

Physik IV (Atomphysik)

Vorlesung SS 2003

Prof. Ch. Berger

Zusammenfassung

Das Skript gibt eine gedrängte Zusammenfassung meiner Vorlesung an der RWTH Aachen im SS 2003. Verglichen mit vielen, auch neueren Lehrbüchern wird versucht, alte Zöpfe abzuschneiden. Sie werden also keine Diskussion des Bohrschen Atom-Modells finden, die Behandlung des Zeeman-Effekts ist auf das nötigste zusammengedrängt, der Stark-Effekt fehlt, etc.etc. Bitte weisen Sie eventuell Ihre Prüfer im Vordiplom darauf hin.

5.2.2 Das Pauli-Prinzip

Gegen die einfache Fassung des Pauli-Prinzips könnte man einwenden, daß auch im Zustand $S = 1$, $S_z = 0$ das erste Elektron $s_z = +1/2$ und das zweite Elektron $s_z = -1/2$ hat. Damit haben dann beide Elektronen unterschiedliche Quantenzahlen. Aus Symmetriegründen dürfen aber die verschiedenen Zustände mit $S = 1$ nicht zu unterschiedlichen Aussagen führen. Um die tiefere Formulierung des Pauli-Prinzips vorzubereiten, die diese Schwierigkeiten vermeidet, stellen wir zunächst die Schrödingergleichung für das Helium auf,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z\alpha\hbar c}{r_1} - \frac{Z\alpha\hbar c}{r_2} + \frac{\alpha\hbar c}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = W\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) . \quad (303)$$

Hierin sind $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ die Koordinaten des ersten bzw. zweiten Elektrons und Δ_1, Δ_2 die entsprechenden Laplace-Operatoren. Der letzte Term in der Klammer beschreibt die Wechselwirkung der beiden Elektronen. Genau wie im Fall des Wasserstoffs die Lösung ein Produkt von getrennten Funktionen der einzelnen Koordinaten r, Θ, ϕ war, wird auch hier ein Produktansatz

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (304)$$

gemacht. Der Indizes 1 und 2 bezeichnen hier jeweils einen Satz von Quantenzahlen $Q_i = n, m, l$. In (304) wurde aber wieder implizit eine Aussage über unbeobachtbare Größen gemacht: Das Elektron mit der Koordinate \mathbf{r}_1 hat die Quantenzahlen Q_1 , das Elektron mit der Koordinate \mathbf{r}_2 hat die Quantenzahlen Q_2 . Um dieses Dilemma zu vermeiden, muß eine Vertauschung von Quantenzahlen und Koordinaten zugelassen werden. Diese ist auf zwei Arten möglich

$$\begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)) \\ \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)) . \end{aligned} \quad (305)$$

Die Indizes S und A bedeuten symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich einer Vertauschung der Koordinaten $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$, d.h. einer Vertauschung der beiden Elektronen. Die antisymmetrische Lösung hat zwei sehr interessante Eigenschaften

1. $\psi_A = 0$ für $Q_1 = Q_2$
2. $\psi_A = 0$ für $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$.

Wenn man die Spins der Elektronen hinzunimmt, sind die Wellenfunktionen ein Produkt der Orts- und der Spinwellenfunktion. Das Pauli-Prinzip kann nun so formuliert werden: In einem System mit mehreren Elektronen muß die Gesamtwellenfunktion (das Produkt von Orts- und Spinanteil) antisymmetrisch gegenüber einer Vertauschung von zwei Elektronen sein. Jetzt müssen wir noch beweisen, daß die Spinwellenfunktion für $S = 1$ symmetrisch und für $S = 0$ antisymmetrisch gegenüber Vertauschung ist. Dann muß für $S = 1$ die Ortswellenfunktion antisymmetrisch sein und verschwindet (siehe Eigenschaft 1), falls beide Elektronen im Zustand $Q = 1, 0, 0$ sind, während dies für $S = 0$ erlaubt ist, da hier die Ortswellenfunktion symmetrisch ist.

