Frumeinda- og ljósfræði:

Helín

Kafli 3

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

3. vika vor 2021

Inngangur

- Helín hefur aðeins tvær rafeindir
- Til að lýsa kerfi sem hefur tvær agnir þarf að grípa til aðferða sem nýtast í fjöleindakerfum
- Skilningur á tveggja rafeinda kerfi er nægjanlegur til að skilja flest atómkerfi sem hér verður fjallað um

Grunnástand helíns

- Tveimur rafeindum í Coulomb mætti með hleðslu Ze, kjarna atóms, er lýst með Schrödinger jöfnu

$$\left\{\frac{-\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla_1^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla_2^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right)\right\}\psi = E\psi$$

- Hér er $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ fjarlægð milli rafeindar 1 og rafeindar 2 og rafstöðufráhrindikrafturinn er í réttu hlutfalli við $1/r_{12}$

- Ef við lítum fram hjá þessum fráhrindikrafti má rita

$$(H_1 + H_2)\psi = E^{(0)}\psi$$

þar sem

$$H_1 \equiv \frac{-\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad \text{og} \quad H_2 \equiv \frac{-\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

Grunnástand helíns

- Ef við ritum bylgjufall atómsins sem margfeldi bylgjufalla fyrir hvora rafeind
$$\psi = \psi(1)\psi(2)$$
þá má kljúfa $(H_1 + H_2)\psi = E^{(0)}\psi$ upp í tvær einnar rafeindar Scrödinger jöfnur
$$H_1\psi(1) = E_1\psi(1)$$
og
$$H_2\psi(2) = E_2\psi(2)$$
- Lausnir þessara einnar rafeindar jafna eru hydrogenic bylgjuföll með orku sem er gefin með Rydberg jöfnunni

Grunnástand helíns

- Helín hefur $Z = 2$ og í grunnástandi beggja rafeindanna hefur orku

$$E_1 = E_2 = -4hcR_\infty = -54.4\ \mathrm{eV}$$

- Heildar orka atómsins (lítum framhjá fráhrindikrafti) er

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 = -109\ \mathrm{eV}$$

- Nú reiknum við truflun sem stafar af fráhrindikrafti
- Kerfið hefur rúmbylgjufall

$$\psi_{1\mathrm{s}^2} = R_{1\mathrm{s}}^{Z=2}(r_1) R_{1\mathrm{s}}^{Z=2}(r_2) \times \frac{1}{4\pi}$$

Grunnástand helíns

- Væntigildi fráhrindikraftsins er

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty\int_0^\infty \psi^*_{1s^2}\frac{1}{r_{12}}\psi_{1s^2}r_1^2\mathrm{d}r_1 r_2^2\mathrm{d}r_2 = 34 \text{ eV}$$

- Þegar þetta er lagt við $E^{(0)}$ fæst orkan

$$E(1s^2) = -109 + 34 = -75 \text{ eV}$$

- Það kostar 75 eV að fjarlægja báðar rafeindirnar frá helín atómi og skilja það eftir sem tvíjónað He^{++}
- Til að fara frá He^+ til He^{++} tekur 54.4 eV
- Svo að fyrsta jónunarorka – fjarlægja eina rafeind frá He til að mynda He^+ – er $\mathcal{E}_{iz} \simeq 75 - 54 \simeq 21$ eV

Grunnástand helíns

- En væntigildið er stórt í samanburði við bindiorkuna og hefur því veruleg áhrif á bylgjufallið
- Nauðsynlegar leiðréttingar á bylgjufallinu eru fengnar með því að beita hnikunaraðferðum
- Þessi aðferð gefur gildi sem er nálegt mældri jónunarorku helíns 24.6 eV
- Helín hefur stærstu aðra jónunarorku allra frumeinda vegna lokaðs $n = 1$ hvels

Grunnástand helíns

- Samkvæmt einsetulögmáli Pauli geta tvær rafeindir ekki haft sömu skammtatölur
- Þess vegna þarf að vera enn ein skammtatala fyrir 1s rafeindir – sem er spuni
- Það hvernig hvel atóma eru fyllt í lotukerfinu bendir til að tvö spunaástönd séu tengd við hvert mengi rúmskammtatalna n, l, og m_l
- Hafið í huga að rafstöðuorka er óháð spuna og finna má rúmbylgjuföllin án þess að finna eiginföll spuna

