des STARK-Effektes zu bekommen, nehmen wir zum Beispiel ein Feld von $F = 10^5 \text{ V/cm} = 10 \text{ mV/nm}$ an:

$$|\Delta E^{(2)}| = 25 \cdot 10^{-8} \text{ eV} \Rightarrow \Delta k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Dies ist ein verschwindend geringer Einfluss. Wir haben also ein induziertes Dipolmoment:

$$\vec{p}_{\text{ind}} = \frac{\text{Energie}}{\text{el. Feld}} = \frac{\partial(\Delta E_{100}^{(2)})}{\partial \vec{F}} = -2e^2 \vec{F} \cdot \sum \dots = -\alpha \cdot \vec{F}$$

Hierbei ist α die elektrische Dipolpolarisierbarkeit mit

$$\alpha = 2e^2 \cdot \sum \dots = 16\pi\epsilon_0 \cdot \frac{a_0^3}{Z^4} = 7,42 \cdot 10^{-23} \cdot \frac{1}{Z^4} \frac{\text{C} \cdot \text{nm}^2}{\text{V}}$$

Allgemein gilt nun:

$$\Delta E_{100}^{(2)} = -\frac{\alpha}{2} \cdot \vec{F}^2$$

Die elektrische Dipolpolarisierbarkeit ist ein typischer Tabellenwert für verschiedene Atome.

7.2.3 Starkeffekt für Zustände $n > 1$

Hier kommen wir zu einem linearen STARK-Effekt. Zunächst betrachten wir den Fall $n = 2$. Damit haben folgende mögliche Zustände (rechts in der Schreibweise $|lm_l\rangle$):

$$\begin{aligned} |2s\rangle &\rightarrow |00\rangle \\ |2p\rangle &\rightarrow |11\rangle, |10\rangle, |1, -1\rangle \end{aligned}$$

Wir betrachten wiederum die Matrixübergangselemente:

$$\langle \psi_{nlm} | \bar{z} | \psi_{n'l'm'} \rangle \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta l = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta m_l = 0$$

In den Zuständen $|11\rangle$ und $|1, -1\rangle$ sind keine Übergänge möglich, folglich kann man hier keine STARK-Effekt-Aufspaltung erwarten. Nun die Zustände $|00\rangle$ und $|10\rangle$ erfahren eine lineare Verschiebung $\Delta E^{(1)}$. Die erste Ordnung der Störungsrechnung basiert auf dem Störungsoperator:

$$\bar{H}^F = eF \cdot \bar{z}$$

Damit ergibt sich die folgende Schrödingergleichung:

$$\bar{H} |\psi\rangle = (\bar{H}_0 + eF \cdot \bar{z}) \cdot |\psi\rangle = E^{(1)} \cdot |\psi\rangle$$

Wir machen einen Lösungsansatz:

$$|\psi\rangle = a_1 \cdot |01\rangle + a_2 \cdot |00\rangle$$

Wir suchen die Koeffizienten a_1 und a_2 . Dazu setzen wir in die Schrödingergleichung ein:

$$a_1 E_0 \cdot |10\rangle + a_2 E_0 \cdot |00\rangle + a_1 eF \cdot \bar{z} |10\rangle + a_2 eF \cdot \bar{z} |00\rangle = a_1 E^{(1)} \cdot |10\rangle + a_2 E^{(1)} \cdot |00\rangle$$

Wir formen um: Multiplikation mit $\langle 10|$ und $\langle 00|$, Orthonormierung, Auswahlregeln beachten; das führt auf die Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{aligned} a_1 \cdot E_0 + a_2 \cdot eF \cdot \langle 10 | \bar{z} | 00 \rangle &= a_1 \cdot E^{(1)} \\ a_2 \cdot E_0 + a_1 \cdot eF \cdot \langle 00 | \bar{z} | 10 \rangle &= a_2 \cdot E^{(1)} \end{aligned}$$

Es gilt $\langle 10 | \bar{z} | 00 \rangle = \langle 00 | \bar{z} | 10 \rangle = -3 \cdot a_0$:

$$\begin{aligned} (E_0 - E^{(1)}) \cdot a_1 - 3a_0 \cdot eF \cdot a_2 &= 0 \\ (E_0 - E^{(1)}) \cdot a_2 - 3a_0 \cdot eF \cdot a_1 &= 0 \end{aligned}$$

Hieraus folgt für die neue Energie:

$$E_{2l0}^{(2)} = E_0 \pm 3a_0 \cdot eF$$

Während für $m = \pm 1$ die Energien bei E_0 verharren, erhalten wir für $m = 0$ eine symmetrische Aufspaltung um E_0 herum. Die entsprechenden Wellenfunktionen lauten:

$$\psi_{-}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\psi_{200} + \psi_{210}) \quad \text{und} \quad \psi_{+}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\psi_{200} - \psi_{210})$$

Als Beispiel für die Stärke dieses Effektes betrachten wir wiederum eine anliegende Feldstärke $F = 10 \text{ mV/nm}$ (bei $Z = 1$). Dann ist $\Delta k \approx 12,8 \text{ cm}^{-1}$, es ergibt sich also eine signifikante Energieänderung.

7.2.4 Parabolische Koordinaten

Das Lösen der $n \times n$ -Matrix von Übergangselementen wird sehr komplex. Zur Vereinfachung gehen wir in parabolische Koordinaten ξ, η, ψ über:

$$\begin{aligned}\xi &= r + z \\ \eta &= r - z \quad \text{mit} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2} \\ \tan \psi &= \frac{y}{z}\end{aligned}$$

1. Wir finden zwei neue Quantenzahlen n_1 und n_2 . Damit ist die Hauptquantenzahl:

$$n = n_1 + n_2 + |m_l| + 1$$

2. Die erste Ordnung der Störungsrechnung ergibt:

$$E^{(1)} = E_n + \frac{3}{2}a_0 \cdot eF \cdot \frac{n}{Z} \cdot (n_1 - n_2)$$

Schwarzschild-Epstein-Formel

- Die höchste Energie $E_{\max}^{(1)}$ erhalten wir bei $n_1 = n - 1$ und $n_2 = 0$.
- Die niedrigste Energie $E_{\min}^{(1)}$ erhalten wir bei $n_1 = 0$ und $n_2 = n - 1$.
- Die maximale Energiedifferenz $\Delta E^{(1)}$ ist damit:

$$\Delta E^{(1)} = E_{\max}^{(1)} - E_{\min}^{(1)} = 3a_0 \cdot eF \cdot \frac{n(n-1)}{Z}$$

- Im asymptotischen Falle $n \rightarrow \infty$ ist $\Delta E^{(1)} \sim n^2$.
- Zum Vergleich: Für $n = 5$ und $Z = 1$ mit dem bekannten F ist $\Delta k = 1280 \text{ cm}^{-1}$.

3. Die Auswahlregeln müssen (in Analogie zum ZEEMAN-Effekt) auch für STARK-Übergänge in parabolische Koordinaten transformiert werden.

- π -Komponente: $\Delta m_l = 0$ (linear polarisierte Strahlung $\parallel \vec{F}$)
- σ -Komponente: $\Delta m_l = \pm 1$ (linear polarisiert für Strahlung $\perp \vec{F}$, unpol. für Strahlung $\parallel \vec{F}$)

4. Die zweite Ordnung der Störungsrechnung ergibt:

$$E^{(2)} = E_n + \frac{3}{2}a_0 \cdot eF \cdot \frac{n}{Z} \cdot (n_1 - n_2) - \frac{4\pi\epsilon_0 \cdot F^2}{16} \cdot \left(\frac{n}{Z}\right)^4 \cdot (17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9|m_l|^2 + 19)$$

Der Klammerterm ist immer größer Null, denn $n > n_1 - n_2$ und $n > |m_l|$, somit führt $E^{(2)}$ immer zu einer Energieabsenkung. Diese Ordnung führt also zu einer **Rotverschiebung**.

