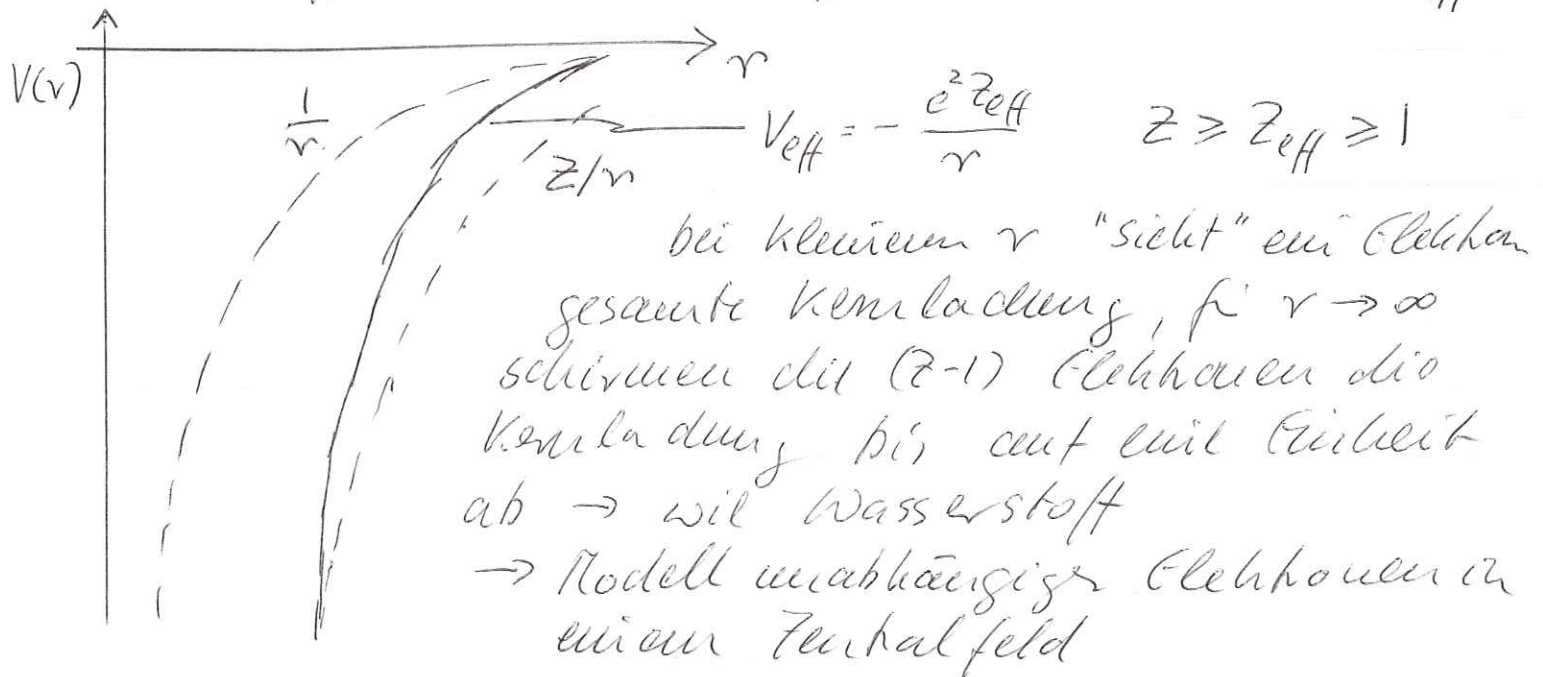


1.5 Energieniveaus von Atomen

- Einfachste Atome: diejenigen mit 1 Elektron in äußerster Schale, Alkaliatome Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
da abgeschlossene Schale immer $L=0, S=0, J=0$
 \rightarrow Grundzustand immer $^2S_{1/2}$
 wasserstoffähnlich mit effektivem Potential $V(r)$



