

VI. Mehrelektronen-Atome

VI.1 Vielteilchenfunktionen, Bosonen und Fermionen

VI.2 Heliumatom

1. Hamilton, Energiezustände
2. Singulett/Triplett Zustände
3. Korrekturen aufgrund Elektron-Elektron WW

VI.3 Aufbau des Periodensystems

1. Exakter und effektiver Hamiltonian, Abschirmung
2. Auffüllen der Schalen
3. Hund'sche Regeln

VI.1 Vielteilchen-Wellenfunktionen

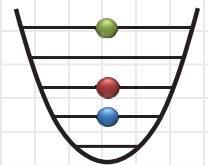
Wie kann man den qm-Zustand von mehreren Teilchen beschreiben?

Vielteilchenwfkt. $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ mit

$$P(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 \quad \text{beschreibt W'keitsdichte } P,$$

Teilchen 1 bei x_1 und gleichzeitig Teilchen 2 bei x_2 zu finden

$$\iiint |\Psi(x'_1, x'_2, \dots, x'_N)|^2 dx'_N \dots dx'_2 dx'_1 = 1 \quad = \text{W'keit, alle } N \text{ Teil. irgendwo zu finden.}$$



2 Atome in HO mit $\{n_1 = 0, n_2 = 1\}$:

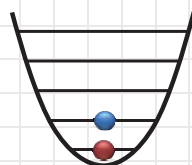
$$\text{Bsp. } \Psi(x_1, x_2) = \psi_0(x_1) \cdot \psi_1(x_2)$$

Analogie mit 2 klassischen Würfeln:

$$P(x_1, x_2) = P(x_1) \cdot P(x_2) \quad \text{mit } x_i \text{ mögliches Würfel}_i \text{-ergebnis}$$

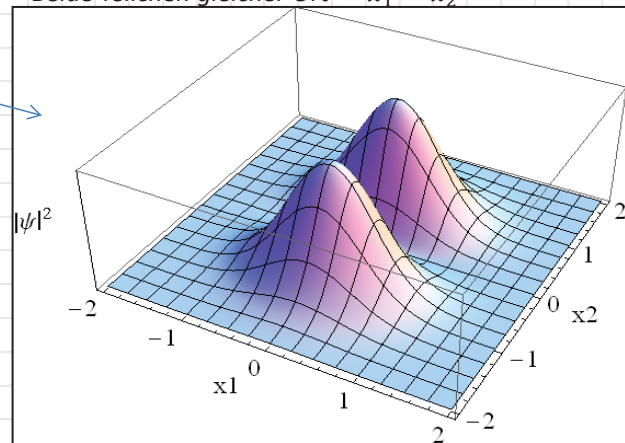
Anderer Zustand als:

$$\Phi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1) \cdot \psi_0(x_2)$$



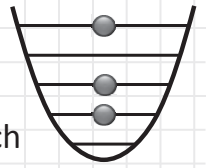
Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi|^2$

Beide Teilchen gleicher Ort $\Rightarrow x_1 = x_2$



Ununterscheidbare Teilchen

Zwei Teilchen sind ununterscheidbar, wenn ihre intrinsischen Eigenschaften wie Masse, Ladung, Spin gleich sind. In der klassischen und Quantenphysik gilt: Eigenschaften eines Systems ändern sich nicht, wenn zwei gleiche Teilchen des Systems vertauscht werden.

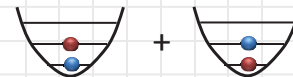


Anders ausgedrückt: ununterscheidbare Teilchen besitzen keinen „Namen“ bzw. „Farbe“ (hier 1 bzw. 2), nach denen man sie unterscheiden kann. Alle QZ identisch Da man sie aber trotzdem nummerieren muss, um sie beschreiben zu können, sollte $|\Psi|$ sich unter Vertauschung der Nummer nicht ändern.

Führe Vertauschungsoperator \hat{P}_{12} ein: $\hat{P}_{12}\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1)$

Dann sollte Wfkt. von ununterscheidbaren Teilchen Eigenfunktion von \hat{P}_{12} sein. $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$. Bsp.:

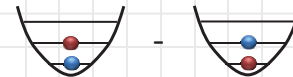
$$\Psi_B(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x_1) \cdot \psi_1(x_2) + \psi_1(x_1) \cdot \psi_0(x_2)];$$



Teilchen mit Egw. +1 heißen Bosonen!

$$\hat{P}_{12}\Psi_B(x_1, x_2) = +1 \cdot \Psi_B(x_1, x_2)$$

$$\Psi_F(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x_1) \cdot \psi_1(x_2) - \psi_1(x_1) \cdot \psi_0(x_2)];$$



Teilchen mit Egw. -1 heißen Fermionen!

$$\hat{P}_{12}\Psi_F(x_1, x_2) = -1 \cdot \Psi_F(x_1, x_2)$$

Bosonen und Fermionen

Alle Teilchen lassen sich einteilen in entweder Bosonen oder Fermionen

Fermionen: Bei Vertauschung zweier ununterscheidbarer Fermionen ändert Wellenfunktion das Vorzeichen. Bsp.: e^- , p , n , ${}^3\text{He}$,

Bosonen: Bei Vertauschung 2er ununt. Bosonen bleibt ψ gleich. Bsp.: ${}^4\text{He}$, ${}^{87}\text{Rb}$, Photon

Können zwei ununterscheidbare Teilchen im gleichen Zustand n sein?

- 2 Fermionen: $\hat{P}_{12}\Psi_F(x_1, x_2) = \Psi_F(x_2, x_1) = -1 \cdot \Psi_F(x_1, x_2)$, damit $\Psi_F(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(x_1) \cdot \psi_n(x_2) - \psi_n(x_2) \cdot \psi_n(x_1)] = 0 \Rightarrow$ Nein!

Pauliprinzip: 2 ununterscheidbare Fermionen dürfen nicht im gleichen Quantenzustand sein

- 2 Bosonen: $\hat{P}_{12}\Psi_B(x_1, x_2) = \Psi_B(x_2, x_1) = +1 \cdot \Psi_B(x_1, x_2)$, damit $\Psi_B(x_1, x_2) = \frac{1}{2} [\psi_n(x_1) \cdot \psi_n(x_2) + \psi_n(x_2) \cdot \psi_n(x_1)] = \psi_n(x_1) \cdot \psi_n(x_2) \Rightarrow$ Bosonen dürfen!

Spin-Statistik Theorem: ohne Beweis

Fermionen haben halbzahligem Spin $S = n + \frac{1}{2}, n \in \mathbb{N}$, Bsp.: H_2^+ (=p+p+e⁻, je Spin 1/2)

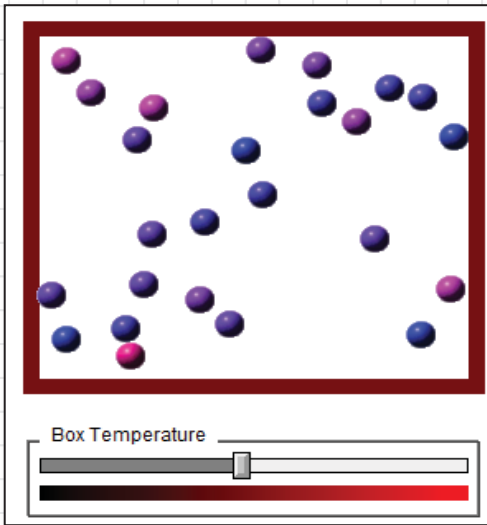
alle massebehafteten Teilchen des Standardmodells sowie ungerade Zahl gebundener Fermionen, z.B: ${}^3\text{He}$

Bosonen haben ganzzahligem Spin $S = n, n \in \mathbb{N}$, Bsp.: H-Atom (=p+e⁻)

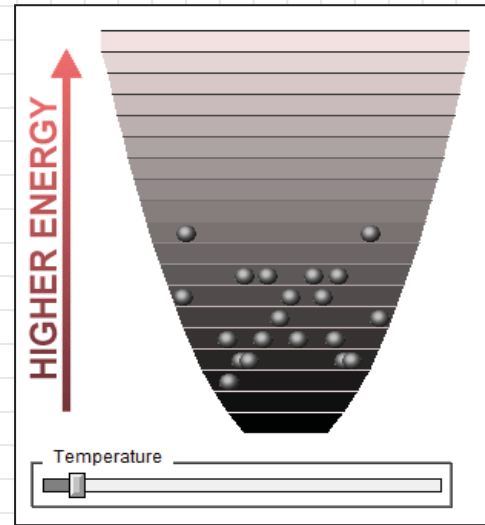
Alle Austauscheteilchen (Photon, Gluon, W^\pm, Z^0 -Bosonen, Graviton), gerade Zahl gebundener Fermionen

Temperatur

Klassische Teilchen bei unterschiedlichen Temperaturen



Teilchen im HO mit unterschiedlichen Anregungszuständen



Nächste Folien: anschauliche Bilder für Wahrscheinlichkeitsverteilungen von Atome in Box bei unterschiedlichen Temperaturen

