

2.4.4. Anwendung in Atomphysik

Besetzung des F -Niveaus bei Mehrelektronenatomen

a) Schalen / Unterschalen

Potential für $\psi_\alpha(\vec{r})$ nach Hartree Fock ist
näherungsweise kugelsymmetrisch für Valenzelektronen,
aber $V(|\vec{r}|) \neq \frac{\alpha}{r}$

daher sind die Lösungen der Schrödingergleichung
noch separabel in r, φ, ϑ :

$$\psi_\alpha(\vec{r}) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) R_{nl}(r)$$

$$\text{allerdings gilt } V(|\vec{r}|) \neq \frac{\alpha}{r} \rightarrow \epsilon_\alpha = \epsilon_{nl}$$

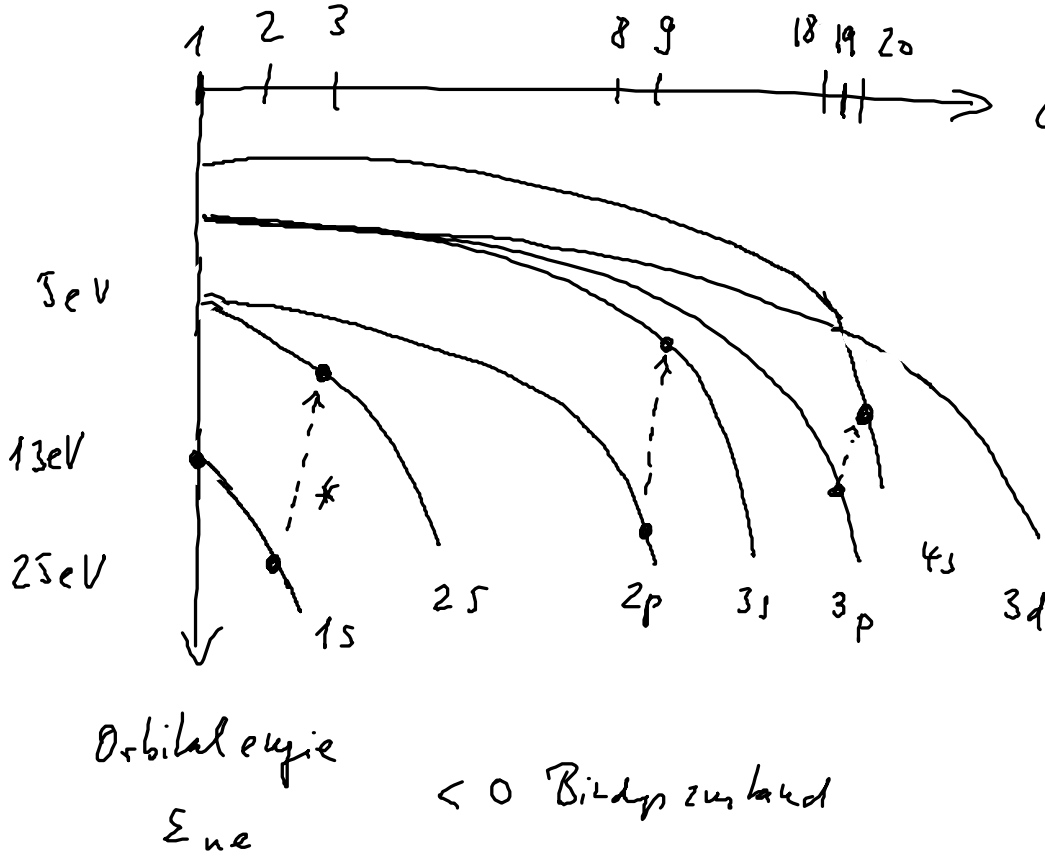
↑
Entartung bzgl. l ist aufgehoben:

H He Li

Ne Na

Ar K

Entartg. bzgl. m_l bleibt bestehen

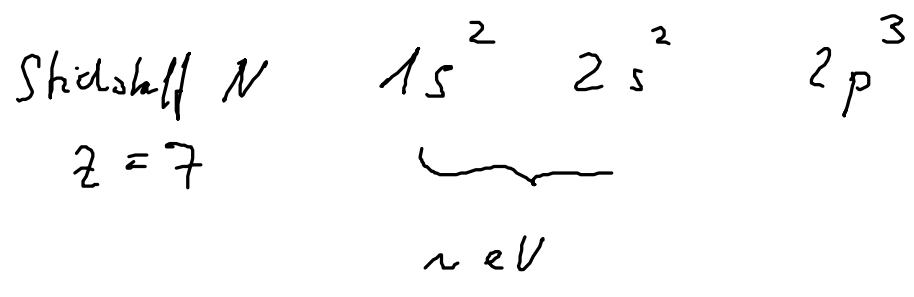
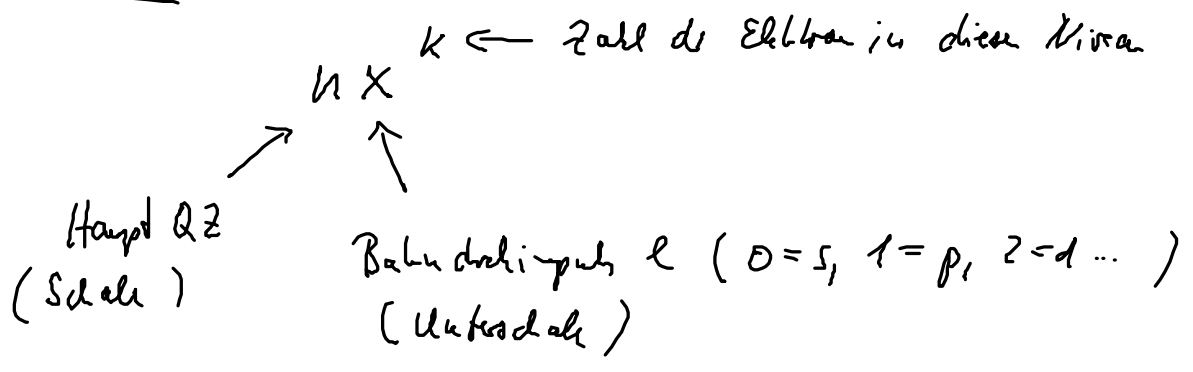


* : Li : Elektron in 1s
 schirm Kern ab
 → Energieerhbg. f. 3. Elektron

** : 3d und 4s
 schneiden sich und
 es wird zunächst die 4s
 Niveau besetzt

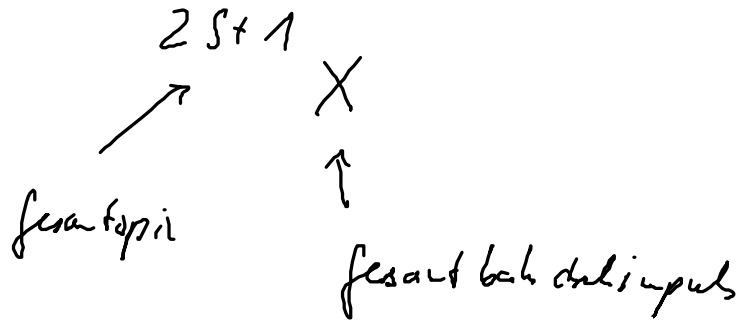
Orbital energie
 $E_{ne} < 0$ Bindungsenergie

b) Testbezeichnungen : Besetzung mit Elektronen :



- innerhalb der Unterschalen E_{ne} gibt es weitere Energieaufspaltungen, durch die El-El - WW ($\sim 10^{-1} \text{ eV}$)

→ nochmal neue Bezeichnung für den Elektron Zustand in
 ein Unterschale: kollektiven Zustand wird durch
 Gesamtspin S , Gesamt Drehimpuls, Gesamt Bahndrehimpuls
 dargestellt: Termbezeichnung in Unterschale:



- Hund'sche Regel legen energetische Reihenfolge fest (Übg.),
 weil S maximal $E \downarrow$, L maximal \rightarrow Energie-
 ausstieg durch direkte $l-l$ in geringen Maß.

