Notation bei Mehrelektronenatomen:

$^{2S+1}L_J$

S Gesamtspin
L Gesamtdrehimp.
J Hüllen "

B_4: Cd - Atom:

$^1D_2$: $S = 0, L = 2, J = 2$

$^1P_1$: " $, L = 1, J = 1$

B_5 Na - Atome:

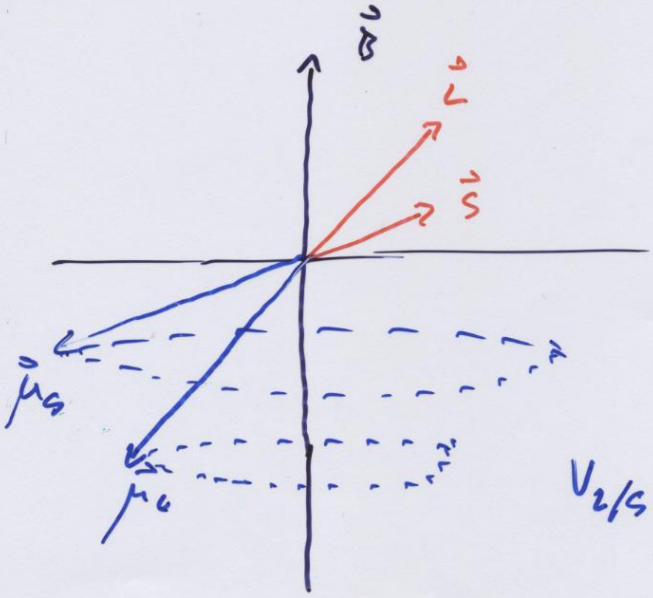
$^2P_{1/2}$ $S = \frac{1}{2}, L = 1, J = \frac{1}{2}$

$^2S_{1/2}$ $S = \frac{1}{2} = L = 0, J = \frac{1}{2}$

8.2 Paschen-Back-Effekt

$B \gtrsim 1\ T$

Magnetische Kopplung zw. $\vec{L}$ und $\vec{S}$ aufgelöst, da Magnetfeld B > als Magnetfeld durch L.



$$V_{L/S,B} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

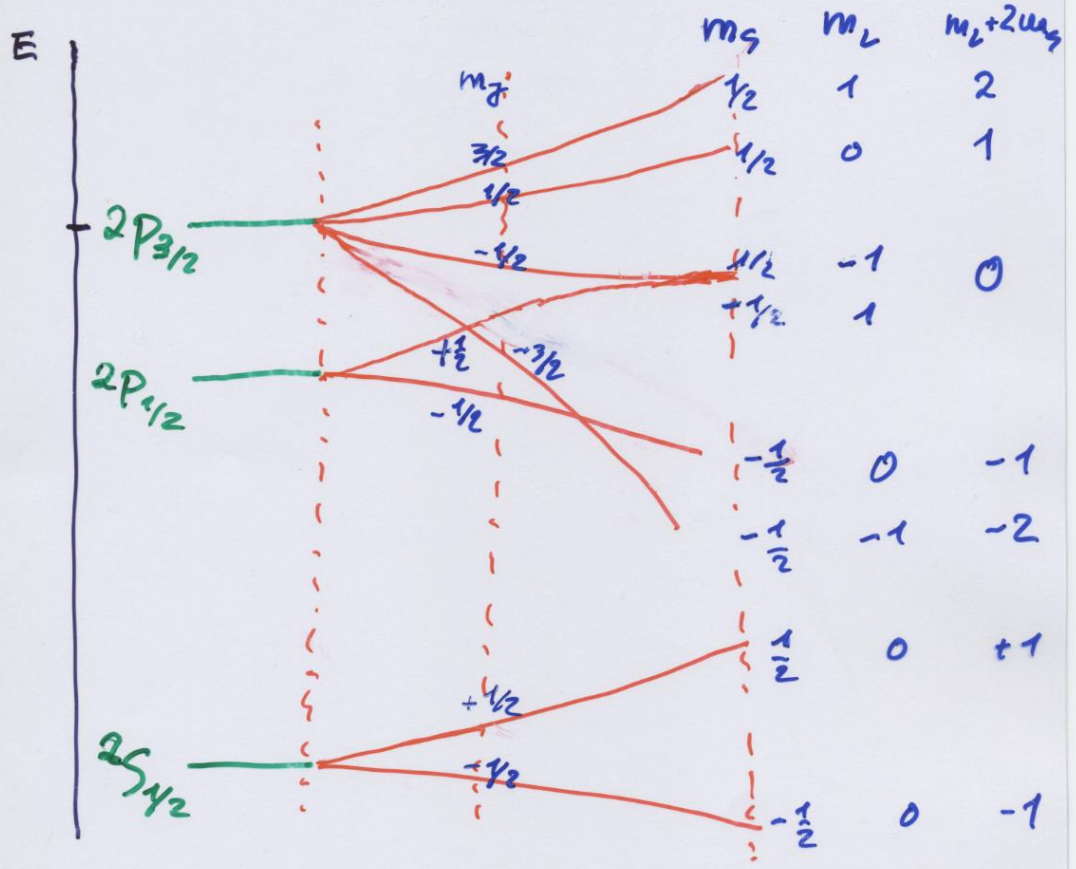
$$= -\vec{\mu}_L \vec{B} - \vec{\mu}_S \vec{B}$$

