

IV Atome

Ziel: einigermassen Verständnis für elektronische Struktur von Atomen (H-Atom ✓, He, dann allgemein)

Z-Kernladungszahl (Z Protonen im Kern, Kern für $\vec{r} = 0$)

Hamiltonian: Vielteilchenproblem (Z Elektronen, i-Summe)

$$\underline{H} = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m}}_{\text{kinetische Energie der Elektronen}} + \underbrace{\sum_i \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\text{potentielle Energie aller Elektronen im Kernpotential}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Summe über die WW aller El-Paare}}$$

($\frac{1}{2}$ in der Coulombsumme der Elektronen verhindert eine Doppelzählung der Paare)

+ relativistische Korrekturen, wie Spin-Bahn Kopplung

+ äußeres Felder (Pauli Gleichung)

H $\vec{\psi} = E \vec{\psi}$ muß gelöst werden ($E = ?$)

Lösungen sind Spinoren, wenn HS-B mitgenommen wird

Ohne H_S-B zunächst skalars rechnen,
Spin später dazu nehmen. ($\bar{\psi} \rightarrow \psi$)

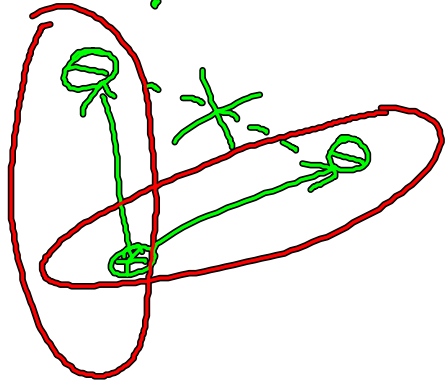
• ohne El-El Wechselwirkung:

$$\underline{H} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) = \sum_i \underline{H}_i$$

Einteilchenproblem

$$H_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

entspricht dem H-Problem



Wenn ψ_i bekannt (Einteilchenlösungen des H-Atoms), so

$$\psi = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i), \quad E = \sum_i \epsilon_i$$

$$\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_2) = \psi$$

Komplette Analyse zum 2-Spin-System

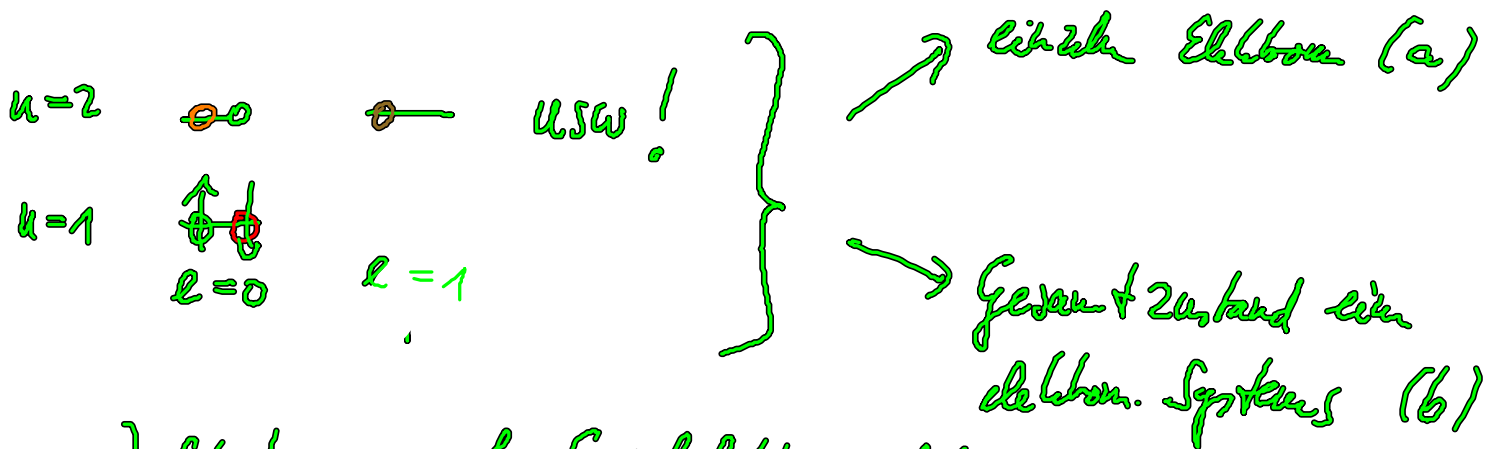
$\{\psi_i\} \hat{=} \text{Orbitale}$, ist Grundlage f. Schreibweise des Atoms

Atombau (kurz!): Beginnend vom H-Atom (ψ_p, ψ_e)