NB: werden sehen, Atomkern kann in einem auf ähnlichen Schalenmodell behandelt werden, ein Proton sieht effektives 'Potential', das durch $Z-1$ andere Protonen und N Neutronen aufgebaut wird (allerdings nicht um Coulomb-WW)

diese Potentialform hebt Entartung der Wasserstoff-niveaus auf, d.h. dass

$$E_n(s) < E_n(p) < E_n(d) < E_n(f)$$

- Aufspaltung am größten für kleine n , nimmt mit n ab
- niedrigste s -Niveaus grundsätzlich stärker gebunden als in H , Absehung nimmt mit l ab \rightarrow Fig. 1-11

für große n (und damit große r) lassen sich Energieeigenwerte durch wasserstoff-ähnliche Lösung mit einem n_{eff} beschreiben

$$E_{n,l} = -\frac{E_0}{n_{\text{eff}}^2} = -\frac{E_0}{(n - \delta_{ne})^2} \approx -\frac{E_0}{n^2} \frac{1}{(1 - \delta/n)^2}$$

effektive Hauptquantenzahl $\equiv n - \text{Quanten defekt } \delta$
 δ_{ne} enthält Abweichung von H durch

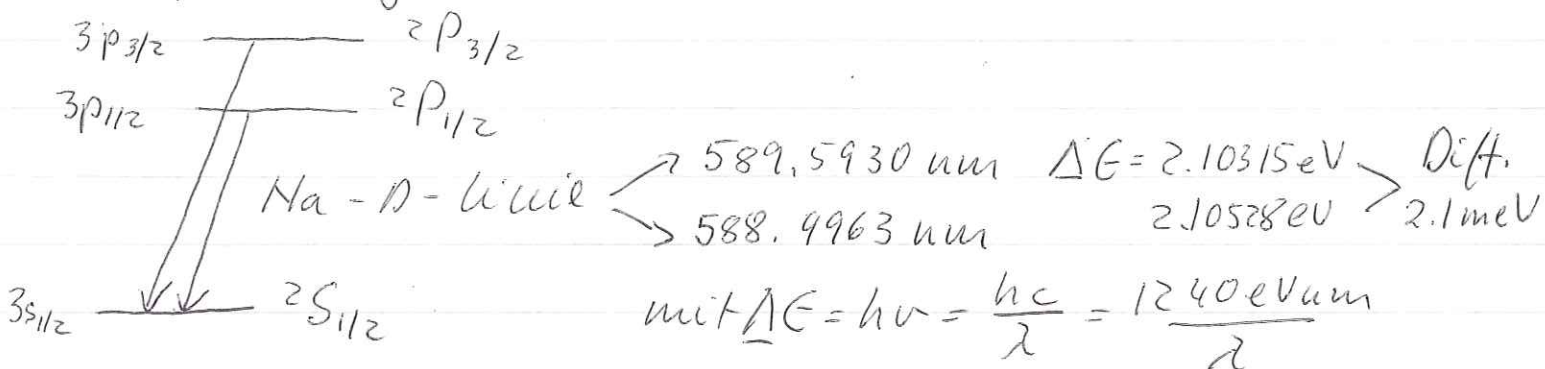
- Modifikation Coulombpotential
- aber auch Polarisation der abgeschlossenen Schalen durch äusseres Elektron
- Austausch WW, wenn äusseres Elektron kleiner l hat; δ_{ne} hängt nur schwach von n ab

Beispiel Na: $\delta_{30} = 1.373$; $\delta_{31} = 0.883$; $\delta_{32} = 0.010$

\Rightarrow Fig. 1-12

durch (kleine) Spin-Bahn WW

Aufspaltung der P-Niveaus in $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$



entsprechende Aufspaltung $^2D_{3/2,5/2}$ etc.,
 Störung der Energieeigenzustände ohne Spin-Bahn
 Koppelung

Erinnerung an Wasserstoff: $E_{2p_{3/2}} - E_{2p_{1/2}} = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$
 $\Delta E_{FS} \propto \frac{Z^2 \alpha^2}{n} E_n \propto \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3}$ als Erwartungswert von $\frac{S \cdot L}{r^3}$

