

2.4. Atome mit mehreren Elektronen

2.4.1. Das Heliumatom

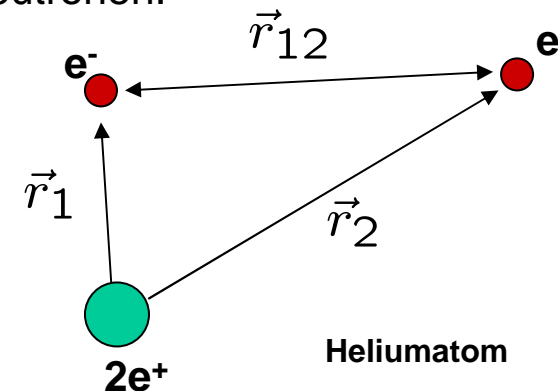
Wellenfunktion für das Heliumatom

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

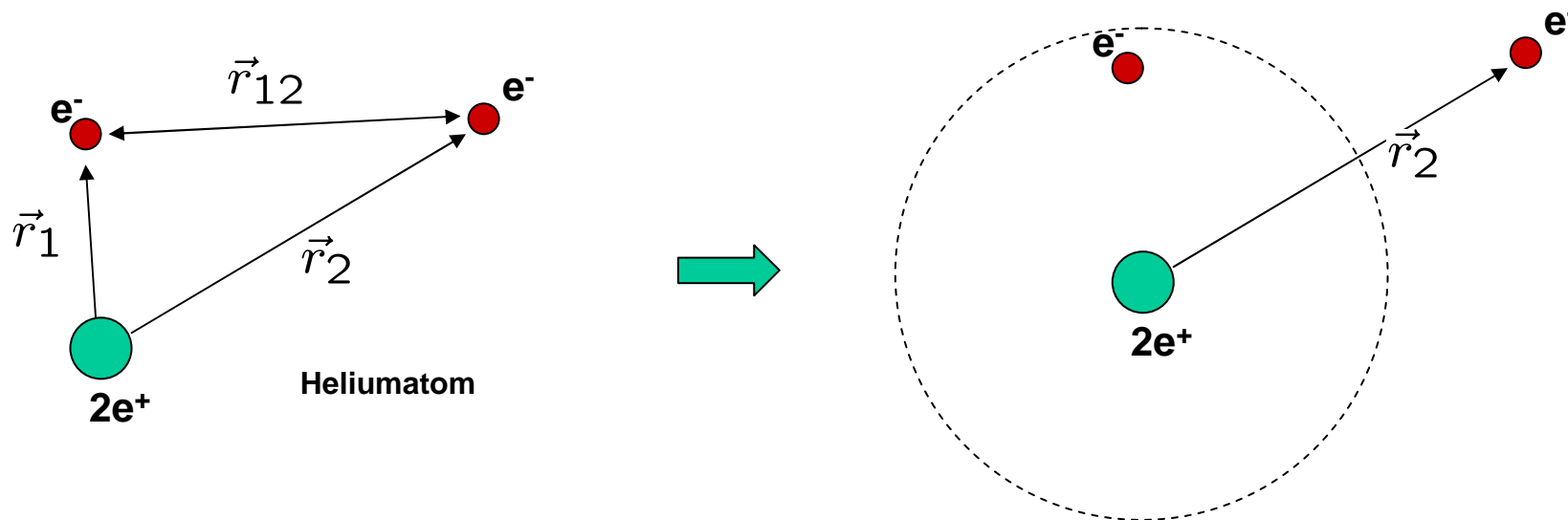
Somit ist das zu lösende Eigenwertproblem:

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

Eigenwertproblem des Heliumatoms

Bereits dieses Problem lässt sich **nicht mehr analytisch lösen**. (Dreikörperproblem)

Man kann jedoch als Näherung die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigen.
Statt dessen: Jedes Elektron sieht nur noch Kern, der durch das andere Elektron abgeschirmt



→ Effektives Potential:
$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{|\vec{r}_1|} + \frac{Z_{\text{eff}}}{|\vec{r}_2|} \right)$$

hier tauchen \vec{r}_1 und \vec{r}_2 nur noch getrennt auf

→ Man kann einen Produktansatz für die Wellenfunktion wählen:

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

Einsetzen liefert zwei getrennte Eigenwertgleichungen:

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

→ Lösung jeder einzelnen Gleichung (i=1,2) wie beim Wasserstoffatom, nur mit veränderter Kernladungszahl:

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

Symmetrieüberlegungen

Lösungen der einzelnen Wellenfunktionen: $\psi_1 = \psi_a(\vec{r}_1)$ und $\psi_2 = \psi_b(\vec{r}_2)$

Diese werden charakterisiert durch die Quantenzahlen

$$(n_1, l_1, m_1) = a \quad \text{und} \quad (n_2, l_2, m_2) = b$$

Wie muss nun die Gesamtwellenfunktion $\psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ aussehen?

