

Notation bei Mehrelektronenatomen: ⁽¹⁷⁾

$2S+1$

L J

S Gesamtspin

L Gesamtdrehimp.

J Hüllen "

Be: Cd - Atom:

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

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

Bs Na - Atome:

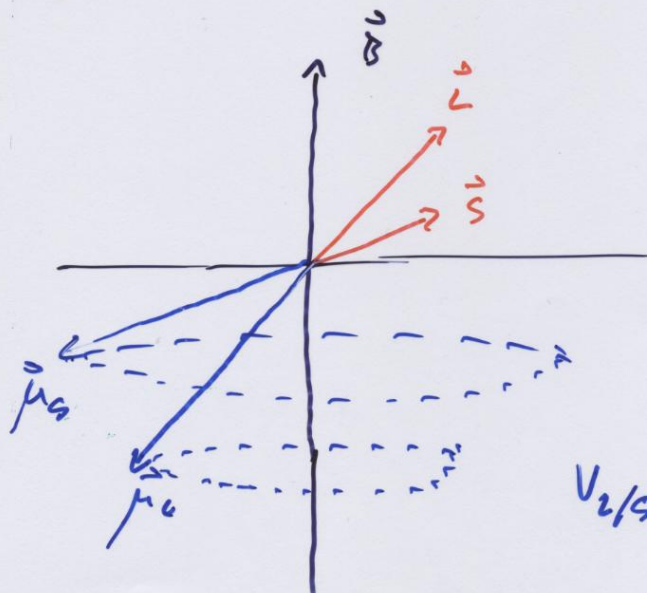
$^2P_{1/2}$ $S=\frac{1}{2}, L=1, J=\frac{1}{2}$

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

8.2 Paschen-Bach-Effekt

$$B \gtrsim 1 \text{ T}$$

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



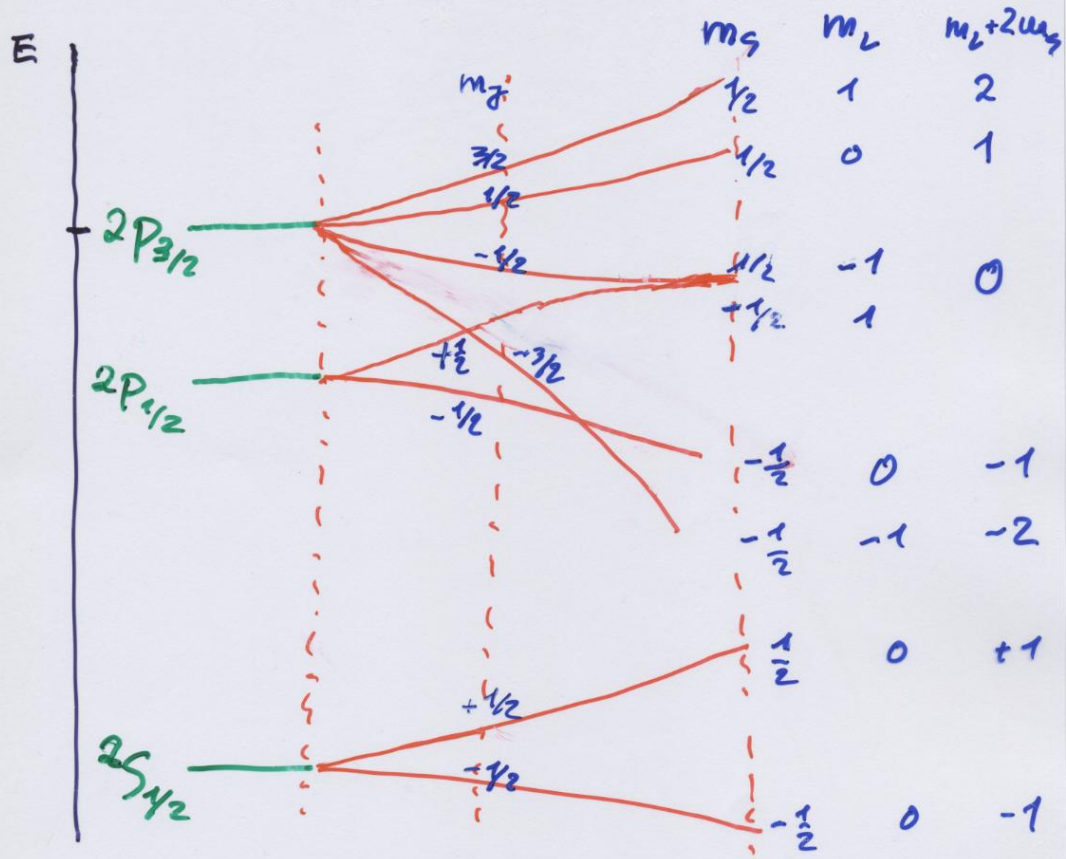
$$\begin{aligned} V_{L/S, B} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \\ &= -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_S \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

