

# Atome, Moleküle & Kerne

Sommersemester 2024  
Vorlesung # 15, 19.06.24

Thomas Müller, Institut für Experimentelle Teilchenphysik, Fakultät für Physik

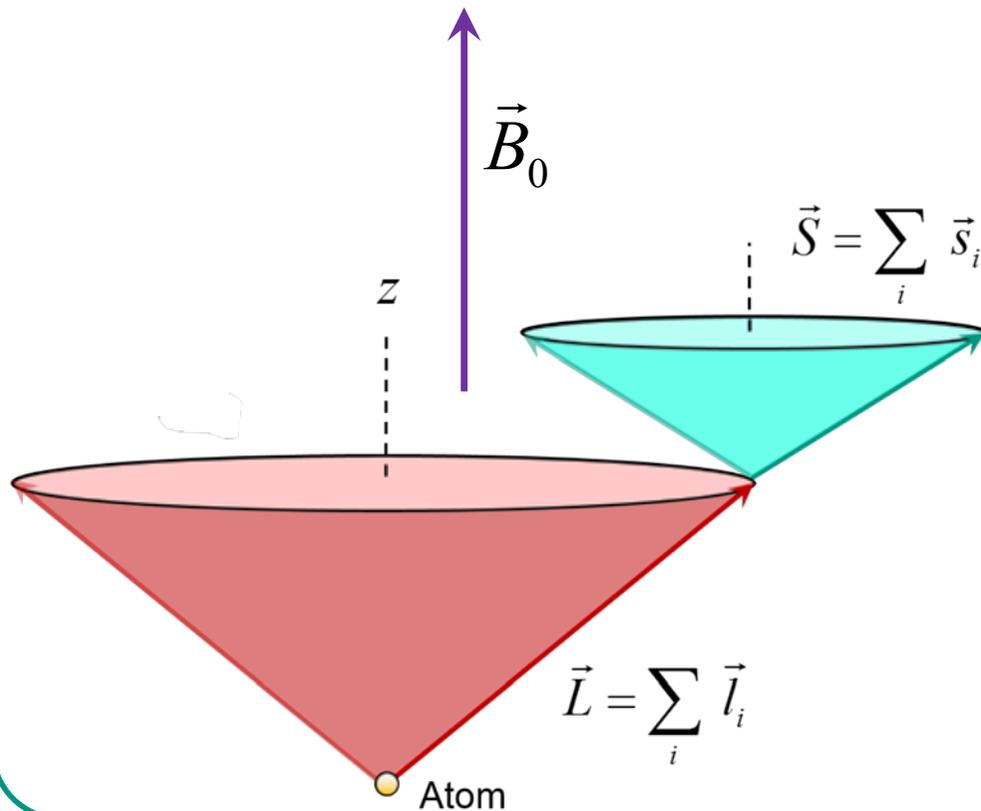
## 8. Mehrelektronensysteme

- 8.1 Helium-Atom
- 8.2 Kopplung von Drehimpulsen
- 8.3 Periodensystem - Schalenmodell

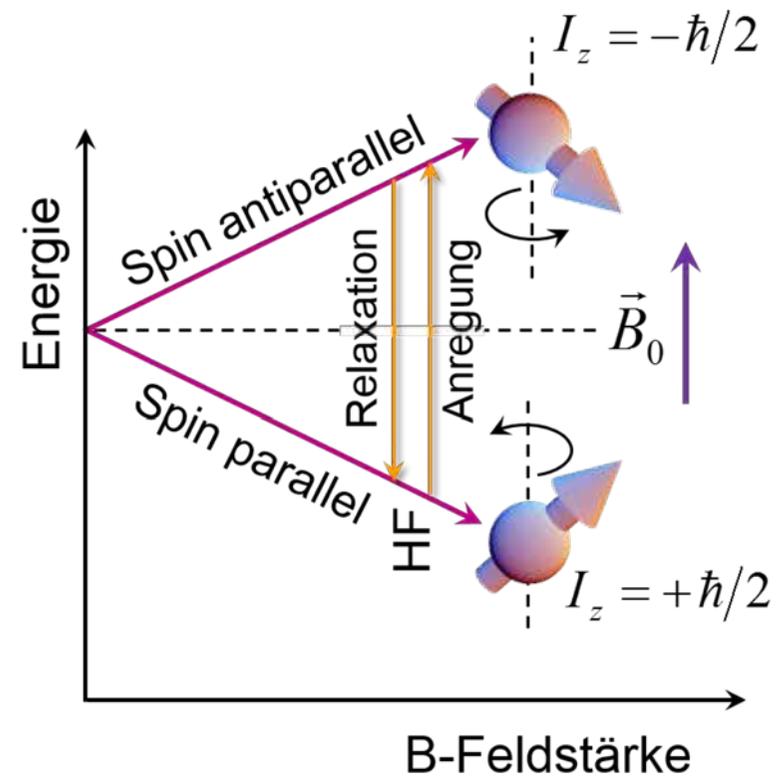
# Wh.: Magnetismus von Hülle & Kern im B-Feld

- Neuordnung des Hüllenmagnetismus & Umklappen des Kernspins

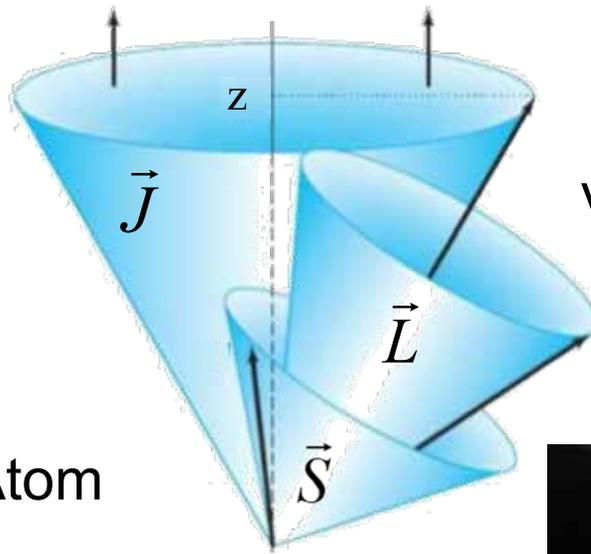
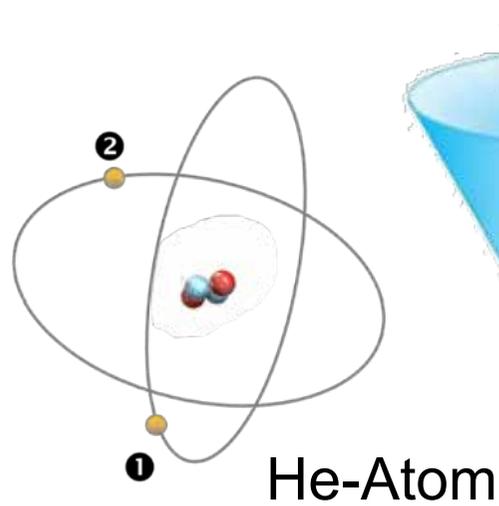
- **Paschen-Back Kopplung:** im starken B-Feld entkoppeln  $\vec{L}$  &  $\vec{S}$  und präzedieren separat um  $\vec{B}_0$



- **Kernspin-Resonanz (NMR):** bei HF-Einstrahlung mit  $\omega = \omega_L$  (MHz)  
⇒ Spin-Anregung & -Relaxation

