

Atome und Moleküle

Markus Lippitz

11. November 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Die Grenzen der klassischen Physik	5
2	Quantisierung	15
3	Wellenfunktionen	31
4	Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik	41
5	Quantentheorie des H-Atoms	55
6	Die restlichen Atome des Periodensystems	69
Anhang		77
A	Addition von Drehimpulsen	77



Kapitel 6

Die restlichen Atome des Periodensystems

Markus Lippitz

10. November 2024

Ich kann Eigenschaften der Elemente und deren Anordnung im Periodensystem mit dem Schalenaufbau der Elektronen erklären.

Ich kann die Hund'schen Regeln aus dem Pauli-Prinzip motivieren und anwenden.

Ich kann die Eigenwerte und Eigenfunktionen eines Drehimpuls-Operators bestimmen, der die Summe aus zwei Drehimpuls-Operatoren mit (teilweise) bekannten Eigenwerten bildet.

Ich kann die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen magnetischen Momenten eines Atoms (ohne externes Magnetfeld) beschreiben und die sich daraus ergebende Verschiebung der Energien berechnen.

Overview

s.a. Demtröder 3, Kap. 6

6.1 Das Periodensystem der Elemente 1

* (41.4 Multielectron Atoms;

41.5 The Periodic Table of the Elements)

6.2 Atomare Term-Symbole 2 * 2

6.3* Hund'sche Regeln 3 ***

6.4 Kopplungsschemata von Drehimpulsen: LS und jj 4 **

6.5 Vollständiges Termschema 5 * 5

8.4 Feinstruktur-Aufspaltung [2] 4

8.5 Natrium D Linien [2] 5

Schalenmodell

Rubidium Experiment

Zwei Teilchen in einem Kasten

Alle Atome mit Ausnahme von Wasserstoff haben mehr als ein Elektron. Wir müssen also unser quantenmechanisches Modell auf zwei und mehr Teilchen erweitern. Dazu kehren wir, Harris, 2013 folgend, zunächst zum Teilchen-im-Kasten-Modell zurück, sperren nun aber zwei Teilchen in den Kasten ein. Wie bisher implizit angenommen, brauchen unsere Teilchen keinen Platz, sie schließen sich nicht gegenseitig aus. Jedes Teilchen $i = 1, 2$ befindet



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

sich an seinem Ort x_i (hier in einer Dimension). Jedes Teilchen besitzt eine kinetische Energie. Und es gibt ein Potential $U(x_1, x_2)$, das den Kasten für jedes Teilchen beschreibt. Später können wir damit auch die Coulomb-Abstoßung von Teilchen modellieren. Aber das brauchen wir jetzt noch nicht. Die Schrödingergleichung lautet

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) \Psi(x_1, x_2) + U(x_1, x_2) \Psi(x_1, x_2) = E \Psi(x_1, x_2) \quad (6.1)$$

mit der Wellenfunktion $\Psi(x_1, x_2)$, die nun von zwei Ortskoordinaten abhängt, nämlich den Positionen der beiden Teilchen.

Für einen Topf mit starren Wänden ergibt¹ sich

¹ Rechnung in Harris, 2013

$$\Psi(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_{n'}(x_2) \quad \text{mit} \quad \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (6.2)$$

und ganzzahligen Quantenzahlen $n \geq 1$.

Die alten Zustände, Quantenzahlen, Potentiale und Wellenfunktionen, die wir für ein einzelnes Teilchen gefunden haben, nennen wir *Einteilchen-Zustand* und *Einteilchen-Wellenfunktion*. Die neuen, zusammengesetzten für mehrere Teilchen heißen entsprechend *Mehrteilchen-Wellenfunktion*. $\Psi(x_1, x_2)$ ist eine Mehrteilchen-Wellenfunktion, die als Produkt der Einteilchen-Wellenfunktionen $\Psi_n(x)$ geschrieben wird.

Wahrscheinlichkeitsdichte

Die Zweiteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x_a, x_b) = |\Psi(x_a, x_b)|^2$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 am Ort x_a und Teilchen 2 am Ort x_b oder in einem Intervall dx um diese Orte herum zu finden.