Überlegung:

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

Somit muss:

$$|\psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\psi_{ba}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$$

$$\text{also } \psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\phi} \psi_{ba}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Außerdem: zweimalige Vertauschung muss zur selben Wellenfunktion zurückführen:

$$\text{also: } \phi = 0 \quad \text{oder} \quad \phi = \pi$$

$$\text{und somit } \psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \psi_{ba}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Mögliche Lösungen des Heliumproblems sind also symmetrische oder antisymmetrische Linearkombinationen:

$$\psi^S = \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) \quad \text{symmetrische Wellenfunktion}$$

$$\psi^A = \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) \quad \text{antisymmetrische Wellenfunktion}$$

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>	$M_s = m_{s1} + m_{s2} = 0$

Wiederholung:

Eigenschaften von quantenmechanischen Spins und Drehimpulsen:

- werden durch **Quantenzahl**, z.B. l oder s , beschrieben.
Diese sind ganz- oder halbzahlig (0,1,2,... oder 1/2, 3/2, ...)
- Man kann nicht alle Komponenten eines Drehimpulsvektors gleichzeitig genau messen (**Unschärferelation**)
→ typ. Beschränkung auf z-Komponente l_z bzw. s_z

- Aber: **Betrag und z-Komponente** kann man gleichzeitig genau messen
- Unterscheidung zwischen **Vektor, z-Komponente und Quantenzahl**:

$$\vec{l}, l_z, l \quad \text{bzw.} \quad \vec{s}, s_z, s$$

- Betrag eines Drehimpulses/Spins hat die Form:

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad \text{bzw.} \quad |\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

- z-Komponente nimmt folgende Werte an:

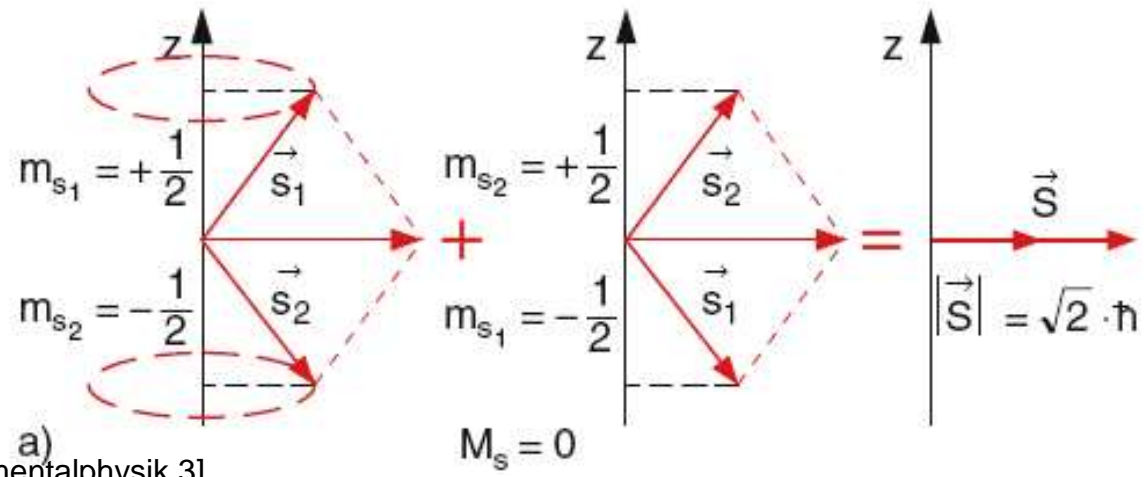
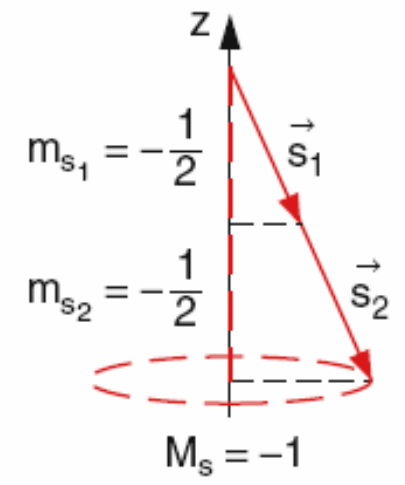
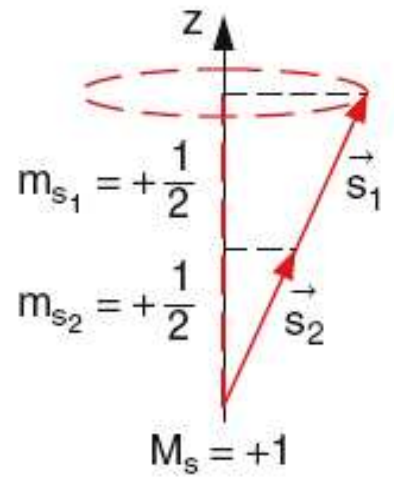
$$l_z = m_l \hbar \quad \text{bzw.} \quad s_z = m_s \hbar$$

mit $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ und $m_s = -s, \dots, s$

