

I. Mehrelektronensysteme

Referenzen:

R. Gross, Vorlesungsskript

<http://www.wmi.badw-muenchen.de/teaching/Lecturenotes/>

Demtröder, Experimentalphysik 3, Online-version

1. Wasserstoff - kurze Wiederholung

Stationäre Schrödinger-Gleichung für Coulomb-Potential

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{|\vec{r}|}$$

- i. Lösungen $\psi_{nlm}(\vec{r})$ lassen sich wg. Radialsymmetrie des Potentials in Radial $R_{nl}(r)$ und Winkelanteil $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ aufspalten. Jede Lösung $\psi_{nlm}(\vec{r})$ wird durch 3 Quantenzahlen bestimmt.

$$\psi_{k=\{n,l,m\}} \quad \text{Schreibweise: } |\psi_k\rangle \quad |k\rangle$$

- ii. Zugehörige Energieeigenwerte E_n hängen im Rahmen der Schrödinger-Theorie (kein Spin, nicht relativistisch) nur von Hauptquantenzahl n ab $\rightarrow n^2$ fache Entartung:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 e^4}{8\epsilon_0 h^2} \mu = -R_y^* \frac{Z^2}{n^2} \quad \mu = \text{reduzierte Masse} \quad \mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K}$$

Rydberg-Konstante:

$$R_y^* = \frac{e^4}{8\epsilon_0 h^2} \mu = R_y \cdot (hc) = R_{y\infty} \cdot \frac{\mu}{m_e} \cdot (hc)$$

$$R_y^* = 13.605698 \text{ eV} = \text{Rydberg-Energie für H}$$

$$R_{y\infty} = 1097373.15 \text{ cm}^{-1} \quad cR_{y\infty} = 3.289841 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

$R_{y\infty}$ wird für $m_K = \infty$, d.h. $\mu = m_e$ angegeben

$$R_{y\infty} = \alpha^2 \frac{m_e c}{2h} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad E_{n\infty} = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e c^2}{2} \alpha^2$$

Feinstruktur-Konstante: (Zahl)

SI

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

**Heaviside-
Lorentz**

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

$$\epsilon_0 = \mu_0 = 1$$

**Natürliche
Einheiten**

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi} \approx \frac{1}{137}$$

$$\epsilon_0 = \mu_0 = 1$$

$$\hbar = c = 1$$

iii. Spektrallinien für Übergang von ψ_m nach ψ_n (Hauptquantenzahl $m > n$):

$$\frac{1}{\lambda} = R_y \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \approx R_{y^\infty} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

(Auswahlregeln für elektr. Dipolstrahlung: $\Delta l = \pm 1$)

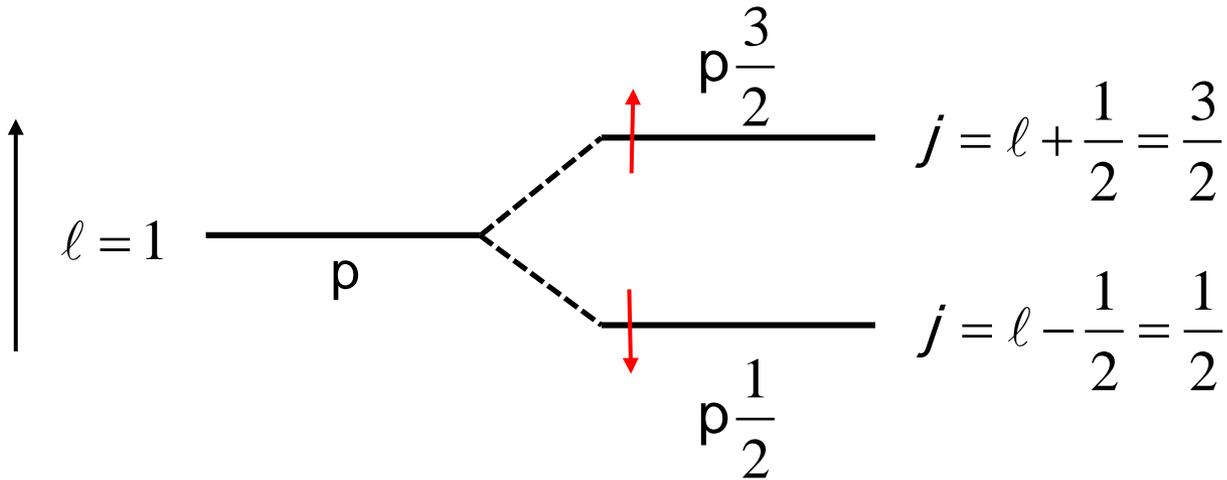
iv. Bei Berücksichtigung des Elektronenspins ($s=1/2$ $s_z=1/2$, QZ: m_s) erhält man Lösungen die durch 4 QZ charakterisiert sind:

$$\psi_{k=\{n,l,m,m_s\}} = \psi_{nlm}(\vec{r}) \cdot \chi_{m_s}$$

v. Feinstrukturaufspaltung:

Berücksichtigt man den Elektronen-Spin kommt es aufgrund der Kopplung des magnetischen Momentes des Spins \vec{S} und des Bahndrehimpulses \vec{l} zu einer Feinstrukturaufspaltung $\sim \vec{l} \vec{S}$, die abhängig vom Gesamtdrehimpuls $\vec{j} = \vec{l} + \vec{S}$ ist.

1-Elektronenspektrum: ($s=\pm 1/2$):



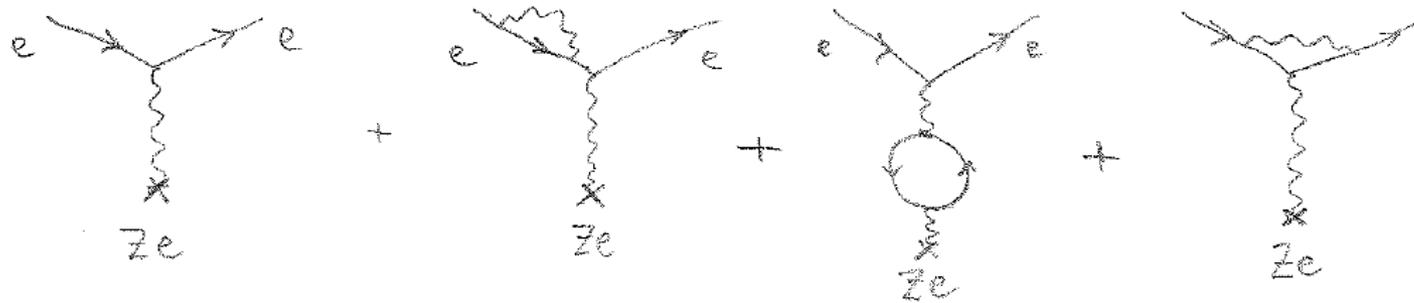
(gilt für alle H-ähnlichen Atome: He^+ , Li^{++})

Berücksichtigt man zusätzlich die relativistische Energie-Impuls Beziehung (rel. Massenzunahme) findet man dass die Energie-Niveaus nur von n und j abhängen: E_{nj}

Für Wasserstoff ist $2s_{\frac{1}{2}}$ ($n=2, l=0, j=\frac{1}{2}$) und $2p_{\frac{1}{2}}$ ($n=2, l=1, j=\frac{1}{2}$) Niveau entartet.

vi. Lamb-Shift:

QED-Korrekturen, d.h. die Berücksichtigung des Austauschs virtueller Photonen in der Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern, müssen berücksichtigt werden:



Diese Korrekturen sind umso stärker je näher das Elektron am Kern ist, d.h. sie hängen von (n, l) ab.

→ Aufhebung der n_j -Entartung für verschiedene l -Werte.

