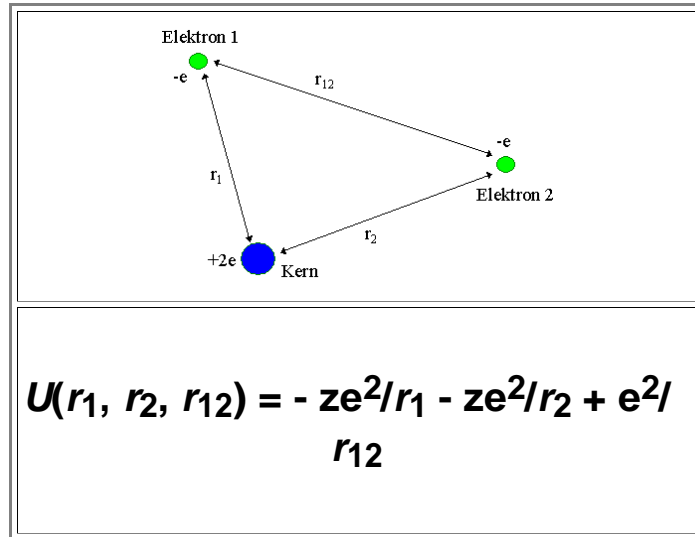


2.1.5 Lösungen der Schrödingergleichung und Aufbau aller Atome

Lösung der Schrödingergleichung für beliebige Atome

Nach dem einfachsten Atom, dem Wasserstoff, ist das nächst einfache Atom das Helium mit der Ordnungszahl 2. Es hat im neutralen Zustand 2 Elektronen.

- Um die Schrödingergleichung für das System aufstellen zu können, brauchen wir die potentielle Energie der Elektronen. Die Beziehung dafür kann noch einfach formuliert werden. Dazu addieren wir die potentiellen Energien von Elektron 1 und Elektron 2 im Feld des Atomkerns sowie die potentielle Energie, die aus der Abstoßung der beiden Elektronen resultiert.



Die Abstandsvektoren r_1 , r_2 , r_{12} sind eindeutig durch die (mathematischen) Koordinaten x_1 , y_1 , z_1 und x_2 , y_2 , z_2 der beiden Elektronen gegeben, damit ist auch U eine Funktion dieser Koordinaten.

Damit läßt sich die Schrödingergleichung hinschreiben; es ist einfach das obige Potential einzusetzen. Die Wellenfunktion ψ hängt jetzt aber von den Koordinaten x_1 , y_1 , z_1 und x_2 , y_2 , z_2 ab, d.h. von einem Ort r_1 und einem Ort r_2 .

- Damit wird die Wellenfunktion eine Funktion mit 6 Variablen:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

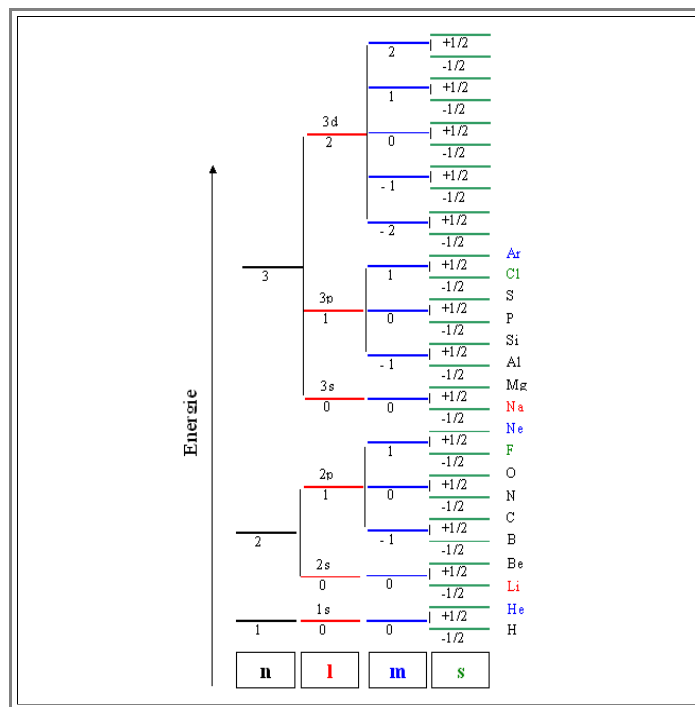
Was bedeutet das?

