

## Vorlesung 12.12.2013

### 5.3 Berechnung komplizierterer Atome

$N$ -Elektronen-Atome

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Hartree-Näherung:  $\psi = \underbrace{\varphi(1)\varphi(2)\dots\varphi(N)}$

Produkt von  
Ein-Elektronen-Orbitalen

$\varphi(i)$  ist Fkt des  $i$ -ten  $e^-$

Zentralfeld-Näherung:

$$\hat{H}_i \varphi(i) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \underbrace{\sum_{j \neq i} |\varphi_j|^2 \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{mittlere Abstößung mit allen anderen } e^-} dV_j \right] \varphi(i) = \epsilon_i \varphi(i)$$

$N$ -Elektronen-Problem  $\rightarrow N$  Ein-Elektronen-Probleme

SCF-Orbitale (self-consistent field)

Orbital: Satz einfacher Orbitale

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

↳ verbesserte Funktionen werden wieder eingesetzt

↳  $\psi^0 \rightarrow \psi^1 \rightarrow \psi^2 \dots$

## Hartree-Fock-Näherung:

Berücksichtigung Pauli-Prinzip

↳ antisymmetrische Wellenfunktion

z. B.  $2e^-$

$$\begin{aligned}\psi_{\text{anti}}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \alpha(1)\beta(2) - \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \beta(1)\alpha(2) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \underbrace{\phi_{1s}(1) \alpha(1)}_{\psi_{1s}(1)} \phi_{1s}(2) \beta(2) - \phi_{1s}(1) \beta(1) \phi_{1s}(2) \alpha(2) \right]\end{aligned}$$

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

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

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

$$\psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

↑  
Orbital-Nr.

$$\psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Slater-Determinante

z.B. Li:  $3e^-$

$$\psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(2) & \psi_3(3) \\ \psi_2(1) & \psi_1(2) & \psi_3(3) \\ \psi_3(1) & \psi_2(2) & \psi_1(3) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[ \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) + \psi_1(2)\psi_2(3)\psi_3(1) + \psi_1(3)\psi_2(1)\psi_3(2) \right. \\ \left. - \psi_3(1)\psi_2(2)\psi_1(3) - \psi_3(2)\psi_2(3)\psi_1(1) - \psi_3(3)\psi_2(1)\psi_1(2) \right]$$

$$\hat{P}_{1,2} \psi_{\text{anti}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[ \psi_1(2)\psi_2(1)\psi_3(3) + \psi_1(1)\psi_2(3)\psi_3(2) + \psi_1(3)\psi_2(2)\psi_3(1) \right. \\ \left. - \psi_3(2)\psi_2(1)\psi_1(3) - \psi_3(1)\psi_2(3)\psi_1(2) - \psi_3(3)\psi_2(2)\psi_1(1) \right] \\ = -\psi_{\text{anti}}$$

weitere Verbesserung der WF

Linearkomb. von einfachen Orbitalen

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

$$\psi = \prod_i \psi_i$$

Elektronenkonfig. von Atomen

Konfig.:  $\rightarrow n, l$  von <sup>jedes</sup> ~~von jedem~~  $e^-$

$\rightarrow$  bestimmt Energie

Anordnung der Orbitale

$\rightarrow$  Schalen

$\rightarrow$  Unterschalen