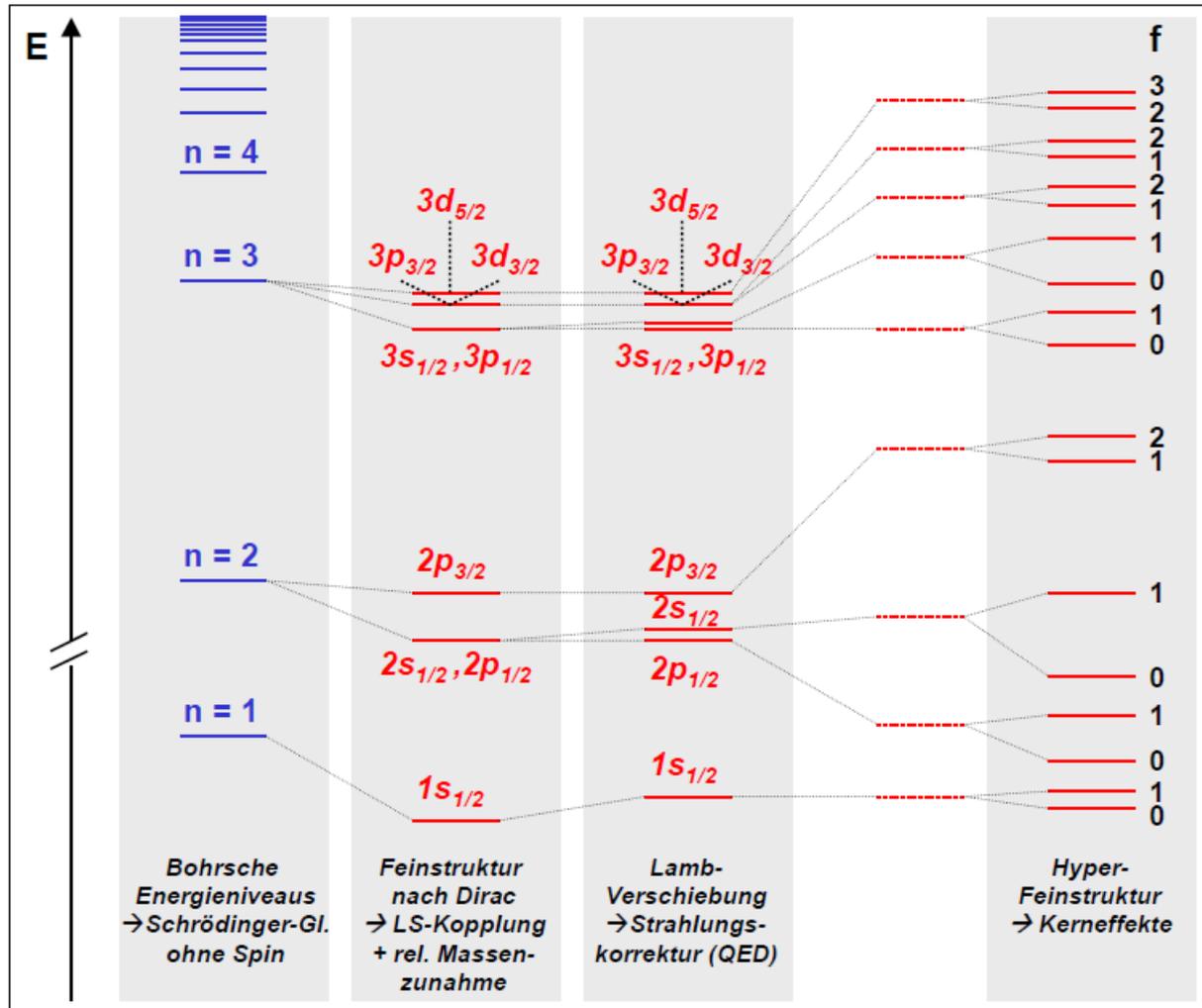
vi. Hyperfein-Aufspaltung:

Aufgrund der Wechselwirkung der magnetischen Momente des Elektrongesamtdrehimpulses \vec{j} mit dem Spin des Kerns \vec{I} kommt es zu einer Hyperfeinaufspaltung die proportional zu $\vec{j} \cdot \vec{I}$ ist, und vom Abstand des Elektrons zum Kern (abhängig von l) abhängt.

→ Aufhebung der E_{n_j} -Entartung für verschiedene l -Werte.

