

# FERIENKURS EXPERIMENTALPHYSIK 4

## Musterlösung 3 - Mehrelektronensysteme

Hannah Schamoni

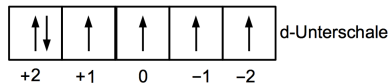
### 1 Hundsche Regeln

Ein Atom habe die Elektronenkonfiguration  $(\text{Ne})3s^23p^63d^64s^2$ . Leite nach den Hundschen Regeln die spektroskopischen Symbole  $^{2S+1}L_J$  des Grundzustands des neutralen Atoms und des Grundzustands des 11-fach ionisierten Atoms ab. Begründe die einzelnen festgelegten Quantenzahlen nach den Hundschen Regeln.

#### Lösung

Beim Atom mit der Elektronenkonfiguration  $(\text{Ne})3s^23p^63d^64s^2$  handelt es sich um  $^{56}\text{Fe}$ , also um Eisen. Im Grundzustand ergibt sich dann durch die Hundschen Regeln:

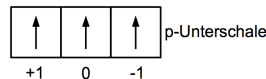
- Volle Schalen und Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls Null, daher trägt nur die  $3d^6$ -Unterschale zum Gesamtdrehimpuls bei.
- Der Gesamtspin  $S$  nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins der einzelnen Elektronen stehen möglichst parallel: Also ist  $S = 4 \cdot \frac{1}{2}$ .



- Der Gesamtdrehimpuls  $L$  wird maximal:  $L = 2 \cdot 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 2$
- Die Schale ist mehr als halbvoll, also ist der Zustand mit maximaler Gesamtdrehimpulsquantenzahl am stärksten gebunden:  $J = L + S = 4$

Damit ist das spektroskopische Symbol  $^{2S+1}L_J = ^5D_4$ .

Für das 11-fach ionisierte Atom ist die Elektronenkonfiguration  $(\text{Ne})3s^22p^3$ . Also ergibt sich durch Anwendung der Hundschen Regeln:



- $S = 3 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$
- $L = -1 + 0 + 1 = 0$
- Die Schale ist halbvoll:  $J = S = \frac{3}{2}$

Damit ist das spektroskopische Symbol  $^4S_{\frac{3}{2}}$ .

## 2 Elektronenkonfiguration

- a) Betrachte die Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^3 d$  von Kohlenstoff und bestimme die spektroskopischen Symbole  $^{2S+1}L_J$ , in die diese durch Coulomb-Abstoßung der Elektronen und Spin-Bahn-Kopplung zerfällt. Welche Dimension hat die Konfiguration?
- b) Die Grundzustandskonfiguration von zweifach ionisiertem Europium  $\text{Eu}^{2+}$  ist  $(\text{Xe})4f^7$ . Bestimme gemäß den Hundschen Regeln das  $^{2S+1}L_J$ -Symbol des Grundzustands von  $\text{Eu}^{2+}$ . In wie viele Zeeman-Komponenten spaltet der Grundzustand auf, wenn man ein schwaches  $B$ -Feld anlegt, und durch welche Quantenzahl werden die Zeeman-Komponenten charakterisiert?
- c) Gib die vollständige Liste der spektroskopischen Symbole  $^{2S+1}L_J$  an, von denen aus ein elektrischer Dipolübergang in den Grundzustand von  $\text{Eu}^{2+}$  möglich ist. (Die Paritätsauswahlregel braucht nicht berücksichtigt zu werden.)

### Lösung

- a) Die gegebene Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^3 d$  ist von der Form  $(\dots)n_1 l_1 n_2 l_2$ , wobei  $(\dots)$  für vollständig besetzte Orbitale steht. In diesem Fall gilt:

$$L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 \quad , \quad S = 0, 1 \quad , \quad J = |L - S|, \dots, L + S$$

