

# Experimentalphysik IV

## Atom-, Molekül- und Festkörperphysik

Vorlesung von Prof. Dr. Giuseppe Sansone im Sommersemester 2019

Markus Österle   Damian Lanzenstiel

24. Juni 2019

# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Einführung</b>	<b>2</b>
0.1	Wichtige Infos . . . . .	2
0.1.1	Programm . . . . .	2
0.1.2	Übungen . . . . .	2
0.1.3	Literatur . . . . .	2
0.2	Leistungen . . . . .	2
<b>1</b>	<b>Quantenmechanik</b>	<b>3</b>
1.1	Grundlagen . . . . .	3
1.2	Drehimpulsoperator . . . . .	7
1.3	Vektormodell . . . . .	10
1.4	Experimente: Wasserstoffatom Spektrum . . . . .	11
1.4.1	Spektrometer . . . . .	15
1.4.2	Energie; Entartung . . . . .	15
1.4.3	Zeeman Effekt . . . . .	16
1.4.4	Stern-Gerlach Experiment . . . . .	17
1.4.5	Spin . . . . .	17
1.5	Feinstruktur des Wasserstoffatoms . . . . .	20
1.5.1	Restenergie des Elektrons . . . . .	20
1.5.2	Darwin Term (Compton Wellenlänge) . . . . .	21
1.5.3	Normaler Zeeman Effekt . . . . .	25
1.5.4	Pasch-Bach Effekt . . . . .	26
1.5.5	Hyperfeinstruktur . . . . .	26
1.5.6	Lamb Shift . . . . .	27
1.5.7	Energieniveaus im Wasserstoffatom . . . . .	28
1.6	Helium . . . . .	28
1.6.1	Fermionen . . . . .	29
1.6.2	Spinfunktion . . . . .	30
1.6.3	Grundzustand . . . . .	32
1.6.4	Störungstheorie . . . . .	33
1.6.5	Angeregte Zustände des Heliumatoms . . . . .	34
1.6.6	Angeregte Zustände . . . . .	35
1.6.7	Auswahlregeln . . . . .	37
1.6.8	Auswahlregeln . . . . .	38
1.6.9	Alkali-Atome . . . . .	41
1.6.10	LS-Kopplung; jj-Kopplung . . . . .	42
1.6.11	Zentralfeldnäherung; Slater Determinante . . . . .	43
1.6.12	Auswahlregeln . . . . .	44

# Kapitel 0

## Einführung

### 0.1 Wichtige Infos

#### 0.1.1 Programm

- Atomphysik
- Molekülphysik
- Festkörperphysik

#### 0.1.2 Übungen

- Anfang ab dem 06.05. - 10.05.
- Übungsblatt 0 zum Einstieg wird nicht bewertet

#### 0.1.3 Literatur

- Demtröder, Ex 3
- Haken-Wolf, Atom und Quantenphysik
- Christopher J. Foot, Atomic Physics
- Messiah Dover, Quantum Mechanics
- B.H. Bransden, Physics of atoms and molecules

### 0.2 Leistungen

Studienleistung: 50 % der Punkte aller Übungsblätter (kein Kriterium für die Zulassung zur Prüfung)

Prüfungsleistung: 50 % der Punkte und schriftliche Prüfung.

**Termine:**

Klausur 25.07.19 12-14 Uhr

# Kapitel 1

## Quantenmechanik

### 1.1 Grundlagen

- i) **Wellenfunktion**  $\Psi(\mathbf{r})$  mit  $\mathbf{r}$  der **Ortsdarstellung**

$$P = \int_V |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad \text{Wahrscheinlichkeit} \quad \int_V |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad \text{Normierungsbedingung}$$

- ii) **Operatoren**  $\hat{O}$

$$\hat{O}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{r})$$

Korrespondenzprinzip

$$\mathbf{r} = \hat{\mathbf{r}} \quad \hat{\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{r}) = \mathbf{r}\Psi(\mathbf{r}) \quad ; \quad \hat{x}\Psi(x) = x\Psi(x) = \Psi'(x)$$

$$\mathbf{p} = \hat{\mathbf{p}} \quad \hat{\mathbf{p}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\Psi(\mathbf{r}) \quad ; \quad \hat{p}_x\Psi(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}\Psi(x) = \Psi'(x)$$

$\hat{\mathcal{H}}$  = Hamiltonian oder Hamilton-Operator.  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

- iii) **Zeitabhängige Schrödinger Gleichung**

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}, t)$$

Die klassische Energie sieht so aus:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

In der QM dann folgendermaßen:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

Die **Zeitunabhängige Schrödinger Gleichung** sieht wie folgt aus:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

Diese Gleichung ist eine Eigenwertgleichung. Der Hamilton Operator liefert also den Energie-Eigenwert  $E$  und die Eigenzustände  $\Psi(\mathbf{r})$ .

## Stationäre Zustände

Jeder messbaren Physikalische Größe ist ein Operator  $\hat{O}$  zugeordnet. Bei einer physikalischen Messung wird der **Erwartungswert** gemessen:  $\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ .

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi(\mathbf{r}) | \hat{O} | \Psi(\mathbf{r}) \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \underbrace{\hat{O} \Psi(\mathbf{r})}_{\Psi'(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

$$\langle \hat{O}(t) \rangle = \langle \Psi(\mathbf{r}, t) | \hat{O} | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{O} \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

Diese Gleichung können wir wie folgt umformen:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t=0) \underbrace{e^{-iEt/\hbar}}_{\text{Phasenfaktor}}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r}, t=0) \cancel{e^{iEt/\hbar}} \hat{O} \Psi(\mathbf{r}, t=0) \cancel{e^{-iEt/\hbar}} d\mathbf{r} \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{r}, t=0) \hat{O} \Psi(\mathbf{r}, t=0) d\mathbf{r} \stackrel{*}{=} \langle \hat{O}(t=0) \rangle \end{aligned}$$

\* : wenn  $\hat{O}$  nicht Zeitabhängig ist.

## Stationäre Zustände

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit} \quad \Psi(\mathbf{r}, t) e^{-iEt/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t=0)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\Psi} = -i \frac{\hat{H}}{\hbar} \partial t$$

Lösung der DGL mittels Variablen-Trennung

$$\ln \left[ \frac{\Psi(\mathbf{r}, t)}{\Psi(\mathbf{r}, t=0)} \right] = -\frac{i\hat{H}t}{\hbar} \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t=0)$$

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t=0) = E \Psi(\mathbf{r}, t=0)$$

Taylor Entwicklung:

$$e^x = e^{-i\hat{H}t/\hbar} = a \left( \hat{H} \right)^0 + b \left( \hat{H} \right)^1 + c \left( \hat{H} \right)^2 + \dots$$

$$\begin{aligned} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t=0) &= a \Psi(\mathbf{r}, t=0) + b \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t=0) + c \hat{H} \cdot \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t=0) + \dots \\ &= a \Psi(\mathbf{r}, t=0) + b E \Psi(\mathbf{r}, t=0) + c E^2 \Psi(\mathbf{r}, t=0) + \dots \\ &= (a + bE + cE^2 + \dots) \cdot \Psi(\mathbf{r}, t=0) \\ &= e^{-iEt/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t=0) \end{aligned}$$

Wir können einen Operator in der e-Funktion schreiben, da diese mit der Taylorentwicklung als Reihe entwickelt werden kann.

iv) **Spin** (Elektronen)

$\Rightarrow$  Wasserstoffatom (Stern-Gerlach)

$\Rightarrow$  Helium (Pauli Prinzip)

## v) Quantensysteme

- Freies Teilchen, Potentialstufe (Tunneln)
- Harmonischer Oszillator  $\Rightarrow$  Molekülphysik
- Coulomb Potential  $\Rightarrow$  Wasserstoffatom

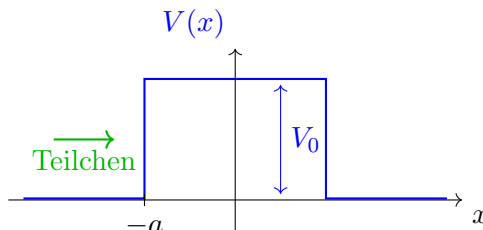


Abbildung 1.1: Darstellung einer Potentialbarriere. Beispiel für den Tunneleffekt eines hindurchfliegenden Teilchens, das eigentlich weniger Energie hat als klassisch nötig wäre um die Barriere zu überwinden. Dieses Bild wurde mit dem L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Paket Tikz erstellt.

## vi) Kommutatoren

$$\begin{aligned} \hat{x} : \mathbf{p} &= \mathbf{p}_x & [\hat{x}, \hat{p}] &= \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} \\ \hat{A}; \hat{B} : & & [\hat{A}, \hat{B}] &= \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \end{aligned}$$

$$\text{Wellenfunktion } \Psi(x) \quad [\hat{x}, \hat{p}] \Psi(x) = \Psi'(x)$$

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = x \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) - \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) x$$

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}] \Psi(x) &= \left\{ x \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) - \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) x \right\} \Psi(x) \\ &= x \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \Psi(x) \right) - \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) x \Psi(x) \\ &= -i\hbar x \frac{d\Psi}{dx} + i\hbar \frac{d}{dx} (x\Psi(x)) \\ &= \cancel{-i\hbar x \frac{d\Psi}{dx}} + \cancel{i\hbar x \frac{d\Psi}{dx}} + i\hbar \Psi(x) \underbrace{\frac{dx}{dx}}_{=1} \\ &= i\hbar \Psi(x) = \Psi'(x) \end{aligned}$$

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar} \quad \Rightarrow \quad \text{die zwei Operatoren vertauschen nicht !!!}$$

## Eigenschaft Kommutator

$$\hat{A}; \hat{B}$$

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

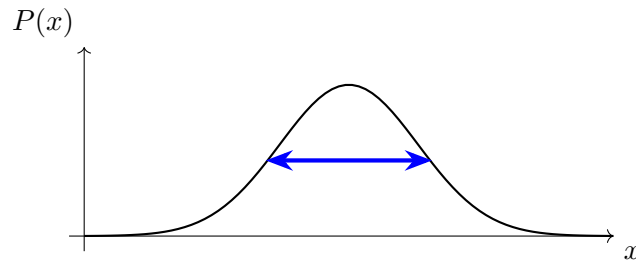


Abbildung 1.2: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Gaußkurve. Der Pfeil soll die Standardabweichung darstellen. Dieses Bild wurde mit dem L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X Paket Tikz erstellt.

$[\hat{A}, \hat{B}]$  Operator  $\Rightarrow$

$$\begin{aligned}\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle &= \langle \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} | \Psi \rangle \\ &= \int \Psi^* (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \Psi d\mathbf{r}\end{aligned}$$

$\Delta A, \Delta B$  Standardabweichung

$$\sigma_x = P(x) \quad \sigma_x = \left[ \int (x - \mu)^2 P(x) dx \right]^{1/2} \quad \mu = \int x P(x) dx$$

$$\hat{A} = \hat{x}, \hat{B} = \hat{p}. [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

$$\begin{aligned}\Delta A \cdot \Delta B &\geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \\ \Delta x \cdot \Delta p &\geq \frac{1}{2} |i\hbar| = \frac{\hbar}{2}\end{aligned}$$

### Morgen:

Operatoren die vertauschen: Drehimpulsoperator  $\mathbf{l}$  mit den Komponenten  $l_x, l_y, l_z$  und  $l^2$ . Es gilt  $[l^2, l_z] = 0$

$$\Delta l^2 \cdot \Delta l_z \geq 0$$

Man kann also Zustände finden, bei denen  $\Delta l^2 = 0$ ;  $\Delta l_z = 0$  sind. Diese Zustände können im Prinzip existieren und verletzen die Unschärferelation nicht! Diese Zustände sind dann gleichzeitig Eigenzustände von  $l^2$  und  $l_z$ .

### Exkurs: Varianz und Standardabweichung in der Quantenmechanik

Wellenfunktion  $\Psi(x)$  mit Wahrscheinlichkeit  $P(x) = |\Psi(x)|^2$

$$\begin{aligned}\mu &= \int x P(x) dx = \int x |\Psi(x)|^2 dx \\ \sigma &= \int x^2 P(x) dx = \int x^2 |\Psi(x)|^2 dx\end{aligned}$$

Die Varianz ist definiert als:

$$\begin{aligned}
 \sigma^2 &= \int (x - \mu)^2 P(x) dx = \int (x^2 + \mu^2 - 2\mu x) P(x) dx \\
 &= \int x^2 P(x) dx + \mu^2 \int P(x) dx - 2\mu \int x P(x) dx \\
 &= \int x^2 P(x) dx + \mu^2 - 2\mu \mu = \int x^2 P(x) dx - \mu^2 \\
 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2
 \end{aligned}$$

## Programm Heute

- Drehimpulsoperator
- Kugelflächenfunktionen (Wasserstoffatom)
- Vektormodell (klassische Darstellung)  
Macht es leichter z.B. die Wechselwirkung zwischen Drehimpulsoperator und Magnetfeld zu verstehen. Dieses klassische Modell macht Voraussagen über die QM.
- Experimente (Spektrum des Wasserstoffatoms)
- Schrödinger Gleichung des Wasserstoffatoms

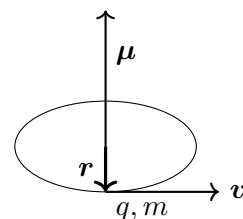
## 1.2 Drehimpulsoperator

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$$

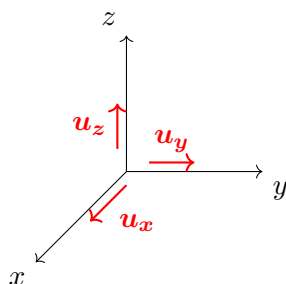
$$\mathbf{r} \Rightarrow \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$$

$$\mathbf{p} \Rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$$

$$\mathbf{l} \Rightarrow \hat{\mathbf{l}} = \mathbf{r} \times (-i\hbar \nabla) = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$$



$$\hat{\mathbf{l}} = -i\hbar \begin{vmatrix} \mathbf{u}_x & \mathbf{u}_y & \mathbf{u}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} = -i\hbar$$



$$l_x = -i\hbar \left\{ y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right\}$$

$$l_y = -i\hbar \left\{ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right\}$$

$$l_z = -i\hbar \left\{ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right\}$$



$$[l_x, l_y] = l_x l_y - l_y l_x \neq 0$$

## Vertauschungsregeln

$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z$$

$$[l_y, l_z] = i\hbar l_x$$

$$[l_z, l_x] = i\hbar l_y$$

Das Betragsquadrat berechnet sich wie folgt:  $l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$

## Vertauschungsregeln

$$[l^2, l_x] = [l^2, l_y] = [l^2, l_z] = 0$$

Wir werden bevorzugt  $l_z$  verwenden.