$\Rightarrow$ Energieniveaus: $\Delta E_{L/S,B} = (m_L + 2 m_S)\mu_B B$

$\Rightarrow$ Aufspaltung der Spektrallinien

$$\Delta\omega = (\Delta m_L + 2\Delta m_S)\frac{\mu_B B}{\hbar}$$

B_S : Na



↪ keine LS-Kopplung

Aufspaltung in 3 Linien bei den Übergängen:

$\Delta m_s = 0$

$\Delta m_L = 0, \pm 1$

$\Rightarrow \quad \Delta\omega = \omega_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 - \frac{\mu_B}{\hbar} B$

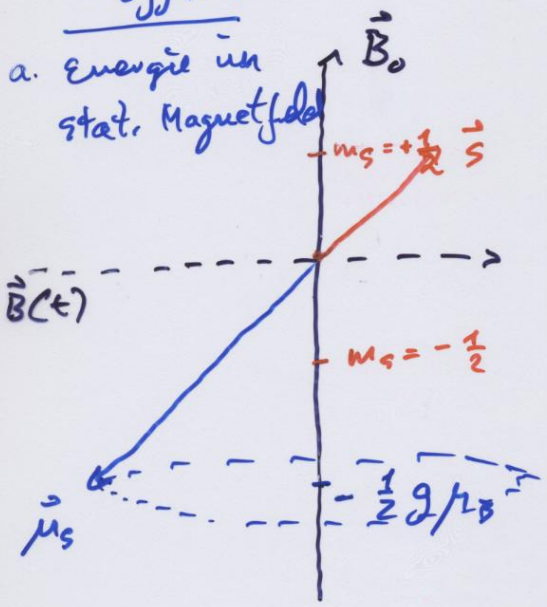
8.3 Elektronenspinresonanz ESR

(Zavoisky 1944)

ESR: Resonanzartige Übergänge zw. 2 Spinorientierungen von Elektronen (oder Protonen)

1 Effekt

a. Energie im stat. Magnetfeld



$$V_{sB} = -\vec{\mu}_s \vec{B}_0$$

$$= \frac{g_s e}{2m} \vec{s} \cdot \vec{B}_0$$

$$\langle V_{sB} \rangle = m_s g_s \mu_B B_0$$

mit $\Delta m_s = 1$, $g_s = 2$:

$$\Delta E = 2 \mu_B B_0$$

Energieunterschied

$$\hat{=} h \cdot \nu$$

mit $\nu = 2{,}8 \cdot 10^{10} \frac{Hz}{T} \cdot B_0$

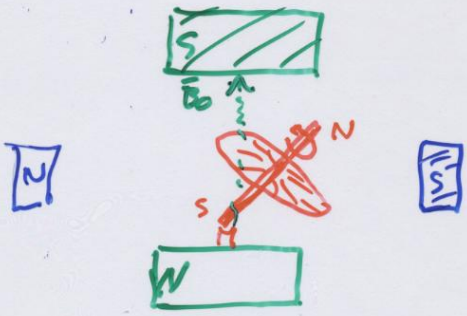
b) Bei Einstrahlung eines magn. Wechselfeldes: $B(t) = B_1 \sin \omega t$

Für $\omega = \frac{2\mu_B \cdot B_0}{\hbar} = \frac{\Delta E}{\hbar}$:

Resonanzartiges Umklappen des Elektronenspins.

