

Tabelle 5: Gegenüberstellung der Produktzustände $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$ (links) und der Eigenzustände von \hat{S}^2 und \hat{S}_z (rechts) eines Systems von zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen. Die farbigen Striche geben an, wie sich die Superpositionen zusammensetzen.

	Eigenzustände von \hat{s}_{1z} (Eigenwert $m_{s_1} \hbar$)				Eigenzustände von \hat{S}^2 (Eigenwert $S(S+1) \hbar^2$)		
	m_{s_1}	m_{s_2}	M_S		S	M_S	
$\alpha\alpha$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1		1	1	χ_1
$\alpha\beta$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0		1	0	χ_2
$\beta\alpha$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0		1	-1	χ_3
$\beta\beta$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1		0	0	χ_4 Singulett

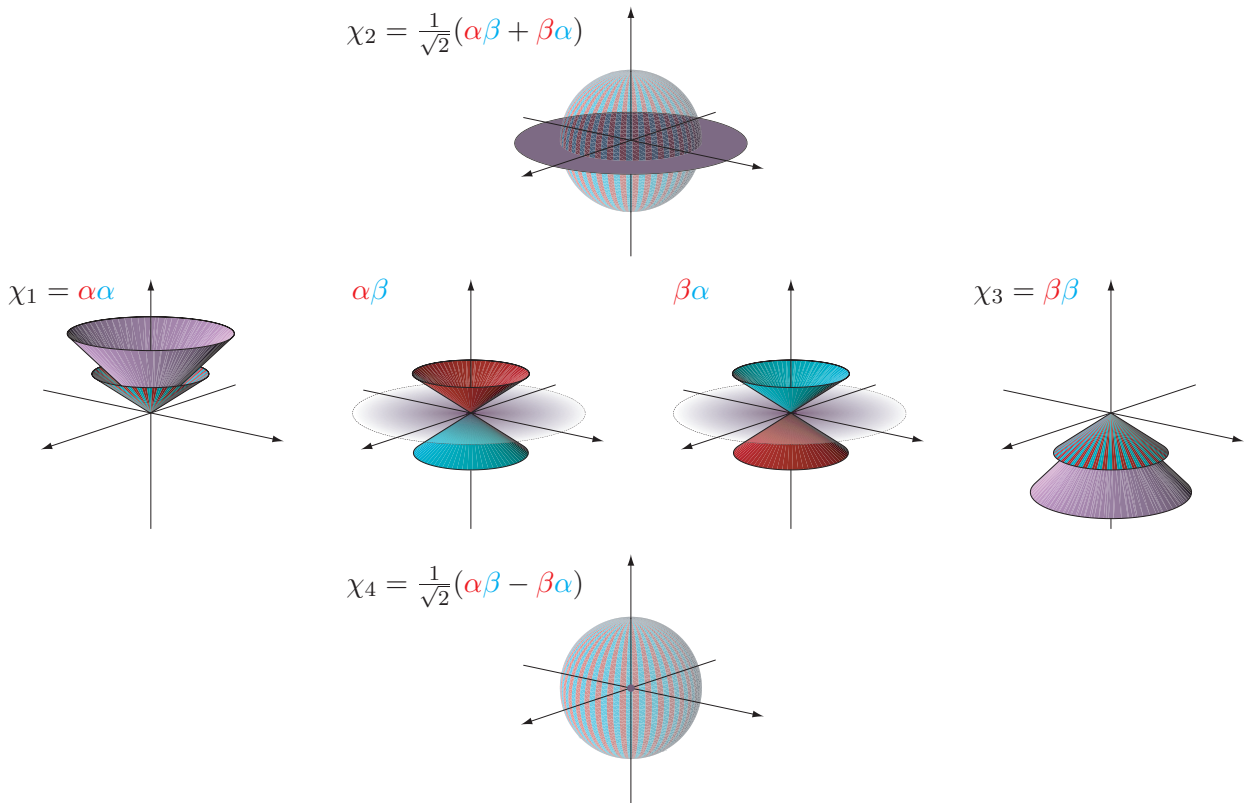


Abbildung 58: Graphische Darstellung der definierten Komponenten der Einzelspindrehimpulsvektoren \mathbf{s}_1 (rot) und \mathbf{s}_2 (blau), sowie des Gesamtspindrehimpulsvektors \mathbf{S} (violett). Bei den Zuständen $\chi_1 = \alpha\alpha$ und $\chi_3 = \beta\beta$ haben sowohl die z -Komponenten als auch die Längen der Vektoren \mathbf{s}_1 , \mathbf{s}_2 und \mathbf{S} einen definierten Wert. Bei den Zuständen $\alpha\beta$ und $\beta\alpha$ sind Längen und z -Komponenten von \mathbf{s}_1 und \mathbf{s}_2 definiert, auch die z -Komponente von \mathbf{S} hat den Wert $S_z = 0$, aber die Länge $|\mathbf{S}|$ ist undefiniert. Beim Zustand $\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$ ist $|\mathbf{S}|$ definiert und $S_z = 0$; bei $\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ gilt $\mathbf{S} = \mathbf{0}$. Allerdings sind bei χ_2 und χ_4 nur die Längen von \mathbf{s}_1 und \mathbf{s}_2 definiert (durch die gestreifte Kugel dargestellt), nicht jedoch deren z -Komponenten.

