

## Folgerungen aus He-Berechnungen:

- existieren spin-abhängige Energieverschiebungen
- Berechnungen werden schnell unübersichtlich wegen Komplexität der Vielteilchenansatzungen

- ↓
- a) sinnvoll sind mit effektiven 1-Teilchenorbitalen zu beschreiben (Eckhonschulter d. Atome: Kapitel 3)
  - b) einfache Methode um effektive Orbitale zu berechnen (Hartree-Fock Theorie Kapitel 4)

## 3. Atombau, Einzelteilchenorbitale (Plausibilitätsbeobachtung)

- Ziel: einigermaßen gutes Verständnis f. Atombau

$$H^{(N)} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

+ Spin-Bahn + andere Terme

Suche:  $H \psi = E \psi$

Später

$i, j$ : Elektron koordinaten

exakte Lösung nur f. H-Atom

### 3.1. Näherungsschemata Zehlpotentialmodell

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

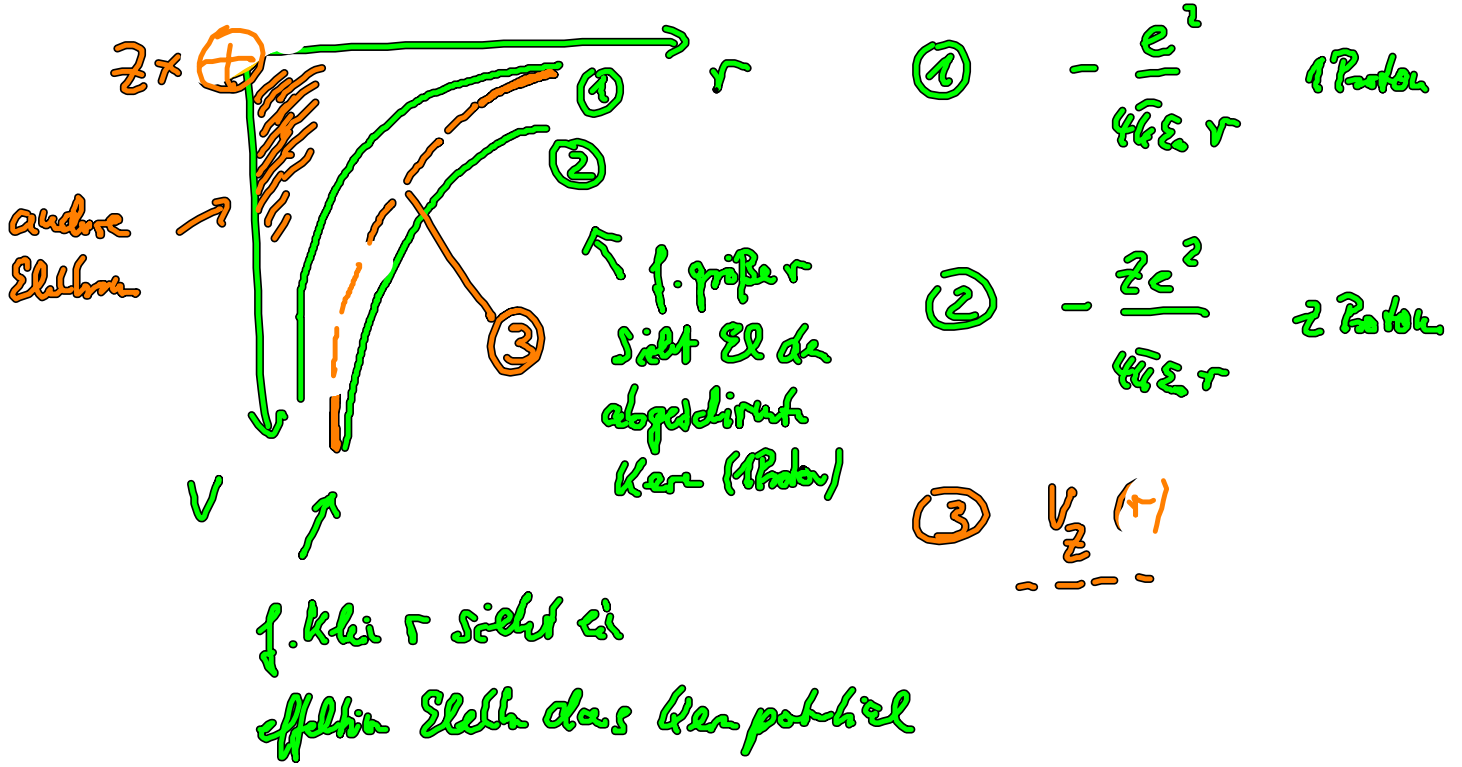
$$H = \frac{p^2}{2m} + V_z(|\vec{r}|) \quad \begin{array}{l} \text{Näherg.} \\ \leftarrow \\ \text{Abbildg.} \end{array} \quad H^{(0)}$$