Wir haben  $l_1 = 1, l_2 = 2$ , also ergibt sich folgendes Schema:

$$\begin{array}{lll} {}^1P & , \quad J = 1 & \longrightarrow \quad {}^1P_1 \\ {}^3P & , \quad J = 0, 1, 2 & \longrightarrow \quad {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2 \\ {}^1D & , \quad J = 2 & \longrightarrow \quad {}^1D_2 \\ {}^3D & , \quad J = 1, 2, 3 & \longrightarrow \quad {}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3 \\ {}^1F & , \quad J = 3 & \longrightarrow \quad {}^1F_3 \\ {}^3F & , \quad J = 2, 3, 4 & \longrightarrow \quad {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4 \end{array}$$

Die Dimension jedes spektroskopischen Symbols ist durch  $2J + 1$  gegeben. Addiert man alle auf, dann erhält man  $d = 60$  als Dimension der Konfiguration.

- b) Die Hundschen Regeln lauten:

- Die Orbitale der Unterschale werden möglichst parallel mit Spins besetzt.  $S$  ist das sich hieraus ergebende  $\sum m_s$ .
- Die Orbitale der Unterschale werden so besetzt, dass große  $m_l$ -Werte zuerst besetzt werden.  $L$  ist das sich hieraus ergebende  $|\sum m_l|$ .
- $J$  ist  $|L - S|$ , wenn die Unterschale weniger als halb oder halb besetzt ist, andernfalls ist  $J = L + S$ .

Es sind 7 Elektronen auf  $2l + 1 = 2 \cdot 3 + 1 = 7$  Orbitale zu verteilen. Die Regeln 1 und 2 führen auf das untenstehende Bild. Also ist  $S = \frac{7}{2}$  und  $L = 0$ . Mit Regel 3 folgt

$m_l = 3$	$2$	$1$	$0$	$-1$	$-2$	$-3$
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

$J = L + S = \frac{7}{2}$ . Das spektroskopische Symbol ist also  ${}^8S_{\frac{7}{2}}$ .

Beim Anlegen eines schwachen  $B$ -Feldes spaltet dies in  $2J + 1$  Zeeman-Komponenten auf, die durch die Werte von  $M_J = -\frac{7}{2}, \dots, \frac{7}{2}$  durchnummeriert werden.

- c) Der Endzustand hat  $S = \frac{7}{2}$ ,  $L = 0$  und  $J = \frac{7}{2}$ . Aus den Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung folgt dann für den möglichen Anfangszustand:

$$\Delta S = 0 \quad \Rightarrow \quad S' = \frac{7}{2}$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \Rightarrow \quad L' = 0, 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Rightarrow \quad J' = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{9}{2}$$

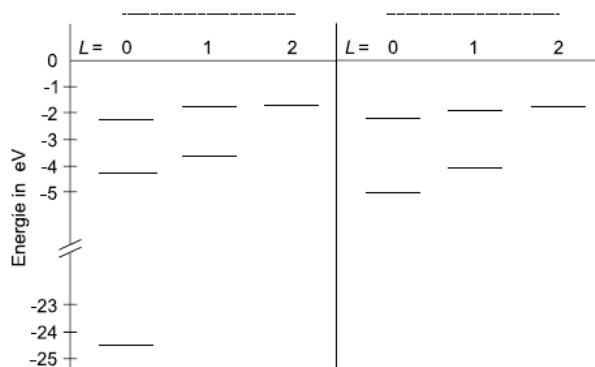
Es gibt also 6 mögliche spektroskopische Symbole für den Anfangszustand:

$${}^8S_{\frac{5}{2}}, \quad {}^8S_{\frac{9}{2}}$$

$${}^8P_{\frac{7}{2}}, \quad {}^8P_{\frac{5}{2}}, \quad {}^8P_{\frac{9}{2}}$$

### 3 Helium-Atom I

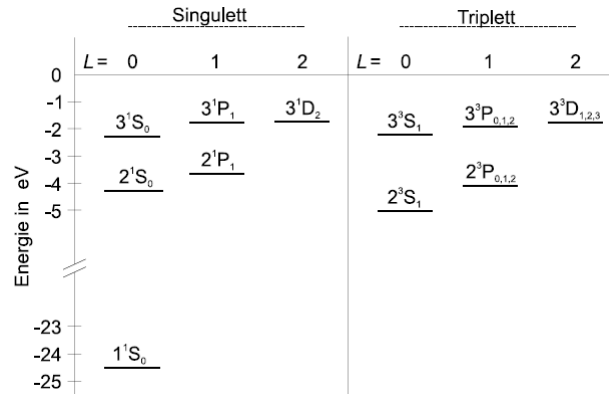
- a) Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus dem Termschema des Helium-Atoms für die niedrigsten Energieniveaus. Gegeben sind die Energien der einzelnen Energieniveaus sowie der jeweilige Drehimpuls  $L$ . Mögliche Aufspaltungen der Energieniveaus durch Feinstruktur sind nicht eingezeichnet. Beschrifte die Energieniveaus vollständig mit den entsprechenden spektroskopischen Symbolen. Welches der beiden Termschemata gehört zum Triplet-, welches zum Singulett-Helium?



- b) Erläutere den Unterschied zwischen dem Triplet- und Singulett-System des Helium-Atoms. Welches der beiden Systeme weist für  $L \neq 0$  Feinstrukturaufspaltung auf? Begründe die Antwort.
- c) Warum gibt es keinen  $1^3S_1$ -Zustand? Gib für diesen (hypothetischen) Zustand für beide Elektronen alle Quantenzahlen an.
- d) Warum werden die Übergänge  $2^1S_0 \rightarrow 1^1S_0$  und  $2^3S_1 \rightarrow 1^1S_0$  nicht beobachtet?

### Lösung

- a) siehe Abbildung auf Seite 4
- b) Singulett-System: Die Spins der beiden Elektronen koppeln zu  $S = 0$ , d.h. sie sind antiparallel. Alle Terme im Parahelium sind einfach.  
Triplet-System: Die Spins koppeln zu  $S = 1$ , d.h. sie sind parallel. Durch die LS-Kopplung kommt es im Orthohelium zur Feinstrukturaufspaltung. Die Terme sind dreifach aufgespalten.



- c) Es gilt  $S = 1$ , also  $m_{s_1} = m_{s_2} = +1/2$ . Die Quantenzahlen für den  $1^3S_1$ -Zustand wären daher:

	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
Elektron 1	1	0	0	+1/2
Elektron 2	1	0	0	+1/2

Für Fermionen gilt das Pauli-Prinzip, welches besagt, dass zwei Fermionen (Elektronen) nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Danach ist der  $1^3S_1$ -Zustand also verboten.

- d)  $2^1S_0 \rightarrow 1^1S_0$ : Übergänge mit  $J = 0 \rightarrow J = 0$  sind verboten (elektrische Dipolstrahlung mit  $\Delta J = 0$  ist nur für  $J \neq 0$  erlaubt).  
 $2^3S_1 \rightarrow 1^1S_0$ : Interkombinationsverbot, Spinflips sind verboten (Übergänge zwischen verschiedenen Multiplizitäten sind verboten) und/oder  $\Delta l = 0$  ist für elektrische Dipolstrahlung verboten.

## 4 LS-Kopplung und Auswahlregeln

- a) Betrachte ein  $^3F$ -Niveau und ein  $^3D$ -Niveau eines Mehrelektronenatoms und bestimme deren Zerlegung unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Zeichne beide Niveaus und ihre Aufspaltungen in ein gemeinsames Niveauschema, worin die relative Größe der Aufspaltungen durch den jeweiligen Wert von  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  gegeben ist.  
*Hinweis:*  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))\hbar^2$ . Geh davon aus, dass das  $^3F$ -Niveau höher liegt als das  $^3D$ -Niveau.
- b) Bestimme die erlaubten Übergänge zwischen den aufgespaltenen Niveaus aus **a**), wobei die Auswahlregeln für die elektrische Dipolstrahlung

$$\Delta J = 0, \pm 1, 0 \nrightarrow 0, \quad \Delta L = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0$$

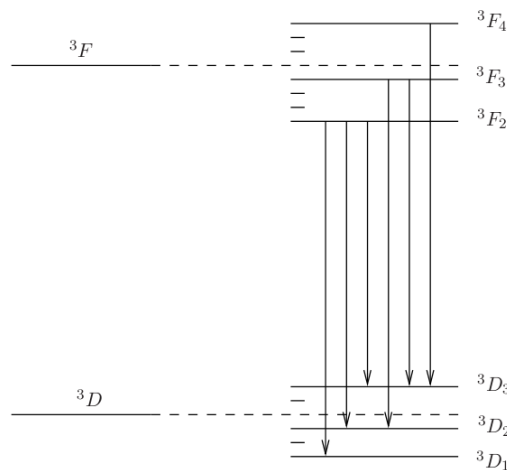
zu berücksichtigen sind.

