

8. Mehrelektronensysteme

8.1. Pauliprinzip und Quantenstatistik

Elementarteilchen werden nach ihrem Spin gruppiert:

ganzzahliger Spin: Bosonen
 Photon, Gluon, Alpha-Teilchen
 halbzahliger Spin: Fermionen
 Elektron, Proton, Neutron, Quarks

Systeme identischer Teilchen: Teilchen sind i.A. ununterscheidbar und das hat Konsequenzen für die Symmetrie von Vielteilchensystemen (z.B. Mehrelektronensystemen)

Einteilchenwellenfunktion $\psi(1)$

Zweiteilchenwellenfunktion $\psi(1,2)$

und Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(1,2)|^2$

Wenn Teilchen identisch (d.h. ununterscheidbar) muß Wahrscheinlichkeitsdichte invariant bezüglich Vertauschung der beiden Teilchen sein
 $|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$

die Wellenfunktion hat bezüglich der Vertauschung 2 Möglichkeiten

1. $\psi(1,2) = + \psi(2,1)$ gilt für Bosonen

symmetrisch bzgl. Ort.

2. $\psi(1,2) = - \psi(2,1)$ gilt für Fermionen

antisymmetrisch bzgl. Ort.

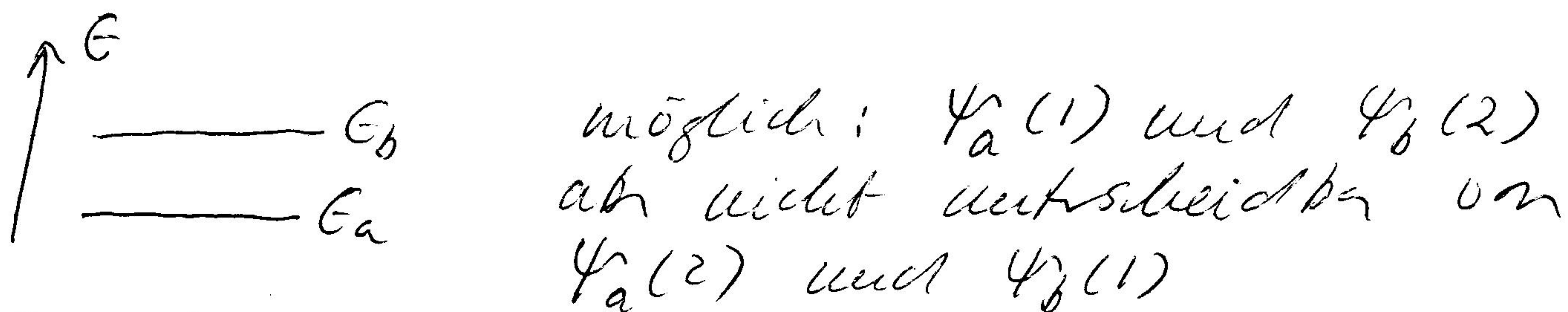
für n -Teilchenwellenfunktion gilt das Ent-

sprechende $\pm$ Vertauschung von je 2 Teilchen.

Wellenfunktion ist typischerweise Produkt aus räumlicher Funktion, Spinfunktion + u.ä. weiteren Teilen (Farbfunktion für Quarks und Anders). Totale Wellenfunktion muß richtige Symmetrie bezüglich Vertauschung haben.

kein einfacher (plausibler) Grund für Existenz der beiden Teilchenklassen und Symmetrien von Wellenfunktionen. u.ä. gibt es SUSY (könnte am LHC gefunden werden). Zu jedem Boson gibt es ein Partnerfermion.

Pauli-Prinzip: Betrachten wir 2 identische Teilchen 1,2 in zwei Zuständen a, b



2T-Wellenfunktion muß definierte Symmetrie bezüglich Vertauschung haben, nicht einfach

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

symmetrisch: $\Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1))$

oder

antisymmetrisch: $\Psi_{as}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\quad - \quad)$

Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ wegen Normierung der Wahrscheinlichkeit.
für 2 Fermionen (z.B. Elektronen) muß Ψ_{as} gewählt werden. wichtige Konsequenz:

wenn wir Zustände a, b identisch wählen
verschwindet Ψ_{as} :

$$\Psi_{as}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a(1)\Psi_a(2) - \Psi_a(2)\Psi_a(1)) = 0$$

2 Fermionen können nicht gleichzeitig einen
Zustand besetzen, der in allen Quantenzahlen
identisch ist $\equiv$ "Pauli Prinzip"
"Pauli exclusion principle"

(Vorschlag W. Pauli 1925, Nobelpreis 1945)

$\Rightarrow$ [Fig 8-1]

essentielle Komponente zum Aufbau der
Atome zu verstehen; jeder durch einen eindeu-
tigen Satz von Quantenzahlen definierte Zustand
kann nur von einem einzigen Elektron besetzt
werden

z.B. 1s-Zustand

$$\begin{array}{ccccccc} n=1 & l=0 & m_l=0 & s=1/2 & m_s=+1/2 & \text{1 Elektron} \\ " & " & " & " & m_s=-1/2 & " \end{array}$$

im 1s-Zustand können sich 2 Elektronen
befinden, analog 6 im 2p

$$\begin{array}{ccc} m_l=1 & m_s=\pm 1/2 \\ 0 & " \\ -1 & " \end{array}$$

für 2 Bosonen: wähle $\Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a(1)\Psi_a(2) + \Psi_a(2)\Psi_a(1))$

$|\Psi_s(1,2)|^2 = 2 \Psi_a(1)\Psi_a(2)$ Wahrscheinlichkeit
2 Bosonen im gleichen Quantenzustand zu
finden doppelt so groß wie ohne Symmetrisie-
rung der Wellenfunktion, spricht klass. Teilchen

generell für n Bosonen gilt

Wahrscheinlichkeit $P_n = n! P_1^n$

wobei P_1 Wahrscheinlichkeit ist, daß Zustand mit 1 Boson besetzt ist.

für jedes weitere Boson wächst Wahrscheinlichkeit um Faktor $n+1$ im Vergleich zu Zustand n Bosonen zu finden (wichtig für Photonen im Laser)

Statistische Physik: Analyse wie sich in einem System mit vielen Teilchen die Energie auf einzelne verteilt - statistische Verteilung der möglichen Meßresultate z.B. für Messung der Geschwindigkeit (bzw. Energie) eines einzelnen Gasatoms in einem Ensemble von vielen.

kinetische Gastheorie sagt wie totale zur Verfügung stehende Energie sich auf die kinetische Energie von N Molekülen verteilt.

