

Folgerungen aus He-Rechnungen:

- existieren spin abhängige Energieverschiebungen
- Rechnungen werden schnell unübersichtlich wegen Komplexität der Vielteilchenanregungen

- ↓
- a) sinnvoll sich mit effektiven 1-Teilchenorbitalen zu beschäftigen (Elektronenstruktur d. Atome: Kapitel 3)
 - b) einfache Methoden um effektive Orbitale zu berechnen (Hartree-Fock Theorie Kapitel 4)

3. Atombau, Einzelteilchenorbitale (Plausibilitätsbetrachtung)

- Ziel: einigermaßen gutes Verständnis f. Atombau

$$H^{(A)} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Kin. Kernpotential el-el WW

+ Spin-Bahn + externe Felder

Suche: $H \psi = E \psi$

Später

i, j : Elektronkoordinaten

exakte Lsg. nur f. H-Problem

3.1. Näherungsschema Zentralfeldmodell

Ziel 1-Teilchen orbital, d.h. 1-Teilchen Schrödinger gl. konstruieren

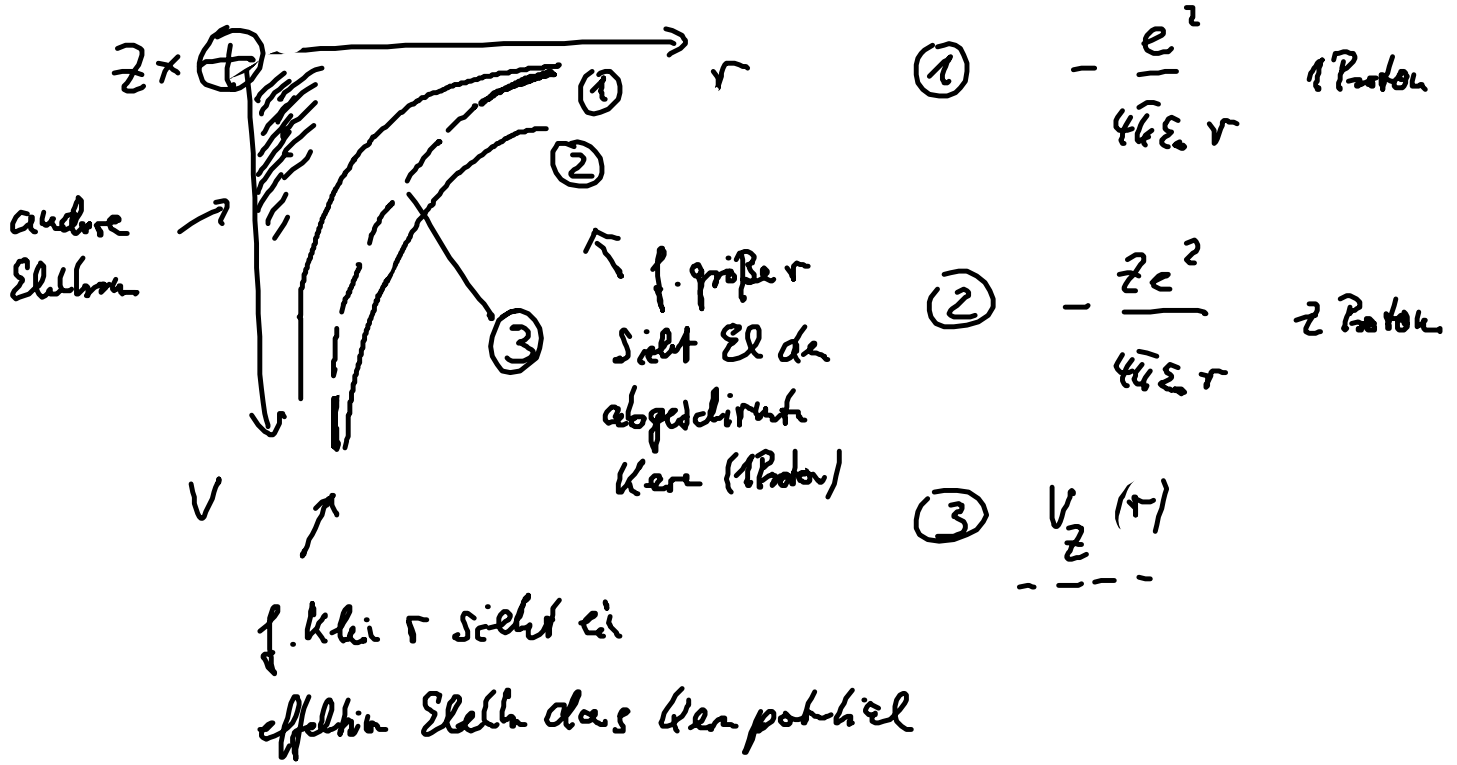
$$H = \frac{p^2}{2m} + V_z(|\vec{r}|) \xleftarrow[\text{Abbildg.}]{\text{Nährg.}} H^{(1)}$$

1 Elektron in Zentralfeld $V_z(|\vec{r}|)$

- Konstruktionsvorschrift?

