

FERIENKURS EXPERIMENTALPHYSIK 4

4. Vorlesung

Mehrelektronensysteme

Felix Bischoff, Christoph Kastl, Max v. Vopelius

27.08.2009

1 Atome mit mehreren Elektronen

1.1 Das Heliumatom

Das Heliumatom besteht aus einem Kern $Z = 2$ und der Masse $m_k \approx 4m_H$ sowie aus zwei Elektronen.

Potentielle Energie der Elektronen ist nicht kugelsymmetrisch, da Elektronen gegenseitig wechselwirken:

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

Die dafür aufgestellte Schrödingergleichung ist wegen

$$r_{12}^2 = |r_1 - r_2|^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \alpha$$

nicht in Radialteil und Winkelanteil separierbar.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + E_{\text{pot}} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Diese Schrödingergleichung ist nicht analytisch lösbar.

Näherungsmodelle: Eine erste Abschätzung, bei der die WW der Elektronen vernachlässigt wird liefert eine um 40% zu große Grundzustandsenergie. Wesentlich bessere Ergebnisse erhält man, wenn man das Coulombpotential des Kerns durch eine im Mittel kugelsymmetrische Ladungsverteilung des Elektrons als teilweise abgeschirmt betrachtet. Mit der Ladungsverteilung für das eine Elektron

$$\rho_{\text{el}} = e \cdot \psi_2^*(1s)\psi_2(1s)$$

wird die potentielle Energie für das andere Elektron

$$E_{\text{pot}}(r_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} - \int \frac{\psi_2^*\psi_2}{r_{12}} d^3r_2 \right)$$

Beide Elektronen sind hierbei im $1s$ Zustand. Man spricht auch hierbei von einer „effektiven Kernladung“ $(Z - S) \cdot e$ wobei S als Abschirmungskonstante bezeichnet wird.

1.2 Symmetrie der Wellenfunktion

Die Elektronen werden als unabhängig genähert und ein Produktansatz

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2)$$

aufgestellt. Die beiden Anteile hängen von den Quantenzahlen (n, l, m_l) ab. a, b charakterisieren die Zustände von e_1 und e_2 . Die Wahrscheinlichkeit für den Zustand (a, b) ist $W(a, b) = |\psi_{ab}|^2$. Da die Elektronen nicht unterscheidbar sind, darf sich die Ladungsverteilung bei der Vertauschung beider Elektronen nicht ändern. Es ist also nötig symmetrische

beziehungsweise antisymmetrische Linearkombinationen ψ_{atom}^s und ψ_{atom}^a zu bilden.

$$\begin{aligned}\psi_{\text{atom}}^s &= \psi_1(a) \cdot \psi_2(b) + \psi_2(a) \cdot \psi_1(b) \\ \psi_{\text{atom}}^a &= \psi_1(a) \cdot \psi_2(b) - \psi_2(a) \cdot \psi_1(b)\end{aligned}$$

ψ_{atom}^s und ψ_{atom}^a geben die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür an, dass sich ein Elektron im Zustand a ; das andere im Zustand b befindet. Wir wissen dabei aber nicht, welches sich in a und welches sich in b aufhält.

1.3 Berücksichtigung des Elektronenspins

Die beiden Spineinstellungen $m_s = \pm\frac{1}{2}$ werden durch die Spinfunktion $\xi^+(m_s = +\frac{1}{2})$ und $\xi^-(m_s = -\frac{1}{2})$ beschrieben. Für parallelen Spin ergeben sich zwei Spinfunktionen

$$\begin{aligned}\xi_1 &= \xi^+(1) \cdot \xi^+(2) : & M_s &= m_{s_1} + m_{s_2} = +1 \\ \xi_2 &= \xi^-(1) \cdot \xi^-(2) : & M_s &= m_{s_1} + m_{s_2} = -1 \\ \xi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\xi^+(1) \cdot \xi^-(2) + \xi^+(2) \cdot \xi^-(1)] & M_s &= 0\end{aligned}$$

