

2.4. Atome mit mehreren Elektronen

2.4.1. Das Heliumatom

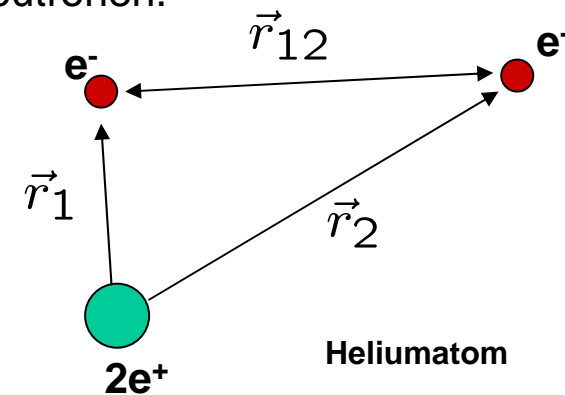
Wellenfunktion für das Heliumatom

Nach dem Wasserstoffatom ist das Heliumatom das nächst einfachere Atom.

Das Heliumatom besitzt einen Kern der Masse $m_{He} \approx 4m_H$ mit 2 positiv geladenen Protonen und zwei ungeladenen Neutronen.

Somit ist die Kernladungszahl $Z=2$

Ein neutrales Heliumatom besitzt zwei Elektronen.



Die potentielle Energie (bzw. der Potentialterm

$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ im Hamiltonoperator) ist dann:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{|\vec{r}_1|} + \frac{Z}{|\vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_{12}|} \right)$$

Coulombpotential für
Elektron 1 im Kernfeld

Coulombpotential für
Elektron 2 im Kernfeld

Coulombwechselwirkung
beider Elektron untereinander

Somit ist das zu lösende Eigenwertproblem:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - E \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$$

Eigenwertproblem des Heliumatoms

Bereits dieses Problem lässt sich nicht mehr analytisch lösen.

Man kann jedoch als Näherung einen Produktansatz für die Wellenfunktion wählen:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \quad \text{Gesamtwellenfunktion}$$

Dies entspricht der Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Einsetzen liefert zwei getrennte Eigenwertgleichungen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{eff}}{|\vec{r}_i|} - E_i \right) \psi(\vec{r}_i) = 0 \quad i = 1, 2$$

$$Z_{eff} = Z - S \quad \text{heisst effektive Kernladungszahl}$$

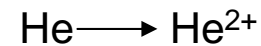
Z_{eff} berücksichtigt die Abschirmung des einen Elektrons durch die Ladungsverteilung des anderen.

Für Helium ist z.B. $S=0,656$.

Die effektive Kernladungszahl kann experimentell bestimmt, z.B. durch Messung der:

Ionisationsenergie

Energie, die notwendig ist, um beide Elektronen des He-Atoms zu entfernen.



Symmetrieüberlegungen

Die beiden Komponenten ψ_1 und ψ_2 der Gesamtwellenfunktion werden charakterisiert durch die Quantenzahlen $(n_1, l_1, m_1) = a$ und $(n_2, l_2, m_2) = b$

Sei nun: $\psi^I = \psi_1(a)\psi_2(b)$

Eine Vertauschung der Elektronen liefert: $\psi^{II} = \psi_2(a)\psi_1(b)$

Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen darf sich die Physik bei der Vertauschung nicht ändern!

Somit:

$$|\psi^I|^2 = |\psi^{II}|^2 \longrightarrow \psi^I = e^{i\phi} \psi^{II}$$

Eine zweimalige Vertauschung muss zur selben Wellenfunktion zurückführen.

Also:

$$\phi = 0 \text{ oder } \phi = \pi \longrightarrow \psi^I = \pm \psi^{II}$$

Mögliche Lösungen des Heliumproblems sind also symmetrische oder antisymmetrische Linearkombinationen:

$\psi^S = \psi_1(a)\psi_2(b) + \psi_2(a)\psi_1(b)$	symmetrische Wellenfunktion
$\psi^A = \psi_1(a)\psi_2(b) - \psi_2(a)\psi_1(b)$	antisymmetrische Wellenfunktion

2.4.2. Das Pauli-Prinzip

Die beiden Elektronen besitzen noch jeweils einen Spin \vec{S} mit:

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \stackrel{s=1/2}{=} \sqrt{3/4}\hbar$$