Betrachten wir ein Beispiel. Die Quantenzahlen seien $n = 4$ und $n' = 3$. Damit ist

$$P(x_1, x_2) = |\Psi(x_1, x_2)|^2 = \frac{4}{L^2} \sin^2 \frac{4\pi x_1}{L} \sin^2 \frac{3\pi x_2}{L} \quad (6.3)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen 1 in der Mitte des Kastens bei $x_1 = L/2$ zu finden, ist Null, da $\Psi_4(x)$ dort einen Knoten hat, also

$$P\left(\frac{L}{2}, x_2\right) = \frac{4}{L^2} \sin^2 \frac{4\pi(L/2)}{L} \sin^2 \frac{3\pi x_2}{L} = 0 \quad (6.4)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist unabhängig von der Position x_2 des zweiten Teilchens. Die Wahrscheinlichkeit, das zweite Teilchen in der Mitte des Kastens zu finden, ist jedoch nicht durchgängig Null, da $\Psi_3(x)$ dort einen Bauch hat

$$P\left(x_1, \frac{L}{2}\right) = \frac{4}{L^2} \sin^2 \frac{4\pi x_1}{L} \sin^2 \frac{3\pi L/2}{L} \neq 0 \quad (6.5)$$

zumindest für manche Werte von x_1 .

Es kann aber nicht sein, dass Teilchen 1 nicht in der Mitte des Kastens ist, Teilchen 2 aber schon, wenn sie ununterscheidbar sind! Wir können die Quantenteilchen nicht mit Namensschildern versehen. Da der Abstand zwischen den Teilchen beliebig klein sein kann, können wir einem Teilchen auch nicht immer folgen.

Diese Ununterscheidbarkeit der Quantenteilchen ist der zentrale Punkt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte und andere beobachtbare Größen dürfen sich

nicht ändern, wenn wir die Namen, die Quantenzahlen der ununterscheidbaren Teilchen vertauschen. Man sagt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte unter Vertauschung der Indizes symmetrisch sein muss.

Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion

Die Symmetrie der Wahrscheinlichkeitsdichte erreichen wir durch Linearkombination der obigen Zweiteilchen-Wellenfunktion mit ihrer vertauschten Variante:

$$\Psi_S(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_{n'}(x_2) + \Psi_{n'}(x_1) \Psi_n(x_2) \quad \text{symmetrisch} \quad (6.6)$$

$$\Psi_A(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_{n'}(x_2) - \Psi_{n'}(x_1) \Psi_n(x_2) \quad \text{anti-symmetrisch} \quad (6.7)$$

Im zweiten Summanden sind die Quantenzahlen gegenüber dem ersten vertauscht und damit auch der Name des Teilchens. Da die Schrödingergleichung linear ist, sind diese Linearkombinationen auch Lösungen der Schrödingergleichung. Durch Ausmultiplizieren des Betragsquadrats stellt man fest, dass beide Wellenfunktionen zu einer Wahrscheinlichkeitsdichte führen, die sich bei Vertauschung der Indizes nicht ändert, also symmetrisch ist.

Abbildung XXX zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x_1, x_2)$ für die erste, noch nicht symmetrisierte Wellenfunktion $\Psi(x_1, x_2)$ sowie für die symmetrische $\Psi_S(x_1, x_2)$ und die antisymmetrische $\Psi_A(x_1, x_2)$. Dies ist eine zweidimensionale Darstellung im x_1 - x_2 Raum, aber der Kasten ist eindimensional mit der Achse x .

Die Wahrscheinlichkeitsdichten sind bis zu einem gewissen Grad ähnlich. Alle haben 12 Peaks. Bei der nicht symmetrisierten Variante kann man jedoch die Achse x_1 von der Achse x_2 unterscheiden. Die symmetrisierten Varianten sind entlang der Linie $x_1 = x_2$ spiegelsymmetrisch. Für $\Psi_S(x_1, x_2)$ liegen die höchsten Peaks entlang dieser $x_1 = x_2$ -Linie. Für $\Psi_A(x_1, x_2)$ liegen die höchsten Peaks in den anderen Ecken, d.h. wenn $|x_1 - x_2|$ am größten wird. Zwei Teilchen in der symmetrischen Zweiteilchen-Wellenfunktion neigen dazu, sich am gleichen Ort zu befinden. Zwei Teilchen in der antisymmetrischen Zweiteilchen-Wellenfunktion sind im Mittel sehr weit voneinander entfernt.

