

10 Atome und Moleküle

10.1 Der Helium-Grundzustand

10.1.1 Phänomenologie

Wir betrachten als erstes das einfachste Atom mit mehreren Elektronen: das Heliumatom. Helium ist ein farbloses, geruchloses Gas, das man aus Erdgas und aus radioaktivem Material gewinnt. Es wird im Labor als interessantes Gas, als Lasermedium und als Kühlflüssigkeit verwendet. Als besonders leichtes Gas wird es auch in Ballons oder Luftschiffen verwendet. Es ist das einzige Element, das bei Normaldruck bis zum absoluten Nullpunkt flüssig bleibt und erst unter hohem Druck zu einem Festkörper wird.

Ordnungszahl	2
Atommasse	4.0026
Siedepunkt	4.23 K (^4He) 3.19 K (^3He)
Dichte bei 0 °C	0.1785 kg/m ³
Isotopenverteilung	99.999863% ^4He 0.000137% ^3He

Der Name ist vom griechischen Wort für Sonne abgeleitet, da es zuerst im Spektrum der Sonne entdeckt wurde, während der Sonnenfinsternis von 1868. Helium wurde während des Urknalls zusammen mit Wasserstoff gebildet, mit einem Massenanteil von ca. 24%. In der Erdatmosphäre liegt sein Anteil bei lediglich ≈ 5 ppm. Dies liegt daran, dass es reaktionsträge und leicht ist. Es steigt in der Atmosphäre in die oberen Luftschichten hoch und geht dann in den interplanetaren Raum verloren. Helium ist das primäre Produkt der Kernfusion in der Sonne und wird bei vielen radioaktiven Zerfallsprozessen gebildet.

Das Helium, das wir im Labor benutzen stammt aus Erdgasquellen, wo es in geringen Mengen als Beimischung vorkommt. Es wird deshalb bei der Erd-

gasgewinnung abgeschieden. Die systematische Gewinnung wurde von den USA im ersten Weltkrieg für Anwendungen in Ballonen und Luftschiffen begonnen.

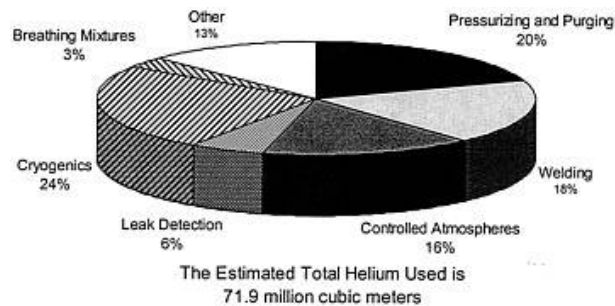


Abbildung 10.1: Anwendungen von Helium. Quelle: USGS.

Helium ist im Physiklabor als Kältequelle unersetzbar, da es das einzige Element ist, das auch bei extrem tiefen Temperaturen noch flüssig bleibt. ^4He wird für Temperaturen bis ca. 1 K verwendet, ^3He für Temperaturen bis ca. 0.2 K und eine $^3\text{He} / ^4\text{He}$ Mischung für Temperaturen bis in den Bereich von Millikelvin. Dabei wird ausgenutzt, dass sich solche Mischungen spontan entmischen und dabei abkühlen. Helium wurde 1908 von Heike Kamerlingh Onnes zum ersten Mal verflüssigt und ermöglichte ihm dadurch die Entdeckung der Supraleitung.

Weitere Anwendungen beinhalten Ballone, Schutzatmosphäre, als Beimischung zu Atemgas in der Medizin oder beim Tiefseetauchen, als Bestandteil von Lasermedien oder Gasentladungen.

10.1.2 Das Helium-Atom

Bei der Beschreibung des Heliums, also im Hamiltonoperator, vernachlässigen wir die Bewegung des Kerns - eine Approximation, die in diesem Fall noch wesentlich besser gilt als beim Wasserstoff.

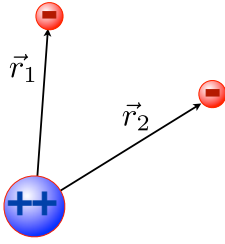


Abbildung 10.2: Modell des He-Atoms.

Der Hamiltonoperator enthält somit die folgenden 3 Terme:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(1) + \mathcal{H}(2) + \mathcal{H}_{ee}.$$

Dabei stehen die beiden Terme $\mathcal{H}(1)$ und $\mathcal{H}(2)$ für die Eielektronenoperatoren

$$\mathcal{H}(i) = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|},$$

d.h. sie entsprechen dem bereits bekannten Wasserstoffproblem, außer dass die Kernladung Z in diesem Falle nicht 1, sondern $Z = 2$ beträgt.

Der zusätzliche Term

$$\mathcal{H}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

beschreibt die Abstoßung zwischen den beiden Elektronen.

Dieses Problem ist analytisch nicht lösbar. Es stehen deshalb nur numerische und Näherungsmethoden zur Verfügung.

10.1.3 Unabhängige Elektronen

Für eine erste Näherung vernachlässigen wir den Wechselwirkungs-Term, d.h. wir setzen

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}(1) + \mathcal{H}(2).$$

Damit besteht der Hamiltonoperator aus einer Summe von zwei unabhängigen Eiteilchenoperatoren

$$\mathcal{H}(i) = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|}.$$

Diese können analog zum Wasserstoffatom gelöst werden: wir erhalten wiederum das dimensionslose Wasserstoffproblem, wenn wir anstelle von

$$r = a_0 \rho \rightarrow Zr = a_0 \rho$$

als dimensionslose radiale Variable verwenden. Hier ist somit die Einheitslänge nicht mehr der Bohr-Radius a_0 , sondern a_0/Z . Damit werden alle Zustände in radialer Richtung mit $1/Z$ skaliert, d.h. die Atome werden kleiner.

Der Grundzustand wird dann

$$\psi_{100}(\vec{r}_i) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zr_i/a_0}.$$

Die Energie skaliert mit Z^2 :

$$\mathcal{E}_n = -\mathcal{E}_{Ry} \frac{Z^2}{n^2}.$$

Für die beiden unabhängigen, nicht wechselwirkenden Elektronen können wir somit den Grundzustand als Produkt der beiden Eiteilchenlösungen schreiben,

$$\Psi_2 = |n_1 \ell_1 m_1\rangle |n_2 \ell_2 m_2\rangle.$$

Die Eiteilchenzustände $|n_1 \ell_1 m_1\rangle$ sind dabei Lösungen des Wasserstoffproblems für $Z = 2$. Da der Spin in dieser Näherung keinen Beitrag liefert, lassen wir ihn auch aus der Zustandsfunktion weg. Der Grundzustand ist damit

$$\Psi_g = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/a_0}.$$

Wir setzen die allgemeine Lösungsfunktion in die stationäre Schrödingergleichung ein:

$$\mathcal{H}\Psi_2 = (\mathcal{H}(1) + \mathcal{H}(2))(|n_1 \ell_1 m_1\rangle |n_2 \ell_2 m_2\rangle).$$

Da

$$\begin{aligned} & \mathcal{H}(1)(|n_1 \ell_1 m_1\rangle |n_2 \ell_2 m_2\rangle) \\ &= (\mathcal{H}(1)|n_1 \ell_1 m_1\rangle) |n_2 \ell_2 m_2\rangle \\ &= \mathcal{E}_{n_1} |n_1 \ell_1 m_1\rangle |n_2 \ell_2 m_2\rangle \end{aligned}$$

der Einteilchen-Hamiltonoperator jeweils nur auf den zugehörigen Teil der Zustandsfunktion wirkt und der andere einfach als Faktor auftaucht, wird

$$\mathcal{H}_0 \Psi_2 = (\mathcal{E}_{n_1} + \mathcal{E}_{n_2}) (|n_1 \ell_1 m_1\rangle |n_2 \ell_2 m_2\rangle).$$

Die Energie der Produktzustände ist somit einfach gleich der Summe der Energien der Einteilchenzustände.

10.1.4 Enerigen

Die Energien der einzelnen Elektronen sind die Energien von wasserstoffähnlichen Atomen mit $Z = 2$, d.h.

$$\mathcal{E}_{ni} = -\mathcal{E}_{Ry} \frac{Z^2}{n_i^2}$$

mit

$$\mathcal{E}_{Ry} = -13.6 \text{ eV}.$$

Für ein Heliumatom mit nur einem Elektron, also ein He^+ -Ion, ist der Grundzustand somit bei $4 \cdot (-13.6) \text{ eV} = -54.4 \text{ eV}$.

Die möglichen Zustände sind

n_1	n_2	$\frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}_{Ry}}$	$\mathcal{E}_0(\text{eV})$	
1	1	-8	-108.8	
1	2	-5	-68.0	
1	3	$-4(\frac{10}{9})$	-60.4	
	...			
1	∞	-4	-54.4	Ionisierungsenergie
2	2	-2	-27.2	
...				Kontinuum, da nicht gebundene Zustände

Hier wurden die Energien gegenüber den freien Teilchen (in Ruhe) gemessen. Dies ist die übliche Wahl der Referenzenergie. Im Wasserstoffatom, mit nur einem Elektron, ist dies auch die Ionisierungsenergie, also die Energie, die nötig ist, um das Elektron weit vom Atomkern zu entfernen. Dies gilt nicht mehr im Helium.

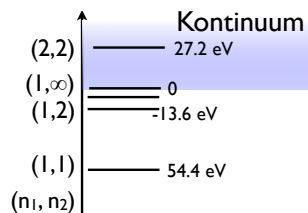


Abbildung 10.3: Energien des He-Atoms ohne Berücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung, gemessen von der Ionisierungsgrenze.

Die Ionisierungsenergie ist die Energie, die nötig ist, um mindestens 1 Elektron aus den gebundenen Zuständen zu entfernen. Für den Grundzustand des He beträgt sie offenbar $4\mathcal{E}_{Ry}$. Der Zustand $n_1 = 2, n_2 = 2$ liegt oberhalb der Energie des ionisierten Zustandes $n_1 = 1, n_2 = \infty$ und kann deshalb ohne zusätzliche Energiezufuhr in diesen übergehen. Solche Zustände werden als autoionisierend bezeichnet.

10.1.5 Pauli Prinzip

Die oben benutzte Produktfunktion ist zwar eine Eigenfunktion des ungestörten Hamiltonoperators \mathcal{H}_0 , aber sie ist nicht antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Koordinaten und kommt deshalb in der Natur nicht vor. Wir konstruieren jetzt Zweiteilchenfunktionen, welche die Forderung nach Antisymmetrie erfüllen. Dafür können wir aber nicht nur den Raumanteil der Zustandsfunktion diskutieren, wir müssen auch den Spinteil berücksichtigen. Wir gehen dabei weiterhin davon aus, dass wir die Spin-Bahn Kopplung vernachlässigen können, so dass wir die Gesamt-Zustandsfunktion als Produkt aus dem Raumanteil und dem Spinteil schreiben können.

Die Parität des Produktes zweier Funktionen ist gleich dem Produkt der Paritäten.

Ort	Spin	Gesamt	erlaubt für	Helium
+	+	+	Bosonen	
+	-	-	Fermionen	Parahelium
-	+	-	Fermionen	Orthohelium
-	-	+	Bosonen	

Somit gibt es zwei Möglichkeiten, eine antisymmetrische Gesamtfunktion zu erhalten: Entweder ist der Ortsteil symmetrisch und der Spinteil antisymmetrisch, oder umgekehrt. Beide Fälle existieren. Falls die Ortsfunktion symmetrisch ist und die Spinfunktion antisymmetrisch, so spricht man von Parahelium (griech. para: entgegen) und von einem Spinsingulett. Im umgekehrten Fall spricht man von Orthohelium (griech. ortho: gerade, parallel) und einem Spintriplett.

Wir betrachten zunächst den Grundzustand, also den Fall, dass beide Elektronen sich im $1s$ Orbital befinden. Der Raumteil dieses Zustandes ist offensichtlich symmetrisch, so dass der entsprechende Spinzustand antisymmetrisch sein muss, d.h. ein Singulett. Wir erhalten somit

$$\Psi_{11} = |100\rangle|100\rangle|0,0\rangle = {}^1 1s^2. \quad (10.1)$$

Die beiden Elektronen sind im gleichen Orbital Ψ_{100} und haben entgegengesetzten Spin, so dass der Gesamtspin verschwindet, $\chi = |0,0\rangle$. Damit ist das Pauli-Prinzip erfüllt; der Zustand ist antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Elektronen. Die beiden Elektronen sind in unterschiedlichen Gesamt-Zustandsfunktionen: das eine im $1s\uparrow$, das andere im $1s\downarrow$ Zustand. Wir wissen allerdings nicht, welches sich in welchem Spinzustand befindet.

