

I. Mehrteilchensysteme

1. Wasserstoff - kurze Wiederholung

Ausgangspunkt für die Lösung des Wasserstoffproblems ist die 3-dim. Schrödingergl. für das kugelsym. Coulomb-Potenzial (ohne Spins);
Stationäre Schrödingergl. für kugelsymmetr. Coulomb-Pot.

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

(stationäre Schrödingergl.; \vec{r} = Relativkoordinaten, entspricht unendl. schwerem Proton) im CMS

(i) Lösungen dieser Wellengl. $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$ lassen sich aufgrund der Kugelsymmetrie des Potentials in Radial- ($R_n(r)$) und Winkelanteil $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ aufspalten. Jede Lösung $\psi_{n\ell m}$ wird durch die 3 Quantenzahlen vollständig bestimmt:

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

(ii) Die zugehörigen Energieeigenwerte E_n hängen im Rahmen der Schrödinger-Theorie nur von der Hauptquantenzahl n ab (\rightarrow Entartung: n^2 Niveaus mit gleichem E_n):

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \mu \frac{Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = -Ry^* \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad \mu = \text{reduzierte Masse} = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

mit $Ry^* = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = Ry \cdot hc = Ry_{\infty} \cdot \frac{\mu}{m_e} \cdot hc$

$$\left[\begin{array}{l} Ry^* = 13.605698 \text{ eV} = \text{Rydberg-Energie f. H} \\ Ry_{\infty} = 1097373.15 \text{ cm}^{-1} \\ Ry_{\infty} \text{ wird f. } m_k = \infty, \text{ d.h. } \mu = m_e \text{ angegeben} \end{array} \right]$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e c^2}{2} \cdot \alpha^2 \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Bem.: $E_n < 0 \Rightarrow$ gebundenes Elektron

Bemerkung zu α (Sommerfeld'sche Feinstruktur konst.):

SI-Einheiten: $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137}$

Heaviside-Lorentz
Einheiten:
($\epsilon_0 = \mu_0 = 1$) $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\hbar c} = \frac{1}{137}$

HL + Naturliche
Einheiten
($\hbar = c = 1$) $\alpha = \frac{e^2}{4\pi} = \frac{1}{137}$

(iii) Spektrallinien für Übergang von $\psi_m \rightarrow \psi_n$ (charakterisiert durch Hauptquantenzahlen m und n):

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

(Auswahlregel für elektr. Dipolübergänge: $\Delta l = \pm 1$)

(iv) Unter Berücksichtigung des Elektronenspins ($S = \frac{1}{2}$, $S_z = \pm \frac{1}{2}$, $M_S = m_s$) erhält man die Gesamtwellenfkt. charakterisiert durch 4 QZ:

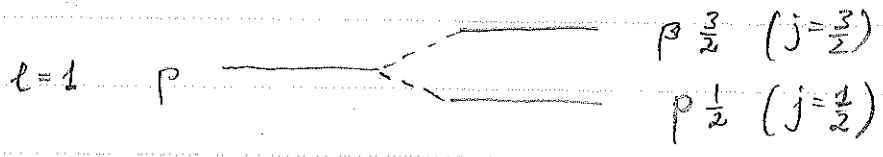
$$\psi_{k = \{n, l, m, m_s\}} = \psi_{nlm}(\vec{r}) \cdot \chi_{m_s}$$

(v) Feinstruktur aufspaltung:

Berücksichtigt man den Elektronenspin kommt es aufgrund der Kopplung der magnet. Momente des Spins \vec{S} und

des Bahndrehimpulses \vec{l} zu einer Feinstruktur aufspaltung $\sim \vec{l} \vec{s}$ des Spektrums, die abhängig vom Gesamtdrehimpuls $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ist. Für das 1-Elektron-System ($s = \frac{1}{2}$):

