

Wellenlänge:  $\lambda_{\text{Materie}} = \frac{\lambda_{\text{Vacuum}}}{n_{\text{Materie}}}$ ,      Frequenz:  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ,      Wellenzahl:  $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{n_{\text{Mat}} \lambda_{\text{Mat}}}$ .  
 Einheiten:    1 Ångström = 1 Å =  $1 \cdot 10^{-10}$  m = 0,1 nm,      1 kayser = 1 cm<sup>-1</sup>,      1 eV =  $1,602 \cdot 10^{-19}$  J.

Wasserstoffspektren:  $\bar{\nu} = R_{\infty} \left[ \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right]$ ,  $n' < n$ ,  $n', n \in \mathbb{N}$ ,  $R_{\infty} = 109677,5810 \text{ cm}^{-1}$ .

Nach der oberen Grenzfrequenz kontinuierliches Spektrum [**Seriengrenzkontinuum**].

Bohr'sche Postulate: - Klassische Bewegungsgleichungen für Elektronen gelten, es sind aber nur diskrete Bahnen erlaubt.

- Bewegung auf Bahnen strahlenlos; Übergang von einer zu einer anderen durch Emission oder Absorption eines Photons:  $E_{\gamma} = h\nu = E_n - E_{n'}$        $E_n = -\frac{R_{\infty}hc}{n^2}$ ,  $n' < n$ .

- Quantisierte Atomphysik geht für  $\lim_{r \rightarrow \infty}$  in die klassische über.      [Korrespondenzprinzip]

Daraus folgt [mit  $a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} \approx 0,5 \text{ Å}$  und  $R_{\infty} = \frac{e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 c h^3} \approx \frac{13,6 \text{ eV}}{hc}$ ]:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \nu_{n-[n-1]} = \frac{2R_{\infty}c}{n^3}, \quad r_n = a_0 n^2, \quad v_n = \frac{e^2}{\epsilon_0 h n}, \quad |\vec{l}| = n \hbar.$$

Mitbewegung des Kerns [ $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$  statt  $m_e$ ]:  $R = \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} R_{\infty}$ .      [= Isotopieverschiebung]

[Für Z-fach positiv geladene Kerne mit nur einem Elektron gilt alles bisherige mit  $Ze^2$  statt  $e^2$ .]

Sommerfeld: Ellipsenbahnen mit großer Halbachse charakterisiert durch  $n$  und kleiner durch  $k$  [ $k \leq n$ ,  $|\vec{k}| = k\hbar$ ] und relativistischer Massenänderung durch Beschleunigung in Kernnähe [Flächensatz], so dass:

$$E_{m,k} = -\frac{Rhc}{n^2} Z^2 \left[ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[ \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right] + \dots \right], \quad \text{mit } \alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 hc} \approx \frac{1}{137}.$$

Rydberg-Atome: äußerstes Elektron sehr hoch angeregt, Beschreibung analog H-Atom [ $r \propto a_0 n^2$ ,  $E_n \propto -\frac{R_{\infty}hc}{n^2}$ ].

Quantenmechanik:

Schrödinger:  $\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right] \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$ ;      Mittelwert:  $\bar{x} = \int x f(x) dx$ ;      Erwartungswert:  $\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau$ .

Sind  $A_i$  die Eigenwerte zu  $\Psi_i$  bezüglich  $\hat{A}$ , so gilt [normiert!]:  $\langle \hat{A} \rangle = \sum_i p_i A_i$ .

Eigenwerte sind identisch mit möglichen Messwerten.

$V = V(\vec{r}) \Rightarrow$  aus Schrödinger-Gleichung folgt:  $\Psi = R_{nl}(r) \underbrace{Y_l^m(\vartheta, \varphi)}_{\text{Kugelflächenfunktionen}} = R_{nl}(r) \underbrace{P_l^m(\cos(\vartheta))}_{\text{Legendre-Polynome}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$   
Laguerre-Polynome,  $l \in \mathbb{N}$ ,  $m \in \mathbb{Z}$ ,  $-l \leq m \leq l$ .

$$\hat{l}^2 \Psi = \hat{l}^2 R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) = l[l+1]\hbar^2 R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi), \quad \hat{l}_z \Psi = \hat{l}_z R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) = m\hbar R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

Konkret für das Coulombpotential [ $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ], mit  $k \in \{0, \dots, l-1, n, n+1, \dots\}$ :  $b_k = 0$ ,  $b_j = 2b_{j-1} \frac{\sqrt{-\frac{2m_e}{\hbar^2} E_n} [j-n]}{j[j+1]-l[l+1]}$ :

$$R_{nl}(r) = \sum_j b_j r^j e^{-\sqrt{-\frac{2m_e}{\hbar^2} E_n} r} \quad \text{[Laguerre-Polynome]} \quad n > j \geq l, n > l$$

Edelgas-Konfiguration: Alle Schalen bis zur, aber exklusive der nächsthöheren s-Schale voll besetzt.

[→ Gesamt-Bahndrehimpuls = 0, kugelsymmetrisch]

Alkali-Atome: besitzen schwach gebundenes [Leucht-/Valenz-] Elektron und abgeschlossene Schalen. Durch Abschirmung

sieht das Valenzelektron ein effektives Potential  $\begin{cases} -\frac{e^2}{r}, & r \rightarrow \infty \\ -\frac{Ze^2}{r}, & r \rightarrow 0 \end{cases}$ ; l-Entartung ist hierbei aufgehoben.

Quantendefekt  $\Delta_X(n, l)$ , effektive Hauptquantenzahl  $n_{\text{eff}} = n - \Delta_X(n, l)$ :  $E_{n,l} = -Ry_X hc \frac{1}{n_{\text{eff}}^2}$ .

[Natrium-Emissionslinien: Hauptserie [ $p \rightarrow s$ , „principal“], 1. Nebenserie [ $d \rightarrow p$ , „diffuse“], 2. Nebenserie [ $s \rightarrow p$ , „sharp“], Bergmann-Serie [ $f \rightarrow d$ , „fundamental“].

