

Experimentalphysik Modul PH-EP4 / PH-DP-EP4

Script für Vorlesung 04. Juni 2009

5 Fortsetzung: Atome mit mehreren Elektronen

In der bisherigen Beschreibung von Atomen mit mehreren Elektronen haben wir die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen vernachlässigt, worauf im Folgenden eingegangen werden soll.

5.5 Elektronenkonfiguration und Drehimpulskopplung

Alle bewegten Ladungen erzeugen ein magnetisches Moment. Für Einelektronen-Atome bedeutet dies: Wechselwirkungen der magnetischen Momente von Kernen und Elektronen führen zu Aufspaltungen der Energieniveaus in *Feinstrukturkomponenten*. Für Mehrelektronen-Atome gibt es im Gegensatz zu Einelektronen-Atome mehrere Komponenten, die man *Multiplett* nennt.

5.5.1 Kopplungsschemata für die Elektronendrehimpulse

Die Kopplungsenergien werden bestimmt durch die Bahndrehimpulse l_i und die Spins s_i der Elektronen, die zum Gesamtdrehimpuls J beitragen. Wichtig ist hierbei, wie diese Quantenzahlen zur energetischen Reihenfolge der Kopplungsenergien beitragen, d.h. die Art der Kopplung gibt an, in welcher Reihenfolge Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen aufaddiert werden. Zwei Beispiele werden genauer diskutiert:

a) L-S-Kopplung

Bei diesem Kopplungstyp ist die Wechselwirkung aller Bahndrehimpulse l_i der Elektronen und diejenige aller Spins s_i untereinander groß gegenüber der Wechselwirkung zwischen Bahndrehimpuls und Spin eines einzelnen Elektrons. So setzen sich zunächst die Bahndrehimpulse aller (äußeren) Elektronen zum resultierenden Bahndrehimpuls L zusammen, der den Termcharakter bestimmt. Die Spins der Elektronen addieren sich dazu analog zum Gesamtspin S der Atomhülle. L und S schließlich addieren sich vektoriell zum Gesamtdrehimpuls J des Atoms. Detailliert bedeutet dies:

- Sei $W_{l_i, l_j} = a_{ij} l_i \cdot l_j$ die Kopplungsenergie zwischen den magnetischen Bahnmomenten und $W_{s_i, s_j} = b_{ij} s_i \cdot s_j$ die Kopplungsenergie zwischen den Spinmomenten.
- Seien W_{l_i, l_j} und W_{s_i, s_j} groß gegenüber der Kopplungsenergie $W_{l_i, s_i} = c_{ii} l_i \cdot s_i$ zwischen dem magnetischen Bahnmoment $\mu_{l_i} = \mu_B \cdot l_i$ eines Elektrons und seinem magnetischen Spinmoment $\mu_{s_i} = g_s \cdot \mu_B \cdot s_i$.
- Daraus folgt die Kopplung des Gesamtdrehimpulses zu

$$L = \sum_i l_i \quad \text{mit} \quad |L| = \sqrt{L \cdot (L + 1)} \hbar \quad (1)$$

und des Gesamtspins zu

$$S = \sum_i s_i \text{ mit } |S| = \sqrt{S \cdot (S + 1)}\hbar. \quad (2)$$

Für des Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle ergibt sich daraus

$$J = L + S \text{ mit } |J| = \sqrt{J \cdot (J + 1)}\hbar \quad (\mathbf{L-S-Kopplung}). \quad (3)$$

Die Feinstruktur-Komponenten solch eines Term-Multipletts unterscheiden sich nur durch ihre Quantenzahlen J .

- Die Term-Bezeichnung einer Feinstrukturkomponente ist $n^{2S+1}L_j$, z.B. 3^3P_1 , mit $L = 0$ (S-Terme), $L = 1$ (P-Terme), $L = 2$ (D-Terme).
- Die Energien der Feinstrukturkomponenten sind gegeben durch

$$E_j = E(n, L, S) + C \cdot L \cdot S. \quad (4)$$

Der letzte Term gibt die Kopplungsenergie zwischen Gesamtdrehimpuls L und Gesamtspin S aller Elektronen an.