Interpretation (vgl. Abbildung 58 und Tabelle 5): Die drei Vektoren χ_1 , χ_2 und χ_3 entsprechen Zuständen, bei dem das Gesamtsystem sich so verhält wie ein Teilchen mit Spin 1, d. h. es gilt $|\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$ und $S_z = M_S \hbar$ mit $S = 1$ und $M_S = -1, 0, 1$. Befindet sich das System in einem dieser drei Zustände oder in einer Superposition davon, so sagt man, es sei in einem **Triplet-Zustand**. Der Vektor χ_4 entspricht einem Zustand, bei dem das Gesamtsystem sich so verhält wie ein Teilchen mit Spin 0, d. h. es gilt $|\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$ und $S_z = M_S \hbar$ mit $S = 0$ und $M_S = 0$. Diesen Zustand nennt man **Singulett-Zustand**.

ZUSAMMENSETZUNG BELIEBIGER DREHIMPULSE

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man bei der Zusammensetzung beliebiger (Spin- oder Bahn-)Drehimpulse \mathbf{a} und \mathbf{b} . Wir nehmen an, die Drehimpulsvektoren haben feste „Längen“

$$\begin{aligned} |\mathbf{a}| &= \hbar\sqrt{a(a+1)} \quad \text{mit} \quad a = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ |\mathbf{b}| &= \hbar\sqrt{b(b+1)} \quad \text{mit} \quad b = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots, \end{aligned}$$

so daß die Eigenwerte der jeweiligen z -Komponenten a_z bzw. b_z gegeben sind durch

$$\begin{aligned} a_z &= m_a \hbar \quad \text{mit} \quad m_a = -a, -a+1, \dots, a-1, a \\ b_z &= m_b \hbar \quad \text{mit} \quad m_b = -b, -b+1, \dots, b-1, b. \end{aligned}$$

Man kann zeigen, daß es Zustände des Gesamtsystems gibt, die Eigenzustände der z -Komponenten $\hat{j}_z := \hat{a}_z + \hat{b}_z$ und des Betragsquadrats $\hat{\mathbf{j}}^2 := \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2$ des Gesamtdrehimpulses sind; und zwar sind die zugehörigen Eigenwerte gegeben durch

$$\begin{aligned} |\mathbf{j}|^2 &= j(j+1)\hbar^2 \\ j_z &= m_j \hbar. \end{aligned} \tag{86}$$

Die Quantenzahlen j und m_j können dabei die Werte

$$\begin{aligned} j &= |a-b|, \dots, a+b \\ m_j &= -j, \dots, j \end{aligned} \tag{87}$$

(jeweils in ganzzahligen Schritten) annehmen. Im allgemeinen sind diese gemeinsamen Eigenzustände von \hat{j}_z und $\hat{\mathbf{j}}^2$ Superpositionen mehrerer Eigenzustände von \hat{a}_z und \hat{b}_z zu den Eigenwerten $m_a \hbar$ bzw. $m_b \hbar$, und zwar nur von solchen, für die $m_a + m_b = m_j$ gilt.

