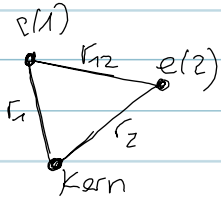


## Vorlesung 06.12.2013

### 5.2 He-Atom



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} [\nabla^2(1) + \nabla^2(2)] - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$\hat{H}\psi = E\psi \rightarrow$  keine analytische  $\psi$ -Fkt!

Problem:  $e^-$ -Abstoßungsterm ( $e^-$ -Korrelation)

Näherungslosung:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} [\nabla^2(1) + \nabla^2(2)] - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2}$$

$\hat{h}_0(1)$  above  $\nabla^2(1)$  and  $-\frac{ze^2}{r_1}$   
 $\hat{h}_0(2)$  below  $\nabla^2(2)$  and  $-\frac{ze^2}{r_2}$

$$\left. \begin{aligned} \psi_0 &= \phi_0(1) \phi_0(2) \\ \hat{H}_0 &= \hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2) \end{aligned} \right\} \hat{H}_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

$$\hat{h}_0(1) \phi_0(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(1) \phi_0(1) - \frac{ze^2}{r_1} \phi_0(1) = \epsilon_1 \phi_0(1)$$

$$\hat{h}_0(2) \phi_0(2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(2) \phi_0(2) - \frac{ze^2}{r_2} \phi_0(2) = \epsilon_2 \phi_0(2)$$

$\hookrightarrow$  Eigenwertgleichungen H-ähnlicher Orbitale

$$\phi_0(1) = R(n,l) \Theta(l,m) \phi(m) \quad (1)$$

$$\phi_0(2) = R(n,l) \Theta(l,m) \phi(m) \quad (2)$$

Energieeigenwerte:  $\epsilon_1 = -\frac{z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n_1^2} \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots$

$$\epsilon_2 = -\frac{z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n_2^2} \quad n_2 = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 = -\frac{z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Grundzustand:  $n_1 = n_2 = 1$

$$E_{\text{He}} = E_0 = z^2 \cdot 2 \cdot E_{\text{H}} = 8E_{\text{H}} = \underline{\underline{-109 \text{ eV}}}$$

$$(E_{\text{H}} = -13,6 \text{ eV})$$

exp!

$$E_{\text{He}} = \underline{\underline{-78,98 \text{ eV}}}$$

Ionisierung:  $\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + e^-$

Ionisierungspotential

$$(IP)_{\text{He}} = E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}}$$

$$(IP)_{\text{He}} = \text{Ionisierungspot.} = 24,6 \text{ eV (spektroskopisch)}$$

$\text{He}^+$  H-ähnlich.

$$E_{\text{He}^+} = z^2 \cdot E_{\text{H}} = 4 \cdot E_{\text{H}} = -54,4 \text{ eV}$$

$$\hookrightarrow E_{\text{He}} = E_{\text{He}^+} - (IP)_{\text{He}} = -54,4 \text{ eV} - 24,6 \text{ eV} = \underline{\underline{-79 \text{ eV}}}$$

Variationsmethode

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\psi^* \hat{H} \psi = \psi^* E \psi$$

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = E \int \underbrace{\psi^* \psi}_{1} d\tau$$

$\psi = \text{norm. Fkt}$

$$\boxed{\bar{E} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \geq E_0}$$

$\bar{E} = E_0$  für den Fall, dass  $\psi$  die Eigenfkt ist

## He-Atom

1. Näherung  $\psi' = A e^{-zr_1/a_0} e^{-zr_2/a_0}$

beide  $e^-$  in H-ähnll. Orb.  
keine W.O.  
H statt  $H_0$

$$\bar{E} = \underline{\underline{-74,83 \text{ eV}}}$$

2. Näherung  $\psi'' = A e^{-z'r_1/a_0} e^{-z'r_2/a_0}$

Kernladung nicht  $z=2$ , sondern ist ein  
anpaßbarer Parameter

$$\bar{E} \text{ minimal, wenn } z' = 1,69$$

$$\bar{E} = \underline{\underline{-77,49 \text{ eV}}}$$

3. Näherung  $\psi''' = A(1 + cr_{12}) e^{-z'r_1/a_0} e^{-z'r_2/a_0}$

Variation von  $c$  und  $z'$

$$\bar{E} = \underline{\underline{-78,66 \text{ eV}}}$$

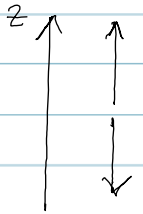
4. Näherung Polynome in  $r_{12}$ , große Zahl Parameter z.B. 1078

$$\bar{E} = \underline{\underline{-79,01501 \text{ eV}}}$$

Wichtig:  $e^-$  hat Eigendrehimpuls (Spin)

→ Spingquantenzahl oder Spin " $s$ "

mit den Komponenten  $m_s = +\frac{1}{2}$  u.  $m_s = -\frac{1}{2}$



Vollständige WF

$$\psi = \underbrace{\psi(n, l, m_l)}_{\text{Raumorbital}} \cdot \underbrace{\alpha(m_s)}_{\text{Spinterm}}$$

Bahn-Spin-Kopplung vernachlässigt (Produktansatz)

Orbital: Einelektron-Eigenfkt (Raumterm)

Pauli-Prinzip: Jedes Orbital  $n, l, m_l$  kann mit  $2e^-$  mit  $m_s = +\frac{1}{2}$  u.  $m_s = -\frac{1}{2}$  besetzt werden.

warum?

z.B. He-Atom

Näherungen Grundzustand

$$\psi_1 = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \alpha(1) \alpha(2)$$

$$\psi_2 = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \alpha(1) \beta(2)$$

$$\psi_3 = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \beta(1) \alpha(2)$$

$$\psi_4 = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \beta(1) \beta(2)$$

Welche Fkt erfüllt Pauli-Prinzip?

$$\hat{P}(1,2)\psi = -\psi$$

z.B.  $\psi_2: \hat{P}(1,2)\psi_2 = \psi_3$  keine Fkt  $\psi_1 - \psi_4$  erfüllt PP!

Linearkomb. von  $\psi_2$  u.  $\psi_3$

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{2} \left[ \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] + \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \right]$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{2} \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Spinterm → Singulett

$$\hat{P}(1,2)\psi_+ = \psi_+$$

$$\hat{P}(1,2)\psi_- = -\psi_-$$

He, angeregter Zustand

$$\text{z.B. } \psi^E = \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2)$$

$$\psi_1^E = A \cdot [\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1)] \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\hat{P}(1,2)\psi_1^E = -\psi_1^E$$

$$\psi_2^E = A [ \quad ] \beta(1)\beta(2)$$

$$\psi_3^E = A [ \quad ] (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$

Triplet