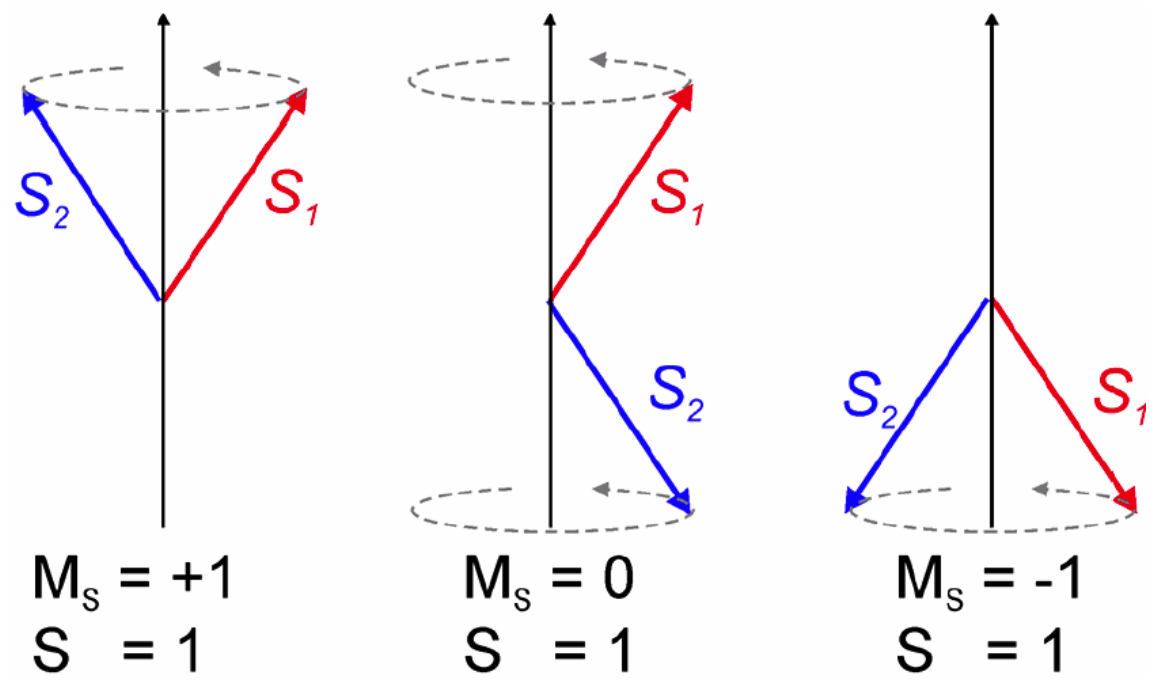
Mögliche Spinprojektionen sind: $m_s=+1/2$ (spin up) und $m_s=-1/2$ (spin down)

Man definiert folgende Spinfunktionen:

$\chi_1 = \chi^+(1) \chi^+(2)$ <p>1. Elektron mit $m_s=+1/2$ 2. Elektron mit $m_s=+1/2$</p>	$M_s = m_{s1} + m_{s2} = 1$
$\chi_2 = \chi^-(1) \chi^-(2)$ <p>1. Elektron mit $m_s=-1/2$ 2. Elektron mit $m_s=-1/2$</p>	$M_s = m_{s1} + m_{s2} = -1$
$\chi_3 = \chi^+(1) \chi^-(2) + \chi^+(2) \chi^-(1)$ <p>1. Elektron $m_s=+1/2$ 2. Elektron $m_s=-1/2$ 2. Elektron $m_s=+1/2$ 1. Elektron $m_s=-1/2$</p>	$M_s = m_{s1} + m_{s2} = 0$

Die drei Funktionen sind symmetrisch und definieren ein System mit Gesamtspin $S=1$ und den drei Spinprojektionen $M_S=-1,0,1$.

$S=1$	Triplettzustand	symmetrische Spinwellenfunktion
-------	------------------------	---------------------------------

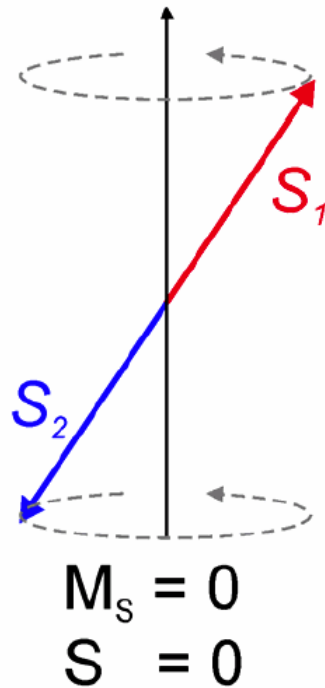


Es lässt sich auch eine antisymmetrische Wellenfunktion mit Gesamtspin $S=0$ schreiben:

$$\chi_4 = \chi^+(1) \chi^-(2) - \chi^+(2) \chi^-(1) \quad M_s = m_{s1} + m_{s2} = 0$$

1. Elektron $m_s = +1/2$
2. Elektron $m_s = -1/2$
2. Elektron $m_s = +1/2$
1. Elektron $m_s = -1/2$

$S=0$ **Singulettzustand** antisymmetrische Spinwellenfunktion



Die experimentelle Beobachtung des Heliumspektrums ergab den Befund:

Die Gesamtwellenfunktion (räumliche und Spin-Wellenfunktion) eines Systems mit mehreren Elektronen ist immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen!

