

# Integrierter Kurs Ia Experimentelle Quantenmechanik

*Vorlesung von*  
PROF. DR. JASCHA REPP  
*im Sommersemester 2012*  
*Überarbeitung und Textsatz in LyX von*  
ANDREAS VÖLKLEIN



Stand: 10. November 2012

## ACHTUNG

Diese Mitschrift ersetzt *nicht* die Vorlesung.

Es wird daher *dringend* empfohlen, die Vorlesung zu besuchen.

## Copyright Notice

Copyright © 2012 ANDREAS VÖLKLEIN

Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the GNU Free Documentation License, Version 1.3 or any later version published by the Free Software Foundation;

with no Invariant Sections, no Front-Cover Texts, and no Back-Cover Texts.

A copy of the license is included in the section entitled “GNU Free Documentation License”.

## Disclaimer of Warranty

UNLESS OTHERWISE MUTUALLY AGREED TO BY THE PARTIES IN WRITING AND TO THE EXTENT NOT PROHIBITED BY APPLICABLE LAW, **THE COPYRIGHT HOLDERS AND ANY OTHER PARTY, WHO MAY DISTRIBUTE THE DOCUMENT AS PERMITTED ABOVE, PROVIDE THE DOCUMENT “AS IS”, WITHOUT WARRANTY OF ANY KIND**, EXPRESSED, IMPLIED, STATUTORY OR OTHERWISE, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO, THE IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, NON-INFRINGEMENT, THE ABSENCE OF LATENT OR OTHER DEFECTS, ACCURACY, OR THE ABSENCE OF ERRORS, WHETHER OR NOT DISCOVERABLE.

## Limitation of Liability

**IN NO EVENT** UNLESS REQUIRED BY APPLICABLE LAW OR AGREED TO IN WRITING **WILL THE COPYRIGHT HOLDERS, OR ANY OTHER PARTY, WHO MAY DISTRIBUTE THE DOCUMENT AS PERMITTED ABOVE, BE LIABLE TO YOU FOR ANY DAMAGES**, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO, ANY GENERAL, SPECIAL, INCIDENTAL, CONSEQUENTIAL, PUNITIVE OR EXEMPLARY DAMAGES, HOWEVER CAUSED, REGARDLESS OF THE THEORY OF LIABILITY, ARISING OUT OF OR RELATED TO THIS LICENSE OR ANY USE OF OR INABILITY TO USE THE DOCUMENT, EVEN IF THEY HAVE BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES.

**IN NO EVENT WILL THE COPYRIGHT HOLDERS’/DISTRIBUTOR’S LIABILITY TO YOU**, WHETHER IN CONTRACT, TORT (INCLUDING NEGLIGENCE), OR OTHERWISE, **EXCEED THE AMOUNT YOU PAID THE COPYRIGHT HOLDERS/DISTRIBUTOR** FOR THE DOCUMENT UNDER THIS AGREEMENT.

## Links

Der Text der „GNU Free Documentation License“ kann auch auf der Seite

<https://www.gnu.org/licenses/fdl-1.3.de.html>

nachgelesen werden.

Eine transparente Kopie der aktuellen Version dieses Dokuments kann von

<https://github.com/andiv/IK1a>

heruntergeladen werden.

## Literatur

- THEO MAYER-KUCKUK: *Atomphysik*, Teubner, 1997  
ISBN: 3-519-43042-8
  - + kompaktes Taschenbuch
  - Molekülphysik fehlt
- WOLFGANG DEMTRÖDER: *Experimentalphysik 3*, Springer, 2010  
ISBN: 978-3-642-03910-2
- HERMANN HAKEN, HANS CHRISTOPH WOLF: *Atom- und Quantenphysik*, Springer, 2004  
ISBN: 978-3-540-02621-1
  - + sehr ausführlich
  - mehr als nötig
- BRIAN H. BRANSDEN, CHARLES J. JOACHAIN: *Physics of Atoms and Molecules*, Prentice Hall, 2010  
ISBN: 0-582-35692-X

## Skripte

- CHRISTIAN SCHÜLLER: *Struktur der Materie I (Atom- und Molekülphysik)*, über Homepage (Uni Intern), Uni Regensburg, 2010
- ACHIM VON KEUDELL: *Physik 3*, Uni Bochum

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Entwicklung der Quantenmechanik</b>                             | <b>1</b>  |
| 1.1      | Beobachtungen, die eine Quantentheorie erforderten . . . . .       | 1         |
| 1.1.1    | Die Strahlung schwarzer Körper . . . . .                           | 1         |
| 1.1.2    | Der photoelektrische Effekt . . . . .                              | 6         |
| 1.1.3    | Compton-Effekt . . . . .   | 8         |
| 1.1.4    | Stern-Gerlach-Versuch . . . . .                                    | 9         |
| 1.2      | Grundlagen der Quantenmechanik . . . . .                           | 10        |
| 1.2.1    | Schrödingergleichung . . . . .                                     | 11        |
| 1.2.2    | Der quantenmechanische Messprozess . . . . .                       | 11        |
| 1.2.3    | Einfaches Beispiel . . . . .                                       | 13        |
| <b>2</b> | <b>Ein Elektron im Kernfeld: Wasserstoff</b>                       | <b>15</b> |
| 2.1      | Lösungen der Schrödingergleichung für Coulomb-Potential . . . . .  | 15        |
| 2.1.1    | Teilchen im Zentralfeld . . . . .                                  | 15        |
| 2.1.2    | Die Eigenfunktion des Wasserstoffatoms . . . . .                   | 19        |
| 2.1.3    | Entwicklung des Atommodelles . . . . .                             | 20        |
| 2.1.4    | Der Bahndrehimpuls . . . . .                                       | 22        |
| 2.1.5    | Der Spin . . . . .   | 24        |
| 2.2      | Feinstruktur, Hyperfeinstruktur und Lamb-Verschiebung . . . . .    | 24        |
| 2.2.1    | Feinstruktur . . . . .   | 24        |
| 2.2.2    | Relativistische Beschreibung . . . . .                             | 27        |
| 2.2.3    | Lamb-Verschiebung . . . . .  | 33        |
| 2.2.4    | Hyperfeinstruktur . . . . .  | 34        |
| 2.3      | Ein-Elektron-Atome in externen Feldern . . . . .                   | 34        |
| 2.3.1    | Statisches Magnetfeld (Zeeman-Effekt) . . . . .                    | 34        |
| 2.3.2    | Statisches elektrisches Feld (Stark-Effekt) . . . . .              | 35        |
| 2.3.3    | Oszillierende Felder (Wechselwirkung mit Licht/Photonen) . . . . . | 37        |
| 2.3.4    | Laser . . . . .  | 37        |
| 2.3.5    | Optische Auswahlregeln . . . . .                                   | 38        |
| 2.3.6    | Linienbreiten . . . . .  | 40        |
| <b>3</b> | <b>Mehrere Elektronen im Kernfeld</b>                              | <b>42</b> |
| 3.1      | Fermionen, Bosonen und das Pauli-Prinzip . . . . .                 | 42        |
| 3.2      | Helium-Atom . . . . .  | 45        |
| 3.3      | Alkali-Atome . . . . .   | 46        |
| 3.4      | Drehimpulskopplung . . . . .                                       | 47        |
| 3.5      | Hund'sche Regeln und das Periodensystem . . . . .                  | 48        |
| <b>4</b> | <b>Moleküle</b>  | <b>50</b> |
| 4.1      | Das Wasserstoff-Molekül $H_2$ . . . . .                            | 50        |

|               |  |           |
|---------------|--|-----------|
| 4.1.1         | Das Wasserstoff-Molekül-Ion $H_2^+$ . . . . .              | 50        |
| 4.1.2         | Das Wasserstoff-Molekül $H_2$ . . . . .                    | 51        |
| 4.2           | Chemische Bindung und Hybridisierung . . . . .             | 53        |
| 4.2.1         | Chemische Bindung . . . . .                                | 53        |
| 4.2.2         | Hybridisierung . . . . .                                   | 55        |
| 4.3           | Rotation und Schwingungen . . . . .                        | 56        |
| 4.3.1         | Rotation . . . . .   | 56        |
| 4.3.2         | Schwingungen . . . . .                                     | 57        |
| 4.3.3         | Das Franck-Condon-Prinzip . . . . .                        | 58        |
| 4.3.4         | Kopplung von Vibrations- und Rotationsübergängen . . . . . | 58        |
| <b>Anhang</b> |  | <b>60</b> |
|               | Danksagungen . . . . .                                     | 60        |
|               | GNU Free Documentation License . . . . .                   | 61        |

# 1 Entwicklung der Quantenmechanik

## 1.1 Beobachtungen, die eine Quantentheorie erforderten

### 1.1.1 Die Strahlung schwarzer Körper

#### Beobachtungen

- J. Stefan (1874): Empirisches Gesetz für pro Fläche abgestrahlte Leistung

$$\frac{P}{A} = \varepsilon(T) \cdot \sigma \cdot T^4$$

Dabei ist

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

die Stefan-Konstante und  $\varepsilon \leq 1$  die Emissivität, die oberflächenspezifisch ist und von der Temperatur abhängen kann. Bei Raumtemperatur hat ein Mensch ca. 500 W Strahlungsleistung.

Die Thermodynamik für zwei Körper im Raum erfordert, dass Absorption und Emissivität gleich sind, da sonst ein kälterer Körper auf einen wärmeren Körper Wärme übertragen könnte.

Die Abhängigkeit vom Materialparameter  $\varepsilon$  ist hinderlich für allgemeine Aussagen, weswegen man einen schwarzen Strahler mit  $\varepsilon = 1$  betrachtet, der als kleines Loch in einem Ofen realisiert werden kann. (siehe Abbildung 1.1) Die spektral aufgelöste Abstrahlcharakteristik eines schwarzen Strahlers, auch spektrale Leistungsdichte  $u(\nu)$  genannt, ist universell und nur von  $T$  abhängig. (siehe Abbildung 1.2)

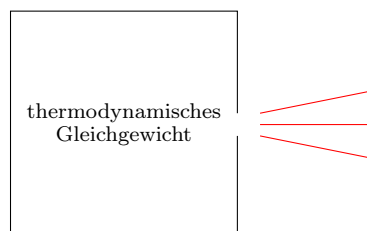
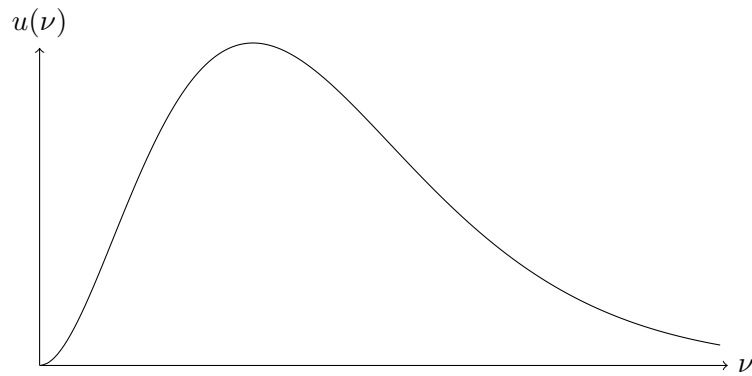


Abbildung 1.1: schwarzer Strahler

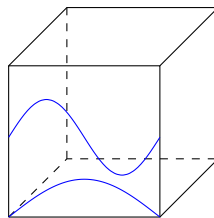
Abbildung 1.2: spektrale Leistungsdichte  $u(\nu)$ 

- Wien: Das Maximum der Leistungsdichte  $R(\lambda)$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  liegt bei:

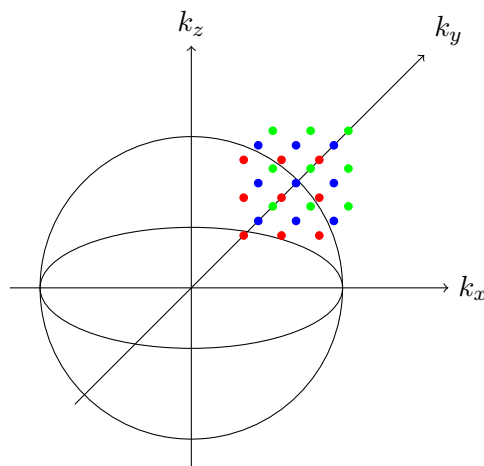
$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}$$

$$b = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{Km}$$

- Rayleigh, Jeans: Klassische Beschreibung der Energiedichte in einem Hohlraum im thermodynamischen Gleichgewicht. Herleitung:  
Betrachte die Moden von elektromagnetischen Wellen in einem kubischen Hohlraum mit Seitenlänge  $a$ .



Dies sind stehende Welle mit Wellenzahlen  $k = n \cdot \frac{\pi}{a}$  für  $n \in \mathbb{N}_{\geq 1}$  in jede Raumrichtung, was durch Separation der Variablen gezeigt werden kann.



Erlaubte Moden bilden im  $k$ -Raum ein äquidistantes kubisches Gitter.

Eine Mode pro  $\left(\frac{\pi}{a}\right)^3$  „Volumen“ im  $k$ -Raum.

Im Volumenelement der Kugelschale zwischen der Kugel mit Radius  $k$  und der Kugel mit Radius  $k + dk$  sind daher

$$\underbrace{2}_{\text{Polarisationen}} \cdot \underbrace{\frac{1}{8}}_{\text{nur positive } k \text{ erlaubt}} \cdot 4\pi \cdot k^2 dk \cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^3 = \pi \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^3$$

Moden. Im letzten Schritt wurde  $k$  durch die Frequenz ausgedrückt:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c}$$

Dies eingesetzt liefert die Modendichte pro Volumen:

$$\frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Klassisch trägt jeder Freiheitsgrad  $\frac{1}{2}k_B T$  zur Energie bei. (siehe Thermodynamik)

Hier hat jeder Oszillator zwei Freiheitsgrade pro Mode ( $\vec{E}$ -Feld und  $\vec{B}$ -Feld bzw. potentielle und kinetische Energie beim klassischen Oszillator).

$$\frac{|\vec{E}|}{|\vec{H}|} = \sqrt{\frac{\mu_r \mu_0}{\epsilon_r \epsilon_0}} \quad w_E = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 E^2 = \frac{1}{2} \mu_r \mu_0 H^2 = w_H$$

Dies gibt die Energiedichte:

$$w = k_B T \cdot 8 \frac{\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Für kleine Frequenzen  $\nu$  beschreibt dies die beobachtete Intensität sehr gut.

Die gesamte abgestrahlte Leistung divergiert jedoch!

## Fragestellung aus der Wahrscheinlichkeitstheorie

Wie ist die Verteilungsfunktion für das Zeitintervall zwischen zwei Anrufen in einem Call-Center?

Die Wahrscheinlichkeit, dass in der vergangenen Zeitdauer  $t$  *kein* Anruf stattfand sei  $P(t)$ .

Zu jeder Zeit erfolgen die Anrufe mit konstanter Wahrscheinlichkeit pro Zeit, beschrieben durch eine konstante Rate  $\nu = \frac{\text{Anrufe}}{\text{Zeiteinheit}}$ .

Die Wahrscheinlichkeit für einen Anruf innerhalb  $dt$  ist  $\nu \cdot dt$ .

Die Wahrscheinlichkeit, dass in der vergangenen Zeitdauer  $t$  kein Anruf stattfand und jetzt innerhalb  $dt$  einer stattfindet, ist  $P(t) \cdot \nu dt$ . Dieses Ereignis beendet die Zeit in der kein Anruf stattfand, das heißt:

$$\begin{aligned} P(t) - P(t + dt) &= P(t) \nu dt \\ \frac{dP}{dt} &= -\nu P(t) \\ P(t) &= \alpha e^{-\nu t} \end{aligned}$$



Die Wahrscheinlichkeit  $P'(t')$  für die Zeitdauer  $t'$  zwischen zwei Anrufen ist ebenfalls exponentiell verteilt:

$$P'(t') \sim -\frac{dP}{dt} \Big|_{t=t'} \sim \nu e^{-\nu t'}$$

Dieses Ergebnis ist analog übertragbar auf die Verteilung der Gesamtenergie eines Systems auf alle einzelnen Freiheitsgrade.

Die Proportionalität von  $E$  zu  $T$  ist eine Frage der Temperaturskala und ebenso der Proportionalitätsfaktor  $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ , die Boltzmann-Konstante.

$$P(E) = \beta e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

### Vorbemerkung

Verwende für  $a \in \mathbb{R}_{>0}$  und  $b \in \mathbb{R}_{>-1}$  die Gammafunktion  $\Gamma(x)$ , die durch folgendes bestimmte Integral definiert ist:

$$\int_0^\infty x^b e^{-\frac{x}{a}} dx = a^{b+1} \Gamma(b+1)$$

Die Gammafunktion besitzt die Eigenschaft:

$$\frac{\Gamma(b+1)}{\Gamma(b)} = b$$

Also gilt:

$$\frac{\int_0^\infty \varepsilon \varepsilon^b \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon^b \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon} = \frac{(k_B T)^{b+2} \Gamma(b+2)}{(k_B T)^{b+1} \Gamma(b+1)} = (b+1) k_B T$$

### Herleitung des Gleichverteilungssatzes

Betrachte klassische Systeme:

- mit kontinuierlichem Energiespektrum.
- im thermodynamischen Gleichgewicht, also mit Boltzmannverteilung.

In fast allen Systemen ist die Energie proportional zum Quadrat der extensiven Variablen:

$$E = \frac{k}{2} x^2 \quad (\text{Feder}) \quad E = \frac{m}{2} v^2 \quad (\text{kin. Energie}) \quad E = \frac{C}{2} U^2 \quad (\text{Kondensator})$$

Allgemein ist  $\varepsilon = \frac{a}{2} X^2$  mit einer Systemkonstanten  $a$ .

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int \varepsilon(X) \exp\left(-\frac{\varepsilon(X)}{k_B T}\right) dX}{\int \exp\left(-\frac{\varepsilon(X)}{k_B T}\right) dX}$$

Substitution:

$$\frac{d\varepsilon}{dX} = aX \quad dX = \frac{1}{aX} d\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2a\varepsilon}} d\varepsilon$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int \varepsilon^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon}{\int \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon} = \frac{1}{2} k_B T$$

Also beträgt die mittlere Energie eines klassischen Systems mit  $f$  Freiheitsgraden im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\langle E \rangle = \frac{f}{2} k_B T$$

Max Planck (1900):

- Willkürliche Annahme: Oszillatoren im schwarzen Strahler dürfen nicht beliebige Energiewerte annehmen, sondern nur Vielfache kleinster Energieeinheiten.

$$E = n\varepsilon_0 \quad n \in \mathbb{N}_0$$

Boltzmann-Verteilung:

$$\text{Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes } n \sim \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

$$\text{Besetzungswahrscheinlichkeit aller Zustände} = 1 \sim \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

$$\text{Besetzungsverteilung} = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}$$

Für eine Boltzmann-Verteilung der Besetzung gilt dann für jeden Oszillator mit der Abkürzung  $\beta := \frac{1}{k_B T}$ :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n n \cdot \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} = -\frac{d}{d\beta} \ln \left( \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n \varepsilon_0) \right)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n \varepsilon_0) = \sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-\beta \varepsilon_0))^n \stackrel{\text{geo.R.}}{=} \frac{1}{1 - \exp(-\beta \varepsilon_0)}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \left( \frac{1}{1 - \exp(-\beta \varepsilon_0)} \right) = -\frac{1 - \exp(-\beta \varepsilon_0)}{(1 - \exp(-\beta \varepsilon_0))^2} \cdot \varepsilon_0 \exp(-\beta \varepsilon_0) = \frac{\varepsilon_0}{\exp(\beta \varepsilon_0) - 1}$$

Multiplikation mit der Modendichte ergibt:

$$w = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \cdot \frac{\varepsilon_0}{\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) - 1}$$

Annahme:

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad (\text{Planck'sches Wirkungsquantum})$$

$$w = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu$$

- Dies unterdrückt die Divergenz für große  $\nu$ , da der Exponentialterm im Nenner dominiert.
- Das Gesetz steht in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment.
- Integration über  $d\nu$  liefert die Gesamtleistung in Übereinstimmung mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz und drückt die Stefan-Konstante durch die fundamentalen Konstanten aus:

$$\sigma = \frac{2\pi^5}{15} \cdot \frac{k_B^4}{c^2 h^3}$$

- Für sehr kleine  $\nu$  gilt in erster Näherung:

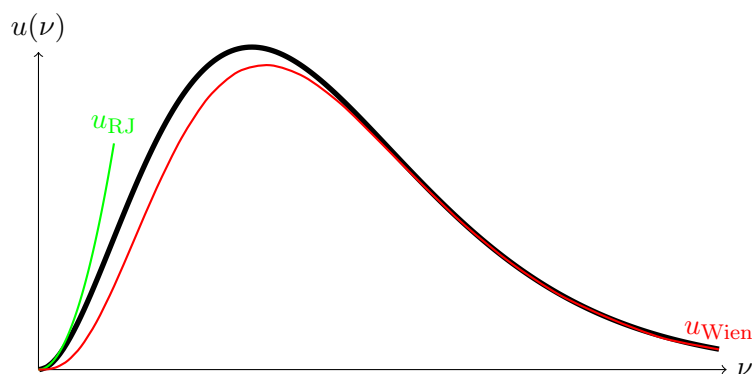
$$\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \approx \frac{h\nu}{k_B T}$$

Damit folgt das Rayleigh-Jeans-Gesetz:

$$w_{\text{RJ}} \approx \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T d\nu$$

Für große  $\nu$  gilt näherungsweise die Wien'sche Verteilung:

$$w_{\text{Wien}} \approx \frac{8\pi}{c^3} h \nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) d\nu$$



- Auch das Wien'sche Verschiebungsgesetz kann daraus abgeleitet werden.
- Anwendung: Pyrometer
- Planck selber hatte die Quantisierung der Energie zunächst als Rechenrick eingeführt und erkannte nicht, dass dies der Physik entspricht.

