

# 1 Atome & Moleküle

## 1.1 Atomistik

### Atommodelle

- **Empedocles von Agrigent:** Vier Elemente Theorie: (Feuer, Wasser, Erde, Luft)
- **Demokrit von Abdera:** Atombegriff:  $\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$  = unteilbar  
Elemente aus Atomen: Kugel, Würfel, Tetraeder und Oktaeder
- **Joseph Louis Proust:** Gesetz der konstanten Proportionen (1794)
- **John Dalton:** Gesetz multipler Proportionen (1804)
- **Avogadro:** Gleiche Volumina verschiedener Gase enthalten die gleiche Anzahl von Atomen.  $\Rightarrow$  **Molvolumen:**  $V_M = 22,41 dm^3$
- Definition des **Mols:** Stoffmenge von  $12g^{12}C$
- **Avogadro-Konstante:**  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$

### Allgemeines

Abbesche Theorie (gekohlertes Licht):  $d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} = \frac{\lambda}{2NA}$

Rayleigh (selbst leuchtend):  $d = \frac{1,22 \cdot \lambda}{2NA}$

De Broglie Wellenlänge:  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}$ ,  $\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$   $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

Plancksches Wirkungsquantum :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} Js$

Wellengleichung:  $\Delta\Psi = \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$

Wirkungsquerschnitt:  $\sigma = 4\pi r^2$

Ideale Gasgleichung:  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Van der Waals Zustandsgleichung:  $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

$a$  = Binnendruck,  $b = \frac{16\pi}{3} r^3 N_A$  = Eigenvolumen

**Streuung von Atomen an Atomen:**  $N_{trans} = N_{ein} \cdot \exp(-n\sigma L)$

$L$  = Länge,  $n$  = Teilchendichte

Kreisbahn im Massenspektrometer:  $r = \frac{m}{q} \cdot \frac{v}{B}$

### Milikan-Versuch: Bestimmung der Elementarladung

Öltröpfchen im homogenen E-Feld

Steigen im Feld:  $F_{R1} = F_{el} - F_G \Rightarrow 6\pi\eta r v_1 = qE - mg$

Fallen im Feld:  $F_{R2} = F_{el} + F_G \Rightarrow 6\pi\eta r v_2 = qE + mg$

$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \Rightarrow r = \sqrt{\frac{9\eta(v_2 - v_1)}{4g\rho}}$   $q = \frac{3\pi\eta r(v_2 + v_1)}{E}$

Elementarladung:  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} C$

### Streuung

Streuquerschnitt:  $\sigma = \pi(R + r)^2$

Stoßparameter:  $b = \frac{2Z \cdot e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{E_{kin}} \cot\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$

Rutherfordsche Streuformel:  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\vartheta}{2}\right)}$

### Thomson'sches Atommodell

- Atom besteht aus Elektronen in positiv geladener „Flüssigkeit“
- Rosinenkuchenmodell: Ladungen statistisch gleichmäßig verteilt
- Masse nahezu gleich im Atom verteilt
- Atom nach außen elektrisch neutral
- Spektrallinien durch „Schwindungen“ der Elektronen im Atom gegeben

## 1.2 Das Photon

Kirchhoffsches Strahlungsgesetz:  $\frac{E_1}{A_1} = \frac{E_2}{A_2}$

Absorptionsgrad:  $A = \frac{\text{absorbierte Strahlungsenergie}}{\text{einfallende Strahlungsenergie}}$

absolut schwarzer Körper: Ein Körper mit Absorptionsgrad 1

**Stefan-Boltzmann Gesetz:**  $\tilde{P} = \int_0^\infty f(\lambda, T) d\lambda = \sigma T^4$

Stefan-Boltzmann Konstante:  $\sigma = \frac{2\pi^5 k_b^4}{15h^3 c^2} \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$

Boltzmann-Verteilung: Wahrscheinlichkeit der Energieverteilung eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht  
Abgestrahlte Gesamtleistung: Fläche A, Temp. T, Umgeb.temp  $T_0$

$P(T) = \sigma \cdot A(T^4 - T_0^4)$

**Wiensches Verschiebungsgesetz:** Maximum der Energieverteilung

$\lambda_{max} T = const. = 2,89 \cdot 10^{-3} mK$

$f(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right)$   $c_1 = 8\pi hc$ ,  $c_2 = \frac{hc}{k_B}$

$f(\nu, T) = c'_1 \nu^3 \exp\left(\frac{c'_2 \nu}{T}\right)$   $c'_1 = \frac{8\pi h}{c^3}$ ,  $c'_2 = \frac{h}{k_B}$

**Rayleigh-Jeans-Gesetz:**

$f(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot k_B T$   $f(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \cdot k_B T$

Problem: Ultraviolett Katastrophe

Strahlungsleistung:  $P(T) = \int_0^\infty f(\lambda, T) d\lambda = \int_0^\infty \frac{8\pi}{\lambda} k_B T d\lambda = \infty$

**Plancksche Strahlungsformel:**

$f(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}$   $f(\lambda, T) d\lambda = \frac{c}{\nu^2} f(\nu, T) d\nu$

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

### Photoelektrischer Effekt:

1. Wenn Strom fließt, ist er proportional zur Lichtintensität.
2. Nur Licht mit Frequenz größer als ein Schwellenwert, führt zu einem Strom, unabhängig zur maximalen Intensität.
3. Die Entladung ist verzögerungslos.
4. Die kinetische Energie der Elektronen ist unabhängig von der Lichtintensität.