Mit $J^2 = (L + S)^2 = L^2 + S^2 + 2L \cdot S$ ergibt sich für die Feinstrukturenergien

$$C \cdot L \cdot S = \frac{1}{2}C[J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]\hbar^2. \quad (5)$$

- Die Feinstrukturkonstante C ($[C] = 1 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2}$) ist am größten für die niedrigsten Zustände der Atome (Hauptquantenzahl n ist minimal), für welche $L \neq 0$, $S \neq 0$ gilt. Die Multiplett-Aufspaltung sinkt demnach mit zunehmenden Werten von n .
- Diese Aufspaltungsart ist insbesondere für leichte Atome (Z klein) von Bedeutung, da $C \propto Z^4/n^3$. Im Gegensatz dazu wächst der Energieabstand der Terme mit unterschiedlichen L nur mit Z^2/n^3 .

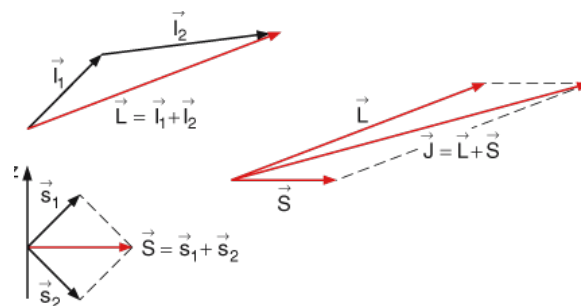


Abbildung 1: Vektormodell der L-S-Kopplung.

- Die räumliche Verteilung der Elektronen ist für Singulett- (symmetrische Wellenfunktion) und Triplett-Zustände (antisym. Wellenfunktion) unterschiedlich und damit auch die elektrostatische Wechselwirkungsenergie und die kinetische Energie der Elektronen.
- Für Mehrelektronen-Atome gilt: Das Potenzial ist kein reines Coulomb-Potenzial, so dass die l -Entartung aufgehoben wird und Terme mit unterschiedlichen Bahndrehimpulsquantenzahlen haben verschiedene Energien.

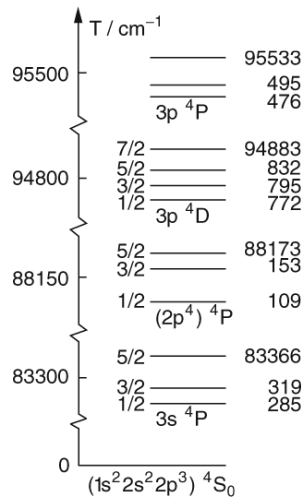


Abbildung 2: Termschema der tiefsten Quartetzustände der Stickstoffatoms.

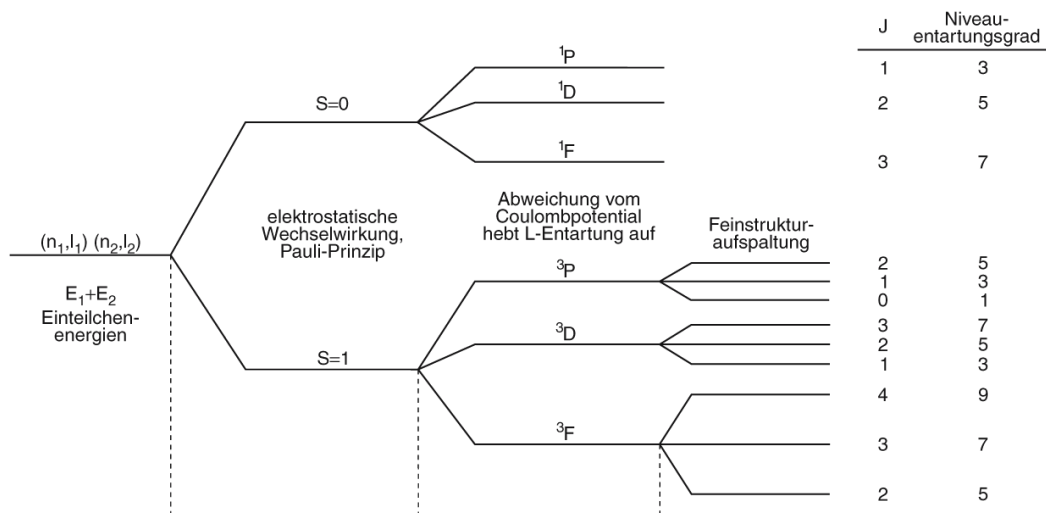


Abbildung 3: Energetische Reihenfolge der verschiedenen Wechselwirkungen und entsprechende Term aufspaltungen bei der L-S-Kopplung am Beispiel der $(n_1p)^1(n_2d)^2$ -Konfiguration.