5.2.3 Anschauliche Bedeutung des Pauli-Prinzips

Nach den Ausführungen im letzten Abschnitt verbietet das Pauli-Prinzip, daß zwei Elektronen (Fermionen) sich im gleichen Zustand befinden. Damit wird sofort die ungeheure Vielfalt der Chemie erklärt. Jedes Elektron, was zu einem Ion hinzugefügt wird, verändert die chemischen Eigenschaften grundlegend, da es in einen anderen Zustand eingebaut wird.

Wenn wir Ort und Impuls als Observable nehmen, verbietet das Pauli-Prinzip, daß zwei Elektronen am gleichen Ort sind, oder den gleichen Impuls haben. Quantitativ wird das so formuliert, daß der mittlere Abstand von N Elektronen in einem Volumen a^3 durch $d = a/N^{1/3}$ gegeben ist. Damit ist aber wegen der Unschärferelation ein Impuls

$$p_F = \frac{\hbar}{(d/2)} = n_e^{1/3} 2\hbar \quad (306)$$

verknüpft, worin n_e die Anzahldichte der Elektronen ist. Wieder ist die Wahl von h oder \hbar in dieser Art der Ableitung nicht zwingend. Fermi hat gezeigt, daß in jedem Volumenelement des Phasenraums der Größe

$$a^3 4\pi p^2 dp = h^3 \quad (307)$$

genau zwei Elektronen Platz haben. Zwei Elektronen mit dem gleichen Impuls sind also unendlich weit voneinander entfernt. Aus (307) kann durch Integration der maximale und der mittlere Impuls der Elektronen in einem Gas berechnet werden. Die numerischen Unterschiede zu (306) sind unbedeutend. Der aus dem Fermi-Impuls (306) folgende Druck (sog. Pauli-Druck) eines Elektronengases viel größer als der Druck allein aufgrund der Unschärferelation (Heisenberg-Druck). Die Energien in einem solchen Fermi-Gas sind sehr groß verglichen mit kT , man nennt es auch „entartet“. Die quantitative Behandlung erklärt viele Effekte der Molekülphysik, Kernphysik und Physik der kondensierten Materie.

Für die spätere Verwendung soll die zu (307) führende Argumentation noch etwas erläutert werden. In der klassischen Physik kann die Zahl der Moden einer stehenden Welle in einem Hohlraum abgezählt werden. Diese Abzählung erweitern wir auf Materiewellen. Für stehende Wellen in einer Dimension, z.B. in einem Abschnitt der Länge a auf der x -Kordinate gilt die Bedingung

$$\lambda_x = \frac{2a}{n_x} \quad (308)$$

mit $n_x = 1, 2, 3, \dots$. Für hohe Werte von n_x gibt es daher

$$dn_x = \frac{a}{\pi} dk_x \quad (309)$$

Zustände von Wellen deren Wellenzahl $k_x = 2\pi/\lambda_x$ zwischen k_x und $k_x + dk_x$ liegt. In drei Dimension gibt es jedoch

$$dN = dn_x dn_y dn_z = \frac{a^3}{8\pi^3} d^3 k \quad (310)$$

Zustände von Wellen in einem Volumenelement $d^3 k$ des Wellenzahlvektors \mathbf{k} . Der Faktor 8 im Nenner rührt daher, daß Ordnungszahlen n_x, n_y, n_z positiv definit sind und wir daher nur einen

Oktanten des Raumes der ganzen Zahlen betrachten dürfen. Mit $p = \hbar k$ folgt schließlich beim Übergang zu Kugelkoordinaten des Impulses

$$dN = \frac{4\pi a^3}{h^3} p^2 dp . \quad (311)$$

Jeder Zustand ist durch einen eindeutigen Satz von Quantenzahlen n_x, n_y, n_z gekennzeichnet und kann nach dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen besetzt werden. Daher gilt schließlich für ein Gas von Elektronen

$$\frac{dn_e}{dp} = 2 \frac{4\pi}{h^3} p^2 . \quad (312)$$

Durch Integration gewinnt man Beziehungen für den maximalen und mittleren Impuls mit Zahlenfaktoren, die sich geringfügig von der Abschätzung (306) unterscheiden.

