

# Wellengleichung

## Allgemeine Wellengleichung:

$$\Delta\Psi = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}$$

Phasengeschwindigkeit  $u$ , Teilchengeschw.  $v$  für Materiewellen:

Anleihe aus klass. Elektrodynamik:  $\lambda v = u$  und  $u v = c^2$

Quantennatur von Wellen:  $E = h\nu = m c^2 = m v u \Rightarrow v/u = mv/h$   
somit:

$$\frac{v^2}{u^2} = \frac{m m v^2}{h^2} = 2 \frac{m}{h^2} (E - V)$$

# Wellengleichung cont.

**allg. Wellengleichung für Materiewellen:**

$$\Delta\Psi = \frac{2m(E - V)}{h^2\nu^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}$$

Trennung in Orts - & zeitabhängigen Anteil durch Ansatz:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-i2\pi\nu t}$$

liefert **zeitunabhängige Schrödinger Gleichung:**

# Schrödinger

## Schrödinger- Gleichung für ungestörte Systeme (zeit-u.a. Form):

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0; \quad \text{mit } \psi = \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

wegen 'natürlicher Randbedingung'

$$(\psi \rightarrow 0 \text{ für } r \rightarrow \infty)$$

$$\text{läßt sich normieren : } \int |\psi|^2 dV = \int \psi^* \psi dV = 1$$

# Randbedingungen

**Lösung soll physikalisch sinnvoll sein:**

⇒ Eindeutigkeit erforderlich:

$$\psi(r, \vartheta+2\pi, \varphi+2\pi) = \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

⇒ überall kontinuierlich und endlich

einfachster Fall:  $V=V(r)=-Ze^2/r$  (fast bei H-Atom gegeben)

erlaubt Separation in den drei Koordinaten:

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

# Lösungen

**Separationsansatz  $\Rightarrow$  Schrödinger Gleichung:**

$$R'' + \frac{2}{r} R' + R \left[ \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) - \frac{c_1}{r^2} \right] = 0 \quad (\text{Gl. a})$$

$$\frac{1}{\Theta} \sin \vartheta \frac{d}{d\theta} (\sin \vartheta \cdot \Theta') + c_1 \sin^2 \vartheta = c_2 \quad (\text{Gl. b})$$

$$\Phi'' = -c_2 \Phi \quad (\text{Gl. c})$$

$c_1$  ... Lösungen in  $r$  u.a. von  $\theta$  und  $\phi$

$c_2$  ... Lösungen in  $\theta$  u.a. von  $\phi$

# Lösungen cont.

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}$$

normierte Kugelflächenfunktionen

aus (Gl. c) + Forderung nach Eindeutigkeit ( $\rightarrow e^{im\phi} = e^{im(\phi+2\pi)}$ )

$\Rightarrow c_2 = m^2$ , wobei  $m \in \mathbb{N}$ ,

und  $|m| \leq l$

$\Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots (\pm l)$   $l$  noch beliebig!

aus (Gl. b) und Randbedingg.

$\Rightarrow c_1 = l(l+1)$  und  $l \in \mathbb{N}$

# Lösungen cont.

... und  $R(r)$  ?

Ansatz:  $R(r) = W(\rho) e^{-\rho/2}$  ( $\lim_{\infty} \psi = 0$  !)

und **endliche** Reihe für  $W(\rho) = \rho^l \sum a_\nu \rho^\nu$

wobei  $\rho$  (dimensionslos)  $= 2r(8\pi^2mE/h^2)^{1/2} = 2r/r_0$

ergibt schließlich:

$$E_n = - \frac{2\pi m e^4 Z^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

# Quantenzahlen

Wellenmechanik liefert nur aus Forderung nach **Eindeutigkeit** und **Verschwinden** von  $\Psi$  im  $\infty$  die 3 Quantenzahlen:

- $n = 1, 2, 3, \dots$  ( $\neq 0$ , wegen endlicher  $E_n$ ): K, L, M, N,...:Schale
- $l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$  (wegen Kopplung von  $R$  und  $\Theta$ )
- $m = -l, -(l-1), \dots, 0, 1, \dots, +l$  (wegen Kopplung von  $\Theta$  und  $\Phi$ )  
sowie (ohne 'Ableitung')
- $s = +1/2, -1/2$  (Spin: wegen magnetischem Moment des  $e^-$ , Begründung in QED (Dirac 1928))