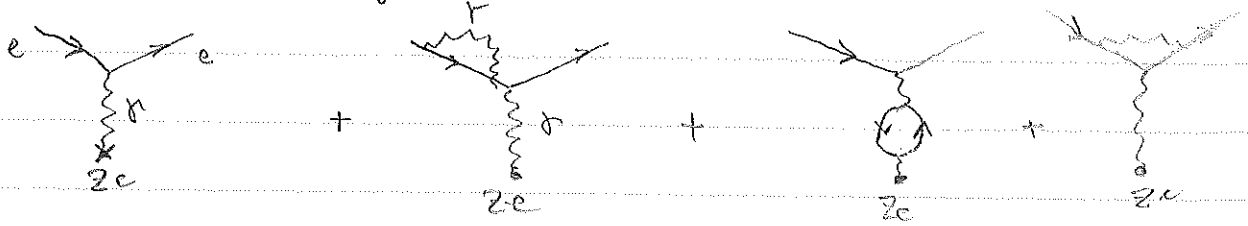
$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad j = l - \frac{1}{2}$$



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

Berücksichtigt man zusätzlich die relativistische Massenzunahme*) findet man, dass die Energieniveaus nur von n und j abhängen. Für Wasserstoff bedeutet das, dass da $2s_{\frac{1}{2}}$ ($n=2, l=0, j=\frac{1}{2}$) Niveau und das $2p_{\frac{1}{2}}$ ($n=2, l=1, j=\frac{1}{2}$) Niveau entartet sind.

(vi) Lamb-Shift: Bewirkt durch QED-Korrekturen, d.h. den Austausch virtueller Teilchen in der Wechselwirkung zwischen Elektron und elektrischem Feld aufgrund des Protons:



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

(„Zitterbewegung“ des Elektrons aufgrund von Emission/Absorption von Photonen)

⇒ Aufhebung der n, j -Entartung für verschiedene l -Werte:
 $2s_{\frac{1}{2}}$ und $2p_{\frac{1}{2}}$ Entartung ist aufgehoben.

*) Relativistische Massenzunahme: $E_{kin} \neq \frac{p^2}{2m}$ sondern $E_{kin} = \sqrt{m_0^2 c^4 + \frac{p^2}{m_0^2}} - m_0 c^2$
 $\rightarrow \Delta E_{rel} = E_n \cdot \frac{Z^2 \alpha^4}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) \rightsquigarrow E_n \rightarrow E_{n,e} = E_n (1 - \Delta E_{rel})$

(VII) Hyperfeinstruktur aufspaltung:

Aufgrund der Wechselwirkung der magnet. Momente des Elektrons gesamt Drehimpuls \vec{J} mit dem Spin des Kerns \vec{I} (Protons) kommt es zu einer Hyperfeinstruktur aufspaltung die proportional zu $\vec{J} \cdot \vec{I}$ und vom Abstand des Elektrons vom Kern (abhängig zu l) ist $\Rightarrow E_{HJ}$ - Entartung für verschiedene l wird ebenfalls aufgehoben, und \vec{J} und \vec{I} koppeln zum Gesamtspin $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$.

Figure: vollständiges Fernschema Abb 4.19 R. Gross.

Abb I.1

2. Heliumatom „in a Nutshell“ (2-Elektronensystem)

Komplikationen von Mehrerelektronensystemen ($Z \geq 2$) gegenüber Wasserstoff

2.1. Wechselwirkung der Elektronen

= gegenseitige elektrische und magnet. WW der Elektronen

⇒ Hamilton-Operator \hat{H} :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{Z=2} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \underbrace{\sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Coulomb-Abstößung}} + \underbrace{\hat{O}(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{I})}_{\text{spinabhängig}}$$

Coulomb-Abstößung → soll erst einmal vernachlässigt werden
 • Abschwächung des Potentials
 • Veff ist nicht mehr Kugel-symmet.
 ⇒ keine Separation in Radial- und Winkelanteil möglich

Problem läßt sich nicht mehr analytisch lösen, sondern nur durch numerische Näherungsmethoden (→ s. 2.3):

Zentralfeldnäherung: Elektron i in einem effektiven Zentralpot. $V_Z(r_i)$

→ Produktansatz: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_1) \cdot \Psi(\vec{r}_2)$ möglich (*)

