

1 Atome mit mehreren Elektronen

1.1 Zentralfeldnäherungen

Wir wollen uns in diesem Abschnitt die Elektronenkonfiguration (besser Zustandskonfiguration) von Atomen mit mehreren Elektronen klarmachen.

Die stationäre, radiale Schrödingergleichung ist für solche Systeme im Allgemeinen aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht mehr analytisch lösbar.

$$E\Psi(r_1, \dots, r_n) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{k=1}^n \Delta_k - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{k=1}^n \frac{Z}{r_k} - \sum_{j \leq k} \frac{1}{|r_j - r_k|} \right) \right) \Psi(r_1, \dots, r_n)$$

Hier bezeichnet Z wie üblich die Kernladungszahl und $\mu \approx m_e$ die reduzierte Masse der Elektronen.

Die Funktion $\Psi(r_1, \dots, r_n)$ bezeichnet den Vielteilchenzustand, der von allen Elektronen besetzt ist.

Wir wollen nun als erste Näherung alle Elektronen separat betrachten, also den Vielteilchenzustand $\Psi(r_1, \dots, r_n)$ in n Einteilchenzustände $\Psi_k(r)$ aufteilen. Dies löst noch nicht das Problem der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Wir müssen eine zweite Näherung einführen.

Wir nehmen nun zusätzlich an, dass die Wechselwirkung zwischen dem betrachteten Elektron und allen anderen durch eine effektive Abschirmung der Kernladung beschrieben werden kann:

$$E\Psi_k(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_k - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z - S)}{r_k} \right) \Psi_k(r)$$

wobei S eine effektive (i.A. nicht ganzzahlige) Abschirmkonstante ist, die experimentell oder durch iterative Verfahren wie die Hartree-Methode bestimmt werden kann.

Die Näherung ist bekannt unter dem Namen **Zentralfeldnäherung**.

Sie ist insbesondere für Alkalimetalle sehr gut, da diese genau ein Elektron in der obersten besetzten Schale haben und alle niedrigeren Schalen voll besetzt sind.

1.2 Quantenzahlen und Schalenmodell

In diesem Abschnitt werden wir die Zustände der Hüllenelektronen charakterisieren. Dazu ist es wichtig die Eigenschaften der Zustände zu kennen, um geeignete Quantenzahlen zur Beschreibung auszuwählen.

Die erste Quantenzahl die wir einführen wollen ist die Energie- oder Hauptquantenzahl n . Sie tauchte bereits im Bohrschen Atommodell und der Beschreibung

des Wasserstoffatoms auf. Beachtet man die Fein- bzw. Hyperfeinstruktur nicht, so lässt sich die (Bindungs-)Energie berechnen durch:

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

oder in der Zentralfeldnäherung:

$$E_n = -R_y \frac{(Z - S)^2}{n^2}$$

Besonders bei kleinen Atomen, bei denen die Feinstruktur nur eine kleine Korrektur der Energiewerte bewirkt, ist die oben angegebene Energie eine gute Näherung.

Man sagt, dass Zustände mit gleichem n eine Elektronenschale bilden. Dabei bezeichnet man $n=1$ als K-Schale, $n=2$ als L-Schale usw..

Als zweites wollen wir den Drehimpuls der Zustände benennen. Wir haben bereits bei der Beschreibung des H-Atoms die Drehimpulsquantenzahl l eingeführt. l ist eine natürliche Zahl und es gilt $l < n$. Für den Drehimpuls des Einteilchenzustandes gilt:

$$L^2 = l(l + 1)\hbar^2$$

Man nennt die durch l unterschiedenen Zustände Orbitale und benennt sie in folgender Weise:

$l=0$ heißt s-Orbital, $l=1$ p-Orbital, $l=2$ d-Orbital, $l=3$ f-Orbital, $l=4$ g-Orbital usw.

Als weitere relevante Größe betrachtet man eine Komponente des Drehimpulses in eine sinnvolle Richtung (z.B. die Richtung eines äußeren Magnetfeldes). Diese Richtung wird meist mit der z-Richtung identifiziert und heißt Quantisierungsachse.