- Terme mit vorgegebenem L spalten weiter auf in Feinstrukturkomponenten für verschiedene J , wobei in einem äußeren Magnetfeld eine Aufspaltung in $2J + 1$ Zeeman-Komponenten erfolgt.

b) j-j-Kopplung

Ein zweiter Drehimpulskopplungstyp, die sogenannte j-j-Kopplung, tritt hauptsächlich bei den angeregten Zuständen schwerer Atome auf. Hier ist die Wechselwirkung zwischen Bahndrehimpuls und Spin der einzelnen Elektronen so groß, dass sich zunächst beide zu den Gesamtdrehimpulsen j_i der Einzelelektronen zusammensetzen, die sich dann zum resultierenden Drehimpuls J des gesamten Atoms aufsummieren. Bei der j-j-Kopplung gibt es also keinen Gesamt-Bahndrehimpuls L mehr, und damit entfällt auch die Möglichkeit, einen Term durch ein Symbol S, P, D, F , etc. zu kennzeichnen. L-S- und j-j-Kopplung führen zur gleichen Gesamtzahl der Feinstrukturterme, sie unterscheiden sich jedoch in der relativen Termfolge.

- Sei die Wechselwirkungsenergie $W_{l_i s_i} = c_{ii} \cdot l_i \cdot s_i$ des selben Elektrons *groß* gegenüber der magnetischen Wechselwirkung $a_{ij} \cdot l_i \cdot l_j$ bzw. $b_{ij} \cdot s_i \cdot s_j$ zwischen verschiedenen Elektronen. Für die Kopplung der Drehimpulse ergibt sich dann

$$J = \sum_i j_i \quad (\mathbf{j}\text{-j-Kopplung}). \quad (6)$$

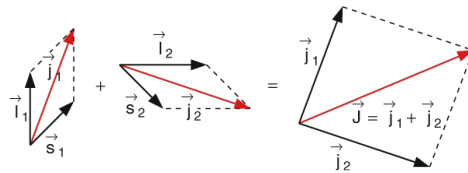


Abbildung 4: Vektormodell der **j-j-Kopplung**.

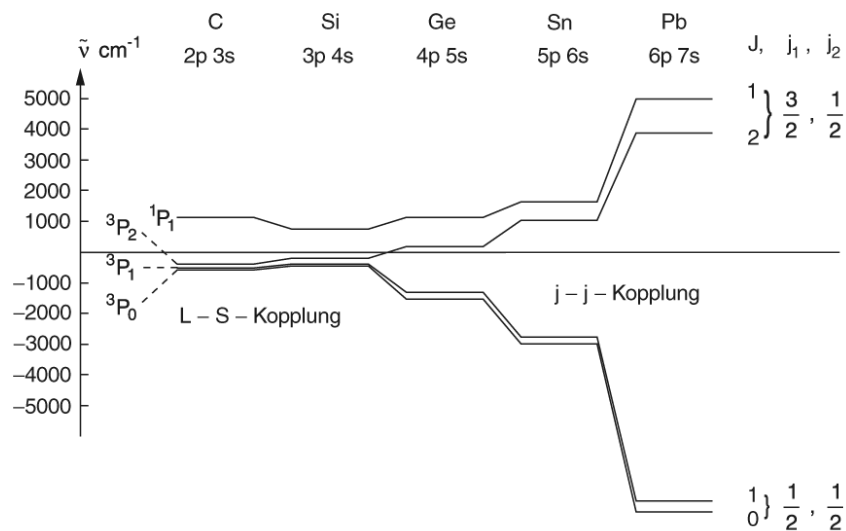
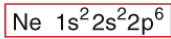


Abbildung 5: Übergang von der **L-S-Kopplung** zur **j-j-Kopplung** für äquivalente Zustände einiger Elemente der 4. Spalte.

5.5.2 Elektronenkonfiguration und Atomzustände leichter Atome

- Alle Edelgase haben im Grundzustand die Drehimpulsquantenzahlen $L = S = J = 0$, der Grundzustand ist also ein 1S_0 Zustand. Begründung: Siehe Abb. 6.
- Für alle andere Atome gilt, dass nur die Elektronen der nicht geschlossenen Elektronenhülle zur Bestimmung von L und S , und damit der Multiplizität $2S + 1$ berücksichtigt werden müssen.