7.2.5 Elektrische Feldionisation. Quantenmechanischer Tunneleffekt

Wir gehen wieder aus von einem geraden Coulomb-Potential:

$$V_c(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot |r|}$$

Dazu kommt ein ungerades elektrisches Potential:

$$V_e(r) = -eF \cdot r$$

Das resultierende effektive Potential ist nicht mehr symmetrisch und verhält sich für große r asymptotisch wie das reine elektrische Potential. Ein Grenzfall ist das Gleichgewicht beider Potentiale:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} = eF \cdot r \quad \Rightarrow \quad r = \frac{eZ}{4\pi\epsilon_0 \cdot F}$$

Gesucht ist die Hauptquantenzahl n_c , oberhalb welcher ein Tunneleffekt sehr Wahrscheinlich wird. Laut unseren früheren Überlegungen zum H-Atom ergibt sich der Erwartungswert $\langle r \rangle$ aus:

$$\langle r \rangle_{l=n-1} = n^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{2n}\right) \cdot \frac{a_0}{Z} \approx n^2 \cdot \frac{a_0}{Z}$$

Einsetzen des Gleichgewichtsfalles führt auf:

$$n^4 = n_c^4 = \frac{e^5 \cdot Z^3 \cdot m^2}{4\epsilon_0^3 \cdot h^4} \cdot \frac{1}{F} = \frac{A}{F} \quad \Rightarrow \quad F \sim \frac{1}{n^4}$$

Oberhalb dieses kritischen Wertes n_c sind die Zustände nicht mehr gebunden, da dann der Einfluss des elektrischen Potentials dominiert. Da das n_c stark von F abhängt, sinkt die Zahl von möglichen Zuständen (und damit möglichen Übergängen) n in einem Atom mit steigender Stärke des äußeren Magnetfeldes. Diese Methodik nutzt man in der Spektroskopie, um die Zustände eines Atomes zu quantisieren.

8 Molekülphysik

8.1 Allgemeine Bemerkungen

8.1.1 Definitionen

Die **Atomphysik** beschreibt den fundamentalen Aufbau der Atome. Es werden die Wechselwirkungen zwischen Atomkern und Atomhülle untersucht. Zudem ist hier die Wechselwirkung mit äußeren Feldern interessant.

Die **Molekülphysik** gründet auf dem Zusammenschluss von Atomen zu einem Molekül, und widmet sich chemischen Bindungen von Atomen und deren Stabilität.

Der Begriff des **Moleküls** kommt vom lateinischen Wort „moles“ (Masse) und beschreibt eine Anordnung von zwei oder mehr Atomen, die durch ihre Wechselwirkung lange genug aneinander gebunden sind, um eine Einheit zu bilden, die experimentell als solche auch beobachtet werden kann.

Der Molekülbegriff kann durch die Unterscheidung von **Makromolekülen** verfeinert werden. Diese Moleküle zeichnen sich durch eine sehr große Masse aus, üblicherweise im Bereich über 10^8 u (hierbei ist $1 \text{ u} = m_H$ die **atomare Masseinheit**).

8.1.2 Aufgaben der Molekülphysik

Die Chemie versucht eine Ordnung in die Moleküle zu bringen. Die Aufgabe der Physik ist eine ganz andere. Sie sucht Antworten unter anderem auf die folgenden fundamentalen Fragen:

- Welche Wechselwirkung ist verantwortlich, dass aus Natrium und Chlor das Molekül Natriumchlorid wird, oder dass aus Sauerstoffradikalen molekularer Sauerstoff wird?
- Wieso kommen O_2 , H_2 , N_2 und so weiter in der Natur nur elementar vor, He hingegen nur atomar?
- Bindungsenergien $\Delta E_b \in [-10, \dots, -0,01] \text{ eV}$
- Warum ist NaCl polar?

8.1.3 Darstellung von Molekülen

Als erstes betrachten wir die **Summenformel**, wie zum Beispiel in H_2O , NaCl , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und so weiter. Desweiteren könne wir auch die Namen angeben:

Summenformel	H_2O	NaCl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3OCH_3
Name	Wasser	Natriumchlorid	Ethanol	Dimethylether
Strukturformel	Grafiken werden nachgereicht.			

8.1.4 Analytik

Spektroskopie: Wir beschließen ein Molekül mit Strahlung der Energie $E_1 = h \cdot \nu_1$ und können verschiedene Reaktionen auswerten:

- Absorption, Emmission und Streuung von Strahlung
- Bestimmung von Vibrationen und Rotationen

Mikroskopie: Das Molekül wird abgebildet und können verschiedene Eigenschaften auswerten:

- Anordnung und Struktur von Atomen in Molekülen, Aufbau von Festkörpern
- Aussagen über die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen

8.2 Bindungstypen

Man kann die Bindungen unterscheiden anhand von:

- Bindungsstärke
- Bindungsrichtung
- Bindungsart

Wir unterscheiden folgende Bindungstypen:

1. **Kovalente (homöopolare) Bindung** – Diese Bindung tritt zum Beispiel bei zwei auf der x -Achse lokalisierten Atomen A und B mit p_x -Orbitalen auf, sofern sich die Orbitale überschneiden. Die Bindungsenergie ΔE_b ergibt sich aus $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$ und liegt im Bereich von -1 eV bis -10 eV. Solche *gerichteten* Bindungen sind insbesondere bei Nichtmetallen, organischen Elementen und Gasmolekülen interessant.
2. **Ionenbindung (heteropolare Bindung)** – Diese Bindung entsteht bei dem kompletten Austausch eines Elektrons, zum Beispiel $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ + 1e^- + \text{Cl}^- - 1e^- \rightarrow \text{NaCl}$. Die Atome werden nun durch die Coulombkraft

$$F_c = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r^2}$$

zusammengehalten. Offensichtlicherweise ist diese Bindung *stark gerichtet*. Die Größenordnung der Energie ΔE_b liegt ungefähr zwischen -1 eV und -10 eV. Diese Bindung tritt insbesondere bei Paaren aus einem metallischen und einem nichtmetallischen Atom auf, sowie in der organischen Chemie (zum Beispiel bei Carbonsäuren).

3. **Metallische Bindung** – Diese Bindung entsteht durch das Überlappen der Atomrümpfe mehrerer Atome, sodass die Elektronen delokalisieren (das heißt: das Elektron kann sich im gesamten Atomverband frei bewegen und ist nicht mehr einem einzelnen Atom zuzuordnen). Die Bindungsenergie liegt zwischen 0 eV und -6 eV, die Bindung ist *nicht gerichtet*. Metallische Bindungen treten oft in Metallen und Legierungen sowie in dotierten Polymeren auf.
4. **Van-der-Waals-Bindung** – Bei allen Elementen interessant ist die VAN-DER-WAALS-Bindung, welche auf „Dipolkräften“ beruht:
 - **Keesam-Polarisation:** Zwei Atome haben magnetische Momente, die miteinander koppeln (und sich ausrichten).
 - **Debye-Polarisation:** Nur ein Atom besitzt ein Dipolmoment. Das andere Atom besitzt kein Dipolmoment (zum Beispiel weil alle Schalen voll sind), aber eine Polarisierbarkeit α .

