Quantenmechanik II. Übung 11.

FS 14 *Abgabe:* Di 20. Mai 2014

1. Ionisierungsenergie in der Hartree–Fock Näherung

Sei $E_{\mathrm{HF}}(N)$ die HF–Energie von N Elektronen ($N \leq Z$), bezogen auf den Hamiltonoperator H_N aus (12.1). Die Ionisierungsenergie I ist die Energie, die dem System zugeführt werden muss, um ein Elektron von den restlichen $N-1$ zu trennen; in der HF–Theorie also

$$E_{\mathrm{HF}}(N) + I = E_{\mathrm{HF}}(N-1) + 0 \, .$$

Seien $\varepsilon_1 \leq \ldots \leq \varepsilon_N$ (< 0) die Eigenwerte der Hartree–Fock Gleichungen (12.17) für eine minimierende Slater–Determinante $|\psi_N\rangle$. Zeige

$$I \leq -\varepsilon_N \, . \tag{1}$$

Hinweis: Offensichtlich ist $E_{\mathrm{HF}}(N-1) \leq \langle\psi|H|\psi\rangle$ für jede Slater–Determinante $|\psi\rangle$ von $N-1$ Orbitalen. Wähle diese als die Ersten $N-1$ von $|\psi_N\rangle$. Die Rechnung ist einfacher, falls der Hamiltonoperator in der Form (12.8) geschrieben wird.[1]

2. Zu den Hundschen Regeln

Betrachte die Konfiguration einer offenen Schale d^2 und berechne ihre Vielfachheit. Zerlege sie nach Multipletts ${}^{2S+1}L$ (L,S: Bahndrehimpuls, Spin aller Elektronen in der Schale). Bestimme das Multiplett des Grundzustands. Zerlege es weiter nach Termen ${}^{2S+1}L_J$. Welcher Term entspricht dem Grundzustand unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung?

Hinweis: Notation: Der Reihe nach ist

$$\begin{aligned} l = 0,1,2,3,4 : &\quad \text{s,p,d,f,g} \\ L = 0,1,2,3,4 : &\quad \text{S,P,D,F,G} \end{aligned}$$

---

[1] Gleichungsnummern beziehen sich auf die letzte Version des Skripts auf dem Netz