

EP III - Seminar

Kap. 5.4 Besetzung der Atomniveaus

Hundsche Regeln Dieses Kapitel handelt von den Regeln, in welcher Reihenfolge die einzelnen Zustände in einem Atom bei steigender Elektronenzahl aufgefüllt werden. Diese Regeln gelten dabei für das thermodynamische Gleichgewicht, bei angeregten Zuständen (z. B. Besetzungsinversion in einem Lasermedium) kann die Elektronenverteilung abweichen. Die Regeln sind dabei nach der Strenge ihrer Gültigkeit geordnet.

1. Pauli-Verbot

Gemäß dem Pauli-Verbot dürfen niemals zwei Elektronen in exakt demselben Zustand vorliegen. Daher kann z. B. das 1s-Niveau nur mit 2 Elektronen besetzt werden, eins mit „spin up“ ($s = +\frac{1}{2}$), das andere mit „spin down“ ($s = -\frac{1}{2}$). Dieses Verbot lässt sich auch folgendermaßen formulieren: Die Wellenfunktion für alle Elektronen *zusammen*, kann in folgende Bestandteile zerlegt werden: $\Psi_{\text{ges}} = \Psi_{\text{Ort}} \cdot \Psi_{\text{Spin}}$. Da die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein muss (siehe „Fermionen und Bosonen“), muss einer der beiden Faktoren symmetrisch und der andere antisymmetrisch sein. Bei parallelen Spins (Ψ_{Spin} symmetrisch) muss also Ψ_{Ort} antisymmetrisch sein und umgekehrt.

2. Minimierung der Gesamtenergie

Wie bereits aus der Mechanik bekannt versucht das System, einen Zustand mit minimaler Energie aufzunehmen. Betrachtet man die Wahlmöglichkeiten für Quantenzahlen ($l < n - 1$; $s = \pm\frac{1}{2}$), so gibt es auf jeder Schale genau n^2 Kombinationsmöglichkeiten. Der Begriff „Schale“ ist dabei dem bohrschein Atommodell entlehnt. In der Quantenmechanik werden unter einer Schale alle Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl n zusammengefasst. Diese Schalen werden auf mit Buchstaben bezeichnet: $n = 1 \Rightarrow K$; $n = 2 \Rightarrow L$; $n = 3 \Rightarrow M$ usw. Dabei haben auf der K-Schale 2, auf der L-Schale 8, auf der M-Schale 18, auf der N-Schale 32 und auf der O-Schale 50 Elektronen Platz. Die Minimierung der Energie führt nur bei den K- und L-Schale dazu, dass die Schalen sukzessiv von innen nach außen aufgefüllt werden. In der M-Schale wird nach dem Auffüllen des 3p-Niveaus erst das 4s-Niveau gefüllt, bevor es mit dem 3d-Niveau weitergeht.

3. Gesamtspin \vec{S} maximal

Ein maximaler Gesamtspin ist energetisch günstiger. Dies bedeutet, dass möglichst viele Spins parallel sein müssen. Das führt dazu, dass dann die Ortswellenfunktion antisymmetrisch sein muss. Bei einer solchen Ortswellenfunktion überlappen sich die Aufenthaltsgebiete der Elektronen nur geringfügig, so dass es zu einem maximalen mittleren Abstand und damit einer minimalen Abstoßung sowie einer minimalen potentiellen Energie kommt. So werden z. B. die drei 2p-Zustände zuerst mit drei spin-up-Elektronen aufgefüllt.

4. Bei einer gefüllten Schale ist $\vec{S} = 0$ und $\vec{L} = 0$.

Sind alle Niveaus einer Schale gefüllt, so addieren sich die Drehimpulse und Spins der Elektronen dieser Schale genau zu 0. Um den Drehimpuls und Spin einer Atomhülle zu berechnen muss man also nur die unvollständig gefüllten Schalen betrachten, oft ist dies lediglich die äußere.

5. Drehimpulskomponente \vec{L}_z maximal

Ist die z -Komponente des Drehimpulses maximal, so sind die Einzeldrehimpulse l_i alle möglichst parallel ausgerichtet. Das führt dazu, dass die magnetischen Momente der Elektronen in die gleiche Richtung zeigen wie das Magnetfeld, dass die anderen Elektronen an ihrem Ort erzeugen. Dadurch wird das Drehmoment $\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ minimal, die Energie ebenso.

