

5. Atome mit 1 und 2 Leucht-Elektronen

5.1 Alkali-Atome

5.2 He-Atom

5.1 Alkali Atome

ein "Leuchtelektron"

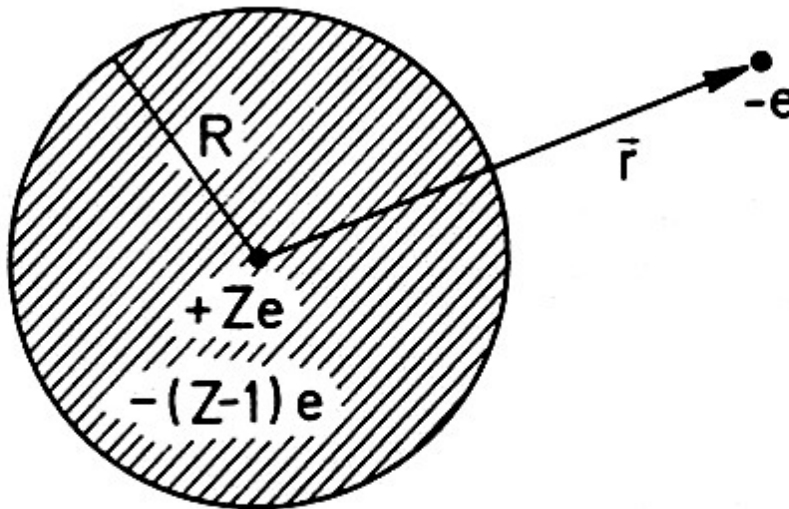


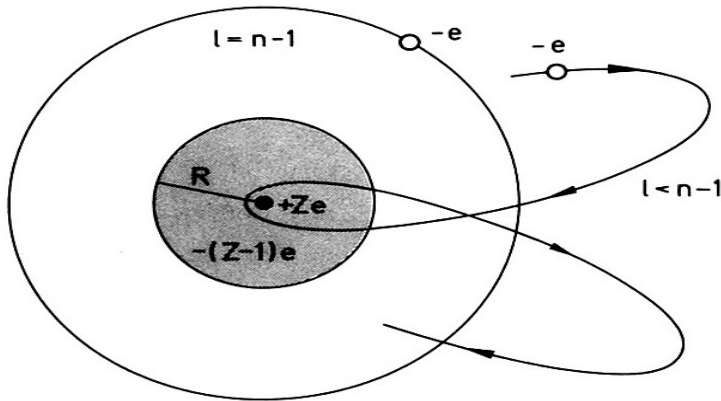
Abb. 11.2. Modell für ein Alkali-Atom. Das Leuchtelektron wird von der Kernladung $+Ze$ durch $(Z - 1)$ innere Elektronen abgeschirmt

Group	1	2
Period		
1	1 H	
2	3 Li	4 Be
3	11 Na	12 Mg
4	19 K	20 Ca
5	37 Rb	38 Sr
6	55 Cs	56 Ba
7	87 Fr	88 Ra

Alkali

Erdalkali 5.2

Tauchbahnen



grosser Bahndrehimpuls ℓ :
geringes Eintauchen
kleiner Bahndrehimpuls ℓ :
starkes Eintauchen

daher für gegebenes n :
 $E(S) < E(P) < E(F) < \dots$

Physik IV SS 2005 5. Atome mit 1 und 2
Elektronen

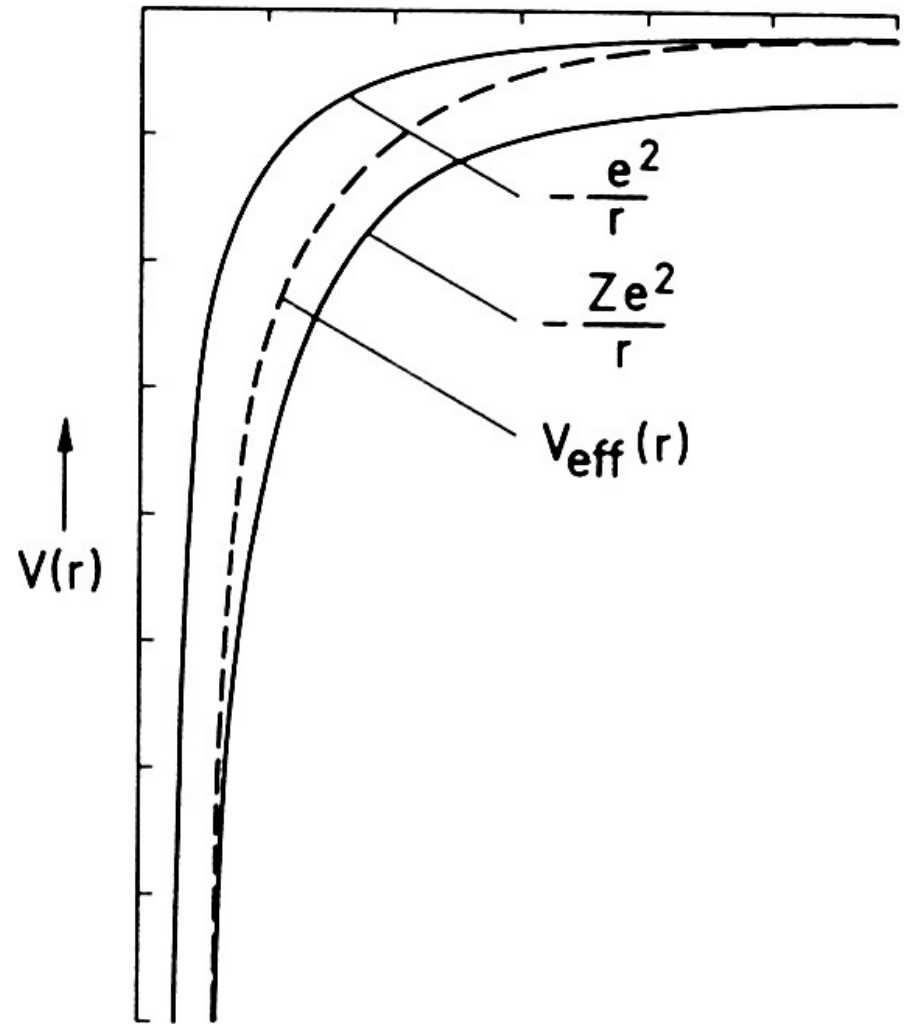


Abb. 11.3. Effektives Potential $V_{\text{eff}}(r)$ für ein Alkali-Atom. V_{eff} verläuft bei kleinem Kernabstand ähnlich wie das ungeschirmte Kernpotential, für große Abstände vom Kern ist die Kernladung bis auf eine Ladungseinheit abgeschirmt