<http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/temperature.html>

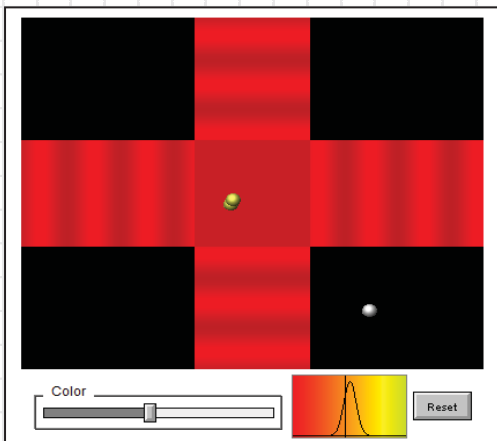
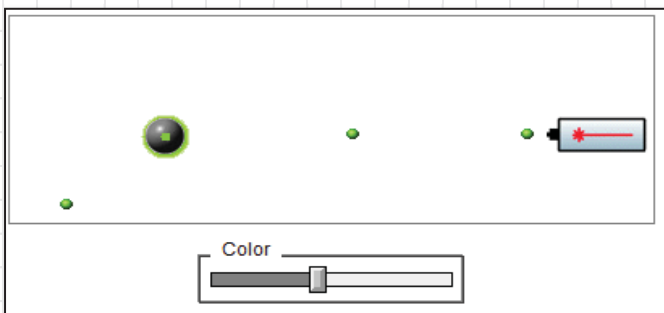
http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/what_is_it.html

Mehr-e 7

Laserkühlung

Wie kann man Atome kühlen?

Streuung Photonen an Atomen \square Pro Absorption wird p_{Atom} um $p_{\text{Photon}} = h/\lambda$ reduziert.
Reemissions-Richtung zufällig \square Photonenrückstoß mittelt sich weg



The Nobel Prize in Physics 1997

Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji, William D. Phillips



Steven Chu



Claude Cohen-Tannoudji



William D. Phillips

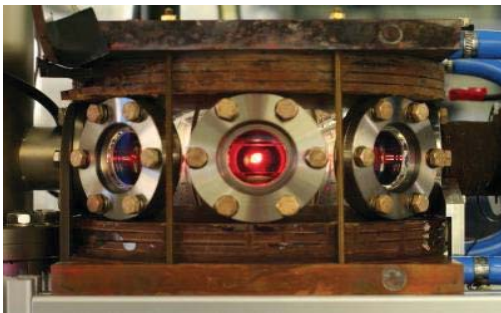
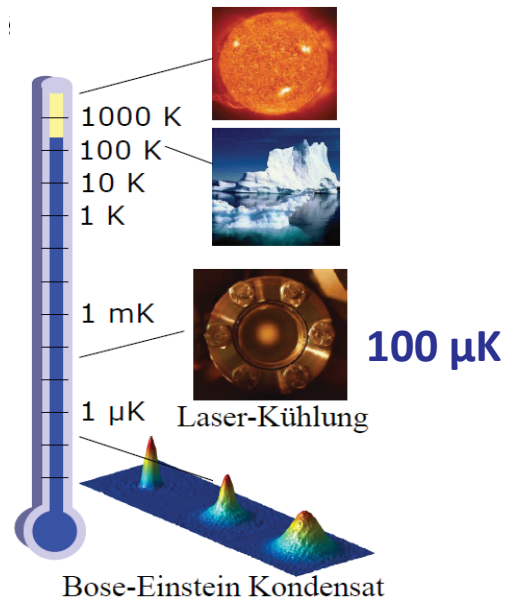
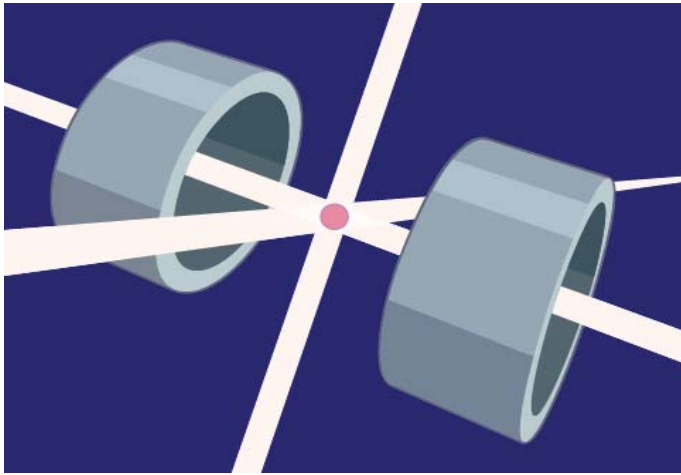
The Nobel Prize in Physics 1997 was awarded jointly to Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji and William D. Phillips "for development of methods to cool and trap atoms with laser light".

<http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/lascool2.html>

<http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/lascool4.html>

Mehr-e 9

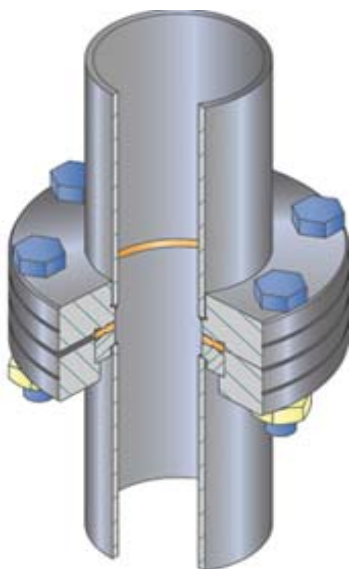
Laserkühlung



Versuch im Fortgeschrittenen-Praktikum:
Magneto-optische Falle

Mehr-e 10

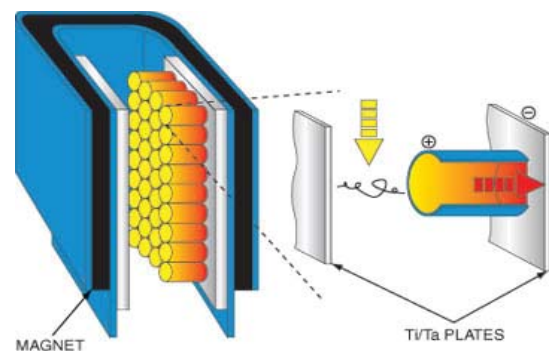
Vakuumentchnik



CF-Flansche



Turbo-pumpe

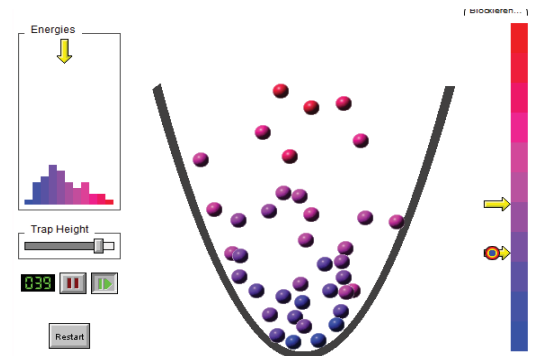
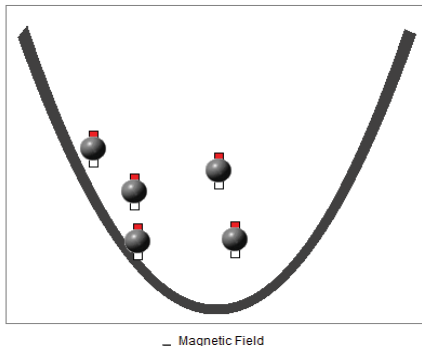
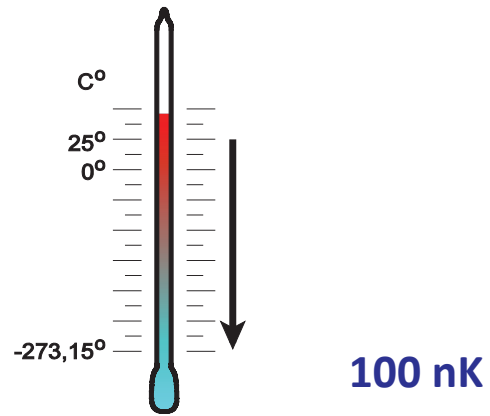
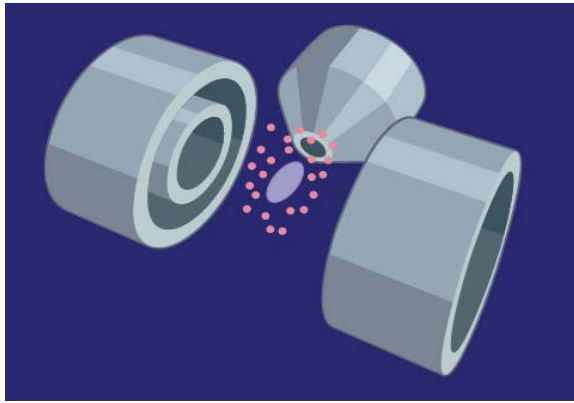