### Einsteins Erklärungen

- Licht besteht aus Photonen mit diskreter Energie.
- Die Energie eines Photons ist frequenzabhängig:  $E = h \cdot \nu$
- Intensität  $I$  ist proportional zur Photonenanzahl:  $I \propto N h \nu$

### Compton Effekt

- Vergrößerung der Wellenlänge  $\lambda$  eines Photons bei Streuung an einem (ruhenden) Elektron

• Wellenlängenverschiebung:  $\lambda' - \lambda_0 = \frac{h}{m_{0,e} \cdot c} (1 - \cos(\theta))$

• Compton Wellenlänge:  $\lambda_c = \frac{h}{m_{0,e} \cdot c} = 2,43 \cdot 10^{-12} m$

Ruhemasse des Photons:  $m_0 = m \cdot \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = 0$

mittlere kinetische Energie:  $E = \frac{3}{2} k_B T = \frac{m \bar{v}^2}{2}$

Relativistische Energie:  $E^2 = p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2$

$\Rightarrow p = \sqrt{\frac{E^2}{c^2} + \frac{(m_0 c^2)^2}{c^2}} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{\frac{E^2}{c^2} + m_0^2 c^2}}$

$\Rightarrow$  Photon:  $m_0 = 0 \Rightarrow \lambda = \frac{c}{f}$  Photonenmasse:  $m = \frac{h\nu}{c^2}$

### 1.3 Das Elektron

Klassischer Elektronenradius:  $r_{el} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2}$

Stern-Gerlach Experiment:  $F \propto \mu_{Ag} \frac{\partial B}{\partial z}$

Magnetisches Spin-Moment Elektron:  $\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \vec{S} \quad S = \pm \frac{1}{2} \hbar$

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

$\langle \vec{\mu}_s \rangle_z = -g_s \mu_B m_s \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$

### 1.4 Bohrsches Atommodell

#### Rutherford'sches Atommodell

- Die positive Ladung ist in einem kleinen Kern konzentriert. Um den Kern bewegen sich die Elektronen.
- Das Atom ist im Wesentlichen leer.

#### Spektroskopie

Balmer Serie für Wasserstoff:  $\lambda = 364,56 \frac{k^2}{k^2 - 4} \text{ nm} \quad k = 3, 4, 5, \dots$

Rydbergformel:  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad n \in \mathbb{N}, k = n + 1, n + 2, \dots$

Rydbergkonstante:  $1,0968 \cdot 10^7 m^{-1}$

#### Bohrsches Atommodell (1913)

Ein Elektron  $-e$  umkreist auf einer geschlossenen Bahn den positiv geladenen Kern  $p = +e$ .

$$\vec{F}_C = \vec{F}_Z \Rightarrow m_e r \omega^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Es folgt:  $E_{kin} = -\frac{1}{2} E_{pot} \Rightarrow E_{ges} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

#### Bohrsche Postulate (1913)

1. Elektronen können sich nur auf bestimmten Kreisbahnen ohne Abstrahlungsverluste bewegen. Zu jeder Bahn gehört eine diskrete Energie  $E_n$ .
2. Beim Übergang von der Bahn  $n$  auf die Bahn  $m < n$  wird ein Photon emittiert (absorbiert  $m > n$ ) mit der Energie:  $\Delta E = h\nu = E_m - E_n$ .
3. Es sind nur Bahnen erlaubt, wo für den Bahndrehimpuls gilt:  $L = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad n \in \mathbb{N}$

Radius der Elektronenbahn:  $r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2 \quad n = 1 : r_1 = 0,53 \text{ \AA}$

#### Franck-Hertz Versuch:

- In einer mit Quecksilberdampf gefüllten Röhre, werden von einer Kathode Elektronen emittiert, die durch ein Gitter auf die Energie  $e \cdot U$  beschleunigt werden.
- Die Anode wird auf einer Spannung  $U_A = U - \Delta U$  gehalten, sodass die Elektronen abgebremst werden.
- nach Überschreitung von Anregungsenergie  $E = 4,9 eV$  geben die Elektronen ihre Energie durch inelastische Stöße an die Hg-Atome ab. Der Strom geht zurück.

### 1.5 Welle Teilchen Dualismus

#### Davisson und Germer Experiment (1927)

- Elektronen, die auf Nickel-Kristall geschossen werden, in bestimmte Richtungen besonders stark gestreut (gebeugt).
- Erklärung durch Röntgenstrahlbeugung.

### Claus Jönssons Doppelspaltversuch (1959)

- Elektronen mit 50keV beschleunigen auf Doppelspalt
- Interferenzfigur auf dem Schirm.
- Abstand Maxima:  $\frac{\lambda}{d} = \sin \alpha \approx \tan \alpha = \frac{x}{e} \Rightarrow x = \frac{e\lambda}{d} \approx 1 \text{ mm}$

#### Beschreibung lokalisierter Teilchen als Wellenpakete:

$$\Psi(x, t) = \sum C_j \exp(i(\omega_j \cdot t + k_j \cdot x))$$

$$\Psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} C(k) \exp(i(\omega t + kx))$$

$$C(k) = C(k_0) \exp\left(-\frac{(k - k_0)^2}{2\Delta k^2}\right)$$

#### Phasen- und Gruppengeschwindigkeit:

Schwebung:  $\vec{E} = 2\vec{E}_0 \cos(k_P x - \omega_P t) \cos(k_G x - \omega_G t)$

