

# Gesamtdrehimpuls – Spin-Bahn-Kopplung

$\ell > 0 \Rightarrow$  Elektron besitzt Bahndrehimpuls  
 $\Rightarrow \vec{L}$  und  $\vec{S}$  koppeln über die resultierenden Magnetfelder  
(Spin-Bahn-Kopplung)

$\Rightarrow$  Vektoraddition zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Für  $\vec{J}$  gelten die Quantisierungsbedingungen für Drehimpulse

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

$$J_z = m_j \hbar \quad m_j = -j, -j+1, \dots, 0, 1, j-1, +j$$

Für die Quantenzahl  $j$  gilt wiederum:

$$j = \ell + s, \ell + s - 1, \dots, |\ell - s|$$

# Gesamtdrehimpuls – Spin-Bahn-Kopplung

Beispiel: p-Elektron  $\ell = 1$ ,  $s = \frac{1}{2}$

$$\Rightarrow j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad \text{oder} \quad j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Für  $m_j$  gibt es dann folgende Möglichkeiten

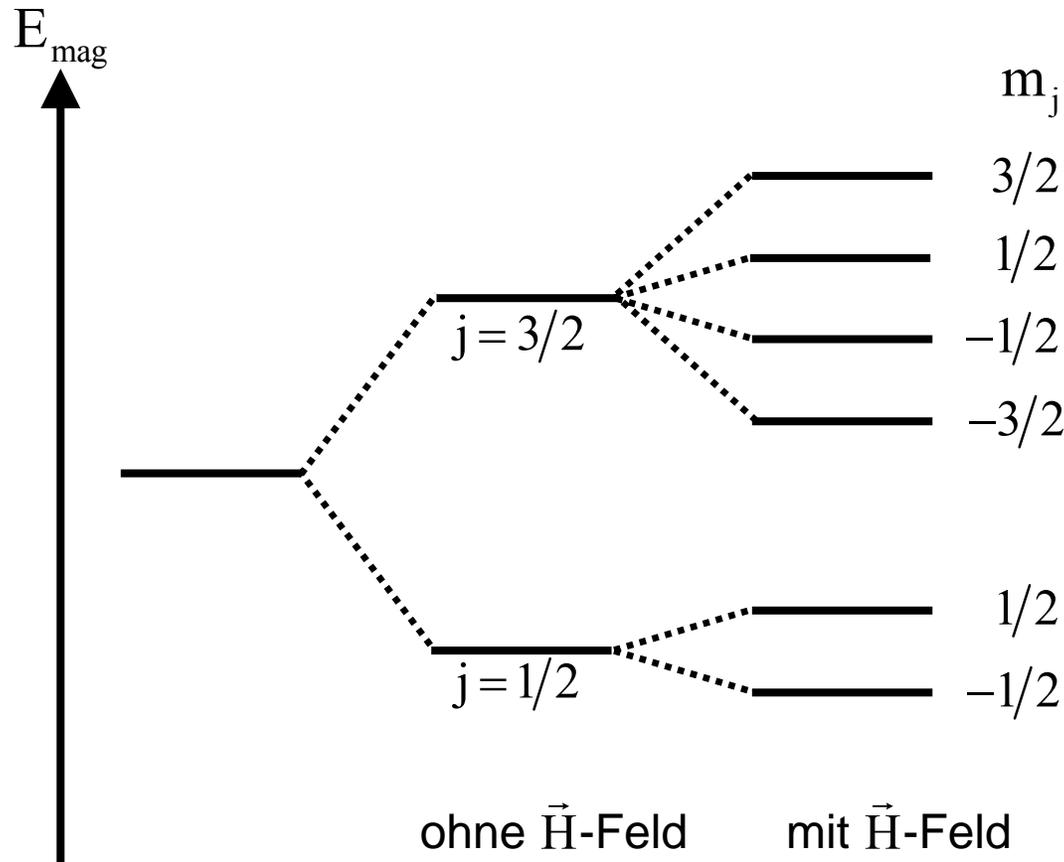
$$j = \frac{3}{2} \Rightarrow m_j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$$

$$j = \frac{1}{2} \Rightarrow m_j = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Spin-Bahn-Kopplung  $\Rightarrow$  Zustände mit  $j = \frac{3}{2}$  und  $j = \frac{1}{2}$  unterscheiden sich bereits ohne  $\vec{H}$ -Feld energetisch