- **London-Polarisation:** Beide Atome haben lediglich eine Polarisierbarkeit, aber durch äußere Einflüsse kommt es auf zufälliger Basis zu einer initialen Ausrichtung, die durch Koppelungseffekte der beiden entstehenden Momente erhalten bleibt.

Die Energie $\Delta E_b \sim -1/r^6$ liegt in der Größenordnung von 0,01 eV bis -0,1 eV. Diese Bindung ist *gerichtet*.

5. **Wasserstoffbrücken-Bindung:** Bei dieser Bindung ist immer ein H-Atom und ein elektronegativer Partner im Spiel. Deren Orbitale überlagern sich quantenmechanisch. Die Energie dieser *gerichteten* Bindung liegt bei 0 eV bis -0,5 eV, weshalb innerhalb eines Moleküls diese Bindung nicht von Relevanz, sie führt aber zu einer Strukturbildung in Molekülverbänden.

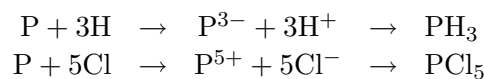
8.3 Modellvorstellungen

Wir wollen einige Modelle der Molekülphysik kennenlernen und bewerten.

8.3.1 Kossel-Modell

KOSSEL ging 1915 von der vollständigen Besetzung (zum Beispiel ns^2np^6) in Edelgaskonfigurationen aus.

- ⊕ Das Modell erklärt die heteropolare Bindung.
- ⊕ Es enthält die Wertigkeit der Atome. – Die maximale Wertigkeit (**Valenz**) entspricht der größten Zahl an aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen, zum Beispiel:



Somit hat P die Wertigkeit 5.

- ⊕ Die Löslichkeit eines Moleküls wird korrekt beschrieben. Zum Beispiel hat NaCl in H_2O die Löslichkeit $\epsilon'_{\text{H}_2\text{O}} \approx 81 @ \text{OH}_z$. Dadurch verringert sich die Coulombkraft zu:

$$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

Die geringere Coulombkraft begünstigt die Dissoziation in Na^+ und Cl^- . Analog geht die Lösung in HCN (Cyanwasserstoff) mit $\epsilon'_{\text{HCN}} \approx 95$. In Tetrachlorkohlenwasserstoff (mit ϵ'_{CCl_4} ist die Löslichkeit jedoch äußerst gering.

- ⊖ Diese Modell kann keine polaren Moleküle beschreiben; zum Beispiel wird die Protonenwechselwirkung bei Wasser zwischen den beiden Wasserstoffatomen nicht beachtet.
- ⊖ Es sind keine quantitativen Aussagen möglich.

8.3.2 Lewis-Modell

Dieses Modell, benannt nach seinem Entwickler GORDON NEWTON LEWIS (im Jahre 1916), verfeinert das KOSSEL-Modell durch die Vorstellung, dass bindende Atome sich mindestens je ein gemeinsames Elektronenpaar teilen. Unter Berücksichtigung der stabilen Eigenschaften von **Edelgaskonfigurationen** folgt die sogenannte **Oktett-Regel**.

Molekül	Erstes Atom	Zweites Atom	Strukturformel
Cl ₂	: $\ddot{\text{Cl}}$:	: $\ddot{\text{Cl}}$:	$ \overline{\text{Cl}}-\overline{\text{Cl}} $
H ₂	H·	·H	$\overline{\text{H}}-\overline{\text{H}}$
HCl	H·	: $\ddot{\text{Cl}}$:	$\text{H}-\overline{\text{Cl}}$
CH ₄	H·	: $\ddot{\text{C}}$:	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

8.3.3 Quantenmechanische Modellvorstellung

Wir betrachten wieder zwei Atome A und B , deren Orbitale sich in einem kleinen Bereich überlappen. Die Gesamtenergie enthält eine Bindungsenergie:

$$E_{\text{tot}}(A+B) = E_{\text{tot}}(A) + E_{\text{tot}}(B) + \Delta E_b \stackrel{!}{\leq} E_{\text{tot}}(A) + E_{\text{tot}}(B)$$

Beim Erstellen der Bindung wird der Energiebetrag $\Delta E_b < 0$ an die Umgebung abgegeben. Das Molekül ist dann stabil. Um die Atome voneinander zu trennen (**Dissoziation**), muss eine Dissoziationsenergie $\Delta E_{\text{diss}} = -\Delta E_b > 0$ zugeführt werden. Nun soll die Bindungsenergie quantifiziert werden. Hierzu gibt es verschiedene Ansätze:

- **Valenzstrukturmethode** – gut für H₂ und ähnliche Moleküle
- **Molekülorbitalmethode**

Valenzorbitalmethode

Diese Methode wurde 1927 von W. HEITLER und F. LONDON entwickelt. Wir machten die Annahme, dass das Atomorbital zur Beschreibung von kovalenten Bindungen hinreichend gut geeignet ist, das heißt, wir beschränken uns auf die Störungsrechnung in der ersten Ordnung. Betrachtet wird ein H₂-Molekül. Die Atome haben einen Abstand r voneinander, der Abstand vom ersten Atom (Index I) zum ersten Elektron (Index 1) sei r_{I1} , und so weiter. Das entstehende Vierteilchenproblem ist selbst mit numerischen Mitteln im Allgemeinen nicht exakt lösbar. Der Hamiltonoperator hat jetzt die Form:

$$\begin{aligned} \overline{H} &= \overline{H}_k + \overline{H}_e \\ H_k &= -\frac{\hbar^2}{2m_r} \cdot (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) \quad \text{und} \quad m_r = \frac{m_p+m_e}{m_p+m_e} \\ H_p &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{r_{I1}} + \frac{1}{r_{I2}} + \frac{1}{r_{II1}} + \frac{1}{r_{II2}} - \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{12}} \right) \end{aligned}$$

Die ersten vier Summanden stellen die Elektron-Kern-Wechselwirkung dar. Dazu kommen die Kern-Kern-Wechselwirkung und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Wir wollen die Schrödingergleichung für eine Welle $\psi_{\text{ges},0n}$ anwenden:

$$H \cdot \psi_{\text{ges},0n} = E_{\text{ges},0n} \cdot \psi_{\text{ges},0n}$$

Zur Näherungslösung schlug LONDON vor, die Gesamtenergie nur als eine Funktion von r_{I1} und r_{II2} zu betrachten. Damit reduziert sich der Raum auf sechs Dimensionen, jedoch war immer noch keine analytische Lösung möglich.

Deshalb macht man einen weiteren Ansatz, nämlich die BORN-OPPENHEIMER-Näherung:

- H-Kerne sind sehr viel schwerer als Elektronen: $m_p \gg m_e$, somit ist $m_r \approx m_e$

- $r = \text{const.}$ sei groß

Wir teilen den Hamiltonoperator in einen ungestörten Teil ${}^0\bar{H}$ und eine Störung ${}^1\bar{H}$. Der Term der ersten Ordnung der Störungsrechnung für den ungestörten Teil lautet:

$${}^0H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{r_{I1}} + \frac{1}{r_{II2}} \right)$$

Der Ansatz für die Lösungsfunktion dieses ungestörten Problems ist:

$${}^0\psi_{\text{ges},0n} \approx \psi_{0n}(1, 2) = \psi_{I,0n}(x_1, y_1, z_1) \cdot \psi_{II,0n}(x_2, y_2, z_2)$$

Dies ist eine einfache Zwei-Teilchen-Wellenfunktion, die natürlich Symmetrieeigenschaften aufweisen muss. Damit sind auch die Energien klar:

$${}^0E_{\text{ges},0n} = E_n(1) + E_n(2)$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert:

$$0 = \psi_{II,0n}(2) \cdot \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \vec{\nabla}_1^2 \cdot \psi_{I,0n}(1) - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{I1}} + E_n(1) \right) \cdot \psi_{I,0n}(1) \right] \\ + \psi_{I,0n}(1) \cdot \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \vec{\nabla}_2^2 \cdot \psi_{II,0n}(2) - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{II2}} + E_n(2) \right) \cdot \psi_{II,0n}(2) \right]$$