Die Eigenzustände von  $l_z$

$$l_z = -i\hbar \left\{ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right\} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$l_z \Rightarrow$  Drehung um die  $z$ -Achse

Wir suchen die Operatoren  $\Phi(\varphi)$ . Hierzu stellen wir eine Eigenwertgleichung auf und lösen diese.

$$l_z \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi(\varphi) \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi(\varphi) \Rightarrow \frac{\partial \Phi}{\Phi} = im \partial \varphi$$

$$\int \frac{\partial \Phi}{\Phi} = \int im \partial \varphi \Rightarrow \Phi(\varphi) = a e^{im\varphi}$$

Aufgrund der Definition von  $\varphi$  erwarten wir, dass unsere Funktion bei den Winkeln  $\varphi_0$  und  $\varphi_0 + n \cdot 2\pi$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ) gleich sind.  $\Phi(\varphi_0) = \Phi(\varphi_0 + 2\pi)$

$$\Rightarrow a e^{im\varphi_0} = a e^{im\varphi_0} e^{im2\pi} \Rightarrow e^{im2\pi} = 1$$

$$m = 0$$

$$m = 1 \Rightarrow e^{i2\pi} = 1!$$

$$m = 2 \Rightarrow e^{i4\pi} = 1!$$

$$m = -1 \Rightarrow e^{-i2\pi} = 1!$$

$$m = -2 \Rightarrow e^{-i4\pi} = 1!$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$m = \text{Magnetische Quantenzahl}$$

$\Rightarrow$  Zeemann Effekt

$$l_x \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi_m(\varphi) \quad \Phi_m(\varphi) = a e^{im\varphi}$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_m^*(\varphi) \Phi_m(\varphi) = 1 \Rightarrow a = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

## Eigenzustände $l^2$

$$\begin{cases} l^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \\ l_z \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \end{cases}$$

$\hat{l}^2 = l^2$ ,  $\hat{l}_z = l_z$ ; beide Ausdrücke sind Operatoren, auch wenn sie ohne Dach geschrieben werden.

Operatoren  $\hat{A}\rho(\mathbf{r}) = a\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow$  Eigenzustände und Eigenwerte.

$m$  = magnetische Quantenzahl

$l$  = Drehimpuls Quantenzahl

$$\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \propto e^{im\varphi} P_l^m(\cos(\theta)) \cdot a$$

$P_l^m$  sind die **Legendre Polynome**.

Wir haben bereits gesehen, dass  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \in \mathbb{Z}$  und  $l = 0, 1, 2, \dots \in \mathbb{N}$  sein müssen. Es gilt  $-l \leq m \leq l$ .

Also  $m = -l, m = -l + 1, m = -l + 2, \dots, m = 0, \dots, m = l - 2, m = l - 1, m = l$

$$\int d\Omega \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$\begin{matrix} l' = l \\ m' = m \end{matrix} \Rightarrow \int d\Omega |\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = 1$$

$$l' = l \Rightarrow \delta_{ll'} = 0 \Rightarrow \int d\Omega \mathcal{Y}_{0,m}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{0,m}(\theta, \varphi) = 0$$

## Kugelflächenfunktionen

$l = 0, m = 0 \Rightarrow$

$$\mathcal{Y}_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$l = 1, m = -1$

$$\mathcal{Y}_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \underbrace{\sin \theta}_{P_1^m(\cos \theta)} e^{-i\varphi}$$

$l = 1, m = 0$

$$\mathcal{Y}_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$l = 1, m = 1$

$$\mathcal{Y}_{1,1}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta$$

[Folie: Betragsquadrat der Kugelflächenfunktionen] (Darstellung der Elektronen-Orbitale)

$\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$

$l = 0 \Rightarrow s$  – Orbital

$l = 1 \Rightarrow p$  – Orbital

$l = 2 \Rightarrow d$  – Orbital

$l = 3 \Rightarrow f$  – Orbital

### 1.3 Vektormodell

Die Kugelflächenfunktionen sind die Eigenzustände von  $l^2$  und  $l_z$  und liefern die Eigenwerte  $l(l+1)\hbar^2$  und  $m\hbar$ .

Die Länge von  $\mathbf{l}$  ist  $\sqrt{l(l+1)\hbar^2}$ , die von der  $z$ -Komponente  $l_z$  ist  $m\hbar$ .

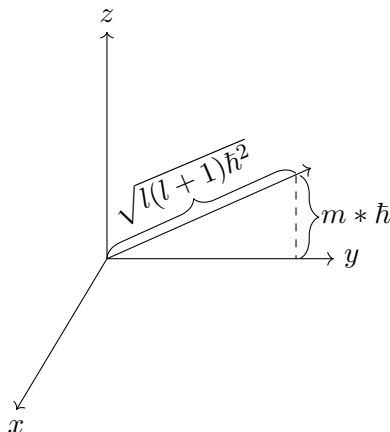


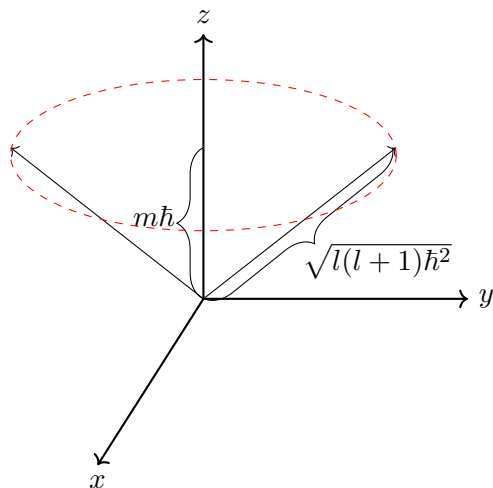
Abbildung 1.3: Grafische Darstellung des Vektormodells

Klassisch wissen wir  $z$ -Komponente Länge  $|\mathbf{l}|$  und müssen für die anderen beiden Komponenten zurück zur QM.

$$\langle l_x \rangle = \langle \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) | l_x | \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \rangle = \int \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) l_x \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) d\Omega \stackrel{*}{=} 0$$

(\*) kann mathematisch gezeigt werden, ist aber nicht Teil der Vorlesung.

Das selbe gilt auch für  $l_y$ :  $\langle l_y \rangle = 0$



$$\begin{aligned} |\mathbf{l}| &= \sqrt{l(l+1)\hbar^2} \\ l_z &= m\hbar \\ \langle l_x \rangle &= 0 \\ \langle l_y \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Abbildung 1.4: Intuitives Modell wobei die rote Kreisbahn den Abstand  $\sqrt{l(l+1)\hbar^2}$  zum Mittelpunkt hat und parallel zur  $x, y$ -Achse liegt

**Beispiel:**

$$l = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$\Rightarrow |\mathbf{l}| = \sqrt{6}\hbar$$

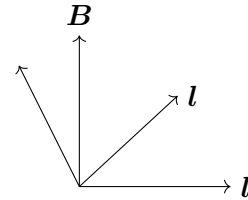
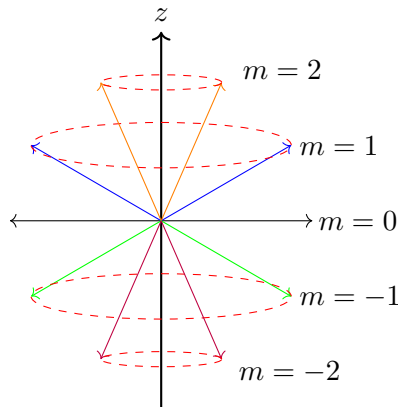


Abbildung 1.6: Zeeman Effekt

Abbildung 1.5: Präzession um die z-Achse hängt von der Quantenzahl  $m$  ab.

## 1.4 Experimente: Wasserstoffatom Spektrum

Präsentation auf Folien: Wasserstoffatom

[Folie: Balmer Series: Wasserstoffatom]

Es gibt verschiedene Zustände im Atom. Man misst das Licht, dass von diesem Atom emittiert wird mit einem Spektrometer. Man erhält Spektrallinien (zunächst einmal die **Balmer Serie**). Beispielsweise die schwarzen Absorptionslinien im Sonnenspektrum oder diskrete Emissionslinien im Wasserstoffspektrum. Die Linien befinden sich im sichtbaren Spektrum und im nahen UV. Die Position der Linien führte auf die **Balmer Gleichung**:

$$\lambda = B \left( \frac{m^2}{m^2 - 4} \right)$$

[Folie: Lyman Series: Wasserstoffatom] Später wurde dann die **Lyman Serie**. Diese Linien sind eher im UV Bereich zu finden. Auch für ihre Positionen konnte eine Gleichung aufgestellt werden.

$$\lambda = \frac{1}{R_H} \left( \frac{m^2}{m^2 - 1} \right)$$

[Folie: Bohrsches Atommodell]

Im Bohrschen Atommodell geht man von festen Umlaufbahnen der Elektronen um den Atomkern aus. Bohr hat eine Quantisierung des Drehimpulses eingeführt als die Stationären Zustände der De-Broglie Wellenlänge der Elektronen.

Mit der Quantisierung der Umlaufbahnen kommt man zu Schlussfolgerung, dass die Energie der Elektronen nicht beliebig sondern diskret ist. Durch die Energie der emittierten Photonen konnte die **Rydberg-Formel** aufgestellt werden, die die Wellenlängen der Balmer- und der Lyman-Serie beschreibt.

$$\lambda = \frac{hc}{R_y} \left( \frac{m^2 n^2}{m^2 - n^2} \right)$$

[Folie: Rydberg Saal in Lund]

Bild der Originalen Gleichung von Rydman an einer Wand verewigt.

Wie man an der allgemeineren Rydberg-Formel kann man erkennen, dass die Balmer Serie ein

Spezialfall für  $n = 2$  und die Lyman-Serie ein Spezialfall für  $n = 1$  ist.

[Folie: Übergänge zwischen stationären Zuständen]

Alle weiteren bekannten Serien wie: Balmer, Lyman, Paschen, Brackett, und Pfund.

## Morgen

- Energie des Wasserstoffatoms
- Korrespondenzprinzip: ( $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}$ ,  $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$ ) Zeitunabhängige Schrödingergleichung
- Energiezustände und Eigenwerte
- Drehimpulsoperator  $\mathbf{l}$  und Kugelflächenfunktionen  $\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$

## Lach und Sachgeschichten, heute mit:

- Wasserstoffatom mit Schrödingergleichung
  - Wellenfunktion (Quantenzahlen)
  - Energieniveaus (Entartung)
- Spektroskopie
  - Wasserstoffatom
  - Spektrometer
  - Balmer-Serie
- Zeeman Effekt
- und natürlich mit der Maus

★hier fehlt eine Grafik★

Energie des Wasserstoffatoms:

$$E = \frac{p_k^2}{2M} + \frac{p_e^2}{2m_e} + V(r) = \underbrace{\frac{p_k^2}{2M}}_{\text{Kern}} + \underbrace{\frac{p_e^2}{2m_e}}_{\text{Elektron}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}}_{\text{Coulomb}} \frac{1}{r}$$

$$\mathbf{R}_k = \mathbf{R}_{cM} + \mathbf{r}_k$$

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{cM} + \mathbf{r}_1$$

Energie des Wasserstoffatoms im Schwerpunktsystem:

$$E = \frac{p_{cM}^2}{2M_{tot}} + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

- $M_{tot} = M + m$
- $\mathbf{m}_{cM} = (m_e + M)\mathbf{v}_{cM}$  Impuls des Schwerpunktes
- $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} = \frac{m_e}{\frac{m_e}{M} + 1} \approx m_e$  Reduzierte Masse mit  $m_e \ll M$
- $\mathbf{p} = \frac{1}{M + m_e} [m_e \mathbf{p}_k - M \mathbf{p}_1]$  relatives Moment

Hamiltonoperator lässt sich in ähnlicher Weise auseinander ziehen.

$$E_{cM} = \frac{p_{cM}^2}{2M_{tot}} \quad E_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$E \Rightarrow \hat{H} \equiv H$$

$$H = H_{cM} + H_0$$

$$H_{cM} = \frac{p_{cM}^2}{2M_{tot}} \stackrel{*}{=} -\frac{\hbar^2}{2M_{tot}} \nabla_{cM}^2$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

(\*)  $p_{cM}$  als Operator da  $H$  ein Operator ist:  $p_{cM} = -i\hbar\nabla_{cM}$  Eigenzustände für  $H_{cM}$  und  $H_0$ :

$H_{cM}$  ist der Hamilton für ein freies Teilchen

$$\stackrel{\text{Schrödinger GL}}{\Rightarrow} H_{cM} * \Psi_{cM} = E_{cM} \Psi_{cM} \Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2M_{tot}} \nabla^2 \Psi_{cM} = E_{cM} \Psi_{cM}$$

Für die Wellengleichung eines freien Teilchens gilt:

$$\Psi_{cM}(\mathbf{R}_{cM}) = C e^{i(\mathbf{p}_{cM} \mathbf{R}_{cM})} \frac{1}{\hbar}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2M_{tot}} \nabla^2 \Psi_{cM} = -\frac{\cancel{\hbar^2}}{2M_{tot}} \frac{-\mathbf{p}_{cM}^2}{\cancel{\hbar^2}} \cancel{\Psi_{cM}} = E_{cM} \cancel{\Psi_{cM}}$$

$$\Rightarrow \frac{\mathbf{p}_{cM}^2}{2M_{tot}} = E_{cM}$$

Schwerpunkt:

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \stackrel{\mu=m_e}{\approx} \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Relative Bewegung des Wasserstoffs:

$$\Rightarrow \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Psi(\mathbf{r}) = E_0 \Psi(\mathbf{r})}$$

Lösen der Gleichung mit Kugelkoordinaten:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{l^2}{\hbar^2 r^2}$$

$l^2$  = Drehimpulsoperator deshalb verwenden wir Kugelflächenfunktionen da wir dort diesen auch vorfinden.

