

## Übungsblatt 10

### 10.1: Ionisationsenergie und Autoionisierende Zustände des Heliumatoms

a) Die gesamte Abtrennarbeit beider Elektronen beträgt für den Helium-Grundzustand 79 eV. Berechnen Sie die Abtrennarbeit des zweiten Elektrons (Ionisation des einfach geladenen  $\text{He}^+$ -Ions zum zweifach geladenen  $\text{He}^{++}$ ) und folgern Sie die Bindungsenergie des ersten (Leucht-)Elektrons.

b) Nun wird das  $\text{He}(1s^2)$ -Atom durch Absorption von UV-Licht vom Grundzustand in den doppelt angeregten  $2s4p$  Zustand angeregt. Dieser zerfällt sehr schnell durch Autoionisation. Dabei fällt ein Elektron zurück in einen tiefer gebundenen Zustand während das andere Elektron das Atom verlässt. Nehmen Sie an, das  $2s$ -Elektron bewege sich im reinen Coulomb-Feld des Kerns ( $Z=2$ ) und das  $4p$  Elektron in einem durch das innere Elektron vollständig abgeschirmten Coulomb-Potential (Kernladung  $Z=1$ ).

Schätzen Sie die Bindungsenergie des angeregten Zustands ab und geben Sie die entsprechende Energie der absorbierten UV-Strahlung an.

Wie groß ist die Energie des emittierten Elektrons wenn der autoionisierende Zustand  $2s4p$  in ein freies Elektron und ein  $\text{He}^+$ -Ion im  $1s$  Grundzustand zerfällt?

*Lösung:*

Bindungsenergie des einfach geladenen  $\text{He}^+$ -Ions ( $Z = 2, n = 1$ ):

$$E_{\text{He}^+} = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_H \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \text{ eV} \cdot 4 = -54.4 \text{ eV} \quad (10)$$

mit der Bindungsenergie des Grundzustands des Ortho-Heliums  $E_{\text{He-ortho}} = -79 \text{ eV}$  folgt

$$E_{\text{He-Leucht}} = E_{\text{He-ortho}} - E_{\text{He}^+} = -79 \text{ eV} - (-54.4 \text{ eV}) = -24.6 \text{ eV} \quad (11)$$

b)

Bindungsenergie der  $2s$  Elektronen

$$Z_{\text{eff}} = 2 \quad E_{2s} = -13.6 \text{ eV}$$

Bindungsenergie der  $4p$  Elektronen

$$Z_{\text{eff}} = 1 \quad E_{4p} = -0.85 \text{ eV}$$

$$\text{Total: } E = -14.45 \text{ eV}$$

$$\text{Grundzustand He: } E_g = -79 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow \Delta E = 64.55 \text{ eV} = E_g$$

c)

$$E_{\text{kin}} = E_g^i - E_g^f = -14.45 \text{ eV} + 54.4 \text{ eV} = 39.9 \text{ eV}$$

## 10.2: Bindungsenergie des Heliumatoms

Finden Sie eine durch Variationsrechnung optimierte He-Wellenfunktion. Nehmen Sie an, dass die Zweielektronen-Wellenfunktion  $\Psi_G(r_1, r_2)$  für den He-Grundzustand das Produkt zweier (jeweils auf eins normierter) Wasserstoff-Orbitale mit einer zunächst freien Kernladung  $Z_R$  ist:

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z_R}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Z_R r / a_0)$$

Bestimmen Sie den Parameter  $Z_R$  durch Anwendung des Hamiltonoperators

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \quad \text{mit} \quad \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

auf  $\Psi_G(r_1, r_2)$  und Minimierung der Gesamtenergie  $E_B(Z_R)$ .

a) Wie groß ist die so berechnete totale Bindungsenergie  $E_B$ ? Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem exakten Wert  $E_B = 79.01$  eV und jenem das Sie für  $Z_R = 2$  erhalten.

b) Wie groß wäre  $E_B$  für  $Z_R = 2$  unter Vernachlässigung des letzten Terms in  $H$ ?

### Hinweise:

Der Erwartungswert der Energie ist  $E = \int \Psi^* H \Psi dV$ .

Das Ergebnis lässt sich kompakt schreiben mit  $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2}$ ,  $R = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2}$ ,  $2R = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ .

Benutzen Sie  $\langle \frac{1}{r_{12}} \rangle = \frac{5}{8} \frac{Z_R}{a_0}$  und  $\int x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$ .