Magnetisches Bahnmoment des Elektrons:  $\vec{\mu}_l$ ; Spin des Elektrons:  $\vec{s}$ ; Magnetisches Moment des Spins:  $\vec{\mu}_s$ .  
 Drehmoment:  $\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ , potentielle Energie:  $U_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ , Drehimpuls:  $\vec{l} = m\vec{v} \times \vec{r}$ , magnetisches Dipolmoment eines  
 Kreisstroms:  $\vec{\mu} = I\vec{A}$   $\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e}\vec{l}$ .

Drehimpuls des Elektrons auf 1. bohrschen Bahn:  $|\vec{l}| = \hbar$ , mit  $\mu_B = \frac{e}{2m_e}\hbar = 9,274\,078 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$ .  
Bohrsches Magneton

Präzessionsfrequenz dieses Kreisels:  $\omega_L = \frac{|\vec{D}|}{|\vec{l}| \sin(\alpha)} = \frac{|\vec{\mu}_l| |\vec{B}| \sin(\alpha)}{|\vec{l}| \sin(\alpha)} = \frac{g_l \mu_B B}{\hbar}$   $\omega_L$  - Larmorfrequenz  
 $\gamma_l$  - gyromagnetisches Verhältnis

Drehimpuls des Elektrons:  $\vec{l}$ ,  $|\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ ,  $\vec{\mu}_l = -g_l \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar}}_{\gamma_l} \vec{l}$ ,  $g_l = 1$ ,  $l \in \{0, 1, \dots, n-1\}$ .

Quantelung entlang Quantisierungsachse:  $l_z = m_l \hbar$ , mit  $m_l \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$  - magnetische QZ.

Spin des Elektrons:  $\vec{s}$ ,  $|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$ ,  $\vec{\mu}_s = -g_s \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar}}_{\gamma_s} \vec{s}$ ,  $g_s = 2$ ,  $s = \frac{1}{2}$ .

Quantelung entlang Quantisierungsachse:  $s_z = m_s \hbar$ , mit  $m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}$ .

Feinstruktur: Gesamtdrehimpuls  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ,  $|\vec{j}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}$ ,  $j \in \{|l-s|, \dots, |l+s|\}$ .

Quantelung entlang Quantisierungsachse:  $j_z = m_j \hbar$ , mit  $m_j \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}$ .

Spin-Bahn-Kopplung: Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $a = \frac{Z e^2 \mu_0 \hbar^2}{4\pi m_e^2 r^3} \frac{1}{2}$  Thomas-Faktor

Wechselwirkungspotential:  $\Delta V_{n,l,s} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l = \gamma_s \vec{s} \cdot \vec{B}_l = \frac{a}{\hbar^2} \vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$   
 $j^2 = [\vec{l} + \vec{s}]^2 = \vec{l}^2 + 2\vec{l} \cdot \vec{s} + \vec{s}^2 \Leftrightarrow \vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} [j^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2]$

Kennzeichnung der Energierme:  $n^{2s+1} l_j$ , Multiplizität  $2s+1$  Großbuchstaben für Mehrelektronensysteme.

Relativistische Korrektur: relativistischer Störterm [nur für Wasserstoff, in 2. Näherung]

Relativistische Energie  $E = m_e c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_e^2 c^2}} - m_e c^2 + E_{\text{pot}} \approx \left[ \frac{p^2}{2m_e} + E_{\text{pot}} \right] - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} \Rightarrow \hat{H}$  mit Störungsrechnung:

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

Mit Störungsrechnung für Spin-Bahn-Wechselwirkung ergibt sich dann [Darwin-Term jetzt ohne Rechnung enthalten]:

$$E_{n,l,j} = E_n - \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left[ \frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right] E_n, \quad E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 [4\pi\epsilon_0]^2} \frac{1}{n^2}, \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Lamb-Verschiebung: Vakuumfluktationen der elektromagnetischen Felder [QED] führen zu Zitterbewegung des Elektrons; da das Potential nicht linear ist, verschieben sich alle Energieniveaus. Für kernnahe  $e^-$  Verschiebung am stärksten.

ESR - Elektronen-Spin-Resonanz

Normaler Zeeman-Effekt:

Es werden die optischen Übergänge zwischen Niveaus verschiedener Nebenquantenzahlen beobachtet.

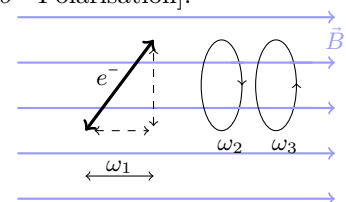
$\vec{S} = 0$ ,  $\vec{J} = \vec{L}$ , schwaches äußeres Magnetfeld  $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$  [ $B_0 \ll \frac{2m_e}{e} \omega_0$ ],  $\vec{\mu}_J$  präzediert um  $\vec{B}_0$ ,

→ Wechselwirkungsenergie:  $V_{mJ} = m_J g_J \mu_B B_0$ ,  $\Delta E = g_J \mu_B B_0$  für benachbarte Zustände.

Oszillation  $\parallel \vec{B}_0$  unbeeinflusst [ $\omega_1 = \omega_0 \Leftrightarrow \Delta m_J = 0$ ,  $\pi$ -Polarisation], die gegenläufig zirkularen Komponenten  $\perp \vec{B}_0$  werden entgegengesetzt [aber gleich stark] beeinflusst [ $\omega_{2,3} = \omega_0 \pm \delta\omega \Leftrightarrow \Delta m_J = \pm 1$ ,  $\sigma^\pm$ -Polarisation].

Ein Dipol strahlt nur senkrecht zur Schwingungsrichtung ab:

- transversale Beobachtung:  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  linear polarisiert.
- longitudinale Beobachtung:  $\omega_2, \omega_3$  zirkular polarisiert.



