

1. Gruppe Übergangsmetalle (bis Zn);
Befüllung der 4s und 3d Schalen
erscheint sehr irregulär

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

da Energien dicht beieinander.

- Warum steigt das Ionisationspotential mit der Befüllung einer Unterschale immer weiter an (bis zu den Edelgasen), um dann bei den Alkalien wieder auf einen niedrigeren Wert zu springen?

A: Elektronen einer Unterschale können sich gegenseitig schlecht abschirmen, da sie räumlich ähnlich verteilt sind
→ hohe Ionisationsenergie.

Alkalien: abgeschlossene Schale + nur ein Elektron in äußerster Schale → optimale Abschirmung durch innere Elektronen.

- Welches Element hat die niedrigste Ionisationsenergie?

A: Cs, 3.89 eV

- Welche Elemente sind chemisch besonders aktiv und warum?

A: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

106

haben nur ein locker gebundenes Valenzelektron. (Chemie: Moleküle sollten sich bilden; das fehlt nur, wenn die Valenzelektronen "beweglich" sind)

Halogene F, Cl, Br, I fehlt
Elektron in einer p-Schale \rightarrow hohe Elektronenaffinität

- Warum heißt das Periodensystem "Periodensystem"?

A: Gleiche Spalten: ähnliche chemische Eigenschaften; Elemente einer Zeile nennt man Periode, da sich in den Zeilen die Eigenschaften wiederholen

- Warum hört das Periodensystem bei $Z \approx 100$ auf?

A: Kerne werden instabil. ($Z \approx 100$)

- Welches Atom ist größer, H oder U?

A: Beide gleich, da auch in U äußerstes Elektron $V \approx -\frac{1}{r}$ "sieht".

- Wie würde das Periodensystem aussehen, wenn Elektronen Bosonen wären?

A: Alle Elektronen im 1s-Zustand, kleine Atomradien, keine Chemie

III.6 Jenseits der Zentralfeldnäherung

107

- Die Methode des selbstkonsistenten Feldes hat uns einen effektiven Eineteilchenhamiltonian beschenkt.

Wird dieser (für nicht-geschlossene Schalen) noch über die Winkel gemittelt, erhält man

$$\hat{H}_c = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad \hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \overline{V}_{\text{eff}i} \quad (\text{III.57})$$

- Den Hamiltonian $\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \overline{V}_i \right) + \sum_{i < j} \hat{W}(ij)$ kann man schreiben als

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_1, \quad \text{wobei} \quad \hat{H}_1 = -\sum_i (\overline{V}_{\text{eff}i} - \overline{V}_i) + \sum_{i < j} \hat{W}(ij)$$

- Berücksichtigt man außerdem noch die Spin-Bahn-Kopplung (Herleitung kommt später in Kapitel VI), so hat man

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\hat{H}_2 = \sum_i \xi(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i, \quad \xi(r_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (\text{III.58}).$$

- Drehimpulse der einzelnen Elektronen keine Erhaltungsgrößen mehr $\Rightarrow l, m, m_s$ keine guten Quantenzahlen

- Stattdessen: Gesamtdrehimpuls

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{J}}_i$$

$$\hat{\mathbf{J}}_i = \hat{\mathbf{L}}_i + \hat{\mathbf{S}}_i$$

(III.58)

Erhaltungsgröße,

- Wir können nun unsere Lösungen für $\hat{H}_c |\psi\rangle = E_c |\psi\rangle$ als Basis für Störungstheorie in \hat{H}_1 und \hat{H}_2 verwenden.

- Fall 1: $|H_1| \gg |H_2|$

(für kleine bis mittlere Z)

→ L-S-Kopplung
(Russel-Saunders)

- Fall 2: $|H_2| \gg |H_1|$

(für große Z)

→ J-J-Kopplung

- Fall 3: $|H_1| \approx |H_2|$

→ „intermediäre Kopplung“

L-S-Kopplung

$$\hat{H} \approx \hat{H}_c + \hat{H}_1$$

- \hat{H}_1 hebt Entartung auf; \hat{H}_1 im entarteten Unterraum diagonalisieren

- da \hat{H}_2 vernachlässigt gilt nicht nur $[\hat{H}_0 + \hat{H}_1, \vec{J}] = \vec{0}$ sondern auch

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}_1, \vec{L}] = \vec{0} \quad (\text{III } 59)$$

und

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}_1, L^2] = 0. \quad (\text{III } 60)$$

→ Wir benutzen Quantenzahlen
LS M_L M_S

→ Entartungsgrad eines „Terms“ (LS)
ist $(2L+1)(2S+1)$,

da alle zugehörigen M_L und M_S zur gleichen Energie führen.