- man sieht, dass $|\vec{l}| > l_z$, es gibt also stets eine x- und y-Komponente, die aber nicht genau messbar ist (s.o.).

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



[aus Demtröder: Experimentalphysik 3]

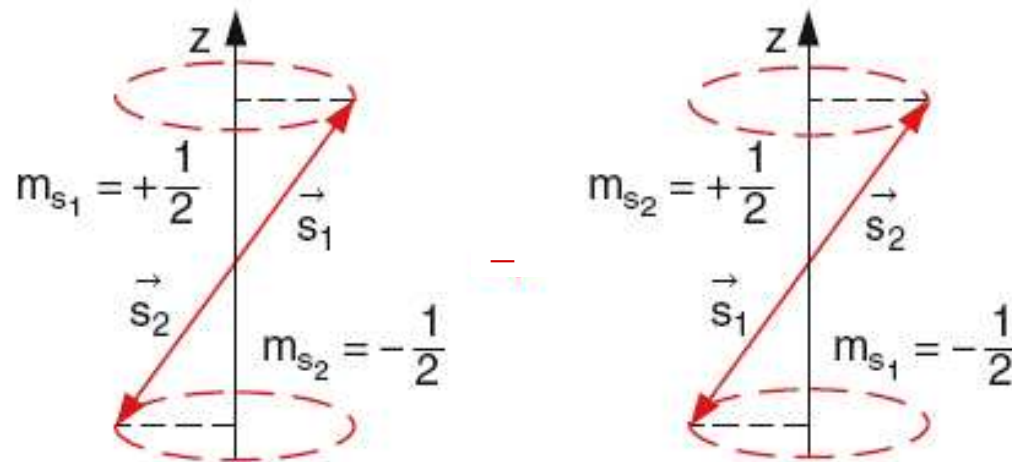
Es lässt sich auch eine antisymmetrische Wellenfunktion mit Gesamtspin $S=0$ schreiben:

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

1. Elektron
2. Elektron
2. Elektron
1. Elektron

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

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



Die experimentelle Beobachtung des Heliumspektrums ergab den Befund:

Pauli-Prinzip:

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

$$\Psi_{\text{gesamt}} = \Psi_{ab}(r_1, \vartheta_1, \varphi_1, r_2, \vartheta_2, \varphi_2) \cdot \chi_{\text{spin}}(S, M_S)$$



W. Pauli

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:

Pauli-Verbot:

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

bzw.:

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.

