

- Warum nur Einteilchenpotentiale!

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}$$

kin. Energie  
immer gleich

$$\hat{T} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$$

Wechselwirkung vorgegeben  
und immer gleich für

Atome, Moleküle,  
Festkörper:

$$\hat{W} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

⇒  $\hat{V}$  definiert das konkrete physikalische System (ob Atom, Mol., Cluster, Festk., Plasma)

- Wenn wir zeigen können, dass

$$\mathbb{C}^D : \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{N}$$

umkehrbar (bijektiv) ist, dann steckt in der Grundzustandschichte die gesamte Information über das System, da:

$g$  bestimmt  $\hat{V}$ ,  $\hat{V}$  über Schröd. Gl.  $\Psi$ , und  $\Psi$  enthält alle Information.

- 1. Schritt: zeige, dass unterschiedliche  $\hat{V}$  führen zu unterschiedlichen  $\Psi$

(gilt offensichtlich nur für Pot., die sich um mehr als konstante unterscheiden

$$V \neq V' + \text{const.}$$

$$\text{Bew.: } (\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}) |\Psi\rangle = E_0 |\Psi\rangle$$

$$(\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}') |\Psi'\rangle = E_0' |\Psi'\rangle$$

Annahme:  $|\psi\rangle = |\psi'\rangle$

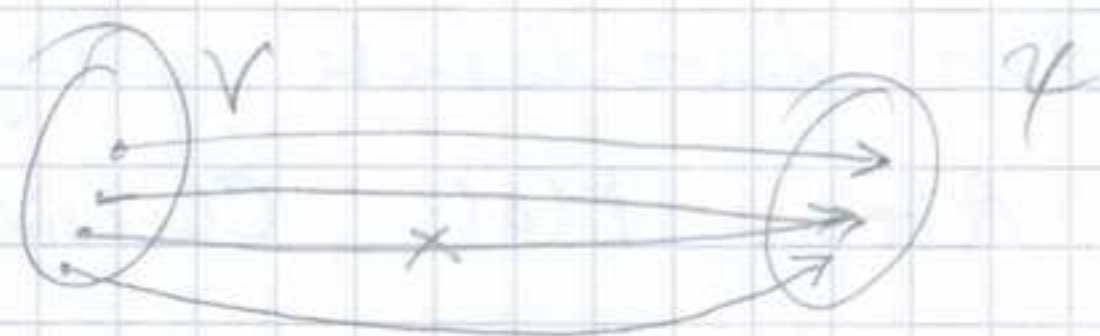
96

$$\Rightarrow (\hat{V} - \hat{V}') |\psi\rangle = (E_0 - E_0') |\psi\rangle$$

in Ortsd.  $V - V' = E_0 - E_0' = \text{const.}$   $\Downarrow$

(beachte:  $|\psi\rangle$  kann nicht überall verschwinden)

$\Rightarrow |\psi\rangle \neq |\psi'\rangle \Rightarrow \mathbb{C}$  injektiv



- 2. Schritt: Zeige, dass auch  $\mathbb{D}$  injektiv ist

Sei  $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle$

Nütze:  $E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi \rangle$

$$E_0' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle$$

$$\Rightarrow E_0 < \langle \psi' | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (1)$$

$$= E_0' + \int d^3r g'(\vec{r}) (V - V')$$

andereits  $E_0' < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle$

$$= E_0 + \int d^3r g(\vec{r}) (V' - V) \quad (2)$$

Angenommen  $g = g'$ , dann Addition von (1), (2)

$$\Rightarrow E_0 + E_0' < E_0' + E_0 \quad \Downarrow$$

$$\Rightarrow g \neq g' \Rightarrow \mathbb{D} \text{ injektiv}$$

- Anmerkung: Wir haben noch nicht betrachtet, ob für eine vorgegebene Dichte immer ein Pot. gefunden werden kann (Surjektivität)

In der Tat kann man da Gegenbeispiele finden. ("v-representability").

