

Vielelektronenatome

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (86)$$

| Elektron-Elektron-Abstand

Kopplung

- Keine Separation
- Nicht exakt lösbar

Equipartitions-Theorem (klassisch)

- Gleiche kinetische Energie für Kerne und Elektronen
- Wasserstoff: $v_e/v_N \approx 43$
- Pro Freiheitsgrad:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \underbrace{k_B}_{\text{Boltzmann Konstante}} \underbrace{T}_{\text{Temperatur}} \Rightarrow \underbrace{v_e}_{\text{Geschwindigkeit Elektron}} / \underbrace{v_N}_{\text{Geschwindigkeit Kern}} = \sqrt{M/m_e} \quad (87)$$

Konsequenz

Elektronen schnell, Kerne statisch

Problem

- \hat{V}_{ee} nicht radialsymmetrisch
- Keine Separation in Kugelkoordinaten

Idee

Mittlere Interaktion symmetrisch

Konsequenzen

- Kugelsymmetrie
- ähnliche Lösung
- Wasserstoffartige Orbitalform

Aber: $V_{\text{eff}}(r) \neq -Z/r$

ℓ -Entartung gebrochen: $E_{n\ell}$ statt E_n

$$\hat{V}_{ee} \rightarrow \sum_i \underbrace{V_{\text{eff}}(r_i)}_{\text{Einteilchenpotential}} \quad (88)$$

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < \dots \quad (89)$$

Effekt

Inneres Elektron schirmt äußeres vom Kern ab

$$\overset{\text{Effektive Kernladung}}{Z_{\text{eff}}} = Z - \underset{\text{Abschirmung}}{\sigma} \quad (90)$$

Wasserstoffartige Energie

$$E_{n\ell} \approx -\frac{Z_{\text{eff}}(n, \ell)^2}{n^2} \cdot \frac{E_h}{2} \quad (91)$$

Z_{eff} bestimmen

- Schätzverfahren: Slater (gefittet)¹
- Berechenbar

Abschirmung

- Radialwellenfunktion nahe dem Kern:
 $R_{n\ell}(r) \propto r^\ell$
- Elektronendichte: $\rho(r) = |R_{n\ell}|^2 \propto r^{2\ell}$
- Größeres ℓ : Elektronen weiter vom Kern und stärker abgeschirmt

1| Slater, J. C. (1930). "Atomic Shielding Constants". Phys. Rev. 36 (1): 57–64.

Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte nahe dem Kern ($r \rightarrow 0$)

$$P(r) = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \propto r^{2+2\ell} \quad (92)$$

Orbital	ℓ	$P(r) \propto$	Abschirmung in Kernschalen
s	0	r^2	minimal
p	1	r^4	mittel
d	2	r^6	maximal

Weniger Abschirmung: größeres Z_{eff} : $E_{ns} < E_{np} < E_{nd}$

Zwei gegenläufige Effekte gleichen sich aus $4s$ ($\ell = 0, n = 4$)

- Höhere Hauptquantenzahl: energetisch ungünstiger
- Aber: wenig abgeschirmt: großes Z_{eff}

$3d$ ($\ell = 2, n = 3$)

- Niedrigere Hauptquantenzahl: energetisch günstiger
- Aber: Stark abgeschirmt: kleines Z_{eff}

Ergebnis

- Beide Effekte heben sich im Bereich der Übergangsmetalle auf
- $4s$ und $3d$ nahezu entartet

Idee

- Jedes Elektron im *gemittelten* Feld aller anderen
- Einteilchenproblem einfacher

Zentralfeldnäherung ist Spezialfall

- $V_{\text{eff}}(r)$ aus den Orbitalen selbst berechnet
- Selbstkonsistent: Orbitale erzeugen das Feld, das die Orbitale bestimmt

Produktansatz

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) = \prod \underbrace{\phi_i(\mathbf{r}_i)}_{\text{Einteilchenorbital}} \quad (93)$$

Was fehlt

Korrelation der Elektronen

Verwendet in

Hartree-Fock (HF), Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Stern-Gerlach-Experiment

