# QUANTEN II - SERIE 3

CHRISTIAN PELTZ

## 1. Ritzsches Variationsprinzip: He-Atom

- Wie lautet der Hamiltonoperator des He-Atoms bei Vernachlässigung der Kernbewegung? Stellen Sie die Schrödingergleichung im Ortsraum auf.

Der Hamilonoperator im Ortsraum lautet:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{e^2 \cdot z}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{e^2 \cdot z}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \mid \vec{r_1} - \vec{r_2} \mid}$$

Die Schrödingergleichung im Ortsraum lautet:

$$H \mid \Psi >= E \mid \Psi >$$

- Zur Lösung verwende man den Ansatz

$$\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \alpha) = Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$

für die Gesamtwellenfunktion des Grunzustandes. $\alpha$ ist der zu variierende Parameter. Warum ist dieser Ansatz sinvoll? (Vergleichen Sie mit dem Grundzustand des H-Atoms.)

Der Ansatz ist Sinnvoll weil der Hamiltonoperator eine Summe von Einzelenergien ist und sich bei Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in zwei voneinander unabhängige Probleme entkoppeln lässt.

- Berechnen Sie die Grundzustandsenergie $E_0$ des He-Atoms im Fahmen des Ritzschen Variationsverfahrens.

Es gilt:

$$\frac{\partial}{\partial\alpha} \frac{< \Psi \mid H \mid \Psi >}{< \Psi \mid \Psi >} \to Min.$$

für die Grundzustandsfunktion.
Als erstes wird das Matrixelement $< \Psi \mid H \mid \Psi >$ gebildet.

$$< \Psi \mid H \mid \Psi >= \int_{-\infty}^{\infty} d^3 r_1 \int_{-\infty}^{\infty} d^3 r_2 \Psi \star H \Psi$$

dafür muss als erstes $H\Psi$gebildet werden, mit$\Delta = \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2}$ gilt:

$$\begin{aligned} H\Psi &= \left( \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{e^2 \cdot z}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{e^2 \cdot z}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \mid \vec{r_1} - \vec{r_2} \mid} \right) Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \\ &= \left( \frac{1}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2 \cdot z}{4\pi\varepsilon_0}(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \mid \vec{r_1} - \vec{r_2} \mid} \right) Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha} \end{aligned}$$

*Date*: 27.11.2005.

$$= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\left(-\frac{2}{r_1\alpha}+\frac{1}{\alpha^2}\right)-\frac{e^2z}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$+(-\frac{\hbar^2}{2m}\left(-\frac{2}{r_2\alpha}+\frac{1}{\alpha^2}\right)-\frac{e^2z}{4\pi\varepsilon_0 r_2})Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$+\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\mid\vec{r_1}-\vec{r_2}\mid}\right)Ne^{-(r_1+r_2)/\alpha}$$

Die ersten beiden Terme sind absolut gleichberechtigt und können deshalbzusammengefasst werden, für das Integral ergibt sich damit:

$$<\Psi\mid H\mid\Psi>=\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_1\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_2\Psi\star H\Psi$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_1\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_2\left(-\frac{\hbar^2}{m}\left(-\frac{2}{r_1\alpha}+\frac{1}{\alpha^2}\right)-\frac{e^2z}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)N^2e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$+\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_1\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\mid\vec{r_1}-\vec{r_2}\mid}\right)N^2e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}$$

in Kuglekoordinaten, $d^3r = d\varphi sin\vartheta d\vartheta r^2dr$, lässt sich die Winkelintegration gleich durchführen und es ergibt sich:

$$<\Psi\mid H\mid\Psi>=\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_1\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_2\Psi\star H\Psi$$
$$=16\pi^2\int_0^{\infty}dr_1\int_0^{\infty}dr_2\left(-\frac{\hbar^2}{m}\left(-\frac{2}{r_1\alpha}+\frac{1}{\alpha^2}\right)-\frac{e^2z}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)N^2r_1^2r_2^2e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$+16\pi^2\int_0^{\infty}dr_1\int_0^{\infty}dr_2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\mid\vec{r_1}-\vec{r_2}\mid}\right)N^2r_1^2r_2^2e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}$$
$$=16\pi^2N^2\left(\int_0^{\infty}dr_1\left(-\frac{\hbar^2}{m}\left(-\frac{2r_1}{\alpha}+\frac{r_1^2}{\alpha^2}\right)-\frac{e^2zr_1}{4\pi\varepsilon_0}\right)e^{-2r_1/\alpha}\right)\left(\int_0^{\infty}dr_2r_2^2e^{-2r_2/\alpha}\right)$$
$$+16\pi^2\int_0^{\infty}dr_1\int_0^{\infty}dr_2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\mid\vec{r_1}-\vec{r_2}\mid}\right)N^2r_1^2r_2^2e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}$$

mit dem Hinweis

$$\frac{1}{\mid\vec{r_1}-\vec{r_2}\mid}=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}P_l(cos\theta/2),\ r_{</>}=Min/Max(r_1,r_2)$$

und einer Entwicklung bis l=0 ($P_0 = l$) lässt sich folgendes schreiben:

$$\frac{1}{\mid\vec{r_1}-\vec{r_2}\mid}=\frac{1}{r_>}=\frac{1}{Max(r_1,r_2)}$$
$$<\Psi\mid H\mid\Psi>=\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_1\int_{-\infty}^{\infty}d^3r_2\Psi\star H\Psi$$
$$=16\pi^2N^2\left(\int_0^{\infty}dr_1\left(-\frac{\hbar^2}{m}\left(-\frac{2r_1}{\alpha}+\frac{r_1^2}{\alpha^2}\right)-\frac{e^2zr_1}{4\pi\varepsilon_0}\right)e^{-2r_1/\alpha}\right)\left(\int_0^{\infty}dr_2r_2^2e^{-2r_2/\alpha}\right)$$
$$+16\pi^2\int_0^{\infty}dr_1\int_0^{\infty}dr_2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_>}\right)N^2r_1^2r_2^2e^{-2(r_1+r_2)/\alpha}$$

$$= 16\pi^2 N^2 \left( \int_0^\infty dr_1 \left( -\frac{\hbar^2}{m} \left( -\frac{2r_1}{\alpha} + \frac{r_1^2}{\alpha^2} \right) - \frac{e^2 z r_1}{4\pi\varepsilon_0} \right) e^{-2r_1/\alpha} \right) \left( \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2r_2/\alpha} \right)$$
$$+16\pi^2 N^2 \int_0^\infty dr_1 e^{-2r_1/\alpha} r_1^2 \left( \left( \left( \int_0^{r_1} dr_2 \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{r_2^2}{r_1} \right) e^{-2r_2/\alpha} \right) + \left( \int_{r_1}^\infty dr_2 \left( \frac{e^2 r_2}{4\pi\varepsilon_0} \right) e^{-2r_2/\alpha} \right) \right) \right)$$

Es wurden folgende Integrale berechnet:

$$\int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2r_2/\alpha} = \frac{\alpha^3}{4}$$

$$\int_0^\infty dr_1 \left( -\frac{\hbar^2}{m} \left( -\frac{2r_1}{\alpha} + \frac{r_1^2}{\alpha^2} \right) - \frac{e^2 z r_1}{4\pi\varepsilon_0} \right) e^{-2r_1/\alpha} = -\frac{(e^2 z m\alpha - 4\hbar^2\pi\varepsilon_0)\alpha}{\pi\varepsilon_0 m}$$

$$\int_0^{r_1} dr_2 \left( \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{r_2^2}{r_1} \right) e^{-2r_2/\alpha} = \frac{1}{4r_1} \cdot \frac{\alpha e^2 (\alpha^2 e^{2r_1/\alpha} - 2\alpha r_1 - \alpha^2 - 2r_1^2)}{4\pi\varepsilon_0} e^{-2r_1/\alpha}$$

$$\int_{r_1}^\infty dr_2 \left( \frac{e^2 r_2}{4\pi\varepsilon_0} \right) e^{-2r_2/\alpha} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\alpha e^2 (2r_1 + \alpha)}{4\pi\varepsilon_0} e^{-2r_1/\alpha}$$

$$\int_0^\infty dr_1 e^{-2r_1/\alpha} r_1^2 \left( \left( \frac{1}{4r_1} \cdot \frac{\alpha e^2 (\alpha^2 e^{2r_1/\alpha} - 2\alpha r_1 - \alpha^2 - 2r_1^2)}{4\pi\varepsilon_0} e^{-2r_1/\alpha} \right) + \left( \frac{1}{4} \cdot \frac{\alpha e^2 (2r_1 + \alpha)}{4\pi\varepsilon_0} e^{-2r_1/\alpha} \right) \right)$$
$$= \frac{5\alpha^5 e^2}{512\pi\varepsilon_0}$$

Damit ergibt sich das Matrixelement zu:

$$< \Psi \mid H \mid \Psi > = \int_{-\infty}^\infty d^3 r_1 \int_{-\infty}^\infty d^3 r_2 \Psi \star H \Psi$$
$$= 16\pi^2 N^2 \left( \left( -\frac{(e^2 z m\alpha - 4\hbar^2\pi\varepsilon_0)\alpha}{\pi\varepsilon_0 m} \right) \left( \frac{\alpha^3}{4} \right) + \frac{5\alpha^5 e^2}{512\pi\varepsilon_0} \right)$$
$$= \frac{N^2 \alpha^4 (251 e^2 \alpha m - 512\hbar^2\pi\varepsilon_0)}{32\varepsilon_0 m}$$

Für die Normierung muss noch

$$< \Psi \mid \Psi > = \int_{-\infty}^\infty d^3 r_1 \int_{-\infty}^\infty d^3 r_2 \Psi \star \Psi$$

berechnet werden.

$$< \Psi \mid \Psi > = \int_{-\infty}^\infty d^3 r_1 \int_{-\infty}^\infty d^3 r_2 \Psi \star \Psi$$

$$= \int_{-\infty}^\infty d^3 r_1 \int_{-\infty}^\infty d^3 r_2 N^2 e^{-2(r_1+r_2)/\alpha} = 16\pi^2 N^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 r_1^2 r_2^2 e^{-2(r_1+r_2)/\alpha} = \pi^2 N^2 \alpha^6$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{< \Psi \mid H \mid \Psi >}{< \Psi \mid \Psi >} = -\frac{N^2 \alpha^4 (251 e^2 \alpha m - 512\hbar^2\pi\varepsilon_0)}{32\varepsilon_0 m} \cdot \frac{1}{\pi^2 N^2 \alpha^6}$$
$$= -\frac{(251 e^2 \alpha m - 512\hbar^2\pi\varepsilon_0)}{32\pi^2\varepsilon_0 m\alpha^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\frac{<\Psi \mid H \mid \Psi>}{<\Psi \mid \Psi>} = \frac{251\alpha e^2 m - 1024\hbar^2\pi\varepsilon_0}{32\pi^2\varepsilon_0 m\alpha^3} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1024}{251}\cdot\pi\frac{\hbar^2\varepsilon_0}{e^2 m} = 2,13\cdot 10\mathrm{nm}$$

Durch Einsetzen des bestimmten $\alpha$ erhält man die Grundzustandsenergie ( oder besser einen mit der vorgeschlagenen Funktion erreichbarer Bestwert)

$$\frac{<\Psi \mid H \mid \Psi>}{<\Psi \mid \Psi>} = -\frac{63001 m e^4}{65536\hbar^2\pi^3\varepsilon_0^2} = 1,17\mathrm{neV}$$

[hmmm....da muss mir irgendwo was verschippt gegangen sein=)]

- Der Parameter $\alpha$ entstpricht der Einführung einer effektiven Kernladung: $\alpha = \frac{a_B}{Z_{eff}}$. Dadurch wird der Tatsache das aufgrund von Abschirmung nicht jedes Elektron die volle Kernladung spürt.

## 2. Das Thomas-Fermi Modell

- Einen Ausdruck für den Fermiimpuls erhält man aus der Normierungbedingung:

$$N_i = \sum_{j,|\vec{p_j}|<p_F} 1,\ j = 1...Z$$

es gilt:

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

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

der Winkelanteil lässt sich wieder gleich integrieren:

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

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

Die Gesamtenergie der Teilchen im Volumen $\Delta\Omega_i$ ergibt sich als

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

mit $p_F = \hbar(3\pi^2\varrho_i)^{\frac{1}{3}}$ gilt:

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

- Die Gesamtenergie des Atoms lässt sich aus Teilenergien zusammensetzten:

$$E_i = E_{kin,i} + E_{K-e^-,i} + E_{e^- - e^-,i}$$

für die kinetische Energie gilt:

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

für die Kern-Elektron Wechselwirkung gilt:

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

und für die Elektron-Elektron Wechselwirkung:

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

Damit lässt sich die Gesamtenergie als

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

schreiben.

- Dieses Prinzip ist auch ein Variationsprinzip, nur das hier die Dichte der Ladungsträger variiert wird und so die minimale Energie bestimmt wird.