- c) Strenggenommen muss man außer den in **b**) angegebenen Auswahlregeln auch diejenige für die Parität  $\Pi$  berücksichtigen. Die Paritäts-Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge lautet:  $\Pi' = -\Pi$ , es gibt also Übergänge nur zwischen Zuständen entgegengesetzter Parität. Die Parität eines Zustands ist festgelegt durch  $\Pi = (-1)^K$ , wobei  $K = \sum_i l_i$  ist, also die Summe der Bahndrehimpulsquantenzahlen aller Elektronen des Atoms. Kann es die in **b**) bestimmten Übergänge geben, wenn die beteiligten Niveaus zur selben Elektronenkonfiguration gehören?

- d) Betrachte ein Kohlenstoffatom in der angeregten Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^3 s$  und bestimme alle erlaubten elektrischen Dipolübergänge in den Grundzustand. Tue dasselbe für ein Kobalt-27-Atom in der angeregten Konfiguration  $(\text{Ar})3d^6 4s^2 5s$ .

### Lösung

- a) + b) Für ein  ${}^3F$ -Niveau ist  $L = 3$  und  $S = 1$ , also kann  $J$  die Werte 2, 3, 4 annehmen. Für  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))\hbar^2$  ergeben sich daraus die Werte  $-4\hbar^2, -1\hbar^2, 3\hbar^2$ . Für ein  ${}^3D$ -Niveau ist  $L = 2$  und  $S = 1$ , also kann  $J$  die Werte 1, 2, 3 annehmen. Für  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))\hbar^2$  ergeben sich daraus die Werte  $-3\hbar^2, -1\hbar^2, 2\hbar^2$ . Alle Übergänge zwischen  ${}^3F$  und  ${}^3D$  erfüllen die Auswahlregeln für  $\Delta L$  und  $\Delta S$ . Es



ist also nur die Auswahlregel für  $\Delta J$  zu berücksichtigen, genau die eingezeichneten Übergänge erlaubt.

- c) Nein. Denn da die Parität nur von der Konfiguration abhängt, haben dann Anfangs- und Endniveau dieselbe Parität und die Auswahlregel verbietet dann elektrische Dipolübergänge.
- d) Die Grundzustandskonfiguration von Kohlenstoff ist  $1s^2 2s^2 2p^2$  und hat also  $K' = 2$  und daher die Parität  $\Pi' = 1$ . Die angeregte Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^3 s$  hat  $K = 1$  und daher die Parität  $\Pi = -1$ . Es sind also elektrische Dipolübergänge zwischen den entsprechenden Niveaus möglich. Das  ${}^{2S+1}L_J$ -Symbol des Grundzustands ist  ${}^3P_0$  und die angeregte Konfiguration zerfällt wegen  $l_1 = 1, l_2 = 0$  in die Spektralterme

$$L = 1, \quad S = 0, 1 \quad \longrightarrow \quad {}^1P, {}^3P$$

und diese wiederum in die Multipletts

$${}^1P \longrightarrow {}^1P_1, \quad {}^3P \longrightarrow {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$$

Die Auswahlregel  $\Delta L = 0, \pm 1$  ist also auf jeden Fall erfüllt. Die Spin-Auswahlregel  $\Delta S = 0$  verhindert den Übergang von  ${}^1P_1$  in den Grundzustand und erlaubt die anderen. Die Auswahlregel  $J = 0 \rightarrow 0$  verhindert den Übergang von  ${}^3P_0$  in den Grundzustand und wegen  $\Delta J = 0, \pm 1$  ist auch der Übergang von  ${}^3P_2$  in den Grundzustand verboten. Es bleibt  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$  als einziger erlaubter Übergang.

