

Atomphysik

Jonas Spinner
26. Oktober 2021

Bitte nicht diese pdf weiterverbreiten,
sondern den Link <https://www.jspinner.de>.
Dort gibts die aktuelle Version!

Dies ist eine privat erstellte Zusammenfassung und richtet sich an einen Studenten, der das Thema bereits aus einer Einführungsvorlesung kennt. Übersichtlichkeit und Struktur sind mir besonders wichtig, deshalb schreibe ich in Stichpunkten. Ich kommentiere die Themen, die ich wichtig finde und zeige die Rechnungen, die ich lehrreich finde. Insbesondere versuche ich, Aussagen zu verallgemeinern und direkt zu formulieren, was sicherlich manchmal schief geht. Ich freue mich über Rückmeldungen!

Im Folgenden eine kleine Liste von Quellen, auf die ich beim Anfertigen dieser Zusammenfassung zurückgegriffen habe. Die Punkte sind nach abnehmender Relevanz geordnet.

- Hertel, Schulz - Atome, Moleküle und optische Physik 1: Ausführlich, oft unpräzise
- Bransden, Joachain - Physics of atoms and molecules: Formaler Zugang zu Atomphysik
- Vergleich mit Quantenmechanik-Zusammenfassung beim H-Atom
- Einführungsvorlesung 2019 bei Drexlin, Valerius

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen	3
1.0.1	Einordnung von Atomphysik	3
1.1	Geschichte der Atommodelle	3
1.1.1	Überblick über Atommodelle	3
1.1.2	Problem der stabilen Bahnen	4
1.1.3	Experimentell: Rutherford'scher Streuversuch	4
1.1.4	Experimentell: Franck-Hertz-Versuch	4
1.2	Übergänge zwischen Energieniveaus	4
1.2.1	Grundlagen	4
1.2.2	Hochenergetische Übergänge	5
1.2.3	Endliche Linienbreite	6
1.2.4	Experimentell: Laser(Light amplification by stimulated emission of radiation)	6
1.2.5	Experimentell: Röntgenstrahlung	6
2	H-Atom	7
2.1	Grundlagen	7
2.1.1	Grundbegriffe	7
2.1.2	Quantenzahlen $n, (l, s, m_l, m_s) / (l, s, j, m)$	7
2.1.3	Wasserstoffartige Systeme	7
2.2	Freies H-Atom	8
2.2.1	Ungestörtes H-Atom	8
2.2.2	Relativistische Korrekturen/Feinstruktur	8
2.2.3	Lamb-Shift	9
2.2.4	Hyperfeinstruktur	9
2.2.5	Experimentell: Lamb-Retherford-Experiment	9
2.2.6	Experimentell: Atomuhren	10
2.3	H-Atom im externen Feld	10
2.3.1	Zeeman-Effekt vs Paschen-Back-Effekt im homogenen B-Feld	10
2.3.2	Stark-Effekt im homogenen E-Feld	10
2.3.3	Experimentell: Stern-Gerlach-Experiment	11
2.3.4	Experimentell: Mikrowellenresonanz	11
2.3.5	Experimentell: Einstein-De-Haas-Effekt	11
3	Vielelektronensysteme	12
3.1	Grundlagen	12
3.1.1	Wechselwirkungen in Mehrelektronensystemen	12
3.1.2	Notation von Mehrelektronenzuständen	12
3.2	Quasi-Wenigelektronensysteme	13
3.2.1	Quasi-Einelektronensystem	13
3.2.2	Quasi-Zweielektronensystem	13
3.3	Mehrelektronensystem	13
3.3.1	Zentralfeldnäherung	13
3.3.2	Hartree-Fock-Methode	14
3.3.3	LS-Kopplung vs jj-Kopplung	14
3.4	Periodensystem	15
3.4.1	Schalenstruktur der Atome	15

3.4.2	Madelung-Schema	15
3.4.3	Hundsche Regeln	15
3.5	Mehrelektronensysteme in externen Feldern	16
3.5.1	Zeeman-Effekt vs Paschen-Back-Effekt im homogenen B-Feld	16
3.5.2	Stark-Effekt im homogenen E-Feld	16

Kapitel 1

Grundlagen

1.0.1 Einordnung von Atomphysik

- Atome bestehen aus einem Kern und Elektronen
 - Kernphysik spielt in anderem Energiebereich \Rightarrow Separate Behandlung
- Energieskala von Atomphysik: 1 eV
 - Typischer Energiebereich für Energieniveaus/Anregungsenergien von Elektronen
- Nächster Schritt: Festkörperphysik(Zusammensetzung von Materie aus Atomen)
 - Art der Zusammensetzung hängt von der Materie ab

1.1 Geschichte der Atommodelle

1.1.1 Überblick über Atommodelle

- Thomsonsches Atommodell(1904)
 - Elektronen befinden sich in einer Kugel aus homogen verteilter positiver Ladung
 - Motiviert von Entdeckung des Elektrons durch Thomson
- Rutherfordsches Atommodell(1911)
 - Elektronen befinden sich in einer Atomhülle um einen kleinen, positiv geladenen Atomkern, keine Aussage über Bewegung der Elektronen
 - Motiviert von Rutherfords Streuversuch
- Bohrsches Atommodell(1913)
 - Elektronen bewegen sich auf Bahnen mit diskreten Radien um einen kleinen, positiv geladenen Atomkern
 - * Semiklassisches Modell: Klassische Rechnung(Ellipsenbahnen sind Lösung des Keplerproblems), nichtklassische Postulate(diskrete Zustände)
 - Bohrsche Postulate
 - * Drehimpulsquantisierung: Nur diskrete Zustände(charakterisiert durch Quantenzahl n) sind erlaubt: $L = n\hbar$, $E = \frac{E_0}{n^2}$
 - * Bei Übergängen zwischen Zuständen mit Energiedifferenz ΔE wird Strahlung mit Frequenz f und $\Delta E = hf$ emittiert
 - Erweiterung zum Bohr-Sommerfeld-Modell(Ellipsen statt Kreisbahnen): Bahndrehimpulsquantenzahl $l \in \{0, \dots, n-1\}$ ($l = n-1$ ist Kreisbahn)
 - Motiviert von Entdeckung diskreter Energieniveaus(Balmer-Formel, Franck-Hertz-Versuch)
- Orbitalmodell der Quantenmechanik(1926)
 - Quantenmechanische Beschreibung des Problems liefert diskrete Energieniveaus