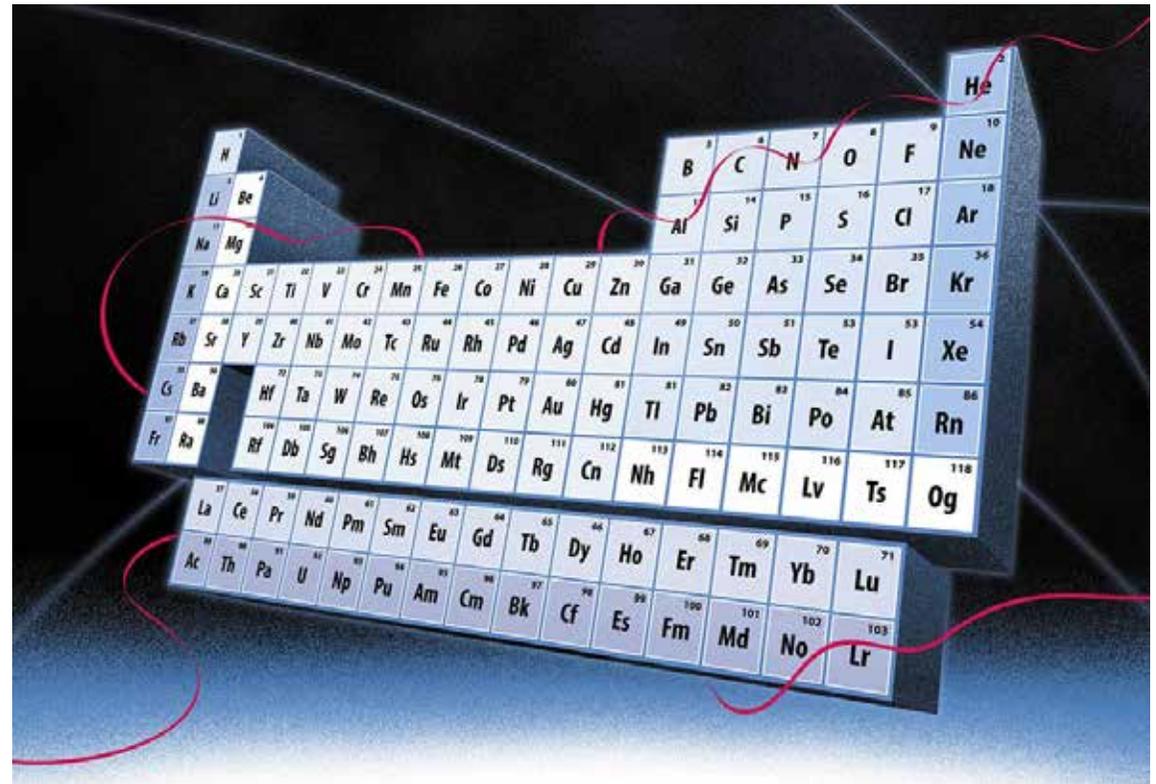


# 8. Mehrelektronensysteme



Kopplungsarten  
von Drehimpulsen

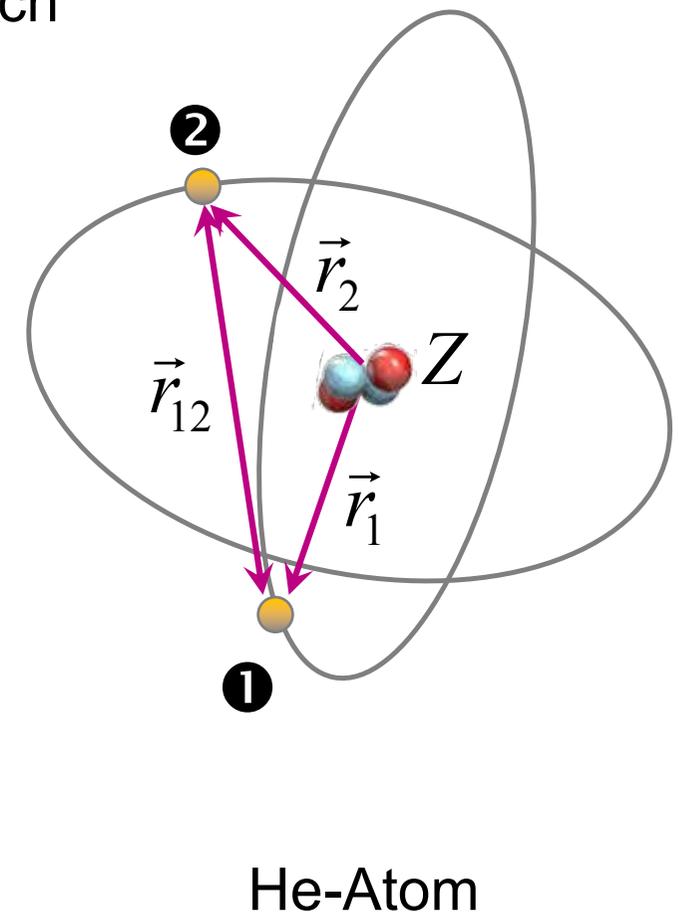
Periodensystem  
der Elemente



## ■ Effekte in Mehrelektronensystemen

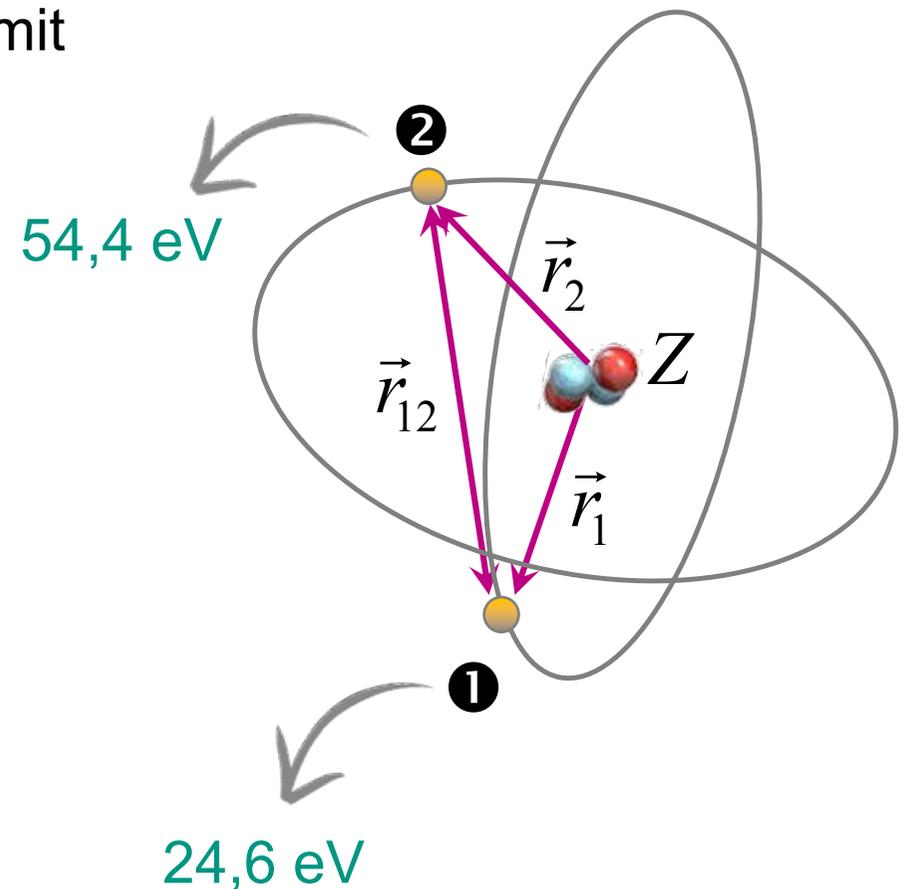
- generell beobachtet man **Vielkörperkräfte**
  - ⇒ geeignete Näherungsverfahren erforderlich
- Wechselwirkung des Kerns mit den Hüllen-Elektronen (anziehend)
- Wechselwirkung der Hüllen-Elektronen untereinander (abstoßend)

$$E = \underbrace{-\frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_1}}_{\substack{\text{Ww.} \\ \text{Kern \&} \\ e^- \text{ ①}}} - \underbrace{\frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_2}}_{\substack{\text{Ww.} \\ \text{Kern \&} \\ e^- \text{ ②}}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{12}}}_{\substack{\text{Ww.} \\ e^- \text{ ① \&} \\ e^- \text{ ②}}}$$



## ■ Effekte in Mehrelektronensystemen: Näherungsverfahren

- Lösung des 2-Elektronproblems:  
**Hartree-Fock-Näherungs-Verfahren** mit  
**gemitteltem Potenzial**



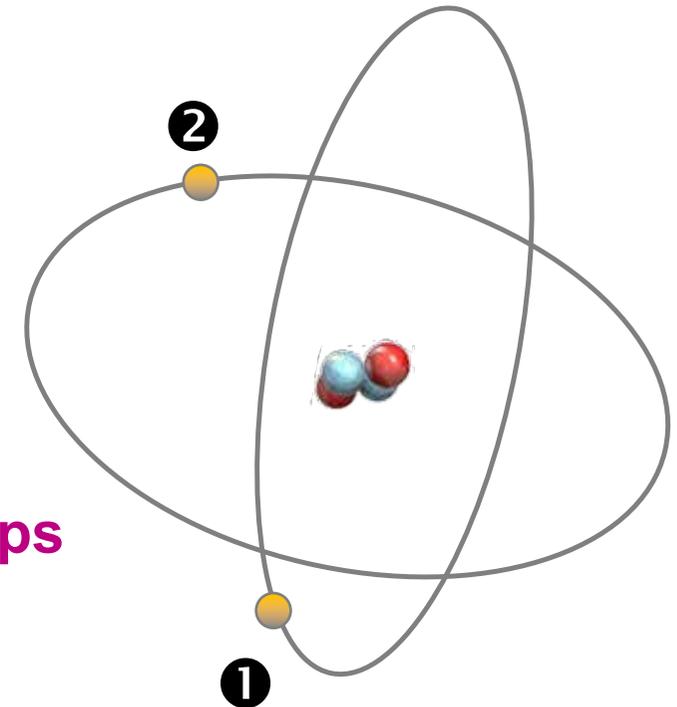
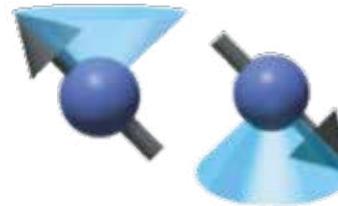
Ionisationsenergien:

Elektron ①:  $\Delta E = 24,6 \text{ eV}$

Elektron ②:  $\Delta E = 54,4 \text{ eV}$

# Ausschließungsprinzip von Pauli

- Effekte im Helium-4 Grundzustand: Spinzustände antiparallel



- Wolfgang Pauli (1925):  
**Aufstellung des Pauli-Prinzips**  
⇒ Grundzustand von He nur  
mit  $L = 0$  und  $S = 0$

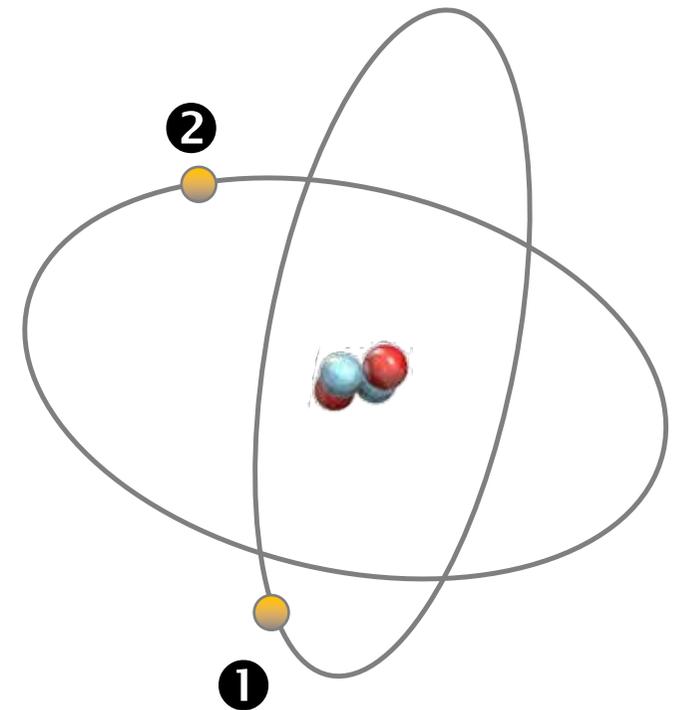
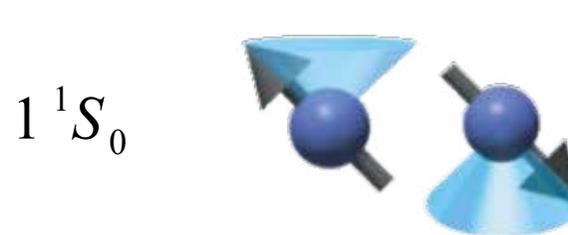
Ausschließungsprinzip: zwei Elektronen in einem Atom können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen



Nobelpreis  
1945

# Mehrelektronensysteme – Spins

## ■ Effekte im Helium-4 Grundzustand: Spinzustände antiparallel



### Notation He-Grundzustand

2-Elektronensystem:

L, S, J Quantenzahlen

$n^{2S+1}L_J$  (2S+1: Spin-Multiplizität)

Grundzustand:  $1^1S_0$  und nicht  $1^3S_1$

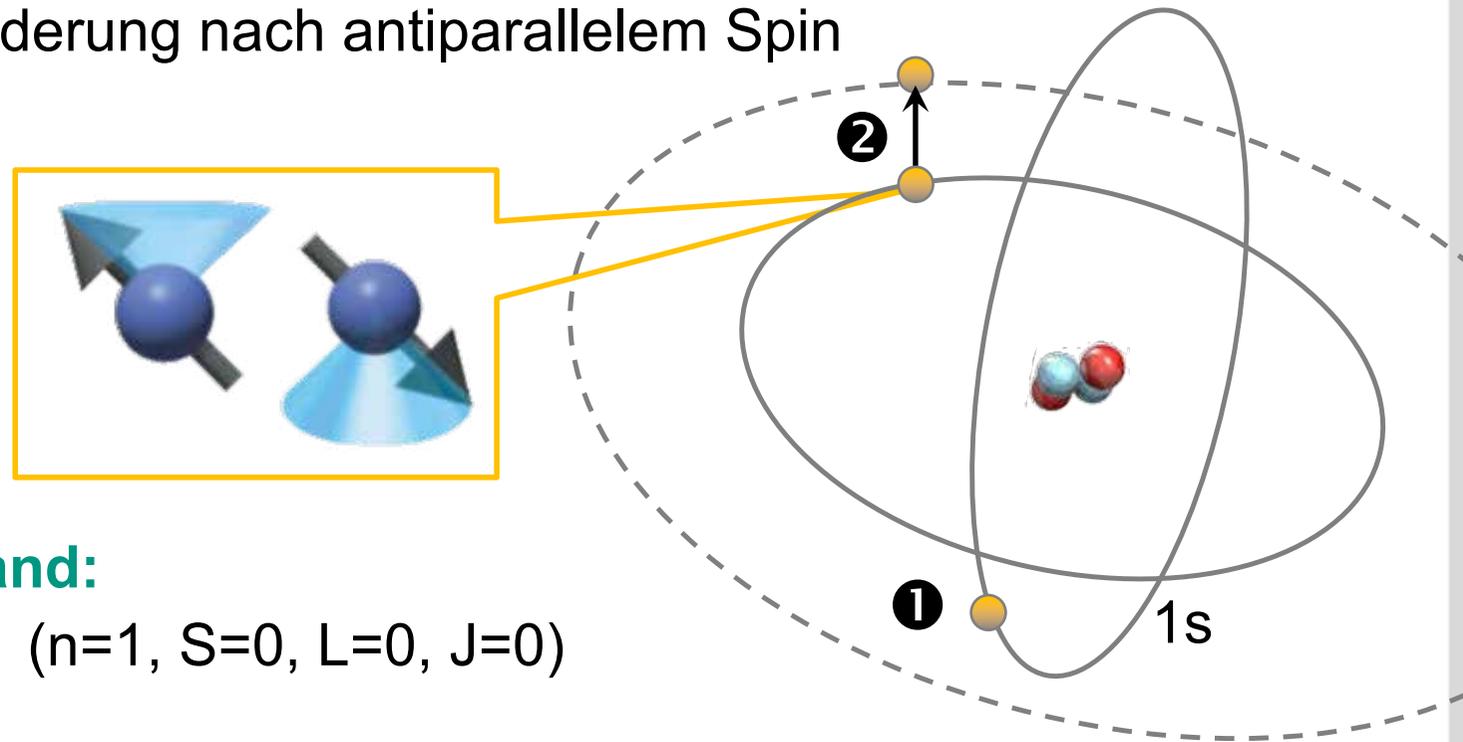
2 Elektronen in 1s Orbital

$n = 1$ , **Singulett**,  $L = 0$ ,  $J = 0$

# 8.1 Helium-Atom

## ■ Angeregte Zustände von He: Ortho- und Parazustände

- ein Elektron (z.B. #②) wird in ein höheres Orbital (z.B. 2s) angeregt  
⇒ Wegfall der Forderung nach antiparallelem Spin