- Notation:



$L = 0, 1, 2, 3 \rightarrow S, P, D, F \dots$

Multiplizität:	$S = 0$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$
	$2S+1 = 1$	2	3	4
		doublet	triplet	quartet

- Um von der ungekoppelten Darstellung

$$n, l; m, m_s$$

zur gekoppelten

$$j, L, S, M_L, M_S$$

↑ bezeichnet Kopplg. bzgl. \hat{H}_c , die wir betrachten wollen

überzugehen, müssen wir Drehimpulse addieren (und das Pauli-Verbot beachten).

- Am einfachsten für geschlossene Schalen, da dort

$$M_L = \sum_i m_i = 0$$

↑
0, ±1, ...

$$M_S = \sum_i m_{s_i} = 0$$

↑
±1/2

also gibt es nur den Term mit

$$L = S = M_L = M_S = 0 \rightarrow 1S$$

- Nun der Fall für Elektronen in unterschiedlichen Schalen n

- z.B. für n^p und n'^p

→ Pauli-Verbot schon erfüllt durch $n \neq n'$

$$- l_1 = l_2 = 1, \quad s_1 = s_2 = 1/2$$

$$\rightarrow L = \underset{\uparrow}{0}, 1, \underset{\uparrow}{2}$$

|1-1| 1+1

$$S = 0, 1$$

$$\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| \quad \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$$

=> mögliche Terme

$$1S \quad 1P \quad 1D \quad 3S \quad 3P \quad 3D$$

Erläuterung (2S+1)(2L+1)

$$1 + 3 + 5 + 3 + 9 + 15 = 36$$

in ungekoppeltes Darstellung: $2(2l_1+1) \cdot 2(2l_2+1)$

$$= 2 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 3$$

$$= 36 \quad \checkmark$$

- z.B. $np \ n'd$ (-> Übung)
- $np \ n'p \ n''d$ (-> Übung)

- Elektronen in der gleichen Schale

Bsp: $(np)^2$, $l_1 = l_2 = 1$

(III 56.5) -> 15 Möglichkeiten

	#	M_{l_1}	M_{s_1}	M_{l_2}	M_{s_2}	M_L	M_S
1D	1	1	+	1	-	2	0
	2	1	-	0	+	1	0
	3	0	+	0	-	0	0
	4	0	-	-1	+	-1	0
	5	-1	+	-1	-	-2	0
3P	6	1	+	0	+	1	1
	7	1	-	0	-	1	-1
	8	0	+	-1	+	-1	1
	9	0	-	-1	-	-1	-1
	10	1	+	0	-	1	0
1S	11	1	-	-1	+	0	0
	12	0	+	-1	-	-1	0
	13	1	+	-1	+	0	1
	14	1	-	-1	-	0	0
	15	1	+	-1	-	0	0

Man sieht: $M_L = 2, M_S = 1$ kommt
gar nicht vor (Pauli-Verbot, Ununterscheidbarkeit) \Rightarrow 3D fällt weg

1D wird aus Entwürfen 1-5
konstruiert; 3P aus Entwürfen 6-14,
Entwurf 15 führt zu 1S (\rightarrow Übung).
1P kommt auch nicht vor.

Hund'sche Regeln

- Um die WW zwischen den Elektronen zu
minimieren (und damit die Gesamtenergie)
ist es von Vorteil, wenn die Wahrsch.-
dichte für $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| = 0$ gering ist.

Dies ist der Fall wenn in einer Schale

1. S maximal
2. L maximal

ist.

Feinstruktur

- Wir nehmen noch immer an $|H_2| \ll |H_1|$
(Russel-Saunders), wollen aber nun betrachten,
wie \hat{H}_2 die noch in einem Term $2S+1 L$
enthaltenen Entartung $(2L+1)(2S+1)$ weiter
aufhebt.