- Korrekturen dazu später $V_z(|\vec{r}|) - V_{\text{nichtzentral}}$
 und Spin-Bahn Koppl. } Störungstheorie

wie wird dieses effektive Potential aussehen:



→ da Potential ist kein $\frac{1}{r}$ Potential,
 aber kugelsymmetrisch (Zentralpotential)

Konsequenzen:

Folge v. Zehlsymmetrie → $\Psi_{effektiv}(\vec{r}) = Y_{el}(\vartheta, \varphi) R_{ue}(r)$

Folge, daß Potential $\neq \frac{1}{r}$ → $\epsilon = \epsilon_{ue}$

↑
neu!

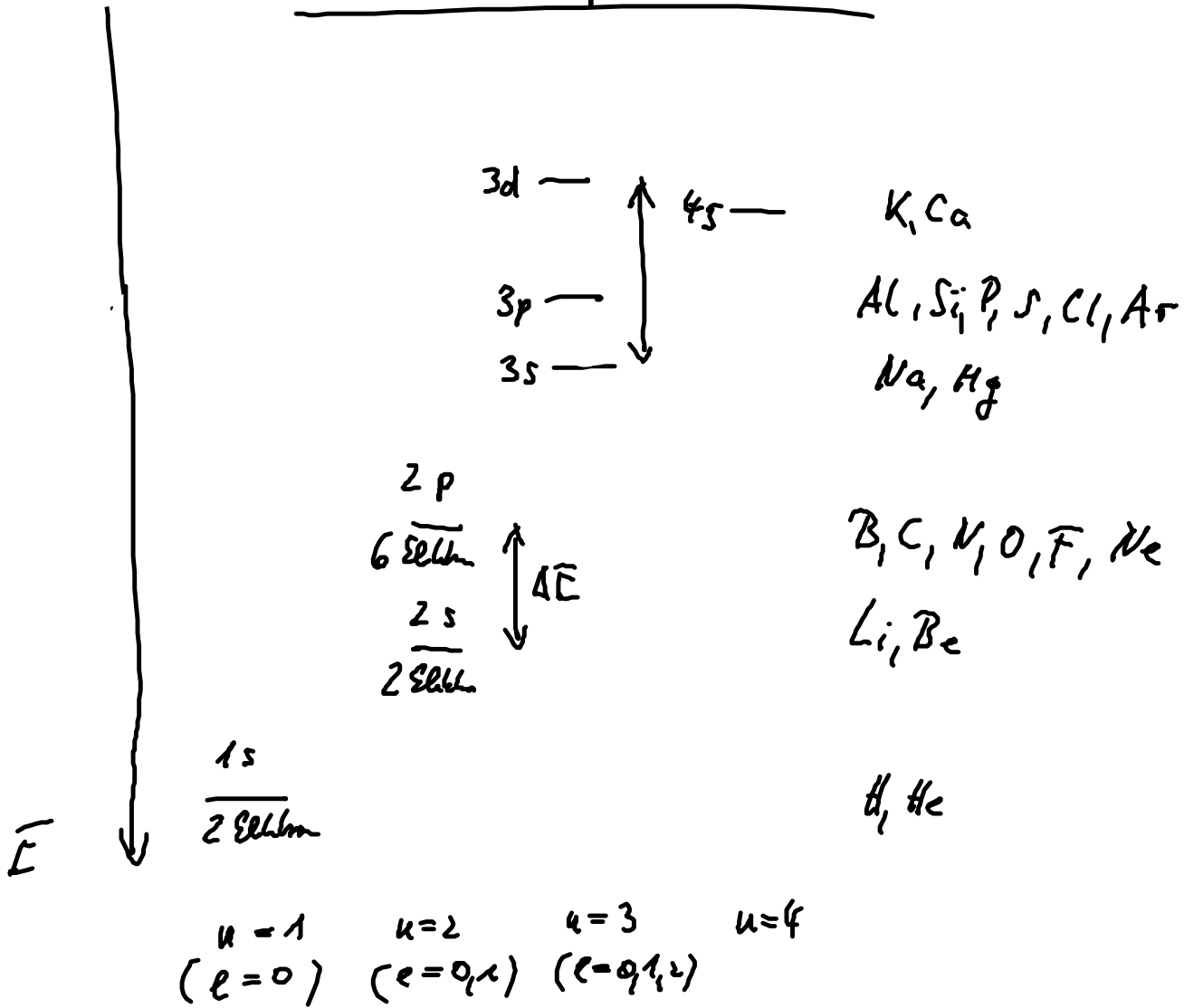
Energie ist auch von l abhängig

$\epsilon = \epsilon_u \sim \frac{1}{u^2}$ wo f. $\frac{1}{r}$ ungl.

