VL 20

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 20:

Roter Faden:

Periodensystem

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 ($n = 1,2,3,4,\ldots \Leftrightarrow K,L,M,N,\ldots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0,1,2,3,\ldots \Leftrightarrow s,p,d,f,\ldots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. 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.

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
20	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

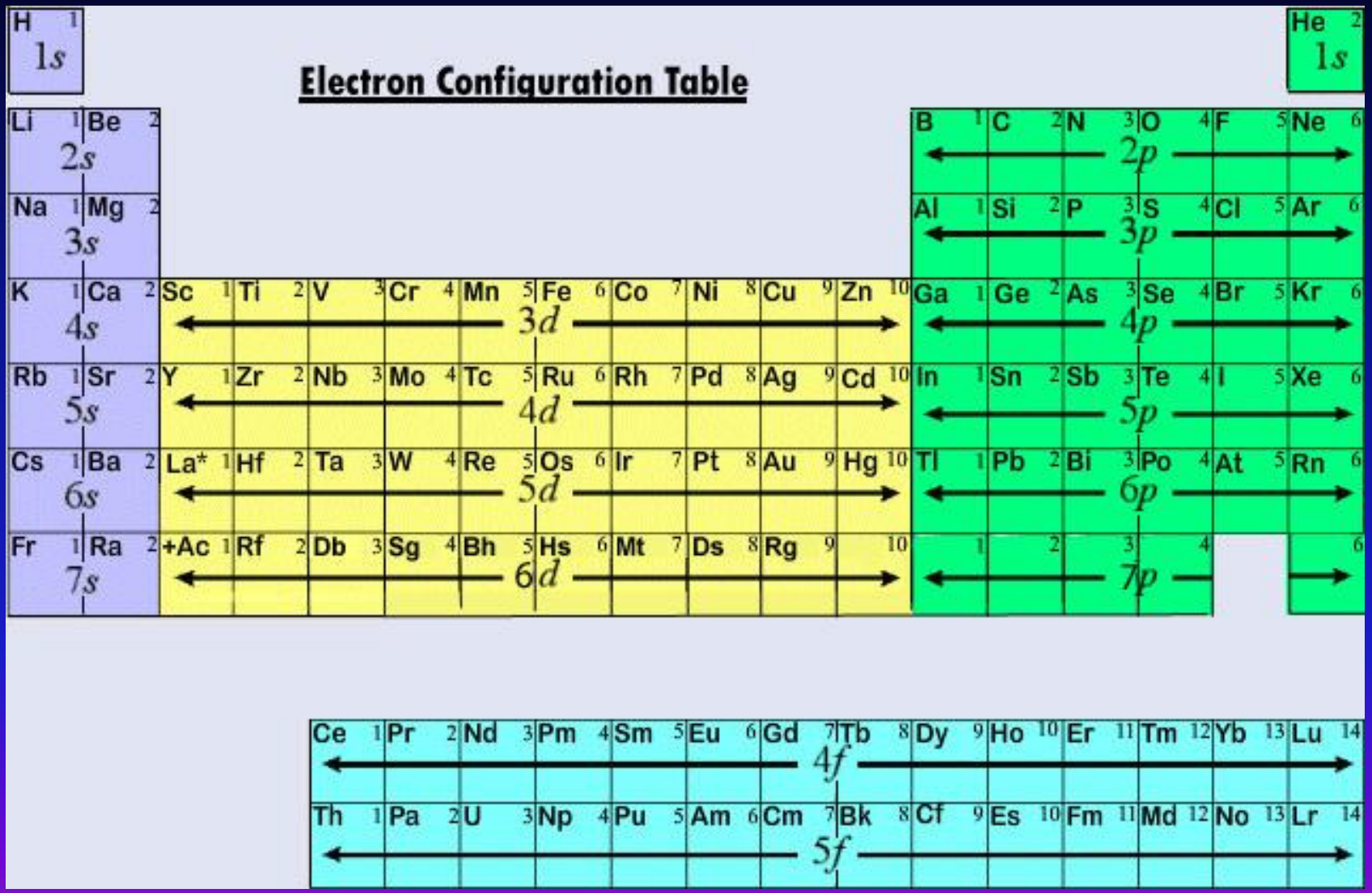
Schale			K	L		M			N			O	
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	Ar	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	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		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

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

Periodensystem mit Elektronen-Konfiguration



Reihenfolge der Besetzung im Periodensystem

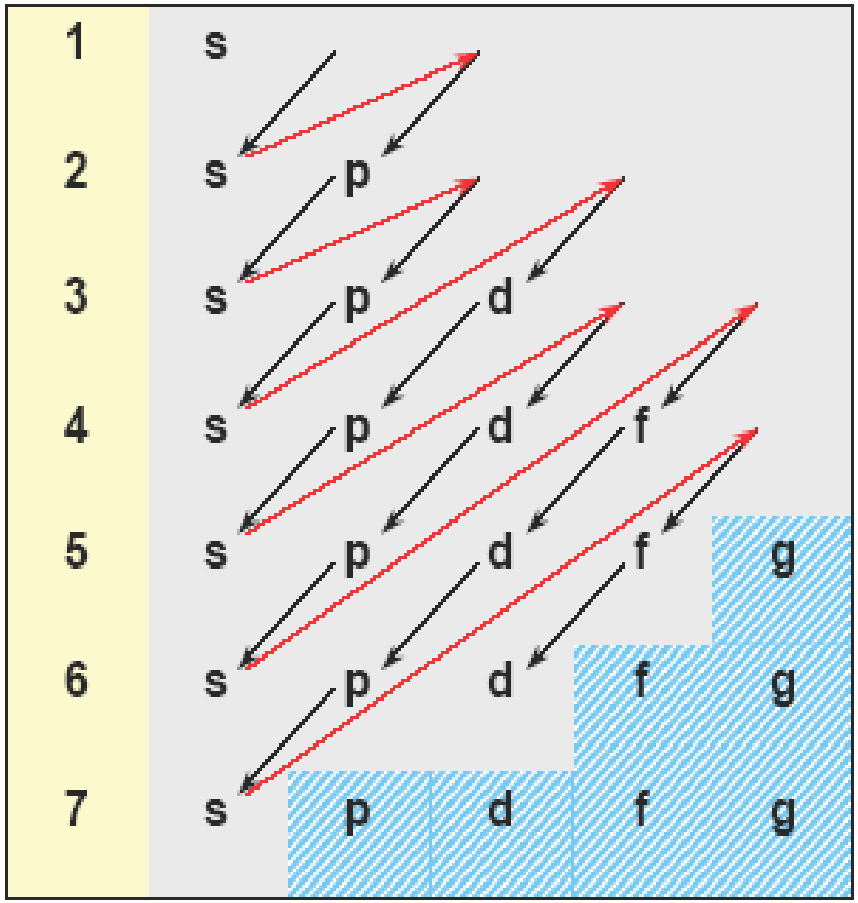


Abbildung 7.9: Graphisches Merkverfahren zur energetischen Abfolge der Einteilchenniveaus. Die Zahlen geben die Schale an, die Buchstaben die zu jeder Schale gehörigen Unterschalen. Die schraffiert hinterlegten Niveaus werden im Grundzustand der stabilen Atome nicht mehr besetzt.

Große Drehimpulse = maximale Abschirmung = geringe Bindung

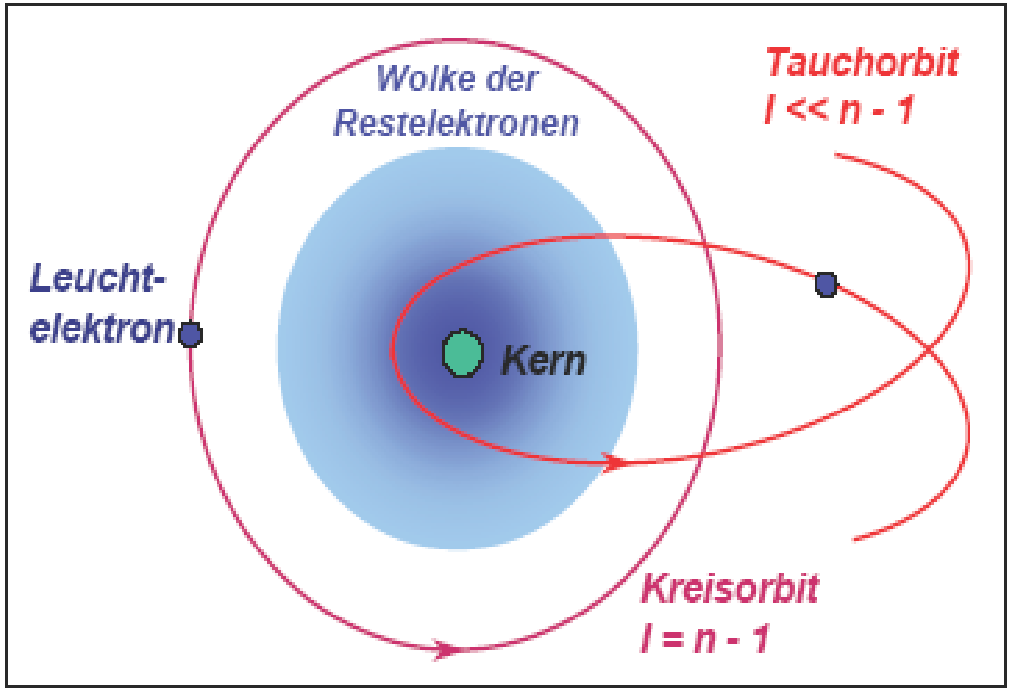
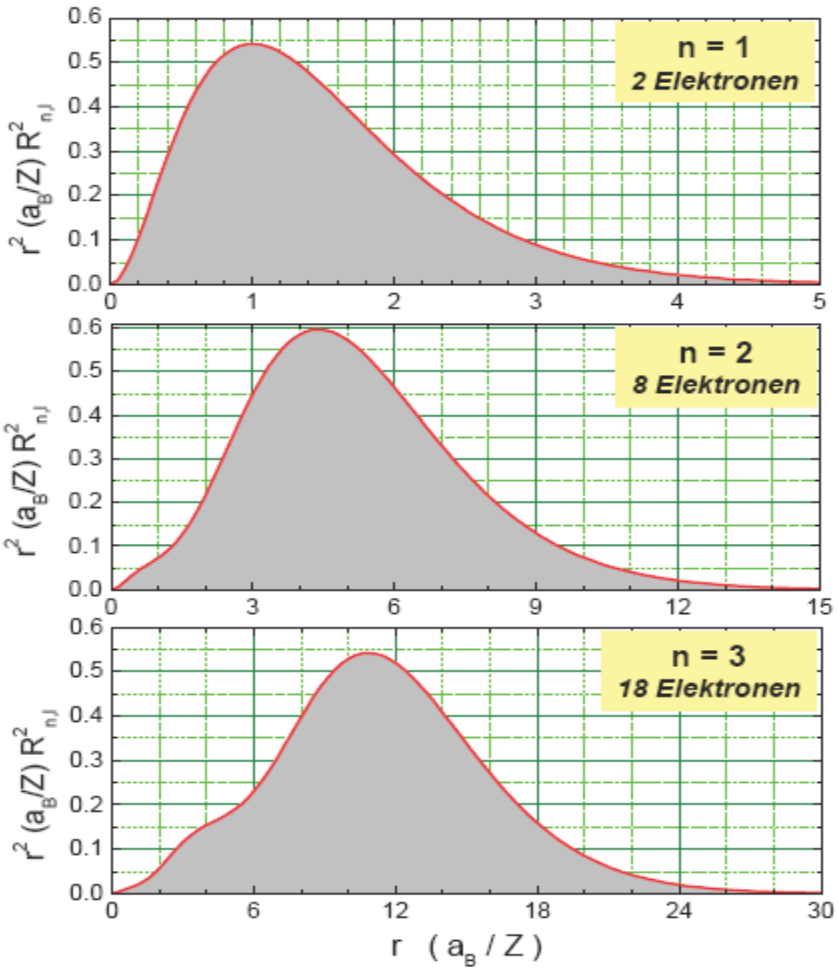


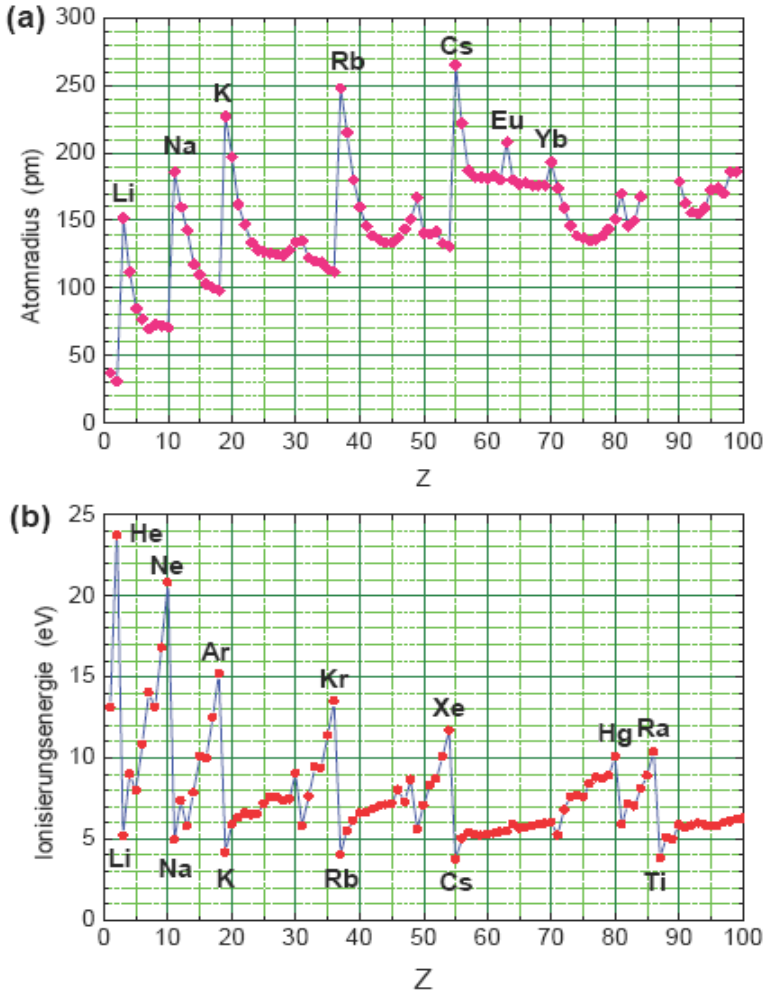
Abbildung 7.3: Zur Veranschaulichung der Aufhebung der l-Entartung mit Hilfe des Sommerfeldschen Modells. Für $l = n - 1$ haben wir es mit einem Orbital zu tun, das einer klassischen Kreisbahn sehr nahe kommt. Für $l \ll n - 1$ hingehen ist das Sommerfeldsche Orbit sehr stark elliptisch. Das Elektron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

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 ($n = 1,2,3,4,\ldots \Leftrightarrow K,L,M,N,\ldots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0,1,2,3,\ldots \Leftrightarrow s,p,d,f,\ldots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. 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.

Abgeschlossene Schalen





Elektronendichte bei vollen Schalen (Z=2,10,28 für n=1,2,3)

Atomradien und Ionisierungsenergie

Aufbau des Periodensystems

In Modell unabhängiger Teilchen entsteht das Periodensystem durch Auffüllen der Niveaus unter Berücksichtigung folgender Regeln:

Pauli-Prinzip

Zwei Elektronen dürfen nicht Zustände mit den gleichen Quantenzahlen einnehmen.