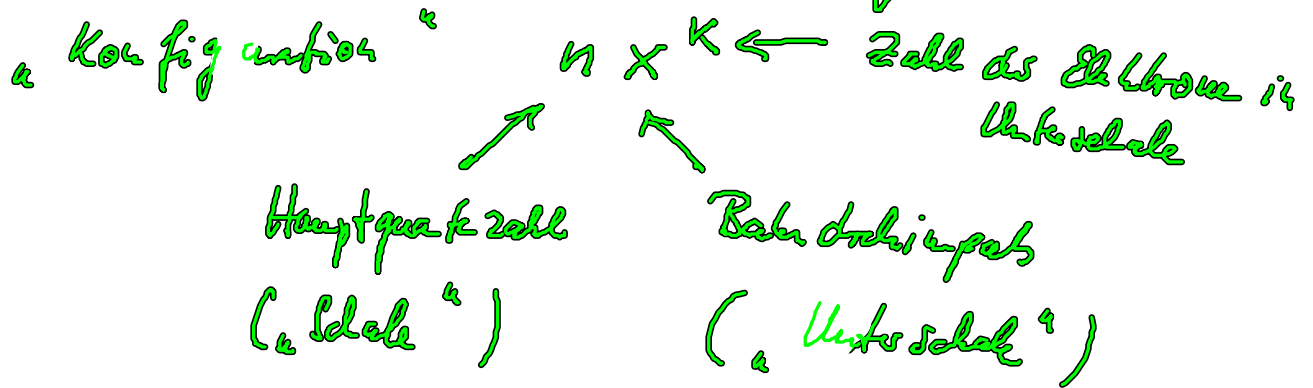
fügt man ein Proton und 1 Elektron von Element zu Element hinzu und ordnet entsprechend der Energie jedes Orbital ein Elektron zu (bzw. wenn n_{e} Elektronen gezählt wird)

unter Berücksichtigung des Pauliprinzips:

| Nur 1 Elektron pro Zustand



a) Schreibweise f. Einzel-Elektron-Belegung



- $x \hat{=} l \rightarrow l=0 \rightarrow "s" - \text{Zustand}$
 $l=1 \rightarrow "p" - \text{Zustand}$
 $l=2 \rightarrow "d" - - - -$
 $l=3 \rightarrow "f" - - - -$

Elektronenkonfiguration f. Stickstoff

$$Z=7 \rightarrow 1s^2, 2s^2, 2p^3$$

in einer Unterschale (l) können $2 \cdot (2l+1)$ Elektronen
weil man $2s_{\uparrow\downarrow}$ und $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$ an
Zustände f. festes l zur Verfügung hat. \rightarrow Schema:

l (Unterschale) \rightarrow

l (Schale)	0 ($s, m_l=0, \uparrow\downarrow$)	1 ($p, m_l=0, \pm 1, \uparrow\downarrow$)	2 (d)
↓ 1 (K)	2	—	—
2 (L)	2	6	—
3 (M)	2	6	10
4 (N)	2	6	10
⋮			

Anzahl der mögl. Elektronen pro Unterschale

b) Kollektiver Zustand eines Elektronensystems

„Termenschema“

Symbol für einen Term: $2S+1 X$

ist eine Beschreibung eines kollektiven Elektronenzustands

S : Gesamtspin der betrachteten Elektronen

X : L , der Gesamtdrehimpuls der Elektronen
($L=0 \rightarrow S, L=1 \rightarrow P, L=2 \rightarrow D$)

• $2S+1$ wird Multiplizität genannt

Gesamtspin als Gesamtspin „Drehimpuls“

$2S+1$ gibt die Zahl der mögl. M_S -Quantenzahlen an

($\{M_S\}$: $-S \dots, \dots, +S$)

• Term ist die Gesamtheit aller mögl. Elektronenkonfigurationen bei festgehaltenen Multiplizität und X

• Zu jedem Term gibt es verschiedene Gesamtdrehimpulszahlen J aus $\vec{S} + \vec{L} = \vec{J}$

Das zugehörige Symbol $^{2S+1}X_J$ heißt Term

mögl. Werte von J : $|L-S|, \dots, |L+S|$

Zur Erinnerung: Prinzipielle Addition $\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = \vec{J}$

$$|j_1, m_1\rangle, |j_2, m_2\rangle \rightarrow |J, M_J\rangle$$

bekannt

$$J: |j_1 - j_2| \dots |j_1 + j_2|$$

$$J_{\text{fest}}: M_J: -J \dots +J$$

Beispiele: a) Term 3P hat $S=1$ und $L=1$

Bestimmung der Untertöne

$$J: |1-1| \dots |1+1| = \{0, 1, 2\}$$

Untertöne sind $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$

b) Terme, Untertöne f. 2 Elektronen aufschreiben

2 Elektronen in $1s, 2s$ Zustand

Welches Termsymbol schreibt man?