Aufspalten der Wellenfunktion in einen Radial und einen Winkelanteil:

$$\Psi(r) = \underbrace{R_{E_0,l}(r)}_{\text{Radialteil}} \underbrace{\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \phi)}_{\text{Winkelanteil}}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{\hbar^2 r^2} \right] R_{E_0,l}(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} R_{E_0,l}(r) = E_0 R_{E_0,l}(r)$$

$$l^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$\begin{aligned}
U_{E_0,l}(r) &= r R E_{0,l}(r) \\
\frac{d^2 U_{E_0,l}(r)}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar} [E_0 - V_{eff}(r)] U_{E_0,l}(r) &= 0 \\
V_{eff}(r) &= \underbrace{-\frac{l^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}}_{\text{Coulomb Potential}} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}}_{\text{Zentrifugalpotential}}
\end{aligned} \tag{1.1}$$

[Folie: Zentrifugalpotential]

Durch lösen von (1.1) erhält man die Hauptquantenzahlen  $n$

$$\Psi_{l,n,m}(r) = R_{n,l}(r) \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \phi)$$

Dies sind die drei Quantenzahlen die die Wellenfunktion eines Wasserstoffatoms beschreiben.

- $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
- $0 \leq l \leq (n-1)$
- $-l \leq m \leq l$

### Beispiel

$$\begin{aligned}
n = 2 &\Rightarrow l = 0 \rightarrow m = 0 \\
&\Rightarrow l = 1 \rightarrow m = 1, m = 0, m = -1
\end{aligned}$$

Energie hängt im Wasserstoffatom nur von der Hauptquantenzahl ab, im Gegensatz zur Wellenfunktion die von drei abhängig ist.

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e}{\hbar^2}$$

Radialer Anteil der Wellenfunktion mit  $n = 1 \Rightarrow l = 0$

$$R_{10} = 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \underbrace{a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e l^2}}_{\text{Bohrradius (erste Umlaufbahn)}}$$

[Folie: Radialer Anteil der Wellenfunktion:  $R_{n,l}(r)$ ]

$$\begin{aligned}
|\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 &\Rightarrow r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\
\int |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} &= \int_{r_0}^{r_1} dr \int_{\Omega} \sin \theta d\theta d\varphi |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 \\
&= \int_{r_0}^{r_1} r^2 dr \int_{\Omega} \sin \theta d\theta d\varphi |R_{nl}(\mathbf{r})|^2 \cdot |\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \\
&= \int_{r_0}^{r_1} r^2 |R_{nl}(\mathbf{r})|^2 dr \underbrace{\int_{\Omega} \sin \theta |\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\theta d\varphi}_{\Omega=4\pi} \\
&= \int_{r_0}^{r_1} r^2 |R_{nl}(\mathbf{r})|^2 dr
\end{aligned}$$

### 1.4.1 Spektrometer

★hier fehlt eine Grafik★ [Folie: Spektrometer]

NIST Database für Spektrallinien von Atomen und Molekülen.  
<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> und  
[https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).

Balmer Linie

$$\begin{aligned}n = 3 &\Rightarrow n = 2! \\n = 4 &\Rightarrow n = 2! \\n = 5 &\Rightarrow n = 2!? \\n = 6 &\Rightarrow n = 2!??\end{aligned}$$

[Folie: Transmission von  $\text{SiO}_2$  bei verschiedenen Wellenlängen]  
[Folie: Extreme ultraviolet (XUV) Spektrometer]

### Programm Heute

- Wasserstoffatom: Energie Entartung
- Normaler Zeeman Effekt    Magnetfeld  $\mathbf{B}$
- Stern-Gerlach Experiment  $\Rightarrow$  Spin  $\mathbf{s}$
- Spin  $\mathbf{s}$
- Zusammenfassung zweier Drehimpulsen  $\mathbf{l}, \mathbf{s} \Rightarrow \mathbf{l} + \mathbf{s}$
- Feinstruktur der Energie des Wasserstoffatoms

### 1.4.2 Energie; Entartung

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{m_e}{\hbar^2}$$

$$n = 1 \quad l = 0 \quad m = 0 \quad \Rightarrow \quad 1 \quad 1s$$

★hier fehlt was★

Entartungsgrad

$$K = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Radialanteil der Wellenfunktionen

$$n = 1 \quad l = 0 \quad R_{10}(r) = 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$n = 2 \quad l = 0 \quad R_{20}(r) = 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$n = 2 \quad l = 1 \quad R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$



### 1.4.3 Zeeman Effekt

Klassisches Modell:

★hier fehlt eine Grafik★

Drehimpuls  $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$

Strom  $I = \frac{-e}{T} = -e \frac{v}{2\pi R}$

Magnetisches Moment  $\mathbf{p}_m$

$$\mathbf{p}_m = I \cdot A \cdot \mathbf{u}_n = I \pi R^2 \cdot \mathbf{u}_n = -\frac{ev}{2\pi R} \pi R^2 \mathbf{u}_n = -\frac{evR}{2} \mathbf{u}_n$$

$$\begin{cases} \mathbf{p}_m = -\frac{evR}{2} \mathbf{u}_n \\ \mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m_2 v R \mathbf{u}_n \end{cases}$$

$$\mathbf{p}_m = -\frac{e}{2m_e} m_e v R \mathbf{u}_n = -\frac{e}{2m_e} \cdot \mathbf{l} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\mathbf{l}}{\hbar} = -\mu_B \frac{\mathbf{l}}{\hbar}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \quad \text{Bohrsches Magneton}$$

Elektrisches Feld

$$E = -\mathbf{p}_{el} \cdot \mathbf{E}$$

Magnetisches Feld

$$E = -\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{B} \Rightarrow E = \mu_B \frac{\mathbf{l}}{\hbar} \cdot \mathbf{B} = \mu_B \frac{l_z}{\hbar} \cdot B$$

$$\mathbf{B} = B \mathbf{u}_z$$

Damit erhalten wir:

$$E = \mu_B \frac{1}{\hbar} \cdot B l_z$$

mit  $l_z = m\hbar$  führt dieser Zusammenhang zu:

$$Em = \mu_B \frac{1}{\hbar} B m \hbar = m \mu_B \cdot B$$

★hier fehlt eine Grafik★

Die Differenz der Entarteten Energieniveaus ist  $\mu_B B$ .

Hamilton Operator

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \mathcal{H}_0 \quad \text{Wasserstoffatom}$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_B = \mathcal{H}_0 + \mu_B \frac{1}{\hbar} B l_z$$

Das  $\mathcal{H}_B$  stammt aus der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffatom und  $\mathbf{B}$ -Feld.

Wir haben gesehen, dass die Operatoren  $l^2$  und  $l_z$  vertauschen.

$$\text{Wasserstoffatom} \quad [l^2, l_z] = 0 \quad \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\{\mathcal{H}_0; l^2, l_z\} \Rightarrow \psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = E_n \quad \psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$l^2 \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = l(l+1)\hbar^2 \quad \psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$l_z \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = m\hbar \quad \psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$[\mathcal{H}_0 \mathcal{H}_B] = 0$$

$$\mathcal{H}_B = \frac{\mu_B}{\hbar} B l_z \quad \mathcal{H}_B |\psi_{nlm}(\mathbf{r})\rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} l_z |\psi_{nlm}(\mathbf{r})\rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} \cdot m \hbar |\psi_{nlm}(\mathbf{r})\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nlm}(\mathbf{r}) | \mathcal{H}_B | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \psi_{nlm}(\mathbf{r}) | \mu_B B m | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \mu_B B m \langle \psi_{nlm}(\mathbf{r}) | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle = \boxed{\mu_B B m} \end{aligned}$$

#### 1.4.4 Stern-Gerlach Experiment

$$Ag = \underbrace{[Kr] 4d^{10}}_{\text{volle Schale}} 5s^1$$

★hier fehlt eine Grafik★

⇒ Wasserstoffähnlich !

s Zustand  $l = 0 \Rightarrow m = 0$

$$\mathbf{F} = -\nabla E_m = \mathbf{p}_m \cdot \nabla B$$

Dieses Modell beschreibt die experimentellen Beobachtungen nicht ausreichend. Daher wurde die Hypothese aufgestellt, dass das Elektron einen weiteren Freiheitsgrad besitzt: den **Spin**.

#### 1.4.5 Spin

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{s} \quad \text{Spinimpuls}$$

$$\mathbf{p}_m = \boldsymbol{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{l} \quad \text{Bahndrehimpuls}$$

Hierbei ist  $g_s$  der Landé Faktor.

Da wir festgestellt haben, dass bei bekanntem  $l$ ,  $m$  nur die ganzzahligen Werte zwischen  $-l$  und  $l$  annehmen kann ( $-l \leq m \leq l$ ).

Da wir für den Spin nur 2 Möglichkeiten haben werden diese  $s = +\frac{1}{2}$  sodass:

$$\Rightarrow m_s = -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}$$

Da wir fordern  $-s \leq m_s \leq s$

$\mathbf{s}$  Spin-Operator:  $\mathbf{s}: s_x; s_y; s_z$

$$\begin{aligned} [s_x, s_y] &= i\hbar s_z & [s_x, s_z] &\neq 0 & [s_y, s_z] &\neq 0 \\ [l_x, l_y] &= i\hbar l_z & [l_x, l_z] &\neq 0 & [l_y, l_z] &\neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [s^2, s_z] &= [s^2, s_x] = [s^2, s_y] = 0 \\ [l^2, l_z] &= [l^2, l_x] = [l^2, l_y] = 0 \end{aligned}$$

$$l \quad \text{Drehimpuls Quantenzahl} \quad -l \leq m \leq +l$$

$$s \quad \text{Spinquantenzahl} \quad -s \leq m_s \leq +s \quad \xRightarrow{\text{Elektronen (Fermionen)}} s = \frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} l^2; l_z &\Rightarrow \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) & l^2 \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) &= l(l+1)\hbar^2 \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \\ & & l_z \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) &= m\hbar \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

$$s^2; s_z \Rightarrow \chi_{1/2, m_s} \quad s^2 \chi_{1/2, m_s} = s(s+1)\hbar^2 \chi_{1/2, m_s} = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2} \right) \hbar^2 \chi_{1/2, m_s} = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_{1/2, m_s}$$

$$b_2 \chi_{1/2, m_s} = m_s \hbar \chi_{1/2, m_s}$$

★hier fehlt was★

★hier fehlt eine Grafik★

$$|\alpha\rangle: s^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\alpha\rangle \Rightarrow |\mathbf{s}| = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

$$s_z|\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2}|\alpha\rangle$$

$$\chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$$

spin-up

$$|\beta\rangle: s^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\beta\rangle \Rightarrow |\mathbf{s}| = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

$$s_z|\beta\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\beta\rangle$$

$$\chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$$

spin-down

## Wasserstoffatom

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$\text{Spin: } \chi_{\frac{1}{2}, m_s}$$

Die gesamte Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

$$\psi(q) = \underbrace{\psi_{nlm}(\mathbf{r})}_{\text{Räumlicher Anteil}} \underbrace{\chi_{\frac{1}{2}, m_s}}_{\text{Spin Anteil}} \quad \text{mit } q \equiv (\mathbf{r}, s)$$

$$\mathbf{l} \Rightarrow \mathbf{p}_m = \boldsymbol{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{l}$$

$$\mathbf{s} \Rightarrow \boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{s}$$

$$g_s = g\text{-Faktor} = 2 \Rightarrow \text{Q.E.D}$$

- Zusammensetzung 1  $\mathbf{s}$
- Feinstruktur des Wasserstoffatoms

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \quad \text{Gesamtdrehimpuls}$$

$$\dot{j}_x; \dot{j}_y; \dot{j}_z$$

$$[j_x, j_y] = [l_x + s_x; l_y + s_y] = \underbrace{[l_x, l_y]}_{i\hbar l_z} + [l_x, s_y] + [s_x, l_y] + \underbrace{[s_x, s_y]}_{i\hbar s_z} = i\hbar \{l_z + s_z\} = i\hbar j_z$$

$\mathbf{j}$  Drehimpulsoperator

$$\underbrace{j^2; j_z}_{l^2; l_z} \Rightarrow \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\underbrace{s^2; s_z} \Rightarrow \chi_{1/2; m_s}$$

$$j^2 \rightarrow j(j+1)\hbar^2 \quad \text{Eigenwerte} \quad j \text{ Gesamtdrehimpulsquantenzahl}$$

$$j_z \rightarrow m_j \hbar \quad \text{Eigenwerte} \quad -j \leq m_j \leq j$$

Quantenzahlen  $l$  und  $s$  angegeben  $\Rightarrow j = ?$

Wasserstoffatom in einem  $p$ -Zustand  $2p$   $\begin{matrix} l = 1 \\ s = \frac{1}{2} \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} m_l = \pm 1; 0 \\ m_s = \pm \frac{1}{2} \end{matrix}$

$$\begin{array}{ccc} & j_z = l_z + s_z & \\ \mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} & \downarrow & \\ & m_j = m_l + m_s & \end{array}$$

★hier fehlt was★ ★hier fehlt eine Grafik★

$$\begin{array}{lcl} m_j = -\frac{3}{2} \Rightarrow j = \frac{3}{2} & \Rightarrow & m_j = -\frac{3}{2}; -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}; +\frac{3}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \Rightarrow j = \frac{1}{2} & \Rightarrow & m_j = -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2} \end{array}$$

### Zusammensetzung zweier Bahndrehimpulse

$$\begin{array}{ccccc} \text{Helium} & \mathbf{l}_1 & \mathbf{l}_2 & \mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 & L^2 \Rightarrow L(L+1)\hbar^2 \quad L_z \Rightarrow m_L \hbar \\ & \downarrow & \downarrow & & \\ & \mathbf{r}_1 & \mathbf{r}_2 & & \end{array}$$

$$l_1 = 1 \Rightarrow m_{l_1} = \pm 1; 0$$

$$l_2 = 2 \Rightarrow m_{l_2} = \pm 2; \pm 1; 0$$

$$[j_x, j_y] = [l_{1x} + l_{2x}, l_{1y} + l_{2y}] = \underbrace{[l_{1x}, l_{1y}]}_{i\hbar l_{1z}} + [l_{1x}, l_{2y}] + [l_{2x}, l_{1y}] + \underbrace{[l_{2x}, l_{2y}]}_{i\hbar l_{2z}} = i\hbar \{l_{1z} + l_{2z}\} = i\hbar L_z$$

