

5.) Das Pauli - Ausschlußprinzip

2 Elektronen können nicht in dem selben Quantenzustand sein,
oder: nicht alle Quantenzahlen der beiden Elektronen können
übereinstimmen.

Kann aus dem Spin-Statistik Theorem gefolgert werden
angenommen die Elektronen sind in dem selben Spinzustand (m_s)

$$\psi(1,2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \underbrace{\chi_{m_s}^{(1)}}_{=} \underbrace{\chi_{m_s}^{(2)}}_{=}$$

aus Spin-Statistik Theorem $\rightarrow \psi(r_1, r_2)$ ist antisymmetrisch.
weil Spinanteil ist symmetrisch

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_\alpha(r_1) \varphi_\beta(r_2) - \varphi_\alpha(r_2) \varphi_\beta(r_1))$$

wenn man setzt von QZ $\alpha = (n, m_\ell, \ell)$, $\beta = (n, m_\ell, \ell)$

$\psi(r_1, r_2)$ ist damit antisymmetrisiert

Wenn $\alpha = \beta$, also alle QZ gleich sind (die 2 Elektronen)

$\rightarrow \psi(r_1, r_2) = 0 \rightarrow$ Zustand existiert nicht

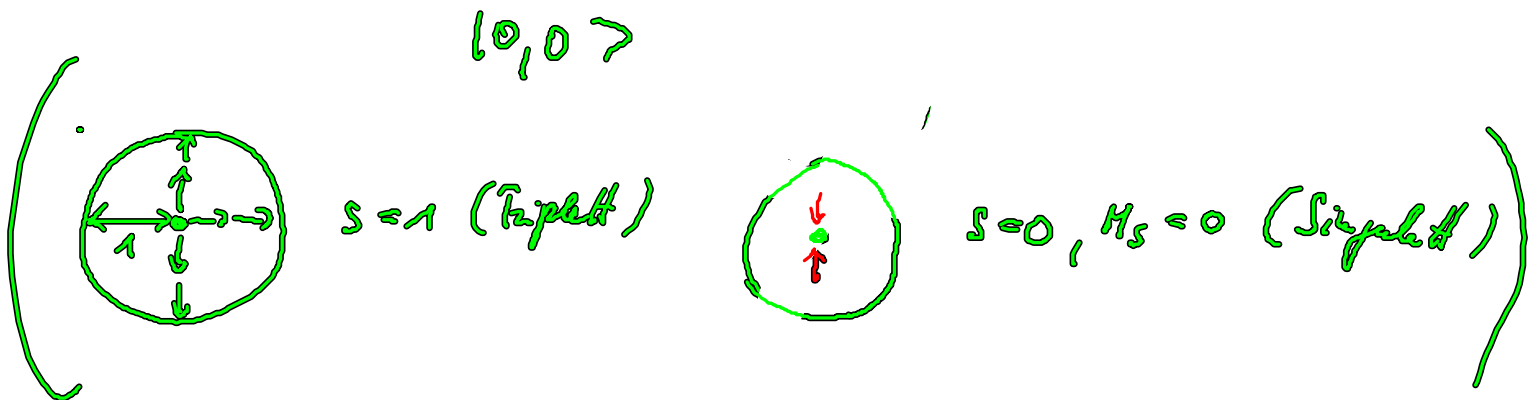
\Rightarrow Pauli: $\alpha = \beta$, $m_{s_1} = m_{s_2}$ ist verboten!

(1925)

6) Slater-determinante : natürliche Kandidaten für antisymmetrische Wellenfunktionen

für He hatten wir gesehen, daß Grundzustand:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\begin{pmatrix} \chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \end{pmatrix}}_{|0,0\rangle} \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2)$$



$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{vmatrix} \psi_{1s}(r_1) \chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} & \psi_{1s}(r_1) \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \\ \psi_{1s}(r_2) \chi_{+\frac{1}{2}}^{(2)} & \psi_{1s}(r_2) \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \end{vmatrix}$$

führe das Spin-Bahn-Orbital ein:

$$\psi_{1s}(r_1) \chi_{+\frac{1}{2}}^{(1)} \longrightarrow \psi_{1s}^{+\frac{1}{2}}(1)$$

kompakt
↑
Bahn-QZ
←
Spin QZ
↑
Koordinate des Teilchen, ($\underline{r}_1, \underline{r}_2$)

