

1. Atome jenseits Helium - Vielteilchensystem

1.1. kurze Wiederholung Wasserstoff

Aus Lösung der 3d Schrödingergleichung
mit Coulomb-Potential $V = -\frac{Ze^2}{r}$

NB: ab jetzt $e^2 = 1.44 \text{ eV nm} = 1.44 \text{ MeV fm}$ (esu)
erhalte Wellenfunktionen und Energieniveaus

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e c^2 Z^2 e^4}{2(\hbar c)^2} = -\frac{1}{n^2} \underbrace{\frac{m_e c^2 \alpha^2}{2}}_{E_0} Z^2$$

mit $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ $E_0 = 13.605698 \text{ eV}$

Rydberg Energie

Rydberg-Energie Ry im letzten Semester
aber in vielen Büchern wird dieses Symbol
verwendet für $\frac{E_0}{\hbar c} = 1.0973732 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} = Ry \equiv Ry_\infty$

Rydbergkonstante zur Beschreibung
von Spektren

NB: - Massen dieses Semesters immer in Form
von mc^2

also $m_e c^2 = 511 \text{ keV}$

- auch h nicht alleine, sondern immer

$\hbar c = 1240 \text{ eV nm}$ oder meistens

$\hbar c = 197 \text{ eV nm} = 197 \text{ MeV fm}$

Energieniveaus Wasserstoff $E_n = -\frac{1}{n^2} E_0$ $z=1$
 Fig. 1.1

3 Quantenzahlen n, l, m_l Wellenfunktion hängt

von allen 3 ab, Energieniveaus nur von n

für Radial- und Winkelanteil der Wellenfunktionen siehe Fig 1.2, 1.3 Bohrradius $a_0 = \frac{(\hbar c)^2}{m_e c^2 e^2} = 0.0529 \text{ nm}$

- Spektrum $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{\hbar c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$
 genaue Messung: $R_{yH} = \frac{R_{y\infty}}{1 + m_e/m_p}$ für opt. Übergänge
 Benutzung reduzierter Masse

- Elektron hat Spin $s = 1/2$ 2 Orientierungen $m_s = \pm \frac{1}{2}$ up down
 Spin-Bahnkopplung $\rightarrow$ Feinstruktur aufspaltung im Spektrum, totaler Drehimpuls $\vec{J}$ durch vektorielle Kopplung von $\vec{L}$ und $\vec{S}$

Quantenzahlen j, m_j
Feinstruktur aufspaltung der Niveaus mit

$$j = l + 1/2 \quad \text{und} \quad j = l - 1/2$$

$$\Delta E_{FS} = \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) E_n$$

Sommerfeld Feinstrukturformel
 (einschließlich relativistischer Effekte)

$$E_{nj} = E_n + \Delta E_{FS}$$

- außerdem:

Lamb shift quantenelektrodynamischer Effekt
 (WW des Elektrons mit dem Vakuum) hebt perfekte Entartung von $2s_{1/2}$ und $2p_{1/2}$ Niveaus auf $4.375 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$
 und generell $l = j \pm 1/2$

Hyperfeinstruktur aufspaltung

WW des Kernspins mit magn. Moment des Elektrons $\Delta E_{HFS} \propto \vec{I} \cdot \vec{J}$

1.2. kurze Wiederholung Helium

Für Systemen mit mehr als 1 Elektron muß Coulomb WW der Elektronen (repulsiv) berücksichtigt werden, reduziert Bindung Abschätzung:

$$E_{gs} \approx -Z^2 E_0 + \frac{5}{4} Z E_0 \approx -74.8 \text{ eV}$$

angeregte Zustände näherungsweise

$$E = -E_0 \left(Z^2 + \frac{(Z-1)^2}{n^2} \right) \text{ für 1 El in } n=1, 1 \text{ El in } n_2$$

keine analytische Lösung der Schrödingergleichung, nur numerisch, da über räumliche Verteilung der Elektronen integriert werden muß (was aber bereits Lösung, also Wellenfunktionen voraussetzt).

