

IV Atome

Ziel: einigermaßen Verständnis für elektronische Struktur von Atomen (H-Atom ✓, He, dann allgemein)

Z -Kernladungszahl (Z Protonen im Kern, Kern fest $\vec{r} = 0$)

Hamiltonian: Vielteilchenproblem (Z Elektronen, i -Summe)

$$\underline{H} = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m}}_{\text{kinetische Energie der Elektronen}} + \underbrace{\sum_i \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\text{potentielle Energie aller Elektronen im Kernpotential}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Summe über die WW aller El-Paare

($\frac{1}{2}$ in der Coulombsumme der Elektronen verhindert eine Doppelzählung der Paare)

+ relativistische Korrekturen, wie Spin-Bahn-Kopplung

+ äußeres Felder (Pauli-Gleichung)

$$\underline{H} \vec{\psi} = E \vec{\psi} \text{ muß gelöst werden (} E = ? \text{)}$$

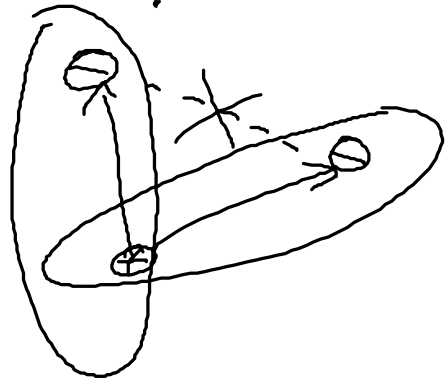
Lösungen sind Spinoren, wenn HS-B mitgenommen wird

Ohne H_S-B zunächst skalars rechnen,
Spin später da zu nehmen. ($\vec{\psi} \rightarrow \psi$)

o ohne El-El Wechselwirkung:

$$\underline{H} = \sum_i \left(\underbrace{\frac{p_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\text{Ein teilchen problem}} \right) = \sum_i \underline{H}_i$$

Ein teilchen problem



$$H_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

entspricht dem H-Problem

Wenn ψ_i bekannt (Ein teilchen lösungen des H-Atoms), so

$$\psi = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i), \quad E = \sum_i \epsilon_i$$

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_2) = \psi$$

Komplette Analogie zum 2 Spin-System

$\{\psi_i\} \hat{=} \text{Orbitale}$, ist Grundlage f. Schalenbau des Atome

Atombau (naiv!): Beginnend vom H Atom (1p, 1e)

Elektronenkonfiguration f. Stickstoff

$$Z=7 \rightarrow 1s^2, 2s^2, 2p^3$$

in eine Unterschale (l) können $2 \cdot (2l+1)$ Elektronen
weil man $2s_{\uparrow\downarrow}$ und $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$ an
Zustände f. festes l zur Verfügung hat. \rightarrow Schema:

l (Unterschale) \rightarrow

| l (Schale) | 0 ($s, m_l=0, \uparrow\downarrow$) | 1 ($p, m_l=0, \pm 1, \uparrow\downarrow$) | 2 (d) |
|--------------|--------------------------------------|---|-----------|
| ↓ 1 (K) | 2 | — | — |
| 2 (L) | 2 | 6 | — |
| 3 (M) | 2 | 6 | 10 |
| 4 (N) | 2 | 6 | 10 |
| ⋮ | | | |

Anzahl der mögl. Elektronen pro Unterschale

b) Kollektiver Zustand eines Elektronensystems

„Term Schema“

Symbol für einen Term: $2S+1 X$

ist eine Bezeichnung eines kollektiven Elektronenzustands

S : Gesamtspin der betrachteten Elektronen

X : L , der Gesamtdrehimpuls der Elektronen

($L=0 \rightarrow S$, $L=1 \rightarrow P$, $L=2 \rightarrow D$)

• $2S+1$ wird Multiplizität genannt

Gesamtspin als Gesamtspin "Prinzipals"

$2S+1$ gibt die Zahl der mögl. M_S -Quantenzahlen an

($\{M_S\}$: $-S \dots, \dots, +S$)

• Term ist die Gesamtheit aller mögl. Elektronenkonfigurationen bei festgehaltenen Multiplizität und X

• Zu jedem Term gibt es verschiedene Gesamtdrehimpulszahlen J aus $\vec{S} + \vec{L} = \vec{J}$