Quantenmechanisch, mit skalarem Potential  $\tilde{V}$ , Vektorpotential  $\vec{A} = \frac{B_z}{2} \begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix}$ ,  $\frac{\hbar}{i} [x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}] = \hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , gilt:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - e\tilde{V}(r) + B_z \frac{e}{2m_e} \hat{l}_z + B_z^2 \frac{e^2}{8m_e} [x^2 + y^2] \right] \Psi = E\Psi$$

Unter Vernachlässigung des  $B_z^2$ -Terms ergibt sich  $[\hat{H}_0 + B_z \frac{e}{2m_e} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}] \Psi = E\Psi$ , was mit  $\Psi(\vec{r}) = R(r) e^{im_l \varphi} P_l^{m_l}(\cos(\vartheta))$  die Energieeigenwerte  $E_{n,m_l} = E_n^0 + B_z \frac{e\hbar}{2m_e} m_l = B_z g_l \mu_B m_l$ ,  $-l \leq m_l \leq l$  ergibt.

Anomaler Zeeman-Effekt:

Wie beim normalen Zeeman-Effekt, jedoch  $\vec{S} \neq 0$  und somit  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,  $g_J = g_J(L, S, J)$  [Spin-Bahn-Kopplung].

Aufspaltung der Unterniveaus in  $2J + 1$  Terme, für einen Zustand sind diese Aufspaltungen wieder äquidistant.

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,  $\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} - g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$ ; Präzession von  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$ ,  $\vec{\mu}_J$  um  $\vec{J}$ . Die zu  $\vec{J}$  parallele Komponente von  $\mu_J$  [die senkrecht dazu sind unmessbar/unbestimmt] ist:  $\vec{\mu}_j = g_j \mu_B$ , mit  $g_j = 1 + \frac{j[j+1] + s[s+1] - l[l+1]}{2j[j+1]}$ .

Analog oben:

$$\left[ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - e\tilde{V}(r)}_{\hat{H}_0} + \underbrace{B_z \frac{e}{2m_e} [g_L \hat{l}_z \oplus g_S \hat{s}_z]}_{E_{\text{magnetisch}}} + \underbrace{B_z^2 \frac{e^2}{8m_e} [x^2 + y^2] + \frac{Ze^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} \hat{l} \cdot \hat{s}}_{E_{\text{Spin-Bahn}}} \right] \Psi = E\Psi$$

=  $j_z + 1 \otimes s_z$

Da diese Hamilton-Funktion nicht mehr mit  $\hat{l}_z$ ,  $\hat{s}_z$  kommutiert, wählt man neue Operatoren, die mit der Hamilton-Funktion der Spin-Bahn-Kopplung [für schwache Magnetfelder  $\rightarrow B_z^2$ -Term vernachlässigt; Spin-Bahn-WW überwiegt] kommutieren:

$$\hat{l}^2, \hat{s}^2, \hat{j}^2, \hat{j}_z, \text{ wobei } \hat{j} = \hat{l} \oplus \hat{s}.$$

Mit Hilfe der Clebsch-Gordon-Koeffizienten und  $E_{\text{magn.}}$  als Störung ergibt sich:  $\Delta E_{j,l,s,m_j} = B_z \mu_B m_j g_j$ .

Paschen-Back-Effekt:

Starkes äußeres Magnetfeld  $B_0$  lässt Kopplung von  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$  vernachlässigbar werden [ $\Rightarrow j$  keine vernünftige QZ mehr], beide präzedieren entkoppelt:  $\Delta E_{m_s, m_l} = [g_l m_l + g_s m_s] \mu_B B_0$ .

Für optische Übergänge:  $\Delta m_l = 0, \pm 1$ ,  $\Delta m_s = 0$ .

Spin: im entsprechenden Hilbert-Raum schreibt sich:

Wellenfunktion  $\varphi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ,  $\varphi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ , Spinoperatoren  $\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\hat{s}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ ,  $\hat{s}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ .

Damit ist die Schrödingergleichung für den Spin:  $g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \hat{s} \varphi = i \hbar \frac{d\varphi}{dt}$ ,

wobei  $\varphi(t) = a e^{-i \frac{E_{\uparrow}}{\hbar} t} \varphi_{\uparrow} + b e^{-i \frac{E_{\downarrow}}{\hbar} t} \varphi_{\downarrow}$ , mit  $E_{\uparrow/\downarrow} = \pm \frac{\hbar}{2} \omega_0$  und der Larmorfrequenz  $\omega_0 = g_s \frac{\mu_B}{\hbar} B_z$ .

Es gilt:  $\langle \hat{s}_x \rangle = \text{Re}(a^* b) \hbar \cos(\omega_0 t) - \text{Im}(a^* b) \hbar \sin(\omega_0 t)$ ,  $\langle \hat{s}_y \rangle = \text{Re}(a^* b) \hbar \sin(\omega_0 t) + \text{Im}(a^* b) \hbar \cos(\omega_0 t)$ ,  $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2} [|a|^2 - |b|^2]$ .

Spin-Resonanz-Grundlage:

Bei Anlegen eines Wechsel-Feldes  $\vec{B}^s = F \begin{pmatrix} \cos(\omega_0 t) \\ \sin(\omega_0 t) \\ 0 \end{pmatrix}$  [Larmorfrequenz  $\omega_0$ ] senkrecht zu einem konstanten  $\vec{B}^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix}$

ergibt sich mit  $\Omega = \frac{\mu_B}{\hbar} F$ :  $\varphi(t) = \sin(\Omega t) e^{-i \frac{E_{\uparrow}}{\hbar} t} \varphi_{\uparrow} + i \cos(\Omega t) e^{-i \frac{E_{\downarrow}}{\hbar} t} \varphi_{\downarrow}$ ,  $E_{\uparrow/\downarrow} = \pm \frac{\hbar}{2} \omega_0$ .

Dann sind:  $\langle \hat{s}_x \rangle = -\frac{\hbar}{2} \sin(2\Omega t) \sin(\omega_0 t)$ ,  $\langle \hat{s}_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin(2\Omega t) \cos(\omega_0 t)$ ,  $\langle \hat{s}_z \rangle = -\frac{\hbar}{2} \cos(2\Omega t)$ .