Ionenpumpe



Mehr-e 11

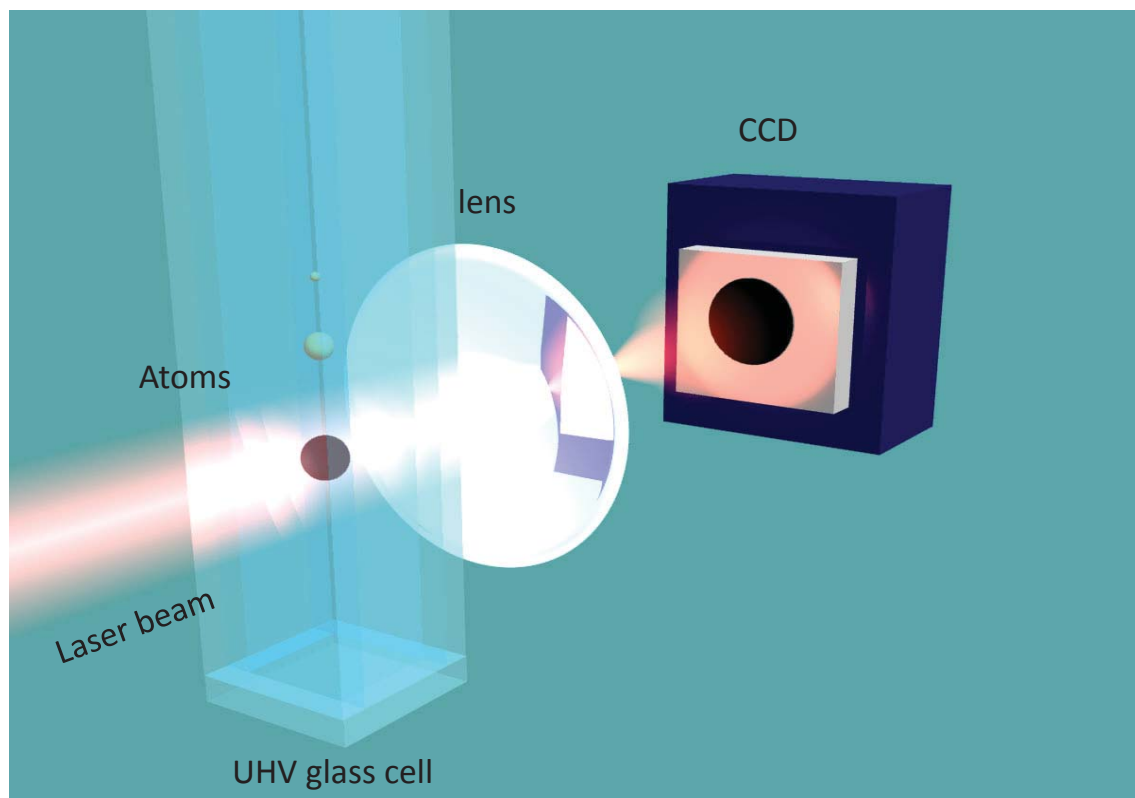
Magnetische Falle und evaporatives Kühlen



http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/mag_trap.html
http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/evap_cool.html

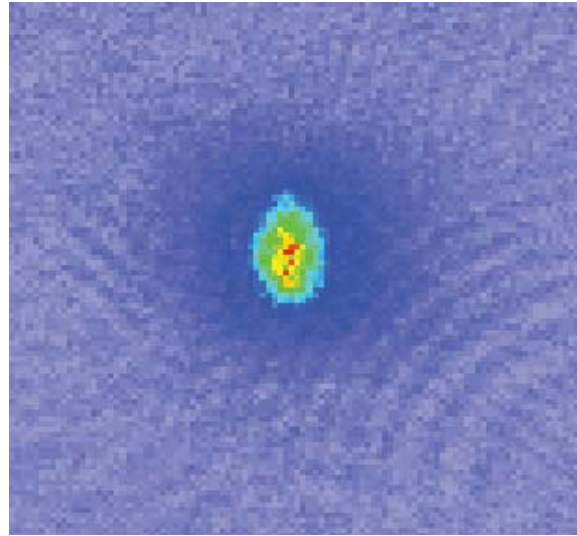
Mehr-e 12

Absorptions-Abbildung



Mehr-e 13

Kondensation



300 nK

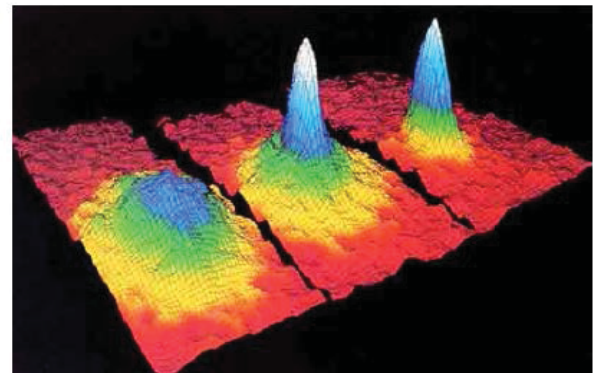
Mehr-e 14

Bose-Einstein Kondensation



The Nobel Prize in Physics 2001

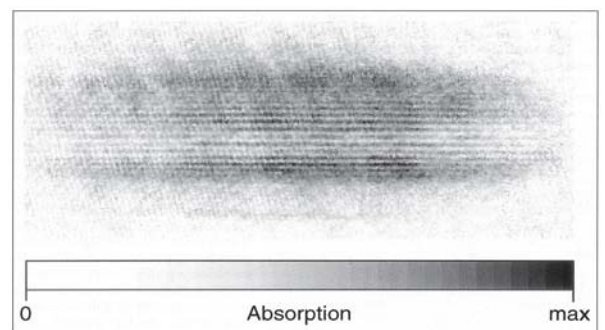
"for the achievement of Bose-Einstein condensation in dilute gases of alkali atoms, and for early fundamental studies of the properties of the condensates"



**Eric A.
Cornell**

**Wolfgang
Ketterle**

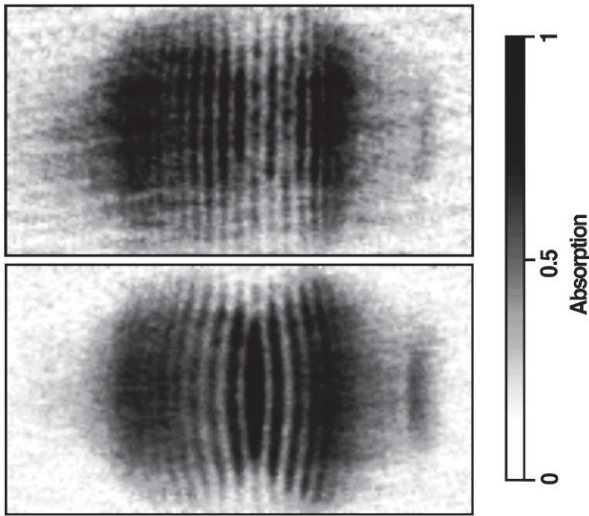
**Carl E.
Wieman**



Mehr-e 15

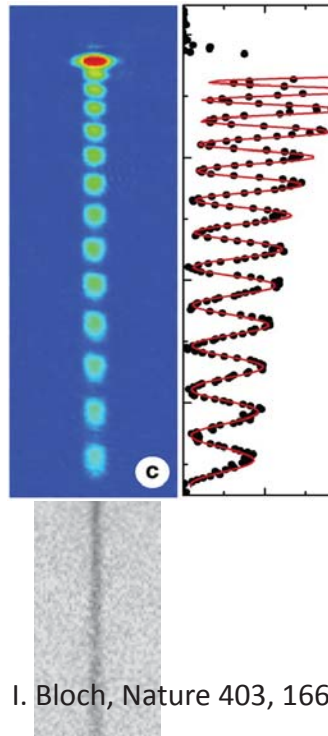
Charakteristika eines BEC

Wellennatur



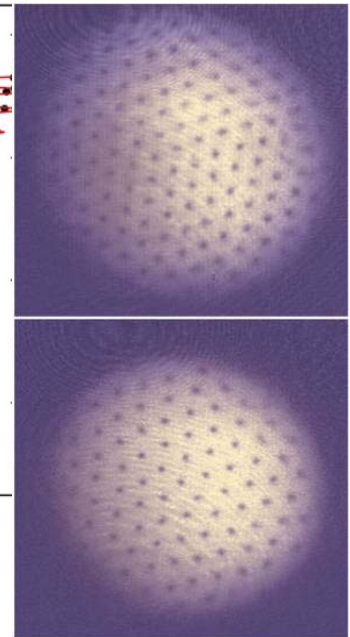
M.R. Andrews, Science 275, 637 (1997)

Atom laser



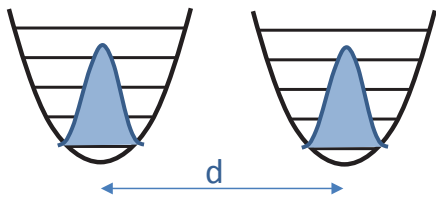
I. Bloch, Nature 403, 166 (2000)

