

Grundlagen der Quantenmechanik und Spektroskopie (Engel)

3. Mehrelektronensysteme

3.1 Identische Teilchen

In der Quantenmechanik können identische Teilchen prinzipiell nicht unterschieden werden. Für zwei identische Teilchen mit den Koordinaten q_1, q_2 ($q_i = (r_i, s_i)$ bezeichnet die Orts- und Spinkoordinaten des i -ten Elektrons) bedeutet das zunächst:

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2, \quad (1)$$

da die Wahrscheinlichkeitsdichte nicht von der Nummerierung der Teilchen abhängen kann. Damit ist

$$\psi(q_2, q_1) = \lambda \psi(q_1, q_2), \quad (2)$$

mit dem Phasenfaktor $\lambda = e^{i\varphi}$. Formal kann nun der *Permutationsoperator* \hat{P} definiert werden:

$$\hat{P}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1). \quad (3)$$

Mit (2) ergibt sich die Eigenwertgleichung für \hat{P}

$$\hat{P}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) = \lambda\psi(q_1, q_2). \quad (4)$$

Erneute Anwendung von \hat{P} auf beide Seiten der letzten Gleichung liefert

$$\hat{P}\{\hat{P}\psi(q_1, q_2)\} = \hat{P}\lambda\psi(q_1, q_2) = \lambda^2\psi(q_1, q_2). \quad (5)$$

Da $\hat{P}\hat{P}$ der Einheitsoperator ist gilt schließlich

$$\psi(q_1, q_2) = \lambda^2\psi(q_1, q_2), \quad (6)$$

womit λ nur die Werte ± 1 annehmen kann. Damit ist die Wellenfunktion entweder *symmetrisch* ($\lambda = +1$) oder *antisymmetrisch* ($\lambda = -1$) bzgl. des Austauschs der beiden Teilchen:

$$\psi(q_1, q_2) = \pm\psi(q_2, q_1). \quad (7)$$

Pauli Prinzip: die Wellenfunktion eines Systems von N Elektronen ist antisymmetrisch bzgl. des Austauschs von je zwei Elektronen:

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n, \dots, q_m, \dots, q_N) = -\psi(q_1, q_2, \dots, q_m, \dots, q_n, \dots, q_N). \quad (8)$$

Teilchen mit antisymmetrischer Wellenfunktion sind *Fermionen* (Elektron, Proton,...), Teilchen mit symmetrischer Wellenfunktion *Bosonen* (Photon, α -Teilchen,...).

3.2 Das Heliumatom

Die Spinwellenfunktionen der beiden Elektronen im Heliumatom sind

$$f_\alpha = \alpha(1) \alpha(2), \quad f_\beta = \beta(1) \beta(2) \quad (9)$$

$$f_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2) \}. \quad (10)$$

Der Gesamtspin der Elektronen setzt sich aus den einzelnen Spins $\underline{s}(n)$ zusammen:

$$\underline{S} = \underline{s}(1) + \underline{s}(2), \quad (11)$$

Die Zustände f_ν sind Eigenfunktionen des Gesamtspins:

$$\underline{S}^2 f_\nu = \hbar^2 S(S+1) f_\nu, \quad (12)$$

$$S_z f_\nu = \hbar M_S f_\nu. \quad (13)$$

Genauer gehören f_α, f_β und f_+ zu den Spinquantenzahlen $(S=1, M_S=1), (S=1, M_S=0), (S=1, M_S=-1)$. Der Zustand f_- ist Eigenzustand zum Spin $S=M_S=0$.

Die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt aus einem Orts- und einem Spinanteil. Für einen symmetrischen Ortsanteil (+) erhält man (*Parahelium*):

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_+(r_1, r_2) f_-, \quad (14)$$

im Falle einer antisymmetrischen Ortswellenfunktion (−) ergibt sich (*Orthohelium*):

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_-(r_1, r_2) f_\nu, \quad (\nu = \alpha, \beta, +). \quad (15)$$

Das Produkt aus einer Ein-Elektronen Ortswellenfunktion und einer Ein-Elektronen Spinwellenfunktion nennt man *Spinorbital*: $u_\alpha(q_i)$. Der Ansatz von Einelektronenfunktionen

$$u_a(q_m) = u_a(m) = \varphi_a(r_m) f_a(m), \quad (16)$$

erlaubt es, die Gesamtwellenfunktion als eine *Slaterdeterminante* darzustellen. Für zwei Elektronen ergibt sich:

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{2} \det \begin{pmatrix} u_a(q_1) & u_b(q_1) \\ u_a(q_2) & u_b(q_2) \end{pmatrix}. \quad (17)$$

3.3 Zentralfeldnäherung und Atomaufbau

Innerhalb der Zentralfeldnäherung betrachtet man die Bewegung eines Elektrons (i) im gemittelten, sphärisch symmetrischen Potential (Feld) $V(r_i)$ welches von den anderen Elektronen und dem Kern erzeugt wird. Der Hamiltonoperator ist dann

$$H_{cf} = \sum_{n=1}^N h(i), \quad (18)$$

mit den Ein-Elektronenoperatoren

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(r_i). \quad (19)$$

Damit ergibt sich eine Schrödingergleichung (für jedes Elektron) der Form

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r)\right\} u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = E_{n,l} u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi), \quad (20)$$

wobei hier die Funktionen (wie beim Wasserstoffatom) in einen Radialanteil und einen Winkelanteil (Kugelflächenfunktionen) separieren. Im Gegensatz zum Wasserstoff hängen die Energien allerdings von den Quantenzahlen n und l ab.

Es gilt folgender wichtige Satz. Falls (für $i = 1 - N$):

$$h(i) \varphi_i(i) = E_i \varphi_i(i), \quad (21)$$

so ist das Produkt

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N), \quad (22)$$

Eigenfunktion des Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (23)$$

mit den Eigenenergien

$$E = \sum_{i=1}^N E_i. \quad (24)$$

Insbesondere erhält man für den Fall $H = H_{cf}$ die approximativen atomaren Energien

$$E_\alpha = \sum_{i=1}^N E_{n_i, l_i}. \quad (25)$$

Um den Aufbau von Atomen zu erklären, werden nun die verschiedenen Energieniveaus mit Elektronen besetzt. Dies erfolgt unter Berücksichtigung der möglichen Werte der Quantenzahlen:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (26)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (27)$$

$$m_l = |m_l| \leq l \quad (28)$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (29)$$

Für festes n (Schale) ergibt sich eine Maximalbesetzung von $2n^2$, dies entspricht einer Edelgaskonfiguration.

Zwei wichtige Korrekturen zur Zentralfeldnäherung sind:

(n,l)	Anzahl e ⁻	Nomenklatur
(3,2)	10	3d
(4,0)	2	4s
(3,1)	6	3p
(3,0)	2	3s
(2,1)	6	2p
(2,0)	2	2s
(1,0)	2	1s

Table 1: Ordnung der Energien, Maximalbesetzung der Unterschalen ($(n, l) = \text{fest}$).

- elektrostatische Korrekturen, welche Abweichungen von der einfachen Potentialform enthalten,
- relativistische Effekte, wie die *Spin-Bahn-Kopplung*. Hier geht die Wechselwirkung zwischen dem Spin- und Bahndrehimpuls ein.

Literatur

1. J. C. A. Boeyens, *Understanding Electron Spin*, Journal of Chemical Education **72**, 412 (1995).
2. R. L. Snow, J. L. Bills, *The Pauli principle and electronic repulsion in helium*, Journal of Chemical Education **51**, 585 (1974).