

2.4.4. Anwendung in Atomphysik

Berechnung der E-Niveaus bei Mehrteilchenatomen

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 :

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

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

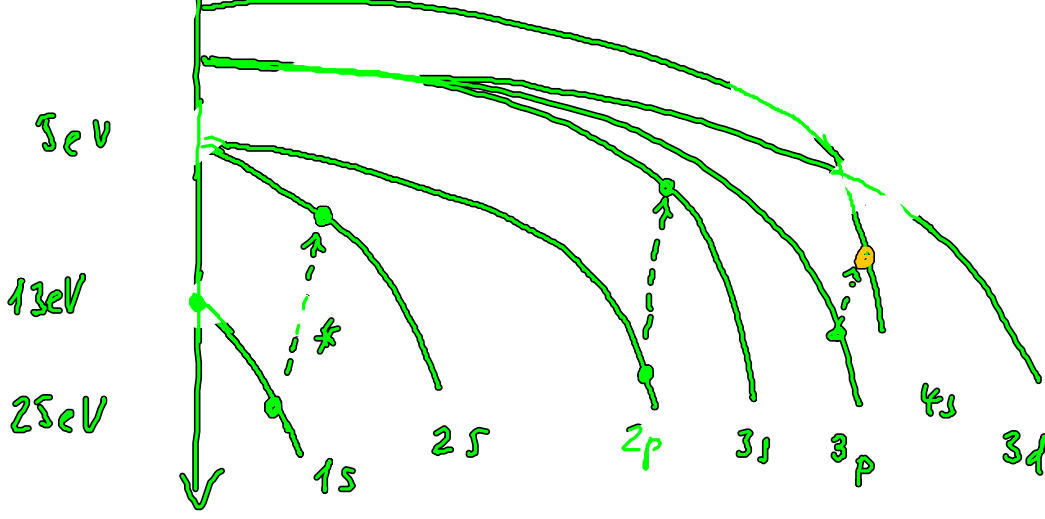
H He Li

Ne Na

Ar K

↑
Entartung bzgl. l ist aufgehoben:
Entartg. bzgl. m_l bleibt bestehen

1 2 3 8 9 18 19 20
 Ordnungszahl Z



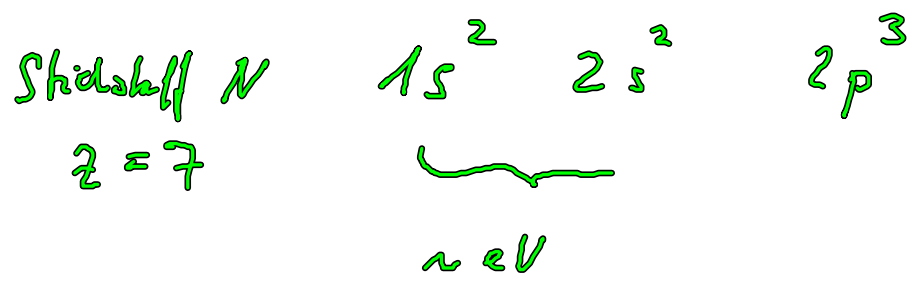
*: Li: Elektron in 1s
 Solcher Kern ab
 → Energieabst. f. 3. Elektron

KK: 3d und 4s
 Schmelzen sich und
 es wird zunächst das
 4s Niveau besetzt

Orbitalenergie
 $E_{n\ell} < 0$ Bindungsenergie

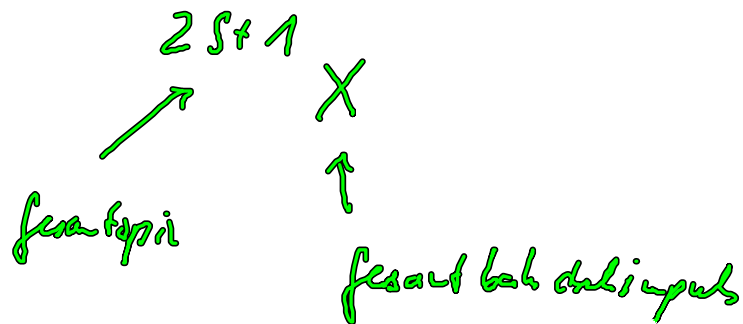
b) Testüberlegung: Besetzung mit Elektronen:

$n \times k$
 ↑ ↑
 Haupt QZ (Schale) Zahl der Elektronen in dieser Schale
 Bahndrehimpuls ℓ (0=s, 1=p, 2=d...)
 (Unterschale)



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

→ nochmal neue Bezeichnung für den Elektron Zustand in der Unterschale: kollektiver Zustand wird durch Gesamtspin S , Gesamtdrehimpuls, Gesamtbahndrehimpuls dargestellt: Formbeziehung in Unterschale:



- Hund'sche Regel liefert energetische Reihenfolge fest (Übg.), weil S maximal $E \downarrow$, L maximal \rightarrow Energieausstieg durch direkte $C-LW$ in geringem Maß.

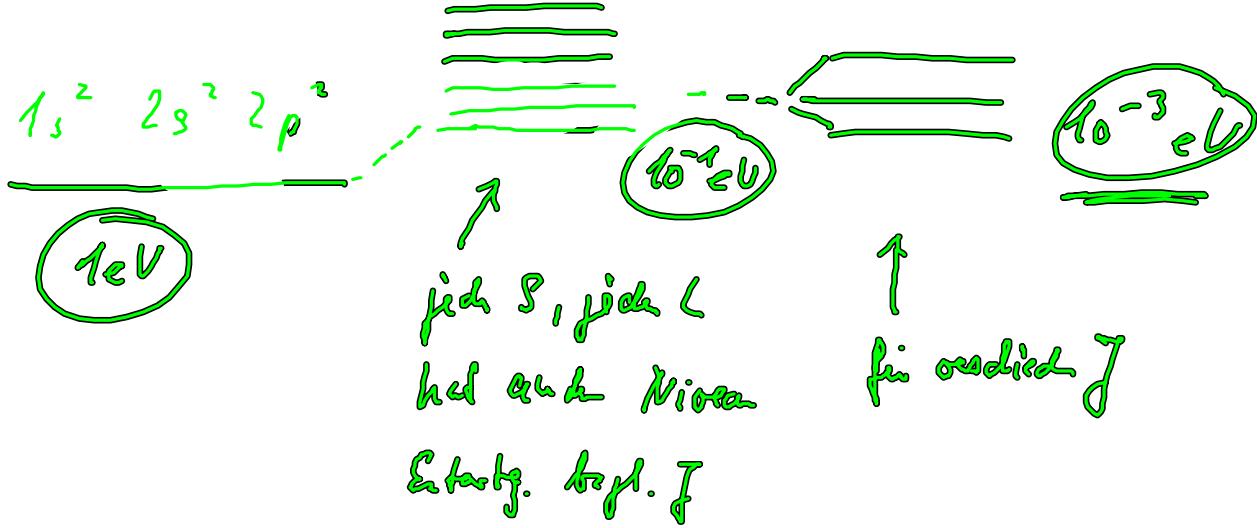
- durch Spin-Bahn-Kopplg. ($\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$) /
 \uparrow
 Gesamtdrehimpuls

findet man erste Energieaufspaltung; wird bezeichnet mit

Unterknoten: $2S+1$ X J \leftarrow Gesamtdrehimpuls

EL-EL LW

Spin-Bahn Kopplg.



Unterschied

Terme

Unterschied

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

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

Einzelteilchen

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

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

„j-j Kopplung“

dann bestimmt diese neue QZ die E-Aufspaltung.

dh. Spin Bah ist dominant für leichte Elemente,

dann erst $2l-2l$ usw.