1 Elektron im Zehlpotential  $(|\vec{r}|)$

- Konstruktion verschafft?

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

wie wird dies effektiv Potential aussehen:



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

Konsequenzen:

Folge v. Zehlersche Theorie →  $\Psi_{eff}(r) = Y_{eff}(r) R_{eff}(r)$

Folge, daß Potential  $\neq \frac{1}{r}$  →  $E = E_{kE}$

↑  
kern!

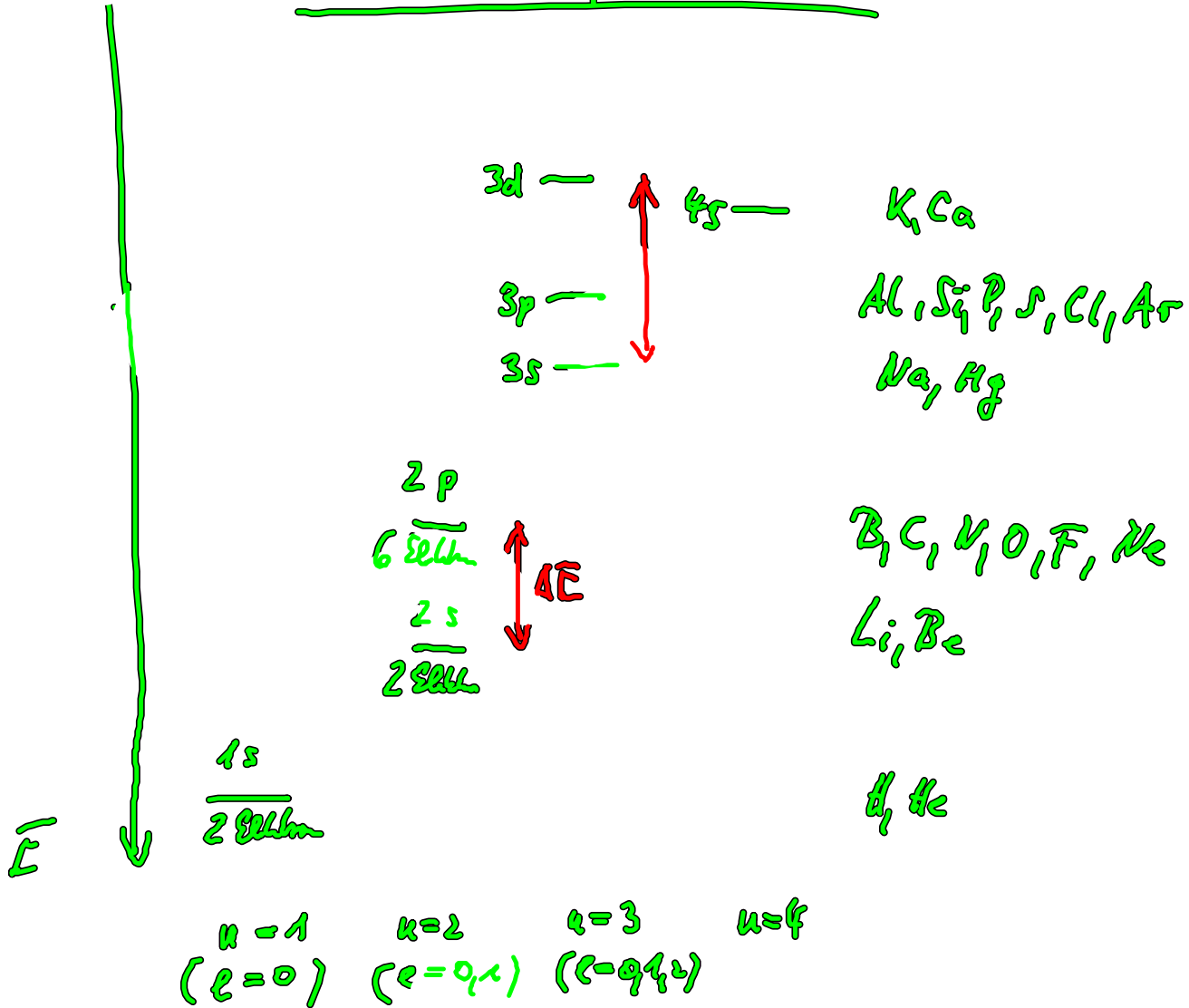
Energie ist auch von  $l$  abhängig

$E < E_n \sim \frac{1}{k^2}$  wo f.  $\frac{1}{r}$  ungl.

→ Orbitale  $Y_{eff} R_{eff}$  und  $E_{kE}$

da WW schon in Eke  $\rightarrow$  kein ma Elektron  
 fällt in die einzelne Zehnde „wechselwirkungsfrei“  
 einordnen: Pauli + Aufbaumethode beachten

### Schematische Zehnfeldmodell



### 3.2. Klassifizierung d. Zustände

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

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

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

$\uparrow$  3 Elkt mit  $Y_{1m}, (j, \varphi) R_{21} (r)$   
 mit  $E_{21}$  (zu beiden)

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 Unterebenen  $s, p, d, f \dots$  oder Spin-Bahn

- am Hk: alle  $V\vec{r}$ -Wellenfunktion lassen sich als  
 Produkt v. Spin und Orb. fkt. schreiben

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

