

Helium - Atom

He ist einfachstes Beispiel für Atom mit mehreren Elektronen, hier $Z=2$.

Wir vernachlässigen hier Spin-Bahn-Kopplung und die Bewegung des Kerns.

→ Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p}_1^2 + \frac{1}{2m} \vec{p}_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$$

(Indizes beziehen sich auf die beiden Elektronen)

Wir schreiben dies als

$$H = H(1) + H(2) + V$$

mit

$$H(i) = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \quad i=1,2$$

$$V = \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$$

also $H(i)$ Wasserstoff-Hamiltonop. mit Kernladung Z (hier $Z=2$), und V die elektrische Wechselwirkung der beiden Elektronen.

Wir wollen V als Störung betrachten.

→ Betrachte zunächst nur $H(1) + H(2)$.

$H(1) + H(2)$ ist Summe von Ein-Teilchen-Operatoren → Eigenzustände sind

Produktzustände

$$|\psi\rangle = \psi_{n'l'm}(\vec{x}_1) \psi_{n'l'm'}(\vec{x}_2),$$

wobei $\psi_{n'l'm}$ wasserstoff-artige Eigenzustände für Kernladung Z .

Eigenwerte sind dann entsprechend

$$[H(1) + H(2)] \psi_{n'l'm;n'l'm'} = \underbrace{(E_n + E_{n'})}_{= E_{n,n'}} \psi_{n'l'm;n'l'm'}$$

mit

$$E_n = -Z^2 \frac{1}{n^2} \cdot \overbrace{\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2}^{= R_y}$$

Da die Elektronen Fermionen sind, muß ihre Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein (Pauli-Prinzip bzw. Spin-Statistik-Theorem).

Dazu gibt es zwei Möglichkeiten:

$$\psi_{\text{ges}} = \psi^+(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \chi^-(s_1, s_2)$$

oder

$$\psi_{\text{ges}} = \psi^-(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \chi^+(s_1, s_2)$$

mit ψ^+ symmetrischer Ortswellenfkt. (ψ^- antisymmetr.),
und χ^- antisymmetrischer Spinwellenfkt. (χ^+ symmetr.).

χ^+ entspricht Triplett,

$$\chi^+ = \begin{cases} \uparrow\uparrow \\ (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)/\sqrt{2} \\ \downarrow\downarrow \end{cases} = \begin{matrix} \chi_1^+ \\ \chi_0^+ \\ \chi_{-1}^+ \end{matrix} \quad \leftarrow \text{Notation } \chi_s^{m_s}$$

χ^- entspricht Singulett,

$$\chi^- = (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)/\sqrt{2} = \chi_0^-$$

Die Kombinationen nennt man:

$$\psi^+ \chi^- \leftrightarrow \underline{\text{Parahelium}}$$

$$\psi^- \chi^+ \leftrightarrow \underline{\text{Orthohelium}}$$

Im Grundzustand $n=1, n'=1$ ist

nur die Kombination $\psi^+ \chi^-$ möglich.

(Antisymmetrisierung von $\psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2)$
ergibt Null.)

Also im Grundzustand, $n=n'=1$, $E=2E_1$,

$$\begin{aligned} \psi_{100;100}^{ges} &= \frac{1}{2} (\psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2) + \psi_{100}(\vec{x}_2) \psi_{100}(\vec{x}_1)) \chi_0^0 \\ &= \psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2) \chi_0^0 \end{aligned}$$

Erster angeregter Zustand hat zwei Möglichkeiten:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{200}(\vec{x}_2) + \psi_{200}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2)) \chi_0^0$$

und ↖ Parabelium

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{200}(\vec{x}_2) - \psi_{200}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2)) \chi_1^{m_s}$$

↖ Orthohelium

Energiewerte sind dann

n_1	n_2	$E(\text{Ry})$	$E(\text{eV})$
1	1	-8	-108.8
1	2	-5	-68.0
1	3	-40/9	-60.4
		⋮	
1	∞	-4	-54.4
2	2	-2	-27.2