Trägerwelle:  $\cos(k_P x - \omega_P t)$  Einhüllende:  $2\vec{E}_0 \cos(k_G x - \omega_G t)$

Phasengeschwindigkeit (Trägerwelle):  $v_P = \frac{\omega_P}{k_P}$

Gruppengeschw. (Einhüllende):  $v_G = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(v_P k)}{dk} = v_P + k \frac{dv_P}{dk}$

i.A. gilt:  $v_G \neq v_P$  (Dispersion) ist abhängig von der Brechzahl  $n$

Zeit, wenn Teilchen delokalisieren:  $\tau = \frac{m a^2}{h}$  (Bereich a)

Elektron im Atomkern:  $m = 10^{-30} kg, a = 10^{-10} m$

$$\Rightarrow \tau = \frac{10^{-30} \cdot 10^{-10}}{10^{-34}} = 10^{-16} s$$

- Teilchen haben Wellencharakter (Materiewellen).
- Teilchen durch Wellenpaket beschrieben. Auf  $\Delta x$  lokalisiert.
- Teilchen propagiert mit der Gruppengeschwindigkeit
- Wellenpaket zerfließt bei Propagation ( $v_G \neq v_P$ )

#### Heisenbergsche Unschärferelation

Orts-Impuls Unschärfe:  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

- Im Potentialtopf gibt es immer eine "Nullpunktsschwingung".
- Begründung, warum Elektron nicht in den Kern fällt:
  - Potentielle Energie klein, wenn Elektron lokalisiert.
  - Kinetische Energie klein, wenn Elektron delokalisiert.
- Man kann Ort und Impuls nicht beliebig genau bestimmen.

Zeit-Energie Unschärfe:  $\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar \Rightarrow m_0 c^2 \Delta t \geq \hbar$

- Im quantenmechanischen System kann der Energiesatz um den Betrag  $\Delta E$  verletzt werden, solange  $\Delta t$  klein genug (Quantenfluktuationen)
  - "Virtuelles Teilchen" mit Ruhemasse  $m_0$  entsteht. In der Zeit  $\Delta t$  durchläuft es die Distanz  $R < c \cdot \Delta t$
- Reichweite:  $R < c \cdot \Delta t = c \frac{\hbar}{m_0 c^2} = \frac{\hbar}{m_0 c}$

Coloumbkraft: Photonen  $m_0 = 0 \Rightarrow R \rightarrow \infty$  Langreichweitig

Kernkräfte:  $R = 2 \cdot 10^{-15} m \Rightarrow m_k = 200 m_e$  Pionen

### 1.6 Grundlagen der Quantenmechanik

Wellenüberlagerung:  $A(x, t) = A_{01} \cos(kx + \omega t) + A_{02} \cos(kx + \omega t + \phi)$

Intensität:  $I \propto \langle |A(x, t)|^2 \rangle = \frac{1}{2} |A_{01}|^2 + \frac{1}{2} |A_{02}|^2 - |A_{01}| \cdot |A_{02}| \cos \phi$

#### Doppelspaltexperiment:

- Teilchen: Intensität ist die Summe der Intensitäten der Einzelspalte:  $P_{12} = P_1 + P_2$
- Wellen: Hinter dem Einzelspalt ist die Intensität gleich dem Absolutquadrat der Amplitude. Beim Doppelspalt addieren sich die Amplituden:  $P_1 = |\Phi_1|^2, P_2 = |\Phi_2|^2 \Rightarrow P_{12} = |\Phi_1 + \Phi_2|^2$

## Grundprinzipien der Quantenmechanik:

1. Die Wahrscheinlichkeit  $P$  eines Ereignisses ist in einem idealen Experiment durch das Quadrat des Absolutbetrags der Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\Phi$  gegeben.
2. Wenn das Ereignis auf mehrere verschiedene Weisen auftreten kann, ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Ereignis die Summe der Wahrscheinlichkeitsamplituden jeder einzelnen Möglichkeit, es gibt Interferenz:  $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 \quad P = |\Phi_1 + \Phi_2|^2$
3. Wenn ein Experiment durchgeführt wird, das eine Entscheidung erlaubt, ob die eine oder andere Alternative wirklich gewählt wurde, dann ist die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis die Summe der Wahrscheinlichkeiten für jede der Alternativen. Die Interferenz geht verloren:  $P = P_1 + P_2$

**De Broglie'sche Materiewellen:**  $\Psi(\vec{r}, t) = C \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t))$

Energie eines Teilchens:  $E = h\nu = \hbar\omega, \quad \omega = 2\pi\nu$

Impuls des Teilchens:  $\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{e}_k = \hbar \vec{k}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$

$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \Psi(\vec{r}, t) = C \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \left( \vec{p} \cdot \vec{r} - \frac{p^2}{2m} t \right) \right\}$

$|\Psi(\vec{r}, t)|^2$  Wahrscheinlichkeitsdichte um Zeitpunkt  $t$  am Ort  $\vec{r}$

$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$  Wahrscheinlichk., Teilchen in  $dV$  zu finden

$\iiint |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1$  Wellenfunktion muss normierbar sein

## Postulate: Messungen in der Quantenmechanik

Erwartungswert:  $\langle \hat{O} \rangle = \int dx \Psi^*(x) \hat{O}(x) \Psi(x)$

- Bestimmte Eigenschaften nur durch diskreten Satz von Messwerten beschreibbar.
- Messung von Natur aus probabilistisch.
- Messung verändert notwendigerweise das Beobachtete.