Effekt nimmt stark mit Z zu, auch wenn je

das Spektrum zerfällt wie in He in Singulett und Triplett-Teil zwischen denen es keine Übergänge gibt mit Emission 1 Photons ($\Delta S=0$)

→ Fig 1-13

außer den oben beschriebenen Zuständen, die aus $1s^2 2s^2 2p^2$ konstruiert werden

- Anregung eines der beiden p-Elektronen
Rumpf $1s^2 2s^2 2p^1$ plus 1 Elektron in $3s, 3p, 3d, 4s, \dots$
- Anregung eines der beiden s-Elektronen nach $2p$
 $1s^2 2s^1 2p^3$ nennt man sp^3 -Zustände
kostet ca 8 eV Energie

Triplett-Spektrum: zusätzlich zu Grundzustand und anderen 3P -Zuständen

$$1s^2 2s^2 2p^1 3s^1 \quad L=1 \quad J=0,1,2$$

$$1s^2 2s^2 2p^1 3p^1 \quad L=0 \quad J=1$$

$$L=1 \quad J=0,1,2$$

$$L=2 \quad J=1,2,3$$

← 3S_1
erlaubt da unterschiedliches n
← $^3D_{1,2,3}$

ebenso

Singulett und $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1 \quad L=1 \quad J=1 \quad ^1P_1$ -Zustand

Wie findet man die Zustände theoretisch?

- wegen fehlender Kugelsym. des Potentials V keine analytischen Lösungen der Schr. Gl.
- selbst für wenige Elektronen numerische Lösung nur mit großem Rechenaufwand
- man macht ein vereinfachtes Modell, das sich leicht numerisch lösen läßt

generell: Modelle spielen in der Physik eine sehr wichtige Rolle. Insbesondere um komplexe Vielteilchenprobleme zu lösen. Vereinfachung muß wichtigste Effekte einschließen. Für Vernachlässigungen kann korrigiert werden

"Modell unabhängiger Elektronen" für Mehr-Elektronen-Atome

- Kernladung und zeitlich gemittelte Verteilung der anderen Elektronen ergeben für ein Elektron ein effektives kugelsym. Potential $V_{eff}(r)$
- in diesem $V_{eff}(r)$ bewegt sich Elektron unabhängig von allen anderen Elektronen → Einzelchenproblem.

finde Einzelchen Wellenfunktion ψ_i und Einzelchenenergiezustände $E_i(n_i, l_i, m_i, m_s)$

- gesamte Wellenfunktion ist Produkt Wellenfunktion der ψ_i : $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n)$
- Korrekte Symmetrisierung durch Linearkombination antisym. Wellenfunktion wird als Determinante geschrieben

"Slater-Determinante"

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1) & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

damit wird $V_{\text{eff}}(r_i)$ für i -tes Elektron

$$-e^2 \left(\frac{Z}{r_i} - \sum_{j \neq i} \int \frac{1}{r_{ij}} |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\vec{r}_j \right)$$

ausreichende
Kernladung
 Ze

Abschirmung von Ze
durch Summe der
Beiträge der j anderen
Elektronen

} die ψ_j werden
durch Iterations-
verfahren gefunden
"Hartree-Verfahren"
nach Douglas R. Hartree
startend mit einem
geschätzten Potential oder
Näherung \rightarrow Min Energie

1.6 LS und jj Kopplung in Atomen

kurze Wiederholung: Elektronenzustand in Atomen
char. durch

1. Schrödingergl. und ihre Lösungen für unabh.
hängige Elektronen im effektiven Zentralfeld
(gefunden z.B. durch Hartreeverfahren)

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_i} + V_{\text{eff}}(r_i) + \hat{H}_{\text{rest}}(r_{ij}) \right)$$

\rightarrow nicht durch Zentralfeld be-
rücksichtigt Rest WW, z.B. Austauschint.