## Hohenberg-Kohn-Theorem

1. Grundzustandsenergie eines beliebigen Observablen ist Funktional der Elektronendichte

$$E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{O} | \psi[\rho] \rangle$$

2. Grundzustand kann man durch Minimieren der Energie finden

$$E_0 = \min_{\rho \in \mathcal{N}} E[\rho]$$

3.  $E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V(\vec{r}) \rho(\vec{r})$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \psi[\rho] \rangle$$

systemunabhängig für vorgegebenes NN

→  $F_{HK}$  ist "universal"

## Kohn-Sham-Methode

liefert praktisches Schema zur Berechnung

- Idee: betrachte "Ersatzsystem" nicht-WW Teilchen, das die gleiche Dichte liefert

$$\rho_{KS}(\vec{r}) \stackrel{!}{=} \rho(\vec{r})$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_{KS} + \hat{V}_{KS}, \quad \hat{W}_{KS} = 0$$

- WW Wasser: für  $\hat{N} \neq 0$  separiert die Vielteilchenwellenfunktion.

$\Rightarrow$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{KS}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \stackrel{!}{=} \rho(\vec{r})$$

$$E_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \int d^3r V_{KS}(\vec{r}) \rho_{KS}(\vec{r})$$

-  $V_{KS}$  ist ein für alle „Hilfsteilchen“ gleich.

-  $V_{KS}$  ist ein eff. Pot., das dafür sorgt, dass die Dichten  $\rho_{KS}$  und die Dichte  $\rho$  des WW Systems gleich sind

-  $V_{KS}$  ist „lokal“ in dem Sinne, dass es multiplikativ wirkt

(KS-Gleichungen keine Integrodiffgl.)

$\neq$  Hartree-Fock

- Was ist  $V_{KS}$ ?

- 1. Schritt: Teile  $E_V$  auf gemäß

$$E_V[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int d^3r V \rho$$

$$+ \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \rho(\vec{r}) W \rho(\vec{r}')$$

$$+ E_{xc}[\rho]$$

↑  
Hartree-Energie

↑  
Rest

$$\stackrel{!}{=} E_{HK}[\rho] + \int d^3r V \rho$$

$E_v$  minimal  $\rightarrow \delta E_v[g] = 0$ , also

$$\begin{aligned}
 0 = \delta E_v &= E_v[g + \delta g] - E_v[g] \\
 &= \delta T_{KS} + \int d^3r V \delta g + \int d^3r \delta g(\vec{r}) \\
 &\quad \times \int d^3r' W g(\vec{r}') \\
 &\quad + \int d^3r \delta g(\vec{r}) \underbrace{\frac{\delta E_{xc}}{\delta g}}_{V_{xc}[g]} \quad (\text{IV S2}) \\
 &\quad \text{Austausch-Korrelations-Potential}
 \end{aligned}$$

- 2. Schritt:  $\delta T_{KS}$  bestimmen

$$\begin{aligned}
 T_{KS} &= \sum_i \int d^3r \varphi_i^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i \\
 &= \sum_i \int d^3r \varphi_i^* (\epsilon_i - V_{KS}) \varphi_i \\
 &= \sum_i \epsilon_i \underbrace{\int d^3r |\varphi_i|^2}_1 - \int d^3r V_{KS}(\vec{r}) g(\vec{r})
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \delta T_{KS} = - \int d^3r V_{KS}(\vec{r}) \delta g(\vec{r})$$

$$\Rightarrow 0 = -V_{KS}(\vec{r}) + V + \int d^3r' W g(\vec{r}') + V_{xc}[g]$$

$$\Rightarrow V_{KS}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{e^2 g(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[g] \quad (\text{III S3})$$

- Für  $E_{xc}$  (und  $V_{xc}$ ) existiert eine Hierarchie von Näherungen

Einfachste Näherung: XLDA

100

(„exchange-only local density approximation“)

$$E_x^{LDA} = C_x \int d^3r \rho(\vec{r})^{4/3}$$

$$V_x^{LDA} = \frac{4}{3} C_x \rho(\vec{r})^{1/3}$$

(vgl. Übungen)

- Thomas-Fermi ist DFT, in der TFS durch lokales, dichteabh. Funktional (vgl. III 42) angenähert wurde.

### III. 5 Aufbau von Vielteilchenatomen

- Wir haben einige Näherungsmethoden zur Behandlung von Vielteilchensystemen kennengelernt:

HF, Thomas-Fermi, DFT

CI

→ Selbstkonsistentes Potential

Im einfachsten Fall machen wir die Annahme eines kugelsymm. effektiven Potentials

→ Zentralfeldnäherung

- Das effektive Potential muß erfüllen:

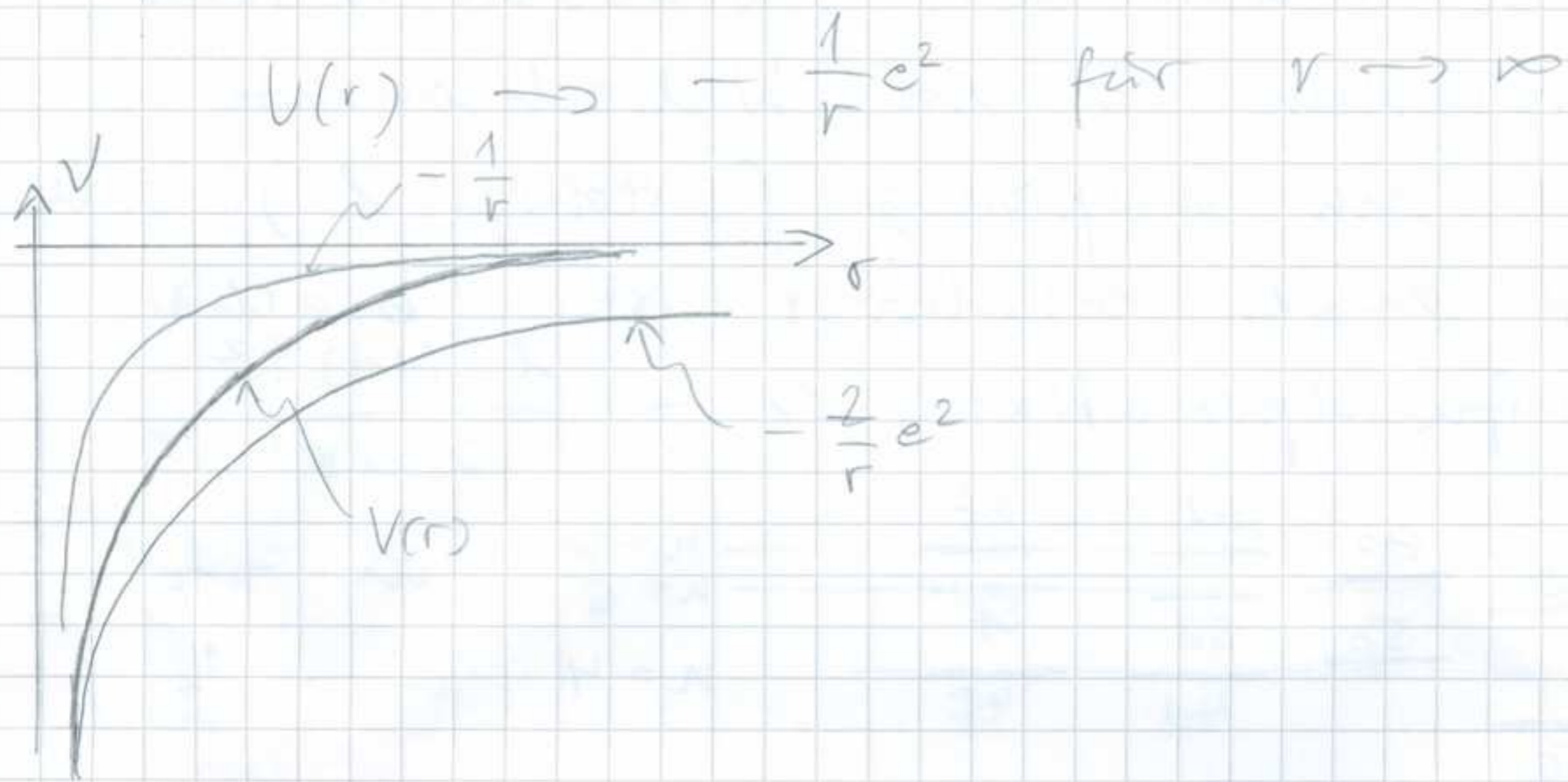
$$V(r) \rightarrow -\frac{Ze^2}{r} \quad r \rightarrow 0$$

