

1. Atome jenseits Helium - Vielelektronensysteme

1.1. Kurze Wiederholung Wasserstoff

Aus Lösung der 3d Schrödinger-Gleichung mit Coulombs-Potential $V = -\frac{Ze^2}{r}$

NB: ab jetzt $e^2 = 1.44 \text{ eV nm} = 1.44 \text{ RyV fm}$ für erhaltene Wellenfunktionen und Energieniveaus

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{mc^2 Z^2 e^4}{2(\hbar c)^2} = -\frac{1}{n^2} \underbrace{\frac{mc^2 \alpha^2}{2}}_{Z^2} E_0 \quad \text{mit } \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$$

$$E_0 = 13.605698 \text{ eV}$$

Rydberg-Energie

$$\frac{E_0}{\hbar c} = 1.0973732 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} = R_H = R_Y = R_{Y_0}$$

Rydbergkonstante zur Beschreibung von Spektren: $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$

OB: - Massen dieses Sei weiter immer in Form von mc^2

also $mc^2 = 511 \text{ keV}$

- auch \hbar nicht allein, sondern immer $\hbar c = 1240 \text{ eV nm}$ oder meistens $\hbar c = 197 \text{ eV nm} = 197 \text{ RyV fm}$

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



Fig. 1.1

3 Quantenzahlen n, l, m_l Wellenfunktion heißt

von allen 3 ab, Energieniveaus nur von n

für Radial- und Winkelanteil der Wellenfunktionen siehe \Rightarrow Fig 1.2, 1.3

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

- Spektrum $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$

genauere Messung: $R_{\text{H}} = \frac{R_{\infty}}{1 + me/m_p}$
Beimtzung reduziert Masse

für opt. Übergänge

- Elektron hat Spin $s = 1/2$ 2 Orientierungen $m_s = \pm 1/2$ up down
Spin-Bahnkopplung \rightarrow Feinstrukturaufspaltung im Spektrum, totaler Drehimpuls \vec{J} durch vektorielle Kopplung von \vec{L} und \vec{s}
Quantenzahlen j, m_j

Feinstrukturaufspaltung der Niveaus mit $j = l + 1/2$ und $j' = l - 1/2$

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

Sommerfeld
Feinstrukturformel
(auschließlich relativistische Effekte)

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

- außerdem:

Lambshift quantenmechanischer Effekt (WW des Elektrons auf dem Vakuum) hat perfekte Entartung von $2S_{1/2}$ und $2P_{1/2}$ Niveaus auf $4.375 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$ genereller $\ell = j \pm 1/2$ und

Hyperfeinstrukturaufspaltung WW des Kernspins mit mag. Moment des Elektrons $\Delta E_{HFS} \propto \vec{I} \cdot \vec{\sigma}$

1.2. Kurze Wiederholung Helium

Zu Systemen mit mehr als 1 Elektron außer Coulomb
Ww dr Elektronen (repulsiv) berücksichtigt
werden, reduziert Bindung Abschätzung:

$$\circ E_{gs} \approx -2z^2E_0 + \frac{5}{4}zE_0 \approx -74.8 \text{ eV}$$

(exp: -78.983 eV)

augenrechte Rastärade näherrnweise

$$E = -E_0 \left(z^2 + \frac{(z-1)^2}{n_2^2} \right) \text{ für 1 El in } n=1, 1 \text{ El in } n_2$$

keine analytische Lösung der Schrödinger-
gleichung, nur numerisch, da über räumliche
Verteilung dr Elektronen integriert werden
muß (was ab bereits Lösung, also Wellen-
funktionen voraussetzt).

Lösung durch Variationsprinzip (Ritz)
da es kein normiertes Ψ gibt, so daß
 $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle < E_0$. \approx fand Lösung durch
Minimierung dr Energieigenwerte

des weiteren:

Symmetrisierung dr Wellenfunktion
Elektronen sind Fermionen, totali Wellenfunk-
tion außer antisymmetrisch bezüglich Ver-
tauschung sein

enthält Pauliprinzip = jeder durch einen Satz
von Quantenzahlen eindeutig identifiziert Pa-
rastand kann nur von 1 Elektron (Fermion)
besetzt sein

Produkt aus Orts- und Spinautteil der WF
wurz antisymm. sein

Kopplung der Bahndrehimpulse der beiden Elektronen
zu totalen Bahndrehimpuls \vec{L}
 $\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{\ell}_i$ für He $\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2$