### He-4 Grundzustand:

①, ②: je  $1\ ^1S_0$  ( $n=1, S=0, L=0, J=0$ )

genauer:  $(1s^2)\ ^1S_0$  -

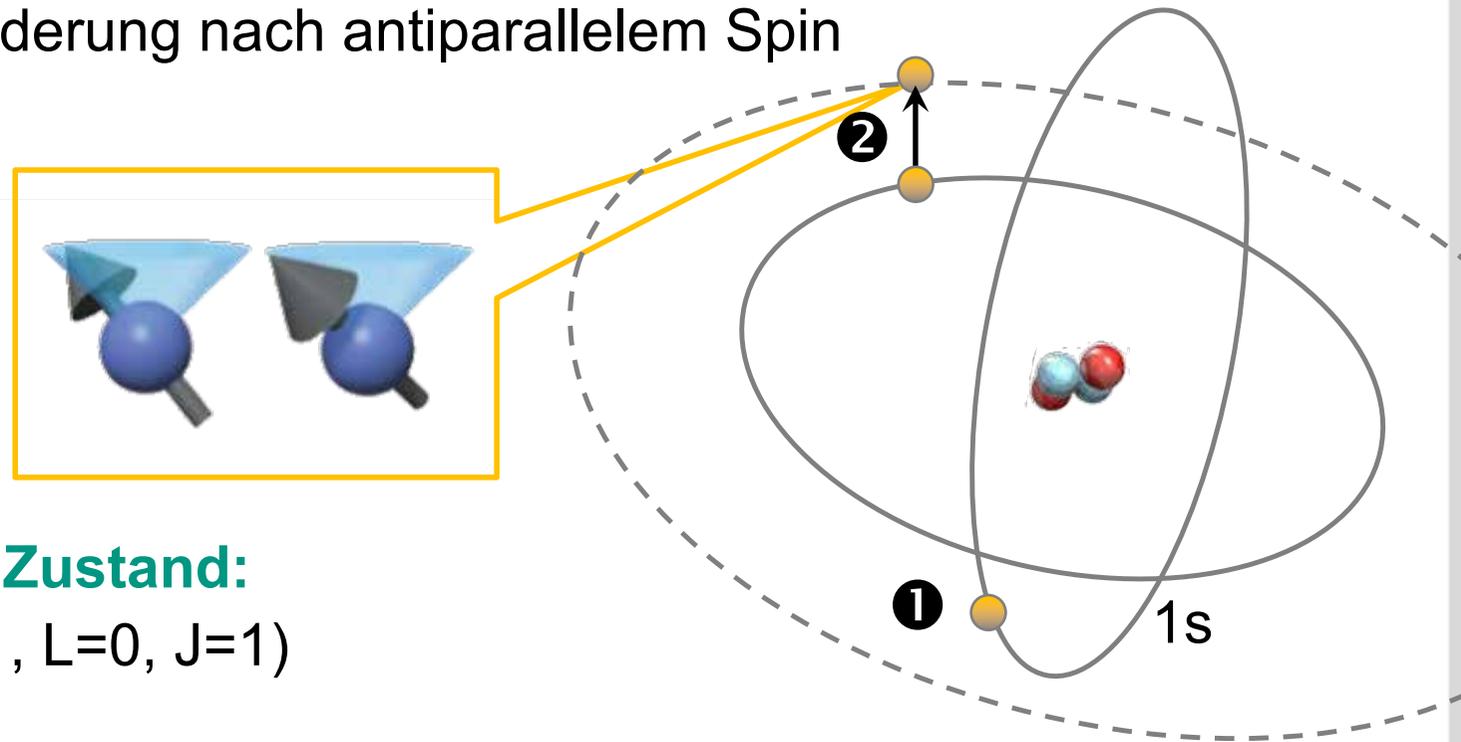
① ② im 1s-Grundzustand sind in einem

⇒ **Para-Helium** Zustand mit  $S = 0$

# Orthohelium & Parahelium

## ■ Angeregte Zustände von He: Ortho- und Parazustände

- ein Elektron (z.B. #②) wird in ein höheres Orbital (z.B. 2s) angeregt  
⇒ Wegfall der Forderung nach antiparallelem Spin



### He-4 angeregter Zustand:

$$\textcircled{1}, \textcircled{2}: {}^3S_1 \quad (S=1, L=0, J=1)$$

genauer:  $(1s2s) {}^3S_1$  -

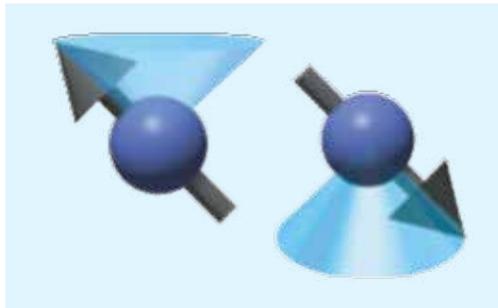
① im 1s-Grundzustand, ② im 2s-angeregten Zustand

⇒ **Ortho-Helium** Zustand mit  $S = 1$  (Spin-Triplett)

# Parahelium

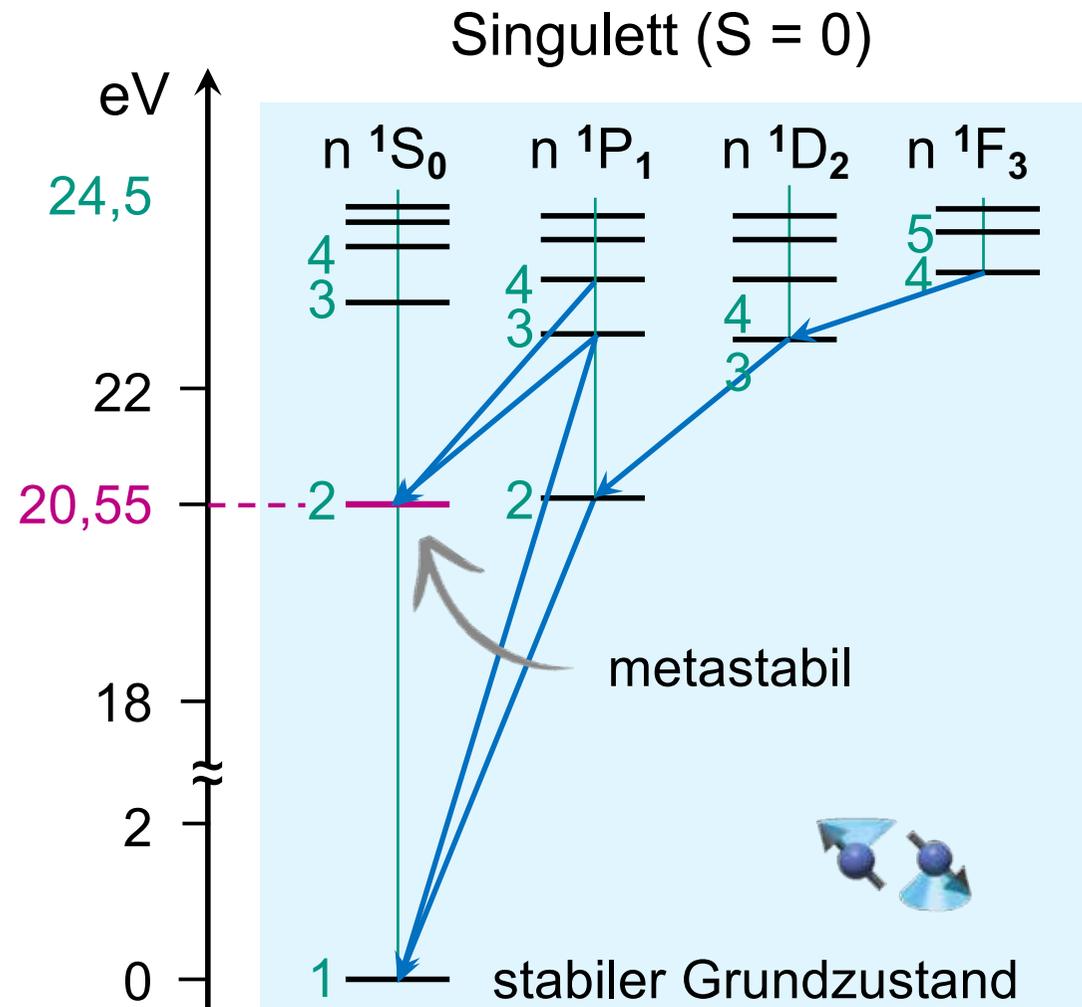
- He-Konfiguration mit **antiparallelem** Elektronspin = **Parahelium**  
2s-Zustand ist metastabil

Singulett  
S = 0



$$\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

anti-symmetrische  
Spin-Wellenfunktion

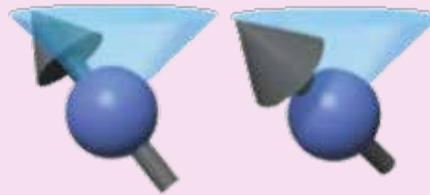


# Orthohelium

- He-Konfiguration mit **parallelem** Elektronspin = **Orthohelium**

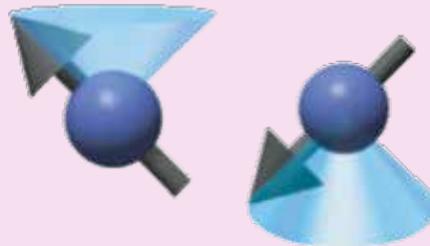
## Triplett $S = 1$

$$S_z = +1$$



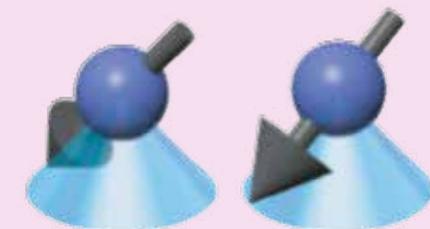
$$|\uparrow\uparrow\rangle$$

$$S_z = 0$$



$$\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$S_z = -1$$



$$|\downarrow\downarrow\rangle$$

symmetrische  
Spin-Wellenfunktion



# Orthohelium & Parahelium

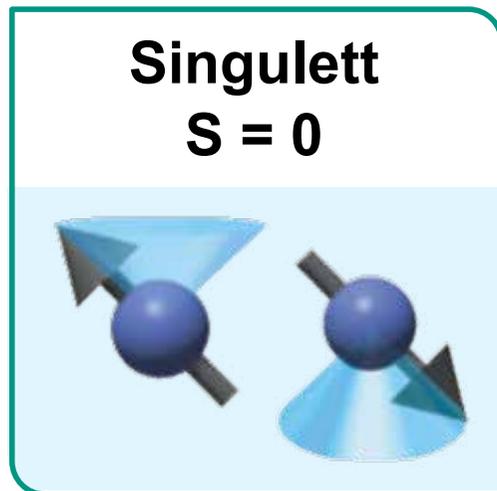
## ■ Interkombinationsverbot bei Atomen mit LS-Kopplung:

bei optischen Dipolübergängen in Mehrelektronensystemen leichter Atome gilt Auswahlregel für Gesamtspin  $S$ :

$$\Delta S = 0$$

### - keine Spin-Umklapp-Prozesse

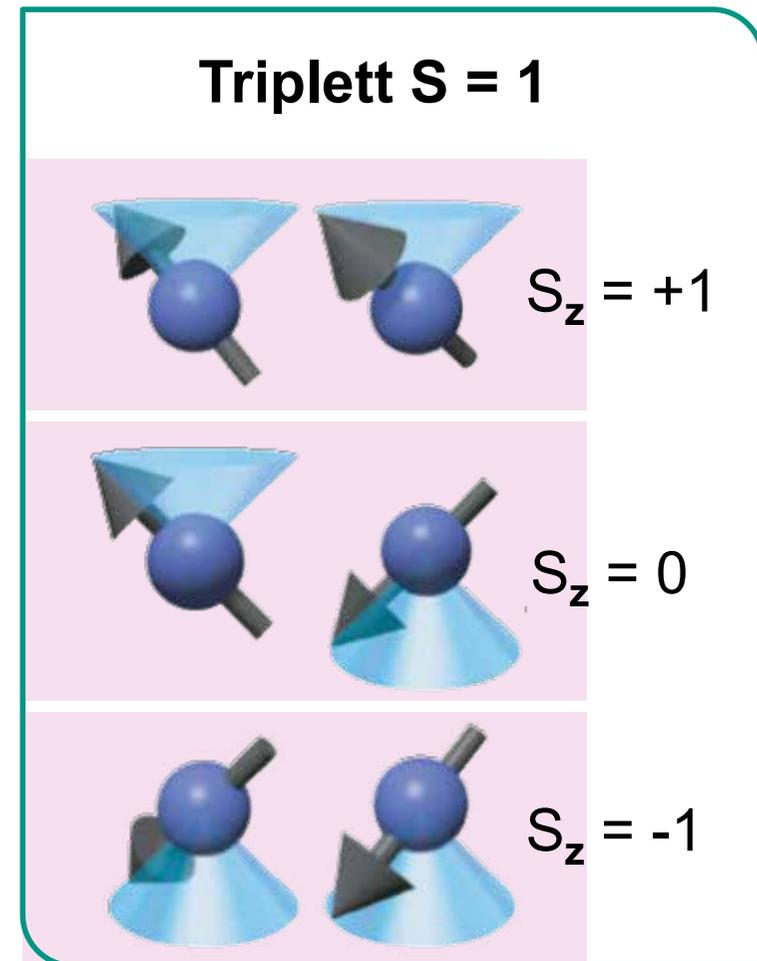
(s. Hyperfeinübergang bei H-Atom,  
21 cm Linie mit  $\tau = 10^7$  a)



keine  
Singulett-  
Triplett



Dipol-  
Übergänge

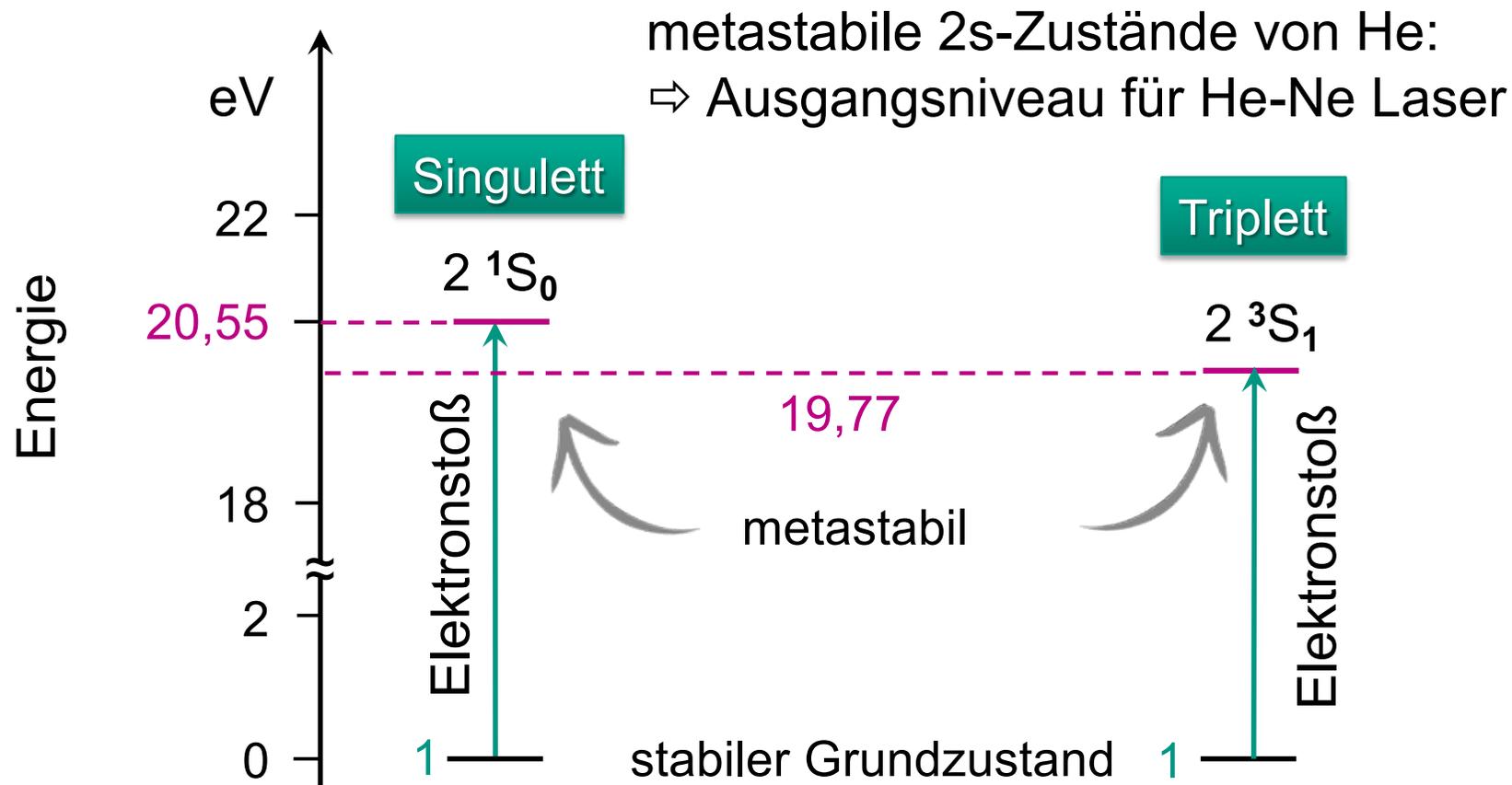


# Orthohelium & Parahelium - Anwendung

## ■ Metastabile Zustände:

ideal für Besetzungsinversion beim **Laserprinzip!**

- Erzeugung der Zustände über **Elektronstöße** (vgl. Franck-Hertz-Versuch)