Mit  $\vec{H}$ -Feld erfolgt eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus

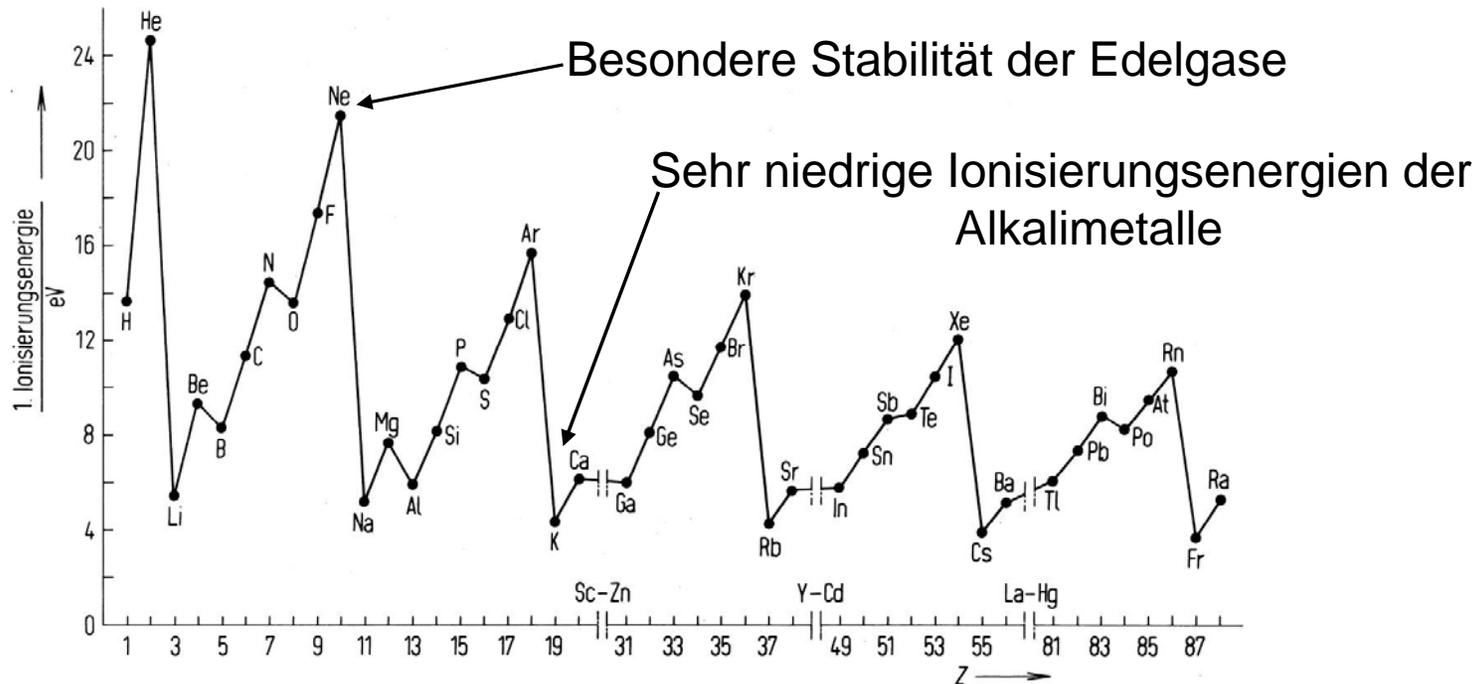
# Zeemann-Effekt – Aufspaltung der Energieniveaus durch Spin-Bahn-Kopplung



# 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

## 5.1 Historie: 1869 Meyer&Mendeleev: Konstruktion des Periodensystems aus der Periodizität chemischer und physikalischer Eigenschaften

