

VL 19

VL 18

18.1. Laser

(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

Maser = Laser im Mikrowellenbereich, d.h.

Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

VL 19

19.1. Mehrelektronensysteme

VL 20

20.1. Periodensystem

Vorlesung 19

Roter Faden:

Mehrelektronen-Atome

Folien auf dem Web:

<http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/>

Siehe auch:

<http://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/index.html>

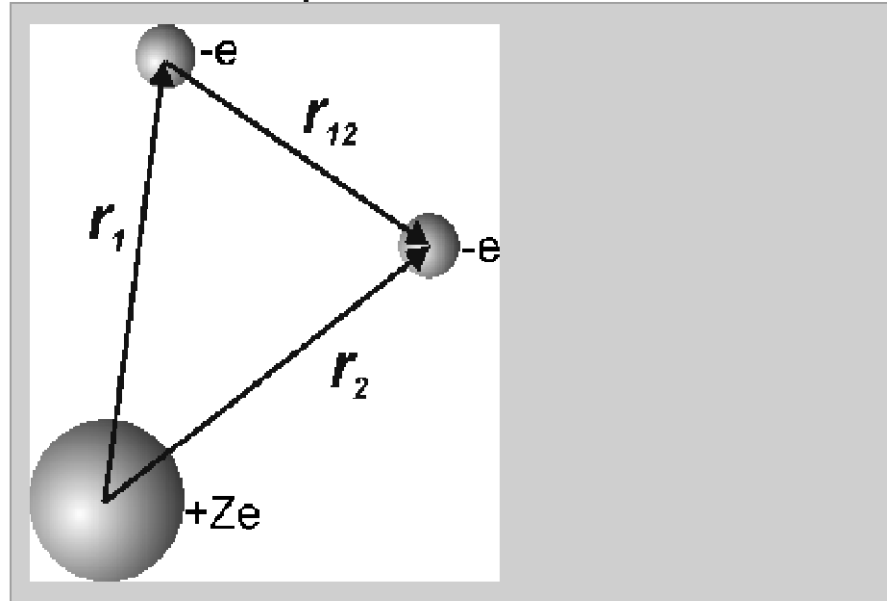
<http://www.uni-stuttgart.de/ipf/lehre/online-skript/>

Zusammenfassung

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass das gesamte Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist.
- Für die Besetzung der Zustände eines Mehrelektronenatoms gilt das Pauli-Prinzip, für das man folgende äquivalente Formulierungen angeben kann:
 1. Die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen muss antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Elektronen sein.
 2. Ein atomarer Zustand, der durch die 4 Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl), l (Bahndrehimpulsquantenzahl), m Bahndrehimpulsorientierungsquantenzahl) und m_s (Spinorientierungsquantenzahl) charakterisiert ist, kann nur von einem Elektron besetzt werden.
- Die Besetzung der möglichen Elektronenzustände eines Mehrelektronenatoms erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energieminimierung.
- In der Elektronenhülle von Mehrelektronenatomen fassen wir Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl in Schalen ($n = 1, 2, 3, 4, \dots \Leftrightarrow K, L, M, N, \dots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0, 1, 2, 3, \dots \Leftrightarrow s, p, d, f, \dots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widerspiegelt. Die Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinsten Ionisierungsenergien und den größten Atomradius, die Edelgase die größten Ionisierungsenergien und den kleinsten Atomradius.

Helium-Atom

Atomkern mit Ladungszahl Z wird als unendlich schwerer Massenpunkt betrachtet.



Die potentielle Energie aller Elektronen ist:

$$E_{pot} = -\sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

wobei der 2. Term die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt.

Die Schrödinger-Gleichung des Helium-Atoms

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) + E_{pot} \right) \psi = E_{ges} \psi$$

mit der potentiellen Energie

$$E_{pot} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Modell unabhängiger Teilchen:

- Vernachlässige Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- Lösungen wie im H-Atom

Bindungsenergie, je 1 Elektron in Zuständen a und b :

$$E = E_a + E_b = -R_H hc Z^2 \left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2} \right)$$

Bei Helium im Grundzustand (beide Elektronen in 1S) ist $E = -2 \times 2^2 \times 13.6 = -2 \times 54.4 = -108.8$ eV.

Tatsächliche Bindungsenergie: -24,6 eV für erstes Elektron, -54.4 eV für das zweite. Die Differenz folgt aus **Abstoßung der beiden Elektronen** von.