2. Für die einzelnen Elektronen gibt es Spin-Bahn-
WW (siehe Wasserstoff)

$$H_{\text{SB}} = \sum_{i=1}^n c(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i$$

\leftarrow Terme haben sich für
gefüllte Unterschalen weg

Niveaus der bisher besprochenen Atome charakterisiert
durch Hauptquantenzahl, Gesamtbahndrehimpuls-
quantenzahl L , Gesamtspin S . Wenn Spin-Bahn-
Kopplung ein kleiner Effekt, können wir sie zunächst
ignorieren (Na: 2.1 meV)

dann ist Gesamtdrehimpuls eine Erhaltungsgrösse $\hat{\vec{L}} = \sum_{i=1}^n \hat{\vec{L}}_i$ mit $[\hat{\vec{L}}^2, \hat{H}] = 0$ und $[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$

ebenso für Gesamtspin

$$\hat{\vec{S}} = \sum_{i=1}^n \hat{\vec{S}}_i \quad [\hat{\vec{S}}^2, \hat{H}] = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{S}_z, \hat{H}] = 0$$

d.h. Eigenzustände beschrieben durch Satz von Quantenzahlen $|n, L, M_L, S, M_S\rangle$

"LS" oder "Russel-Saunders-" Kopplung
(nach Henry M. Russel und Frederick A. Saunders, die dies zur Interpretation stellarer Spektren 1925 anwandten)

$$\begin{aligned} \hat{\vec{L}}^2 \Psi &= L(L+1)\hbar^2 \Psi & \hat{L}_z \Psi &= M_L \hbar \Psi \\ \hat{\vec{S}}^2 \Psi &= S(S+1)\hbar^2 \Psi & \hat{S}_z \Psi &= M_S \hbar \Psi \end{aligned}$$

$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2$ für 2 Elektronen etc.
wie die $|L, M_L\rangle$ und $|S, M_S\rangle$ -Zustände aus den Einzelelektronenzuständen gebildet werden, siehe letzte Vorlesung (S. 1-16) für Kohlenstoff: Produkt der Zweiteilchenwellenfunktionen gewichtet mit Clebsch-Gordan-Koeff., dann Summation über alle m_i, m_j

jetzt Spin-Bahn-Kopplung als kleine Störung:

- \hat{L}_z und \hat{S}_z kommutieren nicht mit $\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$
(siehe Wasserstoff 3. Semester)
- allerdings kommutieren $\hat{\vec{J}}^2 = (\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}})^2 = \hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{S}}^2 + 2\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$
und \hat{J}_z
ohne externes Feld ist der Gesamtdrehimpuls eine