Im Prinzip könnten wir versuchen, aus dem $|100\rangle|100\rangle$ Zustand eine antisymmetrische Ortsfunktion zu konstruieren und diese mit der symmetrischen Spinfunktion, d.h. dem Triplet Zustand zu kombinieren. Ein antisymmetrisierter $1s^2$ Zustand verschwindet aber offensichtlich; es bleibt also nur der Zustand mit symmetrischer Ortsfunktion und Spin-Singulett Zustand.

0. Hund'sche Regel

Die Tatsache, dass der Spin im Grundzustand verschwindet unterscheidet das Helium vom Wasserstoffatom. In beiden Fällen befinden sich die Elektronen im $1s$ Zustand. Beim Helium ist damit die $n = 1$ Schale gefüllt und damit ist die erste Hund'sche Regel anwendbar:

Volle Schalen und Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls Null.

Dies gilt für den Bahndrehimpuls ebenso wie für den Spin, auch bei Atomen, bei denen die einzelnen Elektronen einen endlichen Bahndrehimpuls besitzen.

10.1.6 Elektron - Elektron Wechselwirkung

Wir berücksichtigen jetzt zusätzlich die Abstoßung zwischen den beiden Elektronen, d.h. wir suchen Lösungen des gesamten Hamiltonoperators

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(1) + \mathcal{H}(2) + \mathcal{H}_{ee} \quad (10.2)$$

mit

$$\mathcal{H}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Dabei gehen wir zunächst von den Zuständen des Wasserstoffatoms aus und führen Störungsrechnung erster Ordnung durch. Wir berechnen für den Grundzustand (10.1) in erster Ordnung den Erwartungswert des Störoperators

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1^{(1)} &= \langle 1|\mathcal{H}_{ee}|1\rangle \\ &= \langle 100|\langle 100|\mathcal{H}_{ee}|100\rangle|100\rangle\langle 0,0|0,0\rangle. \end{aligned}$$

Da \mathcal{H}_{ee} nicht vom Spin abhängt können wir den Spinteil des Zustandes abspalten. Das Skalarprodukt der Spinfunktion mit sich selbst ist gleich eins, $\langle 0,0|0,0\rangle = 1$, so dass

$$\mathcal{E}_1^{(1)} = \langle 100|\langle 100|\mathcal{H}_{ee}|100\rangle|100\rangle,$$

Wir müssen somit den Erwartungswert

$$\begin{aligned} &\langle 100|\langle 100|\mathcal{H}_{ee}|100\rangle|100\rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\Psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}$$

ausrechnen.

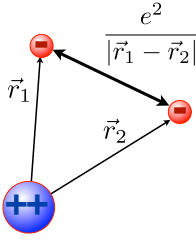


Abbildung 10.4: Elektron-Elektron Wechselwirkungsenergie.

Der Integrand ist einfach zu interpretieren. Die beiden Faktoren stellen jeweils die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Elektronen am Ort \vec{r}_i dar. Der gesamte Integrand stellt somit die Abstoßungsenergie für eine bestimmte Konfiguration dar, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit, dass sie auftritt.

Die 1s-Zustandsfunktion ist

$$\Psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}.$$

Da dieser Zustand radialsymmetrisch ist, können wir das Integral reduzieren zu

$$\frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \cdot \int dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}.$$

Das Integral von $1/r$ kann gelöst werden, indem man die Darstellung

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \iiint d^3k \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{k^2}$$

verwendet. Damit erhält man ein analytisch lösbares Integral

$$\iiint e^{-2Zr/a_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3r = \frac{16\pi \frac{Z}{a_0}}{\left(k^2 + \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^2 \right)^2}.$$

Einsetzen ergibt

$$\mathcal{E}_1^{(1)} = \langle 1s^2 | \mathcal{H}_{ee} | 1s^2 \rangle = \frac{5}{4} Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2a_0}.$$

Wir verwenden den Ausdruck

$$\mathcal{E}_{Ry} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2a_0}$$

für die Rydberg Energie und erhalten

$$\mathcal{E}_1^{(1)} = Z \frac{5}{4} \mathcal{E}_{Ry} \approx 34 \text{ eV} \tag{10.3}$$

für $Z = 2$ (He).

10.1.7 Grundzustandsenergie

Damit beträgt die gesamte Grundzustandsenergie

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 &= \mathcal{E}_1^{(0)} + \mathcal{E}_1^{(1)} = \left(-8 + \frac{5}{2} \right) \mathcal{E}_{Ry} \\ &= -5.5 \mathcal{E}_{Ry} \approx -74.8 \text{ eV}. \end{aligned}$$

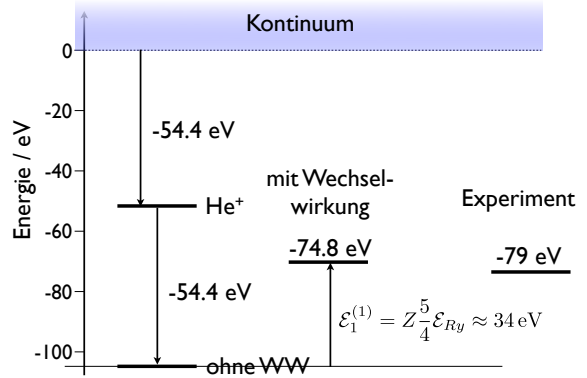


Abbildung 10.5: Verschiebung der Grundzustandsenergie durch die Elektron-Elektron Wechselwirkung.

Experimentell findet man, dass die Grundzustandsenergie

$$\mathcal{E}_1^{exp} = -78.975 \text{ eV} = -5.8 \mathcal{E}_{Ry}$$

beträgt. Dies entspricht qualitativ unseren Erwartungen, dass

$$\mathcal{E}_1 > \mathcal{E}_1^{exp}$$

sein sollte. Bei der Einführung der Störungsrechnung hatten wir gesehen, dass die zweite Ordnung

$$\mathcal{E}_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | \mathcal{H}_1 | n^{(0)} \rangle|^2}{\mathcal{E}_n^{(0)} - \mathcal{E}_m^{(0)}}$$

für den Grundzustand, d.h. $n = 1$, immer einen negativen Beitrag liefert, da der Zähler $|\mathcal{H}_1|^2$ immer positiv und die Energiedifferenz $\mathcal{E}_n^{(0)} - \mathcal{E}_m^{(0)}$ im Nenner immer negativ ist.

Auch aus physikalischen Überlegungen würden wir dies erwarten: Die Energie erster Ordnung entspricht dem Fall, dass die Elektronen sich in den ungestörten Zuständen befinden. In Wirklichkeit werden sich die Zustände anpassen und so die Energie absenken. Es entspricht auch der Voraussage der Variationsrechnung, wo wir gefunden hatten, dass der Erwartungswert für eine beliebige Testfunktion höher sein sollte als die wirkliche Grundzustandsenergie.

10.1.8 Abschirmung

Wir erwarten, dass die Zustände sich "anpassen". Eine Absenkung der Energie kann erreicht werden, wenn die Elektronen sich weiter voneinander entfernen, so dass die Abstoßungsenergie kleiner wird. Eine Idee, wie sie sich anpassen könnten erhält man aus folgender Überlegung:

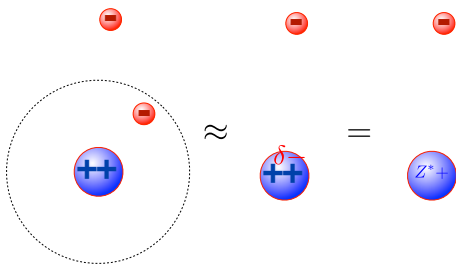


Abbildung 10.6: Abschirmung der Kernladung.

Jedes Elektron sieht jetzt nicht mehr die Ladung des "nackten" Kerns, sondern eine Art effektive Kernladung, welche durch die Überlagerung des Coulombfeldes des Kerns mit dem des andern Elektrons zustande kommt. Wir schreiben für diese effektive Kernladung Z^* und erwarten, dass sie im Fall des Heliums etwas kleiner wird als zwei.

Um abzuschätzen, wie groß diese effektive Kernladung ist, können wir eine Variationsrechnung durchführen: wir bilden eine Testfunktion

$$\Psi_{100}^*(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z^*}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z^*r/a_0}$$

und führen damit eine Variationsrechnung durch. Wir berechnen die Energie dieses Testzustandes bezüglich dem Hamiltonoperator (10.2), $\langle \Psi_{100}^* | \mathcal{H} | \Psi_{100}^* \rangle$ als Funktion von Z^* und suchen das Minimum davon.

Die Funktion $\Psi_{100}^*(\vec{r})$ ist gerade die Eigenfunktion eines fiktiven Hamiltonoperators

$$\mathcal{H}^* = \frac{\vec{p}^2}{2m} - Z^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|}$$

für ein wasserstoffähnliches Atom mit der Kernladung Z^* . Für diesen fiktiven Hamiltonoperator wäre die Energie eines einzelnen Elektrons

$$\mathcal{E}^* = -Z^{*2} \mathcal{E}_{Ry}.$$

Für die Energie der Einzelelektronen gilt auf Grund des Virialtheorems

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{kin} + \mathcal{E}_{pot} = \frac{1}{2} \mathcal{E}_{pot} = -\mathcal{E}_{kin}.$$

Damit erhalten wir für die kinetische Energie eines einzelnen Elektrons

$$\mathcal{E}_{kin}^{(1)} = Z^{*2} \mathcal{E}_{Ry}$$

und für die potenzielle Energie $-2Z^{*2} \mathcal{E}_{Ry}$. Allerdings enthält der wirkliche Hamiltonoperator im Term für die potenzielle Energie nicht Z^* , sondern Z ; wir müssen deshalb diesen Beitrag noch mit Z/Z^* skalieren und erhalten

$$\mathcal{E}_{pot}^{(1)} = -2ZZ^* \mathcal{E}_{Ry}.$$

10.1.9 Variationsrechnung

Wir addieren diese beiden Terme und erhalten für die Energie der unabhängigen Elektronen im Grundzustand:

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle = 2(-2ZZ^* + Z^{*2}) \mathcal{E}_{Ry}.$$

Dazu kommt die Wechselwirkungsenergie. Hier verwenden wir die Lösung (10.3), berücksichtigen aber, dass der Zustand mit e^{-Z^*r/a_0} statt mit e^{-Zr/a_0} abfällt. Damit wird

$$\langle \mathcal{H}_{ee} \rangle = Z^* \frac{5}{4} \mathcal{E}_{Ry}.$$

Die gesamte Energie

$$\langle \mathcal{H} \rangle = 2(Z^{*2} - 2ZZ^* + Z^* \frac{5}{8}) \mathcal{E}_{Ry}$$

ist eine quadratische Funktion von Z^* . Wir bestimmen das Minimum durch Ableitung

$$\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial Z^*} = (4Z^* - 4Z + \frac{5}{4}) \mathcal{E}_{Ry}$$

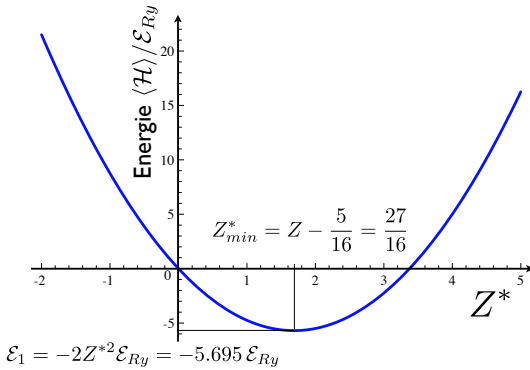


Abbildung 10.7: Energie der Testfunktion.

Offenbar liegt das Minimum bei

$$Z_{min}^* = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}$$

Die entsprechende Grundzustandsenergie ist

$$\mathcal{E}_1 = -2Z^{*2} \mathcal{E}_{Ry} = -5.695 \mathcal{E}_{Ry} = -77.46 \text{ eV},$$

in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Weitere Verbesserungen kann man erhalten, wenn man berücksichtigt, dass die Ladungsverteilung nicht mehr punktförmig ist, d.h. der Potentialverlauf ist nicht mehr $\propto 1/r$. Durch Einführung von weiteren Parametern und entsprechende Variationsrechnungen erhält man tiefere Energien und entsprechend immer bessere Näherungen für die wirkliche Grundzustandsenergie.