Der Paritätsparameter  $K$  der Kobalt-Konfiguration  $(\text{Ar})3d^6 4s^2 5s$  hat den Wert  $K = K_{\text{Ar}} + 12$ , wobei  $K_{\text{Ar}}$  der Paritätsparameter der Argon-Konfiguration ist. Der Paritätsparameter der Kobalt-Grundzustandskonfiguration  $(\text{Ar})3d^7 4s^2$  ist  $K' = K_{\text{Ar}} + 14$ .

Daraus ergibt sich, dass Anfangs- und Endzustand auf jeden Fall dieselbe Parität haben, nämlich die der Argon-Konfiguration. Gemäß der Paritätsauswahlregel gibt es also keinen Übergang zwischen den entsprechenden Niveaus.

## 5 $L$ - $S$ - vs. $j$ - $j$ -Kopplung

Diskutiere ein Zweielektronensystem mit einem  $2p$ - und einem  $3d$ -Elektron für den Fall der  $L$ - $S$ - und den der  $j$ - $j$ -Kopplung und zeige, dass die Zahl der möglichen Zustände und deren Gesamtdrehimpuls  $J$  in beiden Fällen die gleichen sind.

### Lösung

- $L$ - $S$ -Kopplung:  $l_1 = 1, l_2 = 2 \rightarrow L = 1, 2, 3$  und  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S = 0, 1$ .  
Mögliche Zustände sind:

$$\begin{array}{rcccc} & L = 1 & L = 2 & L = 3 & \\ S = 0 & {}^1P_1 & {}^1D_2 & {}^1F_3 & \\ S = 1 & {}^3P_{0,1,2} & {}^3D_{1,2,3} & {}^3F_{2,3,4} & \end{array}$$

Jeder Term umfasst  $2J + 1$  Zustände, also gibt es insgesamt 60 Zustände.

- $j$ - $j$ -Kopplung:  $l_1 = 1, s_1 = \frac{1}{2} \rightarrow j_1 = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$  und  $l_2 = 2, s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow j_2 = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ .  
Mögliche Zustände:

$$\begin{array}{lcl} \left(\frac{1/2}{3/2}\right) \rightarrow J = 1, 2 & \left(\frac{3/2}{3/2}\right) \rightarrow J = 0, 1, 2, 3 \\ \left(\frac{1/2}{5/2}\right) \rightarrow J = 2, 3 & \left(\frac{3/2}{5/2}\right) \rightarrow J = 1, 2, 3, 4 \end{array}$$

Es ergeben sich dieselben Häufigkeiten der verschiedenen  $J$ -Werte, also auch dieselbe Gesamtzahl von Zuständen.

## 6 Einsteinium und exotische Atome

Berechne für ein fast vollständig ionisiertes Einsteiniumion ( ${}_{99}^{254}\text{Es}^{98+}$ ) den Bahnradius und die Gesamtenergie im Grundzustand mit verschiedenen gebundenen Teilchen in der Hülle ( $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e}$ ):

- ein Elektron,
- ein Myon  $m_\mu \approx 207m_e$ ,
- ein Antiproton.
- Berechne für alle drei Fälle die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im  $1s$ -Zustand innerhalb des Kernvolumens ( $R_K \approx 1.2 \cdot (A)^{1/3}$  fm). Verwende  $R_{10}(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{2}} e^{-\alpha r/2}$  mit  $\alpha = \frac{2Z}{a_0}$ .

