

Experimentalphysik Modul PH-EP4 / PH-DP-EP4

Script für Vorlesung 28. Mai 2009

5 Atome mit mehreren Elektronen

Im Gegensatz zu Ein-Elektronen Systemen muss bei Atomen mit mehreren Elektronen deren elektrostatische und magnetische Wechselwirkung berücksichtigt werden. Symmetrieprinzipien bei der Vertauschung von Elektronen und der dabei auftretenden Ununterscheidbarkeit der Elektronen spielen hier eine wichtige Rolle. Die anzuwendenden Näherungen und Symmetrien werden zunächst anhand des Heliumatoms verdeutlicht, bevor zur Elektronenkonfiguration und Charakterisierung der Quantenzahlen anderer Atome übergegangen wird.

5.1 Das Heliumatom

- Das Heliumatom besteht aus Kern mit Kernladungszahl $Z=2$, Masse $m_K \approx 4m_H$ und 2 Elektronen.
- Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ beschreibt System, das von den Ortskoordinaten $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ und $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ der beiden Elektronen abhängt.
- Sei $r_1 = |\mathbf{r}_1|$ und $r_2 = |\mathbf{r}_2|$ der Elektronenabstand vom Kern und $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ der Abstand beider Elektronen, dann ergibt sich die potenzielle Energie der Elektronen zu

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right). \quad (1)$$

- Der Operator der kinetischen Energie im Schwerpunktsystem ist gegeben durch

$$\widehat{E}_{kin} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1(\mathbf{r}_1) + \Delta_2(\mathbf{r}_2)) \quad (2)$$

mit $\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K}$. Der Operator Δ_i wirkt hierbei auf die Koordinaten \mathbf{r}_i . Da die Kernmasse über 7300-fach größer ist als die Elektronenmasse, ist die Näherung $\mu \approx m_e = m$ möglich. Die Schrödinger-Gleichung für das Heliumatom lautet damit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + E_{pot} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (3)$$

- Da $r_{12}^2 = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \alpha$, hängt das Potenzial vom Winkel α zwischen den Radiusvektoren der beiden Elektronen ab. Die Wellenfunktion kann nicht wie bei Wasserstoffatom in einem Radial- und Winkelanteil aufgeteilt werden, sondern ist nur numerisch lösbar. Diese Näherungsmodelle werden im Folgenden erläutert.

5.1.1 Näherungsmodelle

- Beide Elektronen stoßen sich ab. Im zeitlichen Mittel gilt für den Elektronenabstand $\bar{r}_{12} > \bar{r}_1 = \bar{r}_2$. Dadurch kann der letzte Term in Glg. 1 vernachlässigt werden.

- Durch Produktansatz $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2)$ und $E_1 + E_2 = E$ ergeben sich für die Schrödinger Gleichung zwei getrennte Gleichungen für die beiden Elektronen (vergleiche Schrödinger Gleichung für das H-Atom)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1\Psi_1(\mathbf{r}_1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z}{r_1}\Psi_1(\mathbf{r}_1) = E_1\Psi_1(\mathbf{r}_1), \quad (4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2\Psi_2(\mathbf{r}_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z}{r_2}\Psi_2(\mathbf{r}_2) = E_2\Psi_2(\mathbf{r}_2). \quad (5)$$

- Die Gesamtenergie des tiefsten Heliumzustands $n = 1$ ergibt sich mit $Z = 2$ zu

$$E_{He} = -2Z^2 \cdot E_H = -2 \cdot 4 \cdot 13,6 \text{ eV} = -108,8 \text{ eV}. \quad (6)$$

Experimentell beobachtet man jedoch eine Ionisationsenergie (Bindungsenergie an den Kern) von $E_{exp} = 78,93 \text{ eV}$. Die vernachlässigte Elektronenabstoßung verursacht also einen Fehler von ca. 40 %.

