Atomares (und molekulares) Einheitensystem

Gerade bei numerischen Berechnungen ist es wichtig, daß alle Größen in Funktionen dimensionslos sind.

z.B. ist die H 1s-Radialfunktion $\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0)$

Im Argument der Exponentialfunktion muß eine dimensionslose Zahl r/a_0 stehen. Um dies sicherzustellen, kann man am besten in den atomaren Längeneinheit a_0 rechnen.

Die Längeneinheit ist a_0. $\psi_s(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-r)$

Als Energieeinheit kommt die Coulomb-energie zweier Einheitsladungen im Abstand a_0 in Frage: $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{a_0} = 4.35974 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{J} = 27.2114\,\mathrm{eV}$

Als Masseneinheit wählen wir die Elektronenmasse m_e.

Längeneinheit: a_0

Masseneinheit: m_e

Energieeinheit: $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{a_0}$

Jetzt ist z.B. die Lichtgeschwindigkeit c festgelegt:

$$m_e \cdot c^2 = 510.999\,\mathrm{keV} = 18778.9 * \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{a_0}$$

$$c^2 = 18778.9 \qquad \boxed{c = 137.036}$$

Dies ist die inverse Feinstruktur-konstante $\alpha = \frac{1}{137.036}$

$$\hbar / \text{Zeiteinheit} = \text{Energieeinheit}$$

$$\text{Zeiteinheit} = \frac{\hbar}{\text{Energieeinheit}} = 2.41889 \cdot 10^{-17}\,\mathrm{s}$$

Dann ist $\frac{\text{Längeneinheit}}{\text{Zeiteinheit}} = 2.18769 \cdot 10^{6}\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} = \frac{c}{137.036}$

Man hat also in Ausdrücken formal: $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 1$, $c = 137.036$

Beispiel: H 1s-Grundzustand: $\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-r)$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\underline{\nabla}_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r} \Longrightarrow \hat{H}_{a.u.} = -\frac{1}{2}\underline{\nabla}_r^2 - \frac{1}{r}$$

$$\underline{\nabla}_r^2 = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)$$

Berechnung der Erwartungswerte:

$$\langle E_{pot}\rangle = -\frac{1}{\pi}\cdot\int_0^\infty 4\pi\cdot r^2\cdot\exp(-2\cdot r)\cdot\frac{1}{r}\,dr = -4\cdot\underbrace{\int_0^\infty r\cdot\exp(-2r)\,dr}_{=1/4}$$

$$= -1$$

Der Erwartungswert der potentiellen Energie ist -1, also $-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{a_0}$

$$\frac{1}{r^2}\left(\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\exp(-r)\right) = \frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(-r^2\exp(-r)\right) = \frac{1}{r^2}\left(-2r + r^2\right)\exp(-r)$$

$$= \left(1 - \frac{2}{r}\right)\exp(-r)$$

$$\langle E_{kin}\rangle = -\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{\pi}\int_0^\infty 4\pi r^2\cdot\left(1-\frac{2}{r}\right)\exp(-2\cdot r)\,dr = -2\cdot\int_0^\infty\left(r^2 - 2\cdot r\right)\exp(-2r)\,dr$$

$$\langle E_{kin}\rangle = 2\cdot\int_0^\infty\left(2\cdot r - r^2\right)\exp(-2r)\,dr = 1 - \frac{1}{2} = +\frac{1}{2}$$

Die Gesamtenergie des H-Atoms im Grundzustand ist: $\langle E_{ges}\rangle = -\frac{1}{2}$

Dies ist die Bindungsenergie in atomaren Einheiten!

Die formale Vorgehensweise bei der Verwendung von atomaren Einheiten ist:

Man ersetzt in den Gleichungen folgende Größen:

$$\boxed{\begin{array}{l} a_0 \rightarrow 1 \\ \hbar \rightarrow 1 \\ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \rightarrow 1 \\ m_e \rightarrow 1 \\ c \rightarrow 137{,}036 \end{array}}$$

Die berechneten Energien sind dann in Einheiten von $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{a_0} = 27{,}2114\,\text{eV}$

Die Zeiteinheit ist: $2{,}41889\cdot 10^{-17}\,\text{s}$

Die Frequenzeinheit ist: $4{.}134127\cdot 10^{16}\,\text{Hz}$