1.1.2 Problem der stabilen Bahnen

- Annahme: Elektronen bewegen sich auf Kreisbahnen um den Atomkern
 - Coulombkraft wirkt als Zentripetalkraft
- Problem: Kreisbewegung ist beschleunigte Bewegung \Rightarrow Elektron verliert Energie
 1. Beschleunigte Ladungen verlieren Energie
 2. Bei geringerer Energie nimmt der Bahnradius ab
 3. Elektronen auf Kreisbahnen müssten in den Atomkern fallen und das Atom wäre nicht stabil
- Lösung von Bohr: Postuliere stabile Zustände entgegen der klassischen Intuition
- Lösung der QM: Rechnung liefert diskrete Energieniveaus(stabile Zustände)

1.1.3 Experimentell: Rutherfordscher Streuversuch

- Ziel: Mit Winkelverteilung der gestreuten Teilchen Thomsonsches und Rutherfordsches Atommodell vergleichen
- Aufbau: Alpha-Teilchen aus Ra-Quelle(4.78MeV) auf dünne Goldfolie(2000 Atomlagen), Nachweis mit ZnS-Szintillator
- Thomson-Modell: Erwarte keine Rückstreuung
 - α -Teilchen können nur an Elektronen streuen
 - $m_\alpha \approx 10^4 m_e \Rightarrow$ Geringer Impulsübertrag, fast keine Richtungsänderung/Rückstreuung
- Rutherford-Modell: Erwarte Rückstreuung
 - α -Teilchen können an Elektronen(kaum Rückstreuung) und am Kern(Rückstreuung) streuen
 - $m_\alpha \approx 50 m_K \Rightarrow$ Großer Impulsübertrag und Rückstreuung möglich
- Ergebnis: Rutherfordscher Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\vartheta} \propto \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \Rightarrow$ Thomson-Modell falsifiziert

1.1.4 Experimentell: Franck-Hertz-Versuch

- Ziel: Nachweis diskreter Energieniveaus im Atom
- Aufbau: Beschleunigte Elektronen durchlaufen Hg-Gas und führen elastische Stöße mit diesem durch, filtere Elektronen nach kinetische Energie mit einer Gegenspannung
- Ergebnis: Anodenstrom über Beschleunigungsspannung mit Maxima bei Vielfachen einer Spannung ΔU
 - ΔU ist Anregungsenergie vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand
 - Interpretation: Elektronen können Hg-Atome anregen, sobald sie eine kinetische Energie von mehr als ΔU haben

1.2 Übergänge zwischen Energieniveaus

1.2.1 Grundlagen

- Übergänge sind Wechselwirkungen mit dem äußeren Photonfeld
 - Zeitabhängige Störungstheorie(QM) für Beiträge des Photonfelds in der Pauli-Gleichung $H = \frac{(\vec{p}-q\vec{A})^2}{2m} - \frac{q}{m} \vec{S} \vec{B}$ mit $\vec{A} = \sum_{\vec{k},r} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_{\vec{k}}V^2}} \hat{e}_r \left(a_{\vec{k},r} e^{i(\vec{k}\vec{x}-\omega_{\vec{k}}t)} + a_{\vec{k},r}^* e^{-i(\vec{k}\vec{x}-\omega_{\vec{k}}t)} \right)$
 - * Multiphotonenprozesse beschrieben durch höhere Ordnungen Störungstheorie im $\propto \vec{A}$ -Term
 - * Terme $\propto \vec{A}^2, \propto \phi, \propto \vec{S} \vec{B}$ sind im Experiment meist vernachlässigbar

- Anschaulich: Stimulierter Übergang(An- oder Abregung) induziert durch ein einfallendes Photon mit der passenden Energie
 - * Für Photon $\hbar\omega$ und Atom mit Energieniveaus E_i, E_n gibt es Absorption für $E_n - E_i = \hbar\omega$ ohne Photon-Emission bzw stimulierte Emission für $E_n - E_i = -\hbar\omega$ mit Emission von 2 Photonen
- Spontane Emission ist QED-Korrektur zur Quantenmechanik
 - QED modifiziert $N \rightarrow N + 1$ in Übergangsrate für Emission(Eigenwerte von a^\dagger und a)
 - * Faktor N für stimulierte Emission(proportional zur Anzahl vorhandener Photonen)
 - * Faktor 1 für spontane Emission(auch ohne externe Photonen möglich) ist purer QED-Effekt
 - Spontane Emission für unterschiedliche Medien: Photolumineszenz, Chemolumineszenz etc
 - Fluoreszenz für erlaubte Übergänge, Phosphoreszenz für verbotene Übergänge
- Multipolentwicklung
 - Entwickle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ in \vec{A} wegen $\vec{k}\vec{r} \approx \alpha \ll 1$
 - * Zerlege $(n + 1)$ -ten Term der Entwicklung in elektrische und magnetische Multipolübergänge $E(n + 1)$ für $P_f P_i = (-1)^{n+1}$, Mn für $P_f P_i = (-1)^{n+1}$
 - Übergänge evtl erst für höhere Multipolordnung erlaubt(optisch unterdrückt)
 - * Auswahlregeln für En, Mn : $\Delta J = 0, \dots \pm n$, wobei $J_i = 0 \rightarrow J_f = 0$ verboten ist
- Übergänge in Mehrelektronensystemen
 - Eventuell mehrere erlaubte Übergänge \Rightarrow Summiere über Übergangsraten der einzelnen Übergänge
- Optische Übergänge: Nur ein Elektron in einem ungünstigen Zustand
 - Übergänge von Valenzelektronen mit geringer Übergangsenergie \Rightarrow Photonen im eV-Bereich(optisch)
 - Nur das äußerste Valenzelektron ist beteiligt \Rightarrow Effektives Ein-Elektron-Problem

1.2.2 Hochenergetische Übergänge

- Mehrfache Anregungen: Mehrere Elektronen in einem ungünstigen Zustand
 - Übergänge beliebiger Elektronen(evtl große Übergangsenergie) \Rightarrow keV-Photonen oder Sekundärprozesse
 - Ionisiertes Atom(viele Elektronen in günstigen Zuständen, manche Elektronen ausgeschlagen) stabiler als vollständiges Atom(viele Elektronen in ungünstigen Zuständen, alle Elektronen im Atom)
- 1. Erzeugung einer Vakanz(unbesetzter Zustand in niedrigem Energieniveau)
 - Vakanz durch Photoeffekt(Photoionisation): Hochenergetisches Photon schlägt Elektron aus
 - Vakanz durch Stöße(Stoßionisation): Hochenergetisches Teilchen schlägt Elektron durch Stoß aus
- 2. Vakanz füllen durch spontane Emission eines Röntgenphotons
 - Abregung eines Valenzelektrons füllt Vakanz mit spontaner Emission eines keV-Photons
 - Benennung: Endschale K, L, M, \dots , Änderung der Schale α, β, \dots , Feinstruktur I, II, III,...
 - Moseley-Gesetz(empirisch) für Strahlenergie $E = -\frac{mc^2}{2} \frac{\alpha^2 (Z-c)^2}{n^2}$ mit effektiver Kernladung $Z - c$
- 3. Effekte nach Füllen der Vakanz
 - Photon verlässt das Atom unbeeinflusst(Röntgenstrahlung)(schwere Elemente)
 - Photon schlägt andere Elektronen(Auger-Elektronen) durch Photoeffekt aus(leichte Elemente)
 - Primärenergie bestimmt Anzahl der Auger-Elektronen, Atom danach mehrfach positiv geladen
 - Photon zerfällt in e^+e^- -Paar(hochenergetische Photonen)
- Entstandene Ionisationen werden durch Einfang von Elektronen aus dem Medium ausgeglichen