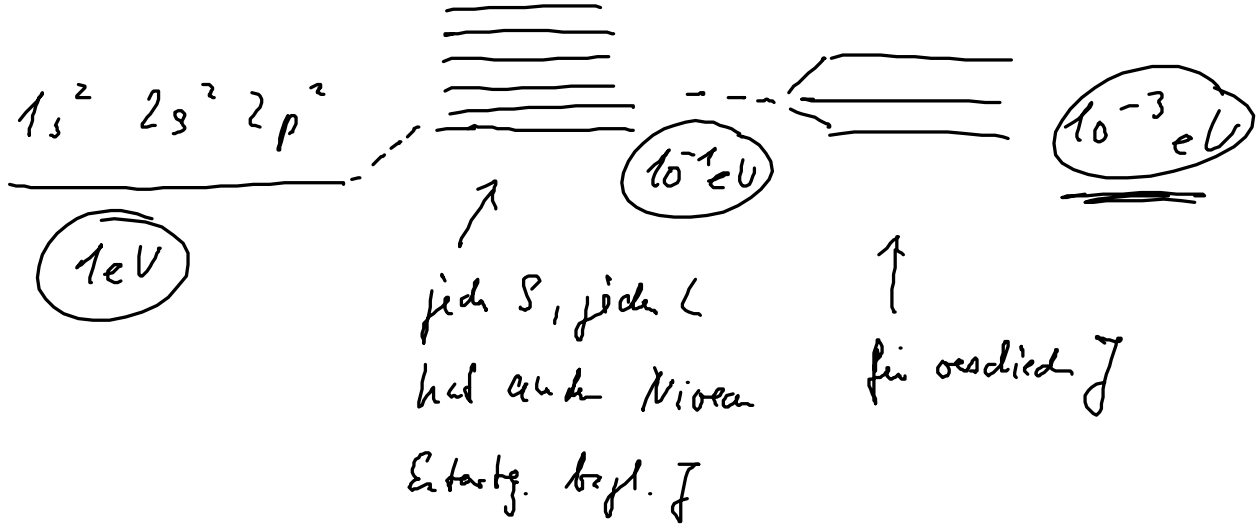
- durch Spin-Bahn-Kopplg. ($\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$)
 \uparrow
 Gesamt Drehimpuls

findet man weitere Energieaufspaltung; wird bezeichnet und

Unterformen: $2S+1$
 $X \quad J \leftarrow$ Gesamt Drehimpuls

El-El WW

Spin-Bahn Kopplg.



Unterschied

Terme

Unterterme

wichtig: für schwere Atome, ab $u = 6$ wird nicht

\vec{J} und \vec{S} gebildet aus \vec{L}_i, \vec{S}_i , sondern:
Einzelorbitalen

↳ koppeln zunächst $\vec{L}_i + \vec{S}_i = \vec{J}_i$

dann koppeln \vec{J}_i 's zu \vec{J} ,

„ J - J Kopplung“

dann bestimmt diese neue OZ die E-Aufspaltung.

dh. Spin Bahn ist dominant für leichte Elemente,

dann erst $l-l$ oder $l-s$.

3. Elektronen wirkende Quantenfelder: Elektron-Phonon-Kopplung

Bei chemischer Bindung v. Atomen fällt es nun Freiheitsgrad:

Bewegg. der Kerne \rightarrow „Phononen“ (Festkörper)

„Vibronen“ (Moleküle)

1.) Born-Oppenheimer Approximation

Elektronenmasse \ll Kernmasse (Verhältnis $10^{-3} - 10^{-5}$)

