

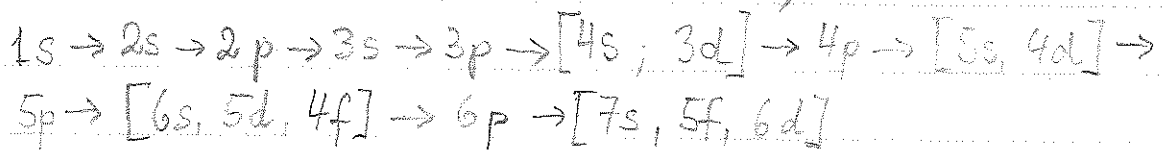
3.3 Struktur der Elektronenhülle

Aufgrund des Pauli-Prinzips darf ein Zustand mit den QZ $\{n, l, m\}$ nur mit max. 2 Elektronen ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) besetzt sein. Insgesamt ergeben sich also für eine Haupt QZ n :

$$k = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \text{ Zustände}$$

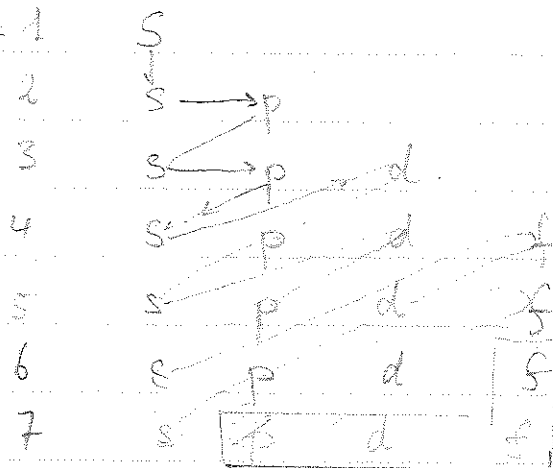
die mit insgesamt $2n^2$ Elektronen besetzt werden können.

Die energetische Reihenfolge der Besetzung verschiedener Energiezustände
Ene (Aufhebung der Entartung wg. Korr. $V(r)$):



Merkmalfolgen:

Abb. I.5



Schalen und Unterschalen

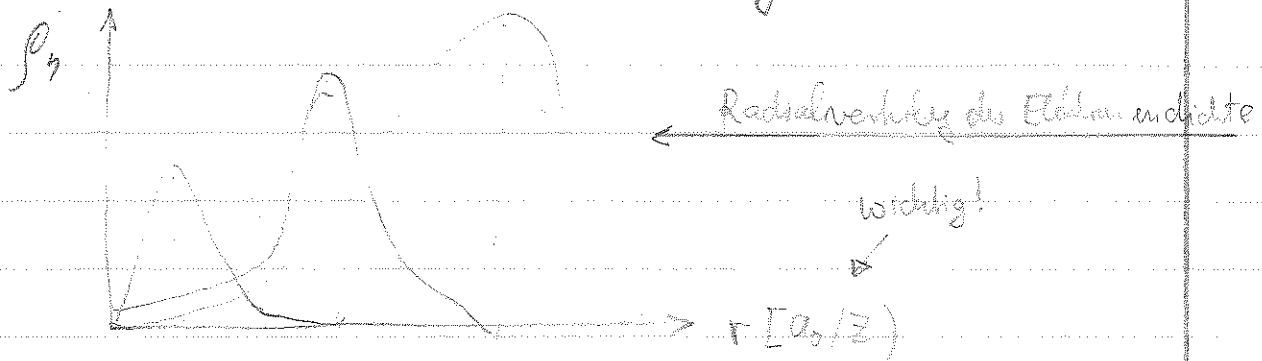
Die Summe aller $2n^2$ Elektronen einer Hauptquantenzahl n bilden ein kugelsymmet. Ladungsverteilung (Summe über alle Kugeloberflächen $\propto e^{-r}$ bei festem $n \Rightarrow$ kugelsymmet. Verteilung).

*) $[4s, 3d]$ = Klammern deuten an, dass die Zustände sehr nahe beieinander liegen und es zu Änderungen der Besetzungsreihenfolge kommen kann.

Radiale Ladungsdichteverteilung (selb. kurz)

$$S_{nl}(r) \sim \sum_l r^2 |R_{nl}(r)|^2 \cdot (2n^2 \cdot e) \quad *)$$

Abbildung I.6



Der Großteil der Ladungsdichte ist bei gegebener Hauptqz. n in einer Kugelschale konzentriert:

$n=1$	K-Schale	$n=3$	M-Schale	$n=5$	O
$n=2$	L-Schale	$n=4$	N-Schale	$n=6$	P

Der mittlere Radius des Maximums nimmt dabei mit steigendem n zu. Da die „intrinsische Längenskala“ aber in Einheiten von a_0/Z gegeben wird, wird diese Zunahme durch die stärker Coulomb-Anziehung kompensiert.

Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen hängt von l ab: verschiedene l -Werte bilden Unterschalen (s, p, d, f) zur Hauptschale.

Frage: Was ist die energetisch günstigste Konfiguration bei nicht völlig besetzten Unterschalen? Spin + Drehimpuls?

*) Um aus der Radialfkt $R_{nl}(r)$ die radiale Dichte zu erhalten muß über $r^2 \sin\theta d\theta d\phi$ integriert werden. $\rightarrow r^2 R_{nl}(r) \sim \rho$

3.4 Grundzustand des Mehr-Elektronensystem und Hund'sche Regeln

Am Beispiel der verschiedenen Drehimpulskopplungen für die p^2 -Elektronenkonfiguration wurde gezeigt, daß es für eine feste Elektronenkonfiguration eine Vielzahl von Termen gibt. Einer dieser Zustände sollte der energetisch tiefste Zustand sein, den das Atom im Grundzustand einnimmt.

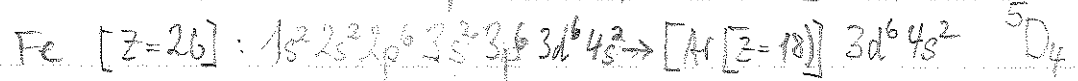
Aus spektroskopischen Daten vieler Atome wurden von F. Hund die folgenden empirischen Regeln aufgestellt:

1. Für abgeschlossene Schalen und Unterschalen gilt:

$$L=0, S=0 \rightarrow J=0$$

Die Überlagerung der Wellenfkt. abgeschlossener Schalen führt auf eine kugelsymmetr. Ladungsverteilung:
Spektroskop. Notation: 1S_0 (Singlet ohne Feinststruktur, $J=L=0$)

→ Es genügt für die spektroskop. Analyse sich auf die Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen zu beschränken:



2. In einer nicht abgeschlossenen s, p, d, f-Unterschale liegen die Zustände mit max. Spin S energetisch am tiefsten.

(→ symmetr. Spinwellenfkt → max. Abstand → minimale Coulomb-Abstoßung)

Die Multiplizität (= Anzahl der verschiedenen J -Werte koppelt) mit S und L : $|L-S| \leq J \leq L+S$ ist dann für $S \leq L$: $(2S+1)$ und für $L < S$: $(2L+1)$

3. Für Terme mit max. S liegen die Terme mit max. L am tiefsten. Die zu einer Unterschale gehörenden m -Zustände werden so aufgefüllt, daß die Spin-Elektronen erst die $m=l$, $m=l-1$, ... Abfälle besetzen

Bsp. C ($Z=6$) $[1s^2 2s^2] l p^2$ $\overset{m}{p} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline -1 & 0 & +1 \\ \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array} \Rightarrow L=1, S=1$
Be

4. Ist die s, p, d, f Unterschale

- (i) weniger als halb gefüllt: Term mit $J = |L-S|$ ist Grundzustand
(ii) mehr als halb gefüllt: Term mit $J = L+S$ ist —
($\hat{=}$ Löcher)

(ad.) Bsp: C Spin $S=1$ kann mit $L=1$ zu $J=2, 1, 0$ koppeln.
 \rightarrow entspricht dem Triplett $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
Zustand 3P_0 ($J=0$) liegt energetisch am tiefsten

(entspricht der Antiparallelschließung von \vec{l} und \vec{s} im Falle von Wärmestoff)

(ad.) Bei mehr als halb gefüllten Schalen:

Fehlende Elektronen können als Löcher mit positiver Ladung behandelt werden \rightarrow parallel Ausrichtung von \vec{s} und \vec{l} minimiert die Energie \rightarrow max J am tiefsten.

Bsp: O Spin $S=1$ kann mit $L=1$ zu $J=2, 1, 0$ koppeln
Zustand 3P_2 ($J=2$) liegt energetisch am tiefsten

