

5. Mehrelektronenatome

Prof. David Hunger

Physikalisches Institut, KIT Fakultät für Physik

Atome mit mehreren Elektronen

- Vielteilchensystem mit Z Elementarladungen im Kern + Z Elektronen
- Bereits klassisches Problem nicht analytisch lösbar
- Elektronen wechselwirken untereinander (Ladung, Spin)

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^Z \left(\frac{Z}{|\vec{r}_i|} - \sum_{j=1}^Z \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \right)$$

Anziehung Kern -
Elektron

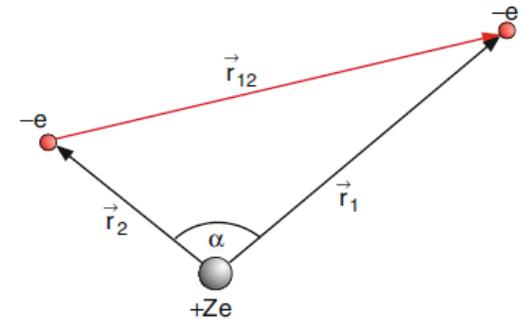
Abstoßung der
Elektronen

- Elektronen sind ununterscheidbar (Fermionen)
→ Pauli Prinzip

Das Helium Atom

- Kern mit Ladung $2e$, Masse $m_K \approx 4m_H$, 2 Elektronen
- Wellenfunktion $\Psi(r_1, r_2)$ hängt von Ortskoordinaten beider Elektronen ab

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



- potentielle Energie macht Potential nicht mehr kugelsymmetrisch
 → Wellenfunktion kann nicht mehr in Radialteil und Winkelteil separiert werden

Das Helium Atom

Näherungsansatz

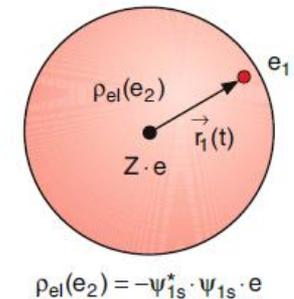
- Vernachlässige e-e Wechselwirkung $\rightarrow \Psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$
- Zwei getrennte Gleichungen für jew. ein Elektron, analog zu H- Atom
- Mit $Z = 2$ folgt für den tiefsten Zustand (beide e in $n=1$):

$$E = -2Z^2 E_H = -2 * 4 * 13.6 \text{ eV} = 109 \text{ eV}$$

- Experimenteller Wert: $E_{exp} = 79 \text{ eV}$

- Berücksichtige nun **Abschirmung des Coulombpotenzials** des Kerns durch jew. anderes Elektron

- Effektive Kernladung $(Z - S)e$ mit Abschirmungskonstante S
- Mit $S = 0,66$ erhält man experimentellen Wert
- Abschirmung wird für höhere Orbitale größer