6. LS-Kopplung

Bei der LS-Kopplung addieren sich der Drehimpuls \vec{L} und der Spin \vec{S} zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Dabei gilt für die Quantenzahlen: $J = L \pm S$. Die Wahl des Vorzeichens hängt davon ab, wie weit die betrachtete Schale bereits gefüllt ist. Ist die Schale weniger als halb gefüllt, so wird das interne Magnetfeld durch die umlaufenden Elektronen (neg. Ladung) erzeugt, so dass Drehimpuls und Spin antiparallel sind und $J = L - S$ gilt. Ist die Schale mehr als halb gefüllt, so entsteht das Magnetfeld eher durch die fehlenden Elektronen, was dem Umlauf einer positiven Ladung entspricht. Also sind Spin und Drehimpuls parallel und es gilt $J = L + S$.

Periodensystem Das Periodensystem wurde bereits 1868 von Mendelejew entwickelt, der die Elemente darin zufällig auch noch quantenmechanischen Gesichtspunkten ordnete. Die Zeilen oder Perioden entsprechen der Hauptquantenzahl des äußersten Elektrons. Die Spalten sind die so genannten Gruppen. In diesen Gruppen wurden Elemente mit ähnlichen Eigenschaften zusammengefasst. Diese Eigenschaften ergeben sich aus der Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Energieniveaus und Orbitale. Die Hauptgruppen (1 bis 8) entstehen durch das sukzessive Auffüllen der s- und p-Orbitale. Da es in den ersten drei Schalen nur diese gibt, sind die Nebengruppen (s. u.) dort leer. In der vierten Schale ist es günstiger, nach dem Füllen der 4s-Niveaus die 3d-Niveaus zu füllen. Dadurch entstehen die Übergangsmetalle in den Nebengruppen. Die Atome in der 8. Hauptgruppe haben alle vorhandenen Schalen voll besetzt, weswegen sie so gut wie gar

keine chemischen Bindungen eingehen. Diese Elemente werden daher als Edelgase bezeichnet. Die Atome in der 1. und 7. Hauptgruppe sind dagegen sehr reaktiv, da sie nur ein Außenelektron abzugeben haben (1. HG) bzw. ihnen nur ein Elektron fehlt (7. HG). Die Elemente der 1. HG (außer Wasserstoff) heißen Alkali-Metalle, die aus der 7. HG heißen Halogene. Die Lage der Energieniveaus muss bei genauer Rechnung aus der Lösung der entsprechenden Vielteilchenwellenfunktion berechnet werden. Für die Alkali-Metalle kann man allerdings eine Abschätzung machen: Das äußerste Elektron „sieht“ klassisch nur eine Kernladung von +1, da alles andere durch die Elektronen in den darunterliegenden Schalen abgeschirmt wird. Quantenmechanisch muss diese Näherung modifiziert werden, da die s-Elektronen eine nicht zu vernachlässigende Aufenthaltswahrscheinlichkeit *im* Kern haben und dort natürlich die volle Kernladung „sehen“. Bei den p-Elektronen ist dies nicht so, so dass deren Energieniveaus eher denen von Wasserstoff ähneln.

Ionisationsenergie Die Ionisierungsenergie ist definiert als die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Atom ins unendliche zu entfernen: $W_{\text{Ionisation}} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{\text{eff}} \cdot e^2 \cdot dr}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2}$ mit einer effektiven Kernladungszahl Z_{eff} . Vergleicht man die Ionisierungsenergien der verschiedenen Elemente, so stellt man fest, dass diese im Periodensystem von links nach rechts steigt und von oben nach unten abnimmt. Vergleicht man die Ionisierungsenergie mit dem Atomvolumen, so findet man einen umgekehrt proportionalen Zusammenhang.

Näherungsverfahren für Mehrelektronensysteme Mit dem **Hartree-** bzw. **Hartree-Fock-Verfahren** können die Wellenfunktionen für Mehrelektronensysteme angenähert werden. Die pot. Energie eines Elektrons am Ort \vec{r}_k ist gegeben als:

$$\Phi(\vec{r}_k) = -\frac{e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \left(\frac{Z}{r_k} - \sum_{j \neq k} \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \right)$$

Die Schrödingergleichung für dieses Elektron ist gegeben als

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \Delta_k - \frac{Z \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_k} + V_{k;0}(r_k) \right) \cdot \Psi_1(r_k) = E \cdot \Psi_1(r_k)$$

In dem Näherungsverfahren wird aus dem Ansatz (Index 0) eine Wellenfunktion bestimmt. Aus dieser wird dann wiederum ein Potential hergeleitet. Mit diesem wird dann eine neue Wellenfunktion berechnet und aus dieser wiederum ein Potential abgeleitet. Dies wird fortgesetzt, bis die Lösungen konvergieren. Im Hartree-Verfahren wird ein einfacher Produktansatz für die Wellenfunktion gewählt, während im Hartree-Fock-Verfahren die Antisymmetrie der Wellenfunktion mit Hilfe der Slater-Determinante berücksichtigt wird.