Pauli-Prinzip

Diese Eigenschaft gilt nicht nur für Elektronen sondern für alle Teilchen mit halbzahligem Spin.

Teilchen mit halbzahligem Spin heissen **Fermionen**.

Teilchen mit ganzzahligem Spin heissen **Bosonen**.

Es folgt weiter aus dem Pauli-Prinzip:

Ein durch die Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s) beschriebener Zustand kann nicht von mehr als einem Elektron besetzt sein.

Pauli-Verbot

Ein Atomzustand mit den räumlichen Quantenzahlen (n, l, m_l) kann nur von 2 Elektronen besetzt werden, wenn diese einen unterschiedlichen Spin-Zustand ($m_s = +1/2$) und ($m_s = -1/2$) haben.



W. Pauli

2.4.3. Thermschema des Heliums

Im Grundzustand des Heliumatoms befinden sich beide Elektronen im selben räumlichen Zustand: $(n_1=n_2=1; l_1=l_2=0; m_{l1}=m_{l2}=0)$.

Dann muss also die Spinwellenfunktion antisymmetrisch, d.h. ein Singulettzustand sein.

Der Grundzustand des Heliumatoms ist: 1^1S_0 Singulett

Für die angeregten Zustände gibt es mehrere Möglichkeiten.

m_{l_2}	—	0	0	1	1	1
Elektronenspin $n=2$		↓	↑	↑	↓	
Elektronenspin $n=1$	↑ ↓	↑	↑	↑	↓	
Kopplung der Drehimpulse	• •	• •	↑ •	↑ ↑	↓ ↑	
	$S=0, L=0$	$S=0, L=0$	$S=1, L=0$	$S=1, L=1$	$S=1, L=1$	
Gesamtdrehimpuls	$J=0$	$J=0$	$J=1$	$J=2$	$J=0$	$J=1$
Zustand	1^1S_0	2^1S_0	2^3S_1	2^3P_2	2^3P_0	2^3P_1

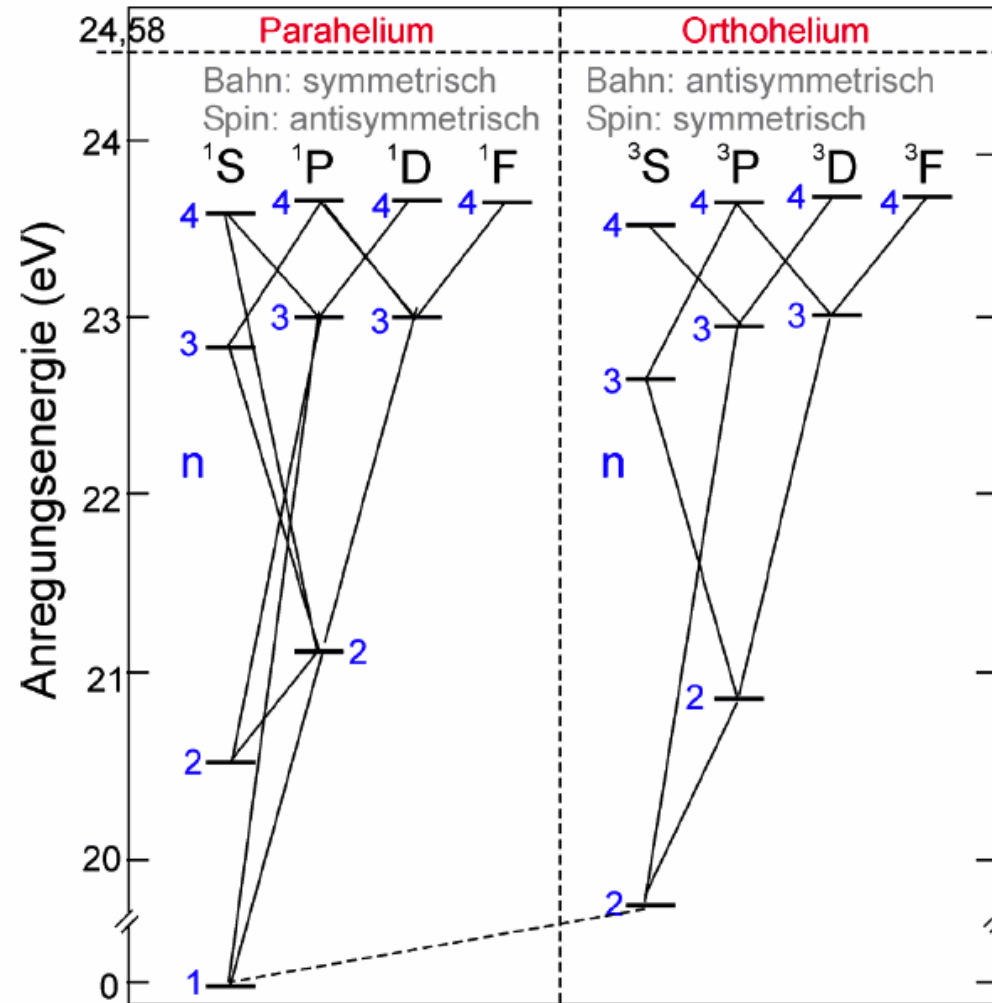
[aus Demtröder: Experimentalphysik 3]

