

Zusammenstellung der Ein-Teilchen / Zwei-Teilchen Erwartungswerte von Slater Determinanten:

$$\langle \Psi_N | \sum_i^N O_i | \Psi_N \rangle = \sum_{\alpha} \int d^3r \varphi_{\alpha}^*(r) O(r) \varphi_{\alpha}(r)$$

$$\langle \Psi_N | \sum_{ij} V_{ij} | \Psi_N \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int d^3r \int d^3r'$$

$\varphi_{\alpha}^*(r) \varphi_{\beta}^*(r')$	$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0  r-r' }$	$\varphi_{\alpha}(r) \varphi_{\beta}(r')$	klassisch ↓ Austausch!
$-\varphi_{\alpha}^*(r) \varphi_{\beta}(r')$	$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0  r-r' }$	$\varphi_{\alpha}(r') \varphi_{\beta}(r)$	
			$\delta_{m_{s\alpha} m_{s\beta}}$

Ziel: Bestimmung von Wellenfunktion  $|\Psi_N\rangle$   
(Vielteilchenwellenfunktion)

wird dargestellt durch Einzelteilchenorbitale  $\varphi_{\alpha}(r)$   
gibt:  $\varphi_{\alpha}$  bestimmen mit Coulombwechselw.

dann: Schale aufbau f. Atome

dabei  $\underline{\underline{\Psi_1(1) \approx \varphi_{\alpha}(r) \chi_{m_{s\alpha}}}}$  (Ansatz)

(Orbital, Spin QZ)  
 $u, l, m_e \quad u_{5x}$

Methode um  $\psi_\alpha(\mathbf{r})$  zu bestimmen:

$$\langle \psi_N | \underline{H} | \psi_N \rangle = \text{Gesamtenergie}$$

wird betrachtet als Hamiltonfunktion

für Felder  $\psi_\alpha \rightarrow$  Lagrange formalismus liefert

Gleichungen für  $\psi_\alpha$  die dann gelöst werden

$$\Rightarrow \underbrace{\psi_\alpha, E_\alpha}_{\text{Einkindenzustände}} \Rightarrow | \psi_N \rangle$$

Einkindenzustände

$$\text{Gesamtenergie} \quad \left( \underbrace{\sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{p}_i^2 + V_k(r_i) \right)}_{\text{Kern}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij} V(r_{ij})}_{\text{el-el WW}} \right)$$

$$\langle \psi_N | \underline{H} | \psi_N \rangle =$$

$$\sum_\alpha \int d^3r \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{p}_r^2 + V_k(\mathbf{r}) \right\} \psi_\alpha(\mathbf{r})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int d^3r \int d^3r' \left( \frac{e^2 |\varphi_\alpha(\mathbf{r})|^2 |\varphi_\beta(\mathbf{r}')|^2}{4\bar{u}\epsilon_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \delta_{m_\alpha m_\beta} \frac{e^2 \varphi_\alpha^*(\mathbf{r}) \varphi_\alpha(\mathbf{r}') \varphi_\beta^*(\mathbf{r}') \varphi_\beta(\mathbf{r})}{4\bar{u}\epsilon_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right)$$

$$H = T + V, \quad L = T - V = \int d^3r \mathcal{L}(\mathbf{r})$$

Lagrange dichte  $\mathcal{L}$  für die Feldtheorie

Feldgleichungen für  $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$  sind mit Lagrange feldgleichg. bestimmt. (hier!), in Büchern  $\varphi_\alpha$  wird aus

$\langle \varphi_N | H | \varphi_N \rangle =$  minimal f. Gradzustand bestimmt.

Feldgleichungen:  $0 = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_j^*} \left| \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial_t \varphi_j^*)} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial_{x_i} \varphi_j^*)} \right.$

gleichg. für  $\varphi_j(\mathbf{r})$ .

