

# FERIENKURS EXPERIMENTALPHYSIK 4

Vorlesung 3

## **Mehrelektronensysteme**

Markus Perner, Rolf Ripszam, Christoph Kastl

17.02.2010

# 1 Das Heliumatom

Das Heliumatom als einfachstes Mehrelektronensystem besteht aus einem Kern mit  $Z=2$ , einer Kernmasse von  $m_K \approx 4m_H$  und 2 Elektronen. Es wird beschrieben durch die Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1\Psi(r_1, r_2) - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2\Psi(r_1, r_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) = E\Psi(r_1, r_2)$$

Wegen dem Term  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$  in der potentiellen Energie, ist die Schrödingergleichung vom Winkel  $\alpha$  zwischen den Radiusvektoren der Elektronen abhängig und somit nicht mehr in Radial- und Winkelanteil separierbar. Das bedeutet, dass Mehrelektronensysteme nicht mehr analytisch lösbar sind.

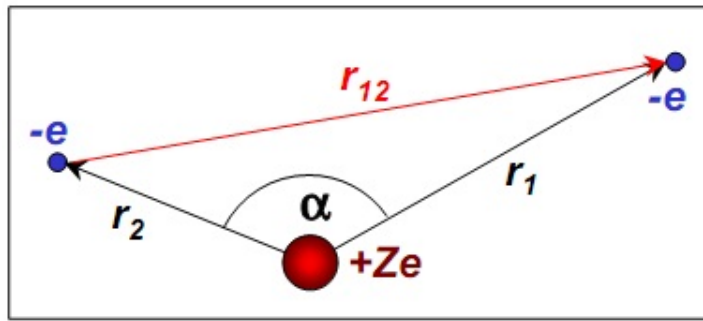


Abbildung 1: Heliumatom

## 1.1 Zentralfeldmodell

Um die Wechselwirkung der Elektronen näherungsweise zu berechnen, wird ein effektives, kugelsymmetrisches Potential  $V_Z(r)$  verwendet. Dieses Potential stellt ein durch das zweite Elektron abgeschwächtes Feld dar und kann durch eine effektive Kernladung  $(Z - \Sigma) \cdot e$  beschrieben werden.  $\Sigma$  wird dabei als Abschirmparameter bezeichnet.

Damit gilt für die Grundzustandsenergie des Heliumatoms:

$$E_{He} = -(Z - \Sigma)^2 E_H - Z^2 E_H$$

Für ein noch genaueres Modell geht man von einem Elektron im  $1s$  Zustand und somit von der Ladungsverteilung  $\rho_2 = e \cdot \Psi_2^*(1s)\Psi_2(1s)$  aus. Die potentielle Energie des anderen Elektrons ergibt sich damit zu:

$$E_{pot}(r_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{r_1} - \int \frac{\Psi_2^*\Psi_2}{r_{12}} dV_2 \right)$$

## 1.2 Symmetrie der Wellenfunktion

Als Lösungen der Zentralfeldnäherung ergeben sich für jedes Elektron Wellenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}(r_i)$ , welche sich analog zum Wasserstoffatom, durch die 3 Quantenzahlen  $n, l, m$  unterscheiden lassen.

Da die beiden Elektronen ununterscheidbar sind, darf sich die Ladungsverteilung unter Vertauschung der beiden Elektronen nicht ändern.

$$|\psi_{ges}(r_1, r_2)|^2 = |\psi_{ges}(r_2, r_1)|^2 \Rightarrow \Psi_{ges}(r_1, r_2) = \pm \Psi_{ges}(r_2, r_1)$$

Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich somit nicht aus einem Produkt der beiden Einzelwellenfunktionen, sondern muss aus einer Linearkombination gebildet werden. Befindet sich ein Elektron im Zustand a und das andere im Zustand b gibt es 2 Möglichkeiten:

$$\begin{aligned}\Psi^s &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(r_1) \cdot \Psi_b(r_2) + \Psi_a(r_2) \cdot \Psi_b(r_1)] \\ \Psi^a &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(r_1) \cdot \Psi_b(r_2) - \Psi_a(r_2) \cdot \Psi_b(r_1)]\end{aligned}$$