- Bessere Näherung: Jedes Elektron bewegt sich in einem Potenzial, bestehend aus Coulomb-Potenzial des Kerns mit $Z = 2$ und der im Mittel zeitlichen kugelsymmetrischen Ladungsverteilung des anderen Elektrons. Hierbei schirmt der positiv geladene Kern das negative Elektron teilweise ab. Dieses abgeschirmte Feld des zweiten Elektrons kann wie ein Zentralfeld beschrieben werden, das durch die effektive Kernladung $(Z - S) \cdot e$ erzeugt wird. S ist die **Abschirmungskonstante**.
- Vollständige Abschirmung durch ein Elektron: Bindungsenergie des anderen Elektrons an den Kern beträgt nur noch E_H . Für das zweite Elektron beträgt die Energie $-Z^2 E_H$, also insgesamt für $Z = 2$

$$E_{He} = -E_H - Z^2 E_H = -5 E_H = -67,5 \text{ eV}. \quad (7)$$

Der experimentelle Wert wird erreicht für $S = 0,656$, was einer effektiven Kernladung von $Z_{eff} = 1,35$ entspricht. Hierbei werden etwas 32 % der Kernladung $+2e$ durch ein Elektron im $1s$ -Zustand des He-Atoms für das andere $1s$ -Elektron abgeschirmt.

- Die Ladungsverteilung des abgeschirmten Elektrons e_2 ist gegeben durch $\rho = e \cdot \Psi_2^*(1s)\Psi_2(1s)$, wodurch die potenzielle Energie des anderen Elektrons gegeben ist durch

$$E_{pot}(r_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} - \int_{\vartheta} \int_{\phi} \int_{r_2} \frac{\Psi^*\Psi}{r_{12}} d\tau_2 \right). \quad (8)$$

- Annahme: Ladungsverteilung des zweiten Elektrons wird durch die Anwesenheit des ersten Elektrons nicht wesentlich gestört. Unter Verwendung der Laguerre-Polynome (normierte radiale Eigenfunktionen für ein Elektron im Coulomb-Potenzial) ergibt sich für die potenzielle Energie

$$E_{pot}(r_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} - 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \int_{r_2} \frac{e^{-2Zr_2/a_0}}{r_{12}} dr_2 \right). \quad (9)$$

Die Lösung lautet (siehe Demtröder, Aufg. 6.1)

$$E_{pot}(r_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z-1}{r_1} + \left(\frac{Z}{a_0} + \frac{1}{r_1} \right) e^{2Zr_1/a_0} \right]. \quad (10)$$

5.1.2 Symmetrie der Wellenfunktion

- Seien $a = (n_1, l_1, m_{l_1})$ und $b = (n_2, l_2, m_{l_2})$ die Quantenzahlen, von denen die beiden Elektronen e_1 und e_2 abhängen, so ergeben sich die Wellenfunktionen zu $\Psi_1(n_1, l_1, m_{l_1})$ und $\Psi_2(n_2, l_2, m_{l_2})$.
- Die Wahrscheinlichkeit, dass e_1 im Zustand a ist und e_2 im Zustand b ist gegeben durch $W(a, b) = |\Psi_{ab}(r_1, r_2)|^2 = |\Psi_{ab}^I|^2$ mit

$$\Psi_{ab}^I = \Psi_1(a) \cdot \Psi_2(b). \quad (11)$$

Vertauschung der Elektronen ergibt

$$\Psi_{ab}^{II} = \Psi_2(a) \cdot \Psi_1(b). \quad (12)$$

- Beachte: Elektronen sind ununterscheidbar und die Ladungsverteilung des Gesamtatoms ändert sich nicht unter Vertauschung der Elektronen:

$$|\Psi_{ab}^I|^2 = |\Psi_{ab}^{II}|^2 \Rightarrow \Psi_{ab}^I = e^{i\varphi} \Psi_{ab}^{II}, \quad (13)$$

mit φ entweder 0 oder π , damit der Zustand nach 2-maliger Permutation wieder in sich selbst übergeht. Glg. 13 lautet dann

$$\Psi_{ab}^I = \pm \Psi_{ab}^{II}. \quad (14)$$

Gleichungen 11 und 12 erfüllen diese Symmetrieforderung jedoch nicht.

- Symmetrische und antisymmetrische Linearkombinationen der Gleichungen 11 und 12 liefern Lösungen zur Beschreibung des Atomzustands von Helium

$$\Psi_{atom}^s = \Psi_1(a) \cdot \Psi_2(b) + \Psi_2(a) \cdot \Psi_1(b) \quad (15)$$

$$\Psi_{atom}^a = \Psi_1(a) \cdot \Psi_2(b) - \Psi_2(a) \cdot \Psi_1(b) \quad (16)$$

Hierbei geben Ψ_{atom}^s und Ψ_{atom}^a die *Wahrscheinlichkeitsamplituden* an, dass sich ein Elektron im Zustand a und ein Elektron im Zustand b befindet. Die zugehörigen *Wahrscheinlichkeiten* sind gegeben durch $|\Psi_{atom}^a|$ und $|\Psi_{atom}^s|$.