★hier fehlt eine Grafik★

$$(-1; 0) = (m_{l_1} = -1; m_{l_2} = 0)$$

$$(0; -1) = (m_{l_1} = 0; m_{l_2} = -1)$$

$$m_L = 3 \Rightarrow L_3 \Rightarrow m_L = \pm 3; \pm 2; \pm 1; 0$$

$$m_L = 2 \Rightarrow L_2 \Rightarrow m_L = \pm 2; \pm 1; 0$$

$$m_L = 1 \Rightarrow L_1 \Rightarrow m_L = \pm 1; 0$$

$$\begin{matrix} l_1 = 1 \\ l_2 = 2 \end{matrix} \Rightarrow L = 1, 2, 3$$

$$|l_2 - l_1| \leq L \leq l_1 + l_2$$

$$-L \leq m_L \leq L$$

$$\begin{matrix} l = 1 \\ s = \frac{1}{2} \end{matrix} \Rightarrow j = \frac{1}{2}; \frac{3}{2}$$

$$|l - s| \leq j \leq l + s$$

$$-j \leq m_j \leq j$$

### Vektormodell

$\mathbf{l}; l_z$

★hier fehlt eine Grafik★

$$\langle j_x \rangle = 0$$

$$\langle j_y \rangle = 0$$

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$$

$$\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \quad \chi_{1/2, m_s}$$

★hier fehlt eine Grafik★

$$j_z \Rightarrow m_j = \frac{1}{2} \begin{cases} \nearrow m_l = 0; m_s = \frac{1}{2} \\ \searrow m_l = 1; m_s = -\frac{1}{2} \end{cases}$$

★hier fehlt eine Grafik★

$$1s: m = 1 \quad s \Rightarrow l = 0 \quad l = 0 \text{ und } b = \frac{1}{2} \Rightarrow j = \frac{1}{2} \quad q s_{1/2}$$

★hier fehlt was★

## 1.5 Feinstruktur des Wasserstoffatoms

$$\left. \begin{array}{l} E_{1s} \approx -13,6 \text{ eV} \\ E_{2s} \approx -3,4 \text{ eV} \\ E_{3s} \approx -1,5 \text{ eV} \end{array} \right\} \approx 10 \text{ eV}$$

$$\text{Feinstruktur} \approx 10^{-4} \div 10^{-5} \text{ eV}$$

- (Rest-) Ruheenergie des Elektrons
- Darwin Term (Compton Wellenlänge)
- Spin-Bahn Kopplung

### 1.5.1 Restenergie des Elektrons

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e}$$

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$$\Delta E_1 = \langle \psi_{nlm}(\mathbf{r}) | -\frac{1}{8} \frac{p^4}{m_e^3 c^2} | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_{nlm}^* \left[ -\frac{p^4}{m_e^3 c^2} \right] \psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

$\hat{p} \Rightarrow -i\hbar \nabla$  einsetzen liefert:

## Korrekturterm

$$\Delta E_1 = -E_n \frac{\alpha^2}{n^2} \left[ \frac{3}{4} - \frac{n}{e + \frac{1}{2}} \right]$$

$$n = \text{Hauptquantenzahl}$$

$$\alpha = \text{Feinstrukturkonstante } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

$n = 1, l = 0$  1s Zustand

$$\Delta E_1 = -E_{100} \frac{\alpha^2}{1} \left[ \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \right] = -E_{100} \alpha^2 \left( -\frac{5}{4} \right) = \frac{5}{4} \alpha^2 E_{100} \simeq 9 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

$$E_{100} = E_{nlm} = -13,5 \text{ eV}$$

### 1.5.2 Darwin Term (Compton Wellenlänge)

★hier fehlt eine Grafik★

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$\lambda\nu = c \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\left. \begin{array}{l} E = m_e c^2 \\ E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \end{array} \right\} \Rightarrow m_e c^2 = h \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{h}{m_e c}$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$\Rightarrow V_{\text{eff}}(r) = \int d\mathbf{r}' \frac{e}{4\pi\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$$

Im folgenden soll  $\lambda_C$  die reduzierte Compton-Wellenlänge also  $\frac{\lambda_C}{2\pi}$  bezeichnen.

★hier fehlt eine Grafik★

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} \frac{1}{2\pi}$$

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \begin{cases} -\frac{e}{(\frac{4}{3}\pi\lambda^3 c)} & |\mathbf{r}'| < \lambda_C \\ 0 & |\mathbf{r}'| > \lambda_C \end{cases}$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(r) + \frac{\pi}{2} \lambda^2 c \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(\mathbf{r})$$

↓  
Dirac Delta

$$\Delta E_2 = \frac{\pi}{2} \lambda^2 c \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_{nlm}(\mathbf{r}) | \delta(\mathbf{r}) | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle$$

$l = 0$  s-Zustände

$$\Delta E_2 = -E_n \frac{\alpha^2}{n}$$

mit  $n$  der Hauptquantenzahl

$$\frac{\Delta E_2}{E_{100}} = -\alpha^2 = -5,3 \cdot 10^{-5}$$

### Programm Heute

- Spin-Bahn Kopplung
- Feinstruktur des Wasserstoffs
  - Anomaler Zeeman Effekt
- Zeeman Effekt → Normaler Zeeman Effekt
  - Paschen-Back Effekt
- Spin Bahn Kopplung

$$L = 1 : 2 \quad 2p \rightarrow \begin{matrix} 2p_{1/2} \\ 2p_{3/2} \end{matrix} \quad \star \text{hier fehlt eine Grafik} \star$$

$$\bar{L} \Rightarrow \boldsymbol{\mu}_C = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L}$$

$$\bar{s} \Rightarrow \boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{s}$$

Bio Savart Gesetz:

Bezugssystem des Elektrons:

$\star \text{hier fehlt eine Grafik} \star$

$$d\bar{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} I \frac{d\mathbf{l} \times \Delta \mathbf{r}}{|\Delta \mathbf{r}|^3} \Rightarrow B = \frac{\mu_0 I}{2r}$$

$$I = \frac{e}{T} \frac{ev_K}{2\pi r_K} \rightarrow B = \frac{\mu_0}{2r} \frac{ev_K}{2\pi r_K} = \frac{\mu_0 ev_K r_K}{4\pi r_K^3}$$

$$B = \frac{\mu_0 ev_K r_K}{4\pi r_K^3} \Rightarrow \mathbf{B} = \frac{\mu_0 e}{4\pi r_K^3} = \frac{\mu_0 e}{4\pi r_K^3 m_e} \mathbf{r}_K \times m_e \mathbf{v}_K$$

$$B = \frac{\mu_0 e}{4\pi r^3 m_e} (\mathbf{r} \times m_e \mathbf{v}) \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{Thomas Faktor aus Lorenz Transformation}}$$

$$\boxed{B = \frac{\mu_0 e}{8\pi r^3 m_e} L}$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

$$E = - \underbrace{\boldsymbol{\mu}_s}_{\text{Magnetisches Dipolmoment}} \cdot \underbrace{\mathbf{B}_r}_{\text{äußeres Magnetfeld}} = - \underbrace{(-g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{s})}_{\mu_s} \cdot \underbrace{\frac{\mu_0 e}{8\pi r^3 m_e} \mathbf{L}}_B = \underbrace{g_s \mu_B \frac{\mu_0 e}{8\pi r^3 m_e} \frac{1}{\hbar} \mathbf{s} \mathbf{L}}_{\text{nur abhängig von } r, \mathbf{s}, \mathbf{L}}$$

$$\text{Suchen } \mathbf{s} \cdot \mathbf{L} : \mathbf{j} = \mathbf{L} + \mathbf{s} \Rightarrow \mathbf{j}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{s}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{s} \Leftrightarrow \mathbf{L} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2}(\mathbf{j}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{s}^2)$$

Eigenzustände:  $j^1; L^2; s^2$

Basen:  $\{L^2; L_2; s^2; s_2\}$

$$\boxed{\{j^2; L_2; s^2; j_2\}}$$

Fokus auf die 2. da dort  $j$  dabei ist.

$$E = \frac{\mu e^2}{8\pi r^3 m_2^2} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{L} = \frac{\mu_0 e^2}{8\pi r^3 m_e^2} \frac{1}{2} [j^2 - L^2 - s^2] \Rightarrow H_{SO} = \text{Spin-Bahn Kopplung}$$

$$E = \langle H_{SO} \rangle = \frac{\mu_0 e^2}{8\pi m_e^2} \frac{1}{2} \left\langle njLsj_z \left| \frac{1}{r^3} Lj^2 - L^2 - s^2 \right| njLsj_z \right\rangle$$

$$E = \langle H_{SO} \rangle = \underbrace{\frac{\mu_0 e^2}{8\pi m_e^2} \frac{1}{2} \frac{1}{r^3 nL}}_{\text{radial Anteil}} \underbrace{\langle jLsj_z | Lj^2 - L^2 - s^2 | jLsj_z \rangle}_{\text{Winkelanteil}}$$

$$\langle 1/r^3 \rangle = \langle nL | 1/r^3 | nL \rangle = \frac{1}{r^3 m_e}$$

$$E = \langle H_{SO} \rangle = \frac{\mu_0 e^2}{8\pi m_e^2} \frac{1}{2} \frac{1}{r^3 m_e} \{j(j+1)\hbar^2 - L(L+1)\hbar^2 - s(s+1)\hbar^2\}$$

$$\boxed{E = \langle H_{SO} \rangle = \frac{a}{2} [j(j+1) - L(L+1) - s(s+1)]}$$

$$a = \frac{\mu_0 e^2}{8\pi m_e^2} \frac{1}{r m_e} \hbar^2$$

- $j = L - \frac{1}{2}$

$$E = \langle H_{SO} \rangle = \frac{a}{2}[(L - 1/2)(L + 1/2) - L(L + 1) - 3/4] \\ = -\frac{a}{2}(L + 1)$$

- $j = L + \frac{1}{2}$

$$E = \langle H_{SO} \rangle = \frac{a}{2}[(+ - 1/2)(L + 1/2) - L(L + 1) - 3/4] \\ = \frac{aL}{2}$$

Aufspaltung der Energie einmal größer einmal kleiner. ★hier fehlt eine Grafik★

$$\frac{\Delta e_3}{E_{210}} = -\frac{\alpha^2}{12} = -4 \cdot 44 \cdot 10^{-6}$$

$$210 \Rightarrow n = 2, L = 1 \Rightarrow 2p \text{ Zustand} \Rightarrow j = \frac{3}{2}$$

$\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3$  alle Beschrieben

#### Feinstruktur der Energieniveaus

$$\Delta E_{\text{FS}} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 = E_m \left[ \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

nur von  $n$  und  $j$  abhängig.

★hier fehlt eine Grafik★

#### **Zeeman Effekt:**

Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld:

$$\mathcal{H}_0 + \xi(r)\mathbf{l}\mathbf{s} + \frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{l} + 2\mathbf{s})\mathbf{B} \quad (1.2)$$

$\xi(r)\mathbf{l}\mathbf{s}$  = Spin-Bahn Kopplung

$\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{l} + 2\mathbf{s})\mathbf{B}$  = Wechselwirkung mit äußerem B-Feld

Die Wellenfunktionen kann man in zwei Fälle unterscheiden.

1.  $\mathbf{l}\mathbf{s} = \frac{1}{2}[j - l^2 - s^2]$  Dies sind Eigenzustände von den zwei Basen:  $(j^2, l^2, s^2, j_z); (j, l, s, m)$
2.  $\mathbf{l} + 2\mathbf{s}\mathbf{B} = (l_z + 2s_z)\mathbf{B}$  Wir wollen Eigenzustände von  $l_z$  und  $s_z$ . D.h wir wählen als Basis:  $(l^2, l_z, s^2, s_z); (l, m_l, s, m_s)$

In Fall 1 gilt  $E_B \ll E_{so} \Rightarrow (j^2, l^2, s^2, j_z)$ . Dieser Fall wird anomaler Zeeman-Effekt genannt.

In Fall 2 gilt  $E_{so} \ll E_B \Rightarrow (l^2, l_z, s^2, s_z)$ . Dieser Fall wird anomaler Paschen-Back-Effekt genannt.

Es existiert noch ein dritter Fall als ein Spezialfall von Fall 1 dieser ist der Klassische oder Normale-Zeeman-Effekt. Hierbei wird der Spin 0 wodurch sich ein Klassischer Fall ergibt.  $\Rightarrow$

$$H = H_{z.B:\text{He}} + \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{l}\mathbf{B}$$



Für den Anormalen Zeeman-Effekt gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{l} &\Rightarrow \mathbf{m} \mathbf{u}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{l} \\ \mathbf{s} &\Rightarrow \mathbf{m} \mathbf{u}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{s} \\ \Rightarrow \mu \mathbf{m} \mathbf{u}_l + \mathbf{m} \mathbf{u}_s &= -\frac{e}{2m_e} (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \quad \text{mit} \quad g_s \approx 2 \end{aligned}$$

[Folie: Anomaler Zeeman Effekt 1][Folie: Anomaler Zeeman Effekt 2]Vorgehen:

1.Schritt  $(\mu_j)_j$  Berechnen

2.Schritt Zerlegen von  $(\mu_j)_j B \Rightarrow ((\mu_j)_j)_z$  Entlang der B-Feld Richtung.