## 1.3 Die Spinfunktion

Elektronen besitzen den Spin  $1/2$ , weshalb die Orientierungsquantenzahl  $m_s$  jedes Elektrons die Werte  $\pm 1/2$  annehmen kann. Beschreibt man diese beiden Einstellmöglichkeiten durch die Spinfunktionen  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$ , ergeben sich für 2 Elektronen folgende Gesamtspinfunktionen:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \sigma^+(1) \cdot \sigma^+(2) & M_S &= m_{s_1} + m_{s_2} = +1 \\ \sigma_2 &= \sigma^-(1) \cdot \sigma^-(2) & M_S &= m_{s_1} + m_{s_2} = -1 \\ \sigma_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma^+(1) \cdot \sigma^-(2) + \sigma^+(2) \cdot \sigma^-(1)] & M_S &= m_{s_1} + m_{s_2} = 0\end{aligned}$$

Dabei gilt für den Gesamtspin  $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$  und  $|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ .

Diese 3 symmetrischen Zustände haben den Gesamtspin  $S=1$ , welcher drei räumliche Einstellmöglichkeiten  $M_S = 0, \pm 1$  hat (**Triplet**).

Zum Zustand mit  $S=0$  gibt es nur eine antisymmetrische Spinfunktion (**Singulett**):

$$\sigma_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma^+(1) \cdot \sigma^-(2) - \sigma^+(2) \cdot \sigma^-(1)] \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$$

## 1.4 Das Pauliprinzip

Das Pauliprinzip besagt, dass die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus mehreren Fermionen immer antisymmetrisch bei Vertauschung zweier Fermionen ist. Dieses Prinzip gilt für alle Fermionen, d.h. Teilchen mit halbzahligem Spin wie Protonen oder Elektronen. Daraus folgt dass 2 Elektronen im gleichen Zustand  $\{n, l, m_l\}$ , sich in ihrer Spinquantenzahl unterscheiden müssen.

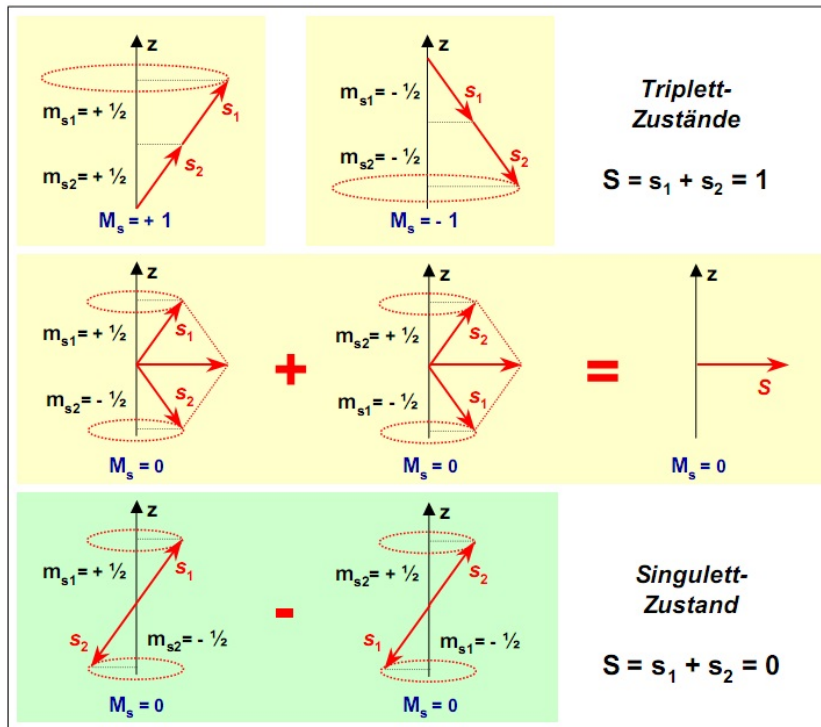


Abbildung 2: Vektormodell der drei Triplet-Zustände mit  $S = 1$  und  $M_S = 0, \pm 1$  und des Singulett-Zustands mit  $S = 0$  und  $M_S = 0$

## 1.5 Spektroskopische Notation

Für die Bezeichnung der Zustände im Mehrelektronenatom verwendet man die sogenannte spektroskopische Notation:

$$2S+1L_J$$

dabei ist  $L=S,P,D,F\dots$  der Gesamtbahndrehimpuls des Systems.