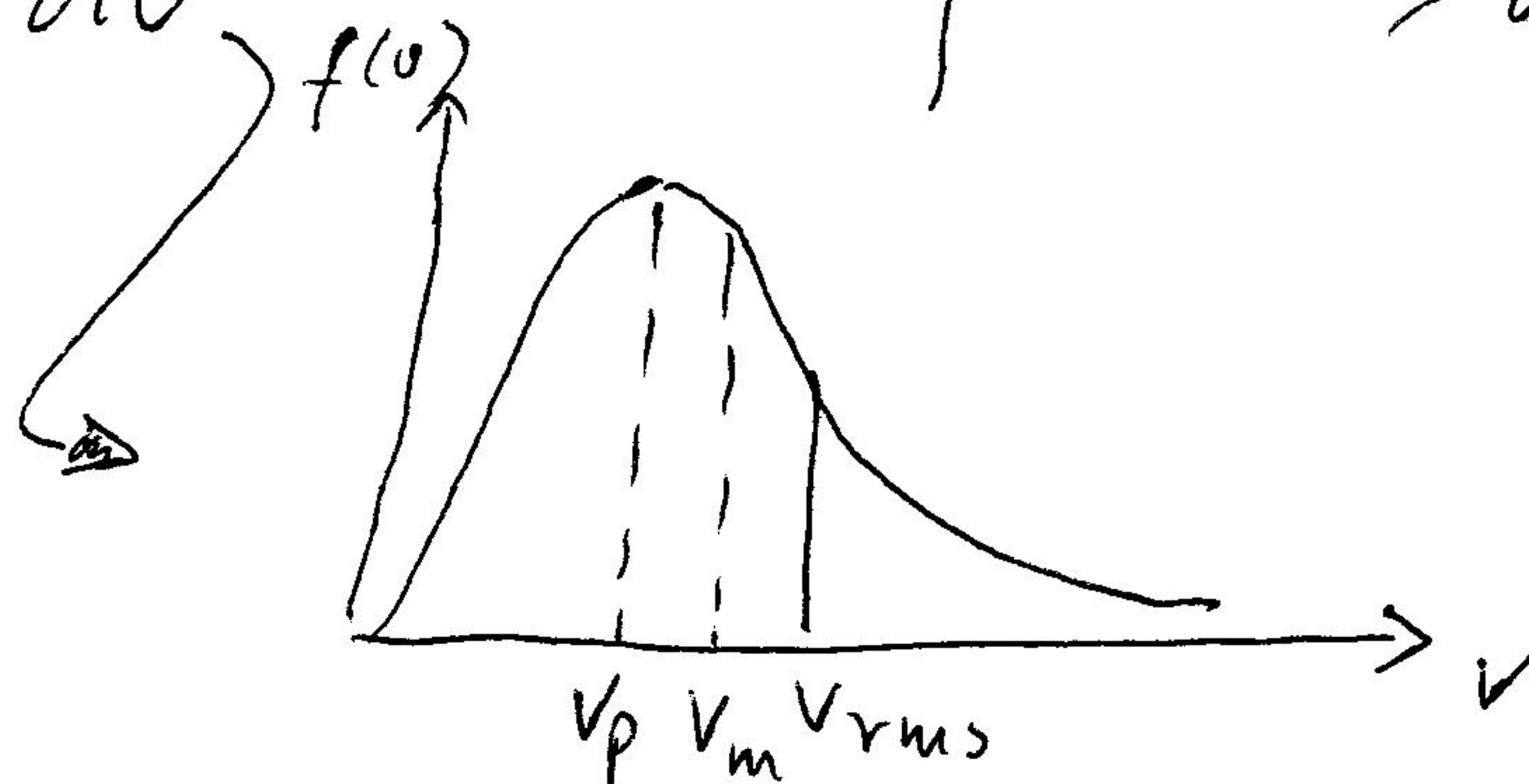
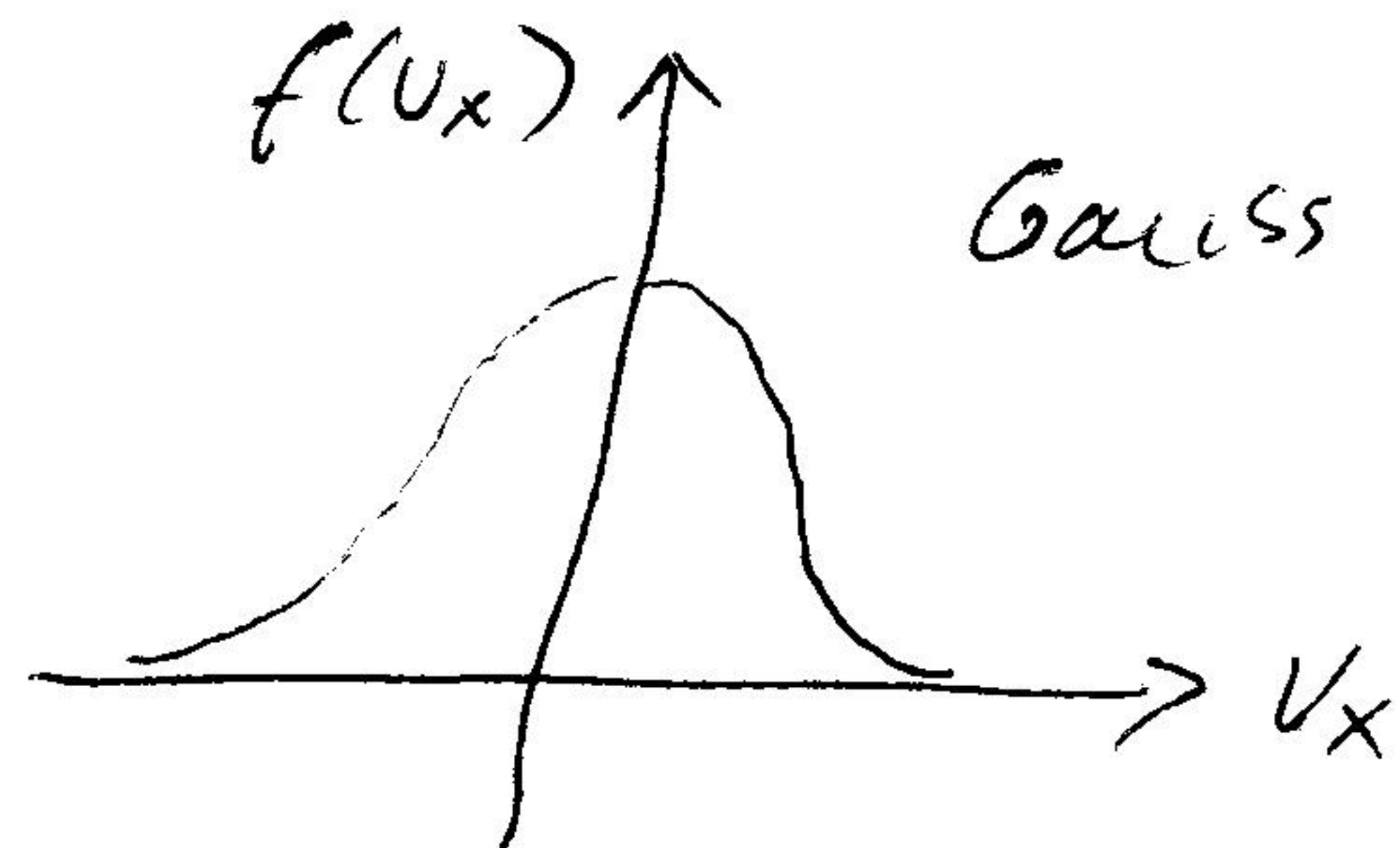
Können wir z.B. durch Messung der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle messen

$$f(v_x) dx = \frac{1}{A_x} \exp(-b v_x^2) dv_x$$

$$f(v) dv = \frac{4\pi}{A} \exp(-b v^2) v^2 dv$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Maxwellverteilung



8-5

Normierung $\int_0^\infty f(v) dv = n$ Anzahl der Moleküle pro Volumen

mittlere kinetische Energie pro Molekül bei Temperatur T $E_{av} = \int \frac{1}{2} m v^2 f(v) dv = \frac{3}{2} kT$

$\sim b = \frac{m}{2kT}$ und $\frac{1}{A} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$

$f(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2kT)$

$v_p = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad v_m = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad v_{rms} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$

die zugehörige Verteilung in der kinetischen Energie:

$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad dE = m v dv \quad dv = \frac{dE}{m v} = \frac{dE}{\sqrt{2mE}}$

$\sim f(E) dE = 2\pi n \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} E^{1/2} \exp(-E/kT) dE$

das ist Energieverteilung, wenn es nur kinetische Energie der Translation gibt.

Wie sieht es aus, wenn verschiedene Formen von Energie im System vorhanden sind?

Normierung kann aus Zus.hang $\langle E \rangle$ und T $\sqrt{E}$ aus dE und Vol. element $v^2 dv$

aber: der exponentielle Faktor $\exp(-E/kT)$ ist für alle Formen von Energie korrekt

z.B. Rotationsenergie, Vibrationsenergie, Anregungsenergie elektronischer Zustände

Maxwell-Boltzmann Verteilung

$$f_{MB}(E) = A^{-1} \exp(-E/kT)$$

$$p(E) = \underbrace{g(E)} f_{MB}(E)$$

Zustandsdichte: Anzahl von Möglichkeiten
wie System eine gegebene Energie E haben
kann

$g(E) dE$ Zahl der Zustände im Energie
intervall dE bei Energie E

- im Fall der Geschwindigkeitsverteilung für Gas-
moleküle ist Zustandsdichte durch Volumen-
element $4\pi v^2 dv$ bzw. $V E' dE$ gegeben

d.h. $g(E) = V E'$

- wenn wir angeregte Zustände in atomaren
System beobachten ist $g(E)$ der Entartungsgrad
eines gegebenen Zustands

Beispiele: atomares Wasserstoffgas bei Raum-
temperatur. Relative Bevölkerung von 1. elektro-
nisch angeregtem Zustand relativ zum Grund-
zustand

$$E_n = -13.6 \text{ eV} / n^2 \quad \text{Entartungsgrad } 2n^2$$

$$kT = 0.0252 \text{ eV}$$

$$\frac{p(E_2)}{p(E_1)} = \frac{8}{2} \exp(-10.2 \text{ eV} / 0.0255 \text{ eV}) = 4 \exp(-405)$$

$$= 0.6 \cdot 10^{-175} \quad \text{! verschwindend}$$

bei welcher Temperatur wird

$$\frac{p(E_2)}{p(E_1)} = \frac{0.1}{0.9} \quad kT = 2.85 \text{ eV} \quad \sim T = 3.3 \cdot 10^4 \text{ K}$$

bei einigen 10000 K elektronische
Anregung relevant.

für ununterscheidbare Quantenteilchen ist die Maxwell-Boltzmann Verteilung wieder mehr korrekt.