Wellenfunktion des Heliumatoms

Bahnanteil der Wellenfunktion

Wahrscheinlichkeit, Elektron 1 bei r_1 und Elektron 2 bei r_2 zu finden, wenn $e1$ im Zustand a und $e2$ in b ist:

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \equiv \psi_a(1)\psi_b(2)$$

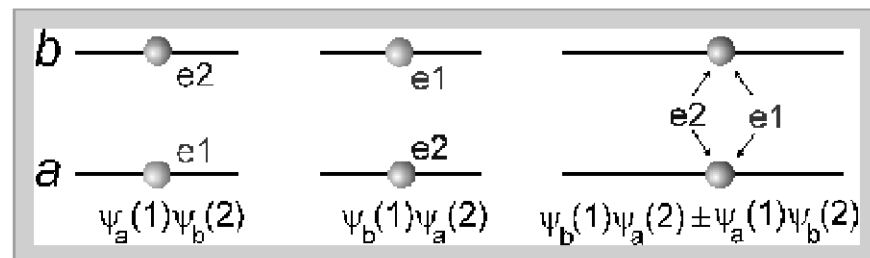
Elektronen sind aber ununterscheidbar, die Wellenfunktion muss symmetrisiert werden.

Symmetrische Wellenfunktion

$$\psi_S(1,2) = (\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)) / \sqrt{2}$$

Antisymmetrische Wellenfunktion

$$\psi_A(1,2) = (\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)) / \sqrt{2}$$



Die antisymmetrische Wellenfunktion verschwindet für

▸ $a = b$ oder $r_1 = r_2$

daher geringere Abstoßung der Elektronen als bei ψ_S und stärker Bindung

Spinanteil der Wellenfunktion

Symmetrische Wellenfunktion

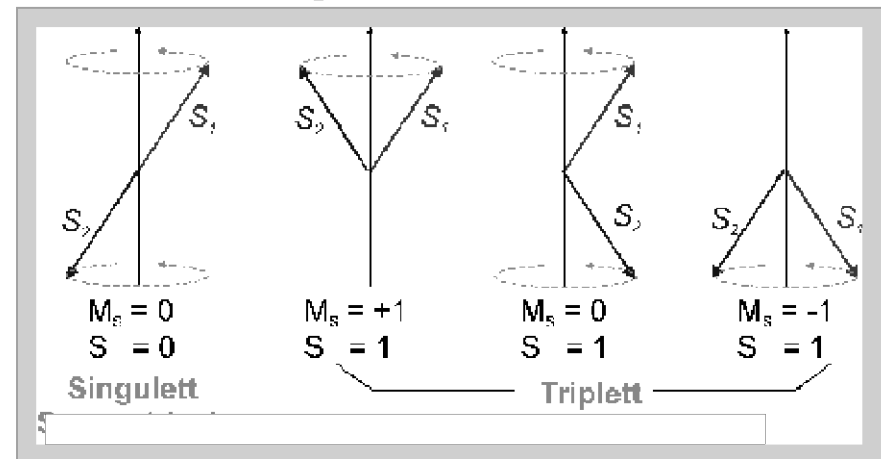
$$\chi_S(1,2) = \begin{cases} \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\uparrow}(2) \\ \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\uparrow}(2)\chi_{\downarrow}(1) \\ \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) \end{cases} / \sqrt{2}$$

Gesamtspin $S = 1$, Projektion $M_S = 1, 0, -1$

Antisymmetrische Wellenfunktion

$$\chi_A(1,2) / \sqrt{2} = \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\uparrow}(2)\chi_{\downarrow}(1)$$

mit $S = 0$ und $M_S = 0$



Ortho- und Parahelium

Es gilt: **Pauli-Postulat**

Die **Gesamtwellenfunktion der Elektronen muss antisymmetrisch sein.**

Helium kann demnach in 2 Formen vorliegen:

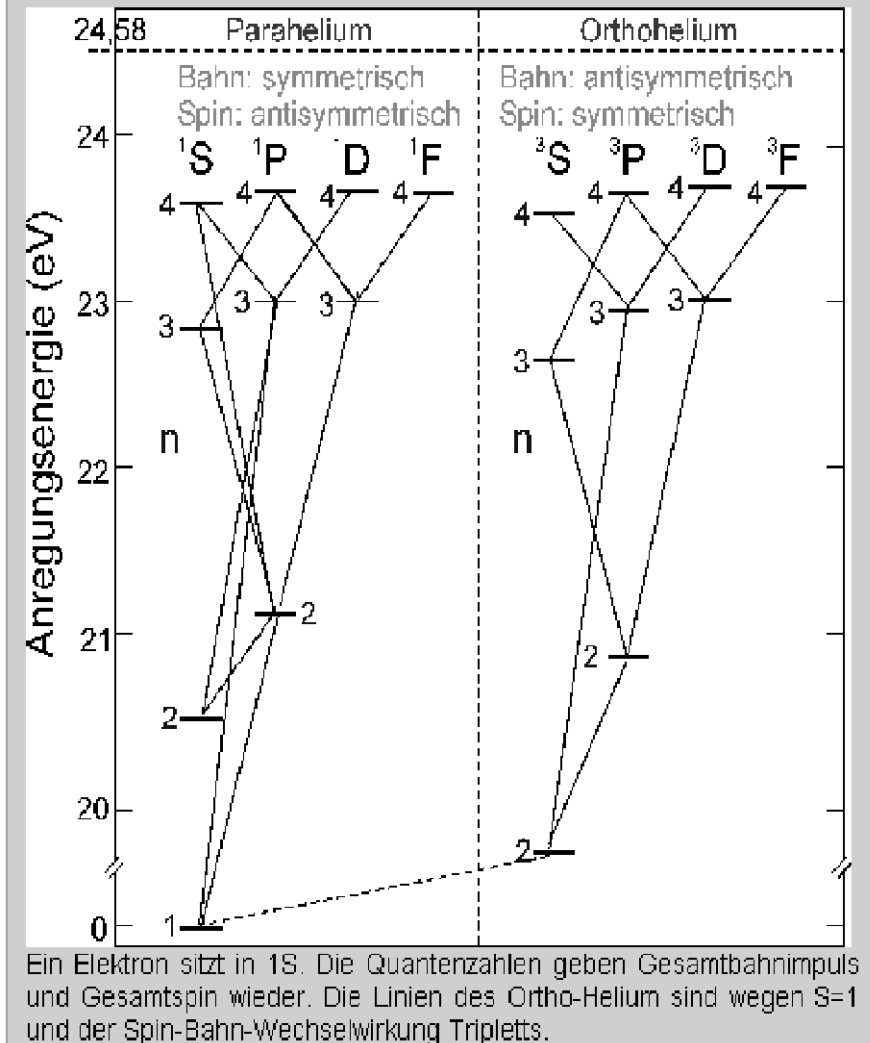
Parahelium ($S=0$)

- ▶ Spinfunktion antisymmetrisch
- ▶ Bahnfunktion symmetrisch
- ▶ Beide Elektronen können in $1S$ sitzen (Grundzustand)
- ▶ Beide Elektronen können am gleichen Ort sein (Abstoßung, geringere Bindungsenergie)
- ▶ Keine Feinaufspaltung der Linien