Der Gesamtdrehimpuls  $J=L+S$  kann in ganzzahligen Schritten alle Werte zwischen  $|L-S|$  und  $L+S$  annehmen.  $2S+1$  bezeichnet man als die Multiplizität, welche auch die Anzahl der Feinstruktur-niveaus angibt.

## 1.6 Termschema des Heliumatoms

Im Grundzustand des Heliumatoms befinden sich beide Elektronen im Zustand mit  $n=1$ . Da somit  $l_1 = l_2 = 0$  und  $m_1 = m_2 = 0$  sind, müssen sich die Spinquantenzahlen unterscheiden. Im Grundzustand müssen sich die beiden Elektronen also im Spinsingulett befinden.

Mit dem einen Elektron in  $n_2 = 1, l_2 = 0$  und  $m_{s_2} = +1/2$ , können für  $n_1 = 2$  folgende

Zustände vorliegen:

$$\begin{aligned}
 &2^1S_0 \quad (l_1 = 0, m_{l_1} = 0, m_{s_1} = -1/2, J = 0) \\
 &2^1P_1 \quad (l_1 = 1, m_{l_1} = 0, \pm 1, m_{s_1} = -1/2, J = 1) \\
 &2^3S_1 \quad (l_1 = 0, m_{l_1} = 0, m_{s_1} = +1/2, J = 1) \\
 &2^3P_0 \quad (l_1 = 1, m_{l_1} = -1, m_{s_1} = +1/2, J = 0) \\
 &2^3P_1 \quad (l_1 = 1, m_{l_1} = 0, m_{s_1} = +1/2, J = 1) \\
 &2^3P_2 \quad (l_1 = 1, m_{l_1} = 1, m_{s_1} = +1/2, J = 2)
 \end{aligned}$$

Im Gegensatz zum Grundzustand des Heliumatoms können die angeregten Zustände auch als Triplet-Zustände vorkommen.

Das Termschema des Heliumatoms (siehe Abb. 4) besteht aus einem Singulett-System (einfache, nichtaufgespaltene Terme mit  $S=0$  und deshalb  $J=L$ ) und einem Triplettsystem, die völlig voneinander isoliert sind (Interkombinationsverbot).

Die Energie der Singulett-Terme unterscheidet sich stark von denen der Triplet-Terme mit gleichen Quantenzahlen ( $n, l, m_l$ ). Dies liegt allerdings nicht an der Spin-Bahn-Kopplung (kleinere Aufspaltungen), sondern daran, dass eine antisymmetrische Ortsfunktion (Triplet) den beiden Elektronen im Mittel einen größeren gegenseitigen Abstand zuschreibt.