Quantendefekt

Wasserstoff: $E_n = -R_H/n^2$ + Spin-Bahn-Korrekturen

Alkali: $E_{n,\ell} = -R_H/(n - \delta_{n,\ell})^2$ + Spin-Bahn-Korrekturen

mit **effektiver Hauptquantenzahl** $n_{\text{eff}} = n - \delta_{n,\ell}$

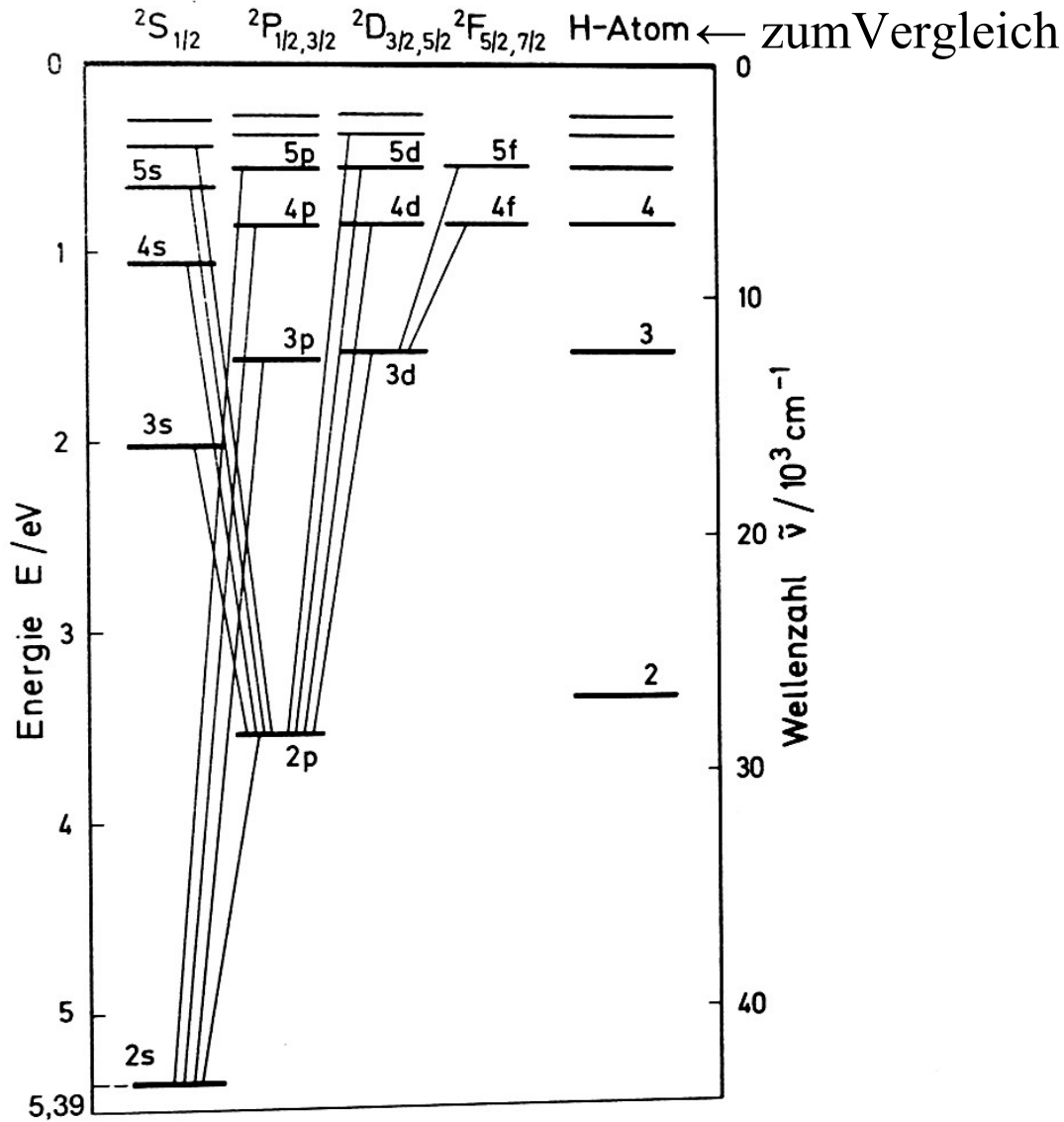
und "**Quantendefekt**" $\delta_{n,\ell}$

Beispiel: $\delta_{n,\ell}$ für Natrium:

Term		$n=3$	$n=4$	$n=5$
s	$\ell=0$	1.373	1.357	1.352
p	$\ell=1$	0.883	0.867	0.862
d	$\ell=2$	0.010	0.011	0.013
f	$\ell=3$	---	0.000	-0.001