Symmetrie der Wellenfunktion

- Ortswellenfunktion

$$\Psi(n_1 l_1, m_1; n_2, l_2, m_2) = \psi_1(a)\psi_2(b)$$

- Vertauscht man beide Elektronen

$$\Psi' = \psi_1(b)\psi_2(a)$$

- Elektronen sind nicht unterscheidbar, d.h. es muss gelten

$$|\Psi|^2 = |\Psi'|^2 \rightarrow \Psi = \pm \Psi'$$

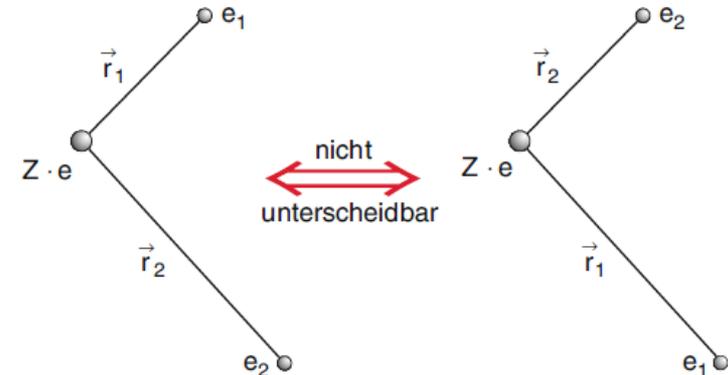
- Brauche also Linearkombinationen

$$\Psi^s = \psi_1(a)\psi_2(b) + \psi_2(a)\psi_1(b)$$

$$\Psi^a = \psi_1(a)\psi_2(b) - \psi_2(a)\psi_1(b)$$

- Für Elektronen im selben Zustand $a = b$

$$\Psi^a = \psi_1(a)\psi_2(a) - \psi_2(a)\psi_1(a) = 0$$



Zwei Elektronen mit selben Quantenzahlen werden durch eine symmetrische räumliche Wellenfunktion beschrieben

Spinfunktion

- Betrachte zusätzlich Elektronenspin $s = 1/2$
- Definiere Spinfunktionen $\chi^+ \rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$
 $\chi^- \rightarrow m_s = -\frac{1}{2}$

- Spins koppeln zu Gesamtspin $S = s_1 + s_2$ mit $|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$

- $S = 1$: **Triplett Zustand**

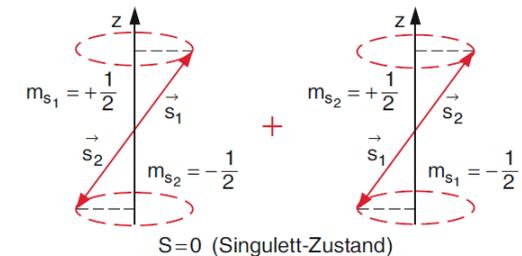
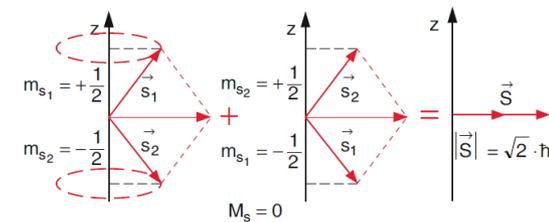
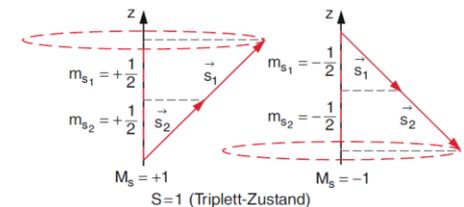
- Parallele Spins: $\chi_1 = \chi_1^+ \chi_2^+ \rightarrow M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = +1$
 $\chi_2 = \chi_1^- \chi_2^- \rightarrow M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = -1$

- Antiparallel: Zustände mit antiparallelen Spins (χ_1^+, χ_2^-) und (χ_2^+, χ_1^-) sind ununterscheidbar und identisch

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1^+ \chi_2^- + \chi_2^+ \chi_1^-] \rightarrow M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$$

- $S = 0$: Antisymmetrische Spinfunktion, **Singulett Zustand**

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1^+ \chi_2^- - \chi_2^+ \chi_1^-] \rightarrow M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$$



Pauli Prinzip

- Gesamtwellenfunktion

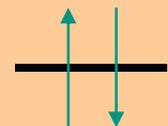
$$\Psi = \Psi_{a,b}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(S, M_S)$$

- Experimentelle Befunde führen zu Postulat:

Die Gesamtwellenfunktion eines Mehrelektronensystems ist immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen
(Pauliprinzip)