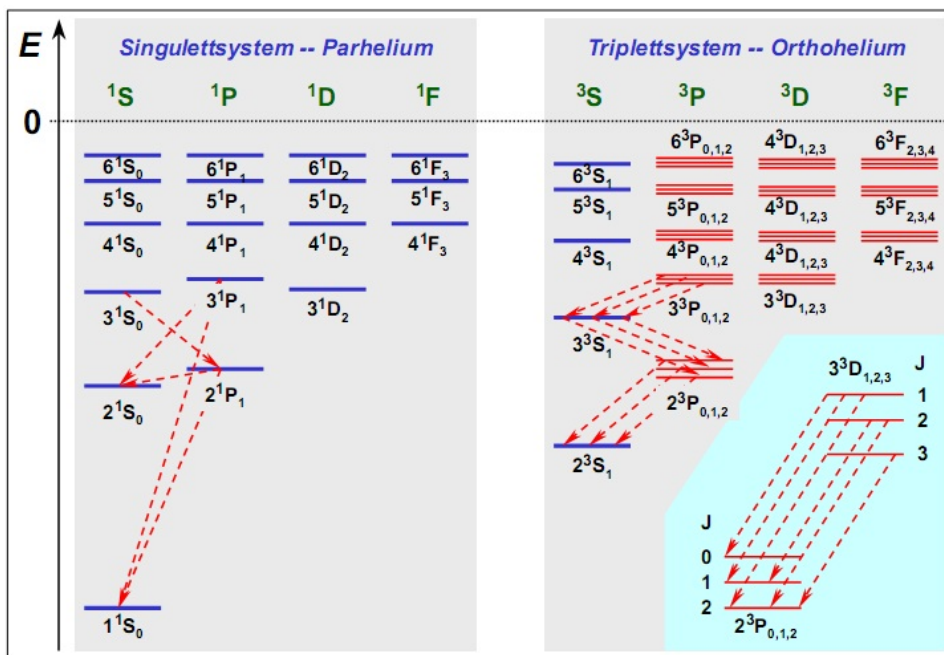


Abbildung 3: Energieniveauschema des Heliumatoms (qualitativ). Eingezeichnet sind einige Singulett- und Triplet-Übergänge im Emissionsspektrum von Helium.

## 1.7 Heliumspektrum

Für die optischen Übergänge gelten folgende Auswahlregeln für die Änderung der Quantenzahlen  $(n, l, m, j, s)$  des angeregten Elektrons:  $\Delta l = \pm 1$ ;  $\Delta m = 0, \pm 1$ ;  $\Delta s = 0$ ;  $\Delta j = 0, \pm 1$  außer  $j = 0 \rightarrow j = 0$ .

Da sich bei der Anregung nur eines Elektrons die Quantenzahlen des anderen nicht ändern, gelten dieselben Auswahlregeln für die Gesamtdrehimpulse:

$$\Delta L = \pm 1; \Delta M = 0, \pm 1; \Delta S = 0; \Delta J = 0, \pm 1; \text{ außer } J = 0 \rightarrow J = 0$$

Übergänge zwischen dem Singlett-( $S=0$ ) und dem Triplett-System( $S=1$ ) sind demnach verboten. Diese beiden „Sorten“ Helium bezeichnet man auch als Para-(Singlett) und Orthohelium(Triplett).

Für das Singlett-System ist z.B. der Übergang  $2^1S_0$  nach  $1^1S_0$  verboten. Dieser Zustand ist deshalb metastabil und besitzt eine große Lebensdauer(ca. 20ms).

## 2 Aufbau der Elektronenhülle größerer Atome

Allgemein gilt für die Elektronenverteilung im Grundzustand größerer Atome:

1. Wegen des Pauli-Prinzips darf ein Zustand mit den Quantenzahlen  $(n, l, m_l, m_s)$  nur einmal besetzt werden.
2. Die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Energiezustände  $(n, l, m_l, m_s)$  erfolgt so, dass die Gesamtenergie aller Elektronen für den Grundzustand jedes Atoms minimal ist (Hund'sche Regeln).

Mithilfe dieser beiden Kriterien lässt sich die Elektronenstruktur aller Atome und ihre jeweilige Anordnung im Periodensystem erklären.

### 2.1 Schalenmodell und Hund'sche Regeln

Zustände mit gleichen Hauptquantenzahlen  $n$  werden als Schalen( $n=1$ : K;  $n=2$ :L; etc.), solche mit gleichen Haupt- und Bahndrehimpulszahlen  $(n, l)$  als Unterschalen bezeichnet. Weil  $0 \leq l \leq n - 1$ ;  $-l \leq m_l \leq l$  und  $m_s = \pm 1/2$  gilt, gibt zu jeder Schale  $2n^2$  Zustände. Die Elektronenverteilung für den Grundzustand erfolgt nach den Hund'schen Regeln:

1. Volle Schalen und Unterschalen haben  $L=0$ ,  $S=0$  und damit auch  $J=0$ .
2. Der Gesamtspin  $S$  nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins der einzelnen Elektronen  $s_i$  stehen als möglichst parallel.
3. Bei gleichem Gesamtspin ist der Term mit größtem Bahndrehimpuls  $L$  energetisch günstiger. (d.h. in einer Unterschale wird zuerst das Orbital  $m_l = l$ , dann  $m_l = l - 1$  besetzt)
4. Ist eine Unterschale weniger als halb gefüllt, so bildet der Term mit  $J = |L - S|$  den Grundzustand, ist sie mehr als halb gefüllt, der Term mit  $J = L + S$ .