[Folie: Anomaler Zeeman Effekt 3]

1.Schritt

$$\langle \mu_j \rangle = (\mu_j)_j = \underbrace{\mu_j}_{*} * \frac{\mathbf{j}}{|\mathbf{j}|} = -\frac{e}{2m_e} (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \frac{\mathbf{j}}{|\mathbf{j}|} = -\frac{e}{2m_e} \left( \frac{\mathbf{l}\mathbf{j}}{|\mathbf{j}|} + 2\frac{\mathbf{s}\mathbf{j}}{|\mathbf{j}|} \right)$$

Wie vorher hergeleitet wurde gilt:  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ ;  $|\mathbf{j}| = [j(j+1)\hbar^2]$

$$\mathbf{l}\mathbf{j} = \frac{1}{2}[\mathbf{j}^2 + \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2] \Rightarrow \mathbf{l}\mathbf{j} = \frac{1}{2}[j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)]\hbar$$

$$\mathbf{s}\mathbf{j} = \frac{1}{2}[\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 + \mathbf{s}^2] \Rightarrow \mathbf{s}\mathbf{j} = \frac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)]\hbar$$

$$\mu_j \rangle = -g_j \frac{m\mu_B}{\hbar} |\mathbf{j}|$$

Hier ist  $g_j$  der Lande Faktor mit der folgenden Definition:

**Lande Faktor  $g_j$**

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

## Beispiel 1

$$s = 0; j = l \Rightarrow g_j = 1$$

$$\langle \mu_j \rangle = -\frac{\mu_B}{\hbar} |\mathbf{j}|$$

## Beispiel 2

$$l = 0; j = s \Rightarrow g_j = 2$$

$$\langle \mu_j \rangle = -2\frac{\mu_B}{\hbar} |\mathbf{j}|$$

Wenn man sich den Anormalen Zeeman Effekt anschaut sieht man dass hier auch der Unterschied gerade der Faktor  $g_s$  ist.

Elektron:

$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow j = l + \frac{1}{2} \Rightarrow g_j = \frac{2l+2}{2l+1} \xrightarrow{\text{für } l=1} g_j = \frac{2}{3}$$

$$s = -\frac{1}{2} \Rightarrow j = l - \frac{1}{2} \Rightarrow g_j = \frac{2l}{2l+1} \xrightarrow{\text{für } l=1} g_j = \frac{2}{3}$$

Es spielt also eine Rolle für die Wechselwirkung mit dem B Feld wie  $s$  und  $l$  eingestellt sind. Mathematisch wird dies durch den Lende Faktor beschrieben.

2.Schritt Wir setzen nun das B-Feld entlang der z-Achse. D.h wir zerlegen unser  $\langle \mu_j \rangle$  entlang der z-Achse

$$\langle \mu_j \rangle_z = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar}; \quad j_z \text{ Eigenwert} = -\frac{\mu_B}{\hbar} m_j \hbar = -g_j \mu_B m_j$$

$$E = -\mu_j B \Rightarrow E = -g_j \mu_B m_j B = m_j g_j \mu_B B$$

$$\Delta E m_j = m_j g_j \mu_B B \Rightarrow \text{Anormaler Zeeman-Effekt}$$

$g_j$  gibt an wie groß der Bahn-Spin Magnetismus ist.

### Programm Heute:

- Anormaler Zeeman Effekt  $j$
- Normaler Zeeman Effekt
- Paschen-Back Effekt
- Hyperfeinstruktur (Wasserstoffatom): Atomuhr
- Lamb Shift

### 1.5.3 Normaler Zeeman Effekt

$S = 0$  Helium  $S = s_1 + s_2$  Beim Heliumatom gibt es zwei Spins für die beiden Elektronen. Es gibt hier zwei Möglichkeiten: entweder up-up und down-down **oder** up-down und down-up. Deher gibt es zwei Möglichkeiten für den Gesamtspin.

$$\begin{array}{l} \nearrow S = 0 \Rightarrow \text{Normaler Zeeman Effekt} \\ \searrow S = 1 \Rightarrow \text{Anormaler Zeeman Effekt} \end{array}$$

$$H = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar_0} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad \mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$$

Energie Verschiebung

$$E_B = \frac{\mu_B}{\hbar_0} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_B}{\hbar_0} L_z \cdot B$$

mit  $L_z = m_z \hbar$

$$E_B = \frac{\mu_B}{\hbar_0} m_z \hbar B = \mu_B m_z B$$

### 1.5.4 Pasch-Bach Effekt

$$E_{so} \ll E_B$$

$$H = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \cdot \mathbf{B} = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} (l_z + 2s_z) \cdot B$$

Operatoren  $l^2; l_z; s^2, s_z$

$$E_B = \frac{\mu_B}{\hbar} (m_l \hbar + 2m_s \hbar) \cdot B = \mu_B (m_l + 2m_s) \cdot B$$

Betrachten wir hierzu ein Beispiel:

Was passiert mit dem  $p$ -Zustand wenn wir ein starkes äußeres Magnetfeld anlegen, sodass die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar klein wird:  $p$ -Zustand  $l = 1 \quad s = \frac{1}{2}$

$m_l$	$m_s$	$m_l + 2m_s$	
-1	-1/2	-2	
-1	+1/2	0	
0	-1/2	-1	$B \neq 0$
0	+1/2	+1	
1	-1/2	0	
1	+1/2	+2	

★hier fehlt eine Grafik★

$p \dots$  mit  $l = 1 \quad s = \frac{1}{2} \quad m_l = 0; \pm 1 \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$

[Folie: Anormaler Zeeman- und Paschen-Bach-Effekt Kombination beider Effekte]

[Folie: Natrium Energieniveaus]  $[\text{Na}] = [\text{NA}] 3s^1 n^{2s+1} L_j$

$$n^{2s+1} L_j \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$$s = \frac{1}{2} = S \quad 2S + 1 = 2$$

$$l = 0 = L$$

$$\Rightarrow \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \frac{1}{2}$$

### 1.5.5 Hyperfeinstruktur

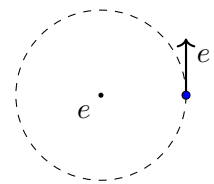
$$10^{-6} \div 10^{-8} \text{ eV}$$

Drehimpuls des Kerns  $\mathbf{I}$  (des Protons) Wasserstoff

$$E_{HFS} = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_j \quad \boldsymbol{\mu}_I = g_I \frac{\mu_K}{\hbar} \mathbf{I}$$

$g_I$  = Kern  $\rho$  Faktor

$\mu_K$  = Kernmagneton



$$\mu_K = \frac{e}{2m_p} \hbar = \frac{e}{2m_e} \hbar \frac{m_e}{m_p} = \mu_B \frac{m_e}{m_p} = \mu_B \frac{1}{1836}$$

$$\mathbf{B}_i \propto -\mathbf{i}$$

$$E_{HFS} = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_j = -|\boldsymbol{\mu}_j| \cdot B_j \cos(\boldsymbol{\mu}_I, \mathbf{B}_j) = |\boldsymbol{\mu}_I| B_j \cos(\mathbf{I}, \mathbf{j})$$

$$\cos(\mathbf{j}, \mathbf{I}) = \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{I}}{|\mathbf{j}| |\mathbf{I}|} \Rightarrow \mathbf{j} \cdot \mathbf{I}$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{j} = \text{Gesamtdrehimpuls des Atoms} \quad \begin{array}{l} \mathbf{I} \Rightarrow \text{Kern (proton)} \\ \mathbf{j} \Rightarrow \text{Elektron} \end{array}$$

$$|\mathbf{F}| = \sqrt{F(F+1)} \hbar \quad -f \leq m_F \leq f$$

$$\cos(\mathbf{I}, \mathbf{j}) = \frac{1}{2} \frac{(F^2 - I^2 - j^2)}{|\mathbf{j}||\mathbf{I}|} = \frac{1}{2} \frac{[F(F+1)\hbar^2 - I(I+1)\hbar^2 - j(j+1)\hbar^2]}{\sqrt{j(j+1)}\hbar\sqrt{I(I+1)}\hbar}$$

Ähnliches wurde Vorhin in der Vorlesung bei der Spin-Bahn Kopplung festgestellt.

$$E_{HFS} = |\boldsymbol{\mu}_I| B_j \cos(\mathbf{I}, \mathbf{j}) = |\boldsymbol{\mu}_I| B_j \frac{1}{2} \frac{[F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)]}{\sqrt{j(j+1)}\sqrt{I(I+1)}}$$

$$= \frac{A}{2} [F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)]$$

$$A = \frac{g_I \mu_K B_j}{\sqrt{j(j+1)}}$$

### Wasserstoff Grundzustand

$$\begin{array}{llll} l=0 & s=\frac{1}{2} & \text{Elektron} & j=\frac{1}{2} \\ I=\frac{1}{2} & & \text{Proton} & I=\frac{1}{2} \end{array} \Rightarrow \mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{j} \quad |I-j| \leq F \leq I+j \quad \begin{array}{l} \nearrow F=1 \\ \searrow F=0 \end{array}$$

$$E_{HFS}(F=0) = \frac{A}{2} [F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)] = \frac{A}{2} \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$= \frac{A}{2} \left( -\frac{3}{2} \right) = \frac{-3A}{2}$$

$$E_{HFS}(F=1) = \frac{A}{2} \left[ 1 \cdot 2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right] = \frac{A}{4}$$

★hier fehlt eine Grafik★

$$\Delta E = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

$$\nu = 1420 \text{ MHz}$$

$$\lambda = 21 \text{ cm (Radioastronomie)}$$

### Wasserstoff erster angeregter Zustand

$$l=1 \quad s=\frac{1}{2} \quad \text{Elektron} \quad j=\frac{1}{2}; \frac{3}{2} \quad j=\frac{1}{2}; I=\frac{1}{2} \Rightarrow F=0, 1$$

$$I=\frac{1}{2} \quad \text{Proton} \quad I=\frac{1}{2} \quad j=\frac{3}{2}; I=\frac{1}{2} \Rightarrow F=1, 2$$

[Folie: Atomuhr]

Die Zeit wird hierbei mit einem Bestimmten Energieübergang definiert. Hierfür ist die Hyperfeinstruktur sehr wichtig.

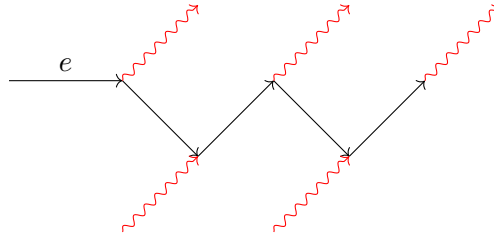
[Folie: Cäsium energy levels]

### 1.5.6 Lamb Shift

$$\text{Feinstrukturen } n; j \quad 2s_{1/2}; 2p_{1/2} \Rightarrow \text{Lamb Shift}$$

In der Quantenelektrodynamik (QED) gilt:

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



Zitterbewegung: ★hier fehlt eine Grafik★

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Rightarrow \langle E_{\text{pot}} \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r + \delta r} \right\rangle$$

$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$
$l = 0$	$l = 1$
$\left\langle \frac{1}{r + \delta r} \right\rangle_{2s}$	$\left\langle \frac{1}{r + \delta r} \right\rangle_{2p}$
$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$
$\Delta E = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$	$\Delta E = -5,95 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$

[Folie: Lamb-Verschiebung: Lamb-Rutherford Experiment]

### 1.5.7 Energieniveaus im Wasserstoffatom

- Feinstruktur
- Hyperfeinstruktur
- Lamb-Shift

★hier fehlt eine Grafik★ Feinstruktur Lambshift HFS

Spektrale Übergänge:

$3 \rightarrow 2, 4 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 2$

[Folie: Atom mit zwei Elektronen]

## 1.6 Helium

In einem Helium herrscht die Wechselwirkung zwischen Kern und den  $2 e^-$  und die Wechselwirkung der beiden  $e^-$  untereinander. Die klassische Energie ist dann:

$$E = \underbrace{\frac{p_k^2}{2M} + \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e}}_{E_{\text{kin}}} - \underbrace{\frac{2e^-}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_1|} - \frac{2e^-}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}}_{\text{Wechselwirkungen}}$$

mit  $M = \text{Masse des Kerns}$ :  $^4\text{He} \approx 99,9\%$  und  $^3\text{He} \approx 0,0002\%$

$$E = E_{CM} + E' \quad E_{CM} = \frac{p_{CM}^2}{2M_{\text{Tot}}}$$

wobei  $CM$  für "Center of Mass" steht.

$$E' = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{2e^-}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^-}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \cancel{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}}$$

Wir nehmen zunächst an, dass der letzte Term, der Ordnung  $-\mathcal{O}_e$  Näherungsweise nicht existiert.

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 &\Rightarrow -i\hbar\nabla_1 & \mathbf{p}_2 &\Rightarrow -i\hbar\nabla_2 \\ \mathbf{r}_1 &= \mathbf{r}_2 & \mathbf{r}_2 &\Rightarrow \mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}$$

$$H' = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \quad \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} := \frac{1}{r_{12}}$$

$$H'\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$\psi(q_1, q_2), \quad q \equiv (\mathbf{r}, s) \quad \begin{array}{l} q_1 = (\mathbf{r}_1, s_1) \\ q_2 = (\mathbf{r}_2, s_2) \end{array}$$

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(1, 2)$$

Für Wasserstoff haben wir  $\chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$  und  $\chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$

**Wasserstoff:**

$$\psi(a) = \psi(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}$$

[Folie: Niels Bohr in Göttingen 1922]

[Folie: Wolfgang Pauli in Copenhagen 1922]

[Folie: Ausschließungsprinzip oder Pauli Prinzip/Verfahren]

Die folgenden Aussagen sind damit **Aquivalent**:

- keine 2  $e^-$  besetzen den selben Quantenzustand
- die Wellenfunktion muss Antisymmetrisch sein

(bei Fermionen, also Teilchen mit Halbzahligem Spin)

(bei Bosonen (mit ganzzahligem Spin) muss  $\psi$  symmetrisch sein!)

### 1.6.1 Fermionen

$\psi(q_1, q_2)$  Bei Fermionen ist die Wellenfunktion Antisymmetrisch

$$P\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) = -\psi(q_1, q_2)$$

Es gilt  $P\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$

### Einschub: Bosonen

Bei Bosonen ist die Wellenfunktion Symmetrisch

$$P\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) = \psi(q_1, q_2)$$

Dies ist nur mit der Quantenfeldtheorie erklärbar.