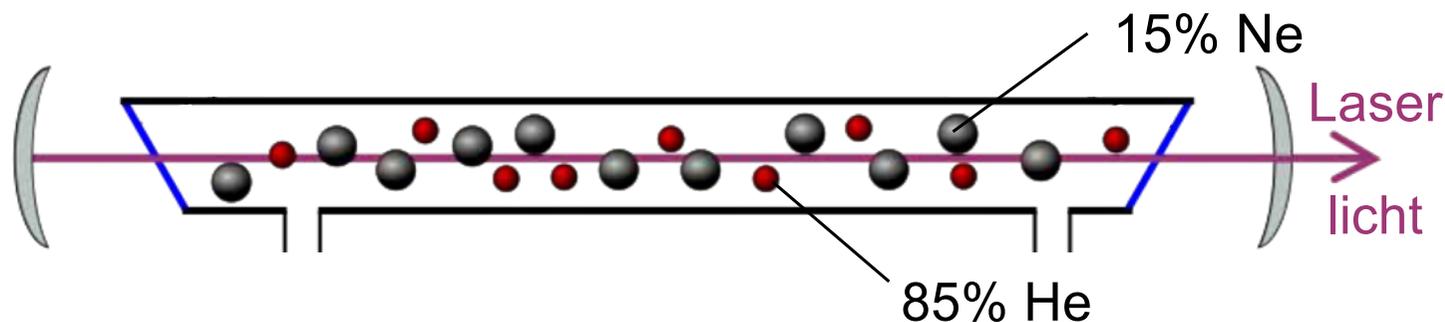
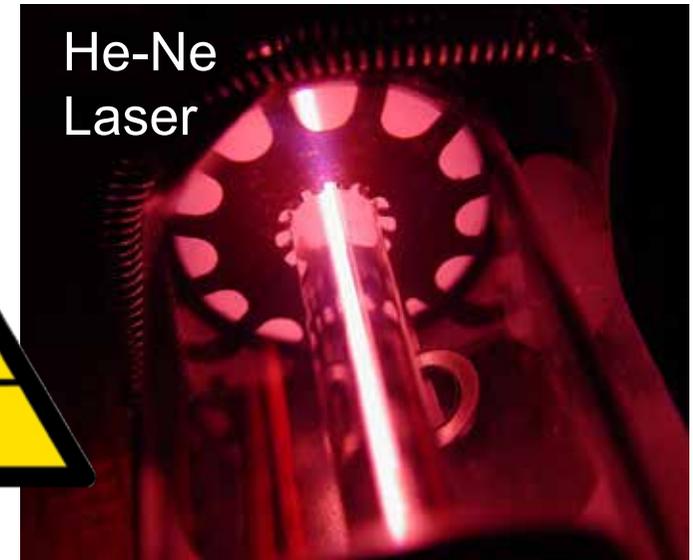
# Orthohelium & Parahelium - Anwendung

## ■ Metastabile Zustände:

ideal für Besetzungsinversion beim **Laserprinzip!**

- Übertrag der Energie der metastabilen He-Zustände durch He-Ne Stoßprozesse auf Neon-Atome

⇒ Erzeugung von angeregten Neon-Zuständen (5s und 4s)  
Übergang bei  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$



# 8.2 Kopplung von Drehimpulsen: LS und jj

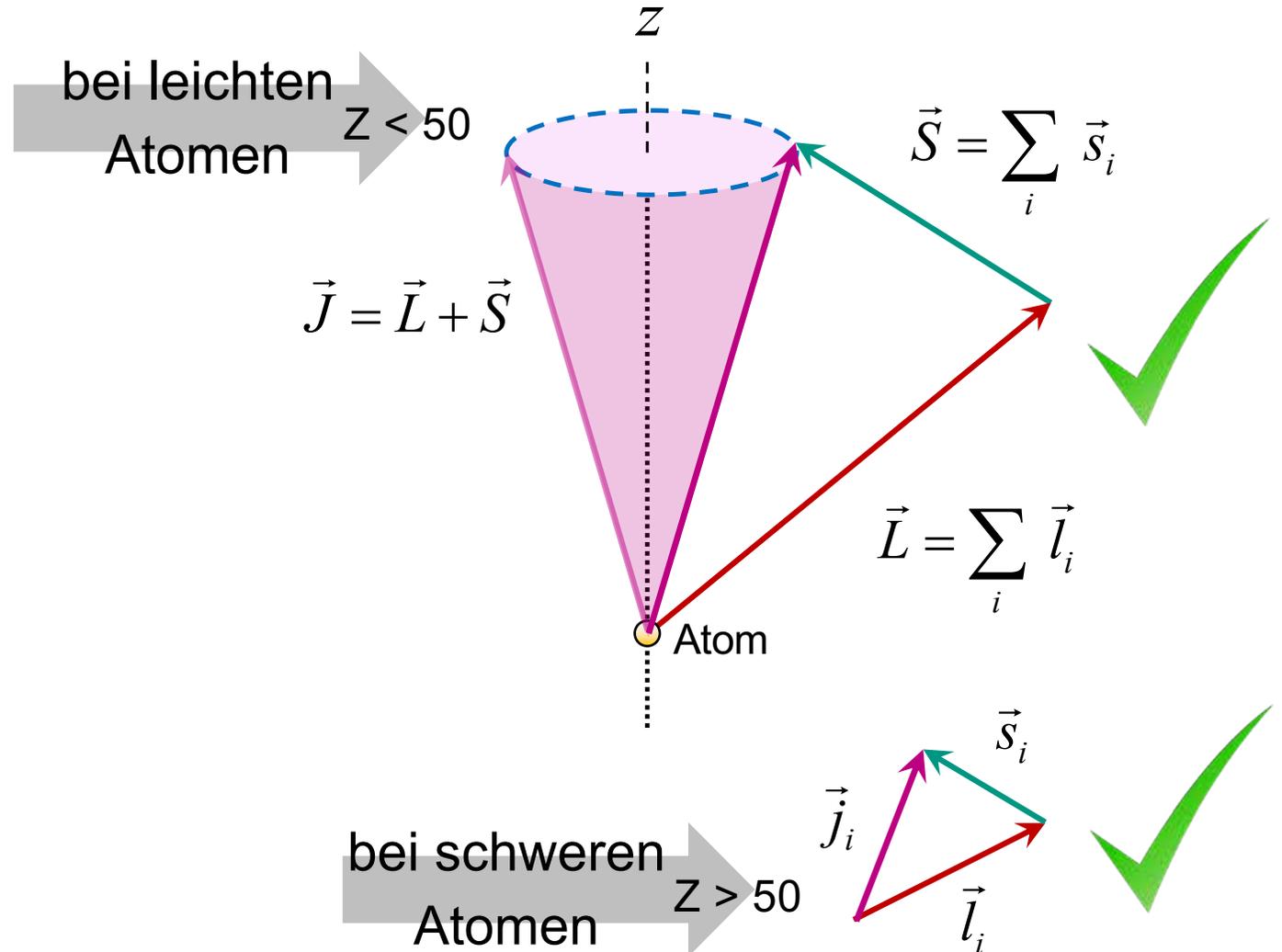
## ■ Kopplung von Drehimpulsen in Mehrelektronen-Systemen