- Silber-Atomstrahl im inhomogenen Magnetfeld
- Ein Elektron in 5s
- Zwei diskrete Ablenkungen
- Intrinsisches magnetisches Moment des Elektrons

Spin-Quantenzahl

- $s = 1/2$ für Elektron
- $m_s = +1/2$ (\uparrow, α) oder $-1/2$ (\downarrow, β)

Vier Quantenzahlen pro Elektron

- n Hauptquantenzahl
- ℓ Drehimpuls
- m magnetisch
- m_s Spin

Spin-Orbital

$$\phi(\mathbf{r}, s) = \underbrace{\psi(\mathbf{r})}_{\text{Ortsanteil}} \underbrace{\chi(s)}_{\text{Spinanteil}} \quad (94)$$

Ununterscheidbarkeit

Elektronen sind identisch, daher darf Vertauschung nichts Messbares ändern

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2 \Rightarrow \Psi(2, 1) = \pm \Psi(1, 2) \quad (95)$$

Für Elektronen gilt Antisymmetrie (beweisbar, hier nicht gezeigt)

$$\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2) \quad (96)$$

Keine zwei Elektronen im gleichen Spin-Orbital erlaubt

sonst $\Psi = 0$

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(1, 2) \Rightarrow \Psi(1, 2) = 0 \quad (97)$$

Antisymmetrie für alle Elektronen

- Tausch zweier *beliebiger* Elektronen $i \leftrightarrow j$: Vorzeichenwechsel
- Einfaches Produkt $\prod \phi_i$ ist nicht antisymmetrisch
- Alle $N!$ Permutationen müssen antisymmetrisch kombiniert werden

Lösung: Slater-Determinante

Elektronen in Zeilen, Orbitale in Spalten

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (98)$$

Pauli-Verbot

Zwei gleiche Spin-Orbitale: zwei gleiche Spalten, $|\cdot| = 0$

Grundzustand

- Elektronen besetzen Spin-Orbitale niedrigster Energie
- Pauli: jedes Spin-Orbital max. einmal
- \Rightarrow max. zwei Elektronen pro räumlichem Orbital

Madelung-Regel

- Auffüllen nach steigendem $n + \ell$
- Bei Gleichstand: kleineres n zuerst

Schreibweise mit Edelgaskern

- Na: $[\text{Ne}] 3s^1$
- Fe: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$

Beispiele

- Li: $1s^2 2s^1$
- C: $1s^2 2s^2 2p^2$
- Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

Anomalien

- Cr: $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ (halbgefüllte 3d-Schale)
- Cu: $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ (vollgefüllte 3d-Schale)
- Folge nahezu entarteter 4s/3d-Niveaus

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < \dots$$

Regel (innerhalb entarteter Orbitale)

- Maximale Spin-Multiplizität
- Erst je *ein* Elektron parallel in jedes Orbital

Beispiel Kohlenstoff $2p^2$

$p_x^\uparrow p_y^\uparrow p_z^0$ statt $p_x^{\uparrow\downarrow} p_y^0 p_z^0$

Warum?

- Parallele Spins: Spinanteil symmetrisch
- Antisymmetrie verlangt, also Ortsanteil antisymmetrisch
- Ortsanteil verschwindet für $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$
- *Fermi-Loch*: Elektronen meiden sich
- Reduzierte Coulomb-Abstoßung: niedrigere Energie

Austauschwechselwirkung

Rein quantenmechanisch, kein klassisches Analogon

Born-Oppenheimer

$\hat{T}_N \approx 0$; Elektronen im Feld festgehaltener Kerne

Mean-Field

- Produktansatz $\Psi \approx \prod_i \phi_i, V_{\text{eff}}(r)$
- $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$, ℓ -Entartung gebrochen
- Vernachlässigt Elektronenkorrelation

Antisymmetrie

- Spin $m_s = \pm 1/2$, Slater-Determinante
- Pauli-Prinzip als Konsequenz

Besetzung

Aufbau-Prinzip (Madelung) und Hund'sche Regel (Austausch)