Vortexstrudel



Mehr-e 16

Interferenz zweier expandierender BECs

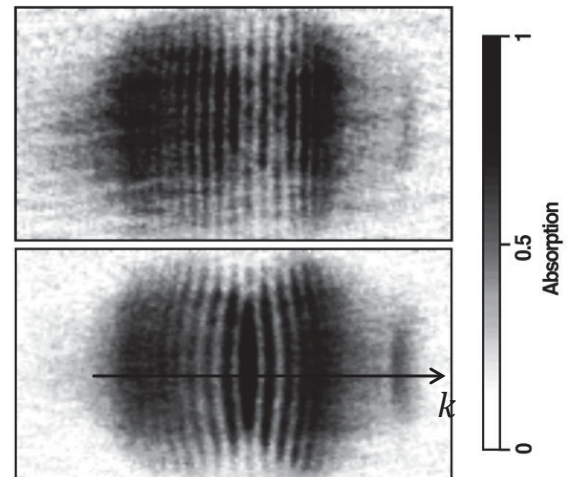
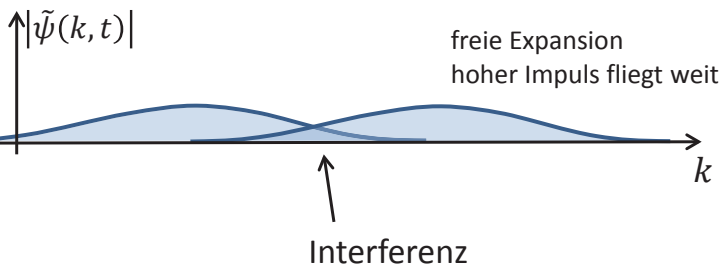


HO ausschalten

$$\psi_R(x, 0) \sim \text{Exp} \left[-\left(\frac{x-d}{2} \right)^2 \right] \sim \int \frac{e^{-k^2} e^{-ikd/2}}{\tilde{\psi}_R(k, 0)} e^{ikx} dk$$

$$\tilde{\psi}_{R,L}(k, t) \sim e^{\frac{i\hbar k^2}{2m}t} e^{-k^2} e^{\pm ikd/2}$$

$$|\tilde{\psi}_{tot}(k, t)|^2 = |\tilde{\psi}_R(k, t) + \tilde{\psi}_L(k, t)|^2 \sim \dots + C \left| \cos \left[\frac{kd}{2} \right] \right|^2$$



Mehr-e 17

M.R. Andrews, Science 275, 637 (1997)

Superfluidität

Ein BEC ist (hier ohne Beweis) superfluide, d.h. die Atome bewegen sich ohne Reibung. Ähnlich Supraleiter oder suprafluides ^3He .

□ Wenn ein BEC in Rotation gebracht wird, bleibt es in Rotation.

Dabei entstehen Vortexstrudel, die sich in einem sogenannten Abrikosov-Gitter anordnen.

Motivation für Vortexstrudel: Drehung □ Drehimpuls $L = p \cdot r$

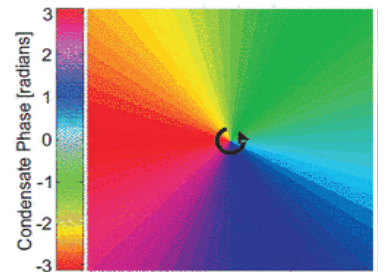
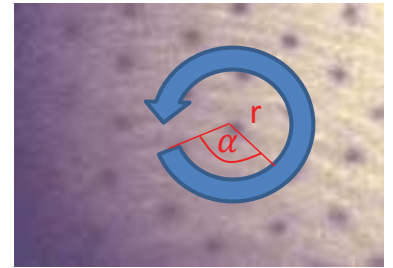
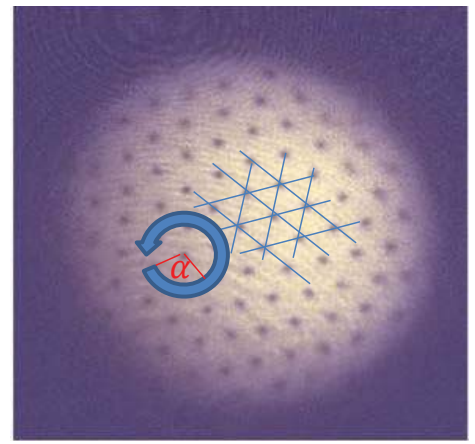
Aus Impulsoperator $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{r \partial \alpha}$ folgt, dass sich Phase der Wfkt.

$\psi(r, \alpha) \sim |\psi(r)| e^{i \frac{p(r)}{\hbar} r \alpha}$ verändern muss ($p(r) \cdot r = L$).

Nach einer Umdrehung muss Wellenfunktion wieder gleich sein

$\Rightarrow e^{i \frac{p}{\hbar} r \alpha} = 1$ für $\alpha = 2\pi \Rightarrow \frac{p}{\hbar} r = \frac{L}{\hbar} = n \in \mathbb{N}$

$\psi(r, \alpha) \sim |\psi(r)| e^{i n \alpha}$. Genau am Drehpunkt $r = 0$ muss die Amplitude der Wellenfunktion daher $|\psi(r = 0)| = 0$ verschwinden.

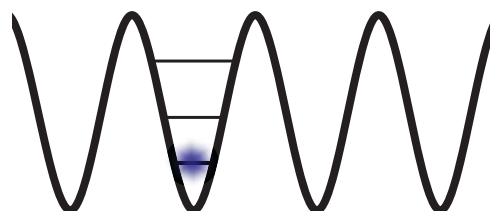
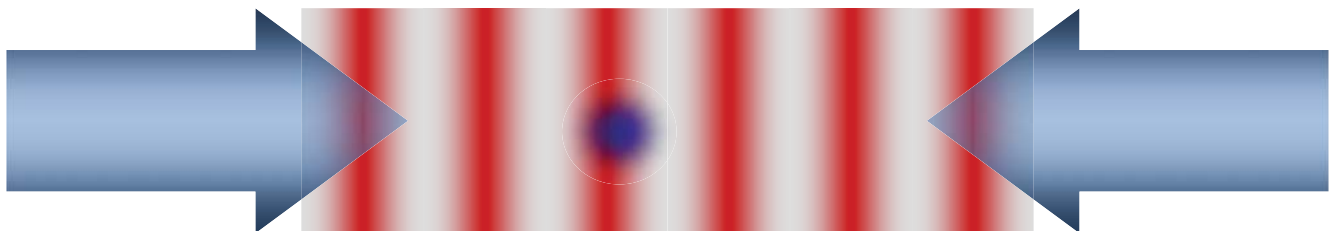


Mehr-e 18

Optische Gitter

E-Feld im Laserlicht polarisiert Atom bzgl. Kern, ein Dipol entsteht. Dieser Dipol wird zum Feldmaximum gezogen □

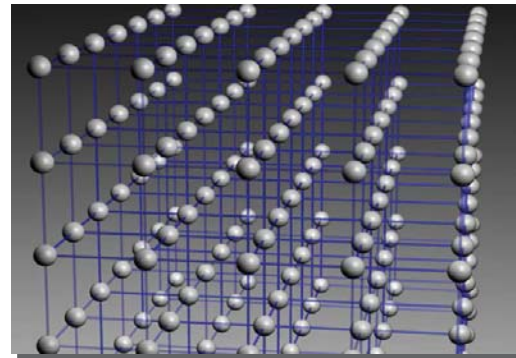
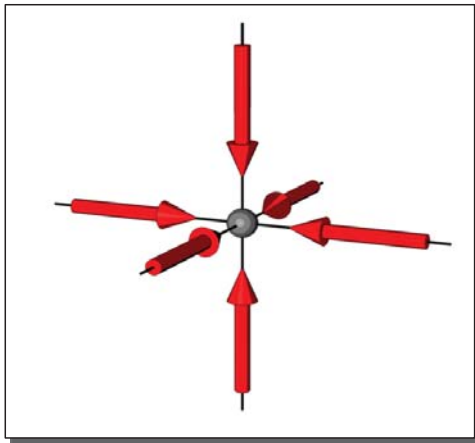
□ Atom wird in Interferenzmaximum gefangen



10 – 100 μK

Mehr-e 20

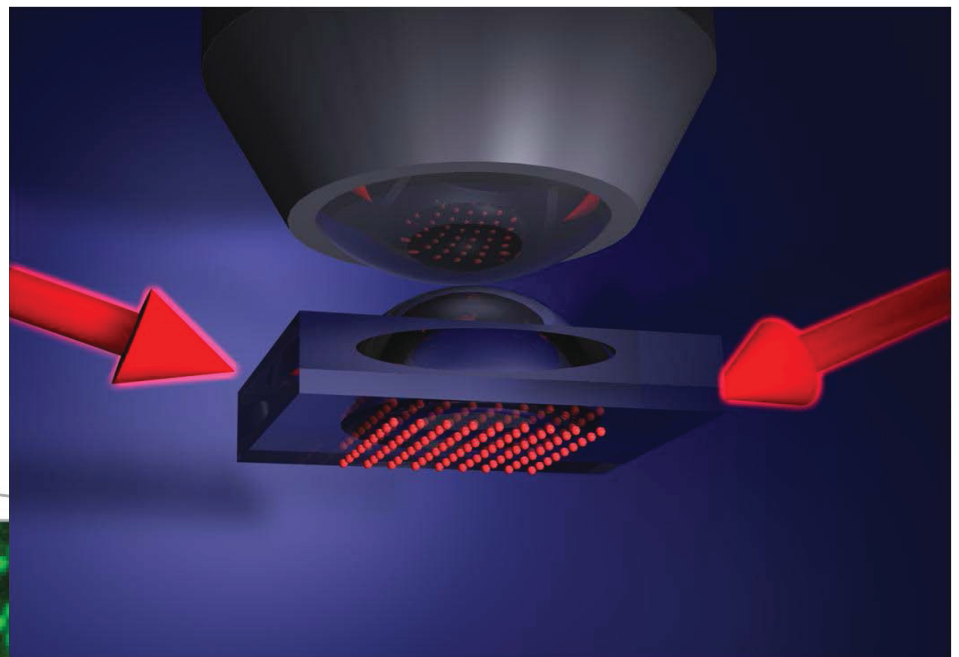
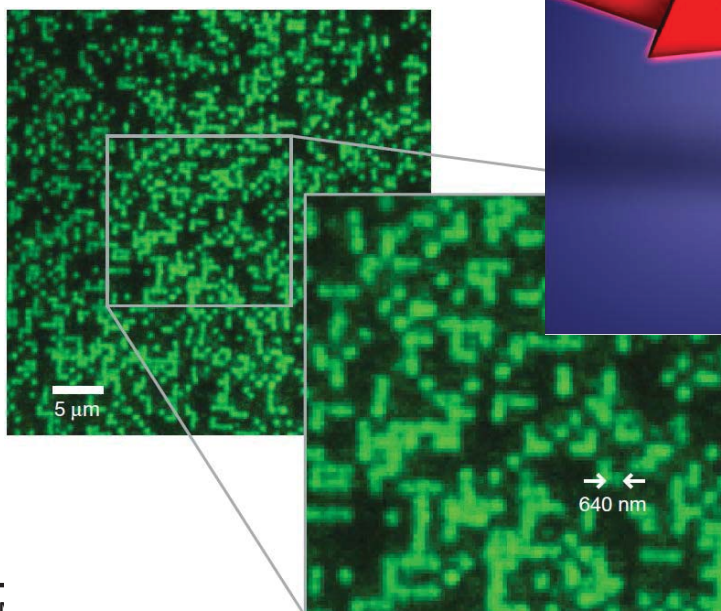
3D Gitterpotential, Simulation von Festkörpern

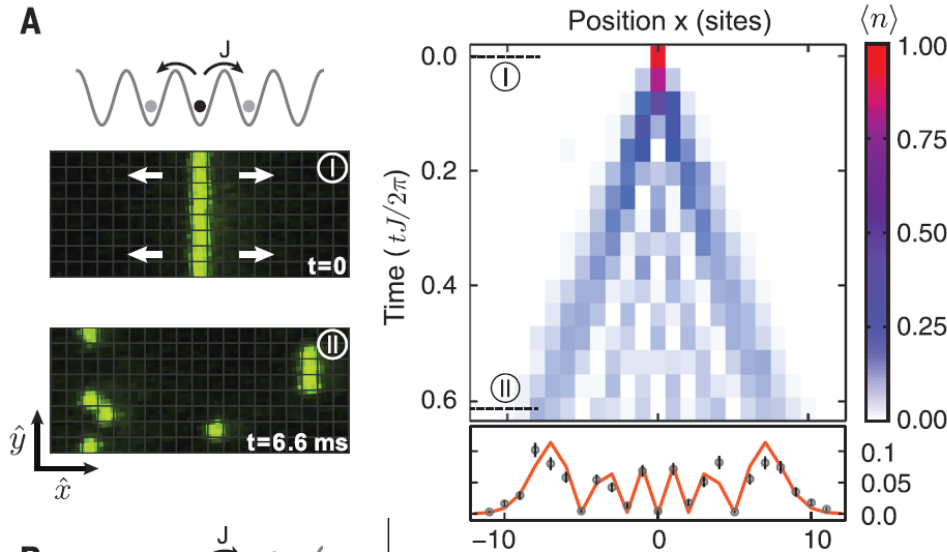
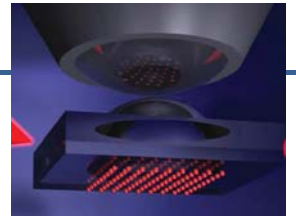


- Gitter aus Interferenzmaxima hat kubische Struktur
- BEC verteilt sich über 100,000 Gitterplätze, je ca 0-2 Atome pro Platz
- Simulation von Festkörpersystemen

Mehr-e 21

Einzelatomabbildung





Mehrere Teilchen

N-Teilchen: Wie konstruiert man nun N -Teilchen Wellenfunktion $\Psi_{B,F}(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n)$, die (anti-)symmetrisch unter jeder Permutation beliebiger Paare ist, also:

$$\hat{P}_{ij}\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = \Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n) = \pm \Psi(x_1, x_2, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n)$$

$$3B: \Psi_B(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Psi(x_1, x_2, x_3) + \Psi(x_2, x_1, x_3) + \Psi(x_2, x_3, x_1) + \Psi(x_3, x_2, x_1) + \Psi(x_3, x_1, x_2) + \Psi(x_1, x_3, x_2))$$

$$3F: \Psi_B(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Psi(x_1, x_2, x_3) - \Psi(x_2, x_1, x_3) + \Psi(x_2, x_3, x_1) - \Psi(x_3, x_2, x_1) + \Psi(x_3, x_1, x_2) - \Psi(x_1, x_3, x_2))$$

- Ungerade # Permutationen $\Rightarrow -1$, gerade # $\Rightarrow +1$

Spezialfall, in dem Ψ_{tot} Produkt aus Einteilchen ψ :

N -Fermionen wechselwirken nicht untereinander und unterliegen alle gleichem Potential V

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i; \quad \hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(x_i)$$

Wenn Einteilchen-Wellenfkt $\psi_{E_j}(x_j)$

Lösungen zu $\hat{H}_j \psi_{E_j}(x_k) = E_j \psi_{E_j}(x_j)$,

dann ist $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \psi_{E_1}(x_1) \cdot \psi_{E_2}(x_2) \dots \cdot \psi_{E_N}(x_N)$ Lösung zu $\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi$ mit $E = \sum E_i$

Aber noch nicht antisymmetrisch!

Ψ antisymmetrisieren mit **Slater-Determinante**.

$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{E_1}(x_1) & \dots & \psi_{E_1}(x_k) & \dots & \psi_{E_1}(x_N) \\ \psi_{E_2}(x_1) & \dots & \psi_{E_2}(x_k) & \dots & \psi_{E_2}(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{E_N}(x_1) & \dots & \psi_{E_N}(x_k) & \dots & \psi_{E_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

Jede Vertauschung von Zeilen/Spalten $\Rightarrow -1$
2 Spalten gleich $\Rightarrow 0$. Pauliprinzip

Symmetrie der Spinwellenfunktion

Einteilchenwfkt. aus Orts- und Spin-anteil: $\psi_{tot}(x) = \psi(x) \otimes |\chi\rangle$

Für Vielteilchensysteme muss Gesamtwellenfunktion (anti-)symmetrisch unter Vertauschung sein.

Da Orts- und Spinwfkt in unterschiedlichen Hilbertr. leben, müssen beide Eigenfkt. von \hat{P}_{ij} sein.

$$2F: \Psi_{F,tot}(x_1, x_2) = \begin{cases} \Psi_{Ort}^{(-)}(x_1, x_2) \otimes |X_{12}\rangle^{(+)} \\ \Psi_{Ort}^{(+)}(x_1, x_2) \otimes |X_{12}\rangle^{(-)} \end{cases} \quad \text{wobei} \quad \begin{cases} \hat{P}_{12}\Psi_{Ort}^{(\pm)}(x_1, x_2) = \pm\Psi_{Ort}^{(\pm)}(x_1, x_2) \\ \hat{P}_{12}|X_{12}\rangle^{(\pm)} = \pm|X_{12}\rangle^{(\pm)} \end{cases}$$

$$\text{Überprüfe: } \hat{P}_{12} [\Psi_{Ort}^{(+)}(x_1, x_2) \otimes |X_{12}\rangle^{(-)}] = [\hat{P}_{12}\Psi_{Ort}^{(+)}(x_1, x_2)] \otimes [\hat{P}_{12}|X_{12}\rangle^{(-)}] = [+ \Psi_{Ort}^{(+)}] \otimes [-|X_{12}\rangle^{(-)}] \\ = (-1) \Psi_{Ort}^{(+)}(x_1, x_2) \otimes |X_{12}\rangle^{(-)}$$

Antisymmetrischer Spinzustand $|X_{12}\rangle^{(-)}$: 1 Möglichkeit, sogenannter „Singlett-Zustand“

$$\bullet \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2] \equiv |S=0, m_S=0\rangle \quad (\text{ohne Beweis, siehe QM1=Theo2})$$