Was passiert wenn beide  $e^-$  den selben Zustand besetzen ?

$$q_1 = q, q_2 = q$$

$$\psi(q_2, q_1) = -\psi(q_1, q_2) \Rightarrow \psi(q, q) = -\psi(q, q) \Rightarrow \psi(q, q) = 0$$

$$P(2 e^- \text{ am selben Ort}) = 0 \Rightarrow 2e^- \text{ nie im selben Quantenzustand !}$$

Der Permutator  $P$  vertauscht nicht nur  $\mathbf{r}$  sondern auch den Spin der Elektronen!

Wie wollen eine Spinfunktionen  $\chi_{\frac{1}{2}, m_s}$  finden, die Symmetrisch oder Antisymmetrisch sind und mit Raumanteilen  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  kombinieren, die umgekehrt also Antisymmetrisch oder Symmetrisch sind.

Somit stellen wir sicher, dass  $\psi(q_1, q_2)$  immer Antisymmetrisch (bei Fermionen nötig) ist.

## 1.6.2 Spinfunktion

$\chi_{1,2}$  Helium  $\chi(1,2)$  Symmetrisch  
Antisymmetrisch

bei Wasserstoff haben wir zwei Spinfunktionen eingeführt

$$\begin{array}{lll} \chi_{\frac{1}{2},+\frac{1}{2}} & \uparrow & |\alpha\rangle \quad \alpha \\ \chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} & \downarrow & |\beta\rangle \quad \beta \end{array}$$

Im Helium gilt:

$$\begin{array}{llll} \alpha(1) & \beta(1) & \text{Erstes Elektron} & s_1^2; s_{z1} \\ \alpha(2) & \beta(2) & \text{Zweites Elektron} & s_2^2; s_{z2} \end{array} \Rightarrow \mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 \quad S_z = s_{z1} + s_{z2}$$

Welche Quantenzahlen darf  $\mathbf{S}$  annehmen?

$$|s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2 \quad s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow 0 \leq S \leq 1 \quad \begin{array}{l} S = 0 \\ S = 1 \end{array}$$

$$m_s = m_{s1} + m_{s2} = \pm 1; 0$$

Daraus ergeben sich vier Quantenzustände

$$\begin{array}{lll} S = 0 & \Rightarrow & m_s = 0 \quad \text{Singulett Zustand} \\ S = 1 & \Rightarrow & m_s = -1; 0; +1 \quad \text{Triplett Zustand} \end{array}$$

Wir erhalten also die Spinfunktionen:

$$\begin{array}{l} \chi_1(1,2) = \alpha(1)\alpha(2) \\ \chi_2(1,2) = \alpha(1)\beta(2) \\ \chi_3(1,2) = \beta(1)\alpha(2) \\ \chi_4(1,2) = \beta(2)\beta(2) \end{array}$$

Die Funktionen  $\chi_1$  und  $\chi_4$  sind Symmetrisch:

$$\begin{array}{l} P\chi_1(1,2) = \chi_1(2,1) = \alpha(2)\alpha(1) = \alpha(1)\alpha(2) = \chi_1(1,2) \\ P\chi_4(1,2) = \chi_4(2,1) = \beta(2)\beta(1) = \beta(1)\beta(2) = \chi_4(1,2) \end{array}$$

Die Spinfunktionen  $\chi_2$  und  $\chi_3$  weisen keine besondere Symmetrieform auf. D.h. sie sind weder Symmetrisch noch Antisymmetrisch:

$$\begin{array}{l} P\chi_2(1,2) = \chi_2(2,1) = \alpha(2)\beta(1) = \chi_3(1,2) \neq \pm \chi_2 \\ P\chi_3(1,2) = \chi_3(2,1) = \beta(2)\alpha(1) = \chi_2(1,2) \neq \pm \chi_3 \end{array}$$

Dafür haben aber  $\chi_2$  und  $\chi_3$  eine Verbindung untereinander.

Um für  $\chi_2$  und  $\chi_3$  ebenfalls besondere Symmetrien zu erhalten erstellen wir neue Spinfunktionen aus Linearkombinationen der beiden.

$$\begin{array}{ll} P\{\chi_2(1,2) + \chi_3(1,2)\} = \chi_3(1,2) + \chi_2(1,2) = \{\chi_2(1,2) + \chi_3(1,2)\} & \text{Symmetrisch} \\ P\{\chi_2(1,2) - \chi_3(1,2)\} = \chi_3(1,2) - \chi_2(1,2) = -\{\chi_2(1,2) - \chi_3(1,2)\} & \text{Antisymmetrisch} \end{array}$$

Zustand	Darstellung	Symmetrie	$s$	$m_s$
$\chi_{0,0}(1,2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	Antisymmetrisch	0	0
$\chi_{1,1}(1,2)$	$\alpha(1)\alpha(2)$	Symmetrisch	1	1
$\chi_{1,0}(1,2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$	Symmetrisch	1	0
$\chi_{1,-1}(1,2)$	$\beta(1)\beta(2)$	Symmetrisch	1	-1

Wie kommt man nun auf den Wert für  $m_s$ ? (Notation:  $\chi_{a,b} : s = a, m_s = b$ )  
 Beispielrechnung für  $\chi_{1,-1}$ :

$$\begin{aligned} S_z \chi_{1,-1}(1, 2) &= S_z \beta(1) \beta(2) = (s_{z_1} + s_{z_2}) \beta(1) \beta(2) \\ &= s_{z_1} \beta(1) \beta(2) + s_{z_2} \beta(1) \beta(2) \\ &= \left[ s_{z_1} \beta(1) \right] \beta(2) + \beta(1) \left[ s_{z_2} \beta(2) \right] \\ &= -\frac{1}{2} \hbar \beta(1) \beta(2) + \beta(1) \left( -\frac{1}{2} \hbar \right) \beta(2) \\ &= -\hbar \beta(1) \beta(2) \end{aligned}$$

$\Rightarrow \beta(1) \beta(2)$  ist Eigenzustand von  $S_z$  mit dem Eigenwert  $m_s \hbar = -1 \cdot \hbar \Rightarrow m_s = -1$

Für  $S^2$  gilt:

$$\begin{aligned} S^2 \chi_{1,-1}(1, 2) &= S^2 \beta(1) \beta(2) = [s_1^2 + s_2^2 + 2 \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2] \beta(1) \beta(2) \\ &= \frac{3}{4} \hbar^2 \beta(1) \beta(2) + \frac{3}{4} \hbar^2 \beta(1) \beta(2) + 2 \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \beta(1) \beta(2) \\ &= \frac{3}{2} \hbar^2 \beta(1) \beta(2) + 2 \underbrace{\{s_{1_x} s_{2_x} + s_{1_y} s_{2_y}\}}_{\text{noch zu Beweisen}} + \underbrace{s_{1_z} s_{2_z}}_{\text{kein Problem Eigenzustände}} \beta(1) \beta(2) \end{aligned}$$

Dies ist mit den Leiteroperatoren lösbar:

$$\begin{aligned} s_{1+} &= s_{1_x} + i s_{1_y} \\ s_{1-} &= s_{1_x} - i s_{1_y} \end{aligned}$$

[Folie: Vektormodell mit 2 Spin]

## Programm Heute

- 1) Modell der unabhängigen Elektronen
- 2) Zentralfeldnäherung
- 3) Zusammensetzung Drehimpulse (Termschema)
- 4) Angeregte Zustände { Coulomb-; Austauschintegral }

Aus der Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms erhalten wir den Hamiltonian als Lösung:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} = k_1 + k_2 + \frac{1}{r_{12}}$$

mit den einzelnen Hamilton-Operatoren ohne Kreuzterme:

$$k_1 = -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{2}{r_1} \quad k_2 = -\frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{2}{r_2}$$

Wir nähern:

$$H \approx k_1 + k_2$$

$$H \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E^{(0)} \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2)$$



$n_i, l_i, m_i$  sind die Quantenzahlen eines Wasserstoffähnlichen Atoms mit  $Z = 2$

$$\begin{aligned} k_1 \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) &= E_1^{(0)} \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \\ k_2 \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) &= E_2^{(0)} \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= (k_1 + k_2)\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (k_1 + k_2)\psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \\ &= k_1 \cdot \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) + k_2 \cdot \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \\ &= \left[ k_1 \cdot \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \right] \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \left[ k_2 \cdot \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \right] \\ &= E_1^{(0)} \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) E_2^{(0)} \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \\ &= \left[ E_1^{(0)} + E_2^{(0)} \right] \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \\ &= \left[ E_1^{(0)} + E_2^{(0)} \right] \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)}$$

$$E_1^{(0)} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_1^2} \quad E_2^{(0)} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_2^2} \quad E^{(0)} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{Z^2}{n_1^2} + \frac{Z^2}{n_2^2} \right\}$$

### 1.6.3 Grundzustand

Es gilt im Folgenden immer  $n_1 = 1, n_2 = 1$

$$E^{(0)} = -\frac{1}{2} [Z^2 + Z^2] = -Z^2 = -4$$

$$E^{(0)} \approx -108,8 \text{ eV}$$

★hier fehlt eine Grafik★ Heliumatom mit 2  $e^-$  oder schon Ionisiert mit nur einem  $e^-$

Im Experiment stellen wir fest die erste und zweite Ionisationsenergien sind  $\hbar\omega_{\text{XUV}} = 24,6 \text{ eV} = I_{p_1}$  und  $\hbar\omega_{\text{XUV}_2} \approx 54,4 \text{ eV} = I_{p_2}$ .  $I_p$  steht hierbei für „Ionisationspotential“.

Die Summe  $I_{p_1} + I_{p_2} \approx 79,0 \text{ eV}$ , also

$$E_{\text{exp}} \approx -79,0 \text{ eV}$$

ist aber wesentlich geringer, als die zuvor bestimmte Energie von  $E^{(0)} \approx -108,8 \text{ eV}$ . Allerdings bemerken wir:

$$E = -108,8 \text{ eV} \quad \Rightarrow \quad \frac{E}{2} = 54,4 \text{ eV}$$

Dies ist dasselbe wie die zweite Ionisationsenergie! In unserem Modell wird also die Wechselwirkung der Elektronen miteinander nicht beschrieben, was zu dem falschen Ergebnis führt. Um eine bessere Näherung zu machen und ein besseres Modell aufzustellen verwenden wir im Folgenden die Störungstheorie.

### 1.6.4 Störungstheorie

$$E^{(1)} = \left\langle \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle \quad \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}$$

Wie sieht die Wellenfunktion  $\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  im Grundzustand (Groundstate (GS)) aus?

Es gilt:  $n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0, n_2 = 1, l_2 = 0, m_2 = 0$ .

Zunächst einmal erhalten wir eine Symmetrischen Wellenfunktion:

$$\psi_{GS}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)$$

Wir brauchen aber eine Antisymmetrische. Dies erreichen wir mit der Antisymmetrischen Spinfunktion  $\chi_{0,0}$ .

$$\psi_{GS}^{(0)}(q_1, q_2) = \underbrace{\psi_{GS}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}_{\text{Symm.}} \underbrace{\chi_{0,0}(1, 2)}_{\text{Antisymm.}} = \psi_{GS}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$[\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2) - \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{100}(\mathbf{r}_1)] = 0$$

$\Rightarrow$  Es gibt keinen Antisymmetrischen Raumanteil für  $\psi$

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= \left\langle \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \underbrace{\psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{100}^*(\mathbf{r}_2)}_{\psi^{*(0)}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)}_{\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \end{aligned}$$

Da  $\frac{1}{r_{12}}$  als Operator nur ein Vorfaktor ist und keine Ableitung oder ähnliches sind die Terme Vertauschbar.

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 \\ \rho_1(\mathbf{r}_1) &= |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 (-e) \quad \rho_2(\mathbf{r}_2) = |\psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 (-e) \\ E^{(1)} &= \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho_1(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_2(\mathbf{r}_2) = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho_1(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \rho_2(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Die genaue Berechnung wird hier übersprungen.

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} Z \stackrel{Z=2}{=} \frac{5}{4}$$

$$E_{GS} = E^{(0)} + E^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8} Z = -\frac{11}{4} \text{ a.u.} = \boxed{-74,8 \text{ eV}}$$

a.u. steht hierbei für "atomic units".

Erwartet waren  $E = -79,0 \text{ eV}$ . Diese Näherung ist also schon um einiges Besser.

### Zentralfeldnäherung

$$H = H_0 + H'$$

$H'$  ist eine kleine Zentralfeldstörung

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 + V_{\text{eff}}(r_1) - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 + V_{\text{eff}}(r_2) \\ H' &= \frac{1}{r_{12}} - \frac{2}{r_1} - V_{\text{eff}}(r_1) - \frac{2}{r_2} - V_{\text{eff}}(r_2) \end{aligned}$$

$V_{\text{eff}}$  ist das Effektive Potential, dass nur von  $r = |\mathbf{r}|$  und nicht von  $\mathbf{r}$  abhängt.

$$V_{\text{eff}} = -\frac{2-S}{r} = \underbrace{-\frac{2}{r}}_{\text{Coulomb Potential mit } Z=2} + \underbrace{\frac{S}{r}}_{\text{Abschirmungs-Konstante, die Kernpotential reduziert}}$$

$S = \text{Konstante oder Parameter}$

$$S \approx 0,3 \Rightarrow Z' = Z_e = 1,7$$

★hier fehlt eine Grafik★ Heliumatom mit 2 Elektronen

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Z_e}{r} \quad Z_e = Z - S \quad \text{effektive Kernladungszahl}$$

Im Grundzustand gilt dann:

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z_e^3}{\pi} e^{-Z_e(r_1+r_2)}$$

Ansonsten ist der Term komplizierter.

Die Variationsrechnung (Analytisch berechenbar) liefert:

$$E[\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] = \frac{\langle \psi_0 | H_0 | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} = Z_e^2 - 2ZZ_e + \frac{5}{8}Z_e \quad \text{mit } Z = 2$$

und

$$Z_e \approx Z - \frac{5}{16} = Z - S \quad S = \frac{5}{16}$$

$E[\psi_0] \approx -78,02 \text{ eV}$

Verglichen mit den Experimentell bestätigten  $E_{\text{exp}} = -79,0 \text{ eV}$  ist dies eine gute Näherung.

