Helijev atom

Helijev atom je sestavljen iz jedra z nabojem 2+ in dveh elektronov, ki se gibljeta v okolici jedra. Je po atomu vodika najpreprostejši atom, vendar je že dovolj kompliciran, da analitična rešitev ni več možna. Imamo namreč problem treh delcev, ki v kvantni mehaniki ni analitično rešljiv. Hamitonov operator za atom helija je sestavljen iz kinetičnih energij za oba elektrona, potencialnih energij obeh elektronov v polju jedra in medsebojnega odboja elektronov

$$\widehat{\mathrm{H}} = -\frac{\hbar^2\nabla_1^2}{2\mathrm{m}} - \frac{\hbar^2\nabla_2^2}{2\mathrm{m}} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0|\overrightarrow{r_1}-\overrightarrow{r_2}|}$$

Hamiltonov operator smo zapisali v splošni obliki. Naboj jedra je enak Z, se pravi da poleg atoma helija s tem Hamiltonovim operatorjem opišemo tudi ione kot so H^-, Li^+, Be^{2+} itd. Zaradi člena, ki opisuje odboj med elektronoma in vsebuje člene z koordinatami prvega in drugega elektrona, sistem ni analitično rešljiv. Ta sistem lahko opišemo le z uporabo približnih metod, kot sta variacijska metoda in metoda motnje.

Metoda motnje

Pri teorije motnje moramo Hamiltonov operator razdeliti na del, za katerega poznamo rešitev, in na motnjo. V primeru sistema dveh elektronov znamo rešiti sistem, če se elektrona ne odbijata

$$\widehat{H_0} = -\frac{\hbar^2\nabla_1^2}{2m} - \frac{\hbar^2\nabla_2^2}{2m} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}$$

Motnja je torej odbojni člen med elektronoma

$$\widehat{H'} = \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0|\overrightarrow{r_1}-\overrightarrow{r_2}|}$$

Sedaj moramo najprej rešiti nemoteni del

$$\widehat{H_0}\psi(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}) = E_0^0\psi(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2})$$

Hamitonov operator $\widehat{H_0}$ lahko zapišemo kot vsoto dveh eno elektronskih Hamitonovih operatorjev za eno elektronski sistem $\widehat{H_H}$

$$\widehat{H_0} = -\frac{\hbar^2\nabla_1^2}{2m} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2\nabla_2^2}{2m} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} = \widehat{H_H}(\overrightarrow{r_1}) + \widehat{H_H}(\overrightarrow{r_2})$$

Sistem rešimo tako, da ločimo spremenljivke

$$\psi(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}) = \psi_H(\overrightarrow{r_1})\psi_H(\overrightarrow{r_2})$$

Rešitve za ψ_H pa so kar znane elektronske funkcije, ki smo jih imeli pri vodiku podobnih sistemih, se pravi za osnovno stanje imamo kar produkt 1s valovnih funkcij, saj bomo videli, da je takrat energija najnižja

$$\psi_H(\overrightarrow{r_1}) = \psi_{1s}(\overrightarrow{r_1}) = \psi_{100}(\overrightarrow{r_1}) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Za to funkcijo velja

$$\widehat{H_H}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1}) = E_{1s}\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})$$

kjer je energija enaka

$$E_{1s} = -13{,}6\ eVZ^2$$

Celotna energija za oba elektrona je enaka

$$\begin{aligned}\widehat{H_0}\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2}) &= \left(\widehat{H_H}(\overrightarrow{r_1}) + \widehat{H_H}(\overrightarrow{r_2})\right)\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2}) \\ &= \widehat{H_H}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2}) + \widehat{H_H}(\overrightarrow{r_2})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2}) \\ &= \psi_{1s}(\overrightarrow{r_2})\widehat{H_H}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1}) + \psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})\widehat{H_H}(\overrightarrow{r_2})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2}) \\ &= \psi_{1s}(\overrightarrow{r_2})E_{1s}\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1}) + \psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})E_{1s}\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2}) = 2E_{1s}\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2})\end{aligned}$$

To pomeni, da je energija sistema brez motnje enaka (številska vrednost je za helij)

$$E_0^0 = 2E_{1s} = -108{,}8\ eV$$

Popravek prvega reda pa dobimo po formuli

$$\begin{aligned}&E_0{}^1 = \langle\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2})|\hat{H}'|\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2})\rangle = \int \psi_{1s}{}^*(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}{}^*(\overrightarrow{r_2})\,\hat{H}'\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}(\overrightarrow{r_2})dV_1dV_2 \\ &= \int \psi_{1s}{}^2(\overrightarrow{r_1})\psi_{1s}{}^2(\overrightarrow{r_2})\,\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0|\overrightarrow{r_1}-\overrightarrow{r_2}|}dV_1dV_2 \\ &= \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \int_0^\infty r_1^2dr_1 \int_0^\infty r_2^2dr_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi sin\vartheta_1 d\vartheta_1 \int_0^\pi sin\vartheta_2 d\vartheta_2\ e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}-\frac{2Zr_2}{a_0}} \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0|\overrightarrow{r_1}-\overrightarrow{r_2}|}\end{aligned}$$