3. Elektronen in einem Quantenfeld: Elektron-Phonon-Kopplung

Bei chemischer Bindung u. Atomen fitt es nun Freiheitsgrad:

Beweg. d. Kerne \rightarrow „Phononen“ (Festkörper)

„Vibronen“ (Moleküle)

1.) Born-Oppenheimer Approximation

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

„Elektronbeweg. ist schnell, die d. Kerne langsam („träge“)“

Elektronenwellen stellen sich so schnell auf Kernbeweg. ein

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

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

kint. Energie el-el WW

$$H_k = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \vec{\nabla}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{KL} V_{KL}$$

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 koordinaten

chemische Bindung → Grundzustand

nehmen $\frac{m_e}{m_k} \rightarrow 0$ mit Ansatz $\Psi(i, k) = \varphi(i, k) \chi(k)$

↙ $H_{el} + H_k + W_{el-k}$

↑ Produktansatz

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

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

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

Koppl. term $\frac{1}{m_k} \rightarrow$ vernachlässigen

$$(H_c + W_{el-k}) \varphi(k) = \left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2} \right) \varphi(k)$$

$$E_{el}(k)$$

Schrodinger gl. für den elektronischen Anteil $\varphi(k)$

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

Schrodinger gl. für den Kernanteil

Löse: (i) zunächst die EQ-Gleich. & Kernkonfiguration lösen, Kerne sind an Parameter $\rightarrow F_{el}^e(k)$
dabei faucht ℓ als QZ auf

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

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

$$\left(H_{kin}^k + H_{k-k}^k + F_{el}^e(k) \right) \chi_{m,k}^e = E_{m,k}^e \chi_{m,k}^e$$

