

2.15 Wellenfunktion für mehrere Teilchen

Zwei-Teilchen-Systeme

Bisher beschrieb die Wellenfunktion nur ein Teilchen, z.B. das Elektron im Wasserstoffatom. Eine Wellenfunktion kann auch mehrere Teilchen beschreiben, z.B. die Elektronen in einem komplizierteren Atom, Nukleonen in einem Atomkern usw. Hier soll ein Zwei-Teilchen-System zunächst allgemein betrachtet werden.

$$\iint |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 = 1$$

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion, die nun von zwei Koordinaten und der Zeit abhängt, gibt die Wahrscheinlichkeit an, zur Zeit t Teilchen 1 im Volumen d^3r_1 und Teilchen 2 im Volumen d^3r_2 zu finden. Die Normierung entspricht wieder der Wahrscheinlichkeit 1, die beiden Teilchen irgendwo zu finden. Schrödinger-Gleichung und Hamilton-Operator sind:

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{d\psi}{dt} = H\psi \quad \text{mit} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

Der Index des Laplace-Operators gibt die zweite Ableitung nach den Koordinaten des jeweiligen Teilchens an. Für zeitunabhängige Potentiale gilt mit der Gesamtenergie E :

$$H\psi = E \cdot \psi \quad \text{mit} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot e^{-i \cdot \frac{E}{\hbar} \cdot t}$$

Wenn jedes der beiden Teilchen sich in einem Ein-Teilchen-Zustand befindet (Spin und andere Komplikationen wie "verschränkte" Systeme werden zunächst ignoriert) und die Teilchen unterscheidbar sind, kann man die Zwei-Teilchen-Wellenfunktion als Produkt von zwei Ein-Teilchen-Wellenfunktionen schreiben:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2)$$

Ein Elektron lässt sich zum Beispiel von einem Positron unterscheiden, aber zwei Elektronen (z.B. die des He-Atoms) sind prinzipiell ununterscheidbar. Dies muss bei der Konstruktion der Wellenfunktion berücksichtigt werden. Man kann einen Austauschoperator P definieren, der die beiden Teilchen vertauscht:

$$P\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \pm \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Beide Vorzeichen sind möglich, da es auf das Betragsquadrat ankommt. Man kann also nicht sagen, welches der beiden Teilchen in welchem Zustand ist – ähnlich wie beim Doppelspaltexperiment. Je nach Vorzeichen gilt:

symmetrische Linearkombination, Teilchen mit ganzzahligem Spin
 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1) \cdot \psi_a(\vec{r}_2)$ **Bosonen**

antisymmetrische Linearkombination, Teilchen mit halbzahligem Spin
 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1) \cdot \psi_a(\vec{r}_2)$ **Fermionen**

Der Grund, *warum* das Vorzeichen mit ganz- oder halbzahligem Spin verknüpft ist, ergibt sich aus der relativistischen Quantenmechanik.

Für zwei identische Fermionen im selben Zustand *a* gilt:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_a(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_a(\vec{r}_2) = 0$$

Das heißt: **Zwei identische Fermionen können nicht denselben Zustand einnehmen (Paulisches Ausschließungsprinzip)**. Bosonen unterliegen dieser Einschränkung nicht. Alle spektroskopischen Befunde zeigen, dass sich Elektronen wie Fermionen verhalten. Man findet nur Zustände mit antisymmetrischer Wellenfunktion.

Die vollständige Beschreibung eines Teilchens erfordert neben der Ortswellenfunktion noch eine Spinwellenfunktion $\psi(\vec{r}) \cdot \chi(\vec{s})$

Wenn die Ortswellenfunktion symmetrisch ist, muss die Spinwellenfunktion antisymmetrisch sein und umgekehrt. Die explizite Form von χ ist hier nicht maßgeblich. Wichtig ist, dass die Spinzustände der beiden Elektronen

$$\begin{aligned} \chi^+ : \quad m_s &= +1/2 \\ \chi^- : \quad m_s &= -1/2 \end{aligned}$$

sich zu $S = 0$ oder 1 addieren und die entspr. magnetische Quantenzahl ist $m_s = -1, 0$ oder 1 ist.



