

Zusammenstellung der Einzel- / Zweiteilchen Erwartungswerte von Slater Determinanten:

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

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

$$\left(\begin{array}{l} \varphi_{\alpha}^*(r) \varphi_{\beta}^*(r') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} \varphi_{\alpha}(r) \varphi_{\beta}(r') \\ - \varphi_{\alpha}^*(r) \varphi_{\beta}(r') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} \varphi_{\alpha}(r') \varphi_{\beta}(r) \end{array} \right)$$

klassisch
↓
Austausch!
 $\delta_{m_{s\alpha} m_{s\beta}}$

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

wird dargestellt durch Einzelteilchenorbitale $\varphi_{\alpha}(r)$

gibt: φ_{α} bestimmen mit Coulombwechselw.

dann: Schale aufbau f. Atome

dabei $\varphi_{\alpha}(r)$ $\approx \varphi_{\alpha}(r) \vec{\chi}_{m_{s\alpha}}$ (Ansatz)

(Orbital, Spin QZ)
 n, l, m_l m_s

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

$\langle \psi_N | \underline{H} | \psi_N \rangle = \text{Gesamtenergie}$
wird betrachtet als Hamiltonfunktion

für Felder $\psi_\alpha \rightarrow$ Lagrangeformalismus liefert

Gleichungen für ψ_α die dann gelöst werden

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

Energiezustand

Gesamtenergie ? $\left(\sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{p}_i^2 + \underbrace{V_k(k_i)}_{\text{Kern}} \right) + \underbrace{\sum_{ij}^{\pm} V(r_{ij})}_{\text{el-el We}} \right)$

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

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

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

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

Lagrange dichte \mathcal{L} für die Feldtheorie

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

$\langle \varphi_N | \varphi_N \rangle =$ minimal f. Grad zweiter bestimmt.

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

gleich für $\varphi_\alpha(r)$.

(Übersicht: Schwächerer gh. ly. hergeleitet)

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

$$\left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_\alpha^*(r)} \right|_{1. \text{ Zeile}} = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi_\alpha(r) = V_k(r) \varphi_\alpha(r)$$

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

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

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

$||^2 \cdot ||^2$ ein ψ^* enthalten

und weil fiktive differenziert wird ψ_{β}

Hartra - Fock - Gleichungen f. Mehrteilchen system
in Potential $V_{\text{Kern}}(\mathbf{r})$:

$$H_{HF} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \underline{\epsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r})}$$

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

Beweg. des Teilchens abh. ϵ_{α}
in Kernpotential

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\beta} \int d^3 r' \frac{e^2 |\psi_{\beta}(r')|^2}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} \psi_{\alpha}(r) \\
 & - \sum_{\beta} \int d^3 r' \frac{e^2 \psi_{\beta}^*(r') \psi_{\beta}(r)}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} \psi_{\alpha}(r') \\
 & (\mu_{S_{\alpha}} = \mu_{S_{\beta}})
 \end{aligned}$$

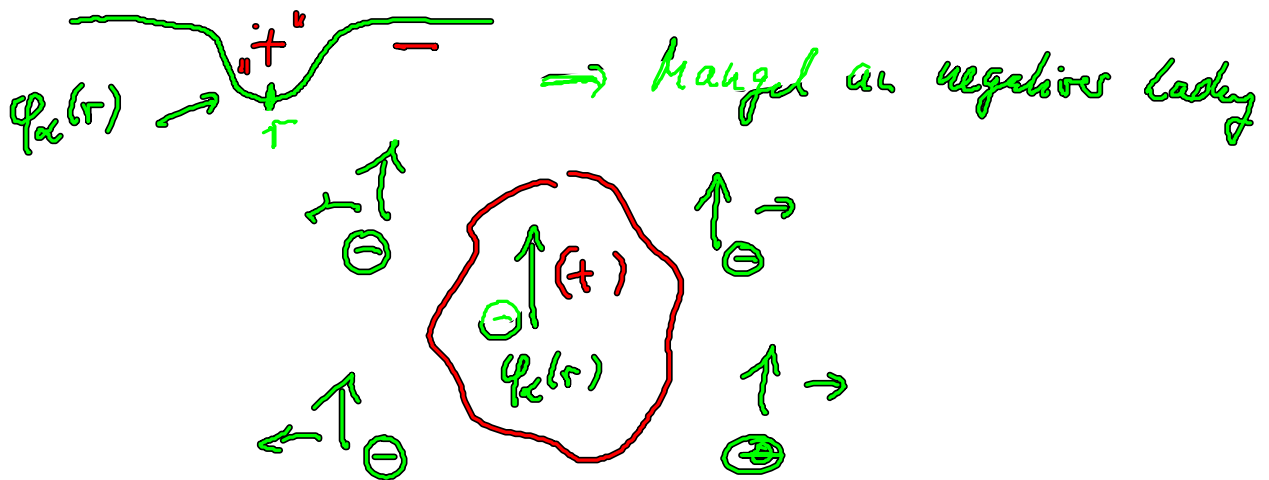
Bem. des 1 Teilchen α
im Feld aller anderen
Elektronen β , als wären
diese klassisch ($\rho(r') = |\psi_{\beta}|^2 e$)

$$= \underline{\underline{\epsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(r)}}$$

Bemerkungen:

- $\underline{H_{HF}}$ ist ein nichtlokaler Operator (3. Zeile $\psi_{\alpha}(r')$)
- Die HF-Gleichung stellt ein nichtlineares Differentialgleichungssystem zur Bestimmung der Ein-Elektronorbitale $\psi_{\alpha}(r)$ 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 vertausch.
 - umfasst die Wirkung aller zum betrachteten Elektron φ_α spinparalleler Elektronen am Ort r via $\varphi_\alpha(r)$
 - wirkt wie ein anziehendes Potential auf das φ_α -Elektron: physikalisch ist das ein positiver Ladungshub und durch das Fermiloch: Elektronen mit ge. Spin dürfen nicht am selben Ort sein