(Übungsblatt: Schrödinger-gleichg. hergeleitet)

Wenn Term durch Coulomb-WW: (wenn Term in Vgl. zur freien Schrödinger)

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} \Bigg|_{1. \text{ Zeile}} = - \frac{ze^2}{4\bar{u}\epsilon_0 r} \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = V_K(\mathbf{r}) \varphi_\alpha(\mathbf{r})$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\alpha^*(\vec{r})} \Big|_{\text{2. Teil}} = \sum_{\beta} \int d^3 r' \frac{e^2 |\psi_{\beta}(\vec{r}')|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\alpha}(\vec{r})$$

$$- \sum_{\beta} \delta_{m_{S\alpha}, m_{S\beta}} \int d^3 r' \frac{e^2 \psi_{\beta}^*(\vec{r}') \psi_{\beta}(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\alpha}(\vec{r})$$

Der Faktor  $\frac{1}{2}$  fällt weg, weil beide

$|\cdot|^2 \cdot |\cdot|^2$  ein  $\psi^*$  enthalten

und nach  $\psi$  differenziert wird  $m_{S\beta}$

Hartrie - Fock - Gleichungen f. Mehrteilchen system

in Potential  $V_{\text{Kern}}(\vec{r})$ :

$$H_{\text{HF}} \psi_{\alpha}(\vec{r}) = \underline{\underline{E_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r})}}$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \underline{\underline{V_{\text{Kern}}(\vec{r})}} \right) \psi_{\alpha}(\vec{r})$$

Bewegung des Teilchens orbital  $\alpha$   
in Kernpotential

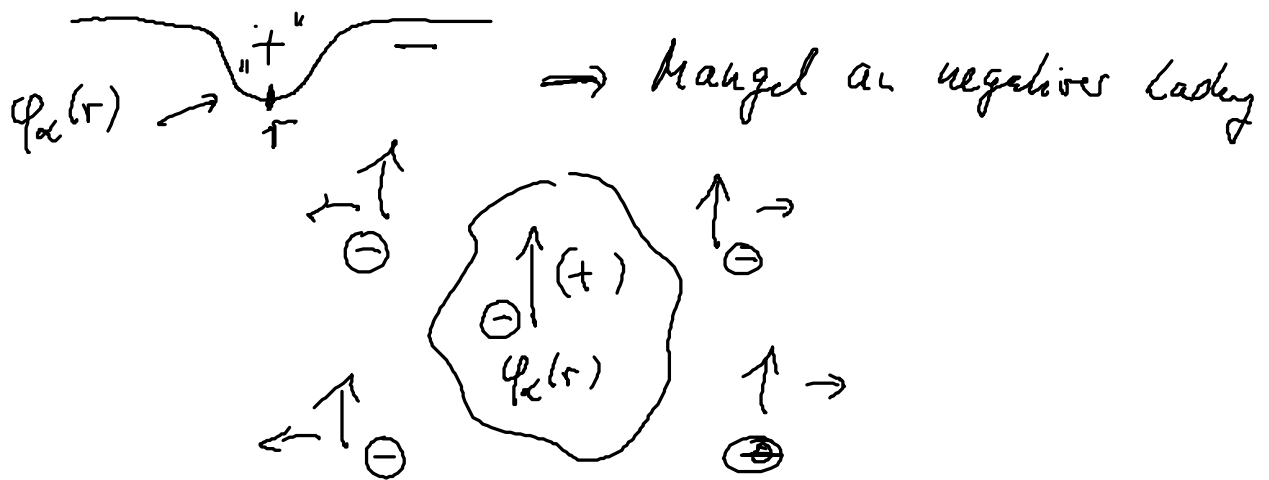
$$\begin{aligned}
& + \sum_{\beta} \int d^3 r' \frac{e^2 |\varphi_{\beta}(r')|^2}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} \varphi_{\alpha}(r) \\
& - \sum_{\beta} \int d^3 r' \frac{e^2 \varphi_{\beta}^*(r') \varphi_{\beta}(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} \varphi_{\alpha}(r') \\
& \quad (m_{s_{\alpha}} = m_{s_{\beta}}) \\
& \qquad \qquad \qquad = \underline{\underline{\epsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}(r)}}
\end{aligned}$$

Beweg. des 1 Teilorbitals  $\alpha$   
im Feld aller anderen  
Elektronen  $\beta$ , als wären  
diese klassisch ( $\rho(r') = |\varphi_{\beta}|^2 e$ )