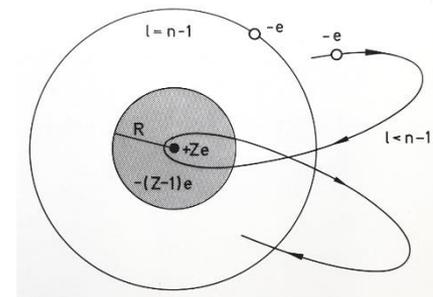
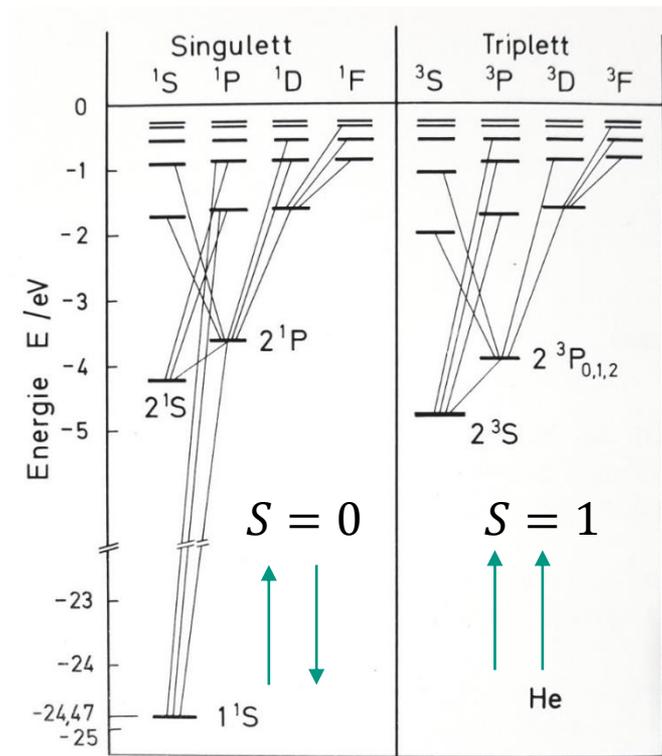
- gilt für alle Teilchen mit halbzahligen Spin: **Fermionen** (Elektronen, Protonen, Neutronen)
- Teilchen mit ganzzahligen Spin: **Bosonen** (Photonen, Phononen)
 Symmetrische Gesamtwellenfunktion
- Atom mit Elektronen im gleichen Zustand – symmetrische Ortsfunktion
 → antisymmetrische Spinfunktion

Ein Atom Zustand mit den Quantenzahlen (n, l, m_l) kann höchstens von 2 Elektronen besetzt werden deren Spinquantenzahl sich unterscheiden müssen $m_{s_1} = +1/2, m_{s_2} = -1/2$



Termschema des Heliumatoms

- Zwei getrennte Termsysteme die nicht miteinander kombinieren
- Singulett System – Einfachterme, $S = 0$
„Parahelium“
- Triplett System – dreifach aufgespalten, $S = 1$
„Orthohelium“
- großer Energieunterschied für gleiche räumliche Wellenfunktion; Ursachen:
- Im Triplett haben die Elektronen wg. Pauliprinzip einen größeren Abstand, häufiger auf verschiedenen Seiten des Kerns → reduzierte Abschirmung, stärkere Anziehung
- Aufhebung der l -Entartung: Abschirmung nimmt für zunehmendes l zu



Elektronenhüllen größerer Atome

Verteilung der Elektronen auf Energiezustände gemäß

- Pauliprinzip
- Minimierung der Gesamtenergie

Schalenmodell

- Für jede Hauptquantenzahl n gibt es

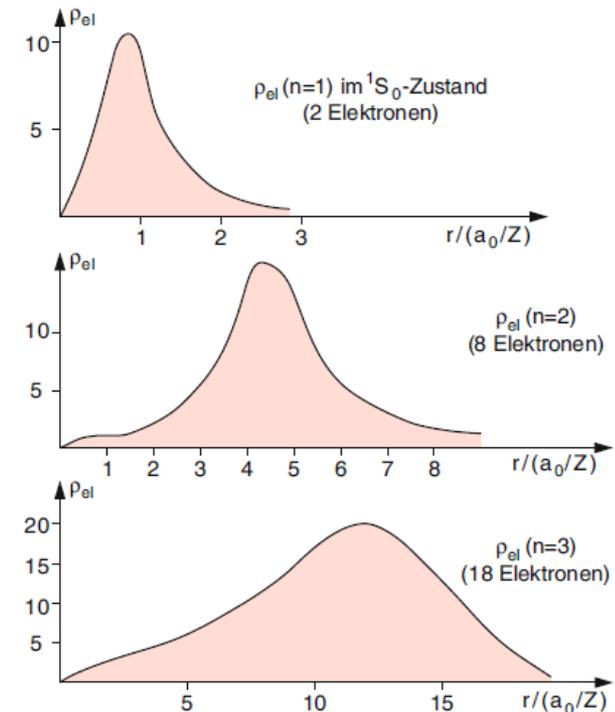
$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l + 1 = n^2 \text{ Zustände}$$