Termschema des Li Atom

Tauchbahnen - - - - - Kreisbahnen



Termschema Alkaliatome

mit steigendem Bahndrehimpuls werden Alkali-
Anregungen immer H-ähnlicher -->

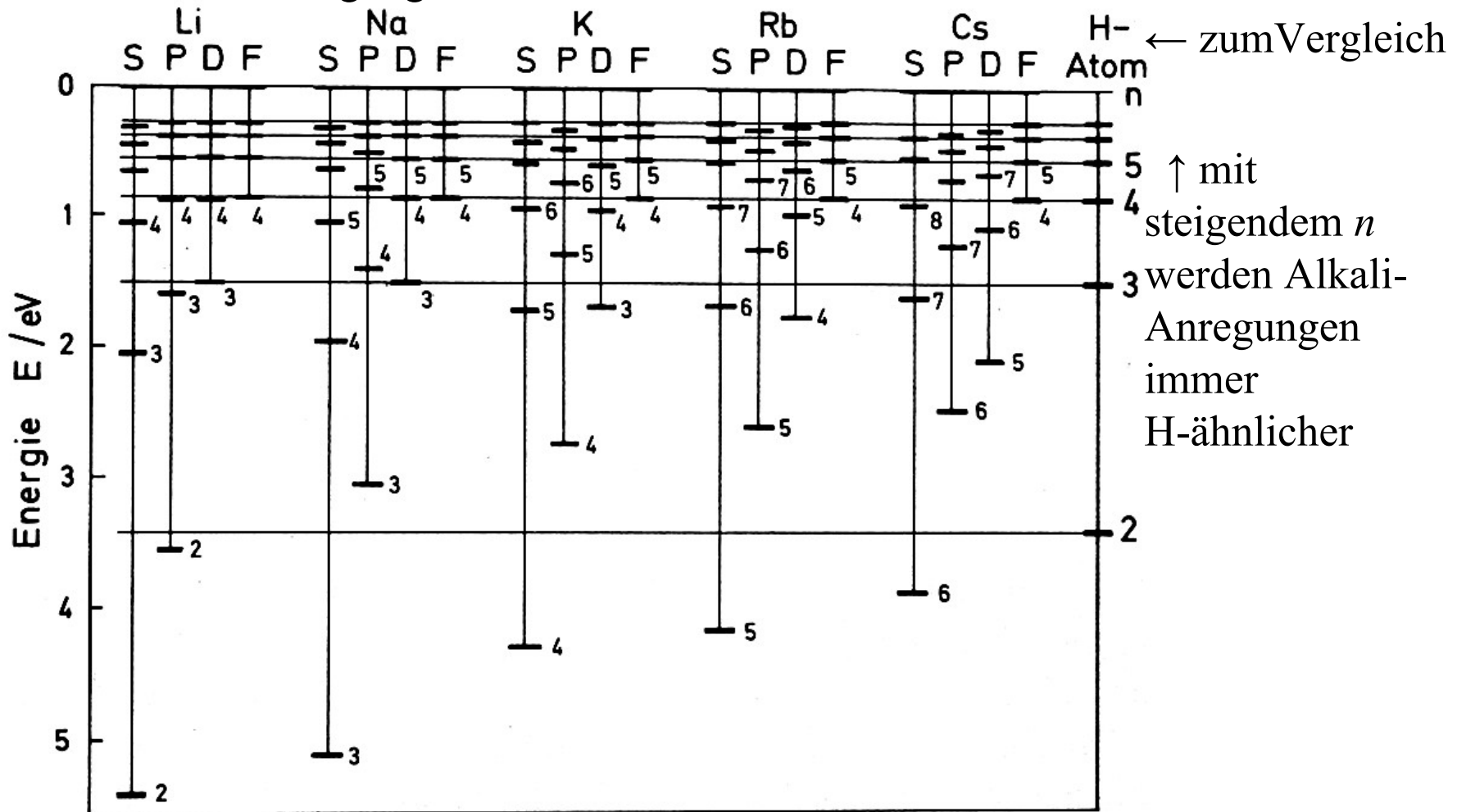


Abb. 11.1. Vereinfachte Termschemata der Alkali-Atome, empirische Lage der wichtigsten Energierme.

Spektrallinien der Alkali Atome

'Grotrian-Diagramm' für Na:

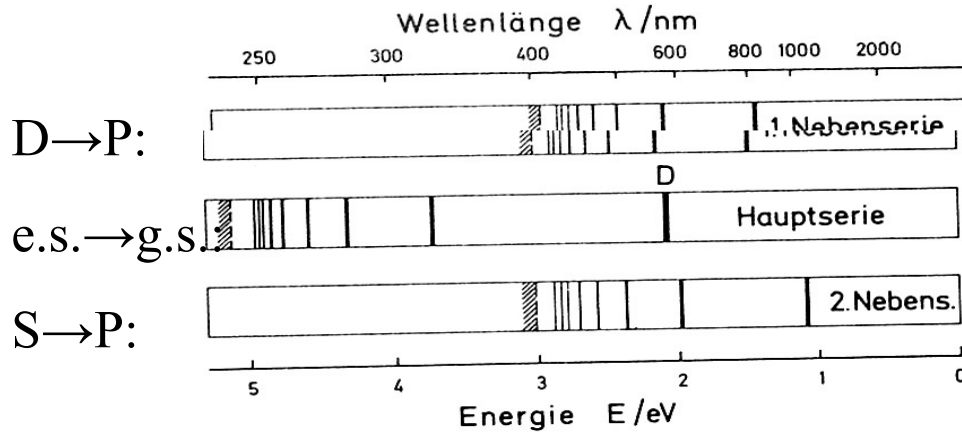
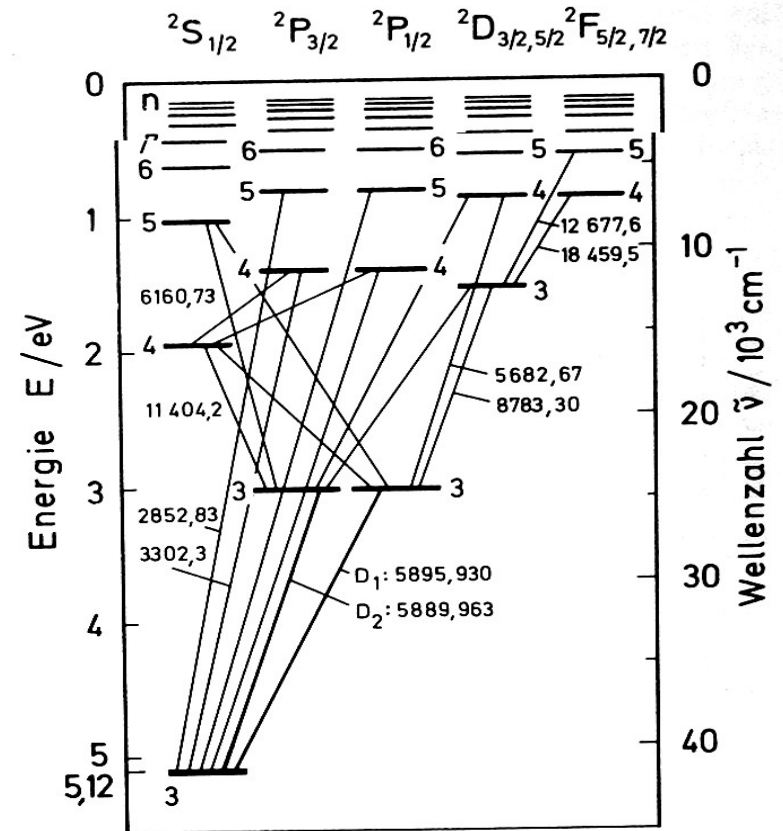
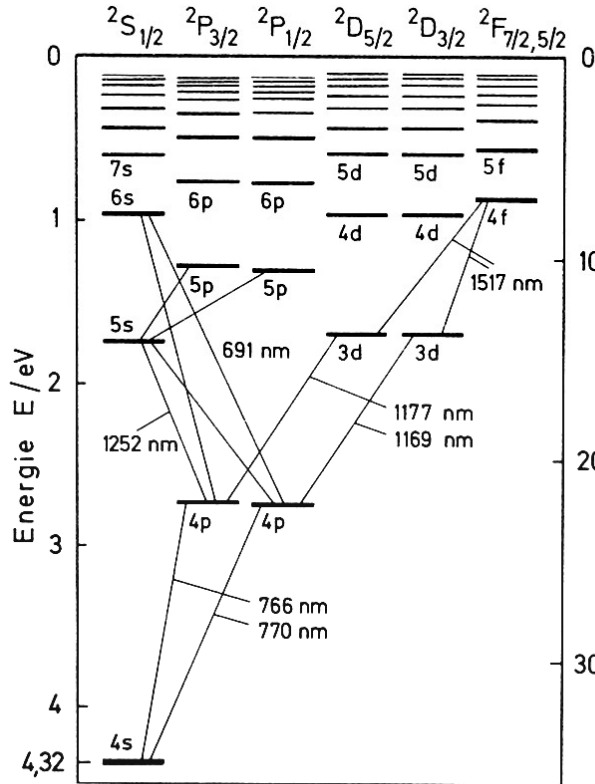


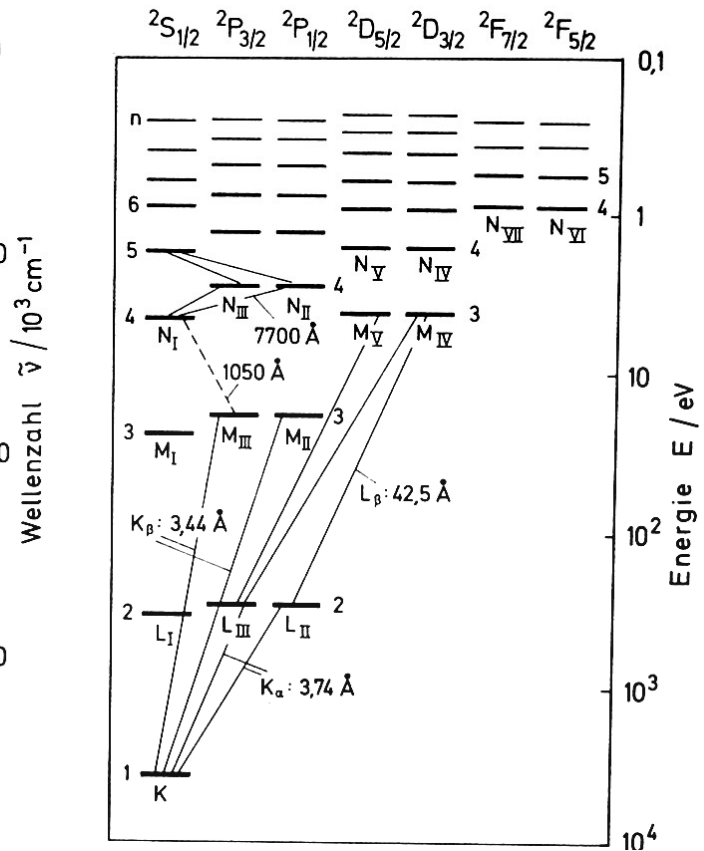
Abb. 11.6. Die drei kürzestwelligen Spektralserien des Natrium-Atoms. Die Seriengrenzen sind gestrichelt eingezeichnet. Das Emissionsspektrum ist eine Überlagerung dieser Serien. In Absorption beobachtet man normalerweise nur die Hauptserie, da im



Grotian Diagramm für K



optische Spektroskopie
des "Leuchtelektrons"