$\Longrightarrow$ Dæmi 3.1

$\Longrightarrow$ Dæmi 3.2

Örvuð ástönd helíns

- Til að finna orku örvaðra ástanda beitum við sömu aðferðum og fyrir grunnástandið
- Fyrst lítum við framhjá fráhrindikrafti og skoðum tvær einnar rafeindar lausnir

$$u_{1\mathrm{s}}(1) = R_{1\mathrm{s}}(r_1) \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$u_{nl}(2) = R_{nl}(r_2) Y_{l,m}(\theta_2, \phi_2)$$

fyrir röðunina $nl1\mathrm{s}$

Örvuð ástönd helíns

- Rúmhluti bylgjufalls atómsins er margfeldið

$$\psi_{\text{space}} = u_{1\text{s}}(1)u_{nl}(2)$$

- Annað bylgjufall hefur sömu orku

$$\psi_{\text{space}} = u_{1\text{s}}(2)u_{nl}(1)$$

- Þetta er skipta margfeldni (e. exchange degeneracy)
- Til að taka með í reikningin fráhrindikraftinn verður að beita truflanareikningum

Örvuð ástönd helíns

- Ritum jöfnu Schrödinger sem

$$(H_0 + H')\psi = E\psi$$

þar sem $H_0 = H_1 + H_2$ og við tökum fráhrindikraftinn milli rafeindanna

$$H' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

sem truflun

- Einnig er

$$H_0\psi = E^{(0)}\psi$$

þar sem $E^{(0)} = E_1 + E_2$ er ótruflaða orkan

Örvuð ástönd helíns

- Orkan sem stafar af trufluninni er

$$\Delta E = E - E^{(0)}$$

eða

$$H'\psi = \Delta E\psi \qquad (*)$$

- Almenn jafna fyrir bylgjufall með orku $E^{(0)}$ er

$$\psi = au_{1\mathrm{s}}(1)u_{nl}(2) + bu_{1\mathrm{s}}(2)u_{nl}(1)$$

þar sem a og b eru stuðlar

Örvuð ástönd helíns

- Ef $u^*_{1\mathrm{s}}(1)u^*_{nl}(2)$ eða $u^*_{1\mathrm{s}}(2)u^*_{nl}(1)$ er stungið inn í jöfnu (*) þá gefur tegrun yfir rúmhnitin fyrir hvora rafeind (r_1, θ_1, ϕ_1) og (r_2, θ_2, ϕ_2) tvær tengdar jöfnur

$$\begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \Delta E \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

  sem er jafna (*) í fylkjaframsetningu

- Beint tegur er

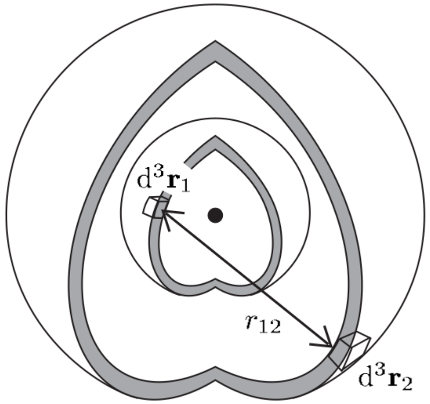
$$J = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int |u_{1\mathrm{s}}(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |u_{nl}(2)|^2 \mathrm{d}\mathbf{r}_1^3 \mathrm{d}\mathbf{r}_2^3$$

  eða

$$J = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_{1\mathrm{s}}(r_1)\rho_{nl}(r_2)}{r_{12}} \mathrm{d}\mathbf{r}_1^3 \mathrm{d}\mathbf{r}_2^3$$

Örvuð ástönd helíns

- Hér er $\rho_{1s} = -e|u_{1s}(1)|^2$ er hleðsluþéttleikadreifing fyrir rafeind 1 og $\rho_{nl} = -e|u_{nl}(2)|^2$ er hleðsluþéttleikadreifing fyrir rafeind 2
- Þetta tegur lýsir Coulomb fráhrindikrafti þessara hleðsluskýa



Frá Foot (2005)

- Bein tegur fyrir $1snl$ í helíni sem svarar til Coulomb fráhrindikrafts milli tveggja kúlusamhverfra hleðslu skýa

Örvuð ástönd helíns

- Skiptitegrið er

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int\int u_{1s}^*(1) u_{nl}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} u_{1s}(2) u_{nl}(1) \mathrm{d}\mathbf{r}_1^3 \mathrm{d}\mathbf{r}_2^3$$