Integrale po kotih φ_1, φ_2 in ϑ_1 lahko izračunamo in dobimo $8\pi^2$ dolžina $|\overrightarrow{r_1}-\overrightarrow{r_2}|$ pa je enaka

$$|\overrightarrow{r_1}-\overrightarrow{r_2}| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2cos\vartheta_2}$$

Sedaj imamo

$$E_0{}^1 = 8\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^\infty r_1^2dr_1 \int_0^\infty r_2^2dr_2 \int_0^\pi sin\vartheta_2 d\vartheta_2\ e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}-\frac{2Zr_2}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2cos\vartheta_2}}$$

Zadnji integral izračunamo z uvedbo nove spremenljivke $cos\vartheta_2 = u$

$$E_0{}^1 = 8\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_{-1}^1 du\; e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}-\frac{2Zr_2}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{r_1^2+r_2^2-2r_1r_2u}}$$

$$= 8\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}-\frac{2Zr_2}{a_0}} \left(\frac{-\sqrt{r_1^2+r_2^2-2r_1r_2u}}{r_1r_2}\right)\Bigg|_{-1}^1$$

$$E_0{}^1 = 8\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}-\frac{2Zr_2}{a_0}} \frac{r_1+r_2-|r_1-r_2|}{r_1r_2}$$

$$= 8\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^\infty r_1 dr_1 \int_0^\infty r_2 dr_2 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}-\frac{2Zr_2}{a_0}} (r_1+r_2-|r_1-r_2|)$$

Sedaj ponovno uvedemo novi spremenljivki $\frac{2Zr_1}{a_0} = v_1$ in $\frac{2Zr_2}{a_0} = v_2$ ter dobimo

$$E_0{}^1 = \frac{e_0^2 Z}{16\pi\varepsilon_0 a_0}\int_0^\infty v_1 dv_1 \int_0^\infty v_2 dv_2 e^{-v_1-v_2} (v_1+v_2-|v_1-v_2|)$$

$$= \frac{e_0^2 Z}{16\pi\varepsilon_0 a_0}\int_0^\infty v_1 dv_1 \left(\int_0^{v_1} v_2 dv_2 e^{-v_1-v_2}(2v_2) + \int_{v_1}^\infty v_2 dv_2 e^{-v_1-v_2}(2v_1)\right) =$$

$$= \frac{e_0^2 Z}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\int_0^\infty e^{-v_1} v_1 dv_1 \left(\int_0^{v_1} v_2{}^2 dv_2 e^{-v_2} + v_1\int_{v_1}^\infty v_2 dv_2 e^{-v_2}\right)$$

Prvi integral po v_2 je enak

$$\int_0^{v_1} v_2{}^2 dv_2 e^{-v_2} = 2 - e^{-v_1}(v_1{}^2 + 2v_1 + 2)$$

ter drugi

$$\int_{v_1}^\infty v_2 dv_2 e^{-v_2} = e^{-v_1}(v_1+1)$$

Za energijo imajo sedaj

$$E_0{}^1 = \frac{e_0^2 Z}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\int_0^\infty e^{-v_1} v_1 dv_1 \big(2 - e^{-v_1}(v_1{}^2+2v_1+2) + v_1 e^{-v_1}(v_1+1)\big)$$

$$= \frac{e_0^2 Z}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\int_0^\infty e^{-v_1} v_1 dv_1 \big(2 - e^{-v_1}(v_1+2)\big)$$

$$= \frac{e_0^2 Z}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\int_0^\infty \big(2e^{-v_1}v_1 - e^{-2v_1}(v_1{}^2+2v_1)\big) dv_1 = \frac{e_0^2 Z}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{5}{4}$$

Popravek prvega reda je (številska vrednost je za helij)

$$E_0{}^1 = 27{,}2 eV Z\frac{5}{8} = 34\ eV$$

Elektronska energija do popravka prvega reda je enaka

$$E_0 = E_0^0 + {E_0}^1 = -2 \cdot 13{,}6\ eVZ^2 + 27{,}2eVZ\frac{5}{8} = 27{,}2eV\left(-Z^2 + Z\frac{5}{8}\right) = -74{,}8\ eV$$