Enrico Fermi
(1901 - 1954)



Satyendranath Bose
(1894 - 1974)



Wolfgang Pauli
(1900 - 1958)

Es ergeben sich drei Zustände (Triplet-Zustand), die unter Austausch der beiden Elektronen symmetrisch sind

$$\chi_{S=1, M_S=1} = \chi^+(1) \cdot \chi^+(2)$$

$$|1 \ 1\rangle = \uparrow\uparrow$$

$$\chi_{S=1, M_S=-1} = \chi^-(1) \cdot \chi^-(2)$$

$$|1 \ -1\rangle = \downarrow\downarrow$$

$$\chi_{S=1, M_S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi^+(1) \cdot \chi^-(2) + \chi^+(2) \cdot \chi^-(1))$$

$$|1 \ 0\rangle = (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \cdot 1/\sqrt{2}$$

und ein antisymmetrischer Zustand (Singulett-Zustand)

(alternative Schreibweise)

$$\chi_{S=0, M_S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi^+(1) \cdot \chi^-(2) - \chi^+(2) \cdot \chi^-(1))$$

$$|0 \ 0\rangle = (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \cdot 1/\sqrt{2}$$

Der Vorfaktor ergibt sich aus der Normierung der Gesamtspinwellenfunktion und $|\chi^* \chi| = 1$

Fazit und Formulierung des Pauli-Prinzips für Atome:

Die Elektronen eines Atoms müssen sich in mindestens einer Quantenzahl n, l, m_l, m_s unterscheiden.

Derselbe räumliche Zustand n, l, m_l kann nur von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt sein.

Beispiele für Fermionen:

Leptonen (Elektron, Myon, Tau und ihre Neutrinos), Quarks, Baryonen (z.B. Proton, Neutron)

Beispiele für Bosonen:

Eichbosonen (Photon, Gluon, W, Z), Mesonen (z.B. Pion, Kaon), Higgs-Teilchen

Das Heliumatom

Zwei Elektronen umkreisen einen zweifach geladenen Atomkern (häufigstes Isoptop mit 2 Protonen, 2 Neutronen). Jedes Elektron spürt nicht nur das Potenzial des Kerns, sondern auch des jeweils anderen Elektrons. Mit $Z = 2$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + E_{pot} \cdot \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \cdot \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

Erster grober Ansatz: Term mit r_{12} ignorieren. Es ergeben sich zwei wasserstoffähnliche Lösungen mit $Z = 2$.
Gesamtenergie

$$E = (-2^2 - 2^2) \cdot R = -8 \cdot 13,6 \text{ eV} = -108,8 \text{ eV}$$

gemessen : $-78,9 \text{ eV}$

wobei R die Rydberg-Konstante in eV ist, die der Energie des H-Atoms im Grundzustand entspricht.

Nächst bessere Näherung: das jeweils andere Elektron schirmt die Ladung des Kerns ab.
Gesamtenergie

$$E = (-2^2 - 1^2) \cdot R = -5 \cdot 13,6 \text{ eV} = -67,5 \text{ eV}$$

Schon besser, aber offenbar wurde hier die Abschirmwirkung überschätzt. Den experimentellen Wert erhält man mit

$$E = (-2^2 - [2 - 0,656]^2) \cdot R = -5,806 \cdot 13,6 \text{ eV} = -78,9 \text{ eV}$$

Diese Abschirmwirkung hängt vom Zustand des Elektrons ab. In einem höheren Zustand ist es weiter vom Atomkern entfernt als das andere Elektron (wenn es sich im 1s-Zustand befindet) und die Abschirmung ist stärker.

Termschema des Heliumatoms

Im Grundzustand befinden sich die beiden Elektronen im Spin-Singulett-Zustand. Durch Absorption eines Photons oder Elektronenstoß kann ein Elektron angeregt werden, d.h. einen höheren Energiezustand einnehmen. Unter der Annahme

$$n_2 = 1 \quad l_2 = 0 \quad m_{l_2} = 0 \quad m_{s_2} = +1/2$$

für das zweite Elektron ergeben sich folgende Zustände für $n_1 = 1$ und 2:

$$1^1S_0 \quad n_1 = 1 \quad l_1 = 0 \quad m_{l_1} = 0 \quad m_{s_1} = -1/2 \quad S = 0 \quad J = 0$$

$$2^1S_0 \quad n_1 = 2 \quad l_1 = 0 \quad m_{l_1} = 0 \quad m_{s_1} = -1/2 \quad S = 0 \quad J = 0$$

$$2^3S_1 \quad n_1 = 2 \quad l_1 = 0 \quad m_{l_1} = 0 \quad m_{s_1} = +1/2 \quad S = 1 \quad J = 1$$

