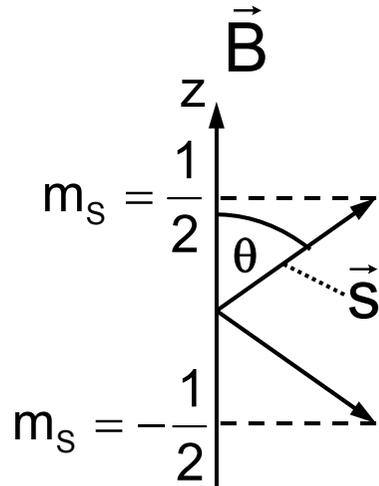


Kap. 13:

Atome in einem äußeren Magnetfeld

**Elektronenspin,
Kernspin,
Hyperfeinzustände,
Anwendungen**

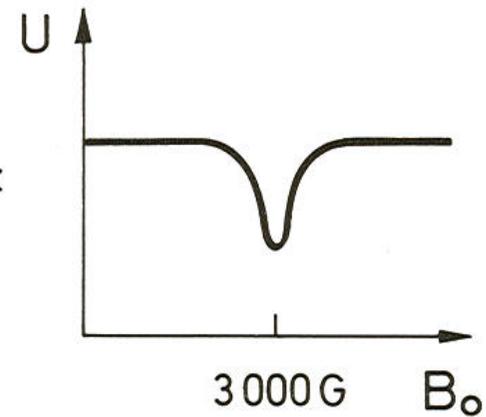
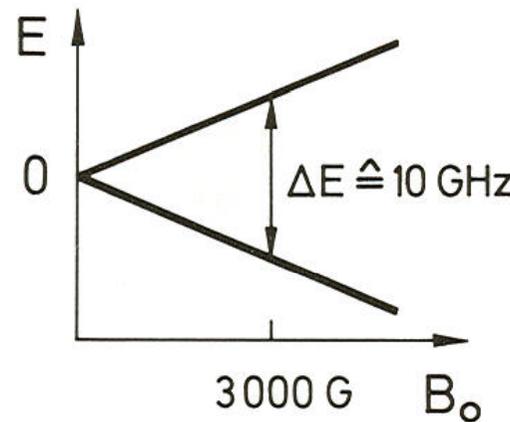
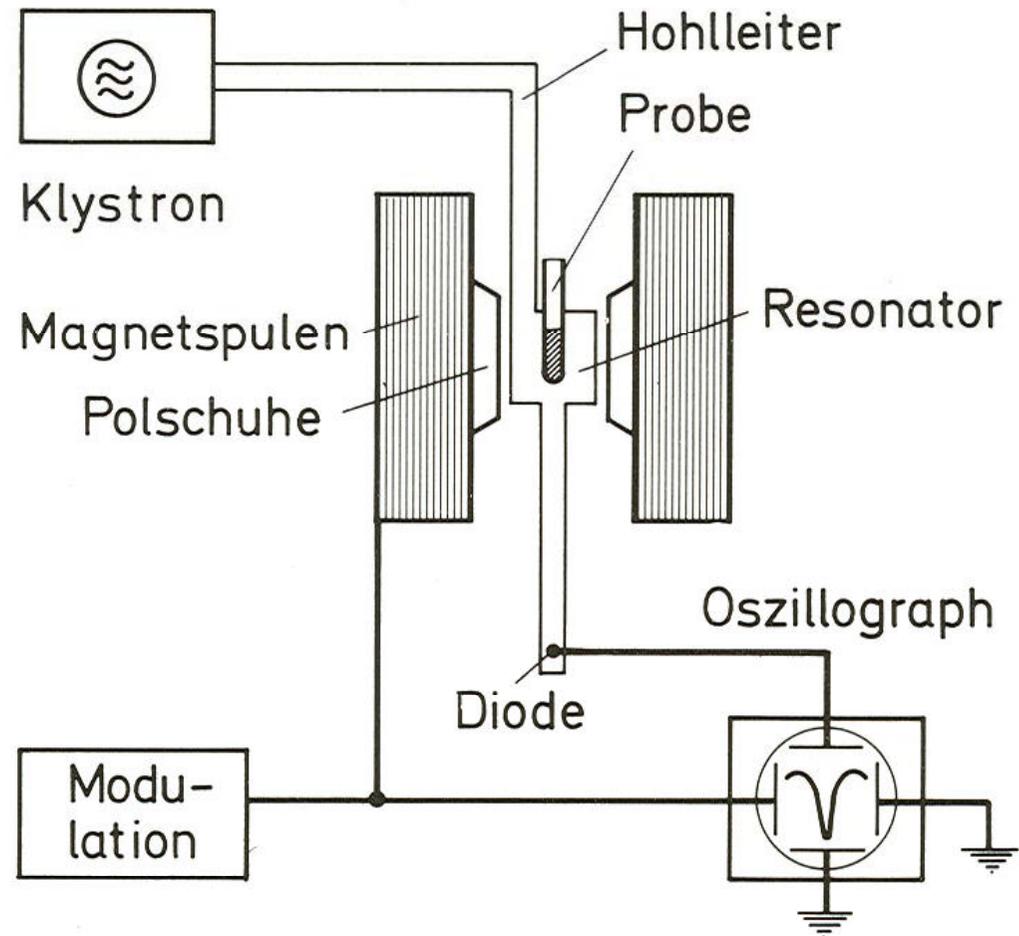
Elektronenspinresonanz



$$E_{\pm} = g_s \mu_B m_s B = \pm g_s \mu_B \frac{1}{2} B$$

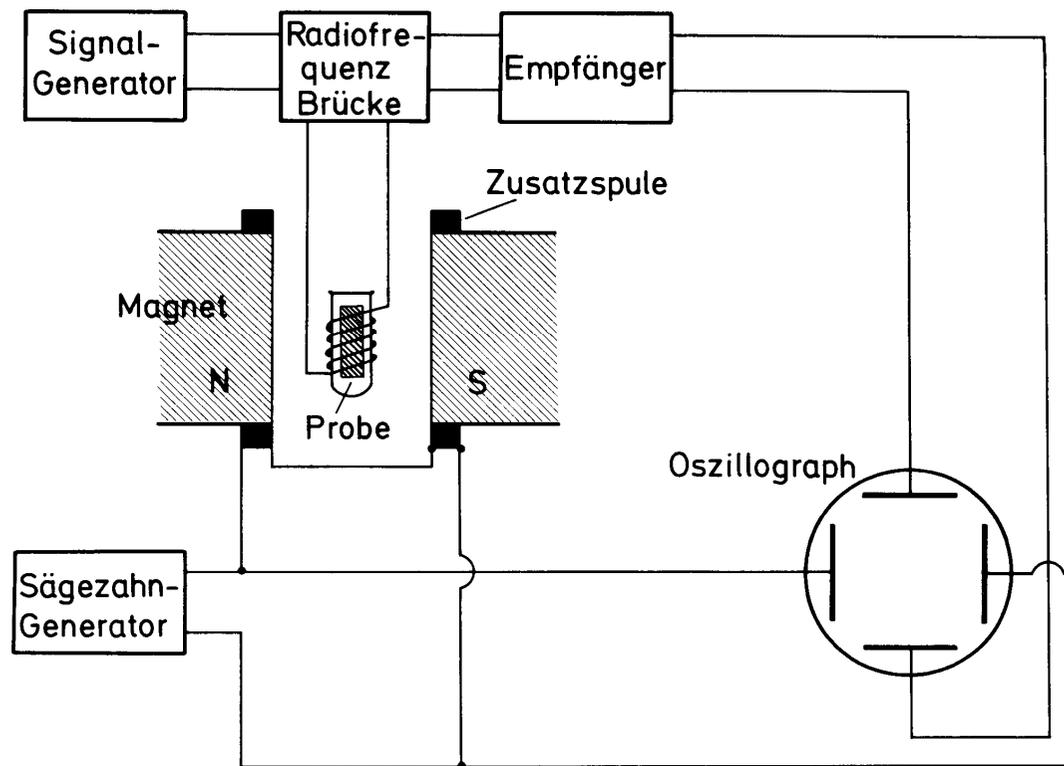
$$\Delta E = E_+ - E_- = g_s \mu_B B = h\nu$$

$$\nu = 2.8026 \cdot 10^{10} \text{ Hz} \frac{B}{\text{Tesla}}$$



Kernresonanzmethode

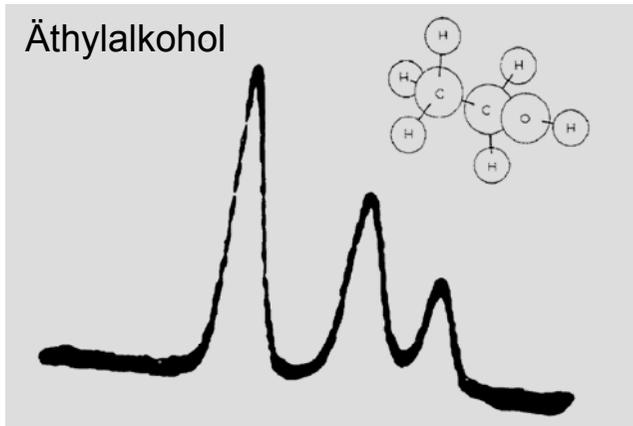
Zu untersuchende Probe im homogenen Magnetfeld; Hochfrequenzeinkopplung über eine Spule; bei Resonanz wird dem HF-Feld Energie entzogen; das Magnetfeld wird mit Zusatzspulen über die Resonanz „gewobbelt“.



Felix Bloch Edward Purcell
Nobelpreis 1952

aus Purcells Nobelpreisrede:

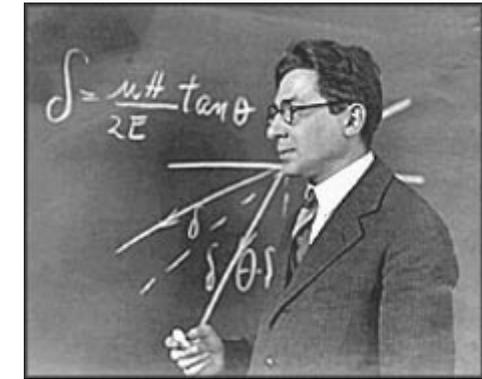
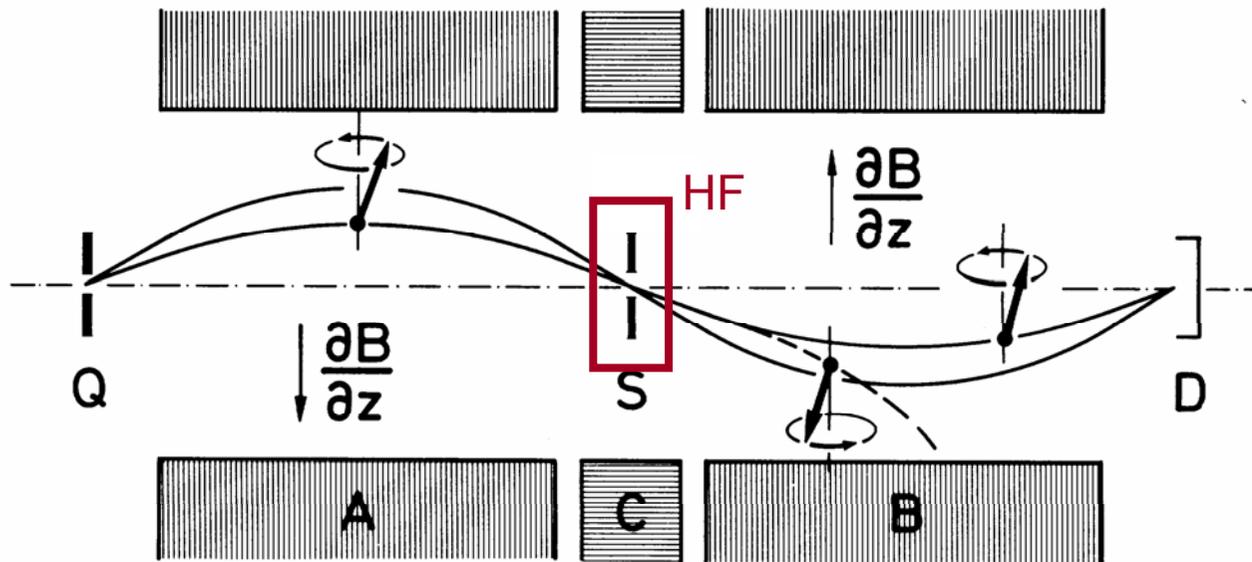
Äthylalkohol



Chemical Shift:

Proton-Resonanzen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen (in CH₃, CH₂, OH)

Atomstrahlmethode nach Rabi



Isidor Isaac Rabi
1898 – 1988
Nobelpreis 1944

Ein **Atomstrahl** tritt divergent aus der Quelle Q aus; die untersuchten Teilchen fliegen in ein inhomogenes Magnetfeld A; je nach Einstellung des Spins werden die Teilchen im **Gradientenfeld** abgelenkt.

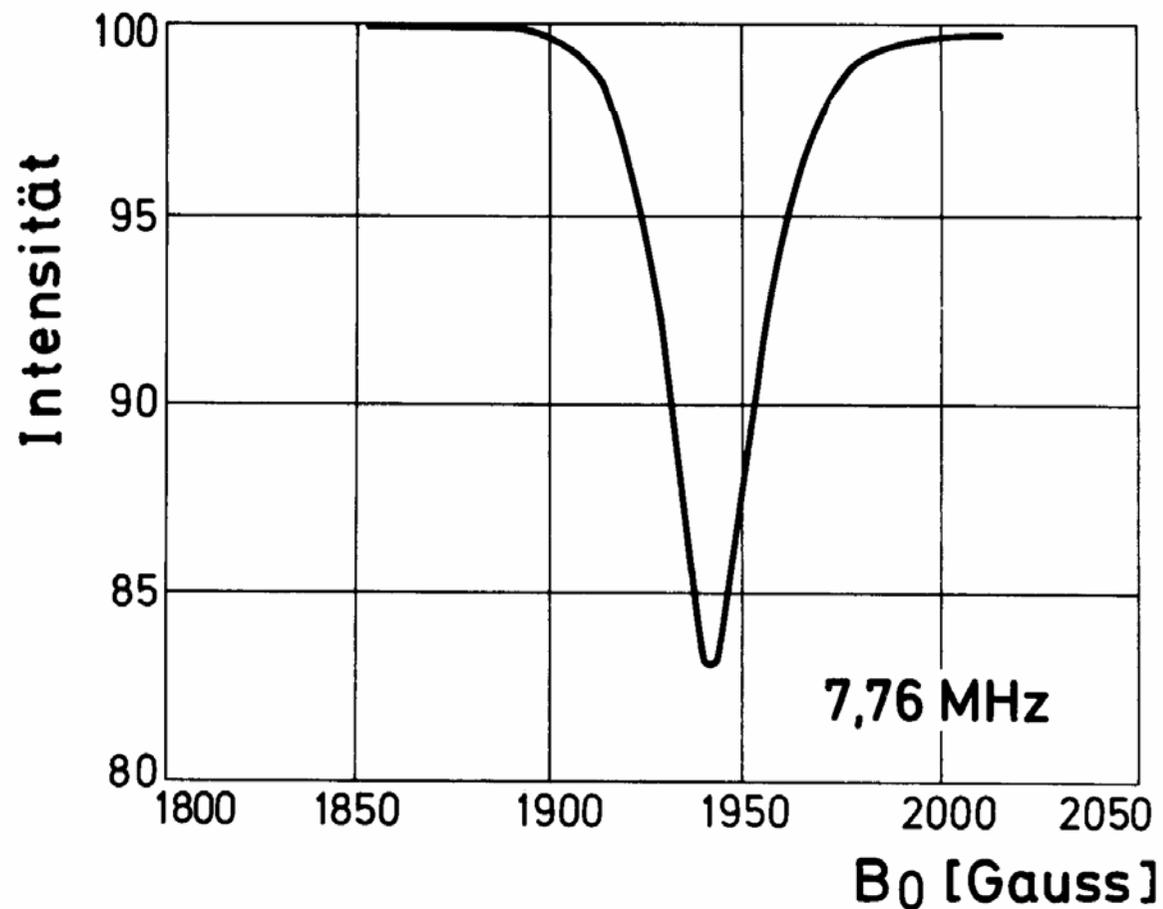
Eingezeichnet ist eine Teilstrahl mit Spin „nach oben“, der so abgelenkt wird, dass er die **Blende S** im homogenen Magnetfeld C durchqueren kann und im zweiten inhomogenen Feld B (gegenüber A umgepolt) auf den **Detektor D** gelenkt wird.

Durch Einstrahlen der passenden **Hochfrequenz HF** können Spins zum **Umklappen** gebracht werden; die jetzt mit „verkehrter Spinrichtung“ in B einlaufenden Teilchen werden von D weggelenkt, es kommt zu einer **verringerten Nachweisrate bei D** an der Resonanzfrequenz

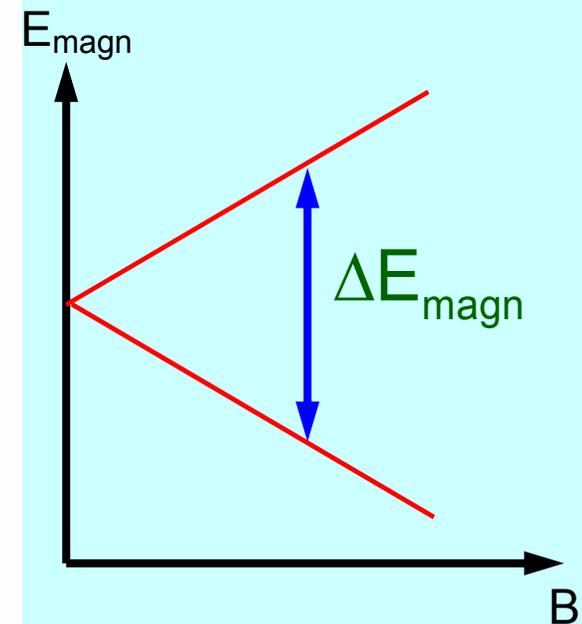
Rabi-Resonanz Signal von Fluor-Kernen

Statt Durchstimmen der Frequenz wird hier Resonanz durch Variation des Magnetfelds erzielt.

$$\Delta E_{\text{magn}} = g_I \mu_K \Delta m_I B = h\nu$$



^{19}F hat im Grundzustand den Kernspin $I = 1/2$



Kernspin-Resonanz



Isidor Isaac Rabi
1898 – 1988
Nobelpreis 1944



Norman Ramsey
1915 –
Nobelpreis 1989

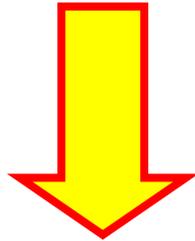


Paul C. Lauterbur
1929 – 2007
Nobelpreis Medizin 2003



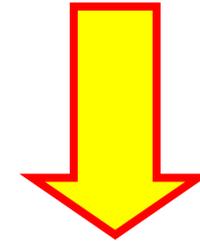
Sir Peter Mansfield
1933-
Nobelpreis Medizin 2003

Atomstrahlmethoden



Atomuhren

MRT



medizinische Bildgebung

Magnetresonanztomographie (MRT):

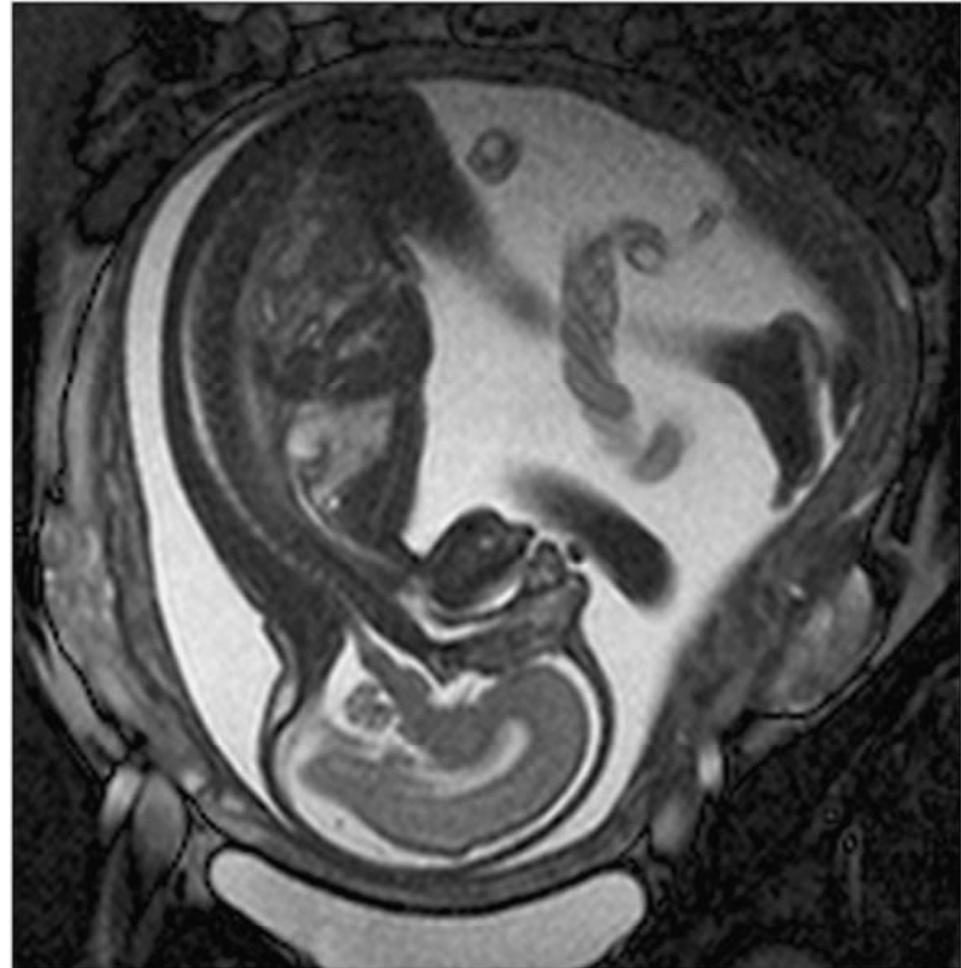
Wasserstoff macht beim Menschen etwa 10% des Körpergewichts aus, aber **mehr als 60% aller Atome im Körper** sind Wasserstoffatome