Lösung durch Variationsprinzip (Ritz) da es kein normiertes $\tilde{\Psi}$ gibt, so daß $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle < E_0 \leadsto$ fundl. Lösung durch Minimierung der Energieeigenwerte

des weiteren:

Symmetrisierung der Wellenfunktion

Elektronen sind Fermionen, totale Wellenfunktion muß antisymmetrisch bezüglich Vertauschung sein

enthält Pauliprinzip $\equiv$ jeder durch einen Satz von Quantenzahlen eindeutig identifiziert Zustand kann nur von 1 Elektron (Fermion) besetzt sein

Produkt aus Orts- und Spinanteil der WF muß antisymm. sein

Kopplung der Bahndrehimpulse der beiden Elektronen zu totalem Bahndrehimpuls $\vec{L}$

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i \quad \text{für He} \quad \vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$$

Kopplung der Spins $\vec{s}_i$ zu totalem Spin $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$
für 2 $s = 1/2$ Elektronen 2 Möglichkeiten für Spinwellenfunktion

Symmetrisches Triplett $S=1$ $S_z = 1, 0, -1$

$$\chi_s = \uparrow\uparrow$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \quad \text{kurz für } \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \chi_2(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) + \chi_1(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) \chi_2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}))$$

$$\downarrow\downarrow$$

antisymmetrisches Singulett $S=0$ $S_z=0$

$$\chi_{as} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

für sym. Spinwellenfunktion muß Ortsanteil antisym. sein und umgekehrt

- Grundzustand: beide Elektronen im 1-s Zustand
 $\rightarrow$ nur $S=0$ antisym. Singulett für Spin möglich
 1^1S_0 -Zustand
 Homenklatur $n^{2S+1}L_J$

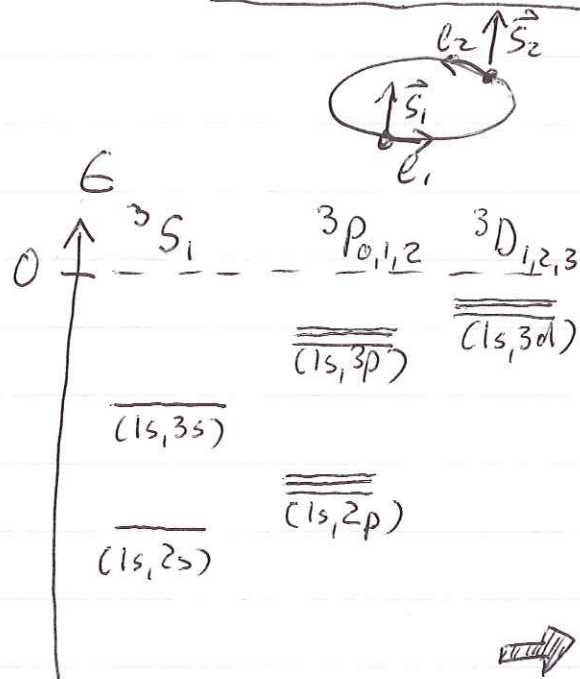
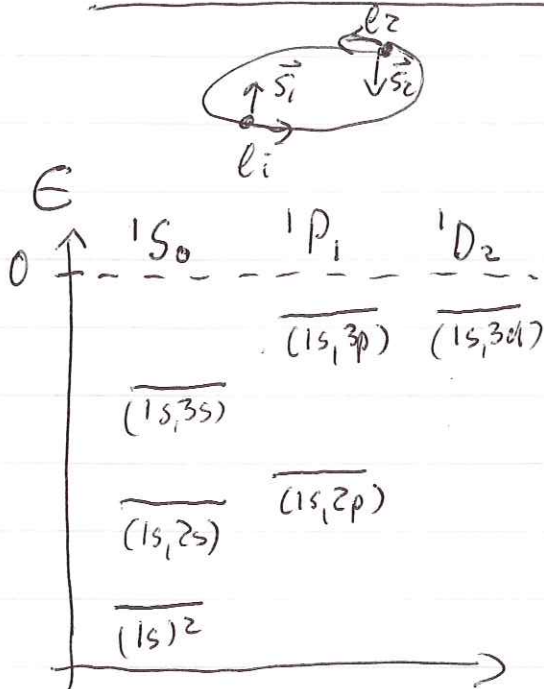
- angeregte Zustände: 2 Teilsysteme
 Zustände mit $S=0$ "Parahelium"
 und mit $S=1$ "Orthohelium"

