

# 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 Einzelchenoperatoren → 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  $\psi^+$  symmetrischer Ortswellenfkt. ( $\psi^-$  antisymmetr.)  
und  $\chi^-$  antisymmetrischer Spinwellenfkt. ( $\chi^+$  symmetr.)

$\chi^+$  entspricht Triplett,

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

$\chi^-$  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,  $n=n'=1$ ,  $E=2E_1$ ,

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

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

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

↖ Parabelium

↖ 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

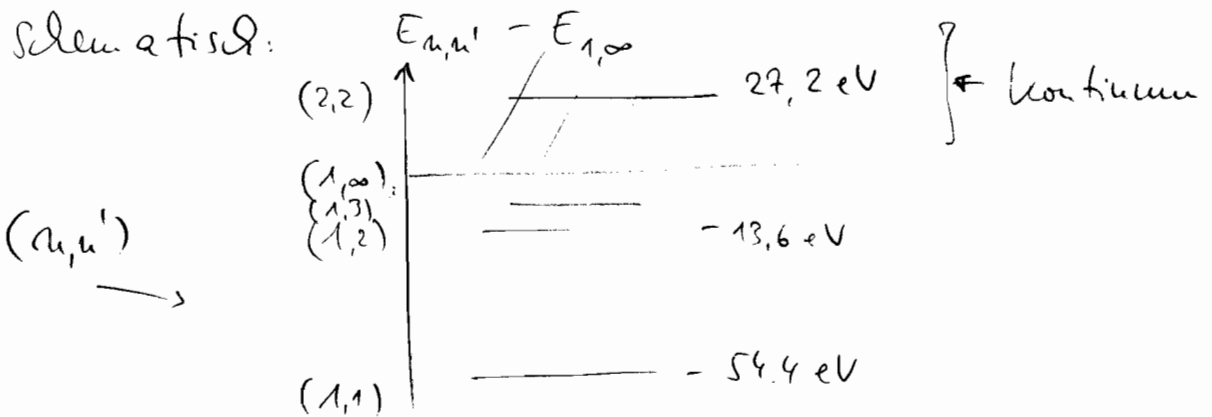
Ionisierungsenergie für den Grundzustand ist

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

→ 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

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

$$\times \int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$$

$$= (4\pi)^2 \frac{1}{\max(r_1, r_2)}$$

woraus

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

in 1. Ordnung Störungstheorie

Für angeregte Zustände ist nützlich,  
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

$$\Delta E_{ne}^{S,T} = e^2 \left[ \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{x}_1)|^2 |\psi_{n\ell 0}(\vec{x}_2)|^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \right.$$

$$\left. \pm \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{\psi_{100}^*(\vec{x}_1) \psi_{n\ell 0}^*(\vec{x}_2) \psi_{100}(\vec{x}_2) \psi_{n\ell 0}(\vec{x}_1)}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \right]$$

+ 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 ( $\leftrightarrow$  höchste Spin) liegt am tiefsten

→ Hundsche Regel

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