Dies ist ein Tripletzustand mit $S = 1$ $|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$, $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. Außerdem findet man zum Singulettzustand mit Gesamtspin $S = 0$ die antisymmetrische Spinfunktion:

$$\xi^a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\xi^+(1) \cdot \xi^-(2) - \xi^+(2) \cdot \xi^-(1)] \quad M_s = 0$$

1.4 Das Pauliprinzip

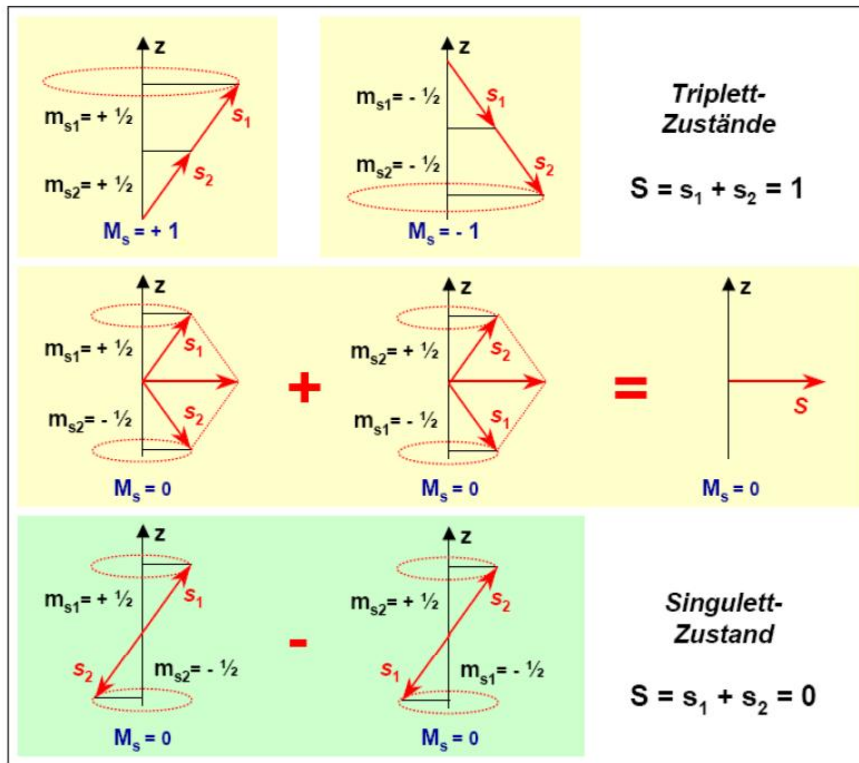
Die Gesamtwellenfunktion eines Systems mit mehreren Elektronen ist immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen.

Dieses Prinzip gilt für alle Fermionen (Teilchen mit halbzahligen Spin), also auch Protonen und Elektronen. Sind zwei Elektronen im gleichen Zustand $\{n, l, m_l\}$ so muss die Spinfunktion antisymmetrisch sein, also die Teilchen müssen unterschiedlichen Spin haben.

1.5 Termschema des Heliumatoms

Während der Grundzustand 1^1S_0 wegen des Pauliprinzips nur als Singulett-Zustand realisiert wird, können angeregte Zustände sowohl als Singulett- als auch als Tripletzustände vorkommen. Bei der Bezeichnung 1^1S_0 haben die Symbole von links nach rechts die folgende Bedeutung: 1 : Periode, 1 : Multiplizität, S : Nebenquantenzahl, 0 : Gesamtdrehimpuls.