Die nichttriviale Lösung der Gleichung erhält man, wenn die Klammerterme gleich Null sind. Die Energieeigenwerte sind:

$${}^0E_{\text{ges},0n} = 2 \cdot E_n(1) = 2 \cdot E_n(2) = 2 \cdot E_n$$

Aus der Ununterscheidbarkeit von e_1^- und e_2^- folgern wir eine allgemeine Lösung:

$$\begin{aligned} \psi_{0n}(1, 2) &= \psi_{I,0n}(1) \cdot \psi_{II,0n}(2) \\ \psi_{0n}(2, 1) &= \psi_{I,0n}(2) \cdot \psi_{II,0n}(1) \\ \Rightarrow \psi_{\text{ges},0n} &= \alpha \cdot \psi_{0n}(1, 2) + \beta \cdot \psi_{0n}(2, 1) \end{aligned}$$

Aus der Orthonormierung folgt $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Nun betrachten wir den Störungsterm:

$${}^1\bar{H} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{r_{II1}} + \frac{1}{r_{I2}} - \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

Es ist ${}^1H \ll {}^0H$. Aus dem vollständigen Orthonormalsystem ${}^0\psi_{\text{ges},0n}$ und ${}^0E_{\text{ges},0n}$ folgt ein neues Orthonormalsystem bei der Entwicklung in die erste Ordnung der Störungsrechnung. Wir erhalten

$$\psi_{\text{ges},0n} = {}^0\psi_{\text{ges},0n} + {}^1\psi_{\text{ges},0n} \quad \text{und} \quad E_{\text{ges},0n} = {}^0E_{\text{ges},0n} + {}^1E_{\text{ges},0n}$$

Die Schrödingergleichung lautet dann:

$$({}^0\bar{H} + {}^1\bar{H}) \cdot ({}^0\psi_{\text{ges},0n} + {}^1\psi_{\text{ges},0n}) = ({}^0E_{\text{ges},0n} + {}^1E_{\text{ges},0n}) \cdot ({}^0\psi_{\text{ges},0n} + {}^1\psi_{\text{ges},0n})$$

Das Resultat für die Eigenwerte ist:

$$E_{\text{ges},0n} = 2 \cdot E_n + \frac{C \pm A}{1 \pm S}$$

Hierin sind die folgenden Teilintegrale enthalten:

$$\begin{aligned} \text{Austauschintegral:} \quad A &= \int \psi_{0n}^*(1, 2) \cdot {}^1H\psi_{0n}(2, 1) \, d\Omega \\ \text{Coulombintegral:} \quad C &= \int \psi_{0n}^*(1, 2) \cdot {}^1H\psi_{0n}(1, 2) \, d\Omega \\ \text{Überlappintegral:} \quad S &= \int \psi_{0n}^*(1, 2) \cdot \psi_{0n}(2, 1) \, d\Omega \end{aligned}$$

Aus der Eigenwertformel erkennt man, dass es zwei Lösungen gibt, eine symmetrische (+) und eine antisymmetrische (-):

$$\psi_{s/as,0} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \cdot [\psi_{0n}(1, 2) \pm \psi_{0n}(2, 1)]$$

Die Berücksichtigung des Spins erfolgt über einer Spinor-Funktion:

$$\chi = \psi_{i,0} \cdot \delta$$

Da diese Funktion antisymmetrisch ist ($\chi(1, 2) = -\chi(2, 1)$), folgen zwei Lösungen:

$$\chi_1 = \psi_{s,0} \cdot \delta(1\uparrow) \quad \text{und} \quad \chi_2 = \psi_{as,0} \cdot \delta(1\downarrow)$$

Wenn man also zwei Atome mit parallelem Spin haben, werden sie aufgrund der PAULI-repulsiven Kraft auseinandergetrieben; sie können also keine Bindung eingehen. Zwei Atome mit antiparallelem Spin haben hingegen ein Energieminimum der Tiefe $\Delta E_b = -3,17 \text{ eV}$ bei einem stabilen Abstand $r = 1,61 \cdot r_0$.

- Aus dieser Überlegung sieht man sofort, dass ein He_2 -Molekül nicht stabil sein kann, denn ein He-Atom hat bereits zwei Elektronen in der Spineinstellung $\uparrow\downarrow$. Bringt man ein weiteres Helium-Atom (welches auch wieder zwei Elektronen mit $\uparrow\downarrow$ hat) an dieses Atom heran, so stoßen sich die Elektronen mit gleichem Spin sehr stark ab. Dieser Effekt kann nicht durch bindende Elektronen (also Elektronen mit unterschiedlichem Spin, die noch nicht an ein anderes Elektron gekoppelt sind) kompensiert werden. Helium-Atome gehen also nie eine Bindung miteinander ein, somit liegt Helium immer atomar vor.
- Analog erhält man, dass die spontane Verknüpfung $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_3$ nicht möglich ist, da kein bindendes Elektron vorhanden ist.
- Man kann das Konzept auf beliebige Atome mit Z Elektronen übertragen. Die einzige Bedingung ist, dass es H- oder He-ähnliche Atome sind. Zum Beispiel sind $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ und $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$ stabil.
- Betrachten wir die zwei Atome $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$ und $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot$. Diese beiden Atome können eine Dreielektronenbindung eingehen: $\cdot\text{N}\equiv\ddot{\text{O}}\cdot$ – Dieses System ist stabil. (Die Dreielektronenbindung hat im Vergleich zur Zweielektronenbindung nur eine etwa halb so große Bindungsenergie.)
- Ein H^+ -Atom kann mit einem H-Atom eine Einelektronenbindung zum Molekül $\text{H}\cdot\text{H}$ eingehen. Auch diese Bindung ist etwa um die Hälfte schwächer als die Zweielektronenbindung.
- Zwei Sauerstoffatome koppeln zu einem O_2 -Molekül mit Zweielektronenbindung $\text{O}=\text{O}$, es gibt auch ein O_2^+ -Molekül mit Dreielektronenbindung $\text{O}\equiv\text{O}$. Ein Ozonmolekül ergibt sich quasi als Ring aus drei O-Atomen, bei denen jedes Molekül mit jedem eine Zweielektronenbindung eingeht.

Molekülstrukturorbitalmethode

Die diskutierte Valenzorbitalmethode wird durch das Vorkommen von Ein- und Dreielektronenbindungen aufgeweicht. Als neuen Ansatz nehmen wir die folgende bessere Näherung:

$$\psi_{\text{ges},0n} = [\psi_{I,0n}(1) + \psi_{II,0n}(2)] \cdot [\psi_{I,0n}(2) + \psi_{II,0n}(1)]$$

Die Kreuzterme folgen aus polaren Kräften.