Das zugehörige Symbol $^{2S+1}X(J)$ heißt Unterterm

mögl. Werte von J : $|L-S|, \dots, |L+S|$

Zur Erinnerung: Prinzipielle Addition $\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = \vec{J}$

$$|j_1, m_1\rangle, |j_2, m_2\rangle \rightarrow |J, M_J\rangle$$

bekannt

$$J: |j_1 - j_2| \dots |j_1 + j_2|$$

$$J_{\text{fest}}: M_J: -J \dots +J$$

Beispiele:

a) Term 3P hat $S=1$ und $L=1$

Bestimmung der Untert Terme

$$J: |1-1| \dots |1+1| = \{0, 1, 2\}$$

Untert Terme sind $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$

b) Terme, Untert Terme f. 2 Elektronen aufschreiben

2 Elektronen im $1s, 2s$ Zustand

Welches Term symbol schreibt man?

$$L = | \text{aus } l_1=0, l_2=0 | = 0$$

$$S = | \text{aus } s_1=\frac{1}{2}, s_2=\frac{1}{2} | = 0, 1$$

$$\rightarrow 2S+1 = 1 \text{ oder } 3$$

Terme: 1S und 3S

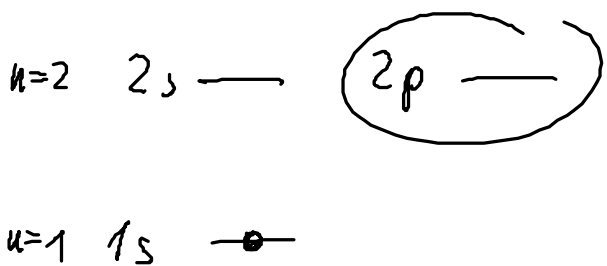
Untert Terme: 1S_0 , 3S_0 , 3S_1

aus
 $|0-0| \dots |0+0|$ $|1-0| \dots |1+0|$
 $S-L$ $S+L$ $S-L$ $S+L$
 $|0-0| \dots |0-0|$
 $S-L$ $S+L$

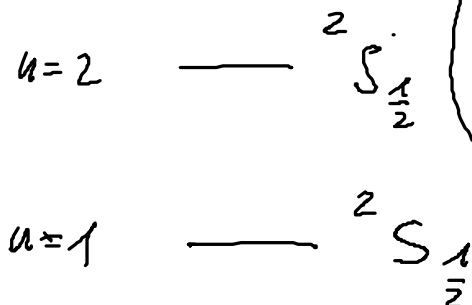
energetische Reihenfolge der Terme wird später durch die Hund'sche Regeln festgelegt.

1. Wasserstoff (zur Wiederholung und Term schreibweise)

ohne HS-B



mit HS-B



$2S+1 = 2$

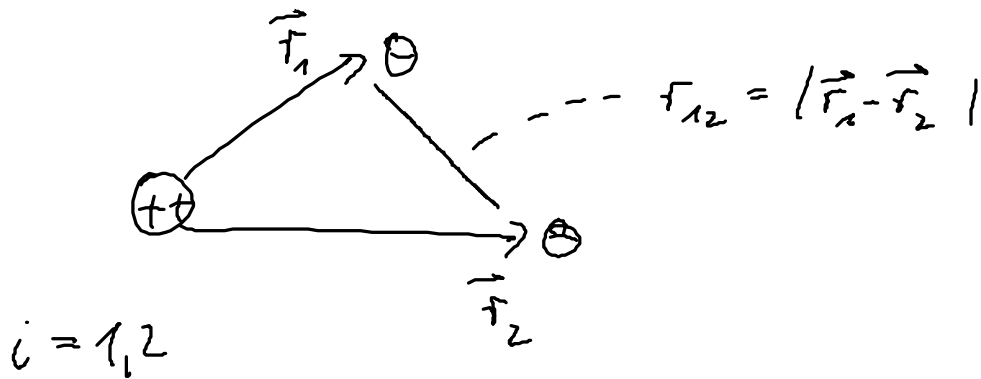
Einklektron-
konfiguration

$J = \frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ aus $|1-\frac{1}{2}| \dots |1+\frac{1}{2}|$

2. Helium (I)

3 Körperproblem (2 Elektronen, 1 Kern, $Z=2$)

Spin und Ladung der Elektronen berücksichtigen



$$\underline{H} = - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\underline{\vec{p}}_1^2 + \underline{\vec{p}}_2^2 \right) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

kinetisch
potentielle E. im Kernfeld
el-el-Abstoßung

$$\underline{H} = \underline{H}_0(1) + \underline{H}_0(2) + \underline{V}$$

eigenl. muß $\underline{\Psi} = \underbrace{\Psi(r_1, r_2)}_{\text{Ort}} \underbrace{\chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2)}_{\text{Spin}}$

erstes Problem ist die Ortshängigkeit

aber HS-B kann das später bearbeitet werden

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \Psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2)$$

wäre die Lösung ohne El-El-WW,

(Produktfunktion zu $F_{u_1 u_2} = -P_{ij} \left(\frac{1}{u_1^2} + \frac{1}{u_2^2} \right) z=2$