K-Schale: $n=1$ 2 Elektronen

$$\left. \begin{aligned} \vec{l}_1 = \vec{l}_2 = 0 &\Rightarrow \vec{L} = 0 \\ \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = 0 &\Rightarrow \vec{S} = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{J} = 0$$

L-Schale: $n=2$ 8 Elektronen

a) $\vec{l}_1 = \vec{l}_2 = 0 \Rightarrow \vec{s}_1 = -\vec{s}_2$
 $\Rightarrow \vec{L} = 0$ und $\vec{S} = 0$

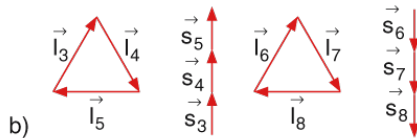


Abbildung 6: Demonstration der Drehimpulssummen $L = 0$ und $S = 0$ beim Neon mit seiner abgeschlossenen ($n = 2$)-Schale.

Elektronen	Spinquantenzahl m_s	Multiplizität
1	$m_s = \frac{1}{2}$	Dublett
2	$m_{s1} = +\frac{1}{2}, m_{s2} = +\frac{1}{2} \Rightarrow S = 1$ $m_{s1} = +\frac{1}{2}, m_{s2} = -\frac{1}{2} \Rightarrow S = 0$	Triplet Singulett
3	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{3}{2}$	Dublett Quartett
4	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \Rightarrow S = 0$ $+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \Rightarrow S = 1$ $+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \Rightarrow S = 2$	Singulett Triplet Quintett

Abbildung 7: Gesamtspin und Multiplizität von Zuständen mit unterschiedlicher Anzahl der Valenzelektronen.

- Beispiel: Betrachte Konfiguration zweier Atome mit $(n_1, p)(n_2, p)$. So gibt es für $n_1 = n_2$ 15 mögliche Zustände der p^2 -Konfiguration für $M_s = m_{s1} + m_{s2}$ und $M_j = m_{l1} + m_{l2} + m_{s1} + m_{s2}$ (siehe Abb. 8 und 9).

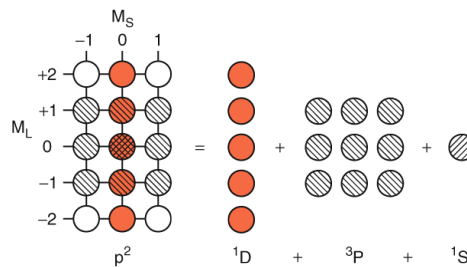


Abbildung 8: Slater-Diagramm aller Zustände (M_L, M_S), die aus der p^2 -Konfiguration äquivalenter Elektronen entstehen können. Die weißen Kreise können wegen des Pauliprinzips nicht besetzt werden.

5.6 Angeregte Atomzustände

Elektronen können durch verschiedene Prozesse in energetisch angeregte Zustände übergehen, z.B.:

- Absorption von Photonen
- inelastische Stoßprozesse, bei denen Energie auf das gestoßene Elektron übertragen wird.

Man spricht von **Einfachanregung** oder **Einelektronen-Anregung**, wenn sich die Quantenzahl von nur einem Elektron bei der Anregung ändert. Bei der **Mehrfachanregung** ändern sich die Quantenzahlen zweier oder mehr Elektronen.

L	S	m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}	M_S	M_J	Term
0	0	0	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	1S_0
1	0	0	-1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	0	3P_0
		1	-1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	+1	
1	1	1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	3P_1
		1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	
		1	0	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	+2	3P_2
		1	-1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	+1	
1	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	
		1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-1	
		0	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-2	
		+1	+1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	+2	1D_2
		+1	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	+1	
2	0	1	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	
		0	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-1	
		-1	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-2	

Abbildung 9: Mögliche Zustände der $n p^2$ -Konfiguration mit $n_1 = n_2$.

Beachte: Bei der Anregung eines Elektrons wird nicht die gesamte zugeführte Energie von diesem einzelnen Elektron aufgenommen, sondern teilweise auch von den anderen Elektronen, denn die Anregung führt zur Änderung der Coulomb-Wechselwirkung und der Korrelationsenergie zwischen den Elektronen.