## Lösung

a) Elektron:

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0$$
$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_R \quad , \quad E_\infty = E_R = 13.6 \text{ eV}$$

Für  $n = 1, Z = 99$ :

$$r_1(Es) = 5.35 \cdot 10^{-13} \text{ m}$$
$$E_1(Es) = 133 \text{ keV}$$

b) Myon:

$$a_0^\mu = \frac{1}{207} a_0 \quad \longrightarrow \quad r_1^\mu(Es) = 2.58 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$
$$E_R^\mu = 207 \cdot E_R \quad \longrightarrow \quad E_1^\mu(Es) = 27 \text{ MeV}$$

c) Antiproton:

$$r_1^{p^-} = \frac{m_e a_0}{m_p Z} = 2.9 \cdot 10^{-16} \text{ m}$$
$$E_1^{p^-}(Es) = -\frac{m_{p^-}}{m_e} \cdot E_R \cdot \frac{Z^2}{n^2} = 0.24 \text{ GeV}$$

d) Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit erhält man durch Integration bis zum Kernrand:

$$P_{10}(R) = \int_0^R r^2 |R_{10}(r)|^2 dr = \frac{\alpha^3}{2} \int_0^R r^2 e^{-\alpha r} dr$$
$$= \frac{\alpha^3}{2} \left[ -e^{-\alpha R} \left( -\frac{R^2}{\alpha} + \frac{2R}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} \right) + \frac{2}{\alpha^3} \right]$$
$$= 1 - e^{-\alpha R} \left( \frac{\alpha^2 R^2}{2} + \alpha R + 1 \right)$$

Der Kernradius berechnet sich zu  $R = 1.2 \cdot (254)^{1/3} \cdot 10^{-15} \text{ m} = 7.6 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ . Für die drei Teilchen ergibt sich eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des Kerns von:

$$P_{10}^{Elektron}(R) = 0.53$$
$$P_{10}^{Myon}(R) \approx 1$$
$$P_{10}^{Antiproton}(R) \approx 1$$

## 7 Helium-Atom II

Es soll näherungsweise die erste Ionisierungsenergie des Helium-Atoms berechnet werden.

a) Was ergibt sich für die erste Ionisierungsenergie unter Vernachlässigung der Coulomb-abstoßung zwischen den beiden Elektronen?

- b) Welchen Wert erhält man, wenn man andererseits annimmt, dass das "erste" Elektron eine Elementarladung des Kerns für das "zweite" vollständig abschirmt?
- c) Nun soll eine etwas bessere Abschätzung versucht werden. Wie lautet zunächst die potentielle Energie  $V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  des "zweiten" Elektrons im elektrostatischen Feld des Kerns und des "ersten" Elektrons am Ort  $\mathbf{r}_1$  als Funktion des Ortsvektors  $\mathbf{r}_2$  des zweiten Elektrons?
- d) Die Coulombabstoßung kann näherungsweise dadurch berücksichtigt werden, dass man das mittlere Potential

$$\bar{V}_2(r_2) = \langle V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle_{\mathbf{r}_1} \equiv \int V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\psi(\mathbf{r}_1)|^2 d^3\mathbf{r}_1$$

berechnet und für die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}_1)$  die  $1s$ -Wellenfunktion des Wasserstoffatoms mit  $Z = 2$  ansetzt. Berechne dieses Integral unter Verwendung von Kugelkoordinaten. Leg dabei die  $z$ -Achse in Richtung des Vektors  $\mathbf{r}_2$ , separiere die Integration über  $r_1$  und  $\theta$  und drücke das Differential  $d \cos \theta$  durch das Differential  $dr_{12}$  des Abstands  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  der Elektronen aus. Beachte, dass die Fälle  $r_1 < r_2$  und  $r_1 > r_2$  unterschieden werden müssen.

*Tipp:*  $\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{Z^{3/2}}{a_0^{3/2}} e^{-Zr/a_0}$

*Kontrollergebnis (nach längerer Rechnung):*  $\bar{V}_2(r_2) = -\frac{(Z-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_2} + \frac{Z}{a_0} \right) e^{-2Zr_2/a_0}$

- e) Berechne nun die mittlere potentielle Energie des "zweiten" Elektrons in diesem gemittelten Potential und daraus die korrigierte erste Ionisierungsenergie des Helium-Atoms. Wie stark weicht dieser Wert vom experimentellen Wert von 20.45 eV ab?