Wesentlich bessere Übereinstimmung erhält man, wenn man anstelle der hier verwendeten Produkte von Einelektron-Wellenfunktionen echte Zweielektronen-Wellenfunktionen verwendet, d.h. wenn man den Produktansatz aufgibt, der streng

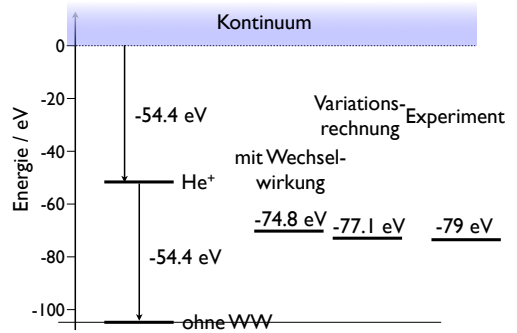


Abbildung 10.8: Unterschiedliche Näherungen für die Energie des Helium-Grundzustandes.

nur gültig ist, wenn es zwischen den Teilchen keine Wechselwirkung gibt. Es gibt für Zweielektronensysteme auch recht gute analytische Lösungen, die wirkliche Zweielektronen Wellenfunktionen verwenden. Dies ist aber bei Atomen mit mehr als zwei Elektronen nicht mehr möglich und ist für das Verständnis nicht notwendig.

10.2 Angeregte Zustände

10.2.1 Zustände

Wir betrachten als nächstes den Fall, dass sich eines der beiden Elektronen in einem angeregten Zustand befindet. Die beiden Zustände mit der niedrigsten Energie sind 2s und 2p, welche für den einfachsten Hamiltonoperator entartet sind.

Wenn sich eines der beiden Elektronen in einem energetisch angeregten Zustand befindet, so können wir auch Triplett-Zustände antreffen, bei denen die Ortsfunktion antisymmetrisch wird:

$$\Psi_{Raum\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{100}(\vec{r}_1)\Psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \Psi_{nlm}(\vec{r}_1)\Psi_{100}(\vec{r}_2)). \quad (10.4)$$

Das positive Vorzeichen ergibt eine symmetrische Ortsfunktion, welche somit mit der antisymmetrischen Spinfunktion (Singulett-Zustand) kombiniert werden muss. Das negative Vorzeichen führt zur

antisymmetrischen Ortsfunktion eines Spin-Triplett-Zustandes.

Die beiden Arten von Zuständen werden im Helium als Orthohelium für die Singulettzustände bezeichnet, resp. als Parahelium für die Triplettzustände. Übergänge zwischen diesen beiden Systemen finden nur statt, wenn die beiden Elektronen unterscheidbar werden, z.B. durch Stöße. Sie sind deshalb relativ langlebig und können praktisch als unterschiedliche Atome behandelt werden.

Unter Vernachlässigung der Wechselwirkungsenergie haben wir die Energie dieser Zustände bereits berechnet, als

$$\mathcal{E}^{(0)}(n_1, n_2) = -4\mathcal{E}_{Ry} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right).$$

10.2.2 Wechselwirkungsenergie

Wir bestimmen die Elektronen - Wechselwirkungsenergie für diese Zustände:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\pm} | \mathcal{H}_{ee} | \Psi_{\pm} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 (\Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{nlm}(\vec{r}_2) \\ & \quad \pm \Psi_{nlm}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2))^* \\ & \quad \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} (\Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{nlm}(\vec{r}_2) \\ & \quad \pm \Psi_{nlm}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2)) \end{aligned}$$

Der erste der vier Terme ist

$$\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \Psi_{100}^*(\vec{r}_1) \Psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{nlm}(\vec{r}_2).$$

Da die Wechselwirkungsenergie symmetrisch ist bezüglich Vertauschen der Koordinaten $\vec{r}_1 \rightleftharpoons \vec{r}_2$, kann er mit dem zweiten Term

$$\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \Psi_{nlm}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{nlm}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2)$$

zusammengefasst werden zu

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |\Psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}.$$

Ebenso gilt

$$\begin{aligned} & \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \Psi_{100}(\vec{r}_1)^* \Psi_{nlm}(\vec{r}_2)^* \\ & \quad \cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{nlm}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2) = \\ & \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \Psi_{nlm}(\vec{r}_1)^* \Psi_{100}(\vec{r}_2)^* \\ & \quad \cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{nlm}(\vec{r}_2). \end{aligned}$$

Somit

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\pm} | \mathcal{H}_{ee} | \Psi_{\pm} \rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |\Psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \right. \\ & \quad \left. |\Psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right. \\ & \quad \left. \pm \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 (\Psi_{100}(\vec{r}_1)^* \Psi_{nlm}(\vec{r}_2)^* \Psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right. \\ & \quad \left. \Psi_{100}(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \\ &= J_{nl} \pm K_{nl} \end{aligned}$$

Das erste Integral, J_{nl} , welches auch als Coulomb-Term bezeichnet wird, entspricht direkt der klassischen Coulomb-Wechselwirkung: Die Wechselwirkungsenergie wird einfach über die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der beiden Elektronen integriert. Den gleichen Ausdruck hatten wir auch beim Grundzustand angetroffen. Der Coulomb-Term ist für beide Zustände positiv.

Die Berechnung kann auch in der Produktbasis durchgeführt werden. In diesem Fall ergibt die Wechselwirkung einen Störoperator von

$$\mathcal{H}_{ee} = \begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix}.$$

Dessen Eigenwerte sind

$$\Delta \mathcal{E} = J \pm K.$$

10.2.3 Austauschintegral

Der zweite Term, K_{nl} , welcher als Austausch-
term oder Austauschintegral bezeichnet wird, ist
eine rein quantenmechanische Erscheinung, wel-
che (anti-)Symmetrisierung über die Interferenz der
Wahrscheinlichkeitsamplituden zustande kommt. Er
schiebt die Energie der beiden Zustände mit sym-
metrischem, resp. antisymmetrischem Raumanteil in
entgegengesetzter Richtung. Er ist damit eine direk-
te Konsequenz der Ununterscheidbarkeit der Elek-
tronen.

Die beiden Integrale sind unabhängig von m , da

$$[L_z, \mathcal{H}_{ee}] = 0.$$

Wir haben deshalb bei der Bezeichnung J_{nl} , K_{nl}
keine m -Quantenzahl geschrieben. Das Coulomb-
Integral ist immer positiv, da es die Abstoßung der
beiden Elektronen beschreibt. Man kann dies auch
mathematisch verifizieren, da im Integrand nur posi-
tive Werte auftreten. Der Austauschterm wird eben-
falls positiv, wie man sich für den Fall maximalen
Drehimpulses ($\ell_{max} = n - 1$) leicht überzeugen
kann: Für diesen Fall besitzen beide Funktionen kei-
ne Nullstellen, so dass der Integrand überall positiv
wird. Für kleinere Werte von ℓ zeigt eine explizite
Rechnung das gleiche Resultat.

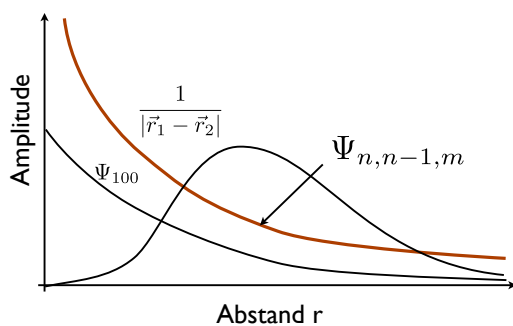


Abbildung 10.9: Verlauf der Faktoren im Integral
von K .

Der Vorzeichen vor dem Austauschterm ist gleich
dem Vorzeichen in der Wellenfunktion. Da der Aus-
tauschterm positiv ist, wird die Energie der antisym-
metrischen Ortsfunktion abgesenkt, die symmetri-
sche Ortsfunktion wird angehoben.

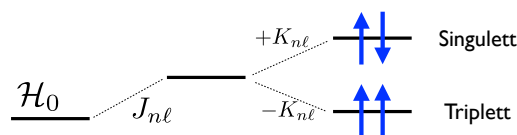


Abbildung 10.10: Effekt der Elektron-Elektron
Wechselwirkung.

Der Austauschterm führt somit dazu, dass die Ener-
gie der antisymmetrischen Ortsfunktion kleiner wird
als die der symmetrischen Ortsfunktion. Dies kann
man auch intuitiv verstehen: Bei antisymmetrischer
Ortsfunktion sind die Elektronen etwas weiter von-
einander entfernt, so dass die Wechselwirkungsener-
gie kleiner wird.

10.2.4 1. Hund'sche Regel

Obwohl die Wechselwirkung selber, d.h. die
Coulomb-Wechselwirkung, unabhängig ist vom
Spin der Elektronen, erzwingt die Antisymmetrisie-
rung des Zustandes, dass die Gesamtenergie des Sys-
tems vom Gesamtspin abhängig ist: die Gesamt-
energie des Systems ist für parallele Spins kleiner
als für antiparallele Spins. Dies ist ein spezielles Bei-
spiel für die erste Hund'sche Regel, welche besagt:

Der Gesamtspin S nimmt den maximal möglichen
Wert an, die Spins \vec{S}_i der einzelnen Elek-
tronen stehen also möglichst parallel.

Diese gilt nicht nur für das Heliumatom, sondern für
beliebige Atome.

10.2.5 Effektive Spin-Spin Kopplung

Obwohl wir die Energiedifferenz zwischen den bei-
den Zuständen (10.4), also zwischen dem Singulett
und Triplett Zustand direkt aus der Coulomb-
Wechselwirkung hergeleitet haben, hängt sie von der
relativen Orientierung der beiden Spins ab. Es ist
deshalb instruktiv, ihn die Verschiebung als Resultat
einer effektiven Spin-Spin Wechselwirkung zu
schreiben.

Dazu schreiben wir den Gesamtspin-Operator für die beiden Elektronen

$$\vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

als

$$S(S+1)\hbar^2 \mathbf{1} = \frac{3}{4}\hbar^2 \mathbf{1} + \frac{3}{4}\hbar^2 \mathbf{1} + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2.$$

Auflösen nach dem Skalarprodukt ergibt

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{\hbar^2}{2} \left(S(S+1) - \frac{3}{2} \right) \mathbf{1}.$$

Somit gilt

$$\frac{2}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \begin{cases} +\frac{1}{2} & \text{für Triplet (S = 1)} \\ -\frac{3}{2} & \text{für Singulett (S = 0)}. \end{cases}$$

Mit dieser Beziehung und mit Hilfe der Pauli-Matrizen

$$\vec{\sigma}_i = \frac{2}{\hbar} \vec{S}_i$$

können wir somit die Wechselwirkungsenergie schreiben als

$$\Delta \mathcal{E}_{nl} = J_{nl} - \frac{1}{2} (1 + \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) K_{nl}.$$

Die so erzwungene Spinabhängigkeit der Wechselwirkung ist wichtig für das Verständnis der Bindung in Molekülen und Festkörpern, sowie für das Verständnis des Ferromagnetismus: Es erzwingt eine Parallelstellung benachbarter Spins. Diese Wechselwirkung ist sehr viel stärker als die wirkliche magnetische Spin-Spin Wechselwirkung.

Damit wird die Energie der beiden ersten angeregten Zustände (1s 2s) und (1s 2p) durch die Elektron-Elektron Wechselwirkung etwas angehoben, wobei der Tripletzustand tiefer liegt als der Singulettzustand. Der Zustand 1s 2p, der ohne Elektron-Elektron Wechselwirkung die gleiche Energie haben sollte wie der 1s 2s Zustand, liegt etwas höher, was man mit unterschiedlicher Abschirmung begründen kann. Das 2s Elektron hat eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern, wo die Abschirmung verschwindet, während für den 2p Zustand dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit verschwindet.

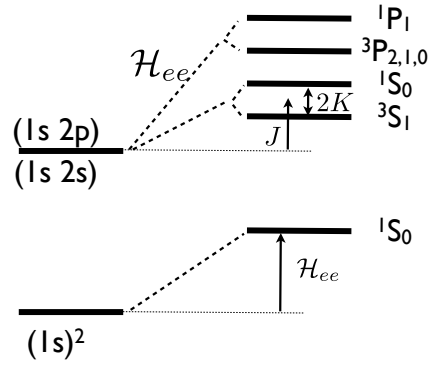


Abbildung 10.11: Verschiebung durch Elektron-Elektron Wechselwirkung.

10.2.6 Spin-Bahn Kopplung

Die übliche spektroskopische Bezeichnung für die verschiedenen Zustände lautet

$$^{2S+1}L_J = {}^1S_0, {}^3S_1, {}^1P_1, {}^3P_{2,1,0}, \dots$$

Die Multiplizität des Spinzustandes $2S+1$ wie auch der Gesamtdrehimpuls J werden in Zahlen angegeben, während man beim Bahndrehimpuls die spdfgh Notation verwendet. Bei den (1s 2s) Zuständen verschwindet der Bahndrehimpuls für beide Elektronen, und damit auch der gesamte Bahndrehimpuls. Es handelt sich somit um S -Zustände, und der Gesamtdrehimpuls J entspricht dem Spin.

Bei den (1s 2p) Zuständen ist der Bahndrehimpuls $L = 1$, es handelt sich somit um P -Zustände. Der Gesamtdrehimpuls ist für den Singulettzustand 1P somit ebenfalls $J = 1$. Für die Triplet-Zustände 3P sind die Kombinationen $J = (0, 1, 2)$ möglich.

Berücksichtigt man den Spin, so kann das 1s Elektron 2 unterschiedliche Zustände einnehmen, das 2p Elektron $2 \cdot 3 = 6$ Zustände. Das (1s 2p) Zweielektrosensystem hat somit $2 \cdot 6 = 12$ Zustände. Auf Grund der e-e Wechselwirkung erhalten wir drei 1P_1 Zustände, sowie die ${}^3P_{2,1,0}$ Zustände. Diese haben jeweils $2J+1$ Unterzustände. Insgesamt erhalten wir somit $3 + 5 + 3 + 1 = 12$ Zustände.

Durch die Spin-Bahn Wechselwirkung

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

werden die Zustände des Ortho-Heliums (mit $S = 1$) aufgespalten. Für die 3 Unterzustände betragen die Beiträge

	J	L	S	$\vec{S} \cdot \vec{L}$
3P_0	0	1	1	-2
3P_1	1	1	1	-1
3P_2	2	1	1	1

Der Schwerpunkt verschiebt sich dabei um

$$\overline{\Delta \mathcal{E}} = -2 \cdot 1 - 1 \cdot 3 + 1 \cdot 5 = 0.$$

Die Zustände mit unterschiedlichem J verlieren ihre Entartung; der Zustand mit maximalem J hat die höchste Energie.

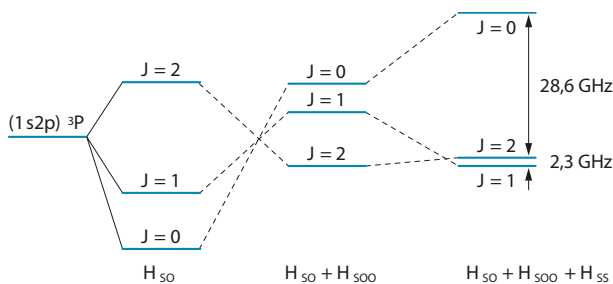


Abbildung 10.12: Aufspaltung der Zustände mit unterschiedlichem Gesamtdrehimpuls.

Die einfache LS-Kopplung liefert jedoch im Helium nicht mehr die korrekte Aufspaltung. Hier müssen zusätzlich weitere Terme berücksichtigt werden. Der erste Term wird als ‘‘Spin-Andere Bahn (SOO)’’ bezeichnet. Er liefert einen Beitrag zur Spin-Bahn Wechselwirkung, der bei Einelektronenatomen nicht vorkommt. Außerdem ist noch die Spin-Spin Kopplung zu berücksichtigen.

10.3 Atome mit >2 Elektronen

Wir gehen jetzt zu einer qualitativen Diskussion der übrigen Atome.

10.3.1 Hartree-Fock Näherung

Wir betrachten ein Atom mit Kernladungszahl Z und Z Elektronen. Die wichtigsten Terme im Hamiltonoperator sind damit

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - Z \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \sum_{j < i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (10.5)$$

Wie wir schon beim Helium-Atom gesehen hatten, ist ein solches Problem jedoch nicht analytisch lösbar. Man betrachtet deshalb im Allgemeinen ein deutlich einfacheres Problem, bei dem die einzelnen Elektronen als unabhängig angenommen werden, d.h. man schreibt den allgemeinen Hamiltonoperator (10.5) als Summe von unabhängigen Eielektronenoperatoren,

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_i(\vec{r}_i) \right].$$

Hier stellt $V_i(\vec{r}_i)$ ein effektives Potenzial dar, welches neben dem Kernfeld die gemittelte Elektronendichte der anderen Elektronen enthält,

$$V_i(\vec{r}_i) = -Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int d^3r_j \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (10.6)$$

Die Wechselwirkungseffekte können dann, wie beim Helium, störungstheoretisch berücksichtigt werden.

Offensichtlich stellt $V_i(\vec{r}_i)$ nicht mehr ein $1/r$ -Potenzial dar. Der erste Term beschreibt, analog zum Wasserstoffatom, die Coulomb-Anziehung zwischen dem Kern mit Ladung $+Ze$ und dem betrachteten Elektron (Index i). Der zweite Term berücksichtigt die repulsive Wechselwirkung zwischen dem betrachteten Elektron und allen anderen Elektronen $j \neq i$. Deren Ladungsdichte ist

$$\rho_j(\vec{r}_j) = -e |\psi(\vec{r}_j)|^2.$$

Meistens geht man hier noch einen Schritt weiter und nimmt für die effektive Ladungsverteilung an,

dass sie nur vom Radius r abhängt. Dies wird als Zentralfeld-Näherung bezeichnet. Sie ist naturgemäß exakt für gefüllte Schalen, welche immer eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung ergeben.

Für diesen Hamiltonoperator sucht man für jedes Elektron eine Zustandsfunktion ϕ_i so, dass sie die Einelektron-Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}\phi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V_i\right)\phi_i = \mathcal{E}_i\phi_i$$

löst. Diese wird auch als Hartree-Gleichung bezeichnet. Damit der Ansatz selbstkonsistent wird, muss man

- In V_i die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der anderen Elektronen berücksichtigen.
- Die Zustandsfunktion antisymmetrisch schreiben. Dies entspricht dem Beitrag von Fock.

Um eine antisymmetrische Zustandsfunktion zu erhalten, verwendet man gerne Slater-Determinanten:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_i} \text{sgn}(P_i) P_i(\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)).$$

Um die Lösungen der Hartree Gleichung zu suchen, entwickelt man die Einelektronen-Funktionen in einer geeigneten Basis. Hier verwenden wir dafür die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms,

$$\phi_i = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)\chi(s_z).$$

R und Y stehen wie üblich für den Radial- und Winkelanteil, χ für die Spinfunktion. Wir beschränken uns hier auf jeweils einen Term in der Entwicklung, d.h. wir betrachten nur die einfachste mögliche Näherung.

10.3.2 Schalen

Jeder dieser Einelektronen-Zustände kann, auf Grund des Pauli Prinzips, maximal einmal besetzt werden. Im Grundzustand eines Atoms sind jeweils die Z energetisch niedrigsten Zustände besetzt.

Man ordnet die Elektronenzustände von Mehr-elektronen-Atomen gerne nach Schalen. Diese entsprechen den Hauptquantenzahlen n von wasserstoffähnlichen Atomen.

n	Schale	Elektronen	#
1	K	$(1s)^2$	2
2	L	$(2s)^2(2p)^6$	8
3	M	$(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}$	18
4	N	$(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(4f)^{14}$	32
5	O	...	

Der Exponent bei jeder Unterschale gibt an, wie viele Elektronen sich in dem entsprechenden Zustandes befinden. Bei wasserstoffähnlichen Atomen sind alle Zustände einer Schale entartet.

Dies führt zum periodischen System der Elemente: Wenn eine Schale vollständig gefüllt ist, erhält man ein besonders inertes Atom; das sind die Edelgase. Das nächste Elektron muss dann als einziges in die nächst-höhere Schale gesetzt werden: dies geschieht bei den besonders reaktionsfreudigen Alkaliatomen.

10.3.3 Aufhebung der ℓ -Entartung

Im Wasserstoff sind alle Zustände mit der gleichen Hauptquantenzahl n entartet; der Entartungsgrad beträgt somit n^2 . Diese hohe Entartung ist eine Folge der hohen Symmetrie des Coulomb-Potentials

$$V(r) \propto \frac{1}{r},$$

die sich auch in der Existenz geschlossener klassischer Bahnen äußert. Jede noch so kleine Störung hebt diese Entartung aber auf, und die Rolle der Drehimpulsquantenzahlen wird schnell deutlich.

Wie bereits erwähnt entspricht das effektive Potenzial (10.6) der Hartree-Näherung nicht mehr dem r^{-1} -Verlauf. Dadurch wird die Entartung der Zustände mit unterschiedlichem Bahndrehimpuls ℓ aufgehoben. Es bleibt, in Abwesenheit eines Magnetfeldes, und ohne Berücksichtigung der Feinstruktur, die Entartung der Drehimpulszustände und der Spinzustände von $2(2\ell + 1)$. Sie beträgt somit für $\ell = 0$ 2, für $\ell = 1$ 6, usw.

Die Alkali-Atome (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) ebenso wie die Edelmetall-Atome (Cu, Ag, Au) sind dem Wasserstoff sehr ähnlich, sie besitzen ein einzelnes "Leucht"-Elektron, das sich im Wesentlichen außerhalb eines viel kleineren Ionenrumpfes aufhält. Die

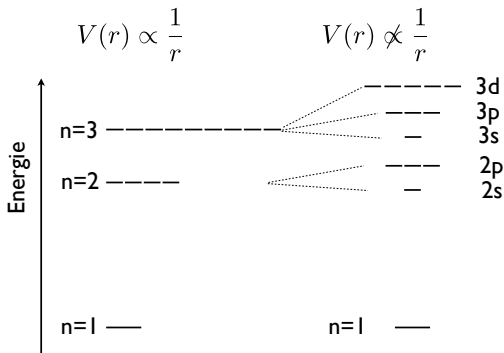


Abbildung 10.13: Aufhebung der Entartung der Drehimpulszustände bei Atomen mit >1 Elektronen. Die Aufspaltungen sind nicht maßstabgetreu.

Spektralserien bzw. Energiediagramme dieser Atome folgen in guter Näherung einem Gesetz

$$\mathcal{E}_{nl} = -\frac{R_{Atom}}{(n - \delta_\ell)^2} \tag{10.7}$$

Hier ist δ_ℓ der Quantendefekt, welcher den Einfluss des Ionenrumpfes zusammenfasst, welcher das Coulomb-Potenzial des Kerns teilweise abschirmt.

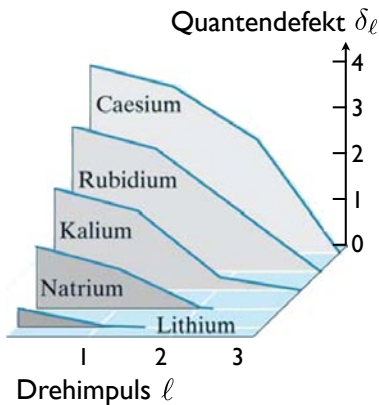


Abbildung 10.14: Quantendefekt für die Leuchtelektronen der Alkalimetalle als Funktion Des Drehimpulses.

Der Quantendefekt ist maximal für die s-Zustände, da deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern endlich ist. Gemäß (10.7) ist die Energie eines s-Zustandes damit bei gegebenem n minimal. Der Quantendefekt nimmt für schwere Atome zu.

10.3.4 Besetzung der Schalen

Man charakterisiert den elektronischen Zustand eines Atoms durch die Angabe dieser besetzten Zustände. Sind für ein Paar n, ℓ von Hauptquantenzahl und Drehimpuls alle $2(2\ell + 1)$ Zustände besetzt, so spricht man von einer abgeschlossenen Unterschale.

Durch die Abschirmung des Kerns

$$Z \rightarrow Z^* < Z$$

wird die Entartung zwischen den Zuständen mit gleichem n und unterschiedlichem Drehimpuls aufgehoben. Zustände mit $\ell = 0$, d.h. s-Zustände, besitzen am Ort des Kerns eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit und spüren hier die volle Kernladung. Sie werden deshalb weniger stark abgeschirmt und haben eine niedrigere Energie als die Zustände mit gleichem n und größerem ℓ . Dies führt dazu, dass zunächst die s-Zustände, danach die p- und d-Zustände besetzt werden. Der Effekt wird sogar so stark, dass die 4s Zustände vor den 3d Zuständen besetzt werden:

Z	19	20	21
Element	K	Ca	Sc
Elektronenkonfiguration: [Ar]	4s	(4s) ²	(4s) ² 3d

Ähnliche Verschiebungen treten auf bei 4d, 5s und 4f, 6s. Die Stärke dieser Effekte nimmt mit der Kernladungszahl Z zu. Die normale Reihenfolge der Unterschalen lautet

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p

Da eine s-Unterschale Platz für 2 Elektronen bietet, eine p-Schale für 6, d 10 und f 14 erhält man bei folgenden Zahlen jeweils gefüllte Unterschalen: 2, 4, 10, 12, 18, 20, 30, 36, 38, 48, 54, 56, 70, 80, 86, 88, 102, 112, 118. Diese entsprechen den Ordnungszahlen der Elemente, welche jeweils am Ende einer Periode erscheinen (die Edelgase), oder am Ende eines Blocks (Erdalkali, Übergangsmetalle, Lanthaniden, Aktiniden).