- Þetta tegur hefur enga sígilda samsvörun með hleðslu dreifingu
- Kúlusamhverfa 1s bylgjufallsins gerir það að verkum að þetta tegur er fremur auðvelt að framkvæma
- Eigingildin ΔE eru fundin með

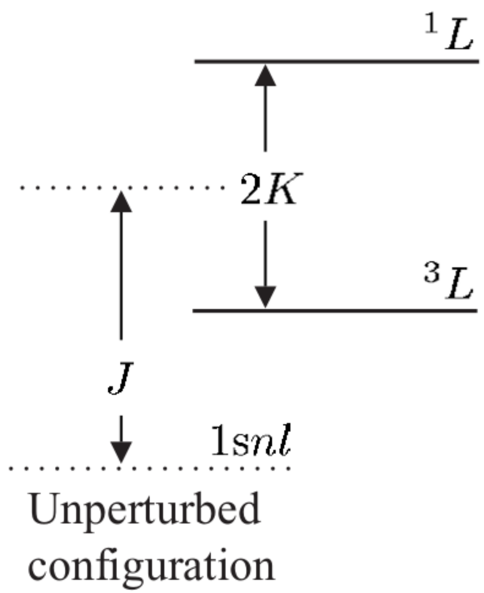
$$\begin{vmatrix} J - \Delta E & K \\ K & J - \Delta E \end{vmatrix} = 0$$

Örvuð ástönd helíns

- Rætur þessarar ákveðu eru

$$\Delta E = J \pm K$$

- Beina tegrið hliðrar báðum orkustigum saman en skipti tegrið veldur orkuklofnun sem nemur $2K$



Frá Foot (2005)

Örvuð ástönd helíns

- Stungið aftur inn í

$$\psi = a u_{1\mathrm{s}}(1) u_{nl}(2) + b u_{1\mathrm{s}}(2) u_{nl}(1)$$

  gefur tvo eiginvigra þar sem $b = a$ og $b = -a$

- Þeir svara til samhverfs (S) og andsamhverfs (A) bylgjufalla

$$\psi^{\mathrm{S}}_{\mathrm{space}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{u_{1\mathrm{s}}(1) u_{nl}(2) + u_{1\mathrm{s}}(2) u_{nl}(1)\}$$

$$\psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{space}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{u_{1\mathrm{s}}(1) u_{nl}(2) - u_{1\mathrm{s}}(2) u_{nl}(1)\}$$

Örvuð ástönd helíns

- Bylgjufallið $\psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{space}}$ hefur eiginorku

$$E^{(0)} + J - K$$

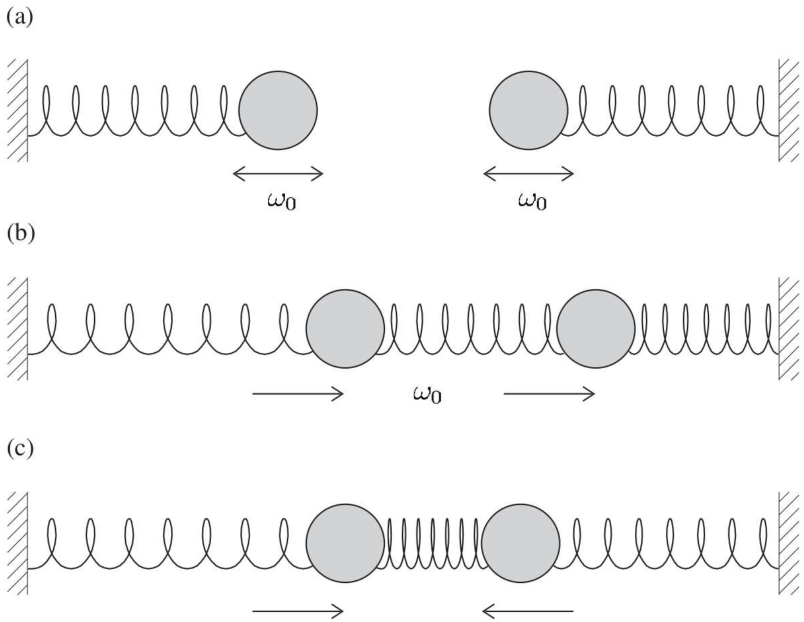
og bylgjufallið $\psi^{\mathrm{S}}_{\mathrm{space}}$ hefur eiginorku

$$E^{(0)} + J + K$$

- Oft er litið svo á að í andsamhverfu bylgjufalli forðist rafeindirnar hvor aðra $\psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{space}} = 0$ fyrir $r_1 = r_2$ og líkur á að finna rafeind 1 nálægt rafeind 2 séu litlar