2.4.3. Thermeschema 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

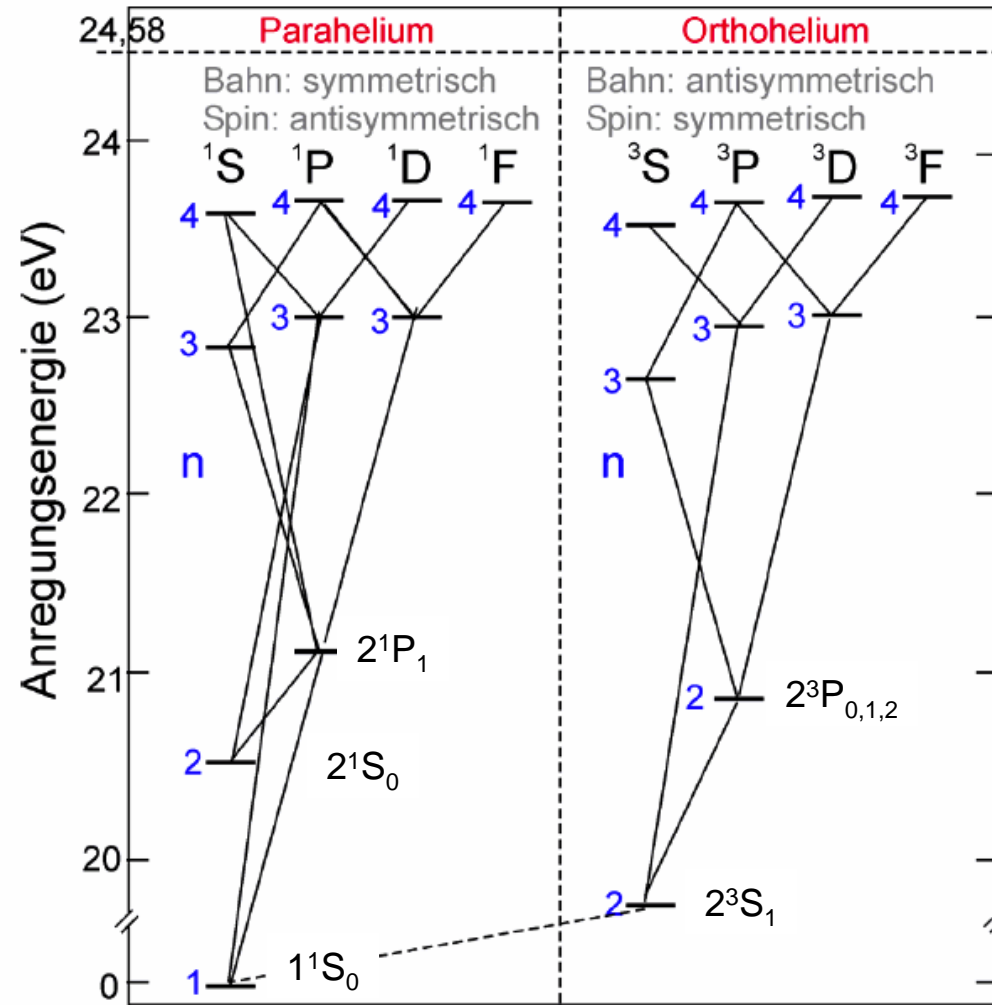
[aus Demtröder: Experimentalphysik 3]

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

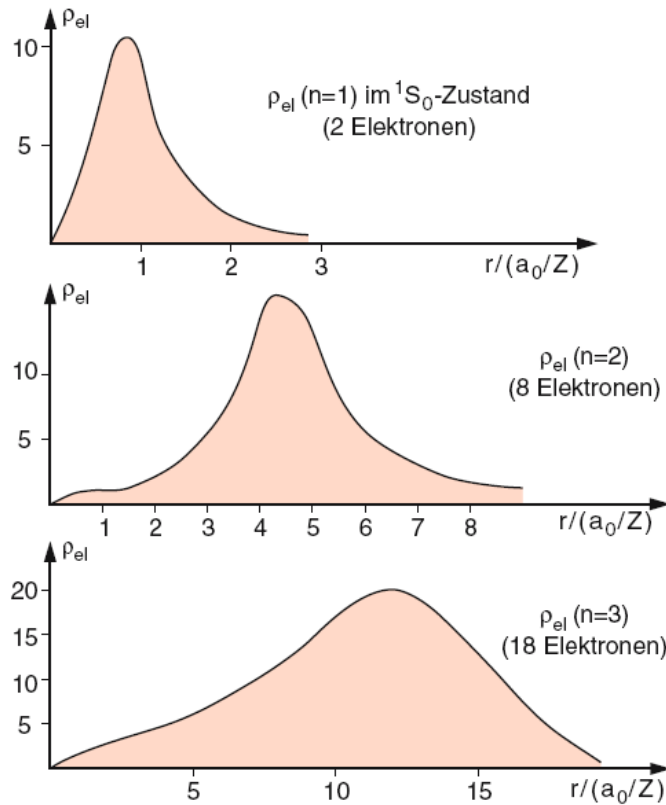
Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen beschreibt die Funktion:

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

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

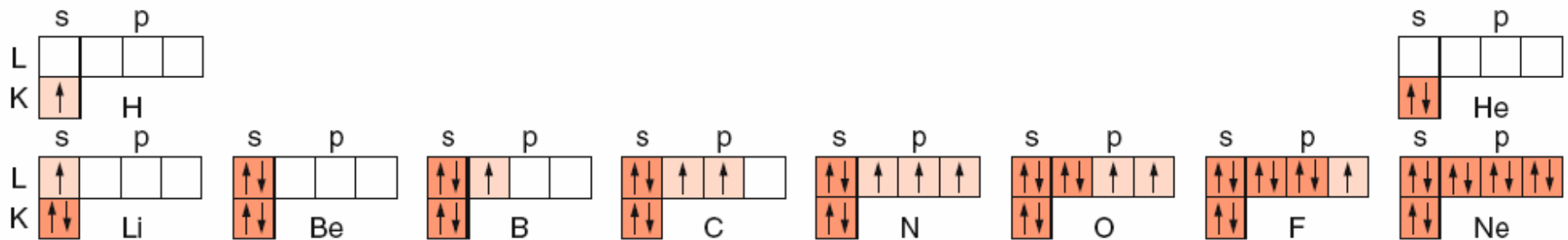
Man sagt, alle Elektronen zu einem bestimmten n befinden sich in der n -ten Elektronenschale