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H	He																
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
			*La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
			**Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

mente wiederholen sich periodisch als Funktion der Ordnungszahl. Die entsprechenden Elemente stehen im Periodensystem untereinander, sie bilden jeweils eine Gruppe.

Edelgase

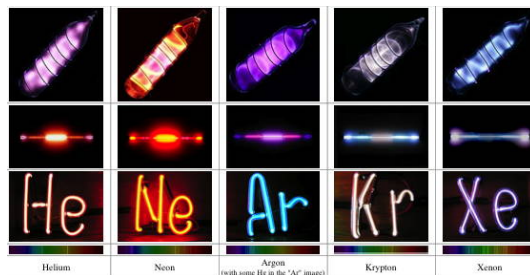
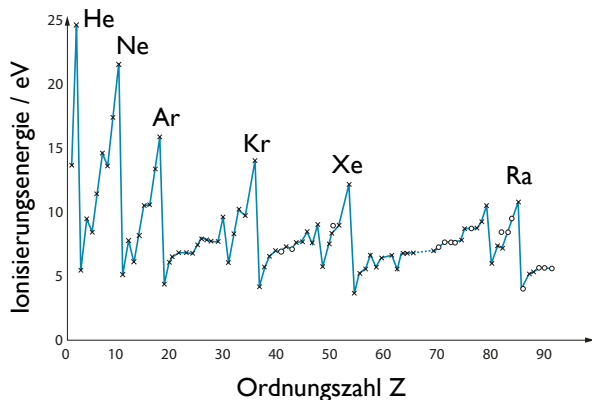


Abbildung 10.15: Das periodische System der Elemente.

10.3.5 Gruppen im Periodensystem

Die Tatsache, dass die Schalen sequentiell aufgefüllt werden, lässt sich an Hand unterschiedlicher physikalischer Größen verfolgen. Ein klassisches Beispiel ist die Ionisierungsenergie.

Abbildung 10.17: Edelgase in Entladungslampen.



Als erstes Beispiel betrachten wir die Edelgase: Ihre Elektronenhülle besteht nur aus vollständig gefüllten Schalen. Es ist deshalb relativ schwierig, hier ein Elektron zu entfernen (siehe Ionisierungsenergie) oder eines hinzuzufügen. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind

Abbildung 10.16: Ionisierungsenergie als Funktion der Ordnungszahl.

- Vollständig gefüllte Schalen
- Farblos, geruchlos, nicht brennbar
- Gasförmig bei Raumtemperatur
- Reaktionsträge
- Ionisationspotenzial maximal
- Erste chemische Verbindung bekannt 1962

Man findet jeweils ein Maximum bei den Edelgasen. Dies zeigt, dass dabei eine Schale gefüllt ist, so dass dadurch eine besonders stabile Konfiguration entsteht. Ein zusätzliches Elektron wird in die nächst höhere Schale eingefüllt, so dass bei den Erdalkalimetallen mit nur einem Elektron in der energetisch höchsten Unterschale ein Minimum der Ionisationsenergie entsteht.

Alkaliatome

Auch andere physikalische Eigenschaften der Ele-

Alkaliatome besitzen nur ein einziges Elektron in der äußersten Schale. Hier erreicht deshalb das Ionisationspotenzial ein Minimum. Dementsprechend sind diese Elemente besonders reaktionsfreudig. Sie kommen in der Natur nicht in elementarer Form vor, sondern lediglich als Verbindungen mit anderen Elementen, wie z.B. im Kochsalz. Auf Grund der leichten Ionisierbarkeit eignen sie sich z.B. gut für die

Speicherung von elektrischer Ladung, wie z.B. in Lithium Batterien. In reiner Form sind es weiche Metalle. Auf Grund ihrer Reaktionsfreudigkeit oxidieren sie an Luft oder in Wasser. Je nach Bedingungen sind diese Reaktionen sehr heftig.

Halogene

Die Elemente der 17ten Gruppe im Periodensystem werden als Halogene bezeichnet. Ihre Valenzschalen sind jeweils bis auf ein Elektron gefüllt. Demnach haben sie eine hohe Tendenz, ein zusätzliches Elektron aufzunehmen. Dies kann in ionischer Form erfolgen (Bsp.: Kochsalz) oder indem 2 Halogenatome ein zweiatomiges Molekül bilden (Bsp.: Cl₂ Gas).

10.3.6 Drehimpuls-Kopplung

Ist eine Schale oder Unterschale vollständig gefüllt, so gilt die bereits erwähnte

0. Hund'sche Regel

Volle Schalen und Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls Null.

Ist eine Unterschale nur teilweise gefüllt, so ist der Zustand hoch entartet. Für k Elektronen in einer Unterschale mit Drehimpuls ℓ gibt es unter Berücksichtigung des Pauliprinzip

$$N = \binom{4\ell + 2}{k}$$

mögliche Zustände, welche im Rahmen des einfachen Modells unabhängiger Elektronen entartet sind. Unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung, Spin-Bahn und Spin-Spin Wechselwirkung wird diese Entartung teilweise aufgehoben. Eine exakte Berechnung der Energien ist sehr aufwändig und kann hier nicht durchgeführt werden. Dabei koppelt man zunächst die einzelnen Spins

zu einem Gesamtspin, sowie die einzelnen Bahndrehimpulse zu einem Gesamt-Bahndrehimpuls. Danach werden Spin und Bahndrehimpuls des Gesamtsystems gekoppelt.

Eine analytische Berechnung der Drehimpuls-Kopplung ist praktisch nicht durchführbar. Man kann jedoch mit Hilfe einfacher empirischer Regeln, welche als Hund'sche Regeln bekannt sind, den Grundzustand bestimmen.

1. Hund'sche Regel:

Der Gesamtspin S nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins \vec{S}_i der einzelnen Elektronen stehen also möglichst parallel.

Wenn die Spins parallel stehen, so wird die Symmetrie des Systems maximal.

2. Hund'sche Regel:

Der Bahndrehimpuls ist maximal, unter Beachtung der Regel 1.

3. Hund'sche Regel:

Der Gesamtdrehimpuls ist für höchstens 50% gefüllte Schalen minimal, $J = |L - S|$ und für >50% gefüllte Schalen maximal, $J = L + S$.

Der Gesamtdrehimpuls ist für höchstens 50% gefüllte Schalen $J = |L - S|$ und für >50% gefüllte Schalen $J = L + S$.

10.3.7 Beispiele

Kohlenstoff

Wir betrachten als Beispiel den Kohlenstoff C mit $Z = 6$. Dieser hat die Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$.

Gemäß der nullten Hund'schen Regel müssen wir die abgeschlossenen Unterschalen nicht berücksichtigen. Nach der ersten Hund'schen Regel ist der Spin maximal, hier also $S = 1$, d.h. die beiden p-Elektronen sind parallel. Damit wird der Bahndrehimpuls bestimmt durch die beiden p-Elektronen, welche zu den Bahndrehimpuls-Zuständen $L = 2, 1$ oder 0 kombinieren können. Damit die Gesamtzustandsfunktion antisymmetrisch wird, muss der symmetrische Spin-Triplett Zustand mit einer ungeraden Ortsfunktion kombiniert werden. Somit muss L ungerade sein, also $L = 1$. Da die p-Schale weniger als 50% gefüllt ist, sagt die 2. Hund'schen Regel, dass $J = |L - S| = 0$ sein muss. Somit lautet das Termsymbol des Grundzustandes 3P_0 .

Beispiel Gadolinium

Siehe Übungen

10.3.8 Konfigurationsbeispiele

Die folgende Tabelle enthält einige weitere Beispiele für die Konfiguration und Termsymbole verschiedener Elemente.

Periode	Z	Element	Konfiguration	$2S+1L_J$	
I.	1	H	$(1s)^1$	$^2S_{1/2}$	
	2	He	$(1s)^2$ (Edelgas)	1S_0	
II.	3	Li	$[\text{He}](2s)^1$	$^2S_{1/2}$	
	4	Be	$[\text{He}](2s)^2$	1S_0	
	5	B	$[\text{He}](2s)^2(2p)^1$	$^2P_{1/2}$	
	6	C	$[\text{He}](2s)^2(2p)^2$	3P_0	
	7	N	$[\text{He}](2s)^2(2p)^3$	$^4S_{3/2}$	
	8	O	$[\text{He}](2s)^2(2p)^4$	3P_2	
	9	F	$[\text{He}](2s)^2(2p)^5$	$^2P_{3/2}$	
	10	Ne	$[\text{He}](2s)^2(2p)^6$ (Edelgas)	1S_0	
III.	11	Na	$[\text{Ne}](3s)^1$	$^2S_{1/2}$	
	⋮				
	17	Cl	$[\text{Ne}](3s)^2(3p)^5$	$^2P_{3/2}$	
	18	Ar	$[\text{Ne}](3s)^2(3p)^6$ (Edelgas)	1S_0	
	IV	19	K	$[\text{Ar}](4s)^1$	$^2S_{1/2}$
		20	Ca	$[\text{Ar}](4s)^2$	1S_0
	21	Sc	$[\text{Ar}](4s)^2(3d)^1$	$^2D_{3/2}$	
	⋮				
	26	Fe	$[\text{Ar}](4s)^2(3d)^6$	5D_4	
	⋮				
	30	Zn	$[\text{Ar}](4s)^2(3d)^{10}$	1S_0	
	31	Ga	$[\text{Ar}](4s)^2(3d)^{10}(4p)^1$	$^2P_{1/2}$	
	⋮				
	36	Kr	$[\text{Ar}](4s)^2(3d)^{10}(4p)^6$ (Edelgas)	1S_0	
V.	37	Rb	$[\text{Kr}](5s)^1$	$^2S_{1/2}$	
	⋮				
	54	Xe	$[\text{Kr}](5s)^2(4d)^{10}(5p)^6$ (Edelgas)	1S_0	
VI	55	Cs	$[\text{Xe}](6s)^1$	$^2S_{1/2}$	
	56	Ba	$[\text{Xe}](6s)^2$	1S_0	
	57	La	$[\text{Xe}](6s)^2(5d)^1$		
	⋮		14 weitere Lanthaniden: 4f werden gefüllt		
	82	Pb	$[\text{Xe}](6s)^2(4f)^{14}(5d)^{10}(6p)^2$	3P_0	
	⋮				
	86	Rn	$[\text{Xe}](6s)^2(4f)^{14}(5d)^{10}(6p)^6$ (Edelgas)	1S_0	
VII	88	Ra	$[\text{Rn}](7s)^2$	1S_0	
	89	Ac	$[\text{Rn}](7s)^2(6d)^1$		
	⋮				
	92	U	$[\text{Rn}](7s)^2(5f)^3(6d)^1$	5L_6	
	⋮				
	102	No	$[\text{Rn}](7s)^2(5f)^{14}$	1S_0	

Tabelle 10.1: Konfigurationsbeispiele

10.4 Moleküle

In diesem Kapitel hatten wir uns bisher damit beschäftigt, zu untersuchen, in welcher Weise Elektronen mit einem Atomkern eine Struktur bilden, die allgemein unter dem Begriff Atom bekannt ist. Jetzt gehen wir einen Schritt weiter und betrachten die Strukturen, die sich bilden, wenn mehrere Atomkerne mit der entsprechenden Anzahl Elektronen eine Struktur bilden, die wir als Molekül bezeichnen.

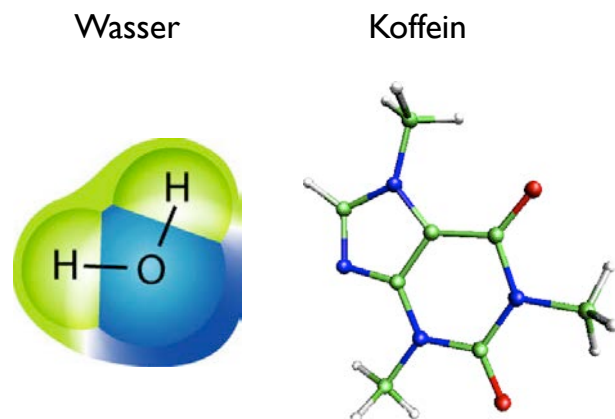


Abbildung 10.18: Beispiele von Molekülen.