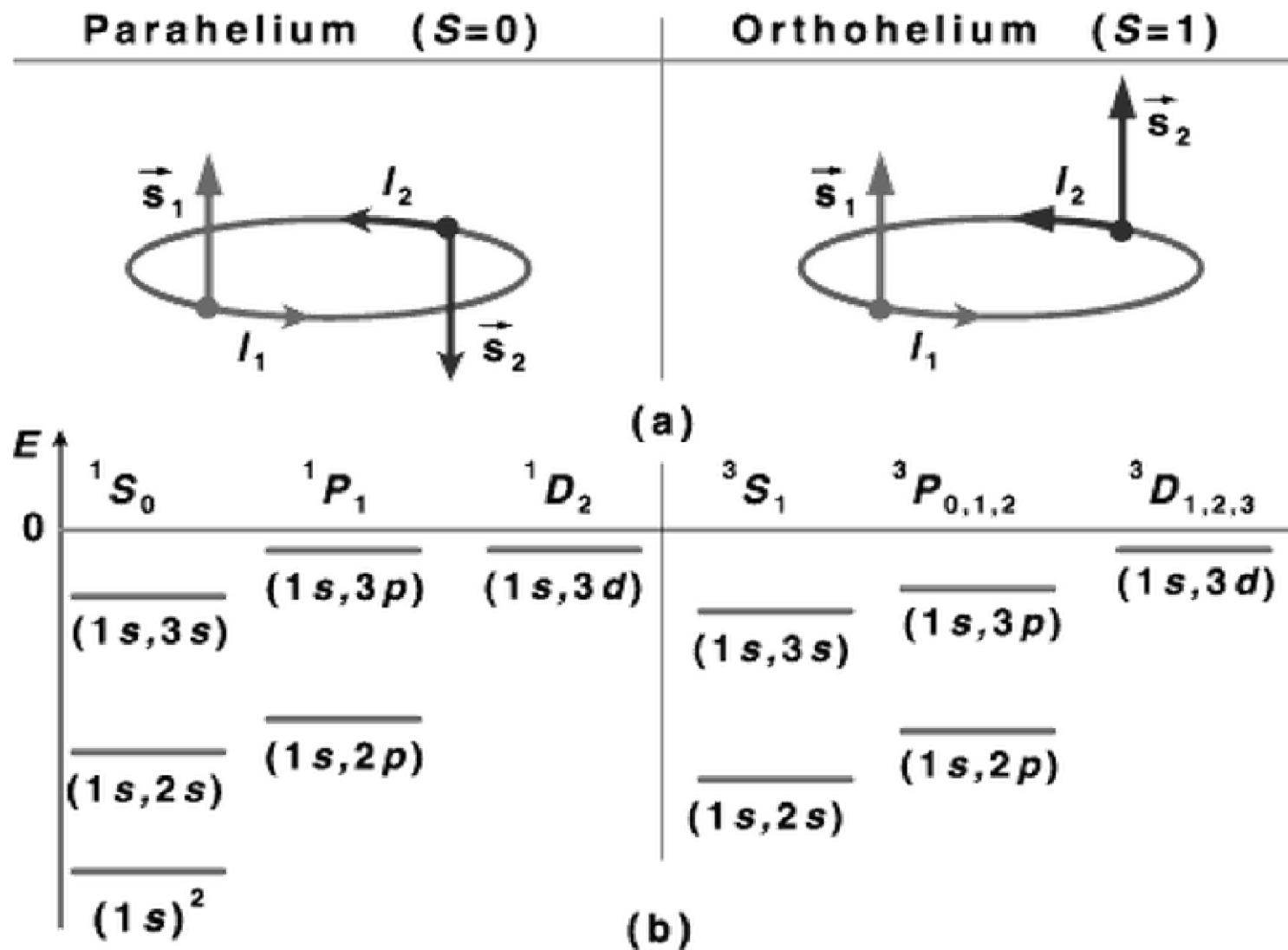
Orthohelium ($S=1$)

- ▶ Spinfunktion symmetrisch
- ▶ Bahnfunktion antisymmetrisch
- ▶ Im Grundzustand ist 2. Elektron in $2S$
- ▶ Linien zeigen Feinstruktur (Triplets, wegen Spin-Bahn-Kopplung)

Termschema



Ortho- und Parahelium



Spin-Statistik-Theorem

Unter dem Spin-Statistik-Theorem versteht man die theoretische Begründung für die mehr oder weniger empirische Tatsache, dass alle Elementarteilchen mit halbzahligem Spin (sog. Fermionen) der Fermi-Dirac-Statistik folgen, und alle Teilchen mit ganzzahligem Spin (sog. Bosonen) hingegen der Bose-Einstein-Statistik.

Der Zusammenhang zwischen dem Spin (nicht-klassischer Eigendrehimpuls) eines Teilchens und seinem kollektiven Verhalten in einer Gruppe ununterscheidbarer Teilchen ist durchaus nicht trivial. Man beobachtet, dass sich bei Vertauschung zweier Bosonen ihre quantenmechanische Wellenfunktion nicht ändert, im Gegensatz zu den Fermionen bei denen in diesem Fall das Vorzeichen der Wellenfunktion wechselt.

Von Wolfgang Pauli stammt eine recht komplizierte Begründung dieses Sachverhalts, die allerdings auf nicht-elementare Methoden der relativistischen Quantenfeldtheorie zurückgreift. Quantisierung diese Statistiken ergibt, dass man die Quantisierungsbedingung entweder mit Kommutatoren oder mit Antikommutatoren formuliert. Eine Begründung des Spin-Statistik-Theorems erhält man nur insofern, als man zeigen kann, dass die jeweilige Alternative nicht zu einer sinnvollen Theorie führt.

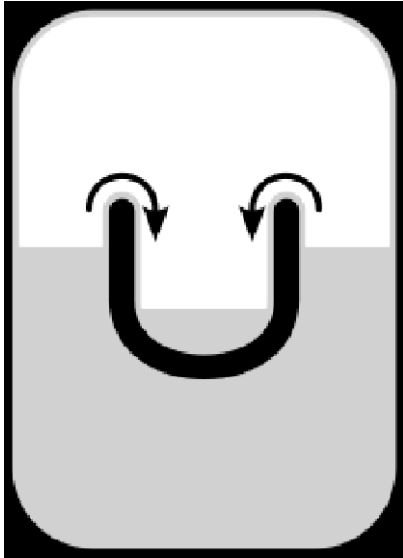
Das Bose-Einstein-Kondensat (Wiki)

Das Bose-Einstein-Kondensat ist ein extremer Aggregatzustand eines Systems ununterscheidbarer Teilchen, in dem sich der überwiegende Anteil der Teilchen im selben quantenmechanischen Zustand befindet. Das ist nur möglich, wenn die Teilchen Bosonen sind und somit der Bose-Einstein-Statistik unterliegen.

Bose-Einstein-Kondensate sind makroskopische Quantenobjekte, in denen die einzelnen Bosonen vollständig delokalisiert sind. Die Wahrscheinlichkeit jedes Bosons, es an einem bestimmten Punkt anzutreffen, ist also überall innerhalb des Kondensates gleich. Der Zustand kann daher durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben werden.

Daraus resultieren Eigenschaften wie Suprafluidität, Supraleitung oder Kohärenz über makroskopische Entfernungen. Letztere erlaubt Interferenzexperimente mit Bose-Einstein-Kondensaten sowie die Herstellung eines Atomlasers, den man durch kontrollierte Auskopplung eines Teils der Materiewelle aus der das Kondensat haltenden Falle erhalten kann.

Unter 2.17K wird He superfluide, d.h. Viskosität=0 (He-II)



Helium II „kriecht“ an der Wand des inneren Gefäßes hoch – nach einer gewissen Zeit würden sich die Flüssigkeitsstände in den Behältern angleichen. Der *Rollin-Film* bedeckt auch die Wand des großen Behälters, wäre er nicht geschlossen, so würde der Flüssigkeitsfilm durch jede Öffnung kriechen und so das Helium nach und nach entweichen.

Der Rollin-Film ist ein etwa 100 Atomschichten dicker Flüssigkeitsfilm um einen Körper, der aus den sehr geringen Kohäsionskräften (Anziehung von Flüssigkeitsteilchen untereinander) in einer Supraflüssigkeit und den deshalb im Vergleich dazu stärkeren Adhäsionskräften (Anziehung zwischen den Teilchen der Feststoffoberfläche und den Flüssigkeitsteilchen) resultiert.

Auch Fermionen können durch Wechselwirkung sich zu Bosonen paaren-> Supraleitung, Superfluides ^3He

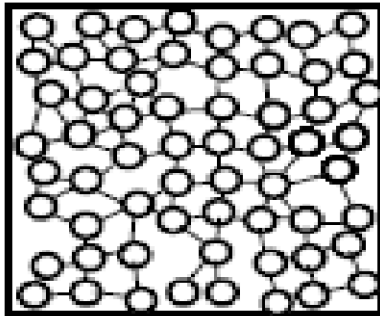
Im Gegensatz zu den bosonischen ^4He -Atomen handelt es sich bei den Atomen des in der Natur selten vorkommenden ^3He um Fermionen. Für diese gilt nicht die Bose-Einstein-Statistik, sondern die Fermi-Dirac-Statistik (=anti-symmetrische Wellenfunktion)

Für die ^3He -Atome kann daher das Modell der Bose-Einstein-Kondensation nicht angewandt werden. Dennoch beobachtet man auch bei ^3He suprafluide Eigenschaften. Dies ist jedoch kein Widerspruch, wenn man bei der Suprafluidität von ^3He nicht von isolierten Atomen, sondern von der Kopplung zweier Atome ausgeht, sodass man analog zur Cooper-Paar-Bildung bei der Elektronen-Supraleitung hier bosonische ^3He -Paare mit Spin 1 erhält (man kann verstehen, dass wegen der Schwäche dieser Kopplung die Sprungtemperatur etwa ein 1000-stel der von ^4He beträgt).

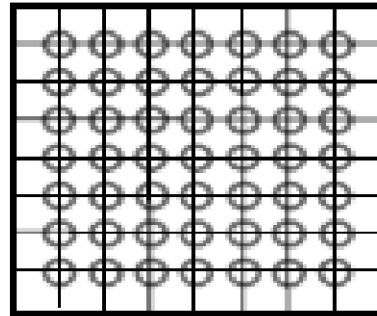
Zwei ^3He -Atome können hierbei einen energetisch etwas niedrigeren (und deshalb etwas wahrscheinlicheren) Zustand einnehmen, wenn sich ihre magnetischen Kernmomente (Kernspins) gleichrichten (magn. Zustände) oder entgegengesetzt richten (nichtmagn. Zustand).