niedrigste Zustände: 1 Elektron im 1s

Elektron 2 in 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, ----

Terme $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, \dots$ im
Parahelium ($S=0$)

$^3S_1, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}$ im
Orthohelium ($S=1$)



→ Fig 1.4

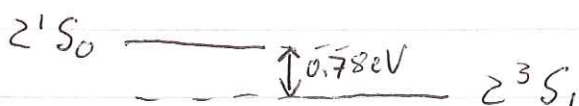
nach Pauliprinzip kein $(1s)^2$ im Orthohelium
S stärker gebunden als P, da geringere Abschirmung Kernlsg.

- Energie der Singulett-Terme deutlich höher als die der entsprechenden Triplet-Terme, da Coulombabstoßung der beiden Elektronen unterschiedlich

2^3S_1 hat antisym. Ortswellenfunktion

$$\psi_{as}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1s)\psi_2(2s) - (\psi_1(2s)\psi_2(1s)))$$

2^1S_0 hat sym. Ortswellenfunktion, die auch bei $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ nicht verschwindet $\rightarrow$ größere Coulombabstoßung $\langle V_{ee} \rangle = \frac{e^2}{\langle r_{12} \rangle}$



• Heliumspektrum

alle erlaubten Übergänge zwischen Energieniveaus E_i und E_k

Auswahlregeln: $\Delta L = \pm 1$ $\Delta M_L = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0$
 $\Delta J = 0, \pm 1$ (außer $0 \rightarrow 0$ verboten)

Spektrum von Übergängen zwischen Singulett-Zuständen viel weniger Linien als Spektrum zwischen Triplett-Zuständen $\Rightarrow$ [Fig. 1.5]

ursprünglich geglaubt, es gäbe 2 Heliumarten

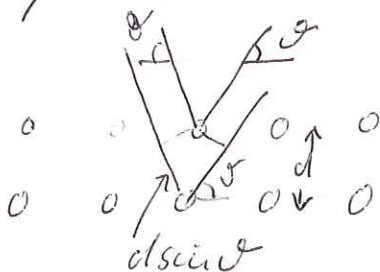
1.3. Vielelektronensysteme

Bereits 1913 systematische Studie der Röntgenspektren aller bekannten Elemente von Al bis Au durch Henry Moseley

Bombardierung der Elemente mit energetischen Elektronen (Kathodenstrahlröhre)

Messung der Röntgenenergie bzw. -wellenlänge durch Bragg-Streuung KFe Cyanid Kristall

Entdeckung Bragg: Röntgenstrahlen einer best. Wellenlänge werden von Kristall reflektiert wenn Einfallswinkel der "Bragg-Bedingung" entspricht $n\lambda = 2d \sin \theta$ W.L. Bragg 1912



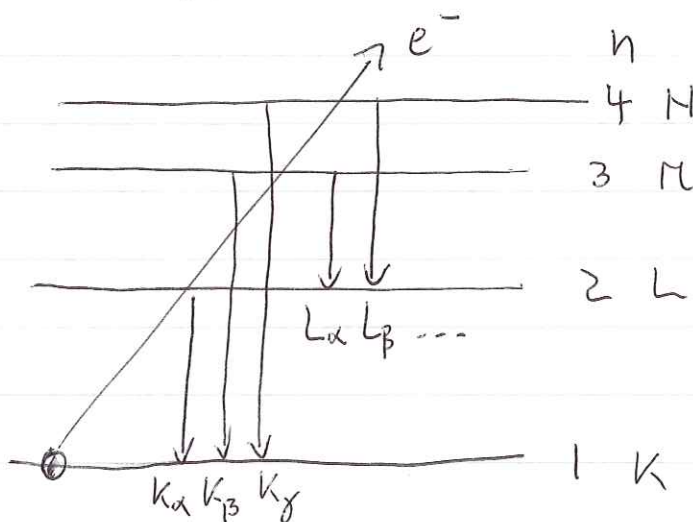
erstes Spektrometer zum Test der Bragg-Bedingung von Vater, William Henry Bragg, gebaut