### 1.6.5 Angeregte Zustände des Heliumatoms

Die Wellenfunktion sieht dann folgendermaßen aus:

$$\psi = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2)$$

und hat keine besondere Form wie Symmetrie oder Antisymmetrie. Es gilt außerdem  $n_1, l_1, m_1 \neq n_2, l_2, m_2$ .

Wir definieren:

$$\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_1) \} \quad \text{Symmetrisch}$$

$$\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_1) \} \quad \text{Antisymmetrisch}$$

Für den Grundzustand gilt also:

$$\begin{aligned} \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \Rightarrow \chi_{0,0}(1,2) \quad \text{Singulett Zustand} \\ \psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= 0 \quad \text{(es gibt keinen Triplett Grundzustand.)} \end{aligned}$$

$\chi_{0,0}(1,2)$	$S = 0$	$2S + 1 = 1$	Singulett Zustand	Parahelium
$\chi_{1,m_S}(1,2)$	$S = 1$	$2S + 1 = 3$	Triplett Zustand	Orthohelium

## Notation

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

$$L = l_1 + l_2 \quad |l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$$

$$1^1S \Rightarrow 1S \ 1S$$

$$2^1S \Rightarrow 1S \ 2S \quad S = 0$$

$$2^3S \Rightarrow 1S \ 2S \quad S = 1$$

$$2^1P \Rightarrow 1S \ 2P \quad S = 0$$

$$2^3P \Rightarrow 1S \ 2P \quad S = 1$$

## Programm Heute

- Angeregte Zustände des Heliumatoms (Coulomb-; Austauschintegral)
- Spektren von Helium
- Auswahlregeln (Übergänge)

### 1.6.6 Angeregte Zustände

$$\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_1) \}$$

$$n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0$$

$$\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) + \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \}$$

$$\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) - \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \}$$

$$H' = \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}$$

$$E_{\pm}^{(1)} = \langle \psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle$$

Beim Folgenden wurde die Herleitung weggelassen. Wir erhalten jedoch für die Energien eine Aufspaltung in Singulett und Triplett Zustände:

$$E_+^{(1)} = J_{nl} + K_{nl} \quad E_-^{(1)} = J_{nl} - K_{nl}$$

Der erste Ausdruck  $J_{nl}$  ist dabei das Coulombintegral:

#### Coulombintegral

$$J_{nl} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2$$

Wobei

$$\rho_{100}(\mathbf{r}_1) = |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \quad \rho_{nlm}(\mathbf{r}_2) = |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2$$

Der zweite Term ist das Austauschintegral:

## Austauschintegral

$$K_{nl} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)$$

Dieses Austauschintegral ist eine Folge des Pauli-Prinzips. Wir erhalten also eine Singulett/Triplett Aufspaltung, obwohl wir mit einem Hamiltonoperator **ohne** Spinanteil begonnen haben.

Schauen wir uns jetzt die Energien im Angeregten Zustand an.

$$E_{nl+} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J_{nl} + K_{nl}$$

$$E_{nl-} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J_{nl} - K_{nl}$$

Wobei  $K_{nl} > 0$  gelten muss.

$$1S \ 2S \quad \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \quad \begin{array}{ll} 2^1S & \text{Singulett} \\ 2^3S & \text{Triplett} \end{array} \quad \begin{array}{l} E_{1,2}^{(0)} + J_{20} + K_{20} \\ E_{1,2}^{(0)} + J_{20} - K_{20} \end{array}$$

$l = 1 \rightarrow$  P-Zustand

Die Energien sind dabei:

$$J_{20} = J_{1S,2S} \approx 9,1 \text{ eV} \quad J_{21} = J_{1S,2P} \approx 10 \text{ eV}$$

$$K_{20} = K_{1S,2S} \approx 0,4 \text{ eV} \quad K_{21} = K_{1S,2P} \approx 0,1 \text{ eV}$$

$$E_{nl\pm} = J_{nl} - \frac{1}{2\hbar^2} (\hbar^2 + \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2) K_{nl} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

$$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad \mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{S}^2 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

$$\Rightarrow \quad \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2} \{S^2 - s_1^2 - s_2^2\}$$

Für den Singulett Zustand gilt:  $S = 0, s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$

$$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar^2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar^2 \right\} = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{3}{4} 2\hbar^2 \right\} = -\frac{3}{4} \hbar^2$$

Für den Triplett Zustand gilt:  $S = 1, s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$

$$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2} \left\{ -1(1+1) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar^2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar^2 \right\} = \frac{1}{2} \left\{ 2\hbar^2 - \frac{3}{2} \hbar^2 \right\} = -\frac{1}{4} \hbar^2$$

Die Idee dahinter war:

$$\langle S, m_s, s_1, s_2 | \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 | S, m_s, s_1, s_2 \rangle \quad S^2 | S, m_s, s_1, s_2 \rangle = S(S+1) \hbar^2 | S, m_s, s_1, s_2 \rangle$$

Wir können nun  $E_{nl}$  berechnen:

$$E_{nl+} = J_{nl} - \frac{1}{2\hbar^2} \left( \hbar^2 + \cancel{4} \cdot \frac{-3}{\cancel{4}} \hbar^2 \right) K_{nl} = J_{nl} - \frac{1}{2\hbar^2} (\hbar^2 - 3\hbar^2) K_{nl} = J_{nl} + K_{nl}$$

$$E_{nl-} = J_{nl} - \frac{1}{2\hbar^2} \left( \hbar^2 + \cancel{4} \cdot \frac{\hbar^2}{\cancel{4}} \right) K_{nl} = J_{nl} - K_{nl}$$

## Spektrum Helium

$$\begin{array}{llll}
 1s3d \quad {}^3D(l=2) & \rightarrow & 1s2p \quad {}^3P(l=1) & \lambda = 587,72 \text{ nm} \\
 1s3s \quad {}^3S(l=0) & \rightarrow & 1s2p \quad {}^3P(l=1) & \lambda = 706 \text{ nm} \\
 1s4d \quad {}^3D(l=2) & \rightarrow & 1s2p \quad {}^3P(l=1) & \lambda = 447 \text{ nm} \\
 1s3p \quad {}^3P(l=1) & \rightarrow & 1s2s \quad {}^3S(l=0) & \lambda = 380 \text{ nm} \\
 1s4d \quad {}^1D(l=2) & \rightarrow & 1s2p \quad {}^1P(l=1) & \lambda = 482 \text{ nm} \\
 1s3s \quad {}^1S(l=0) & \rightarrow & 1s2p \quad {}^1P(l=1) & \lambda = 727 \text{ nm}
 \end{array}$$

Wir bemerken: Ein Singulett Zustand geht immer in einen anderen Singulett Zustand und ein Triplett in einen anderen Triplett Zustand über. Außerdem gilt immer  $\Delta S = 0$  und  $\Delta L = \pm 1$ .

### 1.6.7 Auswahlregeln

★hier fehlt eine Grafik★

(die Regeln gelten gleichermaßen für Zerfall und Anregung)

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$H = \frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = \frac{p^2}{2m} + \cancel{\frac{e^2 A^2}{2m}} + \frac{e}{2m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e}{2m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Wir machen hier eine Näherung für schwaches Vektorpotential  $\mathbf{A}$ . Außerdem ist zu beachten, dass  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$  und  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$  nicht das selbe sind.

$$\mathbf{A} = -\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad \text{Vektorpotential}$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e}{2m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Mit der Umformung  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  und der Coulomb-Eichung  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  erhalten wir:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} - \frac{i\hbar(e?) }{(2?)m} \mathbf{A} \cdot \nabla$$

★hier fehlt was★ Muss dort oben nicht ein  $e$  hin ? und eine 2 unter dem Bruch?

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}}_{H_0} - \underbrace{\frac{i\hbar(e?) }{(2?)m} \mathbf{A} \cdot \nabla}_{H'(t)}$$

Dieser Hamiltonian erfüllt dann die SGL:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H\psi(\mathbf{r}, t)$$

Oben wurde bei der Umformung von  $\frac{e}{2m}(-i\hbar\nabla)\mathbf{A} + \frac{e}{2m}\mathbf{A}(-i\hbar\nabla)$  verwendet:

$$\frac{e}{2m}(-i\hbar\nabla)\mathbf{A}\psi = \frac{e}{2m}(-i\hbar(\underbrace{\nabla \cdot \mathbf{A}}_0)\psi) + \frac{e}{2m}(-i\hbar)\mathbf{A} \cdot \nabla \psi$$

Wobei wie schon erwähnt die Coulomb-Eichung verwendet wurde.

## Grundzustand

$$\psi_a(\mathbf{r}, t=0) = \psi_a(\mathbf{r}_0)$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(\mathbf{r}) e^{-iE_k t/\hbar}$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_a(\mathbf{r}) e^{-iE_k t/\hbar}$$

mit  $c_a(t) = 1$  und  $c_k(t) = 1$  für  $k \neq a$

$$M_{ba} = \langle \psi_b | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{r} | \psi_a \rangle \quad \mathbf{A} \propto e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \boldsymbol{\varepsilon}$$

## Dipolnäherung

$$a_0 \approx 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$$

$$\lambda \approx 530 \cdot 10^{-9} \text{ m}, m = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ m} \gg a_0$$

(die folgenden Näherungen sind also nicht bei Röntgenstrahlung  $\lambda = 10^{-10} \text{ m}$  anwendbar)

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1 + (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{2}(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \approx 1$$

$$M_{ba} \propto -\frac{W_{ba}}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_{ba} \quad W_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar} \quad \mathbf{r}_{ba} = \int \psi_b^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

### 1.6.8 Auswahlregeln

$$\psi_a \rightarrow n_a l_a m_a s_a m_{s_a}$$

$$\psi_b \rightarrow n_b l_b m_b s_b m_{s_b}$$

$$\Delta L = l_b - l_a = \pm 1$$

$$\Delta m = m_b - m_a = 0; \pm 1$$

$$\Delta S = s_b - s_a = 0$$

$$\Delta J = 0; \pm 1$$

$$\Delta m_j = 0; \pm 1$$

0 bei lin. pol. Licht,  $\pm 1$  bei circ. pol. Licht

da  $\mathbf{r}_{ba}$  nur Raumanteil und Spin unabh. ist

$J = 0 \not\rightarrow J = 0$  Verboten!

## Programm Heute

- Mehrelektronenatome
- Aufbau der Elektronenhulle (Schale; Unterschale)
- Grundzustand
- Hund'sche Regeln

Aufbau:

Bisher: Wasserstoff H und Helium He.

Ab heute:

Edelgase: He; Ne; Ar; Kr; Xe

## Alkalimetalle Na;K;Rb;Cs

Helium haben wir bereits behandelt:

$$\text{He} \quad 1S^2 \quad {}^1S_0 \quad ({}^{2S+1}L_J)$$

Als nächstes kommt Lithium Li mit drei Elektronen:  $1S^2 2S$

Der gesamte Drehimpuls und der Gesamte Spindrehimpuls berechnen sich wie folgt:

$$\begin{aligned} l_1; l_2; l_3 \quad L &= l_1 + l_2 + l_3 = \overbrace{l_1 + l_2}^{L_{\text{He}=0}} + l_3 \Rightarrow L = 0 \\ s_1; s_2; s_3 \quad S &= s_1 + s_2 + s_3 = \underbrace{(s_1 + s_2)}_{S_{\text{He}=0}} + s_3 \Rightarrow S = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$${}^{2S+1}L_J = \boxed{{}^2S_{\frac{1}{2}}}$$

Berilium Be ist als nächstes an der Reihe

$$\underbrace{1S^2}_{1S_0} \underbrace{2S^2}_{1S_0} \quad {}^1S_0$$

$$\begin{aligned} L &= \overbrace{l_1 + l_2}^{L=0} + \overbrace{l_3 + l_3}^{L=0} \\ S &= \underbrace{s_1 + s_2}_{S=0} + \underbrace{s_3 + s_3}_{S=0} \\ &\Rightarrow {}^1S_{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Schale:  $n = 2$ :  $l = 0; m_l = 0; m_s = \pm \frac{1}{2}$   $l = 1; m_l = 0, \pm 1$

★hier fehlt eine Grafik★  $2P_z$  Zustand 2 Hanteln in  $z$ -Richtung

Betrachten wir als nächstes den Fall für  $n = 2$

$\Rightarrow l = 0$  Ladungsdichteverteilung:

$$|\psi_{200, \frac{1}{2}}|^2 + |\psi_{200, -\frac{1}{2}}|^2 \quad \text{Kugelsymmetrisch (weil S Zustand)}$$

$\Rightarrow l = 1$

$$\begin{aligned} &|\psi_{21-1, \frac{1}{2}}|^2 + |\psi_{21-1, -\frac{1}{2}}|^2 + |\psi_{21, \frac{1}{2}}|^2 + |\psi_{210, -\frac{1}{2}}|^2 + |\psi_{211, \frac{1}{2}}|^2 + |\psi_{211, -\frac{1}{2}}|^2 \\ &= 2|\psi_{21-1}|^2 + 2|\psi_{210}|^2 + 2|\psi_{211}|^2 \\ &= 2|R_{21}(r)|^2 |Y_{1-1}(\theta, \varphi)|^2 + 2|R_{21}(r)|^2 |Y_{10}(\theta, \varphi)|^2 + 2|R_{21}(r)|^2 |Y_{11}(\theta, \varphi)|^2 \\ &= 2|R_{21}(r)|^2 \underbrace{\left\{ |Y_{1-1}(\theta, \varphi)|^2 + |Y_{10}(\theta, \varphi)|^2 + |Y_{11}(\theta, \varphi)|^2 \right\}}_{\sum_{m_l=-l}^l |Y_{1, m_l}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{4\pi}} \\ &= \frac{3}{2\pi} |R_{21}(r)|^2 \end{aligned}$$

Kugelflächenfunktionen haben folgende Eigenschaft:

$$\boxed{\sum_{m_l=-l}^l |Y_{l, m}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}}$$



Für  $n = 2$  erhalten wir also keine Winkelabhängigkeiten: Ladungsverteilung  $\propto \alpha |R_{20}(r)|^2 + \beta |R_{21}(r)|^2$ .