# Pauli Prinzip

**PAULI Prinzip:** e<sup>-</sup>-Zustände eines Atomes müssen sich mindestens in einer Quantenzahl unterscheiden.

**Entartung** im diskutierten einfachsten Fall von V(r):

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

**Aufhebung der Entartung:**

- $\psi$  für verschiedene **l** verschieden tief (unterschiedliche Abschirmung), relativistische Massenvariation (Sommerfeld), Wechselwirkung der e<sup>-</sup>  $\Rightarrow E_{nl} = E_n [1 + \alpha^2(n/(l+1) - 3/4)]$
- Isotropie des Raumes wird aufgehoben, z.B. Magnetfeld

# Einheiten

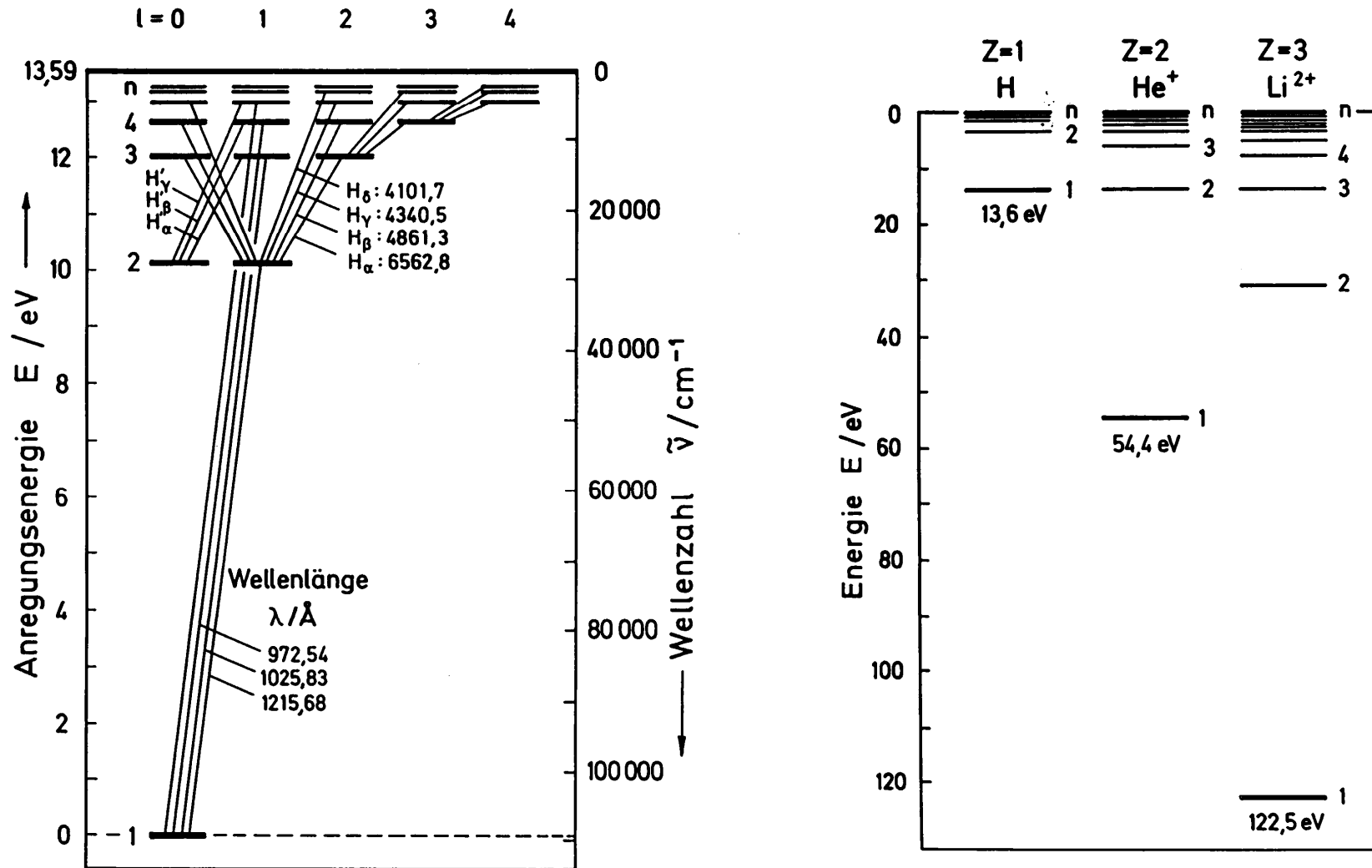
## Energie Einheiten:

	J	eV	cm <sup>-1</sup>	K
1 J = 1Ws	1	6.2415(18)	5.0340(22)	7.2429(22)
1 eV	1.6022(-19)	1	<b>8.0655(3)</b>	1.1605(4)
1 cm <sup>-1</sup> (E=hv)	1.9865(-23)	<b>1.2399(-4)</b>	1	1.4488
1 K (E=kT)	1.3807(-23)	8.6174(-5)	6.9503(-1)	1

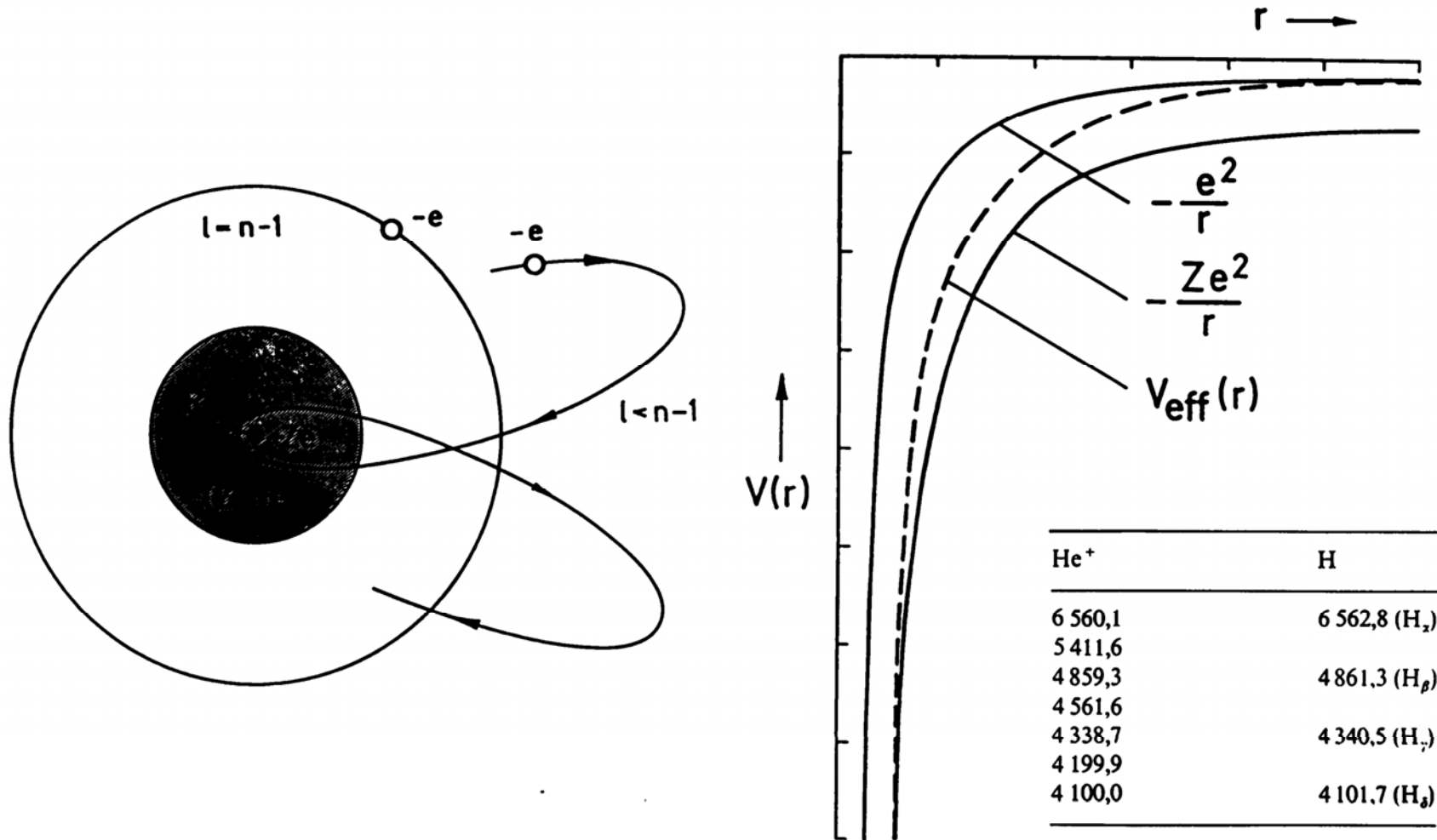
## Termschema - Grotian Diagramm



# Grotian



# Kernpotenzial

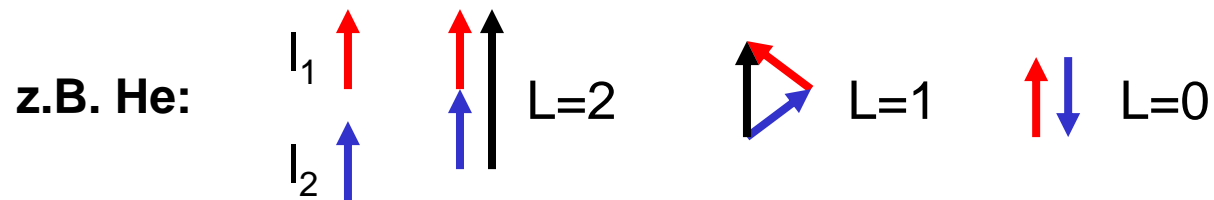


# Mehr - e Systeme

## Mehr-Elektronen System:

- **Russel Saunders** Kopplung (linkes oberes Eck des PSE):  $l$  und  $s$  der einzelnen  $e^-$  addieren sich (vektoriell) individuell zu  $L$  und  $S$  (die selbst quantisiert sind).

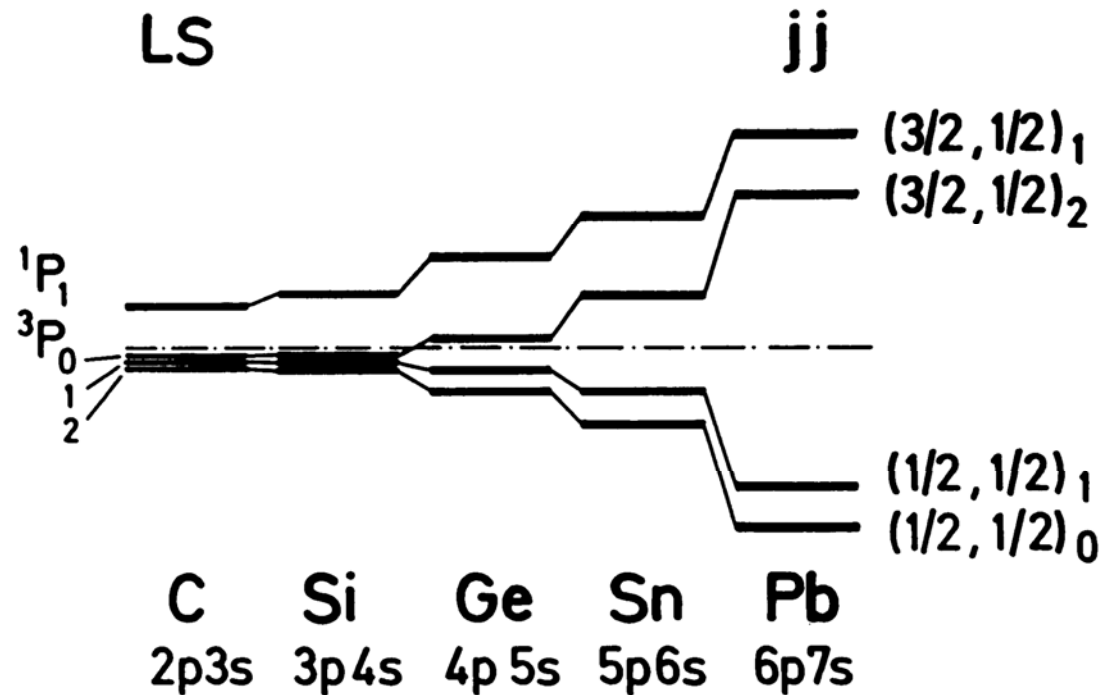
$$L + S = J \text{ (Gesamtquantenzahl - gut)}$$



- **jj Koppelung** (rechtes unteres Eck des PSE):  $l$  und  $s$  addieren sich (vektoriell) pro  $e^-$  zu  $j$ , und dieses erst zu  $J$  des Gesamtsystems

$$\sum j_i = J \text{ (Gesamtquantenzahl - gut)}$$

# Kopplungen



**jj:** Quantensymbole der äußersten e<sup>-</sup> angegeben  
 z.B.:  $(3/2, 1/2)_1$  :  $j_1=3/2, j_2=1/2, J=1$

# Terme

**Term:** Beschreibt Zustand eines Mehrelektronensystems

$$r T_J \text{ mit Multiplizität } r = 2S+1 \text{ (wenn } L \geq S) \\ = 2L+1 \text{ (wenn } L < S)$$

$$T = S \text{ (wenn } L=0) \text{ .. Grundzustand} \\ = P \text{ (wenn } L=1) \\ = D \text{ (wenn } L=2) \\ F, G, H, I \dots$$