- Wertigkeit der Ionen
  - formale Wertigkeit von Atomen in Verbindungen
  - Reaktives Verhalten
  - Atomvolumen
  - Ionisierungsenergien
- } ⇒ Anordnung der Elektronen in Schalen



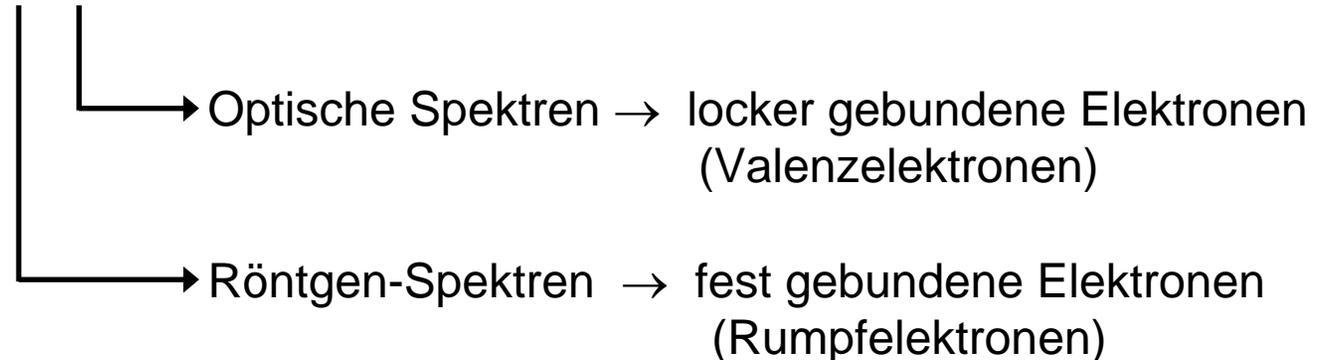
# 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

Ionisierungsenergien:

- Besondere Stabilität der Edelgase
  - sehr niedrige 1. Ionisierungsenergien der Alkalimetalle
  - 2. Ionisierungsenergie: maximal für Alkalimetalle  
minimal für Erdalkalimetalle
  - Alkalimetalle – einwertig; Erdalkalimetalle - zweiwertig
- } ⇒ Aufbau neuer Schalen mit Alkalimetallen

Ab 1920: Erklärung des Atomaufbaus und des Periodensystems aus der Quantenmechanik

Spektren  $\Leftrightarrow$  Aufbau von Mehrelektronen-Atomen



# 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

## 5.2 Wasserstoffähnliche Atome

→ Einelektronen-Atome

→ Alkali-Metalle

### 5.2.1 Einelektronen-Atome: H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, Be<sup>3+</sup>, ...

→ Einführung der Kernladung in  $E_{\text{pot}} = V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$

→ Lösen der SGL analog zu H-Atom

$$\begin{array}{l} \downarrow \\ \rightarrow E_n(Z) = -\frac{\mu_e e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \end{array}$$

→ Einführung von  $Z$  in Wellenfunktion,

z.B. Grundzustand 1s:  $\psi_{1s} = \text{const} \cdot e^{-Z\rho}$

## 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

⇒ Elektronenwolke näher am Kern lokalisiert, da stärkere Anziehung durch höhere Kernladung

$$\Rightarrow r_{\text{H}} > r_{\text{He}^+} > r_{\text{Li}^{2+}} \dots$$

⇒ Spektrallinien zu höheren Wellenzahlen verschoben, aber Spektren qualitativ analog zum Spektrum des H-Atoms

### 5.2.2 Alkali-Metalle:

Optische Spektren durch äußeres Elektron (s-Elektron) bestimmt  $\Leftrightarrow$  „Leuchtelektron“

Innere Elektronen schirmen Kernladung ab  $\Rightarrow Z \rightarrow Z_{\text{eff}} < Z$

Innere Elektronen + Atomkern = Atomrumpf

Komplikation:  $Z_{\text{eff}}$  kann nicht als Punktladung am Ort des Kerns beschrieben werden