Praktisch alle dieser Atome haben als Kern ein Proton (H-2: nur 0,015%)

Umklappen von Protonenspins durch Einstrahlung der Resonanzfrequenz bei voreingestellten Magnetfeldern und Beobachtung der **Relaxation** gibt Information über das Körpergewebe, in welchem sich die Protonen befinden:

vom Gewebe abhängige Relaxationszeiten

→ **Kontrast bei der Darstellung**



Prayer D, Brugger PC Speculum - Zeitschrift für Gynäkologie und Geburtshilfe 2005; 23 (2): 13-19 ©

Mehr Info, didaktisch gut aufbereitet: <http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/index.html>

Darstellung von Blutgefäßen mit MRT

Materialien, die unter Röntgenstrahlung wenig Kontrast liefern, können mit der Magnetresonanztomographie sichtbar gemacht werden



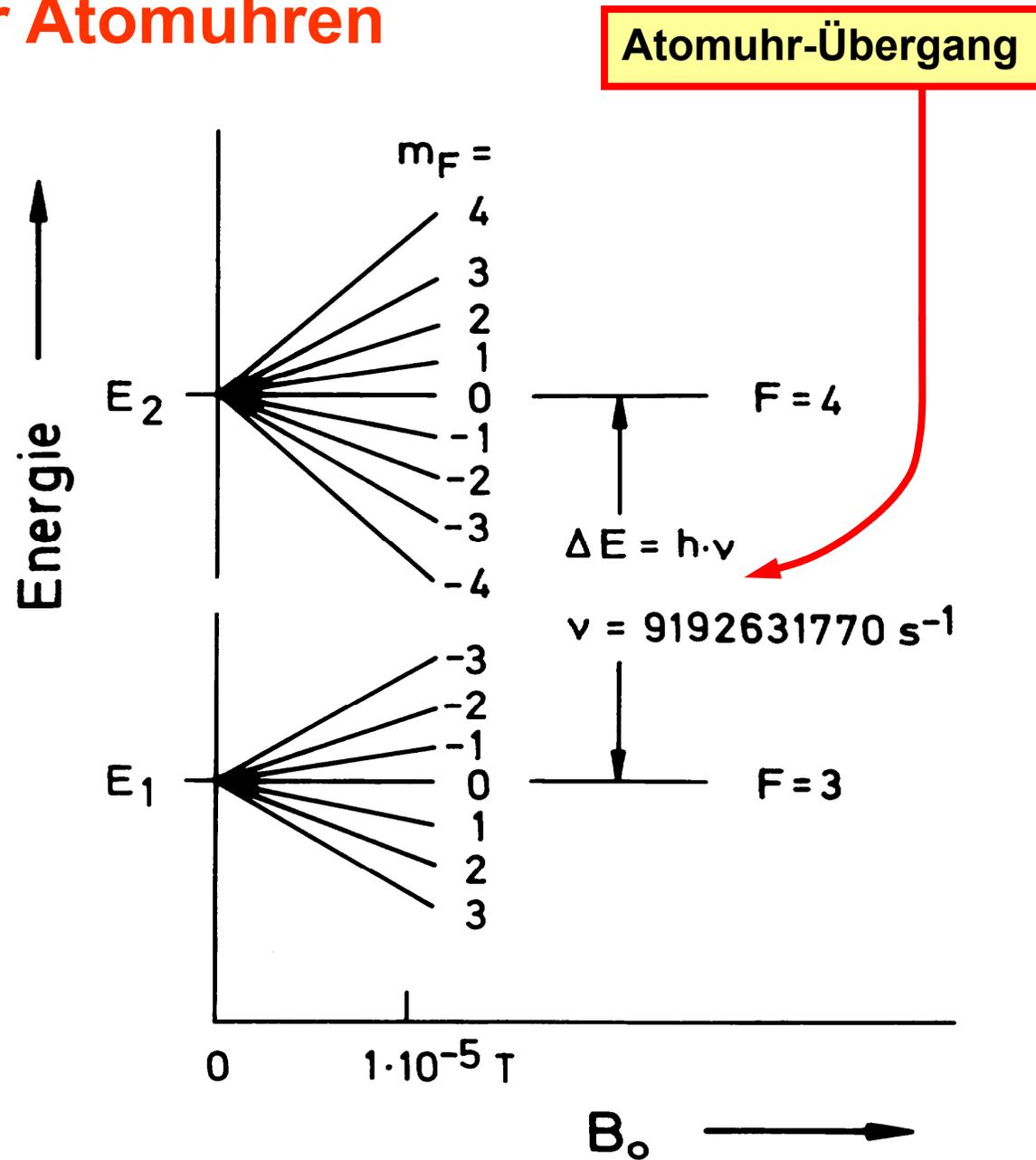
Hyperfeinstruktur von Caesium: Frequenznormal für Atomuhren

Kernspin ^{133}Cs :
 $I = 7/2$

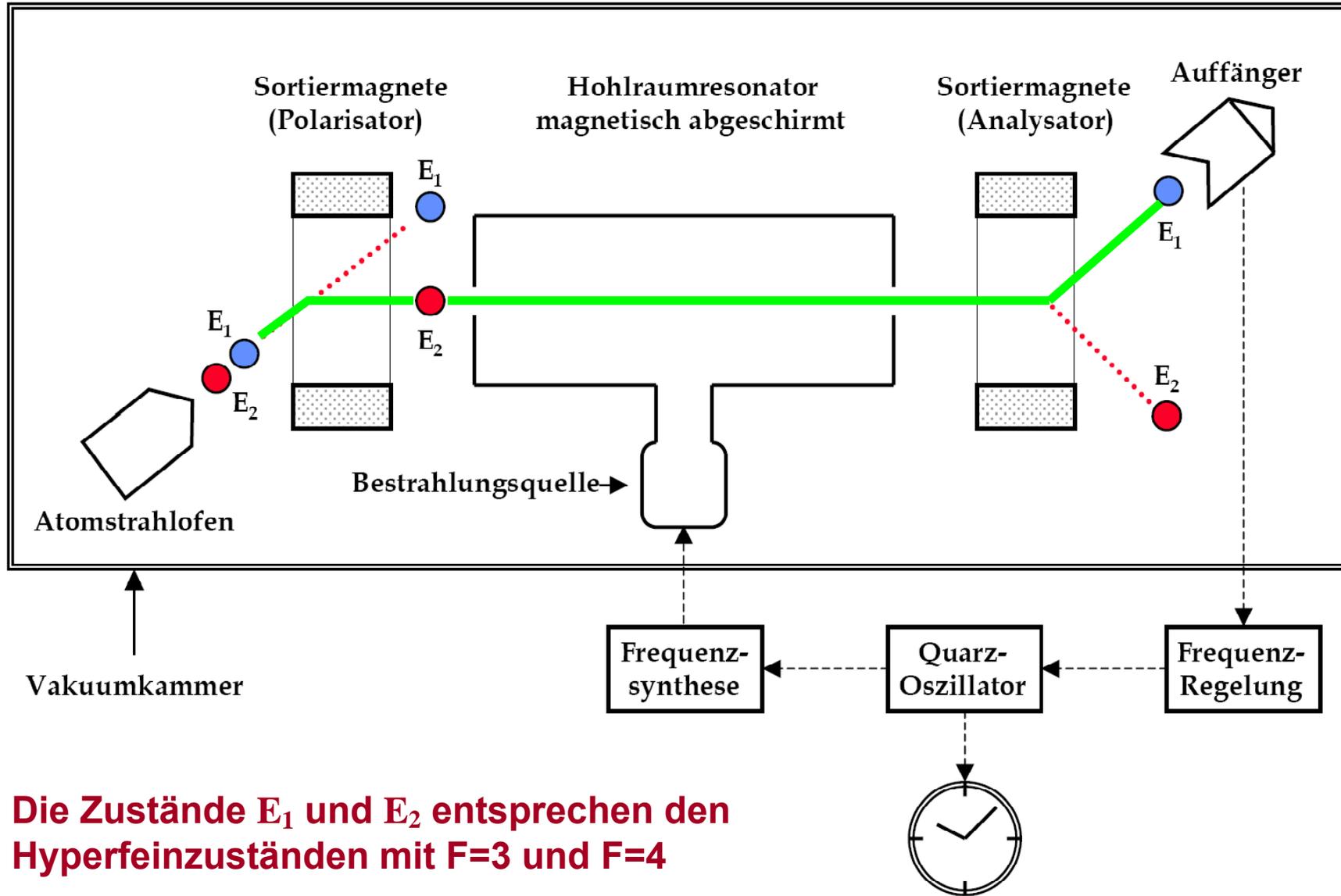
Konfiguration
der Atomhülle:
 $[\text{Xe}]6s\ ^2\text{S}_{1/2}$

Hüllenspin:
 $J = 1/2$

Gesamtspin:
 $F = 7/2 \pm 1/2$



Schema einer Cs-Atomuhr



Die Zustände E_1 und E_2 entsprechen den Hyperfeinzuständen mit $F=3$ und $F=4$

Atomuhrenhalle bei der PTB



**CS 2: seit 1991
„Mutter der deutschen Zeit“
Genauigkeit $1.2 \cdot 10^{-14}$**

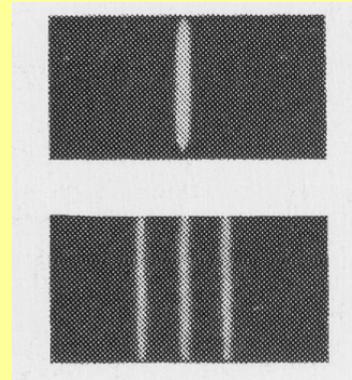
Atomzustände im äußeren Magnetfeld

Der Zeemaneffekt: Linienaufspaltung in magnetischen Feldern



Pieter Zeeman
Nobelpreis 1902

Beispiele:
Cadmium
oder Zink

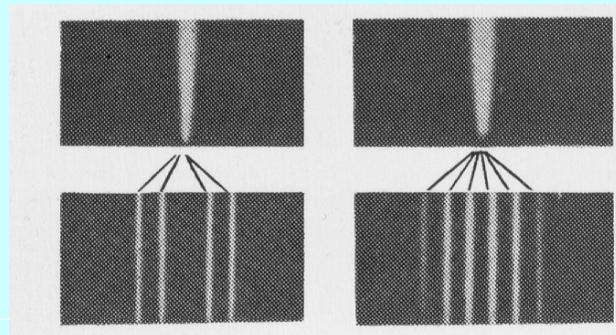


ohne Magnetfeld

im schwachen
Magnetfeld

**Normaler
Zeeman-Effekt**

Beispiel: Natrium D - Duplett



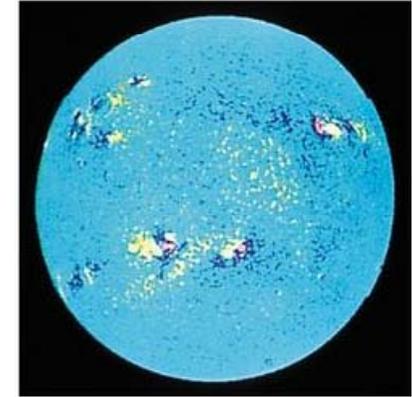
ohne Magnetfeld

im schwachen
Magnetfeld

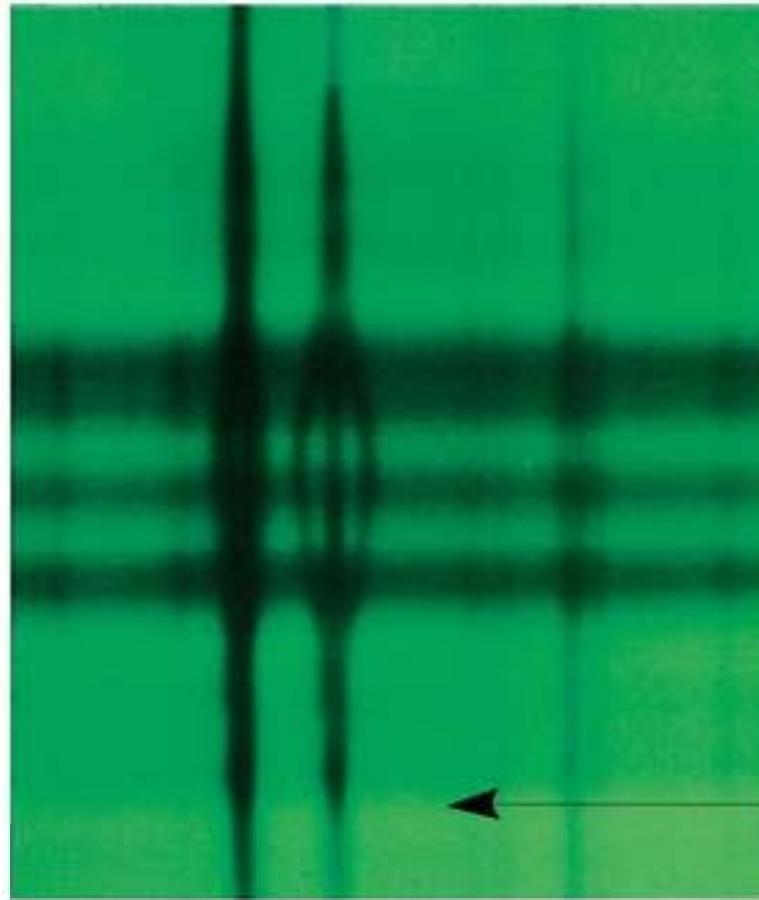
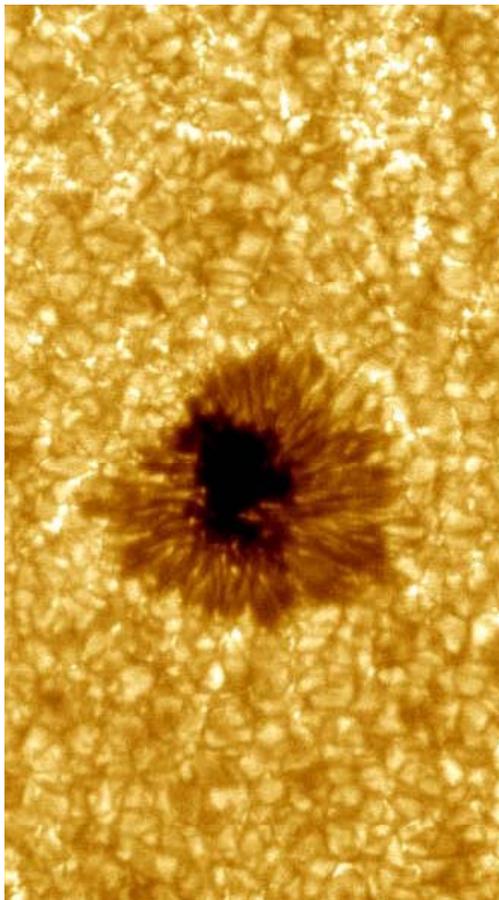
Anomaler Zeeman-Effekt

Zeeman Effekt auf der Sonne

Magnetkarte
der Sonne



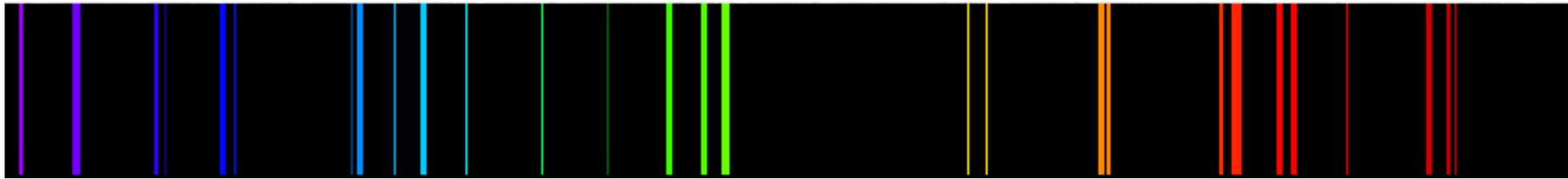
Spektralaufnahme im Bereich eines Sonnenflecks



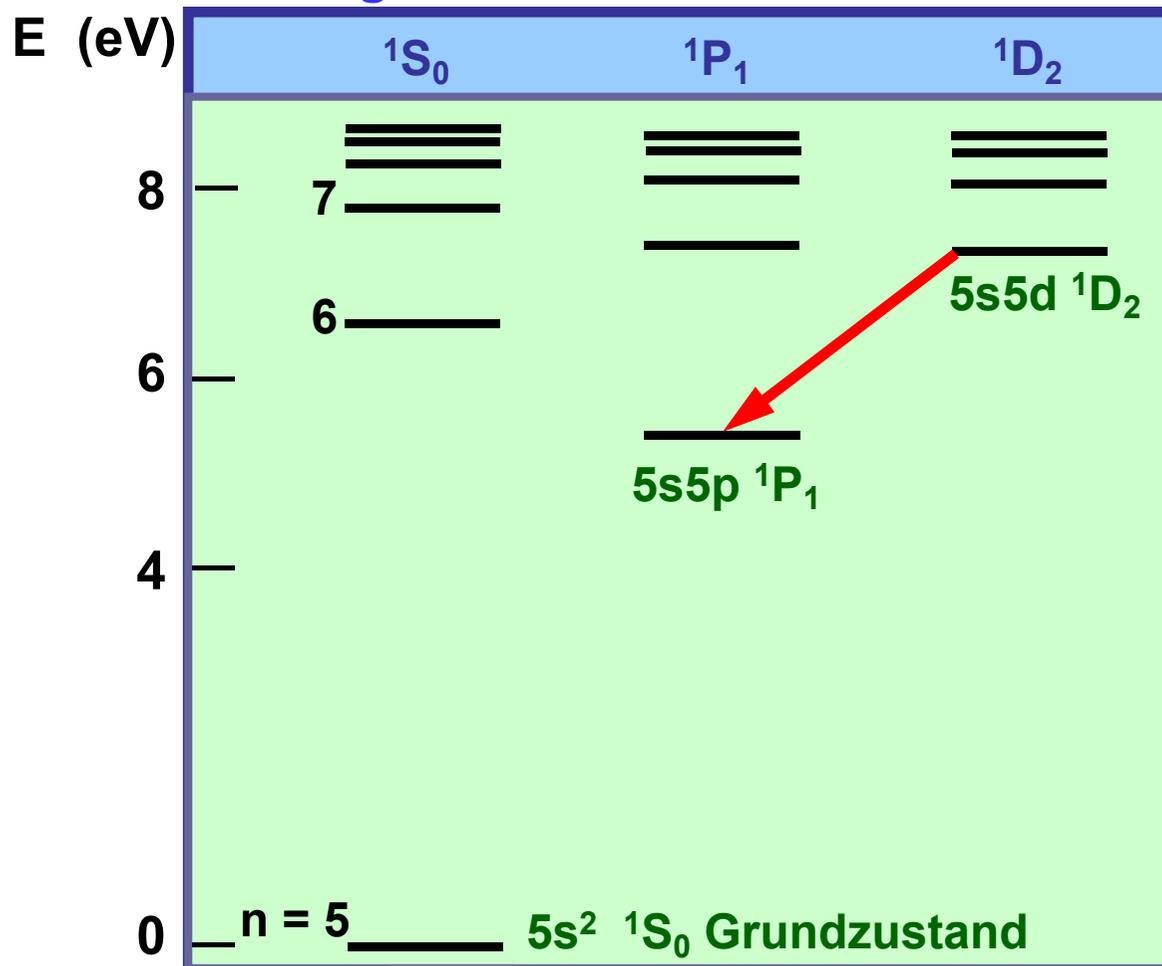
Bereich des
Sonnenflecks

Außerhalb des
Sonnenflecks

Spektrum von Cadmium Cd([Kr]4d¹⁰ 5s² ¹S₀)



Singulett Terme im Cadmium

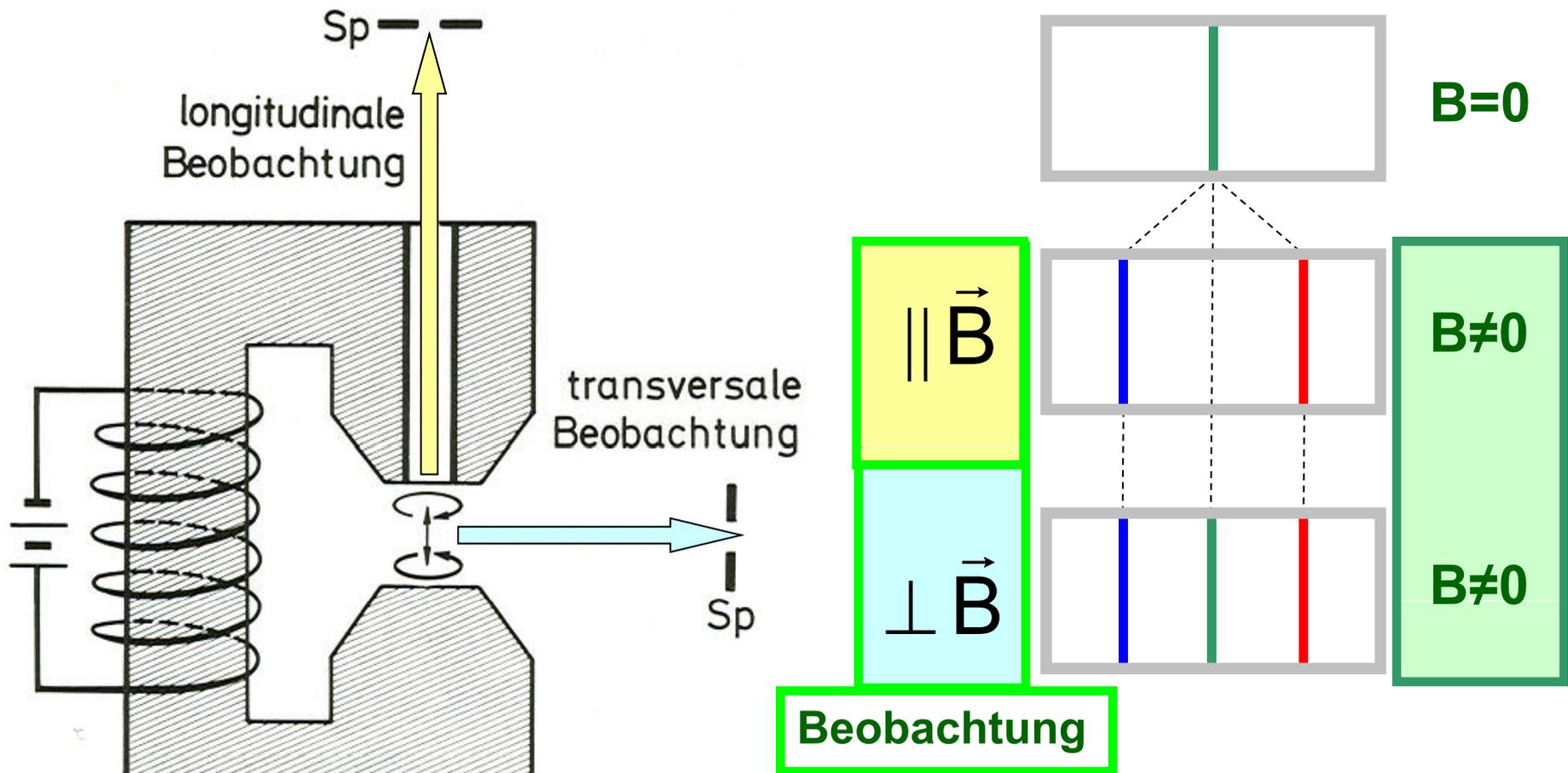


↑
¹D₂ → ¹P₁

intensive rote
 Cadmium Linie
 bei λ
 = 643.847 nm

S=0:
 Zu erwarten ist der
normale
Zeeman-Effekt

Linienaufspaltung im Magnetfeld (bei $S=0$)