→ Orbitale $Y_{el} R_{ue}$ und ϵ_{ue}

da WW schon in Eue \rightarrow kein ma Elektron
 fällt in die einzelnen Zustände „wechselwirkungsfrei“
 einordnen: Pauli + Aufbauprinzip. beachten

Schema Zehnfeldmodell



3.2. Klassifizierung d. Zustände

a) Term $\hat{=}$ Symbol f. Zustand d. El mit Haupt- und Bahnd.
 $n \quad l$ $^k \leftarrow$ Zahl der Elektronen

Haupt QZ \nearrow \nwarrow Dreihaupt QZ $(l=0, s^0,$
 $l=1, p^1,$
 $l=2, d^2)$

N: $1s^2, 2s^2, 2p^3 \quad z=7$

\uparrow 3 Elkh mit $Y_{lm}(\vartheta, \varphi) R_{2l}(r)$
 mit E_{2l} (zu besetzen)

Frage: wie ordnet man die El in $2p^3$ an?

viele Regel: p-Orbitale $m_l = 0, \pm 1$
 $m_s = \pm \frac{1}{2}$

wie werden Elektronen angeordnet? welche m_l, m_s ?
 was macht die Spin-Bahn Kopplung mit Startg.?

b) Elektronen in unterschiedlichen $s, p, d, f \dots$ oder Spin-Bahn

- aus Hk: alle VN -Wellenfunktionen lassen sich als
 Produkt v. Spin und Orb. fkt. schreiben

\rightarrow Gesamtspin ist gute QZ: $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$

- $[H^{(a)}, \vec{L}] = 0 \rightarrow \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ stellt auch gute QZ
 \uparrow
 ohne Reduz.

QZ werden durch fortlaufende Addition der \vec{S}_i, \vec{l}_i erreicht

↓ Vieldeutige Zustände: $|4, l, L, S, M_L, M_S\rangle$
 $\underbrace{\quad\quad\quad}_{\text{fest}} \quad \underbrace{\quad\quad\quad}_{\text{aus } m_l, m_s \text{ Konfiguration}}$

c) Konfiguration mit Spin-Bahn-Kopplung

Spin-Bahn Kopplung zwingt $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \rightarrow$ keine QZ J, M_J

↓ Vieldeutige Zustände
 mit S-B-Kopplung. $|4, l, L, S, J, M_J\rangle$

keine bzgl. J energetisch aufgespalten

→ Frage: welche Konfiguration liegt energetisch am tiefsten?



- a) Name f. Konfiguration
 b) Regeln f. energetische Ordnung. } nötig

2a) Notation $2S+1 \quad L \quad J$

$2S+1 \hat{=}$ Multiplizität, gibt Zahl mögl J 's an
wenn $L > S$ ist
(sonst $2L+1$)

Bsp: Singulett $S=0 \rightarrow 2S+1=1 \rightarrow 1J, J=L$
Dublett $S=\frac{1}{2} \rightarrow 2S+1=2 \rightarrow 2J's, J=L \pm \frac{1}{2}$
Triplet $S=1 \rightarrow 2S+1=3 \rightarrow 3J's, J=L, L \pm 1$

2b) wie hängen die Karfz anhang energetisch?

d) Energetisch Abfolge d. Untertöne $2S+1 \quad L \quad J$

3 Hund'sche Regeln z. Grundzustandsbestimmung.

(i) Inwieweit ein Unterton $S = \text{maximal}$ wählen
 \rightarrow gleiche Spins bilden in Austauschloch das zu
einer Energieabsenkung führt (He: $S=1$)
(Austausch-WW)

(ii) falls es verschiedene Konfigurationen zu $S = \text{maximal}$ gibt, so muß $L = \text{maximal}$ gewählt werden

→ Elektronen auf großer L haben $(\varphi(\vec{r}))^2$ weiter weg von $\vec{r} = 0$ → geringere direkte Coulomb-Abstoßung.