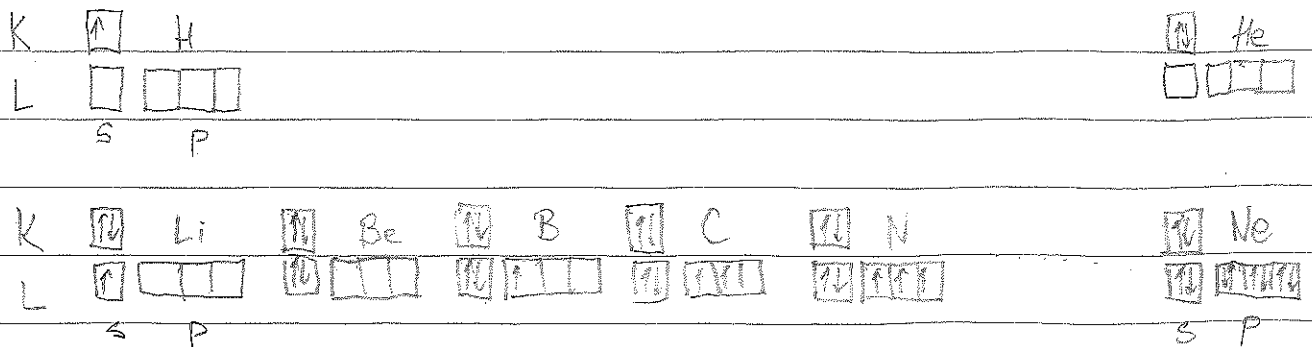
4. Ordnung der Elemente

4.1 Aufbau der Atomhülle

Durch sukzessives Auffüllen der Schalen und Unterschalen erhält man die Elektronenkonfiguration der Elemente $Z > 2$:

K	H.	$1s^1$	
$n=1$	He	$1s^2$	\rightarrow Abb. I.7
L	Li	$1s^2 2s^1$	
$n=2$	Be	$1s^2 2s^2$	
	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	
	C	$2p^2$	
	N	$2p^3$	
	O	$2p^4$	
	F	$2p^5$	
	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	
M	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	
$n=3$:		

Spin-Konfiguration (\rightarrow Abb. I.8)



Nach $Z=18$ (Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) wird mit dem nächsten Element nicht die 3d-Unterschale aufgefüllt (s. Merkgel oben + Abb. I.5) sondern es wird erst die 4s Unterschale gefüllt.

Z=19	K	[Ar] $4s^1$
20	Ca	[Ar] $4s^2$
21	Sc	[Ar] $4s^2 3d^1$
22	Ti	[Ar] $4s^2 3d^2$
23	V	[Ar] $4s^2 3d^3$
24	Cr	[Ar] $4s^1 3d^5$
25	Mn	[Ar] $4s^2 3d^5$
30	Zn	[Ar] $4s^2 3d^{10}$
31	Ga	[Ar] $4s 3d^{10} 4p^1$

auch Abb. I.7

Übergangselemente
= Auffüllen der 3d Schale

Da die 3d-Unterschale innerhalb der 4s-Schale liegt, werden die chemischen Eigenschaften dieser Elemente vor allem durch 4s-Elektronen gegeb.

Die nächste Merkmalsmäßigkeit findet nach Krypton ($Z=36$) statt. Mit Rb ($Z=37$) wird erst die 5s-Schale gefüllt. Die 4d Unterschale wird zwischen $Z=39$ (Yttrium) und $Z=48$ (Cd Cadmium) gefüllt.

Nach Xe ($Z=54$): Cs: $6s^1$, Ba: $6s^2$, 4f-Unterschale, 5d-Unterschale
und nach Rn ($Z=86$): Fr: $7s^1$, Ra: $7s^2$, 5f — — —, 6d-Unterschale

Da der Radius der Unterschalen mit n leicht anwächst, werden mit dem Einbau der Elektronen in die d und f Unterschalen Zustände besetzt, die geringeren mittleren Abstand zum Kern aufweisen ^{als} die bereits besetzten s+p Orbitale mit größerem n . Man spricht deshalb auch von inneren Unterschalen (3d, 4d, 5d, 4f, 5f)

4.2 Ionisationsenergie und Atomvolumina

Insbesondere die gemessenen Atomvolumina + Atomradien belegen die oben diskutierte Schalenstruktur der Elektronenhülle. Bei der Bestimmung der Atomvolumina und Radien kommen unterschiedliche Methoden zur Anwendung (Röntgenstrukturanalysen von Kristallen, Allg. Gasgleichung für atomare Gase, ...) → Abb. I.9 Atomradien

Atomradien zeigen Periodizität: Immer wenn ein Elektron in eine neue Schale eingebaut wird (Li, Na, K, Rb, Cs) steigt der Atomradius stark an ($n \rightarrow n+1$).

Die gleiche Periodizität findet man bei der gemessenen Ionisationsenergie = Energie um das am schwächsten gebundene Elektron (n, l, m) mit mittlerem Radius $\langle r \rangle = r_n$ ins Unendliche zu bringen.

$$\text{Ionisationsenergie: } E_{\text{ion}} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} dr = \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi \epsilon_0 r_n} \approx R_{\text{y}}^* \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

(wg. $r_n = \frac{(hc) n^2}{m c^2 Z_{\text{eff}}}$)

wobei Z_{eff} die effektive (= abgeschirmte) Kernladung ist, die das äußerste Elektron sieht.

→ Abb. I.9 Ionisationsenergie

- Edelgase besitzen den kleinsten Wert von r_n und die größte effektive Kernladung Z_{eff} und deshalb die größte Ionisationsenergie
- Alkali-Atome besitzen die kleinste Ionisationsenergie - die Elektronen befinden sich weiter außen und sehen eine gut abgeschirmte Kernladung.