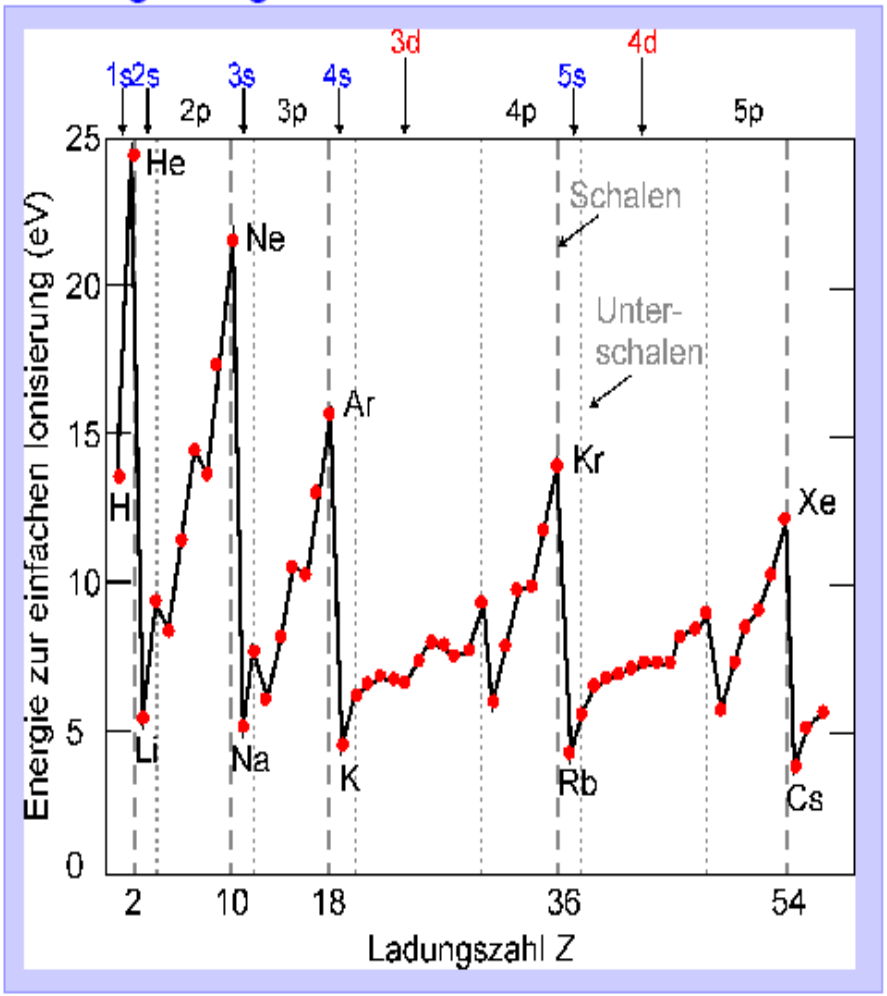
Hundsche Regel

Äquivalente Niveaus werden so besetzt, dass der Gesamtspin maximal ist (keine strenge Regel).

Nomenklatur:

- Einelektronenniveaus gegeben durch n,l,m,m_s
- Äquivalent sind Elektronen mit gleichem n,l
- Schreibweise bei X äquivalenten Elektronen: nl^X
- Schalenabschlüsse bei 2,10,18,36,54,86,118 Elektronen sind besonders stabil mit Gesamtdrehimpuls J=0.
- Unterschalen bei Auffüllung aller Niveaus mit n,l

Bindungsenergie des äußersten Elektrons



Interaktives Periodensystem

http://www.periodensystem.info/elemente/

Zusammenfassung - II

- In einem Modell unabhängiger Elektronen nähert man man die Wechselwirkung eines Elektrons mit der Kernladung $+Ze$ und den verbleibenden $(Z-1)$ anderen Elektronen durch ein effektives kugelsymmetrisches Potenzial. Dadurch wird das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert. Eine numerische Berechnung kann mit Hilfe des Hartree-Verfahren erfolgen. Die Vielelektronenwellenfunktion wird durch eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von Einelektronenfunktionen angenähert.

- Die Reihenfolge bei der Kopplung der Drehimpulse hängt von der Größe der beteiligten Wechselwirkungen ab:

  1. **L-S-Kopplung:**
     Bei leichten Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und alle Spin zum Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Erst anschließend koppeln $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$ des Atoms.
  2. **j-j-Kopplung:**
     Bei schweren Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zu den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ der einzelnen Elektronen. Anschließend koppeln dann die verschiedenen $\mathbf{j}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i$ des Atoms.

- Für das Auffinden des Drehimpulszustandes des Grundzustandes eines Atoms können die Hundschen Regeln verwendet werden:

Effektives Potential bei mehreren Elektronen

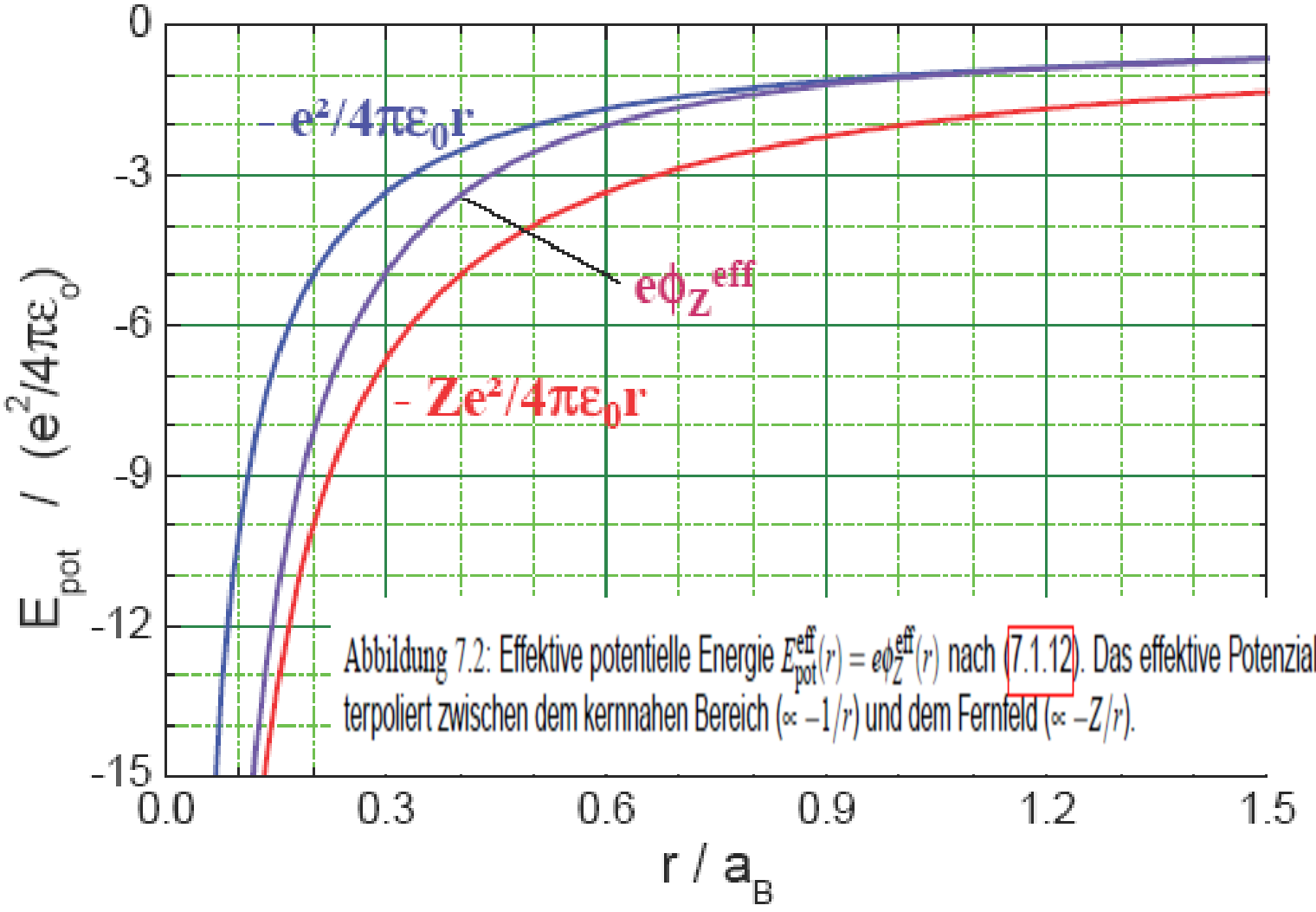


Abbildung 7.2: Effektive potentielle Energie $E_{pot}^{eff}(r) = e\phi_Z^{eff}(r)$ nach (7.1.12). Das effektive Potenzial interpoliert zwischen dem kernnahen Bereich ($\propto -1/r$) und dem Fernfeld ($\propto -Z/r$).