Bevor wir im nächsten Abschnitt die Symmetrie der Spinzustände untersuchen, soll noch angemerkt werden, daß das Pauli-Prinzip im weiteren Verlauf der Quantenmechanik zum Spin-Statistik-Theorem erweitert wurde: Die Gesamtwellenfunktion von Fermionen (Teilchen mit Spin 1/2) ist antisymmetrisch gegenüber Vertauschung. Die Gesamtwellenfunktion von Bosonen (Teilchen mit Spin 0,1) ist symmetrisch gegenüber Vertauschung.

5.2.4 Konstruktion der Wellenfunktionen

Die Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ der Elektronen mit $s_z = \pm 1/2$ sind die Basisvektoren eines zweidimensionalen komplexen Vektorraumes. Sie dienen als Spin-Wellenfunktionen eines Elektrons und erfüllen die Gleichungen

$$\begin{aligned} S_z |\uparrow\rangle &= \frac{1}{2} \hbar |\uparrow\rangle \\ \mathbf{S}^2 |\uparrow\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 |\uparrow\rangle \\ S_z |\downarrow\rangle &= -\frac{1}{2} \hbar |\downarrow\rangle \\ \mathbf{S}^2 |\downarrow\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 |\downarrow\rangle . \end{aligned} \quad (313)$$

Diese Vektoren können als Spaltenvektoren dargestellt werden:

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ |\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (314)$$

Damit ist z.B. wie in (249)

$$\begin{pmatrix} \psi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (315)$$

die Wellenfunktion eines Elektrons mit $s_z = +1/2$ (Spin auf).

Um diese Beziehungen zu erfüllen, muß der Operator S_z die Darstellung

$$S_z = \frac{1}{2} \hbar \sigma_z \quad (316)$$

haben, worin σ_z eine der drei Paulischen Spinmatrizen ist,

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (317)$$

Die beiden anderen lauten

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (318)$$

bzw.

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} . \quad (319)$$

Damit wird

$$\mathbf{S}^2 = \frac{1}{4} \hbar^2 (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} , \quad (320)$$

wie es sein muß. Die Vektoren sind orthonormiert, z.B. $\langle \uparrow | \uparrow \rangle = 1$. Dies läßt sich sofort nachvollziehen, wenn man beachtet, daß „konjugiert komplexe“ Vektoren wie $\langle \uparrow |$ als Zeilenvektoren dargestellt werden.

Die Wellenfunktionen eines Systems aus zwei Elektronen sind die Produkte

$$| \uparrow \rangle | \uparrow \rangle, | \uparrow \rangle | \downarrow \rangle, | \downarrow \rangle | \uparrow \rangle, | \downarrow \rangle | \downarrow \rangle . \quad (321)$$

Wir wählen Linearkombinationen, die symmetrisch bzw. antisymmetrisch gegenüber Vertauschung sind. Das sind

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \rangle | \downarrow \rangle - | \downarrow \rangle | \uparrow \rangle) \quad (322)$$

sowie die drei Kombinationen

$$\begin{aligned} &= | \uparrow \rangle | \uparrow \rangle \\ \Phi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \rangle | \downarrow \rangle + | \downarrow \rangle | \uparrow \rangle) \\ &= | \downarrow \rangle | \downarrow \rangle . \end{aligned} \quad (323)$$

Durch Anwenden der Operatoren

$$S_z = S_{z,1} + S_{z,2} \quad (324)$$

und

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2(S_{x,1}S_{x,2} + S_{y,1}S_{y,2} + S_{z,1}S_{z,2}) \quad (325)$$

kann man nachrechnen zeigen, das Φ_A die Drehimpulsquantenzahlen $S = 0$ und $S_z = 0$ hat, während die drei symmetrischen Lösungen zu $S = 1$ und $S_z = 1, 0, -1$ gehören. In (324) und (325) bedeuten die unteren Indizes 1,2, daß der jeweilige Operator auf den ersten bzw. zweiten Term des Produkts von Zuständen anzuwenden ist.