Kopplung der Spins \vec{s}_i zu totalen Spin $\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i$
für 2 $s = 1/2$ Elektronen 2 Möglichkeiten
für Spinwellenfunktion

Symmetrisches Triplet $S=1$ $S_z = 1, 0, -1$

$$\chi_s = \uparrow\uparrow$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \quad \text{kurz f\"ur } \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \chi_2(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) + \chi_1(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) \chi_2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}))$$

antisymmetrisches Singlett $S=0$ $S_z = 0$

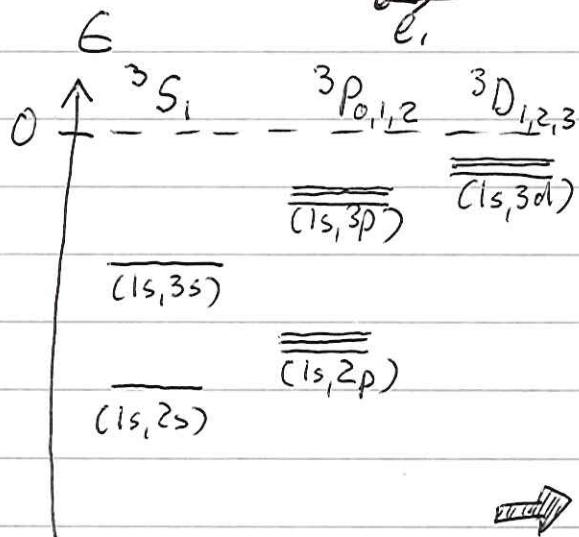
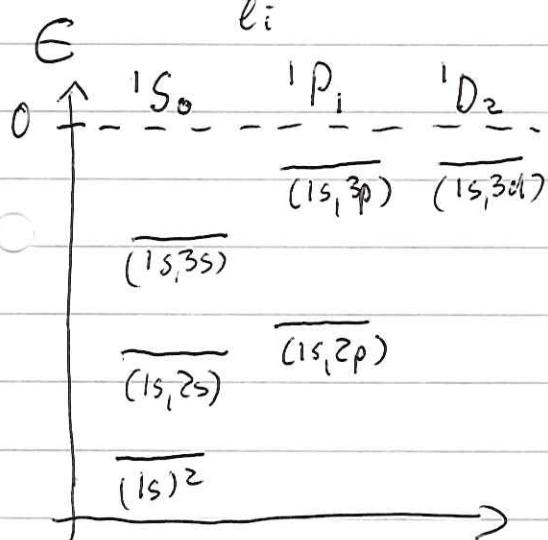
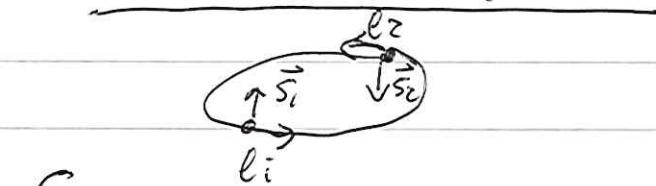
$$\chi_{as} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

für sym. Spinwellenfunktion nur Ortsteil
antisym. Spin und umgekehrt

- Grundzustand: beide Elektronen im 1-s Zustand
 \rightarrow nur $S=0$ antisym. Singlett für Spin m\"oglich
 1^1S_0 -Zustand
 Homenoklatten $n^{2S+1}L_J$

- angeregte Zustände: 2 Ternussysteme
 Zustände mit $S=0$ "Parahelium"
 und mit $S=1$ "Orthohelium"

wiedrigste Zustände: 1 Elektron im $1s$
 Elektron 2 in $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$
Ternie $'S_0, 'P_1, 'D_2 \dots$ im Parahelium ($S=0$)



→ [F1j 1.4]

- nach Pauliprinzip kein $(1s)^2$ im Orthohelium
 S stärker gebunden als P, da weniger Abschirmung Korrelat.
- Energie der Singulett-Ternie deutlich höher als die der entsprechenden Triplett-Ternie, da Coulombabstößung der beiden Elektronen unterschiedlich

2^3S_1 hat antisym. Ortswellenfunktion

$$\Psi_{as}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1s)\psi_2(2s) - \psi_1(2s)\psi_2(1s))$$

2^1S_0 hat sym. Ortswellenfunktion, die auch bei $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ nicht verschwindet \rightarrow größere Coulombabstößung $\langle V_{ee} \rangle = \frac{e^2}{\langle r_{12} \rangle}$