LS-Kopplung

Bahndrehimpulse der Elektronen koppeln zu

$$\vec{L} = \sum \vec{L}_i; \quad |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

Spins der Elektronen koppeln zu Gesamtspin

$$\vec{S} = \sum \vec{S}_i; \quad |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

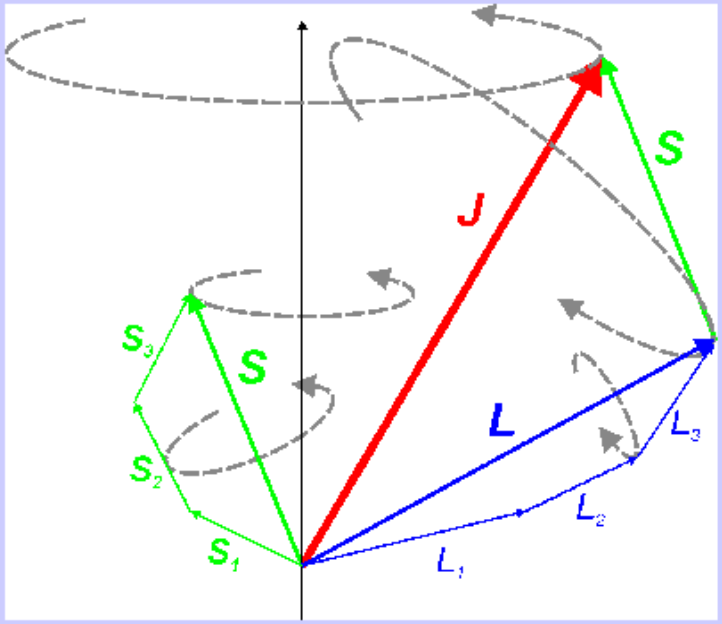
Der Gesamtdrehimpuls ist

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

mit

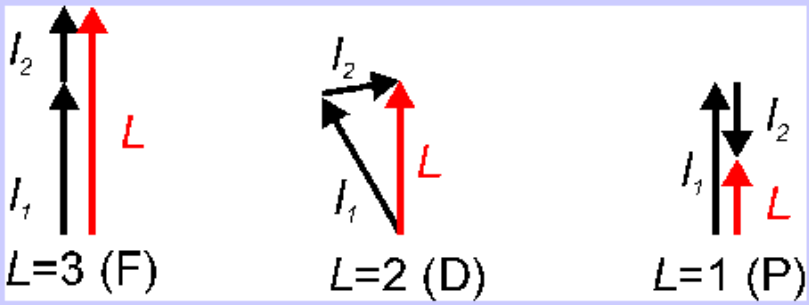
$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

$$J_z = M\hbar; \quad M = J, J-1, \ldots, -J$$



Beispiel: 2 Elektronen mit $l_1 > l_2$

Mögliche Werte für L: l_1+l_2, l_1+l_2-1 ... l_1-l_2



Hierbei handelt es sich nicht um die Drehimpulsvektoren, sondern um eine symbolische Addition der Quantenzahlen.

Term: alle Zustände mit gleichem L und S.

Spin-Bahn-Kopplung → $(2S+1)$ Kombinationen:
$J = L+S, L+S-1 \ldots L-S$ (Multipletts)

- 2 Elektronen: S=0 (Singulett) oder S=1 (Triplett)
- 3 Elektronen: S=1/2 (Doublett) oder S=3/2 (Quartett)
- 4 Elektronen: S=0 oder S=1 oder S=2 (Quintett)

Notation:

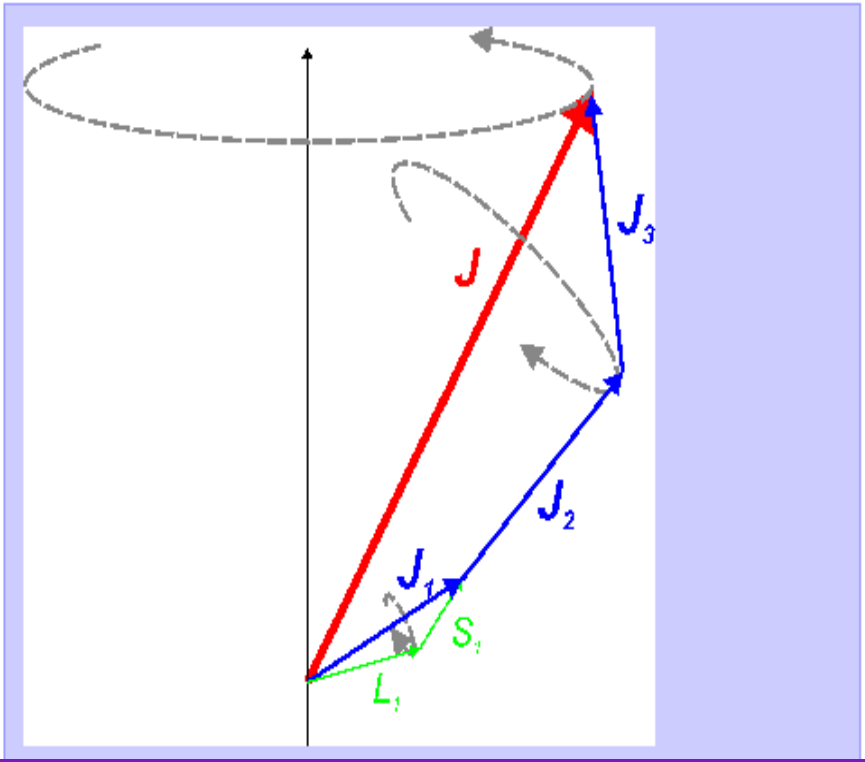
JJ-Kopplung

Mit steigender Kernladungszahl *Z* wird Spin-Bahn-Kopplung einzelner Elektronen stärker.

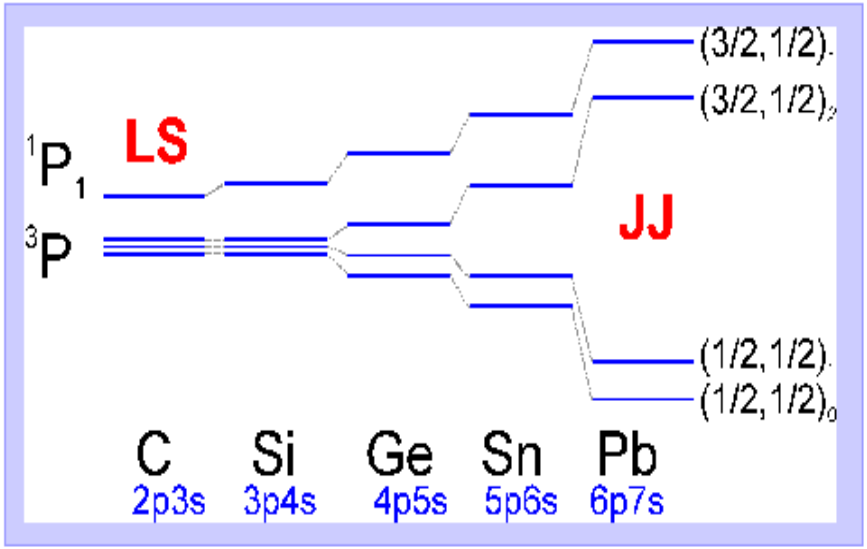
$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$$

Die J_i Koppeln zum Gesamtdrehimpuls des Atoms:

$$\vec{J} = \sum \vec{J}_i; \quad \left|\vec{J}\right| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$



LS- und JJ-Kopplung gibt es nur bei leichten bzw. schweren Atomen in Reinform. Die Niveaus im Übergangsbereich lassen sich nicht einfach zuordnen.