Bei  $2\Omega t = \frac{\pi}{2}$  Spin halb „umgeklappt“ [ $\frac{\pi}{2}$ -Puls], bei  $2\Omega t = \pi$  Spin ganz „umgeklappt“ [ $\pi$ -Puls][Erwartungswert!].

Statt eines zirkularen  $\vec{B}^s$  kann man auch ein lineares anlegen [„Rotating wave approximation“]; dieses zerlegt in 2 entgegengesetzt zirkulare ist nur in einer Rotationsrichtung wirksam, die andere mittelt sich raus.

In einem Ensemble von Spins durch die jeweilige Umgebung Störeinfluss auf die Präzessionsbewegung [ $\rightarrow$  Mittelwert aller Erwartungswerte gemäß  $\frac{d}{dt} \langle s_{x,y} \rangle_{\text{inkohärent}} = -\frac{1}{T_2} \langle s_{x,y} \rangle_{\text{inkohärent}}$  und  $\frac{d}{dt} \langle s_z \rangle_{\text{inkohärent}} = -\frac{1}{T_1} [s_z - \langle s_z \rangle_{\text{inkohärent}}]$  mit  $T_2$  - transversaler Relaxationszeit;  $T_1$  - longitudinaler Relaxationszeit].

Relativistische Energie des Elektrons:  $E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m_e^2 c^4} \xrightarrow{SG} i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \sqrt{-c^2 \hbar^2 \Delta + m_e^2 c^4} \Psi .$

$\Rightarrow$  1. Klein-Gordon-Gleichung: 
$$\left[ \square + \left[ \frac{m_e c}{\hbar} \right]^2 \right] \Psi = 0 \quad , \text{ mit } \square = -\Delta + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} .$$
  
 $\rightarrow \Psi = e^{i[\vec{k}\vec{r} - \omega t]} \quad , \text{ mit } \vec{k} = \hbar \vec{p}, E = \hbar \omega .$

2. Dirac-Gleichung: 
$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = [\alpha_1 c p_x + \alpha_2 c p_y + \alpha_3 c p_z + \beta \omega_0 c^2] \Psi$$
  
 , mit  $\alpha_j^2 = \mathbb{1}, \beta^2 = \mathbb{1}, \alpha_j \beta + \beta \alpha_j = 0, \alpha_j \alpha_k + \alpha_k \alpha_j = 0$  für  $j \neq k, j, k \in \{1, 2, 3\}$ .

$\Rightarrow \alpha_j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbb{1}_2 \end{pmatrix}, \Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}$  und  $\underbrace{\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\text{Pauli-Matrizen}}$  und  $\mathbb{1}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ .

Für die Lösung des Wasserstoffs ergeben sich  $\pm E$  mit jeweils 2 Freiheitsgraden  $\rightarrow$  Dirac-See [alle Zustände negativer Energie gefüllt, wobei das Pauli-Prinzip gilt; Ladung durch Protonen-See kompensiert]. Bei Anregung eines Elektrons negativer Energie [ $\Delta E \geq 2m_0 c^2$ ] entstehen ein Loch [Positron] und ein freies Elektron [Paarbildung].

Stark-Effekt: [Atome im externen elektrischen Feld]

linearer Stark-Effekt: Hat ein Atom ein permanentes elektrisches Dipolmoment [entartete Wellenfunktionen, die kombiniert eine Ladungsschwerpunktsverschiebung ergeben], so präzediert es um das angelegte Feld. Abhängig von der Orientierung gibt es verschiedene Energiewerte.  
 Quantenmechanisch entartete Störungsrechnung nötig.

quadratischer Stark-Effekt: Induziertes Dipolmoment  $\vec{p}$  durch äußeres Feld  $\vec{F}$  [Polarisierbarkeit  $\alpha$ ]:  $\vec{p} = \alpha \vec{F}$  ; die Wechselwirkungsenergie ist dann  $E_s = \frac{1}{2} \vec{p} \vec{F} = \frac{1}{2} \alpha \vec{F}^2$ .  
 $j + 1$  [ $j$  ganzzahlig] bzw.  $j + \frac{1}{2}$  [ $j$  halbzahlig] Aufspaltungskomponenten; stärker für größere  $n$ .

Quantenmechanisch:  $[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + \overbrace{e \vec{F} \vec{r}}^{V_s}] \Psi = E \Psi$  mit  $V_s$  als Störung. Mit dem Ansatz  $\Psi = \sum_{\nu=1}^{\infty} c_{\nu} \varphi_{\nu}(\vec{r})$  [Ausgangszustand  $\varphi_{\kappa}, H_s \approx \lambda H_s^{(1)} + \lambda^2 H_s^{(2)}, c_{\nu} \approx \delta_{\nu \kappa} + \lambda c_{\nu}^{(1)} + \lambda^2 c_{\nu}^{(2)}, E_{\kappa} \approx E_{0 \kappa} + \lambda E_{\kappa}^{(1)} + \lambda^2 E_{\kappa}^{(2)}$ ] ergeben sich die Wellenfunktion und die Energie zu  $[H_{s \mu, \kappa} = \int_{\mathbb{R}^3} \varphi_{\mu}^* H_s \varphi_{\kappa} d^3 x]$  :

$$\Psi(\vec{r}) = \varphi_{\kappa}(\vec{r}) + \sum_{\mu \neq \kappa} \frac{H_{s \mu, \kappa}}{E_{0 \kappa} - E_{0 \mu}} \varphi_{\mu}(\vec{r}) \quad , \quad E = E_{0 \kappa} + \sum_{\mu \neq \kappa} \frac{|H_{s \mu, \kappa}|^2}{E_{0 \kappa} - E_{0 \mu}} .$$

Analog dem quadratischen Stark-Effekt verhält sich jedes 2-Niveau-System in einem äußeren elektrischen Feld [z.B. ebene, kohärente, optische Welle an Atom  $[\vec{k}\vec{r} \approx \frac{2\pi}{\lambda} a_0 \ll \omega t]: \vec{F} = \vec{F}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t) \approx \vec{F}_0 \cos(\omega t) \Rightarrow$

$\Psi = e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} \cos(\Omega t) \varphi_1 - i e^{-i \frac{E_2}{\hbar} t} \sin(\Omega t) \varphi_2$  , mit  $\Omega = \frac{1}{2\hbar} \int \varphi_1^* \vec{F} \varphi_2 d^3 x$ ; in Richtung von  $\vec{k}$  oszilliert das Dipolmoment  $\vartheta_{\vec{k}} = \int \varphi_1^* \vec{F} \varphi_2 d^3 x \sin(2\Omega t) \sin(\omega t)$ .