Röntgen-Spektroskopie
der inneren Elektronen

5.2 Helium-Atom

${}^4\text{He}$: $Z=2$, $N=2$, $A=N+Z=4$

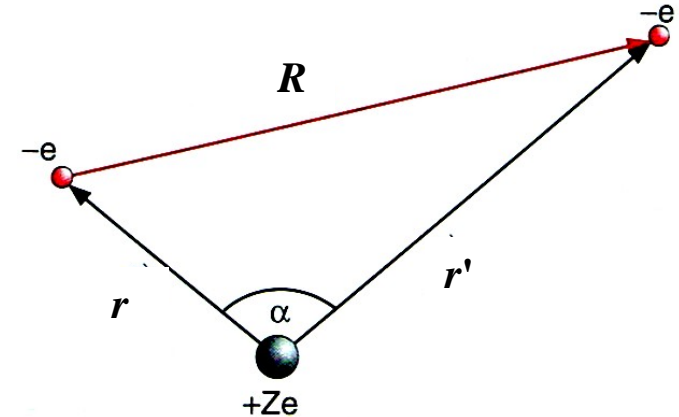
Schrödinger: $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$, mit $\Psi = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_{\mathbf{r}'}^2) + V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r} + \frac{Z}{r'} - \frac{1}{R} \right)$$

$$R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$$

Potenzial V ist nicht mehr kugelsymmetrisch,
daher ist Ψ nicht mehr separierbar in r, θ, φ ,
Schrödinger-Gleichung ist nur noch numerisch zu lösen.



mit reduzierter Masse

$$\mu = \frac{M}{M+m} m = \frac{4 \cdot 1836}{4 \cdot 1836 + 1} m \approx m$$

Identische Teilchen

Teilchen einer Gattung, z.B. Elektronen, sind prinzipiell ununterscheidbar.

Dies hat gravierende Folgen für die Wahrscheinlichkeits-Amplituden Ψ von Mehrteilchensystemen (und somit auch für die statistische Mechanik).

Helium-Atom: 2-Elektron Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

(erstes Elektron am Ort \mathbf{r} , zweites Elektron am Ort \mathbf{r}')

Vertausche beide Elektronen mit **Permutationsoperator P**:

$$P\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}).$$

Es ist: $P\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \pm\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (P hat Eigenwerte ± 1)

da zweimalige Vertauschung den alten Zustand geben muss:

$$P^2\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \text{ oder } P^2 = 1 \text{ (= Identität).}$$

D.h. nur zwei Arten von Wellenfunktionen sind möglich:

symmetrische: $\Psi_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = +\Psi_S(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ (bzgl. Vertauschung
und **antisymmetrische:** $\Psi_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\Psi_A(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ der Elektronen)

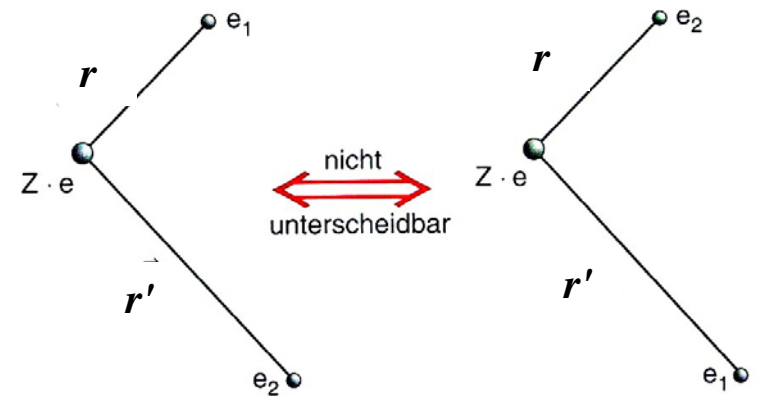
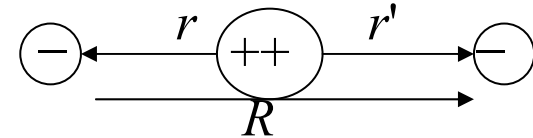


Abb. 6.3. Zur Ununterscheidbarkeit zweier Konfigurationen bei Vertauschung zweier Elektronen

Symmetrisierung der Orts-Wellenfunktion

Allg.: Zwei Elektronen im antisymmetrischen Zustand können nicht am gleichen Ort sein. Denn für $\mathbf{r}=\mathbf{r}'$ ist $\Psi_A(\mathbf{r},\mathbf{r}) = -\Psi_A(\mathbf{r},\mathbf{r})$, d.h. $\Psi_A(\mathbf{r},\mathbf{r}) = 0$.

Bsp.: Spezialfall zweier *unabhängiger* Elektronen (spinlos), d.h. ohne Wechselwirkung (z.B. wegen $R \gg r, r'$).



Erstes Elektron: sei im Zustand $\psi_1(\alpha)$ mit Quantenzahlen $\alpha = (n, \ell, m_\ell)$,
 zweites Elektron: sei im Zustand $\psi_2(\beta)$ mit Quantenzahlen $\beta = (n', \ell', m_{\ell'})$:
 (Quantenzahlen α, β implizieren Ortsabhängigkeit $\psi_1(\mathbf{r})$ und $\psi_2(\mathbf{r}')$)

Allg.: für unabhängige Ereignisse bzw. Zustände multiplizieren sich die Wahrscheinlichkeits-Amplituden: $\Psi(\alpha, \beta) = \psi_1(\alpha)\psi_2(\beta)$.

Aber: $\psi_1(\alpha)\psi_2(\beta)$ ist im Allgemeinen weder symmetrisch noch antisymmetrisch gegen Vertauschung der Elektronen,
 d.h. Wellenfunktion muss erst noch **symmetrisiert** werden:

symmetrisch:

$$\Psi_S(\alpha, \beta) = \psi_1(\alpha)\psi_2(\beta) + \psi_2(\alpha)\psi_1(\beta) \quad \text{hat} \quad \Psi_S(\beta, \alpha) = +\Psi_S(\alpha, \beta)$$

oder antisymm.:

$$\Psi_A(\alpha, \beta) = \psi_1(\alpha)\psi_2(\beta) - \psi_2(\alpha)\psi_1(\beta) \quad \text{hat} \quad \Psi_A(\beta, \alpha) = -\Psi_A(\alpha, \beta)$$

qu.-mech. vs. klassische Wahrscheinlichkeit

Für zwei Elektronen im gleichen Quantenzustand $\alpha=(n,\ell,m_\ell)$ verschwindet die antisymmetrische Wellenfunktion, s.o.:

$$\Psi_A(\alpha,\alpha) = \psi_1(\alpha)\psi_2(\alpha) - \psi_2(\alpha)\psi_1(\alpha) = 0, \text{ d.h. } |\Psi_A(\alpha,\alpha)|^2 = 0.$$

und verdoppelt sich die Wahrscheinlichkeit des symmetrischen Zustandes:

Die quanten-mechanische Wahrscheinlichkeit, dass zwei ununterscheidbare Elektronen im gleichen Zustand α sind

$$W = |\Psi_S(\alpha,\alpha)|^2 = |\psi_1(\alpha)\psi_2(\alpha) + \psi_2(\alpha)\psi_1(\alpha)|^2 = 4 \cdot |\psi_1(\alpha)\psi_2(\alpha)|^2$$

ist doppelt so groß wie die klassische Wahrscheinlichkeit

$$W_{\text{klass}} = |\psi_1(\alpha)\psi_2(\alpha)|^2 + |\psi_2(\alpha)\psi_1(\alpha)|^2 = 2 \cdot |\psi_1(\alpha)\psi_2(\alpha)|^2$$

für zwei unterscheidbare Elektronen im gleichen Zustand α .

allgemeine Regel:

Wenn unbestimmt ist, welcher von zwei identischen Zuständen eingenommen wird, werden erst die Amplituden addiert, und dann das Betragsquadrat genommen:

$$W = |\sum_i \psi_i|^2;$$

im anderen Falle werden die Einzel-Wahrsch. addiert: $W = \sum_i |\psi_i|^2$

(vgl. Doppelspaltexperiment) Physik IV SS 2005 5. Atome mit 1 und 2

Spin-Amplitude

χ^\pm = Wahrscheinlichkeits-Amplitude, dass Spin $s=1/2$ im Zustand $m=\pm 1/2$
 = komplexe Zahl, mit $|\chi^\pm|^2$ = Wahrscheinlichkeit, dass $m=\pm 1/2$ (m für m_s).

Für die 2-Elektronen Spin-Amplitude $X(m, m')$,
 (mit Elektron 1 im Spinzustand m , Elektron 2 im Spinzustand m')
 gilt selbes Argument wie für die Orts-Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

Bei Austausch der Elektronen ist: $PX(m, m') = X(m', m) = \pm X(m, m')$

X ist symmetrisch oder antisymmetrisch gegen Vertauschen der Elektronen

Produktansatz $X(m, m') = \chi_1^m \chi_2^{m'}$ (da Spineinstellungen unabhängig voneinander):

Helium-Atom: $\mathbf{S}=\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2$ mit $S=1, M=0, \pm 1$ oder $S=0, M=0$ (M für M_S).

Spintriplett:

$S=1, M=+1:$

$$\chi_1^+ \chi_2^+$$

symmetrisch

$\uparrow\uparrow$

$M=0:$

$$(\chi_1^+ \chi_2^- + \chi_2^+ \chi_1^-) / \sqrt{2}$$

'symmetrisiert'

$\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$

$M=-1:$

$$\chi_1^- \chi_2^-$$

symmetrisch

$\downarrow\downarrow$

Spinsingulett:

$S=0, M=0:$

$$(\chi_1^+ \chi_2^- - \chi_2^+ \chi_1^-) / \sqrt{2}$$

'antisymmetrisiert'

$\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$

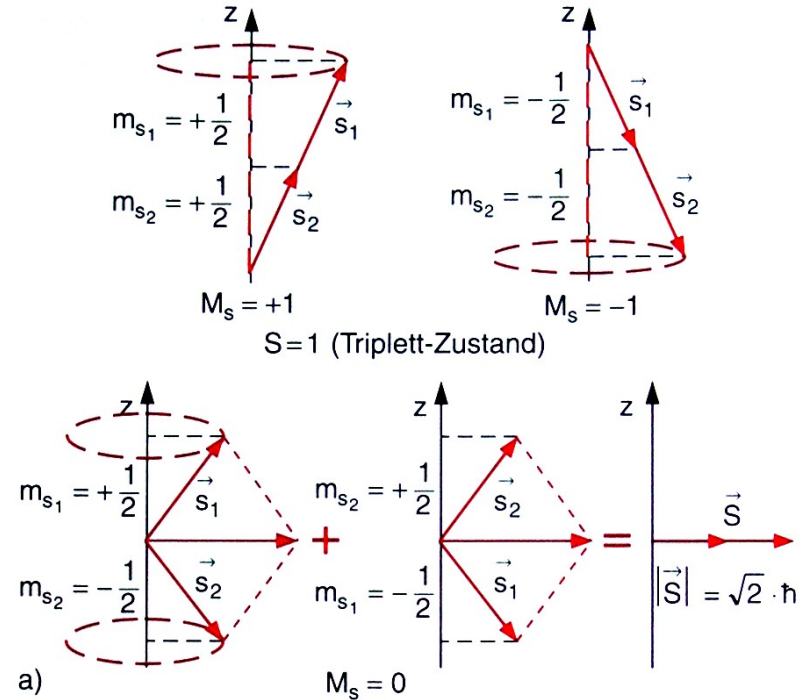
Kopplung zweier Spins $s=1/2$

Triplett $S=1$
symmetrische Spinfunktion

$$|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle \quad M_S=+1$$

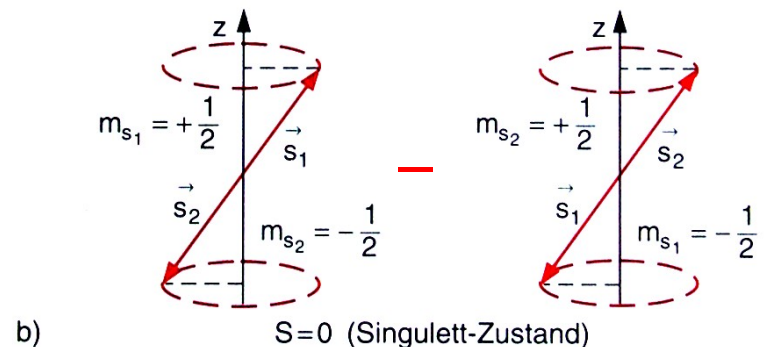
$$|\downarrow\rangle|\downarrow\rangle \quad M_S=-1$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle] \quad M_S=0$$