Notation: $(J1, J2, J3)_J$

Vergleich LS und JJ Kopplung

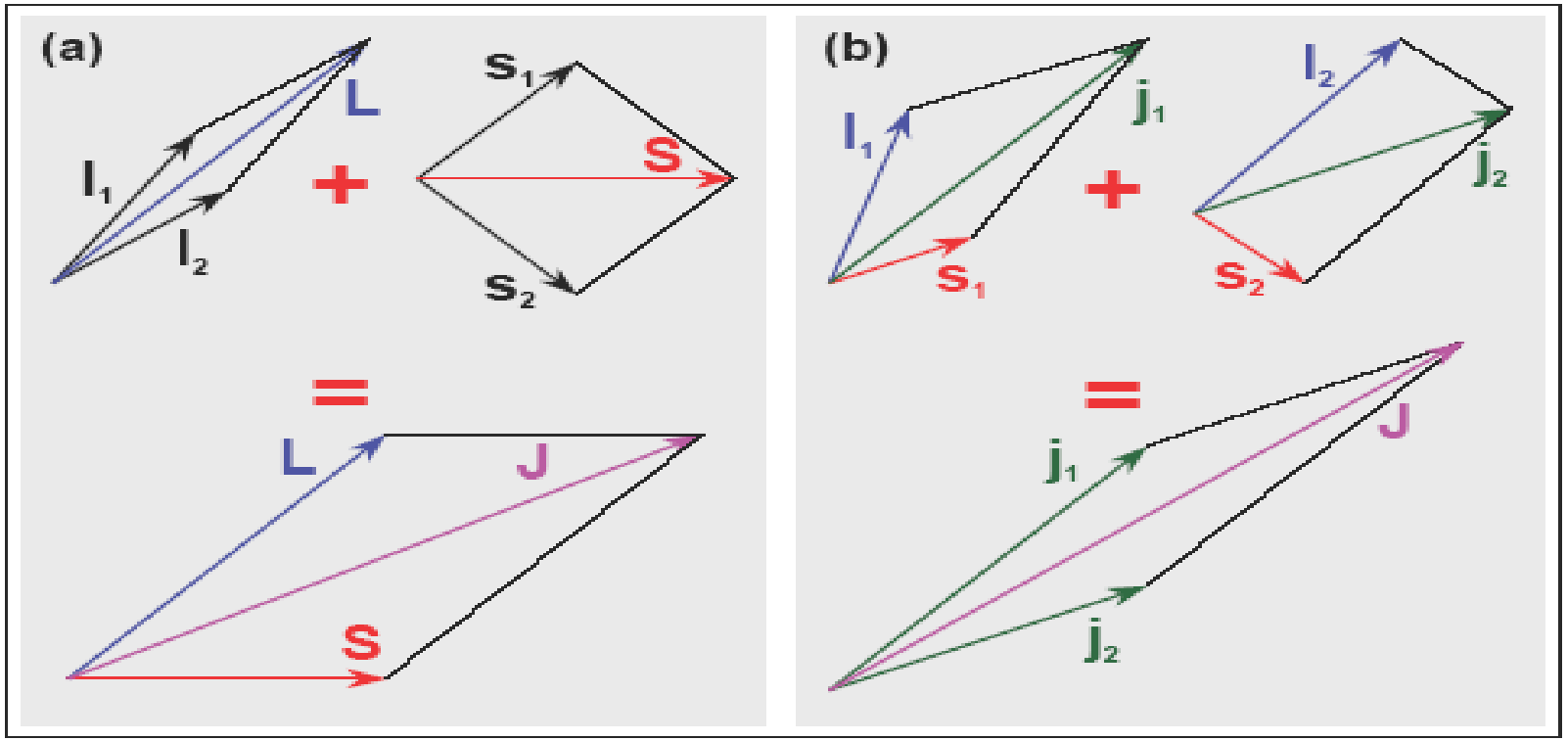


Abbildung 7.5: Vektormodell der L-S-Kopplung (a) und der j-j-Kopplung (b).

Insgesamt ergibt sich damit folgende spektroskopische Notation:

$$^{2S+1}L_J \qquad L = S, P, D, F, \ldots \qquad (7.3.8)$$

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass diese Notation natürlich L-S-Kopplung voraussetzt.

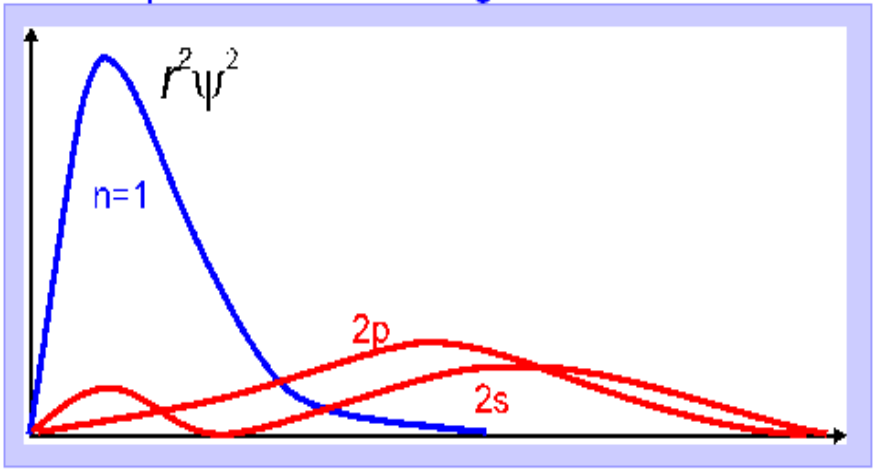
Atome mit 1 Valenzelektron

Abgeschlossene Schalen bilden Rumpf mit $L=0$, $S=0$.

Elektronen außerhalb (Valenzelektronen) bestimmen

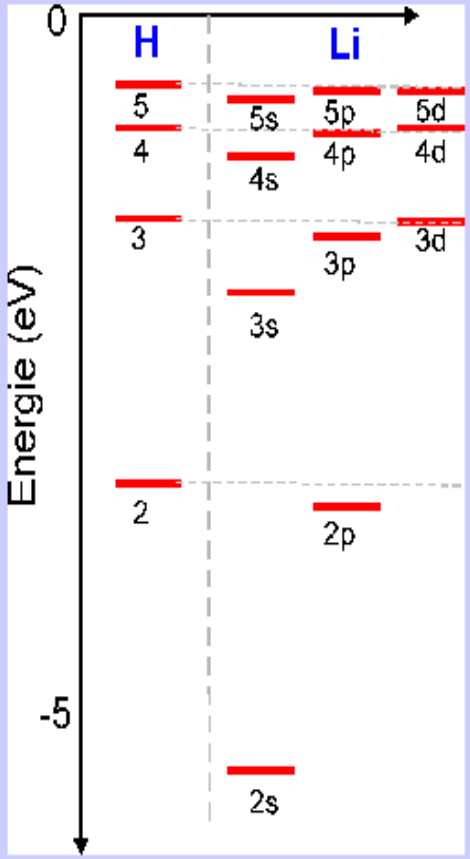
- chemische Eigenschaften
- metallische Eigenschaften
- magnetische Eigenschaften

Der Rumpf schirmt Kernladung teilweise ab.



Atome mit 1 Valenzelektron (Li, Na ...)
haben wasserstoffähnliche Spektren. Äquivalente Niveaus sind aber stärker gebunden als im H-Atom.

Termschema des Lithium-Atoms



Der Grundzustand des Li liegt höher als bei H. Äquivalente Zustände sind aber stärker gebunden, denn die Abschirmung durch den Rumpf ist nicht vollständig, da die Wellenfunktion des 2S-Zustandes bis in Kernnähe reicht.

Atome mit 2 Valenzelektronen (Be, Mg ...)
treten, wie Helium, in zwei Zuständen (Singulett und Triplett) auf.

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
20	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

Schale			K	L		M			N			O	
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
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	Ar	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		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