Spin-Statistik Theorem: alle Elementarteilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) folgen der Fermi-Dirac Statistik
alle mit ganzzahligem Spin (Bosonen) der Bose-Einstein Statistik

(W. Pauli konnte dieses Theorem in der relativistischen Quantenfeldtheorie - Quantentheorie komb. mit spezieller Relativitätstheorie beweisen)

Zusammenhang zwischen Spin eines Teilchen und seinem kollektiven Verhalten in einer Gruppe ununterscheidbarer Teilchen nicht trivial.

Fermi-Dirac Verteilung: $f_{FD}(E) = \frac{1}{A \exp(E/kT) + 1}$

Bose-Einstein Verteilung: $f_{BE}(E) = \frac{1}{A \exp(E/kT) - 1}$

$A = \exp \alpha$ Parameter die vom System abhängen, von der Teilchenzahl* (siehe oben $\frac{1}{A} \propto n$) u. u. der Temperatur, Festlegung je nach Beispiel

* wegen $A \propto \frac{1}{n}$ ist bei kleineren Dichten die Maxwell-Boltzmann Verteilung eine gute Approximation, bei höheren Dichten ist die quantenstatistische Verteilung wichtig.

für Bosonen: in meisten Fällen von prakt. Interesse ist A unabhängig von T , oft $\alpha=0$
 $A=1$

für Fermionen: A ist stark temperaturabhängig $A = \exp(-E_F/kT)$ mit der Fermienergie E_F (siehe unten)

Bosonen (bzw. $A=1$): für kleine T wird exp. Faktor groß für E groß $f_{BE} \rightarrow 0$
 für $E=0$ $\exp 0 = 1 \leadsto f_{BE}$ divergiert $\rightarrow \infty$
 Konsequenz: wenn T klein, werden alle Teilchen des Systems den niedrigsten Energiezustand besetzen (Bose-Kondensation)

$\Rightarrow$ Fig 8-2

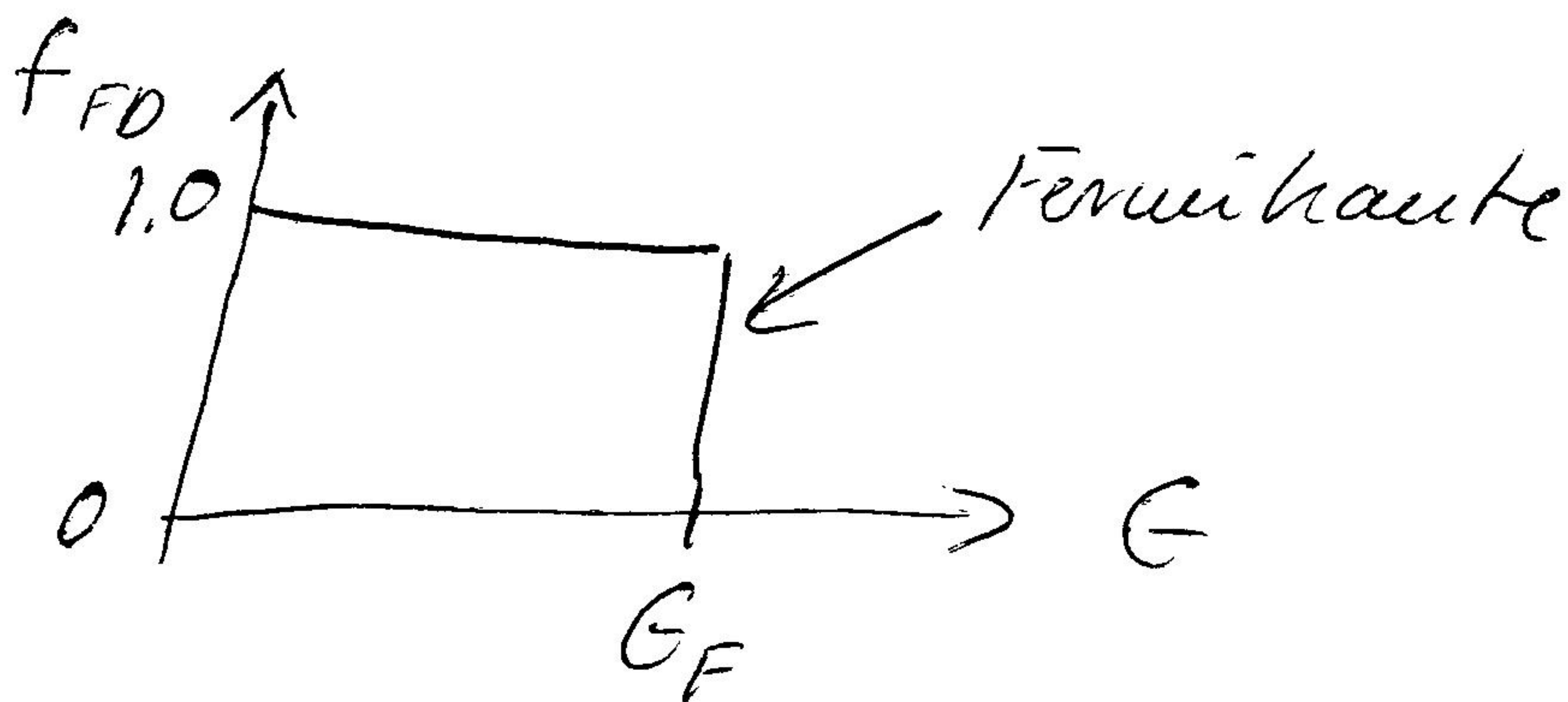
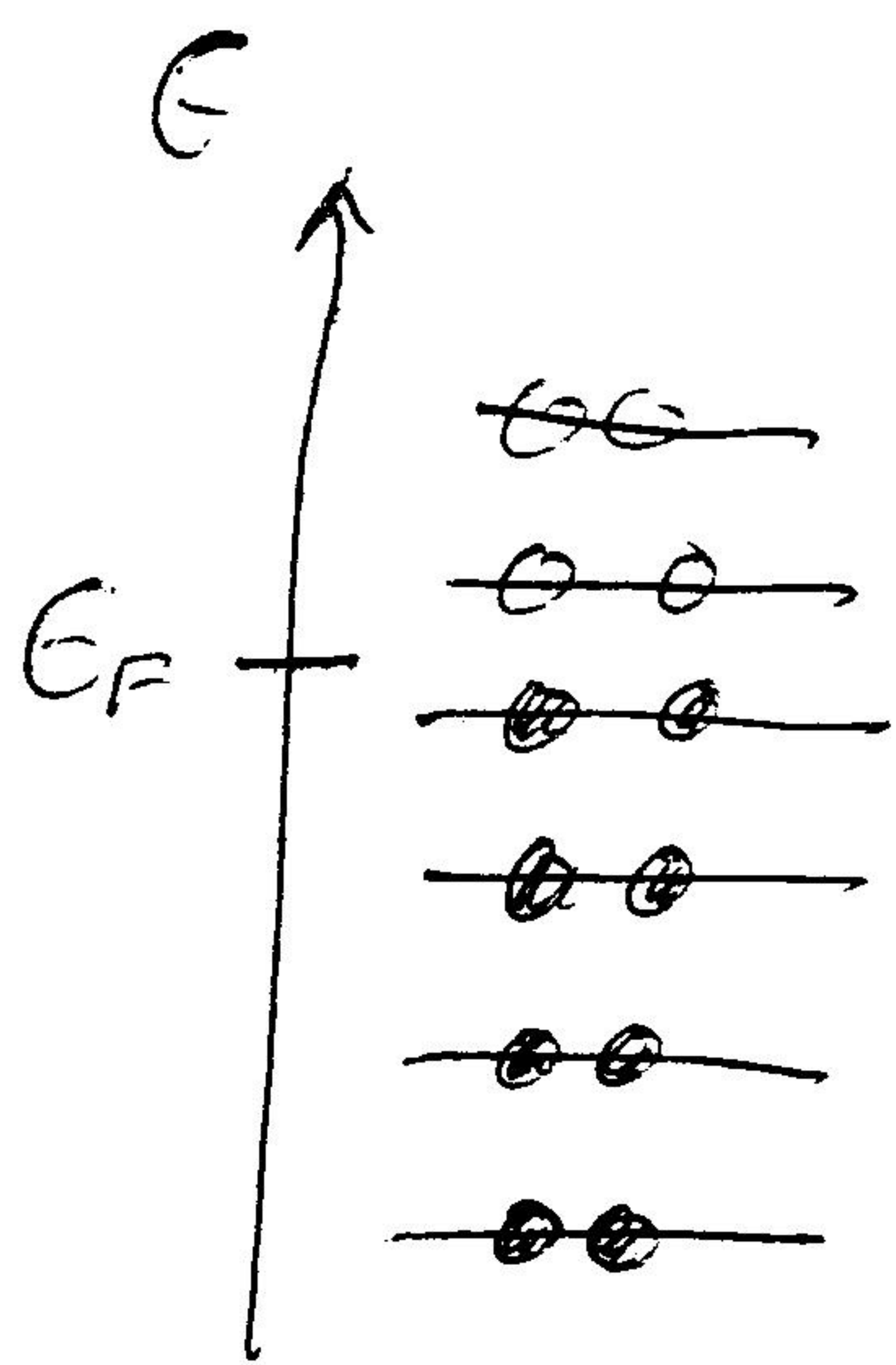
Fermionen: für $E > E_F$ und T klein wird exp. Faktor groß $f_{FD} \rightarrow 0$ ähnlich wie f_{BE} und f_{MB}
 für $E < E_F$ wird $E - E_F$ negativ und $\exp(E - E_F/kT) \rightarrow 0$ für kleine T ; d.h. $f_{FD} \rightarrow 1$, also Besetzungswahrscheinlichkeit pro Quantenzustand gleich eins, wie größer! Pauli-Prinzip