Mit diesem Wissen kann man nun auch leicht eine Matrixdarstellung des Triplets

$$\begin{aligned}
 |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{326}$$

sowie der Operatoren

$$S_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{327}$$

und

$$\mathbf{S}^2 = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{328}$$

gewinnen. Schließlich erhalten wir die nach dem Pauli-Prinzip erlaubten Wellenfunktionen eines Systems von zwei Elektronen

$$\begin{aligned}
 \Psi_A &= \psi_S \Phi_A \\
 \Psi_A &= \psi_A \Phi_S,
 \end{aligned} \tag{329}$$

wobei die erste Lösung zu Parahelium mit $S = 0$ und die zweite Lösung zum Orthohelium mit $S = 1$ gehört.

5.2.5 Die niedrigsten Helium-Zustände

Ohne den Wechselwirkungsterm ist die Lösung von (303) für das Parahelium sehr einfach. Die räumliche Wellenfunktion ist die symmetrische Lösung aus (305), wobei für die Funktionen ψ_i Wasserstofflösungen mit $Z = 2$ gewählt werden. Die zugehörige Energie ist durch

$$W = -4R_y \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{330}$$

gegeben, also im Grundzustand $W = -108.8$ eV. Das Leuchtelektron hat die Energie $-4R_y$. Der numerische Wert ist -54.4 eV, was in eklatantem Widerspruch zur gemessenen Energie von -24.47 eV steht. Der Wechselwirkungsterm muß also berücksichtigt werden. Mit der Abkürzung $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ machen wir im Sinne der Störungstheorie den Ansatz

$$\Delta W = \alpha \hbar c \int \frac{1}{r_{12}} \Psi_A^* \Psi_A dV_1 dV_2 = \alpha \hbar c \int \frac{1}{r_{12}} \psi_S^* \psi_S dV_1 dV_2 \tag{331}$$

unter Verwendung der wasserstoffartigen ψ Funktionen der ungestörten Gleichung. Dies ergibt für den Grundzustand des Paraheliums

$$\Delta W = \frac{\alpha \hbar c}{16\pi^2 a_Z} \int \frac{16}{\rho_{12}} e^{-2(\rho_1 + \rho_2)} d\tau_1 d\tau_2, \quad (332)$$

worin die $d\tau_i$ die Volumenelemente $d\phi_i d\cos\Theta_i d\rho_i$ bedeuten. Zur Auswertung legen wir die z -Achse eines Koordinatensystems in die Richtung von \mathbf{r}_1 . Damit kann sofort über $\phi_1, \phi_2, \cos\Theta_1$ integriert werden, was einen Faktor $8\pi^2$ ergibt. Nun betrachten wir alle Konfigurationen mit $\rho_1 > \rho_2$ und schreiben

$$\frac{1}{\rho_{12}} = \frac{1}{\rho_1} \frac{1}{\sqrt{1 - 2pq + p^2}} \quad (333)$$

mit $p = \rho_2/\rho_1$ und $q = \cos\Theta_2$. Wenn man jetzt beachtet, daß die Legendre Polynome $P_l(q)$ nichts anderes sind als die Koeffizienten der Entwicklung von $1/\sqrt{1 - 2pq + p^2}$ nach Potenzen von p ergibt die Integration über $\cos\Theta_2$ wunderbarerweise einen weiteren Faktor 2, da alle Integrale über die Legendre Polynome für $l > 0$ verschwinden. Die Auswertung des Integrals

$$\int_{\rho_1=0}^{\infty} \int_{\rho_2=0}^{\rho_1} \rho_1 \rho_2^2 e^{-2(\rho_1 + \rho_2)} d\rho_1 d\rho_2 \quad (334)$$

ist mit MAPLE sehr einfach und ergibt $5/256$, also insgesamt $10/256$, wenn wir auch die Fälle $\rho_2 > \rho_1$ berücksichtigen. Die Zusammenfassung aller Faktoren ergibt daher

