Aufgabe 42: Ionisierungsenergien von Lithium (8 Punkte)

Der Hamiltonoperator des Li-Atoms und von Li-Ionen lässt sich wie folgt schreiben:

$$\hat{H}(Z,\,N) = \hat{H}^{(0)}(Z,\,N) + \hat{W}(N) = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_0(i) + \sum_{i<j}^{N,\,N} \hat{W}_{ij}$$

mit $Z = 3$ und

$$\hat{H}_0(i) = \frac{\hat{p}_i^2}{2\,m} - \frac{Z\,e^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,r_i} \qquad \text{sowie} \qquad \hat{W}_{ij} = \frac{e^2}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\,.$$

Für das neutrale Li-Atom ist die Elektronenzahl $N = 3$, für das He-ähnliche Li^+-Ion ist $N = 2$ und für das H-ähnliche Li^{++}-Ion ist $N = 1$. Die entsprechenden Grundzustandskonfigurationen werden mit $1\,s^2\,2\,s^1$, $1\,s^2$ und $1\,s^1$ bezeichnet. In der Tabelle sind Definitionen und experimentelle Werte der Grundzustandsenergie E_g sowie der Ionisierungsenergien E_I angegeben.

$E_g\,(\mathrm{Li})$	$\langle\psi_g\|\hat{H}(3,\,3)\|\psi_g\rangle/\langle\psi_g\|\psi_g\rangle$	−203.4 eV
$E_I\,(\mathrm{Li})$	$E_g\,(\mathrm{Li}^+) - E_g\,(\mathrm{Li})$	5.4 eV
$E_I\,(\mathrm{Li}^+)$	$E_g\,(\mathrm{Li}^{++}) - E_g\,(\mathrm{Li}^+)$	75.6 eV
$E_I\,(\mathrm{Li}^{++})$	$-E_g\,(\mathrm{Li}^{++})$	122.4 eV

Im Folgenden sollen einige einfache Abschätzungen durchgeführt und die Ergebnisse im Vergleich mit den experimentellen Daten diskutiert werden.

a) Wie groß wäre $E_I\,(\mathrm{Li})$, wenn die beiden $1\,s$-Elektronen den Kern maximal abschirmen würden und wie groß wäre $E_I\,(\mathrm{Li}^+)$, wenn eines der beiden verbliebenen $1\,s$-Elektronen den Kern maximal abschirmen würde?

b) Wie groß sind die verschiedenen Grundzustands- und Ionisierungsenergien im Rahmen des einfachen Schalenmodells, d. h. nur $\hat{H}^{(0)}$ und das Pauli-Prinzip werden berücksichtigt?

c) Bestimmen Sie die Grundzustandsenergie des Li^+-Ions $E_g\,(\mathrm{Li}^+)$ zum einen in Störungsrechnung erster Ordnung und zum anderen mit Hilfe der Variationsrechnung, deren Ergebnisse Sie für He kennen. Geben Sie den Wert der Ionisierungsenergie von Li in vier verschiedenen Näherungen an, die einfach folgen, wenn Sie $E_I\,(\mathrm{Li}) := E_g\,(\mathrm{Li}^+) - E_g\,(\mathrm{Li})$ mit dem Störungs- oder Variationsrechnungsergebnis für $E_g\,(\mathrm{Li}^+)$ und mit dem Wert $E_g^{(0)}\,(\mathrm{Li})$ nach b) oder dem experimentellen Wert $E_g\,(\mathrm{Li}) = -14.96$ Ry berechnen.

Aufgabe 43: Abschirmung im Lithiumatom (8 Punkte)

Das äußerste Elektron ist im Li-Atom mit 5.4 eV relativ schwach gebunden. Der Wert ist fast um einen Faktor fünf kleiner als die entsprechende Ionisierungsenergie von He, die 24.6 eV beträgt.

a) Ergründen Sie, warum das „$2\,s$-Elektron" im Li-Atom so schwach gebunden ist. Gehen Sie aus vom Li-Hamiltonoperator nach Aufgabe 42 und verwenden Sie als Wellenfunktion

$$\psi\left(\mathbf{r}_1,\,\mathbf{r}_2,\,\mathbf{r}_3\right)=\varphi_{100}\left(r_1\right)\varphi_{100}\left(r_2\right)\varphi_3\left(\mathbf{r}_3\right)\ .$$

Die Funktion $\varphi_3\left(\mathbf{r}_3\right)$ sei normiert, aber sonst völlig frei und $\varphi_{100}\left(r_i\right)$ mit $i=1,\,2$ seien normierte $1\,s$-Funktionen

$$\varphi_{100}\left(r_i\right)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cdot\left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-Z\,r_i/a_B}\ .$$

Ermitteln Sie das effektive Potential $V_{\text{eff}}\left(r_3\right)$ und die effektive Kernladungszahl $Z_{\text{eff}}\left(r_3\right)$, indem Sie die dynamischen Freiheitsgrade der beiden $1\,s$-Elektronen ausintegrieren.

b) Skizzieren oder zeichnen Sie $V_{\text{eff}}\left(r_3\right)$ (in Einheiten von Rydberg) und $Z_{\text{eff}}\left(r_3\right)$ und diskutieren Sie diese als Funktionen von r_3/a_B.

Hinweis: Die Ergebnisse früherer Aufgaben können natürlich verwendet werden.

Aufgabe 44: Born-Oppenheimer-Näherung für das Wasserstoffatom (8 Punkte)

Bestimmen Sie die Energie des Grundzustandes eines H-Atoms

a) exakt

b) im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung

und vergleichen Sie die Resultate.