Mehr Quantenzahlen und Spin

Die Wahrscheinlichkeitsdichte muss immer symmetrisch sein, wenn die Teilchen vertauscht werden, unabhängig vom Potential und den zur Beschreibung notwendigen Quantenzahlen. Wir können jedoch die obige Schreibweise beibehalten, indem wir unter dem Index n von $\Psi_n(x)$ die Menge aller benötigten Quantenzahlen verstehen. Im Wasserstoffatom umfasst n also $\{n, l, m_l, m_s\}$ und $\{1, 0, 0, \uparrow\}$ ist der Grundzustand. Insbesondere bezieht sich die Bezeichnung 'symmetrisch' oder 'antisymmetrisch' auf alle Quantenzahlen zusammen. Diese Sorte Symmetrie nennt man Austauschsymmetrie.

Das Pauliprinzip

Alle Quantenteilchen besitzen die Eigenschaft 'Spin', auch wenn dieser manchmal Null ist. Man unterscheidet zwischen *Fermionen* mit halbzahligem Spin ($1/2, 3/2, 5/2$, usw.) und *Bosonen* mit ganzzahligem Spin. Die Tabelle zeigt Beispiele. Bosonen haben eine symmetrische Mehrteilchen-Wellenfunktion (Gl. 6.6) und Fermionen bilden eine antisymmetrische Mehrteilchen-Wellenfunktion (Gl. 6.7). Wenn wir Atome mit mehr als einem Elektron beschreiben wollen, müssen wir dafür sorgen, dass die Mehrteilchen-Wellenfunktion anti-symmetrisch ist, denn Elektronen sind Fermionen, da sie den Spin $1/2$ besitzen.

Die weitreichendste Konsequenz ist das nach Wolfgang Pauli benannte Pauli-Prinzip. Wenn zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen, also $n = n'$ in unserer obigen Nomenklatur, dann ist die antisymmetrische Zweiteilchen-Wellenfunktion Null:

$$\Psi_A(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_n(x_2) - \Psi_n(x_1) \Psi_n(x_2) = 0 \quad , \quad (6.8)$$

also kann diesen Fall also nicht geben. Das ist das Ausschlussprinzip von Pauli: Zwei ununterscheidbare Fermionen können nicht im selben Einteilchenzustand sein, d.h. sie können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Dieses Prinzip gilt für jedes Paar von Fermionen, wenn es mehr als zwei gibt.

Das Wort 'ununterscheidbar' ist wichtig. Ein Elektron und ein Proton können in den Quantenzahlen übereinstimmen. Auch zwei Elektronen können in den Quantenzahlen übereinstimmen, wenn sie nur weit genug voneinander entfernt sind, so dass sie nicht unbemerkt die Plätze tauschen können.

Für Bosonen gilt das Pauli-Prinzip nicht. Das Plus in Gl. 6.6 stört nicht, wenn $n = n'$.

Eine Folge des Pauli-Prinzips ist, dass sich in einem Atom mit Z Protonen und damit auch Z Elektronen nicht alle Elektronen im Grundzustand $1s$ befinden können. Man füllt die Zustände in aufsteigender Reihenfolge auf, bis alle Elektronen untergebracht sind. Dabei darf kein Zustand doppelt besetzt sein, so dass wir die Z energetisch niedrigsten Zustände besetzen. Die chemischen Eigenschaften eines Elements ergeben sich dann aus den letzten besetzten und den ersten unbesetzten Zuständen des Atoms.