1.2.3 Endliche Linienbreite

- Natürliche Linienbreite
 - Energie-Zeit-Unschärfe(QM-Effekt): In zeitabhängiger Störungstheorie folgt aus endlicher Übergangsdauer τ (zB Halbwertszeit) eine endliche Linienbreite $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \Rightarrow$ Breit-Wigner-Verteilung
 - Keine exakte Unschärferelation, sondern abhängig von der Definition der Linienbreite(übliche Definition: Volle Breite bei halber Höhe bzw. FWHM)
- Stoßverbreiterung
 - Angeregte Atome können durch Stöße im Medium strahlungslos abgeregt werden(druckabhängig)
 - Korrektur zur natürlichen Linienbreite: Mit f_S Stößen pro Sekunde wird Linienbreite um $\hbar f_S$ erhöht
- Dopplerverbreiterung
 - Photonen von thermischen Atome haben verschobene Frequenz wegen Doppler-Effekt(temperaturabhängig)
 - Bewegungsrichtung der Atome gaußverteilt \Rightarrow Natürlichen Linienbreite durch Gaußkurve überlagert

1.2.4 Experimentell: Laser(Light amplification by stimulated emission of radiation)

- Prinzip: Anwendung von stimulierter Emission
 - Ziel: Monochromatisches Licht mit großer Kohärenzlänge erzeugen
 - * Kohärenz: Feste Phasenbeziehungen bei verschiedenen Wellenpaketen, Bedingung für Interferenz
 - Aufbau: Aktives Material zwischen total-reflektierenden und teildurchlässigen Spiegel
- 1. Besetzungsinversion erzeugen durch Pumpen mit Photonen oder Elektronen
 - Pumpe Elektronen in kurzlebigen Zustand, zerfällt durch Stöße in metastabilen Zustand
 - Benötige kurzlebigen Zustand, da es sonst nur einen Übergang gibt, an dem sich Absorption und spontane Emission ausgleichen würden(2-Niveau-Laser nicht möglich)
 - Kurzlebiger Zwischenzustand über Grundzustand erleichtert Besetzungsinversion(4-Niveau-Laser optional)
- 2. Abregung in Grundzustand durch stimulierte Emission
 - Stimulierte Emission \Rightarrow Kohärente Photonen(gleiche Energie, Richtung, Phase, Polarisation)
 - Besetzungsinversion benötigt, damit stimulierte Emission wahrscheinlicher als Absorption ist
 - Wähle Lasermedium so, dass Abregung des metastabilen Zustands durch spontane Emission unwahrscheinlich ist
- Laser-Typen
 - Maser: Selbes Prinzip für Erzeugung von Mikrowellenstrahlung(historisch vor Laser entwickelt)
 - Rubin-Laser: Pumpen mit Xe-Blitzlampe, Lasermedium Rubin(Festkörperlaser, erster Laser um 1960)
 - He-Ne-Laser: He als Pumpmedium, Ne als Lasermedium, Energieübertrag von He auf Ne durch Stöße
 - European X-FEL: Kohärente Röntgenstrahlung durch Pumpen mit 17.5 GeV-Elektronen

1.2.5 Experimentell: Röntgenstrahlung

- Röntgenröhre
 - Aufbau: Beschieße Target mit günstigen Eigenschaften mit hochenergetischen Elektronen oder Photonen
 - Bremsstrahlung(kontinuierlich) durch Abstrahlung von Energie einer beschleunigten Ladung
 - Charakteristische Röntgenstrahlung(diskret) durch Abregung der Elektronen im Atom
- CT-Scan(Computer-Tomographie)
 - Bildgebendes Verfahren auf Basis von Röntgen-Transmission

Kapitel 2

H-Atom

2.1 Grundlagen

2.1.1 Grundbegriffe

- Spektroskopische Notation für H-Atom: nL_j
 - Energieniveaus des freien H-Atoms unabhängig von $m \Rightarrow$ Gebe m nicht an
- g -Faktor $\vec{\mu}_j = g_j \mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar}$ mit Bohrschem Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ für jedes Teilchen und Drehimpuls $j \in \{l, s\}$
 - Landéscher g -Faktor: g -Faktor des Elektrons
- Richtungsquantisierung: Vorgabe einer Quantisierungsachse durch externes EM-Feld
 - Folgerung: Energieniveaus bezüglich Ausrichtungs-Quantenzahlen nicht entartet

2.1.2 Quantenzahlen $n, (l, s, m_l, m_s) / (l, s, j, m)$

- Hauptquantenzahl $n \in \mathbb{N}$ charakterisiert Energie und den Abstand zum Kern
- Beträge der Drehimpulsquantenzahlen (l, s)
 - Bahndrehimpulsquantenzahl $l \leq n - 1$ charakterisiert Form des Orbitals
 - Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ fest für das Elektron
- Drehimpulsquantenzahlen in Einzeldrehimpuls-Basis (m_l, m_s)
 - m_l charakterisiert Ausrichtung des Orbitals
 - m_s charakterisiert Ausrichtung des Spins
- Drehimpulsquantenzahlen in Gesamtdrehimpuls-Basis (j, m)
 - Selbe Eigenschaften wie (m_l, m_s) in geschickterer Basis für Eigenschaften des H-Atoms (Feinstruktur ist m -entartet)

2.1.3 Wasserstoffartige Systeme

- H-Atom: Zweikörpersystem mit $\frac{1}{r}$ -Potential
 - Folgerung aus Zweikörpersystem: Quantenzahlen (n, l, s, j, m)
 - Folgerung aus $\frac{1}{r}$ -Potential: Form der Energieniveaus, insbesondere sind sie nur von n abhängig
- Quasi-Einelektronensystem: H-Atom mit anderem Kern
 - Selbe Rechnung wie beim H-Atom mit $\alpha \rightarrow Z\alpha$ für Kernladungszahl Z
- Rydberg-Atom: Hochangeregtes Elektron $\langle r \rangle_{nlm} = a_0 \frac{n^2}{Z} \left(1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right)$ mit $r \approx 1 \text{ mm}$, $n \approx 500$