Örvuð ástönd helíns

- Það að bæði samhverf og andsamhverf bylgjuföll koma fram hefur sígilda samsvörun



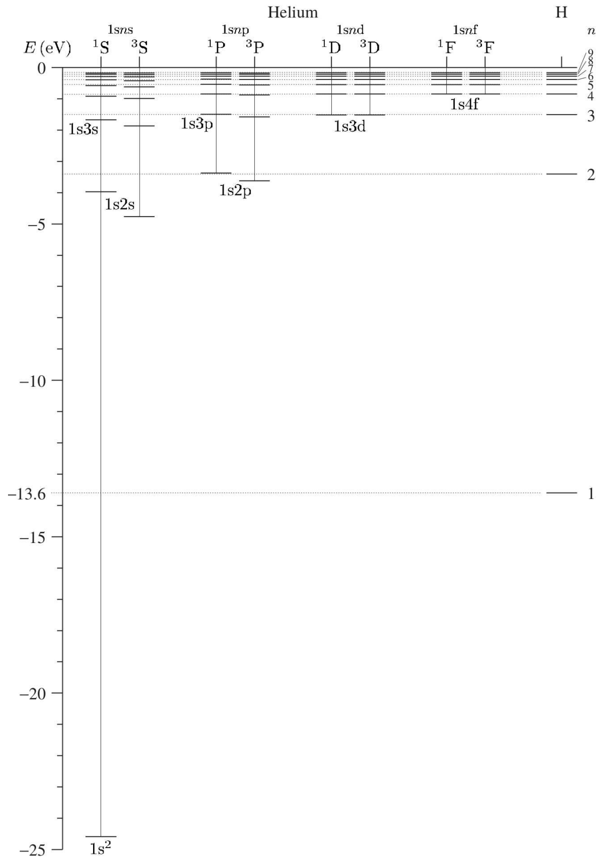
Frá Foot (2005)

- Kerfi tveggja sveiflna sem hafa sömu hermitíðni, sem víxlverka, hefur samhverfa og andsamhverfa bylgjuhætti

Örvuð ástönd helíns

- Skiptitegrið minnkar með hækkandi n og l vegna minnkandi skörunar bylgjufalla örvaðrar rafeindar og 1s-rafeinda
- Þetta kemur til vegna lögunar bylgjufalla rafeindanna
- Þrátt fyrir þetta stefnir beina tegrið ekki á núll með hækkandi n og l
- Örvaða ástandið sér kjarnhleðslu $+2e$ sem er umlukin með hleðsluskýi 1s rafeindar – fjarri kjarnanum þar sem nl-rafeindin hefur verulega viðkomu finnur hún fyrir Coulomb mætti frá +1e hleðslu
- Þannig hefur örvaða rafeindin svipaða orku og rafeind á vetnisatómi
- En við byrjuðum með þau rök að bæði 1s- og nl-rafeindin hafi orku sem er gefin með Rydberg jöfnunni fyrir $Z = 2$
- Beina tegrið J er jafnt mismun þessara orkustiga

Örvuð ástönd helíns



Frá Foot (2005)

- Orkustig helín atóms og vetnis atóms

Örvuð ástönd helíns

- Hamiltonian fyrir rafstöðu fráhrindingu er í réttu hlutfalli við

$$\frac{1}{r_{12}} \equiv \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

  sem víxlast við virkjann breytir ögn 1 í ögn 2 eða $1 \longleftrightarrow 2$

- Rafeindir eru fermíeindir (e. fermions) svo að atóm hefur heildarbylgjuföll sem eru andsamhverf með tilliti til umröðunar á merkingum

- Fermíeindir hafa bylgjuföll sem eru andsamhverf með tilliti til breytingar á merkingu agna og bóseindir hafa samhverf bylgjuföll

Örvuð ástönd helíns – eiginástönd spuna

- Rafstöðu fráhrindikraftur á milli tveggja rafeinda leiðir til bylgjufallana

  $$\psi^{\mathrm{S}}_{\mathrm{space}} \quad \text{og} \quad \psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{space}}$$