Die entsprechende Quantenzahl heißt m_l und es gilt für einzelne Elektronen:

$$L_z = m_l \hbar$$

Als z-Komponente von l muss für m_l gelten: $|m_l| \leq l$. Alle $2l + 1$ ganzzahligen Werte zwischen $-l$ und l können angenommen werden. Die durch die verschiedenen m_l charakterisierten Werte werden auch als Unterorbitale bezeichnet.

Jeder der so bezeichneten Zustände kann von Elektronen mit Spin-up oder Spin-down besetzt werden. Dies führt zu den Quantenzahlen $s = \frac{1}{2}$ (für Elektronen) und $m_s = \pm \frac{1}{2}$

1.3 Pauli-Prinzip

Die Elektronen haben nicht nur durch ihre elektrischen und magnetischen Eigenschaften Einfluss aufeinander, sondern wechselwirken auch auf eine andere Weise miteinander.

Experimentell findet man, dass alle Mehrelektronenzustände bezüglich Vertauschung der Teilchen antisymmetrisch sein müssen. Diese Tatsache ist als Pauli-Prinzip bekannt und gilt für alle Fermionensysteme (Teilchen haben halbzahligen Spin).

Da die Elektronen untereinander ununterscheidbar sind, können demnach nie zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Diese Tatsache führt dazu, dass in Atomen auch Einteilchenzustände besetzt sind, die nicht die niedrigste Energie besitzen. Wäre dies nicht so verhielten sich alle Elemente chemisch mehr oder weniger gleich.

1.4 Besetzungsregeln

Wir wissen nun bereits, dass im Grundzustand der Atome die Elektronen stets diejenigen freien Zustände mit der niedrigsten Energie besetzen.

Es ist jedoch klar, dass zu einer Energiequantenzahl n , mehrere Zustände gehören. Die Anzahl dieser Zustände lässt sich leicht angeben über die möglichen Kombinationen von l und m_l :

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

Man sagt, dass das Energieniveau n n^2 -fach entartet ist.

In welcher Reihenfolge werden nun diese Zustände besetzt?

Zunächst findet eine Sortierung nach l statt. D.h. zunächst werden die s- dann die p- usw. Zustände besetzt.

Für z.B. $l = 1$ gibt es jedoch z.B. drei mögliche Einstellungen von m_l . Es ist also eine weitere Regel vonnöten, die die Besetzung der Unterorbitale regelt. Diese weitere Regel wird als **Hundsche Regel** bezeichnet und besagt, dass der Gesamtspin den größtmöglichen Wert annimmt (siehe Übungen).

Da nun jedes Unterorbital nur von maximal zwei Elektronen besetzt werden kann, werden also die Unterorbitale nacheinander mit jeweils einem Elektron besetzt, wobei jedes Elektron die gleiche Komponente m_s besitzt.

1.5 Sythese: Aufbau der Elektronenschalen

Wir haben nun für kleine Atome alle Mechanismen besprochen, die für die Elektronenkonfiguration im Grundzustand eine Rolle spielen. Vier Prinzipien legen demnach die Ausgestaltung der Atomhülle im Grundzustand fest:

1. Das Pauli-Prinzip gilt
2. Die Energie wird minimiert
3. Die Orbitale werden nach aufsteigendem Drehimpuls besetzt
4. Der Gesamtspin wird im Rahmen der oben genannten Regeln maximiert

Diese Regeln gelten streng bis zum Edelgas Argon.

2 Mehrteilchenzustände

Im folgenden betrachten wir die Atome nicht mehr nur im Grundzustand, uns interessieren nun auch die Anregungszustände. Diese können Einteilchen- aber auch Vielteilchenzustände sein, und sind für das Verständnis der Absorptions- und Emissionsspektren der Atomhüllen vonnöten.