Das Ziel dieses Abschnitts besteht darin ein Verständnis dafür zu entwickeln, auf welche Weise sich bestimmte Atome zu Molekülen verbinden.

10.4.1 Born-Oppenheimer Näherung

Moleküle bestehen wie Atome aus Elektronen und Kernen. Es gibt jedoch auch qualitative Unterschiede. Insbesondere die Tatsache, dass Moleküle eine feste Struktur besitzen, also eine Anordnung der Kerne im Gleichgewicht, welche durch Abstände und Winkel beschrieben werden kann.

Bei Molekülen gilt noch mehr als bei Mehr-elektronen-Atomen, dass keine exakten Lösungen möglich sind. Statt dessen muss man sich mit Näherungen begnügen. Dazu gehört einerseits die bereits eingeführte Näherung, dass wir die Elektronen unabhängig voneinander diskutieren und die Wechselwirkung nur über ein Zusatzpotenzial berücksichtigen.

Grundsätzlich kann man den Hamiltonoperator eines Moleküls schreiben als

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}},$$

wobei die Summen über alle Teilchen, d.h. Elektronen und Kerne laufen. Man kann das Problem aber wesentlich vereinfachen, wenn man die Position der Kerne nicht als quantenmechanische Variablen behandelt, sondern nur als Parameter in der Schrödingergleichung der Elektronen. Diese Näherung wird als Born-Oppenheimer Näherung oder als adiabatische Näherung bezeichnet. Dabei schreibt man die gesamte Zustandsfunktion Ψ_{mol} als Produktansatz

$$\Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \Psi_{el}(\vec{r}_j; \vec{R}_j) \Psi_n(\vec{R}_j).$$

Im elektronischen Teil $\Psi_{el}(\vec{r}_j; \vec{R}_j)$ der Zustandsfunktion tauchen die Kernkoordinaten nur als Parameter, nicht als Variablen auf. Für die Kernpositionen \vec{R}_j kann man eine separate Schrödingergleichung aufstellen und lösen, in der die Lösung des elektronischen Teils als effektives Potenzial auftaucht.

Sie ist in den meisten Fällen eine relativ gute Näherung, welche damit begründet werden kann, dass die Kerne deutlich schwerer sind und sich deshalb langsamer bewegen. Sie entspricht darüber hinaus der experimentellen Tatsache, dass die Positionen der Kerne relativ zueinander fest sind, d.h. die Kerne sind lokalisiert, während die Elektronen delokalisiert ("verschmiert") sind. Dieser qualitative Unterschied entspricht einer spontanen Symmetriebrechung, welche durch die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld induziert wird. Die Bewegung der Kerne kann in einem weiteren Schritt behandelt werden, indem man die Schrödingergleichung für die Elektronen als Funktion der Kernpositionen löst und auf diese Weise ein Potenzial erhält, in dem sich die Kerne bewegen.

10.4.2 Molekülorbitale

Die zweite übliche Näherung ist, dass wir die Elektronen als unabhängige Teilchen diskutieren und die Wechselwirkungen nur über ein effektives Potenzial und über das Pauli-Prinzip berücksichtigen. Man

bezeichnet die Einelektronenfunktionen als Molekülorbitale. Dabei handelt es sich um Eigenfunktionen des Einelektronen-Hamiltonoperators für das entsprechende Molekül. Dies Molekülorbitale können sich über mehrere Atome ausdehnen. Genau wie bei den Atomen können diese Orbitale von maximal 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden. Der Gesamtzustand des Moleküls ist durch die Slaterdeterminante aus den einzelnen Molekülorbitalen gegeben.

Als erste Näherung für die Molekülorbitale schreibt man sie gerne als Linearkombination von atomaren Orbitalen:

$$\phi^m = \sum_k \alpha_k \phi_k^{at}.$$

Hier stellt Ψ^m das Molekülorbital dar, Ψ_k^{at} ein atomares Basisorbital und α_k den entsprechenden Entwicklungskoeffizienten. Als Basisfunktionen kann man Wasserstofforbitale verwenden oder standardisierte Orbitale wie Gauß-Funktionen oder Slater-Funktionen. Diese Methode wird als LCAO (linear combination of atomic orbitals) bezeichnet. Wir werden im Rahmen dieser Vorlesung nicht über diese Näherung hinausgehen.

In den meisten Fällen beschränkt man sich darauf, die Valenzelektronen, also diejenigen Elektronen, die sich in den nur teilweise gefüllten Schalen der konstituierenden Atome befinden, zu berücksichtigen. Die Elektronen der vollständig gefüllten inneren Schalen unterscheiden sich nicht signifikant zwischen den Atomen und den Molekülen und tragen deshalb nicht zum Verständnis der Molekülbildung bei.

10.4.3 Das H_2^+ Molekül

Das einfachste Molekül ist das H_2^+ Molekül, welches aus zwei Protonen und einem Elektron besteht. Es eignet sich aber, zusammen mit dem ungeladenen H_2 Molekül, um die Grundlagen zu diskutieren.

Das H_2^+ Molekül stellt einen Spezialfall dar, indem für diesen einen Fall eine analytische Lösung des Hamiltonoperators existiert. Diese Lösung von Slater werden wir hier nicht diskutieren, sondern dieses

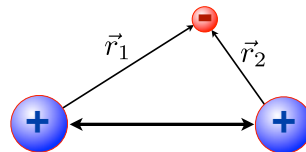


Abbildung 10.19: Das H_2^+ Molekül.

System verwenden, um die allgemeinen Techniken der Molekülorbitale einzuführen.

Die wichtigsten Terme im Hamiltonoperator dieses Systems sind

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} \right).$$

Im Vergleich zum Wasserstoffatom sind somit ein anziehender und ein abstoßender Term dazu gekommen.

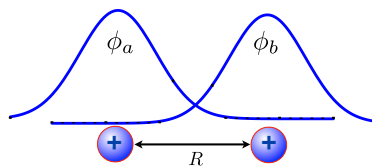


Abbildung 10.20: LCAO Ansatz für das H_2^+ Molekül.

Als Lösungsansatz für den elektronischen Teil der Zustandsfunktion verwenden wir Atomorbitale ϕ_a und ϕ_b , welche an den beiden Kernen zentriert sind:

$$\Psi_{el}(\vec{r}_j; R) = c_a \phi_a + c_b \phi_b.$$

Wir berechnen die Energie dieses Zustandes als

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{c_a^2 \mathcal{H}_{aa} + c_b^2 \mathcal{H}_{bb} + 2c_a c_b \mathcal{H}_{ab}}{c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S},$$

wobei wir angenommen haben, dass die Entwicklungskoeffizienten c_α reell sind. Hier stellt $S = \langle \phi_a | \phi_b \rangle$ das Überlappintegral zwischen den beiden Atomorbitalen dar und $\mathcal{H}_{\alpha\beta}$ die Matrixelemente des Hamiltonoperators in der Basis der Atomorbitale. Das H_2^+ Molekül ist symmetrisch, so dass $\mathcal{H}_{aa} = \mathcal{H}_{bb}$.

Wir betrachten die Koeffizienten c_α als Variationsparameter und suchen nach dem Zustand minimaler Energie als Funktion von c_a und c_b , indem wir die Gleichungen

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_a} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_b} = 0$$

lösen.

10.4.4 Eigenzustände

Man erhält eine quadratische Gleichung für \mathcal{E} mit den beiden Lösungen,

$$\mathcal{E}_{1,2} = \frac{\mathcal{H}_{aa} \pm \mathcal{H}_{ab}}{1 \pm S}.$$

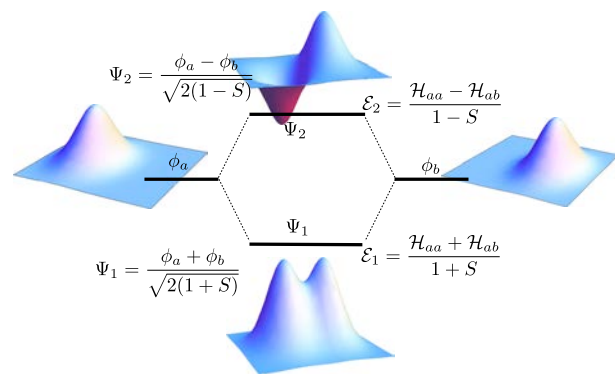


Abbildung 10.21: Eigenzustände des H_2^+ .

Der entscheidende Punkt ist hier offenbar das Überlappintegral S : Je größer der Überlapp, desto größer der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen.

Die zugehörigen Orbitale sind

$$\Psi_{1,2} = \frac{\phi_a \pm \phi_b}{\sqrt{2(1 \pm S)}}.$$

Bei der symmetrischen Linearkombination wird Ladungsdichte ins Zentrum zwischen den beiden Kernen verschoben. Diese wird von beiden Kernen angezogen und führt deshalb zu einer bindenden Wechselwirkung. Bei der antisymmetrischen Linearkombination befindet sich im Zentrum ein Knoten, d.h. die Ladungsdichte verschwindet. Dadurch wirkt dieses Orbital abstoßend.

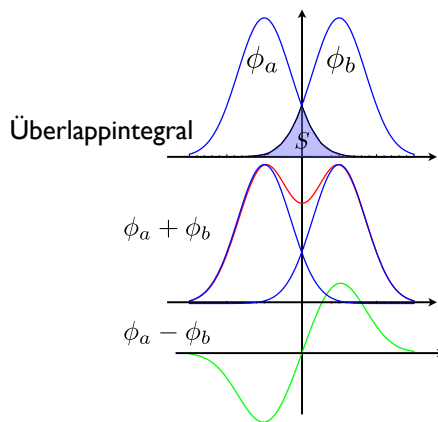


Abbildung 10.22: Änderung der Ladungsdichte zwischen den Atomen für bindendes und antibindendes Orbital.

10.4.5 Abstandsabhängigkeit

Die symmetrische Linearkombination Ψ_1 ist der Grundzustand. Er weist bei einem bestimmten Abstand zwischen den beiden Kernen ein Energieminimum auf. Er wird deshalb als bindender Zustand bezeichnet: das Elektron bindet die beiden Kerne zusammen.

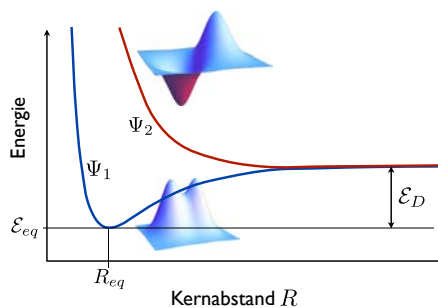


Abbildung 10.23: Energien der beiden niedrigsten Zustände des H_2^+ als Funktion des Kern-Kern Abstandes.

Wird der Abstand kleiner, so überwiegt die Abstoßung zwischen den Kernen, bei größerem Abstand wird der Überlapp zwischen den beiden Atomorbitalen zu klein.

Wie gut die Werte sind für Energie und Bindungsabstand hängt in dieser Näherung davon ab, welche Atomorbitale man als Basisfunktionen verwendet.

Eine Möglichkeit sind skalierte Wasserstofforbitale. Damit erhält man

Parameter	$R_{eq}/\text{Å}$	$\mathcal{E}_{eq}/\text{eV}$	\mathcal{E}_D/eV
Rechnung	1.06	-15.85	-2.25
Experiment	1.06	-16.39	-2.79

Beim antisymmetrischen Zustand Ψ_- finden wir kein Energieminimum; die Energie nimmt mit zunehmendem Abstand kontinuierlich ab. Ist das Elektron in diesem Zustand, so fliegen die Kerne auseinander. Dieser Zustand wird deshalb als antibindend bezeichnet. Dies ist ein typisches Verhalten, dass man in sehr vielen Systemen findet. Man kann dies nutzen, indem man durch Absorption eines optischen Photons das System in den angeregten Zustand bringt. Solche Prozesse werden als Laser-induzierte Dissoziation bezeichnet. Sie geschehen aber auch unbeabsichtigt und sind z.B. beteiligt beim Ausbleichen oder Altern von Stoffen, die dem Sonnenlicht ausgesetzt sind.

Die Tatsache, dass das Elektron im symmetrischen Molekülorbital die Kerne zusammenhält, wird als chemische Bindung bezeichnet. Da das Elektron von beiden Atomen geteilt wird, spricht man von einer kovalenten Bindung. Man stellt diese kovalenten Bindungen in Molekülformeln als Striche dar: jeder Strich entspricht 2 Elektronen.