Näherung der unabhängigen Elektronen

Wie findet man diese energetisch niedrigsten Zustände? Zunächst müssen wir berücksichtigen, dass die Kernladung nun Z ist und nicht mehr eins wie beim Wasserstoffatom. Überall dort, wo im letzten Kapitel ein Term e^2 vorkam, müsste man nun $Z e^2$ schreiben.² Damit ist

$$E_n \propto Z^2 \quad . \quad (6.9)$$

Das berücksichtigt aber nur die Ladung im Kern. Die Ladung der Elektronen, die zum Wasserstoff hinzukommen, ist aber auch $Z - 1$, also nicht wirklich kleiner.³ Wir können sie nicht vernachlässigen. Eigentlich müssten wir die

Fermionen	
Elektron e^-	$1/2$
Proton p	$1/2$
Neutron n	$1/2$
Neutrino ν	$1/2$
Omega Ω^-	$3/2$
Bosonen	
Pion π^0	0
α -Teilchen	0
Photon γ	1
Deuteron d	1
Graviton	2

Abbildung 6.1: Beispiele für Fermionen und Bosonen und deren Spin

² Das ist im Potential U , den Eigenenergien E_n , dem Bohr'schen Radius a_B und der Feinstrukturkonstanten α

³ Das ist der Unterschied zu einem Planetensystem. Dort ist die Masse aller Planeten zusammen viel kleiner als die der Sonne.

Schrödingergleichung mit dem Potential

$$U(r_1, r_2, \dots, r_Z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \left[\frac{Z}{r_i} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \quad (6.10)$$

lösen. Das ist näherungsweise möglich, aber nicht einfach und Thema der Vielteilchen-Quantenmechanik. Hier machen wir, wie fast überall, die *Näherung der unabhängigen Elektronen*. Wir nehmen an, dass sich jedes Elektron in einem effektiven Potential bewegt, das aus der Kernladung und einer Wolke der übrigen Elektronen besteht. Diese Elektronenwolke schirmt den Kern etwas ab. Ein sehr weit außen befindliches Elektron erfährt dann quasi nur noch eine einzige positive Restladung, alles andere ist abgeschirmt. Ganz innen sieht das Elektron dann einen Kern der Ladung Z . Das abgeschirmte Coulombpotential ist also

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \cdot \begin{cases} Z & \text{für } r \rightarrow 0 \\ 1 & \text{für } r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (6.11)$$

Alle Abhängigkeiten der Form $|r_i - r_j|$ werden vernachlässigt. Abbildung XXX skizziert ein solches Potential (Abb. 86, Harrsus und Abb. 8.1 Heintze).

Wie beim Wasserstoffatom handelt es sich um ein Zentralpotential. Die Winkelabhängigkeit der Lösungen ist daher identisch. Der Radialanteil der Wellenfunktion ändert sich etwas. Die Eigenenergien verschieben sich quadratisch mit steigendem Z zu negativeren Werten, da das Potential viel negativer wird. Gleichzeitig werden aber auch mehr Elektronen eingefüllt, so dass der höchste besetzte Zustand mit steigendem Z weiter vom Grundzustand entfernt ist. Wir werden sehen, dass sich diese beiden Effekte nahezu ausgleichen.

Einfluss des Bahn-Drehimpulses

Im vorigen Kapitel haben wir gesehen, dass die Wellenfunktionen mit dem maximalen l bei gegebener Hauptquantenzahl n , also $l = n - 1$, am kreisförmigsten sind und zu einem Maximum in der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit führen, das gut durch den zugehörigen Bohrschen Bahnradius $n \cdot a_B$ beschrieben wird. Wellenfunktionen mit kleinerem l beschreiben Elektronen mit elliptischeren Bahnen, die sich mit größerer Wahrscheinlichkeit weiter innen befinden. Zustände mit kleinem l sind daher energetisch niedriger als Zustände mit großem l . Diese Unterschiede sind größer als die der im letzten Kapitel beschriebenen Spin-Bahn-Kopplung, die ebenfalls die l -Entartung im Wasserstoffatom aufhebt.

