1. Atome jenseits Helium - Vielelektronensysteme

1.1 kurze Wiederholung Wasserstoff

Aus Lösung der 3dim. Schrödingergleichung mit Coulombpotential $V = -\frac{Ze^2}{r}$

HB: ab jetzt $e^2 = 1.44\ \text{eV nm} = 1.44\ \text{MeV fm}$

erhalte Wellenfunktionen und Energieeigenwerte

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{m_e c^2 Z^2 e^4}{2(\hbar c)^2} = -\frac{1}{n^2}\underbrace{\frac{m_e c^2 \alpha^2}{2}}_{E_0 = 13.605698\ \text{eV}} Z^2}$$

mit $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ $\quad \hbar c = 197\ \text{eV nm} = 197\ \text{MeV fm}$

$E_0 = 13.605698\ \text{eV} \longleftarrow$ Rydberg Energie

mit $\frac{E_0}{hc} = 1.0973732 \cdot 10^7\ \text{m}^{-1} = R_H = Ry = Ry_\infty$ Rydberg konstante zur Beschreibung von Spektren

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

HB:
- Massen dieses Semesters immer in Form von Energieeinheiten mc^2 also $m_e c^2 = 0.511\ \text{MeV}$
- auch h nie alleine, immer $hc = 1240\ \text{eV nm}$ oder $\hbar c = 197\ \text{eV nm}$

Energieniveaus im Wasserstoff $\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2} E_0}$ $Z=1$

3 Quantenzahlen n, l, m_l Wellenfunktion hängt von allen 3 QZ ab

Energieniveaus nur von n

Radial- und Winkelanteil der Wf siehe $\boxed{\text{Fig 1.2, 1.3}}$ Bohrradius

$$a_0 = \frac{(\hbar c)^2}{m_e c^2 e^2} = 0.0529 \text{ nm}$$

- Spektrum $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hc}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ genauere Messung $R_y(H) = \frac{R_{y\infty}}{1 + m_e c^2/m_p c^2}$
- Elektron hat Spin $s = 1/2$ 2 Orientierungen $m_s = \pm 1/2$ up, down

Spin-Bahnkopplung $\longrightarrow$ Feinstrukturaufspaltung im Spektrum $\longrightarrow$ totaler Drehimpuls $\vec{J}$ durch vektorielle Kopplung von $\vec{L}$ und $\vec{S}$

Quantenzahlen j, m_j

<u>Feinstrukturaufspaltung</u> der Niveaus mit $j = l + 1/2$ und $j = l - 1/2$

$$\Delta E_{FS} = \frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right) E_n$$

Sommerfeldsche Feinstrukturformel (einschließlich rel. Effekte

$$E_{nj} = E_n + \Delta E_{FS}$$

- ausserdem: <u>Lamb shift</u> quantenelektrodynamischer Effekt

Perfekte GdP

(WW Elektron mit Vakuum) hebt perfekte Entartung von $2s_{1/2}$ und $2p_{1/2}$ Niveaus auf; $4.375 \cdot 10^{-6}$ eV

generell für $l = j \pm 1/2$

plus Hyperfeinstrukturaufspaltung WW des Kernspins mit magnetischem Moment des Elektrons $\Delta E_{HFS} \propto \vec{I} \cdot \vec{j}$

1.2. kurze Wiederholung Helium

Zu Systemen mit mehr als 1 Elektron muß Coulomb WW der Elektronen (repulsiv) berücksichtigt werden, reduziert

- $E_{gs} \simeq -2Z^2 E_0 + \frac{5}{4} Z E_0 \simeq -74.8$ eV exp.: -78.983 eV

angeregte Zustände näherungsweise $E = -E_0\left(Z^2 + \frac{(Z-1)^2}{n_2^2}\right)$ für 1 El. in $n=1$ und 1 El in n_2

keine analytische Lösung der Schrödingergl.

nur numerisch, da über räumliche Verteilung der Elektronen integriert werden muß (und dies erfordert bereits Kenntnis der Wf)

Lösung durch Variationsprinzip, da es keine normierte Testwellenfunktion $\tilde{\Psi}$ gibt, bei der $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle < E_0$ → finde Lösung durch Minimierung der Energie

desweiteren: Symmetrisierung der Wellenfunktion

Elektronen Fermionen → totale Wf antisym bezüglich Vertauschen von je 2 Elektronen

enthält Pauliprinzip

Produkt aus Orts- und Spinanteil der Wf muß antisym. sein

Kopplung der Bahndrehimpulse der beiden Elektronen zu totalem Bahndrehimpuls $\vec{L} = \sum_i l_i$ für $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$

Kopplung der Spins zu totalem Spin $\vec{S} = \sum_{i=1}^{n} \vec{s}_i$

für 2 $s = 1/2$ Elektronen 2 Möglichkeiten für Spinwellenfunktion

<u>symmetrisches Triplett:</u> $S = 1$ $S_z = +1, 0, -1$

$\chi_s = \uparrow\uparrow$

$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$ ← kurz für $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_1\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\chi_2\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right) + \chi_1\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)\chi_2\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\right)$

$\downarrow\downarrow$

<u>antisym Singlett:</u> $S = 0$ $S_z = 0$ $\chi_{as} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$

für sym. Spin Wf muß Ortsteil antisym. sein und umgekehrt

- Grundzustand: beide Elektronen in 1s → Spinanteil muß antisym
  $S=0$ Singlett sein

$$1\,{}^1S_0$$

n, $2s+1$, L, S

- angeregte Zustände: 2 Termschemata

  Zustände mit $S=0$ "Parahelium"

  $S=1$ "Orthohelium"

niedrigste Zustände: 1 Elektron in 1s, Elektron 2 in 1s, 2s, 2p, 3s, 3p ...

Terme ${}^1S_0$ ${}^1P_1$ ${}^2D_2$ ... im Parahelium ($S=0$)

Terme ${}^3S_1$ ${}^3P_{0,1,2}$ ${}^3D_{1,2,3}$ ... im Orthohelium ($S=1$)