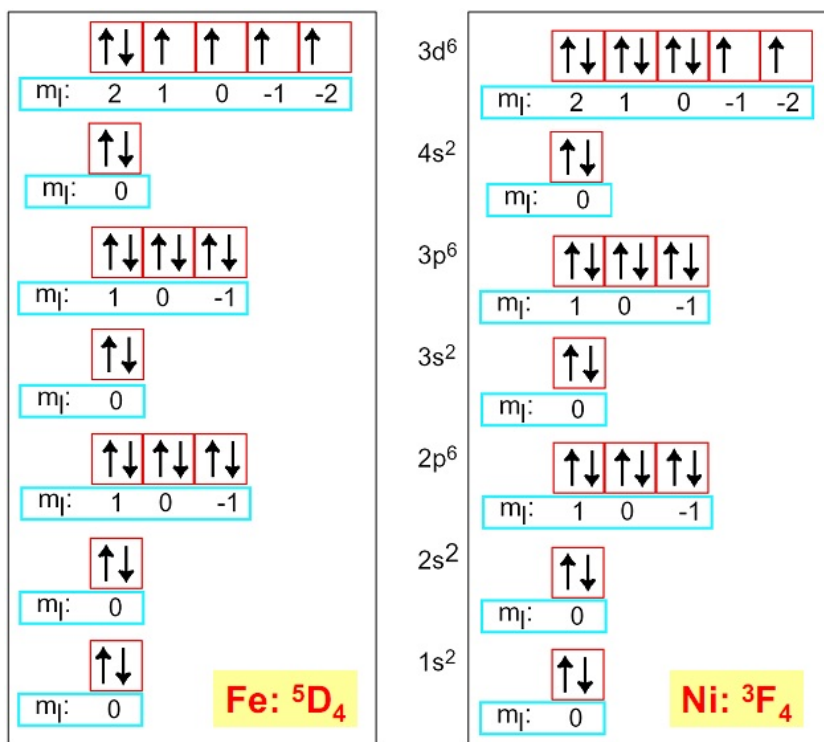


Abbildung 4: Grundzustand der Übergangsmetalle Eisen und Nickel entsprechend den Hundschen Regeln.

## 2.2 Drehimpulskopplungen

Wenn sowohl die Kopplungsenergie zwischen den Bahndrehimpulsen der einzelnen Elektronen als auch die Kopplungsenergie zwischen den einzelnen Spins der Elektronen groß ist gegenüber der Kopplungsenergie zwischen dem Spin- und Bahnmoment, dann koppeln die einzelnen Bahndrehimpulse und Spins zu einem Gesamtdrehimpuls bzw. Gesamtspin:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad |\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

Der Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle ist dann:

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

Diese Art der Drehimpulskopplung (**L-S-Kopplung**) wird vor allem bei kleineren Atomen angewendet.

Für größere Atome jedoch dominiert zunächst die Wechselwirkungsenergie zwischen Spin- und Bahnmoment eines einzelnen Elektrons. In diesem Fall (**j-j-Kopplung**) koppeln die Bahndrehimpulse  $\mathbf{l}_i$  und Spins  $\mathbf{s}_i$  der einzelnen Elektronen zuerst zu einem

Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{j}_i$ , welche dann anschließend zu dem Gesamtspin  $\mathbf{J}$  koppeln:

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i \quad \mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$$

Da in diesem Fall L und S keine guten Quantenzahlen mehr sind, ist das Spektrum bei Vorliegen einer j-j-Kopplung sehr komplex.