2.1 Drehimpulskopplungen

Falls sowohl die Kopplungsstärke zwischen den Spins, als auch die zwischen den Bahndrehimpulsen der Elektronen, groß ist gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung der einzelnen Elektronen, so ist eine Einteilung der Zustände wie im vorangegangenen Abschnitt auch für die Vielteilchenzustände sinnvoll. Man kann also von L und S als Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin, des Elektronenensembles sprechen.

Diese beiden Größen koppeln dann wieder mittels (Gesamt-)Spin-Bahn-Kopplung zu einem Gesamtdrehimpuls J . Wir erhalten die gewohnte Feinstrukturaufspaltung. Dieser als **L-S-Kopplung** bekannte Mechanismus herrscht bei leichten Atomen vor. Hier sind l und s gute Quantenzahlen.

Bei schweren Atomen ist häufig das andere Extrem zu beobachten. Hier wechselwirken die Elektronen schwächer miteinander, was dazu führt, dass bei jedem Elektron individuell zunächst Spin-Bahn-Kopplung stattfindet. Diese Eielektronengesamtdrehimpulse koppeln dann zu einem Gesamtensembledrehimpuls J . l und s sind keine guten Quantenzahlen mehr für das Gesamtensemble.

Experimentell äußert sich dies in einem sehr veränderten Spektrum des Atoms, bei welchem die Feinstruktur als solche nicht mehr zu erkennen ist und einzelne Komponenten zu verschiedenen Energien sich überlagern. Das Spektrum wird dadurch deutlich verkompliziert.

2.2 Multiplette

Wir wollen nun zunächst Zweielektronenzustände betrachten (z.B. He-Atom).

Wir gehen der Einfachheit halber davon aus, dass l und s gute Zweiteilchenquantenzahlen sind.

Ist die Wellenfunktion (ohne Spin) symmetrisch bzgl. Teilchenvertauschung, so gilt wie bisher, dass beide Elektronenspins entgegengesetzt sein müssen. Es gilt also $s = 0$. Für den Gesamtspin gibt es also nur eine mögliche Einstellung nämlich $m_s = 0$. Man nennt einen solchen Zustand daher Singulettzustand.

Realisiert wird der Zweiteilchensingulettzustand durch:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Die Durchmischung der beiden Zustände wird nötig, da die Teilchen ununterscheidbar sind, man also nicht entscheiden kann welches welchen Spin hat.

Es ist für Anregungszustände nun Prinzipiell möglich, dass die Wellenfunktion (ohne Spin) antisymmetrisch ist. Dies ist z.B. der Fall, wenn $l = 1$ ist, also beide Teilchen nicht dieselbe Drehimpulsquantenzahl haben können.

In diesem Fall muss aufgrund des Pauli-Prinzips, die Spinfunktion symmetrisch bzgl. Teilchenvertauschung sein. Es muss also gelten $s=1$. Man nennt einen solchen Zustand einen Triplett-Zustand, da hier der Spin drei möglichen Einstellungen hat $m_s = \pm 1, 0$.

Diese drei Einstellungen sind realisiert durch:

$$\begin{aligned} m_s = -1 &\Rightarrow |\downarrow\downarrow\rangle \\ m_s = 1 &\Rightarrow |\uparrow\uparrow\rangle \\ m_s = 0 &\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned}$$

Als Multiplizität bezeichnet man nun die Zahl $2s + 1$, also die Anzahl der möglichen Spineinstellungen.

2.3 Benennung der Zustände

Die Anregungszustände sind in der Regel Vielteilchenzustände und werden folgendermaßen bezeichnet:

Als erstes wird die Hauptquantenzahl n des am höchsten angeregten Elektrons angegeben. Danach kommt ein Großbuchstabe mit 2 Indizes.

Der Großbuchstabe repräsentiert den Gesamtdrehimpuls L und wird wie die Orbitale auch benannt ($l=0$ S, $l=1$ P, $l=2$ D).

Der Index unten rechts steht für den Gesamtdrehimpuls J , der Index oben links für die Multiplizität im Spin.