2 extreme Betrachtungen: $\hat{=}$ separate Schrödinger für Elektronen

a) Einfluß des zweiten Elektrons auf Potential abschirmung völlig vernachlässigt
 → Wasserstoff äq. mit beiden Elektronen in Grundzustand $n=1$
 mit Bindungsenergie $E_{He} = -2 \cdot Z^2 \cdot 13.6 = -108 \text{ eV}$ (nahe am Kern)

b) Zweites Elektron schirmt Potential ab, so daß e_1 mit $Z=1$ sieht
 Bindungsenergie $E_{He} = -Z^2 \cdot 13.6 - (Z-1)^2 \cdot 13.6 = -67.5 \text{ eV}$
 $Z=2$ (fern vom Kern)

Tatsächlicher Grundzustand hat Bindungsenergie $E_{He} = -79.93 \text{ eV}$
 Zweites Elektron schirmt Potential nur teilweise ab:

*) Mehrteilchenoperator → Summe von Einzelteilchenoperatoren: $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$

$$E_{ne} = -Z^2 \cdot 13.6 - \underbrace{(Z - \Sigma)^2}_{Z_{\text{eff}}^2} \cdot 13.6 \Rightarrow \text{Abschirmparameter } \Sigma = 0.655$$

Eigenfunktionen $\psi_{n\ell m m_\ell}(\vec{r}_i)$ werden wie beim Wasserstoff durch entsprechende QZ klassifiziert:

Da das effektive Potential zwar kugelsymmetrisch ist aber nicht die einfache $1/r$ -Form hat, wird die ℓ -Entartung aufgehoben:

kleine ℓ haben hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe wo der Abschirmungsparameter $\Sigma \rightarrow 0$ geht:

\rightarrow höhere Bindungsenergie (= Absenkung des Level E_{ne} für kleine ℓ)

2.2 Ununterscheidbarkeit der Elektronen und Symmetrie der Wellenfkt.

Die beiden Elektronen sind nicht unterscheidbare Fermionen (Spin $\frac{1}{2}$), d.h. man weiß nicht welches Elektron in Zustand a bzw b ist:

$$\psi_{ab}^I = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2) \quad \text{und} \quad \psi_{ab}^{II} = \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1)$$

$$(\text{Index: } a = \{n_1, l_1, m_1, m_{s1}\}; \quad b = \{n_2, l_2, m_2, m_{s2}\})$$

sind völlig äquivalente Lsg und beschreiben die gleiche

Aufenthaltswahrscheinlichkeit: $|\psi_{ab}^I|^2 \stackrel{!}{=} |\psi_{ab}^{II}|^2$ bzw: $\psi_{ab}^I = \pm \psi_{ab}^{II}$

Bem:

$$\psi_{ab}^I = e^{i\varphi} \psi_{ab}^{II}$$

Nach 2-fachem Tausch

$$\psi_{ab}^I = e^{2i\varphi} \psi_{ab}^I$$

$$\Rightarrow \varphi = \pi, 0$$

Vollgemeinere Formulierung des Pauli-Verbots:

Die Gesamtwellenfkt eines Systems aus mehreren Fermionen ist anti-symmetrisch gegen Vertauschung der Fermionen

Daraus folgt: In einem System können deshalb keine 2 Fermionen ein völlig gleiches Satz von QZ $\{n, l, m, m_s\}$ besitzen.

$$\text{Antisymmetrische Gesamtwellenfkt: } \psi_{ab}^{\text{anti}} = \left(\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) \right) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

(bis auf ein Phase, die z.B. π sein kann)

\rightarrow Konsequenzen: Austausch-WW; Spin-Ordnung in Atomen (Hund'sche Regel)

Fermi-Gas: Neutronensterne, Kerne.

Zur Anwendung auf das Helium-Problem muß berücksichtigt werden, daß die Gesamtwellenfkt. einen Ortsanteil Ψ_{nem} und eine Spinanteil χ_{ns} hat.