## Lösung

- a) Unter Vernachlässigung der Coulombabstoßung der Elektronen sind diese beide mit der Energie

$$E_B = -Z^2 E_R = -4 \cdot 13.6 \text{ eV} = -54.4 \text{ eV}$$

an den Helium-Kern gebunden, d.h. die erste Ionisierungsenergie ist

$$E_I = -E_B = 54.4 \text{ eV}.$$

- b) Wird eine Elementarladung des Kerns durch das erste Elektron vollständig abgeschirmt, so ist die Ionisierungsenergie für das zweite Elektron nur noch

$$E_I = E_R = 13.6 \text{ eV}.$$

- c) Man erhält unmittelbar

$$V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad \text{mit} \quad r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|.$$

- d) Für das gemittelte Potential erhält man

$$\bar{V}_2(r_2) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_{1s}(r_1)|^2}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1.$$

Für den Abstand  $r_{12}$  kann man schreiben:

$$r_{12}^2 = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12} = (r_1 - r_2)^2 + 2r_1 r_2 (1 - \cos \theta_{12}),$$



wobei  $\theta_{12}$  der Winkel zwischen den Ortsvektoren der Elektronen ist. Legt man die  $z$ -Achse in die Richtung von  $\mathbf{r}_2$ , so ist  $\theta_{12}$  identisch mit dem Polarwinkel  $\theta_1$  des Vektors  $\mathbf{r}_1$  in Kugelkoordinaten. Man erhält so für das Integral:

$$\begin{aligned} I &\equiv \int \frac{|\psi_{1s}(r_1)|^2}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \frac{|\psi_{1s}(r_1)|^2}{r_{12}} \\ &= 2\pi \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \frac{|\psi_{1s}(r_1)|^2}{r_{12}} \int_0^\pi \frac{\sin\theta_1 d\theta_1}{r_{12}} \end{aligned}$$

Innerhalb des zweiten Integrals sind  $r_1$  und  $r_2$  konstant und  $r_{12}$  ist eine eindeutige Funktion von  $\theta_1$ . Man kann somit substituieren

$$\begin{aligned} 2r_{12} dr_{12} &= -2r_1 r_2 d\cos\theta_1 = 2r_1 r_2 \sin\theta_1 d\theta_1 \\ \Rightarrow \frac{\sin\theta_1 d\theta_1}{r_{12}} &= \frac{dr_{12}}{r_1 r_2} \end{aligned}$$

und erhält für das Integral

$$I = 2\pi \int_0^\infty \frac{r_1}{r_2} |\psi_{1s}(r_1)|^2 dr_1 \int_{r_{12}(\theta_1=0)}^{r_{12}(\theta_1=\pi)} dr_{12}.$$

Für die Integrationsgrenzen erhält man für  $r_1 < r_2$

$$r_{12}(\theta_1 = 0) = r_2 - r_1 \quad \text{und} \quad r_{12}(\theta_1 = \pi) = r_2 + r_1$$

und für  $r_1 > r_2$

$$r_{12}(\theta_1 = 0) = r_1 - r_2 \quad \text{und} \quad r_{12}(\theta_1 = \pi) = r_1 + r_2$$

Indem man die  $r_1$ -Integration in diese zwei Bereiche aufteilt, erhält man für das Integral weiter

$$\begin{aligned} I &= 2\pi \int_0^{r_2} \frac{r_1}{r_2} |\psi_{1s}(r_1)|^2 dr_1 \int_{r_2-r_1}^{r_2+r_1} dr_{12} + 2\pi \int_{r_2}^\infty \frac{r_1}{r_2} |\psi_{1s}(r_1)|^2 dr_1 \int_{r_1-r_2}^{r_1+r_2} dr_{12} \\ &= 2\pi \int_0^{r_2} \frac{r_1}{r_2} |\psi_{1s}(r_1)|^2 2r_1 dr_1 + 2\pi \int_{r_2}^\infty \frac{r_1}{r_2} |\psi_{1s}(r_1)|^2 2r_2 dr_1 \\ &= 4\pi \int_0^{r_2} \frac{r_1^2}{r_2} |\psi_{1s}(r_1)|^2 dr_1 + 4\pi \int_{r_2}^\infty r_1 |\psi_{1s}(r_1)|^2 dr_1 \end{aligned}$$

