

1. A He atom alsó gerjesztett állapotai

A helium atom Hamilton operátora atomi egységekben:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} = h(1) + h(2) + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \quad (1)$$

Nulladik közelítésként keressük a Hamilton operátor getjesztett állapotát hidrogén szerű sajátállapotok szimmetrizált szorzataként. Tudjuk, hogy a teljes hullámfüggvénynek antiszimmetrikusnak kell lennie az elektronok felcserélésével szemben. A He atom állapotai vagy $S = 0$ spin szingulett, vagy $S = 1$ spin triplett állapotok lehetnek. Tudjuk, hogy a szingulett állapot antiszimmetrikus,

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

míg a triplett állapot szimmetrikus lesz:

$$|1, 1\rangle = \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right), \quad |1, -1\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle.$$

Az S^2 sajátállapotok térbeli része ennek megfelelően a szingulett esetben szimmetrikus, triplett esetben pedig antiszimmetrikus kell, hogy legyen:

$$S = 0, \quad |\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle|2lm\rangle + |2lm\rangle|100\rangle)$$

$$S = 1, \quad |\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle|2lm\rangle - |2lm\rangle|100\rangle),$$

ahol az első ket állapotnak mindeig \mathbf{r}_1 , a második ket állapotnak pedig \mathbf{r}_2 a változója.

Határozzuk meg az energia várható értékét a $|\Phi_0\rangle$ és $|\Phi_1\rangle$ állapotokban. Nyilvánvalóan az $|nlm\rangle$ állapotok sajátállapotai az 1. számú egyenletben szereplő h operátornak E_n sajátértékkel. Ezt kihasználva:

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E_1 + E_2 + \langle 100 | \langle 2lm | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 100 \rangle | 2lm \rangle + \langle 100 | \langle 2lm | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 2lm \rangle | 100 \rangle$$

$$\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle = E_1 + E_2 + \langle 100 | \langle 2lm | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 100 \rangle | 2lm \rangle - \langle 100 | \langle 2lm | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 2lm \rangle | 100 \rangle$$

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$J_{lm} = \langle 100 | \langle 2lm | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 100 \rangle | 2lm \rangle$$

$$K_{lm} = \langle 100 | \langle 2lm | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 2lm \rangle | 100 \rangle.$$

Az energiákat a következőképpen írhatjuk fel az új jelölésekkel:

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E_1 + E_2 + J_{lm} + K_{lm}$$

$$\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle = E_1 + E_2 + J_{lm} - K_{lm}$$

Belátható, hogy a J_{lm} Coulomb és K_{lm} kicsérélődési integrálok függetlenek m -től. Leolvasható, hogy az $S = 1$ triplett gerjesztett állapot energiája a kicsérélődési tag miatt alacsonyabb, mint az $S = 0$ szingulett állapoté. Általában a magasabb össz spinű állapotok energiája alacsonyabb a kicsérélődési energia miatt. Ezt a szabályt hívjuk az első Hund szabálynak.