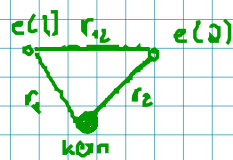


Physikalische Chemie II

14.12.18

Freitag

5 2 He-Atom



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m\mu} [\underbrace{\nabla^2(1) + \nabla^2(2)}_{\text{Elektron}}] - \underbrace{\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{\text{Elektron-Kern (WW)}} - \underbrace{\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{\text{Elektron-Kern (WW)}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\text{Elektron-Elektron (WW)}}$$

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

↳ keine bekannten analytischen Funktion ψ !

Problem: Wechselwirkung der Elektronen untereinander

↳ „Elektronen-Korrelation“

Näherungsgleichung

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} [\nabla^2(1) + \nabla^2(2)] - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

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

$$\hat{H}_0(1) \phi_0(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(1) \phi_0(1) - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \phi_0(1) = E_1 \phi_0(1)$$

$$\hat{H}_0(2) \phi_0(2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(2) \phi_0(2) - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \phi_0(2) = E_2 \phi_0(2)$$

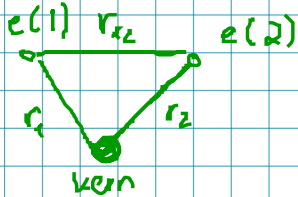
↳ Eigenwertgl. von He^+

Eigenfunktionen

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

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

5.2 He-Atom



$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m\mu} \left[\underbrace{\nabla^2(1) + \nabla^2(2)}_{E_{kin} \rightarrow \text{Elektron}} - \underbrace{\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{\text{Elektron-Kern (WW)}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\text{Elektron-Elektron (WW)}}$$

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

↳ keine bekannten analytischen Funktion ψ !

Problem: Wechselwirkung der Elektronen untereinander

↳ „Elektronen-Korrelation“

Näherungsgleichung

$$\hat{H}_0 = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\nabla^2(1) + \nabla^2(2) \right] - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

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

$$\hat{h}_0(1) \phi_0(1) = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(1) \phi_0(1) - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \phi_0(1) = E_1 \phi_0(1)$$

$$\hat{h}_0(2) \phi_0(2) = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(2) \phi_0(2) - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \phi_0(2) = E_2 \phi_0(2)$$

↳ Eigenwertgl. von He^+

Eigenfunktionen:

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

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

Energieeigenwerte

$$E_1 = \frac{-Z^2 \mu e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n_1^2} \quad n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$E_2 = \frac{-Z^2 \mu e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n_2^2} \quad n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

Gesamtenergie

$$E_0 = E_1 + E_2 \quad \text{Grundzustand: } n_1 = n_2 = 1$$

$$= - \frac{Z^2 \mu e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$E_0 = 2 \cdot 2^2 E_H = -109 \text{ eV} \quad E_H = -13,6 \text{ eV}$$

exp: $E_{\text{He}} = -79 \text{ eV}$ (spektroskopisch) \Rightarrow wie?

$(IP)_{\text{He}} = \text{Ionisierungspotential} = 24,6 \text{ eV}$

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

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

$$= -54,4 \text{ eV} - 24,6 \text{ eV} = -79 \text{ eV}$$

Variationsmethode

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

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

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

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

\rightarrow niedrigster
Energieeigenwert

$\bar{E} = E_0$ für exakte WF, sonst $> E_0$

ψ norm. WF.

Anwendung: He-Atom

1. Näherung: $\psi^I = A e^{-z^I r/a_0} \cdot e^{-z^I/a_0}$

keine WW Produktansatz

jedes e^- in H-ähnlich Orbital

\hat{H} statt \hat{H}_0

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

2. Näherung

$\psi^{II} = A e^{-z^I r/a_0} e^{-z^I r_2/a_0}$

Produktansatz

z^I ist nicht z , sondern z^I als anpassbaren Parameter

$z^I = 1,69$

3. Näherung

$\psi^{III} = A (1 + c_1 r_1) e^{-z^I r_1/a_0} e^{-z^I r_2}$ e^- - Abstoßung berücksichtigt

Variation C u. z^I $\bar{E} = -78,66 \text{ eV}$

4. Näherung

~~Polynome~~ Polynome in r in große Zahl (1078)

\rightarrow sehr genau aber großer Rechenaufwand $\bar{E} = -79,01501 \text{ eV}$

e^- Eigendrehimp. (Spin)

Spin OZ $s = 1/2$ mit Werten $m_s = +1/2$ u. $m_s = -1/2$

2 Eigenfunktionen: α u. β

$\hat{S}_z \alpha = +1/2 \hbar \alpha$ $\hat{S}^2 \alpha = s(s+1) \hbar^2 \alpha$

$\hat{S}_z \beta = -1/2 \hbar \beta$ $\hat{S}^2 \beta = s(s+1) \hbar^2 \beta$

Vollständige WF

$$\Psi = \sum \Psi(n_1, l_1 m_1) \alpha(n_2, m_2)$$

z. B He

Grundzustand - Näherung

$$\Psi_1 = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \alpha(1) \alpha(2)$$

$$\Psi_2 = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \alpha(1) \beta(2)$$

$$\Psi_3 = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \beta(1) \alpha(2)$$

$$\Psi_4 = \phi_{1s}(1) \phi_{1s}(2) \beta(1) \beta(2)$$

Pauli-Prinzip

WF muss antisymm. sein

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

Linear Komb. Ψ_2 u Ψ_3

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

Ψ_-

$$\hat{P}(1,2) \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{1s}(2) \phi_{1s}(1) [\alpha(2) \beta(1) - \beta(2) \alpha(1)]$$