$\Rightarrow$ Fig 8-2

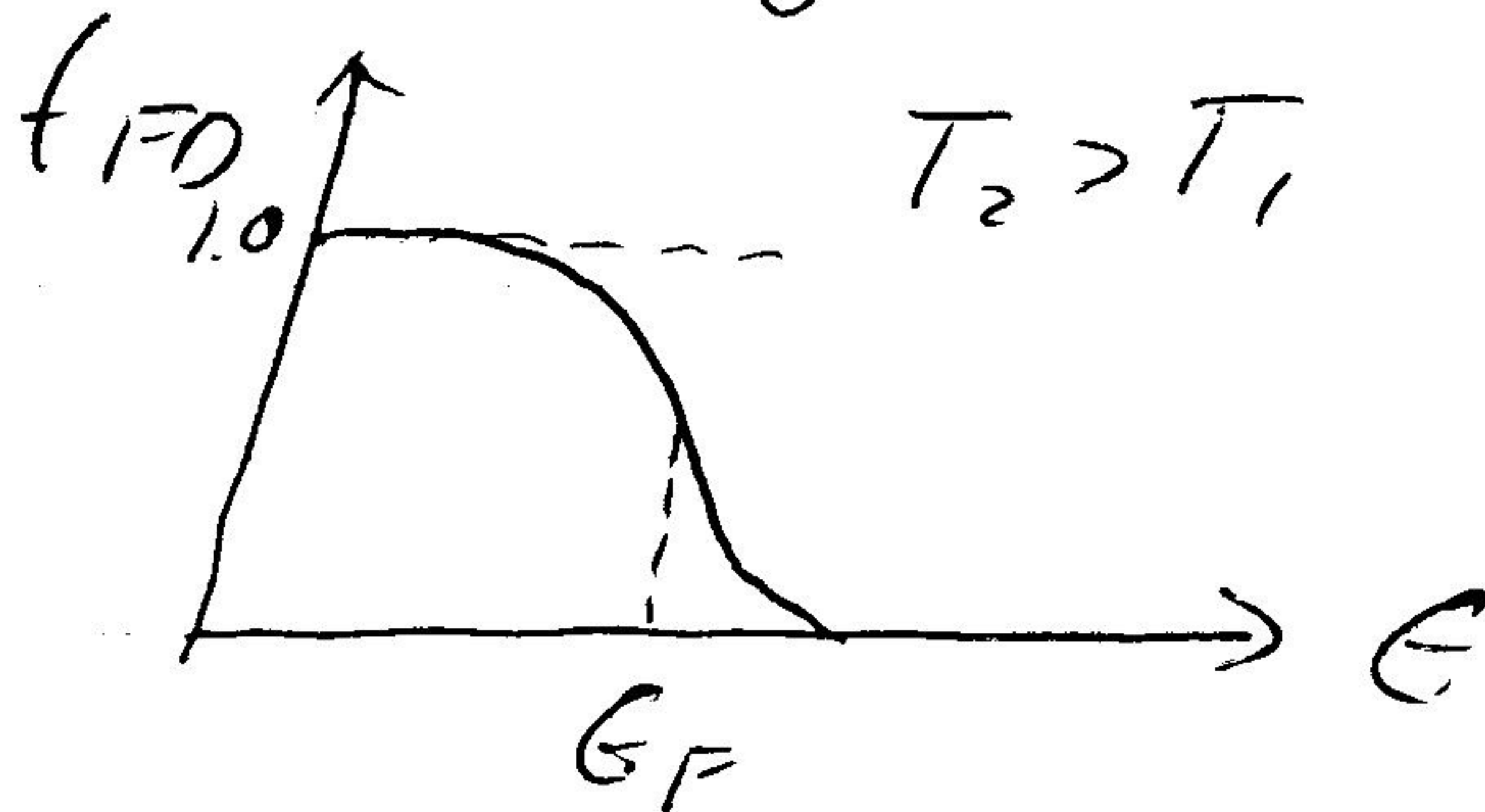
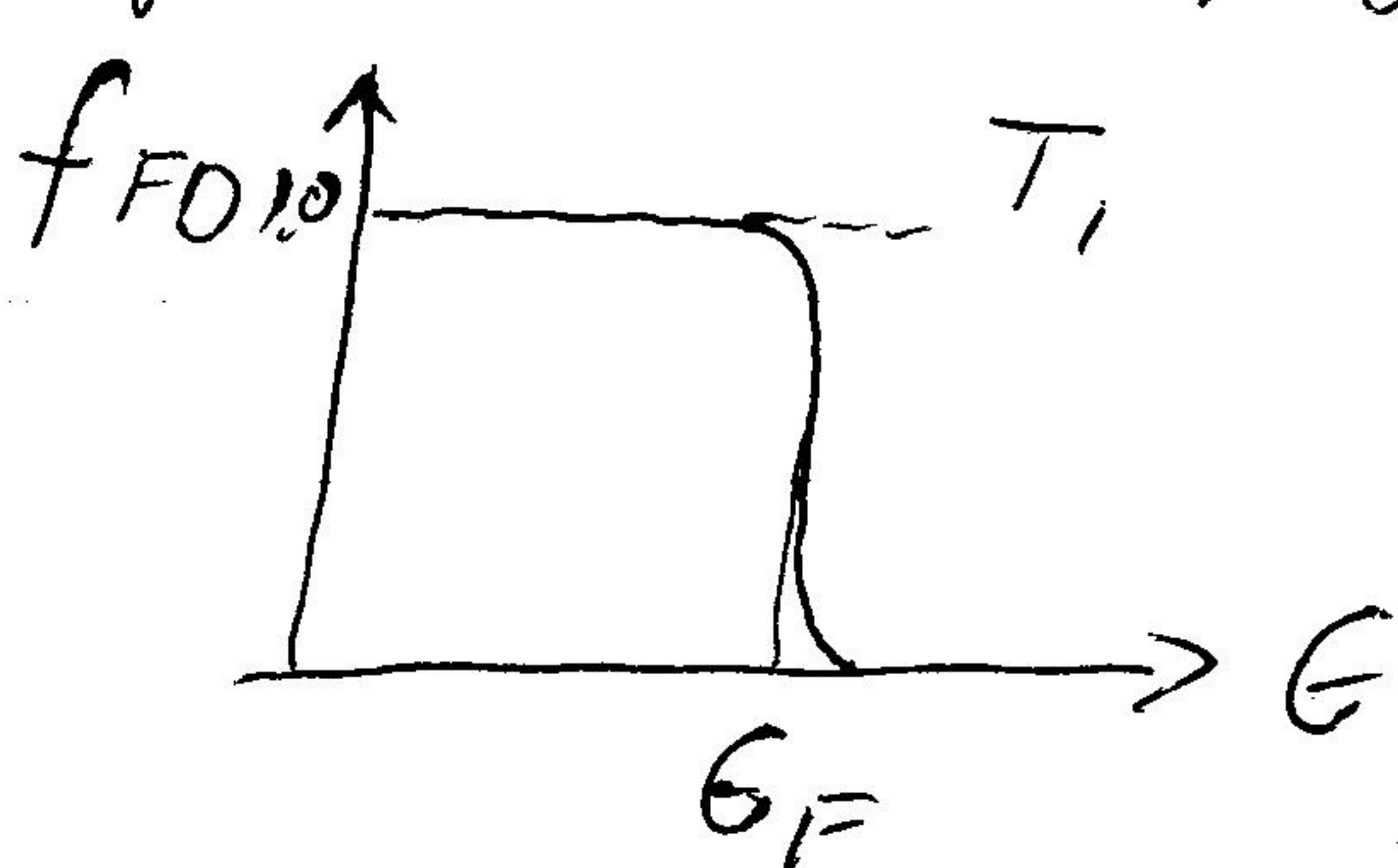
wenn $E \gg kT$ immer exponentieller Abfall, die Unterschiede sind bei kleineren Energien