Es gilt $n(e_2) = 1, l_2 = 0, m_{l_2} = 0, m_{s_2} = +\frac{1}{2}$, dann können mit dem anderen (bzw. dem ersten)



Elektron in der zweiten Hauptquanten die folgenden Zustände erreicht werden:

$$\begin{aligned}
 2^1S_0 & (l_1 = 0, m_{l_1} = 0, m_{s_1} = -\frac{1}{2}, J = 0) \\
 2^1P_1 & (l_1 = 1, m_{l_1} = 0, \pm 1, m_{s_1} = -\frac{1}{2}, J = 1) \\
 2^3S_1 & (l_1 = 0, m_{l_1} = 0, m_{s_1} = +\frac{1}{2}, J = 1) \\
 2^3P_0 & (l_1 = 1, m_{l_1} = -1, m_{s_1} = +\frac{1}{2}, J = 0) \\
 2^1P_1 & (l_1 = 1, m_{l_1} = 0, m_{s_1} = +\frac{1}{2}, J = 1) \\
 2^1S_2 & (l_1 = 1, m_{l_1} = 1, m_{s_1} = +\frac{1}{2}, J = 2)
 \end{aligned}$$

Wegen Spin-Bahn-Kopplung spalten alle Triplettzustände mit $S = 1$ und Bahndrehimpuls $L \geq 1$ in drei Feinstrukturkomponenten auf. Der energetische Unterschied zwischen Singulett-Termen und Triplett-Termen liegt nicht in der magnetischen Wechselwirkung der Spin-Bahn-Kopplung, die bewirkt nur die kleine Aufspaltung der Feinstruktur.

Die mittlere positive Coulombenergie zwischen den beiden Elektronen

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi^* \frac{1}{r_{12}} \psi d\tau$$

ist im Triplett-Zustand kleiner als im Singulett-Zustand, weil die antisymmetrische Ortsfunktion (Pauliprinzip, Spinfunktion symmetrisch) den Elektronen im Mittel einen größeren Abstand zuschreibt, als im Singulett, dessen Wellenfunktion auch für $r_1 = r_2$ nicht null wird.

1.6 Heliumspektrum

Das Spektrum des He-Atoms besteht aus allen erlaubten Übergängen zwischen zwei beliebigen Energieniveaus E_i, E_k , wobei

$$h \cdot \nu_{ik} = E_i - E_k \rightarrow \lambda_{ik} = \frac{h \cdot c}{E_i - E_k}$$

die Photonenenergie bzw. Wellenlänge ergibt. Nicht alle Kombinationen i, k treten wirklich auf. Grund dafür später. Auswahlregeln für Änderung der Quantenzahlen (n, l, m_l, j, s) :

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 & \Delta m_l &= 0, \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 & \text{ausser } j = 0 &\not\leftrightarrow j = 0 \\ \Delta s &= 0 \end{aligned}$$

Da sich bei Anregung eines Elektrons die Quantenzahlen des anderen Elektrons nicht ändern, gelten für Gesamtdrehimpulse die gleichen Auswahlregeln. Da $\Delta S = 0$ sind demnach Übergänge vom Triplett ($S = 1$) ins Singulettssystem verboten.

Bei Übergängen zwischen Zuständen mit $L \geq 1$ sind häufig mehr als drei Linienkomponenten erlaubt. Tatsächlich werden bei einem Übergang von $3D$ nach $2P$ 6 Linien beobachtet.

Ursprünglich dachte man aufgrund der unterschiedlichen Spektren gäbe es zwei Sorten Helium. Diese werden „Parahelium“ (Singulett) und „Orthohelium“ (Triplett) genannt. Heute wissen wir, daß es nur eine Heliumart gibt und daß die Unterschiede auf unterschiedlichen Gesamtspin zurückzuführen sind.

2 Aufbau der Elektronenhüllen größerer Atome

Mehr als zwei Elektronen müssen wegen des Pauliprinzips energetisch höhere Niveaus mit $n \geq 2$ besetzen.