Termschema Na

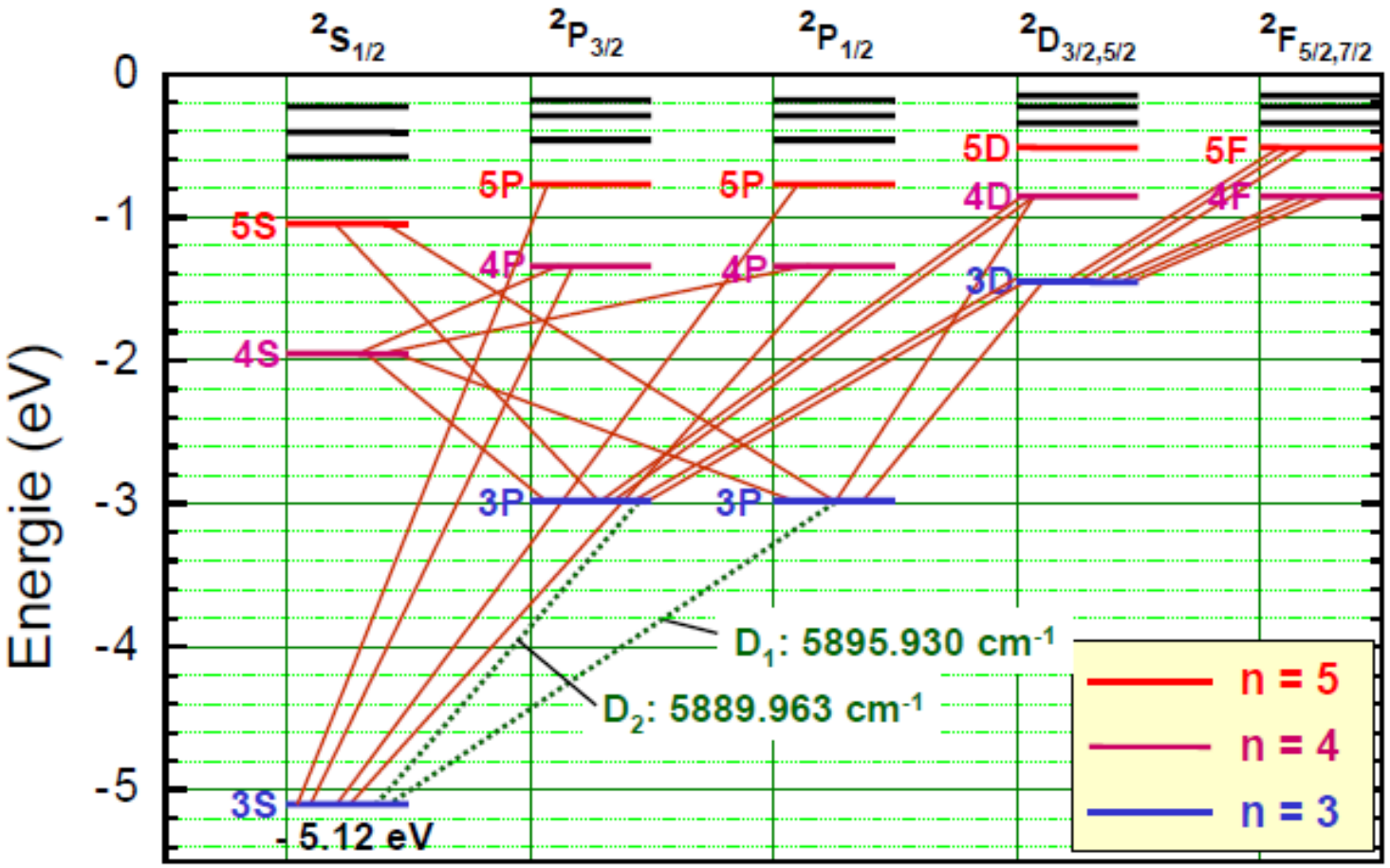


Abbildung 7.16: Termschema des Natriumatoms. Zur spektroskopischen Notation siehe (7.3.8). Besonders hervorgehoben ist die Dublettenstruktur der Natrium D-Linie.

Verbotene QZ

Elektronen-konfiguration	Drehimpulsquantenzahlen			Spektroskopische Symbole
	L	S	J	
s	0	½	½	$^2S_{1/2}$
s^2	0	0	0	$^1S_0$
	0	1	1	$^3S_1$
sp	1	0	1	$^1P_1$
	1	1	0,1,2	$^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$
p^2	0	0	0	$^1S_0$
	1	1	0,1,2	$^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$
	2	0	2	$^1D_2$
	0	1	1	$^3S_1$
	1	0	1	$^1P_1$
	2	1	1,2,3	$^3D_{1,2,3}$

Tabelle 7.1: Mögliche Gesamtdrehimpulse und spektroskopische Symbole für verschiedene Elektronenkonfigurationen. Die rot markierten Terme sind aufgrund des Pauli-Prinzips für $n_1 = n_2$ verboten.

L	S	m_{l1}	m_{l2}	m_{s1}	m_{s2}	M_S	M_J	Term
0	0	0	0	+ ½	- ½	0	0	$^1S_0$
1	1	0	-1	+ ½	+ ½	+1	0	$^3P_0$
1	1	+1	-1	+ ½	+ ½	+1	+1	$^3P_1$
		+1	0	- ½	- ½	-1	0	
		+1	-1	- ½	- ½	-1	-1	
1	1	+1	0	+ ½	+ ½	+1	+2	$^3P_2$
		+1	-1	+ ½	+ ½	+1	+1	
		0	0	+ ½	- ½	0	0	
		+1	-1	- ½	- ½	-1	-1	
		0	-1	- ½	- ½	-1	-2	
2	0	+1	+1	+ ½	- ½	0	+2	$^1D_2$
		+1	0	+ ½	- ½	0	+1	
		0	-1	+ ½	- ½	0	0	
		0	-1	+ ½	- ½	0	-1	
		-1	-1	+ ½	- ½	0	-2	

Tabelle 7.2: Mögliche Zustände der Konfiguration np^2 mit Quantenzahlen $L, S, m_{l_1}, m_{l_2}, m_{s_1}, m_{s_2}, M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$ und $M_J = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{s_1} + m_{s_2}$ für gleiche Hauptquantenzahlen $n_1 = n_2$ der beiden p-Elektronen.

In Tabelle 7.1 sind Kopplungsmöglichkeiten der Drehimpulse für einige einfache Fälle dargestellt. Es ist wichtig festzuhalten, dass einige Zustände für gleiche Hauptquantenzahl ($n_1 = n_2$) der beiden Elektronen in Tabelle 7.1 aufgrund des Pauli-Prinzips verboten sind. So ist z.B. der $^1P_1$-Zustand der p^2 Elektronenkonfiguration nicht erlaubt. Da die Spins einen Singulett-Zustand mit antisymmetrischer Wellenfunktion bilden, muss die Ortsfunktion symmetrisch gegen Vertauschung der beiden Elektronen sein. Für $m_{l_1} = 1$ und $m_{l_2} = 0$ kann es aber keine symmetrische Wellenfunktion geben. Da $-J \leq m_J \leq +J$ gibt es für die fünf erlaubten Terme $^1S_0, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2$ der p^2 Konfiguration insgesamt 15 mögliche Zustände (siehe Tabelle 7.2

Zusammenfassung - II

- In einem Modell unabhängiger Elektronen nähert man man die Wechselwirkung eines Elektrons mit der Kernladung $+Ze$ und den verbleibenden $(Z-1)$ anderen Elektronen durch ein effektives kugelsymmetrisches Potenzial. Dadurch wird das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert. Eine numerische Berechnung kann mit Hilfe des Hartree-Verfahren erfolgen. Die Vielelektronenwellenfunktion wird durch eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von Einelektronenfunktionen angenähert.

- Die Reihenfolge bei der Kopplung der Drehimpulse hängt von der Größe der beteiligten Wechselwirkungen ab:

  1. **L-S-Kopplung:**
     Bei leichten Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und alle Spin zum Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Erst anschließend koppeln $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$ des Atoms.
  2. **j-j-Kopplung:**
     Bei schweren Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zu den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ der einzelnen Elektronen. Anschließend koppeln dann die verschiedenen $\mathbf{j}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i$ des Atoms.

- Für das Auffinden des Drehimpulszustandes des Grundzustandes eines Atoms können die Hundschen Regeln verwendet werden:

Zusammenfassung-III

Hundsche Regeln:

1. Für Atome mit angeschlossenen Schalen gilt $L = S = J = 0$.
2. In offenen s-, p-, d- oder f-Unterschalen liegen die Zustände mit maximalem S energetisch am tiefsten.
3. Für die Terme mit maximalem S liegen die Terme mit maximalem L energetisch am tiefsten.
4. Ist eine s-, p-, d- oder f-Unterschale weniger als halb gefüllt, so bildet der Term mit $J = |L - S|$ den Grundzustand, ist sie mehr als halb gefüllt, der Term mit $J = L + S$.

- Es wird folgende spektroskopische Notation für die Bezeichnung der Energieniveaus von Mehrelektronenatomen verwendet:

$$^{M}\mathrm{L}_{J} \qquad \text{mit der Multiplizität } \mathrm{M} = 2S+1 \quad \text{und} \quad |L-S| \le J \le L+S \ .$$

Für $L > S$ entspricht die Zahl $2S+1$ der Feinstrukturkomponenten der Multiplizität des Zustandes. Für $L < S$ ist die Zahl $2L+1$ der möglichen Feinstrukturkomponenten dagegen kleiner als die Multiplizität und wir sprechen von einer nicht vollständig entwickelten Multiplizität.