bei $T=0$ sind alle Energieniveaus bis zu E_F besetzt $\rightarrow f_{FD} = 1.0$, und alle Niveaus darüber nicht besetzt $\rightarrow f_{FD} = 0$. z.B. für 2-fach entartete Niveaus

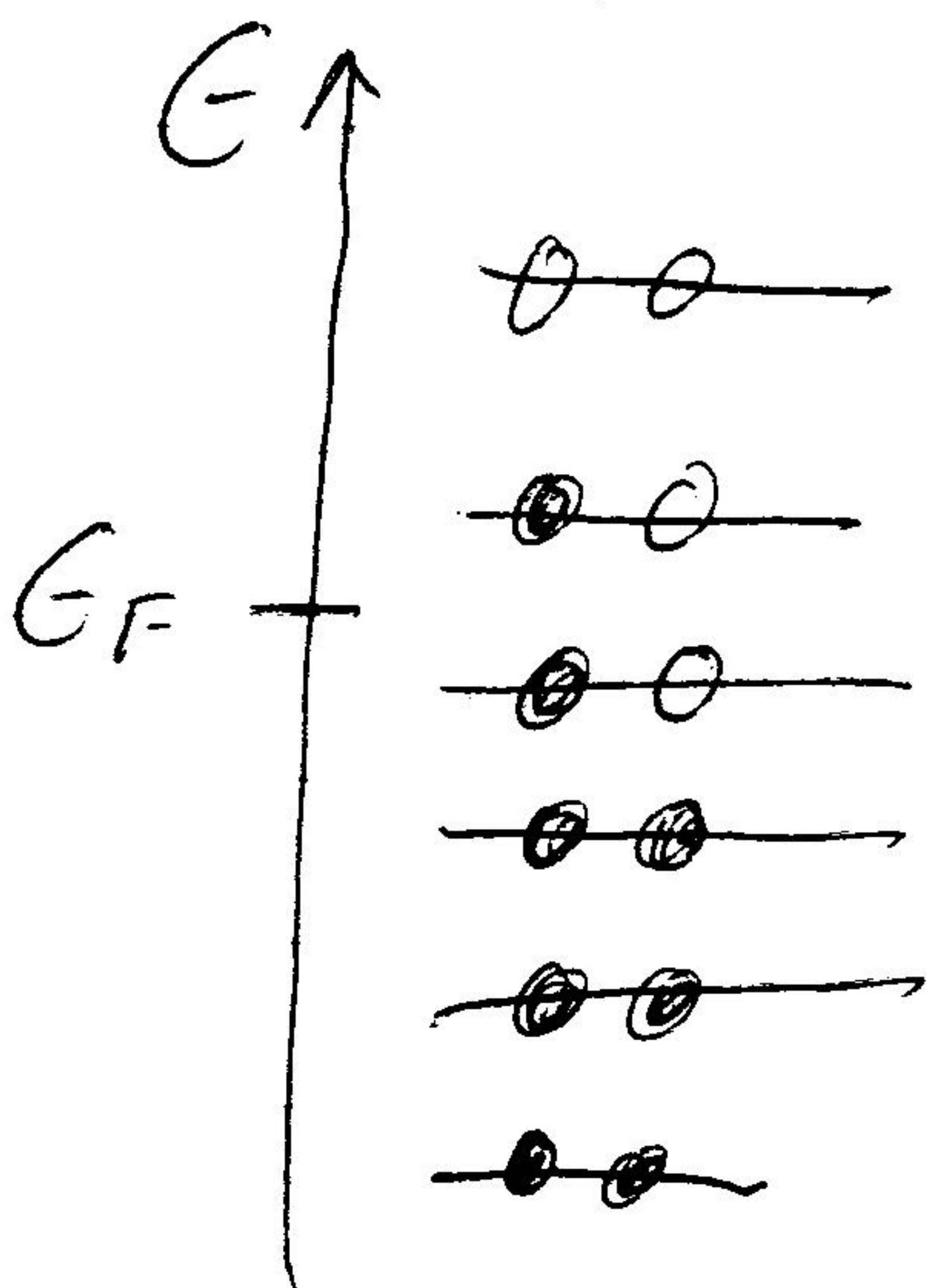
8-9



für $T > 0$ erfolgt Aufweichung der Fermihaute:



es gibt eine gewisse Wahrscheinlichkeit
eine Elektron in einem Zustand oberhalb
von E_F zu finden

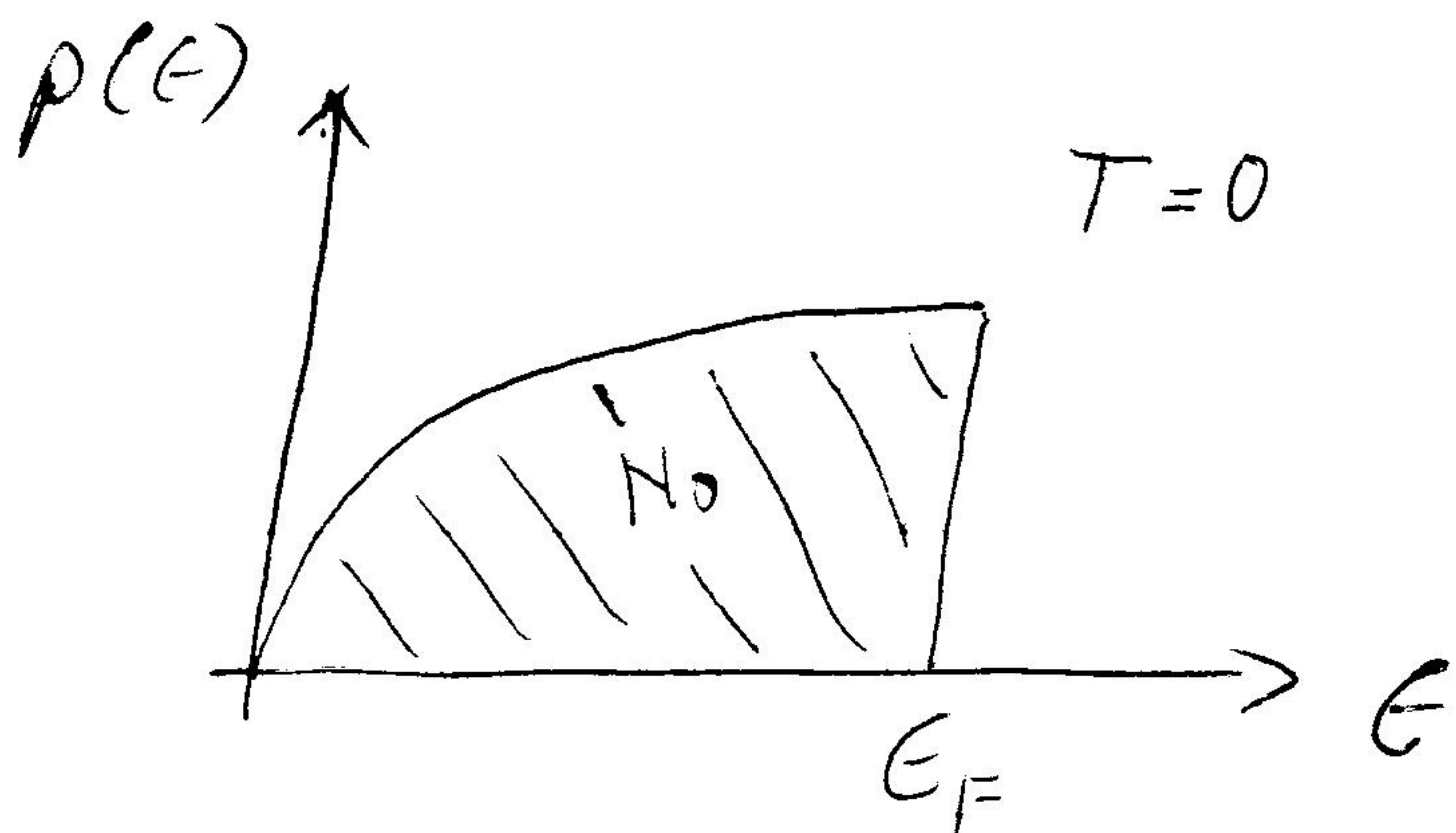


Beispiel Leitungselektronen im Metall: nicht
stark gebunden, können sich relativ frei im
Metall bewegen. Behandlung als Gas, aber
da Fermi-Dirac Statistik gehandhabt
etwa 1-2 Leitungselektronen / Atom $n = 2.5 \cdot 10^{22} \text{ e}^- / \text{cm}^3$.