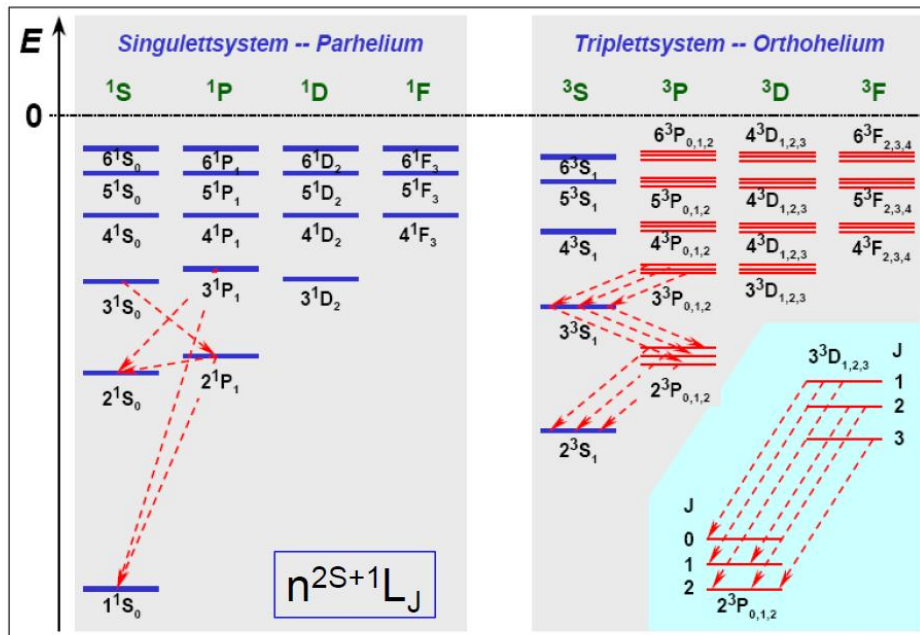
Allgemein erfolgt die Verteilung der Elektronen eines Atoms auf die verschiedenen Energiezustände (n, l, m_l, m_s) so, daß

- das Pauliprinzip erfüllt ist
- die Gesamtenergie aller Elektronen für den Grundzustand minimal wird.

Insbesondere lässt sich mit diesen Kriterien die Anordnung der chemischen Elemente im Periodensystem, die ursprünglich auf Grund der chemischen Eigenschaften geordnet wurden, auf die Struktur der Elektronenhülle zurückführen.

2.1 Das Schalenmodell der Atomhüllen

Die radikale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist gemäß $r^2 |R_{n,l}(r)|^2$ abhängig von n und l . Zu jedem Wert von l gibt es $(2l + 1)$ Wellenfunktionen Y_l^m mit verschiedenen Quantenzahlen m_l .

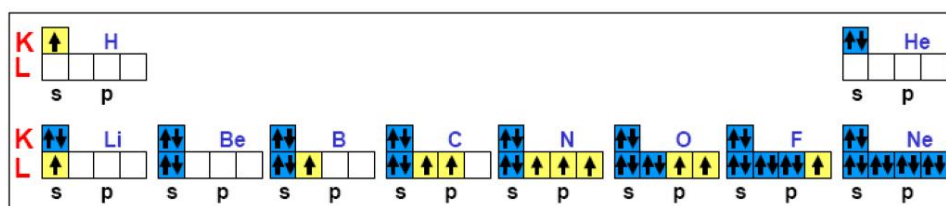


Insgesamt ergeben sich zu jeder Hauptquantenzahl $n = 2 \cdot \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2$ verschiedene Zustände. ($n = 1$: K-Schale, $n = 2$: L-Schale etc.). Jede besitzt $2n^2$ Zustände die z.T. energetisch entartet (\equiv mehrere Zustände haben gleiche Energie, z.B. alle $(2l + 1) - m_l$ Zustände ohne externes Magnetfeld) sind.

2.2 Sukzessiver Aufbau der Atomhüllen mit steigender Kernladungszahl

Die Atomhülle wird nach der Hundschen Regel gefüllt:

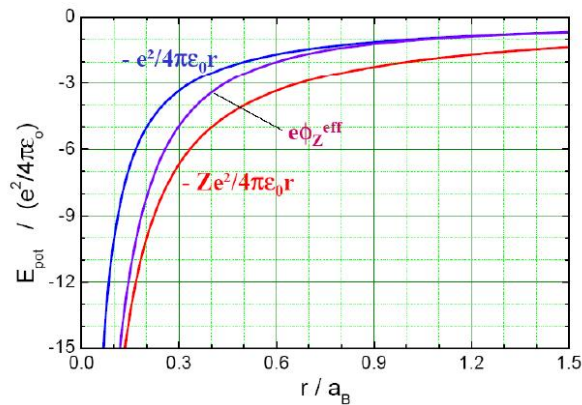
1. Volle Schalen und Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls Null.
2. Im Grundzustand eines Atoms hat der Gesamtspin den größtmöglichen mit dem Pauli-Prinzip vereinbaren Wert
3. Bei gleicher Multiplizität ist der Term mit größtem Bahndrehimpuls L energetisch günstiger. \rightarrow Die zu einer Unterschale, d.h. zu einem l gehörenden m -Zustände werden also so aufgefüllt, dass die Elektronen mit Spin \uparrow zuerst in das Orbital $m_l = l$, dann $m_l = l - 1 \dots$ gesetzt werden. Wegen
4. Ist die Schale weniger als halb gefüllt, so ist der tiefste Zustand derjenige mit geringstmöglichem J ($J = |L - S|$). Ist die Schale mehr als halb gefüllt, dann ist der tiefste Zustand derjenige mit größtem J ($J = L + S$).



3 Alkaliatome

Alkaliatome besitzen außer ihren abgeschlossenen Elektronenschalen nur ein Elektron in der nächsten Schale. Für große Abstände r erfährt das äußere (auch Leuchtelektron genannt) die von $(Z - 1)$ Elektronen abgeschwächte Kernladung. Je näher es am Kern ist, desto schwächer wird die Abschwächung also desto größer das Coulombpotential.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \phi_{\text{eff}} = \frac{-Z \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \phi_{\text{eff}} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 r}$$



Der Nullpunkt der Energieskala entweder für $n \rightarrow \infty$ (Ionisationsgrenze), so daß gebundene Zustände negative Energien erhalten, oder (vor allem in der Spektroskopie) der Grundzustand, die „Termwerte“ sind jetzt positiv und werden in cm^{-1} angegeben (historischer Grund).

4 Elektronenkonfiguration und Drehimpulskopplungen

Neben der Coulombkraft zwischen jedem Elektron und dem Kern und der elektrostatischen WW zwischen den Elektronen müssen auch magnetische Wechselwirkungen berücksichtigt werden, die aufgrund magnetischer Momente in Elektron und Kern auftritt. \Rightarrow Multiplett-Aufspaltung

Der Gesamtzustand hängt ab von den Quantenzahlen der einzelnen Elektronen und von der Kopplung ihrer Drehimpulse

4.1 Kopplungsschemata für die Elektronenimpulse

Wir betrachten zwei Grenzfälle. Beim ersten Fall sind die Kopplungsenergien

$$W_{l_i, l_j} = a_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j, \quad W_{s_i, s_j} = b_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

zwischen den magnetischen Bahnmomenten bzw. den Spinmomenten der einzelnen Elektronen groß gegen die Kopplungsenergie

$$W_{l_i, s_i} = c_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

zwischen dem magnetischen Bahnmoment $\vec{\mu}_{l_i} = \mu_B \cdot \vec{l}_i$ eines Elektrons und seinem magnetischen Spinnmoment $\vec{\mu}_{s_i} = \mu_B \cdot \vec{s}_i$. Dann koppeln die einzelnen \vec{l}_i bzw. \vec{s}_i zu einem Gesamtdrehimpuls

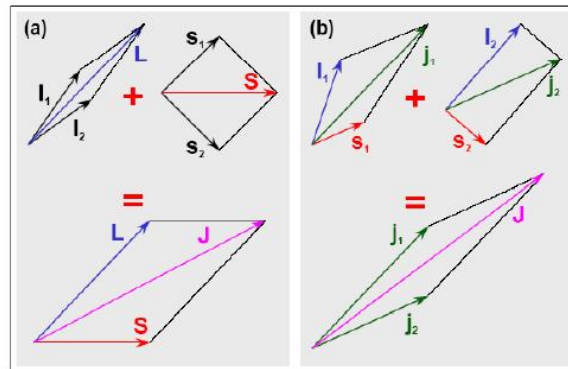
$$\vec{L} = \sum_i l_i \quad |L| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$\vec{S} = \sum_i s_i \quad |S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

Damit ist der Gesamtdrehimpuls:

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

Dieser Fall der Drehimpulskopplung heißt $L - S$ Kopplung.