Die $2j + 1$ Zustände mit gleichem Wert für j faßt man zusammen und nennt sie Zustände der **Multiplizität** $2j + 1$. Für $2j + 1 = 1, 2, 3, 4, \dots$ (d. h. für $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$) spricht man von einem *Singulett*, *Dublett*, *Triplet*, *Quadruplett* usw.

Beispiel. Setzen wir ein System aus einem Spindrehimpuls mit $s = \frac{3}{2}$ und einem Bahndrehimpuls $l = 2$ zusammen, so sind für den Gesamtdrehimpuls $\hat{j} := \hat{l} + \hat{s}$ die Eigenwerte von \hat{j}^2 und \hat{j}_z gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^2 &= j(j+1)\hbar^2 & \text{mit} & \quad j = |l-s|, \dots, l+s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2} \\ j_z &= m_j \hbar & \text{mit} & \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j; \end{aligned}$$

es gibt also Dublett-, Quadruplett-, Sextuplett- und Oktuplett-Zustände.

DIE FEINSTRUKTUR DES WASSERSTOFFATOMS

Bezieht man den Spin mit ein, so hängen die Wellenfunktionen des Elektrons im Wasserstoffatom, sogenannte **Spinorbitale** $\varphi(\mathbf{r}, m)$, von vier Koordinaten ab: drei Raumkoordinaten $\mathbf{r} = (x, y, z)$ und eine Spinkoordinate $m = \pm \frac{1}{2}$. Im einfachsten Fall handelt es sich um ein Produkt eines „gewöhnlichen“ Orbitals (eines sogenannten **Ortsorbitals**) $\psi(\mathbf{r})$ und einem Spinzustand $\chi(m)$:

$$\varphi(\mathbf{r}, m) = \psi(\mathbf{r}) \chi(m);$$

der allgemeine Fall ergibt sich durch Überlagerung, etwa

$$\varphi(\mathbf{r}, m) = \psi_\alpha(\mathbf{r}) \alpha(m) + \psi_\beta(\mathbf{r}) \beta(m).$$

Wir sind nun in der Lage zu diskutieren, wie sich die Energieniveaus des Wasserstoffatoms durch den Einfluß des Elektronenspins verändern. Betrachtet man nämlich das Spektrum des Wasserstoffatoms bei hoher Auflösung, so sieht man, daß alle Linien in Wirklichkeit aus mehreren, sehr eng beieinanderliegenden Linien bestehen. Der Grund hierfür liegt in einer Wechselwirkung zwischen den durch den Bahn- und den Spindrehimpuls des Elektrons verursachten magnetischen Momenten, der sogenannten **Spin-Bahn-Kopplung**. Diese Momente sind gegeben durch $\boldsymbol{\mu}_l = \gamma_l \mathbf{l}$ und $\boldsymbol{\mu}_s = \gamma_s \mathbf{s}$, mit $\gamma_l := -e/2m_e$ und $\gamma_s = -g_e e/2m_e$. Für die Wechselwirkungsenergie dieser magnetischen Momente gilt

$$E^{\text{mag}} \sim \boldsymbol{\mu}_l \cdot \boldsymbol{\mu}_s \sim \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}.$$

Aus der Identität $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2}[(\mathbf{l} + \mathbf{s})^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2]$ folgt damit

$$E^{\text{mag}} = \frac{\zeta}{2\hbar^2} (\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2), \quad (88)$$

wobei $\mathbf{j} := \mathbf{l} + \mathbf{s}$ den Gesamtdrehimpuls bezeichnet und ζ/\hbar^2 die Proportionalitätskonstante zwischen E^{mag} und $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$.