$\sum l_i$  gerade (even) - ungerade (odd):  $T^\circ$  für 'odd' Terme



# Natrium / Sodium

z.B. **Na**:  $\underline{1s^2}\underline{2s^2}\underline{2p^6}3s^1$  .... Elektronenkonfiguration

komplette innere Schalen, Valenzelektron

$n = 3 \Rightarrow L = 0, 1, 2 = \mathbf{S, P, D}$  - Terme

$$S = \sum s_i = 1/2 \quad \Rightarrow J = L+S, L+S-1, \dots |L-S|$$

$$L=0 \Rightarrow J = 1/2; \quad r = 2 \cdot 0 + 1 = 1 \Rightarrow {}^2\mathbf{S}_{1/2}$$

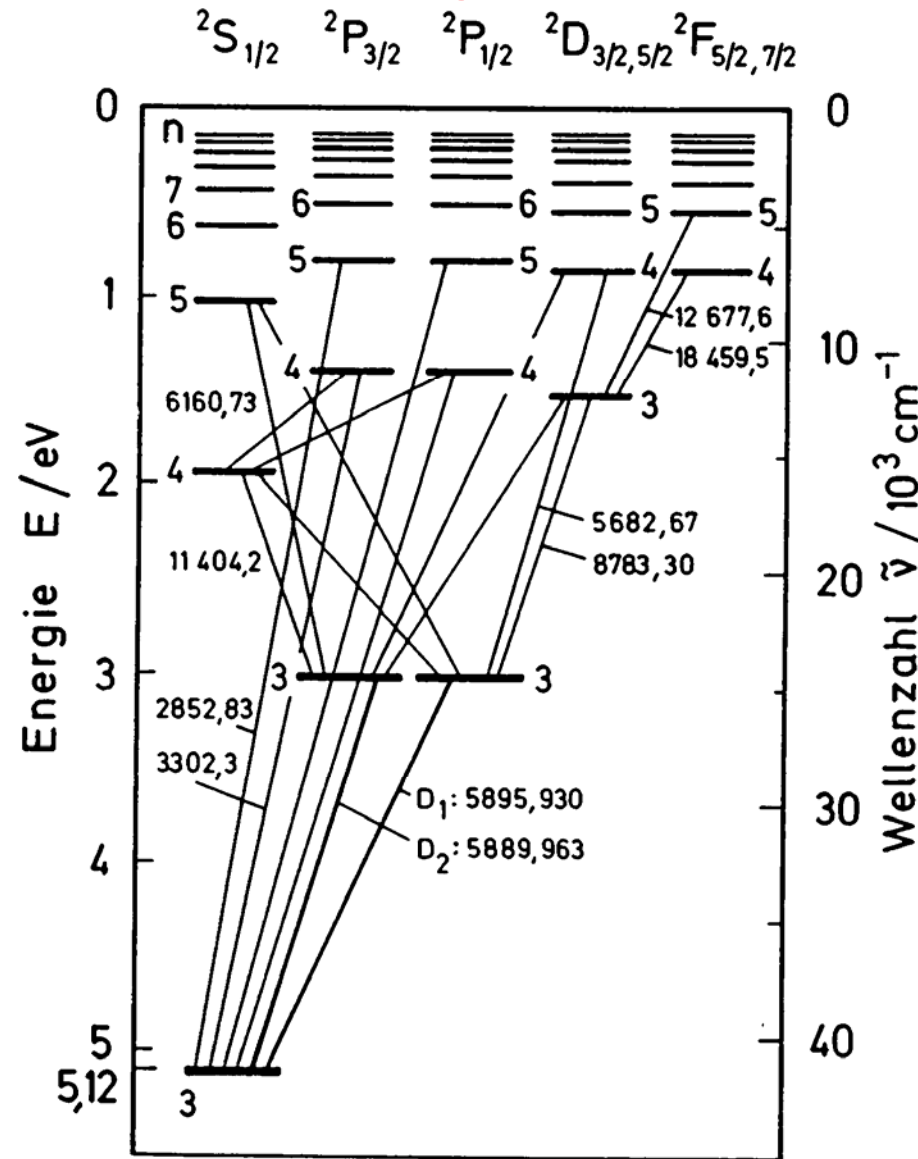
$$L=1 \Rightarrow J = 3/2, 1/2; \quad r = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2 \Rightarrow {}^2\mathbf{P}_{1/2}, {}^2\mathbf{P}_{3/2}$$