$$\Delta W = \frac{160\alpha \hbar c}{256a_Z} = \frac{5}{4} Z R_y. \quad (335)$$

Hiermit ist die berechnete Energie des Grundzustandes

$$W_{1S} = -Z^2 R_y + \frac{5}{4} Z R_y, \quad (336)$$

das sind -20.4 eV. Dieses Ergebnis hat immer noch einen Fehler von 10% und erst eine komplizierte Rechnung in zweiter Ordnung der Störungstheorie schafft Abhilfe. Eine Verbesserung ist aber auch durch die Benutzung der Variationsrechnung möglich. Man benutzt Wasserstoff-Lösungen mit einer Kernladungszahl Z' und berechnet den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{2\alpha \hbar c}{r_1} - \frac{2\alpha \hbar c}{r_2} + \frac{\alpha \hbar c}{r_{12}} \quad (337)$$

für diese Funktionen. Das Resultat

$$W = +Z'^2 2R_y - 8Z' R_y + \frac{5}{4} Z' R_y \quad (338)$$

kann leicht bewiesen werden, wenn man (337) in zwei Hamiltonoperatoren von Elektronen im Coulombfeld einer Ladung Z' und den Rest

$$\frac{(Z' - 2)\alpha \hbar c}{r_1} + \frac{(Z' - 2)\alpha \hbar c}{r_2} + \frac{\alpha \hbar c}{r_{12}} \quad (339)$$

zerlegt, der nun als Störung aufgefaßt wird. Der Erwartungswert der ersten beiden Terme wird bei Benutzung der Wellenfunktionen des ungestörten Grundzustandes zu jeweils $2Z'(Z' - 2)R_y$

berechnet (MAPLE Routine auf der Web Seite) und damit ist (338) bewiesen. Im nächsten Schritt wird W nach Z' abgeleitet. Das Minimum liegt bei $Z' = 27/16$ also $W = -77.45$ eV bzw. $W_{1S} = -23.05$ eV. Dieses Ergebnis ist schon relativ genau.

Die Energien der $2S$ -Niveaus von Ortho- und Parahelium ergeben sich aus -13.6 eV $+\Delta W$ mit

$$\Delta W = \alpha \hbar c \int \frac{1}{r_{12}} \psi_{S,A}^* \psi_{S,A} dV_1 dV_2 . \quad (340)$$

Ersichtlich gilt

$$\Delta W = J \pm K \quad (341)$$

mit

$$J = \frac{\alpha \hbar c}{16\pi^2} \int \frac{1}{r_{12}} R_{1,0}^2(r_1) R_{2,0}^2(r_2) dV_1 dV_2 \quad (342)$$

und

$$K = \frac{\alpha \hbar c}{16\pi^2} \int \frac{1}{r_{12}} R_{1,0}(r_1) R_{1,0}(r_2) R_{2,0}(r_1) R_{2,0}(r_2) dV_1 dV_2 , \quad (343)$$

wobei J als Coulomb-Integral und K als Austausch-Integral bezeichnet wird. Gemäß unserem Ansatz müssen wir für die Wellenfunktionen $Z = 2$ ansetzen. Die Auswertung führen wir hier nicht durch. Beide Integrale sind positiv, d.h. der Zustand 2^1S_0 liegt energetisch höher als der Zustand 2^3S_1 . Der Energieunterschied ist eine Folge des Spins der Elektronen, hat aber nichts mit einer Spin-Spin Wechselwirkung zu tun, sondern mit dem durch das Pauli-Prinzip erzwungenen Unterschied in der räumlichen Anordnung der Elektronen. Numerisch ergibt sich $J = 11.4$ eV, $K = 1.19$ eV, also $\Delta W = 2.4$ eV. Diese Ergebnisse stimmen nur schlecht mit dem experimentellen Werten überein, z.B. beträgt der gemessene Energieunterschied zwischen den Zuständen 2^1S und 2^3S nur 0.8 eV. Der Ansatz, die Abstoßung zwischen den Elektronen als Störung aufzufassen, ist also viel zu grob¹¹.