Den Hamiltonoperator \hat{H}^{mag} für die Wechselwirkung erhält man, indem man in E^{mag} die Größen \mathbf{j}^2 , \mathbf{l}^2 und \mathbf{s}^2 durch die entsprechenden Operatoren ersetzt:

$$\hat{H}^{\text{mag}} = \frac{\zeta}{2\hbar^2} (\hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2) \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{j}} := \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}.$$

Ist der Zustand des Elektrons ein Produktzustand $\psi(\mathbf{r})\chi(m)$, so „wirkt“ $\hat{\mathbf{l}}^2$ nur auf das Ortsorbital ψ und $\hat{\mathbf{s}}^2$ nur auf den Spinzustand χ . Der Hamiltonoperator \hat{H} des Wasserstoffatoms mit Spin setzt sich zusammen aus dem Hamiltonoperator \hat{H}_0 ohne Spin (vgl. Gleichung 60) und \hat{H}^{mag} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}^{\text{mag}}.$$

Die Energie-Eigenfunktionen des Wasserstoff sind Eigenfunktionen von \hat{H}_0 , von $\hat{\mathbf{l}}^2$ und von $\hat{\mathbf{s}}^2$, nicht aber von $\hat{\mathbf{j}}^2$ und somit auch nicht von \hat{H}^{mag} und \hat{H} . Wegen der Vertauschbarkeit von \hat{H}_0 , $\hat{\mathbf{l}}^2$, $\hat{\mathbf{s}}^2$ und $\hat{\mathbf{j}}^2$ kann man jedoch durch Linearkombinationen von Orbitalen, die zur gleichen Unterschale n, l gehören, neue Orbitale φ_{n,l,j,m_j} herstellen, die Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{j}}^2$ sind. Gemäß dem Rezept von Seite 58 sind die zugehörigen Eigenwerte gegeben durch

$$\hbar^2 j(j+1) \quad \text{mit} \quad j = |l-s|, \dots, l+s,$$

wobei hier $s = \frac{1}{2}$ gilt.

Betrachten wir als Beispiel die Unterschale 2p (d. h. $l = 1$). Hier kann j die Werte $|1 - \frac{1}{2}| = \frac{1}{2}$ und $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ annehmen. Tabelle 6 gibt eine Übersicht darüber, wie sich die φ_{n,l,j,m_j} aus Superpositionen der Produktzustände $\psi_{n,l,m_l}\chi_{m_s}$ zusammensetzen. Zustände mit gleichem j faßt man zusammen zu sogenannten **Termkomponenten** (Näheres im nächsten Kapitel), und man bedient sich der Kurzschreibweise $^{2s+1}\{l\}_j$, wobei man für $\{l\}$ wie üblich die Buchstaben s, p, d, f, ... für $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ einzusetzen hat.

Die Gesamtenergie ist gegeben durch

$$\hat{H}\varphi_{n,l,j,m_j} = (\hat{H}_0 + \hat{H}^{\text{mag}})\varphi_{n,l,j,m_j} = (E_n + E_{n,l,j}^{\text{mag}})\varphi_{n,l,j,m_j},$$

woraus folgt, daß die φ_{n,l,j,m_j} Eigenfunktionen von \hat{H} sind, und zwar zu den Eigenwerten $E_n + E_{n,l,j}^{\text{mag}}$, mit

$$E_{n,l,j}^{\text{mag}} = \frac{\zeta}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)].$$

Tabelle 6: Gegenüberstellung der Produktzustände $\psi_{n,l,m_l} \chi_{m_s}$ (links) und der Eigenzustände φ_{n,l,j,m_j} von \hat{j}^2 (rechts) am Beispiel der Unterschale 2p. Die farbigen Striche geben an, wie sich die Superpositionen zusammensetzen.