# 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

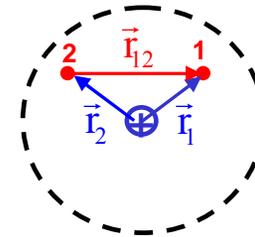
⇒ Kugelsymmetrie der potentiellen Energie geht verloren

↳  $E_n = f(\ell) \Rightarrow n^2$ -fache Entartung der Energieniveaus wird aufgehoben

## 5.3 Mehrelektronen-Atome – generelle QM-Beschreibung

Einfachstes Beispiel: Helium -  $Z = 2$ ,  $2e^-$

Hamilton-Operator:



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}$$

Anziehung Kern – Elektron 1      Anziehung Kern – Elektron 2      Elektron-Elektron-Abstoßung

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}; \quad i = 1, 2$$

## 5. Atomaufbau und Periodensystem der Elemente

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}; \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_i}$$

Ohne **Elektron-Elektron-WW**: Hamiltonoperator = Summe von  $1e^-$  Hamiltonoperatoren

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \Rightarrow \psi = \psi_1(x_1, y_1, z_1) \cdot \psi_2(x_2, y_2, z_2)$$


Lösung der SGL  $\rightarrow$  Lösung des H-Atoms  $\rightarrow$  **Wasserstoff-Wellenfunktionen**

**Elektron-Elektron-Abstoßung**  $\Rightarrow \hat{H}$  nicht separierbar

$\downarrow$   
 $\rightarrow$  keine analytische Lösung der SGL möglich

$\Rightarrow$  **Näherungsverfahren** erforderlich

# 5.4 Näherungsverfahren – Das Variationsprinzip

## 5.4 Näherungsverfahren

### 5.4.1 Das Variationsprinzip

Berechnung der Erwartungswerte der Energien des Atoms:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau}{\int \psi_n^* \psi_n d\tau} = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau$$

└── wenn  $\psi_n$  normiert ist

$$\int \dots d\tau = \int \int \dots \int \dots dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dx_N dy_N dz_N \quad \text{für } N\text{-Elektronen-System}$$

$$\psi_n = \text{Eigenfunktion von } \hat{H} \Rightarrow \langle E \rangle = E_n$$

$$\text{Berechnung von } \langle E \rangle \text{ mit Testfunktion } \Phi \Rightarrow \langle E_\Phi \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}$$

Man kann zeigen: wenn  $\Phi \neq \psi_n \Rightarrow \langle E_\Phi \rangle > E_n$  **Variationsprinzip**

## 5.4 Näherungsverfahren – Das Variationsprinzip

Anschaulich: das in der Natur realisierte System hat immer die niedrigste Energie. Falsche Wellenfunktion  $\Rightarrow$  höhere Energie  
 $\Phi$  ist daher eine umso bessere Näherung für  $\psi_n$ , je niedriger  $\langle E_\Phi \rangle$  ist.

wenn  $\langle E_\Phi \rangle = E_n \Rightarrow \Phi = \psi_n$  ; wird aber in der Regel nicht erreicht

$\Rightarrow$  Beste Näherung wird durch Energieminimierung ermittelt:

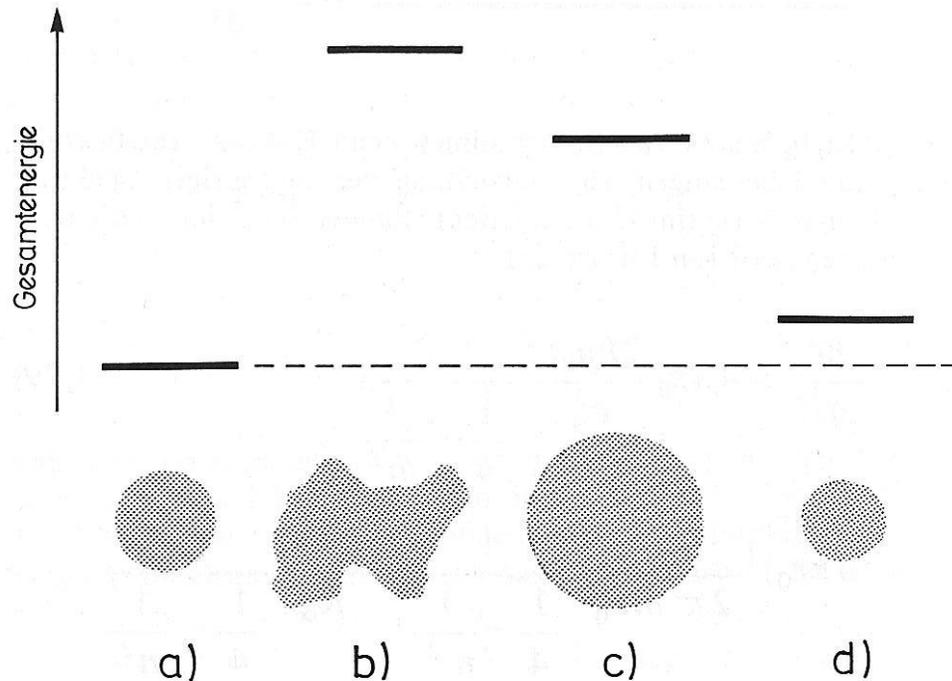
$$\Rightarrow \langle E_\Phi \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \text{Minimum}$$

$\Rightarrow$  Energieminimierung durch Parametervariation:

$$\left( \frac{\partial \langle E_\Phi \rangle}{\partial c_i} \right)_{c_{j \neq i}} = 0 \quad \text{mit } \Phi = \Phi(c_1, c_2, \dots, c_k)$$

# Näherungsverfahren zur Lösung der SGL

## 1. Variationsmethode



**Abb. 3.13a – d.** Gesamtenergie des Elektrons im H-Atom. (a) Exakte Energie bei Lösen der Schrödinger-Gleichung (exakte Wellenfunktion  $\psi$ ). (b – d) Näherungswert  $\varepsilon$  für die Energie nach der Beziehung (3.35) für verschiedene Testfunktionen  $\phi$  (dargestellt durch Elektronenwolken, schematisiert).

Berechnung des Erwartungswerts der Energie mit Testfunktion  $\phi = \phi(c_1, c_2, \dots, c_k)$

$$\langle E_\phi \rangle = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} > E_n$$

Energieminimierung durch Koeffizientenvariation

$$\left( \frac{\partial \langle E_\phi \rangle}{\partial c_i} \right)_{c_{j \neq i}} = 0$$

$$\langle E_\phi \rangle = \textit{Minimum}$$

$\Rightarrow \phi$  beste Approximation von  $\psi_n$

## 5.4.2 Hartree-Fock-Methode des selbstkonsistenten Feldes

Ansatz: Gesamtwellenfunktion = Produkt aus wasserstoffähnlichen  
1-Elektronen-Wellenfunktionen

$$\Phi = g_1(r_1, \vartheta_1, \phi_1) \cdot g_2(r_2, \vartheta_2, \phi_2) \cdots g_N(r_N, \vartheta_N, \phi_N)$$

wobei  $g_i(r_i, \vartheta_i, \phi_i) = h_i(r_i, Z_{\text{eff},i}) \cdot Y_{l,m}^i(\vartheta_i, \phi_i)$

Beschreibt Abschirmung des Elektrons  $i$   
durch „Feld“ der anderen Elektronen

Winkelanteil wird von Elektron-Elektron-WW  
nicht beeinflusst

Möglicher Ansatz:  $h_i(r_i, Z_{\text{eff},i}) = R_{n,l}(r_i, Z_{\text{eff},i})$

Iteratives Verfahren zur Bestimmung der  $Z_{\text{eff},i}$  via Variationsprinzip:

1. Schritt: Variation von  $h_1$

$$\left( \frac{\partial \langle E_\Phi \rangle}{\partial Z_{\text{eff},1}} \right)_{Z_{\text{eff},j \neq 1}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Phi' = g'_1(r_1, \vartheta_1, \phi_1) \cdot g_2(r_2, \vartheta_2, \phi_2) \cdots g_N(r_N, \vartheta_N, \phi_N)$$

## 5.4.2 Hartree-Fock-Methode des selbstkonsistenten Feldes

2. Schritt: Variation von  $h_2$

$$\left( \frac{\partial \langle E_\Phi \rangle}{\partial Z_{\text{eff},2}} \right)_{Z_{\text{eff},j \neq 2}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Phi'' = \mathbf{g}'_1(r_1, \mathcal{Q}_1, \phi_1) \cdot \mathbf{g}''_2(r_2, \mathcal{Q}_2, \phi_2) \cdots \mathbf{g}_N(r_N, \mathcal{Q}_N, \phi_N)$$

Iterative Energieminimierung durch sukzessive Optimierung aller  $Z_{\text{eff},i}$

Abbruch wenn

$$\langle E_\phi \rangle = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} = \text{konstant},$$

d.h. wenn

$$\langle E_{\phi^{n'+1}} \rangle - \langle E_{\phi^{n'}} \rangle < \varepsilon; \quad \varepsilon = \text{sehr kleine Zahl, z.B. } 10^{-4}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{eff},i} = Z - \sigma_i$$

## 5.4.2 Hartree-Fock-Methode des selbstkonsistenten Feldes

$$\Rightarrow Z_{\text{eff},i} = Z - \sigma_i$$

$Z_{\text{eff},i}$  = effektive Kernladung für Elektron  $i$   
 $Z$  = Kernladung  
 $\sigma_i$  = Slater-Abschirmkonstante des Elektrons  $i$

Bsp. Ermittlung von  $\sigma$  für ein Außenelektron (4s) von Ca:

	herausgegriffenes Elektron	Anzahl der Elektronen	Beitrag zu $\sigma$ pro Elektron
4s		1 (4s')	0,35
3p 3s		8 (3s,3p)	0,85
2p 2s		8 (2s,2p)	1,0
1s		2 (1s)	1,0

Abb. 4.4. Berechnung von  $\sigma$  aus Einzelbeiträgen

In diesem Schema ist das herausgegriffene Elektron ein 4s-Elektron (Ca-Atom). Die verbleibenden Elektronen in derselben Gruppe tragen 0,35 bei (Ausnahme 1s-Gruppe: 0,30). Die  $d, f$ -Gruppen tragen je 1,0 bei; die  $s, p$ -Gruppen tragen je 0,85 bei, wenn sie direkt unterhalb der Gruppe des betrachteten Elektrons liegen, die

noch tiefer liegenden tragen 1,0 bei. Es ist also in unserem Beispiel  $\sigma = 2 + 8 + 6,80 + 0,35 = 17,15$  und somit ist  $Z_{\text{eff}} = 20 - 17,15 = 2,85$ . Im einzelnen erhalten wir damit für ein Valenzelektron (Elektron im höchsten besetzten Zustand) die Werte in Tabelle 4.2.

Atom	$\sigma$	$Z_{\text{eff}}$
He	0,30	$2 - 0,30 = 1,70$
Li	$2 \cdot 0,85 = 1,70$	$3 - 1,70 = 1,30$
Be	$0,35 + 2 \cdot 0,85 = 2,05$	$4 - 2,05 = 1,95$
B	$2 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 2,40$	$5 - 2,40 = 2,60$
C	$3 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 2,75$	$6 - 2,75 = 3,25$
N	$4 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 3,10$	$7 - 3,10 = 3,90$
O	$5 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 3,45$	$8 - 3,45 = 4,55$
F	$6 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 3,80$	$9 - 3,80 = 5,20$
Ne	$7 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 4,15$	$10 - 4,15 = 5,85$
Na	$8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1,00 = 8,80$	$11 - 8,80 = 2,20$
Mg	$1 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1,00 = 9,15$	$12 - 9,15 = 2,85$