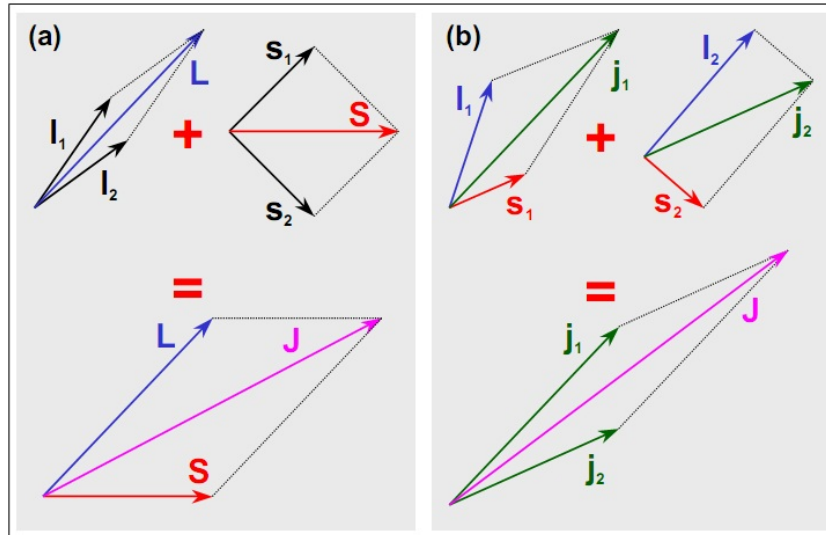


Abbildung 5: Vektormodell der L-S-Kopplung (a) und der j-j-Kopplung (b).

### 2.3 Atomvolumina und Ionisationsenergien

Abbildung 7 zeigt die für Atomvolumina typische Periodizität. Immer wenn beim Einbau eines Elektrons eine neue Schale angefangen wird (Li, Na, K, Rb, Cs) steigt das Atomvolumen sprunghaft an. Bei der Ionisierungsenergie stellen diese Elemente gerade Minima dar. Edelgase besitzen hingegen die größten Ionisierungsenergien, da sie unter allen Elementen mit gleicher Anzahl an Schalen den kleinsten mittleren Elektronenradius haben und gleichzeitig die größte effektive Kernladung.

$$E_{ion} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{eff} \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr$$