  í örvuðu ástandi helín atóms

- Grunnástandið er sértilfelli þar sem báðar rafeindirnar hafa sama rúmbylgjufall og bara samhverfar lausnir koma fram

- Hvorki H_0 né H' hafa vísun til spuna rafeindanna

Örvuð ástönd helíns – eiginástönd spuna

- Rafeindir eru fermíeindir svo atóm hafa heildarbylgjuföll sem eru andsamhverf með tilliti til breytingar á merkingu agna
- Þetta krefst þess að $\psi^{\mathrm{S}}_{\mathrm{space}}$ er tengt við andsamhverft spuna fall $\psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{spin}}$ og öfugt
$$\psi = \psi^{\mathrm{S}}_{\mathrm{space}}\psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{spin}} \quad \text{og} \quad \psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{space}}\psi^{\mathrm{S}}_{\mathrm{spin}}$$
- Þau andsamhverfu bylgjuföll sem við setjum hér fram uppfylla það að hafa tiltekna samhverfu með tilliti til skipta á óaðgreianlegum ögnum
- Við finnum nú spuna eiginföllin nákvæmlega
- Við notum táknið $\uparrow$ og $\downarrow$ fyrir $m_{\mathrm{s}} = 1/2$ annars vegar og $m_{\mathrm{s}} = -1/2$ hins vegar

Örvuð ástönd helíns – eiginástönd spuna

- Rafeindirnar hafa fjórar mögulegar samsetningar á

$$\psi^{\mathrm{S}}_{\mathrm{spin}} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\} \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$$

sem svara til $S = 1$ og $M_S = +1, 0, -1$ og andsamhverft fall

$$\psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{spin}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\}$$

sem svara til $S = 0$ (með $M_S = 0$)

Örvuð ástönd helíns – eiginástönd spuna

- Eiginástöndin eru oft táknuð ${}^{2S+1}L$, þar sem S er heildar spuni og L er heildar hverfiþungaskammtatala
- 1snl röðunin í helíni er $L = l$, og leyfð ástönd eru ${}^{1}L$ og ${}^{3}L$ þannig að 1s2s röðunin í helíni gefur ^{1}S og ^{3}S, þar sem S stendur fyrir $L = 0$