- Ob Zustand Ψ_{atom}^a oder Ψ_{atom}^s realisiert wird, hängt vom Spin der beiden Elektronen ab.
- Für zwei Elektronen im gleichen Zustand ergibt sich $\Psi_{atom}^a = \Psi_1(a)\Psi_2(a) - \Psi_2(a)\Psi_1(a)$. Daraus folgt:
Zwei Elektronen mit den selben Quantenzahlen werden durch die symmetrische räumliche Wellenfunktion Ψ_{atom}^s beschrieben, d.h. sie ist invariant gegenüber Elektronenaustausch.

5.1.3 Berücksichtigung des Elektronenspins

- Aus voriger Vorlesung ist bekannt: Jedes Elektron hat Spin s mit Betrag $|s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ ($s = 1/2$). Die Projektion auf die z-Richtung kann die Werte $\langle s_z \rangle = m_s \hbar$ mit $m_s = \pm 1/2$ annehmen.
- Beschreibe Spin durch **Spinfunktion** $\chi^+(m_s = +1/2)$ und $\chi^-(m_s = -1/2)$

- Spinzustand eines Atoms mit parallelem Spin beider Elektronen

$$\chi_1 = c_1 \chi^+(1) \cdot \chi^+(2) \quad (17)$$

$$\chi_2 = c_2 \chi^-(1) \cdot \chi^-(2) \quad (18)$$

- Elektronen sind ununterscheidbar, deshalb sind Zustände $(\chi^+(1), \chi^-(2))$ und $(\chi^+(2), \chi^-(1))$ identisch und werden durch Linearkombination beschrieben

$$\chi_3 = c_3 [\chi^+(1) \cdot \chi^-(2) + \chi^+(2) \cdot \chi^-(1)] \quad (19)$$

- Spinfunktion ist normiert: $|\chi^+ \chi^-| = 1$, deshalb gilt $c_1 = c_2 = 1$ und $c_3 = 1/\sqrt{2}$. Somit ergeben sich folgende symmetrische Spinfunktionen, die symmetrisch bezüglich Elektronenaustausch $1 \leftrightarrow 2$ sind:

$$\chi_1 = \chi^+(1) \cdot \chi^+(2) : M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = +1 \quad (20)$$

$$\chi_2 = \chi^-(1) \cdot \chi^-(2) : M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = -1 \quad (21)$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi^+(1) \cdot \chi^-(2) + \chi^+(2) \cdot \chi^-(1)] : M_S = 0 \quad (22)$$

Diese Gleichungen beschreiben einen atomaren Zustand mit Gesamtspin $S = s_1 + s_2$, $|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ für $S = 1$. Der Gesamtspin M_S kann also drei räumliche Einstellmöglichkeiten haben und bezeichnet daher einen **Triplet-Zustand**.

- Zu dem Zustand mit $S = 0$ gehört eine antisymmetrische Spinfunktion (**Singulett-Zustand**)

$$\chi^a = \chi^+(1) \cdot \chi^-(2) - \chi^+(2) \cdot \chi^-(1) : M_S = 0 \quad (23)$$

- Die Gesamtwellenfunktion eines Atomzustands lautet damit

$$\Psi_{gesamt} = \Psi_{ab}(r_1, \vartheta_1, \varphi_1, r_2, \vartheta_2, \varphi_2) \cdot \chi_{Spin}(S, M_S). \quad (24)$$