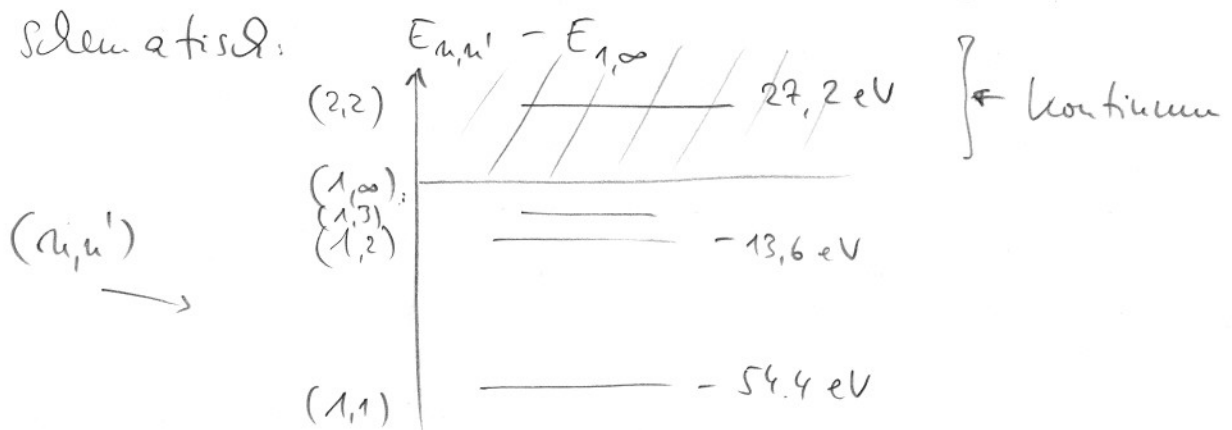
Ionisierungsenergie für den Grundzustand ist

$$E^{ion} = E_1 + E_\infty - 2E_1 = 4\text{Ry}$$

→ Der $(2,2)$ -Zustand liegt also höher als der einfach ionisierte $(1,\infty)$ -Zustand.

→ $(2,2)$ und alle weiteren liegen bereits im Kontinuum.

(Dies tritt als Resonanzen in der $\text{He}^+ - e^-$ -Streuung auf.)



Die Coulomb - Abstoßung der Elektronen kann in Störungstheorie behandelt werden.

Für Grundzustand ist Verschiebung

$$\Delta E = e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{x}_1)|^2 |\psi_{100}(\vec{x}_2)|^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$$

mit $\psi_{100}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$

Das ergibt

$$\Delta E = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 e^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a} \times$$

$$\times \underbrace{\int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}}_{= (4\pi)^2 \frac{1}{\max(r_1, r_2)}}$$

woraus

$$\Delta E = \frac{5}{8} Z^2 m c^2 \alpha^2 = \frac{5}{2} R_y = 34 \text{ eV}$$

in 1. Ordnung Störungstheorie.

Für angeregte Zustände ist Mittelwert, daß

$$[\vec{L}_3^{(1)} + \vec{L}_3^{(2)}, V] = 0,$$

so daß Energieverschiebung unabhängig von der m - Quantenzahl,

Für Singulett bzw. Triplett erhält man

$$\Delta E_{ae}^{S,T} = e^2 \left[\int d^3x_1 d^3x_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{x}_1)|^2 |\psi_{200}(\vec{x}_2)|^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \right.$$

$$\left. \pm \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{\psi_{100}^*(\vec{x}_1) \psi_{200}^*(\vec{x}_2) \psi_{100}(\vec{x}_2) \psi_{200}(\vec{x}_1)}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \right]$$

+ für Singulett
- für Triplett

Austauschterm

Bereits ohne explizite Berechnung dieser Integrale versteht man qualitativ:

Der im Ortsraum antisymmetrische Zustand wird durch die Wechselwirkung ($V > 0$) am wenigsten angehoben, da er dort, wo die Wechselwirkung V am größten ist (also bei $\vec{x}_1 = \vec{x}_2$), verschwindet.

→ Orthohelium (Spin = 1, symmetrische Spinwellenfkt.) liegt tiefer als Parahelium (Spin = 0, antisymmetrische Spinwellenfkt.)

Das gilt allgemein:

Der Zustand höchster Spinsymmetrie (\leftrightarrow höchster Spin) liegt am tiefsten.

→ Hundsche Regel

Praktische Berechnung der Grundzustandsenergie am besten mit Variationsverfahren (\rightarrow siehe Übung)