$$g(E) dE = \frac{8\sqrt{2} \pi V m^{3/2}}{h^3} E^{1/2} dE$$

(siehe Schwarzkörperstrahlung)

$$p(E) dE = \frac{8\sqrt{2} \pi V m^{3/2}}{h^3} \frac{E^{1/2} dE}{\exp(E - E_F / kT) + 1}$$



totale Anzahl von Teilchen: N

$$N = \int_0^{\infty} p(E) dE \quad \text{und das bestimmt } E_F \text{ bei } T=0$$

$$N_0 = \frac{8\sqrt{2} \pi V m^{3/2}}{h^3} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE$$

$$\rightarrow E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N_0}{\pi V} \right)^{2/3} \quad \frac{N_0}{V} = n$$

$$E_F \propto n^{2/3}$$

mittlere Energie der Elektronen

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} E p(E) dE = \frac{2}{3} E_F$$

typische Werte $E_F = 2 - 7 \text{ eV} \gg kT$

Fermi-Verteilung bei Raumtemp. sehr scharf

8.2. Das Periodensystem der Elemente

Atome nehmen - wie andere Systeme - den Zustand minimaler Energie ein. D.h. Schalen werden von unten aufgefüllt und jeweils mit der dem Pauli-Verbot entsprechenden Zahl von Elektronen besetzt.

$s = 2$ Elektronen
 $p = 6$
 $d = 10$
 $f = 14$

} damit hat jedes Elektron einen eindeutigen Satz von Quantenzahlen

jede Schale kann von $2n^2$ Elektronen besetzt werden

$n = 1$ $(1s)^2$ ← Notation sagt 2 Gl. in 1s

$n = 2$ $(2s)^2 (2p)^6 \rightarrow 8$

$n = 3$ $(3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} \rightarrow 18$

$n = 4$ $(4s)^2 (4p)^6 (4d)^{10} (4f)^{14} \rightarrow 32$

$n = 5$ $(5s)^2 (5p)^6 (5d)^{10} (5f)^{14}$

He	$Z = 2$	Elektronenkonfiguration	$1s^2$
Li	3		$1s^2 2s^1$
C	6		$1s^2 2s^2 2p^2$
Ne	10		$1s^2 2s^2 2p^6$

mit He ist Schale $n=1$ abgeschlossen

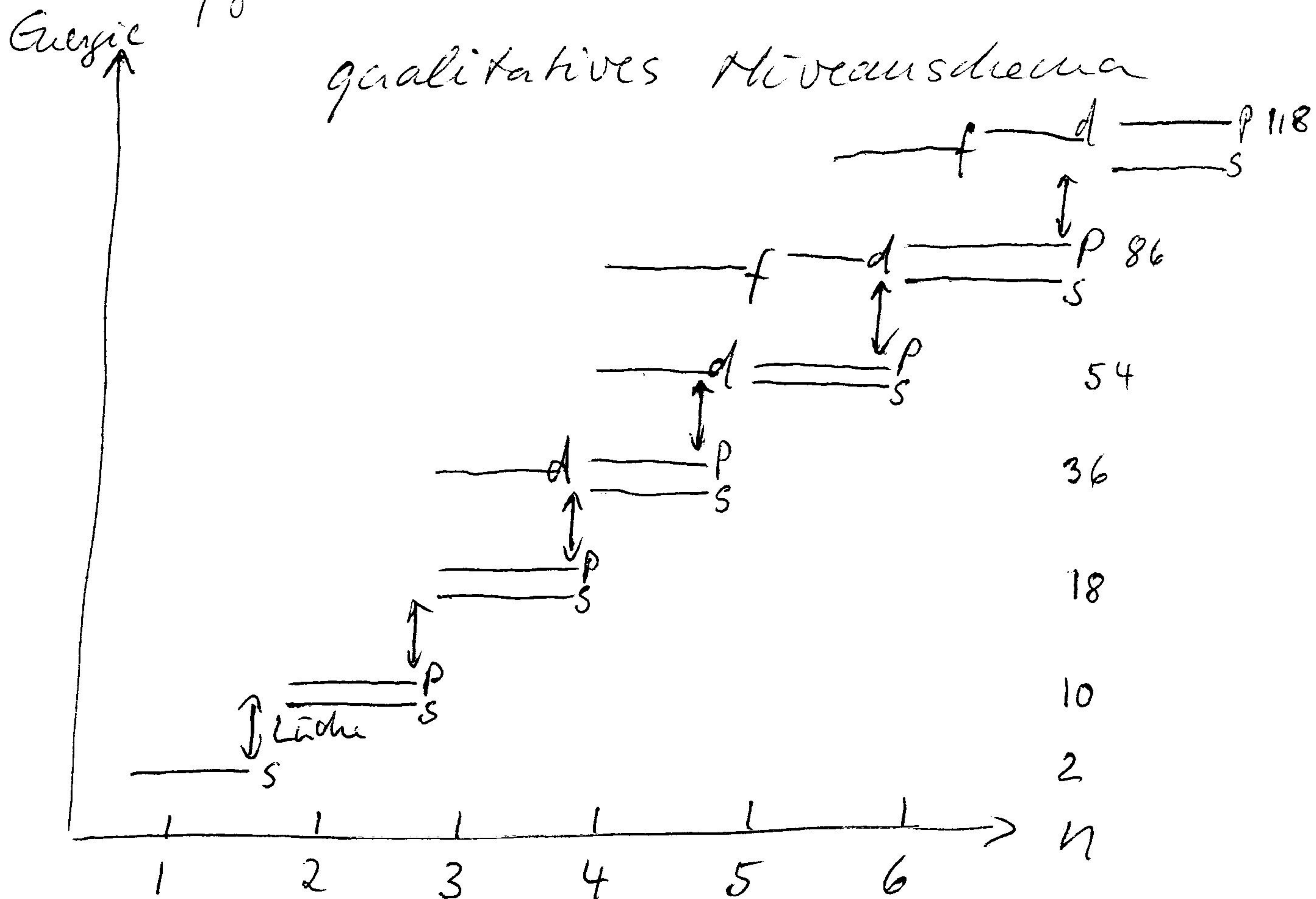
mit Ne " " 2 "

damit sind alle möglichen Zustände mit je einem $m_s = +1/2$ und $m_s = -1/2$ Elektron besetzt. Totaler Bahndrehimpuls

$$\vec{L} = \sum \vec{L}_i = 0 \quad \text{totaler Spin} \quad \vec{S} = \sum \vec{S}_i = 0$$