Erhaltungsgröße

dadurch entstehen neue Eigenzustände

$$|n, L, M_L, S, M_S\rangle \rightarrow |n, L, S, J, M_J\rangle$$

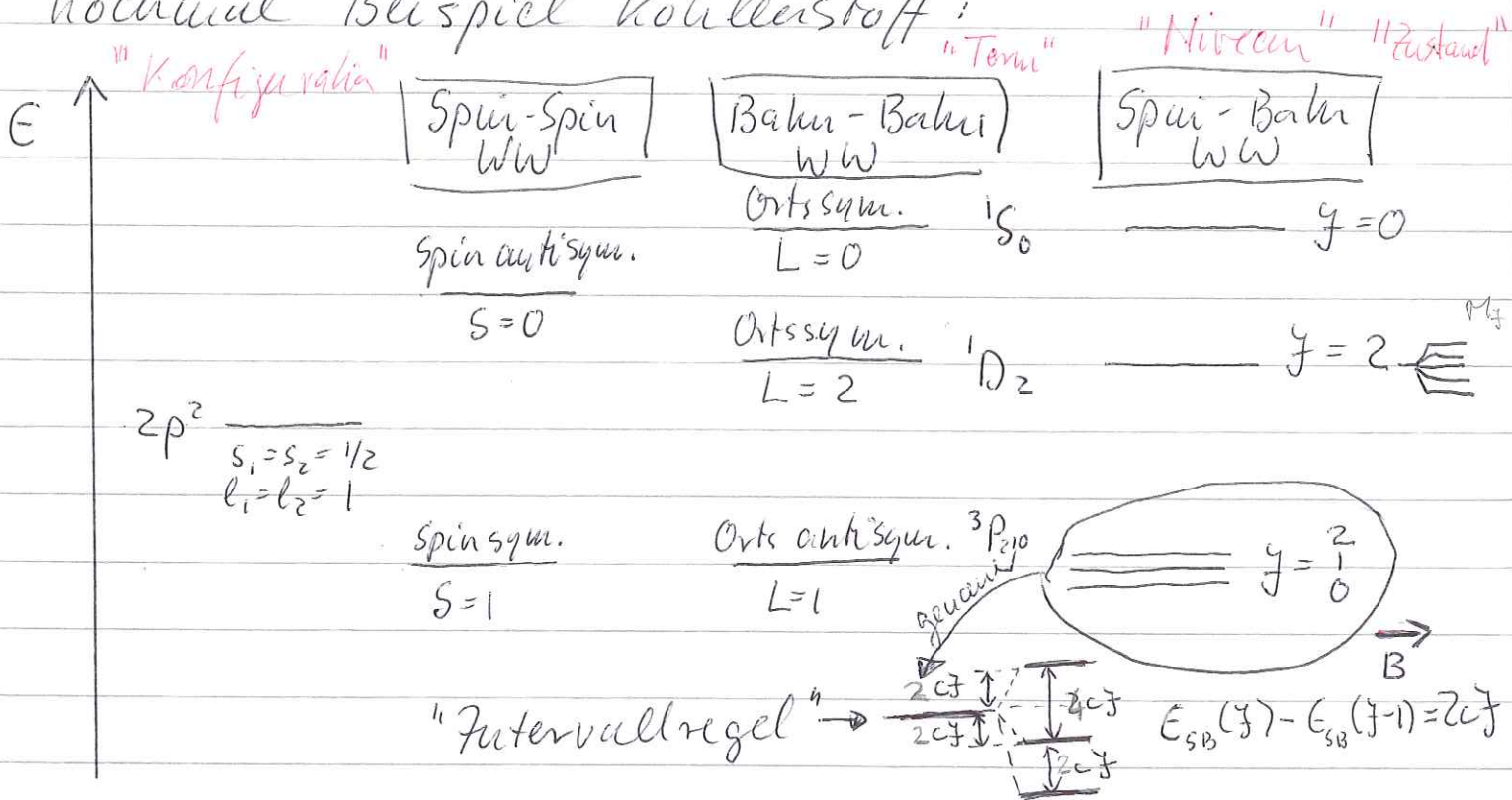
mit $E_{SB} = c (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$

↑ Vorzeichen 3. Hund'sche Regel
 positiv für weniger als halbgefüllte Schale
 negativ " " " " "

$$|n, L, S, J, M_J\rangle = \sum_{M_L, M_S} c_{M_L, M_S} |n, L, M_L, S, M_S\rangle$$

$$|n, L, M_L\rangle |S, M_S\rangle$$

CG Koeffizient verschwindet falls $M_L + M_S \neq M_J$
 nochmal Beispiel Kohlenstoff:



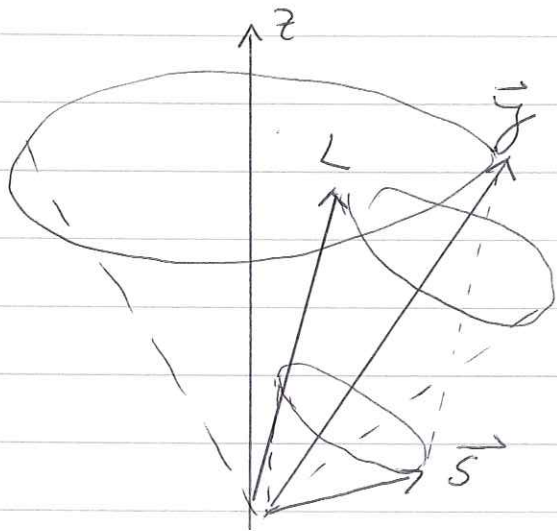
Werte von J : $J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S$

