

HANDOUT ZUM ÜBUNGSBLATT NR.10

Aufgabe 1

Es gibt folgende Beiträge zum Potential in einem Mehrelektronenatom (siehe Mayer-Kuckuk):

- 1) Coulomb-Anziehung zwischen Kern und Elektronen:

$$V_{\text{Kern}} = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (1)$$

- 2) Coulomb-Abstoßung V_{e-e} zwischen den Elektronen:

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2)$$

- 3) Spin-Bahn-Kopplung (ein Beitrag der Feinstruktur)

$$V_{s-1} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r)}{dr_i} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i), \quad (3)$$

- 4) Spin-Spin-Wechselwirkungen unter der Elektronen:

$$V_{s-s} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{m^2} \left[\frac{\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\sigma}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))(\boldsymbol{\sigma}_j \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^5} \right], \quad (4)$$

- 5) Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen:

$$V_{1-1} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} c_{ij} (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j), \quad (5)$$

- 6) Kopplung zwischen Spin der Elektronen und Kernspin (ein Beitrag der Hyperfeinstruktur)
6) Kopplung zwischen Drehimpuls der Elektronen und Kernspin (ein weiterer Beitrag der Hyperfeinstruktur)
7) relativistische Korrekturen (Beitrag zu Feinstruktur und Hyperfeinstruktur)
8) Antisymmetrie der Wellenfunktion (Pauli-Prinzip)
9) Ausdehnung des Kerns (Beitrag zur Hyperfeinstruktur)

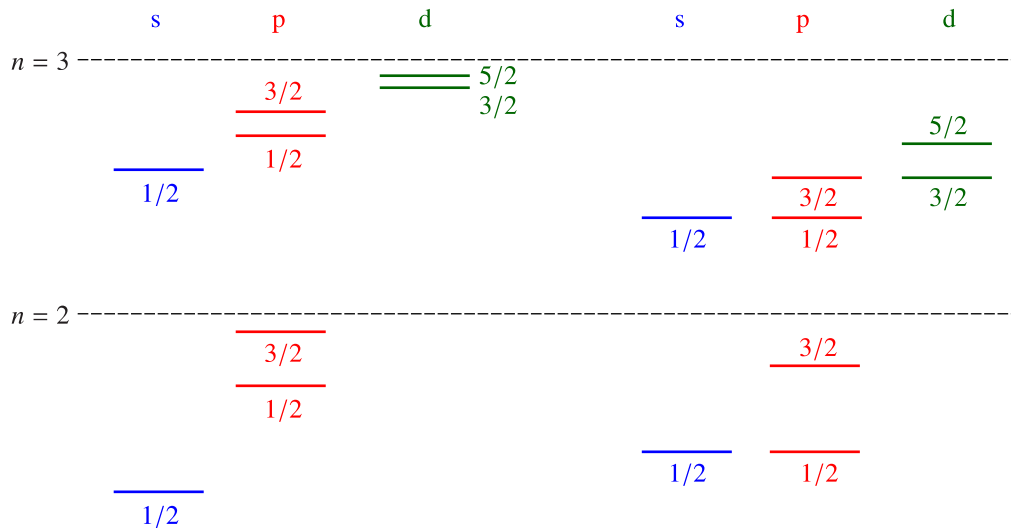
Aufgabe 2

a)

Beim Wasserstoffatom hängt das Kernpotential (wenn man einmal von der inneren Struktur des Kerns in Form von Elementarteilchen wie Quarks) ab, ist also rotations-symmetrisch. Aus der Rotations-symmetrie folgt klassisch die Erhaltung des Drehimpulses und quantenmechanisch die l -Entartung der Energieeigenzustände. Das Potential des Kerns ist jedoch bei Alkaliatomen nicht kugelsymmetrisch, da es teilweise von den inneren Elektronen abgeschirmt wird und die Orbitale der inneren Elektronen nicht notwendigerweise kugelsymmetrisch sind.

b)

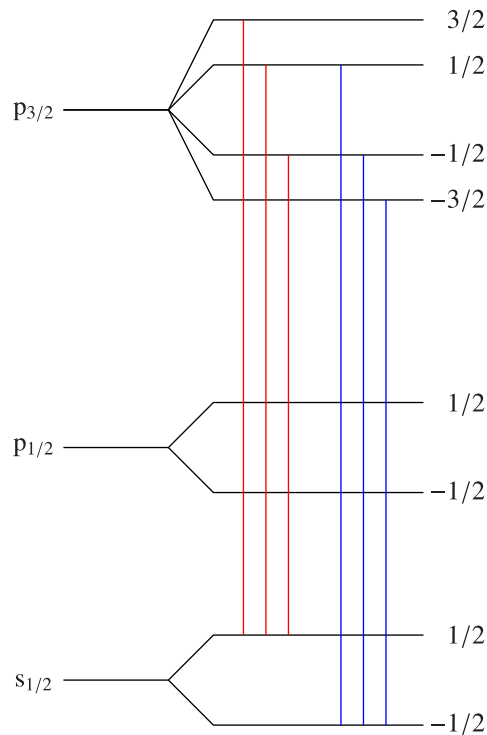
Vergleichen wir Termschema von Wasserstoff- und einem Alkaliatom:



Beim Wasserstoffatom liegt j -Entartung vor, sofern man nur die Feinstruktur (Spin-Bahn-Kopplung + relativistische Bewegung des Elektrons) und nicht die Hyperfeinstruktur oder die Lamb-Verschiebung berücksichtigt. Bei Alkaliatomen liegt jedoch weder l -Entartung noch j -Entartung vor.

c)

Untersucht werden soll die Zeeman-Aufspaltung der Niveaus $3p_{3/2}$ und $3s_{1/2}$:



Durch das äußere Magnetfeld wird die m_j -Entartung aufgehoben. Einerseits spaltet das $3p_{3/2}$ -Niveau damit in vier Niveaus auf mit $m_j \in \{-3/2, -1/2, 1/2, 3/2\}$. Der Abstand zwischen den Niveaus ist $\Delta(\Delta E) = g_j \mu_B B$. Andererseits spaltet das $3s_{1/2}$ -Niveau in zwei Niveaus mit $m_j \in \{-1/2, 1/2\}$ auf, wobei der Abstand zwischen beiden $\Delta(\Delta E) = g_s \mu_B B$ ($g_s \approx 2,002$) beträgt. Übergänge mit $\Delta m_j = 0, \pm 1$ sind erlaubt und es gibt insgesamt sechs zwischen den beiden erwähnten Niveaus. Weiterhin handelt es sich um den anomalen Zeeman-Effekt, da offensichtlich der Spin des Elektrons beiträgt.

d)

Wir berechnen die Wellenzahlen der erlaubten Übergänge zwischen den Niveaus $3p_{1/2}$ und $3s_{1/2}$:

$$\Delta(\Delta E) = (E_{p_{1/2}} + g_j \mu_B B m_j) - (E_{s_{1/2}} + g_s \mu_B B m_{j'}) = \Delta E(p_{1/2} \mapsto s_{1/2}) + \mu_B B (g_j m_j - g_s m_{j'}) . \quad (6)$$

Mit

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \underset{j=1/2, s=1/2, l=1}{=} \frac{2}{3}, \quad g_s \approx 2,002, \quad (7)$$

ergibt sich dann:

$$\Delta(\Delta E) \approx 16963,8 \frac{1}{\text{cm}} + 0,606 \frac{1}{\text{cm}} \left(\frac{2}{3} m_j - 2,002 m_{j'} \right). \quad (8)$$

Speziell für $m_j \in \{-1/2, 1/2\}$ und $m_{j'} \in \{-1/2, 1/2\}$ ergibt sich dann für den zweiten Term und für die gesamte Energie des Übergangs (in der Einheit 1/cm):

$m_{j'}$ \backslash m_j	-1/2	1/2
-1/2	0,405	0,809
1/2	-0,809	-0,405

$m_{j'}$ \backslash m_j	-1/2	1/2
-1/2	16964,2	16964,6
1/2	16962,9	16963,4

Aufgabe 3

a)

Eine Röhre, die einen Kondensator enthält, wird mit Wasserstoffgas gefüllt. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an den Kondensator lässt sich eine Aufspaltung von Spektrallinien beobachten.

b)

1) Quadratischer Stark-Effekt:

Hier hängt die Aufspaltung von Spektrallinien, also die Energieverschiebung von Energieniveaus, quadratisch von der elektrischen Feldstärke ab.

a) anschauliche Erklärung: Das elektrische Feld induziert ein Dipolmoment in den Atomen: $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$, wobei α die Polarisierbarkeit ist. Dieses Dipolmoment besitzt im elektrischen Feld die Energie

$$\Delta E = - \int_0^E d\mathbf{E} \cdot \mathbf{P} = -\frac{1}{2} P E^2, \quad (9)$$

mit $E = |\mathbf{E}|$ und $P = |\mathbf{P}|$.

b) theoretische Erklärung: Die Korrektur 1. Ordnung in quantenmechanischer Störungstheorie, welche linear zum elektrischen Feld ist, verschwindet für alle Wellenfunktionen ψ_{nlm} . Dabei handelt es sich um den Erwartungswert des Dipolmomentoperators:

$$\langle \hat{V} \rangle = -eE \langle \hat{z} \rangle = -eE \int d^3x z |\psi_{nlm}|^2. \quad (10)$$

Die Wellenfunktion ψ_{nlm} hat bezüglich Raumspiegelung (Paritätsoperation) den Eigenwert $(-1)^l$ und damit ist $|\psi_{nlm}|^2$ eine gerade Funktion, während z eine ungerade Funktion ist. Somit verschwindet der Erwartungswert des Dipolmomentoperators für alle n , l und m . Was nicht verschwindet, sind Beiträge von zweiter Ordnung Störungstheorie und die sind quadratisch im elektrischen Feld.