### 1.1.2 Der photoelektrische Effekt

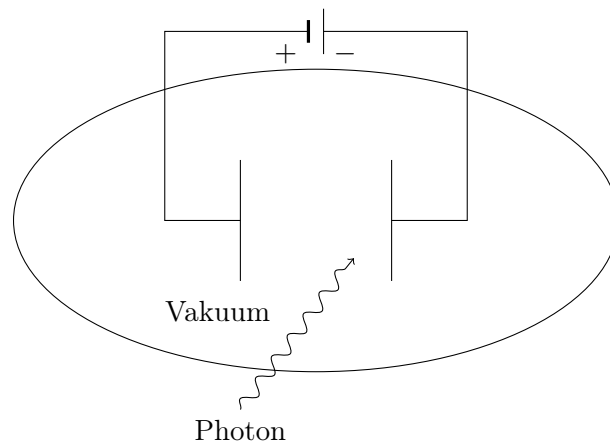
1887 beobachtete Hertz, dass man mittels UV-Licht an Metallen Funken auslösen kann. M. Stoleto und P. Lenard zeigten, dass dabei geladene Teilchen die Metalloberfläche verlassen. Dies nannte man dann den photoelektrischen Effekt.

1900 zeigte Lenard, dass  $\frac{q}{m}$  beim photoelektrischen Effekt gleich  $\frac{-e}{m}$  beim Thomson'schen Versuch ist. Also musste es sich um Elektronen handeln.

Weitere Beobachtungen:

- Es gibt eine minimale Frequenz des Lichtes, ab der Elektronen austreten. Diese ist unabhängig von der Intensität.
- Die maximale kinetische Energie der Elektronen steigt *linear* mit der Frequenz des Lichtes und *unabhängig* von der Intensität.
- Für feste Frequenz steigt der Elektronenstrom linear mit der Beleuchtungsintensität.

Versuchsskizze:



Einstein lieferte mit seiner „Korpuskelhypothese“ die Erklärung:

- Nicht die Oszillatoren im schwarzen Strahler sind quantisiert, sondern das Strahlungsfeld des Lichtes selber.
- Jedes Strahlungsquantum (Photon) trägt die Energie:

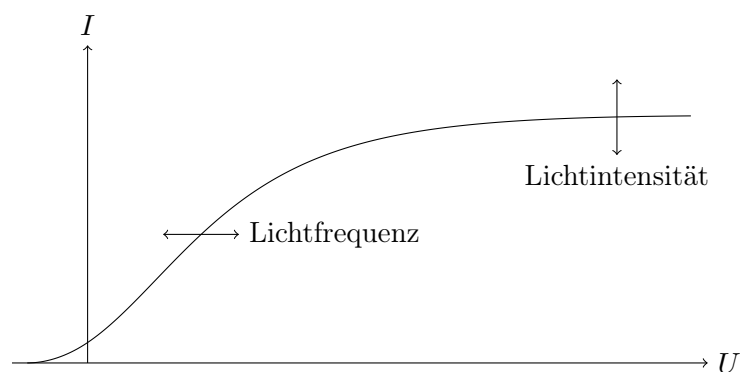
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

- Ein Photon kann *ein* Elektron auslösen und es gilt die *Einsteingleichung*:

$$E_{\text{kin,max}}^e = h\nu - \phi$$

Dabei ist  $\phi$  die Austrittsarbeit der Metalloberfläche.

Dabei hängt die Stromstärke  $I$  von der Spannung  $U$  qualitativ wie in folgendem Graphen ab.



- 1914-1916 bestätigte R. A. Millikan diese Theorie mit detaillierten Messungen.
- 1921 erhielt Einstein den Nobelpreis für seine Entdeckung des Gesetzes des photoelektrischen Effektes.
- 1923 erhielt Millikan den Nobelpreis für seine Arbeit über die elektrische Elementarladung *sowie* den photoelektrischen Effekt.

### 1.1.3 Compton-Effekt

1923 streute Compton Röntgenstrahlung an Graphit.

Klassisch würde man erwarten, dass die gestreute Röntgenstrahlung die gleiche Frequenz wie die Primärstrahlung haben muss.

Die Röntgenstrahlung streut jedoch an den Elektronen, wobei Impuls- und Energieerhaltung wie beim klassischen Stoß gelten:

Die Energie des Photons ist nach Einstein:

$$E = h\nu$$

Was ist der Impuls des Photons? Die Thermodynamik liefert allgemein

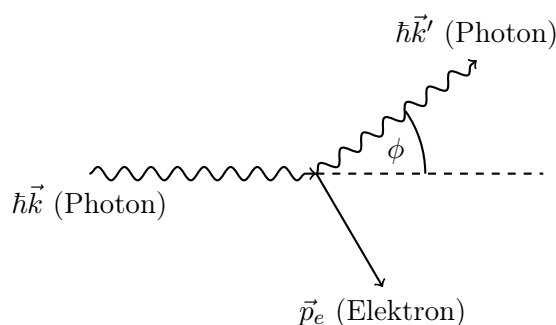
$$v = \frac{\partial E}{\partial p}$$

unabhängig von der Natur der Teilchen. Für Photonen folgt:

$$c = \frac{\partial E}{\partial p} \Rightarrow E = cp \Rightarrow p = \frac{h\nu}{c}$$

$$\vec{p} = \underbrace{\frac{h}{2\pi}}_{=: \hbar} \vec{k} = \hbar \vec{k}$$

Impulserhaltung:



Das Elektron ruht am Anfang, denn falls nicht, so kann man eine Transformation ins Bezugssystem des Elektrons durchführen.

Für den Wellenlängenunterschied der Photonen vor und nach der Streuung liefert eine relativistische Betrachtung von Energie- und Impulserhaltung mit Hilfe der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

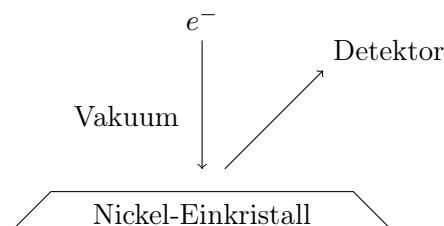
nach einer längeren Rechnung das Ergebnis:

$$\Delta\lambda = \underbrace{\frac{h}{m_0 c}}_{=: \lambda_C} (1 - \cos(\phi))$$

$\lambda_C$  heißt Compton-Wellenlänge.

Bedeutung:

- Bis dahin war der Photoeffekt der einzige Hinweis auf das Teilchenverhalten von Licht.
- Hier zeigt Licht auch Teilchencharakter und folgt klassischen Stoßgesetzen.
- Der Welle-Teilchen-Dualismus wird dabei sehr deutlich.
- Compton erhielt 1927 den Nobelpreis.
- 1927 streuten Davisson und Germer Elektronen an einem Nickel-Kristall. Die Elektronen zeigten Interferenz am Kristallgitter, was den Wellencharakter von Elektronen experimentell belegt. Dafür erhielten sie 1937 den Nobelpreis.



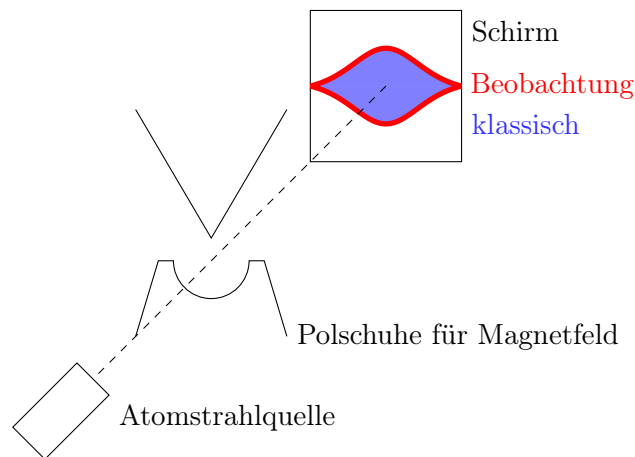
- Die Hypothese, dass alle Teilchen auch Wellencharakter haben, stellte de Broglie 1924 in seiner Dissertation auf.
- Der Nobelpreis 1929 ging an de Broglie.
- Die de Broglie Wellenlänge ist  $\lambda = \frac{h}{p}$ .

#### 1.1.4 Stern-Gerlach-Versuch

1922 schicken Stern und Gerlach Strahlen aus Silber Atomen durch ein stark inhomogenes Magnetfeld im Vakuum ( $p \approx 10^{-5}$  mbar).

Es war bekannt, dass Silberatome ein magnetisches Dipolmoment besitzen und ausgelenkt werden können.

Eine Sensation hingegen war, dass die Silberatome in zwei diskreten Streifen auf dem Schirm niederschlugen, nicht aber dazwischen, wie man es klassisch erwarten würde. Dies bedeutete die *Quantisierung der Ausrichtung* der magnetischen Momente im externen magnetischen Feld!



## 1.2 Grundlagen der Quantenmechanik

| Welle                | Teilchen |
|----------------------|----------|
| Frequenz             | Impuls   |
| Wellenlänge          | Masse    |
| Ausbreitungsrichtung | Ort      |
| Interferenzfähigkeit | Energie  |
| Amplitude            |          |

Eine neue Theorie sollte den Dualismus von Welle und Teilchen korrekt beschreiben und muss daher eine Beziehung zwischen den obigen Größen herstellen.

- Der Zusammenhang ist bei ebenen Wellen leicht herstellbar und überprüfbar.
- Wir haben bereits kennengelernt:
  - Planck/Einstein:  $\varepsilon_0 = h\nu$
  - Compton:  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$
- Für eine ebene Welle

$$\psi = A \cdot \exp\left(\mathbf{i} \left(\vec{k}\vec{x} - \omega t\right)\right)$$

gilt:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}\psi &= \mathbf{i}\vec{k} \exp\left(\mathbf{i} \left(\vec{k}\vec{x} - \omega t\right)\right) \\ -\mathbf{i}\hbar\vec{\nabla}\psi &= \hbar\vec{k}\psi \stackrel{\text{Compton}}{=} \vec{p}\psi\end{aligned}$$

Also identifizieren wir:

$$\boxed{\hat{p} = -\mathbf{i}\hbar\vec{\nabla}} \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned}\partial_t\psi &= -\mathbf{i}\omega\psi \\ \mathbf{i}\hbar\partial_t\psi &= \hbar\omega\psi \stackrel{\text{Einstein}}{=} E\psi\end{aligned}$$

Daher gilt:

$$\boxed{\hat{E} = \mathbf{i}\hbar\partial_t} \quad (1.2)$$

### 1.2.1 Schrödingergleichung

Konstruiere aus der Energiebilanz eine Differentialgleichung zur Bestimmung der Wellenfunktion:

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi + V(\vec{r}, t) \psi$$

Dies ist die zeitabhängige Schrödingergleichung.

Für gebundene Zustände sind zunächst die zeitunabhängigen (=stationären) Lösungen interessant. Dann ist die Wellenfunktion das Produkt aus Orts- und Zeitanteil.

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \cdot \phi(t)$$

Einsetzen liefert:

$$i\hbar \partial_t \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\vec{r}) \psi$$

$$i\hbar \partial_t (\varphi(\vec{r}) \cdot \phi(t)) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta (\varphi(\vec{r}) \cdot \phi(t)) + V(\vec{r}) (\varphi(\vec{r}) \cdot \phi(t))$$

$$\frac{1}{\phi(t)} i\hbar \frac{d}{dt} \phi(t) = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \right]$$

Die letzte Gleichung kann nur erfüllt werden, wenn auf beiden Seiten die gleiche Konstante, die Energie  $E$ , steht.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \phi(t) = E \phi(t) \quad \Rightarrow \quad \phi(t) = e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \stackrel{E=\hbar\omega}{=} e^{-i\omega t}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \varphi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r})$$

Die letzte Gleichung ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung, die sich mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  als Eigenwertgleichung schreiben lässt:

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r})$$

### 1.2.2 Der quantenmechanische Messprozess

In der Quantenmechanik folgt eine Messung anderen Gesetzen, als wenn sich das System frei entwickeln kann. Im letzteren Fall gilt die Schrödingergleichung.

Bei einer Messung der physikalischen Größe  $a$  sei der zu  $a$  gehörige Operator  $\hat{A}$  (genannt Observable) und seine Eigenfunktion  $\varphi_i$  und Eigenwerte  $a_i$ , das heißt, für alle  $i$  gilt:

$$\hat{A} \varphi_i = a_i \varphi_i$$

Bei einer solchen Messung kann nur ein Eigenwert  $a_k$  des Operators  $\hat{A}$  gemessen werden.

Jede Wellenfunktion  $\psi$  kann als Linearkombination der Eigenfunktionen  $\varphi_i$  beschrieben werden.

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

Die Wahrscheinlichkeit  $P_k$ , den Eigenwert  $a_k$  zu messen ist proportional zu  $|c_k|^2$ .

Das System befindet sich *nach* einer Messung des Messwertes  $a_k$  im Zustand  $\psi = \varphi_k$ , unabhängig davon, durch welche Wellenfunktion das System vorher repräsentiert wurde! Dies nennt man den Kollaps der Wellenfunktion.



- Daher gibt jede instantan wiederholte Messung den gleichen Messwert.
- Ein (komplexer) Skalierungsfaktor der Wellenfunktion ändert weder die Eigenwerte noch die Messwerte.
- Zur direkten Interpretation als Wahrscheinlichkeit werden Wellenfunktionen gewöhnlich normiert:

$$\int \psi^* \psi d^3r \stackrel{!}{=} 1$$

Der Erwartungswert  $\langle a \rangle$  einer Messung ist damit:

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \sum_k a_k P_k = \sum_k a_k c_k^* c_k = \sum_k c_k^* a_k c_k = \int \left( \sum_k c_k^* \varphi_k^* \varphi_k a_k c_k \right) d^3r = \\ &\stackrel{\psi_k^* \psi_m = \delta_{km}}{=} \int \left( \left( \sum_k c_k^* \varphi_k^* \right) \left( \sum_m \varphi_m a_m c_m \right) \right) d^3r = \int \psi^* \hat{A} \psi d^3r \end{aligned}$$

Dies ergibt also:

$$\boxed{\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d^3r}$$

Falls  $\psi$  nicht normiert ist, gilt:

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d^3r}{\int \psi^* \psi d^3r}$$

Beispiel: Messung des Ortes  $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$ .

Dies liefert ein kontinuierliches Eigenwertspektrum, denn es gilt für alle  $\psi$ :

$$\hat{\vec{r}} \psi = \vec{r} \psi$$

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \psi^* \hat{\vec{r}} \psi d^3r = \int \psi^* \vec{r} \psi d^3r = \int \vec{r} \psi^* \psi d^3r = \int \vec{r} |\psi|^2 d^3r$$

Außerdem muss gelten:

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \vec{r} P(\vec{r}) d^3r$$

Daher gilt für die Wahrscheinlichkeit  $P(\vec{r})$  für den Messwert  $\vec{r}$ :

$$\boxed{P(\vec{r}) = |\psi|^2}$$

Denn für jedes *beliebige*  $\psi$  gilt die Gleichheit der Integrale.

- Also ist  $|\psi(\vec{r})|^2$  die *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* des durch  $\psi$  repräsentierten Teilchens.
- Die Energie hat eine besondere Bedeutung, denn  $\hat{E}$  enthält die zeitliche Ableitung und die Eigenfunktionen zu  $\hat{E} = \hat{H}$  sind stationär.
- Die Indizes der Eigenwerte zu  $\hat{H}$  nennt man *Quantenzahlen*.

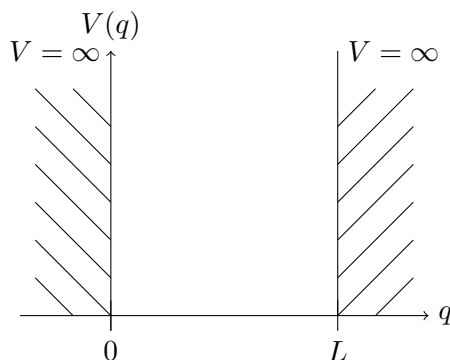
- Zwei Eigenzustände mit der gleichen Energie nennt man *entartet*.
- Es gibt Observablen, deren Eigenzustände auch Eigenzustände von  $H$  sind, aber bei anderen ist es nicht so.

Bei ersteren ist das System nach einer Messung dieser Größe in einem Eigenzustand zu  $H$  und somit in einem stationären Zustand ( $\rightarrow$  gute Quantenzahlen).

Bei letzteren ist das System nach der Messung *nicht* in einem stationären Zustand. Wiederholte Messungen liefern somit ständig neue Werte. ( $\rightarrow$  keine gute Quantenzahl)

### 1.2.3 Einfaches Beispiel

Betrachte ein Teilchen im unendlich hohen Potenzialtopf.



Die Schrödingergleichung lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(x)\psi = E\psi$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = (V(x) - E)\psi$$

Außerhalb des Topfes ist  $V(x) - E = \infty$ , weshalb die Wellenfunktion außerhalb des Topfes verschwindet, da sie sonst divergiert.

Im Topf  $V = 0$  ist die Lösung eine ebene Welle

$$\psi = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$$

mit:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Randbedingung ( $n \in \mathbb{N}_{\geq 1}$ ):

$$\begin{aligned} \psi(0) &= 0 & \Rightarrow & c_2 = -c_1 \\ \psi(a) &= 0 & \Rightarrow & ka = n\pi \end{aligned}$$

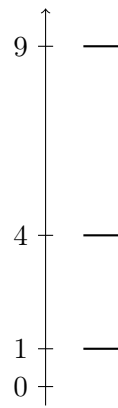
Es folgt:

$$\psi = c_1 \left( e^{ikx} - e^{-ikx} \right) = 2ic_1 \sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right)$$

Energiespektrum:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$$

$n$  heißt *Quantenzahl*.



Weitere Beispiele kommen in der Übung.

## 2 Ein Elektron im Kernfeld: Wasserstoff

### 2.1 Lösungen der Schrödingergleichung für Coulomb-Potential

#### 2.1.1 Teilchen im Zentralfeld

Das Potential des Zentralfelds sei  $V = V(r)$ .

Als Koordinatensystem wählen wir räumliche Polarkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$ .

TODO: Abb3

Anmerkung:

Die Kernbewegung wird – wie in der klassischen Physik – über eine effektive Masse  $\mu$  berücksichtigt:

$$\mu = \frac{M_k m_e}{M_k + m_e}$$

Die Schrödingergleichung ist dann:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi + V(r) \psi = E \psi$$

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left( \partial_\vartheta (\sin \vartheta \partial_\vartheta) + \frac{1}{\sin \vartheta} \partial_\varphi^2 \right)$$

Der Separationsansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi)$$

liefert:

$$0 = \frac{1}{r^2} \partial_r \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) Y + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left( \partial_\vartheta (\sin \vartheta \partial_\vartheta Y) + \frac{1}{\sin \vartheta} \partial_\varphi^2 Y \right) R + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) R Y \quad / \cdot \frac{r^2}{RY}$$

$$0 = \underbrace{\frac{1}{R} \partial_r \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) Y + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r))}_{=l(l+1); \text{ hängt nur von } r \text{ ab}} + \underbrace{\frac{1}{Y \sin \vartheta} \left( \partial_\vartheta (\sin \vartheta \partial_\vartheta Y) + \frac{1}{\sin \vartheta} \partial_\varphi^2 Y \right)}_{=-l(l+1); \text{ hängt nur von } \vartheta \text{ und } \varphi \text{ ab}}$$

Die Terme, die nur von  $r$  oder den Winkeln abhängen, müssen konstant sein. Die Konstante des  $r$ -abhängigen Teils wird als  $l(l+1)$  geschrieben.

