

12. Mehrelektronenatome

Fragestellung:

- Betrachte Atome mit mehreren Elektronen.
- Welche Prinzipien bestimmen die quantenmechanischen Zustände, beschrieben durch ihre Quantenzahlen, die die Elektronen eines Atoms einnehmen?
- Nehmen alle Elektronen denselben quantenmechanischen Zustand ein?

Beobachtung:

- Atome mit unterschiedlichen Ladungszahlen Z zeigen sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften, die auf unterschiedliche Elektronenkonfigurationen hindeuten.
- z.B. ist Fluor ($F^{Z=9}$) ein chemisch sehr aktives Element, wohingegen das Edelgas Neon ($Ne^{Z=10}$) chemisch inaktiv ist und das Metall Natrium ($Na^{Z=11}$) wiederum sehr aktiv ist.

Wolfgang Pauli's Beobachtung:

- Jeder nicht beobachtete quantenmechanische Zustand oder jeder nicht beobachtete Übergang zwischen zwei Zuständen hängt mit Elektronen zusammen, die durch identischen Quantenzahlen beschrieben werden.

12.1 Das Pauli-Prinzip

Zwei Elektronen in einem Atom können nicht gleichzeitig denselben quantenmechanischen Zustand einnehmen. Jedes Elektron besetzt einzeln genau einen Zustand, der durch die Quantenzahlen n , l , m_l , m_s charakterisiert ist.

- Dieses grundlegende Prinzip, welches die Elektronenkonfiguration von Atomen beschreibt, wurde 1925 von Wolfgang Pauli entdeckt.

Nobel-Preis in Physik 1945

"for the discovery of the Exclusion Principle, also called the Pauli Principle"



Wolfgang Pauli
Austria
Princeton University
Princeton, NJ, USA
b. 1900
d. 1958

- Das Pauli-Prinzip wurde durch detaillierte Untersuchung von Spektren und ihrer Erklärung mittels der Quantenzahlen gefunden.
- Beispiel: Im Helium Atom werden keine optischen Übergänge in den Grundzustand hinein oder aus dem Grundzustand heraus beobachtet, wenn beide Spins der Elektronen in die selbe Richtung ausgerichtet sind. Übergänge werden nur beobachtet, wenn die beiden Spins in unterschiedliche Richtungen zeigen.

12.2 Symmetrien von Zwei-Teilchen Wellenfunktionen

- Die Wellenfunktion ψ eines aus n ununterscheidbaren, nicht-wechselwirkenden Teilchen zusammengesetzten Systems wird durch ein **(Tensor) Produkt** der Wellenfunktionen ψ_i der einzelnen Teilchen beschrieben.

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \Psi(1) \Psi(2) \dots \Psi(n)$$

Beispiel:

- Zwei ununterscheidbare Teilchen in Zuständen mit Quantenzahlen a und b

$$\Psi(1,2) = \Psi_a(1) \Psi_b(2)$$

- Die Nummerierung des Teilchen sollte keinen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ des Gesamtsystems haben, da die Teilchen ununterscheidbar sind. Daher muss gelten:

$$|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$$

- Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist unabhängig von der Symmetrie der Wellenfunktion

$$\Psi(2,1) = \Psi(1,2) \quad \text{symmetrische 2-Teilchen Wellenfunktion}$$

$$\Psi(2,1) = -\Psi(1,2) \quad \text{anti-symmetrische 2-Teilchen Wellenfunktion}$$

- mögliche 2-Teilchen Wellenfunktionen

$$\Psi_{\text{I}} = \Psi_a(1) \Psi_b(2) \quad ; \quad \Psi_{\text{II}} = \Psi_a(2) \Psi_b(1)$$

- Für ununterscheidbare Teilchen können die beiden Fälle I und II nicht unterschieden werden. Daher sind diese äquivalent und kommen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor. Somit kann man die Wellenfunktion wie folgt formulieren:

- **Symmetrische Wellenfunktion:**

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1) \right)$$

$$\Psi_S(1,2) = \Psi_S(2,1)$$

- **Anti-Symmetrische Wellenfunktion:**

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_a(1) \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \Psi_b(1) \right)$$

$$\Psi_A(1,2) = -\Psi_A(2,1)$$

- Die Vorfaktoren bestimmen die Wahrscheinlichkeit mit der beide Möglichkeiten auftreten.

Folgerungen:

- Für eine symmetrische Wellenfunktionen sind zwei Teilchen in einem Zustand mit denselben Quantenzahlen erlaubt.

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_a(2)\psi_a(1))$$

- Für eine anti-symmetrische Wellenfunktionen sind zwei Teilchen in einem Zustand mit denselben Quantenzahlen nicht erlaubt.

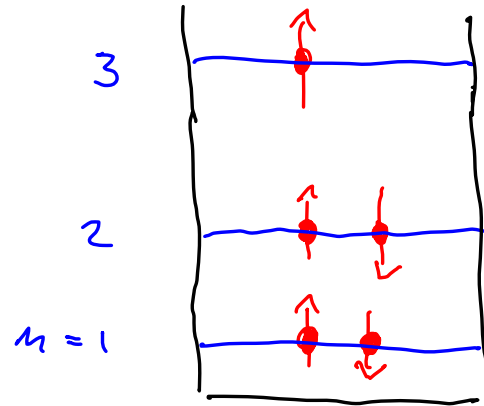
$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(2)\psi_a(1)) = 0$$

- Wenn Elektronen durch anti-symmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden, so folgt das Pauli-Prinzip auf natürliche Art und Weise. Ein Zustand zweier Elektronen mit gleichen Quantenzahlen ist dann immer mit einer verschwindenden Wahrscheinlichkeitsdichte verknüpft.

12.3 Fermionen und Bosonen

Fermionen:

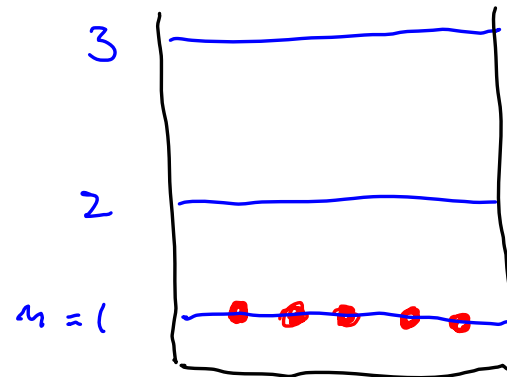
Teilchen mit halbzahligem Eigendrehimpuls ($1/2, 3/2, \dots$), wie zum Beispiel Elektronen, Protonen und Neutronen, werden durch anti-symmetrische Wellenfunktionen beschrieben. Solche Teilchen werden **Fermionen** genannt. Für sie gilt das Pauli-Prinzip.



5 Fermionen in einem Potentialtopf bei $T = 0$

Bosonen:

Teilchen mit ganzzahligem Eigendrehimpuls ($0, 1, 2, 3, \dots$), wie zum Beispiel Photonen, α -Teilchen, Helium-Atome und Cooper-Paare, werden durch symmetrische Wellenfunktionen beschrieben. Solche Teilchen werden **Bosonen** genannt. Für sie gilt das Pauli-Prinzip **nicht**, d.h. eine beliebige Anzahl Teilchen kann einen Zustand mit den selben Quantenzahlen besetzen.



5 Bosonen bei $T = 0$