Serie 3

Matthias Lütgens

21. November 2005

He - Atom

1. Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator setzt sich aus den kinetischen Energien beider Elektronen, der Coulombwechselwirkung der Elektronen mit den Kern und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zusammen.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hat{r}_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hat{r}_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\hat{\vec{r}_1} - \hat{\vec{r}_2}|}$$

In Ortsdarstellung lautet der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

2. Anwenden des Hamiltonoperators auf die Testfunktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha)$

Die Testfunktion $\psi = Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha}$ ist sinnvoll, da zum einen der Hamiltonoperator einer Summation von "Teilenernergie" entspricht, die sich falls man den $e^- - e^-$Term weg lässt, sich in zwei Probleme entkoppeln lässt. Zum anderen wird der Parameter α (Dimension einer Länge) eingeführt um eine Variation durchführen zu können.

Das Matrixelement $< \psi|\hat{H}|\psi >$ wird gebildet. Die Ortsdarstellung erhält man durch Einschieben eines Einsoperators (für kontinuierliche Wert r: $\int d^3r|r >< r|$). Es ergeben sich die folgenden Anteile ($\psi = Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha}$):

$$\begin{aligned}
< \psi|\hat{H}|\psi >= &-\int d^3r_1 \int d^3r_2 Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \\
&-\int d^3r_1 \int d^3r_2 Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \\
&-\int d^3r_1 \int d^3r_2 Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \\
&-\int d^3r_1 \int d^3r_2 Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \\
&+\int d^3r_1 \int d^3r_2 Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha}
\end{aligned}$$

Die Integration erfolgt über alle Volumenelemente. In Kugelkoordinaten ($d^3r = d\phi \sin\theta d\theta r^2 dr$) kann die Abintegration der Winkelanteile erfolgen, da ψ eine reine radiale Funktion ist.

$$< \psi|\hat{H}|\psi >= -16\pi^2 \int dr_1 \int dr_2 r_1^2 r_2^2 Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$

$$-16\pi^2 \int dr_1 \int dr_2 r_1^2 r_2^2 N e^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 N e^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$-16\pi^2 \int dr_1 \int dr_2 r_1^2 r_2^2 N e^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} N e^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$-16\pi^2 \int dr_1 \int dr_2 r_1^2 r_2^2 N e^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} N e^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$+16\pi^2 \int dr_1 \int dr_2 r_1^2 r_2^2 N e^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} N e^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$

$$= -16\pi^2 \left(\int dr_2 r_2^2 N^2 e^{-2r_2/\alpha} \right) \int dr_1 r_1^2 e^{-r_1/\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 e^{-r_1/\alpha} \quad (1)$$
$$-16\pi^2 \left(\int dr_1 r_1^2 N^2 e^{-2r_1/\alpha} \right) \int dr_2 r_2^2 e^{-r_2/\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 e^{-r_2/\alpha} \quad (2)$$
$$-16\pi^2 \left(\int dr_2 r_2^2 N^2 e^{-2r_2/\alpha} \right) \int dr_1 r_1^2 e^{-r_1/\alpha} \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} e^{-r_1/\alpha} \quad (3)$$
$$-16\pi^2 \left(\int dr_1 r_1^2 N^2 e^{-2r_1/\alpha} \right) \int dr_2 r_2^2 e^{-r_2/\alpha} \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} e^{-r_2/\alpha} \quad (4)$$
$$+16\pi^2 \int dr_1 \int dr_2 r_1^2 r_2^2 N e^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} N e^{-(r_1+r_2)/\alpha} \quad (5)$$

Der erste und dritte Term ähnelt dem zweiten und vierten Term. Die Rechenvorschriften sind genau die gleichen, so das auch das Ergebnis das gleiche ist. Damit braucht nur der erste und dritte Term berechnet werden und das Ergebnis doppelt gezählt werden. Der fünfte Term (Elektron-Elektron-Wechselwirkung) lässt sich umschreiben zu:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{r_>} \text{ (fuer l = 0)}$$

$$E_{WW} = 16\pi^2 \int dr_1 \int dr_2 r_1^2 r_2^2 N e^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} N e^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$= 16\pi^2 N^2 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-(r_1+r_2)/\alpha} \frac{1}{r_>} e^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$= 16\pi^2 N^2 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \left(\int_0^{r_1} dr_2 \frac{r_2^2}{r_1} e^{-2(r_1+r_2)/\alpha} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2(r_1+r_2)/\alpha} \right)$$

Damit ergibt sich das Skalarprodukut zu:

$$< \psi|\hat{H}|\psi >= -32\pi^2 \left(\int_0^\infty dr_2 r_2^2 N^2 e^{-2r_2/\alpha} \right) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-r_1/\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 e^{-r_1/\alpha}$$
$$-32\pi^2 \left(\int_0^\infty dr_2 r_2^2 N^2 e^{-2r_2/\alpha} \right) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2r_1/\alpha} \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}$$
$$+16\pi^2 N^2 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \left(\int_0^{r_1} dr_2 \frac{r_2^2}{r_1} e^{-2(r_1+r_2)/\alpha} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2(r_1+r_2)/\alpha} \right)$$

Dar Laplaceoperator lautet in Kugelkoordinaten

$$\Delta = \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2}$$

Folgende Integrale und Ableitungen werden ausgeführt:

$$\int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2r_2/\alpha} = \left[-\frac{1}{4}\alpha(\alpha^2 + 2\alpha r_2 + 2r_2^2) e^{-2r_2/\alpha} \right]_0^\infty = \frac{1}{4}\alpha^3$$

$$\left(\frac{2}{r_1}\frac{d}{dr_1}+\frac{d^2}{dr_1^2}\right)e^{-r_1/\alpha}=\left(-\frac{2}{r_1\alpha}+\frac{1}{\alpha^2}\right)e^{-r_1/\alpha}$$

$$\int_0^\infty dr_1 r_1^2\left(-\frac{2}{r_1\alpha}+\frac{1}{\alpha^2}\right)e^{-2r_1/\alpha}=\left[\frac{1}{4\alpha}(\alpha^2+2\alpha r_1-2r_1^2)e^{-2r_1/\alpha}\right]_0^\infty=-\frac{1}{4}\alpha$$

$$-32\pi^2\left(\int_0^\infty dr_2 r_2^2 N^2 e^{-2r_2/\alpha}\right)\int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-r_1/\alpha}\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 e^{-r_1/\alpha}=32\pi^2N^2\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{4}\alpha^3\frac{1}{4}\alpha=\underline{\pi^2N^2\frac{\hbar^2}{m_e}\alpha^4}$$

$$\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2r_1/\alpha}=\left[-\frac{1}{4}\alpha(\alpha+2r_1)e^{-2r_1/\alpha}\right]_0^\infty=\frac{1}{4}\alpha^2$$

$$-32\pi^2\left(\int_0^\infty dr_2 r_2^2 N^2 e^{-2r_2/\alpha}\right)\int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2r_1/\alpha}\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}=-32\pi^2N^2\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{4}\alpha^3\frac{1}{4}\alpha^2=\underline{-\pi N^2\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha^5}$$

$$\int_0^{r_1} dr_2\frac{r_2^2}{r_1}e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}=\frac{\alpha}{4r_1}(\alpha^2e^{2r_1/\alpha}-\alpha^2-2\alpha r_1-2r_1^2)e^{-4r_1/\alpha}$$

$$\int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}=\frac{1}{4}\alpha(\alpha+2r_1)e^{-4r_1/\alpha}$$

$$\int_0^\infty dr_1\left(\frac{\alpha}{4}r_1(\alpha^2e^{2r_1/\alpha}-\alpha^2-2\alpha r_1-2r_1^2)+\frac{1}{4}\alpha r_1^2(\alpha+2r_1)\right)e^{-4r_1/\alpha}=\frac{5}{128}\alpha^5$$

$$16\pi^2N^2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^\infty dr_1 r_1^2\left(\int_0^{r_1}dr_2\frac{r_2^2}{r_1}e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}+\int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}\right)=\frac{4\cdot 5}{128}\pi N^2\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha^5=\underline{\frac{5}{32}\pi N^2\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha^5}$$

Damit ergibt sich das Skalarprodukt $<\psi|\hat{H}|\psi>$ letzten Endes zu

$$<\psi|\hat{H}|\psi>=\pi^2N^2\frac{\hbar^2}{m_e}\alpha^4-\pi N^2\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha^5+\frac{5}{32}\pi N^2\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha^5=N^2\pi(\pi\frac{\hbar^2}{m_e}\alpha^4+\frac{e^2}{\varepsilon_0}(\frac{5}{32}-1)\alpha^5).$$

Für die richtige Normierung muss das Skalarprodukt $<\psi|\psi>$ berechnet werden.

$$\int d^3r_1\int d^3r_2 N^2 e^{-2(r_1+r_2)\alpha}=16\pi^2N^2\int_0^\infty dr_1 e^{-2r_1/\alpha}\int_0^\infty dr_2 e^{-2r_2/\alpha}=16\pi^2N^2\frac{1}{2}\alpha\frac{1}{2}\alpha=4\pi^2N^2\alpha^2$$

Die Energie ergibt sich damit

$$\frac{<\psi|\hat{H}|\psi>}{<\psi|\psi>}=\frac{1}{4\pi}\left(\pi\frac{\hbar^2}{m_e}\alpha^2-\frac{27}{32}\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha^3\right)$$

Das Minimum in Abhängigkeit von α wird durch ableiten und Nullsetzen bestimmt

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\frac{1}{4\pi}\left(\pi\frac{\hbar^2}{m_e}\alpha^2-\frac{27}{32}\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha^3\right)=\frac{1}{4\pi}\left(2\pi\frac{\hbar^2}{m_e}\alpha-3\frac{27}{32}\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha^2\right)=0$$

$$\frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{m_e}=\frac{81}{128\pi}\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha\Rightarrow\alpha=\frac{128}{162}\pi\frac{\varepsilon_0\hbar^2}{m_ee^2}=\frac{64}{81}\pi\frac{\varepsilon_0\hbar^2}{m_ee^2}=1,045\cdot 10^{-11}m$$

und damit der Energiegrundzustand

$$\frac{<\psi|\hat{H}|\psi>}{<\psi|\psi>}_0=\frac{1}{4\pi}\left(\pi\frac{\hbar^2}{m_e}(\frac{64}{81}\pi\frac{\varepsilon_0\hbar^2}{m_ee^2})^2-\frac{27}{32}\frac{e^2}{\varepsilon_0}(\frac{64}{81}\pi\frac{\varepsilon_0\hbar^2}{m_ee^2})^3\right)=\left(\frac{4096}{26244}-\frac{7077888}{68024448}\right)\frac{\pi^2\hbar^6}{m_e^3}\frac{\varepsilon_0^2}{e^4}=$$

$$0,0520\cdot\frac{\pi^2\hbar^6}{m_e^3}\frac{\varepsilon_0^2}{e^4}$$

Das kommt doch alles nicht hin!!!!

(d) Physikalisch entspricht der Parameter so etwas wie die Einführung einer effektiven Kernladung.

$$\alpha=a_B/Z_{eff}$$

Damit wird berücksichtigt, dass ein Teil des Kernpotentials abgeschirmt wird und nicht vollständig auf jedes Elektron wirken kann.

Das Thomas - Fermi Modell

(a)

Der Fermi-Impuls, der maximal besetzte Impulszustand im Elektronengas, ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$N_i = \sum_{j,|\vec{p}_j|<p_F} 1, \qquad j = 1...z$$

Es gilt

$$\sum_i f(\vec{p}_i) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} f(\vec{p})$$

$$\frac{2\Omega_i}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} f(\vec{p}) = \sum_i 1 = N_i$$

Abintegration des Winkelanteils liefert:

$$\frac{2 \cdot 4\pi\Omega_i}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{1}{3} \frac{\Omega_i}{\pi^2\hbar^2} p_F^3 = N_i$$

Das lässt sich umschreiben zu

$$p_F = \hbar \left(3\pi^2 \frac{N_i}{\Omega_i}\right)^{1/3} = \hbar \left(3\pi^2 \varrho_i\right)^{1/3}$$

Die Fermienergie ergibt sich als Summe

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2m} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{p^2}{2m} = \frac{2 \cdot 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{2m} \int_0^{p_F} dp_i \, p_i^4 = \frac{1}{5} \frac{p_F^5}{2m\pi^2\hbar^3}$$

mit $p_F = \hbar \left(3\pi^2 \varrho_i\right)^{1/3}$ergibt sich

$$\frac{1}{5} 3\pi^2 \varrho_i \hbar^3 \frac{p_F^2}{2m\pi^2\hbar^3} = \frac{3}{5} \varrho_i E_F$$

mit $E_F = \frac{p_F^2}{2m}$.

(b)

Die Gesamtenergie des Atoms setzt sich aus mehreren Faktoren zusammen.

$$E_i = E_{kin} + E_{Kern-Elektron} + E_{Elektron-Elektron}$$

Die Summation über alle Inergien (Integration über den gesamten Raum) ergibt dann die Gesamtenergie.

$$E_{kin,i} = \frac{3}{5} \varrho_i \frac{p_F^2}{2m} = \frac{3}{5} \varrho_i \hbar^2 \left(3\pi^2 \varrho_i\right)^{2/3} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi)^{2/3} \varrho_i^{5/3}$$

$$E_{pot,i} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\varrho}{r}$$

und

$$E_{WW,i} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3\vec{r'} \frac{\varrho(\vec{r'})\varrho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r'}|}$$

Die Gesamtenergie lässt sich schreiben als

$$E[\varrho(r)] = \sum_i E_i = \int d^3\vec{r} \left(\frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi)^{2/3} \varrho^{5/3} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\varrho}{r} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3\vec{r'} \frac{\varrho(\vec{r'})\varrho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right)$$

(c)

Das Atom nimmt im Grundzustand, den Zustand der möglichst niedrigsten Energie ein. Das bedeute die Dichte der Ladungsträger wird so gewählt, dass das gewährleistet wird (Die LAdungsträger werden so angeordnet, dass $E- > min$). Dieses gebraucht man nun und variiert die Dichte ϱ so dass die Energie minimal wird. Mathematisch ausgedrückt: Man leite E nach ϱ ab und setzte den so erhaltenen Ausdruck Null. Das wird auch im wesentlichen im Aufgabenteil (d) gemacht.

$$\frac{\partial E}{\partial \varrho} = \int d^3\vec{r} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi\right)^{2/3} \varrho^{2/3} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3\vec{r'} \frac{\varrho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \right) = 0$$