Die folgende Abbildung zeigt das Termschema und mögliche optische Übergänge im Heliumatom:

Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen sind verboten.

Man hatte daher ursprünglich vermutet, dass es zwei Arten von Helium gibt:

- Parahelium → Singulett-System
- Orthohelium → Triplett-System



[aus www.uni-muenster.de/Physik.PI/Hanne/]

2.4.4. Aufbau des Periodensystems der Elemente

Randbedingung für den Aufbau der Elektronenhülle grösserer Atome:

- 1) Die Gesamtenergie aller Elektronen ist für den Grundzustand minimal.
- 2) Das Pauliprinzip ist erfüllt

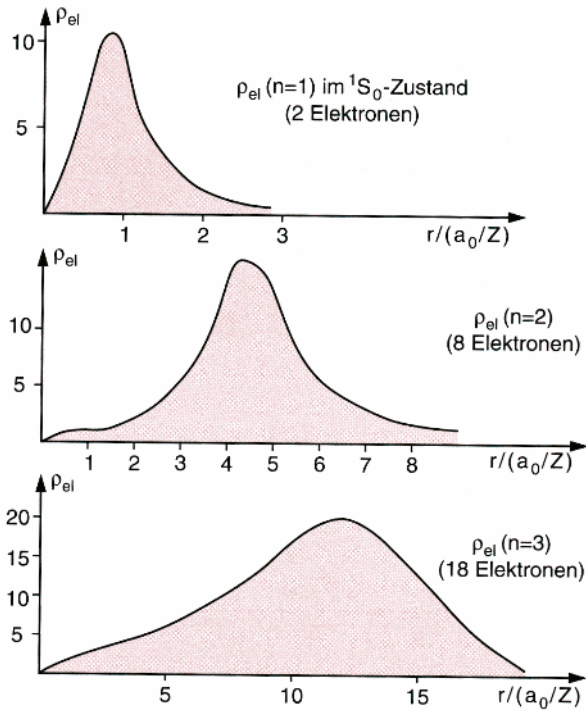
Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen beschreibt die Funktion:

$$|u_{nl}|^2 = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \quad \text{radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte}$$

Für jede Hauptquantenzahl n existieren n^2 mögliche Werte von l und m .

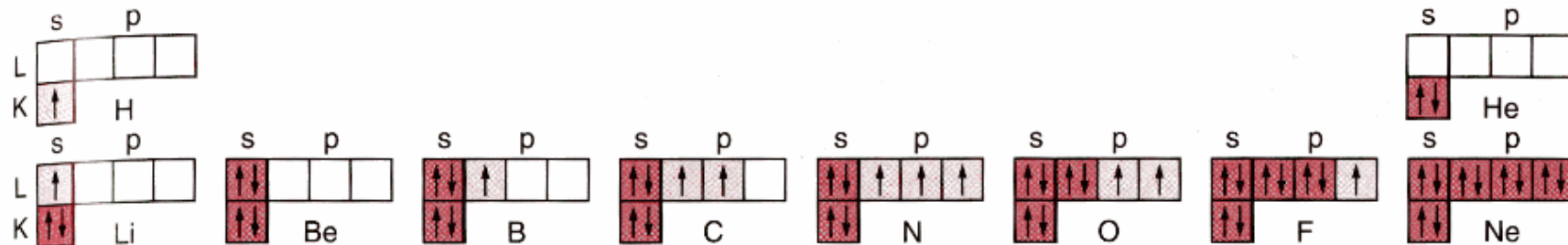
Man sagt, alle Elektronen zu einem bestimmten n befinden sich in der n -ten Elektronenschale

Notation:	n=1:	K-Schale
	n=2:	L-Schale
	n=3:	M-Schale
	n=4:	N-Schale
	usw.	