Als nächstes betrachten wir die Unterschalen für  $l = 1 : m_l = 0; \pm 1$

[Folie: Radiale Dichteverteilung für  $n = 1, 2, 3$ ] (Verteilungen werden immer größer in  $r$ )

Schale

$$\begin{array}{lll} n = 1 & \rightarrow & K \quad l = 1 \\ n = 2 & \rightarrow & L \quad l = 2 \\ n = 3 & \rightarrow & M \quad l = 3 \\ n = 4 & \rightarrow & N \end{array}$$

Als nächstes Betrachten wir das Element Neon: Ne  $1S^2 2S^2 2P^6$  also  $\Rightarrow^1 S_0$

Nun Betrachten wir Bor: B  $1S^2 2S^2 2P$

$$\begin{aligned} L &= \sum_{i=1}^5 l_i & [l_5 = 1] \Rightarrow L = 1 \\ S &= \sum_{i=1}^5 s_i & [s_5 = \frac{1}{2}] \Rightarrow S = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow^2 P_J$$

$L = 1$  und  $S = \frac{1}{2} \Rightarrow J = \frac{1}{2}; \frac{3}{2}$ . Es gibt also zwei Zustände:

$$\begin{array}{c} {}^2P_{\frac{1}{2}} \\ {}^2P_{\frac{3}{2}} \end{array}$$

Als nächstes ist Kohlenstoff an der Reihe: C  $1S^2 2S^2 2P^2$

$$2P^2 \quad \begin{array}{ll} l_5 = 1 & s_5 = \frac{1}{2} \\ l_6 = 1 & s_6 = \frac{1}{2} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} L = 0, 1, 2 & |l_5 - l_6| \leq L \leq l_5 + l_6 \\ S = 0, 1 & |s_5 - s_6| \leq S \leq s_5 + s_6 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{lll} {}^1S & \cancel{{}^1P} & {}^1D \\ \cancel{{}^3S} & {}^3P & \cancel{{}^3D} \end{array} \right\} \text{?? Pauliprinzip!} \quad \text{Äquivalente Elektronen}$$

$$\boxed{1S^2 2S^2 2P 3P \quad \begin{array}{lll} {}^1S & {}^1P & {}^1D \\ {}^3S & {}^3P & {}^3D \end{array}} \quad \text{Nicht Äquivalente Elektronen}$$

$$s_z = \sum_{i=1}^n s_{iz} \quad C \quad s_z = \text{★hier fehlt was★}$$

★hier fehlt was★

★hier fehlt eine Grafik★ Tabelle für Bor

★hier fehlt eine Grafik★ Tabelle für Kohlenstoff

Die erlaubten Konfigurationen sind also:

$^1D, ^3P$  und  $^1S$

Hausaufgabe: Nachrechnen für  $1S^2 2S^2 2P 3P$ .

$L \Rightarrow$  Gesamtdrehimpuls

$S \Rightarrow$  Multiplizität

Der Grundzustand ist der, mit der höheren Multiplizität (1. Hund'sche Regel):  $^3P$ . Welche Quantenzahlen  $j$  erhalten wir?  $J = 0, 1, 2$   $L - S \leq J \leq L + S$  mit  $L = 1, S = 1$ . Der Zustand mit der geringsten Energie ist der, mit dem kleinsten  $J$  also:  $^3P_0$  (3. Hund'sche Regel).

Betrachten wir als nächstes Fluor:  $1S^2 2S^2 2P^5$

Be	B	C	N	O	F	Ne
$^1S_0$	$^2S_{\frac{1}{2}}$	$^3P_0$	$^4S_{\frac{3}{2}}$	$^3P_2$	$^2P_{\frac{3}{2}}$	$^1S_0$
$1S2S^2$	$1S^22S^22P$	$1S^22S^22P^2$	$1S^22S^22P^3$	$1S^22S^22P^4$	$1S^22S^22P^5$	$1S^22S^22P^6$

C und O sind  $^3P$ , B und F sind  $^2P$ , Be und Ne sind  $^1S$

Für Fluor gilt:

★hier fehlt eine Grafik★ Tabelle für Fluor

[Folie: Ionisationsenergie verschiedener Elemente]

[Folie: Molvolumen verschiedener Elemente]

[Folie: Leuchtelerton in Alkali-Atomen]

$$\text{Na} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} 3^2S_{\frac{1}{2}} \\ 3^2P_{\frac{1}{2}} \end{array} \right\} \text{ für alle Alkaliatome: K, Rb, Cs}$$

## Programm Heute

- Mehrelektronenatome
- Alkali-Metalle
- LS-Kopplung; jj-Kopplung (Beispiele)
- Auswahlregeln
- Zentralfeldnäherung
- Hartree-Fock-Methode

### 1.6.9 Alkali-Atome

$$\text{Ne} \Rightarrow ^1S_0$$

$$\text{Ar} \Rightarrow ^1S_0$$

★hier fehlt eine Grafik★ (Bild mit Valenzelektron außerhalb voller Elektronenhüllen bzw. innerhalb in Nähe des Kerns)

$$\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{(Z-1)e}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \rightarrow \infty$$

$$\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \rightarrow 0$$

$$Z \rightarrow \infty \quad V(r) \approx \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$Z \rightarrow 0 \quad V(r) \approx \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$L \Rightarrow V(r) \propto \frac{1}{r} \Rightarrow E_n$$

Wasserstoffatom  $S_{\frac{1}{2}}$  und  $P_{\frac{1}{2}}$  mit  $j = \frac{1}{2}$  gleiche Energie. Bei Natrium sind diese Energien verschieden. Im Spektrum erkennt man einen kleinen Dip in der Mitte des Resonanzpeaks, was auf die zwei (nur mit besseren Spektrometern auflösbaren) Energieniveaus hindeutet.

Hat kurz (und unvollständig) Doppler-Cooling erklärt. ★hier fehlt eine Grafik★

Zentrifugalpotential

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2}$$

$$E_n(S) < E_n(P) < E_n(D)$$

mit  $S \Rightarrow l = 0$ ,  $P \Rightarrow l = 1$  und  $D \Rightarrow l = 2$  wie immer.

### 1.6.10 LS-Kopplung; jj-Kopplung

Hartree-Fock-Methode

$$H = \sum_{i=1}^m \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Wasserstoffatom

$l, s$  Spin-Bahn-Kopplung

$$\left. \begin{array}{l} l_1, l_2, \dots, l_n \\ s_1, s_2, \dots, s_n \end{array} \right\} n \text{ - Elektronen}$$

Zusätzliche Energien: Spin-bahn-Kopplung

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 \text{ mit } l_1 = l_2 = 1$$

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \Rightarrow 0 \leq L \leq 2 \Rightarrow L = 0, 1, 2$$

$$W_{l_i, s_i} = c_{ii} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

$$W_{l_i, l_J} = c_{iJ} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_J$$

$$W_{s_i, s_J} = b_{iJ} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_J$$

$$W_{l_i, s_J} = d_{iJ} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_J$$

### LS-Kopplung

zwei Elektronen  $P^2$   $l_1 = l_2 = 1$ , leichte Atome

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 \Rightarrow L = 0, 1, 2 \quad (S, P, D)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 \Rightarrow S = 0, 1 \quad \text{Singulett, Triplett}$$

$$W \propto \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \Rightarrow J = 0, 1, 2$$

$$J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \Rightarrow \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

## jj-Kooplung

zwei Elektronen  $P^2$   $l_1 = l_2 = 1$  und  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ , **schwere Atome**

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_1 &= \mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 & j_1 &= \frac{1}{2}; \frac{3}{2} \\ \mathbf{j}_2 &= \mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2 & j_2 &= \frac{1}{2}; \frac{3}{2} \end{aligned}$$

$$W \propto \mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2$$

### 1.6.11 Zentralfeldnäherung; Slater Determinante

$$H = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} \right\} + \sum_{i < j=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$H = H_c + H_i$$

wobei  $H_i$  einer Störung entspricht.

$$\begin{aligned} H_c &= \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right\} = \sum_{i=1}^n h_i \\ H_i &= \sum_{i < j=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} - \left\{ \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} + V(r_i) \right\} \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right] U_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) &= E_{\alpha_i} U_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \end{aligned}$$

mit  $U_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$  einer Wellenfunktion und  $\alpha_i = (n_i, l_i, m_i)$

### Slater Determinante

$$\psi(q_1, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} U_{\alpha}(q_1) & U_{\beta}(q_1) & \dots & U_{\nu}(q_1) \\ U_{\alpha}(q_2) & U_{\beta}(q_2) & \dots & U_{\nu}(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{\alpha}(q_n) & U_{\beta}(q_n) & \dots & U_{\nu}(q_n) \end{vmatrix}$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv (n_{\alpha}, l_{\alpha}, m_{\alpha}, m_{s_{\alpha}}) \\ \beta &\equiv (n_{\beta}, l_{\beta}, m_{\beta}, m_{s_{\beta}}) \\ \nu &\equiv (n_{\nu}, l_{\nu}, m_{\nu}, m_{s_{\nu}}) \end{aligned}$$

z.B. **Helium**

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} U_{100}(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & U_{100}(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ U_{100}(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & U_{100}(\mathbf{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ U_{100}(\mathbf{r}_1)\alpha(1)U_{100}(\mathbf{r}_2)\beta(2) - U_{100}(\mathbf{r}_1)\beta(1)U_{100}(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \} \\ &= U_{100}(\mathbf{r}_1)U_{100}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} \end{aligned}$$

[Folie: Hartree-Fock-Methode]

### 1.6.12 Auswahlregeln

Helium:  $\Delta S = 0$  (leichtes Atom  $\rightarrow$  LS-Kopplung bei schweren (Pb) jj-Kopplung)  $\Rightarrow$  in Pb auch Übergänge  $\Delta S \neq 0$  verschiedene Multiplizitäten

**LS-Kopplung**

**jj-Kopplung**

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta l = \pm 1 \quad (\text{für einzelne } e^-)$$

★hier fehlt was★ Vorlesung 07.06.19 Fehlt hier noch

$$\text{Zeeman Effekt} \begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 & J = 0 \nrightarrow J = 0 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 & m_J = 0 \nrightarrow m_j = 0 \text{ bei } \Delta J = 0 \\ \Delta j = 0, \pm 1 & (\text{für einzelne } e^-) \end{cases}$$

### Programm Heute

- Moleküle
- Wasserstoffmolekülion  $\text{H}_2^+$
- Molekülorbitale und LCAO Näherung ("linear-combination of atomic orbitals")
- ★hier fehlt was★
- Wasserstoffmolekül  $\text{H}_2$  (He)

★hier fehlt eine Grafik★ Zwei Protonen im Abstand  $R$  und ein Elektron im Abstand  $\mathbf{r}$  zur Mitte und  $\mathbf{r}_a$  bzw.  $\mathbf{r}_b$  zu den beiden Protonen  $A$  und  $B$ . Es gelten die folgenden Zusammenhänge:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_a + \frac{\mathbf{R}}{2}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_b - \frac{\mathbf{R}}{2}$$

$$E_{\text{pot}} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right]$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_a}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_b}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + E_{\text{pot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\} \cdot \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)$$

Dabei wurde die Näherung  $M \gg m$  also  $\frac{1}{M} \ll \frac{1}{m}$ . Damit erhalten wir:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + E_{\text{pot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\} \cdot \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b)$$

Hierbei ist zu beachten, dass  $\mathbf{r}$  variabel ist wobei  $\mathbf{R}$  nur ein Parameter ist.

In der LCAO Näherung nehmen wir an, der Abstand zwischen den beiden Protonen sei groß.

★hier fehlt eine Grafik★

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = c_1 \psi_{1S}(\mathbf{r}_a) + c_2 \psi_{1S}(\mathbf{r}_b) \quad \text{LCAO Näherung}$$

$$\psi_{1S}(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}|} = \psi_{1S}(\mathbf{r}_b)$$

$$\psi_{1S}(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|} = \psi_{1S}(\mathbf{r}_a)$$

Nun müssen wir noch die Normierungsfaktoren  $c_1$  und  $c_2$  herausfinden. Verwenden wir hierzu die Normierungsbedingung:

$$\int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad \forall R!!$$

Parität  $[H, P] = 0 = HP - PH$  Vertauschungsregel. Unterscheidung von geraden oder ungeraden Zuständen.

$$P\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r})$$

$$P\{P\rho(\mathbf{r})\} = \rho(-(-\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r}) \Rightarrow P^2 = \mathbb{1}$$

$$\lambda \text{ Eigenwerte von } P \Rightarrow \lambda^2 = 1 \begin{cases} \nearrow & \lambda = +1 & \text{gerader Zustand} \\ \searrow & \lambda = -1 & \text{ungerader Zustand} \end{cases}$$

$$P\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(-\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \lambda = +1 \quad \text{gerader Zustand}$$

$$P\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(-\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \lambda = -1 \quad \text{ungerader Zustand}$$

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = c_1\psi_{1S}(\mathbf{r}_a) + c_2\psi_{1S}(\mathbf{r}_b)$$

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = c_1\psi_{1S}(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}) + c_2\psi_{1S}(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2})$$

$$P\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = c_1\psi_{1S}(-\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}) + c_2\psi_{1S}(-\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}) = c_1\psi_{1S}(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}) + c_2\psi_{1S}(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2})$$

**Gerader Zustand**

$$P\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = c_1\psi_{1S}(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}) + c_2\psi_{1S}(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2})$$

$\Rightarrow$

$$c_1 = c_2$$

**Ungerader Zustand**

$$P\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -c_1\psi_{1S}(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}) - c_2\psi_{1S}(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2})$$

$\Rightarrow$

$$c_1 = -c_2$$

**Gerader Zustand**

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = c_1 \{ \psi_{1S}(\mathbf{r}_a) + \psi_{1S}(\mathbf{r}_b) \}$$

★hier fehlt eine Grafik★  $\psi$  positiv bei A und bei B  $\Rightarrow$  in der **Mitte verstärkt**

**Ungerader Zustand**

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = c_1 \{ \psi_{1S}(\mathbf{r}_a) - \psi_{1S}(\mathbf{r}_b) \}$$

★hier fehlt eine Grafik★  $\psi$  positiv bei A und negativ bei B  $\Rightarrow$  in der **Mitte ausgelöscht**  $\psi = 0$