Die beiden Elektronenspins in He können zu 2 unterschiedlichen Gesamtspins S koppeln: (Spinaddition \rightarrow Abb. 7.4 in R. Gross)
s. Abb. I.2

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

$$1 \leftrightarrow 2: + \quad \chi_s^{-1} = \chi_1(\downarrow) \chi_2(\downarrow) \quad S_z = -1$$

$$\chi_s^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_1(\uparrow) \chi_2(\downarrow) + \chi_2(\downarrow) \chi_1(\uparrow) \right\} \quad S_z = 0$$

$$\chi_s^{+1} = \chi_1(\uparrow) \chi_2(\uparrow) \quad S_z = +1$$

2. $S=0$: Antisymmetrisches Singulett mit $S_z = 0$

$$1 \leftrightarrow 2: - \quad \chi_a^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_1(\uparrow) \chi_2(\downarrow) - \chi_2(\downarrow) \chi_1(\uparrow) \right\}$$

(Siehe auch Fig. I.2 zur Spinaddition (Abb. 7.4 in R. Gross))

Befinden sich die beiden Elektronen in einem symmetr. (anti-symmetr.) Spinzustand, so muß die Ortswellenfkt. entsprechend anti-symmetrisch (symmetrisch) sein.

' Antisymmetrisierung von $\Psi(r_1, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n)$

Bem. Für Mehrerelektronensysteme $Z > 2$ erhält man anti-symmetr.

Gesamtwellenfkt. aus dem Einteilchenlsg mit Hilfe der Slater-Determinante

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{k_1}(\vec{r}_Z) \\ \psi_{k_2}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{k_2}(\vec{r}_Z) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{k_Z}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{k_Z}(\vec{r}_Z) \end{vmatrix}$$

(bei Vertauschen zweier Zeilen / Spalten ändert die Determinante ihr Vorzeichen)

2.3 Term schema von Helium

Im niedrigsten Energiezustand (Grundzustand) des Heliums sind beide Elektronen im tiefstmöglichen Zustand: $n_1=n_2=1, l_1=l_2=0$ (symmetrisch)
 Die Spins müssen dann antiparallel stehen = anti-symmetrisch. Singlet $S=0$

Für angeregtes Helium existieren dann 2 Term Systeme:

Zustände mit $S=0$: „Parahelium“

Zustände mit $S=1$: „Orthohelium“ → komplizierteres Multiplett Struktur

Figur: Helium-Term schema; ²⁵¹¹ Spektroskopische Notation: $J = \text{Gesamt Drehimpuls } \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (Später)
 Fig I.3

Dabei liegen die angeregten Singlet Zustände jeweils höher als die entsprechenden Triplet Zustände: Die Coulomb-Abstoßung ist im Falle anti-symmetrischer Spinwellenfkt (= symmetrischer Orbitalwellenfkt) größer → weniger stark gebunden = „höhere Niveaus“
 Strukturübergänge zw. beiden Termschemata nicht möglich!

Zusatzinfo

Bem.: - Bei Helium entspricht die Ordnung der Termstruktur-Aufspaltung für verschiedene J -Werte nicht der „normalen Reihenfolge“ $\begin{matrix} J=2 \\ J=1 \\ J=0 \end{matrix}$
 sondern ist umgekehrt $\begin{matrix} J=0 \\ J=1 \\ J=2 \end{matrix}$.
 (Die unterschiedliche Termstruktur-Aufspaltung ist Folge magnet. WW zw. \vec{s}_i und \vec{l}_i)

- Die möglichen Spektralen Übergänge ergeben sich aus der Auswahlregeln für Dipol-Strahl:
 $\Delta L = \pm 1, \Delta M_L = 0, \pm 1, \Delta S = 0$ und $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J=0 \rightarrow J=0$)

Die Triplet-Zustände rufen aufgrund der kompl. Multiplett Struktur weit mehr Spektrallinien auf, was halb so wahrscheinlich annehmen, es gäbe 2 verschiedene No. Spektr. (später)

3. Mehrelektronensysteme ($Z > 2$)

3.1 Numerische Näherungsverfahren zur Berechnung der Energiestände

Angrund der nicht mehr kugelsymmetr. WW zwischen den einzelnen Elektronen ist eine analytische Lsg. der Schrödinger-Gl. für das Mehrelektronensystem nicht mehr möglich. Stattdessen: iterative Näherungsverfahren.