$$L = |a_{1s} \ell_1 = 0, \ell_2 = 0| = 0$$

$$S = |a_{1s} s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}| = 0, 1$$

$$\rightarrow 2S+1 = 1 \text{ oder } 3$$

Terme: 1S und 3S

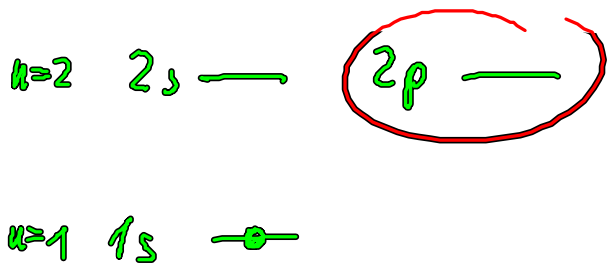
Unterteme: 1S_0 , 3S_0 , 3S_1

aus $|0-0\rangle \dots |0+0\rangle$ $|1-0\rangle \dots |1+0\rangle$
 $S-L$ $S+L$ $S-L$ $S+L$

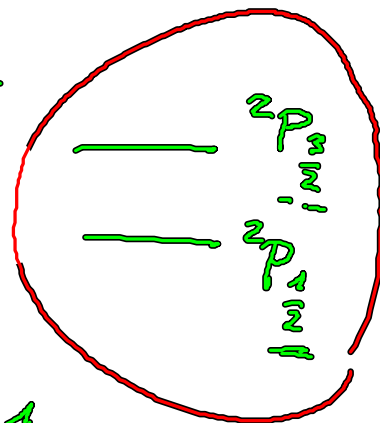
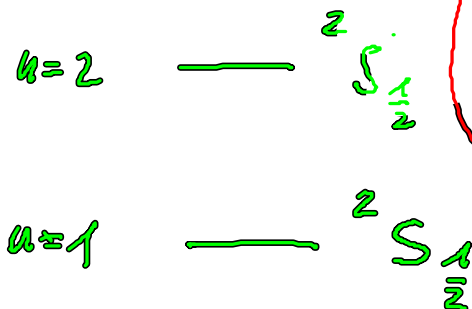
energetische Reihenfolge der Terme wird später durch die Hund'sche Regel festgelegt.

1. Wasserstoff (nur Wiederholung und Transcriptionsweise)

ohne HS-B



mit HS-B



$2S+1 = 2$

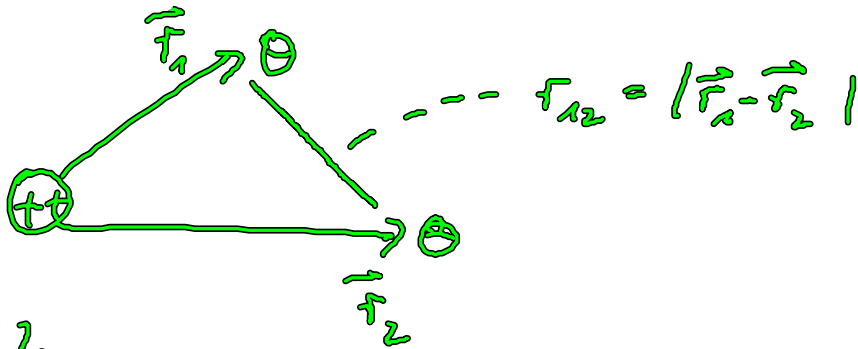
Ei- und Lochkonfigurationen

$J = \frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ aus $|1-\frac{1}{2}\rangle \dots |1+\frac{3}{2}\rangle$

2. Helium (I)

3 Körperproben (2 Elektronen, 1 Kern, $Z=2$)

Spin und Ladung der Elektronen berücksichtigen



$i=1,2$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\underbrace{\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2}_{\text{kinetisch}}) - \underbrace{\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{\text{potentielle E. im Kernfeld}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad \text{ee-ee-Abstoßung}$$

$$H = \underline{H_0(1)} + \underline{H_0(2)} + \underline{V}$$

eigentlich muß $\vec{\Psi} = \underbrace{\Psi(r_1, r_2)}_{\text{erste Problem ist die Ortshängigkeit}} \underbrace{\chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2)}_{\text{obn H-S-B kann da spins erarbeitet werden}}$

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2)$$

Wäre die Lösung ohne El-El-WW,

(Produktfunktion zu $E_{u_1 u_2} = -P_y \left(\frac{1}{u_1^2} + \frac{1}{u_2^2} \right) z=2$