Supraleitung (= Verschwinden des elektrischen Widerstandes, wenn Elektronenspins sich ausrichten)

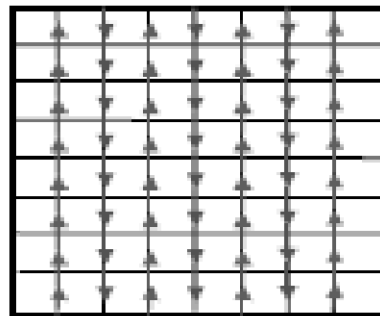
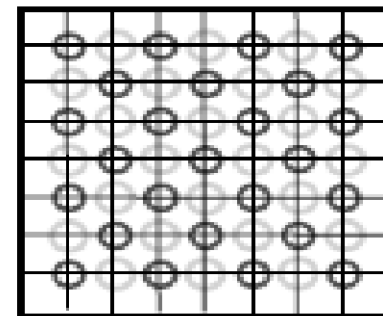
Amorpher
Festkörper



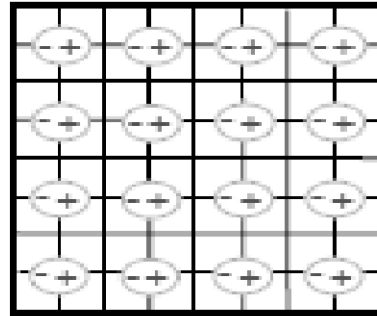
Kristall



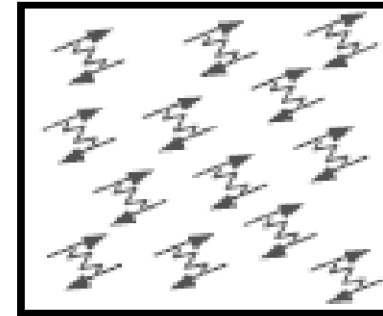
Überstruktur



Magnetische
Ordnung



Elektrische
Ordnung



Supraleiter
Cooper-Paare
(Bosonen, $S=0$)

Zusammenfassung-I

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass das gesamte Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist.
 - Für die Besetzung der Zustände eines Mehrelektronenatoms gilt das Pauli-Prinzip, für das man folgende äquivalente Formulierungen angeben kann:
 1. Die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen muss antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Elektronen sein.
 2. Ein atomarer Zustand, der durch die 4 Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl), l (Bahndrehimpulsquantenzahl), m Bahndrehimpulsorientierungsquantenzahl) und m_s (Spinorientierungsquantenzahl) charakterisiert ist, kann nur von einem Elektron besetzt werden.
- Die Besetzung der möglichen Elektronenzustände eines Mehrelektronenatoms erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energieminimierung.
 - In der Elektronenhülle von Mehrelektronenatomen fassen wir Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl in Schalen ($n = 1, 2, 3, 4, \dots \Leftrightarrow K, L, M, N, \dots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0, 1, 2, 3, \dots \Leftrightarrow s, p, d, f, \dots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widerspiegelt. Die Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinsten Ionisierungsenergien und den größten Atomradius, die Edelgase die größten Ionisierungsenergien und den kleinsten Atomradius.

Besetzungszahlen

	n = 1	2	3	4	5
Schale	K	L	M	N	O
Maximale Elektronenzahl in der Schale	2	8	18	32	50
Elektronenzahl in den Unterschalen	1s 2	2s 2p 2 6	3s 3p 3d 2 6 10	4s 4p 4d 4f 2 6 10 14	5s 5p 5d 5f 5g 2 6 10 14 18
Gesamtzahl aller Elektronen bis zur gefüllten Schale	2	10	28	60	110

Beachte: p Schalen haben $L=1$, Triplett, so 3×2 Elektronen ok.
d Schalen haben $L=2$, so $(2L+1)(2S+1)=10$ Elektronen ok.

Dies führt zu insgesamt: $2n^2$ Elektronen pro Schale mit Hauptquantenzahl n

Notation für Elektronenkonfiguration

$[n \text{ als Zahl}] [l \text{ als Buchstabe}]^{\text{Zahl der Elektronen}}$

z.B. $1s^2$ für He oder $1s^2 2s^2 2p^2$ für Kohlenstoff.