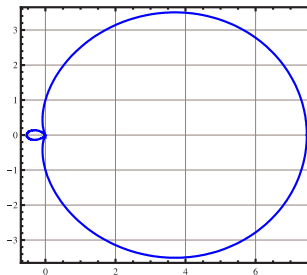
Der quadratische Stark-Effekt tritt bei allen Atomen auf.

2) Linearer Stark-Effekt:

Hier hängt die Aufspaltung von Spektrallinien linear von der elektrischen Feldstärke ab.

a) anschauliche Erklärung: Dies ist dann der Fall, wenn ein Atom ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt, das also nicht von der Stärke des elektrischen Feldes abhängt. Dieses besitzt im elektrischen Feld dann die Energie $\Delta E = -PE$.

b) theoretische Erklärung: Beiträge in erster Ordnung Störungstheorie, also ein nicht-verschwindender Erwartungswert zum Dipolmomentoperator, können nur dann ungleich Null sein, wenn entartete Energieniveaus existieren. Der zugehörige Energieeigenzustand ist nämlich dann eine Linearkombination (Mischung) von Eigenzuständen und eine solche Linearkombination muss kein Eigenzustand des Paritätsoperators sein. Dann ist $|\psi_{nlm}|^2$ nicht notwendigerweise eine gerade Funktion und der Beitrag in erster Ordnung Störungstheorie verschwindet dann nicht! Im Folgenden wird das Schaubild der Linearkombination $|Y_0^0(\vartheta, \varphi) + Y_1^0(\vartheta, \varphi)|^2$ gezeigt (aufgrund der l -Entartung beim Wasserstoffatom gehören diese Winkelanteile zu Wellenfunktionen derselben Energie):



Die Asymmetrie der Wahrscheinlichkeitsdichte im Winkelbereich ist eindeutig erkennbar und deutet auf ein permanentes Dipolmoment hin.

Der lineare Stark-Effekt tritt nur bei Atomen auf, in welchen eine Entartung vorliegt. Dies ist prinzipiell nur beim Wasserstoffatom (und bis zu einem gewissen Grade noch beim Lithiumatom) der Fall.

c)

Der Stark-Effekt ist experimentell schwerer zu beobachten, weil man starke elektrische Magnetfelder erzeugen muss, ohne dass es einen Überschlag gibt. Außerdem muss der in der Röhre entstehenden Kanalstrahl (positiver Ionen) abgesaugt werden, weil diese sonst Wasserstoffatome ionisieren.

d)

Die Aufspaltung ist für m_j und $-m_j$ dieselbe im Gegensatz zum Zeeman-Effekt. Somit gibt es $j + 1$ Aufspaltungen (bei ganzzahligem j) und $j + 1/2$ Aufspaltungen (bei halbzahligem j).

Aufgabe 4

a)

Die Hundschen Regeln lauten wie folgt:

- 1) Voll aufgefüllte s-, p-, d- und f-Unterschalen liefern stets $L = 0$ und $S = 0$ (und somit auch $J = 0$).
- 2) In einer abgeschlossenen s-, p-, d- und f-Unterschale liegen Terme mit maximalen S energetisch am tiefsten.
- 3) Von den Termen mit maximalem S liegen solche mit maximalem (und damit verträglichem) L am tiefsten.
- 4) Ist die s-, p-, d- und f-Unterschale weniger als halbgefüllt, so bildet der Term mit $J = |L - S|$ den Grundzustand. Ist sie mehr als halbgefüllt, so ist dies für $J = L + S$ der Fall.

b)

Eisen besitzt 26 Elektronen mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Hierbei ist $[\text{Ar}]$ die Elektronenkonfiguration des Edelgases Argon und es handelt sich dabei also um vollständig abgeschlossene Schalen, die nach der ersten Hundschen Regel keine Rolle spielen. Dies gilt ebenso für $4s^2$; betrachtet werden muss also nur den Anteil $3d^6$. Wegen $l = 2$ gibt es $2l + 1 = 5$ m_l -Zustände, nämlich $m_l \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$. Die sechs Elektronen müssen unter Berücksichtigung ihres Spins so verteilt werden, dass zunächst S und dann L maximal wird. Dies erreicht man, indem fünf Elektronen mit Spin-Up ($m_s = 1/2$) auf diese fünf Zustände verteilt werden. Das letzte Elektron setzt man mit Spin-Down ($m_s = -1/2$) auf den Zustand mit $m_l = 2$. Dann ist $L = 2$ und $S = 2$, also ist der Grundzustand 5D_4 (in der Nomenklatur ${}^{2S+1}L^{\pm} J$).