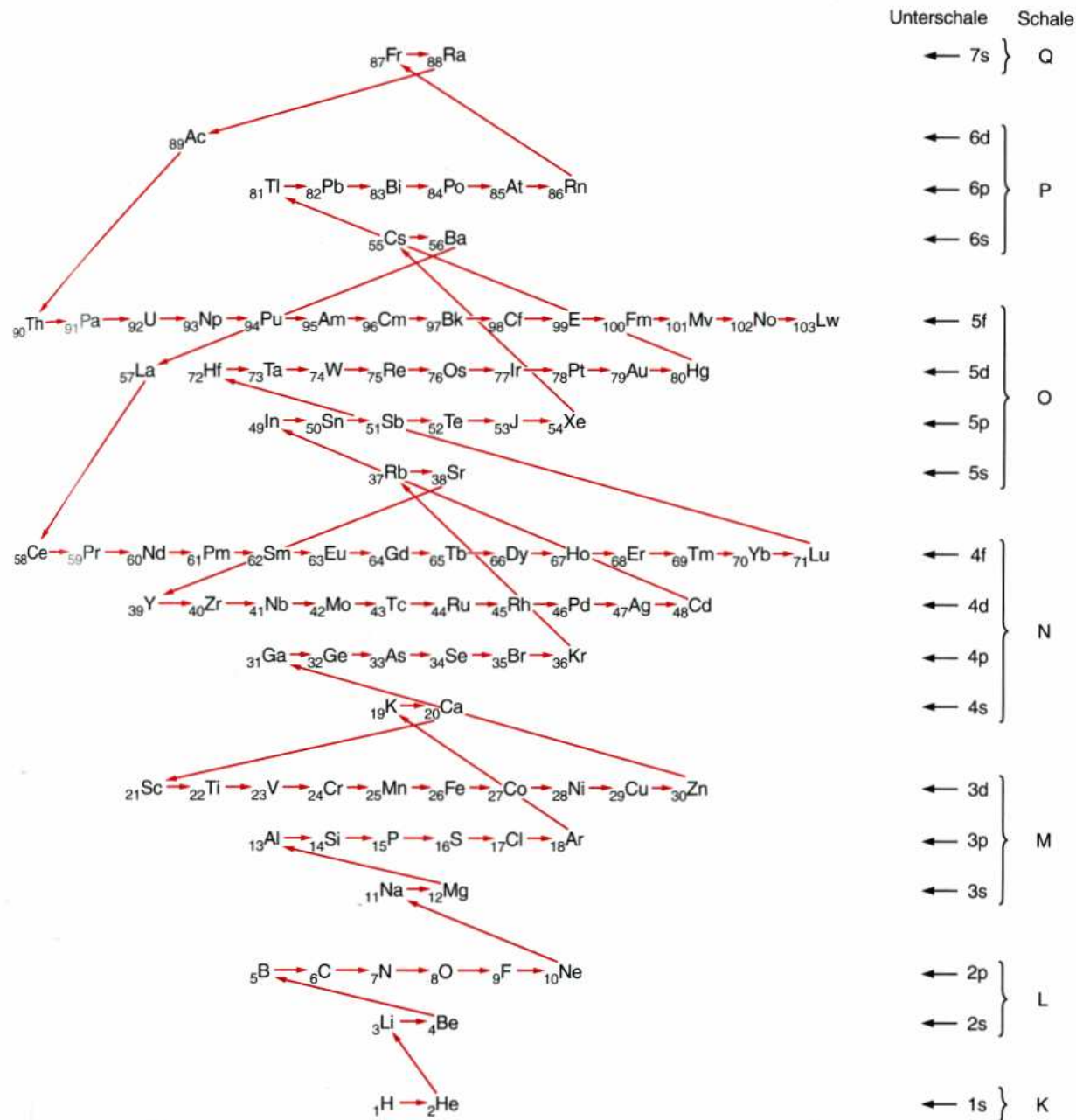
Notation:	n=1:	K-Schale
	n=2:	L-Schale
	n=3:	M-Schale
	n=4:	N-Schale
	usw.	