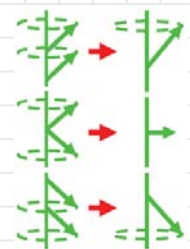


Symmetrische Spinzustände $|X_{12}\rangle^{(+)}$? 3 Möglichkeiten, „Triplet-Zustände“ mit $S = s_1 + s_2 = 1$

$$\bullet |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \equiv |S=1, m_S=1\rangle$$

$$\bullet \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2] \equiv |S=1, m_S=0\rangle \quad (\text{ohne Beweis, siehe QM1})$$

$$\bullet |\downarrow, \downarrow\rangle \equiv |S=1, m_S=-1\rangle$$



Mehr-e 26

Ausflug: verschränkte Zustände – EPR Paradox

Überhaupt kein Prüfungsstoff
aber sehr spannend

Wir konzentrieren uns hier einmal auf die Zustände

$$|X_{12}\rangle_{\text{Singulett}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2] \quad \text{dito } \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2], \quad 1,2 \text{ zur Deutlichkeit mitgeschrieben}$$

Teilchen 1 und 2 müssen ja nicht notwendigerweise am gleichen Ort sein! Stellen wir uns einmal vor, dass Teilchen 1 in Hamburg und Teilchen 2 in New York ist. Was passiert dann, wenn

- man weiß, dass die beiden Teilchen in Gesamtwellenfunktion $|X\rangle_{\text{Singulett}}$ sind.
- Und man für Teilchen 1 eine Messung von $\hat{S}_{1,z}$ durchführt?

Ergebnis der Messung ist entweder $|\uparrow\rangle_1$ oder $|\downarrow\rangle_1$ mit je 50%. Annahme oBdA., dass Ergebnis $=|\uparrow\rangle_1$

Dann wird die Zweiteilchenwellenfunktion auf den Zustand $|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2$ projiziert.

$$\text{Beweis: Messoperator ist } \hat{M} = |\uparrow\rangle_1 \langle \uparrow|_1. \quad \hat{M}|X_{12}\rangle_{\text{Singulett}} = |\uparrow\rangle_1 \langle \uparrow|_1 |X_{12}\rangle_{\text{Singulett}} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle_1 \langle \uparrow|_1 (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2) \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2. \quad \text{Wieder normalisieren } \Rightarrow |\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2$$

Dann weiß man sofort, dass Ergebnis von Messung $\hat{S}_{2,z}$ in New York $|\downarrow\rangle_2$ sein muss! Dito $|\downarrow\rangle_1 \Rightarrow |\uparrow\rangle_2$

Diese verblüffende (und echte) Eigenschaft der QM wird **Nichtlokalität** genannt.

Verstößt das nicht gegen die Relativitätstheorie? Nein, denn niemand hat bis jetzt eine Möglichkeit gefunden, wie man damit Information übertragen kann.

Mehr-e 28

Nochmal genauer: obiges Ergebnis ist etwas ganz anderes, als wenn man rotes und ein blaues Paper in zwei gleiche Umschläge steckt, und einen nach Hamburg und den anderen nach New York schickt. Denn letzterem ist auf jeden Fall klar, dass der Hamburger bzw. New Yorker nur die Farbe messen kann, die in seinem Umschlag steckt (Messung= Brief öffnen).

Im QM-Bespiel kollabiert die Wfkt. bei der Messung in Hamburg zufällig in die eine andere Richtung, und die Wfct in New York gleichzeitig in die andere. Die beiden sind nichtlokal verknüpft.

Einstein war dieses Ergebnis zutiefst suspekt (wie überhaupt die ganze QM). Er hatte in einer berühmten Publikation zusammen mit Podolsky und Rosen¹ (EPR) dieses oben genannte Beispiel benutzt, um in einem Gedankenexperiment (erfolglos, wie sich später zeigte) die QM ad absurdum zu führen.

Seine Logik: Wenn das Ergebnis einer Messung klar ist (wie in New York (nachdem Hamburg gemessen hat)), dann sollte diese „physikalische Realität“ durch eine „lokale“ Tatsache gegeben sein, und nicht durch die Messung in Hamburg.

Oder anders ausgedrückt: Wenn der Hamburger misst, sollte das Realität in New York nicht verändern. Dem ist aber nicht so. Die QM ist **nicht-lokal** (Messung in Hamburg beeinflusst NY)

Es gab dann sogenannte „**hidden-variables**“ Erklärungsversuche: Die QM sei noch „unvollständig“, d.h. es gäbe weitere verborgene Variable und zugehörige Theorien (die wir einfach nur noch nicht kennen), die das Ergebnis der ersten Messung vorhersagen könnten (der Briefzuleber könnte das z.B.). Die QM sei doch „lokal“ und „realistisch“, wir kennen einfach nur noch nicht alle „hidden“ theories and variables.

Schön diskutiert in Basdevant, Kapitel 13 oder Dalibard+Basdevant, Kapitel 14

Mehr-e 29

¹ Einstein, B. Podolsky, N. Rosen: Phys. Rev. 47 (1935), S. 777 [doi:10.1103/PhysRev.47.777](https://doi.org/10.1103/PhysRev.47.777).

Bell hat dann allgemein bewiesen, dass im „hidden variables“ Fall die „Bellschen Ungleichungen“ nicht verletzt werden dürfen. 1982 haben Alain Aspect und Jean Dalibard dann experimentell bewiesen, dass diese Ungleichungen verletzt werden

⇒QM kann nicht durch lokal-realistische Theorie beschrieben werden.

Lokal: jedes System hat Eigenschaften unabhängig von räumlich getrennten System

Realistisch: Wert einer Messung liegt auch vor, ehe/ohne dass gemessen wird.

Die Zustände $\frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 \pm |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2]$ sind sogenannte „verschränkte Zustände“, die für die QM und die Quanteninformationsverarbeitung ganz zentral sind. Sie lassen sich nicht als Produktzustand aus Einteilchenwfkt. beschreiben.

Ein Produktzustand wäre z.B:

$$|\Psi_{Produkt}\rangle = (\alpha|\uparrow\rangle_1 + \beta|\downarrow\rangle_1) \otimes (\gamma|\uparrow\rangle_2 + \delta|\downarrow\rangle_2) = \alpha\gamma|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 + 3 \text{ weitere Terme}$$

Mehr über diese faszinierenden Phänomene können Sie z.B. lernen im

- Proseminar „Atomphysik trifft Festkörperphys“, das Sie z.B. völlig nach Lehrplan im übernächsten Sommersemester belegen können
- der Mastervorlesungen (WiSe) „Quanteninformationsverarbeitung“, Moritz
- der Mastervorlesungen (WiSe) „Quantenoptik“, Sengstock

Mehr-e 30

VI. Mehrelektronen-Atome

VI.1 Vielteilchenfunktionen, Bosonen und Fermionen

VI.2 Heliumatom

1. Hamilton, Energiezustände
2. Singlett/Triplett Zustände
3. Korrekturen aufgrund Elektron-Elektron WW

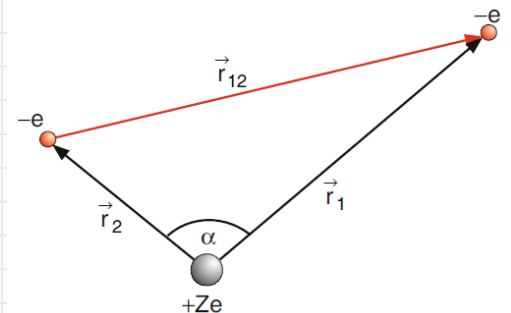
VI.3 Aufbau des Periodensystems

1. Exakter und effektiver Hamiltonian, Abschirmung
2. Auffüllen der Schalen
3. Hund'sche Regeln

VI.2 Heliumatom

Das Heliumatom besteht aus einem Z=2 fach geladenen Kern (2 Protonen + 2 Neutronen) und 2 Elektronen, die darum kreisen.

$$\Rightarrow \hat{H} = \sum_{i=1}^2 \hat{H}_i + \hat{V}_{12} \text{ (+Korrekturen)}$$
$$\hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}; \quad \hat{V}_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$



Die Korrekturen wie z.B. relativistische und Kerneffekte werden (fast immer, auch hier) vernachlässigt.

$$\text{Gute QZ. } L = l_1 + l_2, L_z \quad S = s_1 + s_2, S_z$$

Es ist selbst dann unmöglich, die dazugehörige SGL $\hat{H}\Psi = E\Psi$ exakt zu lösen wegen \hat{V}_{12} , es gibt aber störungstheoretische Näherungen (\rightarrow AMOP)

0. Näherung: Wir ignorieren fürs erste $\hat{V}_{12} \Rightarrow \hat{H} \approx \sum_{i=1}^2 \hat{H}_i$. Dies ist der Spezialfall von vorher. Dann können wir aus den Lsg'en zum H-atom ψ_n (Ein-Elektron-Wft, ohne Korrekturen, aber mit Z=2) die Zwei-teilchen Ortswellenfunktionen $\Psi_{\text{ort}}(x_1, x_2)$ konstruieren, deren Energie $E = E_{n_1} + E_{n_2}$

Ein Beispiel für beide e⁻ im Grundzustand ($n_1 = 1$ und $n_2 = 1$) wäre dann

$$\Psi_{\text{ort}}(x_1, x_2) = \psi_1(x_1) \cdot \psi_1(x_2) \quad \text{mit}$$

$$E = 2 \times E_1 = 2 \times \left(-Z^2 R_y \cdot \frac{1}{1^2} \right) = -2 \times 4 \cdot 13,6\text{eV} = -108,8\text{eV}$$

Helium: Singlett und Triplet Zustände

Achtung, gibt ja auch noch $|X_{12}\rangle$. Da e^- Fermionen, muss Ψ_{tot} antisymmetrisch sein

Ψ_{ort}	$ X_{12}\rangle$	S, m_s	$l = 0 \Rightarrow n^{2S+1}S$	$l = 1 \Rightarrow n^{2S+1}P$
Grundzustand, beide e^- in $n_i = 1$				
$\psi_1(x_1) \cdot \psi_1(x_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow\rangle \downarrow\rangle - \downarrow\rangle \uparrow\rangle]$	0, 0	1^1S	—
Angeregte Zustände, ein e^- in Grundzustand und eins in $n > 1$				
$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1) \cdot \psi_{nl}(x_2) + \psi_{nl}(x_1)\psi_1(x_2)]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow\rangle \downarrow\rangle - \downarrow\rangle \uparrow\rangle]$	0, 0	n^1S	n^1P
" — "	$ \uparrow\rangle \uparrow\rangle$	1, 1	n^3S	n^3P
" — "	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow\rangle \downarrow\rangle + \downarrow\rangle \uparrow\rangle]$	1, 0	n^3S	n^3P
" — "	$ \downarrow\rangle \downarrow\rangle$	1, -1	n^3S	n^3P

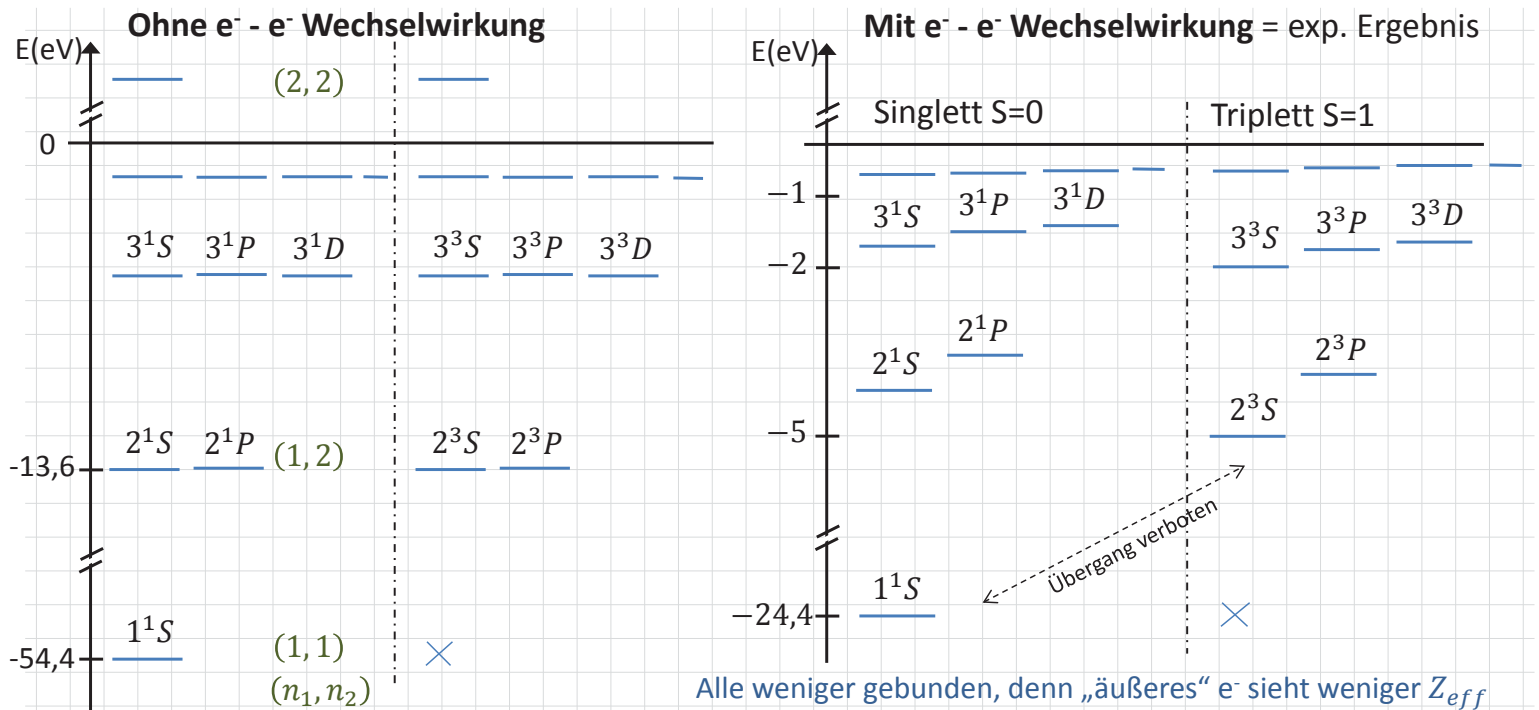
(interessieren uns hier nicht für J in $n^{2S+1}L_J$)

Da $\Delta S = 0$ (Auswahlregeln), zerfällt Spektrum in:

Singulett-Zustände: $S = 0$ Parahelium

Triplett-Zustände: $S = 1$ Orthohelium

Mehr- e^- 33



Ionisierungse. $E_1 + E_\infty - 2 \times E_1 = +54,4 \text{ eV}$

Setze hier Energienullpunkt. Dann ist

Doppelion.e. $2 \times E_\infty - 2 \times E_1 = +108,8 \text{ eV}$
über Nullpunkt

Alle weniger gebunden, denn „äußeres“ e^- sieht weniger Z_{eff} da „inneres“ e^- die Kernladung abschirmt

Tripletts= $S=1$ stärker gebunden als Singlett $S=0$ denn
Spin sym. \Rightarrow Ortswfkt. antisymmetrisch unter Vertauschung
 \Rightarrow Elektronen vermeiden sich besser, weniger $e^- - e^-$ Abstoßung

Höhere Drehimpulszustände schwächer gebunden da
Überlapp $\int |R_{00}(r)| \frac{1}{|r_1 - r_2|} |R_{nl}(r)| dV$ größer für l größer
 \Rightarrow mehr Coulomb-Abstoßung

Mehr- e^- 34

Gasiorowicz 14

Lösungsansätze:

- 0.te Ordnung: Vernachlässige $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ -Term, benutze Lsg. ψ_n von \hat{H}_i in Produktansatz
 - $\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \hat{H}_i + \hat{V}_{ee}$; $\Psi = \Psi_{ort} |X_{12}\rangle$. Haben wir oben gemacht.
- 1.te Ordnung Störungstheorie: Benutze Lsg. von 0.te Ordnung, aber berechne

$$\Delta E_{nL} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \Psi_{nL} \left| \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \Psi_{nL} \right\rangle$$
 - Ergibt 3 blaue Korrekturen oben. 1. Ordnung Störungstheorie wird behandelt in Theo II + AMOP
- Variationsansätze: Wie 1. Ordnung, aber benutze zusätzlich noch Variationsparameter
 - z.B. statt ψ_n mit $Z=2$ lasse Z frei, optimiere, bei welchem Z Energie minimal. $\Rightarrow Z < 2$ wg. Abschirmung.
- Komplexere (korrelierte) Lösungsansätze z.B. $\Psi_0 = \sum_{i \in \{QZ_1\}, j \in \{QZ_2\}} c_{ij} \cdot \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) |X_{12}^-\rangle$
- Exakte Lösung der SGL nicht möglich. (z.B. wäre $\Psi_{ort} = \sqrt{Norm} \cdot |\vec{x}_1 - \vec{x}_2| \cdot e^{-C(x_1^2 - x_2^2)}$ hübsch für Grundzustd.)
- Außerdem noch Korrekturen wie Spin-Bahnkopplung!

Zur Erinnerung: Helium ist das einfachste Mehrelektronen Atom!

Mehr-e 35

Austausch-Wechselwirkung:

Obwohl im Hamilton nichts vom Spin steht, ergeben sich für $S=0$ und $S=1$ Zustände unterschiedliche Energien. Dies Phänomen heißt Austausch-Wechselwirkung und kommt oft vor, speziell in der Festkörperphysik. (Bsp. Magnetismus, gibt e^- Spins und Abstoßung)

Ursache: totale Antisymmetrie der Wfkt.