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

Weiterer Separationsansatz  $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$  liefert:

$$\underbrace{\sin^2 \vartheta \left( \frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + l(l+1) \right)}_{=m^2} = \underbrace{-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}}_{=m^2}$$

Die linke Seite hängt nur von  $\vartheta$  ab, die rechte nur von  $\varphi$ , also sind beide konstant. Die Konstante wird als  $m^2$  geschrieben.

Wir erhalten die Azimutalgleichung

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

die Polargleichung

$$\frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = 0$$

und die Radialgleichung:

$$\frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E - V(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) = 0$$

Die Lösung der Azimutalgleichung

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi$$

ist:

$$\Phi = e^{\pm i m \varphi}$$

$\Phi$  muss periodisch sein ( $k \in \mathbb{Z}$ ):

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2k\pi)$$

Dies ist nur für  $m \in \mathbb{Z}$  erfüllt.

Aus der Polargleichung ergibt sich:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) = \left( l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta$$

Für die Substitution  $x = \cos \vartheta$  entspricht dies der Differenzialgleichung der zugeordneten Legendre-Funktionen:

$$\frac{d}{dx} \left( (1-x^2) \frac{df}{dx} \right) + \left( l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) f = 0$$

Diese hat nur normierbare Lösungen für  $|m| \leq l$  und  $l \in \mathbb{N}_0$ .

Die Lösung dafür ist:

$$P_l^{(m)}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$$

Die Kombination von Azimutal- und Polarwellenfunktion ergibt die bekannten Kugelflächenfunktionen  $Y^{lm}(\vartheta, \varphi)$ .

Nun zum Radialteil:

$$ER = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left( V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) R$$

Substituiere mit  $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ :

$$\begin{aligned} E \frac{u}{r} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} - u \right) + \left( V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) \frac{u}{r} \\ Eu &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left( V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) u \end{aligned}$$

Das ist die eindimensionale Schrödingergleichung für  $u(r)$  mit effektivem Potential:

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Der zusätzliche Term  $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$  berücksichtigt die Energie des Drehimpulses.

Diese Schrödingergleichung bestimmt die Energieeigenwerte, enthält jedoch nur die Quantenzahl  $l$  und nicht  $m$ . Das heißt, dass alle Zustände mit gleichen Energieeigenwerten  $n$  und Drehimpulseigenwerten  $l$ , aber unterschiedlichen magnetischen Eigenwerten  $m$ , entartet sind. Diese Entartung ist bedingt durch die *Symmetrie* des Zentralpotentials.

Jetzt verwenden wir konkret das Coulombpotential mit der Kernladungszahl  $Z$ :

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

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{d^2 u}{dr^2} = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} u$$

Die Lösung hiervon ist

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} = \frac{1}{r} \left( Ae^{ikr} + Be^{-ikr} \right)$$

mit:

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu E}$$

Für  $E > 0$  ist  $k \in \mathbb{R}$  und die zwei Terme von  $R$  sind ein- und auslaufende Kugelwellen. Dies sind ungebundene Zustände.

Für  $E < 0$  ist  $k \in i\mathbb{R}$  erhalten wir die gebundenen Zustände. Damit  $R(r)$  normierbar bleibt, muss  $B = 0$  sein.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{d^2 u}{dr^2} = l(l+1) \frac{u}{r^2}$$

Die Lösung ist:

$$u(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l}$$

$$R(r) = Ar^l + Br^{-l-1}$$

Wieder folgt  $B = 0$ , da  $R(r)$  sonst nicht normierbar ist.

Wähle also

$$R(r) = \sum_{j=l}^N b_j r^j \cdot e^{-\kappa r} = \sum_{j=-\infty}^{\infty} b_j r^j \cdot e^{-\kappa r}$$

mit  $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{-2\mu E}$  für  $E < 0$ ,  $b_j = 0$  für  $j > N$  und  $j < l$  und  $N \in \mathbb{N}$  als Ansatz. Diese erfüllt die Anforderungen an das asymptotische Verhalten.

Verwenden der Abkürzungen

$$w(r) := \sum_{j=-\infty}^{\infty} b_j r^j$$

$$a := \frac{\mu Z e^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}$$

liefert durch Einsetzen des Ansatzes  $R(r) = w(r) e^{-\kappa r}$  in die Radialgleichung:

$$w'' + 2 \left( \frac{1}{r} - k \right) w' + \left( \frac{2a - 2k}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) w = 0$$

Damit erhält man durch Einsetzen von  $w(r)$ :

$$b_j = 2b_{j-1} \frac{kj - a}{j(j+1) - l(l+1)}$$

Die Summe muss endlich bleiben, dass heißt  $kj - a$  muss für irgendein  $j = n$  Null ergeben. Also gilt:

$$\kappa = \frac{a}{n}$$

Einsetzen der Abkürzungen  $\kappa$  und  $a$ :

$$-\frac{2\mu}{\hbar^2} E = \left( \frac{\mu Z e^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$

$$E = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

Führe eine allgemeine Abkürzung, die *Rydberg-Energie* ein:

$$E_{\text{Ry}} := \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2} \approx 13,6 \text{ eV}$$

Es gilt also:

$$E = \frac{\mu}{m_e} \cdot E_{\text{Ry}} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = \frac{m_{\text{Kern}}}{m_e + m_{\text{Kern}}} \cdot E_{\text{Ry}} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

$n \in \mathbb{N}_{\geq 1}$  ist die Hauptquantenzahl.

Der letzte nicht verschwindende Term in der Summe ist  $b_{n-1}$ , weshalb  $n \geq 1$  gelten muss, da  $n > l$  und  $l \geq 1$  ist.

$$b_{j-1} = \frac{1}{2} b_j \frac{j(j+1) - l(l+1)}{kj - a}$$

Der kleinste Exponent von  $r$  in  $w$  muss  $l$  sein, da dann der Nenner in dieser Rekursionsformel verschwindet.

Also muss  $l$  eine ganze Zahl sein und dann bricht die Reihe bei  $j = l$  nach unten ab, hat also  $b_l$  als letzten nicht verschwindenden Term.

Es muss  $l < n$  gelten, das heißt  $l \in \{0, 1, \dots, n-1\}$ .

### 2.1.2 Die Eigenfunktion des Wasserstoffatoms

Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} a_0 &:= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,53\text{\AA} \\ a_\mu &:= a_0 \cdot \frac{m_e}{\mu} \\ \varrho &:= \frac{2Zr}{na_\mu} \end{aligned}$$

und den zugeordneten Laguerre-Polynomen  $L_{n-l-1}^{2l+1}(\varrho)$  ergibt das Einsetzen dieser Bedingungen in den Ansatz

$$R(r) = \sum_{j=l}^{n-1} b_j r^j e^{-\frac{r \cdot Z}{a_\mu \cdot n}}$$

für  $R(r)$ :

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

Explizit:

$$\begin{aligned} R_{10} &= 2 \left(\frac{Z}{a_\mu}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{rZ}{a_\mu}\right) \\ R_{20} &= 2 \left(\frac{Z}{2a_\mu}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_\mu}\right) \exp\left(-\frac{rZ}{2a_\mu}\right) \\ R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_\mu}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_\mu}\right) \exp\left(-\frac{rZ}{2a_\mu}\right) \end{aligned}$$

Winkelanteil:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\vartheta) \\ Y_{1,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\vartheta) \cdot e^{\pm i\varphi} \end{aligned}$$



Die Energie hängt auch nicht von  $l$  ab! Diese Entartung ist aber *nicht* symmetrieebedingt und gilt nur für ein  $\frac{1}{r}$ -Potential. Der gesamte Entartungsgrad ist:

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

Die Exponentialfunktion dominiert das Abklingen der Wellenfunktion für größere Abstände, das heißt  $a_0$  gibt die Größenordnung der Atomradien.

Die Anzahl der Nulldurchgänge von  $R(r)$  ist  $n - l$ .

Drei Quantenzahlen charakterisieren die Wellenfunktionen:

|                                |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| $n \in \mathbb{N}_{\geq 1}$    | Hauptquantenzahl        |
| $l \in \{0, 1, \dots, n-1\}$   | Drehimpulsquantenzahl   |
| $m \in \{-l, -l+1, \dots, l\}$ | magnetische Quantenzahl |

Die Eigenwerte zur Drehimpulsquantenzahl werden mit Buchstaben bezeichnet:

$$\begin{array}{cccccc} l=0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots \\ & s & p & d & f & g & \dots \end{array}$$

Plotten der Funktion  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  über einen Polarplot.

Plotten von  $\psi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ ? Plotte Isofläche, also Ebenen für die  $|\psi|^2$  konstant ist.

$$\begin{aligned} \mathbb{R} \ni C &= \frac{1}{r} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \\ r &= \frac{1}{C} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \end{aligned}$$

Da  $R(r) \approx \frac{1}{\sqrt{r}}$  ist, sehen sich der Polarplot und die Isofläche ähnlich auch.

TODO: Plots einfügen

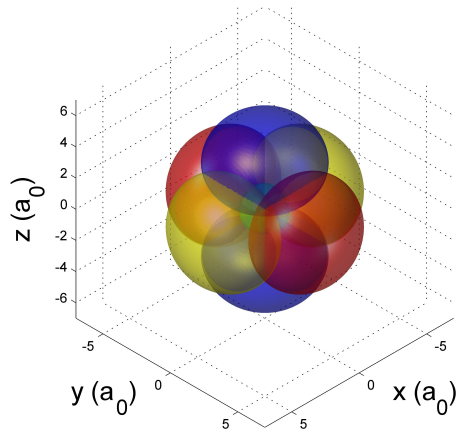
### 2.1.3 Entwicklung des Atommodelles

Bekannt war:

- J. J. Thompson (1897): Identifikation des Elektrons, also die Idee eines universellen Teilchens, das in allen Atomen enthalten ist.
- R. A. Millikan (1911): Quantelung der Ladung  $e \approx 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- E. Rutherford (1913): Die positive Ladung des Atoms ist in sehr kleinem Kern lokalisiert.
- J. J. Thompson (1906): Wasserstoff hat ein Elektron

Also ist das Elektron im Coulombfeld des positiven Kerns.

Beobachtung: Sichtbare Spektrallinien des Wasserstoffs

**Keine Hybridisierung**

grün: 2s-Orbital

gelb, rot, blau:  $2p_x, 2p_y, 2p_z$ -Orbitale

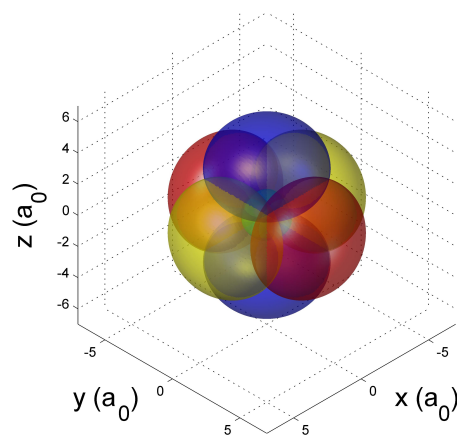


Abbildung 2.1:

J. J. Balmer (1885): Die Wellenlänge der Spektrallinien des Wasserstoffs ist.

$$\lambda = A \left( \frac{n^2}{n^2 - 4} \right)$$

Verallgemeinerung durch Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$R \approx 1,097 \cdot 10^7 \frac{1}{\text{m}}$$

Klassische Physik:

- Das Elektron kann auf Bahnen um den Kern kreisen, wie Planeten um die Sonne.
- Problem: Die beschleunigte Ladung müsste strahlen.  
Die Quantelung der Energie ist unerklärlich.

Bohrsches Atommodell:

- Bahnmodell aus der klassischen Physik
- Quantisierung des Bahndrehimpulses in Einheiten von  $\hbar$ .
- Diese Annahmen liefern eine Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren.
- Keine befriedigende Erklärung der Quantisierung.
- Der Widerspruch zur Elektrodynamik ist nicht aufgelöst.
- Erweiterung des Bohrschen Atommodells durch Sommerfeld auf elliptische Bahnen.

Quantenmechanische Beschreibung:

- Ebenfalls erfolgreiche Beschreibung der Spektren.
- Befriedigende Erklärung der Quantisierung.
- *Kein* Widerspruch zur Elektrodynamik, da stationäre Zustände keine Beschleunigung der Ladung beinhalten.
- Viele weitere Beobachtungen bestätigen das quantenmechanische Atommodell mit großem Detailreichtum.

### 2.1.4 Der Bahndrehimpuls

- Mit dem Bahndrehimpulsoperator lässt sich der Hamiltonoperator des Zentralfeldproblems auch schreiben als:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \partial_r (r^2 \partial_r) - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r)$$

- Die Eigenwerte zu  $\hat{\mathbf{L}}^2$  sind  $l(l+1)\hbar^2$  mit der Drehimpulsquantenzahl  $l$ .

- Im allgemeinen Sprachgebrauch bezeichnet man die Größe des Drehimpulses mit seiner Quantenzahl, obwohl er eigentlich  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$  ist.
- $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  haben gemeinsame Eigenfunktionen und sind gleichzeitig wohldefiniert, nicht so  $\hat{L}_x$  und  $\hat{L}_y$ .
- Die Komponente  $\hat{L}_z$  hat die Eigenwerte  $m\hbar$ , wobei  $m \in \{-l, -l+1, \dots, l\}$  ist, es also  $(2l+1)$  mögliche Werte von  $m$  gibt.
- Die Anzahl der Einstellmöglichkeiten  $(2l+1)$  gibt direkt Auskunft über  $|\mathbf{L}|$ .  
TODO: Abb1
- Halbklassisches Argument: Die Bahn„bewegung“ des Elektrons führt zu einem magnetischen Moment  $\vec{\mu}$ .  
Leiterschleife:

$$\vec{\mu} = \frac{I}{2} \int_{\text{Leiterschleife}} \vec{r} \times d\vec{r} = \frac{1}{2} \int_{\text{Leiterschleife}} \vec{r} \times (I d\vec{r})$$

Beim Elektron:

$$\int I d\vec{r} = \int \frac{dq}{dt} d\vec{r} = e\vec{v}$$

Dies liefert:

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \frac{e}{2} \cdot \vec{r} \times \vec{v} = \frac{e}{2m_e} \vec{L} = g_l \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} \\ \mu_B &:= \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 5,788 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}} \\ g_l &= 1 \end{aligned}$$

$g_l$  ist der Landeesche  $g$ -Faktor.

Die Quantisierungsachse ist die  $z$ -Achse und  $\mu_z$  ist ein ganzzahliges Vielfaches von  $\mu_B$ .

Analog wird für Kerne definiert:

$$\mu_k = \frac{e\hbar}{2m_p} \approx 3,152 \cdot 10^{-8} \frac{\text{eV}}{\text{T}}$$

- Erinnerung: Stern-Gerlach Versuch

TODO: Abb2

- Die Quantisierung von  $\hat{L}_z$  erklärt direkt die Beobachtung diskreter Werte von  $\mu_z$  im Experiment.
- ABER: Die Beobachtung von zwei diskreten Werten ist *nicht* kompatibel mit der Anzahl von Möglichkeiten von  $m_l$ .

$$\begin{array}{ll} l = 0 & 2l + 1 = 1 \\ l = 1 & 2l + 1 = 3 \end{array}$$

Die Beobachtung zweier Werte bedeutet im Umkehrschluss einen Drehimpuls von  $l = \frac{1}{2}$ . 1927 wurde das Stern-Gerlach Experiment von Phipps und Taylor mit Wasserstoff im Grundzustand wiederholt. Das Resultat war das gleiche, nämlich eine Aufspaltung in zwei Teilstrahlen.

Interpretation: Das Elektron dreht sich um sich selbst mit einem Drehimpuls, *Spin* genannt, von  $\frac{1}{2}$  beziehungsweise  $\sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$ .

### 2.1.5 Der Spin

Das Elektron besitzt einen Spin  $\frac{1}{2}$ . Es gibt zwei Möglichkeiten der zugehörigen magnetischen Quantenzahl  $m_s$ , nämlich Spin up  $\left(m_s = \frac{1}{2}\right)$  und Spin down  $\left(m_s = -\frac{1}{2}\right)$ :

$$|\vec{s}| = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$$

Da der Spin im Gegensatz zum Bahndrehimpuls durch die Ortswellenfunktion *nicht* festgelegt ist, wird der Spinzustand als Zustandsvektor dargestellt. Spin up  $\chi^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  und Spin down  $\chi^- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ .

Der Zustand eines Elektrons ist das Produkt aus Spinvektor und Ortswellenfunktion:

$$\chi_{(s)} \psi^{nlm}(\vec{r})$$

Analog zum Bahndrehimpuls führt der Spin zu einem magnetischen Moment:

$$\vec{\mu} = g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar}$$

Die Energieaufspaltung  $\Delta E = \vec{\mu} \vec{B}$  im Magnetfeld ergibt jedoch  $g_s \neq 1$  sondern:

$$g_s \approx 2,0023 \approx 2$$

## 2.2 Feinstruktur, Hyperfeinstruktur und Lamb-Verschiebung

### 2.2.1 Feinstruktur

Die Bewegung des Elektrons bewirkt ein Magnetfeld am Kernort. Biot-Savart für ein infinitesimales Leiterstück ergibt:

$$B(\vec{r}') = -\frac{\mu_0}{4\pi} I \int \frac{(\vec{r}' - \vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|^3} \times d\vec{r}$$

Kernort ist  $\vec{r}' = 0$  und das Elektron ist am Ort  $\vec{r} \neq 0$ . Mit

$$\int I d\vec{r} = \int \frac{dq}{dt} d\vec{r} = -e\vec{v}$$

folgt:

$$B(\vec{r}') = -\frac{\mu_0}{4\pi} e \frac{(\vec{r}' \times \vec{v})}{r^3}$$

Umgekehrt bewirkt das  $\vec{E}$ -Feld des Kerns im bewegten Bezugssystem des Elektrons auch ein Magnetfeld.

Aus der (relativistischen) Elektrodynamik folgt:

$$\vec{B} = -\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{c\sqrt{c^2 - v^2}} \approx -\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{c^2}$$

Weiter ergibt sich das radiale Feld des Kerns als Ableitung des elektrostatischen Potential:

$$\vec{E} = \frac{\vec{r}}{r} \frac{1}{e} \partial_r V$$

Damit gilt mit dem Drehimpuls  $\vec{l}$ :

$$\vec{B} \approx -\frac{\vec{v} \times \vec{r}}{c^2 e r} \partial_r V = \frac{\vec{l}}{c^2 e m r} \partial_r V$$

Hier handelt es sich jedoch um ein beschleunigtes Bezugssystem. Dadurch ergibt sich ein zusätzlicher Faktor  $\frac{1}{2}$ .

$$\vec{B} = \frac{\vec{l}}{2c^2 e m r} \partial_r V$$

Das Magnetfeld ist von der Größenordnung ca. 1 Tesla.

Das magnetische Moment des Spins  $\vec{\mu}_s = g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar}$  hat in diesem Magnetfeld die Energie:

$$V_{ls} = \vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l = \frac{g_s \mu_B}{2c^2 e m r \hbar} (\vec{s} \cdot \vec{l}) \partial_r V$$

Dabei gilt:

$$\mu_B \approx 0,58 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{T}}$$

Die Korrektur ist relativ klein:

$$V_{ls} \approx 10^{-4} \text{eV}$$

Dieser Term muss der Schrödingergleichung hinzugefügt werden.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) + V_{ls}$$

Dies bewirkt *neue* Eigenfunktionen  $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$ .

Da nun ein Term  $(\vec{s} \cdot \vec{l})$  enthalten ist, mischen  $\vec{s}$  und  $\vec{l}$  und koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}$ .

Halbklassisches Bild:

TODO: Abb1

$\vec{l}$  und  $\vec{s}$  präzedieren beide um  $\vec{j}$ . Damit sind  $s_z$  und  $l_z$  nicht mehr fest.