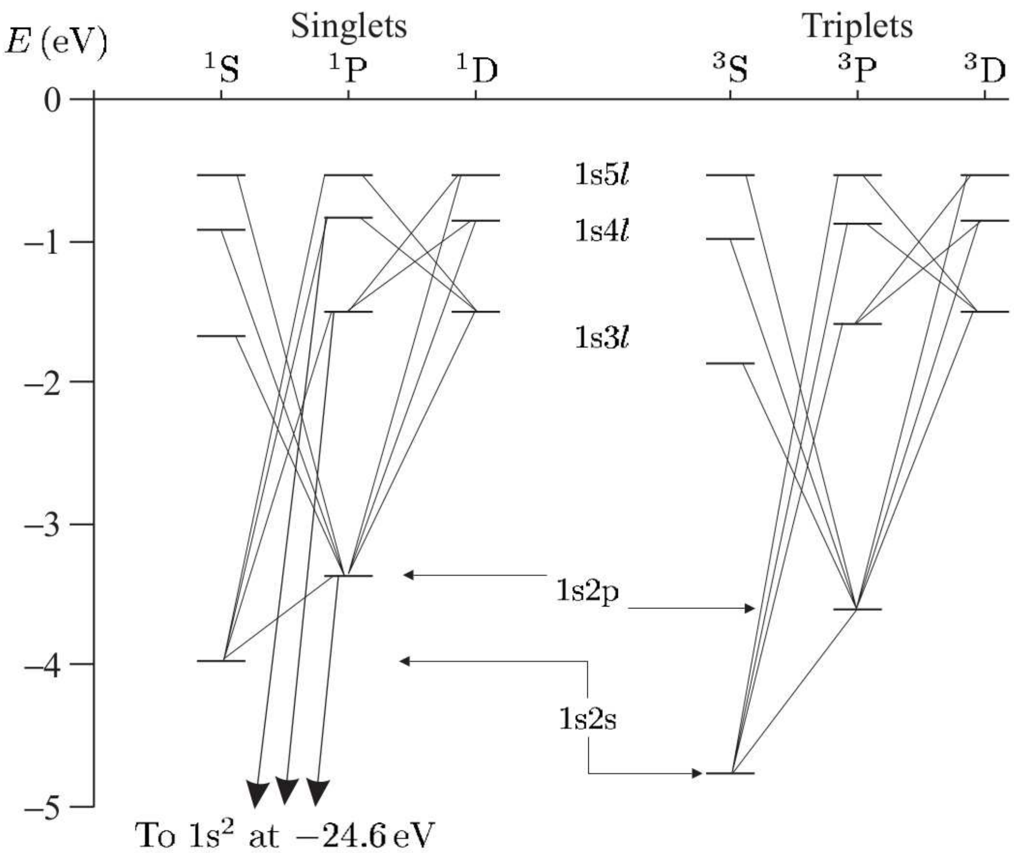
Örvuð ástönd helíns – færslur í helíni

- Til þess að ákvarða hvaða færslur eru leyfðar í milli orkustiga helíns þarf að setja fram valreglu fyrir spuna
- Heildar skammtatala spuna tekur ekki breytingum í færslu rafsviðstípóls
- Í fylkisstakinu

  $$\langle \psi_{\text{final}} | r | \psi_{\text{initial}} \rangle$$

  þá verkar virkinn r ekki á spunann
- Þar af leiðir að ef ψ_{final} og ψ_{initial} hafa ekki sama gildi á S, þá eru spunaföllin þverstæð (e. orthogonal) og fylkisstakið er núll
- Þessi valregla gefur færslurnar sem sjást á mynd

Örvuð ástönd helíns – færslur í helíni



Frá Foot (2005)

Mat á tegrum í helíni

- Hér reiknum við beina- og skiptitegrið til að fá mat á orkustig helín atóms
- Þetta gefur okkur dæmi um hvernig nota má bylgjuföllin til að framkvæma reikninga þar sem ekki eru fyrir hendi sígildar brautir
- Tegrin koma til vegna vegna Coulomb víxverkun milli rafeindanna og eru meðhöndluð með hreinni skammtafræði

Mat á tegrum í helíni – grunnástand

- Til að reikna orkustig $1s^2$ röðuninnar þarf að finna væntigildi $e/4\pi\epsilon_0 r_{12}$
- Þetta er sama og að reikna fráhrindingu milli tveggja hleðsluskýa í sígildri rafstöðufræði eins og

$$J = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int\int \frac{\rho_{1\mathrm{s}}(r_1)\rho_{nl}(r_2)}{r_{12}} \mathrm{d}\mathbf{r}_1^3 \mathrm{d}\mathbf{r}_2^3$$

  með $\rho_{1\mathrm{s}}(r_1)$ og $\rho_{nl}(r_2) = \rho_{1\mathrm{s}}(r_2)$

- Við gætum reiknað orku hleðsludreifingar rafeindar 1 í mættinu sem stafar frá rafeind 2 og öfugt
- En hér gerum við það ekki, heldur notum aðferð sem byggir á samhverfu

Mat á tegrum í helíni – grunnástand

- Rafeind 1 myndar rafstöðumætti við r_2 sem er gefið með

$$V_{12}(r_2) = \int_0^{r_2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \rho(r_1) \mathrm{d}^3\mathbf{r}_1$$

- Kúlusamhverfa s-rafeinda þýðir að hleðsla innan $r_1 < r_2$ virkar sem punkt hleðsla í upphafspunki, eða

$$V_{12}(r_2) = \frac{Q(r_2)}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

þar sem $Q(r_2)$ er hleðsla innan radía r_2 sem er gefin með

$$Q(r_2) = \int_0^{r_2} \rho(r_1) 4\pi r_1^2 \mathrm{d}r_1$$

Mat á tegrum í helíni – grunnástand

- Rafstöðuorkan sem kemur til vegna fráhrindingar er

$$E_{12} = \int_0^\infty V_{12}(r_2)\rho(r_2)4\pi r_2^2 \mathrm{d}r_2$$

- Fyrir $1\mathrm{s}^2$ röðunina er nákvæmlega sama framlag til orkunnar frá $V_{21}(r_1)$, (hlut)mættið við r_1 sem stafar frá rafeind 2
- Þar með er heildar orka fráhrindingar milli rafeindanna tvöföld það sem gefið er að ofan