Lösung:

$$\Psi_a(r_1, r_2) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) = \frac{Z_R^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z_R}{a_0} r_1} e^{-\frac{Z_R}{a_0} r_2}$$

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

$$E = \int \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \cdot H(\psi(r_1) \psi(r_2)) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$= 2 \int \psi(r) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} \right) \psi(r) d^3 r + \int \psi(r_1) \psi(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \psi(r_1) \psi(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$$= 2 \int \psi(r) \left( \frac{\hbar^2}{m} \frac{Z_R}{a_0} \frac{1}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z_R^2}{a_0^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right) \psi(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5}{8} \frac{Z_R}{a_0}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{m} \frac{Z_R^2}{a_0^2} + 2 \left( \frac{\hbar^2}{m} \frac{Z_R}{a_0} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \int \psi(r) \frac{1}{r} \psi(r) d^3 r + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5}{8} \frac{Z_R}{a_0}$$

Einschub:

$$\begin{aligned} \int \psi(r) \frac{1}{r} \psi(r) d^3 r &= \frac{Z_R^3}{\pi a_0^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2Z_R}{a_0} r} \frac{1}{r} r^2 dr \int d\Omega \\ &= \frac{4Z_R^3}{a_0^3} \int_0^\infty r e^{-\frac{2Z_R}{a_0} r} dr \\ &= \frac{4Z_R^3}{a_0^3} \cdot \frac{a_0^2}{4Z_R^2} = \frac{Z_R}{a_0} \end{aligned}$$

$$\int x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

a.)

$$E = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{Z_R^2}{a_0^2} + 2 \frac{\hbar^2}{m} \frac{Z_R^2}{a_0^2} - \frac{2 Z Z_R e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{5 Z_R e^2}{4\pi\epsilon_0 8 a_0}$$

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2}; \quad R = \frac{m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2 \hbar^2}; \quad 2 \cdot R = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

$$\Rightarrow \left\| E = 2R \left( Z_R^2 - 2 Z Z_R + \frac{5}{8} Z_R \right) \right\|$$

Minimum  $\frac{dE}{dZ_R} = 0 \Rightarrow Z_R = Z - \frac{5}{16} \stackrel{Z=2}{=} 1.6875$   
für He

a.)

$$E(Z_R) = 2R \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2$$

$$E(Z_R) = -77.46 \text{ eV}$$

für He

(nur um ca. 1.5 eV falsch)

$$E(Z_R=2) = -74.8 \text{ eV}$$

b.)

2 Elektronen mit je

$$E_{1/2} = R Z^2 = 54.4 \text{ eV}$$

$\Rightarrow$  Gesamtenergie

$$E = 108.8 \text{ eV}$$

### 10.3: Gesamtwellenfunktion zweier Elektronen

Das Pauliprinzip besagt, dass sich zwei Elektronen  $e_1$  und  $e_2$  in einem Atom nicht in demselben Zustand befinden, d.h. in allen Quantenzahlen ( $n, l, m_l, m_s$ ) übereinstimmen können. (Im folgenden wird ein „Set“ aus Quantenzahlen mit  $a = (n_a, l_a, m_{l,a})$  bzw.  $b = (n_b, l_b, m_{l,b})$  bezeichnet.) Dieses Prinzip bedeutet anders formuliert, dass die Gesamtwellenfunktion des jeweiligen Atoms antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen ( $e_1, e_2$ ) sein muss. Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{Gesamt}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{a,b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \chi_{\text{Gesamt}}$  ist ein Produkt aus Ortswellenfunktion  $\Psi_{a,b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  und Spinwellenfunktion  $\chi_{\text{Gesamt}}$ .  $\Psi_{a,b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  ist eine Linearkombination aus den beiden Einzelelektronen-Wellenfunktionen  $\Psi_a(\vec{r})$  und  $\Psi_b(\vec{r})$ .  $\chi_{\text{Gesamt}}$  ist eine Linearkombination aus den möglichen Spinzuständen  $m_s \in \{\uparrow, \downarrow\}$  der einzelnen Elektronen, also  $\chi_{\uparrow}(1)$  (Spin „hoch“) und  $\chi_{\downarrow}(1)$  (Spin „runter“) für  $e_1$  und entsprechend  $\chi_{\uparrow}(2)$  und  $\chi_{\downarrow}(2)$  für  $e_2$ .

Betrachten Sie ein Heliumatom mit 2 Elektronen. Damit die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch ist, müssen entweder die Ortswellenfunktion symmetrisch und die Spinfunktion antisymmetrisch oder Ortswellenfunktion antisymmetrisch und die Spinfunktion symmetrisch sein.

a) Geben Sie die symmetrische und die antisymmetrische Ortswellenfunktion an.

Lösung:

$$\Psi_{a,b}^{\text{Symm.}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a(\vec{r}_1) \Psi_b(\vec{r}_2) + \Psi_b(\vec{r}_1) \Psi_a(\vec{r}_2))$$

$$\Psi_{a,b}^{\text{Antisymm.}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a(\vec{r}_1) \Psi_b(\vec{r}_2) - \Psi_b(\vec{r}_1) \Psi_a(\vec{r}_2))$$

b) Geben Sie die symmetrische(n) und die antisymmetrische Spinwellenfunktion(en) an.