Singulett $S=0$
antisymmetrische Spinfunktion

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle] \quad M_S=0$$



Physik IV SS 2005 5. Ator **Abb. 6.4.** Vektormodell der drei Triplett-Zustände mit $S = 1$ Elektronen und $M_S = \pm 1, 0$ und des Singulett-Zustandes mit $S = 0$

Pauli-Prinzip

Die Gesamt-Wellenfunktion ist das Produkt aus Orts-Wellenfunktion Ψ und Spinamplitude X : $\Psi_{\text{gesamt}} = \Psi(\alpha, \beta) X(m, m')$.

Pauli-Prinzip:

Die Gesamt-Wellenfunktion eines Systems aus mehreren Elektronen ist immer antisymmetrisch.

(gilt für alle Systeme aus identischen Teilchen mit halbzahligem Spin)

Folglich:

Zwei Elektronen dürfen nicht die gleichen Quantenzahlen haben, da eine antisymmetrische Wellenfunktion für gleiche Quantenzahlen verschwindet.

Insbesondere:

Zwei Elektronen im gleichen Quantenzustand $\alpha = (n, \ell, m_\ell)$ der Orts-Wellenfunktion müssen sich in ihrer Spinrichtung s_z unterscheiden.

Zustände des He-Atoms

Wenn höchstens ein Elektron des He-Atoms angeregt ist:

erstes Elektron angeregt: $n \geq 1, \ell \leq n,$

zweites Elektron im Grundzustand: $n'=1, \ell'=0:$

Nomenklatur: Zustand heißt $n^{2S+1}L_J$ mit $L=\ell$

Grundzustand hat $n=n'=1, L=S=J=0,$ d.h. ist 1^1S_0

Beweis: beide Elektronen haben dieselben Quantenzahlen $n=1, \ell=0, m_\ell=0,$

d.h. haben symmetrische Orts-Wellenfunktion,

d.h. Spin-Funktion ist antisymmetrisch: $S=0, M_S=0.$

Angeregte Zustände: $n'=1, n>1$ sind Singulettts oder Triplettts

beide Elektronen unterscheiden sich in ihrer Hauptquantenzahl,

daher ist ihre Spin-Amplitude

entweder antisymmetrisch, d.h. $S=0,$ mit Singulett-Zuständen: $n^1L_J,$

oder symmetrisch, d.h. $S=1,$ mit Triplett-Zuständen: $n^3L_J.$

Interkombinations-Verbot

Zwischen Triplets und Singulets sind keine optischen Übergänge möglich, da ein Spinflip bei Licht-Absorption oder Licht-Emission nicht erlaubt ist, d.h. Auswahlregel $\Delta S=0$ gleichbedeutend mit **Interkombinations-Verbot**:

Parahelium (Singulet $S=0$) und **Orthohelium** (Triplet $S=1$) haben völlig getrennte Zerfallsschemata.

Folge: der angeregte 2^3S_1 -Zustand (20eV) kann nicht in den 1^1S_0 -Grundzustand zerfallen, sondern ist **metastabil** ($\tau \sim 2$ Stunden).

Wegen Pauli Prinzip:

Antisymmetrische Singulets $S=0$ haben symmetrische Orts-Wellenfunktion:

Elektronen sind gerne am gleichen Ort

Symmetrische Triplets $S=1$ haben antisymmetrische Orts-Wellenfunktionen:

Elektronen dürfen nicht am gleichen Ort sein.

Wegen der Coulomb-Abstoßung sind daher **Triplets energetisch günstiger** als Singulets bei gleicher Hauptquantenzahl n .

Beispiel: 2^3S_1 liegt tiefer als 2^1S_0 .