- Wie zuvor, gibt das Betragsquadrat von $\psi = \psi \cdot \psi^*$, die Wahrscheinlichkeit an, die Elektronen irgendwo zu finden. Für die Orte r_1 und r_2 ist $\psi \cdot \psi^*$ damit die Wahrscheinlichkeits(dichte), das erste Elektron am Ort $r_1 = (x_1, y_1, z_1)$ und gleichzeitig das zweite Elektron am Ort $r_2 = (x_2, y_2, z_2)$ zu finden.
- Beim Würfeln mit zwei Würfeln wäre das nichts anderes, als die Wahrscheinlichkeit $w(2, 5)$, z.B. mit einem Würfel eine 5 und mit dem anderen eine 2 zu würfeln. Das ist übrigens etwas anderes, als die Wahrscheinlichkeit $w(7)$, d.h. mit zwei Würfeln eine 7 zu würfeln. Es lohnt sich, darüber mal kurz nachzudenken - wir werden das noch brauchen!
- $\psi(r_1, r_2)$, und gleichzeitig die Gesamtenergie E , ergeben sich wiederum aus der Lösung der Schrödingergleichung für diesen Fall. Die Kenntnis von ψ enthält wiederum alle Informationen über das System - unser He-Atom - die es gibt; aus ψ lassen sich alle meßbaren Größen berechnen.

So weit, so gut. Leider können weder wir, noch sonst jemand, die Schrödingergleichung für zwei (oder mehr) Elektronen geschlossen lösen (das ist so ähnlich wie in der Himmelsmechanik das Dreikörperproblem; z.B. Sonne, Erde und Mond). Selbstverständlich gibt es Näherungen; spätestens bei "komplizierten" Atomen oder Molekülen mit vielen Elektronen, sind aber auch Näherungen für Lösungen des Gesamtsystems nicht mehr ganz einfach machbar.

- Damit sind wir erst mal in einer Sackgasse, glücklicherweise gibt es aber einen Ausweg: Man kann eine extrem simple Näherung machen, die eine einfache und qualitativ richtige Betrachtung auch komplizierter Atome erlaubt, allerdings keine guten Zahlenwerte mehr liefert.
- Der Trick ist, nicht alle Elektronen eines Atoms zu betrachten, sondern nur eines. Gedanklich denken wir uns die restlichen Elektronen gleichmäßig über das Volumen des Atoms verschmiert. Das eine übriggebliebene Elektron "sieht" dann nur eine irgendwie verschmierte positive Ladung, da die negativen Ladungen der verschmierten Elektronen die Kernladung bis auf eine Elementarladung kompensieren.

- Damit haben wir die Betrachtung unseres beliebigen Atoms vereinfacht auf die Betrachtung eines Atoms, das dem Wasserstoffatom sehr ähnlich ist: Ein Elektron ist im Potential *einer* positiven Elementarladung zu betrachten - allerdings ist diese positive Ladung nicht mehr *punktförmig*.
- Wir erhalten dann als Lösung der Schrödingergleichung Wellenfunktionen für das *eine* Elektron, die völlig analog zu den Lösungen des Wasserstoffatoms sind.
- Da aber das Potential kein Punktpotential mehr ist, und das ganze ja nur eine *Näherung* darstellt, können wir weder erwarten, daß die Zahlenwerte für die Gesamtenergie noch stimmen, noch gibt es einen Grund anzunehmen, daß die Energie weiterhin bezüglich der Quantenzahlen *l*, *m*, und *s* entartet ist. Auch die genaue Form der Orbitale könnte etwas anders sein.
- Aber *s*-Orbitale bleiben kugelsymmetrische *s*-Orbitale, die Keulen der *p*-Orbitale bleiben Keulen, usw. usw.. Mit diesem Ansatz erhalten wir - *ohne überhaupt zu rechnen* - folgendes Ergebnis:
- *Jede* Lösung der Schrödingergleichung für ein Elektron in einem beliebigen Atom wird weiterhin durch die vier Quantenzahlen *n*, *l*, *m*, *s* beschrieben.
- Als Wellenfunktion für das *eine* Elektron, das wir herausgegriffen haben, stehen - leicht modifiziert - die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms zur Verfügung. Insbesondere sind die Orbitalformen in ihren *Symmetrien* unverändert.
- Zu jedem Satz von Quantenzahlen gehört weiterhin eine Gesamtenergie *E*; allerdings kann der Zahlenwert *sehr verschieden* von den Wasserstoff-Werten sein.
- Die beim Wasserstoffatom vorliegende Entartung (*E* nur abhängig von *n*, nicht von *l*, *m* und *s*) muß nicht mehr vorliegen; zur selben Hauptquantenzahl *n* können - je nach *l*, *m* und *s* - *verschiedene* Gesamtenergien vorliegen.
- Damit kann ein Atom als ein System verstanden werden, das für die gebundenen Elektronen bestimmte Orbitale als mögliche Elektronenzustände aufweist, charakterisiert durch einen Satz von Quantenzahlen und eine zugehörige Gesamtenergie. Graphisch stellt man dies häufig ganz schematisch in einem **Quantenzahlen - Energie Diagramm** dar:



- Allerdings nehmen wir am Rande war, dass dies eine rein schematische Auftragung ist. Die wahre Energie, die zu einem Satz von Quantenzahlen gehört, folgt nicht dem einfachen "Leiter" Schema der Graphik, das immer gleiche Abstände zwischen den Energie "Sprossen" zeigt. Insbesondere kehrt sich gelegentlich sogar die Reihenfolge um, z.B. liegen die **3d** - Energieniveaus höher als das **4s** Niveau - deswegen stehen nach **Ar** auch keine Elementsymbole mehr an den Niveaus. Mehr dazu in einem [eigenen Modul](#).

Besetzung der verfügbaren Zustände mit Elektronen

Nehmen wir als Beispiel jetzt ein *Silizium* Atom, dann müssen wir **14** Elektronen auf die vorhandenen Zustände verteilen. Geben wir auf jeden Zustand *ein* Elektron, landen wir beim $3p^2$ (d.h. wir haben zwei Elektronen auf den zu $n = 3$ und $l = p$ gehörenden **6** Zuständen); für die anderen Elemente gilt entsprechendes.

Die Energien sind hier völlig willkürlich dargestellt; sie sind bei jedem Atom anders. Allerdings bleibt die ungefähre Wichtung erhalten: Zustände mit *kleinen* Quantenzahlen; damit großen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in Nähe des Atomkerns, liegen energetisch "*tiefl*". Die Elektronen sind stark gebunden; man bräuchte viel Energie um sie aus dem Atom abzulösen.

Im obigen Bild sind die Elektronen gleichmäßig auf die verfügbaren Zustände verteilt, aber *nach welchem Kriterium?* *Wie beim Wasserstoffatom* fragen wir uns wieder, wo die Elektronen nun sind, welche Zustände sie jetzt wirklich besetzen.

Die *intuitive* Antwort, basierend auf der klassischen Physik, wäre, daß sie alle - oder doch fast alle - auf dem energetisch tiefsten Niveau sich befinden, da wir zu wissen glauben, daß alle sich selbst überlassene Systeme zum *Minimum der Energie streben*. *Aber*

Die Intuition ist völlig falsch!
(die klassische Physik hier auch)

Denn in der Welt der Quantenphysik gilt das nach dem Physiker Wolfgang *Pauli* benannte **Pauli Prinzip**, auch *Paulisches Ausschließungsprinzip* genannt. Es ist von ungeheurer Wichtigkeit und besagt etwas sehr einfaches:

**Teilchen mit *halbzahligem* Spin
(und dazu gehören die Elektronen)
dürfen *nie* Zustände einnehmen,
die in allen Quantenzahlen übereinstimmen.**

Der Umkehrschluß ist auch gültig: Teilchen mit *ganzzahligem* Spin dürfen das!

Das Pauli Prinzip hat extreme Konsequenzen; würde es nicht gelten, sähe das Universum sehr verschieden aus - aber *wir* wären ganz sicher nicht hier um das zu konstatieren! Warum das Pauli Prinzip gilt, auf welcher tieferen Einsicht es beruht - das behandeln wir schon deshalb hier nicht näher, weils es letztlich *niemand* so recht weiß. Ein *kleines bißchen mehr* zum Pauli-Prinzip findet sich aber im [Link](#).

Der Spin ist also wichtig, und wir müssen uns etwas näher mit ihm beschäftigen.

Der Spin

Was ist der *Spin eines Teilchens*? Am besten ist es, sich den Spin als ist eine *elementare Eigenschaft* vorzustellen, die ein Teilchen hat, und die nicht ohne Zerstörung des Teilchens geändert werden kann.

Es ist so ähnlich wie bei der (Elementar)ladung oder der Masse eines Elektrons (oder anderen Elementarteilchens): Es sind Eigenschaften des Teilchens, die es hat und die wir messen können. *Was* aber eine *Ladung* "eigentlich" ist - das "weiß" niemand.

Ähnlich wie die Ladung oder die Masse, gibt es auch den *Spin* auch nur in festen, unabänderlichen und unzerstörbaren (in diesem Fall dimensionslosen) Werten

Entdeckt wurde der Spin **1926**, mehr dazu im [Link](#).

Der Spin ist nicht *direkt* meßbar, er erscheint je nach experimenteller "Blickrichtung" entweder als *Drehimpuls* oder als **magnetisches Moment**.

Im Gegensatz zur *elektrischen Ladung* ist der Spin s aber so etwas ähnliches wie ein *Vektor*; man denke sich dazu einen kleinen Pfeil der Länge $1/2$ und Richtung "up" oder "down", "links" oder "rechts" - wie es beliebt.

Mit einem Spin verkoppelt ist immer ein mechanischer Drehimpuls S . Dieser **Spindrehimpuls** ist sehr einfach zu berechnen; wir haben (etwas salopp formuliert)

$$S = s \cdot \hbar$$

Für ein Elektron (oder Proton, oder Neutron, oder ...) findet man S relativ zu einer willkürlichen Achse *immer* nur mit den Werten $+\hbar/2$ oder $-\hbar/2$; d.h. unser kleiner Pfeil zeigt in die gewählte Richtung (+) oder in die Gegenrichtung (-); aber *nie* woanders hin. .

Das Plancksche Wirkungsquantum hat hier die Funktion des *elementaren Drehimpulsquants*. Man ist damit versucht, sich das Teilchen als kleinen Kreisel vorstellen; aber das ist eine Analogie die nicht weit trägt.

- Denn das kleine Magnetchen, oder genauer gesagt, das magnetische Moment, das sich beispielweise bilden müßte, wenn eine Ladung im Kreis herumläuft - wie es bei einem geladenen Kügelchen, als das man sich ein Elektron mit Drehimpuls ja vorstellen müßte - liegt zwar in Form des magnetischen Moments des Elektrons vor, aber es hat den "falschen" Zahlenwert
- Magnetisches Moment heißt, daß das Elektron (oder ein anderes Elementarteilchen) sich wie ein kleiner Stabmagnet mit Nord- und Südpol benimmt. Jede Ladung die sich im Kreis bewegt hat ein magnetisches Moment, aber interessanterweise hat auch das elektrisch neutrale Neutron ein magnetisches Moment. Wir nehmen einfach mal hin, daß auch das magnetische Moment eines Elementarteilchens gequantelt ist und einen bestimmten Teil einer elementaren Einheit besitzt, dem **Bohrschen Magneton** $m_B = 1.1654 \cdot 10^{-29} \text{ Vsm}$. Mehr im Link.
- ▶ Alle Elementarteilchen besitzen einen halb- oder ganzzahligen Spin (wenn man, etwas sophisticated, Spin = 0 als ganzzahlig mitrechnet). Der Spin eines Teilchens ist wie die elektrische Ladung immer gequantelt, d.h. kommt immer nur als Vielfaches von $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ vor.
 - Elementarteilchen haben damit immer eine *halbzahlige* oder *ganzzahlige* Spinquantenzahl, oder salopp ausgedrückt, Spin, z.B. $s = 1/2$, $s = 3/2$, oder $s = 0$, $s = -1$, $s = 2$. Teilchen mit *halbzahligem* Spin - die *Fermionen* - sind insbesondere:
 - **Elektronen**: Ihr Spin ist $\pm \frac{1}{2}$.
 - **Protonen** und **Neutronen**: Ihr Spin ist ebenfalls $\pm \frac{1}{2}$.
 - *Exoten*, wie das **Omega**-Teilchen mit Spin $\pm 3/2$.
 - Alle diese Teilchen haben den Spin $1/2$ oder ein Vielfaches von $1/2$; man nennt alle Teilchen mit *halbzahligem Spin* **Fermionen** (nach dem Physiker Enrico **Fermi**) - in der Einführung in die Materialwissenschaft Teil II werden wir lernen, warum.
- ▶ Teilchen mit *ganzzahligem* Spin - man nennt sie nach Chandraseka **Bose** generell **Bosonen** - sind:
 - **Mesonen** (die Teilchen die die Bindungskräfte im Atomkern vermitteln). Ihr Spin ist **0**
 - **Photonen**, die "Lichtteilchen". Sie sind in diesem Zusammenhang ganz wichtig; ihr Spin ist **1**.
- ▶ Spätestens beim Beispiel des Photons wird klar, daß die Vorstellung des Spins als ein sich drehendes "Kügelchen" seine Tücken hat. Es ist besser, den Spin eines Teilchens als elementare Eigenschaft zu akzeptieren, die ähnlich wie die Ladung *immer erhalten bleibt*.
- ▶ Das Pauli-Prinzip hat weitreichende Konsequenzen; wir werden einige davon noch kennenlernen.
 - *Aber warum gilt es?* Was ist so fundamental verschieden zwischen Fermionen und Bosonen?
 - Hier liegt eine der tiefsten Fragen der Physik versteckt. Selbst Richard **Feynman**, berühmt dafür, daß er selbst die kompliziertesten Dinge einfach (und trotzdem richtig) erklären konnte, hat hier das Handtuch geworfen - man muß das Pauli-Prinzip einfach als Naturgesetz akzeptieren.

