

4.3 Der Bau der Atome

4.3.1 Das Wasserstoffatom

Das klassische Modell des Wasserstoffatoms besteht aus einem Elektron, welches durch die Coulombkraft gebunden auf einer Kreisbahn um den Kern, das Proton, läuft. Aus dem Kraftgleichgewicht

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (179)$$

folgt für die Summe von kinetischer und potentieller Energie

$$W = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{\alpha\hbar c_0}{r} = -\frac{\alpha\hbar c_0}{2r}, \quad (180)$$

worin die sehr praktische Abkürzung

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c_0} \quad (181)$$

für die sog. Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante gewählt wurde. Zahlenmäßig gilt $1/\alpha = 137.05$. In (164) sind alle Werte von r möglich. Elektronen auf Kreisbahnen strahlen aber elektromagnetische Wellen ab, und so wird das Elektron nach innen spiralen, das H-Atom ist instabil. In der Quantenmechanik gibt es keine definierten Bahnen, aber Energien. Mit der Abschätzung $pr = \hbar$ wird (164) durch

$$W = \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{\alpha\hbar c_0}{r} \quad (182)$$

ersetzt. Diese Energie hat ein Minimum bei dem Bohrschen Radius

$$a_B = \frac{\hbar c_0}{\alpha W_{e,0}} \quad (183)$$

mit dem Zahlenwert $5.29 \cdot 10^{-11}$ m. Die minimale Energie beträgt

$$W_{\min} = -\frac{1}{2}\alpha^2 W_{e,0} \quad (184)$$

mit dem Zahlenwert -13.60 eV. Eine typische atomare Energieeinheit ist $R_y = 13.6$ eV (Rydberg). Die genauere Rechnung (Schrödingergleichung für Materiewellen im Coulombfeld) ergibt als mögliche Energiewerte für ein Elektron im Feld eines Kerns der Kernladungszahl Z

$$W_n = -\frac{R_y Z^2}{n^2}, \quad (185)$$

worin die Hauptquantenzahl n die Werte $1, 2, 3, \dots$ bis ∞ annehmen kann. Anschaulich bedeutet dies, daß es in einem Atom der Abmessung D stehende Materiewellen mit den Wellenlängen

$$\lambda_n = \frac{2D}{n} \quad (186)$$

gibt. Das numerisch richtige Resultat wird mit $D = \pi r$ erzielt.

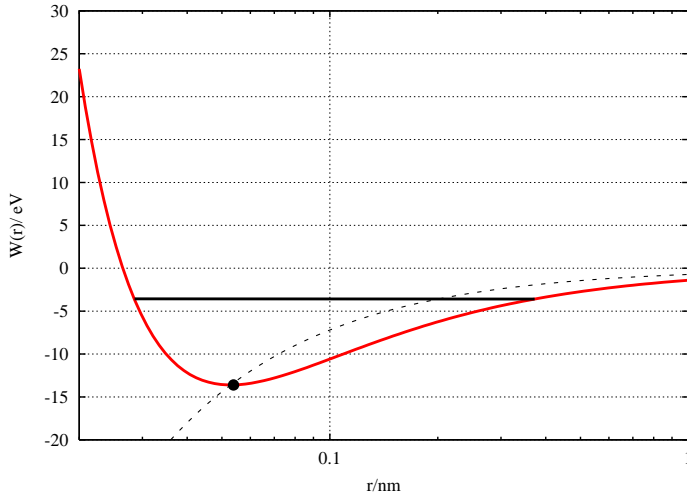


Abbildung 30: Gesamtenergie W des Wasserstoffatoms in der Quantenmechanik (durchgezogene Linie) und in der klassischen Physik (gestrichelte Linie). Zusätzlich sind die 2 niedrigsten quantenmechanisch erlaubten Energieniveaus eingetragen.

Beim Übergang von einem Energieniveau zu einem anderen wird der Energiesatz durch Abstrahlung (bzw. Absorption) eines Photons der Frequenz

$$f = \frac{W_m - W_n}{h} \quad (187)$$

erfüllt. Damit ist das Linienspektrum der Atome erklärt. Die Ionisierungsenergie ist die Energie, die aufgewendet werden muß, um das Elektron mit der höchsten Energie aus dem Atom zu entfernen, im H-Atom also $1 R_y$.

4.3.2 Quantisierung des Drehimpulses.

Eindimensionale stehende Wellen haben eine Quantenzahl, in 3 Dimensionen werden 3 Quantenzahlen benötigt. Die zusätzlichen Quantenzahlen sind l, m . Die Rechnung für drehsymmetrische Probleme beweist die Regeln

$$l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad (188)$$

und

$$m = -l, -l + 1, \dots, l \quad (189)$$

Anschaulich bedeutet dies, daß der Drehimpuls eines Elektrons in einem Atom quantisiert ist. Der klassische Drehimpuls auf einer Kreisbahn ist durch $|\vec{L}| = mr^2\omega$ definiert, kann also beliebige Werte annehmen. Quantenmechanisch gilt

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (190)$$

mit $l = 0, 1, 2, \dots$ und

$$L_z = m\hbar \quad (191)$$

mit $m = -l, -l + 1, \dots, l$. Hierin ist L_z die Komponente des Drehimpulsvektors in einer beliebigen Richtung (Quantisierungsachse), die beiden anderen Komponenten bleiben „unscharf“ in Übereinstimmung mit der Heisenbergschen Unschärferelation.