Man kann zeigen, daß die Elektronen mit der Kreisfrequenz $\omega = K/\hbar$ ihre Plätze tauschen. Dies muß so sein, da auch die Unterscheidung in äußeres und inneres Elektron unbeobachtbar ist. Damit wird auch der Name Austausch-Energie erklärt. In der Quantenfeldtheorie wird bewiesen, daß alle Wechselwirkungen, (also alle Potentiale) auf einen Austausch von Teilchen zurückgeführt werden können.

5.3 Das Periodensystem der Elemente

Die Elektronenkonfiguration der Atome mit $Z > 2$ wird nach dem Bohr-Sommerfeldschen Aufbau-Prinzip analog zum Vorgehen beim Helium gewonnen. Zunächst wird die Kernladungszahl um 1 erhöht, das Ion mit der Kernladung $Z + 1$ hat die gleiche Konfiguration wie das Atom mit der Kernladung Z . Das hinzukommende Elektron wird in ein passendes Orbital, d.h. in einen nach dem Pauli-Prinzip erlaubten Zustand eingebaut. Die Gesamtwellenfunktion des Atoms ist in erster Näherung durch das antisymmetrische Produkt aller Wellenfunktionen gegeben (Slater-Determinante). Diese kann benutzt werden, um z.B. die Energie des Grundzustands zu berechnen. Falls diese Rechnung die richtige Ionisationsenergie ergibt, ist der Ansatz für das

¹¹Diese Probleme werden mit großer Klarheit im Artikel von H. Bethe über die Quantenmechanik der Ein- und Zweielektronen Atome im alten Handbuch der Physik behandelt.

Orbital des äußersten Elektrons bestätigt. Es läßt sich leicht vorstellen, daß solche Rechnungen für große Z sehr aufwendig werden. Die Konfiguration der Elektronen in einem Atom kann man zum großen Teil aber auch mit Hilfe empirischer Regeln und anschaulicher Argumente verstehen.

Das Helium hat die größte Ionisationsenergie aller Elemente. Mit chemischen Reaktionsenergien läßt es sich nicht ionisieren. Das Helium kann auch nicht durch Anlagern eines weiteren e^- ein He^- -Ion bilden, da dieses Elektron mit $n = 2$ sehr weit vom Kern entfernt ist und keine Kernladung mehr sieht. Daher ist das Helium chemisch inaktiv, es ist ein Edelgas.

Das Lithium mit $Z = 3$ baut das 3. Elektron in das Orbital $n = 2, l = 0, m = 0$ ein. Allein auf Grund des Pauli-Prinzips sind auch andere l -Werte möglich, aber nach unseren Erfahrungen liegen die Zustände mit $l = 0$ energetisch am tiefsten. Die Ionisationsenergie ist 5.4 eV, daraus folgt $Z_{\text{eff}} = 1.26$. Jeder andere Wert von n würde völlig unvernünftige Werte von Z_{eff} ergeben. Um ein weiteres Elektron vom Li-Ion abzutrennen, muß eine Energie von 76 eV aufgewendet werden. Dieser Wert stimmt gut mit (336) überein, wenn dort $Z = 3$ eingesetzt wird. Diese große Energie kann chemisch nie realisiert werden, das Lithium ist ein chemisch aktives, einwertiges Atom.

Elektronen mit gleichen n befinden sich in einer gemeinsamen Schale von Orbitalen. In die Schale mit $n = 2$ lassen sich zwei Elektronen mit $l = 0$ und 6 Elektronen mit $l = 1$ einbauen. Es sind die Elemente Li, Be und B, C, N, O, F, Ne. In der Tat beginnt nach dem Edelgas Neon, eine neue Periode des Systems mit dem Alkaliatom Natrium. Die Perioden des Systems werden daher mit den Schalen zu unterschiedlichem n identifiziert.