Modell unabhängiger Elektronen^{*)}

Kernladung Ze und die zeitlich gemittelte Verteilung der anderen $(Z-1)$ Elektronen resultieren für ein Elektron i in ein effektives kugelsymmetr. Potential $V_{\text{eff}}(r_i)$ in dem sich das Elektron i unabhängig von allen anderen Elektronen bewegt \rightarrow Einteilchen-Problem mit Einteilchenlösungen ψ_i und Einteilchenenergiezuständen $E_i(n_i, l_i, m_i, m_{s_i})$. Diese Einteilchenzustände werden unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips nach und nach mit den Z Elektronen besetzt. Da $V_{\text{eff}}(r_i)$ kein einfaches $1/r$ -Potential ist die (n, l) -Entartung aufgehoben.

\rightarrow Gesamtwellenfkt für Z -Elektronen = Produkt der Einteilchenlsg.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_Z(\vec{r}_Z)$$

(wobei die Antisymmetrieforderung durch Slater-Determinante erreicht wird)

Mit dieser Gesamtwellenfkt. kann das zeitlich gemittelte effektive Potential V_{eff} berechnet werden:

$$V_{\text{eff}}(r_i) \sim -e^2 \left(\frac{Z}{r_i} - \sum_{j \neq i} \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\vec{r}_j \right)$$

Abb.-I.4a

Mit diesem „rechenbaren“ V_{eff} startet die nächste Iteration der Einteilchenlsg.: „Hartree Verfahren“ (nach Douglas R. Hartree); Startwert von V_{eff} = Schätzung

*) Insbesondere bei der Behandlung von Vielteilchensystemen spielen Modelle eine wichtige Rolle. Sie nehmen Vereinfachungen an, Effekte dieser Vereinfachung kann als Korrektur abgeschätzt werden. Weitere Modelle im Vorlesung: Kernmodelle.

Verbesserte Version:

In einer Weiterentwicklung führt man zusätzlich zu Veff noch einen sogenannten Austauschterm ein, der die ^{unterschiedl.} Coulomb-Abstoßung im Falle von Elektronen im gleichen bzw. unterschiedlichen Spinzustand berücksichtigt (parallele relativ zu antiparalleler Spin-Sully).

(\rightarrow antisymmetr. bzw. symmetr. relative Ortswellenfkt \rightarrow mit weniger oder mehr Coulomb-Abstoßung) \Rightarrow Hartree-Fock Verfahren.

Heute wird zur Berechnung der Elektronenverteilung in Atomen, Molekülen und Festkörpern häufig die Dichtefunktionalmethode eingesetzt. (geht zurück auf Walter Kohn, Nobelpreis für Chemie 1998).

Bem.:

Neben der Coulomb-WW müssen auch magnetische WW zwischen den mag. Momenten der Elektronen (Spin + Bahndrehimpuls-Momente) und des Atomkerns berücksichtigt werden \rightarrow Feinstruktur aufspaltung, die allerdings aufgrund einer sehr viel komplexeren „Drehimpulsstruktur“ zu weitaus komplexeren Multipletts führt (s. He) als dies für Wasserstoff der Fall ist.

3.2 Drehimpulskopplung und Gesamtdrehimpuls

Der Gesamtdrehimpuls eines Mehrerelektronensystems hängt davon ab, wie die Drehimpulse und Spins koppeln.