- Myonisches Atom: H-Atom mit Myon statt Elektron
 - $m_\mu \approx 200m_e \Rightarrow$ Größere reduzierte Masse(kleinere Abstände, größere Bindungsenergie)
 - 1. Myon wird von H-Atom in hoch angeregtem Zustand eingefangen
 - 2. Myon kaskadiert auf niedrigstes Niveau, Elektron wird freigesetzt
 - 3. Myon zerfällt oder reagiert mit dem Kern
- Hadronisches Atom: H-Atom mit Hadron statt Elektron(π -Atom, K -Atom, \bar{p} -Atom, hyperonisches Atom)
 - Berücksichtige starke WW zusätzlich zur EM-WW \Rightarrow Korrektur zum $\frac{1}{r}$ -Potential
- Leptonisches Atom: H-Atom mit Anti-Lepton als Kern(Positronium e^+e^- , Myonium μ^+e^-)
 - Gebundenes l^+l^- -System, gleiche Rechnung wie beim H-Atom
 - Gutes Modell, um QED zu testen: Nur EM-WW spielt eine Rolle
 - Anwendung: PET(Positron-Emissions-Tomographie) zum Nachweis von Stoffwechselprozessen(dort entsteht Positronium)
- Quarkonium: $q\bar{q}$
 - Berücksichtige starke WW zusätzlich zur EM-WW \Rightarrow Korrektur zum $\frac{1}{r}$ -Potential

2.2 Freies H-Atom

2.2.1 Ungestörtes H-Atom

- Ungestörtes Problem $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\hbar c \alpha}{r} = \frac{p^2}{2m} + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} - \frac{\hbar c \alpha}{r}$
 - Spinoperator \vec{S} taucht nicht auf \Rightarrow Quantenzahlen (n, l, m_l) genügen
- Energieeigenwerte $E_n^{(0)} = -\frac{mc^2}{2} \frac{\alpha^2}{n^2}$
 - Besonderheit des H-Atoms: E nicht von l abhängig(Grund: Runge-Lenz-Vektor erhalten)
- Wellenfunktion $\psi_{nlm_l}(r, \vartheta, \varphi) = f_{nl}(r) Y_{m_l}^l(\vartheta, \varphi)$
 - Kugelflächenfunktionen $Y_{m_l}^l(\vartheta, \varphi) = (-1)^{m_l} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m_l)!}{(l+m_l)!}} e^{im_l\varphi} P_l^{m_l}(\cos\vartheta)$ mit zugeordneten Legendre-Polynomen $P_l^{m_l}(t) = \frac{1}{2^l l!} (1-t^2)^{\frac{m_l}{2}} \left(\frac{d}{dt}\right)^{l+m_l} (t^2-1)^l$
 - Radialwellenfunktionen $f_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n}} \sqrt{\frac{2}{an(n+l)!}} \left(\frac{2r}{an}\right)^l e^{-\frac{r}{an}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{an}\right)$ mit zugeordneten Laguerre-Polynomen $L_r^s(t) = \left(-\frac{d}{dt}\right)^s e^t \left(\frac{d}{dt}\right)^r e^{-t} t^r$ und bohrschem Radius $a_0 = \frac{\hbar}{m c \alpha}$
 - f_{nl} hat $n-l-1$ Knoten

2.2.2 Relativistische Korrekturen/Feinstruktur

- Anschaulich: Aufhebung der j -Entartung durch relativistische Korrekturen
 - Spinoperator \vec{S} taucht in Korrekturen auf \Rightarrow Erweitere Quantenzahlen auf (n, l, s, j, m)
- Relativistische Korrekturen erster Ordnung zur Pauligleichung: $H = H_0 + H_1$ mit $H_1 = H_{LS} + H_{\text{kin}} + H_{\text{Darwin}}$
 - $H_{\text{kin}} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m}\right)^2$ ist nächste Korrektur(Verschiebung) aus der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung $E = mc^2 \sqrt{1 - \left(\frac{\vec{p}}{mc}\right)^2}$
 - $H_{LS} = \frac{\hbar c \alpha}{2m^2 c^2} \vec{L} \vec{S} \frac{1}{r^3}$ ist Aufspaltung der Energieniveaus durch WW zwischen Spin und Bahndrehimpuls
 - * Beitrag nur für $l \neq 0$ wegen $H_{LS} \propto \vec{L} \vec{S}$

- $H_{\text{Darwin}} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V(r) = \frac{\pi \hbar^3 \alpha}{2m^2c} \delta(\vec{x})$ verschiebt Energieniveaus

- * Beitrag nur für $l = 0$ wegen $H_{\text{Darwin}} \propto \delta(\vec{x})$

- Zeitunabhängige Störungstheorie liefert $E_{nj}^{(1)} = E_n^{(0)} \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$

2.2.3 Lamb-Shift

- Anschaulich: Aufhebung der l -Entartung durch QED-Effekte höherer Ordnung
 - QED-Korrekturen zum Feynmandiagramm mit Austausch eines virtuellen Photons zwischen Elektron und Proton
- Coulombpotential modifiziert durch QED-Korrekturen
 - Tieferes Potential(stärkere Anziehung) für kleine r wegen Abschirmung durch virtuelle e^+e^- -Paare
 - * Virtuelle e^+e^- -Paare schirmen Kernladung ab(vgl Dielektrikum), daher höhere effektive Kernladung und stärkere Bindung für Elektronen, die nahe am Kern sind
 - Größter Beitrag(Energieerhöhung) für $l = 0$ -Zustände, da diese als einzige eine endliche Wellenfunktion für $r = 0$ haben
 - * Beiträge für Zustände mit $l \neq 0$ in höherer Ordnung Störungstheorie
 - Erste Ordnung Störungstheorie in vereinfachtem Modell(Mandl, Shaw) liefert $\Delta E_{nl} = -\frac{8\alpha^3}{15\pi n^3} \frac{mc^2 \alpha^2}{2} \delta_{l0}$