Einstein-Koeffizienten für einen Zwei-Zustands-Übergang [Grundzustand  $E_k$ , angeregter Z.  $E_i$ ] im Gleichgewicht mit Wahrscheinlichkeiten pro Zeit  $W_{ab}$  [von  $a$  nach  $b$ ]:

$$\underbrace{B_{ki} w_{\nu}(\nu)}_{W_{ki}} = \underbrace{B_{ik} w_{\nu}(\nu)}_{W_{ik} \text{ induziert}} + \underbrace{A_{ik}}_{W_{ik} \text{ spontan}} .$$

Mit  $N_a$  Atomen im Zustand  $E_a$  und der Boltzmann-Verteilung [statistische Gewichte  $g_a$ ] folgt:  $w_{\nu}(\nu) = \frac{\frac{A_{ik}}{B_{ik}}}{\frac{g_k}{g_i} \frac{B_{ik}}{B_{ki}} e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$ .

Mit Planck [ $w_{\nu}(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$ ] folgt [da für alle  $T$  und  $\nu$ ]:  $B_{ik} = \frac{g_i}{g_k} B_{ki}$  ,  $A_{ik} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{ik}$  .

QM ergibt sich für  $\lambda \ll |\vec{r}|$  [Dipolnäherung, Schwingung mit  $\omega$ ]:  $A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{\epsilon_0 c^3 \hbar} \left| \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_k d^3 r \right|^2$  ,  $B_{ki} = \frac{2}{3} \frac{\pi^2 e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left| \int \Psi_k^* \vec{r} \Psi_i d^3 r \right|^2$ .

[Die Absorptions-/Emissionswahrscheinlichkeit pro Atom je Sekunde  $W_{ab} = B_{ab} w$  ist unabhängig von der Darstellung  $\rightarrow B_{ab}^{\nu} w_{\nu}(\nu) = B_{ab}^{\omega} w_{\omega}(\omega)$ .]

Auswahlregeln:  $[\vec{M}_{ik} = \langle \vec{p} \rangle, \vec{p} = e \vec{r}]$

$A_{ik}$  bzw.  $B_{ik}$  müssen ungleich 0 sein  $\Rightarrow$  für Wasserstoff, ohne Spin-Beachtung und mit  $\vec{E} = (0, 0, E_0)$  ergeben sich die

Übergangsdipolelemente:

$$\begin{aligned} (M_{ik})_z &= \frac{e}{2\pi} \int_0^\infty R_i R_l r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{m_k}^{l_k} \Theta_{m_i}^{l_i} \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i[m_k - m_i]\varphi} d\varphi \\ (M_{ik})_x + i(M_{ik})_y &= \frac{e}{2\pi} \int_0^\infty R_i R_l r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{m_k}^{l_k} \Theta_{m_i}^{l_i} \sin^2(\vartheta) d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i[m_k - m_i + 1]\varphi} d\varphi \\ (M_{ik})_x - i(M_{ik})_y &= \frac{e}{2\pi} \int_0^\infty R_i R_l r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{m_k}^{l_k} \Theta_{m_i}^{l_i} \sin^2(\vartheta) d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i[m_k - m_i - 1]\varphi} d\varphi \end{aligned}$$

, welche, da  $A_{ik} \propto |M_{ik}|^2$  und  $B_{ik} \propto |M_{ik}|^2$ , ebenfalls ungleich 0 sein müssen.

⇒ für  $\Delta m = m_i - m_k$  gilt: [vgl. Zeeman]

$\Delta m = 0$  - linear polarisiertes Licht [transversal zum äußeren Feld];

$\Delta m = \pm 1$  - zirkular polarisiertes Licht [longitudinal dem äußeren Feld], bzw. linear polarisiertes Licht [transversal dem äußeren Feld].

⇒ für  $\Delta l = l_i - l_k$  gilt: [Parität der Wasserstoffwellenfunktionen ist  $[-1]^l$ ]

$\Delta l = \pm 1$  - entspricht Drehimpulserhaltung; Drehimpuls eines Photons ist  $\hbar$ .

⇒ für  $\Delta s = s_i - s_k$  gilt:

$\Delta s = 0$  - streng nur für schwache Spin-Bahn-WW [leichte Atome].

Berücksichtigt man den Vektorcharakter von Spin und Drehimpuls, so ergibt sich für  $\Delta j = j_i - j_k$ :

$\Delta j = 0, \pm 1$  - aber nur für schwache Magnetfelder [sonst ist  $j$  unsinnvoll],  $\Delta j = 0$  gilt nur bei  $j_i \neq 0$ .

[Gleiches gilt für Mehrelektronensysteme und die entsprechenden Gesamtgrößen  $M, L, S, J$ ].

Für den elektrischen Quadrupol-Übergang:  $\Delta l = 0, \pm 2$  und  $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$  [, für  $j = 0$  nicht  $\Delta j = 0, 1$ , für  $j = \frac{1}{2}$  nicht  $\Delta j = 0$ ; für  $L, J$  im Wesentlichen analog, nur für  $L = 0, J = 0$  andere Ausschlussregeln].

Für 2-Photonen-Übergänge [sehr hohe Intensitäten des eingestrahnten Feldes nötig]:  $\Delta L = 0, \pm 2$  .