Im Folgenden bezeichnet:

$$\begin{aligned} \vec{L}, \vec{S}, \vec{J} &= \text{Gesamt Bahn-, Spin-, totaler Drehimpuls} \\ L, S, J &= \text{zugehörige QZ} \\ \vec{l}_i, \vec{s}_i, \vec{j}_i &= \text{Drehimpulse eines einzelnen Elektrons} \\ l_i, s_i, j_i &= \text{zugehörige QZ} \end{aligned}$$

(i) L-S (Russel Saunders)-Kopplung:

Falls die Kopplungsenergie zwischen den Bahndrehimpulsen der Elektronen sowie zwischen den Spins der Elektronen groß ist:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \sum \vec{l}_i & |\vec{L}| &= \sqrt{L(L+1)} \hbar \\ \vec{S} &= \sum \vec{s}_i & |\vec{S}| &= \sqrt{S(S+1)} \hbar \\ \downarrow & & & \\ \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S} & |\vec{J}| &= \sqrt{J(J+1)} \hbar \end{aligned}$$

Energiebeiträge

$$W_{\text{elek}} = A_{ik} \vec{l}_i \vec{l}_k$$

$$W_{\text{SiSk}} = B_{ik} \vec{s}_i \vec{s}_k$$

$$\gg W_{\vec{l}_i \vec{s}_i} = C_{ii} \vec{l}_i \vec{s}_i$$

Diese Art der Kopplung liegt vor wenn die Spin-Bahn WW ($\sim l_i s_i$) kleiner als die Coulomb-Abstoßung der Elektronen ist.

→ Feinstruktur aufspaltung ist klein gegenüber dem Energieunterschied von Zuständen mit verschiedenen L und S-Werten → „enge Feinstruktur“

Bsp: Kopplung zweier p-Elektronen ($l_1 = l_2 = 1, s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$)

$$L: |l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \Rightarrow L = 0, 1, 2$$

$$S: |s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2 \Rightarrow S = 0, 1$$

→ bereits 10 verschiedene Drehimpulskopplungen mit $J = 0, 1, 2, 3$ [Abb. Fig. I.4]

(ii) J-J-Kopplung

Falls Kopplung zwischen den Bahndrehimpulsen der einzelnen Elektronen und der Spin der Elektronen klein gegenüber der Kopplung von l_i und s_i ist (das ist der Fall, wenn Feinstruktur aufspaltung $\ll l_i s_i$ groß gegenüber der Coulombabstoßung ist):

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad \vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \quad *) \text{ Energie s.u.}$$

Feinstruktur aufspaltung (als Maß für die $l_i s_i$ Kopplung) $\sim \frac{Z^4}{n^3}$
 \Rightarrow JJ-Kopplung tritt vor allem bei schweren Atomen (großes Z) auf.

Da bei JJ-Kopplungen die QZ L und S keine "guten QZ" mehr sind, ist Spektrum bei Vorliegen von JJ-Kopplung komplex.

Im folgenden soll nur LS-Kopplung diskutiert werden
 (Bei He hatten wir LS Kopplung implizit angenommen).

*) Energiebeiträge

$$W_{e_l e_k}, W_{s_i s_k} \ll W_{e_i s_i}$$

(iii) Term schemata (LS-Kopplung)