Berechnet man die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller Einteilchen-Elektronenzustände mit gegebenem n , so ist diese kugelsymmetrisch und wird von den Elektronen mit maximalem l dominiert, d.h. von denen nahe der Bohr'schen Bahn. Man sagt, dass diese Elektronen mit der gleichen Hauptquantenzahl n eine *Schale* bilden, die manchmal mit den großen Buchstaben K, L, M, N bezeichnet wird. Aufgrund der gerade beschriebenen Drehimpulsabhängigkeit spaltet sich jede Schale in n Unterschalen auf, die manchmal mit römischen Ziffern bezeichnet werden. In jede Unterschale passen nach dem Pauli-Prinzip $2(2l + 1)$ Elektronen, da es $2l + 1$

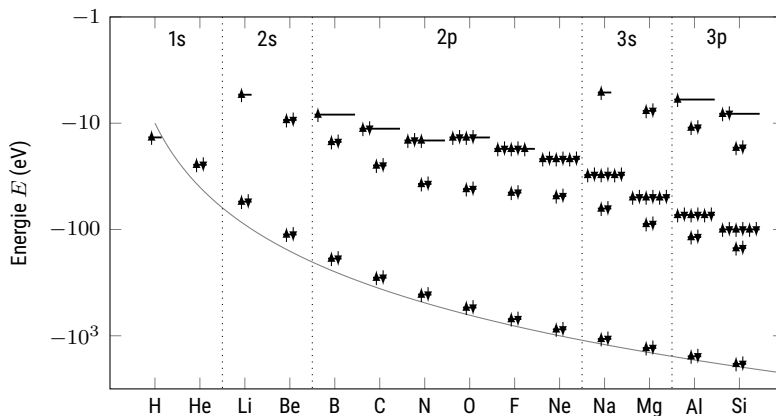
mögliche Werte der magnetischen Quantenzahl m_l gibt und dann noch je zwei Möglichkeiten für die Orientierung $m_s = \pm 1/2$ des Spins. In jeder Schale befinden sich $2n^2$ Zustände.

Empirisch zeigt sich, dass die energetische Anordnung der Unterschalen und damit die Reihenfolge des Auffüllens der Elektronen mit steigendem $n + l$ erfolgt. Bei Unterschalen mit gleichem $n + l$ werden die mit kleinerem n zuerst aufgefüllt. Dies ist in Abbildung XXX (analog Harris 8.13) dargestellt. Man erkennt auch, dass sich die Reihenfolge der Unterschalen mit der Kernladungszahl ändert, unsere einfachen Regeln also nicht alles erfassen.

XXX Merkschema Schachbrett Demtröder Fig. 6.16 für schwere Atome, also nach allem Umsortieren

Das Periodensystem der Elemente

Die chemischen Eigenschaften der Elemente werden wesentlich durch die Anzahl und die Bindungsenergie der Elektronen in der noch nicht vollständig gefüllten Schale bestimmt. Diese Elektronen werden als Valenzelektronen bezeichnet, da sie die Wertigkeit des Elements bestimmen. Sehr häufig ist dies auch die äußerste, also die energiereichste Schale. Da jede Unterschale nur $2(2l + 1)$ Elektronen aufnehmen kann, sind die chemischen Eigenschaften periodisch in der Kernladungszahl Z . Daraus ergibt sich das Periodensystem der Elemente. Abbildung XXX zeigt die experimentell bestimmte energetische Lage und Besetzung der Zustände der ersten Elemente des Periodensystems. Die Energie besetzter Zustände wird bestimmt, indem ein Elektron durch ein Röntgenphoton aus einem solchen Zustand herausgeschlagen wird (XPS). Die Energie unbesetzter Zustände kann bestimmt werden, indem ein Valenzelektron zu einem solchen Zustand angeregt und die Übergangsenergie bestimmt wird.



Wasserstoff (H) Das Wasserstoffatom besitzt nur ein Elektron, das sich im 1s-Zustand bei -13,6 eV befindet.

Helium (He) Helium hat zwei Protonen. Die Energie des 1s-Zustandes wäre daher eigentlich um den Faktor $n^2 = 4$ negativer als die des Wasserstoffs, also -54,4 eV. Die beiden Elektronen stoßen sich aber ab, so dass sie im Potential weiter außen liegen, also etwas weniger negativ. Damit

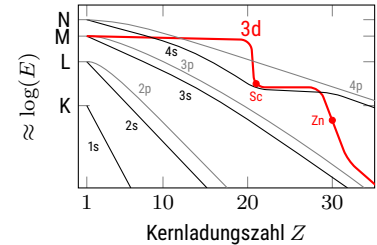


Abbildung 6.2: Schematische Verschiebung der Zustände mit steigender Kernladungszahl. Zwischen der 4s und 4p-Schale wird bei den Elementen Sc ($Z = 21$) bis Zn ($Z = 30$) die 3d-Schale gefüllt.