Spin-Bahn Orbital

allgemeines Spin-Bahnorbital

$$\psi_{\alpha}(i) \quad \alpha = (\text{Orbitalenzahl, Spinquantenzahl})$$

$$= (n, l, m_l, m_s)$$

Verbindindex mit allen QZ

i : Teilchenkoordinate des i -ten Elektrons

He Grundzustand in Spin-Bahn Orbital:

$$\psi_0 = \det \begin{vmatrix} \psi_{\alpha}(1) & \psi_{\beta}(1) \\ \psi_{\alpha}(2) & \psi_{\beta}(2) \end{vmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\alpha = (1s, m_s = \frac{1}{2}), \quad \beta = (1s, m_s = -\frac{1}{2})$$

allgemein Formulierung für N -Elektronen
die in N -Orbitale sind: nach Slater

$$\psi(1, \dots, i, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(1) & \psi_{\alpha_2}(1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(1) \\ \psi_{\alpha_1}(2) & \psi_{\alpha_2}(2) & & \vdots \\ \psi_{\alpha_1}(3) & & \dots & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \psi_{\alpha_1}(N) & & & \psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}$$

\nearrow
 \vec{r}_i, \vec{s}_i

\nearrow
 Normierungs-
konstante

Bemerkungen:

- Diese Determinante heißt Slaterdeterminante
- Sind Ansatz f. Vielteilchenwellenfunktion ψ_N mit N Elektronen und N Orbitalen
- $\psi_{\alpha_i}(j)$ sind Einzelteilchenwellenfunktionen die ψ_N aufbauen. können "geraten" werden (ke) oder bestimmt werden ("Hartree-Fockgleichungen")
- Slaterdeterminante sind i.a. nicht die exakte Lösung des Vielteilchenproblems,

aber ein guter Ansatz, weil:

e) Pauli's Spin-Statistik Theorem ist automatisch enthalten, weil vertauschte zweier Zeiten in Ψ \rightarrow Vorzeichen ($\hat{=}$ Teilchen tausch)

f) Vorteil: man kann mit Ψ_N und Vielteilchen H effektive Gleichungen für $\Psi_\alpha(i)$ ableiten.
 $\rightarrow \Psi_N$ als Lösung

7) Elektronischer Struktur von Mehr-Elektronenatomen

7.1) Hartree-Fock Gleichungen

Idee: wollen Gleichungen für $\Psi_\alpha(i)$ die dann verwendet werden um $\Psi_N(1 \dots i \dots N)$ zu bestimmen

a) suche $\langle \varphi_N | \underline{H} | \varphi_N \rangle = H = T + V$
 \uparrow \uparrow
Gesamtatom interpretieren als klassische
Hamiltonfunktion für Felder
 $\varphi_\alpha(i)$

b) Lagrange formalismus für Felder
gibt Gleichungen für $\varphi_\alpha(i)$

zu a)
$$\underline{H} = \underbrace{\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2}_{\text{kinetische Energie des Elektrons}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij} V(r_i r_j)}_{\text{Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen}} + \underbrace{\sum_i V(i)}_{\text{Kernpotentiale}}$$

man muß um $\langle \varphi_N | \underline{H} | \varphi_N \rangle$ zu bestimmen
die Erwartungswerte von Einteilchen- und Zweiteilchen-
operatoren berechnen:

Einteilchenoperator $\langle \varphi_N | \sum_i \underline{O}_i | \varphi_N \rangle$

Zweiteilchenoperator $\langle \varphi_N | \sum_{ij} V(r_i r_j) | \varphi_N \rangle$

Allgemeine Rechnung über Pascal-Entwicklungsatz

$$\zeta_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^{n_P} \prod \zeta_1(1) \zeta_2(2) \dots \zeta_n(n)$$

↑
Normierung

↑
Summe über
alle Teilpermutationen

↑
Permutationsoperator

$(-1)^{n_P} \rightarrow n_P$ ist Zahl der

Vertauschungen um keine

Permutation aus der gegeben

zu bringen

willige Formel für $N=2$ um $\langle \zeta_N | \underline{H} | \zeta_N \rangle$

zu berechnen:

(i) Anwendung Pascalscher Satz:

$$\zeta_2 = \left(\zeta_1(1) \zeta_2(2) - \zeta_1(2) \zeta_2(1) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \checkmark$$