### Bemerkungen:

- $\underline{H_{HF}}$  ist ein nichtlokales Operator (3. Zeile  $\varphi_{\alpha}(r')$ )
- Die HF-Gleichung stellt ein nichtlineares Differentialgleichungssystem zur Bestimmung der Einzelorbitale  $\varphi_{\alpha}(r)$  für wechselwirkende Elektronen im Kernpotential dar.
- können auch f. Moleküle verwendet werden, dann gibt es viele Kerne  $V_k$ .
- Interpretation des klassischen Terms (Hartree-Term) durch die Elektrostatik der El gegeben. (2. Zeile)

- Austauschterm (Fock-Term) ist gem. Term,
  - entsteht durch Koordinate vertauschung.
  - umfasst die Wirkung aller zum herausgeziffen Elektron  $\varphi_\alpha$  spinparalleler Elektronen am Ort  $r$  von  $\varphi_\alpha(r)$
  - wirkt wie ein anziehendes Potential auf das  $\varphi_\alpha$ -Elektron: physikalisch ist das ein positiver Ladungshinweisgrund durch das Fermiloch: Elektron will gel. Spin dorthin will an selbem Ort sein



- die Lösung der HF-Gleichungen erfolgt iterativ:
  - man "rät" den ersten Satz  $\{\varphi_\alpha\}$
  - setzt diesen in die Integrale ein ( $r'$ )
  - dann Lösung für einen neuen Satz  $\{\varphi_\alpha\}$
  - solange bis  $\{\varphi_\alpha\}$  wenig Veränderung zeigt

- Einfluß auf Mehr Elektronen Atome

Das Gesamtpotential für  $\psi_\alpha(r)$  ist in etwa kugelsymmetrisch:

$$\psi_\alpha(r) = \underbrace{Y_{l m_\alpha}(\vartheta, \varphi)}_{\text{Kugelsymmetrie}} R_{n l}(r)$$