Das bindende Molekülorbital kann auch mit zwei Elektronen besetzt werden; dann erhalten wir das neutrale Wasserstoffmolekül H_2 . Genau wie beim Helium muss hier die Gesamt-Zustandsfunktion antisymmetrisch sein. Damit ist der energetisch niedrigste Zustand doppelt gefüllt. Ein weiteres Elektron müsste in den antibindenden Zustand gehen. Bindende Wechselwirkungen zwischen Atomen werden deshalb meist von Elektronen-Paaren vermittelt. Man spricht deshalb auch von der Elektronen-Paar-Bindung.

10.4.6 Kernbewegungen im H_2 Molekül

Im Folgenden betrachten wir nur noch die Bewegung der Kerne; die Elektronen befinden sich im bindenden Grundzustand, dessen Energie vom Abstand der beiden Kerne abhängt.

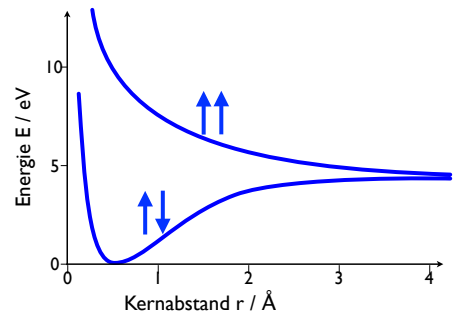


Abbildung 10.24: Energie des H_2 Moleküls als Funktion des Kern-Abstandes.

Wie beim H_2^+ Molekül gibt es bei der Abstandsabhängigkeit der Grundzustandsenergie ein Minimum. Dieses bestimmt den Abstand der beiden Kerne im Gleichgewicht. Er beträgt beim H_2

$$R_{eq} \approx 74 \text{ pm.}$$

Die Energie dieses Gleichgewichtsabstandes liegt bei

$$\mathcal{E}_0 \approx -4.52 \text{ eV,}$$

relativ zur Energie bei unendlichem Kernabstand. Will man die beiden Kerne trennen, müssen also 4.52 eV an Energie aufgebracht werden. Man bezeichnet dies als Dissoziationsenergie.

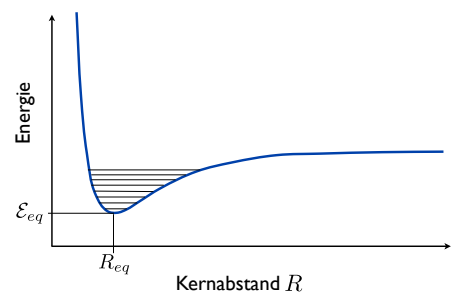


Abbildung 10.25: Kernbewegung als harmonischer Oszillator.

Der Kern-Kern Abstand kann auch als Variable betrachtet werden. Im Rahmen der adiabatischen Näherung folgen die Elektronen der Kernbewegung. Diese bewegen sich damit in einem effektiven Potenzial. Die Gesamtenergie des Moleküls ergibt sich

dann als Summe von 3 Termen:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_{Vib} + \mathcal{E}_{Rot}.$$

Hier bezeichnet \mathcal{E}_e die Energie der Elektronen im Kernpotenzial, \mathcal{E}_{Vib} die kinetische Energie der Kernbewegung auf Grund der Vibrationsbewegung und \mathcal{E}_{Rot} die kinetische Energie der Kerne auf Grund der Molekül-Rotation.

Wie im Kapitel 3.7 diskutiert, kann die Bewegung des Systems in der Nähe des Gleichgewichts als harmonischer Oszillator beschrieben werden. Eine Messung der Schwingungsfrequenz liefert deshalb einen experimentellen Zugang zur Messung der Krümmung der Energie in der Nähe des Minimums. Wir hatten bei der Behandlung des harmonischen Oszillators die Potentialkrümmung als $m\omega^2$ geschrieben. Bei der Anwendung auf das Wasserstoffmolekül, wo bei der Schwingung zwei Massen bewegt werden, muss dafür die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_p}} = \frac{m_p}{2}$$

eingesetzt werden. Aus der Frequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \approx 2\pi \cdot 1.2 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

und der Protonenmasse $m_p \approx 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg findet man eine Kraftkonstante von

$$k = \frac{\omega^2 m_p}{2} = 475 \frac{\text{N}}{\text{m}}.$$

Im allgemeineren Fall eines Moleküls mit N Kernen bildet die Energie als Funktion der $3N$ Kernkoordinaten eine $3N$ -dimensionale Hyperfläche, welche in der Born-Oppenheimer Näherung als Potenzial für die Kernbewegung betrachtet werden kann. Man spricht deshalb von der Born-Oppenheimer Hyperfläche. Meist ist es sinnvoll, sie in einem Schwerpunkt-Koordinatensystem zu betrachten. Separiert man auch die Rotationsbewegung ab, so erhält man eine $3N - 6$ dimensionale Hyperfläche ($3N - 5$ dimensional für lineare Moleküle).

Auf Grund seiner geringen Masse ist die Schwingungsfrequenz von Wasserstoffatomen höher als die

von anderen Molekülen. Die wichtigsten molekularen Schwingungen haben Resonanzfrequenzen im Bereich von $10^{13} \dots 10^{14}$ Hz, entsprechend Wellenlängen im Bereich von 3-30 μm , also im nahen Infraroten.

10.4.7 Rotation

Im Vergleich zu Atomen haben Moleküle zusätzliche Freiheitsgrade. Dazu gehören insbesondere die Rotation und die Vibration. Wir untersuchen zuerst die Rotationsbewegung. Die Rotationsenergie der Kerne ist

$$\mathcal{H}_{k,kin} = \frac{\vec{L}^2}{2I}.$$

Hier beschreibt $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ wie üblich den Drehimpuls und

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

das Trägheitsmoment des Moleküls bezüglich der betrachteten Achse. Mit den Eigenwerten des Drehimpulsoperators erhält man für die Energien der Rotationszustände

$$\mathcal{E} = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}.$$

Im Rotations-Grundzustand sind die beiden Kerne symmetrisch. Deshalb ist dieser Zustand nur mit dem antisymmetrischen Grundzustand kompatibel, d.h. das Wasserstoffmolekül kann nur dann in den Rotations-Grundzustand gehen, wenn die Kernspins im Singulett Zustand $|\uparrow\downarrow\rangle$ sind.

Die Energieunterschiede zwischen den Rotationszuständen können mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie gemessen werden. Allerdings ist dafür das Wasserstoffmolekül nicht gut geeignet, da die Übergänge durch das elektrische Dipolmoment induziert werden und H_2 kein elektrisches Dipolmoment besitzt. In Abb. 10.26 das Rotationspektrum von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ dargestellt. Es enthält Absorptionslinien bei den Frequenzen

$$\omega_k = \frac{\hbar}{2I} 2k, \quad k = 1, 2, \dots$$

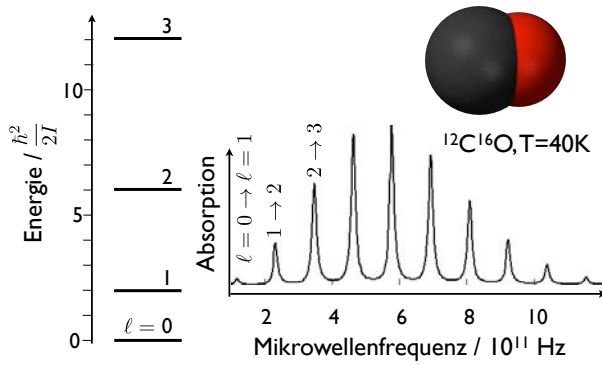


Abbildung 10.26: Rotationspektrum von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ bei $T = 40\text{ K}$.

Je nach Temperatur sind die Zustände unterschiedlich stark besetzt, so dass die Linien mit unterschiedlicher Amplitude erscheinen.

10.4.8 Ortho-/Para Wasserstoff

H_2 ist der kleinste mögliche Rotator, mit einem Trägheitsmoment

$$\begin{aligned} I_{\text{H}_2} &= \frac{1}{2} m_p R_{eq}^2 \\ &\approx \frac{1}{2} \cdot 1.7 \cdot 10^{-27} \cdot (7.4 \cdot 10^{-11})^2 \\ &\approx 4.6 \cdot 10^{-48} \text{ m}^2 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Damit entspricht die Energie eines Rotationsquants

$$\Delta \mathcal{E}_{0 \rightarrow 1} = \frac{\hbar^2}{I} \approx \frac{10^{-68}}{4.6 \cdot 10^{-47}} \approx 2.4 \cdot 10^{-21} \text{ J}.$$

Die entspricht einer Temperatur

$$T = \frac{\Delta \mathcal{E}_{0 \rightarrow 1}}{k_B} = \frac{2.4 \cdot 10^{-21}}{1.4 \cdot 10^{-23}} \approx 172 \text{ K}.$$

Unterhalb dieser Temperatur friert die Rotation ein, d.h. die Moleküle befinden sich fast ausschließlich im Rotations-Grundzustand.

Die beiden Atomkerne des Wasserstoff Moleküls sind im Normalfall Protonen, also Fermionen. Die Rotation tauscht die beiden Kerne aus. Damit müssen wir das Pauli-Prinzip berücksichtigen. Rotationszustände mit gerader Rotationsquantenzahl besitzen gerade Parität bezüglich Austausch der beiden Protonen; Zustände mit ungeradem ℓ ungerade

Parität. Damit der Zustand insgesamt ungerade wird müssen wir gerade Rotationszustände mit ungeraden Spinzuständen (Singulett) und ungerade Rotationszustände mit geraden Spinzuständen (Triplett) kombinieren.

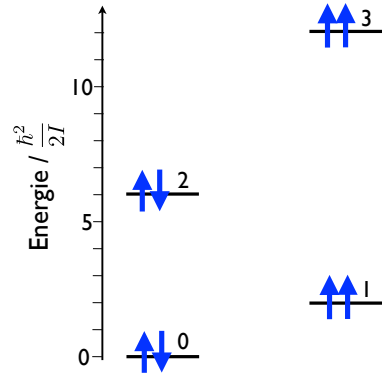


Abbildung 10.27: Kernspinzustände im H_2 Molekül für verschiedene Rotationszustände.

Der Rotations-Grundzustand hat gerade Parität und somit müssen die beiden Kernspins bei tiefen Temperaturen im Singulett Zustand sein. Dies bedeutet unter anderem, dass Wasserstoff-Gas nur dann in den Rotationsgrundzustand übergehen kann, wenn die Kernspins entsprechend in den Singulett-Zustand wechseln. Dies ist für ungestörte Wasserstoffmoleküle ein sehr langsamer Prozess. Man kann somit umgekehrt, wenn man mit sehr kaltem Wasserstoff anfängt, reine Kernspin-Singulett Zustände für lange Zeit aufbewahren. Beim Aufwärmen werden dann nur die geraden Rotationszustände besetzt. Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht bei hohen Temperaturen, enthält Wasserstoffgas eine 3:1 Mischung von Ortho-/Parawasserstoff, entsprechend dem Entartungsgrad.

10.4.9 Polare Bindungen

Bindungen können nicht nur zwischen identischen Atomen gebildet werden, sondern auch zwischen unterschiedlichen, wie z.B. zwischen Wasserstoff und Fluor im HF Molekül. Das Fluor Atom hat die Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$. Somit besetzen alle außer einem Elektron paarweise Atomorbitale.

Das einzelne nicht gepaarte Elektron kann mit dem Wasserstoff eine Bindung eingehen. Wenn wir für die beiden ungepaarten Elektronen einen Hamiltonoperator schreiben, so ist dieser nicht mehr symmetrisch.

Im Grenzfall großer Energiedifferenz $\mathcal{H}_{HH} - \mathcal{H}_{FF}$ werden die Energien gleich den atomaren Energien und damit die molekularen Zustände gleich den atomaren Zuständen - es findet keine Bindung statt.

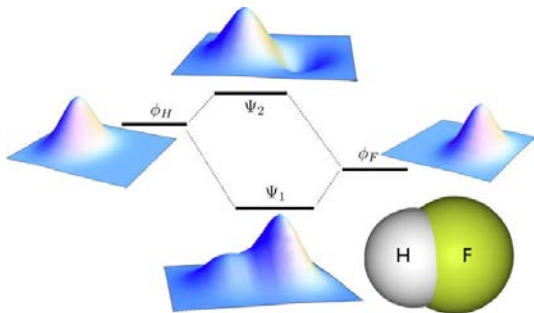


Abbildung 10.28: Molekülorbitale in HF.

