

Vorlesung PC II

20.12.2018

5.3 Behandlung komplizierterer Atome

N-Elektronen-Atom:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2}_{\text{kinetische Energie}} - \underbrace{\sum_i^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iL}}}_{\text{Wechselwirkung Kern-Elektron}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{Elektron-Elektron-WW}}$$

Hartree - Näherung (Orbital-Näherung)

Ansatz: $\Psi = \underbrace{\varphi(1) \varphi(2) \dots \varphi(N)}_{N \text{ Elektronen-orbitale}} \Rightarrow$ Produktansatz
 $\varphi(i)$ ist Funktion des i -ten e^-

↳ Ansatz wäre exakt, wenn e^-e^- -Wechselwirkung entfallen würde

Zentralfeld - Näherung:

$$\hat{H}_i \varphi(i) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \underbrace{\sum_j |\varphi_j|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\substack{\text{unverzerrtheit} \\ \text{mittlere Abst. mit} \\ \text{allen anderen } e^-}} dV_j \right) \varphi(i) = E_i \varphi(i)$$

→ Problem in N Ein-Elektronen-Gl.

⇒ Berücksichtigung der e^-e^- -WW d. Einflüssen der mittleren Abst. der e^-

SCF-Orbitale : (SCF = self-consistent field)

Näherungsorbitale → beliebige Konfiguration

↳ z.B. N: $2 \times 1s, 2 \times 2s, 3 \times 2p$

⇒ Verbesserung der Zentralfeld-Näherungs-Gl durch Iterationsverfahren

$$\Psi^0 \rightarrow \Psi^1 \rightarrow \Psi^2 \dots$$

! SCF-Orbitale nicht exakt, aber wichtige Eigenschaften werden beschrieben

5.3 Behandlung komplizierteres AtomeN-Elektronen-Atom:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i^N \nabla_i^2}_{\text{kinetische Energie}} - \underbrace{\sum_i^N \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\text{Wechselwirkung Kern-Elektron}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{Elektron-Elektron-WW}}$$

Hartree-Näherung (Orbital-Näherung).

Ansatz: $\Psi = \underbrace{\varphi(1) \varphi(2) \dots \varphi(N)}_{N \text{ Ein-Elektronen-orbitale}}$

⇒ Produktansatz

 $\varphi(i)$ ist Funktion des i -ten e^- ↳ Ansatz wäre exakt, wenn e^-e^- -Wechselwirkung entfallen würdeZentralfeld-Näherung:

$$\hat{H}_i \varphi(i) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \underbrace{\sum_j |\varphi_j|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} dV_j}_{\substack{\text{Wahrscheinlichkeit} \\ \text{mittlere Abstoßung mit} \\ \text{allen anderen } e^-}} \right] \varphi(i) = E_i \varphi(i)$$

⇒ Problem in N Ein-Elektronen-Gl.⇒ Berücksichtigung der e^-e^- -WW & Einführen der mittleren Abstoßung der e^- SCF-Orbitale: (SCF = self-consistent field)

Näherungsorbitale → beliebige Konfiguration

↳ z.B. $N \cdot 2 \times 1s, 2 \times 2s, 3 \times 2p$

⇒ Verbesserung der Zentralfeld-Näherungs-Gl durch Iterationsverfahren

$$\Psi^0 \rightarrow \Psi^1 \rightarrow \Psi^2 \dots$$

! SCF-Orbitale nicht exakt, aber wichtige Eigenschaften werden beschrieben

H Atome - Fock

→ Berücksichtigung des Pauli-Prinzips

⇒ Ψ antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Koordinaten

z.B. He: $2e^-$ → Konfiguration?

Betrachtung: Grundzustand $1s^2$

$$\Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\underbrace{\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)}_{\text{Beitrag Raumanteil} \rightarrow \text{Symm.}} \underbrace{(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))}_{\text{Beitrag Spin} \rightarrow \text{antisymm.}} \right]$$

\rightarrow ununterscheidbarkeit gewahrt
 \rightarrow wenn Spinbeitrag antisymm.