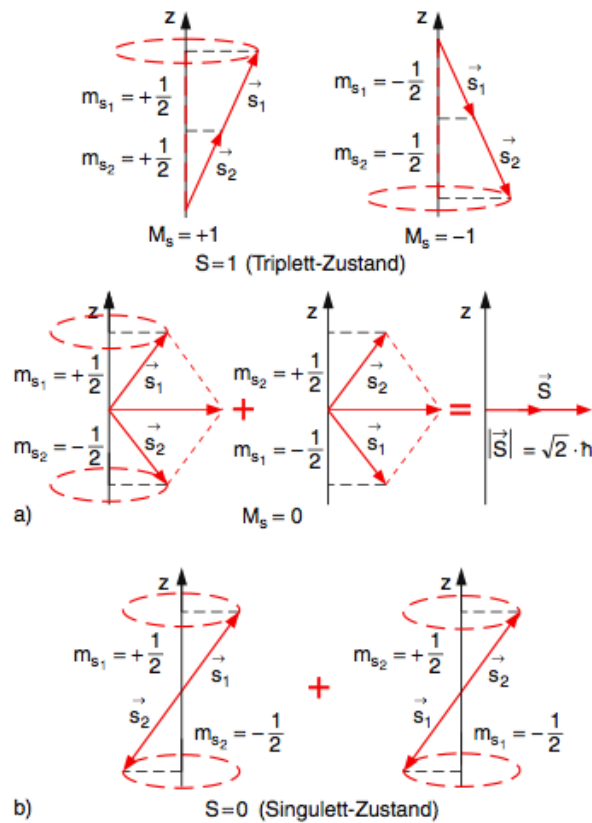


Abbildung 1: Vektormodell der drei Triplet-Zustände mit $S = 1$ und $M_S = \pm 1, 0$ und des Singulett-Zustandes mit $S = 0$.

5.1.4 Das Pauliprinzip

- Wolfgang Pauli postulierte folgendes Prinzip, basierend auf experimentellen Beobachtungen:

Die Gesamtwellenfunktion eines Systems mit mehreren Elektronen ist immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen (Pauliprinzip).

- Das Pauliprinzip gilt für alle Fermionen (Teilchen mit halbzahligen Spin).
- Für Fermionen gilt: Bei einem Atom kann jeder Zustand nur einfach von einem Elektron besetzt werden. Zwei Elektronen müssen sich also in mindestens einer der vier Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s) unterscheiden. Befinden sich zwei Elektronen im Zustand (n, l, m_l) , so gilt für ihre Spin-Quantenzahlen $m_{s_1} = -1/2$ und $m_{s_2} = +1/2$.

5.1.5 Termschema des Heliumatoms

- Der Grundzustand des Heliumatoms ist gegeben, wenn beide Elektronen sich im energetisch niedrigsten Niveau befinden: $n_1 = n_2 = 1, l_1 = l_2 = 0, m_{l_1} = m_{l_2} = 0$, mit unterschiedlichen Spinquantenzahlen $m_{s_1} = +1/2$ und $m_{s_2} = -1/2$.
- Der Grundzustand ist ein Singulett-Zustand ($S = s_1 + s_2 = 0, M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$).
- Die Anzahl der Einstellmöglichkeiten des Gesamtspins S im Magnetfeld ergibt sich nach $2S + 1$ (**Multiplizität**). Man schreibt den Grundzustand des He-Atoms als 1^1S_0 -Zustand

mit $n = 1, S = 0 \Rightarrow 2S + 1 = 1, L = 0$ (Gesamtbahndrehimpuls beider Elektronen $L = l_1 + l_2$), $J = 0$ (Gesamtdrehimpuls $J = L + S$ mit $|J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$) Der Index 0 unten rechts (1^1S_0) bezeichnet J . Der Index 1 oben links gibt die Multiplizität an.

- Durch Zuführung von Energie erfolgt Anregung des He-Atoms, d.h. Elektronen gehen in energetisch höheres Niveau über (z.B. $n \geq 2$).
Während der Grundzustand wegen des Pauliprinzips ein Singulett-Zustand ist, können angeregte Zustände als Singulett- und Triplett-Zustände realisiert werden.
Beispiele sind in folgender Abbildung gegeben, wobei jeweils für das zweite Elektron gelten soll $n_2 = 1, l_2 = 0, m_{l_2} = 0, m_{s_2} = 0$:

m_{s_2}	—	0	0	1	1	1
Elektronenspin $n = 2$		↓	↑	↑	↓	↑↓
Elektronenspin $n = 1$	↑↓	↑	↑	↑	↓	↑↓
Kopplung der Drehimpulse	• • $S = 0, L = 0$	• • $S = 0, L = 0$	↑ • $S = 1, L = 0$	↑↑ $S = 1, L = 1$	↑↓ $S = 1, L = 1$	↑↓ $S = 1, L = 1$
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

Abbildung 2: Symbolische Darstellung der Quantenzahlen für Grundzustand und erste angeregte Zustände des He-Atoms.