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:





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)

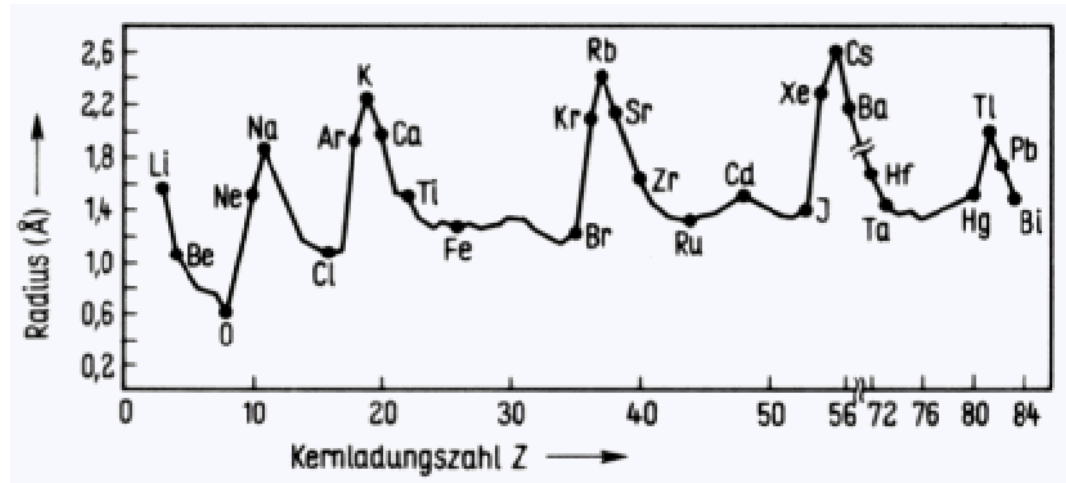


kleine Atomradien
hohe Ionisationsenergie
chemisch inert

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

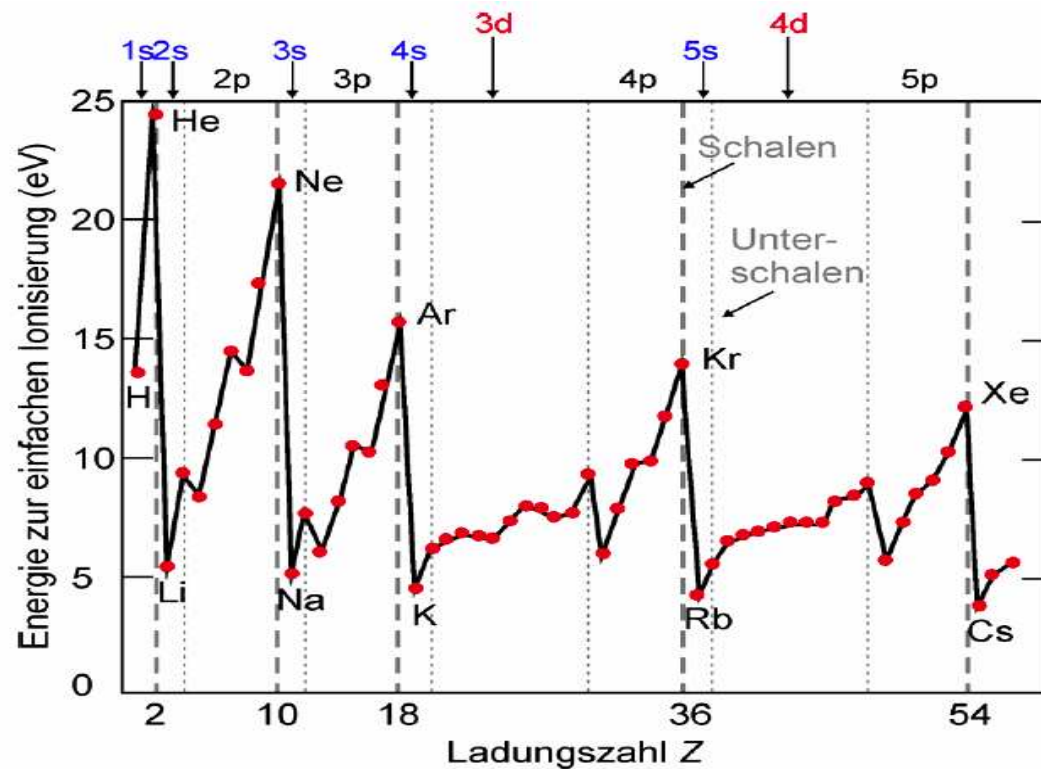


grosse Atomradien
geringe Ionisationsenergie
chemisch reaktiv



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

1	2											13	14	15	16	17	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
2 Li 6.941	3 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3 Na 22.99	4 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4 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 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 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 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
		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		
		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		