Friedrich Hund

Wir haben gesehen, dass durch die Kopplung der Drehimpulse eine Vielzahl von möglichen Termen für eine bestimmte Elektronenkonfiguration möglich ist. Ein Beispiel für die p^2-Konfiguration wurde in Tabelle 7.1 gezeigt. Einer der vielen elektronischen Zustände muss der energetisch tiefste sein, den dann das Atom im Grundzustand einnimmt. Aus spektroskopischen Daten vieler Atome wurden von **Friedrich Hund**[12] die folgenden Regeln für das Auffinden des Grundzustandsterms aufgestellt:

Friedrich Hund (1896 - 1997) :

Friedrich Hund wurde 1896 in Karlsruhe geboren. Er studierte Mathematik, Physik und Geographie in Göttingen und Marburg und promovierte und habilitierte sich bei Born in Göttingen. Er war Privatdozent für theoretische Physik in Göttingen (1925) und wurde Professor in Rostock (1927). 1929 kam er nach Leipzig als enger Kollege Heisenbergs. Er war anschließend Professor in Jena (1946), Frankfurt (1951) und ab 1956 wieder in Göttingen an. Insgesamt wurden mehr als 100 Schriften und Aufsätze von Hund veröffentlicht.

Friedrich Hund starb 1997 in Göttingen.

Nobelpreis für Physik im Jahre 1945 für seine bahnbrech-enden Beitr¨age in der Quantenmechanik und Molekülphysik.

Elektronenkonfiguration für n=1,2

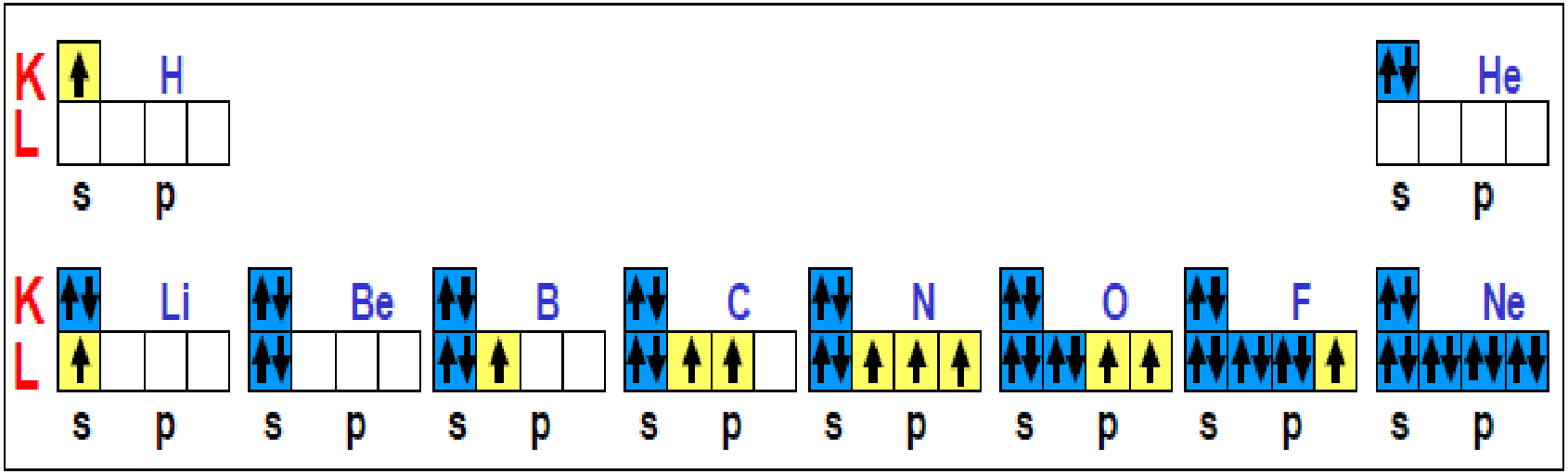
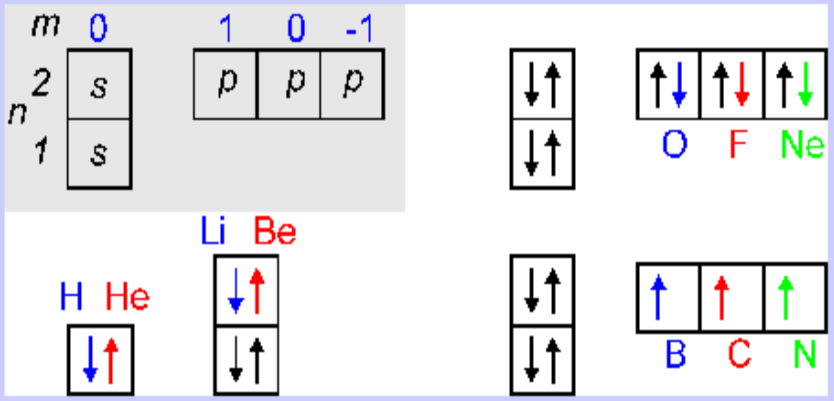


Abbildung 7.11: Darstellung der Elektronenkonfigurationen für die zehn leichtesten Elemente. Vollbesetzte Zustände sind blau, halbbesetzte sind gelb hinterlegt.

1. Für Atome mit angeschlossenen Schalen gilt $L = S = J = 0$.
2. In offenen *s*-, *p*-, *d*- oder *f*-Unterschalen liegen die Zustände mit maximalem S energetisch am tiefsten.

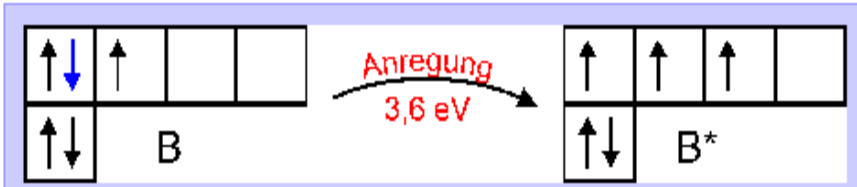
Elektronenstruktur der Elemente

Besetzung nach Pauli-Prinzip und Hundscher Regel:

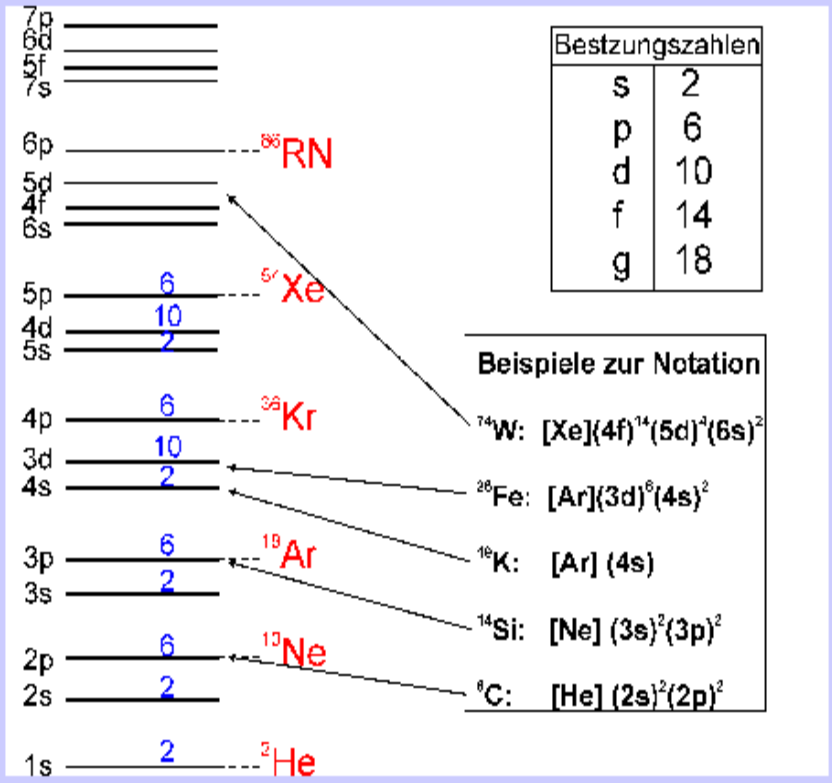


- Alkali-Metalle (Li, Na, K...) geben 1 Elektron leicht ab → Leitfähigkeit.
- Erdalkali-Metalle (Be, Mg, Ca...) sind 2-wertig

- Bohr-Gruppe (B, Al...) ist 3-wertig
- Kohlenstoff-Gruppe (C, Si...) ist 4-wertig