Kenntnis von Gitterkonstante und genaue Winkelmessung $\rightarrow$ Wellenlänge der Röntgenstrahlen

Moseley findet für jedes Element charakteristische Röntgenlinien K_α und K_β , für schwere Elemente 5 zusätzliche $L_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon}$

- Klassifizierung der Daten: ordnet jedem Element Ordnungszahl* Z zu, trage $\sqrt{\nu}$ gegen Z auf linear zusammenhang Fig. 1.6

$$\nu = a(Z-b)^2$$



K_α : Elektron fällt von $2p_{3/2}$ nach $1s_{1/2}$

* Vor dem Boet. Anfang 1913: Ordnungszahl ist A/Z und Ladung des Kerns
Nov 1913: Z nicht immer A/Z , unabhängige Zahlen, aber Z ist Ladungszahl des Kerns

Moseley misst $\nu_{K_\alpha} = \frac{3}{4} c R_y (Z-1)^2$

Grimm's Lösung Schrödingergl. H ergibt Spektrum
 $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_y Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \sim \nu_{K_\alpha} = \frac{3}{4} c R_y Z^2$

aus Vergleich: effektives Z_{eff} für K-Linien $Z-1$
 Abschirmung Kernladung durch verbliebenes 1s-Elektron, b ist Abschirmkonstante, a unterschiedlich für $K_\alpha, K_\beta, \dots$

für $Z \geq 40$ L-Linien $b \approx 7.4$ $a \approx \frac{5}{36} = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right)$
 2 El. in K-Schale, 7 in L-Schale

Schlußfolgerung Rutherford: Atomtheorie, in der Kern von Elektronen in Quantenzuständen umgeben ist, ist korrekt (Bohr)

Z ist Protonenzahl im Kern, Schlußfolgerung auf noch nicht entdeckte Elemente mit z.B. $Z = 43, 61, 75$ später entdeckt, kein stabiles Isotop von $Z=43 \rightarrow$ Name Technetium

1.4. Schalenstruktur und Periodensystem d. Elemente

Wegen unterschiedlicher Abschirmung d. Kernladung Aufspaltung der Subniveaus zu jeder Hauptquantenzahl n . betrachte zunächst Grundzustandskonfigurationen: dem Pauli Prinzip folgend, werden Subniveaus sukzessive aufgefüllt