- Dies gilt auch quantenmechanisch.  $s_z$  und  $l_z$  sind keine guten Quantenzahlen mehr.
- Der neue Satz an guten Quantenzahlen ist  $\vec{s}^2, \vec{l}^2, \vec{j}^2$  und  $j_z$ . (Der alte Satz war  $\vec{s}^2, \vec{l}^2, s_z$  und  $l_z$ .)

Die Drehimpulsalgebra gilt für  $j$  wie gehabt:

$$\vec{j}^2 = j(j+1)\hbar^2$$

$$m_j \in \{-j, -j+1, \dots, j\}$$

Die möglichen Werte von  $j$  sind wie beim klassischen Vektormodell:

$$j \in \{|l-s|, |l-s|+1, \dots, l+s\}$$

Die Anzahl der Eigenzustände für vorgegebene  $l$  und  $s$  ist:

|        | $s$ und $l$ entkoppelt | $s$ und $l$ gekoppelt                        |
|--------|------------------------|--|
| Anzahl | $(2s+1)(2l+1)$         | $\sum_{j= l-s }^{l+s} (2j+1) = (2l+1)(2s+1)$ |

Zur Bestimmung von  $V_{ls}$  benötigt man  $\vec{l} \cdot \vec{s}$ , hat aber nur die guten Quantenzahlen  $\vec{s}^2, \vec{l}^2, \vec{j}^2$  und  $j_z$ .

$$\vec{l} \cdot \vec{s} = |\vec{l}| \cdot |\vec{s}| \cos(\alpha_{ls})$$

TODO: Abb2

Es folgt:

$$|\vec{l}| \cdot |\vec{s}| \cos(\pi - \alpha_{ls}) = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 - \vec{j}^2$$

$$|\vec{l}| \cdot |\vec{s}| \cos(\alpha_{ls}) = \vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2$$

Also folgt:

$$(\vec{l} \cdot \vec{s}) = \vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2 = \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Der Korrekturterm ist also:

$$V_{ls} = \frac{\mu_B \cdot g_s}{2c^2 e m r \hbar} (\vec{s} \cdot \vec{l}) \partial_r V = \frac{a}{\hbar^2} (\vec{s} \cdot \vec{l})$$

Berechnet man  $a$  für Wasserstoffwellenfunktionen für Kernladung  $Z$ , so ergibt sich:

$$a \sim \frac{Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)}$$

Die Spin-Bahn-Kopplung nimmt mit der vierten Potenz der Kernladung zu.

- $s$ -Orbitale haben keine Aufspaltung der Linien, da sie keinen Bahndrehimpuls haben.
- Ist  $|\vec{j}|$  groß, so ist der Zustand energetisch höher. Daher ist eine antiparallele Ausrichtung von  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  günstig.

Terminologie:

- Der Gesamtbahndrehimpuls wird mit Großbuchstaben bezeichnet.

$$\begin{array}{cccc} L = 0 & 1 & 2 & 3 \\ & S & P & D & F \end{array}$$

Der Gesamtdrehimpuls steht als Index und  $2s + 1$  oben links. Beispiel:

$$^2P_{\frac{3}{2}} \Leftrightarrow S = \frac{1}{2}, L = 1, J = \frac{3}{2}$$

## 2.2.2 Relativistische Beschreibung

Dirac-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta m_0 c^2) \psi$$

Dabei sind

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

und

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$$

die sogenannte Spinor-Wellenfunktion. Mit den Paulimatrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

kann man schreiben:

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} -\sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix} \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} -\sigma_y & 0 \\ 0 & \sigma_y \end{pmatrix} \quad \alpha_3 = \begin{pmatrix} -\sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 & E_2 \\ E_2 & 0 \end{pmatrix}$$

Der einfachste Fall ist ein ruhendes Teilchen ( $\vec{p} = 0$ ):

$$\psi_a = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{\varphi(\vec{r})}{\sqrt{2}} \quad \psi_b = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{\varphi(\vec{r})}{\sqrt{2}} \quad \psi_c = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{\varphi(\vec{r})}{\sqrt{2}} \quad \psi_d = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{\varphi(\vec{r})}{\sqrt{2}}$$



Einsetzen in

$$E\psi = (c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta m_0 c^2) \psi = \begin{pmatrix} 0 & E_2 \\ E_2 & 0 \end{pmatrix} m_0 c^2 \psi$$

liefert:

$$\begin{aligned} E_{a,b} &= m_0 c^2 \\ E_{c,d} &= -m_0 c^2 \end{aligned}$$

Einschub:

Wie berücksichtigt man ein magnetisches Feld in der Quantenmechanik?

Problem: Die Lorentzkraft ist keine konservative Kraft, das heißt es ist keine Definition der potentiellen Energie möglich.

Berücksichtigung über das Vektorpotential  $\vec{A}$  mit

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

und:

$$\hat{\vec{p}} \xrightarrow{\text{ersetzen}} \hat{\vec{p}} - q\vec{A}$$

Dabei ist  $q$  die Ladung des quantenmechanischen Teilchens.

Die Coulomb-Eichung macht  $\vec{A}$  quellenfrei, das heißt  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ .

Was bewirkt das?

Das Phase-accumulation Modell:

Akkumulierte Phase entlang eines Wegstückes  $d\vec{r}$  ist:

$$d\phi = \vec{k} d\vec{r} = \frac{\vec{p}}{\hbar} d\vec{r}$$

Das Magnetfeld führt zu einer zusätzlichen Phasenakkumulation:

$$\frac{1}{\hbar} q \vec{A} d\vec{r}$$

Beispiel:

Magnetfeld  $B$  in  $z$ -Richtung:

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} 0 \\ xB \\ 0 \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$$

TODO: Abb1

Konsequenz:

TODO: Abb2

Die Interferenz wird beeinflusst, *obwohl* das Magnetfeld überall entlang der Wege, die das Elektron nehmen kann, Null ist.

Dies ist der Aharonov-Bohm Effekt. Er wird tatsächlich beobachtet!

Wie ändert sich die Phase entlang eines geschlossenen Pfades  $\partial F$ , der der Rand einer Fläche  $F$  ist.

$$\Delta\varphi = \oint_{\partial F} d\varphi = \frac{q}{\hbar} \oint_{\partial F} \vec{A} d\vec{r} \stackrel{\text{S.v.Stokes}}{=} \frac{q}{\hbar} \int_F \underbrace{(\vec{\nabla} \times \vec{A})}_{=\vec{B}} d\vec{F} = \frac{q}{\hbar} \int_F \vec{B} d\vec{F}$$

Die Eichung von  $\vec{A}$  ändert also die Observablen nicht.

Das Ziel ist die Entwicklung der Dirac-Gleichung für  $v \ll c$  zur Schrödingergleichung mit Korrekturtermen.

1. Schritt: Drehen der Basis um  $\frac{\pi}{4}$  in den Ebenen der ersten und dritten beziehungsweise zweiten und vierten Komponente zum Wechseln in die Eigenbasis von  $\beta$  mit der Drehmatrix:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \alpha'_i = \delta \alpha_i \delta^{-1}$$

$$\alpha'_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad \beta' = \begin{pmatrix} E_2 & 0 \\ 0 & -E_2 \end{pmatrix}$$

Ansatz mit  $\varphi, \chi \in \mathbb{C}^2$ :

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$

$$E\psi = (c\vec{\alpha}'\vec{p} + m_0c^2\beta')\psi$$

$$\mathbf{i}\hbar\partial_t \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = c \underbrace{\begin{pmatrix} \hbar\vec{\nabla} - e\vec{A} \\ \mathbf{i} \end{pmatrix}}_{\text{kinetischer Impulsop.}} \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} + m_0c^2 \begin{pmatrix} E_2 & 0 \\ 0 & -E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} + eV \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$

Es folgt:

$$\mathbf{i}\hbar\partial_t\varphi = c \left( \frac{\hbar}{\mathbf{i}}\vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma}\chi + (eV + m_0c^2)\varphi \quad (2.1)$$

$$\mathbf{i}\hbar\partial_t\chi = c \left( \frac{\hbar}{\mathbf{i}}\vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma}\varphi + (eV - m_0c^2)\chi \quad (2.2)$$

Ein ruhendes Teilchen mit  $\varphi \neq 0$  und  $\chi = 0$  hat positive Energie und eines mit  $\varphi = 0$  und  $\chi \neq 0$  hat negative Energie.

Für  $\varphi \neq 0$ ,  $v \ll c$  und  $E > 0$  bleibt  $\varphi$  die *große Komponente* und  $\chi$  die kleine.

Ansatz: Finde eine *grobe* Abschätzung für  $\chi$  als Funktion von  $\varphi$  und benutze das für die Differentialgleichung von  $\varphi$ .

$$\mathbf{i}\hbar\partial_t\chi = E\chi \approx m_0c^2\chi$$

Denn dies ist der größte Energiebeitrag.

$$m_0 c^2 \chi \approx c \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right) \vec{\sigma} \varphi + \left( \underbrace{eV}_{\ll m_0 c^2} - m_0 c^2 \right) \underbrace{\chi}_{\ll \varphi}$$

$$\chi \approx \frac{1}{2m_0 c} \underbrace{\left( \underbrace{\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}}_{\vec{p}} - \underbrace{e \vec{A}}_{\ll \vec{p}} \right)}_{=\vec{p}_{\text{kin}}} \vec{\sigma} \varphi \approx \frac{\vec{v}}{2c} \vec{\sigma} \varphi$$

Also ist wegen  $v \ll c$  nun  $\chi \ll \varphi$ . Einsetzen:

$$i\hbar \partial_t \varphi = \frac{1}{2m_0} \left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right) \vec{\sigma} \right)^2 \varphi + (eV + m_0 c^2) \varphi$$

Aus der Definition der  $\vec{\sigma}$  folgt:

$$(\vec{a} \vec{\sigma}) (\vec{b} \vec{\sigma}) = \vec{a} \vec{b} + i \vec{\sigma} (\vec{a} \times \vec{b})$$

$$\left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right) \vec{\sigma} \right)^2 \varphi = \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right)^2 \varphi + i \vec{\sigma} \left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right) \times \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right) \right) \varphi$$

$$i \vec{\sigma} \left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right) \times \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right) \right) \varphi = -e\hbar \vec{\sigma} (\vec{A} \times \vec{\nabla} \varphi) - e\hbar \vec{\sigma} \varphi (\vec{\nabla} \times (\vec{A} \varphi)) =$$

$$= -e\hbar \vec{\sigma} \varphi (\vec{\nabla} \times \vec{A})$$

Denn  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \varphi = 0$  und  $\vec{A} \times \vec{A} = 0$ . Damit folgt die Pauli-Gleichung:

$$i\hbar \partial_t \varphi \approx \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right)^2 \varphi - \underbrace{\frac{e\hbar}{2m_0}}_{=\mu_B} \frac{\vec{\sigma}}{c} \varphi \underbrace{(\vec{\nabla} \times \vec{A})}_{=\vec{B}}$$

$\sigma_i$  sind die Pauli-Matrizen für Spin  $\frac{1}{2}$ .

$$\vec{\sigma} \varphi = \frac{2}{\hbar} \vec{s}_{\text{op}} \varphi$$

Damit folgt für den Landéschen  $g$ -Faktor  $g_s = 2$ .

2. Besserer Ansatz:

$$2m_0 c^2 \chi = c \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right) \vec{\sigma} \varphi - i\hbar \partial_t \chi + (eV + m_0 c^2) \chi$$

Auflösen:

$$\chi = \underbrace{\frac{1}{2m_0 c} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e \vec{A} \right) \vec{\sigma} \varphi}_{\text{bisher berücksichtigt}} - \frac{1}{2m_0 c^2} (i\hbar \partial_t - m_0 c^2 - eV) \chi$$

Dies ermöglicht eine iterative Berechnung von  $\chi$ . Nach einer Iteration erhält man:

$$\chi \approx \frac{1}{2m_0c} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} \varphi - \frac{1}{24m_0^2c^3} (\mathbf{i}\hbar\partial_t - m_0c^2 - eV) \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} \varphi$$

$$\begin{aligned} \mathbf{i}\hbar\partial_t\varphi &\approx \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right)^2 \varphi - \frac{e\hbar}{2m_0c} \vec{\sigma} \vec{B} \varphi - \\ &\quad - \frac{1}{4m_0c^2} \left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} (\mathbf{i}\hbar\partial_t - m_0c^2 - eV) \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} \right) \varphi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &:= \left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} (\mathbf{i}\hbar\partial_t - m_0c^2 - eV) \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} \right) \varphi = \\ &\quad \left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} \right)^2 \underbrace{(\mathbf{i}\hbar\partial_t - m_0c^2 - eV) \varphi}_{=E_{\text{kin}}\varphi = \frac{p^2}{2m}\varphi} + \mathbf{i}e\hbar \left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} \right) \vec{E} \vec{\sigma} \varphi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} \right)^2 &= \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right)^2 + \mathbf{i}\vec{\sigma} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \\ \left( \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{\sigma} \right) \vec{E} \vec{\sigma} &= \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \vec{E} + \mathbf{i}\vec{\sigma} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right) \times \vec{E} \end{aligned}$$

Setze:

$$\vec{p} := \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right)$$

Es folgt:

$$A = \left( \frac{p^4}{2m_0} + \dots + \mathbf{i}e\hbar\vec{p}\vec{E} - e\hbar\vec{\sigma} (\vec{p} \times \vec{E}) \right) \varphi$$

Gesamtgleichung:

$$\underbrace{\left( \mathbf{i}\hbar\partial_t - \frac{1}{2m_0} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A} \right)^2 + \frac{e\hbar}{2m_0c} \vec{\sigma} \vec{B} \right)}_{=0; \text{ Pauli-Gleichung}} = - \left( \frac{p^4}{8m_0^3c^2} + \frac{\mathbf{i}e\hbar}{4m_0^2c^2} \vec{p}\vec{E} + \frac{e\hbar}{4m_0^2c^2} \vec{\sigma} \vec{E} \times \vec{p} \right)$$

Was ist  $\vec{\sigma} \vec{E} \times \vec{p}$ ? Zentralpotential  $V(|\vec{r}|)$ :

$$\vec{E} \parallel \vec{r} \qquad \vec{E} = \frac{\vec{r}}{er} \frac{dV}{dr}$$

$$\vec{\sigma} \vec{E} \times \vec{p} = \left( \frac{1}{er} \frac{dV}{dr} \vec{\sigma} (\vec{r} \times \vec{p}) \right) = \frac{1}{er} \frac{dV}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{l}$$

Mit  $\vec{\sigma} = 2\frac{\vec{s}}{\hbar}$  folgt, dass dies der Spin-Bahn-Kopplungsterm ist.

$$H_{\text{Spin-Bahn}} = \frac{2}{4m_0^2c^2} \left( \vec{s} \cdot \vec{l} \right) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

Vergleiche mit der semi-klassischen Herleitung:

$$V_{ls} = \frac{\mu_B g_s}{2c^2 e m_0 r \hbar} (\vec{s} \cdot \vec{l}) \frac{dV}{dr} = \frac{g_s}{4m_0^2 c^2 r} (\vec{s} \cdot \vec{l}) \frac{dV}{dr}$$

Außerdem ist zu beachten:

$$1 \stackrel{!}{=} \langle \psi | \psi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \chi | \chi \rangle$$

Berücksichtigt man dies, so erhält man

$$\langle \psi | \psi \rangle \approx \left( 1 + \frac{p^2}{8m_0^2 c^2} \right) \langle \varphi | \varphi \rangle$$

und es gibt einen neuen Term:

$$\underbrace{\frac{\hbar^2}{8m_0^2 c^2} \vec{\nabla}^2}_{\text{Darwin-Term}} (eV)$$

Dieser Term ist nur für  $l = 0$  relevant.

$$\Delta E \approx -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (\text{Feinstrukturkonstante})$$

Zusätzlich:

$$\Delta E_{\text{rel}} = \left\langle -\frac{p^4}{8m_0^3 c^2} \right\rangle = \dots \approx E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left( \frac{2}{2l+1} - \frac{3}{4n} \right)$$

Die Dirac-Gleichung liefert:

- den Spin als Eigenschaft des relativistischen Elektrons.
- das gyromagnetische Verhältnis  $g_s = 2$  aus der Wechselwirkung mit einem externen Magnetfeld.
- die Spin-Bahn-Kopplung ohne „konstruiertes“ Magnetfeld mit ebenfalls  $g_s = 2$ .
- weitere relativistische Korrekturterme.

Für ein Coulomb-Potential lässt sich der Spin-Bahn-Term auch relativ zu  $E_n$  ausdrücken:

$$\Delta E_{ls} \approx -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{2nl(l+\frac{1}{2})(l+1)} \underbrace{[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]}_{=:K}$$

Speziell im Wasserstoffatom:  $j = l + \frac{1}{2}$ , also  $K = l$ , oder  $j = l - \frac{1}{2}$ , also  $K = -l - 1$ .

$$\Delta E_{\text{rel}} = \left\langle -\frac{p^4}{8m_0^3 c^2} \right\rangle \approx E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left( \frac{2}{2l+1} - \frac{3}{4n} \right)$$

$$\Delta E_{\text{Darwin}} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \delta(l)$$

Zusammenfassung der Terme:

$$\Delta E_{\text{ges}} = \Delta E_{ls} + \Delta E_{\text{rel}} + \Delta E_{\text{Darwin}} = E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

Feinstrukturaufspaltung:

TODO: Abb1

$g$  nennt man Landé-Faktor oder gyromagnetisches Verhältnis.

$g_s = 2$  folgt aus der Dirac-Gleichung.

$g_s = 2,002319304$  aus der Quantenelektrodynamik.

Der gemessene Wert ist sehr genau bekannt, genauer als von der Theorie, und stimmt mit der Quantenelektrodynamik überein.

Elektron im homogenen Magnetfeld bewegt sich senkrecht zum Feld auf einer Kreisbahn mit Umlauffrequenz:

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (\text{Zyklotronfrequenz})$$

Für  $g_s = 2$  ergibt sich die gleiche Frequenz für das Präzedieren des magnetischen Momentes  $\mu_s$  im Feld.

$$\omega_L = |\mu| |B| = \frac{g_s B e}{2m} \quad (\text{Larmorfrequenz})$$

Aus der relativen Drehung des magnetischen Momentes zur Kreisbahn lässt sich daher eine Abweichung von  $g_s = 2$  sehr genau bestimmen.

### 2.2.3 Lamb-Verschiebung

TODO: Abb2

In den bisher besprochenen Gleichungen wurde für die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen ein klassisches Bild des Potentials benutzt. Doch auch diese Wechselwirkung muss quantenmechanisch beschrieben werden. Dies wird in der Quantenelektrodynamik berechnet.

Die Wechselwirkung ist dabei vermittelt durch den Austausch virtueller Photonen.

In der quantenmechanischen Beschreibung unterliegen diese Photonen Nullpunktsfluktuationen (vergleiche zum Beispiel mit dem harmonischen Oszillator), was eine sehr geringe Ortsfluktuation des Elektrons bewirkt. Wegen

$$\left\langle \frac{1}{r + \delta r} \right\rangle \neq \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$$

für eine Fluktuation  $\delta r$  bewirkt dies kleine Korrekturen der potentiellen Energie. Diese Korrektur ist für kleine Abstände  $r$  besonders groß. Nur Zustände mit  $l = 0$  haben endliche Dichte am Kern, sodass für diese die Korrektur am größten ist. Die Zustände  $^2s_{\frac{1}{2}}$  und  $^2p_{\frac{1}{2}}$  sollten inklusive Feinstruktur und relativistischer Korrekturen perfekt entartet sein.

Die Lamb-Verschiebung hebt jedoch diese Entartung auf.

Die Beobachtung des Effektes 1947 war ein Grundstein für die Entwicklung der Quantenelektrodynamik.

Dies führte 1955 zum Nobelpreis für Lamb.