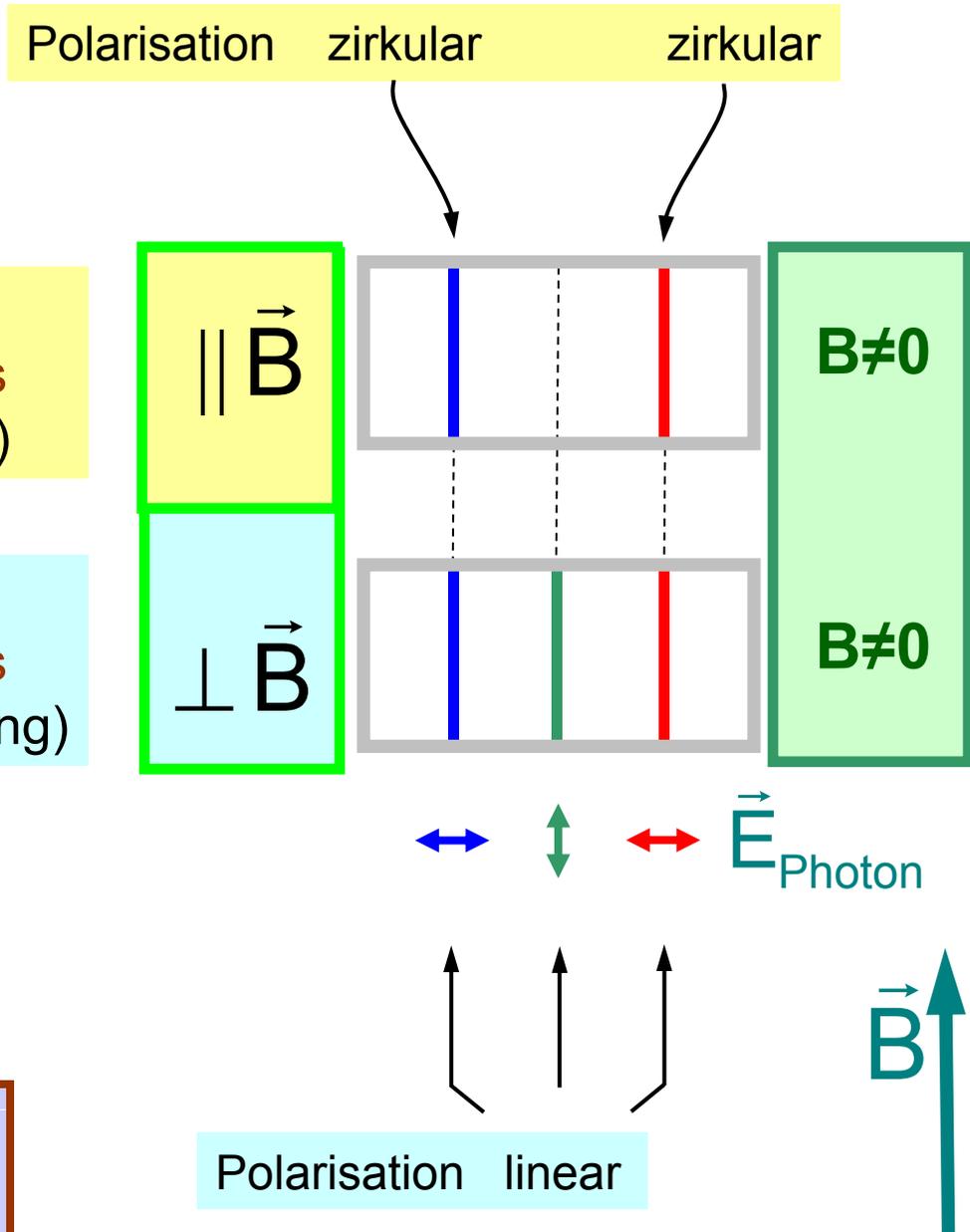
Sogenannter normaler Zeeman-Effekt

Beobachtungen beim normalen Zeemaneffekt

Beobachtung des **parallel** zur z-Richtung emittierten Lichts (parallel zur Magnetfeldrichtung)

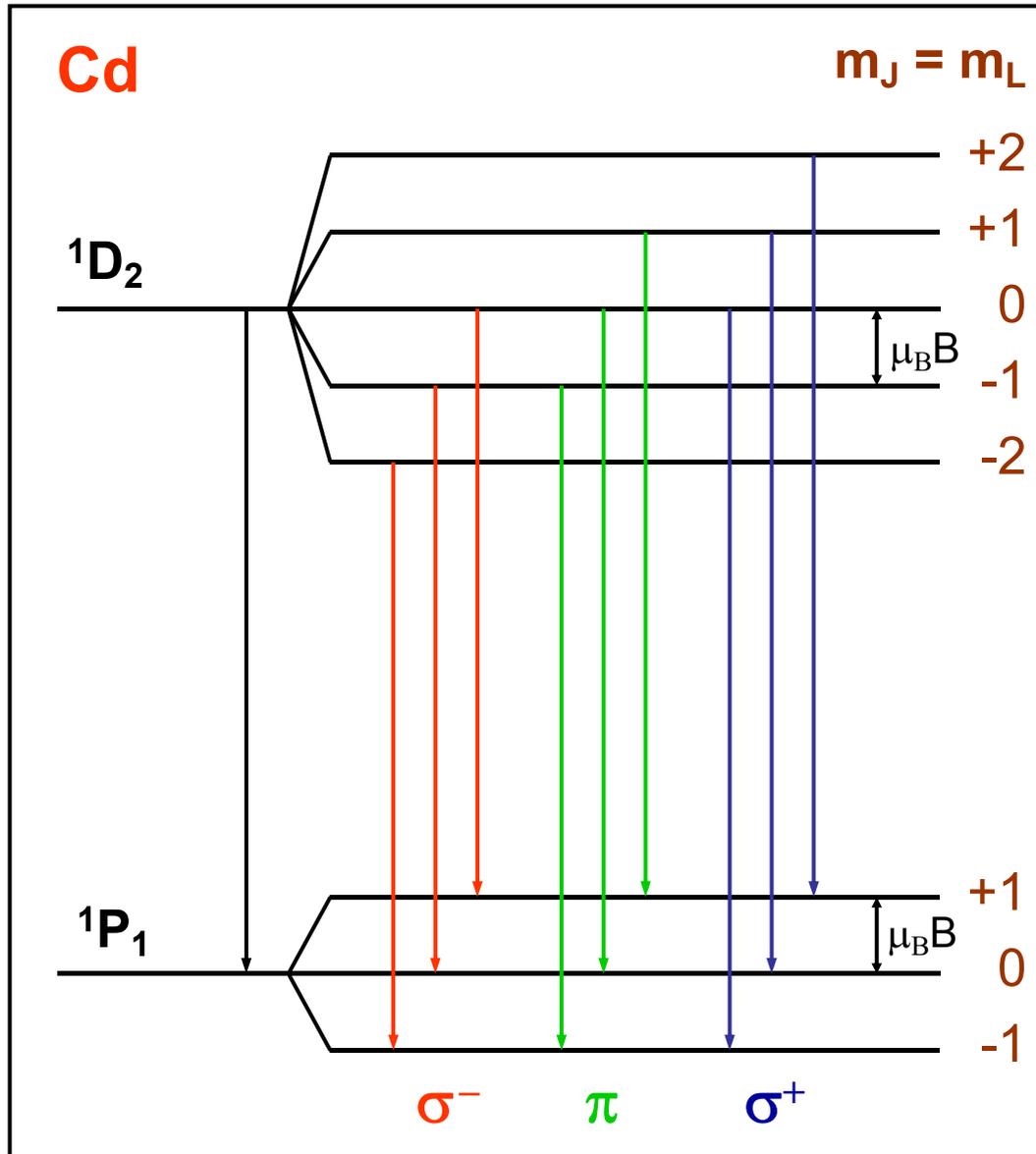
Beobachtung des **senkrecht** zur z-Richtung emittierten Lichts (senkrecht zur Magnetfeldrichtung)

Die beobachtete Strahlung ist bezüglich \vec{B} polarisiert



Termaufspaltung im Magnetfeld

für bestimmtes $B \neq 0$



Auswahlregeln für elektrische Dipol-Übergänge

$$\Delta L = \pm 1 \text{ (Paritätswechsel)}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 ; \quad \Delta m_J = 0, \pm 1$$

$$J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0 \text{ verboten}$$

es ergeben sich **3 verschiedene Übergangsenergien**, die sich jeweils um $\mu_B B$ unterscheiden

$$\sigma^- : \quad \Delta m_J = -1 \text{ (} m_L \rightarrow m_L + 1 \text{)}$$

$$h\nu_0 - \mu_B B$$

$$\pi : \quad \Delta m_J = 0$$

$$h\nu_0$$

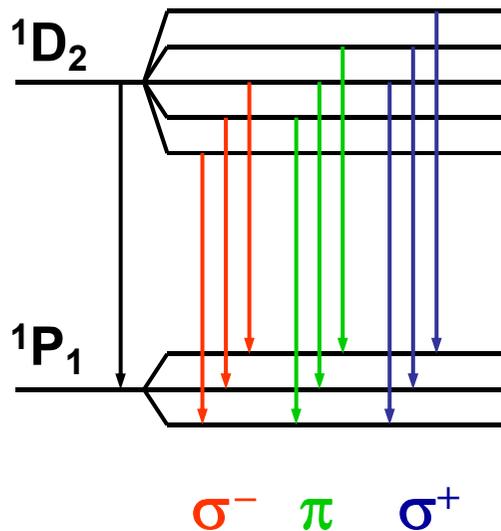
$$\sigma^+ : \quad \Delta m_J = +1 \text{ (} m_L \rightarrow m_L - 1 \text{)}$$

$$h\nu_0 + \mu_B B$$

Nomenklatur

Beobachtet wird elektrische Dipolstrahlung

Cd



σ^- : die emittierenden „Oszillatoren“ bzw. Dipole stehen senkrecht zur z-Richtung bzw. zum Magnetfeld; die zugehörige Linie ist „rotverschoben“

π : die emittierenden „Oszillatoren“ bzw. Dipole stehen parallel zur z-Richtung bzw. zum Magnetfeld; die zugehörige Linie ist „unverschoben“

σ^+ : die emittierenden „Oszillatoren“ bzw. Dipole stehen senkrecht zur z-Richtung bzw. zum Magnetfeld; die zugehörige Linie ist „blauverschoben“

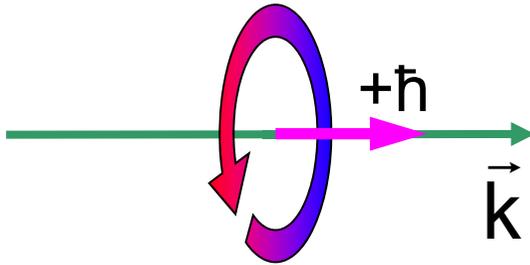
Dipolstrahlung besitzt charakteristische Winkelverteilungen

Eigenschaften des Photons

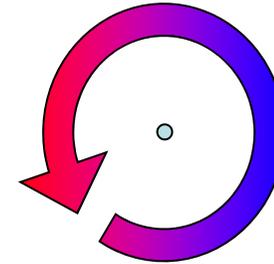
$$s_{\text{ph}} = \hbar$$

$\vec{\sigma}$ Spinoperator des Photons

Links zirkular polarisiertes Photon:



Photonendrehimpuls $+\hbar$
in Ausbreitungsrichtung



Sieht man dem Photon entgegen,
so dreht sich der elektrische
Feldvektor der Welle gegen den
Uhrzeigersinn: **links zirkular**

Helizität (allgemein):

$$H = \frac{\vec{p} \cdot \vec{\sigma}}{|\vec{p}| |\vec{\sigma}|}$$

Helizität des links zirkular
polarisierten Photons:

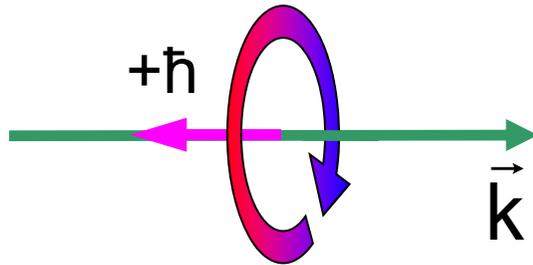
$$H = +1$$

Eigenschaften des Photons

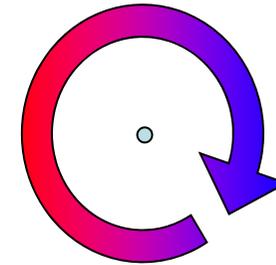
$$s_{\text{ph}} = \hbar$$

$\vec{\sigma}$ Spinoperator des Photons

Rechts zirkular polarisiertes Photon:



Photonendrehimpuls $+\hbar$
entgegen der
Ausbreitungsrichtung



Sieht man dem Photon entgegen,
so dreht sich der elektrische
Feldvektor der Welle im
Uhrzeigersinn: **rechts zirkular**

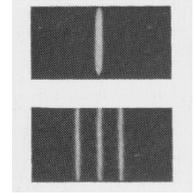
Helizität (allgemein):

$$H = \frac{\vec{p} \cdot \vec{\sigma}}{|\vec{p}| |\vec{\sigma}|}$$

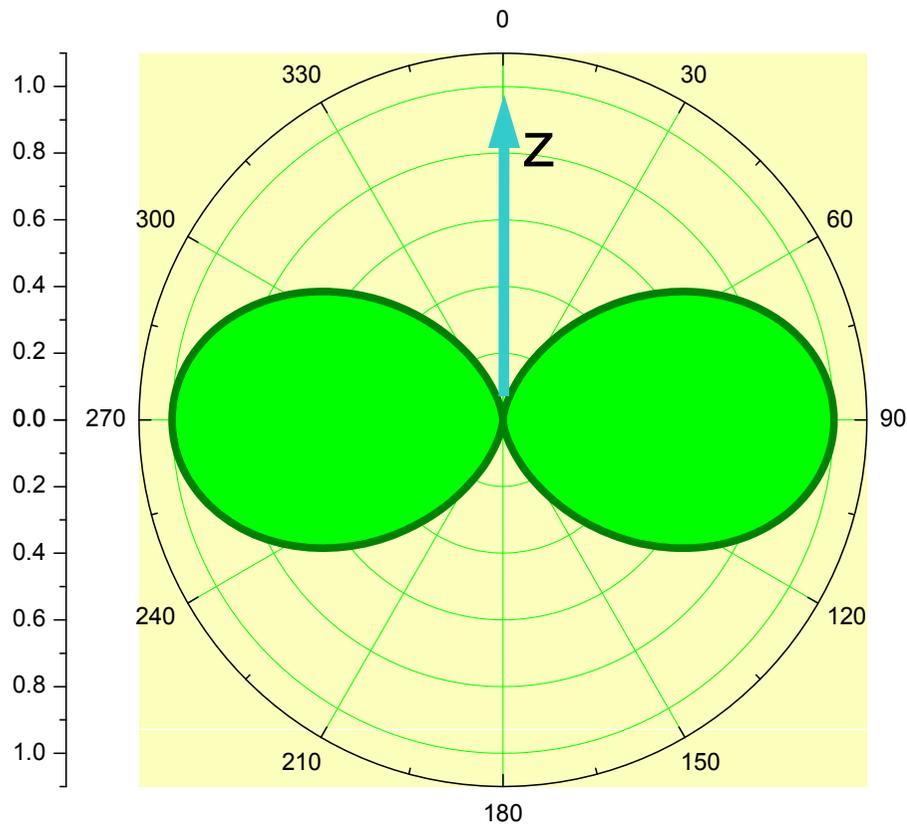
Helizität des rechts zirkular polarisierten Photons:

$$H = -1$$

Winkelverteilungen von Dipolstrahlung

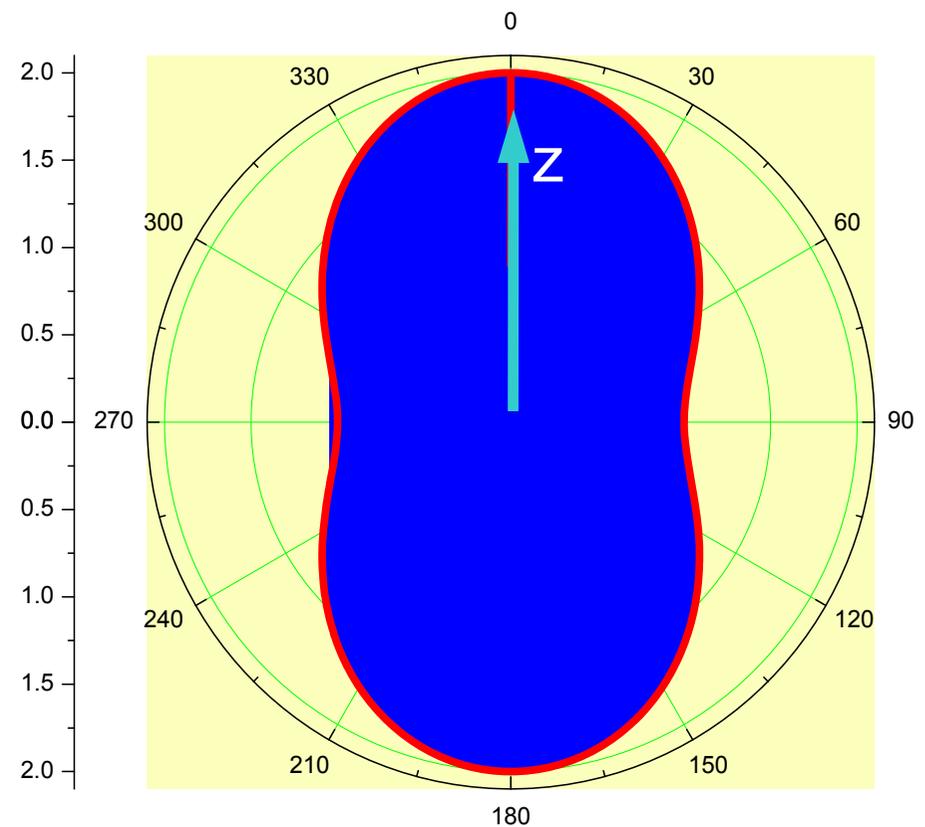


$$\ell = 1, \quad m = 0$$



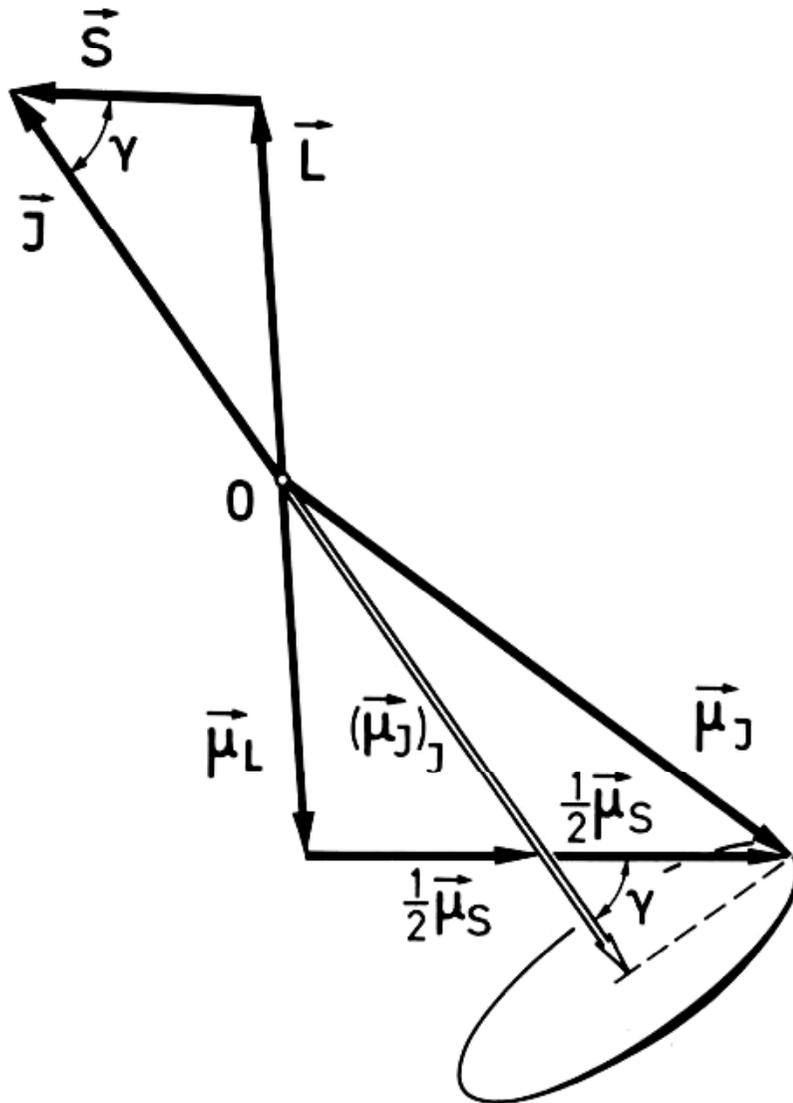
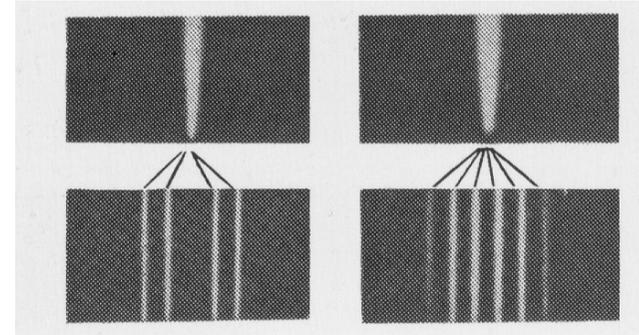
$$F_{1,0} \propto \sin^2 \theta$$

$$\ell = 1, \quad m = \pm 1$$



$$F_{1,\pm 1} \propto (1 + \cos^2 \theta)$$

Der anomale Zeeman-Effekt, was ist anders?