Sind die beiden Terme jedoch vergleichbar, so wird die Energie des symmetrischen Molekülorbitals Ψ_1 etwas unter die Energie des ϕ_F Orbitals abgesenkt und Elektronendichte zwischen die beiden Kerne verschoben. Dieses bindende Molekülorbital kann jetzt von den beiden bisher ungepaarten Elektronen besetzt werden, wobei ihre Spins antiparallel sein müssen. Die dazu orthogonale Linearkombination Ψ_2 besitzt wieder einen Knoten. Seine Energie liegt etwas oberhalb des $1s$ Orbitals des Wasserstoffatoms.

Nicht nur die Energien der beiden Zustände liegen näher bei einem der beiden Atome, auch die Zustände erben hauptsächlich den Charakter von einem der beiden Bindungspartner: das bindende Orbital liegt näher am Fluor, das antibindende näher beim Wasserstoff. Dadurch erhält das Fluor eine partiell negative Ladung, der Wasserstoff eine partiell positive Ladung.

Beim Wassermolekül besitzt der Sauerstoff zwei ungepaarte Elektronen, welche mit jeweils einem Wasserstoffatom eine Bindung eingehen können. Auch hier wird Elektronendichte in Richtung auf den Sauerstoff verschoben, so dass dieser eine negative Teil-

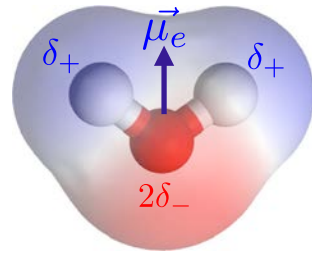


Abbildung 10.29: Polarisierte Bindungen im Wassermolekül.

ladung erhält, die Wasserstoffatome eine partiell positive Ladung.

10.4.10 Anzahl Bindungen

Während der Wasserstoff nur ein Elektron besitzt, welches Bindungen eingehen kann, haben andere Atome mehr Valenzelektronen. Bei den Halogenen sind es jeweils sieben Elektronen in der äußersten Schale, wovon sechs gepaart sind, so dass eines für eine Bindung zur Verfügung steht. Der Sauerstoff besitzt sechs Valenzelektronen, von denen vier gepaart sind, so dass 2 für Bindungen übrig bleiben. Beim Stickstoff sind es fünf Elektronen und drei Bindungen; allerdings tritt der Stickstoff auch häufig mit einer positiven Ladung auf, so dass er nur noch vier Elektronen besitzt, welche vier Bindungen eingehen können.

Zwischen zwei Kernen können auch Bindungen entstehen, an denen mehr als 2 Elektronen beteiligt sind. So sind die beiden Atome in einem Sauerstoffmolekül durch eine Doppelbindung verbunden, im Stickstoffmolekül wird die Bindung durch drei Elektronenpaare gebildet.

Es gilt in den meisten Fällen die "Edelgasregel":

Edelgasregel / Oktettregel

In einem stabilen Molekül erreichen alle Atome die elektronische Konfiguration eines Edelgases, sofern alle Elektronenpaare aus den eingegangenen Bindungen mitgezählt werden.

Wir betrachten als Beispiel das Wassermolekül H_2O . Die beiden Wasserstoffatome besitzen je ein Elek-

tron, der Sauerstoff sechs. Nach der Bildung von Wasser finden wir am Sauerstoff zusätzlich zu den sechs Elektronen des Sauerstoffs je ein Elektron der Wasserstoffatome in den OH-Bindungen. Die Summe von acht Elektronen entspricht der abgeschlossenen Schale des Neon. Die Wasserstoffatome erhalten durch das Elektronenpaar in den OH Bindungen die Helium-Konfiguration.

10.4.11 Bindungstypen

Beim Wasserstoffmolekül wird die Bindung zwischen zwei s-Orbitalen gebildet. Dies ist keineswegs die einzige Möglichkeit.

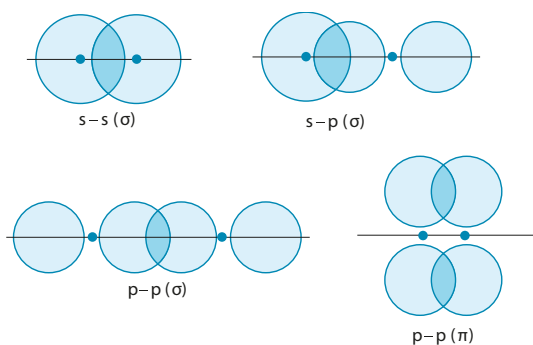


Abbildung 10.30: Unterschiedliche Arten der Elektronen-Paar Bindung.

Die wichtigste Voraussetzung für das Zustandekommen einer Bindung ist, dass zwischen den beteiligten Orbitalen ein nicht verschwindender Überlapp besteht. Dies kann z.B. durch den Überlapp zwischen einem s- und einem p-Orbital geschehen, oder zwischen 2 p-Orbitalen. Diese drei Fälle zeichnen sich durch Rotationssymmetrie um die Bindungsachse aus. Sie werden deshalb als σ -Bindungen bezeichnet. In allen drei Fällen ist die Elektronendichte auf der Verbindungsachse zwischen den beiden Atomkernen maximal.

Eine andere Möglichkeit ist die p-p (π) Bindung. Diese wird gebildet durch den Überlapp zwischen zwei p-Orbitalen, die senkrecht auf der Verbindungsachse liegen. In diesem Fall verschwindet die Elektronendichte auf der Bindungsachse.

10.4.12 Hybridorbitale

Im Kapitel 10.3.7 hatten wir gezeigt, dass der Kohlenstoff-Grundzustand die Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ besitzt. Damit müsste der "2-wertig" sein, d.h. 2 Bindungen eingehen können. Alle Beispiele zeigen, dass dies nicht der Fall ist. Statt dessen ist er 4-wertig, d.h. er besitzt praktisch vier ungepaarte Elektronen, welche jedes eine einzelne Bindung eingehen können.

Man kann diesen Befund erklären, wenn man die 2s und 2p Orbitale als näherungsweise entartet betrachtet. Dann ist es möglich, daraus als Linearkombination neue Basisorbitale zu bilden, sogenannte Hybridorbitale. Dabei kommen sp , sp^2 und sp^3 Hybride vor, bei denen 1, 2 oder 3 p-Orbitale mit dem s-Orbital "hybridisiert" werden. Die übrigen p-Orbitale bleiben erhalten.

Wir schreiben die sp^3 Hybridorbitale als

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

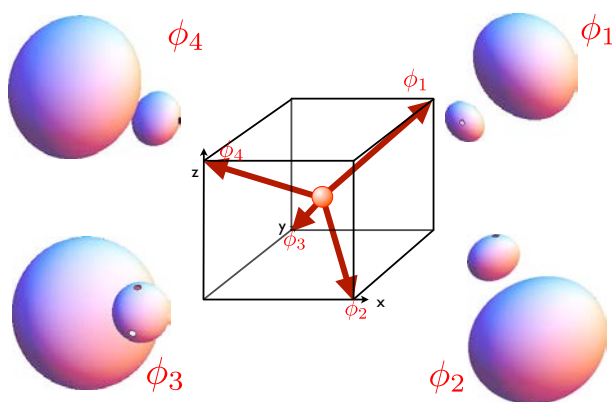


Abbildung 10.31: Richtung der sp^3 -Orbitale.

Das Resultat ist jeweils ein Orbital, welches rotationssymmetrisch um eine Würfeldiagonale ist:

ϕ_1	(1,1,1)
ϕ_2	(1,-1,-1)
ϕ_3	(-1,1,-1)
ϕ_4	(-1,-1,1)

Die vier resultierenden Orbitale haben die Symmetrie eines Tetraeders. Zwischen den Raumdiagonalen des Würfels ist der Winkel 109.5° . Diesen Winkel findet man deshalb in sehr vielen Molekülen.

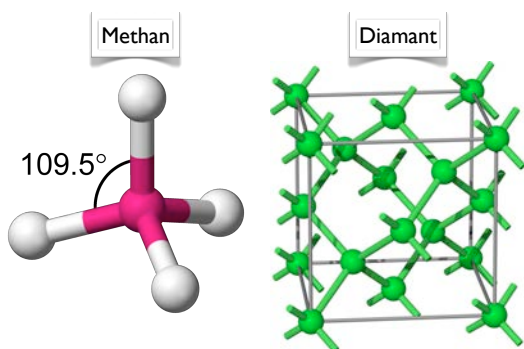


Abbildung 10.32: Struktur von Methan und Diamant.

Perfekt findet man die Struktur z.B. in Methan (CH_4): hier sind die HCH-Winkel alle gleich 109.5° , d.h. die vier Wasserstoffatome sitzen auf den Ecken eines Tetraeders. Den gleichen Bindungswinkel findet man im Diamant oder in vielen Strukturen, die von der Diamantstruktur abgeleitet sind, wie z.B. verschiedene Halbleiter. Etwas verzerrt findet man den Winkel auch in Wasser wieder: dort beträgt der HOH-Winkel 104.5° . Die Tatsache, dass er etwas kleiner ist als der Tetraeder Winkel kann man so interpretieren, dass die Wasserstoffatome weniger Platz benötigen als die Elektronenpaare in den beiden verbleibenden Orbitalen.

In flüssigem oder festem Wasser wird die Struktur noch etwas symmetrischer, da sich dort im Schnitt auch in der Nähe der freien Elektronenpaare Wasserstoffatome befinden, welche schwache Bindungen, sogenannte "Wasserstoffbrücken" bilden.

10.4.13 sp und sp^2 Hybride

Nicht immer sind alle 3 p Orbitale mit dem s-Orbital hybridisiert. Stehen weniger als vier Bindungspart-

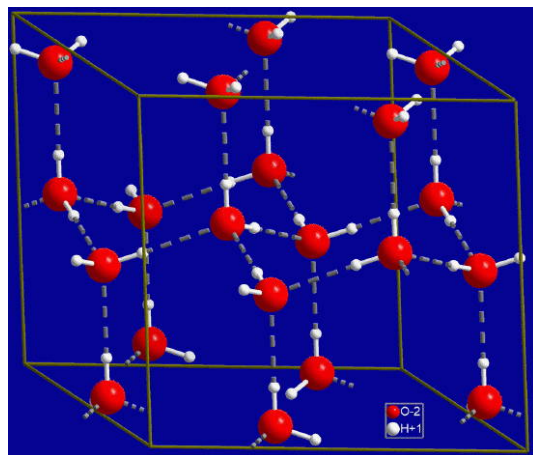


Abbildung 10.33: Struktur von hexagonalem Eis.

ner zur Verfügung, werden nur 1 oder zwei p Orbitale mit dem s Orbital hybridisiert. Dies Fälle werden als sp , resp. sp^2 Hybridisierung bezeichnet.

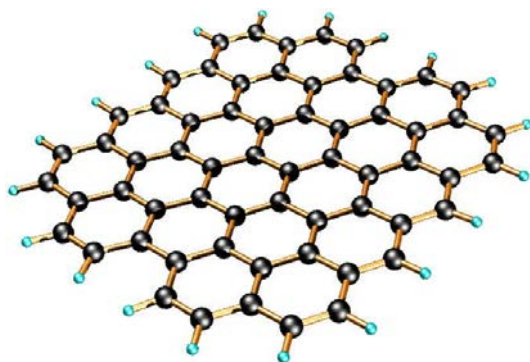


Abbildung 10.34: Struktur von Graphen.

Das bekannteste Beispiel für ein sp^2 Hybrid ist Graphit, resp. Graphen. Hier bilden das s Orbital mit dem p_x und dem p_y Orbital drei sp^2 Orbitale, welche in der xy -Ebene gleichmässig, also mit einem Winkel von 120° angeordnet sind. Dies ergibt ein regelmäßiges hexagonales Muster. Das Elektron im verbleibenden p_z Orbital bildet mit den anderen delokalisierte π -Orbitale.

Stehen nur 2 Bindungspartner zur Verfügung, so werden aus dem s und einem p Orbital noch 2 sp Hybride gebildet, welche einen Bindungswinkel von 180 Grad haben. Ein typisches Beispiel dafür ist Acetylen, respektive Ethin.

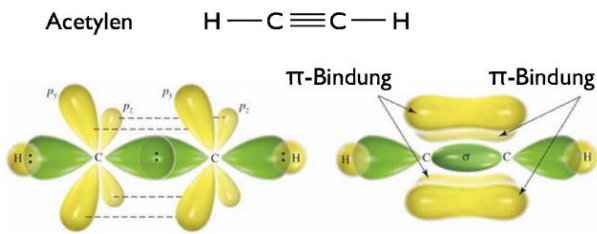


Abbildung 10.35: Struktur von Acetylen / Ethin.