- können mit je 2 Elektronen besetzt werden
- gesamte gemittelte Ladungsverteilung aller $2n^2$ ist kugelsymmetrisch

- Maximum der Aufenthaltswkt. bei $r_n \rightarrow$ Schale

$n = 1$	K-Schale	$1s$ (Unterschale)
$n = 2$	L-Schale	$2s, 2p$
$n = 3$	M-Schale	$3s, 3p, 3d$

...



Drehimpulskopplung, Termbezeichnung

- In Mehrelektronenatomen spaltet Feinstruktur in mehrere Komponenten auf:

	Zahl der Einstellmöglichkeiten $2S+1$	
Multipletts		
1 Elektron:	$S = \frac{1}{2}$	Doublett
2 Elektronen:	$S = 0, 1$	Singulett, Triplett
3 Elektronen:	$S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$	Quartett, Dublett

Russel Saunders Kopplung (LS Kopplung)

- Wenn Spin-Bahn Kopplung eines Elektrons ($l_i s_i$) klein ist gegen die Bahn-Bahn Kopplung verschiedener Elektronen ($l_i l_j$) und Spin-Spin Kopplung ($s_i s_j$), dann addieren sich alle Bahndrehimpulse und Spins getrennt

$$L = \sum l_i, \quad S = \sum s_i$$

- Gesamtdrehimpuls

$$J = L + S, \quad |J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

Termbezeichnung

$n 2^{S+1} L_J$

Aufbau der Atomhüllen: Hundzsche Regeln

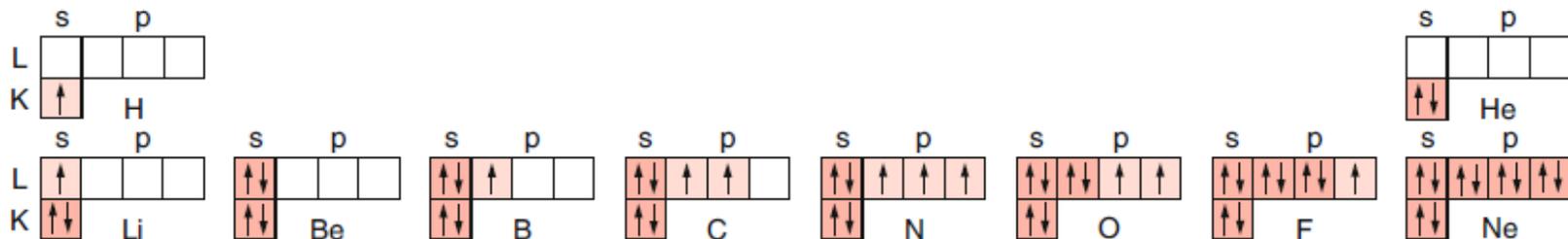
- Ergänzen das Pauli Prinzip bei der Besetzung der Eielektronenzustände
- 1) Volle Schalen und volle Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls $L = 0$ und den Gesamtspin $S = 0$
- 2) Äquivalente Elektronen (gleiches l , auf m_l Unterzustände verteilt) werden im Grundzustand so eingebaut dass S maximal wird

Ursache: Zustände maximaler Multiplizität liegen energetisch am tiefsten: Antisymmetrische Ortswellenfkt führt zu größerem Elektronenabstand, geringerer Abstoßung, stärkerer Bindung

Aufbau der Atomhüllen: Hundzsche Regeln

3) Um maximales S zu realisieren müssen Elektronen auf die Unterzustände so verteilt werden dass L maximal wird

4) Schale weniger als halbvoll: $J = |L - S|$ Gesamtdrehimpuls minimal
 Schale mehr als halbvoll: $J = L + S$ Gesamtdrehimpuls maximal