4.3.3 Der Elektronenspin und das Pauli-Prinzip

Aus den Spektren der Atome, aber auch aus direkten Messungen, kann man entnehmen, daß jedes Elektron einen Eigendrehimpuls, den Spin, hat. Die zugehörige Quantenzahl ist $s = 1/2$, also $|\vec{s}| = \sqrt{3/4}\hbar$ und

$$s_z = \pm \frac{1}{2} \quad (192)$$

Es gibt kein an die klassische Physik angelehntes Modell, das diese halbzahlige Quantisierung erklären kann.

Die durch n, l, m gekennzeichneten stehenden Wellen in einem Atom nennt man Orbitale. W. Pauli erkannte das neben dem Heisenberg-Prinzip (Unschärferelation) zweite wichtige Prinzip der Quantenmechanik: Jedes Orbital kann nur von zwei Elektronen ($s_z = \pm 1/2$) besetzt sein. Die Übersetzung in den Ortsraum lautet: In einem Volumen der Größe λ^3 können sich nur zwei Elektronen aufhalten. Mit diesem Prinzip für Mehrelektronensysteme kann man das Periodensystem der Elemente verstehen.

4.3.4 Das Periodensystem der Elemente

Aufbauprinzip: Die Z Elektronen eines Atoms werden nacheinander in die nach dem Pauli-Prinzip erlaubten Orbitale eingebaut. Es wird das jeweils energetisch günstigste Orbital (Orbital mit der niedrigsten Energie) gewählt. Im reinen Coulombfeld hängt W nur von n aber nicht von l, m ab (169). Das ist die sog. Entartung. Die Elektronenhülle verändert das Coulombfeld, aber die Klassifizierung nach n, l, m bleibt, und für kleine Z ist die Aufspaltung für verschiedene n größer als für verschiedene l . Es werden also in einer n -Schale die l -Unterschalen

nacheinander gefüllt. Für höhere Werte von Z ist es manchmal günstiger, mit einer höheren n -Schale zu beginnen, bevor alle l -Schalen des niedrigeren n -Wertes gefüllt sind. Fast immer wird die Füllung einer l -Schale abgeschlossen, bevor eine neue eröffnet wird. Ein Element mit der Ladungszahl $Z+1$ unterscheidet sich nur im letzten („äußeren“) Elektron vom Element mit Ladungszahl Z . Die Tabelle zeigt die l -Schalen mit den zugehörigen Quantenzahlen des Drehimpulses, den in der Chemie gebräuchlichen Symbolen und der nach dem Pauli-Prinzip erlaubten Anzahl der Elektronen.

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

Die Perioden des Periodensystems entsprechen den n -Schalen ($n = 1..7$). Je nach der Anzahl der gefüllten l -Schalen sind diese Perioden also 2, 8, 18, 32 Elemente lang. In den Perioden liegen sich wiederholende chemische Eigenschaften vor, da diese durch die äußeren Elektronen bestimmt werden. Am Anfang steht ein Alkalimetall mit niedriger Ionisierungsenergie

$$W_{\text{Ion}} = \frac{R_y Z_{\text{eff}}^2}{n^2} . \quad (193)$$

Z_{eff} weicht etwas von 1 ab, da die Abschirmwirkung der inneren Elektronen nicht ideal ist. Beispiel: $W_{\text{Ion}}(\text{Li}) = 5.5 \text{ eV}$, also $Z_{\text{eff}} = 1.25$. Am Ende der Periode steht ein (chemisch inaktives) Edelgas mit meistens vollständig gefüllter n -Schale und hoher Ionisierungsenergie. $W_{\text{Ion}}(\text{He}) = 24.6 \text{ eV}$, also $Z_{\text{eff}} = 1.37$. Die Elektronenkonfiguration läßt sich aus der Anzahl der Elektronen in den n -Schalen ermitteln. z.B.

$${}_3\text{Li} : 2, 1 \rightarrow 1s^2; 2s \quad (194)$$

und

$${}_{41}\text{Nb} : 2, 8, 18, 12, 1 \rightarrow 1s^2; 2s^2, 2p^6; 3s^2, 3p^6, 3d^{10}; 4s^2, 4p^6, 4d^4; 5s . \quad (195)$$

Sehr nützlich ist das Programm *FlashElements* auf der Web-Seite der Vorlesung.