Henry Norris  
Russell

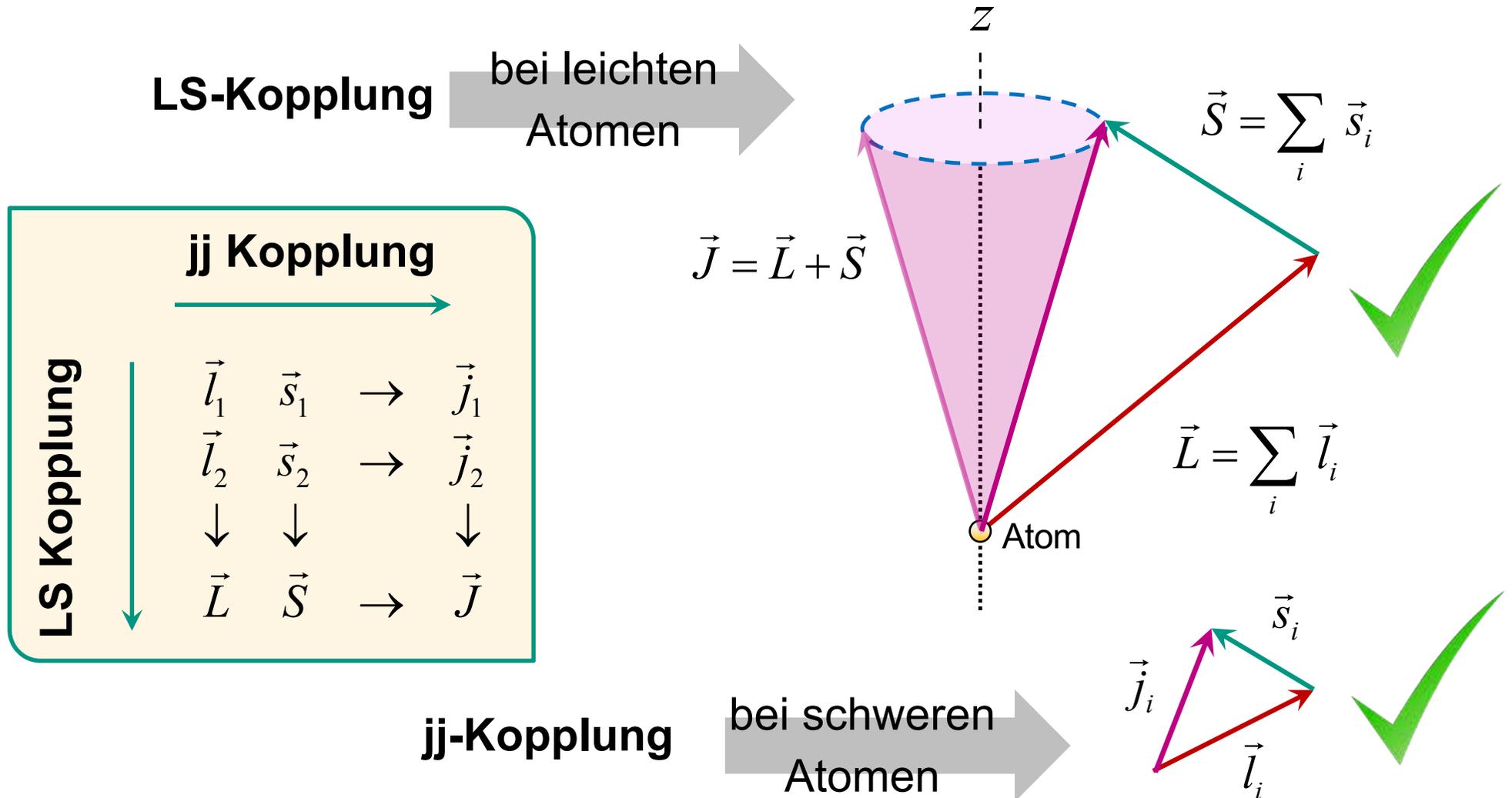


Frederick  
Saunders



# Kopplung von Drehimpulsen: LS und jj

## ■ Kopplung von Drehimpulsen in Mehrelektronen-Systemen

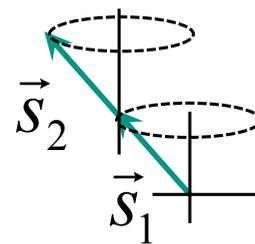


## ■ Russel-Saunders Kopplung in Mehrelektronen-Systemen

- **Spin-Bahn-Wechselwirkung**  $\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$  eines einzelnen Elektrons  $i$  ist kleiner als die Kopplung der Momente  $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$  und  $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$  untereinander

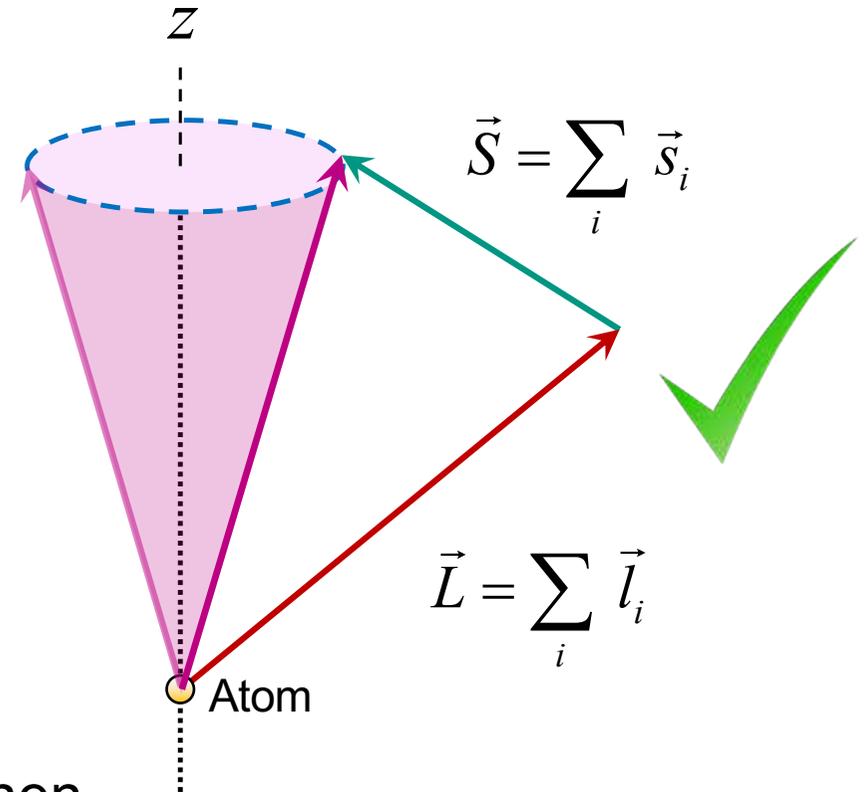
- Spins  $\vec{s}_i$  der einzelnen Elektronen koppeln zum Gesamtspin  $\vec{S}$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$



- Bahndrehimpulse  $\vec{l}_i$  der einzelnen Elektronen koppeln zum Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

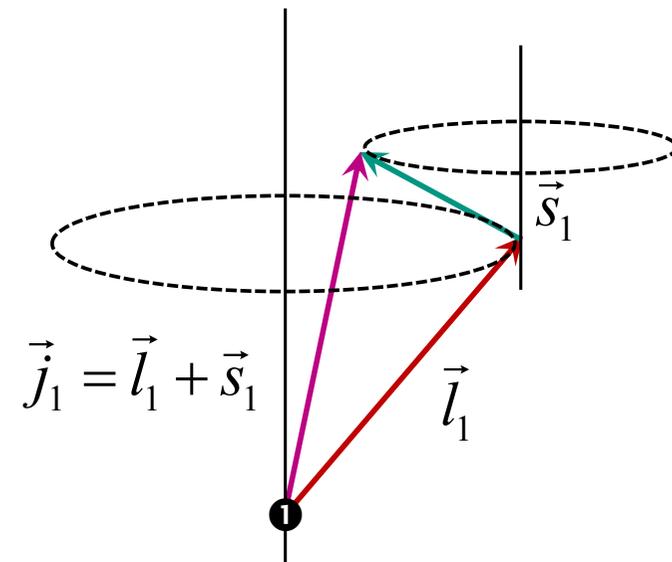


# jj – Kopplung

- **jj-Kopplungsschema** realisiert bei schweren Atomen (z.B. Hg)
  - ⇒ vektorielle Addition der Gesamtdrehimpulse  $\vec{j}_i$  einzelner Elektronen zum Gesamt-Elektronendrehimpuls  $\vec{J}$

- **Spin-Bahn-Wechselwirkung**  $\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$   
eines einzelnen Elektrons  $i$  ist größer als die Kopplung der Bahndrehimpuls- & Spin- Momente  $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$  und  $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$  untereinander

- Bahndrehimpuls  $\vec{l}_i$  und Spin  $\vec{s}_i$  eines einzelnen Elektrons  $i$  koppeln zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}_i$



# jj – Kopplung

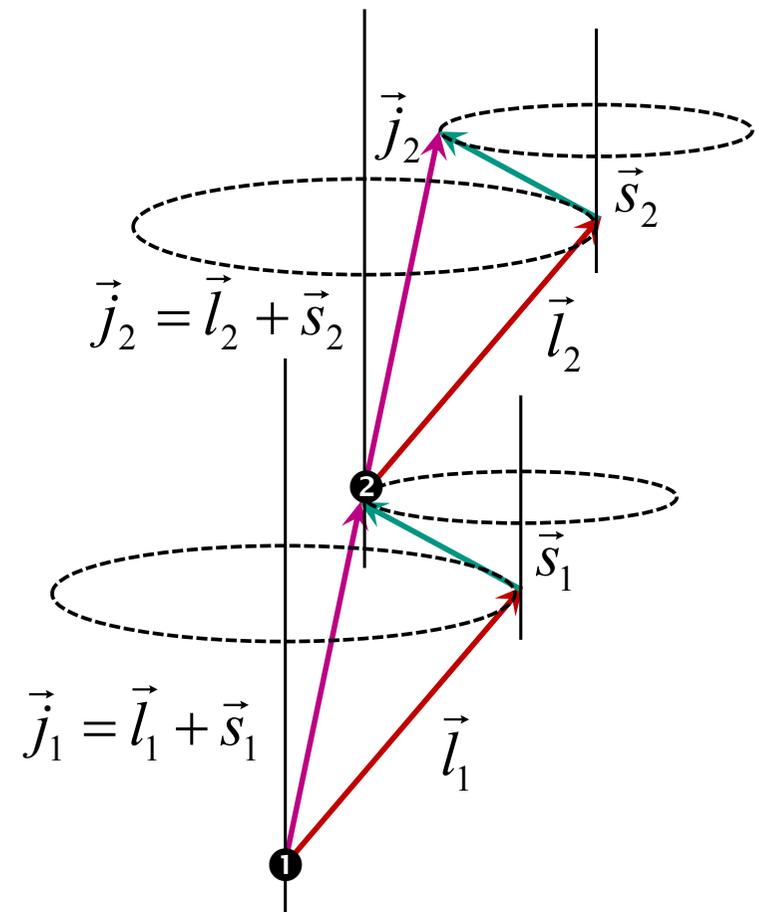
## ■ jj-Kopplungsschema realisiert bei schweren Atomen (z.B. Hg)