„Elektronbewegg. ist schnell, die der Kerne langsam („träge“)“

Elektronenwolke stellt sich so schnell auf Kernbewegg ein

$$H^{(1)} = H_{el} + H_K + W_{el-K}$$

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}$$

kint. Energie el-el WW

$$H_k = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \overset{\rightarrow 2}{\nabla_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{KL} V_{KL}$$

kinet. Energie
Kern-Kern-WW

$$W_{el-k} = \sum_{ik} W_{ik} \quad (\text{keine Doppelzählung} \rightarrow \frac{1}{2})$$

$$H \psi(i, k) = E \psi(i, k)$$

↑

Elektron, Kern Koordinate

dreiwische Bindung \rightarrow Grundzustand

nutzen $\frac{W_{el-k}}{W_k} \rightarrow 0$ mit Ansatz $\psi(i, k) = \varphi(i, k) \chi(k)$

↙ $H_{el} + H_k + W_{el-k}$

↑
Produktansatz

$$H \cdot (\varphi(i, k) \chi(k)) = E \cdot (\varphi(i, k) \chi(k))$$

$$(H_{el} \varphi) \chi + \underbrace{(H_k \chi) \varphi + \delta(\varphi \chi)}_{H_k(\chi \varphi)} + (W_{el-k} \varphi \chi)$$

$$\delta(\varphi \chi) = \sum_k - \frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\chi \vec{\nabla}_k^2 \varphi + 2 \vec{\nabla}_k \varphi \vec{\nabla}_k \chi \right)$$

Kopplungsterm $\frac{1}{m_k} \rightarrow$ Weglassen

$$\left(H_c + W_{el-k} \right) \varphi(\mathbf{r}_k) = \left(E - \frac{H_k \chi}{\chi} \right) \varphi(\mathbf{r}_k)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{E_{el}(k)}$

Schrodingergleichung für den elektronischen Anteil $\varphi(\mathbf{r}_k)$

$$\left(H_k + E_{el}(k) \right) \chi(k) = E \chi(k)$$

Schrodinger gl. für den Kernanteil

Löse: (i) zunächst die EQ -gleich. & Kernkonfigurationen lösen, Kerne sind im Parameter $\rightarrow \bar{F}_{el}^e(k)$
dabei taucht ℓ als QZ auf

(ii) jetzt Eigenwertprobleme für $\chi(k)$ lösen und den betrachten $\bar{F}_{el}^e(k)$

$$H_k = H_{kin}^k + H_{k-k}^k$$

$$\left(H_{kin}^k + H_{k-k}^k + \bar{F}_{el}^e(k) \right) \chi_m^e(k) = E_m^e \chi_m^e(k)$$