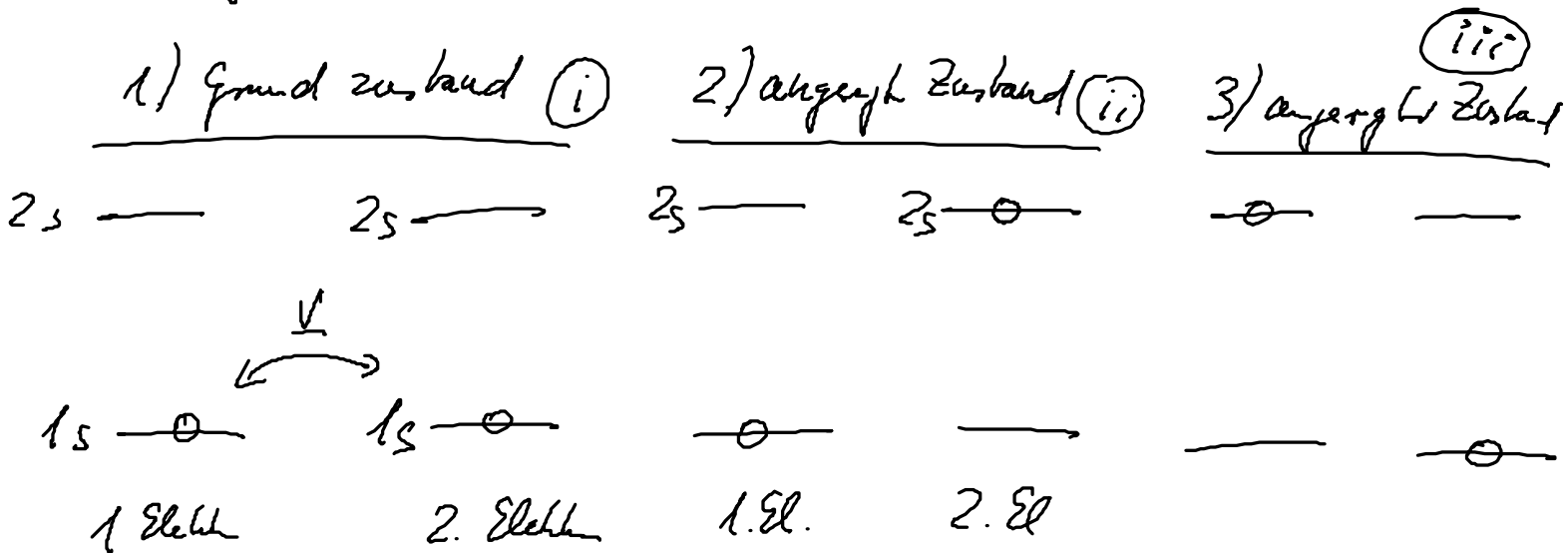
mit El-El Wechselwirkung V

$\langle n_1, m_1 | V | n_2, l_2, m_2 \rangle$ - Störmatrix, nicht invertiert werden,

Eigenwerte bestimmt werden um Problem zu lösen.

was wir hier lösen ist nur 2×2 , nicht $\infty \times \infty$

3 mögl. Zustände der He-Atome:



Gesamtlösung $\vec{\psi}(1,2) = \psi(r_1, r_2) \chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$

↑
Bestimmung dieser Größe

a) Grundzustand ψ_0

Korrektur von \underline{V} auf den Grundzustand aus

$$E_0 = \overbrace{E_0}^{\text{mittelwert}} + \underbrace{\langle \psi_0^{nw} | \underline{V} | \psi_0^{nw} \rangle}_{*}$$

$(E_{1s} + E_{2s})$

$$\psi_0^{nw} = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) \quad \overline{\psi_{1s}} \quad \overline{\psi_{1s}}$$

$$* V_{1s 1s} = \langle \psi_0^{nw} | \underline{V} | \psi_0^{nw} \rangle = \int$$

ist Störperturbation 1. Ordnung f. mittler Zustand

$$V_{1s 1s} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{1s}^*(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2)$$
$$= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |\psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_{1s}(r_2)|^2$$

$V_{1s 1s} > 0$ weil alles in Betrag steht

$V_{1s 1s}$ ist das sogenannte Coulombintegral oder

(Hartree - Integral) und kann als WW-Energie

zwischen den beiden Elektronen mit der Ladungsdichte

$$\rho(r_i) = -e |\psi_{1s}(r_i)|^2 \text{ interpretiert werden.}$$

$$V_{1s1s} = \frac{5}{4} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} > 0$$

a_0 - Bohrsches Radius

Die Coulomb-Abstößung führt zu einer Erhöhung
des Grundzustands $\psi_0(r_1, r_2)$.