Metall
 Halbmetall
 Nichtmetall

Ordnungszahl
C Symbol
12.01 Atommasse

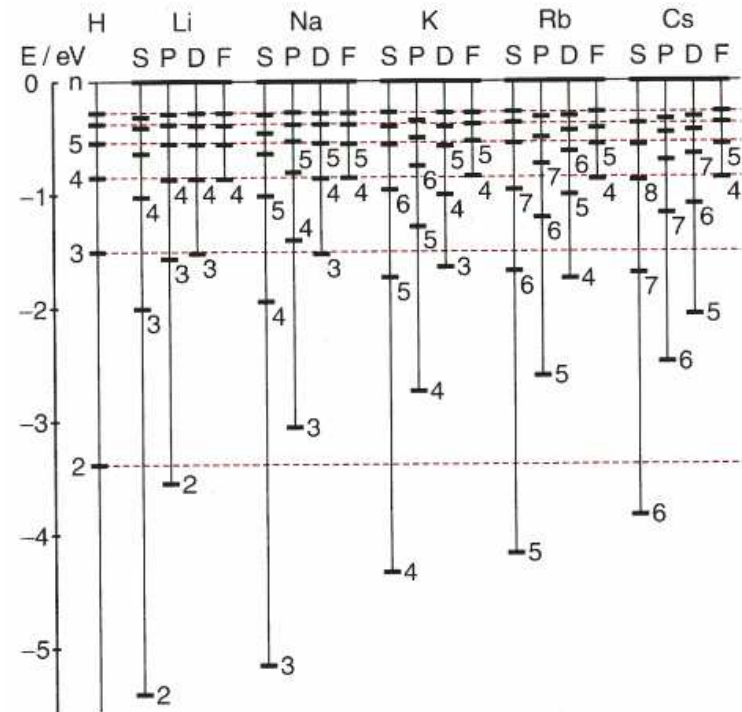
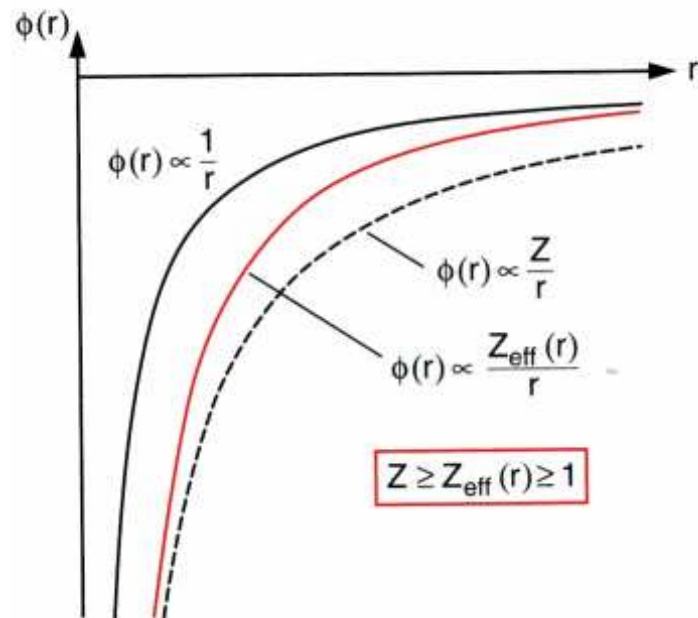
(c)1998
Kramer Paul

[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.