Termschema He-Atom

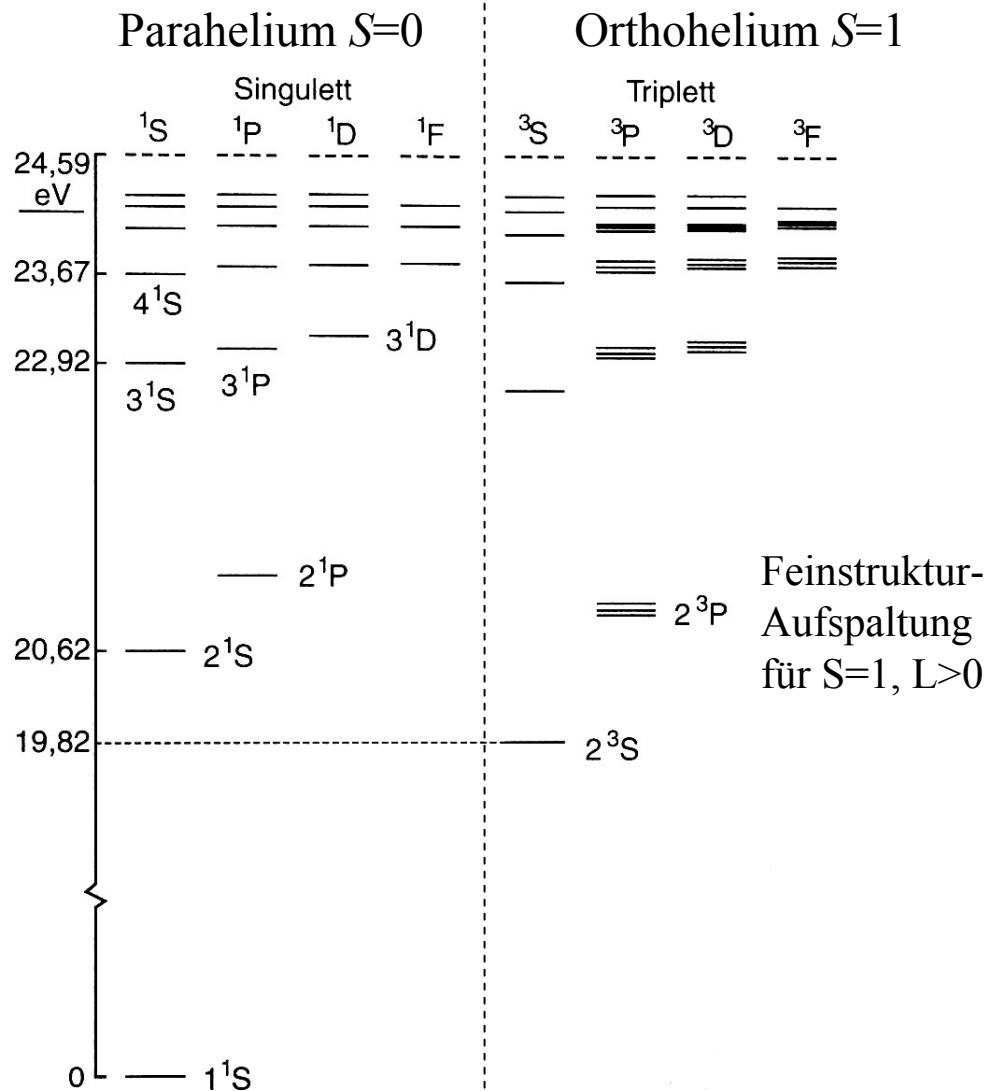
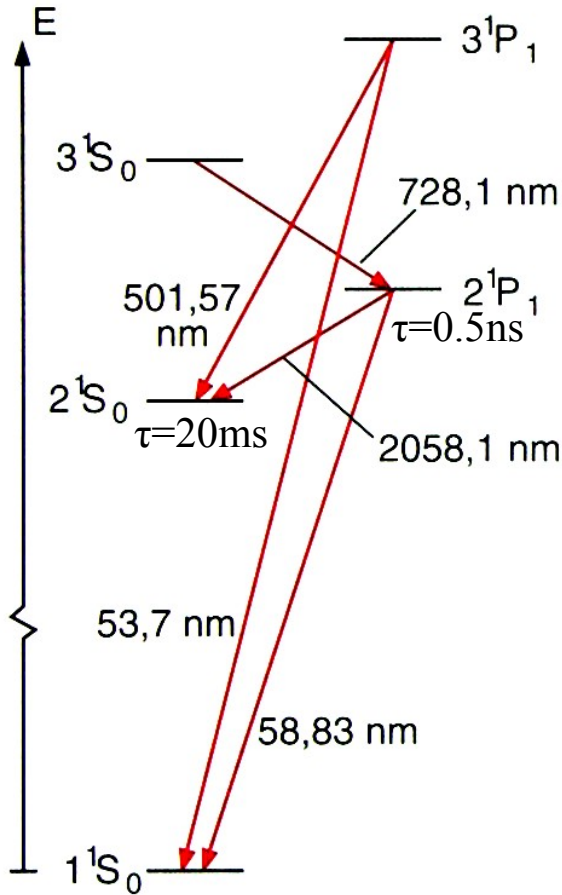


Abb. 6.9. Termschema der Singulett- und Triplet-Zustände des He-Atoms für $L = 0$ bis $L = 3$. Der Energienullpunkt ist hier auf den Grundzustand 1^1S_0 gelegt

Parahelium:

Singulett-System



Orthohelium:

Triplet-System

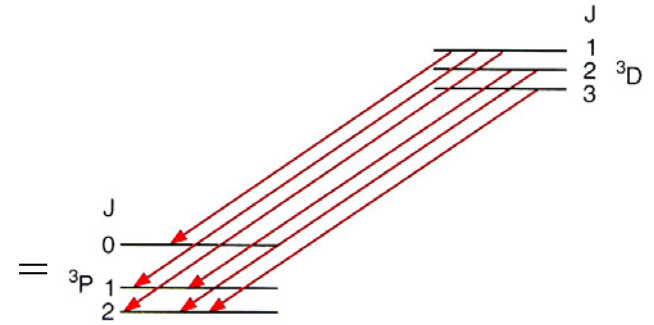
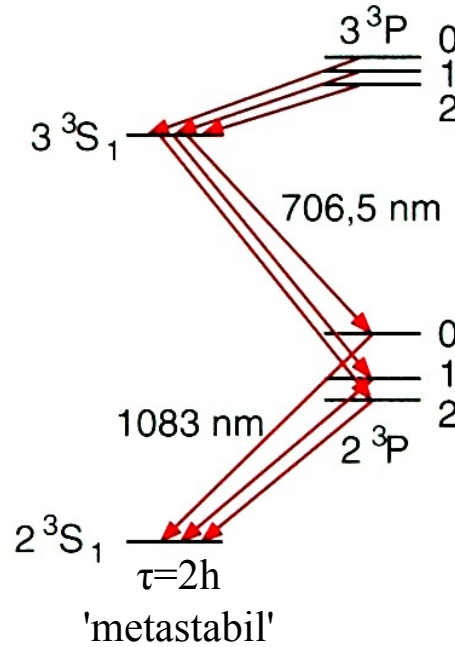


Abb. 6.11. Erlaubte Übergänge zwischen Feinstrukturkomponenten von $3D$ - und $3P$ -Zuständen

Optische
Übergänge in
Para- und
Orthohelium

Abb. 6.10. Singulett- und Triplet-Übergänge im Emissionsspektrum des He-Atoms