\vec{j} und \vec{I} koppeln zum Gesamtspin $\vec{F} = \vec{j} + \vec{I}$

Abb. I-1: Termschema Wasserstoff



[R. Gross]

Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

Abb. I-2: Spin-Addition in He

[R. Gross]

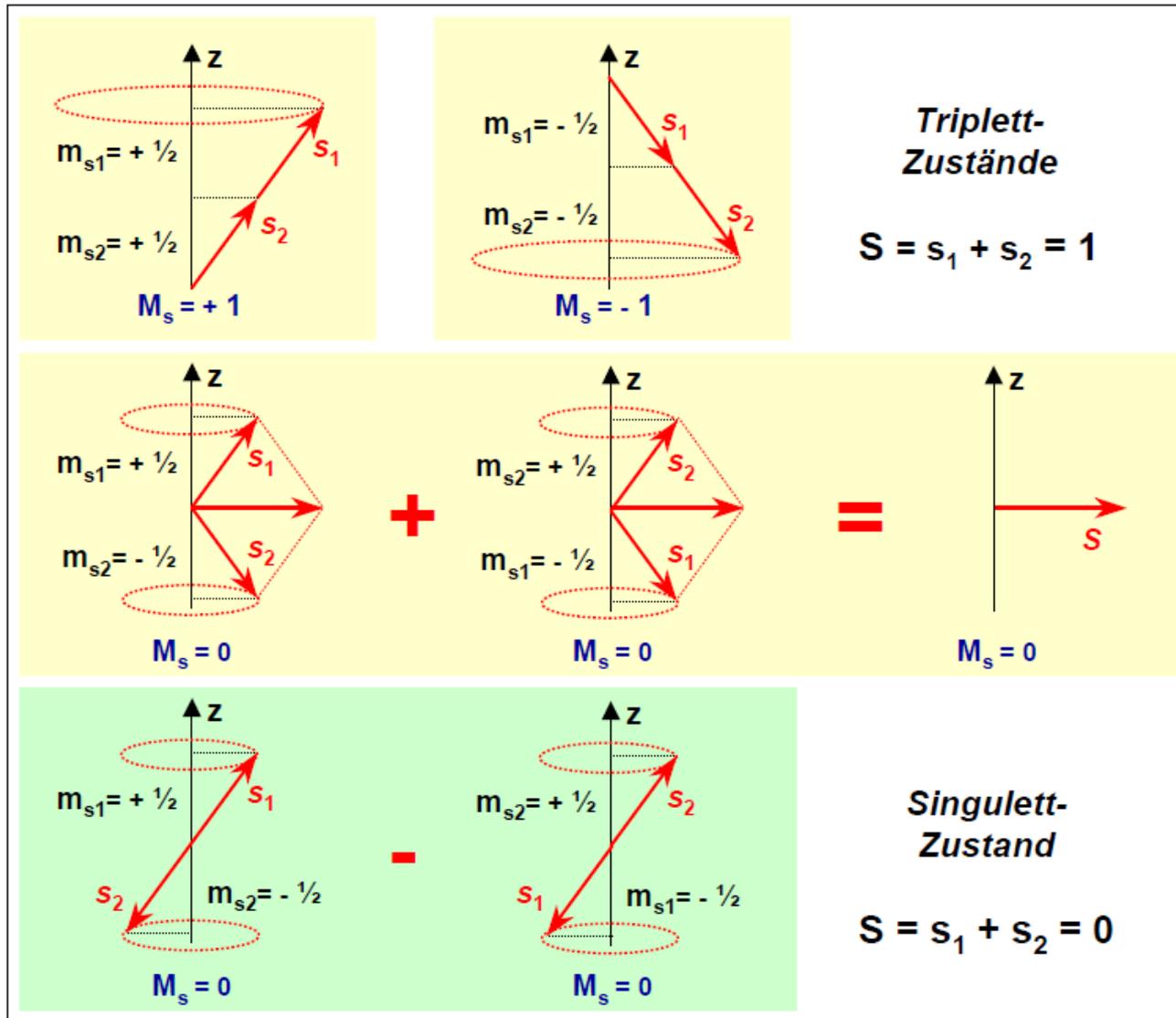


Abbildung 7.4: Vektormodell der drei Triplet-Zustände mit $S = 1$ und $M_S = 0, \pm 1$ und des Singulett-Zustands mit $S = 0$ und $M_S = 0$.