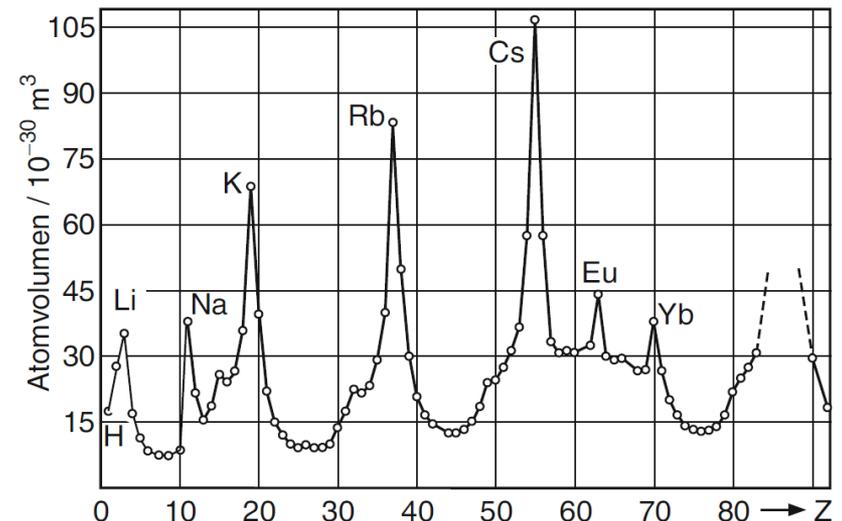
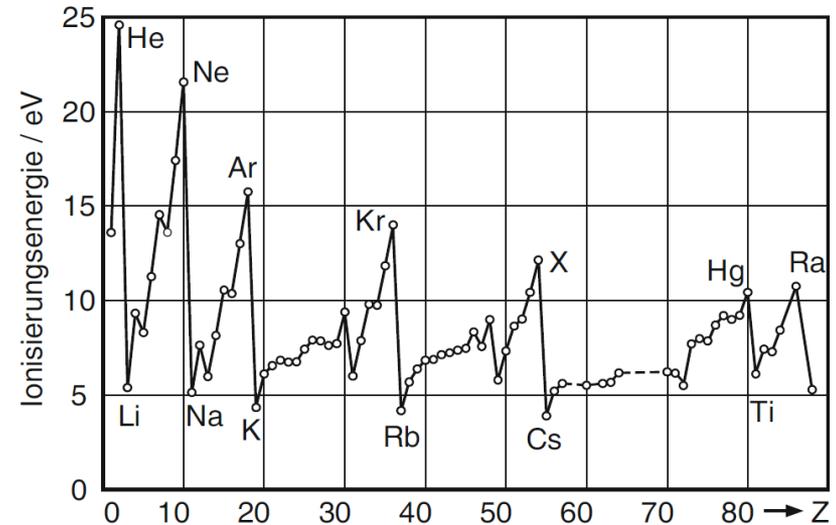


Elektronenkonfiguration, z.B. für Bor: $1s^2 2s^2 2p$

Ionisierungsenergie und Atomvolumen

- Ionisierungsenergie: Aufzuwendende Energie um das am schwächsten gebundene Elektron vom Atom zu lösen
- Edelgase (He, Ne, Ar,...): Abgeschlossene Schale, größte effektive Kernladung
- Alkali Atome (Li, Na, K,...): einzelnes Elektron in äußerster Schale

- Atomvolumen steigt sprunghaft mit Beginn neuer Schale an



Periodensystem der Elemente

Alkali Metalle (Li, Na, K, Rb, Cs)

- ein s-Elektron in der äußeren Hülle: Leuchtelektron
- schwach gebunden (effektive Abschirmung), geringe Ionisierungsenergie
- Wasserstoff ähnliches Spektrum

Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe)

- voll besetzte äußere Schale
- hohe Anregungsenergie (20eV für He)
- Chemisch inaktiv

Halogene (F, Cl, Br, J)

- ein fehlendes Elektron zum Schalenabschluss
- nehmen gern Elektron auf
- binden gern mit Alkaliatomen über Ionenbindung: $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-$