wenn QZ durch Lösung der Kerngleichungen

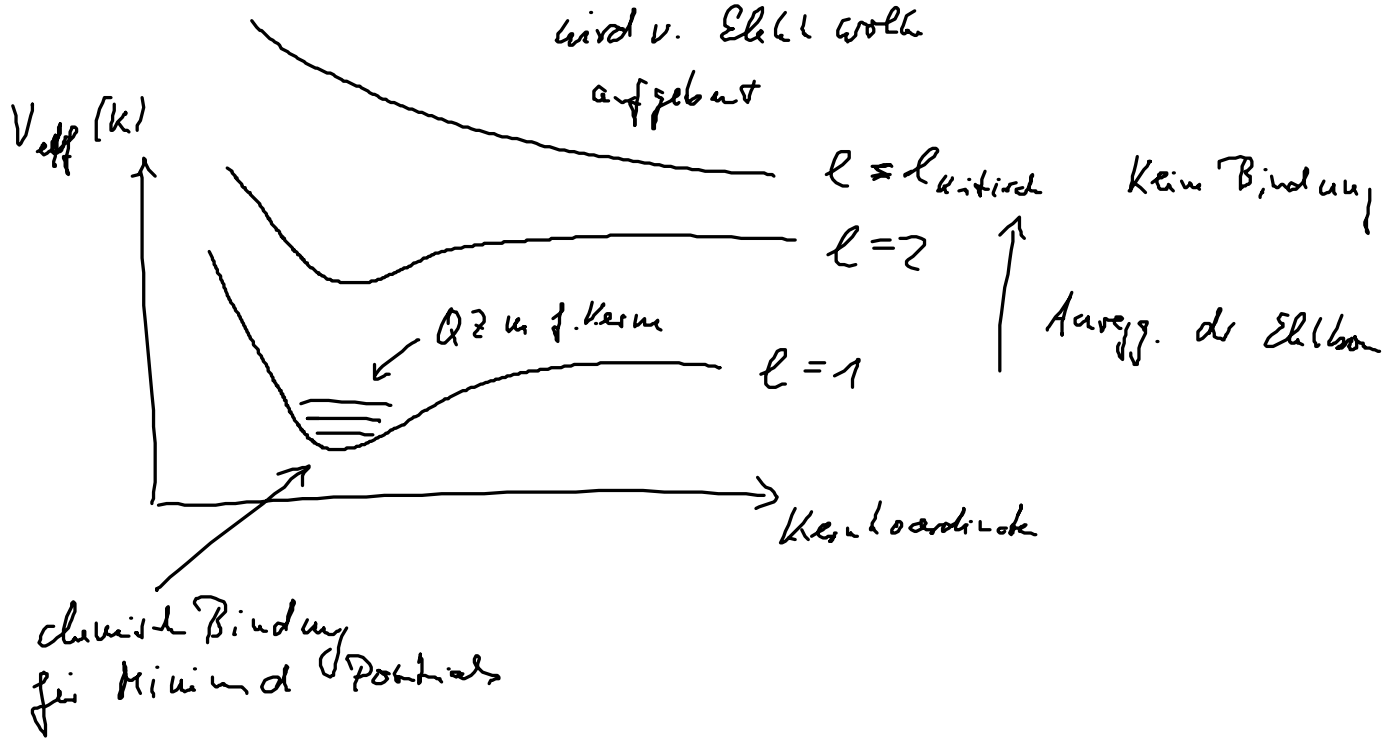
tiefster Zustand ist Grundzustand

a) Interpretation der Kerngleichung

die Kerne bewegen sich in einem effektiven Potential

$$V^{eff} = H_{k-k} + \bar{F}_{el}^{(e)}(k)$$

↑



b) Normalmodeanalyse

man legt ein Minimum harmonisch Potential,
man weiß wie man diese zu quantifiziert

$$V_{\text{eff}}^e \approx V_{\text{eff}}^e(\{q_i^0\}) + \sum_i \partial_{q_i} V_{\text{eff}}^e \Big|_{q_i^0} \delta q_i^e$$

Taylor
an
Minimum

Kernkoordinaten abgezählt
für $k = 1 \dots N$ Kern und
kartesischen Koordinaten 1-3
darüber läuft i

↑
dieser Term
wird Null,
weil Minimum

$$+ \frac{1}{2!} \sum_{ij} \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}}{\partial q_i \partial q_j} \bigg|_{q_i^0} \delta q_i^e \delta q_j^e$$

Matrix k_{ij}

3 Taylorterme, wird umgeschrieben durch Transformation auf Normalkoordinaten, analog gekoppelte Pendel:

$$(q_1, q_2 \rightarrow y_1, y_2$$

→ ungekoppelte Pendel)

Verfahren: Matrix k_{ij} diagonalisieren

neue Koordinaten aus Eigenvektoren d. Matrix

$$\delta q_m^e = \sum_{\alpha} y_{\alpha} q_{\alpha m} \quad \leftarrow \text{Eigenvektoren d. Matrix}$$

↑
neue Koordinaten

$$\ddot{y}_{\alpha} = -\omega_{\alpha}^2 y_{\alpha}$$

↑
Eigenwert Matrix

Man kann also das Kernproblem auf ein Satz

harmonisches Oszillatoren zurück führen,

wenn man N Kerne hat, sieht man

$3N - 6$ Oszillatoren (Hedault).