$\Rightarrow$ Absorption, isotrope Abstrahlung dieser Energie.

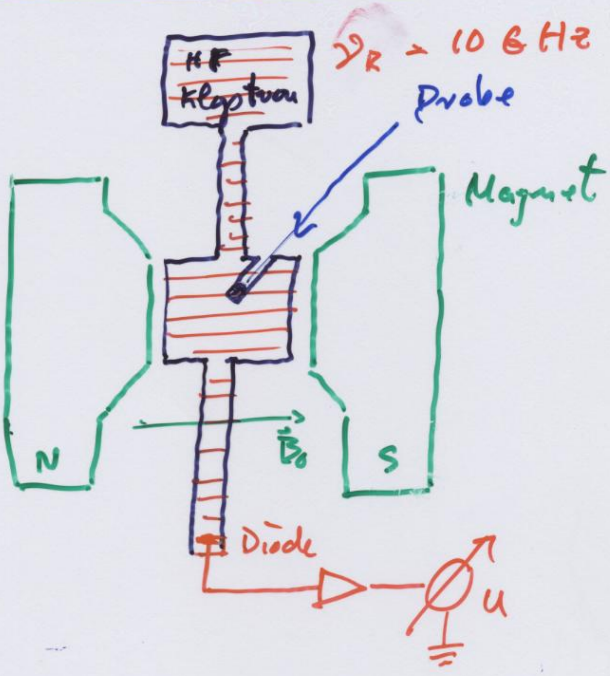
2. Mechanische Illustration



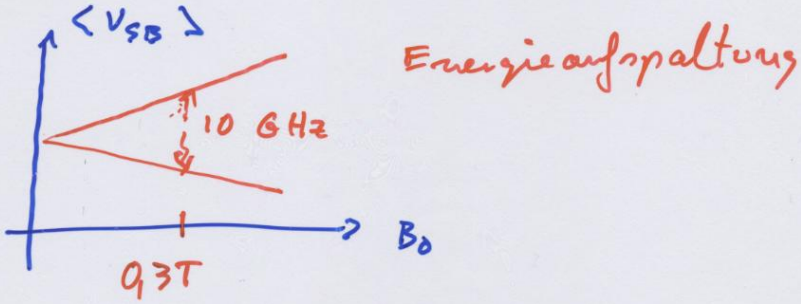
Im stat. Magnetfeld: Präzession um B_0

Zusätzliches zeitliches Magnetfeld: Schwingung der Drehachse (zeitl. veränderliches Drehmoment)

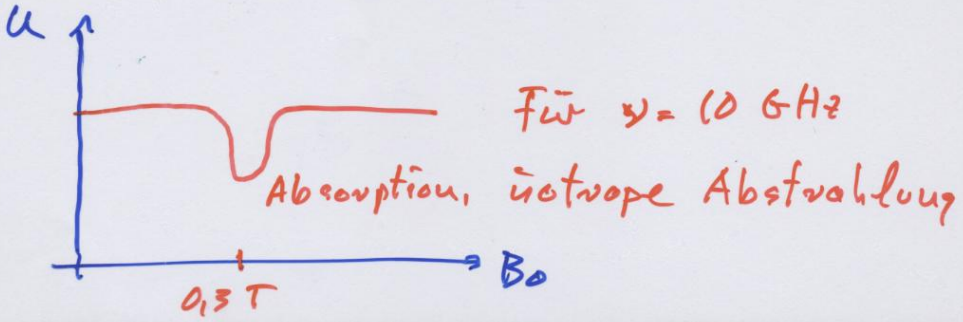
3. Experiment zur ESR



Einstrahlung von B(t)