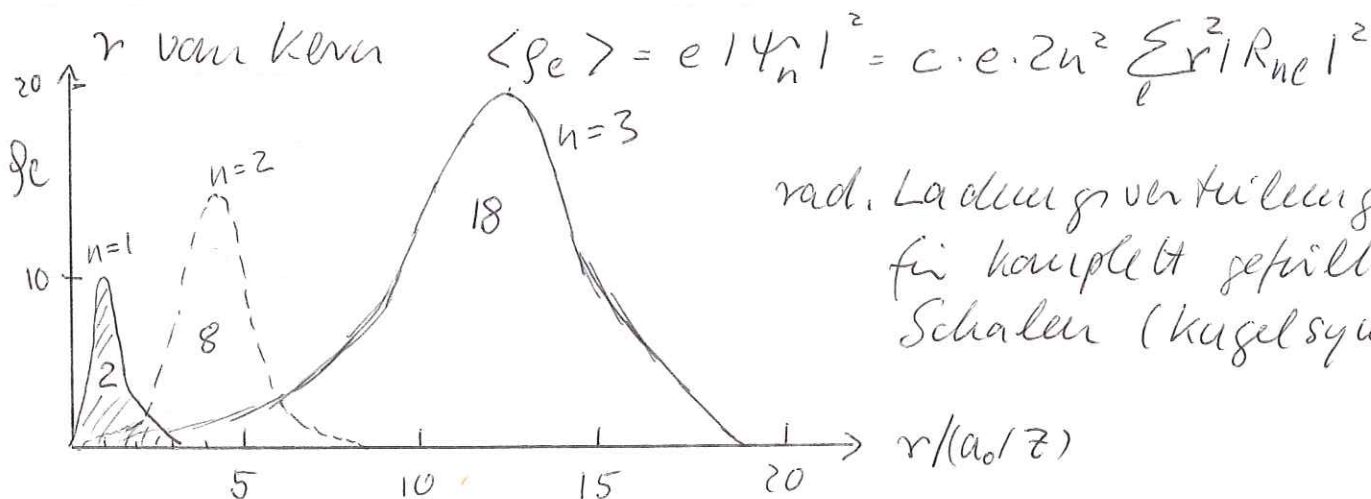
totale Entartung einer Schale

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

$\uparrow$ m_l Subniveaus

m_s -SubN.

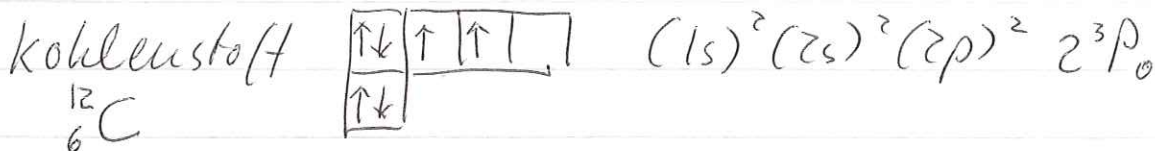
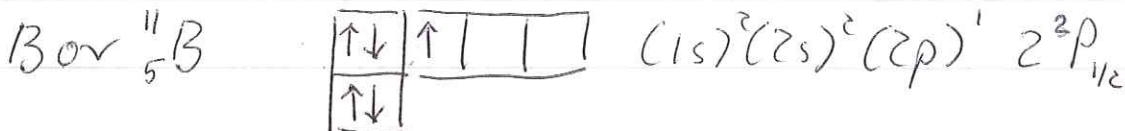
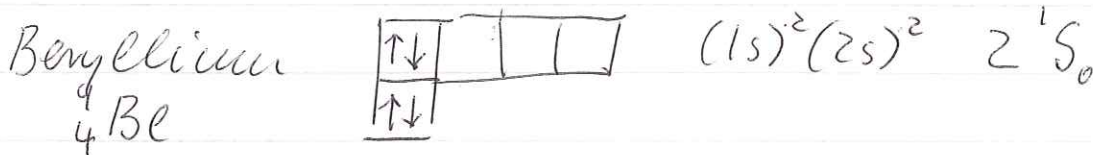
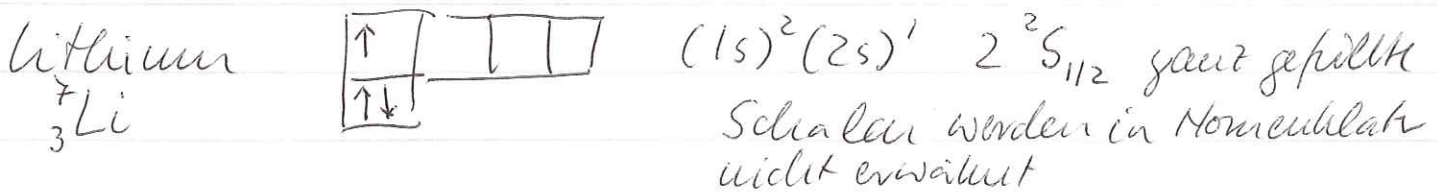
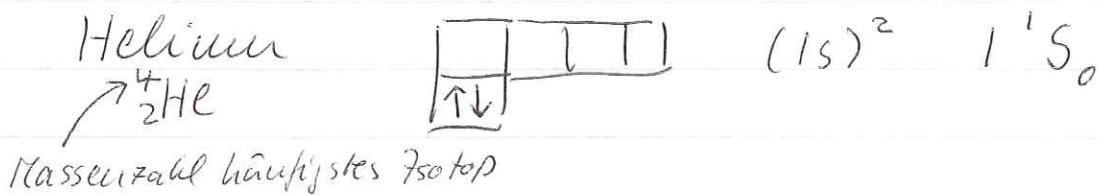
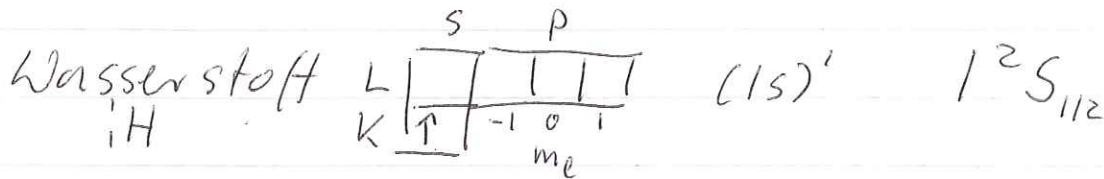
zeitlich gemittelte räumliche Verteilung einer ganz gefüllten Schale: kugelsymmetrisch, Summation über $\sum_{l,m} Y_{lm}^2$, Maxima bei best. Abständen