## Kopenhagener Interpretation:

- Die Wellenfunktion  $\Psi$  ist reine Hilfsgröße, besitzt keine „objektive Realität“, benötigt eine Interpretation
- Die Quantenmechanik ist eine statistische Theorie
- Messprozess ist Teil des Experiments. Nach Messung „kollabiert“ die Wellenfunktion und das System ist im Eigenzustand.

## Dekohärenz:

- Ein Objekt ist nie isoliert von Umgebung beobachtbar. Makroskopische Objekte sind offene Systeme, die mit der Außenwelt wechselwirken.

## Bohmsche Mechanik Interpretation:

- Quantenzustand führt zu zusätzlicher Kraft
- Teilchen bewegen sich deterministisch auf Bahnen
- Es gibt versteckte Parameter.

## Die Schrödingergleichung

1. DGL 1. Ordnung, damit  $\Psi(\vec{r}, t)$  durch  $\Psi(\vec{r}, 0)$  bestimmt
2. Lineare DGL: Superpositionsprinzip  $\Rightarrow$  Interferenz
3. Homogene DGL  $\Rightarrow \int |\Psi(r, t)|^2 dr = 1$
4. Muss ebene Wellen als Lösung haben.

SGL: 
$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{r}, t)$$

- Dies ist die zeitabhängige SGL im nicht-relativistischen Fall.

## Stationäre Lösung der SGL:

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

$$\Rightarrow E \cdot \Phi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Phi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \Phi(\vec{r})$$

Hamilton Operator:  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \Rightarrow \boxed{\hat{H} \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r})}$

- Lösungen sind Zustände mit genau definierter Energie  $E$ .
- Quantisierung der Energie ergibt sich durch Lösung der Gleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen.

## Tunneleffekt:

$x \in (-\infty, 0) : \Phi_1(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$

$x \in (0, a) : \Phi_2(x) = C \exp(-\alpha x) + D \exp(\alpha x), \quad \alpha^2 = 2m \frac{V_0 - E}{\hbar^2}$

$x \in (a, \infty) : \Phi_3(x) = F \exp(ikx)$

Transmissionskoeffizient: ( $E < V_0$ )  $T = \frac{|F|^2}{|A|^2}$

$$T = \frac{1 - \frac{E}{V_0}}{\left(1 - \frac{E}{V_0}\right) + \frac{V_0}{4E} \sinh(\alpha \cdot a)}$$

dicke Barriere:  $\alpha a \gg 1 : T = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2 \exp(2\alpha a)}$

## Der Harmonische Oszillator:

Molekül als harmonischer Oszi.:  $V(x) \approx V(x_0) + \frac{1}{2} D(x - x_0)^2$

Zeitunabhängige SGL:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} D x^2 \Phi(x) = E \Phi(x)$

Eigenfunktionen:  $\Phi_n(x) = C_n H_n \frac{x}{x_0} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right)$

Hermite Polynome:  $H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2) \frac{d^n}{dx^n} \exp(-x^2)$

$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad \omega = \sqrt{\frac{D}{m}}, \quad C_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi} x_0}}$

Eigenenergie:  $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \Rightarrow E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$

- Grundzustand hat endliche Nullpunktsenergie:  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$
- Äquidistante Energieabstände ( $E_n \propto n$ )
- Zahl der Knoten nimmt mit steigender Energie zu

## 1.7 Das Wasserstoffatom

Potentielle Energie:  $V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{r^{-2}}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{r^{-2}}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2} (V - E) \Phi$

Separationsansatz:  $\Phi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) f(\vartheta) g(\varphi)$

Gesamtwellenfunktion:  $\Phi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$

## Quantenzahlen:

- $n$  Hauptquantenzahl:  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
- $l$  Drehimpulsquantenzahl:  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$
- $m_l$  Magnetische Quantenzahl  $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$

## Gesamtwellenfunktion wasserstoffähnlicher Atome:

$$n = 1, l = 0 \quad \Phi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

$$n = 2, l = 0 \quad \Phi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$$

$$n = 2, l = 1 \quad \Phi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \cdot \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \cos \vartheta$$

$$\text{Bohrscher Radius: } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$$\text{Energiequantis.: } E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2 n^2} = -\frac{Z^2 E_0}{n^2}, \quad E_0 = 13,6 \text{ eV}$$

## Drehimpuls in der Quantenmechanik:

- Nur  $|\vec{L}|$  sowie  $L_z$  sind erhalten:  $\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \frac{\hbar^2}{2}$
- Es gilt für den Betrag:  $|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$
- Für die  $z$ -Komponente gilt:  $L_z = m_l \cdot \hbar$
- Energieniveau ist hinsichtlich  $l$  entartet, wenn die Energie nicht von  $l$  abhängt.
- Bezeichnung mit Buchstaben:  $l = s(0), p(1), d(2), f(3), g(4), h(5)$

## Radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$P(r)dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

- Maximale Wahrscheinlichkeit bei  $a_0$  aber Mittelwert bei  $\frac{3}{2}a_0$
- Betragsquadrat der Wellenfunktion als Dichte interpretiert