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd

- Fyrir radíal bylgjufall 1s rafeindar er

$$J_{1s^2} = 2 \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \left\{ \int_0^{r_2} \frac{1}{r_1} 4Z^3 \exp(-(Z/a_0)2r_1) r_1^2 \mathrm{d}r_1 \right\}$$

$$\times 4Z^3 \exp(-(Z/a_0)2r_2) r_2^2 \mathrm{d}r_2$$

eða

$$J_{1s^2} = \frac{e^2/4\pi\epsilon_0}{2a_0} \frac{5}{4} Z = (13.6\ \mathrm{eV}) \times \frac{5}{4} Z$$

- Fyrir helín gefur þetta

$$J_{1s^2}^{Z=2} = 34\ \mathrm{eV}$$

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd

- $1snl$ röðunin í helíni hefur orkustig sem er nálægt þeim fyrir $nl-$rafeindina í vetni – það er 1s2p röðunin fyrir 2p rafeind hefur svipaða bindiorku og $n = 2$ hvelið í vetni
- Augljós skýring væri að, í Bohr líkaninu liggur 2p rafeindin utan við 1s brautina svo að innri rafeindin skermi þá ytri fyrir fullri helðslu kjarnans
- Ef við beitum svipuðum rökum í skammtafræðilegri meðferð á helíni fáum við Hamiltonian

$$H = H_{0\mathrm{a}} + H'_{\mathrm{a}}$$

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd

- Hér er
$$H_{0\mathrm{a}} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$
og
$$H'_\mathrm{a} = \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right)$$

- Í jöfnunni fyrir $H_{0\mathrm{a}}$ finnur rafeind 2 fyrir Coulomb aðdrætti vegna hleðslu $+1e$

- Fyrir H'_a er frádráttur $e^2/4\pi\epsilon_0$ frá fráhrindikraftinum vegna þessa að truflunin stefnir á núll í mikilli fjarlægð frá kjarnanum

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd

- Ólík meðferð á rafeindunum gerir málið nokkuð flóknara en þetta hefur verið reiknað

$$J_{1snl} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int\int \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right) |u_{1\mathrm{s}}(1)|^2 |u_{nlm}(2)|^2 \mathrm{d}^3\mathbf{r}_1 \mathrm{d}^3\mathbf{r}_2$$

- Þetta tegur þarf að reikna með viðeigandi bylgjuföllum, þ.e. $u_{nlm}^{Z=1}$ fremur enn $u_{nlm}^{Z=2}$, og $u_{nlm}^{Z=2}$ eins og áður

- Fyrir örvaða rafeind

$$u_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

þar sem $R_{nl}(r)$ er radíal bylgjufall fyrir $Z = 1$

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd

- Við ritum þá beina tegrið

$$J_{1snl} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int_0^\infty\int_0^\infty J(r_1,r_2)R_{10}^2(r_1)R_{nl}^2(r_2)r_1^2\mathrm{d}r_1 r_2^2\mathrm{d}r_2$$

þar sem hornþættirnir eru geymdir í fallinu

$$J(r_1,r_2) = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left(\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_2}\right)\frac{1}{4\pi}|Y_{lm}(\theta_2,\phi_2)|^2$$
$$\times \sin\theta_1\mathrm{d}\theta_1\mathrm{d}\phi_1\sin\theta_2\mathrm{d}\theta_2\mathrm{d}\phi_2$$

- Til að reikna þetta tegur þarf að rita $1/r_{12}$ á forminu

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_2}\sum_{k=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^k\frac{4\pi}{2k+1}\sum_{q=-k}^{k}Y_{k,q}^*(\theta_1,\phi_1)Y_{k,q}(\theta_2,\phi_2)$$

fyrir $r_2 > r_1$ (og $r_1 \leftrightarrow r_2$ þegar $r_1 > r_2$)

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd

- Aðeins liðurinn fyrir $k = 0$ lifir af tegruninа yfir hornin og

$$J(r_1, r_2) = \begin{cases} 0 \ \text{ fyrir } \ r_1 < r_2 \\ 1/r_1 - 1/r_2 \ \text{ fyrir } \ r_1 > r_2 \end{cases}$$

- Þegar $r - 1 < r_2$ þá gilda skermunarrökin og

$$H'_{\rm a} = \frac{\hbar^2}{2m_{\rm e}} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right)$$

  er góð lýsing

- Þegar $r_1 > r_2$ er mættið í réttu hlutfalli við $-2/r_2 - 1/r_1$ og $J(r_1, r_2)$ tekur tillit til mismunar milli þessa og $-2/r_1 - 1/r_2$ sem er notað í $H_{0\rm a}$