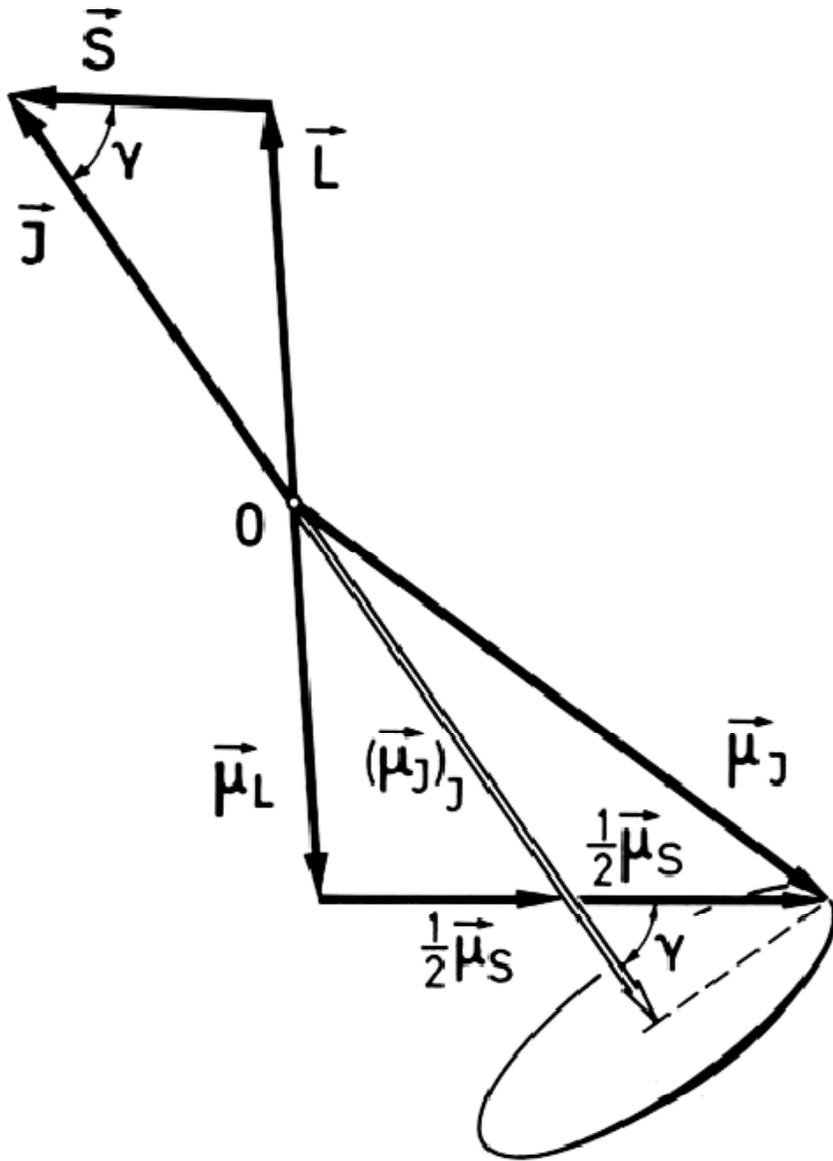
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} - g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

$$= -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

$\vec{\mu}_J$ und \vec{J} sind nicht mehr
einfach entgegengesetzt gerichtet

Der Landé-Faktor g_J des Gesamtdrehimpulses



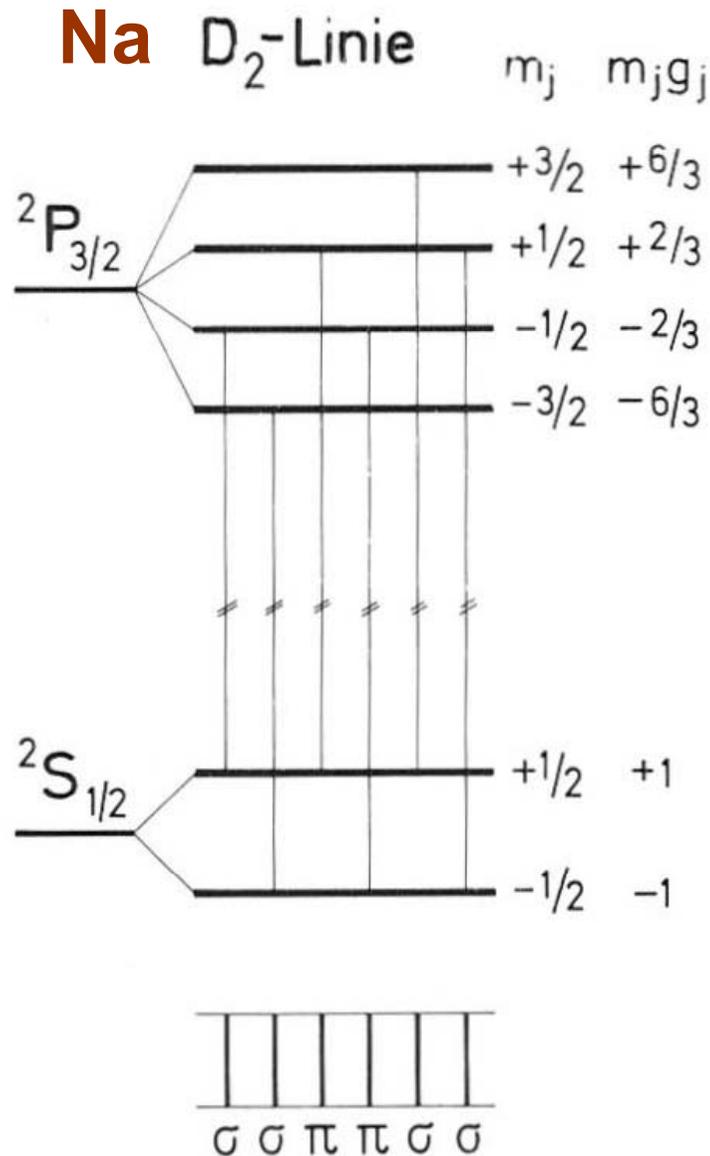
Von $\vec{\mu}_J$ kann man nur die Projektion auf die Richtung von \vec{J} beobachten

$$(\vec{\mu}_J)_J = \left(\frac{\vec{\mu}_J \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|} \right) \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|}$$

$$(\vec{\mu}_J)_J = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$

Wegen der Richtungsquantelung von \vec{J} kann man nur die jeweilige z - Komponente von $(\vec{\mu}_J)_J$ messen

Niveau-Abstände beim anomalen Zeeman-Effekt



$$E_{\text{magn}} = \langle V_{\text{magn}} \rangle = g_J \mu_B m_J B$$

mit

$$g_J = \frac{3 \cdot J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2 \cdot J(J+1)}$$

g_J für $P_{3/2}$

$$g_J = \frac{3 \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - 1(1+1)}{2 \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right)} = \frac{\frac{45}{4} + \frac{3}{4} - 2}{\frac{15}{2}} = \frac{4}{3}$$

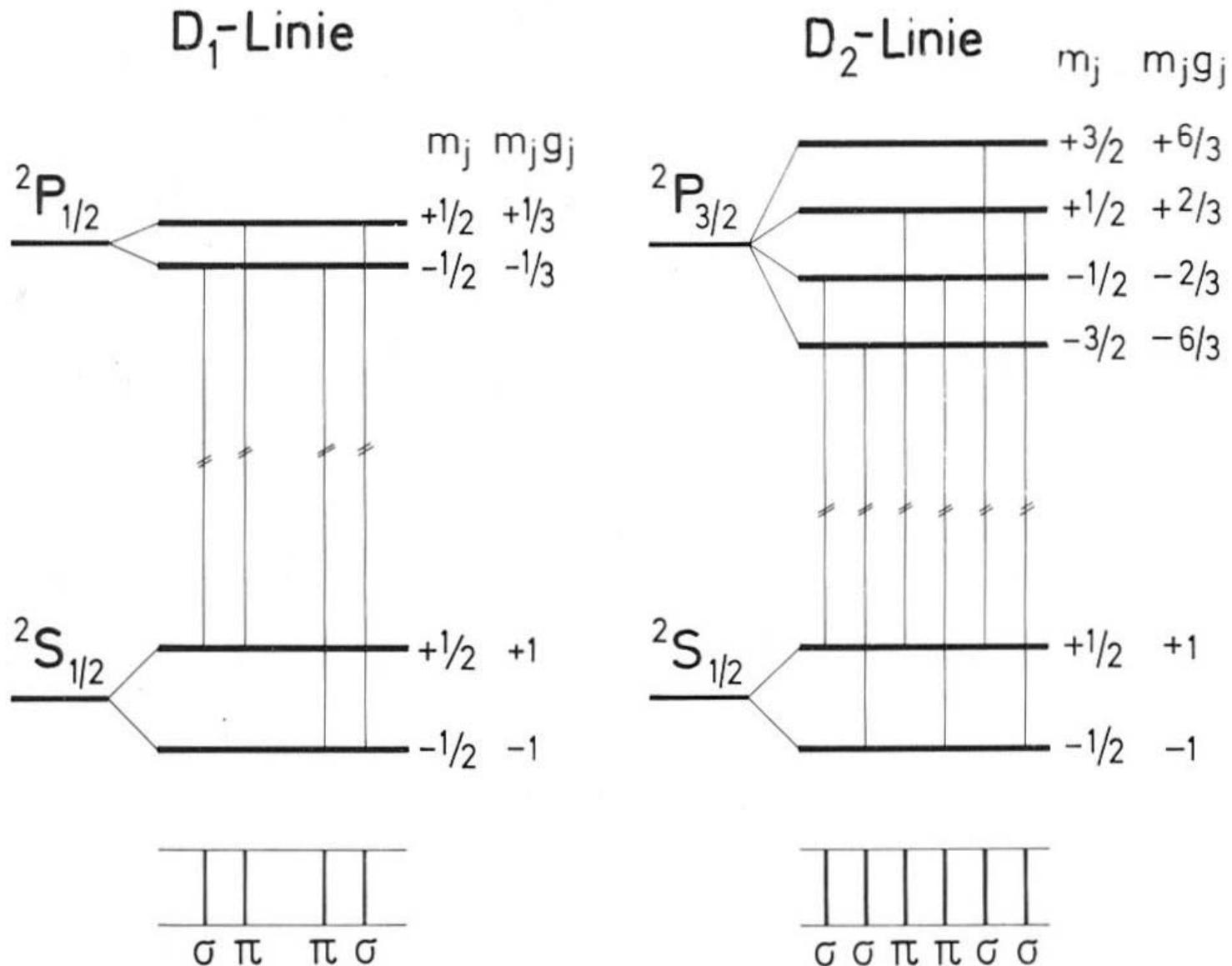
g_J für $S_{1/2}$

$$g_J = 2$$

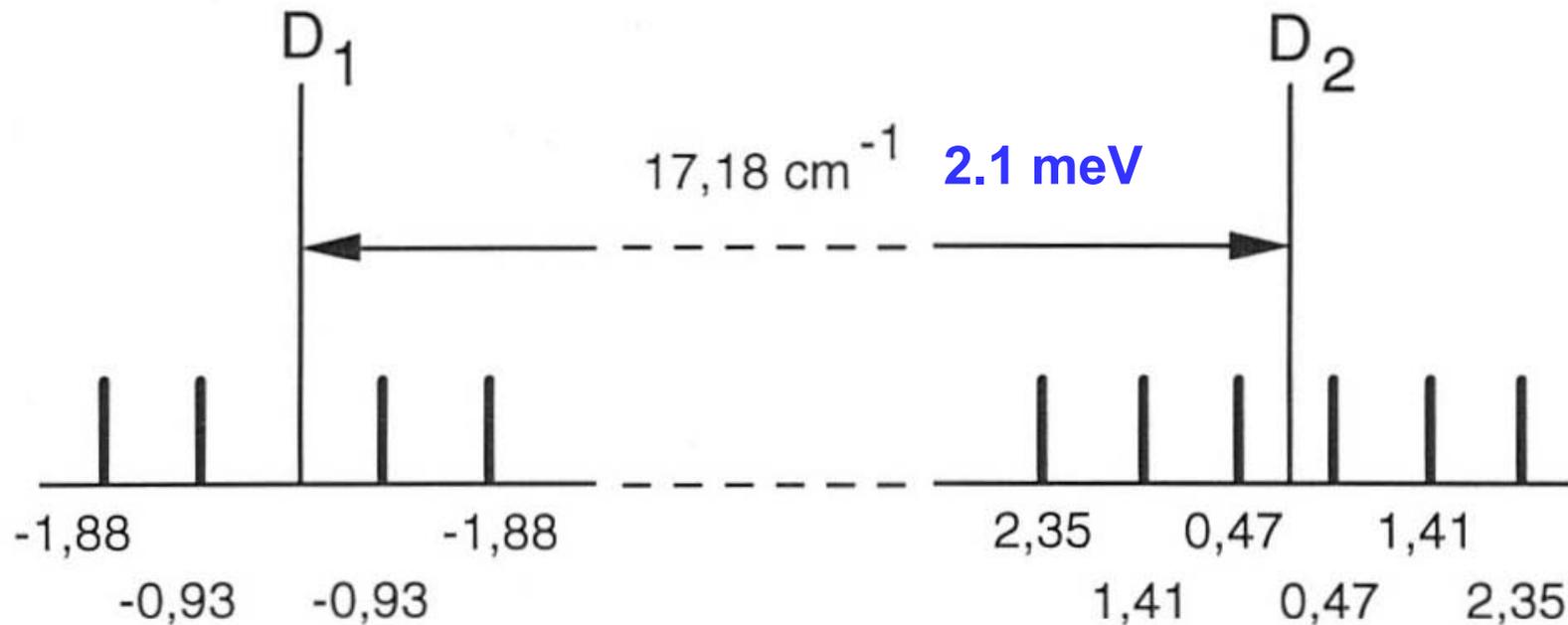
g_J für $P_{1/2}$

$$g_J = \frac{2}{3}$$

Der anomale Zeeman-Effekt am Na D Duplett



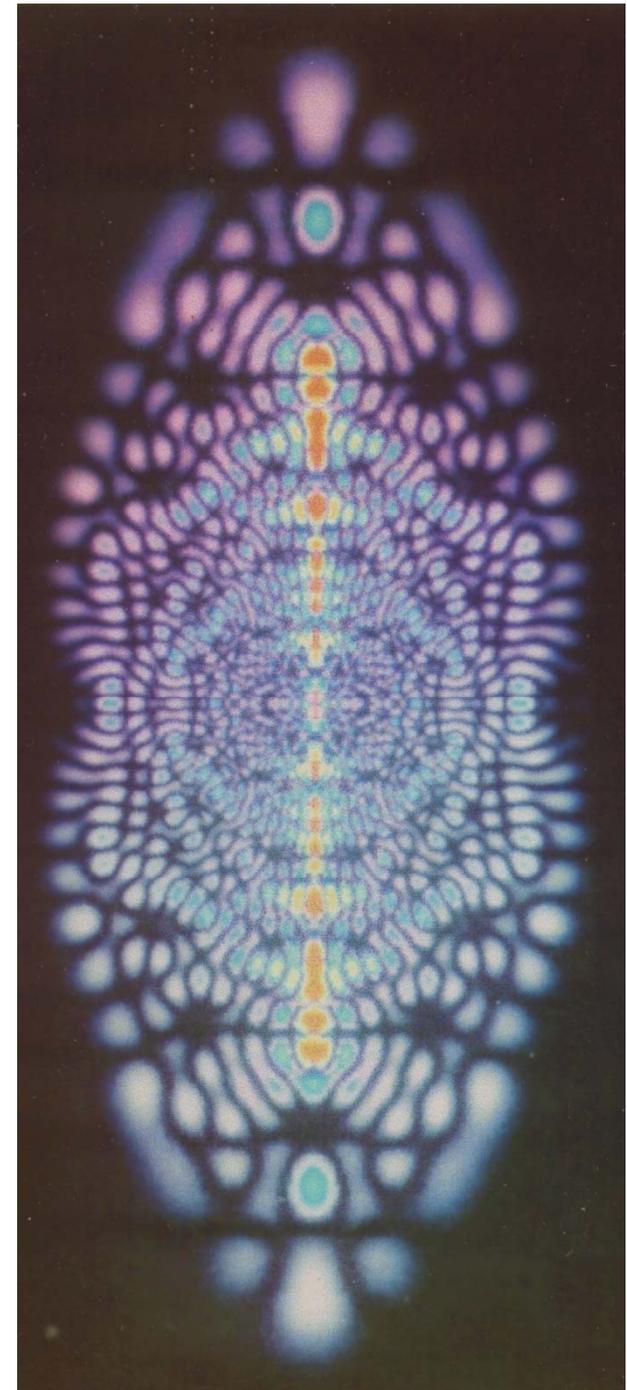
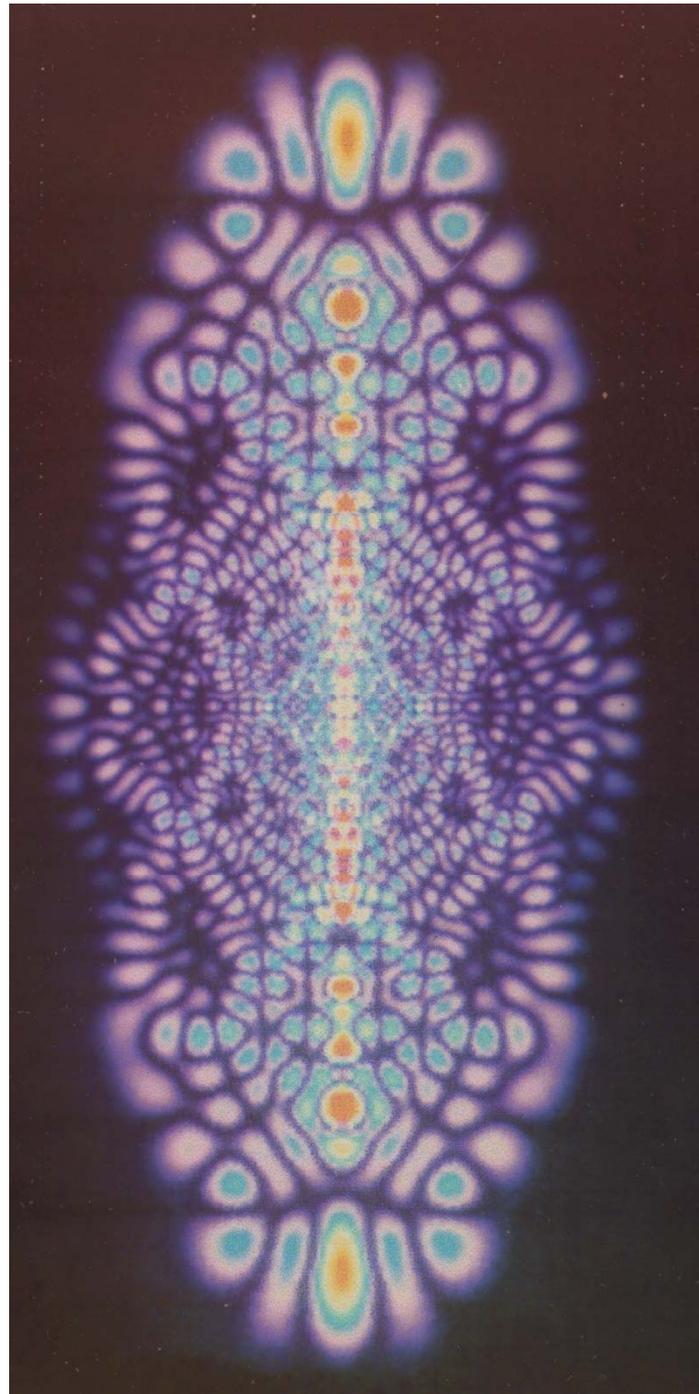
Größe des anomalen Zeeman-Effekts bei Na D



Aufspaltung (in cm⁻¹) der D₁- und D₂-Linie in einem Magnetfeld von 3 T (Zeeman-Effekt)

**Zeeman Gesamtaufspaltung bei 3T:
etwa 20 bis 30 % der Feinstrukturaufspaltung**

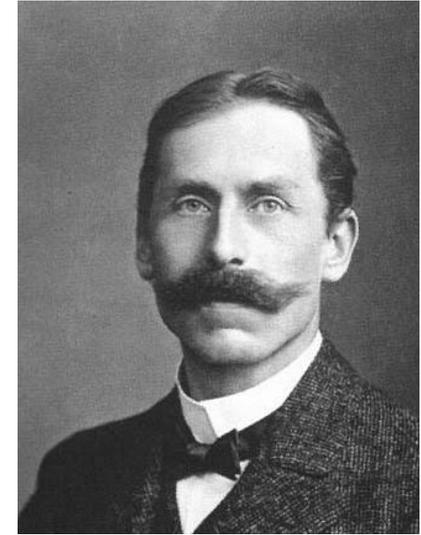
**Wellen-
funktionen
von
Wasserstoff-
atomen in
Magnetfeldern**