wenn QZ durch Lösung der Kerngleichungen

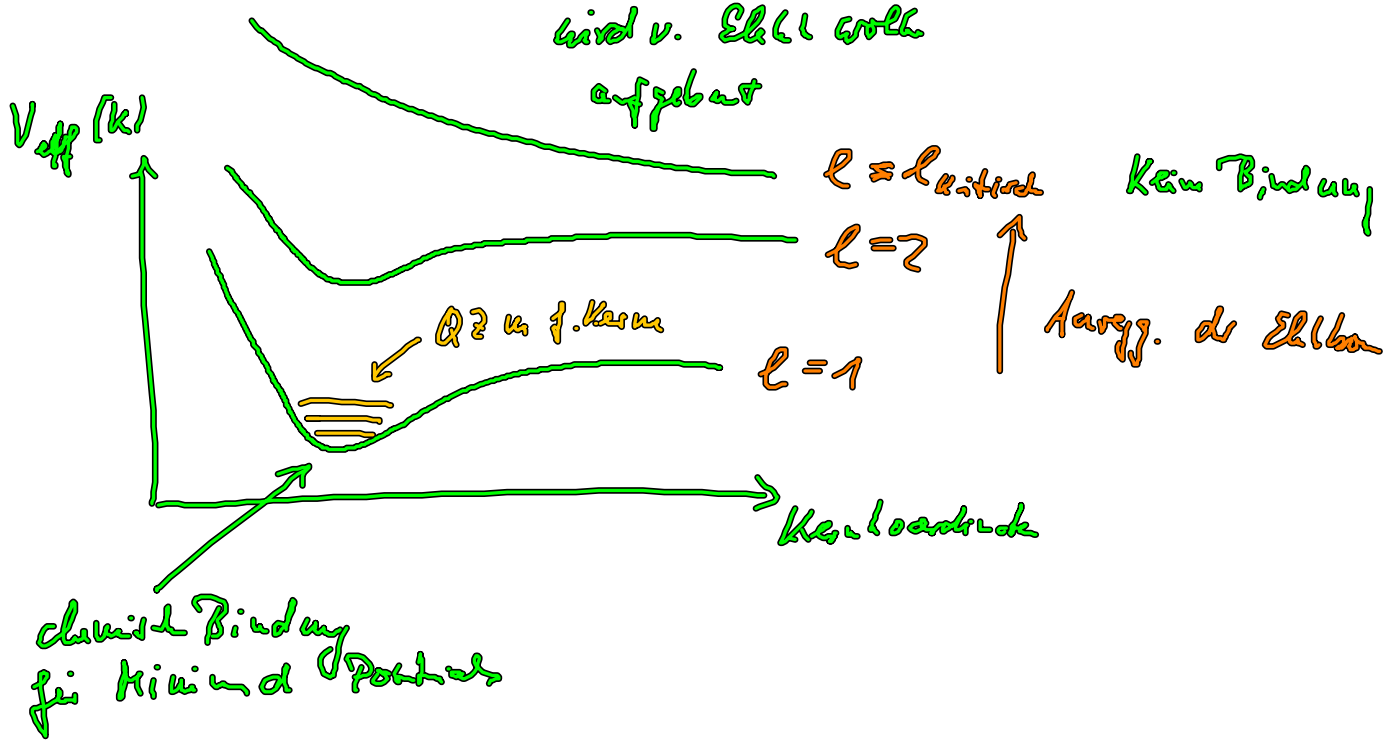
tiefster Zustand ist Grundzustand

a) Interpretation der Kerngleichung

die Kerne bewegen sich in einem effektiven Potential

$$V_{eff} = H_{k-k} + \overline{F_{el}^{(2)}}(k)$$

↑



6) Normalmode analyse

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

$$V^e \approx V_{eff}^e(\{q_i^0\}) + \sum_i \partial_{q_i} V^e / \partial_{q_i^0} \delta q_i^e$$

Taylor
an
Minimum

Koordinaten abgezählt
 $f_i: k = 1 \dots N$ Kern und
 kartesisch Koordinaten x, y, z
 darüber läuft i

↑
 dieser Term
 wird Null,
 weil Minimum

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

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 Eigenwerten d. Matrix

$$\delta q_n^e = \sum_{\alpha} y_{\alpha} q_{n\alpha} \leftarrow \text{Eigenwerte d. Matrix}$$

↑
neue Koordinaten

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

↑
Eigenwert Matrix

Man kann also das Kernproblem auf ein Setz

harmonischer Oszillatoren zurückföhren,

wenn man N Kerne hat, sieht man

$3N - 6$ Oszillatoren (Hedault).

↑

Translation / Rotation bringt nicht bei

c) Delta-Kern WW

$$W_{el-k} = \sum_n \frac{-ze^2}{|\vec{r} - \vec{q}_n|} \approx W_{el-k}(q_i^0) + \underbrace{\sum_n \delta_{\vec{q}_n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{q}_n} \left(\frac{-ze^2}{|\vec{r} - \vec{q}_n^0|} \right)}_{\substack{\text{Kern} \\ \text{ausdich nach Kern und wurde}}}$$

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

d) Zeitquantisierung

$$H^{(1)} \rightarrow H^{(2)} = \int d^3r \underbrace{\vec{\psi}^\dagger}_{\substack{\uparrow \\ \text{alle El-Koordinat \& Teil}}} H \cdot \vec{\psi} + H_{kin}$$

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

↑
gesamt
Hamilton

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

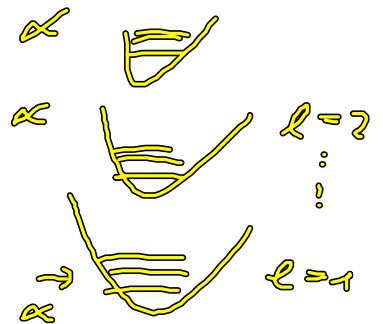
2. Ordnung
→

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

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

Satz v. harmonisch Oszillat
v. Kernbeweg.

ℓ : Elektronenzustand, α : Oszillat
zustand



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

φ_{ℓ} löst das Eigenwertproblem $(\epsilon_{\ell}, \varphi_{\ell})$

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

in folgender Hermitisch $(\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_2^{(2)} + W_{kk})$

$$= \sum_e \mathcal{E}_e a_e^\dagger a_e + \sum_{e e' \alpha} a_e^\dagger a_{e'} g_{\alpha}^{ee'} (b_{e\alpha} + b_{e\alpha}^\dagger) + \sum_{\alpha e} \frac{1}{2} \omega_{\alpha} b_{\alpha e}^\dagger b_{\alpha e}$$

\uparrow
 \uparrow
 $\eta_{e\alpha}$ ist in
 Energie und Wellenlänge
 dargestellt und
 harmonisch Oszillatoren

Matrix elem.:

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

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

Die WW beschreibt Energie- und Kerntransitionsprozesse von Quanten b, b^\dagger durch Elektronenübergänge

