

Übung (15.–16.5.2018): Helium Atom in der Hartree-Fock Näherung

Problemstellung:

Die Schrödinger Gleichung des Helium Atoms mit zwei Elektronen ist deutlich komplexer als die des Wasserstoff Atoms, da diese nicht nur attraktiv mit dem Kern wechselwirken, sondern sich auch gegenseitig abstoßen. Man erhält jedoch eine gute Näherung, indem man annimmt, dass beide Elektronen unabhängig voneinander durch die gleiche Wellenfunktion $\psi(r)$ beschrieben werden, welche ein Elektron im kombinierten elektrischen Potential induziert durch den Kern sowie durch das zweite Elektron darstellt. Die Wellenfunktion $\psi(r)$ mit Bahn-Drehimpuls $l = 0$ löst daher folgende Schrödinger Gleichung mit niedrigst möglichem Eigenwert ε

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + \phi(r)\right) \psi(r) = \varepsilon \psi(r), \quad (1)$$

mit der Kernladungszahl Z und dem vom zweiten Elektron induzierten Potential $\phi(r)$ in atomaren Einheiten (atomic units). Wir vernachlässigen hier relativistische Effekte sowie die Masse der Elektronen im Vergleich zum Kern. Die Energien ε von Lösungen dieser Gleichung ergeben sich in Hartree (E_h), wobei $1 E_h = 2 \times$ Bindungsenergie des Wasserstoffelektrons $= 27.21138602(17)$ eV. Das von einer Ladungsdichte $\rho(r) = |\psi(r)|^2$ induzierte Potential $\phi(r)$ ergibt sich aus der Lösung der Poisson Gleichung

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi \rho(r) \quad (2)$$

mit den Randbedingungen $\lim_{r \rightarrow 0} r\phi(r) = 0$ und $\lim_{r \rightarrow \infty} r\phi(r) = 1$.

Die Eigenenergie ε enthält für jedes Elektron seine kinetische Energie, seine elektrostatische Anziehungsenergie zum Kern sowie die Abstoßungsenergie E_{ee} beider Elektronen. Die Bindungsenergie E der Heliumelektronen an ihren Kern lautet daher

$$E = 2\varepsilon - E_{ee} \quad \text{mit} \quad E_{ee} = \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \rho(r) \phi(r),$$

da die Abstoßungsenergie nur einmal gezählt werden darf.

Berechnen Sie die Bindungsenergie der Heliumelektronen in dieser Näherung auf mindestens 3 signifikante Stellen. Beachten Sie, dass sowohl $\psi(r)$ von $\phi(r)$ über die Schrödinger Gleichung (1) abhängt, als auch $\phi(r)$ von $\psi(r)$ über die Poisson Gleichung (2) abhängt.

($E = -2.861(7) E_h$, Vergleich: Lösung der vollen 2-Elektronen Schrödinger Gleichung: $-2.9037(2) E_h$)

Aufgaben:

1. Lösen Sie zunächst die Schrödinger Gleichung mit $\phi(r) = 0$ mithilfe des Numerov Verfahrens. Die Transformation $u(r) = r\psi(r)$ vereinfacht die Schrödinger Gleichung zu

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \phi(r)\right) u(r) = \varepsilon u(r).$$

(nicht normiert: $\psi(r) = e^{-Zr}$ zu $\varepsilon = -Z^2/2$)

2. Lösen Sie nun die Poisson Gleichung zu diesem $\psi(r)$ und berechnen Sie die zugehörige Abstoßungsenergie E_{ee} . Die Transformation $q(r) = r\phi(r)$ vereinfacht auch die Poisson Gleichung. ($E_{ee} = +5/4 E_h = +1.25 E_h$)

3. Wiederholen Sie Schritte 1. und 2. bis sich die Eigenenergie ε nicht mehr signifikant ändert.

Bonus: Näherung für angeregten Zustand (Triplet)

Zwei verschiedene Wellenfunktionen $\psi_1(r)$ und $\psi_2(r)$ beschreiben nun die beiden Elektronen mit

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + \phi_2(r)\right) \psi_1(r) = \varepsilon_1 \psi_1(r), \quad \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + \phi_1(r)\right) \psi_2(r) = \varepsilon_2 \psi_2(r).$$

$\psi_2(r)$ hat genau einen radialen Knoten, während $\psi_1(r)$ keinen hat. ($E_{\text{triplet}} = -2.153(2) E_h$)