Prof. Dr. H. Ruder,
Tübingen

Paschen-Back Effekt

Friedrich Paschen
(1865 - 1947)



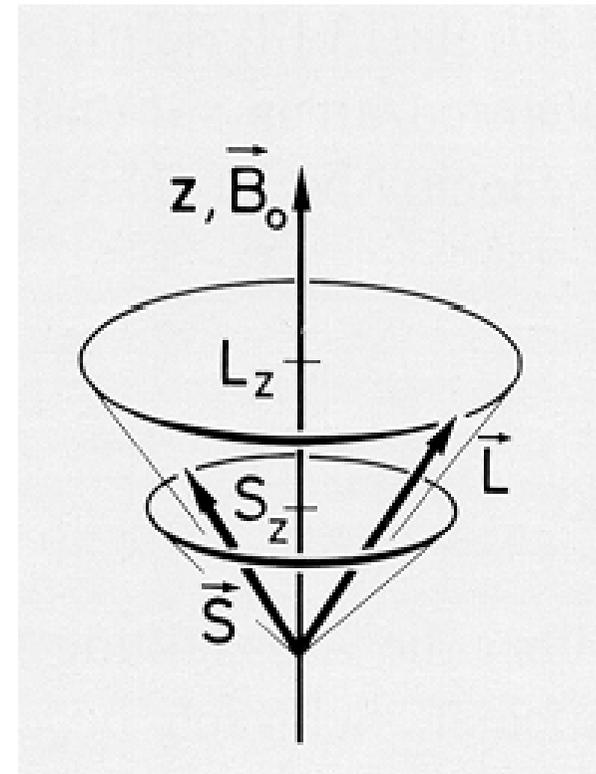
Mit stärker werdendem magnetischem Feld B (und speziell für $V_{\text{magn}} \gg V_{\text{LS}}$)

- ❖ wächst die **Kopplung** der magnetischen Momente **an B**
- ❖ steigen die Präzessionsfrequenzen
- ❖ **bricht** schließlich die **Spin-Bahn Kopplung** auf, die **magnetischen Momente** des Gesamt-Bahndrehimpulses und des Gesamt-Spins präzedieren voneinander **unabhängig** um die Magnetachse

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$

$$E_{\text{magn}} = \langle V_{\text{magn}} \rangle = g_L \mu_B m_L B + g_S \mu_B m_S B$$

$$= \mu_B B (m_L + 2m_S)$$

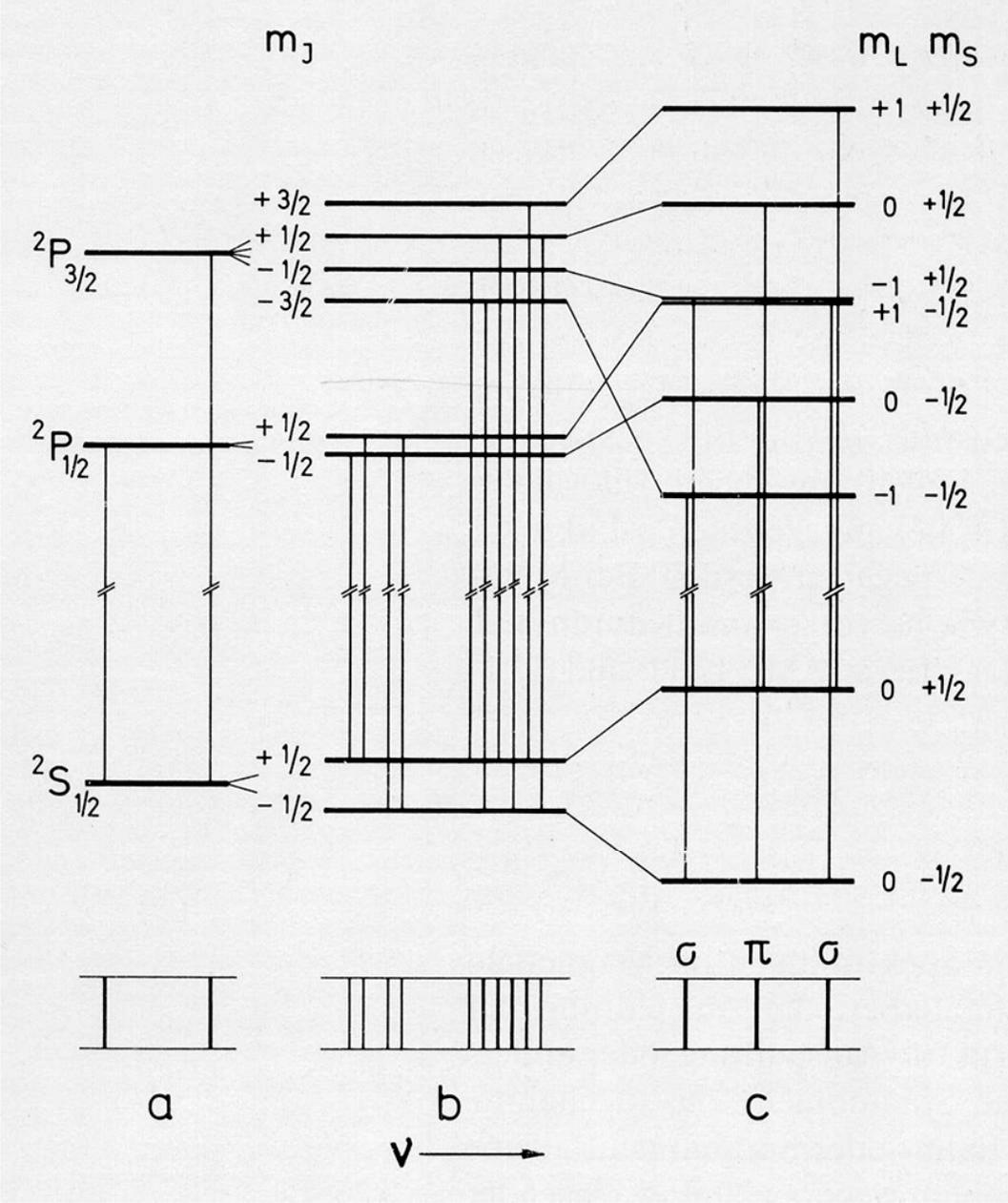


Das Natrium D Duplett bei verschiedenen Magnetfeldstärken

B=0:
Spin-Bahn Aufspaltung

B schwach:
Zusätzliche Zeeman-Aufspaltung

B stark:
Entkopplung der magnetischen Momente und Übergänge mit $\Delta m_L = 0, \pm 1$



B=0

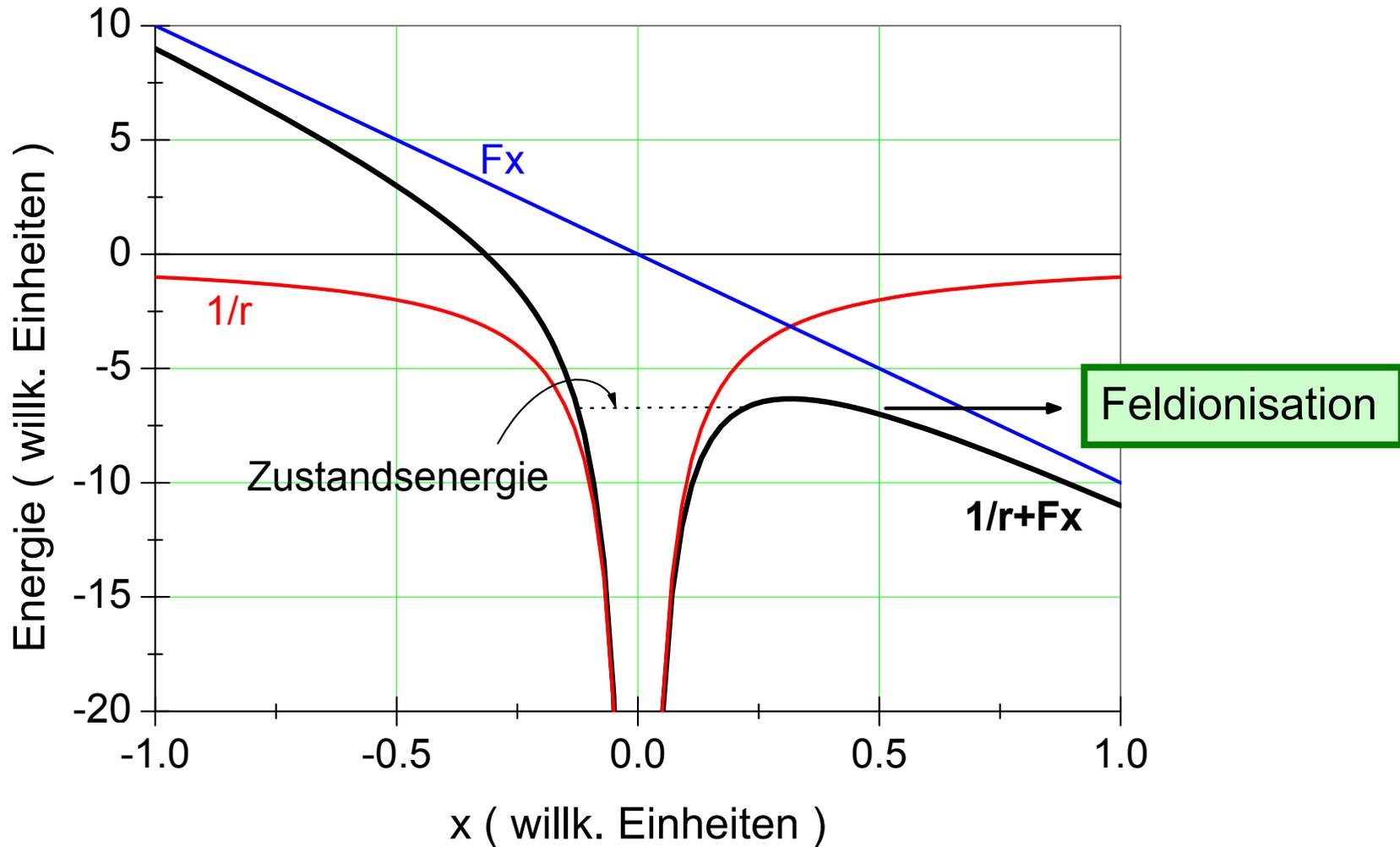
B < 5T

B > 20 T

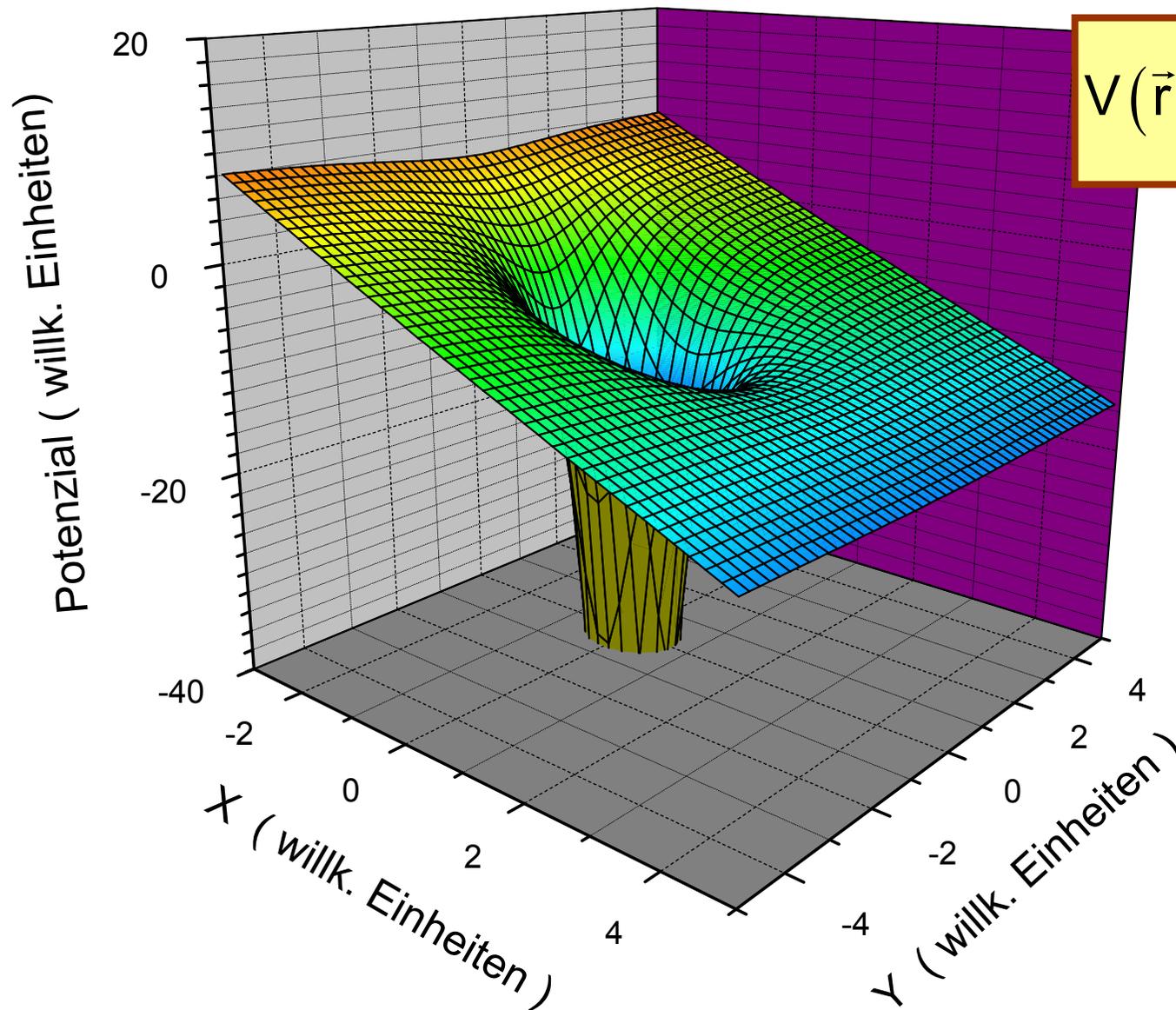
Knappe Ergänzung: Atome im elektrischen Feld

Für konstante Feldstärke ergibt sich eine potentielle Energie in einem Wasserstoff-ähnlichen System

$$V(\vec{r}) = -eFx - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



Potenzial eines Atom im elektrischen Feld



$$V(\vec{r}) = -eFx - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

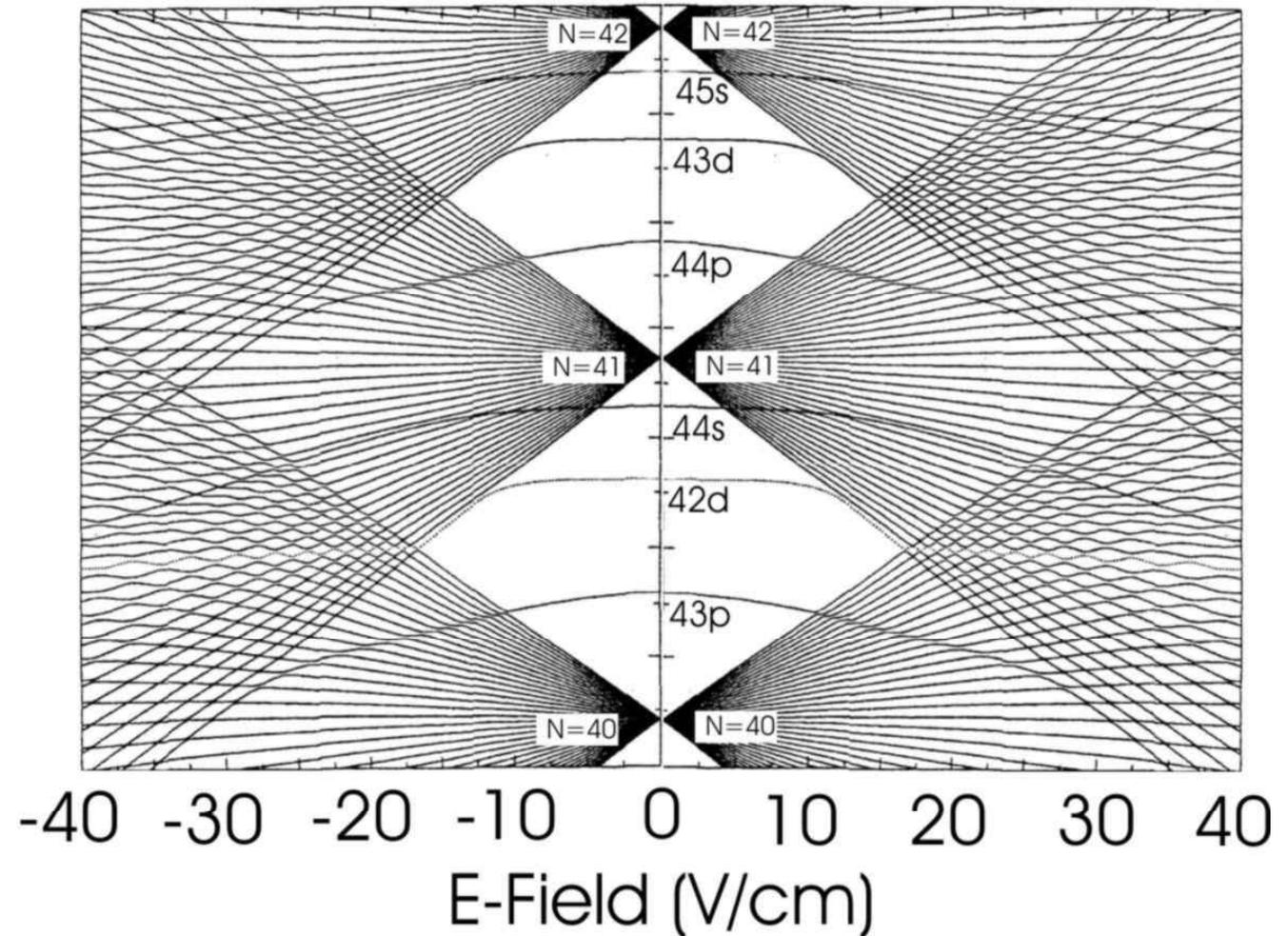
Bildung eines Potenzialsattels, über welchen Elektronen leicht entweichen können

Stark-Effekt: Linienaufspaltung im elektrischen Feld



Johannes Stark
Nobelpreis 1919

Aufspaltung von Rydbergzuständen des Rubidium-Atoms im elektrischen Feld



Kap. 14:

Mehrelektronenatome

Termschema des Helium-Atoms

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$$

$$|s_2 - s_1| \leq S \leq s_2 + s_1$$

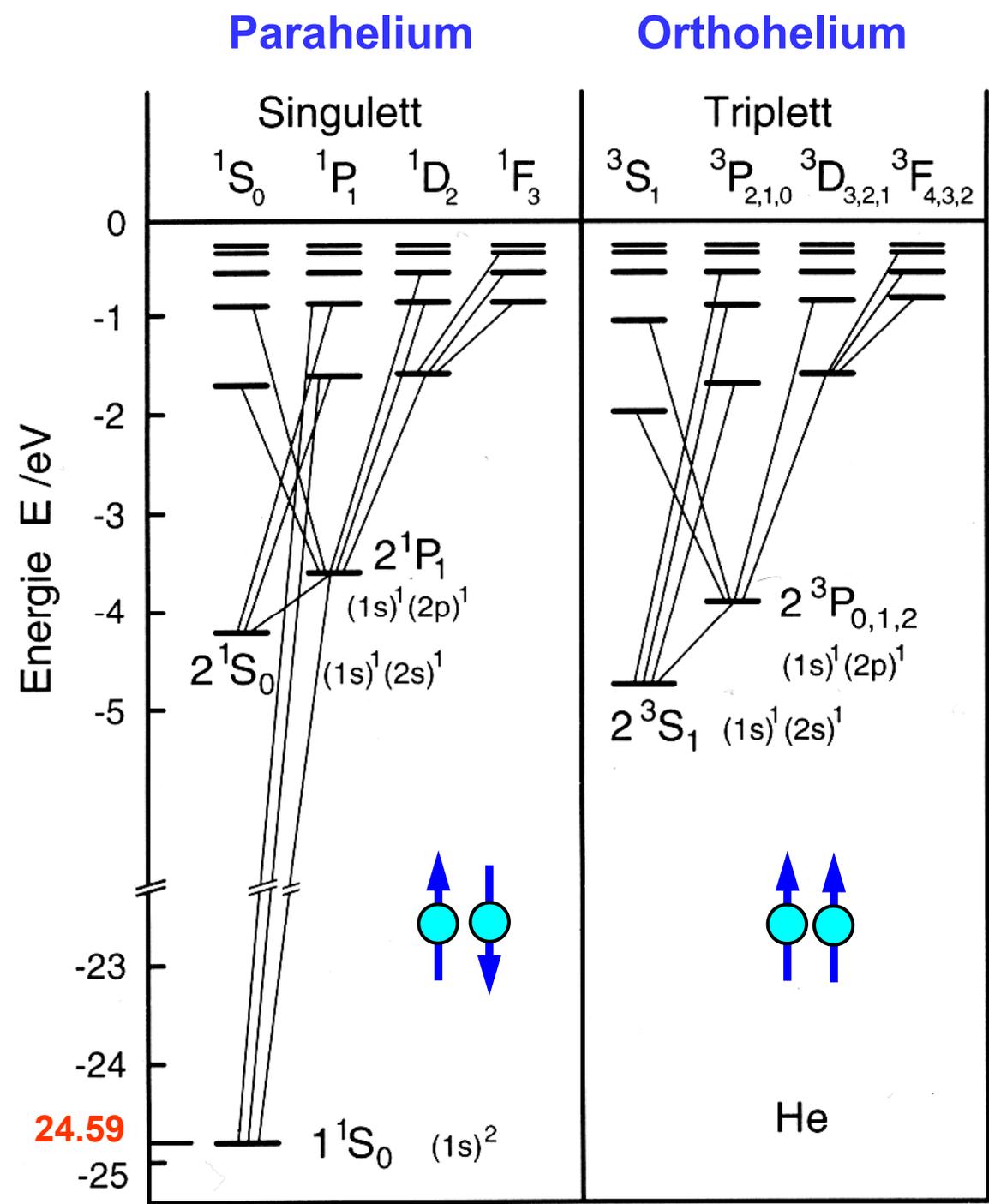
$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$$

Singulettssystem:

S=0

Triplettsystem:

S=1



Pauliprinzip

Ein durch die 4 Quantenzahlen (n, ℓ, m_ℓ, m_s) vollständig beschriebener Zustand eines Atoms kann höchstens von **einem** Elektron besetzt werden

Dies bedeutet nicht (entsprechend einem Umkehrschluss), dass bestimmte Terme wie etwa $(2p^2 \ ^1P_1)$ Pauli-erlaubt wären, nur weil sich dort die m_s -Werte unterscheiden müssen



Weitere Formen des Pauliprinzips

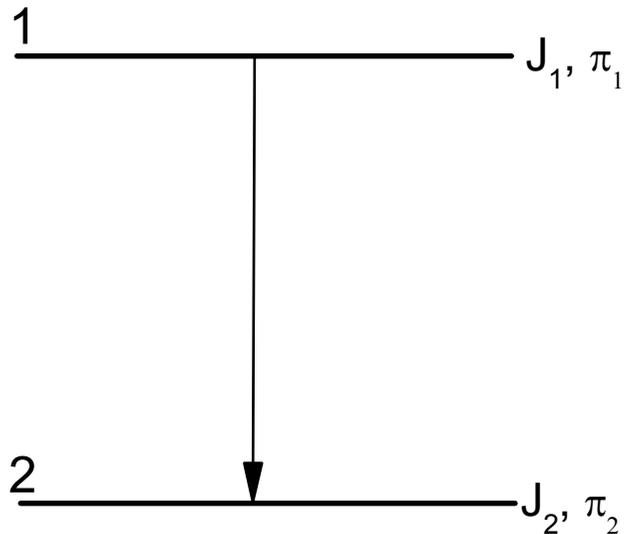
Ein Atom-Zustand mit den räumlichen Quantenzahlen (n, ℓ, m_ℓ) kann höchstens von zwei Elektronen besetzt werden, deren Spinquantenzahlen dann $m_s = +1/2$ bzw. $m_s = -1/2$ sind.