Die Lamb-Verschiebung bei Wasserstoff bewirkt eine Änderung bei:

$$^2s_{\frac{1}{2}} \approx 4,4 \mu\text{eV}$$

### 2.2.4 Hyperfeinstruktur

Auch die Atomkerne haben im Allgemeinen ein magnetisches Moment. Das Kernmoment ist geringer:

$$\mu_k = \frac{e\hbar}{2m_p} \approx 3,15 \cdot 10^{-8} \frac{\text{eV}}{\text{T}}$$

Es gilt  $\mu_k \ll \mu_B$ , denn für die Massen gilt  $m_p \gg m_e$ . Der Landé-Faktor des Protons ist

$$g_P \approx 5,585$$

und der des Neutrons:

$$g_N \approx -3,826$$

Die Kopplung der Drehimpulse der Elektronenhülle  $J$  und dem des Kerns  $I$  zu einem Gesamtdrehimpuls  $F$  folgt den gleichen Regeln, wie die Kopplung von  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  zu  $\vec{j}$ . Dementsprechend ist die Energiekorrektur:

$$\Delta E_{\text{HFS}} = \frac{A}{2} \cdot (F(F+1) - J(J+1) - I(I+1))$$

$$A = \frac{g_I \cdot \mu_k \cdot B_J}{\sqrt{J(J+1)}}$$

Dabei ist  $g_I$  der Landé-Faktor des gesamten Kerns und  $B_J$  das durch die Elektronen am Kernort erzeugte Magnetfeld.

Bei Wasserstoff im Grundzustand ist:

$$\Delta E_{\text{HFS}} \approx 5,87 \mu\text{eV}$$

## 2.3 Ein-Elektron-Atome in externen Feldern

### 2.3.1 Statisches Magnetfeld (Zeeman-Effekt)

Annahme: Das Magnetfeld ist nicht zu groß, sodass  $V_B \ll V_{LS}$  ist.

Das Magnetfeld wechselwirkt mit dem Spin gemäß

$$\Delta E = \mu_B g_S \vec{B} \cdot \frac{\vec{s}_{\text{op}}}{\hbar}$$

mit  $g_S \approx 2$  und dem Drehimpuls gemäß

$$\Delta E = \mu_B g_L \vec{B} \cdot \frac{\vec{l}_{\text{op}}}{\hbar}$$

mit  $g_L = 1$ . Wie ist es für einen Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}$ , der sich aus  $\vec{s}$  und  $\vec{l}$  zusammensetzt?

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_S \vec{s} + g_L \vec{l}) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (2\vec{s} + \vec{l}) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{s} + \vec{j})$$

Also ist  $\vec{\mu}_j$  *nicht* parallel zu  $\vec{j}$ .

TODO: Abb1

$\vec{\mu}_j$  präzediert um  $\vec{j}$  und muss als gemitteltes (bezüglich der  $\vec{l}\vec{s}$ -Kopplung) magnetisches Moment berücksichtigt werden. Mit dem Winkel  $\alpha$  zwischen  $\vec{\mu}_j$  und  $\vec{j}$  ergibt sich:

$$|\langle \vec{\mu}_j \rangle| = |\mu_j| \cos(\alpha) = \vec{\mu}_j \cdot \frac{\vec{j}}{|\vec{j}|}$$

$\langle \vec{\mu}_j \rangle$  präzediert selber um  $\vec{B}$ .

$$\begin{aligned} V_B &= -|\langle \vec{\mu}_j \rangle| \cdot \left( \frac{\vec{j}}{|\vec{j}|} \cdot \vec{B} \right) = - \left( \vec{\mu}_j \cdot \frac{\vec{j}}{|\vec{j}|} \right) \cdot \left( \frac{\vec{j}}{|\vec{j}|} \cdot \vec{B} \right) = \mu_B \frac{(\vec{s} + \vec{j}) \cdot \vec{j} \overbrace{(\vec{j} \cdot \vec{B})}^{=j_z B}}{|\vec{j}|^2} = \\ &= \frac{\mu_B B}{\hbar} j_z \frac{\vec{j}^2 + \vec{s} \cdot \vec{j}}{\vec{j}^2} = \frac{\mu_B B}{\hbar} j_z \frac{\vec{j}^2 + \frac{1}{2}(\vec{j}^2 + \vec{s}^2 - \vec{l}^2)}{\vec{j}^2} = \\ &= \mu_B B m_j \underbrace{\left( 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right)}_{=: g_j} \\ \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m} \end{aligned}$$

Die Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld wurde zuerst von Herrn Zeeman 1896 entdeckt.

Im halbklassischen Bohrschen Atommodell kann man diese als Frequenzänderungen der Umlaufbahn erklären.

$$\Delta\omega = \pm \frac{eB}{2m}$$

Dies entspricht dem quantenmechanischen Wert für  $g_j = 1$ , sodass der Fall als normaler Zeeman-Effekt bezeichnet wird. Andere Aufspaltungen heißen anormaler Zeeman-Effekt.

In der quantenmechanischen Beschreibung sind die Energiedifferenzen zwischen zwei Niveaus entscheidend, das heißt es geht  $g_j$  beider Niveaus in die Aufspaltung ein. Zwischen welchen Niveaus Übergänge möglich sind, wird durch die optischen Auswahlregeln beschrieben (siehe später). Diese sind:

$$\Delta l = \pm 1$$

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

$\Delta m = 0$  nicht in  $z$ -Richtung,  $\Delta m = \pm 1$  ist zirkular polarisiert in  $z$ -Richtung, zusammen in  $x, y$ -Richtung linear polarisiert.

Beispiel: normaler Zeeman-Effekt mit drei Linien

TODO: ABb2

### 2.3.2 Statisches elektrisches Feld (Stark-Effekt)

Ein Atom im elektrischen Feld wird polarisiert.

TODO: Abb3

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \alpha \vec{\mathcal{E}} \\ E &\sim \vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}} \sim \mathcal{E}^2 \end{aligned}$$



Wie kann dies quantenmechanisch beschrieben werden?

Benutze die Eigenzustände des Wasserstoffatoms als Basis für neue polarisierte Zustände als Superposition.

Störungstheorie:

$$H = H_0 + \underbrace{H'}_{\text{Störung}} = H_0 + ze\mathcal{E}$$

1. Ordnung der Störungstheorie ohne Entartung:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | ze\mathcal{E} | \psi_0 \rangle = e\mathcal{E} \langle \psi_0 | z | \psi_0 \rangle = \\ &= e\mathcal{E} \int z |\psi|^2 d^3r = 0\end{aligned}$$

$|\psi|^2$  ist symmetrisch bezüglich  $z$ , also  $z|\psi|^2$  antisymmetrisch und das Integral verschwindet.

Klassische Interpretation: Kein  $\Delta E$  ohne Polarisation.

2. Ordnung der Störungstheorie ohne Entartung:

Superpositionswellenfunktion aus  $s$ - und  $p$ -Orbital:

TODO: Abb4

$$\psi = a_s \psi_s + a_p \psi_p$$

$$\Delta E_i = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \frac{|\langle \psi_j | z | \psi_i \rangle|^2}{E_j^0 - E_i^0} \neq 0$$

Dies hängt quadratisch von  $\mathcal{E}$  ab, weswegen man dies den *quadratischen Stark-Effekt* nennt.

Mit Entartung: Wasserstoff

$$H\psi = E\psi$$

Störungstheorie:

$$H' = \begin{pmatrix} \langle \psi_s | H' | \psi_s \rangle & \langle \psi_s | H' | \psi_p \rangle \\ \langle \psi_p | H' | \psi_s \rangle & \langle \psi_p | H' | \psi_p \rangle \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} E_s^0 & \langle \psi_s | H' | \psi_p \rangle \\ \langle \psi_p | H' | \psi_s \rangle & E_p^0 \end{pmatrix}$$

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_s \\ \psi_p \end{pmatrix}$$

$$E_s^0 = E_p^0 = E^0$$

$$M_{sp} = \langle \psi_s | H' | \psi_p \rangle$$

$$\det \begin{pmatrix} E_s^0 - \lambda & \langle \psi_s | H' | \psi_p \rangle \\ \langle \psi_p | H' | \psi_s \rangle & E_p^0 - \lambda \end{pmatrix} = (E^0 - \lambda)^2 - |M_{sp}|^2 \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Delta E = E^0 - \lambda = \pm |M_{sp}| = e\mathcal{E} \langle \psi_s | z | \psi_p \rangle \neq 0$$

Hier hängt  $\Delta E$  linear von  $\mathcal{E}$  ab und heißt daher *linearer Stark-Effekt*.

Dieser tritt nur bei Entartung auf. Wasserstoff ist also eine Ausnahme.

- Der Stark-Effekt selber ist von untergeordneter Bedeutung.
- Wichtig jedoch ist:
  - Die Superposition von Zuständen kann optisch verbotene Übergänge ermöglichen.
  - Die Superposition von Zuständen ist wichtig für die Hybridisierung.

### 2.3.3 Oszillierende Felder (Wechselwirkung mit Licht/Photonen)

Es gibt drei mögliche Übergänge bei der Wechselwirkung mit Licht:

TODO: Abb1

Absorption und induzierte Emission sind proportional zur spektralen Energiedichte  $w_\nu = n(\nu) \cdot h\nu$ , also zur spektralen Photonendichte  $n(\nu)$ .

Im thermodynamischen Gleichgewicht muss Emission gleich Absorption sein, also gilt:

$$A_{ik}N_i + B_{ik}w_\nu N_i = B_{ki}w_\nu N_k$$

$$w_\nu = \frac{A_{ik}N_i}{B_{ki}N_k - B_{ik}N_i} = \frac{A_{ik}}{B_{ki}\frac{N_k}{N_i} - B_{ik}}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist nach der Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{N_k}{N_i} = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{\frac{h\nu}{k_B T}}$$

Damit folgt:

$$w(\nu) = \frac{A_{ik}}{B_{ki}e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - B_{ik}}$$

Das plancksche Strahlungsgesetz ist jedoch:

$$w(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

Damit folgt:

$$B_{ik} = B_{ki}$$

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ki}$$

Die Koeffizienten  $A_{ik}$ ,  $B_{ik}$  und  $B_{ki}$  nennt man *Einstein-Koeffizienten*.

### 2.3.4 Laser

Laser steht für:

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

TODO: Abb2

Bei der stimulierten Emission ist die Frequenz, die Phase die Ausbreitungsrichtung und die Polarisation des emittierten Photons gleich dem des stimulierenden Photons. Dies ermöglicht die Erzeugung von kohärentem Licht.

TODO: Abb 3- und 4-Niveau-Laser

Absorption und stimulierte Emission konkurrieren und deren Einstein-Koeffizienten sind gleich. Die Raten für Absorption und stimulierte Emission sind daher proportional zu den Besetzungszahlen der Zustände  $E_k$  beziehungsweise  $E_i$ , zwischen denen der Prozess stattfindet. Bei  $N_k > N_i$  überwiegt die Absorption, bei  $N_i > N_k$  die Emission.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist  $N_k > N_i$ , das heißt der energetisch günstigere Zustand ist höher besetzt, weshalb  $N_i > N_k$  *Besetzungsinversion* genannt wird. Dieses erreicht man durch Anregung (*Pumpen* genannt, kann optisch oder zum Beispiel durch Stöße erfolgen). Erfolgt die Anregung direkt zwischen den Niveaus  $i$  und  $k$ , so verkürzt sich die Verweildauer im angeregten Zustand mit zunehmendem Besetzungsverhältnis  $N_i : N_k$ . Also kommt man mit dem Pumpen nicht mehr nach, bevor  $N_i > N_k$  erreicht werden kann.

Lösung: 3- beziehungsweise 4-Niveau-Laser.

Man pumpt nicht zwischen  $i$  und  $k$ , sondern energetisch weiter auseinander liegende Zustände. 3 Niveau-Laser:

TODO: Abb1: 3/4-Niveau-Laser

Beispiel: Chrom-dotierter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Zusätzlich: Selektion der Ausbreitungsrichtung und Wellenlängen.

TODO: Abb2

- Das Laser-aktive Medium befindet sich in einem Resonator, der nur bestimmte Wellenlängen/Frequenzen zulässt (vergleiche Fabry-Perot). Für eine Ausbreitungsrichtung können unterschiedliche Vielfache der Wellenlänge in den optischen Weg passen (*longitudinale Moden*).
- Unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen führen zu weiteren Moden (Komponente senkrecht zur Resonatorachse, *transversale Moden*).  
Durch Filter im Strahlengang kann man unerwünschte Moden unterdrücken.

### 2.3.5 Optische Auswahlregeln

Die sogenannten *optischen Auswahlregeln* beziehen sich auf elektrische Dipolstrahlung. Zusätzlich gibt es magnetische Dipolstrahlung, Quadrupolstrahlung und weitere Multipolstrahlung. Letztere haben im Allgemeinen wesentlich kleinere Übergangswahrscheinlichkeiten.

Annahme: Die Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion ist wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Photons  $\lambda_{\text{photon}}$ .

Näherung eines homogenen elektrischen Feldes (analog bei magnetischen Feldern).

Elektrisches Feld: Die zeitabhängige Störungstheorie liefert die Übergangsrate:

$$\Gamma_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | V_{\text{Stör}} | \psi_i \rangle \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

Der Ausdruck  $\langle \psi_f | V_{\text{Stör}} | \psi_i \rangle$  heißt Übergangsmatrixelement. Es gilt:

$$\langle \psi_f | V_{\text{Stör}} | \psi_i \rangle = \int \psi_f(r, \vartheta, \varphi) e\mathcal{E}\gamma\psi_i(r, \vartheta, \varphi) d^3r$$

$$\gamma := \begin{cases} z & = r \cdot \cos(\vartheta) & (1. \text{ Fall}) \\ x & = r \cdot \sin(\vartheta) & (2. \text{ Fall}) \\ \frac{x \pm iz}{\sqrt{2}} & = \frac{r}{\sqrt{2}} \cdot (\sin(\vartheta) \cos(\varphi) \pm i \cos(\vartheta)) & (3. \text{ Fall}) \\ \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}} & = \frac{r}{\sqrt{2}} \cdot \sin(\vartheta) (\cos(\varphi) \pm i \sin(\varphi)) = \frac{r}{\sqrt{2}} \cdot \sin(\vartheta) e^{\pm i\varphi} & (4. \text{ Fall}) \end{cases}$$

Die  $\psi_i$  und  $\psi_f$  sind Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms.

$$\psi_i = \psi_{nlm} \qquad \psi_f = \psi_{n'l'm'}$$

Es ergeben sich die Auswahlregeln:

- Spinquantenzahl: Darf sich nicht ändern, da sie nicht eingeht beziehungsweise wenn er sich ändern würde, folgte mit den Spinoren:

$$\int \dots \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} dr = 0$$

- Magnetquantenzahl:

$$\langle \psi_f | e\mathcal{E}\gamma | \psi_i \rangle = \int \int \int_0^{2\pi} a(r, \vartheta) e^{i\Delta m \varphi} \cdot \gamma \cdot r^2 \sin(\vartheta) dr d\vartheta d\varphi$$

1. Fall: Integral verschwindet nicht für  $\Delta m = 0$ .
2. Fall: Integral verschwindet nicht für  $\Delta m = \pm 1$ .
3. Fall: Integral verschwindet zwar nicht, aber es ist immer nur eine Komponenten ungleich Null, also erhält man nur linear polarisiertes Licht.
4. Fall: Integral verschwindet nicht für  $\Delta m = \pm 1$ .

- Drehimpulsquantenzahl:

$$P_{lm} \text{ ist } \begin{cases} \text{ungerade} & \text{für } (l+m) \text{ ungerade} \\ \text{gerade} & \text{für } (l+m) \text{ gerade} \end{cases}$$

Das Argument von  $P_{lm}$  ist  $\cos \vartheta$ . Variablensubstitution

$$x = \cos \vartheta dx = -\sin \vartheta d\vartheta$$

$$d\vartheta = -\frac{1}{\sin \vartheta} dx = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} dx$$

liefert:

$$\int_0^\pi d\vartheta \rightsquigarrow -\int_1^{-1} \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} dx = \int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} dx$$

Da  $x$  nur quadratisch auftritt, ist der Integrand symmetrisch und man integriert über einen symmetrischen Bereich, kann also mit der Parität von  $P_{lm}$  argumentieren.

1. Fall: Integral verschwindet nicht für ungerades  $(\Delta l + \Delta m)$ .
  2. Fall: Integral verschwindet nicht für gerades  $(\Delta l + \Delta m)$ .
  3. Fall: Siehe oben.
  4. Fall: Integral verschwindet nicht für gerades  $(\Delta l + \Delta m)$ .
- Auswahlregeln für Hauptquantenzahl: Keine Auswahlregel, da die Integration über  $r$  von 0 nach  $\infty$  keine Symmetrieargumente zulässt.

Zusätzlich: Das Photon hat Drehimpuls von 1. Die Drehimpulserhaltung erfordert also  $\Delta l = \pm 1$ . Also sind die Auswahlregeln:

$$\begin{array}{ll} \Delta l = \pm 1 & \Delta m \in \{\pm 1, 0\} \\ \Delta m_s = 0 & \Delta n \in \mathbb{N} \end{array}$$

1. Fall: Emission in  $x,y$ -Ebene, linear polarisiert in  $z$ -Richtung,  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta m = 0$ .
2. Fall: Emission in  $x,y$ -Ebene, linear polarisiert in  $x,y$ -Ebene,  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta m = \pm 1$ .

3. Fall: keine Emission

4. Fall: Emission in  $z$ -Richtung, zirkular polarisiert,  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta m = \pm 1$ .

TODO: Abb1

Kommentare:

- Ähnliche Überlegungen können auch für magnetische Dipolstrahlung gemacht werden.
- Ähnliche Symmetrieüberlegungen führen zu Auswahlregeln bei anderen Experimenten, zum Beispiel Raman-Spektroskopie.
- Hier hat man keine Aussage über Intensitäten, doch die Berechnung der Übergangsrate

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | V_{\text{Stör}} | \psi_i \rangle \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

erlaubt auch eine qualitative Bestimmung der Intensitäten.

Wichtiger Begriff in diesem Zusammenhang ist die *Oszillatorstärke*, eine dimensionslose Größe, die Aufschluss über relative Intensitäten gibt.

$$f_{ka} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{ka} \sum_{\substack{\text{entartete Zustände} \\ \text{dieses Übergangs}}} \sum_{\gamma \in \{x,y,z\}} |\langle \psi_a | \gamma | \psi_k \rangle|^2$$

- Die Überlegungen hier sind für Ein-Elektronen-Atome. Analoge Auswahlregeln gelten für Mehr-Elektronen-Atome.

### 2.3.6 Linienbreiten

Drei Mechanismen führen zu Linienverbreiterung:

1. Die endliche Lebensdauer von Zuständen, auch natürliche Linienbreite genannt.
2. Die Doppler-Verbreiterung durch die Beobachtung eines Ensembles von sich bewegenden Atomen.
3. Die Druckverbreiterung durch Stöße zwischen Atomen.

Zusätzlich wird homogene und inhomogene Verbreiterung unterschieden. Erstere tritt auch für ein einzelnes Atom auf, nämlich die natürliche Linienbreite. Die inhomogene tritt nur durch Mittelung über ein Ensemble auf:

1. Endliche Lebensdauer:

Durch die Abstrahlung eines Photons wird der energetisch höher liegende Zustand entleert. Die Abstrahlung selber ist proportional zur Besetzung des Zustandes, sodass die Abstrahlung exponentiell abnimmt. Besetzung sei

$$n(t) = n(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

wobei  $\tau = \frac{1}{\Gamma}$  die Lebensdauer des Zustandes genannt wird. Kann ein Zustand durch unterschiedliche Übergänge entvölkert werden, so gilt:

$$\Gamma_i = \sum_{k \text{ Übergänge}} \Gamma_{ik}$$

Dieses Abstrahlverhalten ergibt für die Intensität im Frequenzspektrum einen Lorentz-Peak (Details siehe Übungen) mit der Halbwertsbreite  $\Gamma_i$ .

$$I(\omega) = I_0 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_i^2}$$

2. Doppler-Verbreiterung: Die Atome in einem Gas bewegen sich relativ zum Betrachter, beziehungsweise Detektor. Die Relativgeschwindigkeit  $\vec{v}$  führt zu einer Dopplerverschiebung um:

$$\Delta\omega = \vec{k} \cdot \vec{v}$$

Maxwell-Verteilung für eine Geschwindigkeitskomponente in nur eine Richtung ist:

$$n(\vec{v}_z) dv = \alpha \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \quad \alpha = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}$$

Dies führt zu einer Gauß-förmigen Verbreiterung. Die Linienbreite ist proportional zu  $\sqrt{T}$ .

3. Stoßverbreiterung: Die Atome können nur zwischen zwei Stoßprozessen ungestört bei einer Frequenz emittieren. Dies führt im Frequenzraum ebenfalls zu einer Verbreiterung. Zur Verhinderung dieses Phänomens kann man einfach den Druck reduzieren, bis diese Verbreiterung nicht mehr dominiert.