⇒ vektorielle Addition der Gesamtdrehimpulse  $\vec{j}_i$  einzelner Elektronen zum Gesamt-Elektronendrehimpuls  $\vec{J}$

- die Gesamtdrehimpulse  $\vec{j}_i$  der einzelnen Elektronen  $i$  koppeln zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  der Hülle

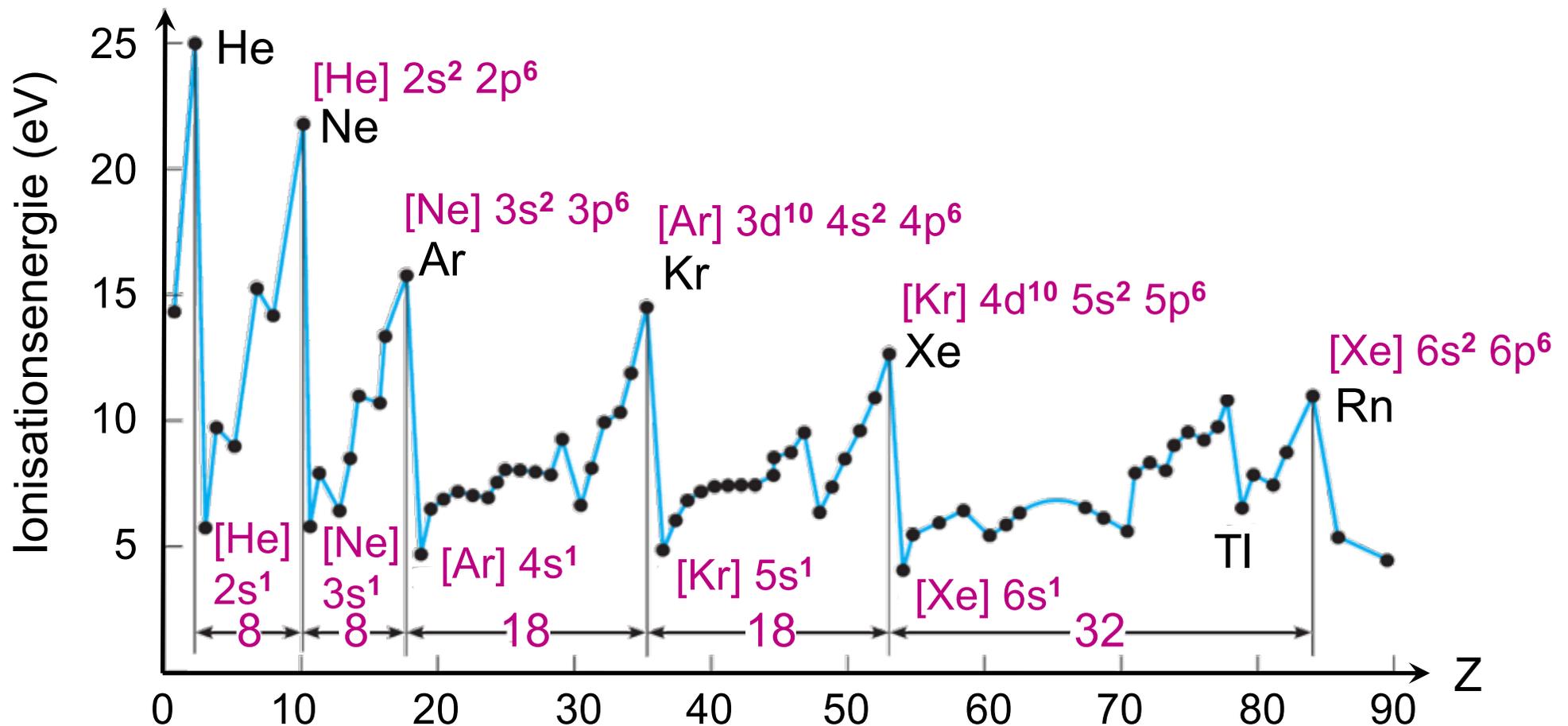
$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i$$

- bei mittelschweren Atomen beobachtet man Übergänge zwischen LS- und jj-Kopplung



# 8.3 Periodensystem & Schalenstruktur

- Konzept der **Schalenstruktur der Atomhülle**  
basiert auf experimentellen Daten & theoretischen Konzepten
  - Edelgase: abgeschlossene Schalen/Sub-Schalen



# Periodensystem & Schalenstruktur

- Konzept der **Schalenstruktur der Atomhülle**
  - spektroskopische Untersuchungen (s. Kap. 4.1)
  - **Pauli-Prinzip für Orbital n**
    - Hauptquantenzahl n:
      - ⇒ n Werte für  $\ell$
    - Drehimpulsquantenzahl  $\ell$ 
      - ⇒  $2\ell+1$  Werte für magnet. Zahl  $m_\ell$
    - Spinquantenzahl s
      - ⇒ 2 Werte
  - **Maximalzahl an e-** in Schale n:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2 \cdot (2l+1) = 2n^2$$

$n$	$l$	Subshell	Capacity $2(2l+1)$
1	0	1s	2
2	0	2s	2
2	1	2p	6
3	0	3s	2
3	1	3p	6
4	0	4s	2
3	2	3d	10
4	1	4p	6
5	0	5s	2
4	2	4d	10
5	1	5p	6
6	0	6s	2
4	3	4f	14
5	2	5d	10
6	1	6p	6
7	0	7s	2
5	3	5f	14
6	2	6d	10

# Schalenstruktur - Elektronenkonfiguration

Atom	1s	2s	2p			Elektronenkonfiguration
Li						$1s^2 2s^1$
Be						$1s^2 2s^2$
B						$1s^2 2s^2 2p^1$
C						$1s^2 2s^2 2p^2$
N						$1s^2 2s^2 2p^3$
O						$1s^2 2s^2 2p^4$
F						$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne						$1s^2 2s^2 2p^6$

Q: Serway/  
Moses/Moyer

# Periodensystem

Gruppe →

↓ Periode

Halogene

Edelgase

1	2	3										13	14	15	16	17	18
1 H Wasserstoff	2 He Helium											5 B Bor	6 C Kohlenstoff	7 N Stickstoff	8 O Sauerstoff	9 F Fluor	10 Ne Neon
2 Li Lithium	4 Be Beryllium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphor	16 S Schwefel	17 Cl Chlor	18 Ar Argon
3 Na Natrium	12 Mg Magnesium	3 Sc Scandium	4 Ti Titan	5 V Vanadium	6 Cr Chrom	7 Mn Mangan	8 Fe Eisen	9 Co Cobalt	10 Ni Nickel	11 Cu Kupfer	12 Zn Zink	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsen	34 Se Selen	35 Br Brom	36 Kr Krypton
4 K Kalium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titan	23 V Vanadium	24 Cr Chrom	25 Mn Mangan	26 Fe Eisen	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Kupfer	30 Zn Zink	49 In Indium	50 Sn Zinn	51 Sb Antimon	52 Te Tellur	53 I Iod	54 Xe Xenon
5 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirkonium	41 Nb Niob	42 Mo Molybdän	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silber	48 Cd Cadmium	81 Tl Thallium	82 Pb Blei	83 Bi Bismut	84 Po Polonium	85 At Astat	86 Rn Radon
6 Cs Caesium	56 Ba Barium	57 La* Lanthan	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantal	74 W Wolfram	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platin	79 Au Gold	80 Hg Quecksilber	113 Uut Ununtrium	114 Fl Flerovium	115 Uup Ununpentium	116 Lv Livermorium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium
7 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac** Actinium	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seabergium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Uut Ununtrium	114 Fl Flerovium	115 Uup Ununpentium	116 Lv Livermorium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium

- Nichtmetalle
- Metalle
- Übergangsmetalle
- Halbmetalle
- Erdalkalimetalle
- Alkalimetalle

Lanthanoide

58 Ce Cer	59 Pr Praseodym	60 Nd Neodym	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium
-----------------	-----------------------	--------------------	------------------------	----------------------	----------------------	------------------------	---------------------	------------------------	---------------------	--------------------	---------------------	-----------------------	----------------------

Actinoide

90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uran	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium
---------------------	--------------------------	-----------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	--------------------	-----------------------	-------------------------	-------------------------	----------------------	--------------------------	-----------------------	-------------------------

unbekannt