Die Gesamtwellenfunktion eines Systems mit N Elektronen ist immer antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen, d.h.

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_{N-1}, q_N) = -\Psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_{N-1}, q_N)$$

Multipolstrahlung

Emission eines Photons
beim Übergang von einem
Zustand 1 in einen Zustand 2



J_1, J_2 : Gesamtdrehimpulse

π_1, π_2 : Paritäten der Zustände

ℓ : Multipolordnung der Strahlung

$$|J_2 - J_1| \leq \ell \leq J_2 + J_1$$

mögliche Werte für ℓ (1,2,3,4,...):

$$\ell = |J_2 - J_1|, |J_2 - J_1| + 1, \dots, J_2 + J_1$$

$\ell = 0$ ist nicht möglich (für $J_2 - J_1 = 0$
kommt als Mindestwert $\ell = 1$ in Frage)

$J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$
ist streng verboten

Auswahlregel für die
Orientierungsquantenzahlen :

$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

mit

$$m_\ell = \Delta m = m_{J_1} - m_{J_2}$$

Multipolstrahlung bei elektromagnetischem Zerfall

Emission von 2^ℓ - Pol Strahlung (möglich ist $\ell = 1, 2, 3, 4, \dots$)

$\pi_1 = (-1)^\ell \pi_2$: für E_ℓ Strahlung (elektrische 2^ℓ - Pol Strahlung)

$\pi_1 = (-1)^{\ell+1} \pi_2$: für M_ℓ Strahlung (magnetische 2^ℓ - Pol Strahlung)

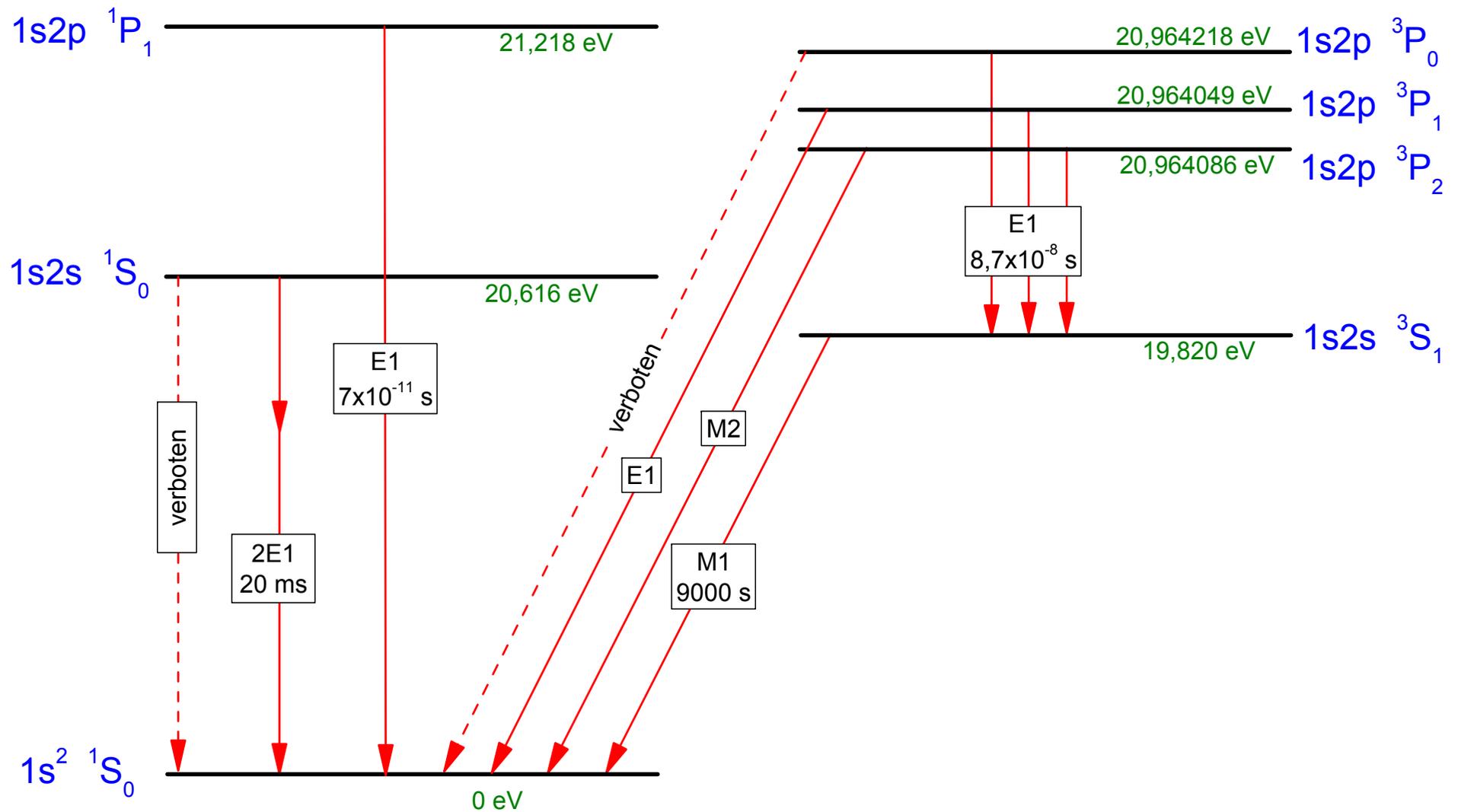
bei elektrischer Dipolstrahlung (E1) ändert sich die Parität der betroffenen Zustände 1 und 2

bei magnetischer Dipolstrahlung (M1) ändert sich die Parität der betroffenen Zustände 1 und 2 nicht

bei elektrischer Quadrupolstrahlung (E2) ändert sich die Parität der betroffenen Zustände 1 und 2 nicht

usw.

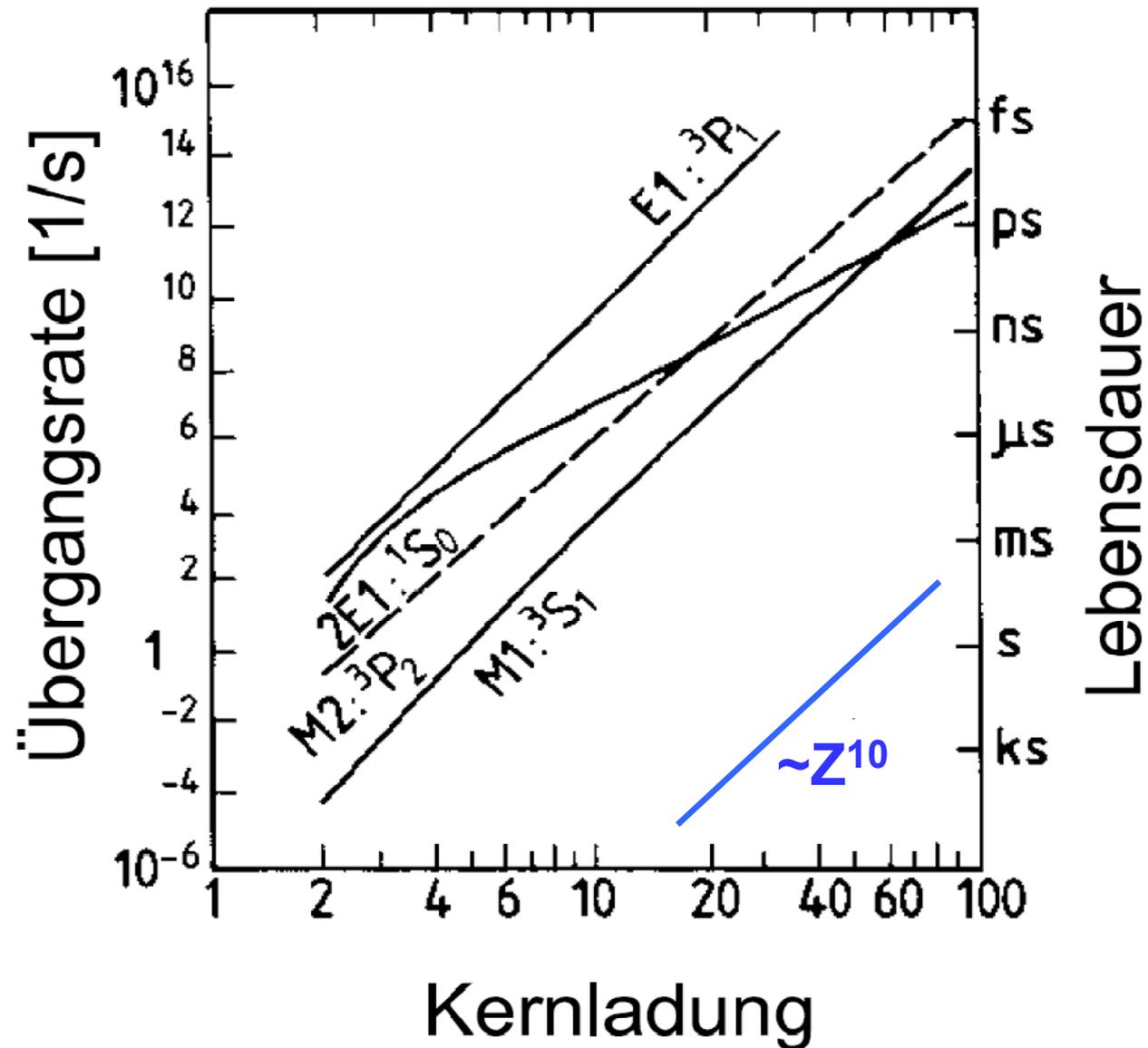
Zustände und Übergänge in Heliumatomen



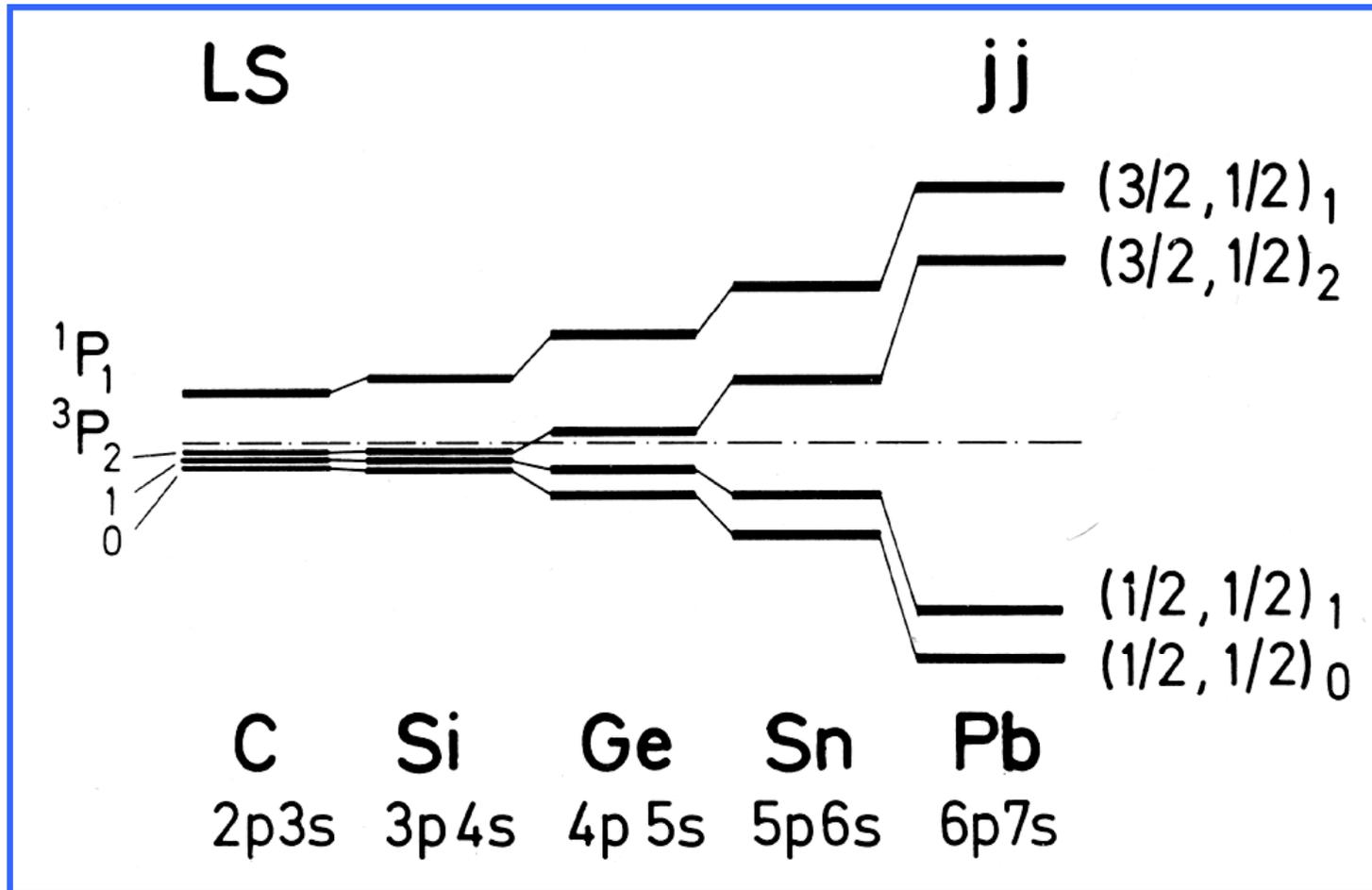
Zerfall angeregter Zustände in He-artigen Atomen

Die Übergangswahrscheinlichkeiten „**verbotener**“ **Übergänge** steigen mit hohen Potenzen der Ordnungszahl Z (teilweise stärker als mit Z^{10}).

„**Erlaubte**“ **Übergänge** können im U^{90+} **Lebensdauern** im Bereich von 10^{-17} s besitzen.

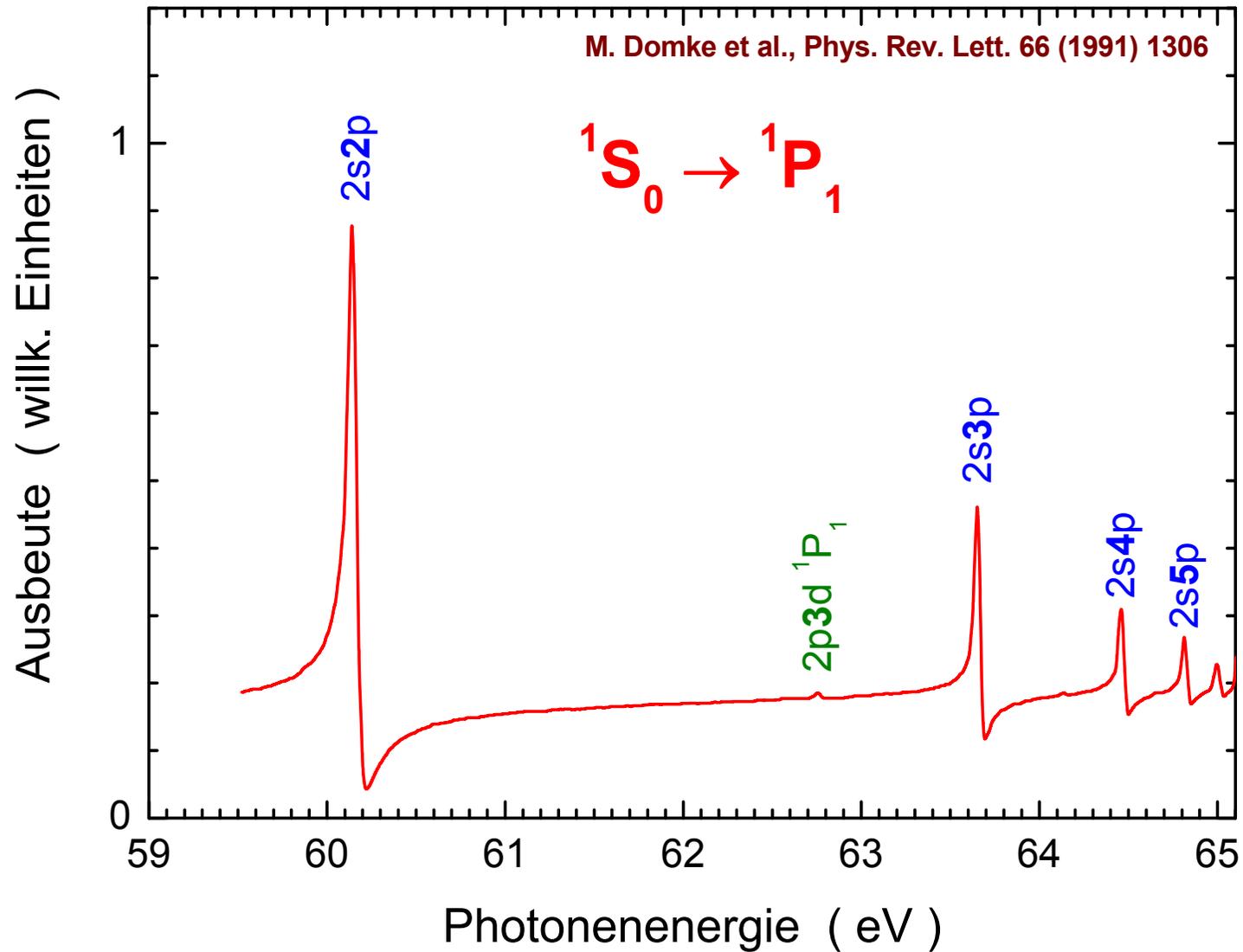


Von der LS- zur jj-Kopplung

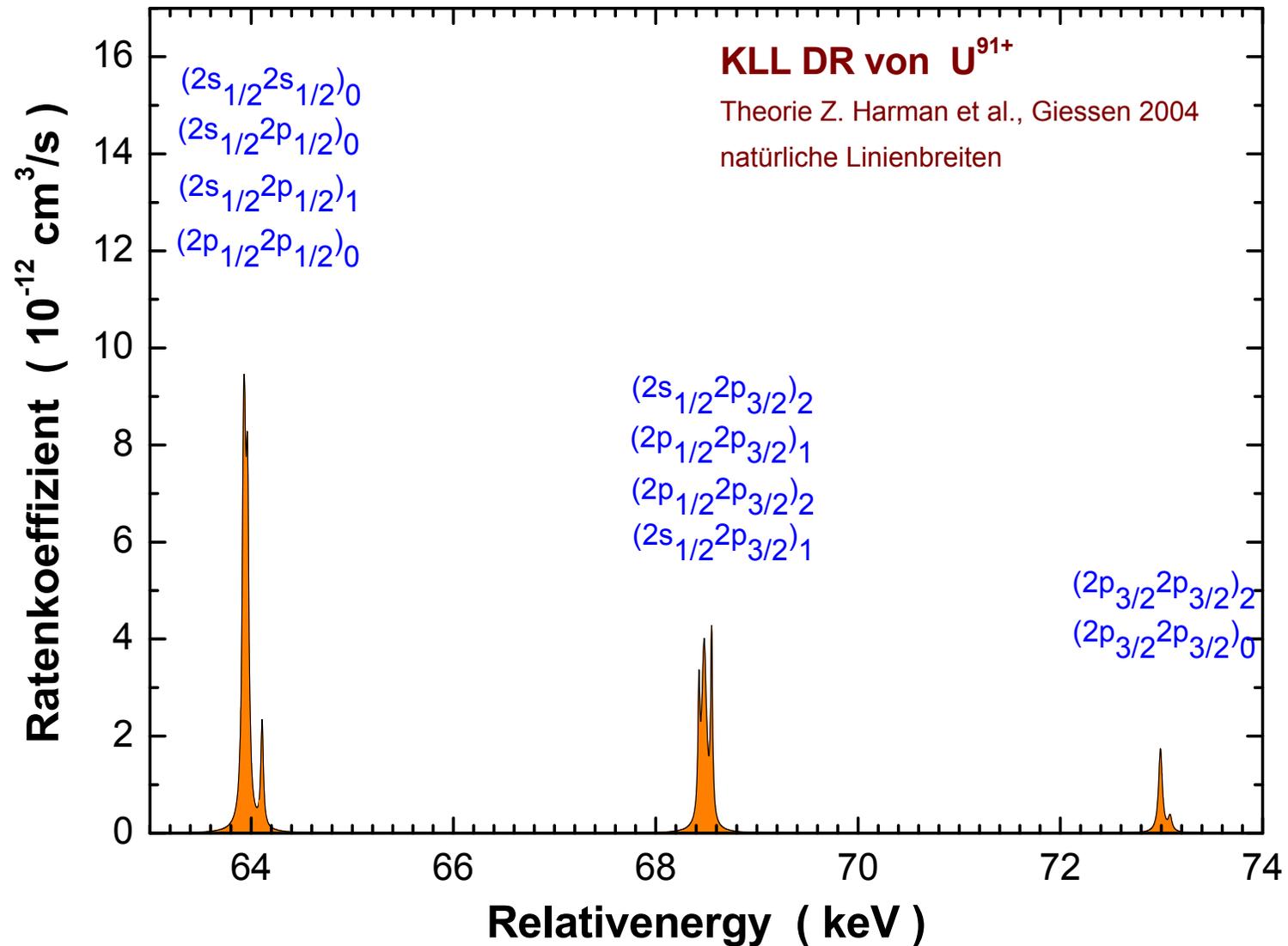


Quasi-Zwei-Elektronen-Systeme: zwei Leuchtelektronen außerhalb komplett gefüllter Unterschalen