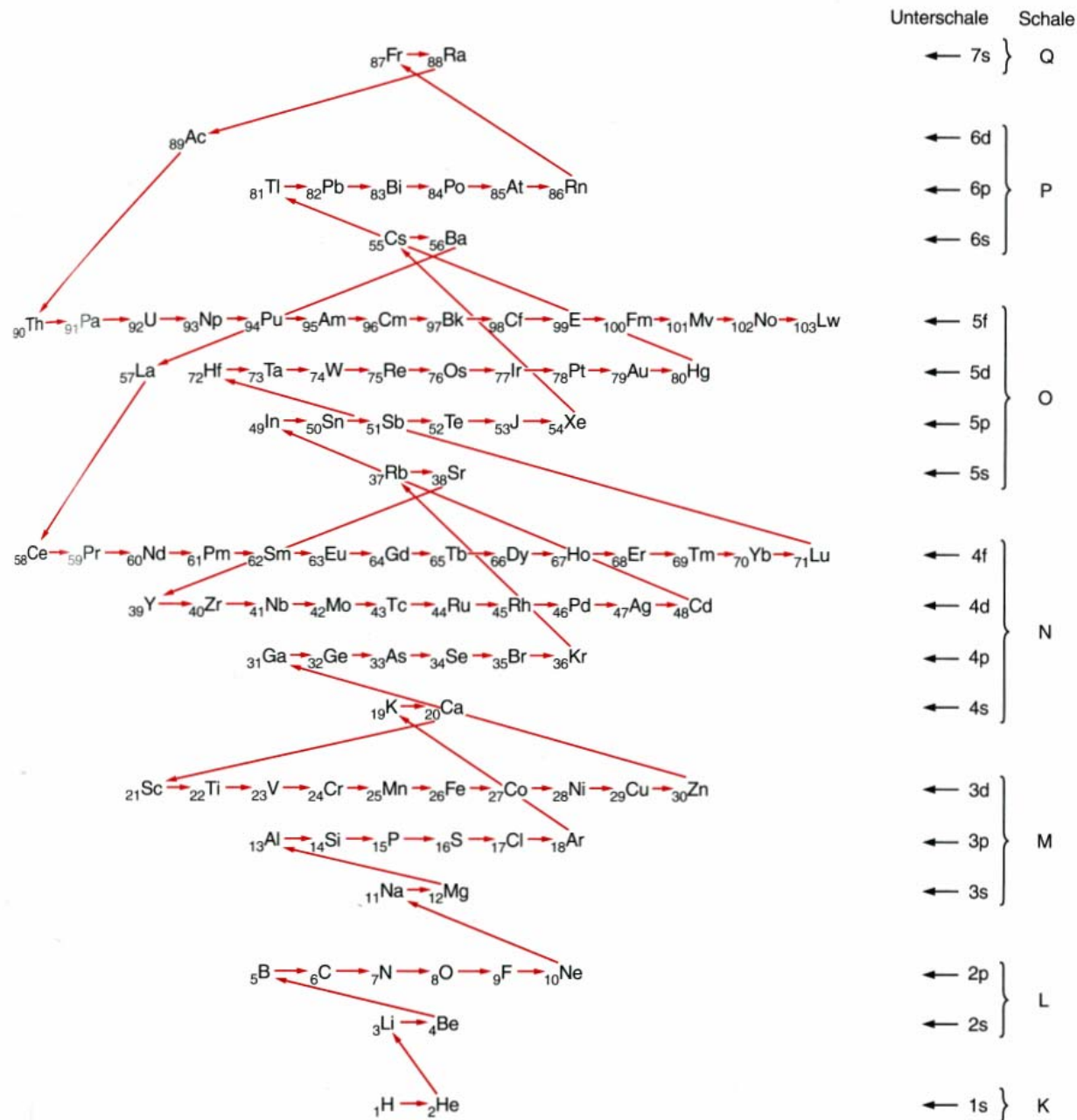


Beispiele für die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für verschiedene Schalen.
 [aus Demtröder: Experimentalphysik 3]

Nach dem Pauli-Prinzip kann jede Schale mit $2n^2$ Elektronen besetzt werden.
 Mit zunehmender Kernladungszahl werden die Elektronenschalen sukzessive aufgefüllt:



[aus Demtröder: Experimentalphysik 3]



Auffüllungschema für Mehrelektronensysteme [aus Demtröder: Experimentalphysik 3]

Beim Auffüllen der Schalen gibt es bestimmte Regeln, die sogenannten Hundschen Regeln, z.B.:

„Im Grundzustand eines Atoms hat der Gesamtspin den grösstmöglichen mit dem Pauli-Prinzip vereinbaren Wert“.