$$V(r) \rightarrow -\frac{[Z - (N-1)]e^2}{r} \quad r \rightarrow \infty$$

(III 54)

wobei  $Z$ : Kernladungszahl  
 $N$ : Anzahl Elektronen

d.h. für neutrale Atome ( $N=Z$ )



- "Zentralfeldorbitale"

$$\psi_{nlm} = \frac{\phi_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{R_{nl}}$

$$n = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l$$

- Energien  $E_{nl}$ ,  $E_{ges} = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$

(hier ist  $V(r)$  unabh. von den Orbitalen  
 $\neq$  HF, DFT!)

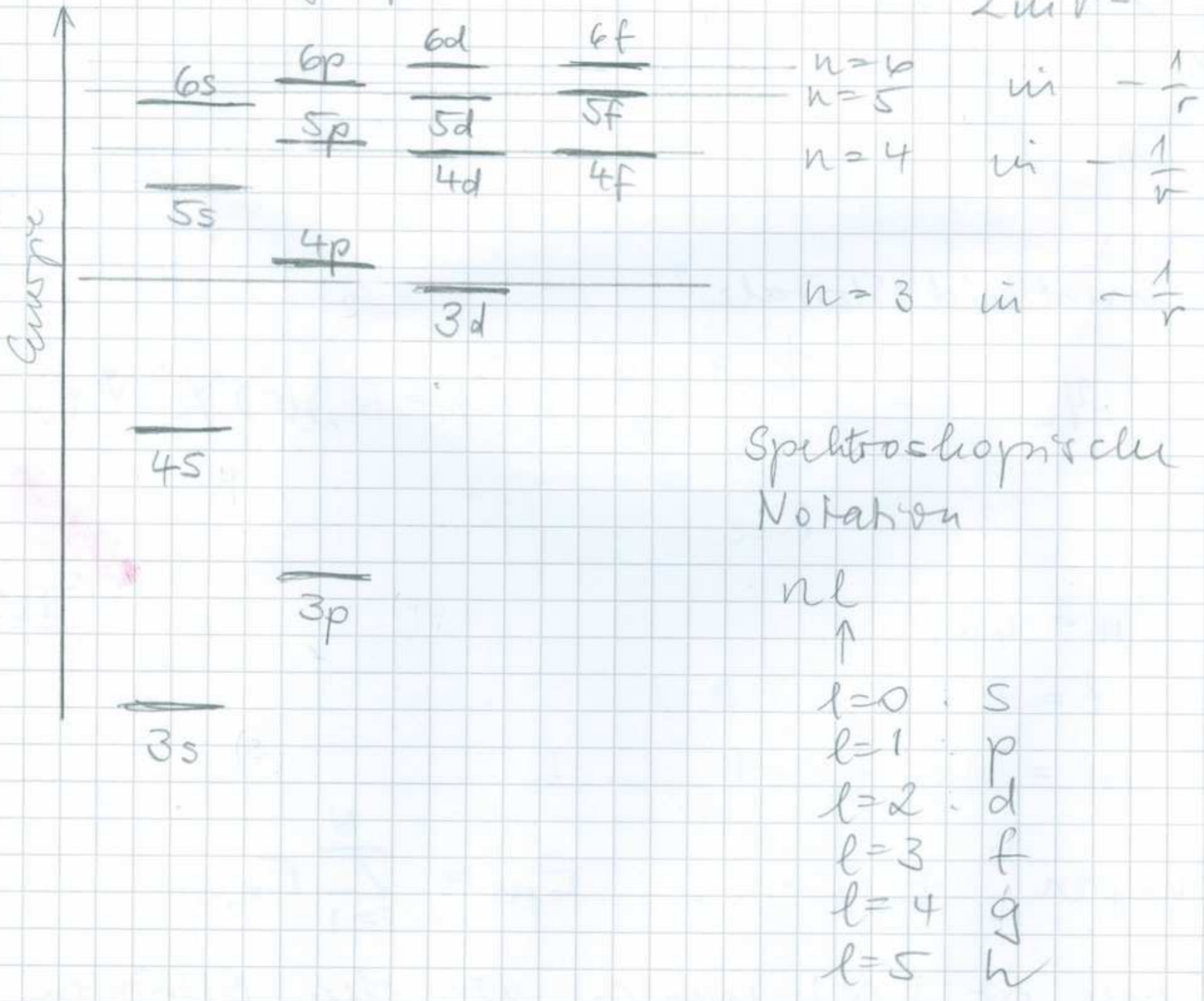
- mit Spin:

$$\psi_{nlm m_s} = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \chi_{m_s}$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

(III 56)

- Da  $V(r)$  nahe am Kern  $\sim -\frac{Z}{r}$  und weiter außen  $\sim -\frac{1}{r}$  führt dazu, daß Energieniveaus abhängig von der  $l$ -Quantenzahl verschoben werden, je nachdem ob die Wahrscheinlichkeit näher am Ursprung (niedrige  $l$ ) oder weiter außen lokalisiert ist (beachte: Zentrifugalpotential  $\sim + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$ )



- Man sieht: 4s liegt energetisch tiefer als 3d

- Faustformel: Energie steigt monoton mit  $n+l$

-  $2(2l+1)$  Elektronen in einer Unterschale  $nl$ , also

$l =$	0	1	2	3	4	5
	s	p	d	f	g	h
	2	6	10	14	18	22

- Schalen  $n = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6$   
 Notation  $K \ L \ M \ N \ O \ P$

Max. Anzahl Elektronen:  $2n^2$

- Entartung von Elektronenkonfigurationen:

Level  $E_{n,l}$ ,  $\delta_l = 2(2l+1)$ -fach entartet

$v_l$  Elektronen

$\Rightarrow d_l = \frac{\delta_l!}{v_l! (\delta_l - v_l)!}$  Möglichkeiten für (IV 56.5)

die Elektronen in die Levels einzusortieren

Beispiel: C:  $(1s)^2$   $(2s)^2$   $(2p)^2$   
 Anzahl Elektronen

$(1s)^2$ :  $v = 2, \delta = 2, d = 1$   
 $(2s)^2$ :  $v = 2, \delta = 2, d = 1$   
 $(2p)^2$ :  $v = 2, \delta = 6, d = 15$

$\frac{6!}{2! 4!} = \frac{1}{2} 6 \cdot 5 = 15$

## - Periodensystem

- Elektronen in Niveaus Energie gemäß Pauli-Verbot einfüllen

- Quiz:

- Welches Element hat die höchste Ionisationsenergie und warum?

A: He, 24.6 eV,  $(1s)^2$  gleiche El. dicht am Kern.

- Warum ist das Ionisat. pot. von Lithium größer als  $13.6 \text{ eV} / 4 = 3.4 \text{ eV}$ , obwohl die El. Konfig  $(1s)^2 (2s)^1$  ist, Li also nur ein Valenzelektron (wie Wasserstoff) hat?

A: Li, 5.39 eV, Abschirmung durch die beiden inneren Elektronen nicht perfekt.

- Wie lauten die Elektronenkonfig. der Edelgase Ne, Ar, Kr, Xe?

A: Ne  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$

Ar  $[\text{Ne}] (3s)^2 (3p)^6$

Kr  $[\text{Ar}] (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^6$

Xe  $[\text{Kr}] (4d)^{10} (5s)^2 (5p)^6$

- In welchem Element ist zum erstenmal ein 3d-Orbital besetzt?

A: K  $[\text{Ar}] 4s$ , Ca  $[\text{Ar}] (4s)^2$ , Sc  $[\text{Ar}] (3d)^1 (4s)^2$