(iii) Zustand mit $S, L = \text{maximal}$

Nehmen $J = |L - S|$ wenn Unterschale weniger $\frac{1}{2}$ gefüllt ist

$J = |L + S|$ sonst qu.

→ nur über Störungstheorie der Spin-Bahn WW

Siehe HA . Kohlenstoff

	m_l		
+1	0	-1	
↑	↑	↑	
<u> </u>			

Stickstoff p-Unterschale
(3 El)

4. Hartree - Fock Theorie

4.1. Hartree - Fock Faktorisierung v. Vielteilchenoperatoren

i.a. Vielteilchen Zustandsrechnung kompliziert

→ effektive 1 Teilchenmodelle?

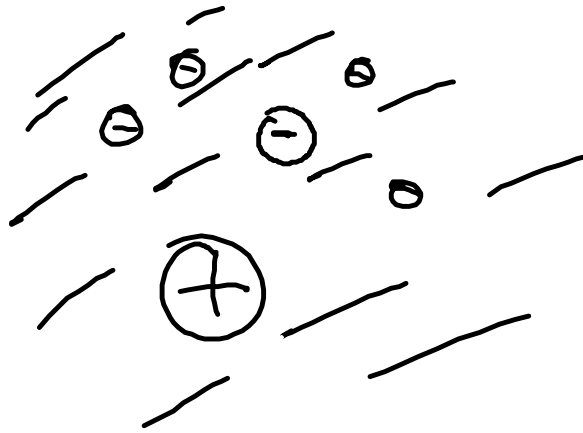


Abbildung d. Vielteilchenprobleme auf
1 Teilchenproblem ist eine Art externes Potential

f. 1 herausgehobene Elektron

Potential selbst konsistent bestimmen

$$\text{Coulomb WW} : \frac{1}{2} \sum_{1,2,3,4} V_{1234} a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4$$

Problem ist Beschv. v. $\langle a_i^\dagger a_j \rangle$,

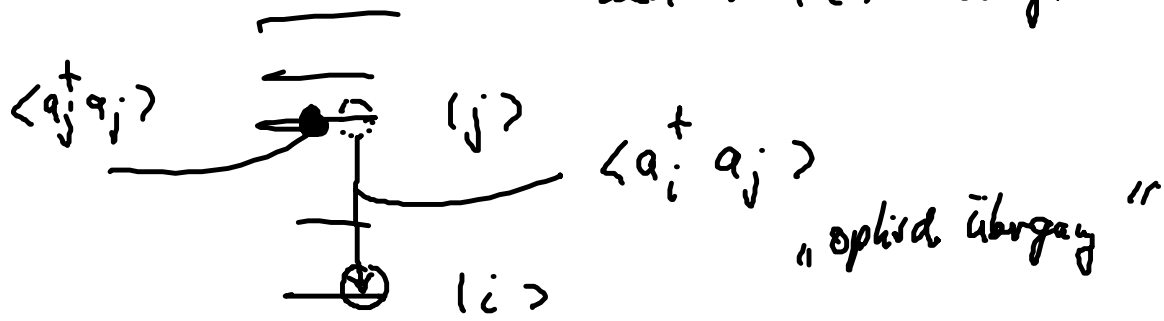
diese Größe bestimmen exp. Messwerte, z.B. Rippredikte in ED

und könnte gut interpretiert werden:

$$\langle a_i^\dagger a_i \rangle = \text{mittlere Besetzungszahl v. Quanta im Zustand } |i\rangle$$

\uparrow
 a_i

$\langle a_i^\dagger a_j \rangle =$ Wahrscheinlichkeit amplituden,
daß Quant in $|j\rangle$ überführt
und in $|i\rangle$ erzeugt wird



bei Bindung taucht Hierarchieproble auf

$$i\hbar \partial_t \langle a_1^\dagger a_2 \rangle = \langle [H, a_1^\dagger a_2] \rangle$$

$$H_0 \text{ führt zu Kopplg. an } \{a_1^\dagger, a_1\} \cong \langle 2 \rangle$$

$$H_c \text{ führt zu Kopplg. an } \{a_1^\dagger, a_2^\dagger, a_2, a_1\} \cong \langle 4 \rangle$$

→ folgende Schritte nicht!

$$\begin{aligned} \langle 2 \rangle &\sim \langle 4 \rangle, & \text{\$ geschlossen} \\ \langle 4 \rangle &\sim \langle 6 \rangle, \dots & \text{Systeme v. } \langle 2 \rangle \text{ er größer} \end{aligned}$$

Idee: höhere Größe wie $\langle 4 \rangle$ zu approximieren
durch 2er Größe