Abbildung 6.3: Verlauf der Zustände und deren Besetzung.

liegt der 1s-Zustand bei XXX nun bei etwa -40 eV. Man schreibt die *Elektronenkonfiguration* als $1s^2$, wobei die hochgestellte Zahl die Anzahl der Elektronen in der 1s-Schale angibt. Nach dem Pauli-Prinzip haben die beiden Elektronen entgegengesetzten Spin. Helium ist ein Edelgas, da seine voll besetzte 1s-Schale energetisch relativ weit von der Ionisationsgrenze bei $E = 0$ entfernt ist.

Lithium (Li) Da die 1s-Schale voll besetzt ist, muss das dritte Elektron in die 2s-Schale gehen. Lithium hat also nur ein Valenzelektron, das nur schwach gebunden ist (XXX eV). Lithium ist daher chemisch sehr reaktionsfreudig.

Kohlenstoff (C) Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ oder abgekürzt $[\text{He}]2s^2 2p^2$. In der 2p-Schale befinden sich also 2 Elektronen. Während bei zwei Elektronen in einer s-Schale der Spin immer entgegengesetzt sein muss, ist dies in einer p-Schale nicht mehr notwendig, es gibt sogar 3 verschiedene Werte für m_l . Die *Hund'sche Regel* bestimmt, in welcher Reihenfolge diese insgesamt 6 Zustände der p-Schale besetzt werden: Zunächst haben alle Elektronen die gleiche Spinausrichtung, erst das 4. Elektron (bei Sauerstoff) hat die entgegengesetzte. Wie wir später sehen werden, wird dadurch der Gesamtspin maximiert. Die Hund'sche Regel ist nur eine Abkürzung für eine Energiebetrachtung. Wenn die Elektronen den gleichen Spin haben, sind sie viel weiter voneinander entfernt (siehe Beispiel am Anfang des Kapitels). Dadurch verringert sich die Energie ihrer gegenseitigen Coulomb-Abstoßung.

Fluor (F) Beim Fluor befinden sich 7 Elektronen in der 2p-Schale. Für die Edelgaskonfiguration fehlt noch eines. In chemischen Reaktionen nimmt Fluor daher gerne ein weiteres Elektron auf, um die Schale zu vervollständigen.

Neon (Ne) Bei Neon ist die 2p-Schale vollständig besetzt. Auch dies ist eine der stabilen Edelgaskonfigurationen.

Natrium (Na) Bei Natrium wiederholt sich eigentlich alles analog zu Lithium. Auch hier befindet sich nur ein Valenzelektron in einer s-Schale, hier einer 3s-Schale. Hauptgruppe geben bei chemischen Reaktionen gerne Elektronen ab.

Diese Periodizität findet sich in vielen chemischen Eigenschaften wieder. Abbildung XXX zeigt sie für die Ionisierungsenergie, d. h. den Abstand des höchsten besetzten Zustandes vom Vakuum. Eine ähnliche Periodizität findet sich auch für das Atomvolumen.

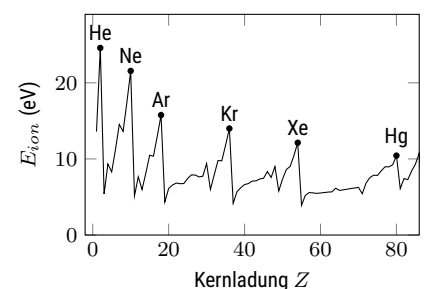


Abbildung 6.4: Ionisierungsenergie der ersten Elemente (Daten aus XXX Julia). Die gefüllten Schalen der Edelgase sind besonders stabil.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [!\[\]\(e78f798d4ea5c530c9db49e7d26e6b95_img.jpg\)](#).

Anhang

Literatur

Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.