## Niveaus und Übergänge im Wasserstoffatom:

- Ursachen: Stöße mit anderen Atomen, Fluktuationen des EM-Feldes im Grundzustand, Anregung durch Photonen
- Erlaubte Übergänge:  $\Delta n = \text{beliebig}; \Delta l = \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1$
- $\Delta m = \pm 1 \Rightarrow$  emittierte Strahlung ist zirkular polarisiert
- $\Delta m = 0 \Rightarrow$  emittierte Strahlung ist linear polarisiert
- Energie nur von  $n$  abhängig (andere Zustände sind entartet)

## Mehrelektronenatome

- Valenzelektronen von Alkalien schwach gebunden, lässt sich mit Lösung des  $H$ -Atoms näherungsweise beschreiben.
- Verwendung der effektiven Kernladung  $Z_{\text{eff}} < Z$
- Lithiumatom:  $l$ -Entartung aufgehoben (stärkste Bindung  $l = 0$ )

## 1.8 Feinstruktur

### Zeeman-Effekt:

- Gasentladung in einer  $H$ -Lampe im Magnetfeld. Beobachtung der Emission mit Polarisator.  $\Rightarrow$  Änderung des Interferenzbildes.
- Magnetisches Moment:  $\vec{\mu}_l = I \cdot \vec{A} = -\frac{e}{2m_e} \cdot \vec{l}$
- Potentielle Energie des magnetischen Dipols:  $E_{\text{pot}} = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B}$   
 $E_{\text{pot}} = \frac{e}{2m_e} \vec{l} \cdot \vec{B} = \frac{e\hbar}{2m_e} m_l \cdot B = \mu_B \cdot m_l \cdot B$
- Energieunterschied benachbarter Zustände:  $\delta E_{\text{magn}} = \mu_B B$
- Aufspaltung der Energieniveaus nur von  $m_l$  abhängig
- Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante:  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$

### Spin des Elektrons

- Elektronenspin 1925 von Uhlenbeck und Goudsmit eingeführt
- Elektronen haben inneren Drehimpuls (Spin)
- $z$ -Komponente des Spins: Spinquantenzahl  $m_s = \pm \frac{1}{2}$
- Betrag des Spins durch  $s = \frac{1}{2}$  festgelegt:  $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$
- Magnetisches Moment:  $\mu_s = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{S}$ ,  $g_s$ : Landé Faktor

## Einstein-de-Haas Effekt

- Bestimmung des Verhältnisses von  $\vec{\mu}$  zu  $\vec{S}$
- Magnetischer Eisenstab in einer Spule. Externes Magnetfeld  $B_z$  anlegen  $\Rightarrow \vec{\mu}$  richtet sich parallel zur Feldrichtung
- Umpolung des Magnetfeldes: Umklappen der magnetischen Spinnmomente  $\vec{\mu}_s \Rightarrow$  Drehimpulsänderung
- Drehimpulserhaltung: Drehmoment wirkt auf den Stab
- Bestimmung des Landé Faktors:  $g_s = 2,0023$
- Verhältnis  $\frac{|\vec{\mu}_s|}{|\vec{S}|} = 2 \cdot \frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{L}|}$

## Feinstruktur (Spin-Bahn Kopplung)

- Magnetfeld durch Kreisbewegung des Kerns:  
 $\vec{B}_l = \frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^2} (\vec{v} \times \vec{r}) = -\frac{\mu_0 Z e}{4\pi m r^3} \vec{l}$
- Wechselwirkungsenergie:  $\Delta E_{ls} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l = \frac{Z\mu_0 e^2}{8\pi m_e^2 r^3} (\vec{s} \cdot \vec{l})$
- Gesamtdrehimpuls  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$   $|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$
- Kosinussatz:  $\vec{s} \cdot \vec{l} = \frac{1}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}\hbar^2$
- Stärke des intrinsischen Magnetfeldes:  
 $\Delta E_{ls} \approx 10^{-4} \text{ eV} \Rightarrow B_l = \frac{\Delta E_{ls}}{\mu_s} \approx 1 \text{ T}$
- Feinstrukturaufspaltung:  $\Delta E_{ls} \propto \frac{Z^4}{n^3 l(l+1)}$   $\Delta E_{FS} \approx 10^{-4} \text{ eV}$

## Relativistische Korrekturen

- Dirac Gleichung = relativistische Schrödingergleichung
- Korrekturen
  - Relativistische Massenzunahme (Geschwindigkeitsabhängig)  $\Rightarrow$  von  $n$  abhängig
  - Verschmierung der Elektronenladung (Darwin Term)
- Im Coulombfeld Energie eines Zustandes nicht von  $l$  abhängig.
- Energieaufspaltung:  $\Delta E_{rel} \approx 10^{-4} \text{ eV}$

## Lamb-Shift

- Innerhalb von  $\Delta t \geq \hbar/\Delta E$  Emission und Absorption von virtuellen Photonen möglich:  $\Delta E_{Lamb} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$
- Photonenrückstoß führt zu „Zitterbewegung“
- Elektron verschmiert  $\delta r \approx 10^{-16} \text{ m}$
- Effekt maximal nahe am Kern, größte Änderung für  $s$  Zustand

## Hyperfeinstruktur

- Auch der Kern hat einen Drehimpuls (Spin)  $I$
- Kernspinquantenzahl:  $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$   $I_z = m_I \hbar$
- Kernmagneton eines Protons:  $\mu_K = \frac{e}{2m_p} \hbar = \frac{m_e}{m_p} \mu_B$
- Magnetisches Kernmoment:  $\vec{\mu}_I = g_I \frac{\mu_K}{\hbar} \vec{I}$   
 $g_{\text{Prot}} = 5,586; \quad g_{\text{Neutr}} = -3,826$
- Energieaufspaltung:  $\Delta E_{HFS} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_J \approx 10^{-6} \text{ eV}$
- Gesamtdrehimpuls des Atoms:  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$