Der Grundzustand des (Para-)Heliumatoms wird also bezeichnet mit:

$$1^1S_0$$

Der des Wasserstoffatoms mit:

$$1^2S_{\frac{1}{2}}$$

3 Atomspektroskopie

Nun wenden wir uns den Emissions- bzw. Absorptionsspektren der Atome zu. Dabei wollen wir klären wie wir in diesen Spektren die in den oberen Abschnitten dargestellten Zustandskonfigurationen erkennen bzw. verifizieren können. Als erste Regel wollen wir zunächst die Energieerhaltung erwähnen, die selbstverständlich gültig ist.

Demnach erwarten wir (Absorptions-)Spektrallinien überall dort, wo für zwei (Vielteilchen-)Zustände E_i und E_f gilt:

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$

Betrachtet man jedoch das Spektrum, so erkennt man, dass einige Linien fehlen und alle Linien leicht verbreitert sind. Diese beiden Phänomene wollen wir nun erklären.

3.1 Linienbreite

Zunächst wenden wir uns der endlichen natürlichen Linienbreite zu.

Diese Erscheinung lässt sich direkt aus der Unschärferelation und der endlichen Lebensdauer angeregter Zustände erklären.

Alle angeregten Systeme sind bestrebt in ihren Grundzustand zurückzukehren, aus diesem Grund haben alle angeregten Zustände eine endliche Lebensdauer τ . Hat man nun zu einem Zeitpunkt $t = 0$ N_0 Atome in einen solchen Zustand angeregt, so ist die Anzahl der angeregten Atome zu einem späteren Zeitpunkt:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Die Fouriertransformierte, der Funktion $N(t)$ ist eine Funktion $N(\omega)$ und gibt an wieviel Leistung das angeregte System bei einer bestimmten Frequenz emittieren kann.

Sie ist eine Lorentzkurve. Diese Kurve hat eine Breite und bestimmt auf diese Weise die natürliche Linienbreite. Gemäß der Unschärferelation, sind die Linien umso breiter, je kürzer die Lebensdauer des Zustandes ist.

3.2 Auswahlregeln

Einige energetisch mögliche Übergänge kommen in den Atomspektren nicht vor. Grund dafür sind Regeln für die Drehimpulsveränderungen, die sog. Auswahlregeln.

Die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand in den anderen ist in erster Näherung (Dipolnäherung) proportional zu:

$$W_{if} \propto \left| \int \Psi_i^* \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} \Psi_f dt \right|^2$$

Hier ist $\vec{\epsilon}$ der Polarisationsvektor.

Ohne auf die Details eingehen zu können halten wir fest, dass für eine nicht verschwindende Übergangswahrscheinlichkeit gelten muss:

$\Delta S = 0$, der Spin der Photonen also nicht auf die Multiplizität der Elektronenspins Auswirkungen hat. Es kann aber sehr wohl $\Delta m_s = \pm 1$ gelten.

Da nun aber der Spin der Photonen sich auf den Drehimpuls des Systems auswirken muss, muss sich l ändern.

Es folgt die Regel: $\Delta l = \pm 1$

Je nach Polarisierung des Lichts erhalten wir:

$\Delta m_l = \pm 1$ für zirkular polarisiertes Licht und $\Delta m = 0$ für linear polarisiertes Licht.

Damit gilt für den Gesamthüllendrehimpuls J :

$\Delta j = 0, \pm 1$

Im Falle $\Delta j = 0$ wird die Änderung des Bahndrehimpulses durch die Veränderung von m_s ausgeglichen. Der Übergang von $J=0$ nach $J=0$ ist jedoch verboten.

Die hier angesprochenen Auswahlregeln, gelten nur für elektrische Dipolübergänge. Es gibt jedoch noch weitere Übergangsmechanismen wie z.B. elektrische Quadrupol oder magnetische Dipolübergänge. Hier gelten andere Auswahlregeln. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist bei solchen Prozessen höherer Ordnung jedoch typischerweise viel kleiner.