Symbol	l	Anzahl der e^-	Summe
s	0	2	2
p	1	6	8
d	2	10	18
f	3	14	32

Tabelle 5: Tabelle der Elektronenzahlen in den Unterschalen zu verschiedenem l .

Tabelle 5 zeigt die Anzahl der möglichen Elektronenkonfigurationen in einer l -Unterschale und die Gesamtzahl der Elektronen in einer Schale mit $n = l + 1$. Tatsächlich findet man im Periodensystem Perioden mit 2,8,18 und 32 Elementen. Es ist aber nicht so, daß immer erst alle l -Schalen gefüllt werden, bevor eine neues n begonnen wird. Dies ist nur für kleine Z die energetisch günstigste Konfiguration. Nach dem Edelgas Krypton ($Z = 36$) mit den gefüllten Schalen $4s, 4p$ beginnt nicht die Füllung der Schale $4d$, sondern das Alkalimetall Rubidium ($Z = 37$) hat ein $5s$ -Elektron als äußerstes Elektron. In der 6. Periode hat das äußerste Elektron des Elements (Alkalimetall Cäsium mit $Z = 55$) $n = 6$. Beim Lanthan ($Z = 57$) beginnt aber zunächst die Auffüllung der weit innen liegenden $4f$ Schale (mit zusätzlichen Komplikationen). Chemisch bedeutet dies, daß die 14 sog. Erdalkali-Elemente chemisch sehr ähnliche Eigenschaften haben, was ihre Entdeckung erschwerte.

Die Elektronenkonfiguration wird durch Aneinanderhängen von Symbolgruppen der Art $n(\text{Buchstabe})^q$ bezeichnet. Die Buchstaben $s, p, d, ..$ geben den Wert von l und das hochgestellte q gibt an, wieviel Elektronen sich in der jeweiligen l -Unterschale befinden. Ein Beispiel:

$${}_3\text{Li} : 2, 1 \rightarrow 1s^2; 2s \ . \quad (344)$$

Sehr nützlich ist das Programm *FlashElements* auf der Web-Seite der Vorlesung. Es gibt die Anzahl der Elektronen in jeder n -Schale an, und damit kann mit den Regeln der Tabelle 5 die Elektronenkonfiguration bestimmt werden, z.B.,

$${}_{41}\text{Nb} : 2, 8, 18, 12, 1 \rightarrow 1s^2; 2s^2, 2p^6; 3s^2, 3p^6, 3d^{10}; 4s^2, 4p^6, 4d^4; 5s . \quad (345)$$

Die Wechselwirkung der magnetischen Momente des Bahndrehimpulses ist i.a. größer als die Spin-Bahn-Wechselwirkung (sog. Russel-Saunders-Kopplung). Daher koppeln die Bahndrehimpulse zu einem gesamten Drehimpuls

$$\mathbf{L} = \sum \mathbf{L}_i \quad (346)$$

und die Spins zu einem Gesamtspin

$$\mathbf{S} = \sum \mathbf{S}_i . \quad (347)$$

Schließlich gilt

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} . \quad (348)$$

Abgeschlossene Unterschalen, also Schalen, in die alle nach Tabelle 5 zu einem gegebenen Wert von l erlaubten Elektronen eingebaut sind, erfüllen $\mathbf{L} = 0$ und $\mathbf{S} = 0$. Aus dem Aufbauprinzip folgt unmittelbar $\sum_i L_{z,i} = 0$ und $\sum_i S_{z,i} = 0$, damit gilt aber noch nicht zwingend $L, S = 0$. In Aufgabe 23 wurde jedoch verifiziert, daß abgeschlossene Unterschalen eine kugelsymmetrische Dichteverteilung der Elektronen aufweisen. Dies ist nur für $L = 0$ möglich. Zu dieser bezüglich der Ortskoordinaten symmetrischen Dichteverteilung gehört eine bezüglich Vertauschung der Elektronen symmetrische Wellenfunktion. Daher muß die Spinwellenfunktion antisymmetrisch sein. Für zwei Elektronen bedeutet dies zwingend $S = 0$, wie wir gesehen haben. Diese Tatsache kann aber auch auf andere Zustände mit einer geraden Anzahl von Elektronen verallgemeinert werden.