Abb. I-2b: .Zwei-Elektron Spin-Spin Kopplung

1. $S = 1$: Symmetrisches Triplett mit $S_Z = -1, 0, +1$

$$\chi_S^{-1} = \chi_1(\downarrow)\chi_2(\downarrow) \quad S_Z = -1$$

$$\chi_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) + \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow) \} \quad S_Z = 0$$

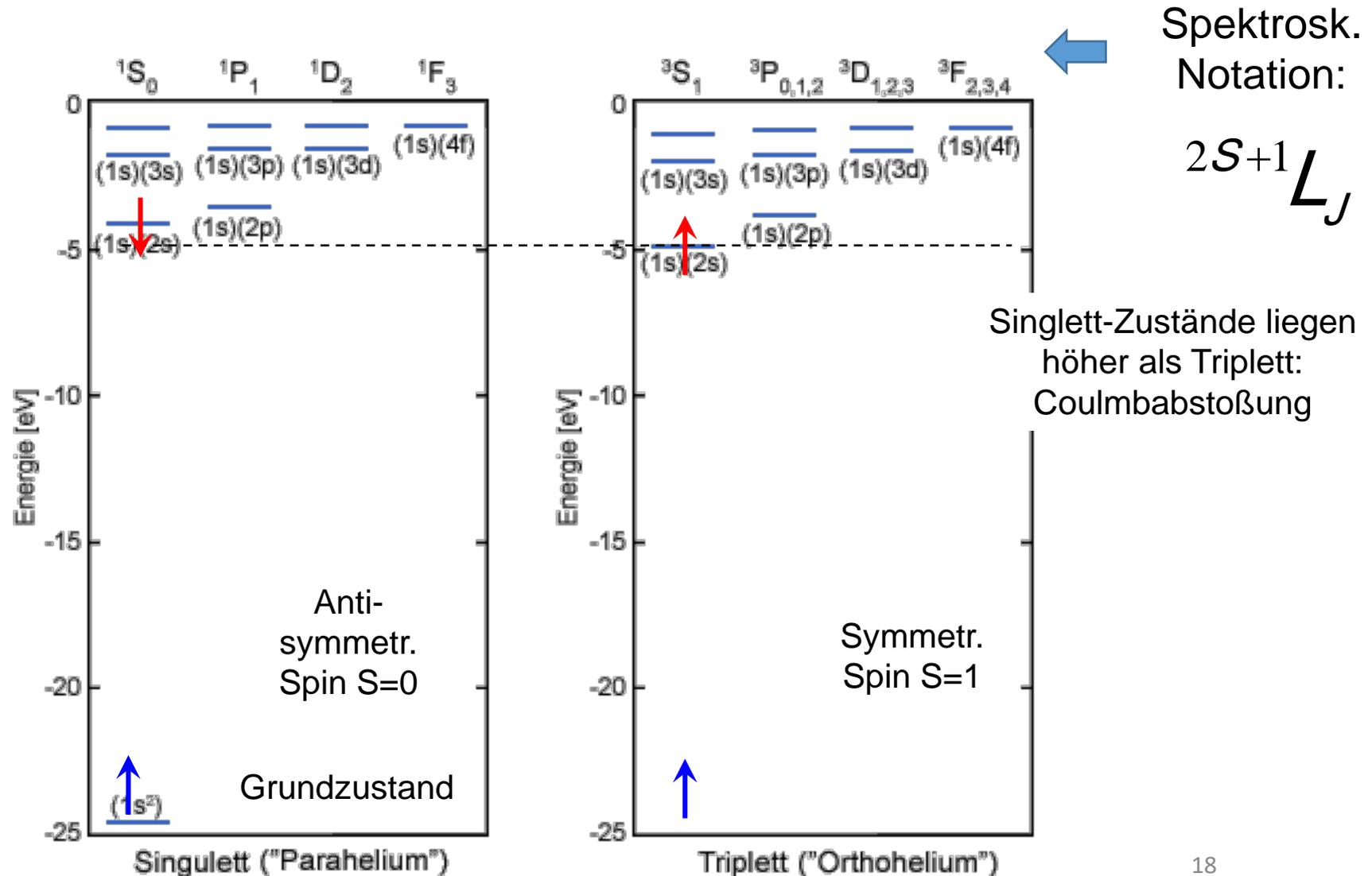
$$\chi_S^{+1} = \chi_1(\uparrow)\chi_2(\uparrow) \quad S_Z = +1$$