Kommentare:

1. Eine einfache Messung der Linienbreite erlaubt die Bestimmung der Lebensdauer eines Zustandes.
2. Die Dopplerverbreiterung kann man in 2-Photonen-Absorption eliminieren.  
TODO: ABb2

$$\vec{k}_L = -\vec{k}_R$$

Laser in zwei Teilstrahlen aufgeteilt und entgegengesetzt auf Gas einstrahlen. Mit der Dopplerverschiebung gilt:

$$\Delta E = \hbar\omega_L + \hbar\omega_R = 2\hbar\nu_0 + \hbar\vec{k}_L\vec{v} + \hbar\vec{k}_R\vec{v} = 2\hbar\nu_0$$

## 3 Mehrere Elektronen im Kernfeld

### 3.1 Fermionen, Bosonen und das Pauli-Prinzip

Man beschreibt mehrere identische quantenmechanische Teilchen in *einer* Wellenfunktion. Wechselwirken zwei Teilchen nicht miteinander (zum Beispiel zwei Elektronen in weit entfernten Wasserstoffatomen), so muss das Gesamtsystem in zwei unabhängige Systeme aufteilbar sein. Die quantenmechanische Interpretation von  $|\psi|^2$  als Aufenthaltswahrscheinlichkeit legt nahe, dass die Gesamtwellenfunktion als Produkt der Einzelwellenfunktionen zu wählen ist, das heißt:

$$\psi_{\text{ges}}(1,2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$$

Achtung falsch!

Denn:

$$|\psi_{\text{ges}}(1,2)|^2 = |\psi_1(1)|^2 \cdot |\psi_2(2)|^2$$

Unkorrelierte Wahrscheinlichkeiten werden multipliziert.

Quantenmechanische Teilchen sind *ununterscheidbar*, das heißt alle Observablen müssen beim Vertauschen zweier identischer Teilchen invariant bleiben, das heißt

$$\psi(1,2) = \pm \psi(2,1)$$

beziehungsweise:

$$\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \pm \psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, n)$$

Die Mehrteilchen-Wellenfunktion von Fermionen (Bosonen) ist antisymmetrisch (symmetrisch) gegenüber Vertauschung von zweier identischer Teilchen. Die Verteilungsfunktion  $n(E)$  der Besetzungswahrscheinlichkeiten von Zuständen ändern sich aufgrund der Ununterscheidbarkeit gegenüber der klassischen Boltzmann-Verteilung zur

- Fermi-Dirac-Verteilung:  $n(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} \leq 1$  und
- Bose-Einstein-Verteilung:  $n(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) - 1}$ .

Für  $E - \mu \gg k_B T$  gehen beide in die Boltzmann-Verteilung über. Dabei ist  $\mu$  das chemische Potential  $\mu := \frac{\partial E}{\partial N}$  beziehungsweise Fermi-Niveau.

TODO: Abb1

Betrachte zwei Fermionen, die den gleichen quantenmechanischen Einteilchen-Zustand besetzen. Bei Vertauschung der Teilchen kann sich dann die Wellenfunktion nicht ändern, also:

$$\psi(1,2) = \psi(2,1) \stackrel{\text{Fermionen}}{=} -\psi(2,1) = 0$$

Daher ist dies nicht möglich!

Diese Eigenschaft von Fermionen wird Pauli-Prinzip oder Pauli-Verbot genannt.

Zwei Fermionen dürfen also nie den gleichen quantenmechanischen Einteilchen-Zustand besetzen, oder besser:

Jeder quantenmechanische Zustand darf maximal mit einem Fermion besetzt sein.

Konsequenz: Pauli-Abstoßung

Betrachte ein sogenanntes Fermi-Gas, also mehrere wechselwirkungsfreie Fermionen eingesperrt in einem Potentialtopf.

TODO: Abb2

Aufgrund des Pauli-Prinzips müssen auch höhere Niveaus mit zunehmender *kinetischer* Energie besetzt werden. Die Gesamtenergie verringert sich, wenn die Fermionen mehr Platz haben. Dies entspricht effektiv einer Abstoßung durch kinetische Energie und Pauli-Prinzip.

$$\psi_{\text{ges}}(1,2) = \psi_1(1) \psi_2(2)$$

erfüllt die Forderung  $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$  offensichtlich nicht!

Konstruktion von Gesamtzustand aus den Einzelzuständen:

$$\psi_{\text{ges}}(1,2) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1)$$

Mehr-Teilchen-Zustand berechnet sich mit der sogenannten Slater-Determinante:

$$\psi_{\text{ges}}(1,2,\dots,n) = \det \begin{pmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & & \psi_2(n) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{pmatrix}$$

Die Elektronenwellenfunktionen sind durch Orts- und Spinanteil gegeben:

$$\psi = \varphi(r) \chi(m_s)$$

$$\chi\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \chi\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Obige Überlegungen zeigen, dass

$$\psi_{\text{ges}}(1,2) = -\psi_{\text{ges}}(2,1)$$

für die Wellenfunktion inklusive Orts- und Spinanteil.

Das Produkt aus einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Funktion ist antisymmetrisch, weshalb *entweder* der Ortsanteil *oder* der Spinanteil antisymmetrisch sein muss. Der jeweils andere Anteil muss symmetrisch sein.

$$\psi_{\text{ges}} = \varphi_{\text{ges}}(r_1, r_2) \cdot \chi_{\text{ges}}(m_{s_1}, m_{s_2}) = -\varphi_{\text{ges}}(r_2, r_1) \cdot \chi_{\text{ges}}(m_{s_2}, m_{s_1})$$



Entweder

$$\varphi(r_1, r_2) = -\varphi(r_2, r_1) \quad \chi(m_{s_1}, m_{s_2}) = \chi(m_{s_2}, m_{s_1})$$

oder:

$$\varphi(r_1, r_2) = \varphi(r_2, r_1) \quad \chi(m_{s_1}, m_{s_2}) = -\chi(m_{s_2}, m_{s_1})$$

Falls  $m_{s_1} = m_{s_2}$  gilt, also die Spins parallel sind, muss  $\chi_{\text{ges}}$  symmetrisch sein und folglich  $\varphi_{\text{ges}}$  antisymmetrisch.

Falls  $m_{s_1} = -m_{s_2}$  ist, gibt es eine symmetrische und eine antisymmetrisch Lösung für  $\chi_{\text{ges}}$ .

$$\chi_{\text{ges}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(m_{s_1}) \chi_2(m_{s_2}) \pm \chi_1(m_{s_2}) \chi_2(m_{s_1}))$$

Oder kürzer:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow \pm \downarrow\uparrow)$$

Folglich:

|                 | $\chi_{\text{ges}}$  | $S$ | $m_S$ | $\varphi_{\text{ges}}$   |           |
|-----------------|--|-----|-------|--|-----------|
| antisymmetrisch | $\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$ | 0   | 0     | $\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) + \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1))$ | Singulett |
| symmetrisch     | $\uparrow\uparrow$   | 1   | 1     | $\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1))$ | Triplet   |
|                 | $\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$ |     | 0     |  |           |
|                 | $\downarrow\downarrow$   |     | -1    |  |           |

TODO: Abb1

Wie ist die Gesamtaufenthaltswahrscheinlichkeit, das heißt die Elektronendichte  $\varrho(r)$  für Singulett und Triplet für orthonormierte Einteilchenzustände  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$ ?

$$\begin{aligned}
 \varrho(r) &= \frac{1}{2} \int |\varphi_1(r) \varphi_2(r_2) \pm \varphi_1(r_2) \varphi_2(r)|^2 d^3r_2 + \frac{1}{2} \int |\varphi_1(r_1) \varphi_2(r) \pm \varphi_1(r) \varphi_2(r_1)|^2 d^3r_1 = \\
 &= \int |\varphi_1(r) \varphi_2(r_2) \pm \varphi_1(r_2) \varphi_2(r)|^2 d^3r_2 = \\
 &= \int \varphi_1^*(r) \varphi_2^*(r_2) (\varphi_1(r) \varphi_2(r_2) \pm \varphi_1(r_2) \varphi_2(r)) \pm \\
 &\quad \pm \varphi_1^*(r_2) \varphi_2^*(r) (\varphi_1(r) \varphi_2(r_2) \pm \varphi_1(r_2) \varphi_2(r)) d^3r_2 = \\
 &= \int |\varphi_1(r)|^2 \underbrace{|\varphi_2(r_2)|^2}_{\int \dots = 1} + \underbrace{|\varphi_1(r_2)|^2}_{\int \dots = 1} |\varphi_2(r)|^2 \pm \\
 &\quad \pm \varphi_1^*(r) \underbrace{\varphi_2^*(r_2) \varphi_1(r_2)}_{\int \dots = 0} \varphi_2(r) \mp \varphi_2^*(r) \varphi_1(r) \underbrace{\varphi_1^*(r_2) \varphi_2(r_2)}_{\int \dots = 0} d^3r_2 = \\
 &= |\varphi_1(r)|^2 + |\varphi_2(r)|^2 = \text{Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der Einzelzustände}
 \end{aligned}$$

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, die beiden Teilchen am selben Ort zu finden, aber egal wo?

$$\int |\varphi_{\text{ges}}(r, r)|^2 d^3r = \int |\varphi_1(r) \varphi_2(r) \pm \varphi_1(r) \varphi_2(r)|^2 d^3r \begin{cases} = 0 & \text{für Triplet} \\ \neq 0 & \text{für Singulett} \end{cases}$$

Die Gesamtaufenthaltswahrscheinlichkeit unterscheidet sich für orthonormierte Einteilchenzustände nicht zwischen Singulett und Triplett, wohl aber die *Korrelationsfunktion*!

Für Wechselwirkende Teilchen wirkt sich dies dramatisch auf deren Wechselwirkungsenergie – hier die Coulombenergie – aus. Dieser Energiebeitrag wird Austauschwechselwirkung genannt.

Die Schrödingergleichung für ein Zwei-Elektronen-Problem ist:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + V_{\text{ext}}(\vec{r}_1) + V_{\text{ext}}(\vec{r}_2) + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{\text{WW der Elektronen}} \right) \psi = E\psi$$

Wäre der Wechselwirkungsterm zu vernachlässigen (zum Beispiel in entfernten Atomen), so könnte man mit einem Produktansatz die Systeme trennen.

Erwartungswert für den Wechselwirkungsterm:

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \psi \left| \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \psi \right\rangle &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \int \int (\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \pm \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1))^* \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \cdot \\ &\quad \cdot (\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \pm \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1)) d^3r_1 d^3r_2 = \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \int \int \underbrace{\frac{|\varphi_1(r_1)|^2}{|\varphi_2(r_2)|^2}}_{\text{Abstoßung der Ladungsdichten}} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \text{Re} \left( \underbrace{\int \int \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2}_{\text{=:Austauschterm oder Austauschenergie}} \right) \right) \end{aligned}$$

Der Austauschterm geht mit unterschiedlichem Vorzeichen ein für Singulett- beziehungsweise Triplett-Zustände.

## 3.2 Helium-Atom

- Die Schrödingergleichung ist bereits für das Zwei-Elektronen-Problem nicht analytisch lösbar!
- Approximativ kann man zunächst die Ein-Elektronen Schrödingergleichungen lösen, bei denen das jeweils andere Elektron in einem effektiven Potential berücksichtigt wird, das durch seine Ladungsdichte gegeben ist. Aus zwei solchen Einteilchen-Wellenfunktionen generiert man sich eine Gesamtwellenfunktion. Dies kann man iterativ machen, indem man mit den Einteilchen-Wellenfunktionen ein neues effektives Potential bestimmt und die Rechnung solange wiederholt, bis die neuen Einteilchen-Wellenfunktionen ein bestimmtes Konvergenzkriterium erfüllen. (Hartree-Verfahren)

In dieser Approximation fällt das effektive Potential stärker ab, als ein einfaches Coulomb-Potential, da es teilweise abgeschirmt wird. Zum Beispiel:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[ 1 + (Z-1) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right]$$

(Ein Potential der Form  $V(r) = \frac{a}{r} \exp(-br)$  nennt man Yukawa-Potential.)

In diesem Potential ist die zufällige Entartung bezüglich  $l$  aufgehoben und Zustände mit kleinem  $l$  haben die niedrigste Energie.

Zustände des Heliums:

- Grundzustand: Beide Elektronen sind im  $1s$ -Zustand, also hat man ein Spin-Singulett.

$$S = 0, L = 0, J = 0$$

Zustandsbezeichnung:  $^1S_0$

- $1s$  und  $2s$  je einfach besetzt.

- Singulett:  $S = 0, L = 0, J = 0$ : Zustand  $^1S_0$
- Triplett:  $S = 1, L = 0, J = 1$ : Zustand  $^3S_1$

- $1s$  und  $2p$  je einfach besetzt.

- Singulett:  $S = 0, L = 1, J = 1$ : Zustand  $^1P_1$
- Triplett:  $S = 1, L = 1, J = 0, 1, 2$ : Zustand  $^3P_{0,1,2}$

Dabei setzen sich die unterschiedlichen Zustände zu  $J$  und  $m_J$  aus einer Superposition von unterschiedlichen Zuständen bezüglich Spin und Drehimpuls zusammen:

Beispiel  $J = 1$  und  $m_J = 1$ :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|L = 1, m_L = 1, S = 1, m_S = 0\rangle - |L = 1, m_L = 0, S = 1, m_S = 1\rangle)$$

Der Zustand ist also eine Superposition von  $p_x, p_y$  und  $p_z$ -Orbitalen.

Für optische Übergänge gilt für das Leuchtelektron, das den Übergang macht:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 & \Delta m_l &\in \{0, \pm 1\} \\ \Delta j &\in \{0, \pm 1\} & \text{au\ss er } j = 0 \not\leftrightarrow j = 0 \\ \Delta s &= 0 \end{aligned}$$

Insbesondere gibt es keine Übergänge zwischen Singulett und Triplett-Zuständen und das Termschema zerfällt bezüglich optischen Übergängen in zwei Subsysteme: Singulett-System (Parahelium) und Triplett-System (Orthohelium).

Helium ist relativ weit oben im Periodensystem und daher die Spin-Bahn-Wechselwirkung gering und das Interkombinationsverbot sehr ausgeprägt.

### 3.3 Alkali-Atome

Bei allen weiteren Atomen des Periodensystems werden die Zustände gemäß dem Pauli-Prinzip sukzessive aufgefüllt. Je mehr Elektronen im System sind, desto stärker weicht das effektive Potential vom einfachen Coulomb-Potential ab. Die Energieunterschiede von Zuständen gleichen  $n$  aber unterschiedlichen  $l$  werden dementsprechend groß. Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit hängt stark von der Hauptquantenzahl und schwächer von der Drehimpulsquantenzahl ab, sodass man von einem Schalenaufbau der Elektronenhülle spricht.

| $n$      | Schale   |
|----------|----------|
| 1        | K        |
| 2        | L        |
| 3        | M        |
| 4        | N        |
| $\vdots$ | $\vdots$ |

Zustände zu gleichem  $l$  bezeichnet man als Unterschale. Wegen

$$\sum_{m_l=-l}^l |Y_{lm}|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$$

ist jede vollständig besetzte Unterschale kugelsymmetrisch.

Für Alkali-Atome ist (für die meisten Zustände) daher die Situation ähnlich dem Wasserstoffatom, da das äußerste Elektron das bis auf eine Ladung abgeschirmte Coulomb-Potential sieht.

Die Aufhebung der Entartung bezüglich  $l$  ist der Hauptunterschied zum Wasserstoffatom.

### 3.4 Drehimpulskopplung

Bei Atomen mit mehreren Elektronen koppeln unterschiedliche quantenmechanische Drehimpulse. Die Kopplung erfolgt immer nach den Regeln für quantenmechanische Drehimpulskopplung. Die Koeffizienten der resultierenden Zustände als Superposition der nicht gekoppelten Zustände werden durch die Clebsch-Gordan-Koeffizienten vorgegeben. Was sich jedoch je nach Atom ändert, ist die Aufspaltung zwischen den Zuständen. Dies ist durch die Kopplungsstärke der unterschiedlichen Drehimpulskopplungen vorgegeben:

Für Atome mit kleiner Kernladungszahl ist die Kopplung von  $L$  und  $S$  gering und die Kopplung der Spins untereinander relativ dazu groß. Bei Atomen mit großem  $Z$  koppeln zunächst  $l$  und  $s$  für die einzelnen Elektronen zu einem  $j$  und die Gesamtdrehimpulse  $j$  der Elektronen koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls  $J$  des Atoms.

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| $Z$ klein           | $Z$ groß            |
| $L$ - $S$ -Kopplung | $j$ - $j$ -Kopplung |

TODO: Abb2

#### Beispiel

4. Hauptgruppe, Kohlenstoff bis Blei:

Kohlenstoff:  $L$ - $S$ -Kopplung; Blei:  $j$ - $j$ -Kopplung.

4 Valenzelektronen, zwei Elektronen in der  $s$ -Unterschale, zwei in der  $p$ -Unterschale mit  $l = 1$  und  $s = \frac{1}{2}$ .

Kohlenstoff: Drehimpulse koppeln zu  $L = 0, 1, 2$ , Spins zu  $S = 0, 1$ .

Mögliche Kombinationen:

- $L = 0, S = 0$
- $L = 2, S = 0$

$$- L = 1, S = 1$$

Warum gibt es keine anderen Kombinationen?  $\Rightarrow$  Übung

$L = 1, S = 1$  ist der Grundzustand, da  $S = 1$  die Austauschwechselwirkung minimiert.

$L$ - $S$ -Kopplung ergibt für  $L = 1, S = 1$ :  $J = 0, 1, 2$

Davon ist  $J = 0$  der Grundzustand, da  $L$  antiparallel zu  $S$  aufgrund der Feinstruktur energetisch günstig ist.

Dann folgt  $J = 1$ , schließlich  $J = 2$ .

$$\Delta E_{LS} \sim (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

(vergleiche Kapitel ??2.3)

Der Energieabstand zwischen zwei Niveaus  $i$  und  $i - 1$  ist? Für  $L$  und  $S$  fest folgt:

$$\Delta E \sim i(i+1) - (i-1)i = 2i$$

Also gilt die Intervallregel: Der Abstand zwischen benachbarten  $J$  ist proportional zum größeren Wert von  $J$ .

TODO: Abb1

Die  $L$ - $S$ -Kopplung wird auch Russel-Saunders-Kopplung genannt.

Blei: Jeweils für ein Elektron koppeln  $l$  und  $s$  zu  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ .

Grundzustand:  $j_1 = \frac{1}{2}$  und  $j_2 = \frac{1}{2}$ , da  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  antiparallel energetisch günstig sind.

angeregte Zustände:  $j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{3}{2}$  beziehungsweise  $j_1 = \frac{3}{2}, j_2 = \frac{3}{2}$ .

Kopplung von  $j_1, j_2$  zu  $J$ .

TODO: ABB2

Zwischen diesen Extremfällen gibt es einen kontinuierlichen Übergang von  $L$ - $S$ -Kopplung zu  $j$ - $j$ -Kopplung.

### 3.5 Hund'sche Regeln und das Periodensystem

Das Periodensystem ergibt sich im Wesentlichen aus der sukzessiven Besetzung von Zuständen unter Einhaltung des Pauli-Verbot und unter Beachtung der bereits kennengelernten Energiebeiträge. Dabei ergibt sich folgende Hierarchie:

| große Beiträge          |   | kleine Beiträge  |
|-------------------------|---|--|
| Energie der Unterschale | Austauschwechselwirkung<br>Stellung der Spins | $l$ - $s$ -Kopplung<br>$L$ - $S$ -Kopplung<br>Bahndrehimpuls antiparallel zum Spin |

Daraus ergeben sich die folgenden Regeln:

| hohe Priorität           |                     | geringe Priorität                         |
|--------------------------|---------------------|---|
| Reihung der Unterschalen | Alle Spins parallel | Alle Bahndrehimpulse<br>antiparallel dazu |

$\Rightarrow$  Voll besetzte Unterschalen haben  $L = 0$  und  $S = 0$ .