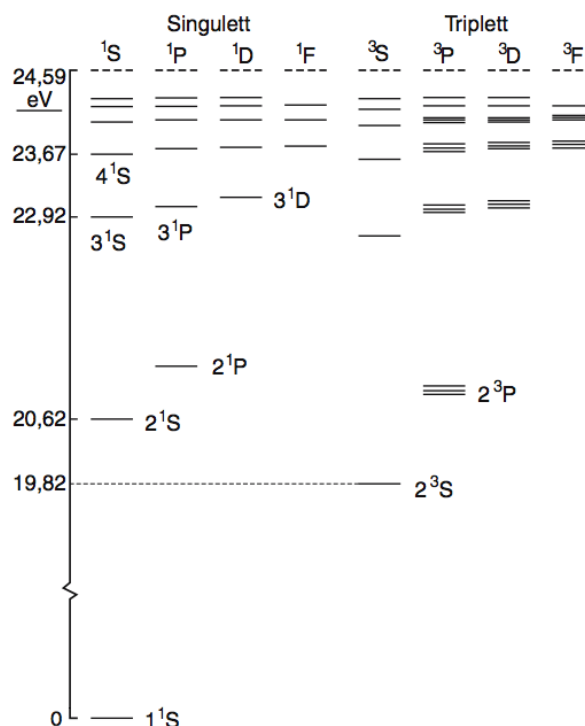


Abbildung 3: Termschema der Singulett- und Triplett-Zustände des He-Atoms für $L = 0$ bis $L = 3$. Der Energienullpunkt ist hier auf den Grundzustand 1^1S_0 gelegt.

- Wegen der Spin-Bahn-Kopplung spalten alle Triplett-Zustände mit $S = 1$ und $L \geq 1$ auf in drei Feinstrukturkomponenten mit $J = l_1 + l_2 + l_1 + s_2$. Das Termschema des He-Atoms

besteht deshalb aus nicht-aufspaltbaren Singulett-Zuständen und aufspaltbaren Triplett-Zuständen.

- Aufgrund des Pauliprinzips unterscheiden sich Singulett- und Triplett-Zustände energetisch voneinander, auch wenn die räumlichen Quantenzahlen (n_1, l_1, m_{l_1}) identisch sind, z.B. $\Delta E = E(2^1S) - E(2^3S) = 0,78 \text{ eV}$. Durch die Pauli-Abstoßung kommt es zu einem größeren Abstand der beiden Elektronen im Zustand 2^3S als im 2^1S -Zustand, was zu einer kleineren mittleren Coulomb-Energie im 2^3S -Zustand führt: $\langle E_{pot}(2^3S) \rangle < \langle E_{pot}(2^1S) \rangle$.

5.1.6 Das Heliumspektrum

- Das He-Spektrum beschreibt alle erlaubten Energieübergänge zwischen Niveau E_i und E_k , zwischen denen die Elektronen durch Emission und Absorption von Photonen übergehen können. Die Photonenenergie lautet: $h \cdot \nu_{ik} = E_i - E_k \Rightarrow \lambda_{ik} = \frac{h \cdot c}{E_i - E_k}$.
- Der Übergang eines Elektrons in ein neues Niveau führt zu einer Änderung dessen Quantenzahlen (n, l, m, j, s) , wobei das andere Elektron unverändert bleibt.
- Die Auswahlregeln für die Übergänge entsprechen denen des H-Atoms: $\Delta L = \pm 1$, $\Delta M_L = 0 \pm 1$, $\Delta S = 0$.
- Übergänge zwischen Zuständen des Singulett-Systems ($S = 0$) und des Triplett-Systems sind verboten ($S = 1$).

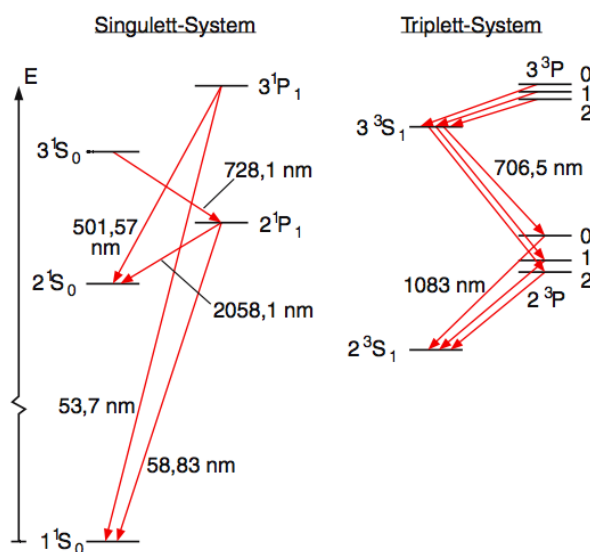


Abbildung 4: Singulett- und Triplett-Übergänge im Emissionsspektrum des He-Atoms.