rad. Ladungsverteilungen für komplett gefüllte Schalen (kugelsym.)

Nomenklatur: $n=1$ K-Schale
 2 L-
 3 M-
 4 N-
 5 O-
 je n Unterschalen
 $l=0, \dots, n-1$

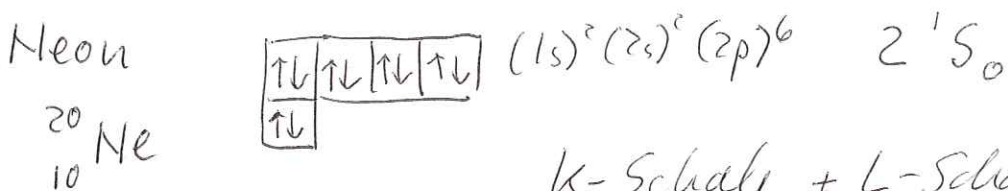
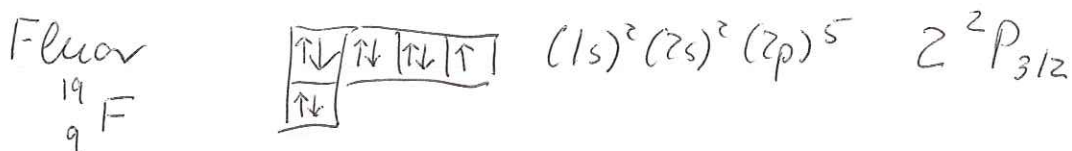
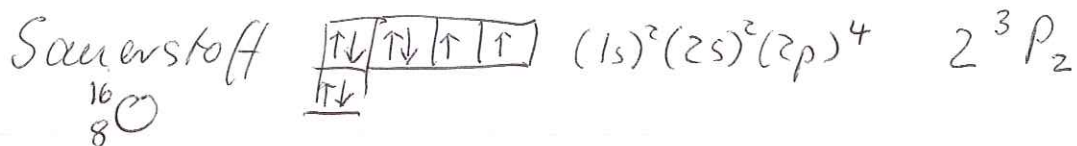
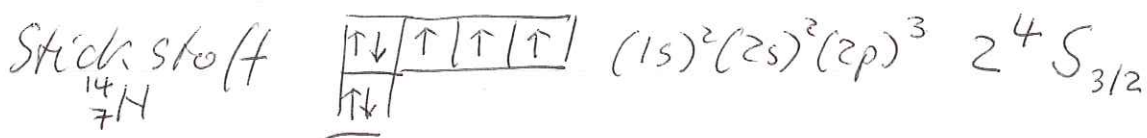
Sukzessive Auffüllung (Zunächst K und L)