LS Kopplung
(leichte Atome)

jj-Kopplung
(schwere Atome)

Die Zahl der Feinstrukturkomponenten ist gleich der kleineren der beiden Zahlen $(2S+1)$, $(2L+1)$. Die Energien der Feinstrukturkomponenten sind

$$E_j = E(n, l, s) + C \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$$

wobei

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

und C die Feinstrukturkonstante $[C] = 1kg^{-1}m^{-2}$

Merke: Im Falle der $\vec{L} - \vec{S}$ -Kopplung $\Delta E_{FS} = E_{J_{\max}} - E_{J_{\min}}$ ist klein gegen energetischen Abstand von Termen mit verschiedenen L, S . Man sieht deutlich Multiplettstrukturen von eng benachbarten Feinstrukturtermen. $\vec{L} - \vec{S}$ -Kopplung gilt vor allem für leichte Atome.

j-j-Kopplung Wenn die Wechselwirkungsenergie

$$W_{l_i, s_i} = c_{ii} \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

groß ist gegen die magnetischen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Elektronen, koppeln l_i und s_i zum Drehimpuls $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$. Die Drehimpulse koppeln dann zum Gesamtdrehimpuls:

$$J = \sum_i j_i$$

Dieser Kopplungsfall, der vor allem bei schweren Atomen auftritt, heißt j-j-Kopplung. Im Grenzfall der j-j-Kopplung sind weder Gesamtdrehimpuls \vec{L} noch Spin \vec{S} definiert. Es gibt also keine Unterscheidung der Atome in S, P, D, \dots -Terme und in Singulett, Dublett, Triplett u.s.w. Zustände mit gleichen Werten von \vec{l}_i , aber unterschiedlichen Spins, bilden keine dicht benachbarten Feinstrukturkomponenten, sondern sind energetisch mit Zuständen mit unterschiedlichen l_i vermischt.

5 Angeregte Atomzustände

Welche Wege gibt es eigentlich, Elektronen anzuregen?

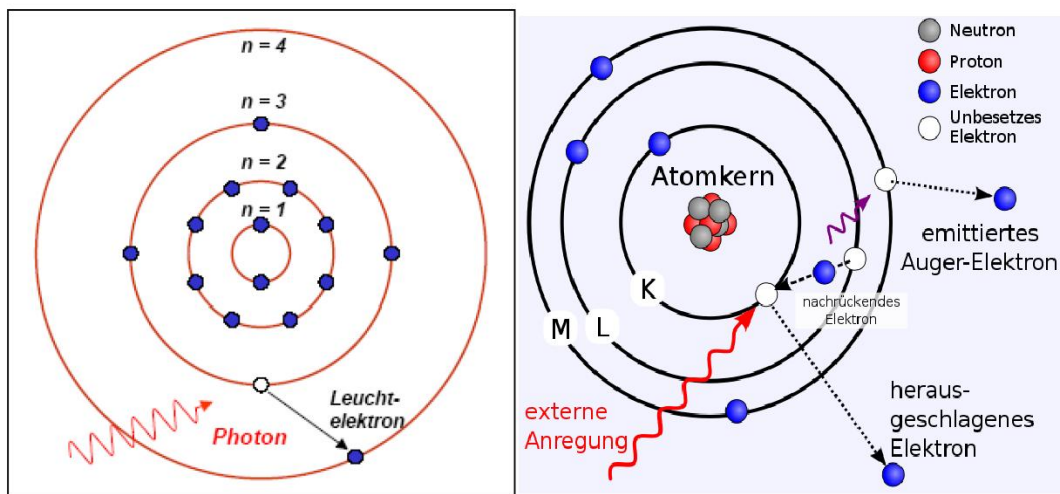
- Einfachanregung: Ein Valenzelektron wird auf einen höheren Energiezustand angeregt. Anregungsenergien liegen zwischen $1 - 10eV$. Ein so angeregter Zustand ist nicht stabil sondern fällt spontan (unter Photonenemission) zurück.
- Autoionisation: Unter geeigneten Anfangsbedingungen können zwei oder mehr Elektronen gleichzeitig angeregt werden. Liegt die Gesamtanregungsenergie oberhalb der Ionisierungsenergie eines einfach angeregten Elektrons kann die Energie E_1 auf das zweite Elektron übertragen werden und zur Ionisation dieses Elektrons führen. Dies heißt Autoionisation.
- Innerschalenanregung, Auger-Prozess: Um Elektronen aus einer inneren Schale anzuregen und auf ein freies Niveau zu bringen, braucht man höhere Energien als bei der Anregung von Valenzelektronen, da Kernladung weniger abgeschirmt wird ist die Bindungsenergie höher. Das entstandene Loch in der inneren Schale wird gefüllt durch Elektronen von weiter außen. Wird die Differenzenergie der Bindungsniveaus als Photon frei, heißt dies charakteristische Röntgenstrahlung der Energie $h \cdot \nu = E_i - E_k$. Wird die Energie an ein weiteres Elektron abgegeben, das hierdurch die Ionisationsenergie überschreitet (also Autoionisation stattfindet) spricht man von dem Auger-Effekt