5.2 Aufbau der Elektronenhülle größerer Atome

Besitzt ein Atom mehr als zwei Elektronen, so erfolgt der Aufbau der Elektronenhülle mit den verschiedenen Energiezuständen wie folgt: (1) Das Pauliprinzip muss erfüllt sein, (2) die Gesamtenergie aller Elektronen für den Grundzustand jedes Atom wird minimal.

5.2.1 Das Schalenmodell der Atomhüllen

- Die radiale Verteilung der Elektronen um den Kern ist bestimmt durch die Hauptquantenzahl n und die Drehimpulsquantenzahl l : $r^2|R_{n,l}(r)|^2$.
- Zu jedem l gibt es $(2l + 1)$ Wellenfunktionen $Y_{m_l}^l$ mit verschiedenen m_l und $l = 0, 1, \dots, n - 1$. Insgesamt gibt es zu jedem n

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (25)$$

verschiedene Zustände, die für verschiedene Spins mit insgesamt $2n^2$ Elektronen besetzt werden können.

- Bestimmt man die zeitliche gemittelte Ladungsdichteverteilung der Elektronen um den Kern, so ergibt sich durch Summation über die Quantenzahlen l, m_l bei festem n eine kugelsymmetrische Verteilung. Diese Funktion hat Maxima bei verschiedenen Radien, die von n abhängen. Sie werden als **Elektronenschalen** bezeichnet und geben die wahrscheinlichsten Aufenthaltsorte der Elektronen an:
 $n = 1$: K-Schale, $n = 2$: L-Schale, $n = 3$: M-Schale, $n = 4$: N-Schale, $n = 5$: O-Schale
- Die Schalen, in denen die Elektronen die gleichen Quantenzahlen (n, l) besitzen, nennt man **Unterschalen**.
- Zu jedem Wert von n gibt es n verschiedene l und damit n Unterschalen.
- Nach dem Pauliprinzip kann jede Elektronenschale mit maximal $2n^2$ Elektronen besetzt sein.

5.2.2 Sukzessiver Aufbau der Atomhüllen mit steigender Kernladungszahl

- Der Aufbau der Elektronenhülle für verschiedene Atome wird neben dem Pauliprinzip durch die **Hundsche Regel** ausgedrückt:

Im Grundzustand hat der Gesamtspin den größtmöglichen Wert, der mit dem Pauliprinzip vereinbar ist.

- Folgende Abbildung verdeutlicht den Aufbau der Elektronen für die Grundzustände aller Elektronen bis $Z = 10$.

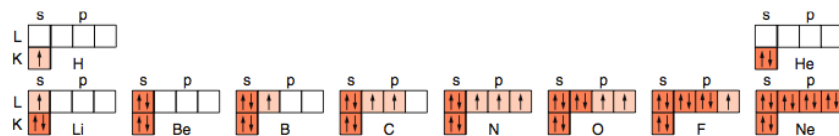


Abbildung 5: Aufbau der Elektronenkonfigurationen für die Grundzustände der zehn leichtesten Elemente.

- Für Bor mit $Z = 5$ bedeutet das: die ersten vier Elektronen werden besetzt in den Zustand $(n = 2, l = 0)$. Das fünfte Elektron muss dann im Zustand $(n = 2, l = 1)$ sein, um den Grundzustand $2^2P_{1/2}$ von Bor zu realisieren. Grundzustände anderer Atome sind in der Tabelle gezeigt. Hierbei ist die aufgezeigte Elektronenkonfiguration immer die energetisch niedrigste realisierbare Anordnung. Andere Elektronenverteilungen würden Anregungen des jeweiligen Atoms wiedergeben.

Schale			K	L		M			O
Z	Element		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	Wasserstoff	1						
2	He	Helium	2						
3	Li	Lithium	2	1					
4	Be	Beryllium	2	2					
5	B	Bor	2	2	1				
6	C	Kohlenstoff	2	2	2				
7	N	Stickstoff	2	2	3				
8	O	Sauerstoff	2	2	4				
9	F	Fluor	2	2	5				
10	Ne	Neon	2	2	6				
11	Na	Natrium	2	2	6	1			
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2			
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1		
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2		
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3		
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4		
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5		
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6		
19	K	Kalium	2	2	6	2	6	1	
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6	2	
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2
22	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2

Abbildung 6: Elektronenanordnung der Elemente im Grundzustand.