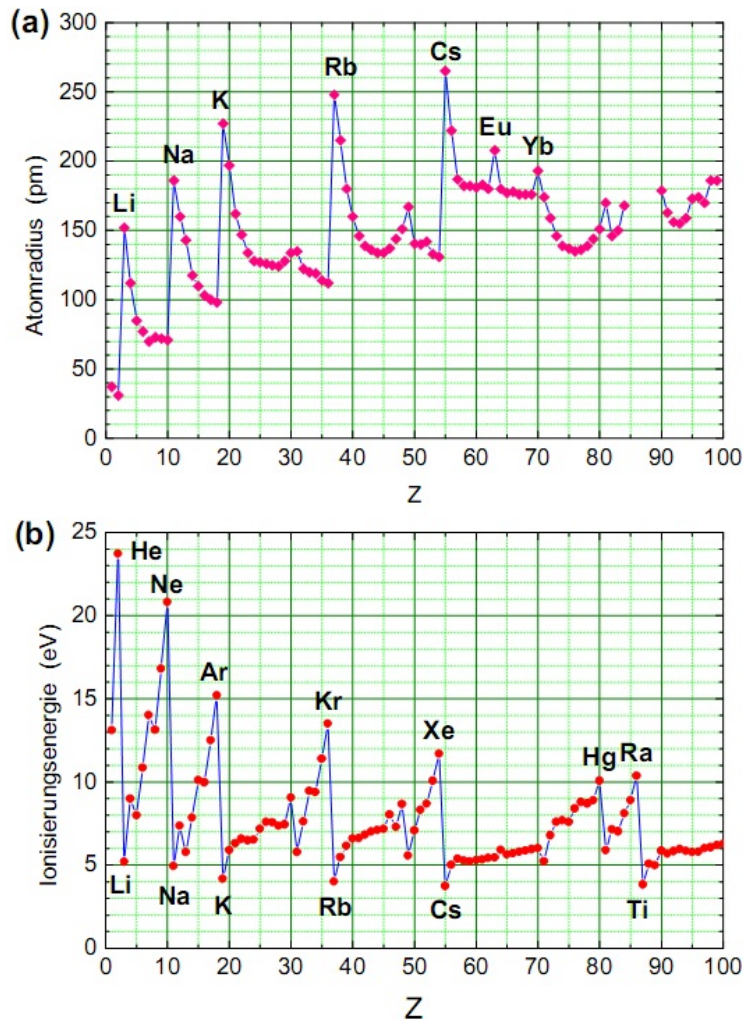


Abbildung 6: Atomradius (a) und Ionisierungsenergie (b) als Funktion der Kernladungszahl  $Z$ .

### 3 Angeregte Atomzustände

Es gibt folgende Anregungsmöglichkeiten in Mehrelektronenatomen:

1. **Einfachanregung:** Dabei wird ein Valenzelektron auf einen höheren Energiezustand angeregt (Anregungsenergien zwischen 1-10 eV). Unter Photonenemission springt das Elektron spontan wieder zurück.
2. **Mehrfachanregung und Autoionisation:** Unter den richtigen Voraussetzungen ist es auch möglich, dass 2 oder mehr Elektronen angeregt werden. Dabei kann es auch zur sogenannten Autoionisation kommen, d.h. ein angeregtes Elektron gibt seine Energie an ein anderes ab, wodurch dieses ionisiert wird.

3. **Innerschalenanregung, Auger-Elektronen:** Da die Innerschalelektronen stärker gebunden sind, werden auch größere Anregungsenergien benötigt, um das Elektron herauszuschlagen. Das entstandene Loch wird nun wieder durch äußere Elektronen aufgefüllt, wodurch entweder ein Röntgenphoton emittiert oder die Energie für die Ionisation eines weiteren Elektrons verwendet werden kann.

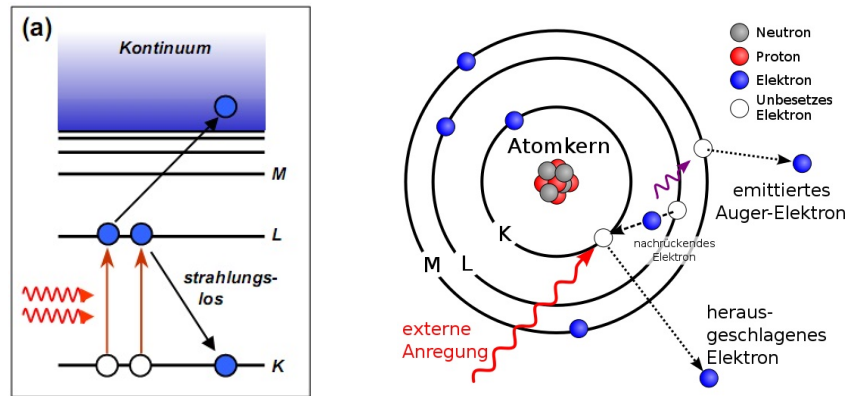


Abbildung 7: Schematische Darstellung der photoinduzierten Autoionisation(links) und des Auger-Prozesses(rechts).

## 4 Exotische Atome

Es ist für zumindest kurze Zeiten möglich exotische Atome zu erzeugen, bei denen meist Elektronen durch andere geladene Teilchen (z.B.  $\mu^-$ ,  $\pi^-$ ) ersetzt werden. Es können auch Kombinationen aus Antiteilchen wie z.B. Antiwasserstoff ( $p^- + e^+$ ) oder Positronium ( $p^- + p^+$ ) entstehen. Für die Berechnung der bohrschen Radien und Energien sind vor allem folgende Beziehungen nützlich:

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot a_0 \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 \mu_e} = 5,3 \cdot 10^{-11} m \quad \mu_e = \frac{m_e + m_K}{m_e \cdot m_K}$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot E_R \quad E_R = \frac{\mu_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = 13,6 eV$$

Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit(d.h. Wahrscheinlichkeit dass Teilchen in Kugel mit Radius R):

$$P_{nl}(R) = \int_0^R r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr$$