5.6.1 Einfachanregung

- Die geringste Anregungsenergie wird für ein Valenzelektron benötigt (hier: Bindung am Kern ist am kleinsten), das in eine höher gelegene Schale der Energie E_k übergeht. Dieser Zustand ist jedoch instabil und das Elektron sendet beim Rücksprung zu Energieniveau E_i ein Photon der Energie $E_k - E_i = h \cdot \nu$ aus.
- Lebensdauer τ_K des angeregten Zustands ist klein (im Bereich von Nanosekunden) und hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der der Rücksprung erfolgt.
- Bei metastabilen Zuständen ist die Wahrscheinlichkeit eines Rücksprungs kleiner und die Lebensdauer des angeregten Zustands größer (bis zu mehreren Sekunden).
- Bei der **Photoionisation** verlässt das Valenzelektron das zugehörige Atom, das als Ions zurückbleibt.

5.6.2 Anregung mehrerer Elektronen, Autoionisation

Die Anregung zweier Elektronen soll am Beispiel des Be-Atoms verdeutlicht werden.

- Annahme: Beide Valenzelektronen aus dem $2s$ -Zustand werden angeregt in den $2p$ -Zustand, bzw. ein Elektron befindet sich im $2p$ -Zustand (Energie E_1), das andere im $3p$ (Energie E_2). Die Anregungsenergie ist dann

$$E = E_1 + E_2 + \Delta E. \quad (7)$$

ΔE ist die geänderte Korrelationsenergie zwischen den beiden Elektronen und mit den Elektronen in der $1s$ -Schale.

- Folgen Szenarien können nun folgen: (1) Beide Elektronen emittieren jeweils ein Photon und springen in den Grundzustand zurück. (2) Ein Elektron kehrt in den Grundzustand zurück. Das dabei ausgesandte Photon wird von dem anderen Elektron aufgenommen, das daraufhin in einen weiter angeregten Zustand wechselt. Bei beiden Prozessen gilt Energieerhaltung, so dass Prozess (2) nur stattfinden kann, wenn die Energie des ausgesandten Photons genau der Anregungsenergie des zweiten Elektrons entspricht für das höhergelegene Energieniveau. Dies ist nur wahrscheinlich, wenn die Gesamtanregungsenergie oberhalb der Anregungsenergie liegt. Hier ist das Energiespektrum nahezu kontinuierlich und die Energie E_i kann von Elektron 1 auf Elektron 2 übertragen werden, was zur Ionisation des Atoms durch Elektron 2 führt. Dieser Prozess heißt **Autoionisation**.

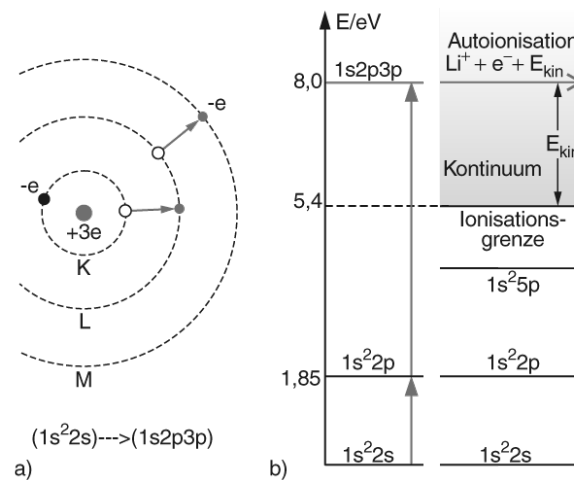


Abbildung 10: Gleichzeitige Anregung zweier Elektronen am Beispiel des Li-Atoms. (a) Anschauliche Darstellung, (b) Termschema mit Autoionisation.

5.6.3 Innerschalenanregung, Auger-Prozess

- Ist ein Innerschalenniveau nicht von einem Elektron besetzt, so kann durch Anregung ein energetisch tieferliegendes Elektron in dieses Niveau gehoben werden. Hierfür ist jedoch eine größere Energie notwendig als bei der Anregung von Valenzelektronen, da weiter innen liegende Elektronen stärker an den Kern gebunden sind.
- Die Anregung erfolgt auch hier durch Photonenabsorption oder durch inelastischen Elektronenstoß.
- Als Folge der Einelektronen-Anregung sind zwei Prozesse möglich: (1) Ein Elektron aus einer höheren Schale fällt in das zurückgelassene "Loch" des angeregten Elektrons und sendet dabei charakteristische Röntgenstrahlung aus. (2) Analog zur Autoionisation fällt das Elektron in den Grundzustand zurück. Das dabei ausgesandte Photon wird von einem anderen Elektron absorbiert, was zu dessen Ionisation führt (**Auger-Effekt**). Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ist gegeben als $E_{kin} = E_i - E_k - E_B$, wobei E_B die Bindungsenergie des Elektrons ist, die bei der Ionisation überwunden werden muss. Aus E_{kin} kann ermittelt werden aus welchem Niveau das Auger-Elektron herausgehoben wurde.