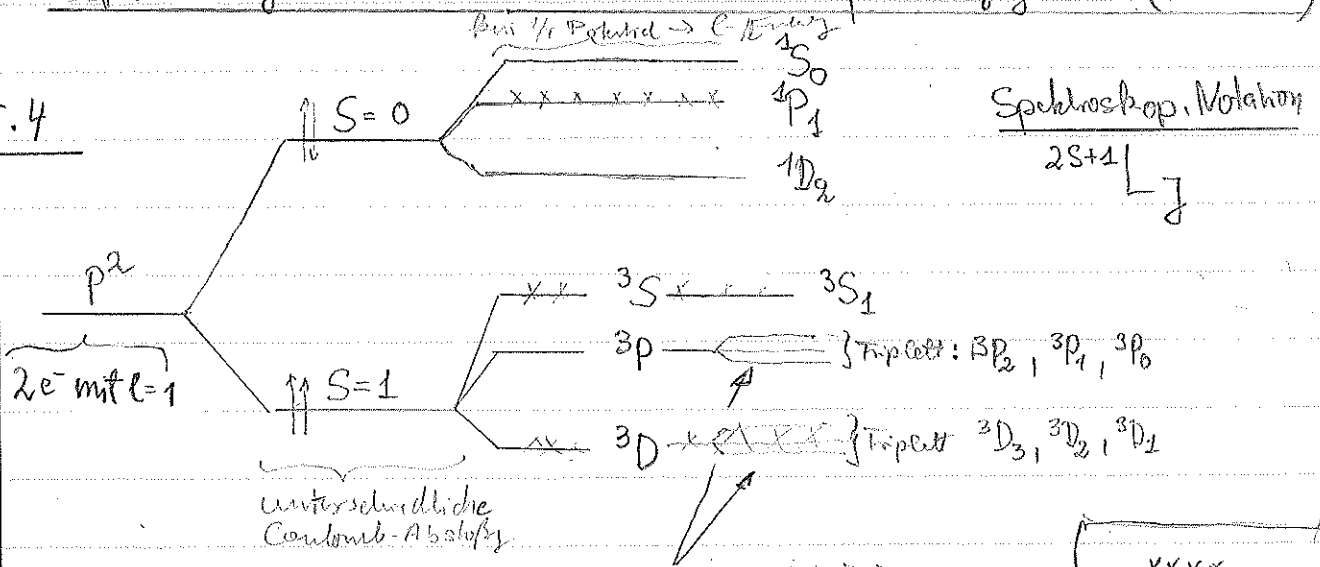
Elektronenkonfigurationen mit Gesamtdrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} führen je nach Kopplung von \vec{L} und \vec{S} zu \vec{J} zu verschiedenen Feinstrukturkomponenten:

$$|L-S| \leq J \leq L+S$$

Die Zahl der verschiedenen J -Werte gibt die Zahl der Feinstrukturniveaus an; sie wird durch die jeweils kleinere Zahl $(2S+1)$ oder $(2L+1)$ gegeben: $\min(2S+1; 2L+1)$

Bsp.: Mögliche Feinstruktur Niveaus der p^2 -Konfiguration ($2e$ mit $l=1$)

→ Abb. I.4

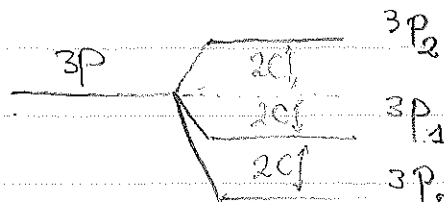


Aufspaltung aufgrund $\vec{L}\vec{S}$ -Kopplung $\sim \vec{L} \cdot \vec{S}$:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} \sim C(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

für $3P (L=1, S=1)$:

$$\begin{cases} J=2 & 6 - 2 - 2 = +2 \\ J=1 & 2 - 2 - 2 = -2 \\ J=0 & 0 - 2 - 2 = -4 \end{cases}$$



"normale" j -Reihenfolge

xxxx verboten (Pauli) für $n_1 = n_2$
Bsp.: $1p_1$:
antisymmetrisch Spin Teil
→ symmetrisch Orts Teil
 $L=1 \rightarrow$ Antisymmetrisch

Bem. 1: Von den möglichen Termen sind die markierten (xxx) Terme aufgrund des Pauliprinzips verboten wenn die beiden Elektronen $n_1 = n_2$ gleiche Haupt QZ haben

Bem. 2: Spaltung $S=0$ $\frac{e_1}{e_2}$ aufgrund der Coulomb WW
($S=0 \rightarrow$ näher zusammen \rightarrow größere Coulomb Abstoßung)

Bem. 3: Anhebung der L-Energie aufgrund Abweichung vom $1/r$ -Potential: Elektronen mit unterschiedlichen Drehimpuls erfahren unterschiedliche Abschirmung (Achtung relativ zu He invertiert)!

↓
Hund'sche Regel:

Zustände mit max. S am tiefst

— " — " — max L — " —