$$2^1P_1 \quad n_1 = 2 \quad l_1 = 1 \quad m_{l_1} = 0, \pm 1 \quad m_{s_1} = -1/2 \quad S = 0 \quad J = 1$$

$$2^3P_0 \quad n_1 = 2 \quad l_1 = 1 \quad m_{l_1} = -1 \quad m_{s_1} = +1/2 \quad S = 1 \quad J = 0$$

$$2^3P_1 \quad n_1 = 2 \quad l_1 = 1 \quad m_{l_1} = 0 \quad m_{s_1} = +1/2 \quad S = 1 \quad J = 1$$

$$2^3P_2 \quad n_1 = 2 \quad l_1 = 1 \quad m_{l_1} = +1 \quad m_{s_1} = +1/2 \quad S = 1 \quad J = 2$$

Bezeichnung der Zustände: $n^{2S+1}L_J$ Der Spinzustand ergibt sich aus der sog. **Multiplizität** $2S + 1$

Das Termschema des Helium kann man in Singulett- und Triplett-Zustände unterteilen, die sich in der Energie deutlich unterscheiden. Das liegt weniger an der Spin-Bahn-Kopplung, sondern an den unterschiedlichen mittleren Abständen und damit der Coulomb-Energie.

2.16 Das Periodensystem der Elemente

Atome mit mehr als zwei Elektronen

Der Aufbau größerer Atome geschieht unter Beachtung des Pauli-Prinzips und der Minimierung der Gesamtenergie aller Elektronen im Grundzustand. Hieraus ergeben sich ihre chemischen Eigenschaften.

Für jede Hauptquantenzahl n gibt es unter Berücksichtigung des Spin $2 \cdot n^2$ mögliche Zustände, die von je einem Elektron eingenommen werden können. Die gesamte mittlere Dichteverteilung dieser Elektronen ist kugelsymmetrisch und ihr mittlerer Radius nimmt mit n zu. Daher spricht man von **Elektronenschalen** und vom **Schalenmodell** des Atoms. Traditionelle Bezeichnung der "Schalen":

$n = 1$: K-Schale

$n = 2$: L-Schale

$n = 3$: M-Schale

$n = 4$: N-Schale usw.

Die Radialwellenfunktion hängt auch von l ab. Mit (n, l) bezeichnete Zustände nennt man **Unterschalen**. Für jede Schale gibt es n Unterschalen, da $l = 0 \dots n-1$, und $2 \cdot (2 \cdot l + 1)$ Zustände pro Unterschale.

Mit zunehmender Ordnungszahl Z (Protonenzahl, Kernladungszahl) werden die Unterschalen in folgender Reihenfolge aufgefüllt:

1s ($_1\text{H}$ bis $_2\text{He}$)

2s ($_3\text{Li}$ bis $_4\text{Be}$)

2p ($_5\text{B}$ bis $_{10}\text{Ne}$)

3s ($_{11}\text{Na}$ bis $_{12}\text{Mg}$)

3p ($_{13}\text{Al}$ bis $_{18}\text{Ar}$)

4s ($_{19}\text{K}$ bis $_{20}\text{Ca}$)

3d ($_{21}\text{Sc}$ bis $_{30}\text{Zn}$)

4p ($_{31}\text{Ga}$ bis $_{36}\text{Kr}$)

5s ($_{37}\text{Rb}$ bis $_{38}\text{Sr}$)

4d ($_{39}\text{Y}$ bis $_{48}\text{Cd}$)

5p ($_{49}\text{In}$ bis $_{54}\text{Xe}$)

Die Schalen werden also nicht streng nacheinander besetzt sondern folgen der Regel der minimalen Gesamtenergie, was nicht unmittelbar einsichtig ist, aber von Computerrechnungen bestätigt wird.

Aus dem Pauli-Prinzip ergibt sich:

Erste Hundzsche Regel: Volle Schalen und Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls null.

Bei der Besetzung der Unterschalen werden zuerst die Spins einer Richtung besetzt, z.B. für die 6 Elektronen in den Zustände innerhalb der 2p-Unterschale von Bor bis Neon:

↑ ↑, ↑ ↑, ↑, ↑ ↑↓, ↑, ↑ ↑↓, ↑↓, ↑ ↑↓, ↑↓, ↑↓

Zweite Hundzsche Regel: Im Grundzustand hat der Gesamtpin den größtmöglichen Wert, die Elektronenspins stehen also möglichst parallel.