8.4 Einige spezielle Bindungen

Wir haben überlappende Wellenfunktionen. Zur Darstellung versieht man eine der Orbitalseiten mit einem Minus, die andere mit einem Plus. Das ist natürlich nicht richtig. Allerdings kann beim Vorhandensein eines Partners die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektron verschoben werden, sodass die Nominatur durchaus korrekt wird. Abhängig von der Bindung erhält man zwei Wellenfunktionen:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\text{bin}} &= \psi_A + \psi_B \\ \psi_{\text{anti-bin}} &= \psi_A - \psi_B \end{aligned} \right\} \Rightarrow \psi\psi^* = \begin{cases} \psi_A\psi_A^* + \psi_B\psi_B^* \\ \psi_A\psi_B^* + \psi_B\psi_A^* \end{cases}$$

8.4.1 π - und σ -Bindungen

Bei den σ -Elektronenbindungen betrachten wir zum Einen zwei Atome mit äußeren s -Orbitalen und zum Anderen zwei Atome, von denen eines ein s -Orbital und das andere ein p_z -Orbital hat. Diese Orbitale weisen die folgenden Symmetrien auf:

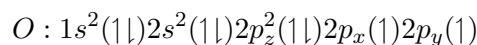
- Drehungen um z -Achse
- Spiegelungen an Ebenen, die die z -Achse enthält

Typische Fälle bei den π -Elektronenbindungen sind die Überlappung von p_x - mit s - oder p_x - mit p_x -Orbitalen. Diese Systeme haben die folgende Symmetrie:

- *Änderung des Vorzeichens* bei Spiegelung an einer Ebene durch die z -Achse, senkrecht zur Achse, entlang welcher die Orbitale ausgerichtet sind

Anmerkungen:

- s -Elektronen sind kugelsymmetrisch. Zwischen ihnen gibt es also nur σ -Bindungen.
- Bei $2p$ -Elektronen unterscheidet man p_z -Orbitale (Rotationssymmetrie in Bezug auf z -Achse; somit σ -Bindung) und p_x - bzw. p_y -Orbitale (keine solche Symmetrie; somit π -Bindung).
- Ähnlich muss man bei d - und f -Elektronen unterscheiden.
- Die π -Bindung ist viel schwächer als die σ -Bindung, da das Überlappungsgebiet kleiner ist.
- Der σ -Anteil einer Bindung sorgt für ihre Stärke, der π -Anteil für Drehungshemmung. Dies wird zum Beispiel bei Ethin ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) deutlich werden.
- Die Mischung aus π - und σ -Bindungen sorgt für die Winkelstrukturen in Molekülen. Betrachte zum Beispiel Wasser ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$).



Der Winkel zwischen den H-Atomen liegt bei $104^\circ 27'$. Die Abweichung entsteht durch das Eigenvolumen der Atome, Coulomb- und Zentrifugalkräfte.

- Gleiches gilt natürlich auch für SO_2 , NO_2 und H_2S . Wir vergleichen H_2O und H_2S wegen:

$$\angle(\text{H-S-H}) < \angle(\text{H-O-H}) \quad \text{wegen} \quad d_{\text{Atom,S}} > d_{\text{Atom,O}}$$

Tatsächlich beträgt der Winkel beim H_2S nur 92° .

8.4.2 Hybridisierung

Wir fangen mit dem Beispiel des Be-Atoms an. Die Besetzung ist wie eine Edelgaskonfiguration:

$$\text{Be} : 1s^2(1\downarrow)2s^2(1\downarrow)$$

Be ist zweiwertig. Geht das Atom eine Bindung ein, so verändert sich die Konfiguration zu:

$$\text{Be} : 1s^2(1\downarrow)2s(1)2p(1)$$

Hiermit haben wir zwei Elektronen, die eine Bindung eingehen können. Dieser Vorgang heißt **Hybridisierung**. Ganz äquivalent funktioniert das mit Kohlenstoff:

$$\text{C} : 1s^2(1\downarrow)2s^2(1\downarrow)2p^2(1\downarrow)$$

Hieraus erwartet man zunächst, dass Kohlenstoff zweiwertig ist, denn es gibt zwei bindungsfähige Elektronen. Zum Beispiel beim Methan aber geht Kohlenstoff vier Bindungen ein. Das erklärt sich durch die Hybridisierung zu:

$$\text{C} : 1s^2(1\downarrow)2s(1)2p^3(1\downarrow)$$

Die Ursache für Hybridisierungsvorgänge ist der Einfluss der Bindung auf innere Elektronen. Wir betrachten zum Beispiel ein $2s^2$ -Elektron im Kohlenstoff. Um in eine molekulare Bindung einzugehen (was eine geringere Energie bedeuten würde), muss es zunächst eine bestimmte zusätzliche Energie, die **Promotionsenergie** aufbringen. In unserem Falle hat diese den Wert $E_{\text{Pr}} = 4,2 \text{ eV}$. Es muss gelten:

$$|E_{\text{Pr}}| < |\Delta E_b|$$

Als Beispiel betrachten wir Helium:

$$\text{He} : 1s^2(1\downarrow) + E_{\text{Pr}} \longrightarrow 1s(1)2s(1)$$

Wir hätten also eine neue Bindung mit $1s2s$, aber hier ist $|E_{\text{Pr}}| > |\Delta E_b|$, deshalb promoviert Helium nie. Dieses Beispiel ist also langweilig, wir gehen deshalb zurück zum Kohlenstoff mit seiner sp^3 -**Hybridisierung**:

$$\text{C} : 2s(1)2p_x(1)2p_y(1)2p_z(1)$$

Es ergeben sich damit auch vier Wellenfunktionen $\psi(2s)$, $\psi(2p_x)$, $\psi(2p_y)$ und $\psi(2p_z)$. Sie repräsentieren die folgenden **Hybridzustände**:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} \cdot \left[\psi(2s) + \psi(2p_x) + \psi(2p_y) + \psi(2p_z) \right] \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} \cdot \left[\psi(2s) + \psi(2p_x) - \psi(2p_y) - \psi(2p_z) \right] \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} \cdot \left[\psi(2s) - \psi(2p_x) + \psi(2p_y) - \psi(2p_z) \right] \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} \cdot \left[\psi(2s) - \psi(2p_x) - \psi(2p_y) + \psi(2p_z) \right] \end{aligned}$$

Diese neuen Wellenfunktionen in der sp^3 -Hybridisierung sind vollständig und orthogonal. Da die ψ_i gleichwertig sind erhält man eine Tetraederstruktur. In dieser gewinkelten Struktur beträgt der Winkel

zwischen den H-Elektronen gerade $109^\circ 28'$. Die \oplus - und \ominus -Anteile sind unterschiedlich stark. Den Energieaufwand für die Hybridisierung bezeichnet man mit E_{Hy} . Betrachtet man das Kohlenstoffatom weiterhin, so erkennt man, dass die inneren $1s^2$ -Elektronen sich nicht an der Bindung beteiligen. Das liegt an der zu hohen Bindungsenergie.

Die folgende Tabelle fasst Hybridisierungen bei einigen wichtigen Atomen zusammen:

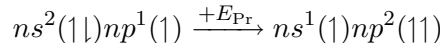
Atom	Grundzustand	Art der Hybridisierung	Hybridisierte Besetzung
C	$2s^2(1\downarrow)2p^2(1\uparrow)$	sp^3 -Hybridzustand im Bulk	$2s(1)2p^3(111)$
Si	$3s^2(1\downarrow)3p^2(1\uparrow)$	sp^3 -Hybridzustand	$3s(1)3p^3(111)$
Ge	$4s^2(1\downarrow)4p^2(1\uparrow)$	sp^3 -Hybridzustand	$4s(1)4p^3(111)$

Die Atome Ge und Si sind wichtige Halbleiter, während C ein fundamentales Element für die organische Chemie ist. Die Elemente unterscheiden sich also mitunter stark in ihren äußeren Eigenschaften, haben aber das gleiche Bindungsverhalten.

Im Allgemeinen ist eine Hybridisierung immer dann sinnvoll, wenn durch die zusätzliche Bindungsenergie ein energetisch niedrigerer Zustand erreicht werden kann. Deswegen ist die Hybridisierung besonders bei vierwertigen Atomen besonders relevant.

sp^2 -Hybridisierung

Analog zur sp^3 -Hybridisierung können wir auch die sp^2 -Hybridisierung betrachten. Im Allgemeinen ist dies der folgende Hybridisierungsprozess:



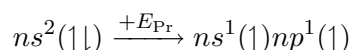
Wir können sofort die Wellenfunktion aufschreiben:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \cdot \psi(ns) + \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \psi(np_x) \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \cdot \psi(ns) - \sqrt{\frac{1}{6}} \cdot \psi(np_x) + \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \psi(np_y) \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \cdot \psi(ns) - \sqrt{\frac{1}{6}} \cdot \psi(np_x) - \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \psi(np_y)\end{aligned}$$

Wiederum sind die Wellenfunktionen gleichwertig, die hybridisierten Orbitale ordnen sich nun in einem gleichseitigem Dreieck an. Ein wichtiges Beispiel für sp^2 -Hybridisierung liefern die Kohlenstoffatome im Bulk eines Graphitkristalls.

sp -Hybridisierung

Wir haben nun den Hybridisierungsprozess:



Die hybridisierten Wellenfunktionen hierzu lauten:

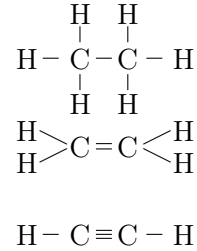
$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left[\psi(2s) + \psi(2p_x) \right] \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left[\psi(2s) - \psi(2p_x) \right]\end{aligned}$$

Ein Beispiel ist hierfür ist das Ethin-Molekül $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Neben den eingeführten sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridisierungen existieren noch mehr Möglichkeiten, zum Beispiel sp^2d - und sp^2d^2 -Hybridisierung. (Diese Vorgänge führen zu quadratischer bzw. oktaedrischer Symmetrie.)

8.5 Mehrfachbindungen. Mesomerie

Wir betrachten die Bindungen am Beispiel mit dem Kohlenstoffatom und der sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung:

1. Ethan: C_2H_6 : H_3C-CH_3 – Einfachbindung mit sp^3 -Hybridisierung
2. Ethen: C_2H_4 : $H_2C=CH_2$ – Doppelbindung mit sp^2 -Hybridisierung
3. Ethin: C_2H_2 : $HC\equiv CH$ – Einfachbindung mit sp -Hybridisierung



Hier haben wir kein Dipolmoment, weil die Hybridisierungen symmetrisch sind und gleiche Substituenten haben. (Man erhält ein Dipolmoment zum Beispiel, wenn man ein H-Atom durch ein D-Atom ersetzt.) Wir wollen die Dipolmomente in einer Tabelle darstellen:

Molekül	CH_3	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	CCl_4	C_6H_6	O_2	H_2
$\bar{p}[10^{30} \text{ Cm}]$	0	0	0	0	0	0,27	0	0,07
Molekül	H_2O	HCl	KCl	KBr	CsI			
$\bar{p}[10^{30} \text{ Cm}]$	6,34	3,47	21,32	30,29	34,36			

Untersuchung der Mesomerie am Beispiel Benzen

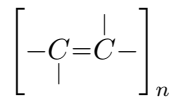
Wir betrachten Mesomerie und Resonanzen bei Benzen (C_6H_6).

- KEKULÉ 1865: Das Benzen besteht aus einem Ring aus Kohlenstoffatomen mit abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen, daraus ergeben sich zwei mögliche Formen ψ_{K1} und ψ_{K2} .
- DEVAR 1866: Man erhält eine weitere mögliche Form, indem man zwei gegenüberliegende Doppelbindungen hat und eine weitere Bindung zwischen zwei gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen. Daraus ergeben sich weitere drei Permutationen (ψ_{D1} , ψ_{D2} und ψ_{D3}).
- INGOLD 1933: qu.mech. Behandlung (mit Störungsrechnung); für alle LEWIS-Darstellungen gilt:
 - Gesamtwellenfunktion $\psi_{\text{Benzen}} = c_1 \cdot (\psi_{K1} + \psi_{K2}) + c_2 \cdot (\psi_{D1} + \psi_{D2} + \psi_{D3})$ mit $c_1 = 0,624$ und $c_2 = 0,270$ – Die Mischung der Wellenfunktionen bezeichnet man als **Mesomerie**.
 - σ -Bindungen zwischen C–C und C–H
 - π -Bindungen senkrecht zur Molekülebene ausgerichtet; Delokalisation \rightarrow Entstehung von Elektronenwolken parallel zur Molekülebene

Die π -Elektronen führen zu einer neuen physikalischen Eigenschaften:

1. Diamagnetismus: \vec{H} hat senkrecht zur Molekülebene einen großen Einfluss, jedoch einen sehr kleinen bei Ausrichtung parallel zur Molekülebene.
2. Polarisierbarkeit: Für die durch $\alpha_{ij} = \partial \vec{P}_i / \partial \vec{E}_j$ beschriebene induzierte Polarisation gilt die Relation $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 2 \cdot \alpha_{zz}$. In der Molekularelektronik nutzt man dies, indem mehrere Benzenmoleküle hintereinander „gestapelt“ und in ein elektrisches Feld gebracht werden. Das führt zu einer Anisotropie in den elektrischen Eigenschaften (δ_{ij} -**anisotrope Leitfähigkeit**): Es resultiert eine hohe Leitfähigkeit parallel zur xy -Ebene, eine kleine Leitfähigkeit entlang der z -Richtung

3. Mesomerie in kettenförmigen Kohlenwasserstoffmolekülen: Dieses Molekül schreibt man wie folgt.



Man spricht von einer **konjugierten Doppelbindung**, diese führt zu hoher Leitfähigkeit. Polymere wie Polyacetylen erhalten durch Dotierung mit Ionen ein um zehnfach bessere Leitfähigkeit als Kupfer.

8.6 Bindungsverhältnisse in Festkörpern

Man wendet hier das **LEGO-Prinzip** an, das bedeutet: Atomare Elemente und deren Wellenfunktionen werden zu σ - und π -Bindungen hybridisiert und man erhält massgeschneiderte Eigenschaften.

Bindungsart	Beispiel	Elektronenverteilung
metallische Bindung	Na, Mg, Fe, Legierungen	immer delokalisiert
VAN-DER-WAALS-Bindungen	He, Ne, Ar	kugelsymmetrisch (σ -Charakter), am Atom lokalisiert
VAN-DER-WAALS-Bindungen	H ₂ , N ₂ , O ₂ , HCl, H ₂ O	kugelsymmetrisch, am Molekül lokalisiert
Ionenbindung	NaCl, CsCl, ZnS, TiO ₂ , CaF ₂	kugelsymmetrisch, am Ion lokalisiert
Kovalente Bindung	C, Ge, Si	zwischen zwei Atomen lokalisiert Hybridwellenfunktionen für große Abstände: Kugelsymmetrie

8.7 Rotations- und Schwingungsniveaus in Molekülen

In einem Atom konnte ein Elektron sich auf verschiedenen Energieniveaus bewegen. Ähnlich kann man das auch für Moleküle angehen. Zum Beispiel können die Elektronen in einer Bindung zwischen einem Atom *A* und einem Atom *B* auch verschiedene Niveaus unter Aufnahme oder Abgabe von Energie einnehmen. Wir haben also:

- atomare Übergänge innerhalb der Atome *A* und *B*
- Schwingungen und Vibrationen zwischen den Atomen
- Rotation um das Molekül *AB*

Atomare Spektren weisen immer scharfe Linien auf, hingegen haben molekulare Spektren breite Linien; es gibt also viele ähnliche Niveaus, die zu **Bändern** zusammengefasst werden. Die grobe Struktur des Spektrums resultiert aus atomaren Übergängen (Abstände im eV-Bereich), die Aufspaltung der Linien zu Bändern ist durch die Schwingungen und Rotationen im Atom bedingt (Abstände im meV-Bereich).