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			K		L		M			N
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	
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2	
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1	
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2	
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2
33	As	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6

Große Drehimpulse = maximale Abschirmung = geringe Bindung

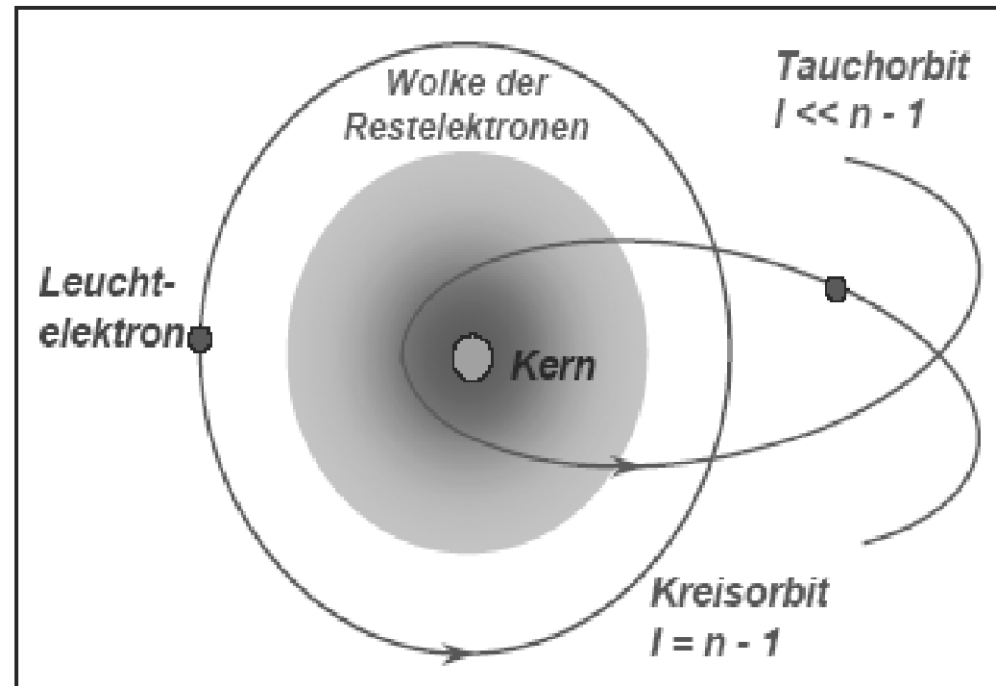


Abbildung 7.3: Zur Veranschaulichung der Aufhebung der l -Entartung mit Hilfe des Sommerfeldschen Modells. Für $l = n - 1$ haben wir es mit einem Orbital zu tun, das einer klassischen Kreisbahn sehr nahe kommt. Für $l \ll n - 1$ hingegen ist das Sommerfeldsche Orbit sehr stark elliptisch. Das Elektron kommt auf seiner "Tauchbahn" dem unabgeschirmten Kern häufiger sehr nahe, was auf Grund der Attraktivität der Wechselwirkung zu einer Absenkung der Energieniveaus führt.