2.2.4 Hyperfeinstruktur

- Anschaulich: Aufspaltung jedes Energieniveaus in Unterniveaus, charakterisiert durch unterschiedlichen Gesamtdrehimpuls $f = j \oplus i$ mit dem Gesamtdrehimpuls j des Elektrons und Kernspin i
 - Unterdrückung um Faktor 10^{-3} gegenüber Feinstruktur wegen $\mu = \frac{e\hbar}{2m} \propto \frac{1}{m}$ mit $m_K \approx 10^3 m_e$
- Zusätzlicher Term $H_{\text{HFS}} = g_I \frac{e}{2m_K} \vec{I} \cdot \vec{J}$ im Hamiltonian
 - Neuer Drehimpuls \vec{I} mit Quantenzahlen $(i, m_i) \Rightarrow$ Wähle Gesamtdrehimpulsbasis (n, l, s, i, j, f, m_f) mit Gesamtdrehimpuls \vec{F} von Elektron und Kern
 - Term diagonal in der Basis $E_{\text{HFS}} = g_I \frac{e}{2m_K} \frac{1}{2} (f(f+1) - j(j+1) - i(i+1))$
- H-Atom: Proton in guter Näherung punktförmig mit Spin $i = \frac{1}{2}$, daher gibt es für gegebenes j zwei mögliche Gesamtdrehimpulse $f = j \pm \frac{1}{2}$
- Anwendung: Strahlung von 21-cm-Linie(Hyperfein-Übergang) kann kosmische Staubwolken durchdringen(im Gegensatz zu sichtbarem Licht)

2.2.5 Experimentell: Lamb-Retherford-Experiment

- Idee: Induziere Übergänge mit Hochfrequenzgenerator
 - Radiowellen haben deutlich niedrigere Frequenz als sichtbares Licht \Rightarrow Dopplerverbreiterung($\propto f$) vernachlässigbar
- 1. Thermische H-Atome aus Ofen($H_2 \rightarrow 2H$) im Grundzustand($1S_{1/2}$) werden durch Elektronenstrahl angeregt($2S_{1/2}$ und weitere), wobei nur $2S_{1/2}$ nicht sofort zerfällt
 - Anregung über Elektronenstöße, da optische Anregung verboten ist
 - Zerfall $2S_{1/2} \rightarrow 1S_{1/2}$ in H_2 optisch verboten wegen $J_i = J_f = 0 \Rightarrow$ Lange Lebensdauer
- 2. In HF-Resonator werden Übergänge durch stimulierte Emission $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}, 2P_{1/2}$ induziert, diese zerfallen schnell in $1S_{1/2}$
 - Art der Übergänge abhängig von angelegter Frequenz

3. Mit Detektor werden verbleibende H-Atome gemessen, die alle im $2S_{1/2}$ -Zustand sind
 - Habe richtige Resonanzfrequenz eingestellt, wenn nur wenige Atome ankommen
 - Finde 2 Resonanzen: $2P_{3/2}$ (Feinstruktur) und $2P_{1/2}$ (Lamb-Shift) mit geringer Anzahl verbleibender $2S_{1/2}$ -Atome

2.2.6 Experimentell: Atomuhren

- Idee: Zeiteinheit definieren über Frequenz von Hyperfeinstrukturübergängen(Resonanz im Hohlraumleiter)
 - Schwierigkeit: Oszillator passt sich dynamisch an Resonanzfrequenz des Übergangs an
- Sekunde definiert über Frequenz der Strahlung von HFS-Übergängen($F = 3$ und $F = 4$ von ^{133}Cs)

2.3 H-Atom im externen Feld

2.3.1 Zeeman-Effekt vs Paschen-Back-Effekt im homogenen B-Feld

- Zeitunabhängige Störungstheorie: Einteilung von Paramagnetismus oder LS-Kopplung in ungestörten Hamiltonian und Störterm bestimmt Wahl der Drehimpulsbasis/Kopplungsverhalten
 - Diamagnetismus im Labor vernachlässigbar außer bei $l = s = 0$ ($E_{LS} = E_{\text{Para}} = 0$)
- Zeeman-Effekt: LS-Kopplung dominiert \Rightarrow Gesamtdrehimpulsbasis für $\vec{L}\vec{S}$
 - Korrektur durch LS-Kopplung $E_{LS} = -\frac{\hbar^3 c \alpha}{4(m_e c)^2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \langle nlsjm | \frac{1}{r^3} | nlsjm \rangle$
 - Korrektur durch Paramagnetismus $E_{\text{Para}} = \frac{eB}{2m_e} \hbar m \left(1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)} \right)$
 - Normaler Zeeman-Effekt $s = 0 \Rightarrow j = l, m = m_l, E_{\text{Para}} = -\frac{eB}{2m_e} \hbar m_l$
- Paschen-Back-Effekt: Paramagnetismus dominiert \Rightarrow Einzeldrehimpulsbasis für $2S_3 + L_3$
 - Korrektur durch Paramagnetismus $E_{\text{Para}} = -\frac{eB}{2m_e} \hbar (2m_s + m_l)$
 - Korrektur durch LS-Kopplung $E_{LS} = -\frac{\hbar^2}{2(m_e c)^2} m_l m_s \langle nls m_l m_s | \frac{1}{r^3} | nls m_l m_s \rangle$
- Larmor-Präzession
 - Klassische Interpretation der WW von Drehimpulsen mit einem homogenen Magnetfeld $H_{\text{Para}} = -\frac{e}{2m} B (2S_3 + L_3)$: Drehimpuls j präzediert(Larmor-Präzession) mit Larmor-Frequenz $\omega_L = \frac{e}{2m} B g_j$
 - Quantitativ: Zustände mit unterschiedlichem m haben Phase $e^{im\varphi}$ in der Wellenfunktion
 - Larmorfrequenz(g -Faktor geht ein) unterscheidet sich von Zyklotronfrequenz

2.3.2 Stark-Effekt im homogenen E-Feld

- Zeitunabhängige Störungstheorie liefert Aufspaltung der Energieniveaus abhängig von $|m|$
- Stark-Effekt bei hinreichend starken Feldern(Feinstruktur vernachlässigbar)
 - Feinstruktur legt Basis für Drehimpulse fest, Stark-Effekt hat eigene Drehimpulsbasis(Mischung der normalen Zustände)
 - Zustände mit gleichem l sind entartet im H-Atom für $n > 1$, Entartung kann aber durch Diagonalisierung des entarteten Unterraums behoben werden
- Quadratischer Stark-Effekt für $n = 1$
 - Erste Energiekorrektur verschwindet für $n = 1 \Rightarrow$ Zweite Korrektur(konstante Verschiebung) wichtig
- Linearer Stark-Effekt für $n > 1$

- Erste Energiekorrektur endlich nach Diagonalisierung des entarteten Unterraums
 - * Nicht-entartete Zustände sind Mischungen aus Zuständen mit verschiedenem l
- Aufspaltung in $n - |m|$ äquidistante Energieniveaus ausgehend vom ungestörten Energieniveau