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

$\Rightarrow$ Aufspaltung der Spektrallinien

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

Bs : Na



Zeeman -
Bereich

Paschen - Back -
Bereich

→ keine LS - Kopplung
Aufspaltung in 3 Linien bei den
Übergängen:

$$\Delta m_S = 0$$

$$\Delta m_L = 0, \pm 1$$

⇒

$$\Delta W = 0, + \frac{\mu_B B}{\hbar}, - \frac{\mu_B B}{\hbar}$$

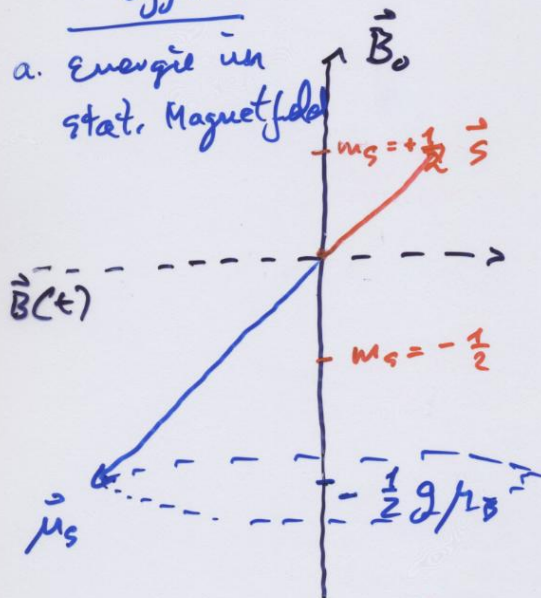
8.3 Elektronenspinresonanz ESR

(Zavoisky 1944)

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

1 Effekt

a. Energie im
stat. Magnetfeld



mit $g m_s = 1$, $g_s = 2$:

$$V_{SB} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0$$
$$= \frac{g_s e}{2m} \vec{s} \cdot \vec{B}_0$$

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

$\Delta E = 2 \mu_B B_0$
Energieunterschied

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

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

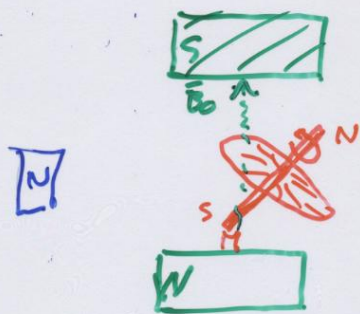
b) Bei Einstrahlung eines magn.
Wechselfeldes: $B(t) = B_0 \sin \omega t$

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

Resonanzartiges Überlappen der Elektronen-
Spins.

$\Rightarrow$ Absorption, isotrope Abstrahlung
dieser Energie.