Dadurch Minimierung der Coulomb-Abstossung zwischen den Elektronen!

Manchmal ist es energetisch günstiger, ein neues Elektron in einen s-Zustand einer neuen Schale einzubauen, bevor die alte Schale ganz aufgefüllt wird.
(z.B. $_{18}\text{Ar} \rightarrow _{19}\text{K}$, oder bei den seltenen Erden)

Die Periodizität des Auffüllschemas kann man durch Messung der Atomradien oder der Ionisationsenergien direkt messen.

abgeschlossene Schale
(He, Ne, Ar)

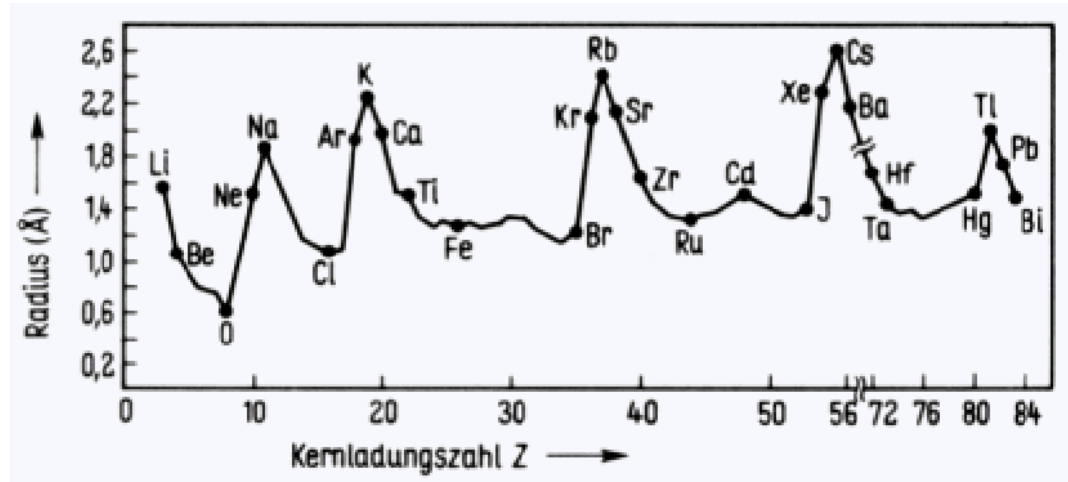


kleine Atomradien
hohe Ionisationsenergie
chemisch inert

gerade angefangene Schale
(Li, Na, Be, Mg)

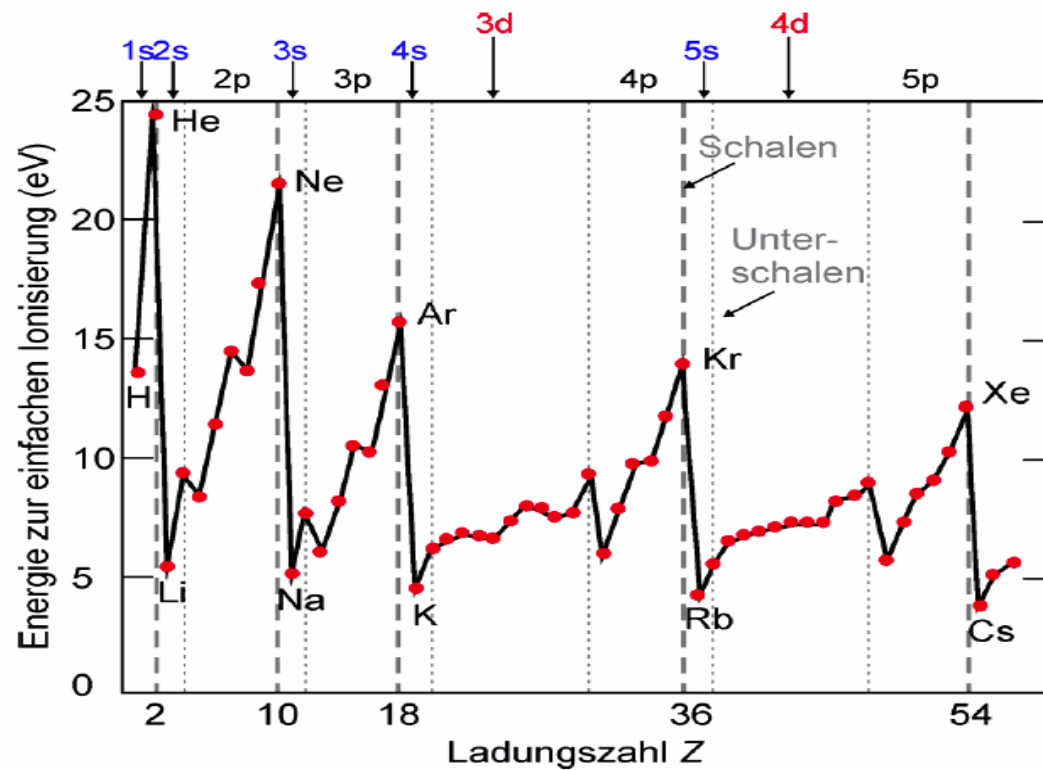


grosse Atomradien
geringe Ionisationsenergie
chemisch reaktiv



Experimentell bestimmte Atomradien

[aus Demtröder: Experimentalphysik 3]