5.2.3 Atomvolumen und Ionisierungsenergien

- Die Schalenstruktur lässt sich experimentell nachweisen. So steigt z.B. das Atomvolumen sprunghaft an, wenn eine neue Schale gebildet wird. Auch die Ionisierungsenergien zeigen Periodizitäten, die durch den Schalenaufbau bedingt sind.

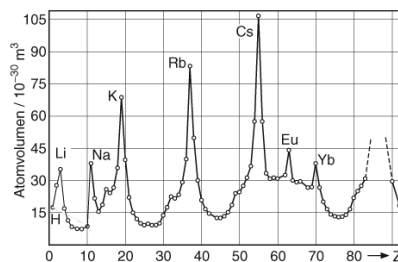


Abb. 6.16. Variation der Atomvolumina mit der Kernladungszahl Z

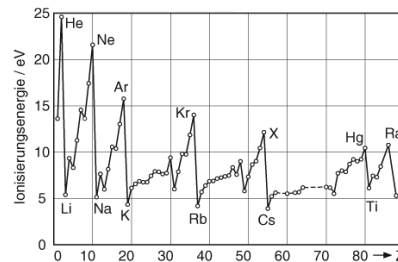


Abb. 6.17. Variation der Ionisierungsenergie mit der Kernladungszahl Z

Abbildung 7:

- Um ein Elektron aus der äußersten Schale herauszulösen, muss folgende Ionisierungsenergie aufgewendet werden:

$$W_{\text{ion}} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = Ry^* \cdot \frac{Z_{\text{eff}}}{n^2}, \quad (26)$$

wobei $\langle r \rangle = r_n$ die mittlere Entfernung des Elektrons vom Kern ist und $Z_{\text{eff}} \cdot e$ die effektive, teilweise abgeschirmte Kernladung.

- Die größten Ionisierungsenergien müssen bei Edelgasen aufgewendet werden, da hier die Schalen abgeschlossen sind, die effektiven Kernladungen am größten und r_n am kleinsten. Im Gegensatz dazu haben Alkaliatome die kleinsten Ionisierungsenergien, da r_n maximal ist und Z_{eff} minimal.
- Zur Berechnung der Abschirmung aus der Ionisierungsenergie bestimmt man zunächst die Ionisierungsenergie eines Elektrons für unabgeschirmte Atomkerne:

$$W_0 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = Ry^* \cdot \frac{Z^2}{n^2}. \quad (27)$$

Vergleich mit W_{ion} liefert die effektive Kernladung und somit die Abschirmung $S = Z - Z_{\text{eff}}$:

$$Z_{\text{eff}} = n \sqrt{\frac{W_{\text{ion}}}{Ry^*}} \Rightarrow S = n \sqrt{\frac{W_0 - W_{\text{ion}}}{Ry^*}}. \quad (28)$$

5.2.4 Das Periodensystem der Elemente

- Die Ordnungszahl im Periodensystem entspricht der Kernladungszahl Z , d.h. die Zahl der Elektronen der Atome. Bei der n -ten Periodizität wird von links nach rechts die n -te Elektronenschale aufgebaut.
- Die Massenzahlen liegen bei Elementen mit nur einem Isotop nahe bei ganzen Zahlen. Die Differenz wird durch den **Massendefekt**, d.h. der Kernbindungsenergie E_{KB} bewirkt: $\Delta M = E_{KB}/c^2$.
- Für Elemente, die als Isotopengemisch vorkommen, gilt: Die mittlere Massenzahl \bar{m} ist bestimmt durch die relative Häufigkeit $\eta_i = N_i / \sum N_i$, mit der die verschiedenen Isotope vorkommen: $\bar{m} = \sum_i \eta_i m_i$. N_i ist die Zahl der Atome des Isotops in 1 kg des Isotopengemisches.
- Chemische Eigenschaften der Atome werden hauptsächlich durch die äußersten Atome bestimmt, da nur diese bei chemischen Reaktionen beteiligt sind und Bindungen bilden bzw. spalten. Wird bei einer chemischen Reaktion eine Bindung dissoziiert (gespalten), so muss die Bindungsenergie zur Spaltung der Elektronen und damit des Moleküls aufgebracht werden. Entsprechende Energien liegen im Bereich 0,1 – 10 eV. Solche Energien können z.B. durch Stöße übertragen werden, denn thermische Energien reichen oft nicht aus zur Dissoziation.
- Alle Atome mit der selben Anzahl an Elektronen in der äußersten Hülle stehen im Periodensystem in einer Spalte untereinander. Sie weisen ähnliche Ionisationsenergien und ein vergleichbares chemisches Verhalten auf.
- Alle Atome, deren äußerste Elektronen (**Valenzelektronen**) in der selben Schale sind, stehen in einer Reihe im Periodensystem. Sobald die Schale aufgefüllt ist, beginnt eine neue Reihe.