2.3.3 Experimentell: Stern-Gerlach-Experiment

- Entdeckung der Richtungsquantisierung
- Aufbau: Strahl von Silber-Atomen aus Atomstrahlröhren im inhomogenen Magnetfeld (Gradient \Rightarrow Kraft)
 - Silber-Atome sind elektrisch neutral, daher nach klassischer Theorie keine Ablenkung erwartet
- Ergebnis: Aufspaltung in 2 Strahlen
 - Interpretation: Neue Teilcheneigenschaft (Spin) unterscheidet die Atome in den beiden Strahlen

2.3.4 Experimentell: Mikrowellenresonanz

- Idee: Variiere Magnetfeld/Frequenz bis zur Resonanz \Rightarrow Information über Materialzusammensetzung
- Lege Mikrowellenfeld mit Frequenz ω und Magnetfeld B an freie Atome an \Rightarrow Induziere Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlichem m durch stimulierte Emission
 - Resonanz bei Vielfachem der Larmor-Frequenz
 - Bei Resonanz werden Mikrowellen absorbiert und Signal wird abgeschwächt
- Elektronenspinresonanz ESR: Induziere Übergänge zwischen m_s -Zuständen im Elektron
- Kernspinresonanz NMR: Induziere Übergänge zwischen m_I -Zuständen des Kerns
- Magnetresonanztomographie MRT: Bildgebendes Verfahren auf Basis von NMR

2.3.5 Experimentell: Einstein-De-Haas-Effekt

- Anschaulich: Demonstriert Elektronenspin in makroskopischem Experiment, g_s -Faktor des e^- berechnen
- Aufbau: Stromstoß It durch Entmagnetisierten Ferromagnet, messe Verdrillung eines mit dem Ferromagnet verbundenen Quarzfadens und verbleibende Magnetisierung
- Interpretation: Stromstoß ändert Spinausrichtung (Drehimpuls) im Ferromagnet wegen Drehimpulserhaltung
 - Drehimpuls (kinetische Energie) wird in Verdrillung des Fadens (potentielle Energie) umgewandelt

Kapitel 3

Vielelektronensysteme

3.1 Grundlagen

3.1.1 Wechselwirkungen in Mehrelektronensystemen

1. EM-WW für jedes Elektron mit dem Kern
 - System als Superposition von nicht-wechselwirkenden H-Atomen
2. Abweichung vom Coulombpotential durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen
 - Anschaulich: Abschirmung durch EM-WW der Elektronen untereinander
 - LL- und SS-Kopplungen heben l -Entartung auf
3. Relativistische Korrekturen(Feinstruktur) und Einfluss externer Felder
4. QED-Korrekturen, Atomkern-Korrekturen(Hyperfeinstruktur, Form und Masse, Einfluss externer Felder)
 - Analytische Rechnung meist nicht möglich, da Mehrelektronensystem komplex ist
 - Verwende Ergebnisse des H-Atoms für Quasi-Einelektronensysteme
 - Verwende Ergebnisse des He-Atoms für Quasi-Zweielektronensysteme
 - Näherungsverfahren für andere Mehrelektronensysteme
 - Abschirmungseffekt(Elektronen in gefüllten Schalen) verursacht Abweichung von $E_n = -\frac{mc^2}{2} \frac{Z\alpha^2}{n^2}$
 - Quantendefektmodell: $n^* = n - \mu(n, l)$ in $E_{nl} = -\frac{mc^2}{2} \frac{Z\alpha^2}{(n^*)^2}$
 - Moseley-Modell: $Z^* = Z - c(n, l)$ in $E_{nl} = -\frac{mc^2}{2} \frac{Z^*\alpha^2}{n}$

3.1.2 Notation von Mehrelektronenzuständen

- Elektronenkonfiguration eines Atoms: Liste der besetzten Zustände eines Atoms
 - Reihe Terme nl^z für z besetzte Zustände mit Quantenzahlen (n, l) aneinander
 - Spezifiziere die Werte der Quantenzahlen (m_l, m_s) nicht weiter($2(2l + 1)$ mögliche Zustände)
 - Für Atom im Grundzustand genügt Angabe der Quantenzahlen des äußersten besetzten Zustands
- Orbitalbezeichnung $n^{2s+1}L_J$
- Verwende Großbuchstaben J, L, S für Gesamtdrehimpulse in Mehrelektronensystemen

3.2 Quasi-Wenigelektronensysteme

3.2.1 Quasi-Einelektronensystem

- Quasi-Einelektronensystem: Atom mit Valenzelektron in einem s-Orbital und sonst abgeschlossenen Schalen
 - Beispiele: Alkaliatome [Edelgaskonfiguration] ns^1 , Alkaliähnliche Ionen
- Modell: Einelektronensystem mit effektivem Atomkern aus abgeschlossenen Schalen und Atomkern
 - H-Atom als ideales Einelektronensystem ist gut verstanden
- Unterschied zum H-Atom: Atomkern ist durch Elektronen der abgeschlossenen Schalen abgeschirmt
 - Abschirmung von Ladung ähnlich wie im Dielektrikum
 - Abschirmung hebt l -Entartung der Energieniveaus auf

3.2.2 Quasi-Zweielektronensystem

- He-Atom/Quasi-Zweielektronensystem ist selbe Beziehung wie H-Atom/Quasi-Einelektronensystemen
 - Beispiele: Erdalkaliatome [Edelgaskonfiguration] ns^2 , Erdalkaliähnliche Ionen
- Ideales Zweielektronensystem: He-Atom
 - Modell: Zwei unabhängige Elektronen im Kernpotential $H_0 = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} - \frac{\hbar c \alpha}{r_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{\hbar c \alpha}{r_2}$ mit Elektron-Elektron-Abstoßung $V = \frac{\hbar c \alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ als kleine Störung
 - * Ungestörtes Problem: $E_{n,m} = -\frac{mc^2 \alpha^2}{2} \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{m^2} \right)$ ist schlechte Näherung, Wellenfunktion ist symmetrische/antisymmetrische Kombination aus Produkten der Einteilchenwellenfunktionen
 - * Zeitunabhängige Störungstheorie: Abweichung für Energieniveau im Prozentbereich für 2. Ordnung
 - * Variationsmethode mit Hylleraas-Ansatz liefert sehr genaues Ergebnis
 - * Feinstruktur: Terme für LS-Kopplung $H_{LS} = \sum_i \xi_i(\vec{r}_i) \vec{l}_i \vec{s}_i$ mit allen möglichen Mischungen
 - Ortho($S = 1$)- und Parahelium($S = 0$) mit $E_0 < E_1$
 - * Näherungsweise Paritätssymmetrie \Rightarrow Räumlich symmetrische(para) und antisymmetrische(ortho) Wellenfunktion
 - * Pauli-Prinzip \Rightarrow Mit Parität der räumlichen Wellenfunktion ist Parität der Spinwellenfunktion bestimmt(Austauschwechselwirkung)