## Anomaler Zeeman-Effekt

- Berücksichtigung Elektronenspin und magnetisches Moment  $\mu_s$
- Gesamtdrehimpuls  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ , äußeres Magnetfeld (schwächer als atomares  $B$ -Feld)  $\Rightarrow$  Präzession von  $\vec{\mu}_j$  und  $\vec{j}$  um die  $z$ -Richtung
- $\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = \frac{-e}{2m_e} (\vec{l} + g_s \vec{s})$   $g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$
- Verschiebung:  $\Delta E_{m_j} = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = g_j \cdot m_j \cdot \mu_B B_{0,z}$

## Paschen-Back Effekt

- Äußeres Magnetfeld viel stärker als atomares  $B$ -Feld (Wechselwirkungsenergie  $\vec{\mu}_j \cdot \vec{B}$  größer als Feinstrukturaufspaltung.)
- Entkopplung von  $\vec{l}$  und  $\vec{s}$ , beide präzedieren einzeln um  $z$ -Achse
- Energieaufspaltung:  $\Delta E_{PB} = (m_l + 2m_s) \cdot \mu_B \cdot B$

## Kernspinresonanz

- Kernresonanz bei ungerade Zahl von Nucleonen: Kern hat Spin
- durch äußeres starkes Magnetfeld  $B_0$  Spin parallel oder antiparallel: Zustände  $\alpha, \beta$  mit Energieunterschied  $\Delta E$ .
- Durch resonantes Signal Spin der Protonen vollständig gedreht.
- Spin geht wieder in Ausgangslage zurück (Relaxation), Emission von EM-Strahlung

## Stark Effekt

- Elektrische Felder führen zur Aufspaltung der optischen Spektrallinien (Polarisation des Atoms)
- Induzierte Dipolmoment:  $\vec{p}_{el} = \alpha \vec{E}$   $\alpha$  Polarisierbarkeit des Atoms
- $\Delta E_{el} = -\int_0^E \vec{p}(\vec{E}) = -\frac{1}{2} \alpha \vec{E}^2$

## 1.9 Mehrelektronensysteme

### Quantenmechanik des Heliumatoms

- Beide Elektronen durch eine Wellenfkt.  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$  beschreibbar.
- Allgemein:  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t)$
- Für Helium: Dreikörperproblem  $\Rightarrow$  keine geschlossene Lösung
- Vernachlässigung  $e-e$  Abstoßung: Modell unabhängig. Elektronen

### Symmetrie der Wellenfunktion

- a) Symmetrisch:  $\Phi_{\text{Symm}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_a(\vec{r}_1)\Phi_b(\vec{r}_2) + \Phi_a(\vec{r}_2)\Phi_b(\vec{r}_1)$
- b) Antisymm.:  $\Phi_{\text{Antisymm}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_a(\vec{r}_1)\Phi_b(\vec{r}_2) - \Phi_a(\vec{r}_2)\Phi_b(\vec{r}_1)$
- Definition von Spin-Funktionen:  $X^+(m_s = \frac{1}{2})$   $X^-(m_s = -\frac{1}{2})$
- $\Phi_{\text{ges}} = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)X(S, M_s)$   $S = s_1 + s_2$ ;  $M_s = m_{s1} + m_{s2}$
- Singulett Zustand: Bahnwellenfkt. symm., Spin-Fkt. antisymm.
- Triplett Zustand: Bahnwellenfkt. antisymm., Spin-Fkt. symm.
- Gesamtwellenfunktion eines Systems von Elektronen immer antisymmetrisch.

### Pauli Prinzip

- Gleiche Teilchen mit halbzahligen Spin (Fermionen) werden durch total antisymmetrische Wellenfunktion beschrieben und unterliegen der Fermi-Dirac Statistik.  
 $\Rightarrow$  Zwei identische Fermionen haben nie identische Quantenzahlen  $\Rightarrow$  jeder Quantenzustand ist unbesetzt oder von genau einem Fermion besetzt
- Fermionen: Elektronen, Protonen, Neutronen (Leptonen, Quarks)
- Identische Teilchen mit ganzzahligen Spin (Bosonen) werden durch total symmetrische Wellenfunktion beschrieben und unterliegen der Bose-Einstein Statistik.
- Bosonen: Photonen, Atome

### Bose-Einstein Kondensat

- 1924: Einstein wendet Bose-Statistik auf Materiewellen an.
- Bei sehr tiefen Temperaturen sammeln sich alle Bosonen in einem QM Zustand:  $^{23}\text{Na}$  unterhalb von  $T_C = 1,5 \mu\text{K}$
- 1995: Erste experimentelle Realisierung (ketterle, Cornell, Wieman)

## 1.9.1 Spektrum von Helium

- Notation:  $n^{(2S+1)l_{(l+s)}}$
- $(2S+1)$  Einstellmöglichkeiten des Gesamtspins im äußeren Feld  
Spin 0  $\Rightarrow$  Singulettzustand: Parahelium  
Spin 1  $\Rightarrow$  Triplettzustand: Orthohelium
- Es existiert kein  $1s$  Zustand für Orthohelium
- Es gibt keine Übergänge mit Spinflip ( $\Delta S = 0$ )