Experimentell bestimmte Ionisationsenergien

[www.physik.uni-wuerzburg.de/]

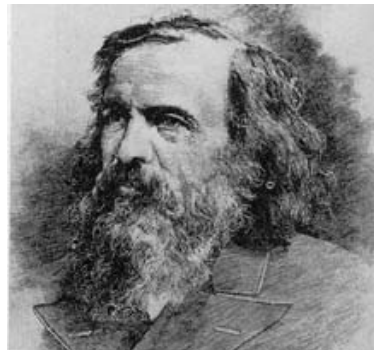
Die chemischen Eigenschaften werden durch die äusseren Elektronen bestimmt.
Nur diese können durch die geringen thermischen Energien beeinflusst werden.



Atome mit ähnlicher Elektronenkonfiguration haben ähnliche chemische Eigenschaften!

Ordnet man die Atome mit aufsteigender Kernladungszahl (Ordnungsnummer) so in einer Tabelle an, dass jede Zeile mit dem Auffüllen einer neuen Schale beginnt, so ergibt sich das Periodensystem der Elemente.

Chemisch ähnliche Stoffe stehen in Spalten untereinander.



D. I. Mendelejew

D. I. Mendelejew
J. L. Meyer
(ca. 1868-1871)



Periodensystem der Elemente
durch Anordnung nach
Atomgewicht und chemischen
Eigenschaften

		Ordnungszahl																																																				
		Symbol										Metall		Halbmetall		Nichtmetall																																						
		Atommasse																																																				
1	1	H	1.008	2													18																																					
2	3	Li	6.941	4	Be	9.012																																																
3	11	Na	22.99	12	Mg	24.31																																																
4	19	K	39.10	20	Ca	40.08	21	Sc	44.96	22	Ti	47.88	23	V	50.94	24	Cr	52.00	25	Mn	54.94	26	Fe	55.85	27	Co	58.93	28	Ni	58.69	29	Cu	63.55	30	Zn	65.39	31	Ga	69.72	32	Ge	72.61	33	As	74.92	34	Se	78.96	35	Br	79.90	36	Kr	83.80
5	37	Rb	85.47	38	Sr	87.62	39	Y	88.91	40	Zr	91.22	41	Nb	92.91	42	Mo	95.94	43	Tc	98.91	44	Ru	101.1	45	Rh	102.9	46	Pd	106.4	47	Ag	107.9	48	Cd	112.4	49	In	114.8	50	Sn	118.7	51	Sb	121.8	52	Te	127.6	53	I	126.9	54	Xe	131.3
6	55	Cs	132.9	56	Ba	137.3	71	Lu	175.0	72	Hf	178.5	73	Ta	180.9	74	W	183.8	75	Re	186.2	76	Os	190.2	77	Ir	192.2	78	Pt	195.1	79	Au	197.0	80	Hg	200.6	81	Tl	204.4	82	Pb	207.2	83	Bi	209.0	84	Po	209.0	85	At	210.0	86	Rn	222.0
7	87	Fr	223.0	88	Ra	226.0	103	Lr	262.1	104	Rf	261.1	105	Db	262.1	106	Sg	263.1	107	Bh	264.1	108	Hs	265.1	109	Mt	268	110	Uun	269	111	Uuu	272	112	Uub	277	113	Uut		114	Uuq	289	115	Uup		116	Uuh	289	117	Uus		118	Uuo	293
6	57	La	138.9	58	Ce	140.1	59	Pr	140.9	60	Nd	144.2	61	Pm	146.9	62	Sm	150.4	63	Eu	152.0	64	Gd	157.3	65	Tb	158.9	66	Dy	162.5	67	Ho	164.9	68	Er	167.3	69	Tm	168.9	70	Yb	173.0												
7	89	Ac	227.0	90	Th	232.0	91	Pa	231.0	92	U	238.0	93	Np	237.0	94	Pu	244.1	95	Am	243.1	96	Cm	247.1	97	Bk	247.1	98	Cf	251.1	99	Es	252.0	100	Fm	257.1	101	Md	258.1	102	No	259.1												