Resonante Photoionisation von Helium: Doppelanregung mit Autoionisation

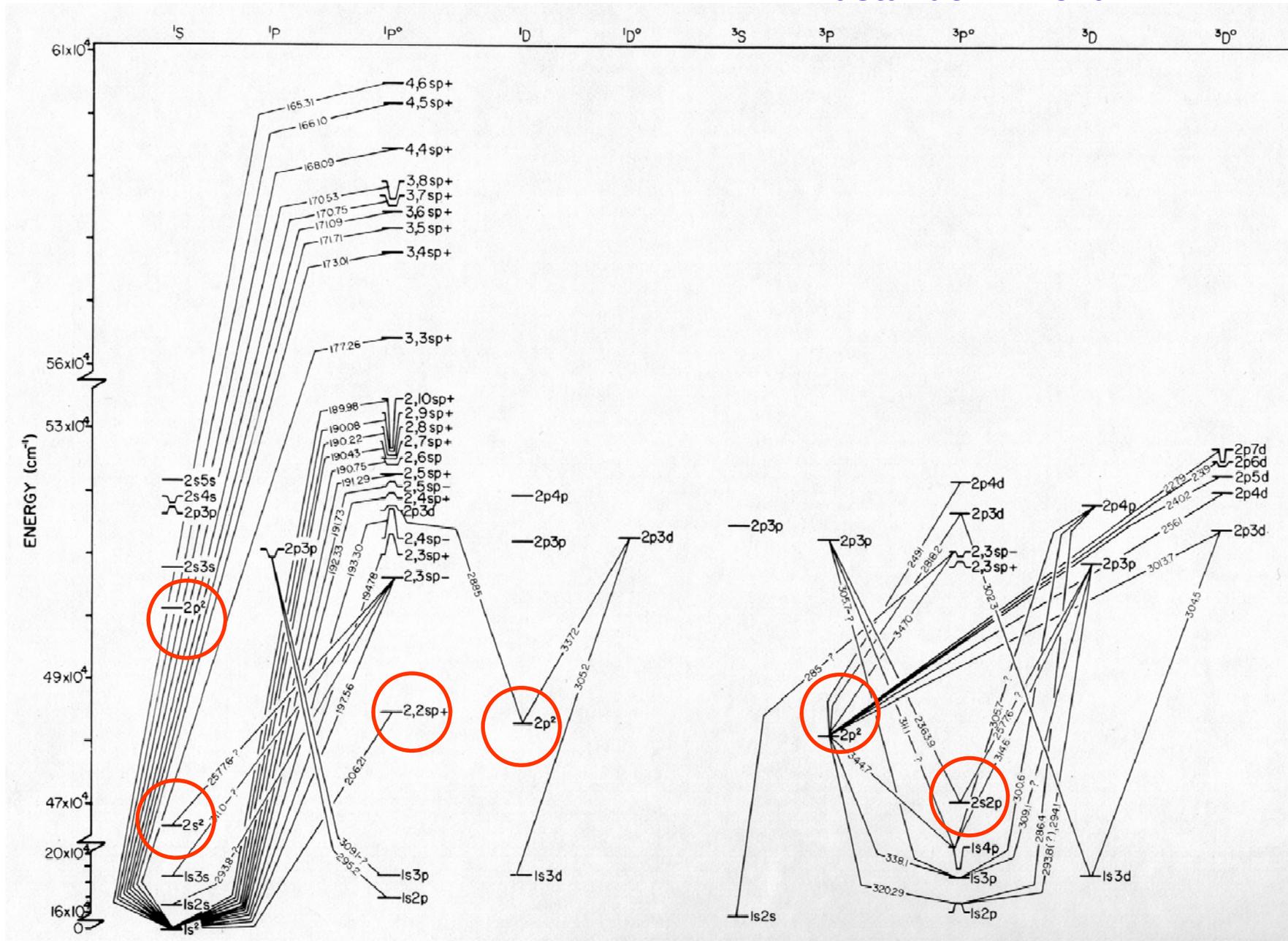


Resonante Rekombination mit Erzeugung doppelt angeregten Helium-ähnlichen Urans $U^{90+}(2l,2l')$

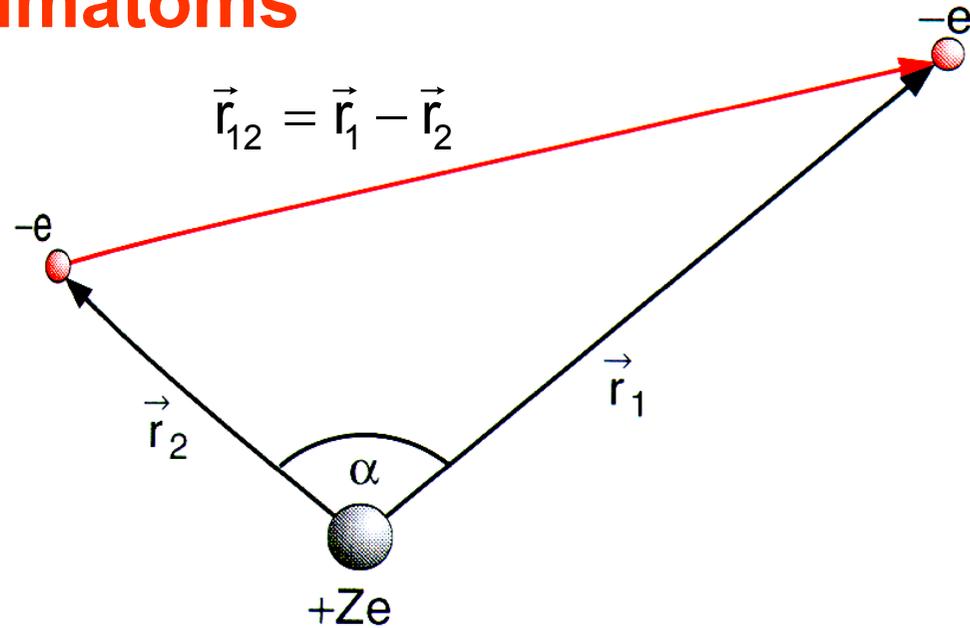


He I Grotrian Diagramm

einfach und doppelt angeregte Zustände im Helium



Beschreibung des Heliumatoms



Schrödinger Gleichung

E_{kin}

E_{pot}

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Laplace-Operator Δ_1 (Δ_2)
wirkt auf Koordinaten von
Elektron 1 (2)

Coulomb-Abstoßung
zwischen den beiden
Elektronen

Vereinfachter Ansatz zur Beschreibung des Heliumatoms

Der allgemeine Ansatz

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

wird vereinfacht zu einem Einteilchenansatz

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{r_1} + \frac{Z_{\text{eff}}}{r_2} \right) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

mit $Z_{\text{eff}} = 1.7$, damit die gesamte Bindungsenergie der beiden als voneinander unabhängig betrachteten Elektronen im abgeschirmten Coulompotenzial gleich der gemessenen Bindungsenergie von 79 eV ist:

$$B = |E_1 + E_2| = \left| -\frac{(Z_{\text{eff}})^2}{n^2} 13.6\text{eV} - \frac{(Z_{\text{eff}})^2}{n^2} 13.6\text{eV} \right| = 2 \cdot 1.7^2 \cdot 13.6\text{eV} = 2 \cdot 39.5\text{eV} = 79\text{eV}$$

Ansatz mit Einteilchen-Wellenfunktionen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\text{eff}}}{r_i} \right] \psi(\vec{r}_i) = E_i \psi(\vec{r}_i) \quad i = 1, 2$$

Die Lösungen dieser Gleichungen sind bekannt:

(siehe Behandlung des Wasserstoffs nach Schrödinger)

$$\text{Wasserstoff-Wellenfunktionen} \quad \psi(\vec{r}_i) = \psi_{n_i \ell_i m_i}(\vec{r}_i)$$

Produktansatz für Zwei-Elektronen-System :

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2)$$

Wobei a und b Sätze von Quantenzahlen der einzelnen Elektronen beschreiben

Produkt-Wellenfunktion für He(1s²)

Bekannte Lösung
für 1s Grundzustand:

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} r_i \right)$$

a_0 : 1. Bohrscher Radius

Damit ergibt sich als Produktansatz für Helium im Grundzustand :

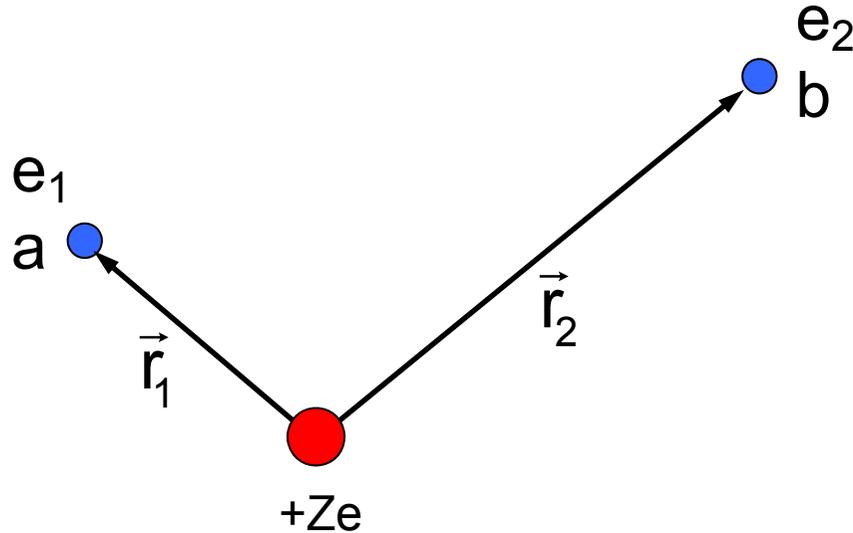
$$\Psi_{1s1s}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{1s}(\vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1.7}{a_0} \right)^3 \exp\left(-\frac{1.7}{a_0} (r_1 + r_2) \right)$$

Elektronenvertauschung

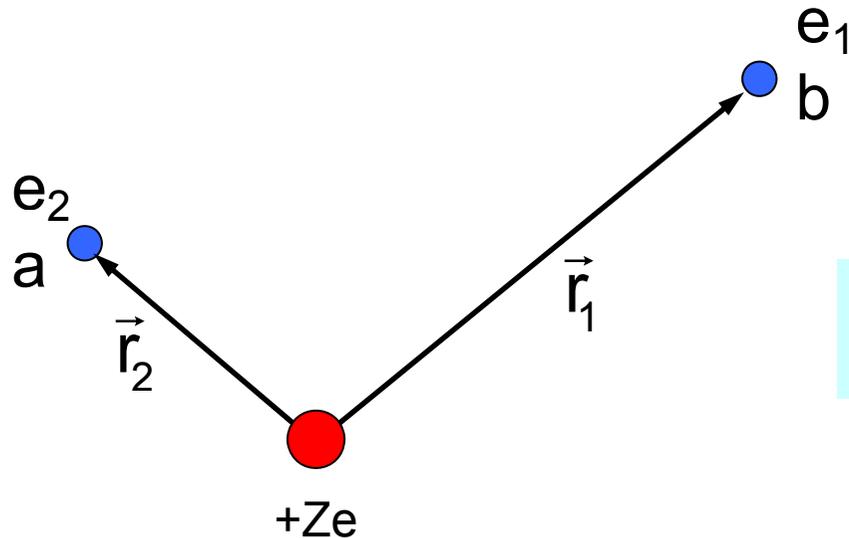
Zustände nicht unterscheidbar

Sätze von Quantenzahlen

$$a = (n_1 \ell_1 m_1) \quad b = (n_2 \ell_2 m_2)$$



$$\Psi_{ab}^I(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2)$$



$$\Psi_{ab}^{II}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_2) \cdot \psi_b(\vec{r}_1)$$

Nicht-Unterscheidbarkeit

Die beiden Zustände, die auseinander durch Vertauschung der Elektronen hervorgehen, sind nicht voneinander unterscheidbar, d.h.

$$|\Psi_{ab}^I|^2 = |\Psi_{ab}^{II}|^2$$

Demnach gilt

$$\Psi_{ab}^I = e^{i\varphi} \Psi_{ab}^{II}$$

Mit Berücksichtigung der Tatsache, dass doppelte Vertauschung zum

Ursprungszustand zurückführt, ergibt sich $e^{2i\varphi} = 1 \Rightarrow \varphi = 0, \pi$

und damit:

$$\Psi_{ab}^I = \pm \Psi_{ab}^{II}$$

Der einfache Produktansatz leistet dies alleine nicht

Konstruktion des Ortsanteils der Wellenfunktion mit Berücksichtigung der Nicht-Unterscheidbarkeit

Es lassen sich zwei Wellenfunktionen konstruieren, die der Bedingung $\Psi_{ab}^I = \pm \Psi_{ab}^{II}$ Rechnung tragen:

Eine symmetrische Version

$$\Psi_{\text{Atom}}^s = \Psi_{ab}^I + \Psi_{ab}^{II} = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2) \cdot \psi_b(\vec{r}_1)$$

und eine antisymmetrische Version

$$\Psi_{\text{Atom}}^a = \Psi_{ab}^I - \Psi_{ab}^{II} = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2) \cdot \psi_b(\vec{r}_1)$$

Kontrolle erfolgt leicht durch Vertauschen der beiden Elektronen

Sonderfall: beide Elektronen werden durch identische Quantenzahlen charakterisiert (a=b)

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{Atom}}^a &= \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2) \cdot \psi_b(\vec{r}_1) \\ &= \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_a(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2) \cdot \psi_a(\vec{r}_1) \equiv 0\end{aligned}$$

Die antisymmetrische Wellenfunktion wird identisch 0

Es existiert nur die symmetrische Wellenfunktion

$$\Psi_{\text{Atom}}^s = 2\psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2)$$

Was noch fehlt ist der Elektronenspin \vec{S}

Eigenschaften der physikalischen Größe „Spin“

quantenmechanischer Spinoperator \vec{S}

Gleichzeitig messbar: \vec{S}^2 und \vec{S}_z in einem Eigenzustand $\chi = \chi_{m_s}$

Eigenwerte:

$$\vec{S}_z \chi_{m_s} = m_s \hbar \chi_{m_s}$$

$$\vec{S}^2 \chi_{m_s} = S(S+1)\hbar^2 \chi_{m_s}$$

mit der
Orientierungsquantenzahl

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

und der
Spinquantenzahl

$$S = \max\{m_s\} = \frac{1}{2}$$

Spin-Eigenfunktionen im Zwei-Elektronen-System

Ein Elektron: $\chi = \chi_{m_s}$ setze $\chi = \chi^-$ für $m_s = -\frac{1}{2}$
 $\chi = \chi^+$ für $m_s = +\frac{1}{2}$

Zwei Elektronen

$$\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} \quad |S_1 - S_2| \leq S \leq S_1 + S_2$$
$$\Rightarrow S = 0, 1$$

Spin-
Eigenfunktionen

$$X_{m_s}^S = X_0^0 \quad S = 0 \quad m_s = 0$$

$$X_{m_s}^S = X_{+1}^1, X_0^1, X_{-1}^1 \quad S = 1 \quad m_s = +1, 0, -1$$

Spinfunktionen und Gesamtwellenfunktionen

$$\begin{aligned}
 X_{m_s}^S = X_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi^+(1)\chi^-(2) - \chi^+(2)\chi^-(1)] && \text{antisymmetrisch} \\
 & \\
 &= X_{+1}^1 = \chi^+(1)\chi^+(2) \\
 & \\
 &= X_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi^+(1)\chi^-(2) + \chi^+(2)\chi^-(1)] && \text{symmetrisch} \\
 & \\
 &= X_{-1}^1 = \chi^-(1)\chi^-(2)
 \end{aligned}$$

Pauli:

die Gesamtwellenfunktion des
Atoms ist antisymmetrisch

gegen Vertauschung zweier Elektronen

$$\Psi_{\text{gesamt}} = \Psi_{\text{Atom}}^{(s,a)} \cdot X_{\text{Spin}}^{(a,s)}$$

$$= \Psi_{n,L,m_L} \cdot X_{m_s}^S$$

Wolfgang Pauli

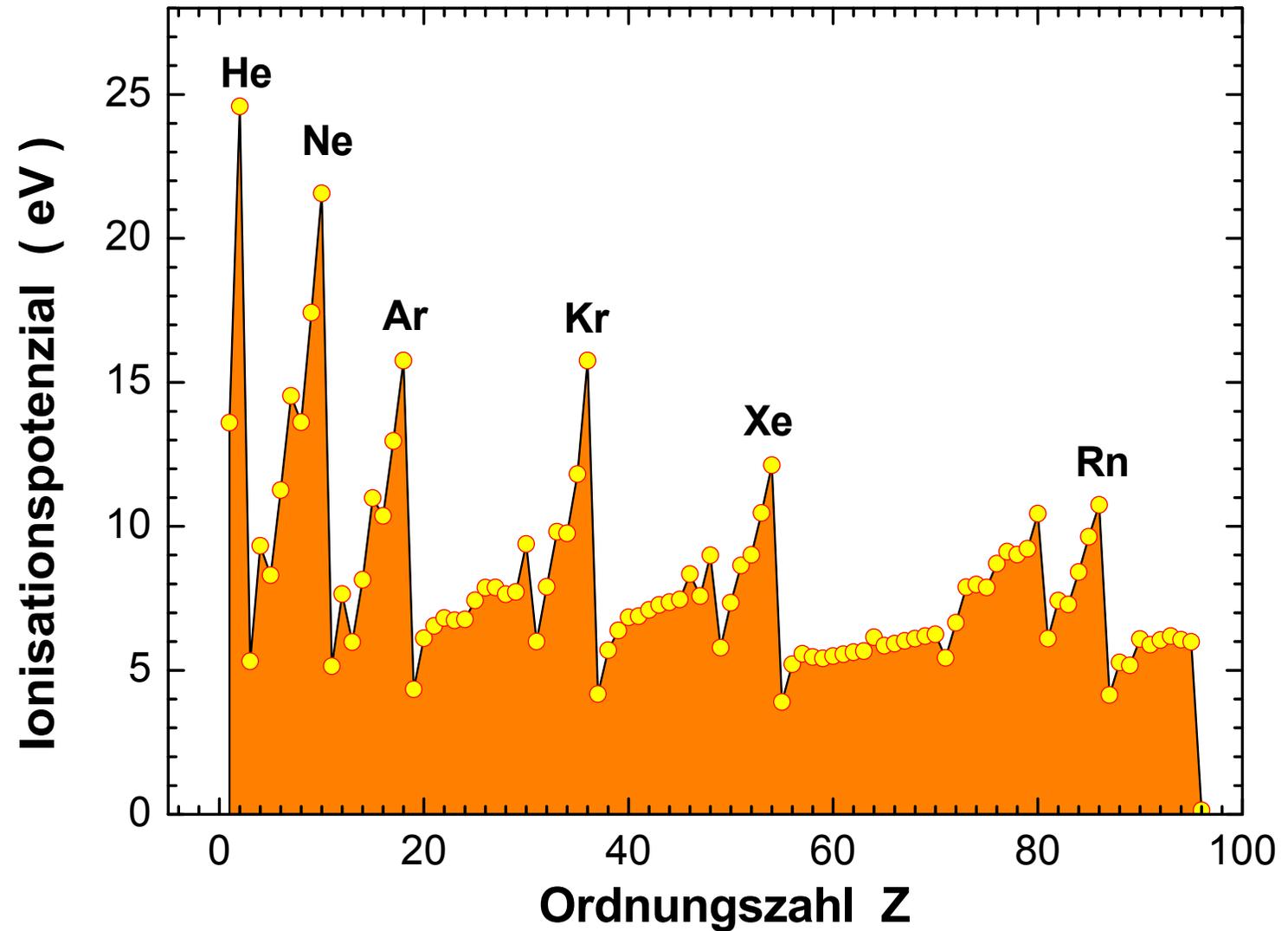
Nobelpreis 1945 für das
nach ihm benannte Prinzip



1900 - 1958



Ionisierungsenergien der Atome

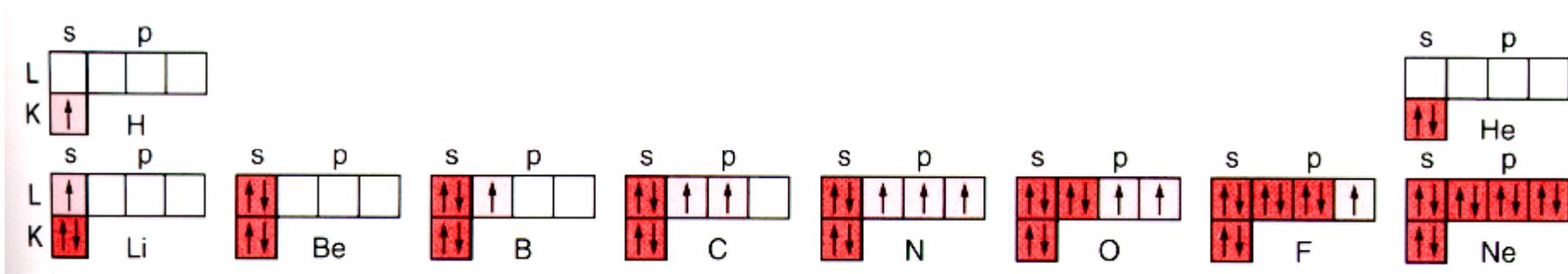


Schalenabschlüsse bei He Ne Ar Kr Xe Rn
Z = 2 10 18 36 54 86

Schalenaufbau der Atomhülle

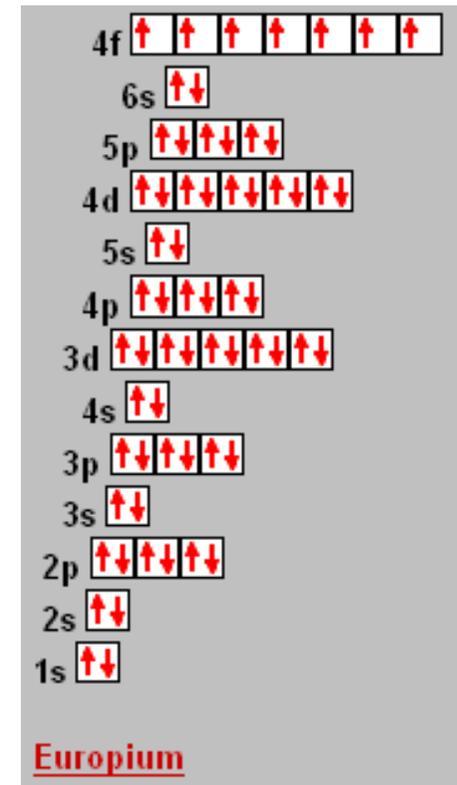
Schale	K	L	M	N	O
Hauptquantenzahl n	1	2	3	4	5
Bahndrehimpuls Quantenzahlen $\ell=0,\dots,n-1$	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2 3 4
Unterschalen	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g
Besetzung $2(2\ell+1)$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14 22
Gesamtzahl der Elektronen bis zur gefüllten Schale X	2	10	28	60	110

Spins bei der Besetzung der ersten 10 Unterschalen



Hundsche Regeln:

1. Voll besetzte Schalen tragen nicht zum Gesamtdrehimpuls bei
2. Im Grundzustand eines Atoms hat der Gesamtspin den größtmöglichen mit dem Pauli-Prinzip zu vereinbarenden Wert.