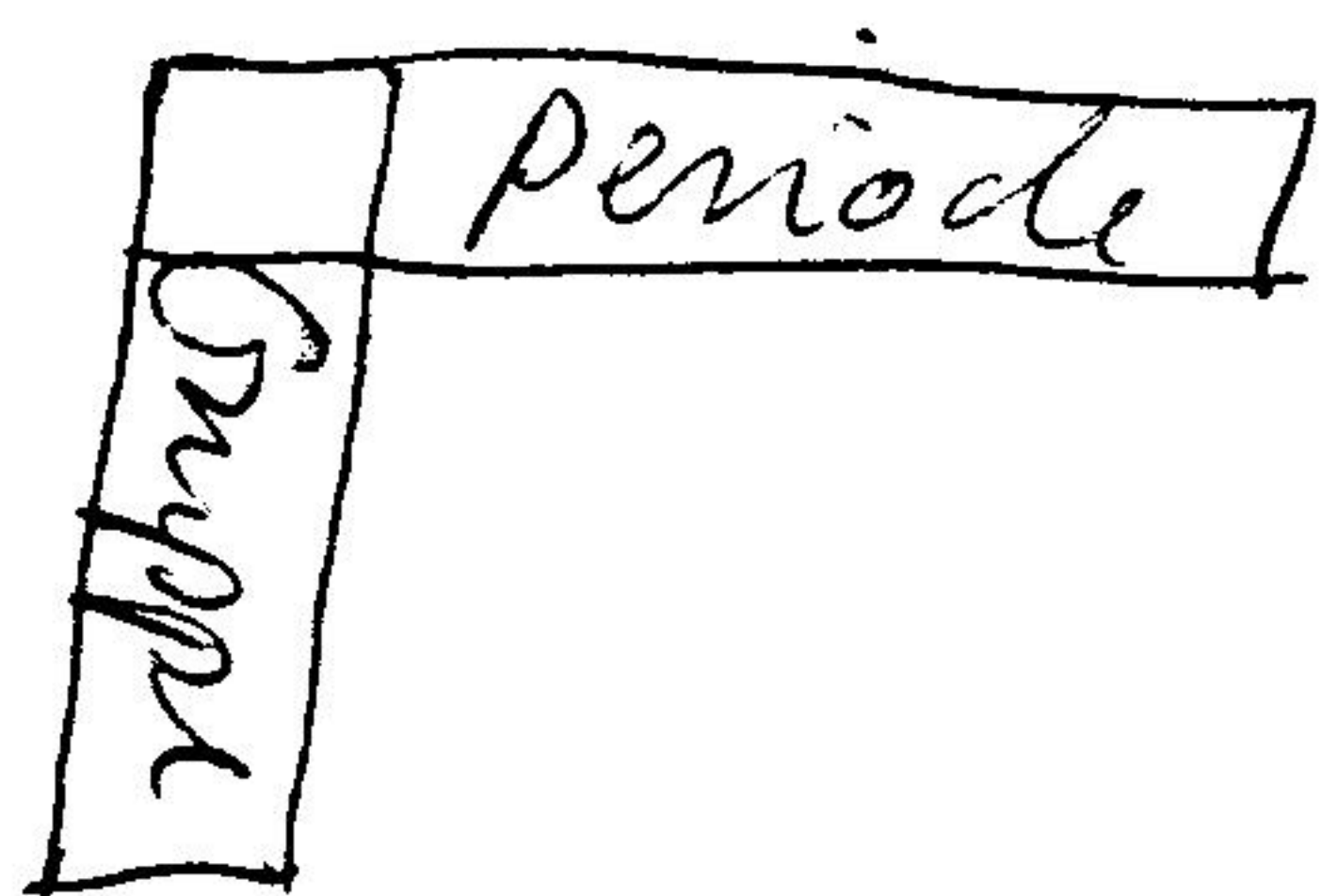
für $n \geq 3$ wird Schema kompliziert.
 Für Wasserstoff sind alle l Zustände entartet (haben gleiche Energie). In Mehr-
 elektronensystemen ist das nicht mehr der
 Fall. Verschiedene Effekte

- Kernladung $Z \rightarrow$ Bindungsenergie $\propto Z^2$
 stärker gebunden
- Coulombabstoßung der Elektronen
 schirmen Z ab; also $Z_{\text{eff}} < Z$
- Z_{eff} abhängig von Abstand vom Kern
 innere Schalen sehen weniger Abschir-
 mung. s -Elektronen sehen weniger als p
- Zustände m. versch. l haben verschiedene
 radiale Wellenfunktion. Generell für
 größeren l größerer Abstand $\sim$ stärkere
 Abschirmung $\sim$ l -Entartung wird
 aufgehoben



durch Lücken gebaute Gruppen führen zu Schalenstruktur. Unterschalen mit verschiedenen Bahndrehimpuls. Allerdings ist 3d energetisch nach 4s und vor 4p etc.

Periodensystem der Elemente zuerst = 1870 von Mendeleev aufgestellt, Gruppierung nach chemischer Ähnlichkeit. Valenzelektronen, d.h. die Elektronen der äussersten, nicht abgeschlossenen, Schale bestimmen die chemischen Eigenschaften.



8 Hauptgruppen (2s u 6p Bl.)
7 Perioden $\hat{=}$ Hauptquantenzahl

Nebengruppen:

$\Rightarrow$ Fig 8-4

Übergangsmetalle
(Lanthaniden)

Füllen der 3d- u. 4d-Schale
f-Schalen

Seltene Erden
(Aktiniden)

kurze Diskussion Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Halogene, Edelgase, Halbleiter $\leftrightarrow$ Isolatoren $\leftrightarrow$ Metalle

ab $Z > 92$ Elemente generell nicht mehr in der Natur vorkommend, instabil, nur kurzlebig leben. Bisher im Labor hergestellt und eindeutig nachgewiesen bis $Z = 112$

Ionisationspotentiale besonders groß wenn
alles bis zu einer Lücke aufgefüllt ist
Energielevels des letzten gebundenen $\Rightarrow$ Fig 8-5

Elektronen zeigen Schalen und
Unterschalenstruktur.

Charakterist. Atomradien

8.3. Drehimpulskopplung

Spin und Bahndrehimpulse der einzelnen
Elektronen koppeln zu einem totalen
Drehimpuls $\vec{J}$.

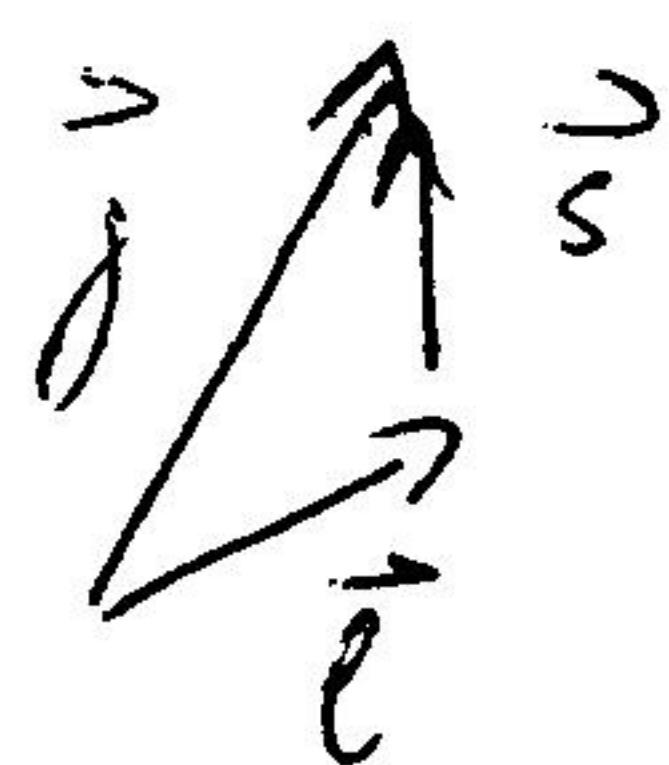
Für Elektron: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ wegen Richtungs-
quantisierung von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ ebenfalls
quantisiert $|\vec{J}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}$
 $j_z = m_j \hbar$

da nur 2 Orientierungen des Spins $\approx \pm \frac{1}{2}$
jedes m_l 2 mögliche m_j : $m_j = m_l + \frac{1}{2}$
 $m_j = m_l - \frac{1}{2}$

$j = l + s$ oder $j = |l - s|$

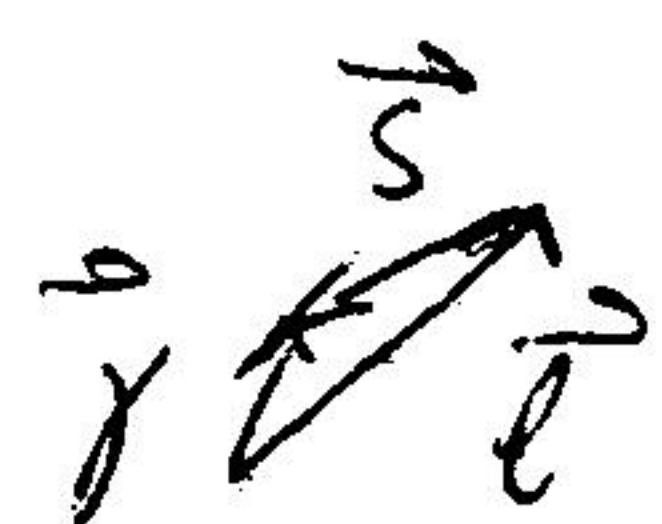
(Dreiecksungleichung $|\vec{J}| \leq |\vec{L}| + |\vec{S}|$
 $|\vec{J}| \geq |\vec{L}| - |\vec{S}|$)
mit $|\vec{J}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$ ist nur $j = l \pm s$ möglich

z.B. $l=1$ $s=\frac{1}{2}$ 1. $j = l + s = \frac{3}{2}$ $m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$



$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{\frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}} = \hbar \sqrt{\frac{15}{4}}$$

2. $j = l - s = \frac{1}{2}$ $m_j = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$



$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}}$$

für Mehrteilchensysteme gibt es grundsätzlich zwei Kopplungsschemata.

a) Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen können zu einem Gesamtbahndrehimpuls koppeln, ditto für Spins.