6 Exotische Atome

Wenn ein Elektron der Hülle durch ein schwereres negativ geladenes Teilchen (μ^- , τ^- , π^- , p^-) ersetzt wird, lassen sich Effekte z.B. der Hyperfeinstruktur wesentlich deutlicher beobachten, da der Bohrradius

$$r_n(m) = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2 n^2}{Z \cdot e^2 \cdot \mu}$$

(mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_x \cdot M_K}{m_x + M_K}$) viel kleiner ist, als bei entsprechenden „normalen“ Atomen.



6.1 Myonische Atome

Bei einem myonischen Atom wird ein Elektron in der Hülle durch ein Myon ersetzt. Durch den geringen Bohrschen Radius von $r = 2,3 \cdot 10^{-13} m$, der nur wenig größer ist, als der Kernabstand, spürt das Myon die ungeschirmte Kernladung während die weit entfernten Elektronen nur einen geringen Einfluss haben. Über vom Myon beim Zustandsübergang emittierte Strahlung läßt sich die Abweichung der Kernladung vom reinen Coulombpotential berechnen.

6.2 Pionische und kaonische Atome

Wird statt eines Myons ein π^- -Meson vom Atom eingefangen, sind noch weitere Untersuchungen möglich. Die Nukleonen im Atomkern treten mit dem π -Meson nicht nur in elektromagnetische Wechselwirkung sondern auch in starke Wechselwirkung. Vergleich zwischen Myonischem und Pionischem ($m_\mu \approx m_\pi$) Atom gibt Informationen über die Kernkräfte und deren Abhängigkeit vom Abstand r zwischen π -Meson und den Nukleonen.

6.3 Antiwasserstoff

Antiprotonen sowie Positronen lassen sich in großer Zahl herstellen. Problematisch ist allerdings die Abbremsung und Speicherung. Kürzlich ist es zum ersten Mal gelungen, neutrale Antiwasserstoffatome zu erzeugen und so lange zu speichern, dass sie spektroskopiert werden konnten. Außerdem wurde vor kurzem ein System aus Proton und Antiproton (p^+p^- , Positronium) erzeugt. Das Ziel ist es, das CPT-Theorem (Symmetrie unter Ladungs, Paritäts und Zeitspiegelung) zu prüfen.

7 Abbildungsursprung

Die Abbildungen sind entnommen aus dem Vorlesungsskript von Prof. Groß, der Präsentation von Prof. Krücken sowie Wikipedia.