2. $S = 0$: Antisymmetrisches Singlett mit $S_Z = 0$

$$\chi_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_1(\uparrow)\chi_2(\downarrow) - \chi_1(\downarrow)\chi_2(\uparrow) \}$$

Abb. I.3: Termschema Helium

<http://www.chemgapedia.de>



Keine elektrischen Dipolübergänge zwischen „para“ und „ortho“ Helium

Abb-I.4a Hartree-Verfahren

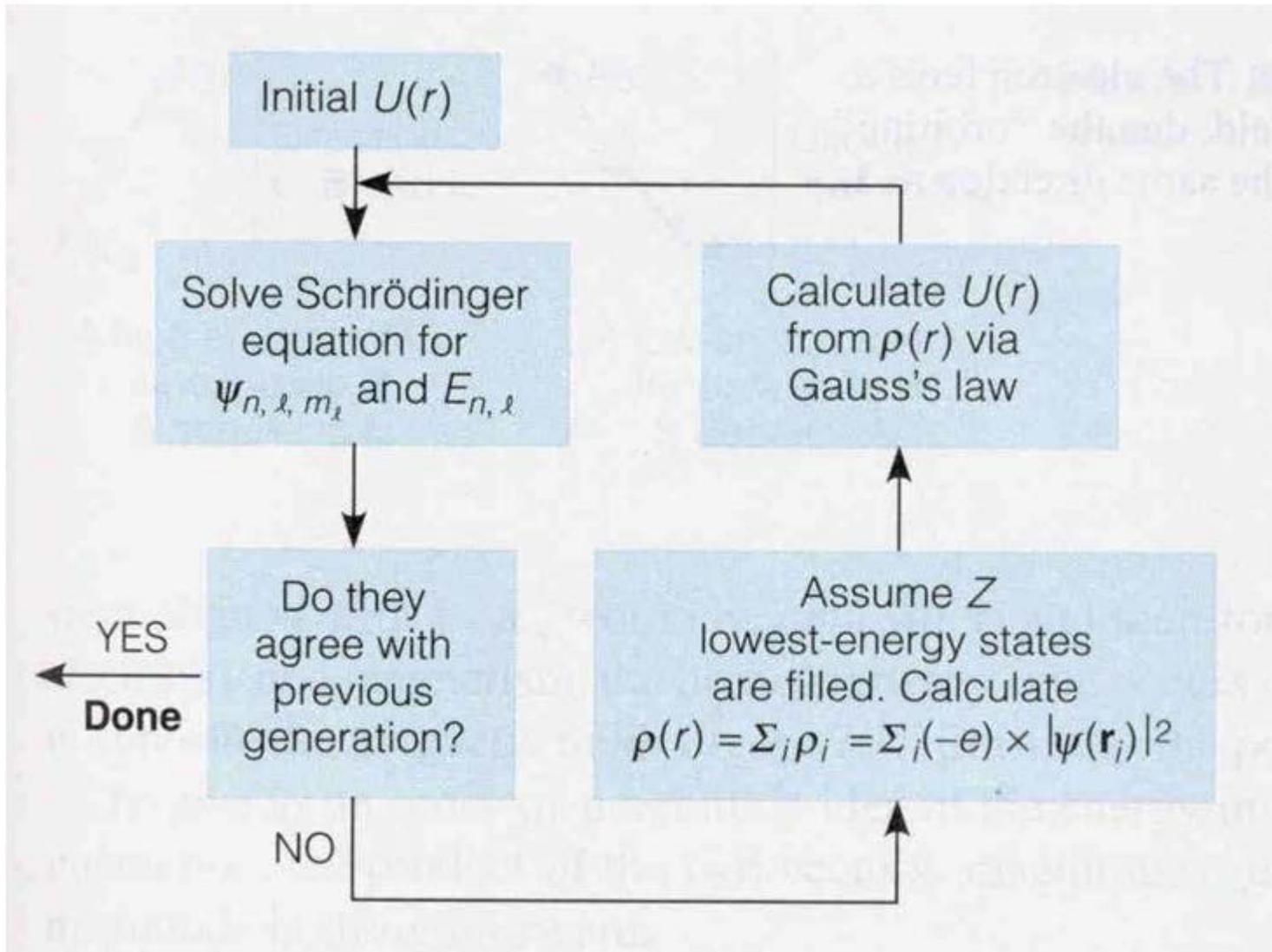