Aus dem spektroskopischen Befund können die Werte von J, L, S des Grundzustands des Atoms gewonnen werden. Damit kann man bestimmen, in welcher Reihenfolge die Werte von m_i und s_i einer Unterschale aufgefüllt werden. Die empirisch bestimmten sog. Hund'schen Regeln lassen sich teilweise mit Hilfe des Pauli-Prinzips verstehen. Die Regeln werden durch quantitative Berechnungen der Energie des Grundzustandes bestätigt. Im einzelnen lauten die Regeln

1. Zunächst wird der resultierende Spin maximal, d.h. es werden möglichst viele Elektronen mit $s_i = +1/2$ eingebaut.
2. Die nach dem Pauli-Prinzip (in seiner einfachen Version) erlaubten Werte von m_i werden so gewählt, daß $\sum_i m_i$ maximal wird. Dieser Wert bestimmt dann L ,

$$L = \left| \sum_i m_i \right| . \quad (349)$$

3. Die Spin-Bahn-Kopplung minimiert J , solange die Unterschale bis zur Hälfte aufgefüllt ist. Danach wird der jeweils größtmögliche Wert von J realisiert. Als Begründung mag die folgende Überlegung dienen: Beim Wasserstoff haben wir gesehen, daß die Terme mit dem kleinsten j energetisch am tiefsten liegen. Dies gilt auch für Unterschalen mit niedriger Besetzung. Nun betrachten wir eine Unterschale, die bis auf ein fehlendes Elektron gefüllt ist. Dieses Loch in der vollen Schale können wir als positive Ladung auffassen, so daß sich das Vorzeichen der Energie in (255) umkehrt und J maximiert wird.

Als Beispiel wird in Tabelle 6 die $2p$ Schale konstruiert.

s_i	m_i	L	S	J	$^{2S+1}L_J$	Element
1/2	1	1	1/2	1/2	$^2P_{1/2}$	B
1/2,1/2	1,0	1	1	0	3P_0	C
1/2,1/2,1/2	1,0,-1	0	3/2	3/2	$^4S_{3/2}$	N
1/2,1/2,1/2 -1/2	1,0,-1 1	1	1	2	3P_2	O
1/2,1/2,1/2 -1/2,-1/2	1,0,-1 1,0	1	1/2	3/2	$^2P_{3/2}$	F
1/2,1/2,1/2 -1/2,-1/2,-1/2	1,0,-1 1,0,-1	0	0	0	1S_0	Ne

Tabelle 6: Elektronenkonfiguration und Drehimpulse der $2p$ -Schale

Im Fall der Russel-Saunders Kopplung kann man die Feinstruktur aus dem Erwartungswert von (255) berechnen, es gilt also

$$\Delta W_{FS} = a' \langle \mathbf{L} \mathbf{S} \rangle . \quad (350)$$

Wegen

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \mathbf{S} \quad (351)$$

erhalten wir

$$\Delta W_{FS} = \frac{b}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \quad (352)$$

mit $b = a' \hbar^2$. Dies ergibt $\Delta W_{FS} = 0$ für $L = 0$ wie es ja nach Voraussetzung auch sein muß. Auf der anderen Seite haben wir beim Wasserstoff gesehen, daß auch für $l = 0$ eine Absenkung der Energie stattfindet, was sich auf eine relativistische Korrektur zurückführen läßt. Außerdem steht in (264) die Quantenzahl j im Nenner und nicht im Zähler wie in (352). Die Aufspaltung der P -Terme in (352) beträgt $3/2b$. Beim Wasserstoff wurde diese Aufspaltung zu $\alpha^2 R_y / 2n^3$ berechnet. Daher kann man

$$b = \frac{Z_{\text{eff}}^4 \alpha^2}{3n^3} \quad (353)$$

als grobe Abschätzung für b in der heuristischen Formel (352) verwenden. Alle genaueren Rechnungen werden sehr kompliziert.