Für die weitere Berechnung muss die  $1s$ -Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \psi_{1s}(r) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{Z^{3/2}}{a_0^{3/2}} e^{-Zr/a_0} \\ |\psi_{1s}(r)|^2 &= \frac{1}{\pi} \frac{Z^3}{a_0^3} e^{-2Zr/a_0} \end{aligned}$$

eingesetzt werden. Die dabei auftretenden Integrale sind von der Form

$$\int x e^{ax} dx = e^{ax} \left( \frac{x}{a} - \frac{1}{a^2} \right) \quad \text{und}$$

$$\int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left( \frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right).$$

Damit rechnet man

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^{r_2} \frac{r_1^2}{r_2} |\psi_{1s}(r_1)|^2 dr_1 &= \frac{4Z^3}{r_2 a_0^3} \int_0^{r_2} r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} dr_1 \\ &= \frac{4Z^3}{r_2 a_0^3} e^{-2Zr_1/a_0} \left( -\frac{r_1^2 a_0}{2Z} - \frac{r_1 a_0^2}{2Z^2} - \frac{a_0^3}{4Z^3} \right) \Big|_0^{r_2} \\ &= e^{-2Zr_2/a_0} \left( -\frac{2Z^2 r_2}{a_0^2} - \frac{2Z}{a_0} - \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{r_2} \quad \text{und} \\ 4\pi \int_{r_2}^{\infty} r_1 |\psi_{1s}(r_1)|^2 dr_1 &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \int_{r_2}^{\infty} r_1 e^{-2Zr_1/a_0} dr_1 \\ &= \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-2Zr_1/a_0} \left( -\frac{r_1 a_0}{2Z} - \frac{a_0^2}{4Z^2} \right) \Big|_{r_2}^{\infty} \\ &= -e^{-2Zr_2/a_0} \left( -\frac{2Z^2 r_2}{a_0^2} - \frac{Z}{a_0} \right). \end{aligned}$$

Durch Addition dieser beiden Summanden erhält man für das gesamte Integral

$$I = \frac{1}{r_2} - \left( \frac{1}{r_2} + \frac{Z}{a_0} \right) e^{-2Zr_2/a_0}$$

und schließt für das mittlere Potential des zweiten Elektrons

$$\bar{V}_2(r_2) = -\frac{(Z-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_2} + \frac{Z}{a_0} \right) e^{-2Zr_2/a_0}.$$

- e) Um die korrigierte Ionisierungsenergie zu bestimmen, muss die potentielle Energie der Ladungsverteilung des zweiten Elektrons im Störpotential  $\Delta V$  berechnet werden. Das Störpotential  $\Delta V$  ist die Differenz zwischen dem oben berechneten mittleren Potential  $\bar{V}_2(r)$  und dem Coulombpotential des Helium-Kerns:

$$\Delta V(r_2) = V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \bar{V}_2(r_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_2} - \left( \frac{1}{r_2} + \frac{Z}{a_0} \right) e^{-2Zr_2/a_0} \right]$$

Die Korrektur der Bindungsenergie ergibt sich dann durch Integration gemäß

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int d^3\mathbf{r}_2 |\psi(r_2)|^2 \Delta V(r_2) \\ &= 4\pi \int_0^{\infty} r^2 dr \cdot \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-2Zr/a_0} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r} - \left( \frac{1}{r} + \frac{Z}{a_0} \right) e^{-2Zr/a_0} \right] \\ &= \dots \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4Z^3}{a_0^3} \left( \frac{a_0^2}{4Z^2} - \frac{a_0^2}{16Z^2} - \frac{a_0^2}{32Z^2} \right) \\ &= \dots = 34.0 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Die Bindungsenergie ist also

$$E_B = -4E_R + \Delta E = -54.4 \text{ eV} + 34.0 \text{ eV} = -20.4 \text{ eV}$$

und die Ionisierungsenergie

$$E_I = -E_B = 20.4 \text{ eV},$$

in deutlich besserer Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 24.5 eV.