$$L=2 \Rightarrow J = 5/2, 3/2; \quad r = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2 \Rightarrow {}^2\mathbf{D}_{5/2}, {}^2\mathbf{D}_{3/2}$$

spek. Term des **Grundzustands**:  $3^2\mathbf{S}_{1/2}$

Na:

Na



# Auswahlregeln

## Auswahlregeln (für el. Dipol Strahlung:)

$$\Delta n = \pm 1$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{ aber } L = 0 \rightarrow L = 0 \text{ verboten}$$

wegen 1. Regel:  $\Delta=0$  nur wenn 2 e involviert  
schwere Atome mit starker e-Wechselwirkung

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ aber } J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ verboten}$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \text{ } (\pi, \sigma \text{ Komponenten})$$

# Praxis

- Aus Datenbank:
  - statistische Gewichte
  - Landéfaktor
  - Paschen-Back Effekt
  - Stark Effekt (quadratisch - linear)
  - Lamb-shift
  - Hyperfeinstruktur
  - Feinstruktur beim H-Atom
  - Mehrfachanregung
- Vom Benutzer:
  - Zeemanaufspaltung
  - Autoionisation

# Klassischer Oszillator

strahlungsgedämpfter harmon. Oszillator:

Kraft auf  $e^-$  =  $F(x)$  [- Zentralkraft] +  $S(x)$  [- Dämpfung]

**Zentralkraft:** harmon. Ungedämpfter Oszillator, Ansatz:

$$x = x_0 e^{i\omega_0 t} \Rightarrow F(x) = m \ddot{x}$$

**Dämpfung:** aus mittlerem Energieverlust eines Dipolstrahlers abgeleitet, somit:

**Bewegungsgleichung:**  $m \ddot{x} = -m \omega_0^2 x + \frac{2e^2}{3c^2} \dddot{x} + eE$

$$\text{Kraft auf } e^- = F(x) + S(x) + \text{external}$$

# Klassischer Oszillator cont.

Ansatz :  $x = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} e^{i\omega_0 t} \Rightarrow x(t) = \frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} E(t)$

Trennung in *Re* und *Im* (=0), schwache Dämpfung ( $\gamma \ll \omega_0$ )

$$\Rightarrow \gamma = \frac{2e^2 \omega_0^2}{3c^3 m} = \frac{8\pi^2 e^2}{3mc \lambda_0^2}$$

z.B.:  $\lambda = 1\text{\AA} \rightarrow \omega = 2\pi\nu \rightarrow \gamma/2\omega_0 = 5.7 \cdot 10^{-4}$ , tatsächlich  $\ll 1$

Aus Elektrodynamik:

$$\varepsilon\mu(\sim 1) = n^2 = 1 + 4\pi N\alpha = n^2 - k^2 - i2nk$$

$N$ ...Oszillatoren/Volumseinheit

$\alpha$  ... Polarisierbarkeit =  $p/E = ex/E$

# Klassischer Oszillator cont.

Lösung DGL  $x(t) \Rightarrow \alpha \Rightarrow \mathcal{R} \Rightarrow$  Approximation für dünnes Gas

$$Im = 2nk = \frac{Ne^2}{\pi m} \frac{v(\gamma/2\pi)}{(v_0^2 - v^2)^2 + v^2(\gamma/2\pi)^2} \quad \text{für freies Elektronengas:}$$

$$\varepsilon = n^2 = 1 - \frac{e^2 N}{\pi m v^2}$$

für geringe Gasdichte:

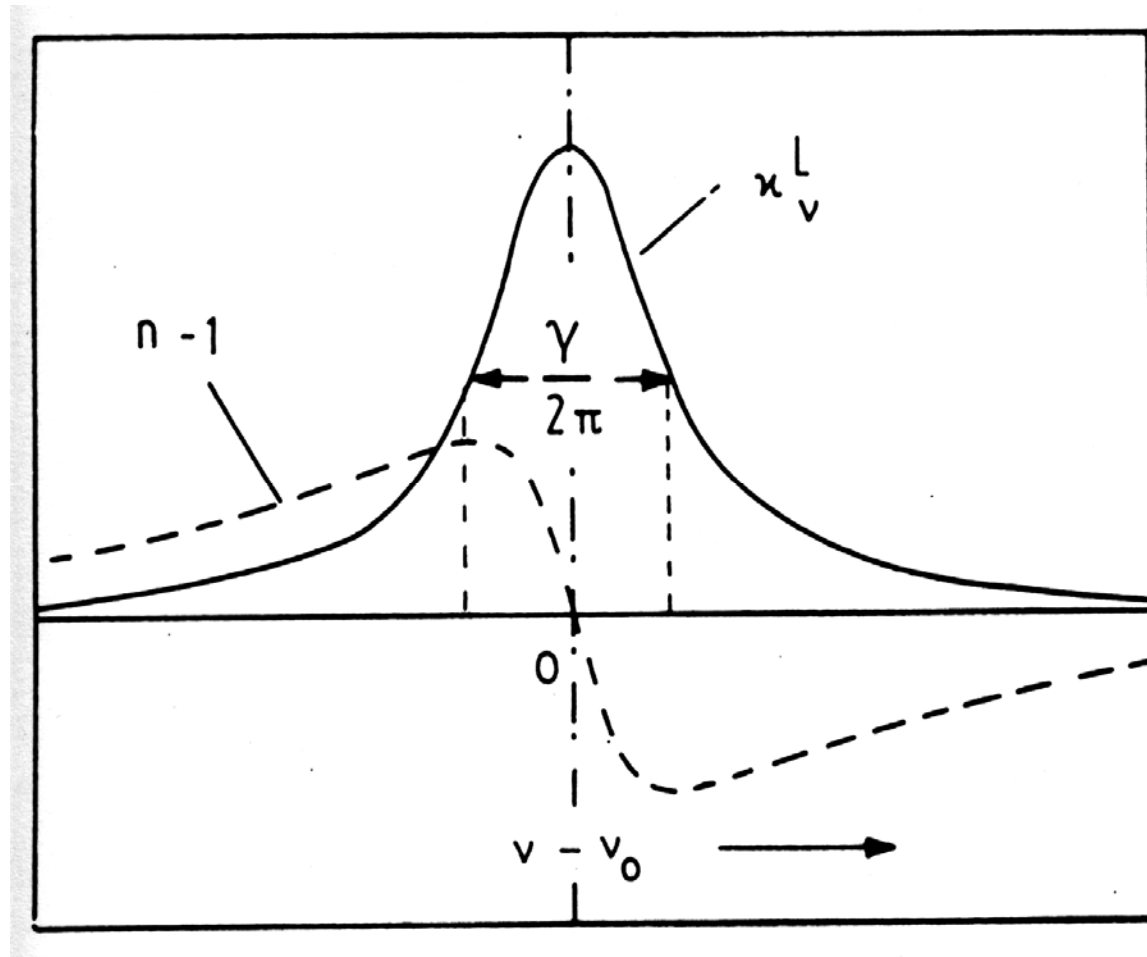
$$n \approx 1 \quad \text{und} \quad k \ll 1 \Rightarrow \varepsilon = n^2 - i2k,$$

$$\text{sowie } v_0^2 - v^2 = (v_0 - v)(v_0 + v) \approx 2v(v_0 - v)$$

Linienabsorptionskoeffizient:

$$\kappa_v^L = \frac{2k\omega}{c} = \frac{e^2}{mc} \frac{\gamma/4\pi}{(v - v_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2} N \cdot f \quad \text{quantenmechanische Oszillatorstärke}$$

# Klassischer Oszillator cont.



HWB der Linie  $\Delta\nu = \gamma/2\pi$ , bzw.  $\Delta\lambda = (\lambda^2/c)\Delta\nu = 0.118 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$



# Dämpfung

- Strahlungsdämpfung
- Dopplerverbreiterung
- Druckverbreiterung (Stöße)

# VALD

- Central wavelength ( $\text{\AA}$ )
- Element / Molecule
- Stat. weight & oscillator strengths ( $\log gf$ )
- Excitation energy ( $E_{i/j}$ )
- Principal quantum number ( $J_{i/j}$ )
- Landé factor ( $g_{i/j}$ )