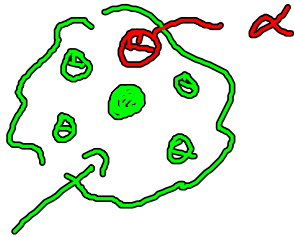
- die Lösung der HF-Gleichungen erfolgt iterativ:
 - man „rät“ den ersten Satz $\{\varphi_\alpha\}$
 - setzt diesen in die Integrale ein (r')
 - dam Lösung für einen neuen Satz $\{\varphi_\alpha\}$
 - solange bis $\{\varphi_\alpha\}$ wenig Veränderung zeigt

- 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

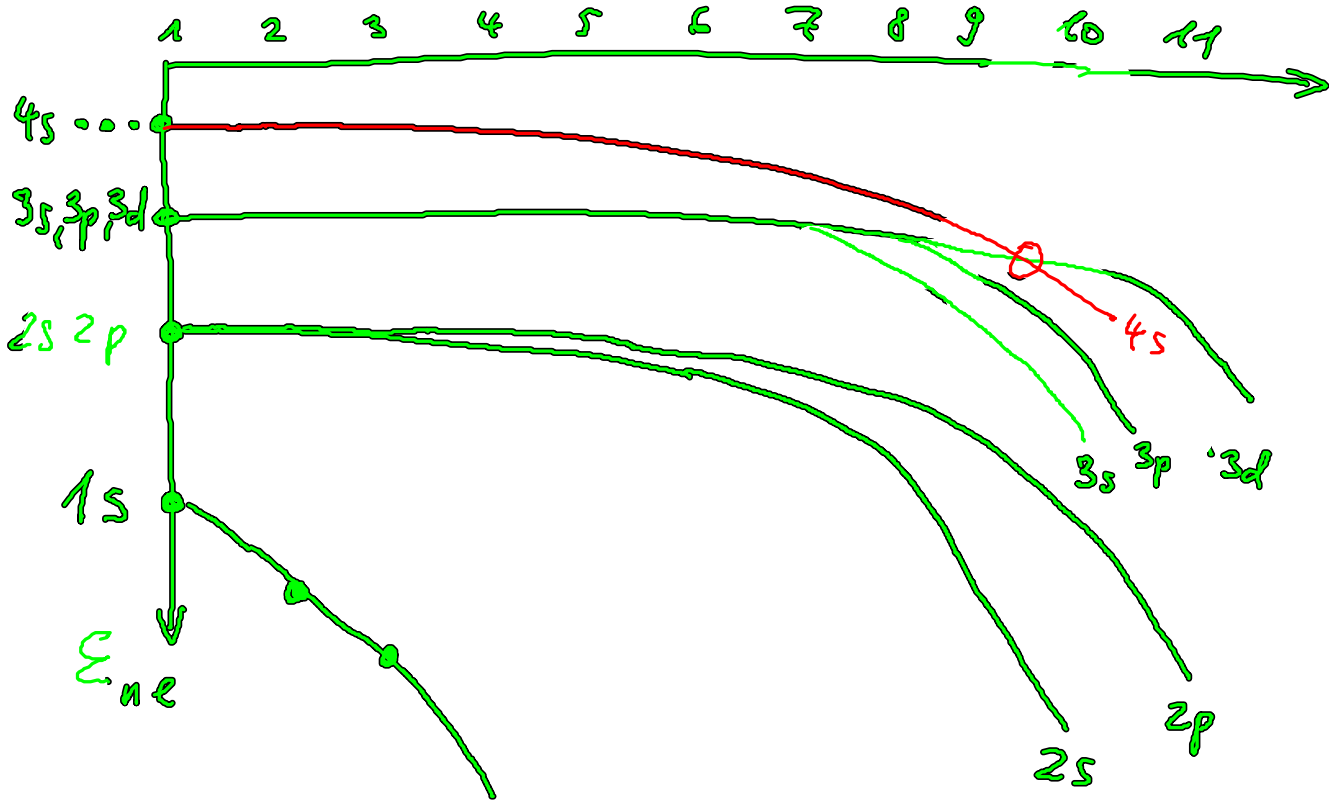


effektives Potential aus Kern und β -Elektronen

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

u_e - Erwartung bleibt bestehen

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



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

8) Aufbau des Periodensystems

Prinzipien der Besetzung der Elektronenorbitale

- antisym. Gesamtwelle Funktion + Pauli-Prinzip
- E_{el} ordnen nach der HF-Geometrie
- 3 Vertikal der Elektronen nach 3 Hund'schen Regeln:

1.) Zunächst eine Unterebene ordnen sich die Elektronen so an, daß Gesamtspin $S = \text{maximal}$
weil \rightarrow Spins die parallel sind Fermionel bilden,
 und damit die Energieerhöhung 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_l Kombinationen
 so wird der Gesamt Drehimpuls $L = \text{maximal}$

weil \rightarrow große Drehimpulse bewegen sich weiter weg von Atomkern, liegt niedriger kinem. der Gesamtenergie weil auf äußeren Bahn niedrige Coulomb-Wechselwirkung vorwiegend wird

3) Für weniger als halbgefüllte Unterschalen

gilt $J = |L - S|$

ab halbgefüllt $J = |L + S|$

weil \rightarrow Spin-Bahn Kopplg. diese J

zur Energie minimierung bevorzugt

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

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

Ähnlichkeit der Ausprägung der Außenelektronen
ist Grundlage f. Anordng. im Periodensystem
+ für periodisch Eigenschaften

Louisvilliers-
energie