5.6.4 Rydbergzustände

- Zur Erinnerung: Der mittlere Bahnradius des Wasserstoffatoms ist $\langle r \rangle = a_0 \cdot n^2$ mit $a_0 \approx 5 \cdot 10^{-11}$ m. Für große Hauptquantenzahlen bedeutet dies, dass sich die Elektronen mit sehr großen mittleren Bahnradien um den Kern bewegen ($n = 100$: $\langle r \rangle = 0,5 \mu\text{m}$). Solch große Abstände können klassisch beschrieben werden.
- Wenn $|l| \leq (n - 1)\hbar$ maximal wird, so ergeben sich Kreisbahnen für die Elektronenbahnen mit Radius $\langle r \rangle = r$.
- Für $l \ll n$ ergeben sich Ellipsen als klassische Elektronenbahnen, wie in der Abbildung dargestellt.

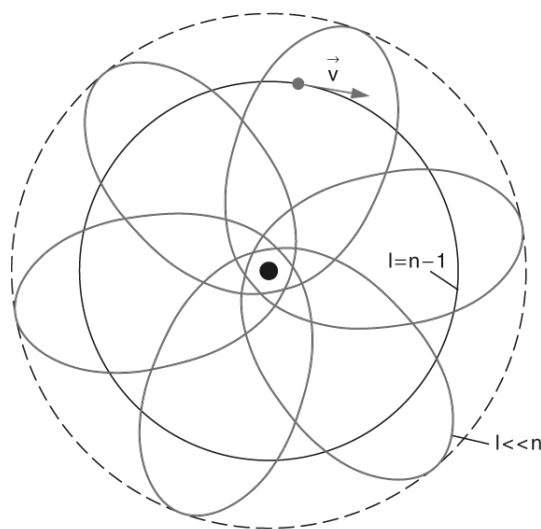


Abbildung 11: Klassische Bahnen von Rydberg-Elektronen mit $l = n - 1$ und $l \ll n$.

- Für große Hauptquantenzahlen sind die entsprechenden Elektronen nicht mehr stark an den Kern gebunden und kleine Energien reichen zur Ionisation sein. Die Bindungsenergie ist nach der Rydbergformel also klein: $E_n = -Ry^*/n^2 = E_{kin} + E_{pot}$.
- Für die mittlere kinetische Energie der Elektronen im Coulomb-Potenzial kann der Virial-Satz verwendet werden, der kinetische und potenzielle Energie ins Verhältniss setzt:

$$E_{kin} = -\frac{1}{2}E_{pot} \quad \Rightarrow \quad E_{kin} = -E_n = Ry^*/n^2. \quad (8)$$

- Beispiel: Sei $n = 100$. Dann ist $E_{kin} = 1,36 \cdot 10^{-3}$ eV. Aus dem berechneten Elektronenbahnradius ergibt sich dann eine Geschwindigkeit von $v = 2,2 \cdot 10^4$ m/s. Die Umlaufzeit beträgt $T = 2\pi/v = 1,4 \cdot 10^{-10}$ s und die Umlauffrequenz $\nu = 7 \cdot 10^9$ s⁻¹.
- Auch bei einem Mehrelektronen-Atom kann man Rydberg-Elektronen auf weit außen gelegenen Bahnen durch Coulomb-Potenziale beschreiben. Für ein Atom mit einem einzelnen Rydberg-Elektron bedeutet dies, dass die Kernladung durch die $(Z - 1)$ Elektronen abgeschirmt wird und man das Potenzial des Rydberg-Elektrons betrachtet als leicht abgewandeltes Coulomb-Potenzial für die effektive Ladung eines Ions mit $Z_{eff} = 1$. Diese leichten Energieverschiebungen werden durch den **Quantendefekt** berücksichtigt, so

dass sich eine abgewandelte Rydberg-Formel ergibt, die neben der Hauptquantenzahl auch vom Bahndrehimpuls abhängt:

$$E_{n,l} = -\frac{Ry^*}{(n - \delta_{nl})^2} = -\frac{Ry^*}{n_{eff}^2}. \quad (9)$$