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

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

↓ Vielleicht zustände:  $|4, l, L, S, M_L, M_S\rangle$   
 ↳  $l$  fest,  $M_L, M_S$  aus  $m_2, m_3$  Konfigurationen

c) Konfigurationen mit Spin-Bahn Kopplung

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

↓ Vielleicht zustände mit S-B-Kopplung:  $|4, l, L, S, J, M_J\rangle$

können bzgl. J energetisch aufspalten

→ Frage: welche Konfigurationen liegen energetisch am tiefsten?



- a) Name f. Konfiguration  
 b) Reihen f. energetisch Ordnung. } nötig

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

$2S+1 \hat{=}$  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 Koeffizienten zusammen?

d) Energieabfolge d. Untertöne  $2S+1$   $L$   $J$

3 Hundel'sche Regeln z. Grundzustandsbestimmung.

(i) Für halb ein Unterd.  $S = \text{maximal}$  wählen  
 $\rightarrow$  gleiche Spins bilden ein Unterd. das zu  
einer Energieabsenkung führt (be:  $S=1$ )  
(Austausch-WW)

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

→ Elkt. auf große  $L$  habe  $|\psi(\vec{r})|^2$  unter Weg von  $\vec{r} = 0$  → geringere direkte Coulomb absch. d. d. s. f. g.

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

Wahrsch.  $J = |L-S|$  wenn Unterschale weniger  $\frac{1}{2}$  gefüllt ist  
 $J = |L+S|$  sonst qu.