Eigenzustände von \hat{l}^2 (Eigenwert $l(l+1)\hbar^2$ mit $l=1$)				Eigenzustände von \hat{l}^2 (Eigenwert $l(l+1)\hbar^2$ mit $l=1$)			
\hat{s}^2 (Eigenwert $s(s+1)\hbar^2$ mit $s=\frac{1}{2}$)				\hat{s}^2 (Eigenwert $s(s+1)\hbar^2$ mit $s=\frac{1}{2}$)			
\hat{l}_z (Eigenwert $m_l\hbar$)				\hat{j}^2 (Eigenwert $j(j+1)\hbar^2$)			
\hat{s}_z (Eigenwert $m_s\hbar$)				\hat{j}_z (Eigenwert $m_j\hbar$)			
	m_l	m_s	m_j		j	m_j	
2p	$\begin{matrix} -1 & 0 & 1 \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{matrix}$		$\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ \uparrow & \uparrow \end{matrix}$	=	$\begin{matrix} \square & \square & \uparrow \end{matrix}$	} ${}^2P_{3/2}$
2p	$\begin{matrix} \square & \square & \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \square & \square & \square \end{matrix}$		$\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \\ \square & \square \end{matrix}$	=	$\sqrt{\frac{1}{3}} \begin{matrix} \square & \square & \downarrow \end{matrix} + \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{matrix} \square & \uparrow & \square \end{matrix}$	
2p	$\begin{matrix} \square & \uparrow & \square \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \square & \square & \square \end{matrix}$		$\begin{matrix} \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ \square & \square \end{matrix}$	=	$\sqrt{\frac{2}{3}} \begin{matrix} \square & \downarrow & \square \end{matrix} + \sqrt{\frac{1}{3}} \begin{matrix} \square & \uparrow & \square \end{matrix}$	
2p	$\begin{matrix} \square & \downarrow & \square \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \square & \square & \square \end{matrix}$		$\begin{matrix} \frac{3}{2} & -\frac{3}{2} \\ \square & \square \end{matrix}$	=	$\begin{matrix} \square & \square & \square \end{matrix}$	
2p	$\begin{matrix} \uparrow & \square & \square \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \square & \square & \square \end{matrix}$		$\begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \square & \square \end{matrix}$	=	$\sqrt{\frac{2}{3}} \begin{matrix} \square & \square & \downarrow \end{matrix} - \sqrt{\frac{1}{3}} \begin{matrix} \square & \uparrow & \square \end{matrix}$	} ${}^2P_{1/2}$
2p	$\begin{matrix} \downarrow & \square & \square \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ \square & \square & \square \end{matrix}$		$\begin{matrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \square & \square \end{matrix}$	=	$\sqrt{\frac{1}{3}} \begin{matrix} \square & \downarrow & \square \end{matrix} - \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{matrix} \square & \uparrow & \square \end{matrix}$	

Jede Unterschale mit den Quantenzahlen n und l spaltet sich also in so viele Energieniveaus auf, wie es mögliche Werte von $j = |l-s|, \dots, l+s$ gibt. Die 2p-Unterschale, die ohne Spin-Bahn-Kopplung die Energie E_2 hätte, spaltet sich also auf in zwei Energieniveaus $E_2 + E_{2,1,\frac{1}{2}}^{\text{mag}}$ und $E_2 + E_{2,1,\frac{3}{2}}^{\text{mag}}$ (Abb. 59). Eine Aufspaltung in zwei Energieniveaus erfolgt auch bei den Unterschalen d, f usw., nicht aber bei den s-Unterschalen. Jede Termkomponente ist $(2j+1)$ -fach entartet.

Man kann zeigen, daß für ein Wasserstoffatom die Proportionalitätskonstante ζ (in atomaren Einheiten) gegeben ist durch

$$\zeta = \frac{\alpha^2 R_\infty hc}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}. \tag{89}$$

Hierbei bezeichnet

$$\alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137,04} \tag{90}$$

die Sommerfeldsche **Feinstrukturkonstante** – wegen ihrer Dimensionslosigkeit übrigens eine der geheimnisvollsten Größen der Physik. Für die 2p-Unterschale des Wasserstoffatoms gilt $\zeta/hc = 0,365 \text{ cm}^{-1}$, so daß die aufgespaltenen Linien sehr eng beieinander liegen (zum Vergleich: der Übergang $1s \rightarrow 2p$ liegt bei $82\,257 \text{ cm}^{-1}$); deshalb nennt man diese Aufhebung der Entartung auch **Feinstruktur**.