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

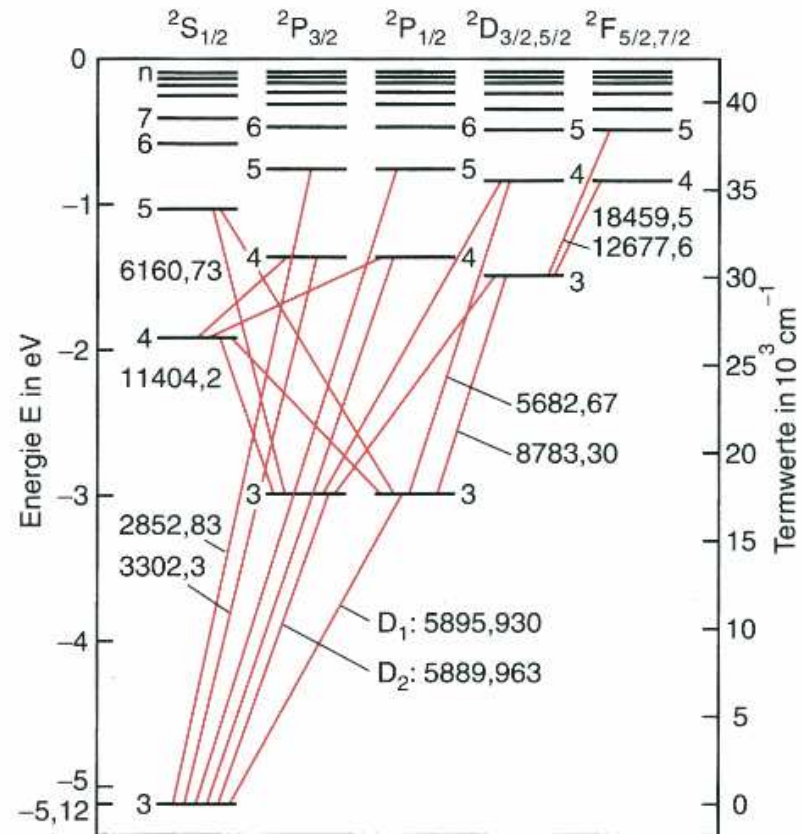
Quantendefekt

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

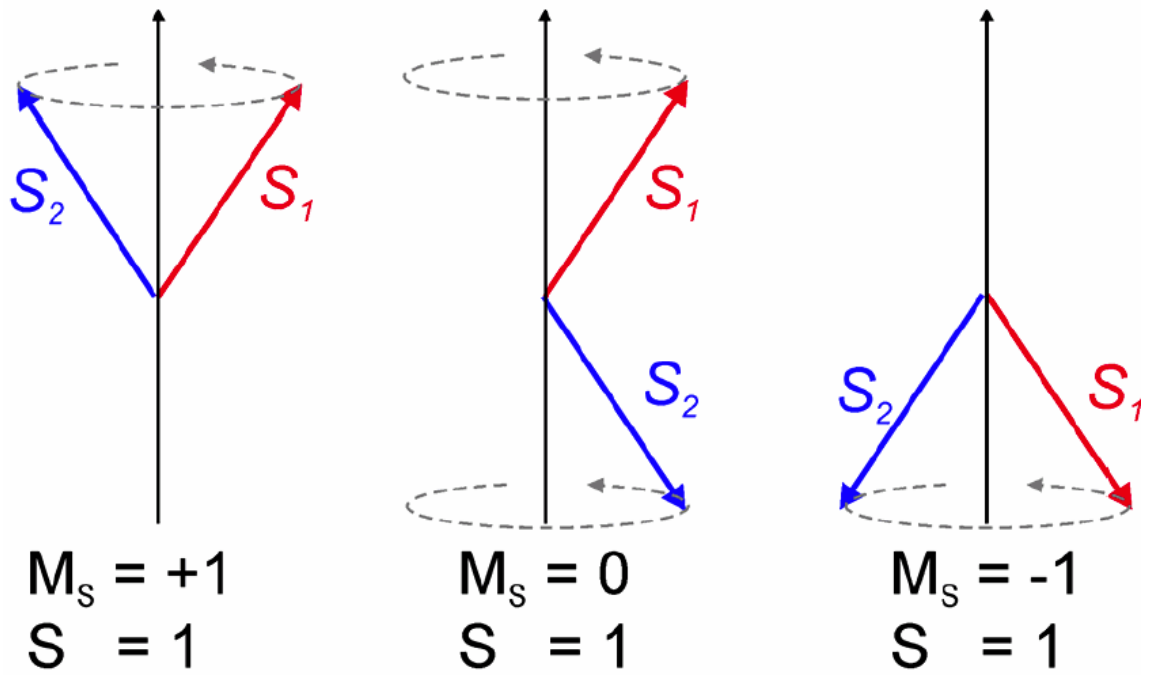
[aus Demtröder: Experimentalphysik 3]





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



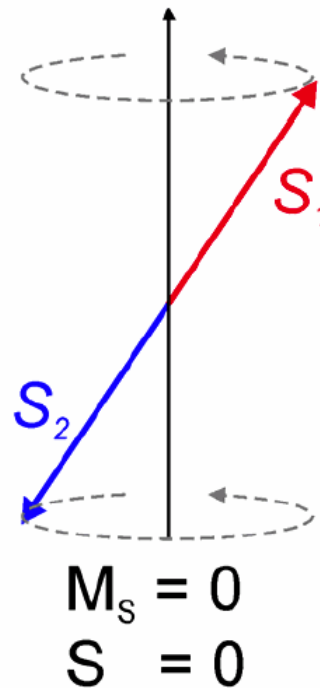
Es lässt sich auch eine antisymmetrische Wellenfunktion mit Gesamtspin $S=0$ schreiben:

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

1. Elektron
2. Elektron
2. Elektron
1. Elektron

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

$S=0$ **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

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:

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

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