Dies führt zu den sogenannten Hund'schen Regeln für den *Grundzustand* der Atome:

1. Regel: Voll besetzte Schalen und Unterschalen haben keinen Drehimpuls.
  2. Regel: Der Gesamtspin nimmt maximal mögliche Werte an.
  3. Regel: Unter Beachtung von 1. und 2. wird der Bahndrehimpuls maximal.
  4. Regel: Ist die Unterschale weniger als halb voll, so gilt  $J = |L - S|$  und sonst  $J = L + S$ .  
Halb volle Schalen haben  $L = 0$ .
- Reihenfolge der Unterschalen:

| Unterschale | Elektronenzahl | Unterschale | Elektronenzahl |
|-------------|----------------|-------------|----------------|
| 1s          | 2              | 5p          | 6              |
| 2s          | 2              | 6s          | 2              |
| 2p          | 6              | 4f          | 14             |
| 3s          | 2              | 5d          | 10             |
| 3p          | 6              | 6p          | 6              |
| 4s          | 2              | 7s          | 2              |
| 3d          | 10             | 5f          | 14             |
| 4p          | 6              | 6d          | 10             |
| 5s          | 2              |             |                |
| 4d          | 10             |             |                |

- Abweichungen: Beim Auffüllen der  $d$  und  $f$  Unterschale liegen die Niveaus der  $s$ -Schalen mit höheren Hauptquantenzahl energetisch so nahe, dass diese zum Teil nur mit einem Elektron besetzt werden.  
Beispiele: Cr, Cu, Ag, Au  
Grund: Besonders günstige Konfiguration durch halbe oder volle Besetzung der Unterschale.
- Atomradien: Die unterschiedlichen Schalen haben stark unterschiedliche radiale Ausdehnung. Gleichzeitig kontrahiert sich jede Schale mit zunehmendem  $Z$ . Dies führt zu Atomradien, die innerhalb des Periodensystems kaum um einen Faktor 2 bis 3 variieren.
- Die Ionisierungsenergien zeigen, dass voll besetzte Schalen energetisch besonders günstig sind.
- Aus der Regel, dass voll besetzte Unterschalen keinen Drehimpuls besitzen und den Regeln für Spin-Kopplung ergeben sich folgende Multipllett-Systeme je nach Anzahl der Valenzelektronen:

| Anzahl Valenzel. | Gesamtspin                     |                               |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1                | $S = \frac{1}{2}$              | Dublett                       |
| 2                | $S = 0, 1$                     | Singulett, Triplett           |
| 3                | $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ | Dublett, Quartett             |
| 4                | $S = 0, 1, 2$                  | Singulett, Triplett, Quintett |

## 4 Moleküle

Die Gesamtenergie enthält auch Wechselwirkungsterme zwischen den Kernen. Man müsste Wellenfunktionen mit Kern- und Elektronenanteil verwenden und die Gesamtschrödingergleichung des kombinierten Systems lösen.

Born-Oppenheimer-Näherung:

Da die Kerne schwerer sind als die Elektronen, geschieht die Kernbewegung auf einer langsameren Zeitskala, sodass man näherungsweise (!) Kern- und Elektronenbewegung trennen kann.

### 4.1 Das Wasserstoff-Molekül $H_2$

#### 4.1.1 Das Wasserstoff-Molekül-Ion $H_2^+$

Dies ist das einfachste Molekül: 1 Elektron und zwei Protonen.

⇒ Ein-Elektron Problem, trotzdem ist (bisher) keine analytische Lösung bekannt.

TODO: Abb1

Approximative Lösung?

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}_A\|} + \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}_B\|} - \frac{1}{\|\vec{r}_A - \vec{r}_B\|} \right)$$

Die Wechselwirkung zwischen den Kernen liefert nach der Born-Oppenheimer-Näherung nur ein Energie-Offset.

Für  $\vec{r} \approx \vec{r}_A$  (Elektron bei Kern A) ist  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}_B\|}$  nur eine kleine Störung. Also ist an den beiden Atomkernen die Lösung fast die des Wasserstoffatoms an dem jeweiligen Kern.

⇒ LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) Diese Methode findet allgemeinere Anwendung über  $H_2$ -Moleküle hinaus.

$$\psi = c_1\phi_A + c_2\phi_B$$

Dabei sind  $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$  und  $\phi_A$  und  $\phi_B$  Wasserstoffatom-Wellenfunktionen um Kern A beziehungsweise B.

Spiegelebene zwischen den Kernen:

TODO: Abb2

Also müssen alle Messgrößen invariant unter Symmetrioperationen des Gesamtsystems sein. Hier ist das die Spiegelung  $S$  und somit gilt für ein  $c \in \mathbb{C}$ :

$$S\psi = c\psi \qquad S^2\psi = \psi = c^2\psi$$

Also folgt  $c^2 = 1$ , also  $c \in \{\pm 1\}$ .

$\phi_A$  und  $\phi_B$  sind nicht orthogonal zueinander!

Normierung:

$$1 \stackrel{!}{=} \langle \psi | \psi \rangle = |c_1|^2 \underbrace{\langle \phi_A, \phi_A \rangle}_{=1} + |c_2|^2 \underbrace{\langle \phi_B, \phi_B \rangle}_{=1} + 2\text{Re}(c_1 c_2 \langle \phi_A | \phi_B \rangle)$$

$$1 = |c_1|^2 + |c_2|^2 + 2\text{Re}(c_1 c_2 S_{AB})$$

Dabei ist  $S_{AB} := \langle \phi_A | \phi_B \rangle$  das sogenannte Überlappintegral. Dieses ist für Wasserstoff 1s reell. Wegen  $c_2 = \pm c_1$  ist

$$\psi_{g/u} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{AB})}} (\phi_A \pm \phi_B)$$

orthonormiert.

### Beispiel

$\phi_A$  und  $\phi_B$  seien 1s Wasserstofforbitale.

TODO: Abb1

$\phi_g$  ist bindend und  $\phi_u$  ist antibindend.

TODO: Abb2

$R_{\min}$  ist der Gleichgewichtsabstand.

Erwartungswert für  $E$ :

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \frac{1}{2(1 \pm S_{AB})} \left[ \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_A \rangle \pm \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle + \langle \phi_B | \hat{H} | \phi_A \rangle \pm \langle \phi_B | \hat{H} | \phi_B \rangle \right] + \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} = \\ &= \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_A \rangle = \langle \phi_B | \hat{H} | \phi_B \rangle \\ H_{AB} &= \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle = \langle \phi_B | \hat{H} | \phi_A \rangle \\ S_{AB} &= \langle \phi_A | \phi_B \rangle \end{aligned}$$

Für  $R \rightarrow \infty$  ist  $H_{AB} \rightarrow 0$  und  $S_{AB} \rightarrow 0$ , also  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \rightarrow H_{AA}$ .

#### 4.1.2 Das Wasserstoff-Molekül $H_2$

Vom  $H_2^+$ -Ion haben wir nun die Wellenfunktion für *ein* Elektron.

Analog zum Helium-Atom kann man daraus symmetrische und antisymmetrische Kombinationen bilden.

LCAO + Konstruktion der Mehrteilchenwellenfunktion

$$\psi_{g/u} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{AB})}} (\phi_A \pm \phi_B)$$



$$\begin{aligned}\psi_{\text{gg}}^{2\text{-Teilchen}} &= \frac{1}{2(1+S_{AB})} \left( (\phi_A + \phi_B)_{(1)} \cdot (\phi_A + \phi_B)_{(2)} \right) = \\ &= \frac{1}{2(1+S_{AB})} (\phi_{A(1)}\phi_{A(2)} + \phi_{A(1)}\phi_{B(2)} + \phi_{B(1)}\phi_{A(2)} + \phi_{B(1)}\phi_{B(2)})\end{aligned}$$

Diese Funktion ist symmetrisch, also muss die Spin-wellenfunktion antisymmetrisch sein, wir haben also ein Singulett.

TODO: Abb3

$$\psi_{\text{gu}}^{2\text{-Teilchen}} = \frac{1}{2\sqrt{(1-S_{AB}^2)}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left( (\phi_A - \phi_B)_{(1)} \cdot (\phi_A + \phi_B)_{(2)} \pm (\phi_A - \phi_B)_{(2)} \cdot (\phi_A + \phi_B)_{(1)} \right) = \dots$$

Diese Wellenfunktionen sind symmetrisch *oder* antisymmetrisch, also Singulett oder Triplett.

TODO: Abb4

Heitler-London-Ansatz:

Die Symmetrie des Problems und in den Wellenfunktionen  $\psi_{\text{g/u}}$  kann man *direkt* nutzen, um die Symmetrie der *Zwei*-Elektronen-Wellenfunktion zu berücksichtigen:

$$\psi_{\text{HL}}^{2\text{-Teilchen}} = \frac{1}{2\sqrt{1 \pm S_{AB}^2}} (\phi_{A(1)}\phi_{B(2)} \pm \phi_{A(2)}\phi_{B(1)})$$

Im Vergleich zum vorangegangenen Ansatz fehlen die Terme  $\phi_{A(1)}\phi_{A(2)}$  und  $\phi_{B(1)}\phi_{B(2)}$ . Diese bedeuten anschaulich, dass sich beide Elektronen zeitweise am gleichen Kern aufhalten. Das ist unwahrscheinlich, da sich die Elektronen abstoßen. Der 1. Ansatz gewichtet die Terme zu stark und der 2. Ansatz (Heitler-London) vernachlässigt sie komplett.

Der 1. Ansatz (LCAO + Mehrteilchenwellenfunktion) funktioniert immer.

Der 2. Ansatz (Heitler-London) funktioniert nur bei homoatomaren Molekülen  $H_2, N_2, O_2$ .

Berechnung der Energie:

$$E_{\text{pot}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right)$$

TODO: Abb5

$$\begin{aligned}H &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + E_{\text{pot}} \\ H &= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}}}_{=:H_1} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}}}_{=:H_2} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{12}} \right)}_{=:H_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\end{aligned}$$

HL-Ansatz: Betrachte Terme mit  $\phi_{A(1)}\phi_{B(2)}H'\phi_{A(1)}\phi_{B(2)}$  ( $H' \in \{H_1, H_2, H_{12}\}$ ):

i)  $\int \int \phi_{A(1)}\phi_{B(2)}H_1\phi_{A(1)}\phi_{B(2)}d^3r_1d^3r_2 = E_H$  ist die Energie des Wasserstoffatoms. Ebenso für  $H_2$ .

ii)  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} \right)$ :

$$-\int |\phi_{A(1)}|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} d^3r_1 = A$$

$|\phi_{A(1)}|^2$  ist die Ladungsdichte des Wasserstofforbitals von Kern  $A$ , sodass das Integral die Wechselwirkung der Ladungsdichte an  $A$  mit dem positiven Kern  $B$  ist.

- iii)  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$  ergibt die Abstoßung der Ladungsdichten der beiden Wasserstoffwellenfunktionen.

$$\int \int |\phi_{A(1)}|^2 |\phi_{B(2)}|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1^3 dr_2^3 = E_{WW}$$

Die Terme mit  $\phi_{A(1)}\phi_{B(2)}H'\phi_{A(2)}\phi_{B(1)}$ :

i)  $H_1$  und  $H_2$ :  $\int \int \phi_{A(1)}\phi_{B(2)}H_1\phi_{A(2)}\phi_{B(1)}d^3r_1d^3r_2 = \pm E_H S_{AB}^2$

ii)  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} \right)$  ergibt  $\pm S_{AB} \cdot D$  mit:

$$D := - \int \phi_{A(1)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} \phi_{B(1)} d^3r_1$$

- iii)  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$  ergibt die Austauschwechselwirkung analog zu Helium.

$$\int \int \phi_{A(1)}\phi_{B(2)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_{A(2)}\phi_{B(1)} d^3r_1 d^3r_2 = \pm E_{AW}$$

Zusammen:

$$E = 2E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \underbrace{\frac{2A + E_{WW}}{1 \pm S_{AB}^2}}_{\text{klass. Elektrostatik}} \pm \underbrace{\frac{2DS_{AB} + E_{AW}}{1 \pm S_{AB}^2}}_{\text{Austausch}}$$

TODO: Abb1

- Bei der Besetzung des bindenden Zustandes und Nichtbesetzung des antibindenden Zustandes, kommt es zu einer KOVALENTEN Bindung.
- Diese Bindung beinhaltet unterschiedliche Beiträge: klassische Elektrostatik zwischen Ladungsdichten sowie Austauschwechselwirkung.
- Die Terme  $\phi_{A(1)}\phi_{A(2)}$  und  $\phi_{B(1)}\phi_{B(2)}$ , die im Heitler-London Ansatz fehlen und im Ansatz 1 überbewertet sind, können zur Verbesserung mit einem Gewichtungsparemeter berücksichtigt werden.

## 4.2 Chemische Bindung und Hybridisierung

### 4.2.1 Chemische Bindung

H<sub>2</sub>-Atom  $\Rightarrow$  Bildung je eines geraden und ungeraden Zustandes aus zwei *s*-Orbitalen.

$\Rightarrow$  Was geschieht für andere homoatomare/homonukleare Moleküle?

He<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

TODO: Abb2

$\pi$ -Bindung (bzw.  $\pi$ -Orbital) heißt die Kernverbindungsachse ist in der Knotenebene.

Sonst nennt man es  $\sigma$ -Orbital.

Auch Orbitale beider Atome zu unterschiedlichen Energien können kovalent binden, der Beitrag wird jedoch proportional zu  $\frac{1}{\Delta E}$  geringer. Begründung:

Betrachte das Ein-Elektron-Problem mit dem LCAO-Ansatz. Der Hamiltonoperator in der Matrixdarstellung wird  $H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$  mit den Atomorbitalen  $\psi_i$ . Betrachte willkürlich alle Diagonalterme, das heißt  $i = j$ , als ungestörtes System  $\hat{H}_0$  und alle Terme  $H_{ij}$  mit  $i \neq j$  als Störung.

Stationäre Störungstheorie liefert damit, dass die Koeffizienten des gestörten Zustandes  $k$  wie  $a_m = \frac{\langle \psi_m | H' | \psi_k \rangle}{\Delta E}$  mit  $\Delta E = E_m^{(0)} - E_k^{(0)}$  skalieren.

Beispiel mit zwei Orbitalen, exakte Diagonalisierung.

$$(H - E) \psi = 0$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$(H_{11} - E) a_1 + H_{12} a_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{H_{12}}{E - H_{11}}$$

$$H_{21} a_1 + (H_{22} - E) a_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{a_2}{a_1} = \frac{H_{21}}{E - H_{22}}$$

TODO: Abb1a

Die  $2s$ -Orbitale bilden ebenfalls gerade und ungerade Molekülorbitale.

Bei den  $2p$ -Orbitalen ist die ursprüngliche Rotationssymmetrie gebrochen  $\Rightarrow p_x, p_y, p_z$  sind jetzt geeignete Eigenzustände (Bindungsachse entlang  $z$ ). Für zweiatomare Moleküle Entartung bezüglich  $p_x$  und  $p_y$ .  $p_x, p_y, p_z$  bilden wieder gerade und ungerade Molekülorbitale. Wichtiger Unterschied: Die Bindungsorbitale aus den  $p_x, p_y$  Atomorbitalen bilden bei zweiatomaren Molekülen eine Bindung mit Knotenebene in der die Molekülachse liegt. ( $\Rightarrow \pi$ -Bindung)

Bindungen ohne Knotenebene in der die Bindungsachse liegt, nennt man  $\sigma$ -Bindung.

Achtung:  $p$ -Atomorbitale können auch  $\sigma$ -Bindungen bilden!

Beispiele zu Graph der Molekülorbitale:  $\text{He}_2$  ist nicht stabil, aber das angeregte Heliummolekül  $\text{He}_2^*$  ist stabil gebunden (bis die elektronische Anregung zerfällt).  $\Rightarrow$  Eximer

Beispiel: Paramagnetismus von molekularem Sauerstoff.

Beispiel:  $\text{N}_2$  hat hohe Bindungsenergie.

| Molekül      | Bindungsenthalpie |
|--------------|-------------------|
| $\text{H}_2$ | 4,51 eV           |
| $\text{B}_2$ | 3,08 eV           |
| $\text{C}_2$ | 6,29 eV           |
| $\text{N}_2$ | 9,9 eV            |
| $\text{O}_2$ | 5,16 eV           |

Valenzelektronen der Atome sind für die Bindung verantwortlich. Tiefere Schalen spielen keine Rolle, da

- i) der Überlapp der inneren Schalen zu benachbarten sehr gering ist und

- ii) jeweils alle aus den inneren Schalen resultierenden bindenden und antibindenden Orbitale besetzt sind.

Bei heteronuklearen/heteroatomaren Molekülen sind die beteiligten Atomorbitale nicht bei gleicher Energie. Daher ist die Lokalisierung der Molekülorbitale auf den beiden Atomen nicht mehr gleich (siehe oben).

Im LCAO-Ansatz ist der Anteil der Atomorbitale am Molekülorbital unterschiedlich:

TODO: Abb2

In diesem Beispiel ist das besetzte, bindenden Molekülorbital viel stärker auf *A* lokalisiert. Dies gibt eine Mischung aus kovalenter und ionischer Bindung.

Pauli-Abstoßung: Für sehr kleine Abstände wird die Energie sehr groß, was einer Abstoßung entspricht. Dies kommt zu einem großen Anteil aus der Orthogonalisierung der Zustände, was zum Anstieg der *kinetischen Energie* führt.

- Zusätzlich zu den hier beschriebenen kovalenten und ionischen Bindungen kann es aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu Anziehung kommen. Wichtig ist insbesondere die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die durch fluktuierende Dipole auftritt, auch wenn beide Bindungspartner *kein permanentes* Dipolmoment besitzen. Dies nennt sich *Van-der-Waals-Wechselwirkung* und ist stets attraktiv. (Beispiel: Xenon)

Zur Beschreibung wird das *Lennard-Jones-Potential* verwendet:

$$V = -c \left( \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 - \frac{1}{2} \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial r} = c \frac{r_0}{r^2} \left( 6 \left( \frac{r_0}{r} \right)^5 - 6 \left( \frac{r_0}{r} \right)^{11} \right) \stackrel{r=r_0}{=} 0$$

TODO: Abb1

#### 4.2.2 Hybridisierung

In einem Molekül ist die sphärische Symmetrie des Potentials gebrochen, das heißt *s*- und *p*-Orbitale sind nicht mehr notwendigerweise Eigenzustände.

Es können neue Linearkombinationen als Eigenzustände gebildet werden. Dies nennt man *Hybridisierung*.

- *sp*-Hybridisierung (Beispiel: CO<sub>2</sub>):

TODO: Abb2

BAB-Matrix:

$$\begin{pmatrix} 0 & \Gamma & 0 \\ \Gamma & 0 & \Gamma \\ 0 & \Gamma & 0 \end{pmatrix}$$

TODO: Abb3

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{p_z})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{p_z})$$

$$\psi_{p_x}, \psi_{p_y}$$

TODO: Abb4

Bindungswinkel ist 180°.

–  $sp^2$ -Hybridisierung:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \sqrt{2}\psi_{p_x} + 0) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{p_y} \right) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{p_y} \right) \\ \psi_{p_z}\end{aligned}$$

Beispiel: Benzol

TODO: Abb5

Die Bindungswinkel sind  $120^\circ$ .

–  $sp^3$ -Hybridisierung:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z})\end{aligned}$$

Die Bindungswinkel sind  $\approx 109,5^\circ$ .

Die räumliche Orientierung der Orbitale und die Positionen der umliegenden Kerne bedingen sich gegenseitig.

## 4.3 Rotation und Schwingungen

In einem Molekül können zusätzlich die Kerne gegeneinander um den Gleichgewichtsabstand schwingen und das Molekül kann rotieren.

Zunächst betrachten wir diese unabhängig voneinander:

### 4.3.1 Rotation

Ein Molekül kann um seine drei Hauptachsen rotieren. Das Trägheitsmoment  $\Theta$  wird dabei klassisch aus der Anordnung der Kernmassen ( $R_i$  ist die Entfernung zur Hauptachse) bestimmt:

$$\Theta = \sum_i m_i R_i^2$$

Die Rotation wird quantenmechanisch behandelt, in voller Analogie zu den bisher behandelten Drehimpulsen.

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1)$$

Die Auswahlregeln für optische Dipolübergänge sind die bereits bekannten:

$$\Delta J = \pm 1$$

Also gilt:

$$\Delta E_{\text{rot}} = E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) = \frac{\hbar^2}{2\Theta} ((J+1)(J+2) - (J+1)J) = \frac{\hbar^2}{2\Theta} (J+1)$$

Zahlenbeispiel: CO

$$\Delta E_{\text{rot}}(J) = \frac{\hbar^2}{\Theta} \approx 3,842 \text{ cm}^{-1} = 0,47 \text{ meV}$$

Nicht starrer Rotator:

TODO: Abb5

- Bei hohem Anregungszustand vergrößert sich der Bindungsabstand aufgrund der Zentrifugalkraft. Also wird  $\Theta$  größer und die Abstände  $\Delta E_{\text{rot}}$  werden kleiner.
- Bei linearen Molekülen ist  $\Theta$  für die Hauptachse entlang der Molekülachse (fast) Null, weswegen diese Rotation entfällt, zum Beispiel bei  $\text{CO}_2$ .