Reihenfolge der Besetzung im Periodensystem

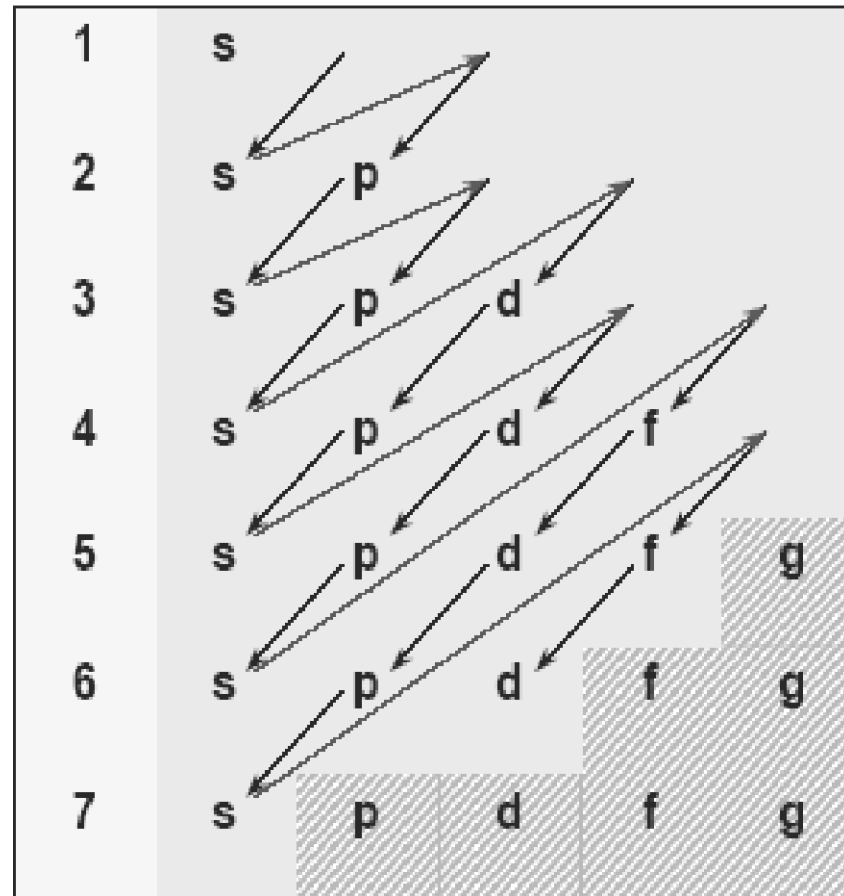


Abbildung 7.9: Graphisches Merkverfahren zur energetischen Abfolge der Einteilchenniveaus. Die Zahlen geben die Schale an, die Buchstaben die zu jeder Schale gehörigen Unterschalen. Die schraffiert hinterlegten Niveaus werden im Grundzustand der stabilen Atome nicht mehr besetzt.

Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			N	O					P
Z		Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s	
55	Cs	Cäsium		2	6			1	
56	Ba	Barium		2	6			2	
57	La	Lanthan		2	6	1		2	
58	Ce	Cer	2	2	6			2	
59	Pr	Praseodym	3	2	6			2	
60	Nd	Neodym	4	2	6			2	
61	Pm	Promethium	5	2	6			2	
62	Sm	Samarium	6	2	6			2	
63	Eu	Europium	7	2	6			2	
64	Gd	Gadolinium	7	2	6	1		2	
65	Tb	Terbium	9	2	6			2	
66	Dy	Dysprosium	10	2	6			2	
67	Ho	Holmium	11	2	6			2	
68	Er	Erbium	12	2	6			2	
69	Tm	Thulium	13	2	6			2	
70	Yb	Ytterbium	14	2	6			2	
71	Lu	Lutetium	14	2	6	1		2	
72	Hf	Hafnium	14	2	6	2		2	
73	Ta	Tantal	14	2	6	3		2	
74	W	Wolfram	14	2	6	4		2	
75	Re	Rhenium	14	2	6	5		2	
76	Os	Osmium	14	2	6	6		2	
77	Ir	Iridium	14	2	6	7		2	
78	Pt	Platin	14	2	6	9		1	
79	Au	Gold	14	2	6	10		1	

Schale			N	O					P			Q
Z		Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
80	Hg	Quecksilber	14	2	6	10		2				
81	Tl	Thallium	14	2	6	10		2	1			
82	Pb	Blei	14	2	6	10		2	2			
83	Bi	Bismut	14	2	6	10		2	3			
84	Po	Polonium	14	2	6	10		2	4			
85	At	Astat	14	2	6	10		2	5			
86	Rn	Radon	14	2	6	10		2	6			
87	Fr	Francium	14	2	6	10		2	6		1	
88	Ra	Radium	14	2	6	10		2	6		2	
89	Ac	Actinium	14	2	6	10		2	6	1	2	
90	Th	Thorium	14	2	6	10		2	6	2	2	
91	Pa	Protactinium	14	2	6	10	2	2	6	1	2	
92	U	Uran	14	2	6	10	3	2	6	1	2	
93	Np	Neptunium	14	2	6	10	5	2	6		2	
94	Pu	Plutonium	14	2	6	10	6	2	6		2	
95	Am	Americium	14	2	6	10	7	2	6		2	
96	Cm	Curium	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
97	Bk	Berkelium	14	2	6	10	8	2	6	1	2	
98	Cf	Californium	14	2	6	10	10	2	6		2	
99	Es	Einsteinium	14	2	6	10	11	2	6		2	
100	Fm	Fermium	14	2	6	10	12	2	6		2	
101	Md	Mendelevium	14	2	6	10	13	2	6		2	
102	No	Nobelium	14	2	6	10	14	2	6		2	
103	Lr	Lawrencium	14	2	6	10	14	2	6	1	2	
104	Rf	Rutherfordium	14	2	6	10	14	2	6	2	2	

Zum Mitnehmen

Mehrelektronen-Systeme: Besetzung der Energieniveaus bestimmt durch Pauli-Prinzip.

Pauli-Prinzip verbietet mehrere Elektronen in Zustand mit gleichen Quantenzahlen.