$i$ : lower level

$j$ : upper level

# VALD cont

- Radiation damping constant ( $\Gamma_r$ )
- Stark damping constant ( $\Gamma_s$ )
- van der Waals damping constant ( $\Gamma_w$ )
- Spectroscopic terms ( $T_i - T_j$ )
- Comments
  - Multiplet numbers
  - Zeeman pattern
  - autoionization

# VALD cont.

## CENTRAL WAVELENGTH (Å)

1 Å =  $10^{-10}$  m (schwedischer Physiker [ongström])

## SPECIES

Elementbezeichnung PSE

neutral (I), einfach ionisiert (II), zweifach (III), etc

oder:

Ordnungszahl + Ionisationsgrad (dezimal) - Kurucz

z.B.: Fe II  $\leftrightarrow$  26.01

# Magnetfeld

Magnetisches Moment durch  $e$  in Orbital  $L$ :

$$\left| \vec{\mu}(\vec{L}) \right| = - \frac{e}{2m_e \cdot c}$$

Magnetisches Spin - Moment (magnetomechanische Anomalie):

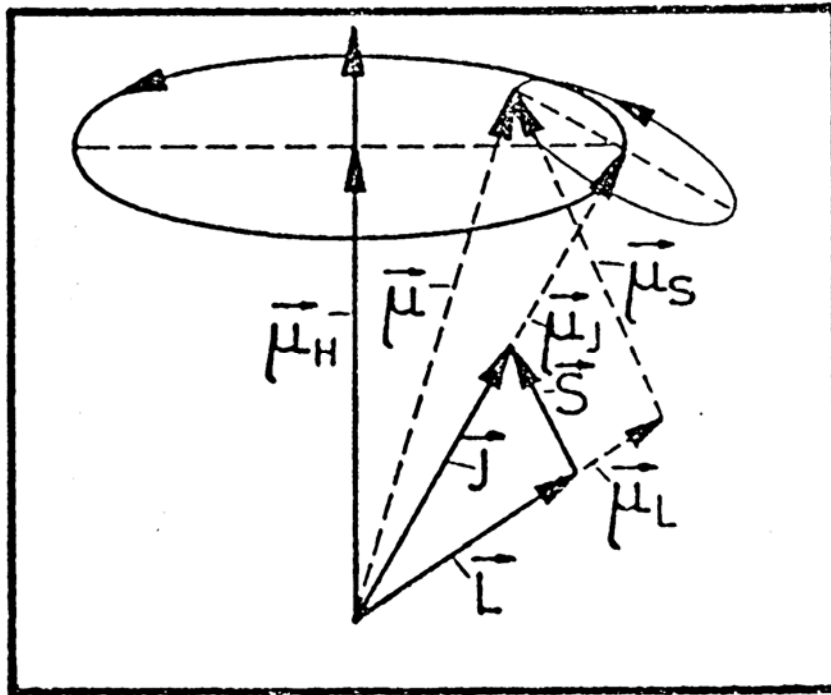
$$\left| \vec{\mu}(\vec{S}) \right| = - \frac{e}{m_e \cdot c}$$

Mechanischer Gesamtdrehimpuls  $\neq$  magnetischem Gesamtmoment  
Wegen Gesamtdrehimpulserhaltung bleibt  $J$  im Raum konstant und  
gesamt-magnetisches Moment präzediert um  $J$ .

# Magnetfeld cont.

Nach außen wirksame Komponente des magnetischen Moments:

$$|\vec{\mu}_J(L, S, J)| = \frac{eh}{4\pi m_e c} \left( \sqrt{L(L+1)} \cdot \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2\sqrt{S(S+1)} \cdot \cos(\vec{S}, \vec{J}) \right)$$



$\mu_H$  ... äußeres Magnetfeld

# Magnetfeld cont.

$$|\vec{\mu}_J(L, S, J)| = \sqrt{J(J+1)} \cdot g(L, S, J) \cdot \mu_B$$

mit Landé – Faktor  $g$ :

$$g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Bohr'schen Magneton:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e c}$$

# Magnetfeld cont.

*Quantenmechanik:*

$\mathbf{J}$  kann zu  $\mathbf{H}$  nur so orientiert sein, daß  $\mathbf{J}_H$  nur halb- oder ganzzahliges Vielfaches von  $h/2\pi$

Singulett zu Singulett ( $S=0 \Rightarrow g=1$ ) .... normaler Zeemaneffekt

sonst: anomaler Zeemaneffekt



# normaler Zeemaneffekt