Symmetrie unter Vertauschung von 2 Elektronen

$$P_{12} \psi = (-1)^{L+S+1} \psi$$

Größe der Spin-Bahnaufspaltung $\propto \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3}$
 im Fall der LS-Kopplung ist

- Spinbahn Feinstruktur aufspaltung klein gegenüber Abstand der Terme mit verschiedenen L und S (im Na $0(1\text{eV})$ im Vgl. zu 2meV) u. Rest WW
- für starke Kopplung von 2 Vektoren \vec{n} und \vec{v} schnelle Präzession um resultierenden Vektor \vec{w}



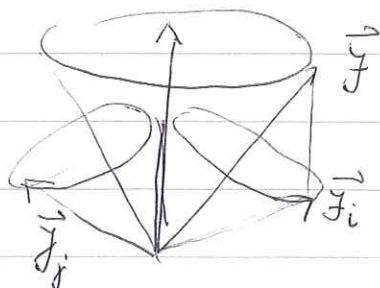
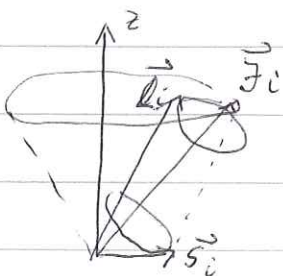
gilt für leichte Atome
 mit kleinem Z

"siehe Quantenzahlen"
 L, S, J, M_J

da Stärke Spin-Bahn Kopplung mit Z^4/n^3 zunimmt
 gilt für schwere Atome mit großem Z

$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$ Spin und Bahndrehimpuls jedes
 einzelnen Elektrons koppeln zu totalem Bahndreh-
 impuls und die J_i koppeln zu totalem Bahndreh-
 impuls aller Elektronen "JJ-Kopplung"

Übergang graduell, dominant wenn Aufspaltung
 vergleichbar mit Energieunterschied verschiedener
 S oder L Subniveaus in einer Schale \Rightarrow Fig 1-14



L_i und S_i präzessieren
 schnell um J_i

$J_i, J_j \dots$ präzessieren lang-
 samer um J

Beispiel: $3s2p$ -Konfiguration, die wir bereits im C hatten $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$ $3P_{0,1,2}$ und $1P_1$ in LS-Kopplung
 in jj $l=1 s=1/2 \rightarrow j=3/2, 1/2$ $l=0 s=1/2 j=1/2$

in Sn $6s_{1/2} 5p_{1/2}$ koppeln zu $J=0,1$ } 2 Dupletts
 $6s_{1/2} 5p_{3/2}$ $J=1,2$

- Anzahl der Terme ist in beiden Fällen gleich groß
- Niveaus eindeutig identifiziert durch ihr J , können entlang zunehmender Kopplungsstärke verfolgt werden ~~werden~~ [Fig. 1-15] Niveaus mit gleichen J können mischen, hier die beiden $J=1$ Zustände
- ungleichste Zustände erfahren lineare Verschiebung in Energie mit zunehmender Kopplungsstärke c
- Auswahlregeln für Übergänge ändern sich immer gültig, für elektrische Dipolübergänge

$\Delta J = 0, \pm 1$ (nicht $J=0 \rightarrow J'=0$)

$\Delta M_J = 0, \pm 1$ (nicht $M_J=0 \rightarrow M_{J'}=0$ für $\Delta J=0$)