- Man kann zeigen (\rightarrow Übung), dass für $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \leftarrow \sim \hat{L} \cdot \hat{S}$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{S}^2] = [\hat{H}, \hat{J}^2] = [\hat{H}, \hat{J}_i] = 0,$$

\uparrow
x, y, z

aber $[\hat{H}, \hat{L}_i] \neq 0$, $[\hat{H}, \hat{S}_i] \neq 0$

\rightarrow neue gute Quantenzahlen

$$J, L, S, M_J$$

- Notation

$$2S+1 L_J$$

- Da $|H_2| \ll |H_1|$ ist Aufspaltung in unterschiedliche J innerhalb eines Terms $2S+1 L$ klein (\rightarrow Feinstruktur)

- Entartung eines Terms $2S+1 L_J$ nur noch $2J+1$, wegen magn. Quantenzahl

$$M_J = -J, -J+1, \dots, J$$

(kann durch Magnetfeld aufgehoben werden (Zeeman-Effekt)).

- Mögliche J -Werte: (Multipl.)

$$|L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S$$

($2S+1$) Werte falls $L \geq S$ und

($2L+1$) Werte falls $L < S$

- Außerdem $\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1)$
(\rightarrow Übung)

- Beispiel: Grundzustand von C

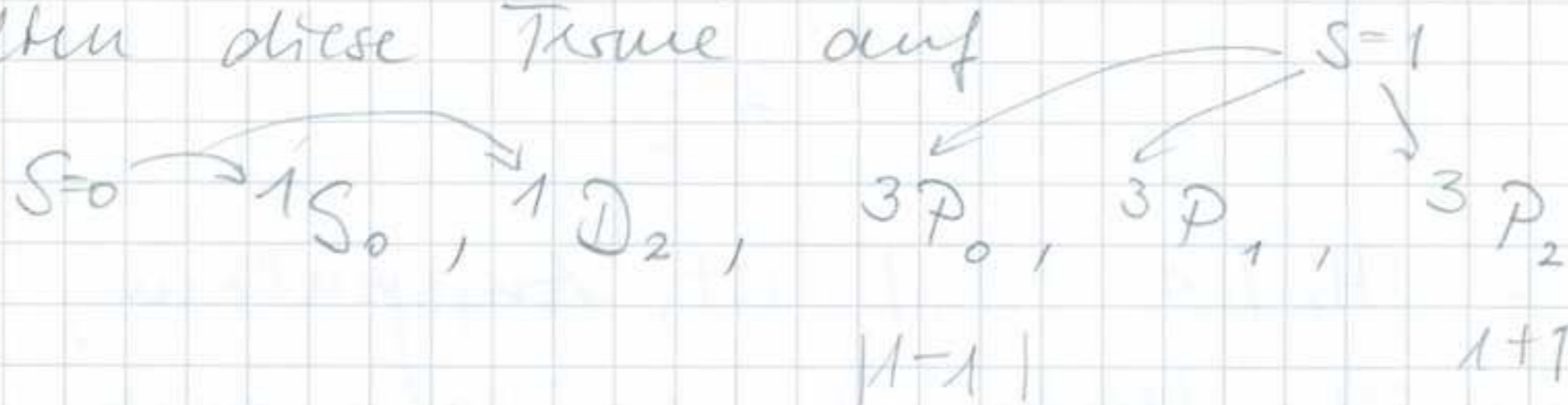
$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$$

aus den Betrachtungen von oben wissen wir, dass unter Beachtung der Störung \hat{H}_1 die Terme