5.3 Alkaliatome

- Alkaliatome haben nur ein Valenzelektron und sind damit dem Wasserstoffatom am ähnlichsten.
- Das Valenzelektron bewegt sich in einem kugelsymmetrischen Potenzial um den Kern; es gilt $L = 0$, $S = 0$, $J = 0$.

- Durch Absorption eines Photons kann das Atom angeregt werden und das Valenzelektron wechselt in eine Schale weiter außen. Durch Rücksprung in den Grundzustand wird ein Photon ausgesandt. Das entsprechende Elektron wird als **Leuchtelektron** bezeichnet.
- Das Coulomb-Potenzial, in dem sich das Elektron bewegt, kann für große Elektronenabstände vom Kern angenähert werden durch

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (29)$$

Die Kernladung $Z \cdot e$ wird hierbei durch die $(Z - 1)$ Elektronen effektiv abgeschirmt, was für $r < r_c$ jedoch nicht mehr der Fall ist. Für $r < r_1(n = 1)$, d.h. das Elektron befindet sich näher am Kern als der Abstand der innersten Schale zum Kern, erfährt das Elektron die volle Kernladung. Für diesen Fall wird der Potenzialverlauf beschrieben durch

$$\frac{-Z \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r} < \phi_{\text{eff}}(r) < \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (30)$$

wobei gilt

$$\lim_{r \rightarrow 0} \phi_{\text{eff}} = \frac{-Z \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \phi_{\text{eff}} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (31)$$

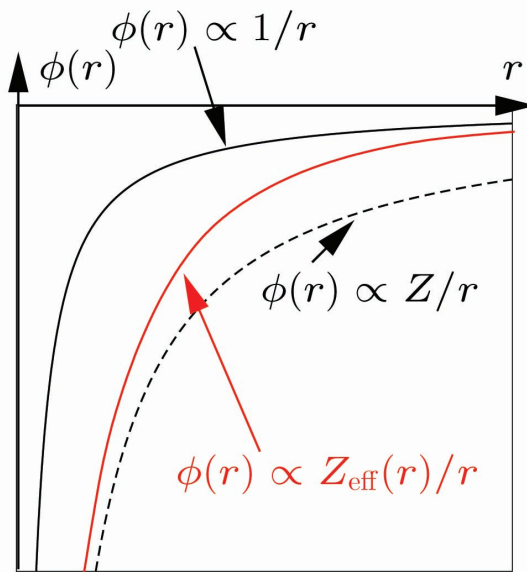


Abbildung 8: Verlauf des effektiven Potentials für das Leuchtelektron bei Alkaliatomen.

- Für große Hauptquantenzahlen n werden die Energieniveaus in Alkaliatomen denen des H-Atoms immer ähnlicher, da sich die entsprechenden Potentiale annähern. Analog kann man die Zustände der Alkaliatome durch die Rydberg-Formel beschreiben:

$$E_{n,l} = -\frac{Ry^*}{n_{\text{eff}}^2} = -\frac{Ry^*}{(n - \delta_{nl})^2}. \quad (32)$$

Hierbei ist $n_{\text{eff}} = n - \delta_{nl}$ die effektive Quantenzahl und δ_{nl} der **Quantendefekt**, der die Änderung der Energiewerte gegenüber dem Wasserstoffatom beschreibt.

- Für Alkaliatome gilt, dass Niveaus mit gleichen n aber unterschiedlichen l verschiedene Energien haben, weil die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Valenzelektrons für Radien $r < r_c$ von l abhängt. Dies führt wiederum dazu, dass die Polarisation der Elektronenhülle durch das Leuchtelektron je nach Bahndrehimpuls l von der Kugelsymmetrie abweicht und damit den Abstand r ändert.
- Weitere Effekte des Quantendefekts sind: (1) Abweichung des effektiven Potenzials vom Coulomb-Potenzial. Dies führt zu verschiedenen Energien des Leuchtelektrons aufgrund unterschiedlicher *Eintauchwahrscheinlichkeiten*. (2) Beim Eintauchen des Leuchtelektrons in die Elektronenhülle kann es zu einem Elektronenaustausch kommen, was zur Verringerung der Energie führt.