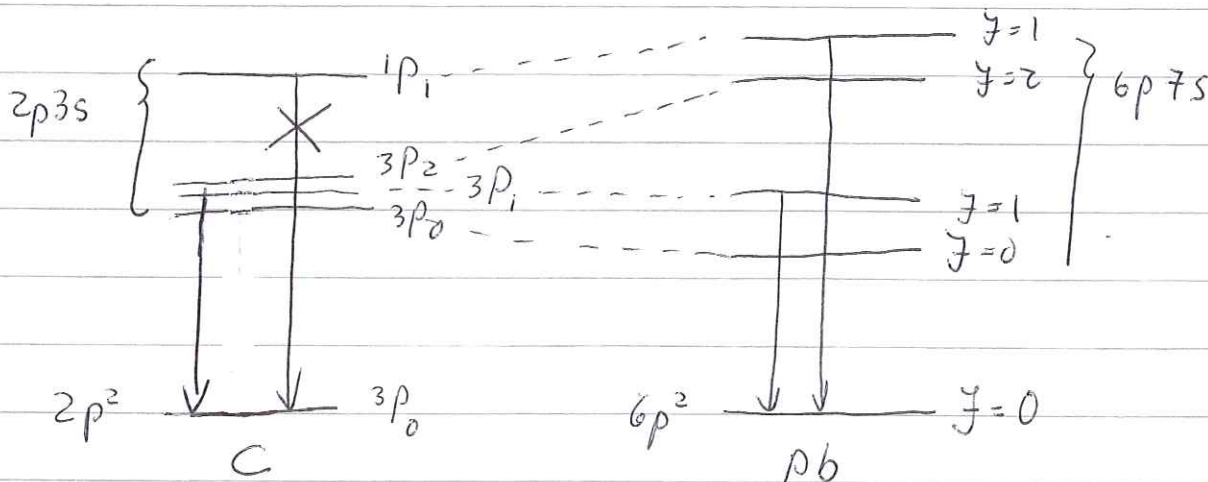
Parität wechselt

$\Delta l = \pm 1$ Einzelhomonomenübergang

$\Delta L = 0, \pm 1$ (nicht $L=0 \rightarrow L'=0$) } immer für LS-Kopplung

$\Delta S = 0$

Niveauzustand Konfiguration }
 Termen
 Termen



1.7 Anregungen von Atomen

durch Absorption von Photonen oder inelastische Stöße

- Einfachanregung: eines der Valenzelektronen wird in höheren Zustand angeregt

typisch 1-10 eV

- Spontaner Zerfall durch Emission eines Photons
präferentiell elektronische Dipolübergänge
mittlere Lebensdauer $\propto (\text{Matrixelement})^2 \propto |\langle \psi_2 | e \hat{r} | \psi_1 \rangle|^2$
für erlaubte Übergänge auf ns - Zeitskala

He 2^1P_1 $\tau = 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ s} \rightarrow 1^1S_0$

Ha $3^2P_{1/2}$ $16 \cdot 10^{-9} \text{ s} \rightarrow 3^2S_{1/2}$

sehr kleine Übergangswahrscheinlichkeit \rightarrow
"metastabile Zustände"

He 2^1S_0 $\tau = 19.6 \text{ ms}$ $\Delta L = 0$ $\Delta J = 0$ ($0 \rightarrow 0$) 2 Photonen

He 2^3S_1 $\tau = 7870 \text{ s} \approx 2 \text{ h}!$ $\Delta S = 1$

- wenn Anregungsenergie oberhalb Ionisationsenergie
 \rightarrow Photoionisation $\gamma + \text{Atom} \rightarrow A^+ + e^-$

- Mehrfachanregung:

Anregung von z.B. 2 Elektronen gleichzeitig

- Zerfall in Grundzustand durch Emission von zwei Photonen

- ein Elektron überträgt Anregungsenergie auf das andere Elektron und fällt in Grundzustand das andere Elektron wird weiter angeregt (da diskrete Energien \rightarrow sehr unwahrscheinlich)

oder, wenn genügend Energie übertragen werde, ins Kontinuum ($E > 0$) bewegt "Autoionisation"

- Loch in innerer Schale kann durch schwächer gebundenes Elektron gefüllt werden bei gleichzeitiger Röntgenemission $h\nu = E_i - E_k$
oder

Energiedifferenz wird auf anderes Elektron übertragen. Ist dessen Bindungsenergie $E_B < E_i - E_k$ tritt Fluoreszenz ein.

"Augereffekt" mit $E_{kin} = E_i - E_k - E_B$
charakteristische Röntgenstrahlung als Differenzen zwischen Bindungsenergien "Peaks" im Spektrum
"Augerlinien"