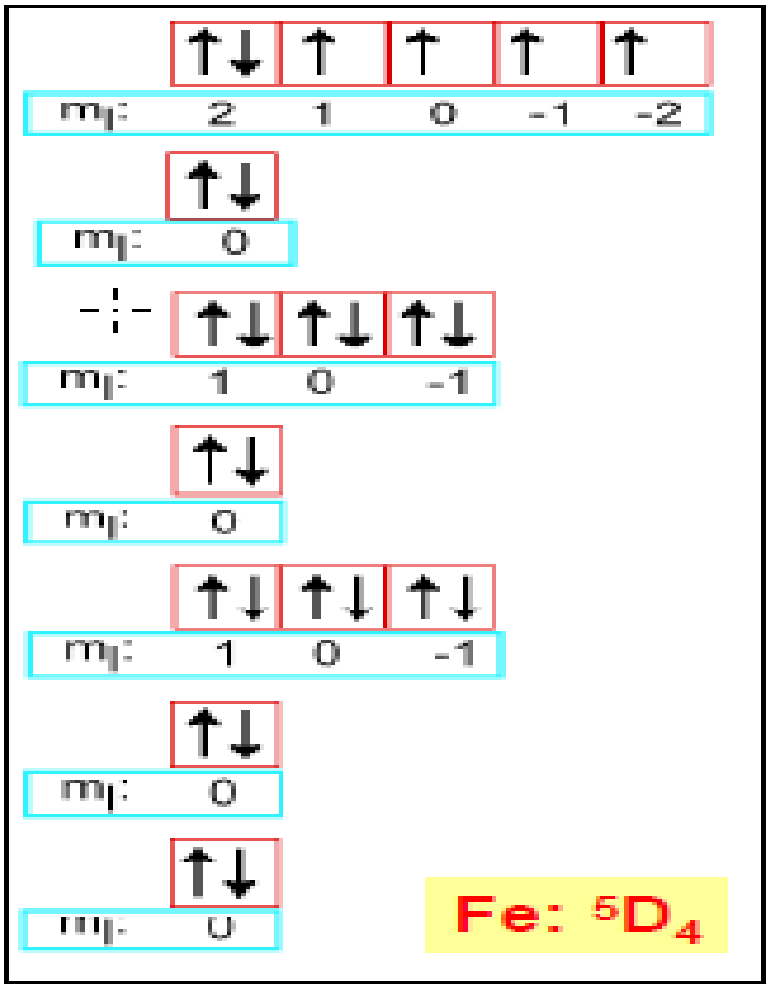
Energetische Staffelung der Niveaus

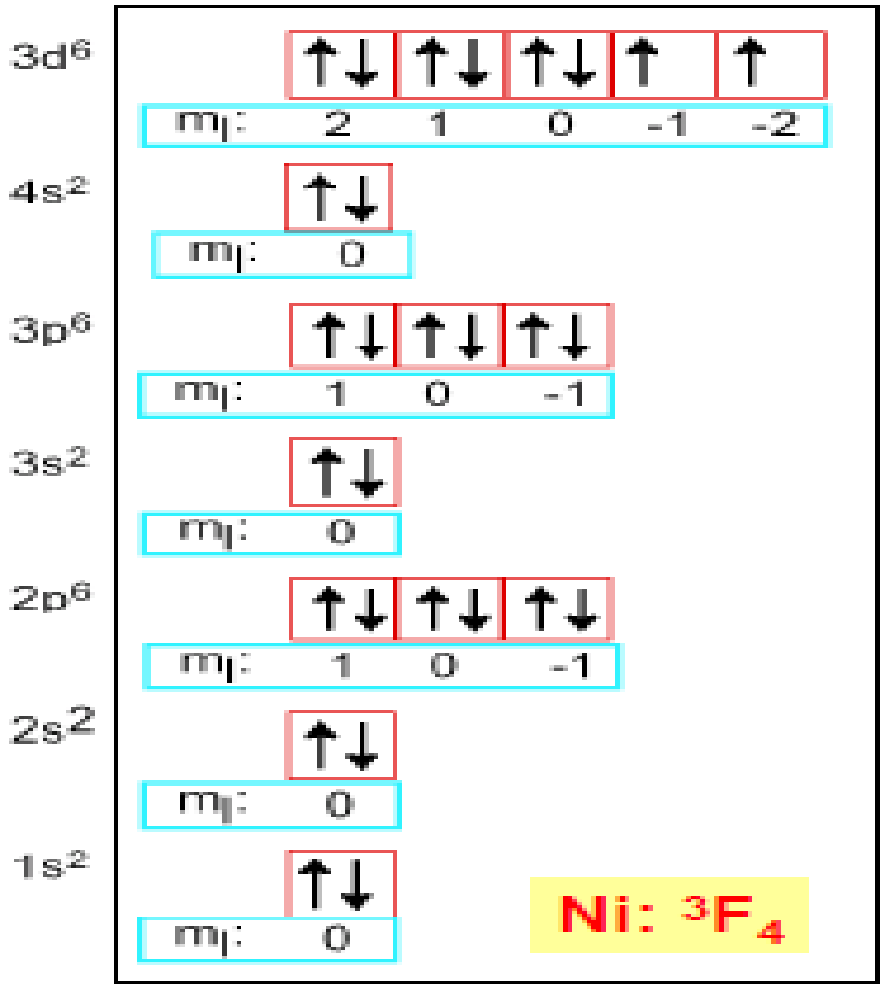


Notation der Elektronenkonfiguration

[Y] $(n_1 l_1)^X (n_2 l_2)^X$... Mit Y: Atom der letzten abgeschlossenen Schale, *n* Hauptquantenzahl, *l*= (*s*,*p*,*d*,...) Drehimpuls des Einteilchenniveaus, *X* Zahl der Elektronen in diesem Niveau.

Magnetische Materialien





Eisen und Nickel Atome haben starkes magnetisches Moment durch hohe L und S

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 ($n = 1,2,3,4,\ldots \Leftrightarrow K,L,M,N,\ldots$) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ($l = 0,1,2,3,\ldots \Leftrightarrow s,p,d,f,\ldots$) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. 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.

Zusammenfassung - II

- In einem Modell unabhängiger Elektronen nähert man man die Wechselwirkung eines Elektrons mit der Kernladung $+Ze$ und den verbleibenden $(Z-1)$ anderen Elektronen durch ein effektives kugelsymmetrisches Potenzial. Dadurch wird das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert. Eine numerische Berechnung kann mit Hilfe des Hartree-Verfahren erfolgen. Die Vielelektronenwellenfunktion wird durch eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von Einelektronenfunktionen angenähert.

- Die Reihenfolge bei der Kopplung der Drehimpulse hängt von der Größe der beteiligten Wechselwirkungen ab:

  1. **L-S-Kopplung:**
     Bei leichten Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ und alle Spin zum Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Erst anschließend koppeln $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$ des Atoms.
  2. **j-j-Kopplung:**
     Bei schweren Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zu den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$ der einzelnen Elektronen. Anschließend koppeln dann die verschiedenen $\mathbf{j}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i$ des Atoms.

- Für das Auffinden des Drehimpulszustandes des Grundzustandes eines Atoms können die Hundschen Regeln verwendet werden:

Zusammenfassung-III

Hundsche Regeln:

1. Für Atome mit angeschlossenen Schalen gilt $L = S = J = 0$.
2. In offenen s-, p-, d- oder f-Unterschalen liegen die Zustände mit maximalem S energetisch am tiefsten.
3. Für die Terme mit maximalem S liegen die Terme mit maximalem L energetisch am tiefsten.
4. Ist eine s-, p-, d- oder f-Unterschale weniger als halb gefüllt, so bildet der Term mit $J = |L - S|$ den Grundzustand, ist sie mehr als halb gefüllt, der Term mit $J = L + S$.

- Es wird folgende spektroskopische Notation für die Bezeichnung der Energieniveaus von Mehrelektronenatomen verwendet:

$$^{M}\mathrm{L}_{J} \qquad \text{mit der Multiplizität } \mathrm{M} = 2S+1 \quad \text{und} \quad |L-S| \le J \le L+S \ .$$

Für $L > S$ entspricht die Zahl $2S+1$ der Feinstrukturkomponenten der Multiplizität des Zustandes. Für $L < S$ ist die Zahl $2L+1$ der möglichen Feinstrukturkomponenten dagegen kleiner als die Multiplizität und wir sprechen von einer nicht vollständig entwickelten Multiplizität.

Zum Mitnehmen

Mehrelektronen: Besetzung der Energieniveaus bestimmt durch Pauli-Prinzip und Hundsche Regeln.

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

Dies führt zum Periodensystem der Elemente