- Spin $S=0$ antisymmetrisch unter $\hat{P}_{12} \Rightarrow \Psi_{ort}$ ist symmetrisch
- Spin $S=1$ symmetrisch unter $\hat{P}_{12} \Rightarrow \Psi_{ort}$ ist antisymmetrisch

\Rightarrow unterschiedliche Ortssymmetrie führt aufgrund von Termen wie hier $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ zu $\Delta E = E_{S=1} - E_{S=0}$

Mehr-e 36

VI. Mehrelektronen-Atome

VI.1 Vielteilchenfunktionen, Bosonen und Fermionen

VI.2 Heliumatom

1. Hamilton, Energiezustände
2. Singulett/Triplett Zustände
3. Korrekturen aufgrund Elektron-Elektron WW

VI.3 Aufbau des Periodensystems

1. Exakter und effektiver Hamiltonian, Abschirmung
2. Auffüllen der Schalen
3. Hund'sche Regeln

VI.3 Mehrelektronenatome - Periodensystem

Legend:

- Alkaliometalle (Orange)
- Erdalkalimetalle (Yellow)
- Übergangsmetalle (Pink)
- Lanthanoide (Light Blue)
- Actinoide (Purple)
- Metalle (Teal)
- Nichtmetalle (Green)
- Edelgase (Light Green)
- Solid (White)
- Liquid (Light Blue)
- Gas (Light Green)
- Synthetic (Black)

Orbital Labels:

- s-Zustände (je 2):** 1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 6s, 7s
- p-Zustände (je 6):** 2p, 3p, 4p, 5p, 6p, 7p
- d-Zustände (je 10):** 3d, 4d, 5d, 6d, 7d
- f-Zustände (je 14):** 4f, 5f, 6f, 7f

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Subgroup numbers 1-18: 1 (IA), 2 (IIA), 3 (IIIB), 4 (IVB), 5 (VB), 6 (VIB), 7 (VIIB), 8 (VIII), 9 (VIII), 10 (VIII), 11 (IB), 12 (IIB), 13 (IIIA), 14 (IVA), 15 (VA), 16 (VIA), 17 (VIIA), 18 (VIIIA).

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com), <http://www.dayah.com/periodic/>

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

Gruppen (senkrecht): Chem. Eigenschaften ähnlich

Von oben nach unten: Atomradius nimmt zu. Ionisierungsenergie nimmt ab.

Perioden (waagrecht): von links nach rechts:

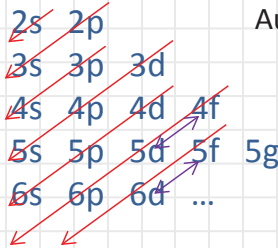
Kernladungszahl $Z =$ Ordnungszahl nimmt zu. Gewicht nimmt zu. Ionisierungsenergie nimmt zu.

Schalen (K,L,M,N,O,P,Q) entsprechen Zuständen mit Hauptquantenzahl $n=1,2,\dots,7$

Unterschalen 1s, 2s, 2p... sind den entsprechend Nebenquantenzahlen l zugeordnet

Werden nach aufsteigender Energie aufgefüllt. Und nach Hund'schen Regeln. Beides später mehr

Einfache Merkregel: ~~1s~~



also (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p ..).

Ausnahmen:

Erst $1e^-$ in 5d (La), dann 4f (Ce-Lu), danach 5d voll (Hf-Hg).

Dito: 6d (Ac), dann 5f (Th-Lr), danach 6d voll (Rf-Uub)

Ein paar mal Besonderheiten in d bzw. f

Die chemischen Eigenschaften werden von Besetzung der äußersten besetzten Schale (Valenzschale) bestimmt.

Besetzung Valenzschale in Gruppe identisch, am einfachsten Alkali $1e^-$ in Valenzschale. Wasserstoffähnlich

Erdalkali: $2e^-$ in ns Schale, ähnlich wie Helium mit Singlett und Triplett ($S=1$) Zuständen

Edelgase äußerste Schale abgeschlossen $\Rightarrow S=0$, chemisch inert, da keine freien Valenzelektronen.

Mehrelektronenatome: Lösungsverfahren

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \sum_{i,j} \hat{V}_{ij}; \quad \hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}; \quad \hat{V}_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Sehr schwieriges Vielteilchen Problem. Eigentlich auch noch Korrekturen ($\hat{L} \cdot \hat{S}$ etc.).

Näherungslösung durch selbstkonsistentes Zentralpotential $V_{eff}(r)$, das Abschirmung berücksichtigt

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + V_{eff}(r_i)$$

Selbstkonsistentes Verfahren – kein Prüfungstoff

- Löse mit $V_{eff}(r)$ das Einteilchenproblem (wie H-Atom).

- $\Rightarrow E_{nl}$, nicht mehr in l entartet, da V_{eff} kein reines $\frac{1}{r}$ -Potential, $\Rightarrow R_{nl}(r)$ leicht anders als bei H-Atom

- Fülle Zustände mit aufsteigendem E_{nl} auf.

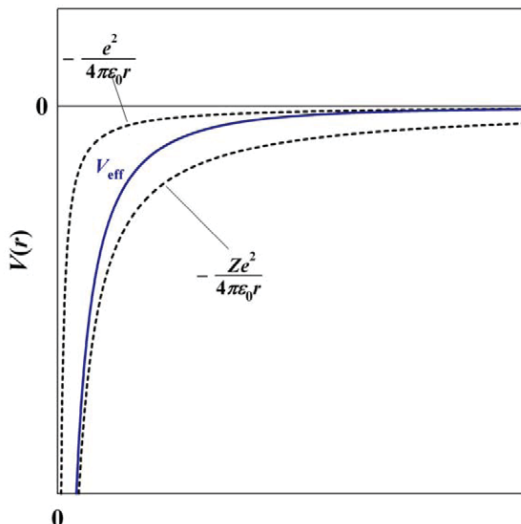
- Achtung, jedes E_{nl} noch $2 \times (2l + 1)$ mal entartet (Spin, $-l \leq m_l \leq l$)

- anti/symmetrisiere Ψ_{Ort} bzw. X_{Spin}

- Berechne Ladungsverteilung $\rho_e(r) = |\Psi_{Ort}(r)|^2$

$$\text{und draus } V_{eff}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \left(Z - \int_0^r \rho_e 4\pi r^2 dr \right)$$

- Von vorne, bis $V_{eff}(r)$ sich nicht mehr verändert.



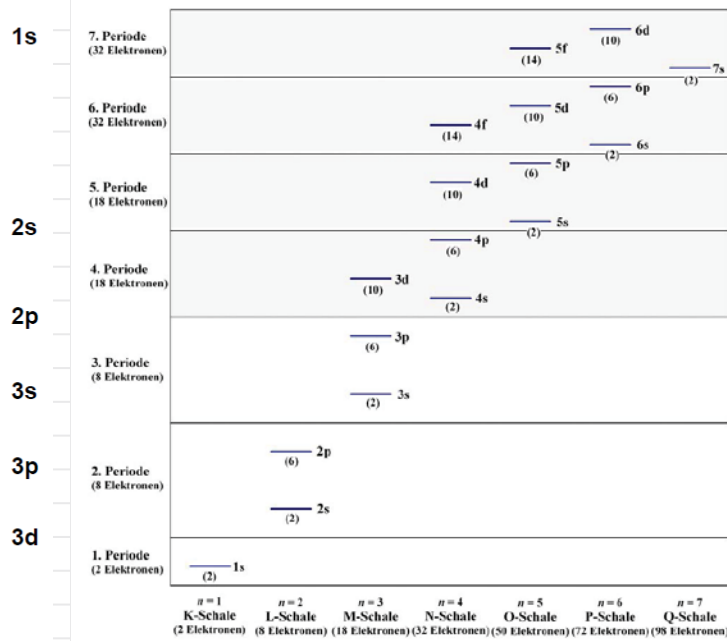
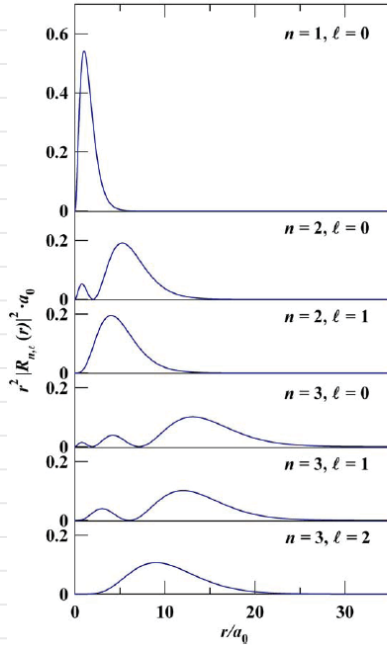
Subschale	Entartung
s	2
p	6
d	10
f	14

Auffüllen der Schalen

Unterschalen mit größerem l energetisch höher.

Begründung wie bei He: mehr Überlapp mit inneren e^- und damit $e^- - e^-$ Abstoßung höher.

Warum: Mittlerer Kernabstand $\langle r_{nl}^2 \rangle$ ist für größere l kleiner, mehr Überlapp mit inneren e^- .



Hundsche Regeln:

1. Volle Schalen ($n=1,2,\dots$ bzw. K,L,..) und volle Unterschalen ($2s^2, 2p^6, \dots$) haben $L, S, J = 0$

Nur so kann Pauliprinzip bzw. antisymmetrische Wfkt. realisiert werden.