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

$$L = L_{\max}, L_{\max}-1, \dots, L_{\min}$$

$$L_z = M_L \hbar$$

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$$

L, M_L : ganzzahlig oder 0

z.B. 2 Elektronen

$L_{\max} = l_1 + l_2$ $L_{\min} = |l_1 - l_2|$; alle l_i markieren um Richtung von $\vec{L}$, daher $M_L = \sum_i m_{l_i}$
ebenso für Spins: $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}$$

$$S = S_{\max}, S_{\max}-1, \dots, S_{\min}$$

$$S_z = M_S \hbar$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i}$$

2 Elektronen

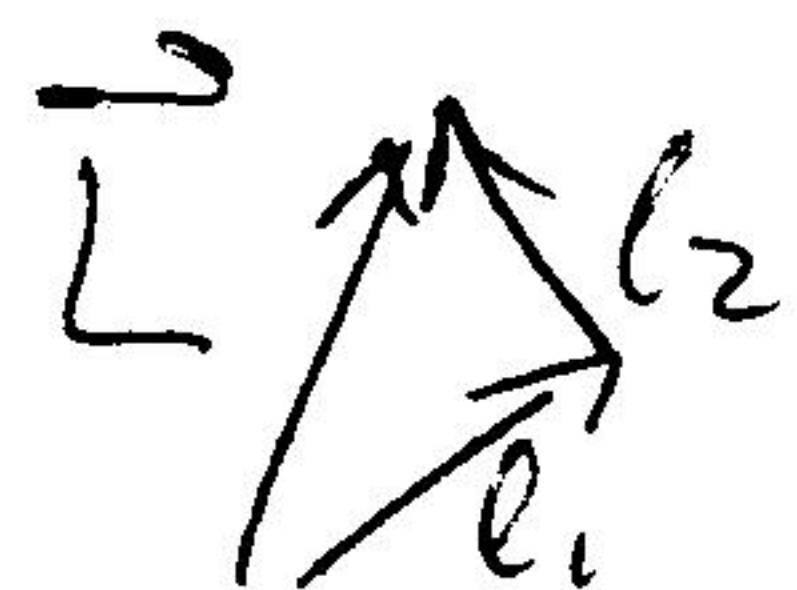
$$S_{\max} = 1 \quad S_{\min} = 0$$

Kohlenstoff:



$$1s^2 2s^2 2p^2$$

1s und 2s abgeschlossen, tragen zu L und S Null bei. $2p^2$: 3 Möglichkeiten



$$L = 2 \quad |\vec{L}| = \sqrt{2 \cdot 3} \hbar \quad M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

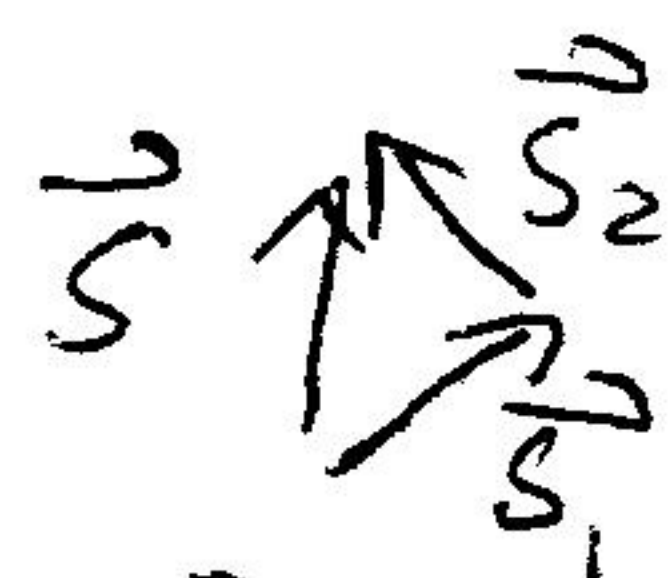


$$L = 1 \quad |\vec{L}| = \sqrt{1 \cdot 2} \hbar \quad M_L = 1, 0, -1$$

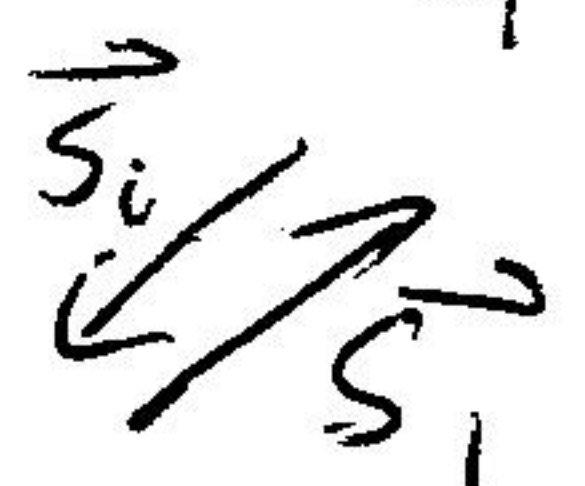


$$L = 0 \quad |\vec{L}| = 0 \hbar \quad M_L = 0$$

Spins:



$$S = 1 \quad |\vec{S}| = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \hbar \quad M_S = 1, 0, -1$$



$$S = 0 \quad |\vec{S}| = 0 \hbar \quad M_S = 0$$

Diese Kopplung heisst LS-Kopplung oder Russell-Saunders Kopplung und überwiegt für den grössten Teil des Periodensystems.

Welche Kombinationen von l_i und s_i sind bevorzugt (energetisch tief)?

Coulombabstossung $\rightarrow$ Elektronen möglichst weit voneinander entfernt, daher erst alle $(2l+1)$ mg Zustände zunächst einfach besetzen dann Doppelt

1. Hundsche Regel: von verschiedenen relativ Orientierungen des Spins ist der Zustand mit maximalem Gesamtspin bevorzugt $\leftrightarrow$ Spins möglichst parallel orientieren

2. Hundsche Regel: wenn verschiedene Konfigurationen mit demselben Spin möglich sind ist die mit maximalem Gesamtdrehimpuls $|\vec{L}|$ bevorzugt

z.B. 2p-Schale

B $Z=5$ $1s^2 2s^2 2p^1$

C 6

$2p^2$

N 7

$2p^3$

O 8

$2p^4$

F 9

$2p^5$

Ne 10

$2p^6$

	1	0	-1	m_l	S	L	J
B	$\uparrow$				1/2	1	1/2, 3/2
C	$\uparrow$	$\uparrow$			1	1	2, 1, 0
N	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		3/2	0	3/2
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		1	1	2, 1, 0
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$		1/2	1	1/2, 3/2
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		0	0	0

$\vec{L}$ und $\vec{S}$ sind totale Bahndrehimpuls und Spin

mit "guten" Quantenzahlen L und S
und koppeln Velborall zum Gesamtdreh-
impuls J . Für $L > S$ kann J $2S+1$ Werte
annehmen, für $L < S$ nimmt J $2L+1$ Werte an

Diese Russell-Saunders Kopplung gilt für fast
alle Atome ausser sehr schwere und
ausser im Fall sehr starker externer Felder.

b) jj -Kopplung

für jedes Elektron koppeln $\vec{l}_i$ und $\vec{s}_i$
zu Gesamtdrehimpuls $\vec{j}_i$ mit $j_i = l_i + s_i, l_i - s_i$
die $\vec{j}_i$ koppeln dann zum totalen Drehimpuls
 $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$

diese jj -Kopplung tritt bei schweren Atomen
(Aktiniden) oder in starken externen Feldern
auf (wenn WW mit externem Feld grösser
als WW-Coulomb - zwischen den Elektronen)

2 Schemata