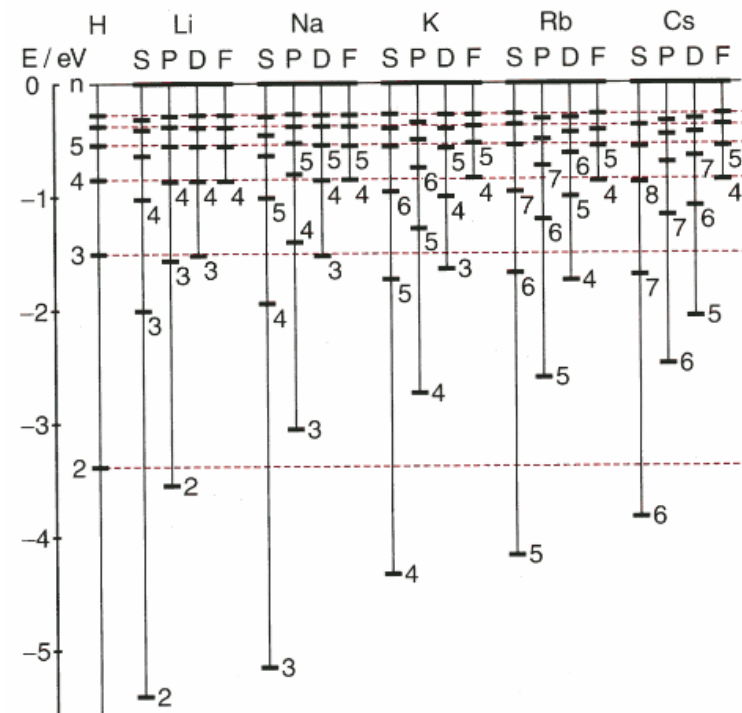
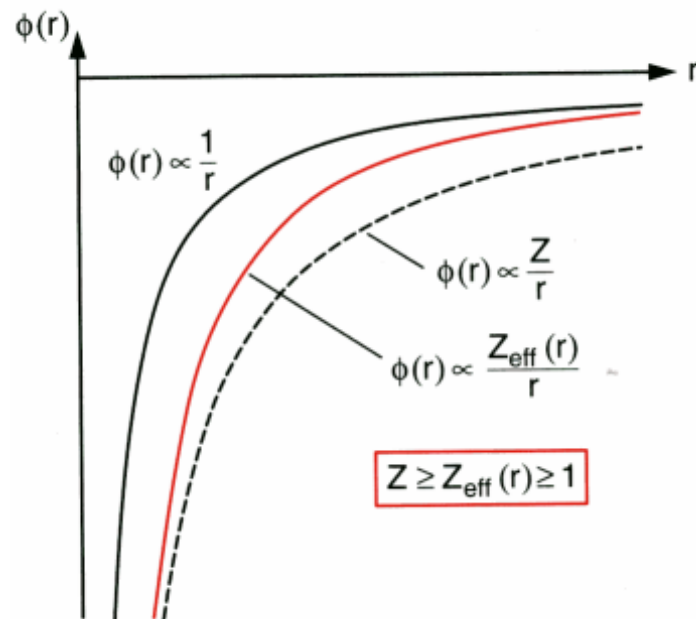
(c)1998
Kramer-Paul

[aus: ChemGlobe periodic table of elements]

2.4.5. Beispiel: Alkaliatome

Eigenschaften der Alkaliatome:

- Alkaliatome (Li, Na, K, Rb, Cs) folgen auf die Edelgase (mit abgeschlossener Schale).
- Das äussere Elektron ist im s-Zustand. \longrightarrow leichte Ionisierbarkeit (Leuchtelektron)
- Die inneren abgeschlossenen Schalen bilden eine kugelförmige Abschirmung, so dass sich das Elektron in einem kugelförmigen Potential bewegt.



Effektives Potential und Energieniveaus der Alkaliatome [aus Demtröder: Experimentalphysik 3]

Die Eigenenergien der Alkaliatome folgen einer modifizierten Rydberg-Formel:

$$E_{nl} = -\frac{Ry}{n^{*2}} = -\frac{Ry}{(n - \delta_{nl})^2}$$

Eigenenergien der Alkaliatome

Rydbergkonstante

Quantendefekt

Der Quantendefekt hängt von n und l ab und ist für die Alkaliatome tabelliert.

Wegen der Abweichung vom Coulombpotential (Eindringen des Elektrons in die innere Atomhülle) ist die l-Entartung aufgehoben.

Rechts: Energieniveaus und Übergänge im Natriumatom

[aus Demtröder: Experimentalphysik 3]