Rotationsenergieniveaus

Wir nehmen wieder zwei Atome m_1 und m_2 und lassen das Molekül um seinen Schwerpunkt S rotieren. Die Atome haben dazu einen Abstand r_1 und r_2 , wobei $r_0 = r_1 + r_2$ ist. Wir können schreiben:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \cdot \omega^2$$

Es ist ω die Kreisfrequenz und I das Trägheitsmoment. Aus der klassischen Physik ist $\vec{L} = I \cdot \vec{\omega}$ bekannt. Damit entsteht:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\vec{L}^2}{2I} \quad \text{mit} \quad \vec{L}^2 = J(J+1) \cdot \hbar^2$$

Das \vec{L} war aus der Atomphysik bekannt. Wir führen eine neue Quantenzahl J als **Bahndrehimpulsquantenzahl des Moleküls** ein. Damit haben wir für die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1) \cdot \hbar^2}{2I} =: J(J+1) \cdot B$$

So können wir das Trägheitsmoment, damit die Bindungslängen messen und somit das Molekül bestimmen. Für ein zweiatomiges Molekül ergibt sich (mit $m_1 \cdot r_1 = m_2 \cdot r_2$ für den Schwerpunkt):

$$I = m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2 = \mu \cdot r_0^2$$

Beispiel 8.1

HCl-Molekül

$$\begin{aligned} m_1 &= m_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ u} \\ m_2 &= m_{\text{H}} = 1 \text{ u} \\ \mu &\approx 0,982 \text{ u} \end{aligned}$$

Nun sei die Bindungslänge $\approx 0,1 \text{ nm} \hat{=} 1 \text{ \AA}$. Damit kann man B sofort ausrechnen:

$$I = \mu \cdot r_0^2 \Rightarrow B = \frac{\hbar^2}{2I} \approx 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 0,26 \text{ meV}$$

Zum Vergleich betrachten wir die thermische Anregung: $k_B \cdot T = k_B \cdot 300 \text{ K} \approx 26 \text{ meV}$

Auch für Rotationsübergänge in Molekülen gibt es Auswahlregeln.

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta E_{\text{rot}} = E_J - E_{J-1} = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot [J(J+1) - (J-1)J] = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot \frac{\hbar^2}{I} \cdot J$$

Zusammengefasst gilt:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{I} \cdot J$$

Für die Analyse nutzt man zum Beispiel **Infrarotspektrometer**, bestimmt B und erhält damit Informationen über Masse, Bindungslänge und Rotationsenergie.

Schwingungsenergieniveaus

Wir stellen uns vor, die Moleküle seien mit einer Feder verbunden. Hierbei entspricht die Federkonstante k der Stärke der chemischen Bindung. Da die Schwingungsenergie in meV-Bereich ist, approximiert man das Potential als ein harmonisches. Die Amplitude der Schwingung soll bei ungefähr $\Delta r < 0,02$ nm liegen, dabei haben wir einen Abstand von $r = 0,74$ nm. Die Schwingungsamplitude beträgt also rund 3% des Abstandes. Damit stellt die Betrachtung des harmonischen Oszillators eine gute Näherung dar.

$$E_{\text{vibr}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar\omega$$

Aus der Mechanik kennen wir:

$$f = \nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Das Eigenwertproblem des quantenmechanischen Oszillators ist bereits gelöst, daraus ergeben sich die folgenden Auswahlregeln:

$$\begin{aligned} \Delta n &= \pm 1 \\ \Delta E_{\text{vibr}} &= E_n - E_{n-1} = \hbar\omega \end{aligned}$$

Wir schätzen die Größenordnung der Energie ab:

$$\nu \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \quad \Rightarrow \quad \Delta E_{\text{vibr}} \approx 0,2 \text{ eV} \approx 8 \cdot k_B \cdot T \approx 1000 \cdot E_{\text{rot}}$$

Beispiel 8.2 CO-Molekül

Wir haben hier eine Frequenz von $\nu = 6,42 \cdot 10^{13}$ Hz. Mit den Massen $m_1 = m_C = 12$ u und $m_2 = m_O = 16$ u. Damit ist $k \approx 1,86 \cdot 10^3$ N/m.

Kombinierte Rotations- und Schwingungszustände

Es muss für die Übergänge gelten:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta n = \pm 1$$

Der Übergang ist also von einem Niveau $|n, J\rangle$ zu $|n \pm 1, J \pm 1\rangle$. Wir betrachten nun die Zielzustände $|n - 1, J - 1\rangle$ oder $|n + 1, J + 1\rangle$. Die Energien dieser Übergänge ist:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}} = \begin{cases} h\nu + (J + 1) \cdot \frac{\hbar^2}{I} & \Delta J = +1 \\ h\nu + J \cdot \frac{\hbar^2}{I} & \Delta J = -1 \end{cases}$$

Wir regen das Molekül mit Photonen veränderlicher Energie an. Um die Frequenz ν herum ordnen sich Peaks an, die die einzelnen Übergänge repräsentieren. Die Übergänge mit $\Delta J = -1$ ergeben den **P-Zweig** (die Energie der Photonen ist hier kleiner als $h\nu$, weil Energie beim Übergang in den höheren Zustand absorbiert wird), die Übergänge mit $\Delta J = 1$ bilden den **R-Zweig** (hier ist die Energie der Photonen größer als $h\nu$).

Rotations-Vibrations-Spektren bei gleichzeitiger Anregung der Elektronenzustandes. Franck-Condon-Prinzip

Im Allgemeinen tauchen alle drei Potentiale gleichzeitig auf: Wir haben in so einer Situation ein **Lennard-Jones-Potential**. FRANCK und CONDON haben festgestellt, dass man in der Nähe des Grundzustandes das Potential als Parabel (Potential eines harmonischen Oszillators) annähern kann. Damit konnten sie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für verschiedene n bestimmen.

Vom Grundzustand ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) geht man durch Anregung in einen angeregten Zustand ($n' = 0, 1, 2, 3, \dots$) über. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist für $n, n' = 0$ in der Mitte, und für $n, n' \gg 0$ am Rand am Größten. Somit sind die folgenden Übergänge für Anregung und Abregung denkbar:

- Anregung (Absorption): $n = 0 \rightarrow n' \gg 0$
- Abregung (Emission): $n' \gg 0 \rightarrow n = 0$

Folglich hat ein Molekül im angeregten Zustand einen größeren Abstand zwischen den Elektronen und damit die höhere Energien.