Besetzungsschema

- ▶ Die Besetzung der bei einem Atom vorhandenen Zustände unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzip ist nun einfach: Wir starten mit der kleinsten Quantenzahl und füllen das dadurch definierte Energieniveau mit *einem* Elektron. Wir bekommen das Wasserstoffatom im Grundzustand. Die Quantenzahlen des Elektrons sind
 - $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $s = +1/2$. Da im Kontext des hier behandelten Atommodells der Spin sich als Drehimpuls "zeigt", müssen wir das Vorzeichen betrachten. Wir hätten auch $s = -\frac{1}{2}$ nehmen können; aber wir müssen uns für eine der beiden Möglichkeiten entscheiden; welche ist egal. Zur leichteren Ansprache nennen wir es ein $1s^1$ - Elektron.
 - Das **He** - Atom braucht ein weiteres Elektron; dieses hat nun dem Pauli-Prinzip folgend die Quantenzahlen $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $s = -\frac{1}{2}$. In der Kurzschreibweise ist es ein $1s^2$ - Elektron. Die **2** als "Hochzahl" am **s** drückt dabei nur aus, daß es das *zweite* Elektron ist, das diesen Zustand besetzen kann - ob man ihm Spin $1/2$ oder $-1/2$ zuschreibt, ist willkürlich. Alle zu $n = 1$ gehörenden Orbitale sind jetzt besetzt, wir haben eine *vollständig gefüllte* erste "**Schale**".
 - Für das **Li** - Atom mit *drei* Elektronen hat es auf den $1s$ -Niveaus, die durch $n = 1$ und $l = 0$ definiert sind, *keinen* Platz mehr. Das nächste Niveau ist durch $s = 2$, $l = 0$, $m = 0$, $s = +1/2$ definiert, wir bekommen das $2s^1$ - Elektron. Wir haben jetzt begonnen, die $n = 2$ Schale zu besetzen; sie kann insgesamt **8** Elektronen aufnehmen.
 - Davon **2** für den **s** - Zustand, und **6** im **p** - Zustand. Die Hochzahl gibt dabei immer an wieviele der vorhandenen Zustände **s,p,d,...** besetzt sind; sie kombiniert dabei die Quantenzahlen **m** und **s**.
 - *Und so weiter und so fort*. Dieses Bildungsprinzip ist im obigen Bild schon berücksichtigt.

- ▶ In der schematischen Grafik ist jeder Zustand bei einer anderen Energie eingezeichnet, das kann, aber muß nicht sein, da einige Zustände ja entartet sein können, d.h. dieselbe Energie besitzen.
- ▶ Uns fällt auf: Immer wenn in einer Schale die **p** - Niveaus vollständig gefüllt sind, d.h. alle möglichen Zustände durch Elektronen besetzt sind, ist das zugehörige Atom ein **Edelgas** - wir reden von einer **vollbesetzten Schale**.
 - Edelgase sind **edel**, weil sie so gut wie nicht mit anderen Elementen reagieren und keine Moleküle bilden - nicht mal mit sich selbst. Deshalb sind sie **Gase**, denn eine Flüssigkeit oder ein Festkörper verlangt per definitionem, daß ein Atom sich an andere Atome "bindet".
 - Wir wissen, daß die Neigung Bindungen einzugehen von der **Temperatur** abhängt; bei hohen Temperaturen ist alles gasförmig. Aber Edelgase bleiben auch bei extrem **tiefen Temperaturen noch gasförmig**; Helium verflüssigt erst **4 K** über dem absoluten Nullpunkt (und wird überhaupt nie fest)! Sie sind also chemisch inert.
- ▶ Auch die Elemente, denen gerade noch ein Elektron für eine vollbesetzte Schale **fehlt**, sind sich chemisch ähnlich; dasselbe gilt für die Elemente, die eines **zuviel** besitzen.
 - Wir haben die chemischen Familien der **Halogenide** beziehungsweise **Alkalimetalle** - beides äußerst reaktive und aggressive Elemente, die in der Natur deshalb auch nie elementar vorkommen, sondern immer nur im Verbund mit anderen Atomen.
- ▶ Offenbar gibt es Regeln, die allgemeine chemische Eigenschaften und gefüllte Elektronenzustände miteinander verknüpfen. Sie sollen im nächsten Unterkapitel angesprochen werden.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.1.5