Betrachtung: Angeregter Zustand $1s^1 2s^1$ $\frac{1}{2}$ } selber Spin

$$\Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\underbrace{(\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2))}_{\text{antisymm.}} \underbrace{\alpha(1)\alpha(2)}_{\text{Symm.}} \right]$$

Weitere Möglichkeit $\frac{1}{2}$

$$\Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\underbrace{(\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2))}_{\text{antisymm.}} \underbrace{\beta(1)\beta(2)}_{\text{Symm.}} \right]$$

bei antiparallelem Spin $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{2}$

$$\Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\underbrace{(\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2))}_{\text{antisymm.}} \underbrace{(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))}_{\text{Symm.}} \right]$$

Triplett

3 Konfigurationen bei Symm. Spinbeitrag

Grundzustand He

$$\Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)\beta(1)\alpha(2) \right]$$

$$\Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\underbrace{\phi_{1s}(1)\alpha(1)}_{\psi_1(1)} \underbrace{\phi_{1s}(2)\beta(2)}_{\psi_2(2)} - \underbrace{\phi_{1s}(1)\beta(1)}_{\psi_2(1)} \underbrace{\phi_{1s}(2)\alpha(2)}_{\psi_1(2)} \right]$$

$$\psi_1 = \phi_{1s} \alpha$$

$$\psi_2 = \phi_{1s} \beta$$

$$\hookrightarrow \Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2) \right]$$

$$\Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\underbrace{\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)}]$$

$$\left\{ \begin{array}{cc} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{array} \right\} \text{ Skalar-Determinante}$$

$$\Rightarrow \Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \cdot \left\{ \begin{array}{cc} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{array} \right\}$$

↑ Dimension der Determinante
↑ Nr. des Orbitals
↑ Nummer d. e⁻

z.B. Li, 3e⁻ : 1s² 2s¹

$$\left. \begin{array}{l} \psi_1 = \phi_{1s} \alpha \\ \psi_2 = \phi_{1s} \beta \\ \psi_3 = \phi_{2s} \alpha \end{array} \right\} \Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{3!}} \left\{ \begin{array}{ccc} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \psi_2(3) \\ \psi_3(1) & \psi_3(2) & \psi_3(3) \end{array} \right\}$$

Kontrolle:

$$\Rightarrow \Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{6}} [\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) + \psi_2(1)\psi_3(2)\psi_1(3) + \psi_3(1)\psi_1(2)\psi_2(3) - \psi_3(1)\psi_2(2)\psi_1(3) - \psi_3(2)\psi_2(3)\psi_1(1) - \psi_3(3)\psi_2(1)\psi_1(2)]$$

$$\hat{P}_{12} \Psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{6}} [\psi_1(2)\psi_2(1)\psi_3(3) + \psi_2(2)\psi_1(1)\psi_3(3) + \psi_3(2)\psi_1(1)\psi_2(3) - \psi_3(2)\psi_2(1)\psi_1(3) - \psi_3(1)\psi_2(3)\psi_1(2) - \psi_3(3)\psi_2(2)\psi_1(1)]$$

$$= -\Psi_{\text{anti}}$$

⇒ genügt dem Pauli-Prinzip!

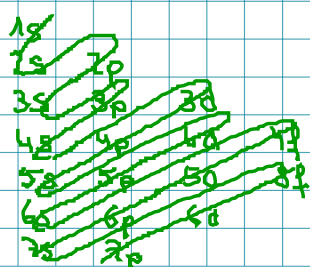
PINGO-PAUSE

Konfiguration

→ festgelegt durch $n, l \rightarrow$ bestimmt Energie

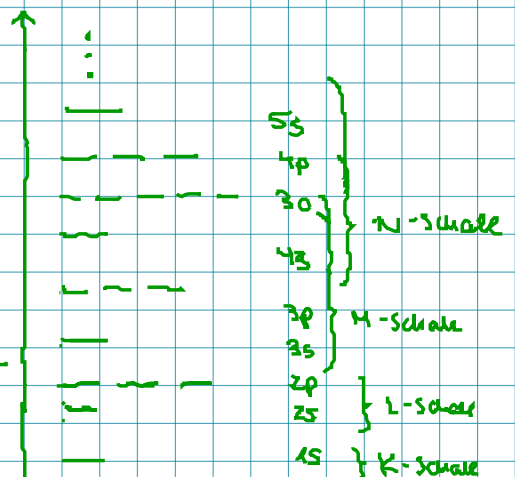
→ braucht Information zur: Abfolge der Orbitalenergien

⇒ Schema:



2 e⁻
8 e⁻
18 e⁻
32 e⁻
32 e⁻
18 e⁻
8 e⁻

$$\Rightarrow \Sigma = 118 e^-$$



Auffüllen der Orbitale („Aufbauprinzip“)

- ① Besetzung erfolgt nach Energie
- ② Orbitale werden besetzt, indem sich e^- in mind. 1 QZ unterscheiden (sum. $l=0$)
⇒ Ausschlussprinzip → aus Pauli-Prinzip abgeleitet
- ③ entartete Orbitale werden zunächst einfach besetzt, bevor Orbitale (unter Spinpaarung) doppelt besetzt werden
↳ z.B. C $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
- ④ Grundzustand: Konfiguration bei der maximale Anzahl ungepaarter e^- vorliegt am günstigsten
(„Hundsche Regel“)

bei C $\uparrow \uparrow$ — besser/günstiger als $\uparrow\downarrow$ — —