Lösung:

$$\chi_{g1} = \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \quad \text{symmetrisch}$$

$$\chi_{g2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2)) \quad \text{symmetrisch}$$

$$\chi_{g3} = \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) \quad \text{symmetrisch}$$

$$\chi_{g4} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2)) \quad \text{antisymmetrisch}$$

Das System aus zwei Spins hat den Gesamtspin  $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ , die Operatoren  $\widehat{S}^2$ ,  $\hat{S}_z$  und den Eigenzuständen  $|S, m_S\rangle$  mit  $S = 0, 1$  und  $m_S = -S, \dots, S$ . Damit gilt:

$$\widehat{S}^2 |S, m_S\rangle = S(S+1) \hbar^2 |S, m_S\rangle$$

$$\hat{S}_z |S, m_S\rangle = m_S \hbar |S, m_S\rangle$$

c) Ordnen Sie die Eigenzuständen  $|1,1\rangle$ ,  $|1,0\rangle$ ,  $|1,-1\rangle$  und  $|0,0\rangle$  den entsprechen symmetrisierten Spinwellenfunktionen (in der Darstellung der Basis der Einzelspinzustände) aus b) zu. Zeichnen sie Vektordiagramme für alle vier Fälle der Kopplung der Einzelspins zum resultierenden Gesamtspin.

Lösung:

$$|1,1\rangle = \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\uparrow}(2)$$

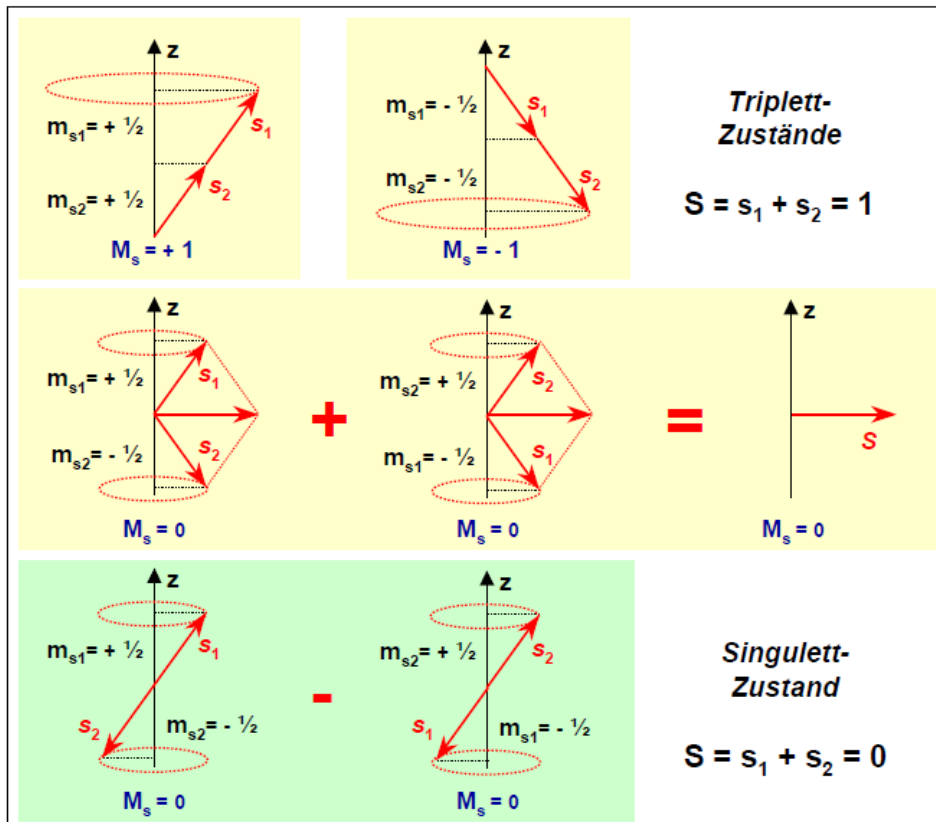
$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2))$$

$$|1, -1\rangle = \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\downarrow}(2)$$

Dies sind drei symmetrische Funktionen mit  $S = 1$  („Triplett“)

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2))$$

Dies ist eine antisymmetrische Funktion mit  $S = 0$  („Singulett“)



Vorsicht bei Interpretation der Grafik (zur Erinnerung): Gesamt  $|\vec{S}_{ges}|$  ist hier nicht korrekt repräsentiert, da in Basis  $\{S_1, S_2, m_{s1}, m_{s2}\}$  gezeichnet, welche kein gleichzeitiges Eigenwertspektrum mit der Basis  $\{S_1, S_2, S_{ges}, m_{ges}\}$  besitzt.

d) Entscheiden und begründen Sie aus den obigen Überlegungen, ob Helium in seinem Grundzustand als Singulett oder Triplett vorliegt.

Im Grundzustand befinden sich beide Elektronen, grob gesprochen (Korrelationseffekte hier nicht betrachtet, daher eigentlich keine Orts-Produktlösung möglich ... in der Übung diskutieren), in der gleichen Einteilchen-Ortswellenfunktion (energetisch am günstigsten), d.h.  $a=b$ . Daher fällt die antisymmetrische Lösung der Gesamt-Ortswellenfunktion weg, es bleibt nur die symmetrische Lösung und damit verbunden die antisymmetrische (Singulett) Gesamt-Spinwellenfunktion.