Energieaufspaltung



Für ν = 10 GHz

Absorption, isotrope Abstrahlung

4. Anwendung:

Bestimmung von g_s, g

Magn. Eigenschaften chem. Stoffe

Für Protonenspinresonanz:

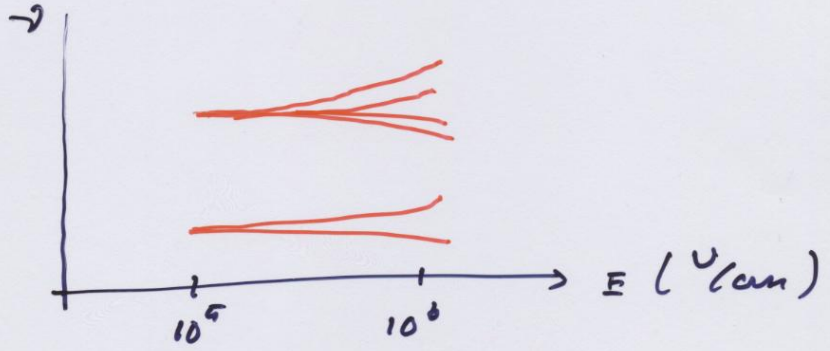
NMR

(Nuclear Magnetische Resonanz)

bei $\nu = 42 \frac{MHz}{T} \cdot B$

8.4 Stark-Effekt (1913)

Aufspaltung von Linien im El. Feld



Hintergrund: El. Feld erzeugt Dipol in Atomhülle

$\vec{d} = \alpha \cdot \vec{E}$, α Polarisierbarkeit

$V_{el} = \frac{1}{2} \vec{d} \cdot \vec{E} = \frac{1}{2} \alpha E^2$

9. Mehrelektronenatome

9.1. Das Heliumatom

9.1.1. Energiezustände

He: $2e^-$, $2n$, $2p$

a) 0. Näherung: $2e^-$ im Coulombpotential $z=2$

$$H = H_1 + H_2$$
$$\Psi = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \Big\} \; H\Psi = E\Psi$$

$$E = -\frac{R_{He}\, \hbar c\, z^2}{n_1^2} - \frac{R_{He}\, \hbar c\, z^2}{n_2^2}$$

$$\left[R_{He} = \frac{m e^4}{64\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^3 c} \right]$$

$$E = -4 \cdot 13{,}6\ \text{eV} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$= 108\ \text{eV} \quad \text{für } n_1 = n_2 = 1$$

Erwarte Ionisationsenergie:

$E_\infty = 54\,eV$ / Elektron

Beobachtet:

$E_{\infty 1} = 24{,}6\ eV$

$E_{\infty 2} = 54{,}4\ eV$

$\Big\}\ E = 79\,eV$!

b) 1. Näherung: Beziehe V_{12} mit ein!

$$\Delta E = \iint \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\, \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\, \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$dx_1\, dx_2$

$r_1^2 \sin\theta_1\, d\theta_1\, d\phi_1\, dr_1$

$r_2^2 \sin\theta_2\, d\theta_2\, d\phi_2\, dr_2$

Für Grundzustand: Wasserstoffwellenfunktion

$$\psi = \psi_{100}(r_1) \cdot \psi_{100}(r_2)$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{5}{4}\, \frac{m e^4}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon_0)^2} = \underline{34\,eV}$$

$\Rightarrow E = E_0 + \Delta E$

$= (-108{,}8 + 34)\,eV = \underline{-74{,}8\,eV}$

5% Fehler

c) Termschema: wasserstoffähnlich:

1. e^- sitzt bei $n=1,\ l=0$

2. e^- $n=1,\ l=0$

Guter Ansatz, aber

Beobachtung von 2 Systemen des He:

→ Parahelium (Singulettsystem Spin ↑↓) $S=0$

→ Orthohelium (Triplettsystem Spin ↑↑) $S=1$

Es fehlt der 1^3S_1-Zustand!

⇒ Pauliprinzip: es gibt keine Zustände bei Fermionen mit identischen Quantenzahlen.