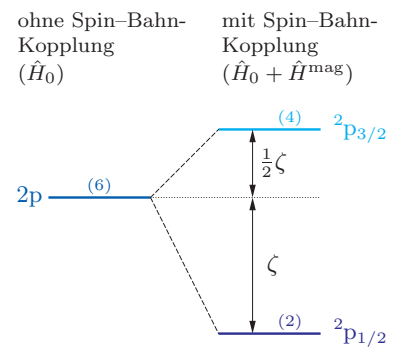


Abbildung 59: Die von der Spin-Bahn-Kopplung verursachte Aufspaltung der 2p-Unterschale in zwei Energieniveaus ${}^2P_{1/2}$ (sprich: „Dubblett-p einhalb“) und ${}^2P_{3/2}$. Die Zahlen in Klammern geben die Entartung der Energieniveaus an.

10 Mehrelektronenatome

DAS PAULI-PRINZIP

Gleichartige Teilchen wie etwa Elektronen müssen als strikte identisch und daher als ununterscheidbar betrachtet werden.⁷ Physikalisch bedeutet das, daß die Erwartungswerte aller Observablen sich nicht ändern dürfen, wenn in einer Wellenfunktion die Koordinaten von zwei Elektronen vertauscht werden. Für ein Zweielektronensystem ist dies z. B. der Fall, wenn $\varphi(\mathbf{1}; \mathbf{2}) = \pm\varphi(\mathbf{2}; \mathbf{1})$ gilt, wobei wir hier $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ als Kurzschreibweise für die jeweils vier Koordinaten \mathbf{r}_1, m_1 und \mathbf{r}_2, m_2 benutzt haben.⁸ Das **Pauli-Prinzip** besagt nun, daß die Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems beim Vertauschen von zwei beliebigen Teilchenkoordinaten das Vorzeichen wechseln muß. Im Falle eines Zweielektronensystems etwa muß somit $\varphi(\mathbf{1}; \mathbf{2}) = -\varphi(\mathbf{2}; \mathbf{1})$ gelten. Derartige Wellenfunktionen nennt man **antisymmetrisch**.

Allgemeine Formulierung des Pauli-Prinzips. Die Wellenfunktion eines Systems von identischen *Bosonen* (ganzzahliger Spin, $s = 0, 1, 2, \dots$) ist *symmetrisch*, d. h. sie bleibt beim Vertauschen von zwei beliebigen Teilchenkoordinaten unverändert. Die Wellenfunktion eines Systems von identischen *Fermionen* (halb-ganzzahliger Spin, $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) ist *antisymmetrisch*, d. h. sie wechselt beim Vertauschen von zwei beliebigen Teilchenkoordinaten das Vorzeichen.

Aus zwei Spinorbitalen φ_1 und φ_2 kann man sich leicht eine antisymmetrische Wellenfunktion φ_{anti} herstellen: $\varphi_{\text{anti}}(\mathbf{1}; \mathbf{2})$ ist gerade gleich der aus den Orbitalen $\varphi_1(\mathbf{1})$ und $\varphi_2(\mathbf{2})$ gebildeten Determinante,

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{anti}}(\mathbf{1}; \mathbf{2}) &= \text{const}[\varphi_1(\mathbf{1})\varphi_2(\mathbf{2}) - \varphi_2(\mathbf{1})\varphi_1(\mathbf{2})] \\ &= \text{const} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{1}) & \varphi_2(\mathbf{1}) \\ \varphi_1(\mathbf{2}) & \varphi_2(\mathbf{2}) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (91)$$

und dies ist auch das Verfahren, um für N Elektronen antisymmetrische Wellenfunktionen zu konstruieren. Da eine Determinante

7. In den Worten von Erwin Schrödinger: „Man kann die Elektronen nicht kennzeichnen, nicht ‚rot anstreichen‘, und nicht nur das, man darf sie nicht einmal gekennzeichnet *denken*, sonst erhält man [...] auf Schritt und Tritt falsche Ergebnisse.“

8. Die Wellenfunktion $\varphi(\mathbf{r}_1, m_1; \mathbf{r}_2, m_2; \dots; \mathbf{r}_N, m_N)$ eines N -Elektronensystems hängt von den $3N$ Ortskoordinaten $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ und den N Spinkoordinaten $m_1, \dots, m_N = \pm\frac{1}{2}$ ab.