(ii) Entfaltung des Operator $\langle \zeta_N | \underline{O} | \zeta_N \rangle$:

$$\underline{O} = \sum_i \underline{O}_i, \quad \text{z.B. } \underline{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_2 | \underline{0} | \varphi_2 \rangle &= \underbrace{\langle \varphi_2 | \underline{0}_1 | \varphi_2 \rangle}_{\text{nur } \underline{0}_1} + \underbrace{\langle \varphi_2 | \underline{0}_2 | \varphi_2 \rangle}_{\text{später}} \\
&= \frac{1}{2} \left(\langle \varphi_2(1) | \langle \varphi_2(2) | - \langle \varphi_2(2) | \langle \varphi_2(1) | \right) \underline{0}_1 \left(|\varphi_2(1)\rangle |\varphi_2(2)\rangle - |\varphi_2(2)\rangle |\varphi_2(1)\rangle \right) \\
&= \frac{1}{2} \left(\langle \varphi_2(1) | \underline{0}_1 | \varphi_2(1) \rangle \underbrace{\langle \varphi_2(2) | \varphi_2(2) \rangle}_{=1} \right. \\
&\quad \left. - \langle \varphi_2(1) | \underline{0}_1 | \varphi_2(1) \rangle \underbrace{\langle \varphi_2(2) | \varphi_2(2) \rangle}_{=0} \right) \\
&\quad + \text{noch 2 Terme}
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \left(\langle \varphi_1(1) | \underline{0}_1 | \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_2(1) | \underline{0}_1 | \varphi_2(1) \rangle \right)$$

$\underline{0}_2$ (später Term) ergibt dasselbe Resultat

und $\underline{0}_2$, aber unterm Integral $1 \leftrightarrow 2$ Integriationsvariable
egal

$$= \langle \varphi_1(1) | \underline{0}_1 | \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_2(1) | \underline{0}_1 | \varphi_2(1) \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^2 \langle \varphi_i(1) | \underline{0}_1 | \varphi_i(1) \rangle$$

Das allgemeine Ergebnis f. N lautet

$$\langle \Psi_N | \sum_i \underline{O}_i | \Psi_N \rangle = \sum_{\alpha} \langle \Psi_{\alpha}(r_1, r_2) | \underline{O}_1 | \Psi_{\alpha}(r_1, r_2) \rangle$$

Dann Ψ_N Integral (also die komplizierte Slater det.)
auf ein 1 Teilchen orbital - Integral zurück geföhrt.

(iii) Wirkung eines Zweiteilchen operators in $\langle \Psi_N | \underline{O} | \Psi_N \rangle$

$$\underline{O} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \underline{V}(r_i, r_j) \text{ Operator f. Paarwechselwirkung,}$$

z.B. $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

$$\langle \Psi_2 | \underline{O} | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle \Psi_2 | V(r_{1,2}) | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | V(r_{2,1}) | \Psi_2 \rangle \right)$$

\uparrow
 r_1, r_2

$$\frac{1}{2} \langle \Psi_2 | V(r_1, r_2) | \Psi_2 \rangle =$$

$$\frac{1}{4} \left(\langle \psi_1(1) | \langle \psi_2(2) | - \langle \psi_1(2) | \langle \psi_2(1) | V(r_1, r_2) | \right. \\ \left. (| \psi_1(1) \rangle | \psi_2(2) \rangle - | \psi_2(1) \rangle | \psi_1(2) \rangle) = \right.$$

gibt 2. Term (V(i,j) = V(j,i) durch 2. Term oben)

$$= \frac{1}{2} \left(\langle \psi_1(1) | \langle \psi_2(2) | V(r_1, r_2) | \psi_1(1) \rangle | \psi_2(2) \rangle \right. \\ \left. - \langle \psi_1(1) | \langle \psi_2(2) | V(r_1, r_2) | \psi_2(1) \rangle | \psi_1(2) \rangle \right)$$

$$\psi_{1/2}(1) = \varphi_{\alpha/\beta}(r_1) \chi_{m_s \alpha/\beta}(1) \quad \text{Spin-Bahn orbital}$$

$$= \frac{1}{2} \left(\langle \varphi_{\alpha}(r_1) | \langle \varphi_{\beta}(r_2) | V(r_1, r_2) | \varphi_{\alpha}(r_1) \rangle | \varphi_{\beta}(r_2) \rangle \cdot 1 \right. \\ \left. - \langle \varphi_{\alpha}(r_1) | \langle \varphi_{\beta}(r_2) | V(r_1, r_2) | \varphi_{\beta}(r_1) \rangle | \varphi_{\alpha}(r_2) \rangle \right)$$

Spin parallel $\rightarrow \delta_{m_s \alpha m_s \beta}$