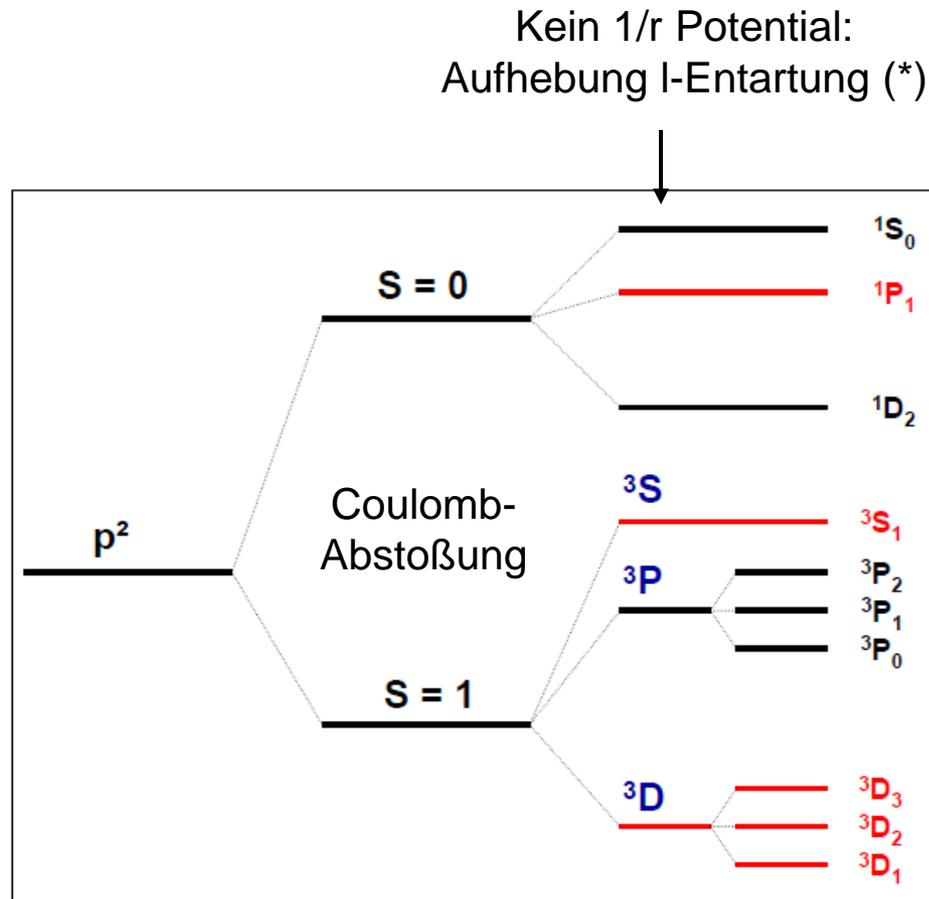


Abb. I.4: Drehimpuls-Konfigurationen für p^2

[R. Gross]



← Verboten
aufgrund von
Pauli-Prinzip:
Spin: antisym.
Ort: antisym.

← Spin: sym.
Ort: sym.

Abbildung 7.7: Mögliche Atomterme der p^2 -Konfiguration. Die rot markierten Terme sind aufgrund des Pauli-Prinzips verboten.

*) Hundzsche Regel: Zustände mit max. S und max. L liegen am tiefsten