5.6.5 Planetarische Atome

- Werden bei einem Mehrelektronen-Atom zwei oder mehr Valenzelektronen in Rydberg-Zustände angeregt, so ist hierfür eine Gesamtenergie notwendig, die oberhalb der Ionisationsenergie liegt. Autoionisation ist als Folge möglich.
- Für beide Rydberg-Elektronen gilt: Aufgrund der großen Bahnradien ist der Rydberg-Elektronenabstand sehr groß und es gibt kaum Wechselwirkung. Dieser Zustand ist deshalb lang genug, um sie spektroskopisch zu beobachten.
- Ein Atom mit mehreren Rydberg-Elektronen bezeichnet man als **planetarisches Atom**, da sich die Elektronen wie Planeten um den Kern bewegen.

5.7 Beispiele

Energie der Feinstruktur-Komponenten

Die Energieniveaus der Feinstruktur ergeben sich aus:

$$E_J = E(n, L, S) + \frac{C}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \hbar^2$$

Beispiel: einfach angeregtes Mg

Elektronenkonfiguration:

$$\begin{array}{ll} n_1=3 & n_2=3 \\ l_1=0 & l_2=1 \\ m_{l1}=0 & m_{l2}=\pm 1, 0 \\ m_{s1}=1/2 & m_{s2}=1/2 \end{array}$$

$$L=1, S=1, J=0, 1, 2$$

$$\text{Termsymbol: } 3^3P_{0,1,2}$$

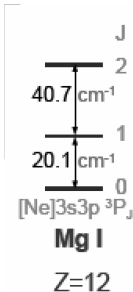
Die Energieniveaus ergeben sich dann zu

$$E_{J=2} = E(n, L, S) + C\hbar^2$$

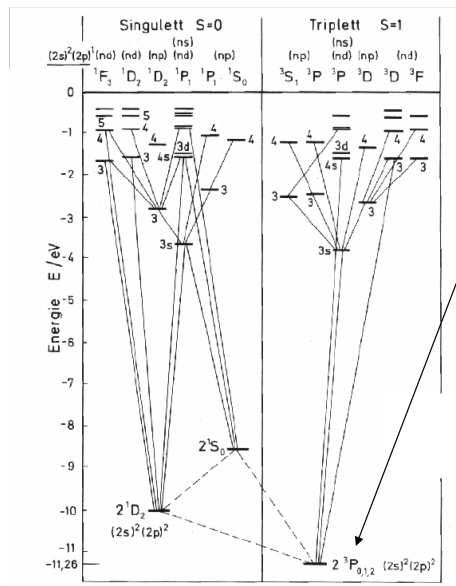
$$E_{J=0} = E(n, L, S) - 2C\hbar^2$$

$$E_{J=1} = E(n, L, S) - C\hbar^2$$

was gut mit der gemessenen Aufspaltung übereinstimmt



Beispiel für LS-Kopplung



Kohlenstoff: C

Grundzustand: 4 Valenzelektronen
mit $S=1$ und $L=1$.
Daraus ergibt sich $J=0,1,2$

Also in Triplett aufgespalten: $2^3P_{0,1,2}$

Abb. 17.5. Termschema des Kohlenstoff-Atoms (nur einfache Terme, keine J -Aufspaltung). Kohlenstoff hat ein Singulett- und ein Triplett-System. Die Konfiguration der Leuchtelektronen ist oben über den Termsymbolen angegeben.

jj-Kopplung

Beispiel: angeregtes Pb

Elektronenkonfiguration:

$n_1=6$	$n_2=6$
$l_1=0$	$l_2=1$
$m_{l1}=0$	$m_{l2}=\pm 1, 0$
$s=1/2$	$s=1/2$
$j_1=1/2$	$j_2=1/2, 3/2$

Kombinationsmöglichkeiten $J=(1/2 \ 1/2)$ und $J=(1/2 \ 3/2)$
 $J=0,1$ $J=1,2$

Anzahl der Zustände: Multiplizität $(2J+1)$: 12