3.3 Mehrelektronensystem

3.3.1 Zentralfeldnäherung

- Idee: Behandle kinetische Energie der Elektronen und EM-WW, vernachlässige Drehimpulseffekte
- Ausgangssituation: $H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{\hbar c \alpha Z}{r_i} \right) + \sum_{i,j} \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}}$
 - Exakter Hamiltonian für kinetische Energien und allen EM-WW
 - Problem: $\sum_{i,j} \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}}$ ist keine kleine Störung
- Zentralfeldnäherung: Jedes Elektron bewegt sich in einem effektiven Zentralpotential aller anderen Elektronen (Modell unabhängiger Teilchen)
 - Nähere WW-Term Elektron/Elektron im Hamiltonian durch effektives Potential $V(r)$
 - * Anforderungen: $\lim_{r \rightarrow 0} V(r) = -\frac{\hbar c \alpha Z}{r}$, $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = -\frac{\hbar c \alpha}{r}$

- Zeitunabhängige Störungstheorie $H = H_0 + H_1$ mit ungestörtem Hamiltonian $H_0 = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right)$ und kleiner Störung $H_1 = \sum_{i,j} \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{\hbar c \alpha Z}{r_i} + V(r_i) \right)$, die erstmal vernachlässigt wird
- Zentralpotential \Rightarrow Für jedes Elektron gleiche Energieniveaus E_{nl} und Wellenfunktion $u_{nlsm_l m_s} = R_{nl}(r) Y_{m_l}^l(\theta, \phi)$
 - Energieniveaus in erster Näherung abhängig von $(n, l) \Rightarrow$ Bezeichne $2(2l + 1)$ Zustände mit gleichem (n, l) als Schale
 - Kann Quantenzahlen so wählen, dass sie dieselben Wertebereiche wie beim H-Atom haben ($l \leq n - 1$)
 - Konstruiere total antisymmetrischen Zustand mit Slater-Determinante (antisymmetrische Kombination der Quantenzahlen)
 - Wahl der Drehimpulsbasis beliebig: Einzeldrehimpulse (l_i, s_i) , Gesamtdrehimpulse (LS-Kopplung oder jj-Kopplung)
 - Konstruiere Drehimpulseigenzustände aus Linearkombination von Wellenfunktionen

3.3.2 Hartree-Fock-Methode

- Idee: Energieniveau und Wellenfunktion des Grundzustands abschätzen mit Variationsmethode
- Hartree-Fock-Gleichungen $\left(\frac{p_i^2}{2m} + V_{\text{HF}}(q_i) \right) u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$
 - Herleitung: Variationsmethode für $H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{\hbar c \alpha Z}{r_i} \right) + \sum_{i,j} \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}}$
 - Aufgabe: Für gegebene Quantenzahlen $\lambda = (n, l, m_l, m_s)$ eine Wellenfunktion $u_\lambda(q_i)$ finden, die die Hartree-Fock-Gleichungen löst
 - System von Integro-Differentialgleichungen: Ableitungen und Integrale der Wellenfunktion kommen vor
 - Hartree-Fock-Potential

$$V_{\text{HF}}(q_i) u_\lambda(q_i) = \left(-\frac{\hbar c \alpha Z}{r_i} + \sum_\mu \int dq_j u_\mu^*(q_j) \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} u_\mu(q_j) \right) u_\lambda(q_i) - \sum_\mu \left(\int dq_j u_\mu^*(q_j) \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} u_\lambda(q_j) \right) u_\mu(q_i)$$
 - * Erster Korrekturterm ist direkter Operator (lokal)
 - * Zweiter Korrekturterm ist Austauschoperator, der mit anderen Wellenfunktionen mischt (nicht-lokal)
 - Hartree-Fock-Potential ist Zentralpotential für gefüllte Schalen, in guter Näherung Zentralpotential für nicht-gefüllte Schalen
- Löse Gleichungen iterativ
 1. Einfacher Ansatz für Wellenfunktionen
 2. Iterativ: Bestimme Potential durch Lösung des Integrals, löse Differentialgleichung
 3. Iterationsabbruch bei hinreichender Präzision oder falls die Wellenfunktion konvergiert
 - Exakte Lösung für dsa Potential heißt selbst-konsistentes Zentralpotential
- Alternativer Ansatz: Dichtefunktionaltheorie
 - Ebenfalls Variationsverfahren, aber Zugang über Elektronendichteverteilungen statt Wellenfunktionen
 - * Elektronendichte des Grundzustands charakterisiert das System vollständig

3.3.3 LS-Kopplung vs jj-Kopplung

- Korrekturen zum Zentralpotential bestimmen Drehimpulsbasis (vgl Zeeman-Effekt vs Paschen-Back-Effekt)
 - Korrektur durch Abweichung vom Zentralpotential $H_1 = \sum_{i,j} \frac{\hbar c \alpha}{r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{\hbar c \alpha Z}{r_i} + V(r_i) \right)$
 - * H_1 kann beliebige Konstruktionen der Form $\vec{L}_i \vec{L}_j, \vec{S}_i \vec{S}_j$ enthalten

- * Drehimpulsquantenzahlen von H_1 : (L, S, m_L, m_S) mit Gesamtbahndrehimpuls L , Gesamtspin S und allen möglichen Ausrichtungsquantenzahlen
- Korrektur durch LS-Kopplung $H_{LS} = \sum_i \frac{1}{2(mc)^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} \vec{L}_i \vec{S}_i$
 - * Drehimpulsquantenzahlen von H_{LS} : $(j_1, j_2, \dots, j_n, m_1, m_2, \dots, m_n)$ für n Elektronen
- LS-Kopplung/Russell-Saunders-Kopplung für $H_1 \gg H_{LS}$
 - Erhaltene Drehimpulsquantenzahlen: Gesamtdrehimpulse und Ausrichtung (L, S, m_L, m_S)
 - Je nach Potential nicht erhaltene Drehimpulsquantenzahlen $j_{12}, j_{123}, \dots, j_{123\dots(n-1)}$ mit $j \in \{l, s\}$ und $j_{123\dots n} = J(?)$
 - Abweichung vom Zentralpotential $\propto Z$: Summiere über Beitrag jedes der Z Elektronen \Rightarrow Wichtig für kleine Z ($Z < 50$)
- jj-Kopplung für $H_1 \ll H_{LS}$
 - Erhaltene Drehimpulsquantenzahlen: Einzelgesamtdrehimpulse und Ausrichtung $(j_1, \dots, j_n, m_1, \dots, m_n)$
 - LS-Kopplung $\propto Z^4$: Je ein Z^2 aus ungestörtem Problem und erster Ordnung Störungstheorie \Rightarrow Wichtig für große Z ($Z > 50$)