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd

- Þar með er

$$J_{1snl} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \left\{ \int_{r_2}^\infty \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) R_{10}^2(r_1) r_1^2 \mathrm{d}r_1 \right\} R_{nl}^2(r_2) r_2^2 \mathrm{d}r_2$$

- Mat á þessu tegri fyrir 1s2p gefur

$$J_{1\mathrm{s}2\mathrm{p}} = -2.8 \times 10^{-2}\ \mathrm{eV}$$

sem er þremur stærðarþrepum lægra en $J_{1\mathrm{s}^2}^{Z=2}$

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd – skiptitegur

- Skiptitegrið er

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int\int u_{1s}^*(1) u_{nl}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} u_{1s}(2) u_{nl}(1) \mathrm{d}\mathbf{r}_1^3 \mathrm{d}\mathbf{r}_2^3$$

  nema hvað nú er $u_{nlm}^{Z=1}$ fremur enn $u_{nlm}^{Z=2}$ (og $u_{1s}^{Z=2}$ eins og áður)

- Meðal bylgjufallanna

$$u_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

  er það aðeins radíal þátturinn sem er háður Z

- Við ritum þess vegna skiptitegrið sem

$$K_{1snl} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int\int K(r_1, r_2) R_{1s}(r_1) R_{nl}(r_1) R_{1s}(r_2) R_{nl}(r_2) r_1^2 \mathrm{d}r_1 r_2^2 \mathrm{d}r_2$$

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd – skiptitegur

- Fallið $K(r_1, r_2)$ inniheldur horntegrin og er

$$K(r_1, r_2) = \int\int\int\int \frac{1}{r_{12}} Y^*_{lm}(\theta_1, \phi_1) \frac{1}{4\pi} Y_{lm}(\theta_2, \phi_2)$$
$$\times \sin\theta_1 \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\phi_1 \sin\theta_2 \mathrm{d}\theta_2 \mathrm{d}\phi_2$$

- Fyrir $1snp$ röðina er það aðeins annar liður raðarinnar, með $k = 1$ lifir tegrunina, svo að

$$K(r_1, r_2) = \begin{cases} r_1/3r_2^2 \ \text{fyrir} \ r_1 < r_2 \\ r_2/3r_1^2 \ \text{fyrir} \ r_2 < r_1 \end{cases}$$

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd – skiptitegur

- Þar með er

$$J_{nl} = \int_0^\infty \mathrm{d}r_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2) \int_0^\infty \mathrm{d}r_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1) \frac{1}{r_>}$$

og

$$K_{nl} = \frac{1}{2l+1} \int_0^\infty \mathrm{d}r_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2)$$
$$\times \int_0^\infty \mathrm{d}r_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1) \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}}$$

þar sem $r_<$ er hið minna og $r_>$ er hið stærra af r_1 og r_2 og fyrsta nálgun fyrir orkuleiðréttingu

$$\Delta E_{nl} = J_{nl} \pm K_{nl}$$

Heimild: Bransden and Joachain (1983)

Mat á tegrum í helíni – örvuð ástönd – skiptitegur

- Fyrir 1s2p röðina er klofnunin á milli ^{3}P og ^{1}P

$$2K_{\rm 1s2p} \simeq 0.21 \text{ eV}$$

  sem er nálægt mælda gildinu 0.25 eV

- Það að gera ráð fyrir að rafeindin liggi utan við 1s bylgjufallið er ekki góð nálgun fyrir 1sns röðina þar sem $\psi_{n{\rm s}}$ hefur endanlegt gildi og aðferðin við að reikna J og K hér að ofan er ekki alveg áreiðanleg

- 1s2s röðun helíns hefur singlet-triplet aðskilnað

$$E(^1{\rm S}) - E(^3{\rm S}) = K_{\rm 1s2s} \simeq 0.80 \text{ eV}$$

  og beina tegrið er einnig stærra en fyrir 1s2p

$\Longrightarrow$ Dæmi 3.3

Frekari upplýsingar

- Þessi kafli er að mestu byggður á kafla 3 hjá Foot (2005). Ítarlega umfjöllun má finna í kafla 6 hjá Bransden and Joachain (1983).

Heimildir

Bransden, B. H. and C. J. Joachain (1983). *Physics of Atoms and Molecules*. Essex, England: Longman.

Foot, C. J. (2005). *Atomic Physics*. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press.