→ nur über Störungstheorie der Spin-Bahn WW

|                             |              |
|-----------------------------|--------------|
| Siehe HA: Kohlenstoff       | $u_e$        |
|                             | +1 0 -1      |
| Stickstoff p-Orbitale (3el) | <u>↑ ↑ ↑</u> |

### 4. Hartree-Fock Theorie

#### 4.1. Hartree-Fock Faktorisierung v. Vielteilchenoperatoren

i.a. Vielteilchenzustand relativ kompliziert



→ effizient 1 Teilchenmodell?

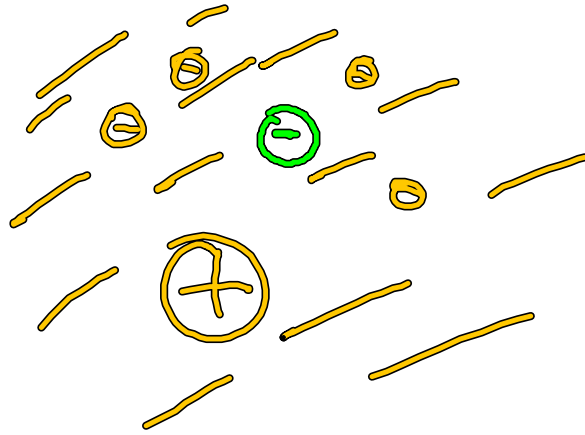


Abbildung d. Vielteilchenproble auf  
1 Teilchenproblem ist eine Art externer Potent

f. 1 kann genau die selben

Potent selbst konsistent bestimmen

$$\text{Coulomb WW} : \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 V_{ij} q_i^+ q_j^+ q_3 q_4$$

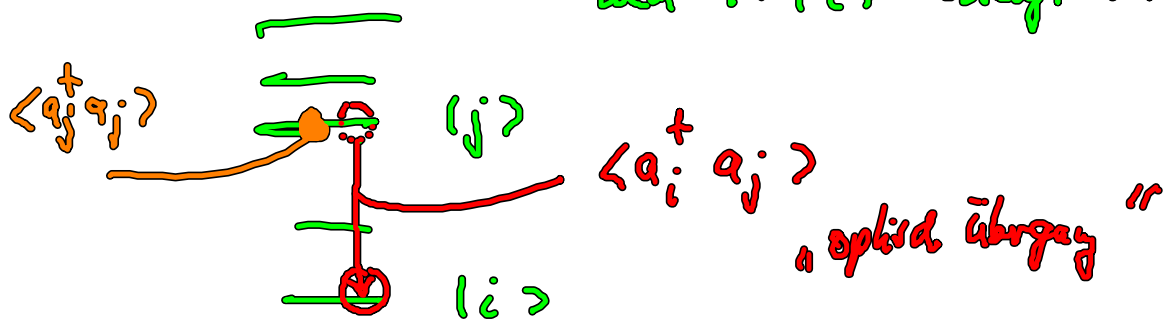
Problem ist. Beschv. v.  $\langle a_i^+ a_j \rangle$ ,

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

und kann gut interpretiert werden:

$$\langle a_i^+ a_i \rangle = \text{mittlerer Besetzungszahl v. Quark im Zustand } |i\rangle$$

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



b.z. Beding findet Hierarchyprobe auf

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

$$H_0 \text{ fñhrt z. Koppf. a. } \{a_1^\dagger a_1\} \cong \langle 2 \rangle$$

$$H_c \text{ fñhrt z. Koppf. a. } \{a_1^\dagger a_2^\dagger a_2 a_1\} \cong \langle 4 \rangle$$

→ folgende Schritte mit!

$$\begin{aligned} \langle 2 \rangle &\sim \langle 4 \rangle, & \text{\$ genulltes} \\ \langle 4 \rangle &\sim \langle 6 \rangle, \dots & \text{Syste u. } \langle 2 \rangle \text{ er fñhen} \end{aligned}$$

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