Magnetische Dipol-, sowie elektrische Quadrupol-Strahlung sind wesentlich unwahrscheinlicher [Übergänge noch höherer Ordnung noch unwahrscheinlicher]; ermöglichen jedoch andere Übergänge.

Lebensdauern:

Aus einem angeregten Zustand  $E_i$  zu zerfallen, mit der Wahrscheinlichkeit für alle möglichen spontanen Übergänge  $A_i = \sum_k A_{ik}$  und der für andere Prozesse [inelastische Stöße, ...]  $R_i$  ergibt sich der zeitliche Verlauf zu:  $N_i(t) = N_i(0) e^{-[A_i + R_i]t}$ .

Die mittlere Lebensdauer  $[N_i(\tau) = \frac{N_i(0)}{e}]$  dieses Zustandes ist dann  $\tau = \frac{1}{A_i + R_i}$  .

Spektrale Leistungsdichte  $P_\nu(\nu)$  : Leistung, die im Frequenzintervall  $\Delta\nu = 1 \text{ Hz}$  um  $\nu$  abgestrahlt wird.

Natürliche Linienbreite: aufgrund der Energieunschärfen der Zustände [Heisenberg  $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ ] sind die Emissionslinien verbreitert; analog einem gedämpften harmonischen Oszillator ergibt sich die spektrale Leistung zu [→ Lorentzverteilung, normiert]:

$$P_\omega(\omega) = P_0 \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{[\omega - \omega_0]^2 + [\frac{\gamma}{2}]^2} \quad , \text{ mit Halbwertsbreite } \delta\omega = \gamma = A_i \quad .$$

Lorentz-Verteilung Typisch  $\delta\nu$  einige MHz bis einige 10 MHz [ $\tau \sim 30 \text{ ns}$ ].

Da  $E_i$  und  $E_k$  eingehen:  $A_i = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k}$  .

Dopplerverbreiterung: Für Gase im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt sich mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ :

$$P_\omega(\omega) = P_\omega(\omega_0) e^{-\frac{1}{2} \left[ \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0 v_w} c \sqrt{2} \right]^2} \quad , \text{ mit Halbwertsbreite } \delta\omega_D = 2\sqrt{\ln(2)} \omega_0 \frac{v_w}{c} .$$

Gauß-Verteilung Typisch  $\delta\nu_D \sim 10^9 \text{ Hz}$ .

Stoßverbreiterung: durch geringen Abstand der Stoßpartner verschieben sich die Eigenzustandsenergien, bei inelastischen Stößen kann Anregungsenergie zusätzlich nicht-optisch abgegeben werden; es ergibt sich:  $A_i - A_i^0 \propto N_B \sqrt{\frac{T}{\mu}}$  [ $N_B$  - Stoßpartnerdichte,  $T$  - Temperatur,  $\mu$  - reduzierte Masse].

Typisch Verbreiterung  $\delta\nu_S \sim 0,1 \frac{\text{MHz}}{\text{Pa}}$ , Verschiebung  $\Delta\nu \sim 0,05 \frac{\text{MHz}}{\text{Pa}}$ .

$$\int_0^\infty r^n e^{-\frac{r}{a}} dr = a^{n+1} n!$$

Zweielektronensysteme:

$$[r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \mu = \frac{m_e m_{\text{Kern}}}{m_e + m_{\text{Kern}}}]$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} [\Delta_1 \Psi_1 + \Delta_2 \Psi_2] + \underbrace{\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right]}_{E_{\text{pot}}} = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$E_{\text{kin}}$   $E_{\text{pot}}$

Näherungsmodelle:

1. Elektronen-Wechselwirkung vernachlässigt  $\rightarrow$  beide  $e^-$  in  $1s$ -Zustand  $[\Rightarrow E_{\text{He,ionisat.}} = -108,8 \text{ eV}]$ .
2. Abgeschirmtes Kernfeld für das 2.  $e^-$  durch das 1.  $[Z_{\text{eff}} = Z - S, Z = 2, S = 1]: \Rightarrow E_{\text{He,ionisat.}} = -68 \text{ eV}$ .
3. Gemessen:  $\Rightarrow E_{\text{He,ionisat.}} = -78,93 \text{ eV} \Leftrightarrow S = 0,66$ .

Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der beiden Elektronen [Zustände  $a = (n_a, l_a, m_{l_a}), b = (n_b, l_b, m_{l_b})$ ] muss die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $[\sim |\Psi_{a,b}|^2]$  unabhängig gegen das Vertauschen der Zustände der Elektronen sein  $[|\Psi_{a,b}|^2 = |\Psi_{b,a}|^2]$ :  $\Psi^{\text{symmetrisch}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(a) \Psi_2(b) + \Psi_1(b) \Psi_2(a)]$  ,  $\Psi^{\text{antisymmetrisch}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(a) \Psi_2(b) - \Psi_1(b) \Psi_2(a)]$ .

Spinfunktion:  $\varphi_{\uparrow} \rightarrow m_s = \frac{1}{2}, \varphi_{\downarrow} \rightarrow m_s = -\frac{1}{2}$ ; gesamte Spinfunktion:

symmetrisch:		antisymmetrisch:
$\varphi_1 = \varphi_{\uparrow}(1) \varphi_{\uparrow}(2)$ ,	$M_S = 1$	$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{\uparrow}(1) \varphi_{\downarrow}(2) - \varphi_{\downarrow}(1) \varphi_{\uparrow}(2)]$ ,
$\varphi_2 = \varphi_{\downarrow}(1) \varphi_{\downarrow}(2)$ ,	$M_S = -1$	$M_S = 0$
$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{\uparrow}(1) \varphi_{\downarrow}(2) + \varphi_{\downarrow}(1) \varphi_{\uparrow}(2)]$ ,	$M_S = 0$	$S = 1$

$\Rightarrow$  Gesamtwellenfunktion:  $\Psi_{\text{Gesamt}} = \Psi_{a,b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_{\text{Spin}}(S, M_S)$  .