Beispiel Oktett-Grundzustand von Eu ([Ba] 4f⁷)

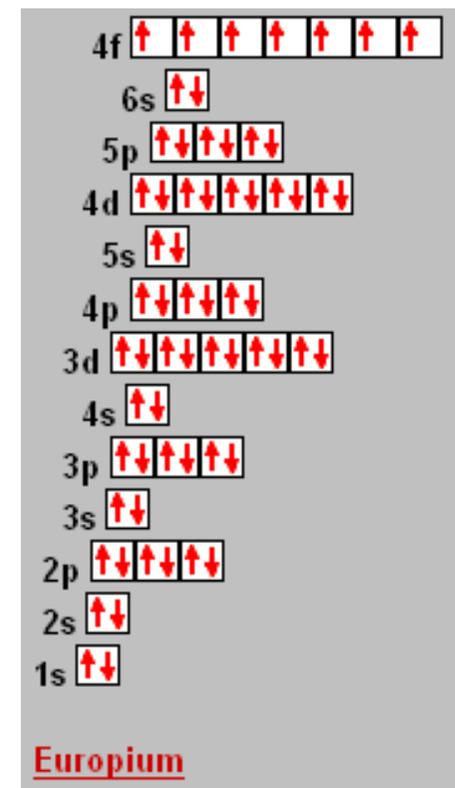
Europium im Grundzustand

NIST Atomic Spectra Database Levels Data

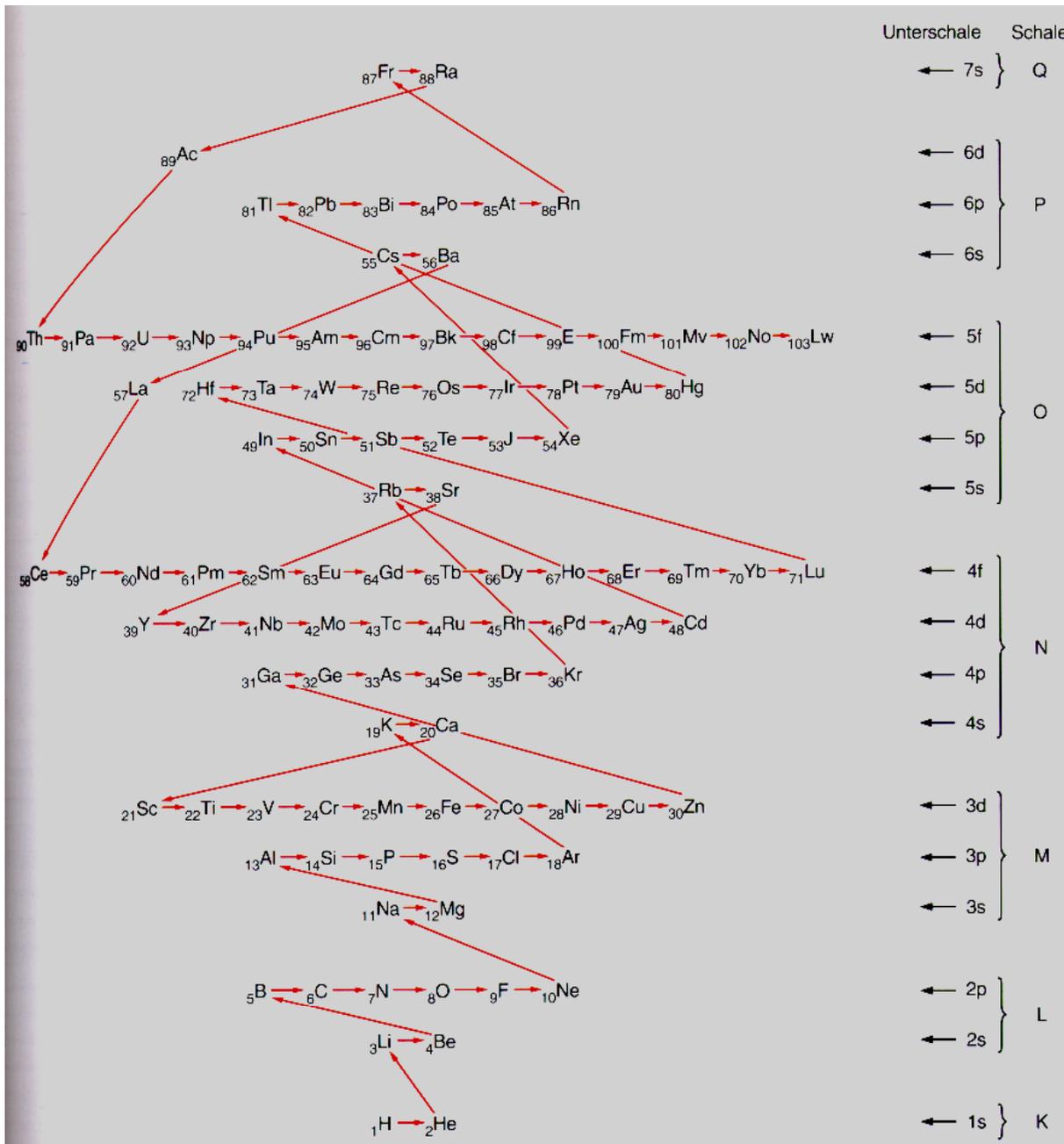
Energy Level Bibliography: [Eu I](#) (18 citations found)

Eu I 895 Lines of Data Found

Configuration	Term	J	Level (eV)	Lande-g
$4f^7 6s^2$	$^8S^\circ$	$7/2$	0.000	1.99340
$4f^7 ({}^8S^\circ) 5d ({}^9D^\circ) 6s$	${}^9D^\circ$	$5/2$	1.602337	
		$7/2$	1.617857	
		$9/2$	1.639324	
		$11/2$	1.668481	
		$13/2$	1.708338	

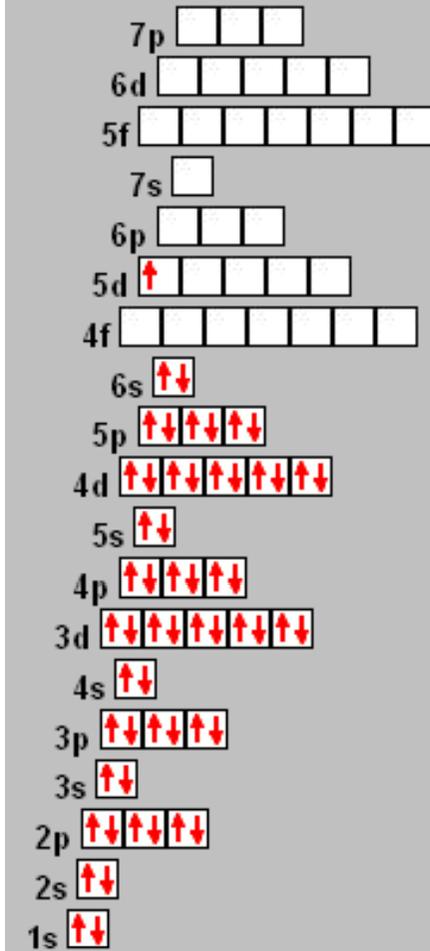


Reihenfolge bei der Besetzung der Unterschalen



Beispiel: Lanthan

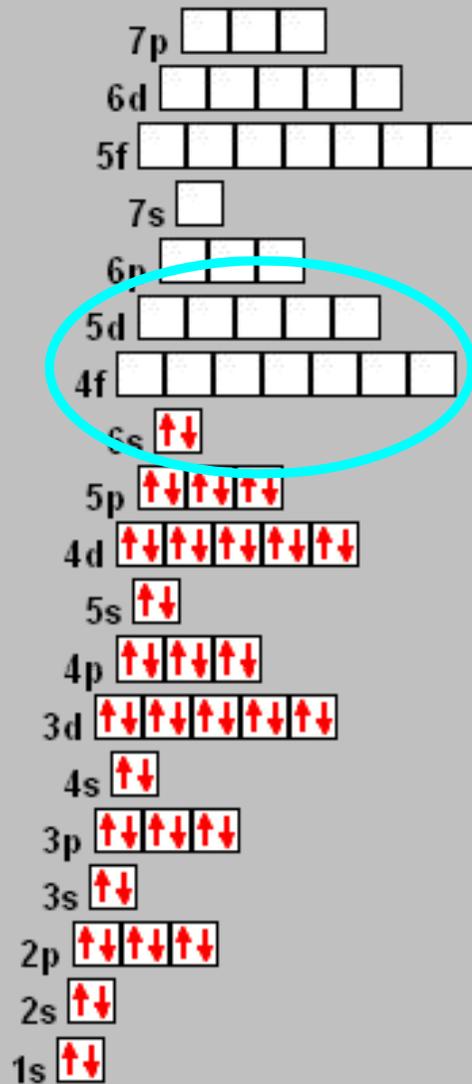
Elektronenkonfiguration



Lanthan

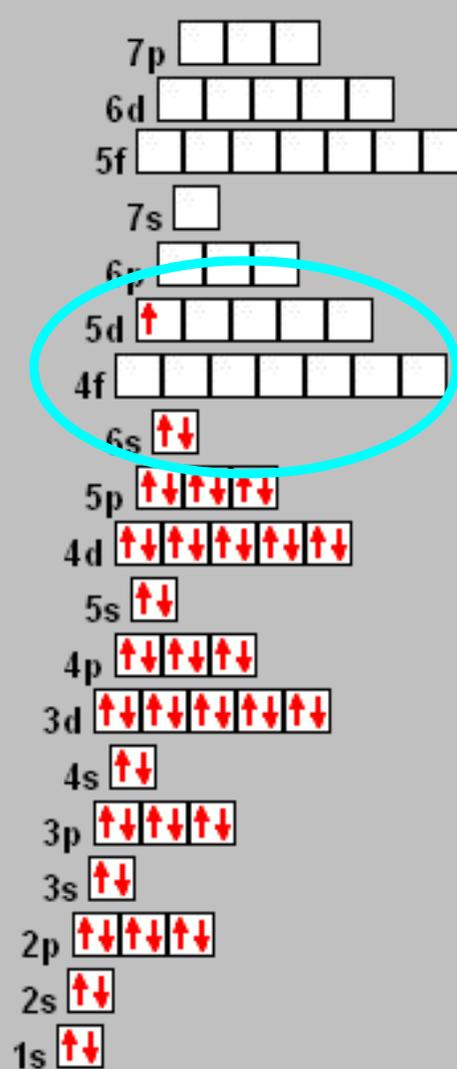
Reihenfolge bei der Besetzung der Unterschalen

Elektronenkonfiguration



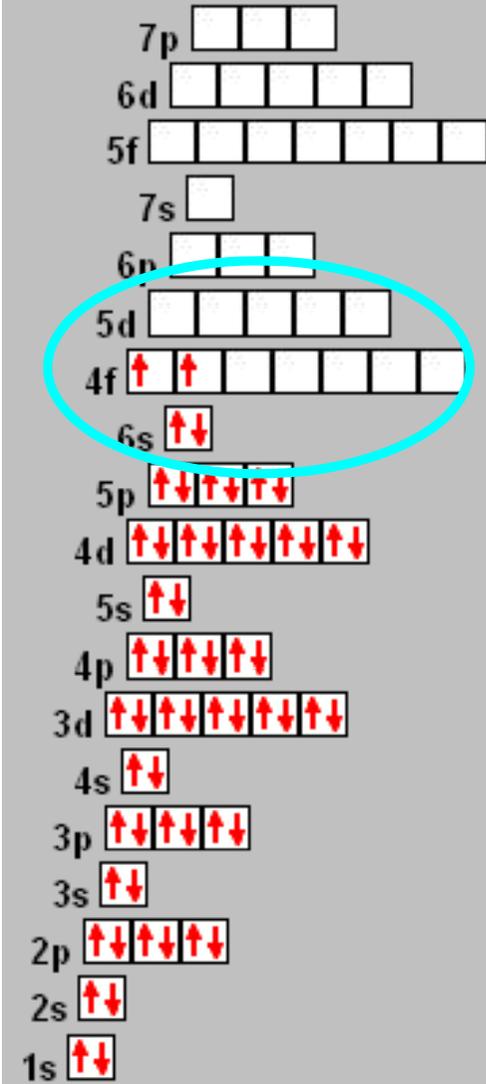
Barium

Elektronenkonfiguration



Lanthan

Elektronenkonfiguration

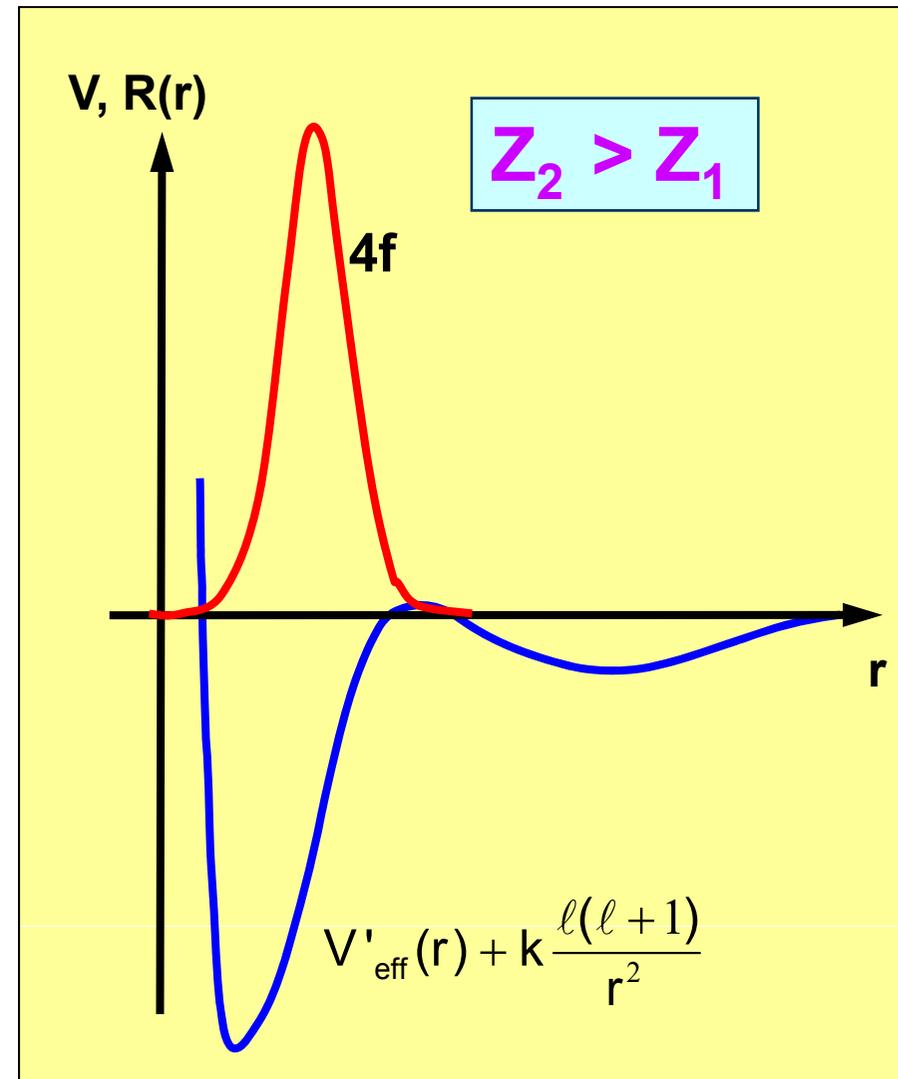
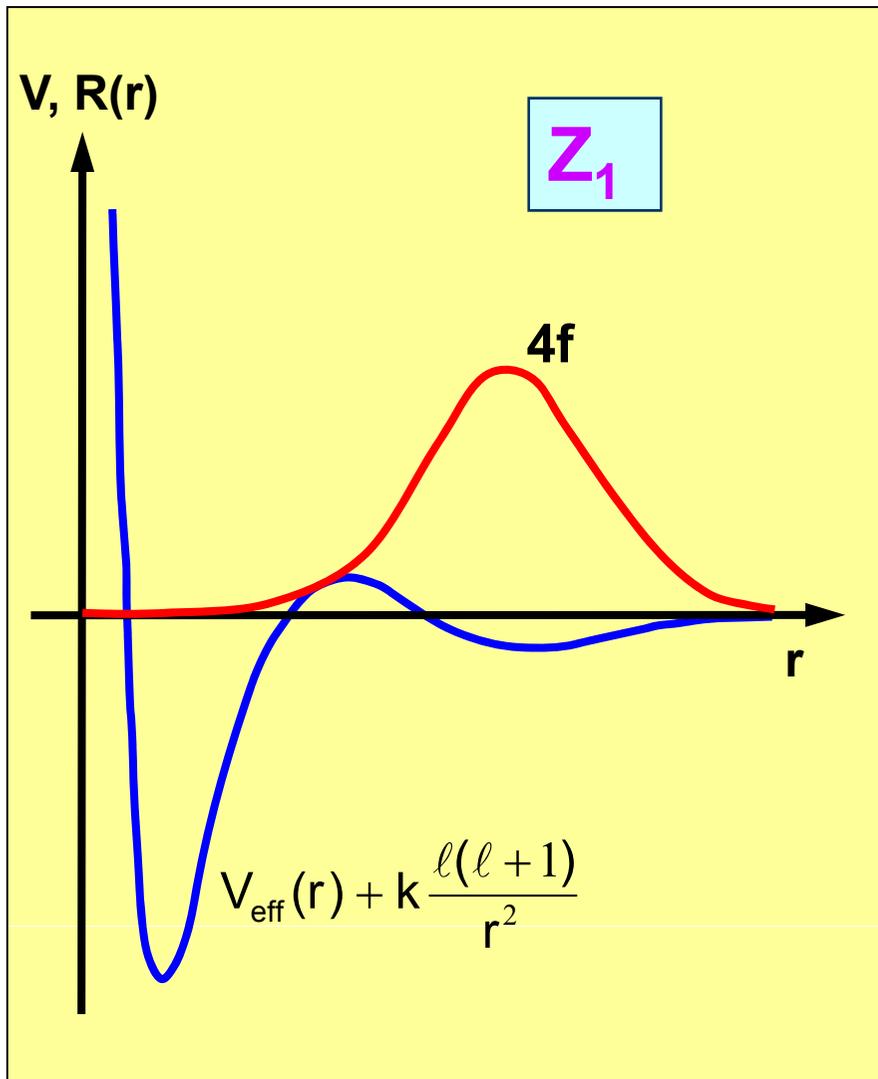


Cer

Kollaps von Wellenfunktionen mit hohem ℓ

4f - Wellenfunktionen und effektive Potentiale schematisch

Bei hohen Bahndrehimpulsen zwei durch eine Barriere getrennte Potentialsenken; bei höherem Z kann z.B. die 4f-Wellenfunktion in die innere Senke fallen



Schalenabschlüsse bei den Edelgasen

Edelgase haben ganz außen komplett gefüllte np^6 Unterschalen

P.	Orbitale	1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p	6s 4f 5d 6p	7s 5f 6d 7p
1	Helium [He]	2						
2	Neon [Ne]	2	2 6					
3	Argon [Ar]	2	2 6	2 6				
4	Krypton [Kr]	2	2 6	2 6	2 10 6			
5	Xenon [Xe]	2	2 6	2 6	2 10 6	2 10 6		
6	Radon [Rn]	2	2 6	2 6	2 10 6	2 10 6	2 14 10 6	
7	Ununoctium	2	2 6	2 6	2 10 6	2 10 6	2 14 10 6	2 14 10 6

↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
2	8	8	18	18	32	32	
2	10	18	36	54	86	118	