### 4.3.2 Schwingungen

Die Kerne können gegeneinander schwingen, für Moleküle mit mehr als zwei Atomen müssen zunächst die Eigenmoden bestimmt werden. Die Anzahl der unabhängigen Bewegungsmöglichkeiten bleibt gleich  $3N$ , wobei  $N$  die Anzahl der Atome ist.

Beispiel:

- 2 Atome je 3 Translationen  $\Rightarrow$  6 Bewegungen  
2-atomiges Molekül (ist linear): 3 Translationen, 2 Rotationen, 1 Vibration
- 3 Atome  $\Rightarrow$  9 Bewegungen  
3-atomiges Molekül (linear): 3 Translationen, 2 Rotationen, 4 Vibrationen  
TODO: Abb1

Für kleine Schwingungsamplituden entspricht das Potential in guter Näherung einem harmonischen Oszillator.

$$E_\nu = \hbar\omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$$

Zahlenbeispiel: CO

$$\hbar\omega = 2143,3 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 265,7 \text{ meV}$$

Potential für kovalente Bindung: Morse Potential

$$V = D_0 \left( \left( 1 - e^{-a(r-r_0)} \right)^2 - 1 \right)$$

Spezielle Entfernungen:

$$\begin{aligned} r = r_0 &\Rightarrow V = -D_0 \\ r \rightarrow \infty &\Rightarrow V \rightarrow 0 \\ r \rightarrow 0 &\Rightarrow V = D_0 \left( (1 - e^{ar_0})^2 - 1 \right) \gg D_0 \end{aligned}$$

TODO: Abb2

Für große Amplituden, also hohe Anregungszustände, wird das Potential anharmonisch und die Niveau-Abstände kleiner.

$$\begin{array}{ccccc} \Delta E_{\text{el}} & \gg & \Delta E_{\text{vib}} & \gg & \Delta E_{\text{rot}} \\ 0,1 - 10 \text{ eV} & & 1 - 300 \text{ meV} & < & 1 \text{ meV} \end{array}$$

### 4.3.3 Das Franck-Condon-Prinzip

Bei einem elektronischen Übergang ändert sich in der Regel der Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen, beziehungsweise verallgemeinert der Normalkoordinatenabstand.

TODO: Abb3

Ein elektronischer Übergang erfolgt schnell (in Relation zu Vibrationen) und wird vertikaler Übergang genannt (bezogen auf diesen Graphen). Dadurch kommt es bei einem elektronischen Übergang gleichzeitig zu Vibrationsanregungen.

Klassisch: Nach dem Übergang relaxiert das System in Richtung Minimum und schwingt um den Gleichgewichtsabstand.

Die quantenmechanische Sichtweise: Die Überlappintegrale zwischen den Vibrations-Wellenfunktionen in den unterschiedlichen elektronischen Zuständen bestimmen die Übergangswahrscheinlichkeiten. Diese nennt man *Franck-Condon-Faktoren*.

### 4.3.4 Kopplung von Vibrations- und Rotationsübergängen

Durch Vibrationsübergänge ändert sich das Trägheitsmoment, durch Rotationsübergänge der Gleichgewichtsabstand. Dies führt zu einer Kopplung von Vibrations- und Rotationsübergängen. Für kombinierte Übergänge gilt für die Rotationsquantenzahl die Auswahlregel  $\Delta J = -1, 0, +1$ .

# Anhang



## Danksagungen

Mein besonderer Dank geht an Professor Repp, der diese Vorlesung hielt und es mir gestattete, diese Vorlesungsmitschrift zu veröffentlichen.

Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die durch aufmerksames Lesen Fehler gefunden und mir diese mitgeteilt haben.

Andreas Völklein

# GNU Free Documentation License

Version 1.3, 3 November 2008

Copyright © 2000, 2001, 2002, 2007, 2008 Free Software Foundation, Inc.

`<https://fsf.org/>`

Everyone is permitted to copy and distribute verbatim copies of this license document, but changing it is not allowed

## 0. PREAMBLE

The purpose of this License is to make a manual, textbook, or other functional and useful document “free” in the sense of freedom: to assure everyone the effective freedom to copy and redistribute it, with or without modifying it, either commercially or noncommercially. Secondly, this License preserves for the author and publisher a way to get credit for their work, while not being considered responsible for modifications made by others.

This License is a kind of “copyleft”, which means that derivative works of the document must themselves be free in the same sense. It complements the GNU General Public License, which is a copyleft license designed for free software.

We have designed this License in order to use it for manuals for free software, because free software needs free documentation: a free program should come with manuals providing the same freedoms that the software does. But this License is not limited to software manuals; it can be used for any textual work, regardless of subject matter or whether it is published as a printed book. We recommend this License principally for works whose purpose is instruction or reference.

## 1. APPLICABILITY AND DEFINITIONS

This License applies to any manual or other work, in any medium, that contains a notice placed by the copyright holder saying it can be distributed under the terms of this License. Such a notice grants a world-wide, royalty-free license, unlimited in duration, to use that work under the conditions stated herein. The “**Document**”, below, refers to any such manual or work. Any member of the public is a licensee, and is addressed as “**you**”. You accept the license if you copy, modify or distribute the work in a way requiring permission under copyright law.

A “**Modified Version**” of the Document means any work containing the Document or a portion of it, either copied verbatim, or with modifications and/or translated into another language.

A “**Secondary Section**” is a named appendix or a front-matter section of the Document that deals exclusively with the relationship of the publishers or authors of the Document to the Document’s overall subject (or to related matters) and contains nothing that could fall directly within that overall subject. (Thus, if the Document is in part a textbook of mathematics, a Secondary Section may not explain any mathematics.) The relationship could be a matter of historical connection with the subject or with related matters, or of legal, commercial, philosophical, ethical or political position regarding them.

The “**Invariant Sections**” are certain Secondary Sections whose titles are designated, as being those of Invariant Sections, in the notice that says that the Document is released under this License. If a section does not fit the above definition of Secondary then it is not allowed to be designated as Invariant. The Document may contain zero Invariant Sections. If the Document does not identify any Invariant Sections then there are none.

The “**Cover Texts**” are certain short passages of text that are listed, as Front-Cover Texts or Back-Cover Texts, in the notice that says that the Document is released under this License. A Front-Cover Text may be at most 5 words, and a Back-Cover Text may be at most 25 words.

A “**Transparent**” copy of the Document means a machine-readable copy, represented in a format whose specification is available to the general public, that is suitable for revising the document straightforwardly with generic text editors or (for images composed of pixels) generic paint programs or (for drawings) some widely available drawing editor, and that is suitable for input to text formatters or for automatic translation to a variety of formats suitable for input to text formatters. A copy made in an otherwise Transparent file format whose markup, or absence of markup, has been arranged to thwart or discourage subsequent modification by readers is not Transparent. An image format is not Transparent if used for any substantial amount of text. A copy that is not “Transparent” is called “**Opaque**”.

Examples of suitable formats for Transparent copies include plain ASCII without markup, Texinfo input format, L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X input format, SGML or XML using a publicly available DTD, and standard-conforming simple HTML, PostScript or PDF designed for human modification. Examples of transparent image formats include PNG, XCF and JPG. Opaque formats include proprietary formats that can be read and edited only by proprietary word processors, SGML or XML for which the DTD and/or processing tools are not generally available, and the machine-generated HTML, PostScript or PDF produced by some word processors for output purposes only.

The “**Title Page**” means, for a printed book, the title page itself, plus such following pages as are needed to hold, legibly, the material this License requires to appear in the title page. For works in formats which do not have any title page as such, “Title Page” means the text near the most prominent appearance of the work’s title, preceding the beginning of the body of the text.

The “**publisher**” means any person or entity that distributes copies of the Document to the public.

A section “**Entitled XYZ**” means a named subunit of the Document whose title either is precisely XYZ or contains XYZ in parentheses following text that translates XYZ in another language. (Here XYZ stands for a specific section name mentioned below, such as “**Acknowledgements**”, “**Dedications**”, “**Endorsements**”, or “**History**”.) To “**Preserve the Title**” of such a section when you modify the Document means that it remains a section “Entitled XYZ” according to this definition.

The Document may include Warranty Disclaimers next to the notice which states that this License applies to the Document. These Warranty Disclaimers are considered to be included by reference in this License, but only as regards disclaiming warranties: any other implication that

these Warranty Disclaimers may have is void and has no effect on the meaning of this License.

## 2. VERBATIM COPYING

You may copy and distribute the Document in any medium, either commercially or noncommercially, provided that this License, the copyright notices, and the license notice saying this License applies to the Document are reproduced in all copies, and that you add no other conditions whatsoever to those of this License. You may not use technical measures to obstruct or control the reading or further copying of the copies you make or distribute. However, you may accept compensation in exchange for copies. If you distribute a large enough number of copies you must also follow the conditions in section 3.

You may also lend copies, under the same conditions stated above, and you may publicly display copies.

## 3. COPYING IN QUANTITY

If you publish printed copies (or copies in media that commonly have printed covers) of the Document, numbering more than 100, and the Document's license notice requires Cover Texts, you must enclose the copies in covers that carry, clearly and legibly, all these Cover Texts: Front-Cover Texts on the front cover, and Back-Cover Texts on the back cover. Both covers must also clearly and legibly identify you as the publisher of these copies. The front cover must present the full title with all words of the title equally prominent and visible. You may add other material on the covers in addition. Copying with changes limited to the covers, as long as they preserve the title of the Document and satisfy these conditions, can be treated as verbatim copying in other respects.

If the required texts for either cover are too voluminous to fit legibly, you should put the first ones listed (as many as fit reasonably) on the actual cover, and continue the rest onto adjacent pages.

If you publish or distribute Opaque copies of the Document numbering more than 100, you must either include a machine-readable Transparent copy along with each Opaque copy, or state in or with each Opaque copy a computer-network location from which the general network-using public has access to download using public-standard network protocols a complete Transparent copy of the Document, free of added material. If you use the latter option, you must take reasonably prudent steps, when you begin distribution of Opaque copies in quantity, to ensure that this Transparent copy will remain thus accessible at the stated location until at least one year after the last time you distribute an Opaque copy (directly or through your agents or retailers) of that edition to the public.

It is requested, but not required, that you contact the authors of the Document well before redistributing any large number of copies, to give them a chance to provide you with an updated version of the Document.

## 4. MODIFICATIONS

You may copy and distribute a Modified Version of the Document under the conditions of sections 2 and 3 above, provided that you release the Modified Version under precisely this License, with the Modified Version filling the role of the Document, thus licensing distribution

and modification of the Modified Version to whoever possesses a copy of it. In addition, you must do these things in the Modified Version:

- A. Use in the Title Page (and on the covers, if any) a title distinct from that of the Document, and from those of previous versions (which should, if there were any, be listed in the History section of the Document). You may use the same title as a previous version if the original publisher of that version gives permission.
- B. List on the Title Page, as authors, one or more persons or entities responsible for authorship of the modifications in the Modified Version, together with at least five of the principal authors of the Document (all of its principal authors, if it has fewer than five), unless they release you from this requirement.
- C. State on the Title page the name of the publisher of the Modified Version, as the publisher.
- D. Preserve all the copyright notices of the Document.
- E. Add an appropriate copyright notice for your modifications adjacent to the other copyright notices.
- F. Include, immediately after the copyright notices, a license notice giving the public permission to use the Modified Version under the terms of this License, in the form shown in the Addendum below.
- G. Preserve in that license notice the full lists of Invariant Sections and required Cover Texts given in the Document's license notice.
- H. Include an unaltered copy of this License.
- I. Preserve the section Entitled "History", Preserve its Title, and add to it an item stating at least the title, year, new authors, and publisher of the Modified Version as given on the Title Page. If there is no section Entitled "History" in the Document, create one stating the title, year, authors, and publisher of the Document as given on its Title Page, then add an item describing the Modified Version as stated in the previous sentence.
- J. Preserve the network location, if any, given in the Document for public access to a Transparent copy of the Document, and likewise the network locations given in the Document for previous versions it was based on. These may be placed in the "History" section. You may omit a network location for a work that was published at least four years before the Document itself, or if the original publisher of the version it refers to gives permission.
- K. For any section Entitled "Acknowledgements" or "Dedications", Preserve the Title of the section, and preserve in the section all the substance and tone of each of the contributor acknowledgements and/or dedications given therein.
- L. Preserve all the Invariant Sections of the Document, unaltered in their text and in their titles. Section numbers or the equivalent are not considered part of the section titles.
- M. Delete any section Entitled "Endorsements". Such a section may not be included in the Modified Version.
- N. Do not retitle any existing section to be Entitled "Endorsements" or to conflict in title with any Invariant Section.
- O. Preserve any Warranty Disclaimers.

If the Modified Version includes new front-matter sections or appendices that qualify as Secondary Sections and contain no material copied from the Document, you may at your option designate some or all of these sections as invariant. To do this, add their titles to the list of Invariant Sections in the Modified Version's license notice. These titles must be distinct from any other section titles.

You may add a section Entitled "Endorsements", provided it contains nothing but endorsements of your Modified Version by various parties—for example, statements of peer review or that the text has been approved by an organization as the authoritative definition of a standard.

You may add a passage of up to five words as a Front-Cover Text, and a passage of up to 25 words as a Back-Cover Text, to the end of the list of Cover Texts in the Modified Version. Only one passage of Front-Cover Text and one of Back-Cover Text may be added by (or through arrangements made by) any one entity. If the Document already includes a cover text for the same cover, previously added by you or by arrangement made by the same entity you are acting on behalf of, you may not add another; but you may replace the old one, on explicit permission from the previous publisher that added the old one.

The author(s) and publisher(s) of the Document do not by this License give permission to use their names for publicity for or to assert or imply endorsement of any Modified Version.

## 5. COMBINING DOCUMENTS

You may combine the Document with other documents released under this License, under the terms defined in section 4 above for modified versions, provided that you include in the combination all of the Invariant Sections of all of the original documents, unmodified, and list them all as Invariant Sections of your combined work in its license notice, and that you preserve all their Warranty Disclaimers.

The combined work need only contain one copy of this License, and multiple identical Invariant Sections may be replaced with a single copy. If there are multiple Invariant Sections with the same name but different contents, make the title of each such section unique by adding at the end of it, in parentheses, the name of the original author or publisher of that section if known, or else a unique number. Make the same adjustment to the section titles in the list of Invariant Sections in the license notice of the combined work.

In the combination, you must combine any sections Entitled "History" in the various original documents, forming one section Entitled "History"; likewise combine any sections Entitled "Acknowledgements", and any sections Entitled "Dedications". You must delete all sections Entitled "Endorsements".

## 6. COLLECTIONS OF DOCUMENTS

You may make a collection consisting of the Document and other documents released under this License, and replace the individual copies of this License in the various documents with a single copy that is included in the collection, provided that you follow the rules of this License for verbatim copying of each of the documents in all other respects.

You may extract a single document from such a collection, and distribute it individually under this License, provided you insert a copy of this License into the extracted document, and follow this License in all other respects regarding verbatim copying of that document.

## 7. AGGREGATION WITH INDEPENDENT WORKS

A compilation of the Document or its derivatives with other separate and independent documents or works, in or on a volume of a storage or distribution medium, is called an “aggregate” if the copyright resulting from the compilation is not used to limit the legal rights of the compilation’s users beyond what the individual works permit. When the Document is included in an aggregate, this License does not apply to the other works in the aggregate which are not themselves derivative works of the Document.

If the Cover Text requirement of section 3 is applicable to these copies of the Document, then if the Document is less than one half of the entire aggregate, the Document’s Cover Texts may be placed on covers that bracket the Document within the aggregate, or the electronic equivalent of covers if the Document is in electronic form. Otherwise they must appear on printed covers that bracket the whole aggregate.

## 8. TRANSLATION

Translation is considered a kind of modification, so you may distribute translations of the Document under the terms of section 4. Replacing Invariant Sections with translations requires special permission from their copyright holders, but you may include translations of some or all Invariant Sections in addition to the original versions of these Invariant Sections. You may include a translation of this License, and all the license notices in the Document, and any Warranty Disclaimers, provided that you also include the original English version of this License and the original versions of those notices and disclaimers. In case of a disagreement between the translation and the original version of this License or a notice or disclaimer, the original version will prevail.

If a section in the Document is Entitled “Acknowledgements”, “Dedications”, or “History”, the requirement (section 4) to Preserve its Title (section 1) will typically require changing the actual title.

## 9. TERMINATION

You may not copy, modify, sublicense, or distribute the Document except as expressly provided under this License. Any attempt otherwise to copy, modify, sublicense, or distribute it is void, and will automatically terminate your rights under this License.

However, if you cease all violation of this License, then your license from a particular copyright holder is reinstated (a) provisionally, unless and until the copyright holder explicitly and finally terminates your license, and (b) permanently, if the copyright holder fails to notify you of the violation by some reasonable means prior to 60 days after the cessation.

Moreover, your license from a particular copyright holder is reinstated permanently if the copyright holder notifies you of the violation by some reasonable means, this is the first time you have received notice of violation of this License (for any work) from that copyright holder, and you cure the violation prior to 30 days after your receipt of the notice.

Termination of your rights under this section does not terminate the licenses of parties who have received copies or rights from you under this License. If your rights have been terminated and not permanently reinstated, receipt of a copy of some or all of the same material does not give you any rights to use it.

## 10. FUTURE REVISIONS OF THIS LICENSE

The Free Software Foundation may publish new, revised versions of the GNU Free Documentation License from time to time. Such new versions will be similar in spirit to the present version, but may differ in detail to address new problems or concerns. See <https://www.gnu.org/copyleft/>.

Each version of the License is given a distinguishing version number. If the Document specifies that a particular numbered version of this License "or any later version" applies to it, you have the option of following the terms and conditions either of that specified version or of any later version that has been published (not as a draft) by the Free Software Foundation. If the Document does not specify a version number of this License, you may choose any version ever published (not as a draft) by the Free Software Foundation. If the Document specifies that a proxy can decide which future versions of this License can be used, that proxy's public statement of acceptance of a version permanently authorizes you to choose that version for the Document.

## 11. RELICENSING

"Massive Multiauthor Collaboration Site" (or "MMC Site") means any World Wide Web server that publishes copyrightable works and also provides prominent facilities for anybody to edit those works. A public wiki that anybody can edit is an example of such a server. A "Massive Multiauthor Collaboration" (or "MMC") contained in the site means any set of copyrightable works thus published on the MMC site.

"CC-BY-SA" means the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 license published by Creative Commons Corporation, a not-for-profit corporation with a principal place of business in San Francisco, California, as well as future copyleft versions of that license published by that same organization.

"Incorporate" means to publish or republish a Document, in whole or in part, as part of another Document.

An MMC is "eligible for relicensing" if it is licensed under this License, and if all works that were first published under this License somewhere other than this MMC, and subsequently incorporated in whole or in part into the MMC, (1) had no cover texts or invariant sections, and (2) were thus incorporated prior to November 1, 2008.

The operator of an MMC Site may republish an MMC contained in the site under CC-BY-SA on the same site at any time before August 1, 2009, provided the MMC is eligible for relicensing.

## ADDENDUM: How to use this License for your documents

To use this License in a document you have written, include a copy of the License in the document and put the following copyright and license notices just after the title page:

Copyright © YEAR YOUR NAME.

Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the GNU Free Documentation License, Version 1.3 or any later version published by the Free Software Foundation;

with no Invariant Sections, no Front-Cover Texts, and no Back-Cover Texts.



A copy of the license is included in the section entitled "GNU Free Documentation License".

If you have Invariant Sections, Front-Cover Texts and Back-Cover Texts, replace the "with ... Texts." line with this:

with the Invariant Sections being LIST THEIR TITLES, with the Front-Cover Texts being LIST, and with the Back-Cover Texts being LIST.

If you have Invariant Sections without Cover Texts, or some other combination of the three, merge those two alternatives to suit the situation.

If your document contains nontrivial examples of program code, we recommend releasing these examples in parallel under your choice of free software license, such as the GNU General Public License, to permit their use in free software.