3.4 Periodensystem

3.4.1 Schalenstruktur der Atome

- Grundlage für alle Überlegungen: Pauli-Prinzip (Zwei Elektronen dürfen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen)
- Reihenfolge der Besetzung der Zustände mit Madelung-Schema und Hundsche Regeln eindeutig bestimmt
 - Vorhersage nicht immer richtig, da Regeln empirisch sind
- Periodensystem ordnet Elemente nach ihren Zuständen (n, l)
 - Elemente sind nach ihrer Protonenanzahl Z geordnet
 - Zustände (n, l) stehen in Gruppen in der Reihenfolge, wie sie befüllt werden

3.4.2 Madelung-Schema

- Ordnet Schalen (n, l) nach ihrer Energie
1. Schalen (n, l) mit kleinerem $n + l$ hat geringere Energie
 2. Bei identischem $n + l$ hat Schale (n, l) mit kleinerem n geringere Energie
- Empirisches Modell \Rightarrow Es gibt Ausnahmen
 - Ausnahme für Übergangsmetalle: d -Orbital wird vor s -Orbital gefüllt
 - Ausnahme für Lanthanoide und Actinoide: d -Orbital wird vor f -Orbital gefüllt
 - Für $Z > 120$ verliert das Madelung-Schema seine Gültigkeit, da relativistische Korrekturen wichtig werden

3.4.3 Hundsche Regeln

- Anwendung: Elektronenkonfiguration im Grundzustand für Atom mit Z Elektronen bei LS-Kopplung
 1. Abgeschlossene Schalen: Bestimme mit Madelung-Schema, welche (n, l) -Schale nicht komplett gefüllt wird
 2. Valenzelektronen: Wende Hundsche Regeln der Reihe nach an, um Besetzung einer nicht voll besetzten (n, l) -Schale zu bestimmen

- Finde außerdem S, L, J des Zustands
 - Quantitativ: Benutze (komplexe) Reihenfolge der Energienivaus, um Z Elektronen im energetisch günstigsten Zustand zu platzieren
 - Notiz: Maximaler oder minimaler Drehimpuls ist egal, wähle per Konvention maximalen Drehimpuls
1. Elektronen in besetzten Schalen (n, l) koppeln zu $L = S = J = 0$
 - Folgt aus $\sum_j m_j = 0$, wenn es Zustände mit allen möglichen j gibt
 2. Nicht vollständig besetzte Schalen (n, l) werden so besetzt, dass $S_3 = \sum_i m_{s,i}$ maximal ist
 - Anwendung: Erst alle $m_s = \frac{1}{2}$ -Zustände besetzen, dann $m_s = -\frac{1}{2}$ -Zustände
 - Begründung: Elektronen mit gleichem Spin haben symmetrische Spinwellenfunktion und damit antisymmetrische Ortswellenfunktion (Pauli-Prinzip) \Rightarrow Elektronen können sich nicht am selben Ort aufhalten und haben deshalb geringere Coulomb-Abstoßung
 3. Nicht vollständig besetzte Schalen (n, l) werden so besetzt, dass $L_3 = \sum_i m_{l,i}$ maximal ist
 - Anwendung: Beginne für gleiches m_s mit maximalem m_l -Zustand und gehe dann zu geringerem m_l
 - Klassische Begründung: Elektronen mit parallelem Drehimpuls drehen in dieselbe Richtung und treffen sich daher seltener, weshalb sie sich weniger abstoßen (Ladung ist gleichmäßiger verteilt)
 4. L, S koppeln zu J gemäß $J = |L \pm S|$ mit $\begin{cases} - & \text{Orbital weniger als halbvoll} \\ + & \text{Orbital mehr als halbvoll} \end{cases}$
 - Begründung: Koeffizient von $\vec{L}\vec{S}$ ändert sein Vorzeichen bei halb gefüllter Schale
 - Empirisches Modell \Rightarrow Es gibt Ausnahmen
 - Annahme: Kopplungstyp ist LS-Kopplung
 - * Rangfolge der Effekte ist: Abstoßung der Elektronen \gg LS-Kopplung \gg andere Effekte
 - Alternative: Elektronenkonfiguration in Tabelle nachschauen

3.5 Mehrelektronensysteme in externen Feldern

3.5.1 Zeeman-Effekt vs Paschen-Back-Effekt im homogenen B-Feld

- Aufhebung der l -Entartung durch Elektron-Elektron-WW hat keinen Einfluss auf Wahl der Drehimpulsbasis, da l_i in jedem Fall Teil der Basis ist
- Gleiches Prinzip wie im H-Atom, wenn es LS-Kopplung gibt
 - Magnetfeld-Energie $H_{\text{Para}} = \mu_B B (L_3 + 2S_3)$, LS-Kopplungsenergie $H_{LS} \propto \sum_i \vec{L}_i \vec{S}_i$
 - Zeeman-Effekt: Drehimpulsbasis (J, M) wegen $H_{LS} \gg H_{\text{Para}}$
 - Paschen-Back-Effekt: Drehimpulsbasis (m_L, m_S) wegen $H_{LS} \ll H_{\text{Para}}$
 - Normaler Zeeman-Effekt ($S = 0$) möglich

3.5.2 Stark-Effekt im homogenen E-Feld

- Aufhebung der l -Entartung durch Elektron-Elektron-WW ist großer Unterschied zum H-Atom
 - Konkurrierende Effekte: $H_1, H_\epsilon = e\epsilon \sum_i z_i$
- Linearer Stark-Effekt $H_1 \ll H_\epsilon$
 - Zusatzterm im Potential kann gegen Magnetfeldbeitrag vernachlässigt werden \Rightarrow Magnetfeld hebt l -Entartung erstmalig auf und Rechnung funktioniert wie beim H-Atom
- Quadratischer Stark-Effekt $H_1 \gg H_\epsilon$

- Zusatzterm im Potential kann nicht gegen den Magnetfeldterm vernachlässigt werden \Rightarrow Zusatzterm hebt l -Entartung erstmalig auf und der erste Term in der Störungsreihe verschwindet für alle Zustände
- Finde Verschiebungen der Form $\Delta E = \varepsilon^2(A + Bm_J^2)$