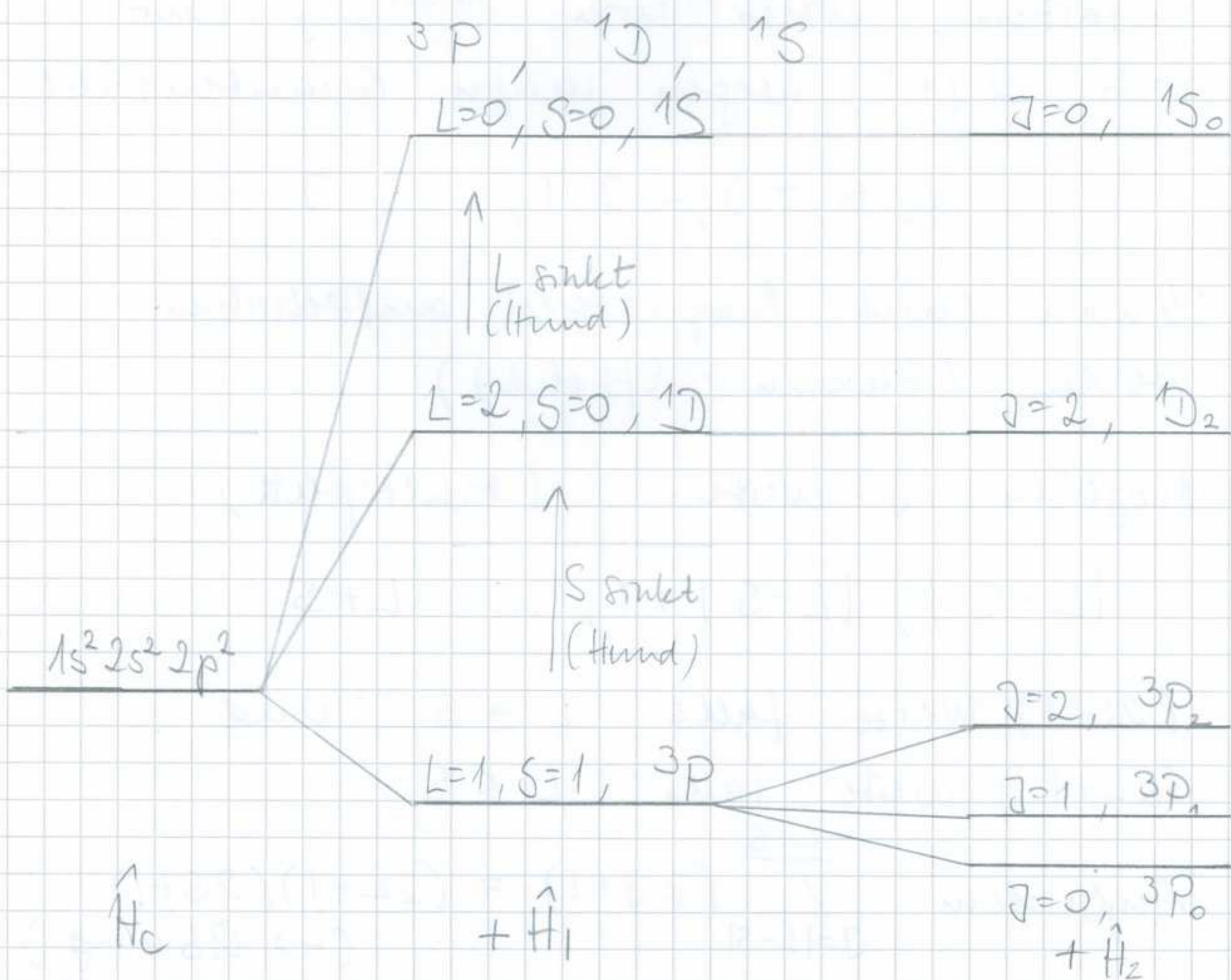
$$^1S, ^3P, ^1D$$

vorkommen.

Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Koppl. \hat{H}_2 spalten diese Terme auf



- Hund'sche Regeln: energetische Reihenfolge



- Warum 3P_0 am tiefsten, und warum nehmen die Energieabstände $J=0$ zu $J=1$ und $J=1$ zu $J=2$ im Term 3P zu?

Mit $\hat{H}_2 = a \hat{L} \cdot \hat{S}$ haben wir

$$\langle \chi L S J M_J | \hat{H}_2 | \chi L S J M_J \rangle$$

$$= \frac{1}{2} a \langle \chi L S J M_J | \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 | \chi L S J M_J \rangle$$

$$= \frac{1}{2} a [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] =: E(J)$$

Man sieht:

$$E(J) - E(J-1) = \frac{1}{2} a \{ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) - (J-1)J + L(L+1) + S(S+1) \}$$

$$= a J$$

→ Energieabstand $\sim J$

(Landésche Intervallregel)

- falls $a > 0$, Term mit niedrigstem J ($J = |L - S|$) hat geringste Energie („normales Multiplett“)
- falls $a < 0$, Term mit höchstem J ($J = L + S$) niedrigste Energie („invertiertes Multiplett“)

3. Hund'sche Regel

- Normales Multiplett bei weniger als halbgefüllten Unterschalen