↑

Translation / Rotationen bringt nicht bei

c) Elektron - Kern WW

$$W_{el-k} = \sum_u \frac{-ze^2}{|\vec{r} - \vec{q}_u|} \approx W_{el-k}(q_i^0) + \sum_u \delta \vec{q}_u \cdot \vec{\nabla}_{\vec{q}_u} \left(\frac{-ze^2}{|\vec{r} - \vec{q}_u^0|} \right)$$

\uparrow
 unter Kern

\uparrow
 Kerne

\uparrow
 ausdrücke nach Kern und mode

$$W_{el-k} \approx W_{el-k}(q_i^0) + \sum_{u,\alpha} y_{e\alpha} \underbrace{\vec{q}_{\alpha u} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{q}_u}}_{g_{\alpha u}^k} W_{el-k} / q_i^0$$

d) Zweitquantisierung

$$H^{(1)} \rightarrow H^{(2)} = \int d^3r \underbrace{\psi^\dagger}_{\uparrow} H \psi + H_{Kern}$$

alle El-Koordinat & teil

$$H^{(1)} = T_{el} + \cancel{V_{el-el}} + W_{el-k} + T_k + V_{k-k}$$

gesamte
Hamilton

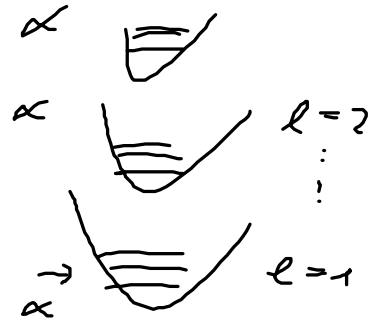
$$= T_{el} + \underbrace{W_{el-k}^{(0)}}_{\text{Ruhelage}} + \underbrace{W_{el-k}^{(1)}}_{\text{1. Ordnung}} + T_k + \underbrace{V_{k-k}^{(0)}}_{\text{Ruhelage}} + \underbrace{V_{k-k}^{(2)}}_{\text{1. Ordnung}}$$

2. Quantisierung
→

$$= \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + W_{el-k}^{(0)} + W_{el-k}^{(1)} + V_{k-k}^{(0)} \right) \psi(\mathbf{r})$$

$$+ \sum_{\alpha \ell} \hbar \omega_\alpha^e b_{\alpha \ell}^\dagger b_{\alpha \ell}$$

Satz v. harmonisch Oszillat.
f. Kernbeweg.



ℓ : Elektronenzustand, α : Oszillat.
Zustand

1. Zirk und Mod: $\psi = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) a_{\alpha}$

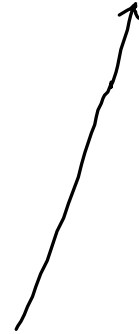
φ_{α} löst das Eigenwertproblem $(E_{\alpha}, \varphi_{\alpha})$

$$T_{el} + W_{el-k}^{(0)} \quad \text{also Elektron}$$

in festgehaltenem Kernpotential $(\mathcal{E}_e = E_{el}^{(e)} + W_{k-k}^{(0)})$

$$= \sum_e \mathcal{E}_e a_e^\dagger a_e + \sum_{e e' \alpha} a_e^\dagger a_{e'} g_{\alpha}^{ee'} (b_{e\alpha} + b_{e\alpha}^\dagger)$$

$$+ \sum_{\alpha e} t_{\alpha} W_{\alpha e} b_{\alpha e}^\dagger b_{\alpha e}$$



$\eta_{e\alpha}$ ist in
Energie und Kernschw.
dargestellt und
harmonisch Oszillat.

Matrix element:

$$\sum_{\alpha} \langle \varphi_e | \vec{p}_{\alpha} \cdot \vec{p}_{\alpha} W_{el-k} | \varphi_{e'} \rangle$$

beide Felder (Elektron, Kern) sind als Satz v. harmonischen Oszillatoren mit Wechselwirkung dargestellt

Die WW beschreibt Erzeugung- und Vernichtungsprozesse von Quanta b, b^\dagger durch Elektronenübergänge