Wie werden Unterschalen gefüllt? Hund'sche Regeln
 (empirisch für Grundzustand - energetisch Minimum)
 nach Friedrich Hund 1896-1997, bedeutende
 Beiträge zur Entwicklung d. Quanten- & Atomphysik

1. Hundsche Regel: Zustand mit max möglichen Spin hat niedrigste Energie (1925)
(haben wir bei He bereits aus antisym. räumlicher Verteilung und kleiner Coulombrepulsion d. Elektronen erklärt)
2. Hundsche Regel: die m_l -Unterzustände werden bei max. Spin so besetzt, daß L maximal wird
(verschiedene m_l Unterzustände haben größere räumliche Separation $\sim$ Min. Coulombrepulsion)
3. Hundsche Regel: ist eine Unterschale höchstens bis zur Hälfte gefüllt, dann ist der Zustand mit minimalem J der niedrigste, bei mehr als halbvoller Schale der mit max. J .

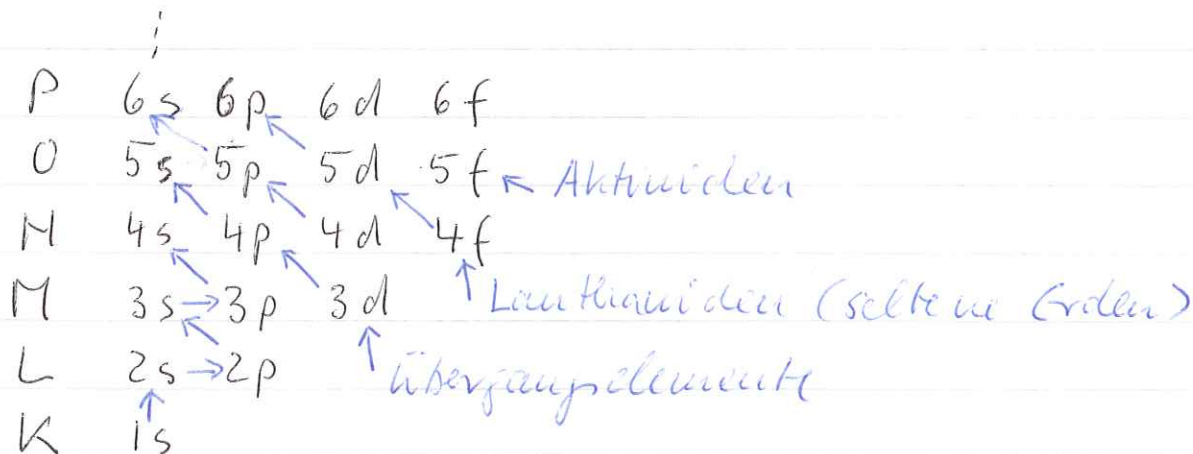
daher für Kohlenstoff Grundzustand 2^3P_0 (oben)
weiter im Periodensystem



Natrium 2^3Na $1s$ -Elektron in $3s$, Bezieht 11 -Schale
K-Schale + L-Schale voll

Wie geht es weiter? $\Rightarrow$ Fig. 1.7 se für Na
 beachte $1s^2 2s^2 2p^6$ - Rumpf. In der Tat wird
 nach 3p-Unterschale zunächst 4s gefüllt,
 dann 3d, dann 4p. 5-Elektronen sehen weniger
 Abschirmung der Kernladung. ${}^{39}_{19}\text{K} (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 4s^1$

Füllen der Unterschalen:



- mit der Schalenstruktur periodische Eigenschaften
 z.B. Atomradien: metallische oder kovalente Radien
 aus Röntgenanalyse von Kristallstrukturen d. Elemente
 Halbieren kürzeste Abstände. Für nicht gebundene
 (chemisch) Edelgase aus Dichte
 Radien nehmen innerhalb einer Gruppe zu, da immer
 weiter aussen liegende Schalen besetzt werden (siehe
 z.B. Alkalimetalle). Innerhalb einer Periode
 nehmen sie ab (keine neue Schale, aber immer
 höhere Kernladung)

Fokussierungsenergien $E_{\text{ion}} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{r^2} dr - E_{\text{kin}}$

$$E_{\text{ion}} = \frac{1}{2} \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{\langle r_n \rangle} \approx \frac{E_0 Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \quad (\text{Wenn wir näherungsweise Bohr radius einsetzen}) \quad r_n = \frac{(h)^2 n^2}{m_e e^2 Z e^2}$$

Formierung Energie max für Edelgase. Ganz gefüllte Schale besonders stabil. Minimal für Alkalimetalle, geben äusserstes 1s-Elektron besonders leicht ab. Sprünge nach gefüllter Schale.

- Periodensystem der bekannten Elemente $\Rightarrow$ Fig 1-10
von $Z=1$ bis $Z=118$!

das schwerste in der Natur vorkommende ist ${}_{94}\text{Pu}$ (aus Kernwaffenversuchen, fast ausschließlich) sonst wäre es ${}_{92}^{238}\text{U}$. Die 26 Elemente jenseits werden künstlich hergestellt und leben zumeist nur sehr kurz. bis $Z=100$ in Reaktoren, jenseits nur am Beschleuniger

${}_{118}^{294}\text{Uuo}$ [Ru] $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$ volle Schale $\tau_{1/2} = 0.89 \text{ ms}$

- Was steht bei jedem Element? z.B. $\begin{array}{c} 6.941 \leftarrow \text{Masse in u}^{\text{(*)}} \\ \uparrow \\ {}^3\text{Li} \\ \uparrow \\ \text{Name} \end{array}$
Ordnungszahl

Wie ist Masse zu verstehen?

- es gibt typischerweise mehrere Isotope*
z.B. ${}^6\text{Li}$ 7.6% ${}^7\text{Li}$ 92.4% Atome mit gleichem Z aber unterschiedlicher Neutronenzahl im Kern stehen daher am gleichen Platz im Periodensystem
- mittlere Massenzahl ist 6.924, also Differenz zu Atommasse $0.017 \text{ u} \hat{=} 15.8 \text{ MeV}$ weniger als Masse in u

- ⊗ [atomare Masseneinheit, $1 \text{ u} \hat{=} \frac{1}{12}$ der Masse eines ${}^{12}\text{C}$ -Atoms $\hat{=} 931.5 \text{ MeV}/c^2$]

d.h. Li ist über beide Isotope gemittelt 15.8 MeV weniger gebunden als ${}^{12}\text{C}$. Bindung macht Kern und damit Atom leichter! "Massendefekt"

Elektronen in der äussersten unbefüllten Schale:
Valenzelektronen $\rightarrow$ bestimmen die chemischen
Eigenschaften.

Ordnungsmuster für Meyer und Mendelejew
1868-1871 1. Periodensystem

- 1. Gruppe ^{Alkali} 1 s Elektron ausserhalb geschl. Schale
leicht gebunden, grosser Radius, sehr reaktiv
- 8. Gruppe (Edelgase) geschl. Schale, große Ionisierungs-
energie, reagieren chemisch nicht
- 7. Gruppe (Halogene) ein Elektron fehlt zur abgeschl.
Schale, große Elektronenaffinität (-affinität)
nehmen in chem. Bindung, gerne Elektron auf
z.B. von Alkaliatom
- IIIB ... IIB (seltene Erden) selbst Anzahl Elektronen
in äusserer Schale ($4s^2$), nur 3d wird aufge-
füllt, chemisch relativ ähnlich