Es gibt Triplet- und Singulett-Zustände; wenn sich beide  $e^-$  im Grundzustand  $[n_1 = n_2 = 1, l_1 = l_2 = 0]$  befinden, gibt es nur einen Singulett-Zustand  $[1^1S_0 \leftrightarrow L = 0, M_L = 0, S = 0, M_S = 0]$ .

Für elektrische Dipolübergänge eines  $e^-$  gelten die gleichen Auswahlregeln wie beim Wasserstoff

$\Rightarrow \Delta L = \pm 1$  ,  $\Delta M_L = 0, \pm 1$  ,  $\Delta S = 0$  ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  [ $J = 0 \Rightarrow \Delta J \neq 0$ ] .

[Wegen  $\Delta S = 0$  sind keine einfachen Übergänge zwischen Triplet- und Singulett-Zuständen möglich!]

Pauli-Prinzip: Gesamtwellenfunktion muss antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen sein.

Aufbau der Elektronenhüllen größerer Atome: 1. Pauli-Prinzip erfüllt.

2. Gesamtenergie minimal.

Schalenmodell:	$n =$	1	2	3	...	
	Name:	K	L	M	...	

zu jedem  $n$  gibt es  $\sum_{l=0}^{n-1} [2l + 1] = n^2$   $e^-$ -Wellenfunktionen mit jeweils 2 verschiedenen Spinausrichtungen  $[m_s = \pm \frac{1}{2}]$   
 $\Rightarrow 2n^2$  Zustände.

Ungestört ist  $P(\vec{r}) = e \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l |\Psi_{n,l,m_l}|^2$  [Schale vollständig besetzt] kugelsymmetrisch.

Hundsche Regeln: [Vorrang gemäß Aufzählung, alle nachrangig dem Pauli-Prinzip und der Energieminimierung]

1. Volle Schalen und Unterschalen haben Gesamtdrehimpuls Null  $[L = 0]$  und Gesamtspin Null  $[S = 0]$ .
2. Der Gesamtspin  $S$  für Elektronen gleicher  $l$  nimmt den maximal möglichen Wert an.
3. Erlaubt das Pauli-Prinzip mehrere Konstellationen mit maximalem  $S$ , dann werden die Unterzustände mit der Magnetquantenzahl  $m_l$  so besetzt, dass  $L$  maximal wird.
4. Ist eine Unterschale höchstens zur Hälfte gefüllt, dann ist der Zustand mit minimalem  $J$  [ $J = |L - S|$ ] am stärksten gebunden. Bei mehr als halbvollen Unterschalen ist  $J$  maximal [ $J = L + S$ ].

Daher ist für Alkali-Atome das „Volumen“ viel größer und die Ionisierungsenergie viel kleiner als für die nächsten Edelgasatome. Es kann energetisch günstiger sein, eine Unterschale größeren  $n$ 's zu befüllen, bevor die vorige vollständig gefüllt ist.

Zur Berechnung größerer Atome Näherungsmethoden [Störungsrechnung  $[\hat{H}_{\text{St}}]$ , Modell unabhängiger Elektronen  $[\rightarrow V_{\text{eff}}, Y_{lm}; \text{„Hartree-Fock-Verfahren“}]$ .

Elektronendrehimpulskopplung in Mehrelektronenatomen:

Feinstruktur-Energieaufspaltung für  $j = l \pm \frac{1}{2}$ , wobei  $j > 0$ . 2 Fälle [welcher energetisch überwiegt...]:

1. *LS*-Kopplung: Es koppeln die Drehimpulse zu  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  und die Spins zu  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ , welche dann zu  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  koppeln [ $|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J[J+1]}$ ,  $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L[L+1]}$ ,  $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S[S+1]}$ ]; Energieschwerpunkt bei  $\frac{1}{k} \sum_J [2J+1] E_J$  [ $k$  - Anzahl Feinstrukturkomponenten].
2. *jj*-Kopplung: Es koppeln  $\vec{l}_i$  und  $\vec{s}_i$  für jedes Elektron zu  $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$  und diese zu  $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$ ;  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  gibt es nicht mehr.

Angeregte Zustände:

- ~ Einfachanregung: geringste Anregung für äußerstes Elektron [typ. 1 eV - 10 eV]. Zerfall in Grundzustand [über Zwischenzustände] mit Lebensdauern von ns bis ks [oder Photoionisation].
- ~ Mehrfachanregung: Anregung mehrerer Elektronen, die über Photonenemission in Grundzustand gehen oder durch Coulombwechselwirkung andere Elektronen anregen [ $\Delta E$  für gebundene diskret  $\Rightarrow$  „Autoionisation“].
- ~ Innerschalenanregung: Anregung eines Elektrons der inneren Schalen, Rekombination von außen  $\rightarrow$  Fluoreszenz [für  $Z > 60$ , einfache Abregung] oder Auger-Effekt [ $Z < 30$ , Energieübertrag vom abgeregten auf Elektronen höherer Schalen].

Hyperfeinstruktur:

Wechselwirkung des Kernspins  $I$  mit dem der Elektronen, wobei:  $|\vec{I}| = \sqrt{I[I+1]}\hbar$ ,  $I_z = m_I \hbar$  mit  $-I \leq m_I \leq I$ , magnetischem Moment  $\vec{\mu}_I = \gamma_K \vec{I}$ , gyromagnetischem Verhältnis  $\gamma_K$ , Kernmagneton  $\mu_K = \frac{e}{2m_K} \hbar = \frac{m_e}{m_K} \mu_B$ , Kern- $g$ -Faktor  $g_I = \gamma_K \frac{\hbar}{\mu_K}$  [ $\Rightarrow |\vec{\mu}_I| = g_I \mu_K \sqrt{I[I+1]}$ , wobei  $g_I > 0$  und  $g_I < 0$  möglich!].