Kugelsymmetrie

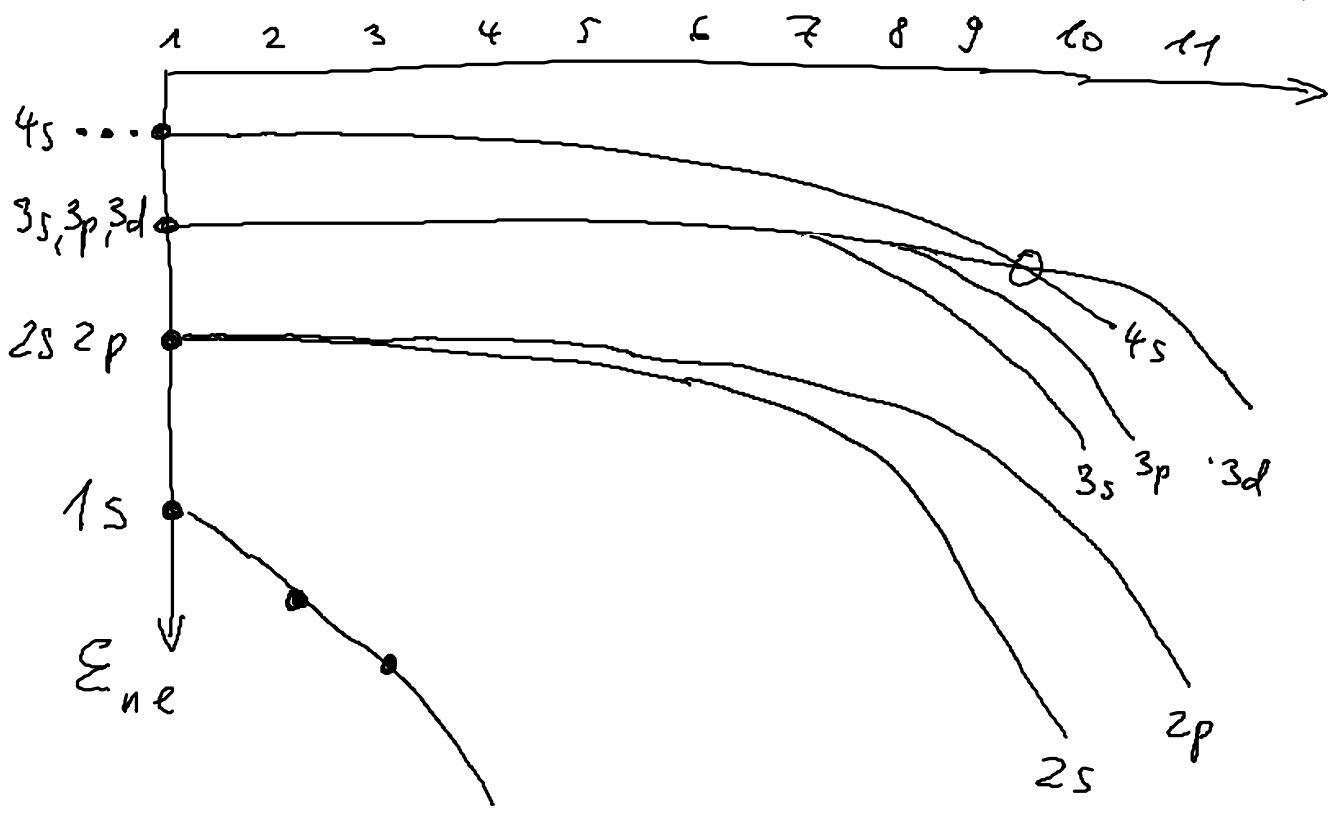


effektives Potential aus Kern und  $\beta$ -Elektronen

$$E_\alpha = E_{n l} \rightarrow \text{wie gegen über H-Atom } (V_{\text{Kern}} + V_{\text{el-el}})$$

$u_e$  - Erwartung bleibt bestehen

$\neq \frac{1}{r}$



Die HF-Gleichungen zeigen Abweichungen vom naive Schalenmodell des H-Atoms für Mehrelektronensysteme voraus,  $E_n \rightarrow E_{nl}$ ; und: Reihenfolge der Besetzung kann irregulär erfolgen: 4s vor 3d

8) Aufbau des Periodensystems

Prinzipien der Besetzung der Elektronenorbitale



- antisym. Gesamtwellenfunktion + Pauliprinzip
- Exz. ordnung nach der HF-Gleichungen
- 3 Vertikal der Elektronen nach 3 Hundschen Regeln:

1.) Zunächst eine Unterschale ordnen sich die Elektronen so an, daß Gesamtspin  $S = \text{maximal}$   
weil  $\rightarrow$  Spins die parallel sind Fermi-Loch bilden,  
 und damit die Energie erhöhende Coulomb-WW  
 teilweise "abschalten" können und damit  
 die Gesamtenergie (Helium) tiefer liegt

2.) Falls es verschiedene Mgl. gibt den Maximal  
 Spin zu realisieren durch verschiedene  $m_s$  Kombinationen  
 so wird der Gesamt Drehimpuls  $L = \text{maximal}$

weil  $\rightarrow$  große Drehimpulse bewegen sich weiter weg  
 von Atomkern, liegt niedriger. der Gesamt-  
 energie weil auf äußeren Bahn niedriger Coulomb-  
 wechselwirkung vermieden wird

3) Für weniger als halbgefüllte Unterschalen

$$\text{gilt } J = |L - S|$$

$$\text{ab halbgefüllt } J = |L + S|$$

weil  $\rightarrow$  Spin-Bahn Kopplg. diese  $J$

zur Energie minimierung bevorzugt

Z		1s	2s $m_l=0$	2p $+1 \ 0 \ -1$	Term $^{2S+1}L_J$	(GZ)
1	H	↑			2 Spin up	$2S_{\frac{1}{2}}$
2	He	↑↓			Antisymm.: $S=0$	$1S_0$
3	Li	↑↓	↑		2 Spin up	$2S_{\frac{1}{2}}$
4	Be	↑↓	↑↓		Antisymm.: $S=0$	$1S_0$
5	B	↑↓	↑↓	↑	3. Hand	$2P_{\frac{1}{2}}$
6	C	↑↓	↑↓	↑↑	1. Hand, 2. Hand + Pauli	$3P_0$
7	N	↑↓	↑↓	↑↑↑		
8	O	↑↓	↑↓	↑↓↑↑		
9	F	↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑		
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓		$1S_0$

11 }  
- }  
18 } Wiederholung wenn 3 s, p aufgebaut wird

Ähnlichkeit der Ausprägung der Außenelektronen  
ist Grundlage f. Anordnung im Periodensystem  
+ für periodisch Eyzenselaffe

Louisviegss -  
energie