### Mehrelektronenatome

- Auswahlregeln:  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = 0, \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ ,  $\Delta s = 0$   
 $L = l_1 + l_2, S = s_1 + s_2$ :  $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta M_L = 0, \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$
- Notation:  $[n \text{ als Zahl}][l \text{ als Buchstabe}]^{\text{Zahl der Elektronen}}$
- Edelgase besonders stabil, da abgeschlossene Schale
- Elektronen gefüllt unter Beachtung des Pauli-Prinzips (nur ein Elektron pro  $n, l, m_l, m_s$ ) und minimaler Gesamtenergie
- Schalen: K,L,M,N... Elektronenzahl:  $2n^2$

### Erzeugung von Röntgenstrahlung

1. Einfallendes Photon schlägt Elektron aus unterer Schale heraus
  2. Ein Elektron höherer Schale fällt in das „Loch“ der tieferen Schale und emittiert dabei Röntgenstrahlung
- Linien bezeichnen Anfangs- und Endzustand:  $K_\alpha$  Endzustand K Schale,  $\alpha(\beta)$  Anfangszustand (über)nächsthöhere Schale

### Moseley-Gesetz

- Man betrachtet nur eines der beiden innersten Elektronen in der  $K$ -Schale eines Mehrelektronensystems.
- Es gilt:  $E_n \approx -13,6 \text{ eV} \frac{(Z-1)^2}{n^2}$
- Für  $K$ -Röntgenphotonen:  $\Delta E = E_2 - E_1 = 10,2 \text{ eV} (Z-1)^2 = h\nu$
- Röntgenprozess: Anregung von Elektronen auf inneren Schalen
- Optischer Prozess: Anregung von Elektronen auf äußeren Schalen

### Russel-Saunders-Kopplung

- LS - Kopplung bei schwacher Spin-Bahn Wechselwirkung
- Gesamtbahndrehimpuls:  $\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i$   $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$
- Gesamtspin:  $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$   $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$
- Gesamtdrehimpuls:  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$   $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$

### Die Hund'schen Regeln

- Volle Schalen und Unterschalen tragen zum gesamten Drehimpuls nichts bei:  $L = S = 0$
- Die Energiezustände im Grundzustand werden so besetzt, dass:
  - der Gesamtspin  $S$  maximal wird
  - Gesamtbahndrehimpuls  $L$  maximal wird
  - Schalen weniger als halb besetzt: Zustand  $(^{2S+1})L_{(J=|L-S|)}$
  - Schalen mehr als halb besetzt: Zustand  $(^{2S+1})L_{(J=L+S)}$

### Auger-Effekt

- Elektron aus innerer Schale angeregt auf höheres Energieniveau  $\Rightarrow$  Loch in der Schale
- Loch kann durch ein Elektron aus äußerer Schale besetzt werden.
- Freiwerdende Energie kann auf anderes Elektron des Atoms übertragen werden (Augerelektron)

## 1.10 Moleküle

- Molekül: Atomverband mit starken Bindungskräften
- schwächere Bindungskraft als im Atom  $\Rightarrow$  elektronische Struktur der einzelnen Atome bleibt erhalten
- Bindung beeinflusst nur Valenzelektronen, diese sind von zentraler Bedeutung für die Eigenschaften der Atome

## Bindungsarten

- **Ionenbindung:** Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen aus den äußersten Schalen. Bindung zwischen Metallen und Nichtmetallen.
- **Kovalente Bindung:** Bildung gemeinsamer Elektronenpaare, verhindert gegenseitige Abstoßung der positiven Atomkerne. Elektronenpaar verteilt sich symmetrisch zwischen den Kernen.
- **Van der Waals Bindung:** an unpolaren Molekülen finden zufällige Ladungsverschiebungen statt. Für einen Bruchteil entsteht ein schwach polares Molekül, welches polarisierend auf seine Nachbarn wirkt. Induktion von Dipolen und anschließende Anziehung.
- **Wasserstoffbrückenbindung:** Dipol-Dipol Bindung:  $H$ -Atom wirkt als Brücke zwischen zwei elektronegativen Atomen, mit einem Atom kovalent gebunden, mit dem anderen elektrostatisch
- **Metallbindung:** Freie Valenzelektronen (Elektronengas) von mehreren Atomen geteilt.

## Kovalente Bindung: $H_2^+$

- $E_{\text{ges}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q_p * q_p}{R} - 2 \frac{q_p * q_e}{R/2} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -3 \frac{q^2}{R} \right) < 0$   
klassisch: negative Gesamtenergie (anziehende Wirkung)
- Protonen „klassische Teilchen“, erzeugen ein Potential
- Im Molekül Kerne lokalisierter als Elektronen (kleinere De-Broglie Wellenlänge)
- Moleküle keine Wolke von Elektronen und Kernen, sondern haben feste Struktur
- Antisymmetrische Wellenfunktion: kein Minimum, nicht stabil
- Symmetrische Wellenfunktion: Energieminimum, gebundener Zustand, Absenkung der Energie durch:
  1. Potentielle Energie (Abschirmung der Kerne)
  2. Niedrigere kinetische Energie ( $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ )
- Als Dreikörperproblem nicht geschlossen lösbar: Näherung des starren Moleküls. Für festes  $R$  eine Schrödingergleichung für das Elektron.  
Man erhält Serie gebundener Zustände mit Eigenenergie  $E_n(R)$  und Molekülorbitalen  $\Phi_{R,n}(\vec{r})$

## Linear combination of atomic orbitals

- Allgemeiner Ansatz für das Molekülorbital als Linearkombination atomarer Orbitale:  $\Phi_{\text{ges}}(\vec{r}) = c_A \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) + c_B \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B)$
- Atomarer Grundzustand:  $\varphi_i(\vec{r}) = \varphi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \text{const.} \exp(-\frac{r}{a_0})$
- Das  $H_2^+$  Molekül besitzt Spiegelebene  $\perp$  zur Verbindungsachse beider Protonen. Es muss gelten:  $c_a = c_b =: c$
- Zwei mögliche Linearkombinationen:  
 $\Phi_{\text{gerade}}(\vec{r}) = c[\varphi_A(\vec{r}) + \varphi_B(\vec{r})]$      $\Phi_{\text{ungerade}}(\vec{r}) = c[\varphi_A(\vec{r}) - \varphi_B(\vec{r})]$
- Energieerwartungswert:  $\langle E \rangle = \frac{\int d^3r \Phi^*(\vec{r}) \hat{H} \Phi(\vec{r})}{\int d^3r \Phi^*(\vec{r}) \Phi(\vec{r})}$
- Verbesserung:  $\tilde{\varphi}_i(\vec{r}) = c_i(1 - \lambda(R)z) \exp\left(-\eta(R)\frac{r}{a_0}\right)$

## Das Wasserstoffmolekül

- SGf für 2 Elektronen (starres Molekül):  $\hat{H}\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$   
 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right)$
- **Molekülorbital-Näherung:**  $\Phi_{\text{MO}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_g(\vec{r}_1)\Phi_g(\vec{r}_2)$   
unterschätzt Bindungsenergie, für  $R \rightarrow \infty$  falsche Konvergenz
- **Heitler London Näherung:**  $\Phi_{\text{HL}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto \Phi_A(\vec{r}_1)\Phi_B(\vec{r}_2)$   
Besser als MO, unterschätzt Bindungsenergie
- **Kovalent-ionische Resonanz:** freier Parameter  $\lambda(R)$  kontrolliert Verhältnis von kovalentem und ionischen Anteil

## Molekülquantenzahlen

- $n$  Hauptquantenzahl
- $\lambda$  Projektion des Drehimpulses auf Molekülachse:  $|L_z| = \lambda\hbar$   
 $\lambda = 0$   $\sigma$ -Orbital,     $\lambda = 1$   $\pi$ -Orbital,     $\lambda = 2$   $\delta$ -Orbital
- $\mu_s$  Projektion des Elektronenspins auf die Molekülachse
- Notation:  $\sigma_g^*(1s)$      $\sigma$ - Molekülorbital mit  $\lambda = 0, 1, 2$   
\* antibindend, bzw. bindend     $g, u$  - gerades, ungerades Orbital

## Homonukleare Moleküle

- Atome gleicher Sorte
- Kovalente Bindung, symmetrische Ladungsverteilung
- Es gibt gerade, ungerade Orbitale
- Axiale Symmetrie, nur  $\lambda$  nicht  $|L|$  definiert

## Heteronukleare Moleküle

- Atome unterschiedlicher Sorte
- keine räumliche Symmetrie, gerade oder ungerade Wellenfkt.
- Ionenbindung möglich (asymmetrische Elektronenverteilung)
- Elektrisches Dipolmoment:  $p = \Delta q \cdot R_0$
- Verbindungen I bzw. II und VII bzw. VI Hauptgruppe

## Van der Waals Bindung

- Fluktuierendes Dipolmoment:  $\langle \vec{p}_{\text{el}} \rangle = 0$  aber  $\langle \vec{p}_{\text{el}}^2 \rangle > 0$
- Potentielle Energie:  $E_{\text{pot}} = -\frac{b}{R^6}$   
Repulsive Kraft der Elektronenschalen:  $E_{\text{rep}} = +\frac{a}{R^{12}}$
- **Lennard-Jones-Potential:**  $E_{\text{LJ}} = +\frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6}$

## Born-Oppenheimer-Näherung

- Näherung starres Molekül:  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right)$
- Ionen bewegen sich auch (viel langsamer als Elektronen)
- Elektronen passen sich „adiabatisch“ an Kernkonfiguration an

## Rotationen und Schwingungen

- Starrer Rotator:  $E_{\text{rot}} = \frac{L(L+1)\hbar^2}{2MR^2}$      $L = 0, 1, 2, \dots$
- Nicht-starrer Rotator:  $F_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = BL(L+1) - DL^2(L+1)^2$   
Rotationskonstante:  $B = \frac{\hbar}{4\pi cMR_0^2}$   
Zentrifugaldehnungskonstante:  $D = \frac{\hbar}{4\pi c kMR_0^6}$
- **Morsepotential:**  $V_{\text{Morse}} = D(1 - \exp\{-\alpha(r - r_k)\})^2$   
Dissoziations.  $D$ , Gleichgewichtsabstand  $r_k$ , Steifparameter  $\alpha$
- $E_{\text{ges}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$
- Schwingungsfrequenz:  $\sim 10^{11} \dots 10^{13} \text{Hz}$
- Rotationsfrequenz:  $\sim 10^9 \dots 10^{10} \text{Hz}$

## Franck-Condon-Prinzip

- Elektronische Übergänge bei festem Kernabstand
- Anregungsarten: Elektronische-, Vibrations-, Rotationsanregung