Kerne, die im Grundzustand keinen Spin besitzen:  ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ ,  ${}^{88}_{38}\text{Sr}$ ,  ${}^{114}_{48}\text{Cd}$ ,  ${}^{180}_{72}\text{Hg}$ ,  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ ,  ${}^{238}_{92}\text{U}$ .

$g_I$  ist [noch] nicht quantenmechanisch berechenbar.

$$[\vec{\mu}_I]_z = g_I \mu_K m_I \quad [\Rightarrow [\vec{\mu}_I]_{z,\max.} = g_I \mu_K I].$$

Gesamtdrehimpuls des Atoms  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$  .  $\Delta E_{\text{HFS}} = \frac{A}{2} [F[F+1] - J[J+1] + I[I+1]]$  ,  $A = \frac{g_I \mu_K B_j}{\sqrt{J[J+1]}}$ .

[Da  $\Delta E_{\text{HFS}}$  sehr kleine gegen alle anderen WW-Energien ist, ändern sich Radius und Drehimpuls sozusagen nicht  $\Rightarrow \Delta E_{\text{HFS}} \propto \Delta V_{\text{HFS}}$ .]

In äußeren  $\vec{B}$ -Feldern bleibt die Kopplung nur für  $\vec{\mu}_F \vec{B} < \Delta E_{\text{HFS}}$  erhalten [dann Aufspaltung in  $2F+1$  Komponenten], bei stärkeren Magnetfeldern ist  $F$  keine sinnvolle QZ mehr, Energien durch Zeeman-/Paschen-Back-Effekt bestimmt.

Kernspin-Messung analog  $e^-$ -Spin-Messung [resonantes magnetisches Wechselfeld]; gegen Störung durch  $e^-$ -Hülle Atome mit magnetischem Moment der Hülle gleich Null [ ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{32}_{16}\text{S}$ ,  ${}^{63}_{29}\text{Cu}$ ,  ${}^{202}_{80}\text{Hg}$ ] verwenden. [ $\Rightarrow$  MRT, Atomuhr,...]

Moleküle:

Nur für sehr einfache in guter Näherung analytisch lösbar [z.B.: 2 Protonen + 1 Elektron, Protonen starr  $\rightarrow$  effektives Potential des Elektrons aus Separation [Produktansatz in günstigen Koordinaten  $\rightarrow$  elliptisch] und Normierungsbedingung],

$$|\vec{l}_z| = \lambda \hbar \quad \text{mit} \quad \begin{array}{ccccccc} \lambda: & 0 & 1 & 2 & 3 & \dots & \\ & \sigma & \pi & \delta & \varphi & \dots & \end{array}, \quad |\vec{s}_z| = m_s \hbar.$$

Allgemeiner: LCAO-Näherung [Linear Combination of Atomic Orbitals] nähert Molekülorbital mit Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen; Koeffizienten durch Energieminimierung bestimmbar [Beachte: Ununterscheidbarkeit von Fermionen, Normierungsbedingung, Energieminimierung].

Durch gewichtete Linearkombinationen [orts- und [dreh-]impulsabhängig!] angepassteres Modell möglich.

Selbst für das starre  $H_2$ -Molekül keine analytische Lösung möglich  $\rightarrow$  z.B. Molekülorbitalnäherung [jedes Elektron einzeln betrachten und dann Wellenfunktion im Grundzustand symmetrisch zusammensetzen, dann Hamilton lösen] oder Valenzbindungsmethode [„Heitler-London“, gleich beide Elektronen in Wellenfunktion gleichzeitig betrachten und anti-/symmetrisch zu Gesamtwellenfunktion, dann Hamilton lösen].

Bei angeregten Molekülen Kombination der angeregten Zustände der einzelnen Atome.

Geschwindigkeit der Elektronen viel größer als die der Kerne  $\rightarrow$  auch wenn die Kerne sich bewegen stellt die Elektronenkonfiguration sich „instantan“ darauf ein. [Born-Oppenheimer-Näherung]

Chemische Bindungen:

- Kovalente Bindungen: Austausch der Elektronen zwischen Bindungspartnern; Abstand der Bindungspartner jeweils kleiner als die Summe der „Radien“ der gebundenen Atome.
- Ionische Bindungen: entgegengesetzt geladene elektrische Monopole ziehen sich an [ $E \propto \frac{1}{R}$ ].
- Van der Waals-Bindungen: Bindungspartner ohne permanente elektrische Mono- und Dipolmomente wechselwirken durch die momentan vorhandenen Dipolmomente aufgrund der Elektronenbewegung [ $E \propto \frac{1}{R^6}$ ].
- Wasserstoffbrückenbindung:  $H^+$ -Ion polarisiert Bindungen und führt zu elektrischer WW.

$$\text{Lennard-Jones: } E_{\text{pot.}}(R) = 4\epsilon \left[ \left[ \frac{\sigma}{R} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{R} \right]^6 \right]$$

Born-Oppenheimer-Näherung:

Aufgrund der großen Masse der Kerne gegenüber den Elektronen auch Vernachlässigung deren Bewegung bei Betrachtung der Elektronen [Kernabstände konstant]  $\Rightarrow$  Schrödingergleichung in Kern- und Elektronenteil separieren; Produktansatz der Gesamtwellenfunktion.

$$\text{Morse-Potential: } V(r) = V_0 \left[ 1 - e^{-a[r - R_e]} \right]^2, \quad a, V_0, R_e > 0.$$

Franck-Condon-Prinzip:

Absorption/Emission eines Photons bei festem Kernabstand [da sehr schnell], wobei der Überlapp der Wellenfunktionen [bei dem jeweiligen Kernabständen] die Wahrscheinlichkeit des Übergangs bestimmt.

Spektren 2-atomiger Moleküle:

- ~ reine Rotationsübergänge [ $\mu\text{m}$ , Mikrowellen],
- ~ Rotations-Schwingungsübergänge [typ.  $2\mu\text{m}$  -  $10\mu\text{m}$ , IR],
- ~ elektronische Übergänge [UV, VIS, IR].