2. Mechanische Illustration

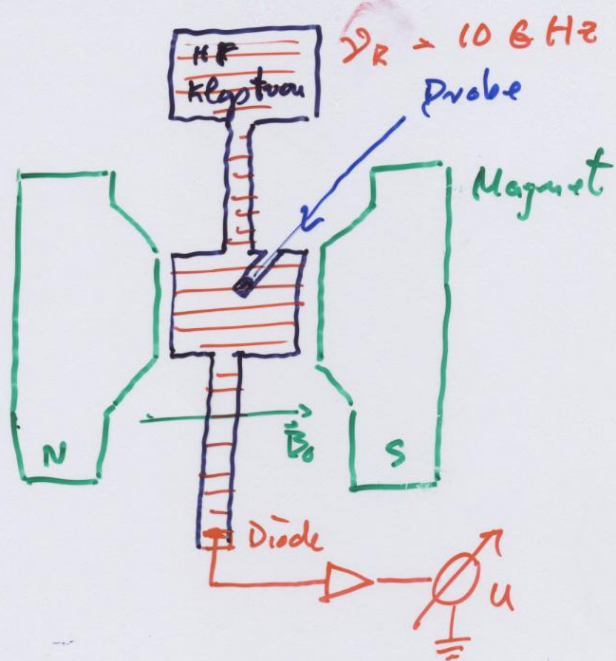


Im stat. Magnetfeld:
Präzession um B_0

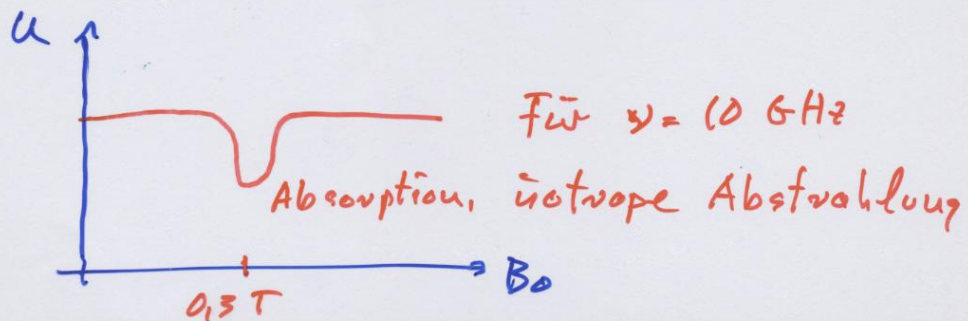
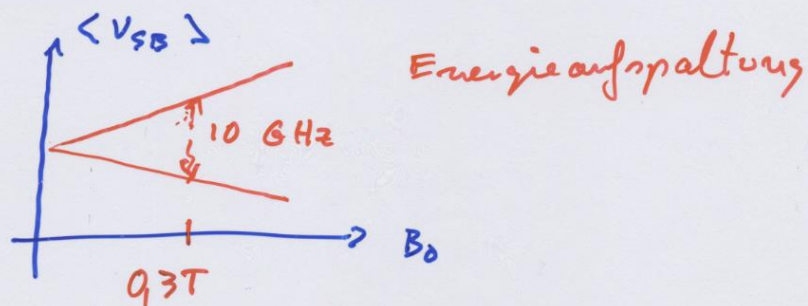
Zusätzlich zeitliches Magnetfeld:

Schwingung der Drehachse (zeitl.
veränderliches Drehmoment)

3. Experiment zu ESR



Einstrahlung von $B(t)$



4. Anwendung:

Bestimmung von g_s , g

Magn. Eigenschaften chem. Stoffe

für Protonenresonanz:

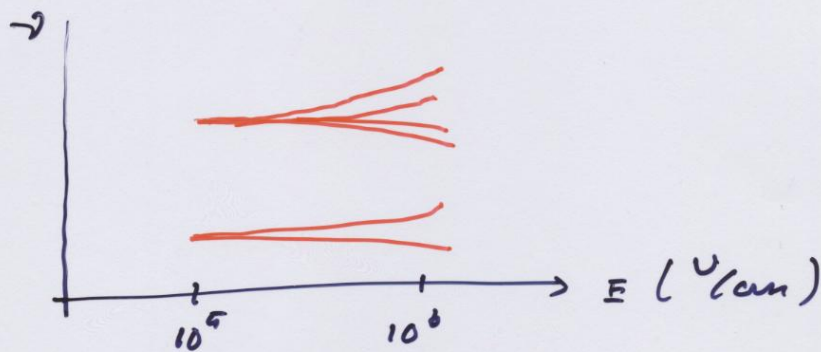
NMR

(Nucleare Magnetische Resonanz)

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

8.4 Stark-Effekt (1913)

Aufspaltung von Linien im El. Feld



Hintergrund:

El. Feld erzeugt
Dipol in Atomhülle

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

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

9. Mehrelektronenatome

9.1. Das Heliumatom

9.1.1. Energiezustände

$$\text{He: } 2e^-, 2n, 2p$$

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

$$\begin{aligned} H &= H_1 + H_2 \\ \psi &= \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} H &= H_1 + H_2 \\ \psi &= \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \end{aligned}} \right\} H\psi = E\psi$$

$$E = - \frac{R_{\text{He}} \cdot h c z^2}{n_1^2} - \frac{R_{\text{He}} \cdot h c z^2}{n_2^2}$$

$$\left[R_{\text{He}} = \frac{m e^4}{64 \pi^2 \epsilon_0^2 h^3 c} \right]$$

$$\begin{aligned} E &= -4 \cdot 13,6 \text{ eV} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= 108 \text{ eV für } n_1 = n_2 = 1 \end{aligned}$$

Erwartete Ionisationsenergie:

$$E_{\infty} = 54 \text{ eV} / \text{Elektron}$$

Beobachtet:

$$\left. \begin{array}{l} E_{\infty 1} = 24,6 \text{ eV} \\ E_{\infty 2} = 54,4 \text{ eV} \end{array} \right\} E = 79 \text{ eV} !$$

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

$$\Delta E = \iint \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2$$

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

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

Für Grundzustand: Wasserstoffwellenfunktion

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

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{5}{4} \frac{m e^4}{2 \hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} = \underline{\underline{34 \text{ eV}}}$$

$$\Rightarrow E = E_0 + \Delta E$$

$$= (-108,2 + 34) \text{ eV} = \underline{-74,8 \text{ eV}}$$

5% Fehler

c) Termische: wasserstoffähnlich:

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

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

Guter Ansatz, aber

Beobachtung von 2 Systemen des He:

→ Parahelium (Singulettsystem Spin $\uparrow\downarrow$)
 $S=0$

→ Orthohelium (Triplettsystem Spin $\uparrow\uparrow$)
 $S=1$

Es fehlt der 1^3S_1 -Zustand!

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