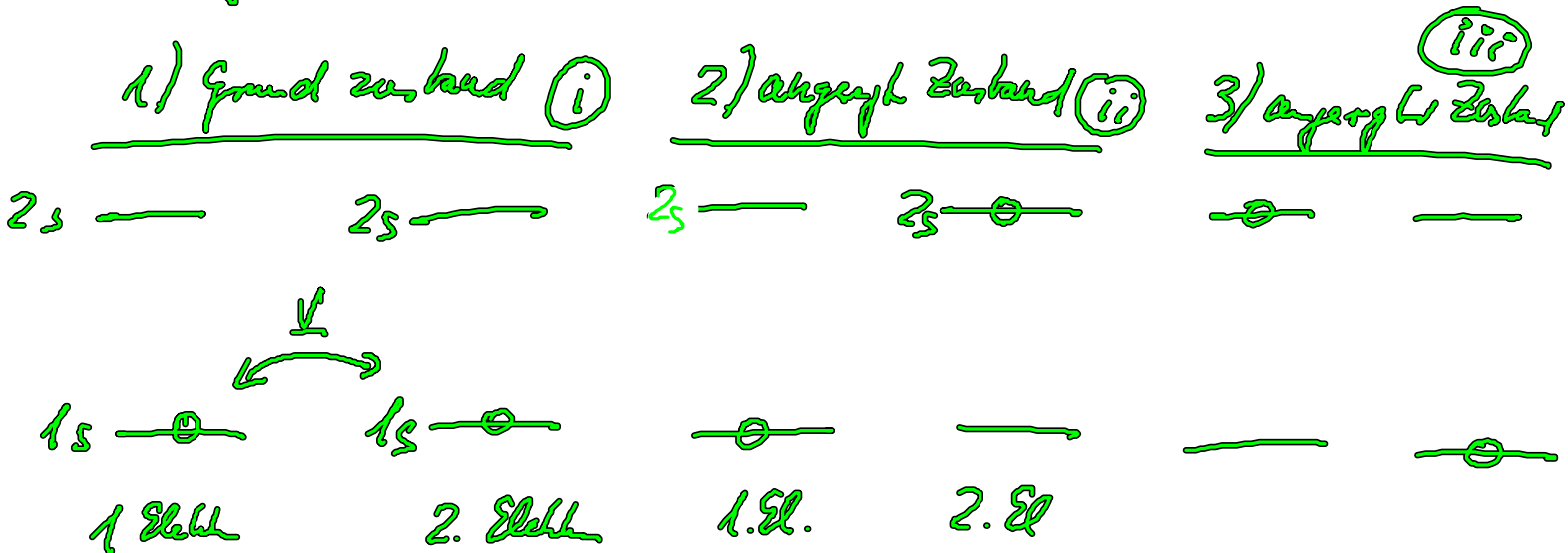
mit El-El Wechselwirkung \checkmark

$\langle u_1, u_2 | V | u_1, u_2 \rangle$ - Störmatrix, unphysikalisch werden,

Eigenwert bestimmt werden um Problem zu lösen.

Was hier hier lösen ist nur 2×2 , nicht $\infty \times \infty$

3 mögl. Zustände der He-Atome:



Gesamtlösung $\vec{\Psi}(1,2) = \Psi(r_1, r_2) \underline{\underline{\chi(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)}}$

\uparrow
 Beziehung dieser Größe

a) Grundzustand ψ_0

Korrektur von \underline{V} auf den Grundzustand aus

$$E_0 = \underbrace{E_0}_{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}^{\text{mittelw.}} + \underbrace{\langle \psi_0^{nw} | \underline{V} | \psi_0^{nw} \rangle}_{*}$$

$$\psi_0^{nw} = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) \quad \overline{\psi_{1s}} \quad \overline{\psi_{1s}}$$

$$* V_{1s1s} = \langle \psi_0^{nw} | \underline{V} | \psi_0^{nw} \rangle = \int^4$$

ist Störperturbation 1. Ordnung f. mittelwertet Zustand

$$\begin{aligned} V_{1s1s} &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{1s}^*(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2) \\ &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_{1s}(r_2)|^2 \end{aligned}$$

$V_{1s1s} > 0$ weil alles in Beträge steht

V_{1s1s} ist das sogenannte Coulombintegral oder

(Hartree - Integral) und kann als WS-Energie

zweifel den beiden Elektronen mit der Ladungsdichte

$\rho(r_i) = -e |\psi_{1s}(r_i)|^2$ interpretiert werden.

$$V_{1s1s} = \frac{5}{4} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} > 0$$

a_0 - Bohrscher Radius

Die Coulomb-Abstößung führt zu einer E-Erhöhung
des Grundzustands. $\psi_0(r_1, r_2)$.