Rotations- und Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle

Wir betrachten Moleküle mit $N \geq 3$ Atomen. Die Anzahl der Freiheitsgrade ist $f = 3N - 3$ (durch Translation und Rotation). Bei linearen Molekülen reduzieren sich die Freiheitsgrade auf $f = 3N - 5$. Im Fall von genau drei Atomen in linearer Anordnung (Beispiel: CO_2) erhält man also $f = 4$ Normalschwingungen:

- Valenzschwingung (Streckschwingung)
 - Ultrarot-inaktive Schwingung: $\overrightarrow{\text{O}}=\text{C}=\overleftarrow{\text{O}}$
 - Ultrarot-aktive Schwingung: $\overleftarrow{\text{O}}=\overrightarrow{\text{C}}=\overleftarrow{\text{O}}$ mit $\nu_{S1} = 2349,3 \text{ cm}^{-1}$
- Deformationsschwingung (Knickschwingung): $\text{O}_\downarrow=\text{C}^\uparrow=\text{O}_\downarrow$ und $\text{O}_\circ=\text{C}^\otimes=\text{O}_\circ$
 - entartet, da sich nur die Raumrichtung unterscheidet
 - Frequenz: $\nu_{S2} = 667,3 \text{ cm}^{-1}$

ν_{S1} und ν_{S2} entsprechen quantenmechanischen Übergängen, bei denen eine Dipolanregung vorliegt.

$$\begin{aligned} \text{Linear polarisiertes Licht:} & \quad \langle u_1 | \bar{z} u_2 \rangle \\ \text{Zirkular polarisiertes Licht:} & \quad \langle u_1 | (\bar{x} + i\bar{y}) u_2 \rangle \end{aligned}$$

Raman-Spektroskopie

Die Ultrarot-inaktive Valenzstreckschwingung entspricht keinem Dipolübergang, sie bewirkt aber eine Änderung der Bindungsstärken. Damit kann man eine Polarisierbarkeit angeben:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\partial \vec{P}_i}{\partial \vec{E}_j} = (\alpha_{ij})$$

Für diese Entdeckung erhielten A. G. SMEKAL und C. RAMAN 1930 den Nobelpreis.

Eine äußere Anregung $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos \omega_0 t$ führt zu einer Modulation der Ortskoordinate:

$$x_{\text{vib}} = x_0 \cdot \cos \omega_{\text{vib}} t$$

Die Polarisierbarkeit α wird ebenfalls moduliert. Dazu machen wir eine Taylorentwicklung:

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial x_{\text{vib}}} \right|_{x_{\text{vib}}=0} \cdot x_{\text{vib}} + O(\alpha^2)$$

Einsetzen liefert das magnetische Moment:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{\text{ind}} &= \alpha_0 \cdot \vec{E} + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial x_{\text{vib}}} \right|_{x_{\text{vib}}=0} \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos \omega_{\text{vibr}} t \cdot \cos \omega_0 t \\ &= \alpha_0 \cdot \vec{E}_0 \cdot \underbrace{\cos \omega_0 t}_{\text{Rayleigh-Peak}} + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial x_{\text{vib}}} \right|_{x_{\text{vib}}=0} \cdot \frac{x_0 \cdot \vec{E}_0}{2} \cdot \left[\underbrace{\cos(\omega_0 + \omega_{\text{vibr}}) t}_{\text{Stokes-Peak}} + \underbrace{\cos(\omega_0 - \omega_{\text{vibr}}) t}_{\text{Anti-Stokes-Peak}} \right] \end{aligned}$$

Die entsprechenden Peaks ergeben sich bei der **Raman-Spektroskopie**, bei welcher das Molekül entsprechend der obigen Formel in virtuelle Energieniveaus an- und abgeregt wird. Fällt ein virtuelles Niveau mit einem atomaren Niveau zusammen, so ist die RAMAN-Spektroskopie resonant. Weiterhin sehen wir:

- Die Stokes-Linien sind immer die stärksten, da sie (anders als die Anti-Stokes-Linien) vom Grundzustand ausgehen, welcher stärker bevölkert ist.
- RAMAN- und Infrarotspektroskopie sind komplementär (siehe zum Beispiel CO_2).
- Physikalisch interpretiert man die RAMAN-Spektroskopie als Seitenbandmodulation.

Stichwortverzeichnis

- Sonderzeichen**
- π -polarisiertes Licht 57
 - σ -polarisiertes Licht 57
 - d -Wellenfunktion 18
 - p -Wellenfunktion 18
 - s -Wellenfunktion 18
 - sp^3 -Hybridisierung 73
 - Übergangsdipolmatrixelement 37
 - Übergangselement 51
 - Übergangsfrequenz 37
 - BOHRsche Radius 9
- A**
- Abregung 9
 - Actinoide 51
 - Alkaliatom 52
 - anisotrope Leitfähigkeit 75
 - Anregung 9
 - Apertur 5
 - Assoziierte Laguerre-Polynome 16
 - Atomare Masseinheit 66
 - Atomkern 7
 - Atomphysik 66
 - Aurora-Linie 54
 - Auswahlregeln 37
- B**
- Bänder 76
 - Babinet-Prinzip 5
 - Bahndrehimpulsquantenzahl 15
 - Bahndrehimpulsquantenzahl eines Moleküls 77
 - Boson 45
 - Bra-Vektor 29
 - Bulk 4
- D**
- Debye-Polarisation: 67
 - Diamagnetismus 60
 - Dirac-Gleichung 19
 - Dissoziation 69
- E**
- Edelgaskonfiguration 68
 - Einstein-Koeffizient 40
 - Eisengruppe 51
 - elektrischer Dipoloperator 36
 - Elektronenaffinität 54
 - Elektroneneinfang 10
 - Elektronenkonfiguration 17
 - Elektronenspin 19
 - Entartung 18
 - Erweiterte Auswahlregeln 38
 - Erzeugungsoperator 31
- F**
- Feldionenmikroskop 4
 - Fermion 45
 - Frequenzmodulation 57
- G**
- Grundzustand 32
- H**
- Hamilton-Operator 13
 - Hartes Potential 34
 - Hauptquantenzahl 7
 - Heisenberg 50
 - Heisenberg'sche Unschärferelation 30
 - Hermitesche Polynome 32
 - Hundsche Regeln 50
 - Hybridisierung 73
 - Hybridzustand 73
- I**
- Identitätsoperator 29
 - Imaging 4
 - Infrarotspektrometer 77
 - Inlet 4
 - Interkombinationsübergang 53
 - Intersystem-Crossing 49
 - Ionenbindung (heteropolare Bindung) 67
 - Ionisation 54
 - Ionisationsenergie 9
- K**
- Kaskade 55

Keesam-Polarisation:	67	Spektroskopie	4
Ket-Vektor	29	Spektroskopie:	67
Kollaps	30	Sphärische Kugelfunktion	15
Konjugierte Doppelbindung	76	Spindrehimpuls	19
Korrespondenzprinzip	7	Spineinstellung	5
Kovalente (homöopolare) Bindung	67	Spinor	48
Kugelfunktion	18	Spinquantenenergie	19
L		Spinquantenzahl	19
Lamb-Shift	23	Summenformel	66
Landau-Niveau	61	T	
Lanthanoide	51	Tauchbahn	52
Laser	10	Termwert	10, 52
Legendre-Polynom	15	Transmissionselektronenmikroskop	5
LEGO-Prinzip	76	Triplett	47
Lennard-Jones-Potential	79	Tunnelmikroskop	36
Lineare Superposition	30	V	
London-Polarisation:	68	Vakuumpolarisation	24
M		Valenz	68
Magnetische Quantenzahl	15	Van-der-Waals-Bindung	67
Makromolekül	66	Vernichtungsoperator	31
Mesomerie	75	W	
Metallische Bindung	67	Wasserstoffbrücken-Bindung:	68
Mikroskopie:	67	Z	
Molekül	66	Zustandsdichte	5
Molekülphysik	66		
O			
Oktett-Regel	68		
Ortho-Helium	49		
P			
P-Zweig	78		
Palladiumgruppe	51		
Para-Helium	49		
Platingruppe	51		
Promotionsenergie	73		
Q			
Quantendefekt	52		
R			
R-Zweig	78		
Raman-Spektroskopie	80		
Rastersondenmikroskop	5		
Rastertunnelmikroskop	5		
Rotverschiebung	64		
S			
Singulett	47		