Experimentelle Hinweise, die das Schalenmodell stützen, sind z.B.

- die Periodizität der Atomvolumina* (steigen mit jeder neuen Schale stark an)
- die Periodizität der Ionisierungsenergien (sind bei abgeschlossenen Schalen am höchsten)
- die Periodizität chemischer Eigenschaften (Periodensystem der Elemente)

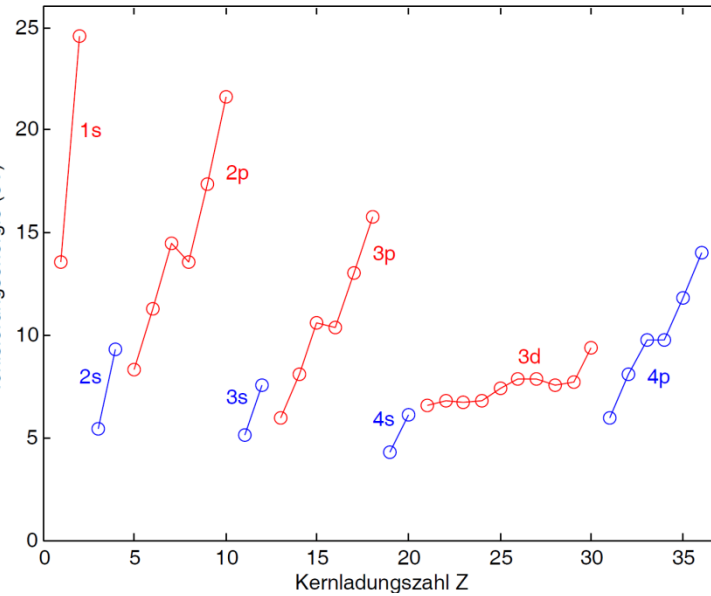
*) Anmerkung: Wie bestimmt man Atomvolumina?

- Gesamtvolumen / Zahl der Atome $V_A \approx V_{mol} / N_A$

- van-der-Waals-Gleichung bei Gasen $(p - a/V_{mol}^2) \cdot (V_{mol} - b) = R \cdot T$ $V_A = b / (4N_A)$

- Stoßquerschnitte bei Transportphänomenen in Gasen (Diffusion etc) $\sigma = \pi \cdot r_1^2 + \pi \cdot r_2^2$

- Röntgenbeugung an Kristallen $V_A = f \cdot V_{EZ} / N_{EZ}$



EZ: Einheitszelle
f: Raumfüllungsfaktor < 1

Periodensystem

Elemente sind nach zunehmender Atommasse geordnet, wobei Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften untereinander stehen.

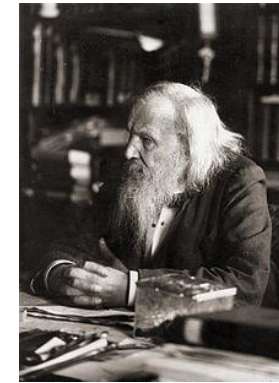
- 1. Gruppe: Alkalimetalle (verbinden sich gerne mit Halogenen)
- 2. Gruppe: Erdalkalimetalle (geringe Härte, bilden Oxide, Hydride etc)
- 7. Gruppe: Halogene (Gase, verbinden sich gerne mit Alkalimetallen)
- 8. Gruppe: Edelgase (chemisch träge)

Die chemischen Eigenschaften werden durch die äußeren Elektronen bestimmt. Die typischen thermischen Energien entsprechen den Bindungsenergien dieser Elektronen im Bereich einiger eV.

Legende

- Ordnungszahl
- Name
- Atomgewicht
- Elektronen-konfiguration
- Elektronegativität
- Symbol
- Serie
- Ordnungszahl
- schwarz = nicht radioaktiv
- gelb = radioaktiv
- Symbol
- schwarz = Feststoff
- rot = Gas
- blau = Flüssigkeit
- Serie
- Alkalimetalle
- Erdalkalimetalle
- Übergangsmetalle
- Lanthanoide
- Actinoide
- Metalle
- Halbmetalle
- Nichtmetalle
- Halogene
- Edelegase
- durchgehend = natürliches Element
- schraffiert = künstliches Element

1	1																2	
1	1																	2
2	3	4															10	
3	11	12															18	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118



Dmitri I. Mendelejew (1834 - 1907)



Lothar Meyer (1830 - 1895)

Lanthanoide	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinoide	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr