

Wiederholungen zu TCPC I:

8) Nehmen Sie an, dass die Wellenfunktion  $\Psi$  eines wasserstoffähnlichen Atoms (mit Hamilton-Operator  $\hat{H} = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d}{dr}) - \frac{Z}{r}$ ; über  $r, \theta$  und  $\phi$  integrieren!) der Kernladung  $Z$  im Grundzustand proportional zu  $e^{-kr^n}$  ist und benutzen Sie das Variationsprinzip, um den optimalen Wert von  $k$  und das Minimum der Energie ( $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ ) zu ermitteln.

(a) Lösen Sie das Problem für  $n = 1$ , (b) lösen Sie das Problem für  $n = 2$ .

**Anmerkung:**

zu (a):  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}$

zu (b):  $\int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = 1/2a$  ;  $\int_0^\infty x^{2l} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2l-1)}{2^{l+1} a^l} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

**Variationsprinzip** (Suche nach Minimum oder Maximum einer Funktion (hier z.B.  $E(k)$ ); wir suchen das Minimum; i.a.: Suche nach Minimum oder Maximum einer Funktion von allen Parametern): Leite den Ausdruck für  $E$  nach  $k$  ab, setze das Ergebnis Null, löse nach  $k$  auf und setze den "optimalen" Wert für  $k$  in  $E$  ein.

9) Diskutiere  $He(1s^2)$ ,  $He^+(1s)$ ,  $He^-(1s^2 2s)$ ,  ${}^1,3He^*(1s2s)$ .

(a) Wie sieht die Wellenfunktion  $\Psi^0$  für die verschiedenen Zustände von He,  $He^+$  und  $He^-$  aus?

(b) Drücke die verschiedenen Energien  $E = \langle \Psi^0 | H | \Psi^0 \rangle$  (orthonormale Orbitalbasis) in  $h_{1s}$ ,  $h_{2s}$ ,  $J_{1s,1s}$ ,  $J_{1s,2s}$ ,  $K_{1s,2s}$  aus.

(c) Gib die Orbitalenergien  $\epsilon_{1s}$  und  $\epsilon_{2s}$  in diesen Größen für den Hartree-Fock-Operator  $\hat{F}$  von He ( $1s^2$ ) an:  $\hat{F} = \hat{h} + 2 * \hat{J}_{1s} - \hat{K}_{1s}$

(d) Drücke Ionisationspotential  $IP$ , Elektronenaffinität  $EA$  und Anregungsenergie  ${}^1,3\Delta E$  in  $\epsilon, J$  und  $K$  aus.

**Hinweise zur Nomenklatur:**

$IP = E(He^+) - E(He)$ ,  $EA = E(He) - E(He^-)$ ,  ${}^1,3\Delta E = -E(He) + E(He^*)$

Fock-Operator (closed shell Fall; abgeschlossenschalig:  $\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$ ,  $n =$  Zahl der besetzten Orbitale

$a(1) = \varphi_a(1)$ : 1 steht für Elektron 1

$b(2) = \varphi_b(2)$ : 2 steht für Elektron 2

Orbitalenergie  $\epsilon_i$ :  $\epsilon_i = \langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_i \rangle$

Coulomb-Matrixelement  $J_{a,b}$  und Austausch-Matrixelement  $K_{a,b}$ :

$J_{a,b} = \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(1)b(2) \rangle$

$K_{a,b} = \langle a(1)a(2) | \frac{1}{r_{12}} | b(1)b(2) \rangle$

$\hat{h}$  = Ein-Elektronen-Operator,

Einelektronen-Matrixelemente:  $h_{1s} = \langle 1s | \hat{h} | 1s \rangle$ ,  $h_{1s,2s} = \langle 1s | \hat{h} | 2s \rangle$

Coulomb-Operator  $\hat{J}_j(1)$  und Austausch-Operator  $\hat{K}_j(1)$ :

$\hat{J}_j(1) = \int \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$ ,  $\hat{K}_j(1) f(1) = \int \varphi_j^*(2) f(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_j(1)$