Eksperimentalno določena elektronska energija helija je $-78{,}975\ eV$. Z metodo motnje smo se kar dobro približali pravi vrednosti, še boljše ujemanje bi pa dobili, če bi izračunali še popravek drugega reda. Helij ima dva elektrona, tako da imamo pri heliju dve ionizacijski energiji. Ionizacijska energija je najmanjša potrebna energija, da delcu odstranimo elektron. Prvo ionizacijo pri heliju opiše enačba

$$He \rightarrow He^+ + e^-$$

Prvo ionizacijsko energijo izračunamo tako, da od elektronske energije helijevega iona odštejemo elektronsko energijo helija

$$E_{i1} = -54{,}4\ eV - (-74{,}8\ eV) = 30{,}4\ eV$$

Drugo ionizacijo pa

$$He^+ \rightarrow He^{2+} + e^-$$

Drugo ionizacijsko energijo izračunamo tako, da spremenimo predznak vezavni energiji elektrona v helijevem ionu

$$E_{i2} = -(-54{,}4\ eV) = 54{,}4\ eV\ eV$$

Variacijska metoda

Pri variacijski metodi si moramo izbrati valovno funkcijo, ki bo vsebovala parametre, po katerih bomo odvajali energijo in poiskali minimum. Valovna funkcija elektrona, ko ga ne moti drugi elektron, je kar enaka valovni funkciji stanja 1s

$$\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1}) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Z je naboj jedra, okoli katerega se giblje elektron. Ko je elektron blizu jedra, deluje na elektron sila, ki je posledica naboja Z, ko pa je elektron zelo oddaljen od jedra, je velika verjetnost, da je v področju med njim in jedrom drugi elektron, ki ima negativni naboj. Sila, ki sedaj deluje na elektron, ni več posledica samo naboja Z. Na elektron deluje tudi odbojna sila elektrona in na elektron deluje rezultanta, za katero lahko rečemo, da je posledica jedra z nekim manjšim efektivnim nabojem Z_e. Valovno funkcijo lahko sedaj zapišemo s tem efektivnim nabojem kot

$$\psi_{1s}(\overrightarrow{r_1}) = 2\left(\frac{Z_e}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z_e r_1}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Hamiltonov operator za dva elektrona v okolice jedra z nabojem Z v atomskih enotah je enak

$$\hat{H} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{r_2}|}$$

Valovna funkcija $\psi_{1s}(\vec{r_1})$ je lastna funkcija za gibanje elektrona v okolici jedra za nabojem Z_e

$$\widehat{H_H} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z_e}{r_1}, \widehat{H_H}\psi_{1s}(\vec{r_1}) = -\frac{{Z_e}^2}{2}\psi_{1s}(\vec{r_1})$$

Energijo smo tu pisali v atomskih enotah (atomska enota energije je 27,2 eV). Hamitonov operator sedaj zapišemo v naslednji obliki

$$\hat{H} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z_e}{r_1} - \frac{Z_e}{r_2} - \frac{Z - Z_e}{r_1} - \frac{Z - Z_e}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|}$$

Valovna funkcija obeh elektronov je enaka produktu

$$\psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = \psi_{1s}(\vec{r_1})\psi_{1s}(\vec{r_2})$$

Energijo izračunamo kot (funkcija je normirana)

$$E = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \left\langle\psi\left|-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z_e}{r_1} - \frac{Z_e}{r_2} - \frac{Z - Z_e}{r_1} - \frac{Z - Z_e}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|}\right|\psi\right\rangle$$

Energije dobimo z izračunom potrebnih integralov

$$\left\langle\psi\left|-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z_e}{r_1}\right|\psi\right\rangle = \langle\psi_{1s}(\vec{r_1})\psi_{1s}(\vec{r_2})|\widehat{H_H(\vec{r_1})}|\psi_{1s}(\vec{r_1})\psi_{1s}(\vec{r_2})\rangle$$

$$= \left\langle\psi_{1s}(\vec{r_1})\psi_{1s}(\vec{r_2})\left|-\frac{{Z_e}^2}{2}\right|\psi_{1s}(\vec{r_1})\psi_{1s}(\vec{r_2})\right\rangle = -\frac{{Z_e}^2}{2}$$

$$\left\langle\psi\left|-\frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z_e}{r_2}\right|\psi\right\rangle = -\frac{{Z_e}^2}{2}$$

Naslednji integral smo izračunali pri metodi motnje

$$\left\langle\psi\left|\frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|}\right|\psi\right\rangle = Z_e\frac{5}{8}$$

Potrebujemo še integral

$$\left\langle\psi\left|-\frac{Z - Z_e}{r_1}\right|\psi\right\rangle = \left\langle\psi_{1s}(\vec{r_1})\psi_{1s}(\vec{r_2})\left|-\frac{Z - Z_e}{r_1}\right|\psi_{1s}(\vec{r_1})\psi_{1s}(\vec{r_2})\right\rangle$$

Po koordinatah drugega delca lahko integriramo in dobimo 1, ker je funkcija za opis drugega delca normirana, ostane nam še integral po koordinatah prvega delca (vstavljena funkcija ima razdalje v atomskih enotah)

$$\left\langle\psi\left|-\frac{Z-Z_e}{r_1}\right|\psi\right\rangle = -\int \psi_{1s}{}^2(\overrightarrow{r_1})\ \frac{Z-Z_e}{r_1} dV_1$$
$$= -\frac{1}{\pi}(Z_e)^3 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^\pi sin\vartheta_1 d\vartheta_1\ \frac{Z-Z_e}{r_1} e^{-2Z_e r_1}$$

Integrala po kotih lahko izračunamo in dobimo 4π.

$$\left\langle\psi\left|-\frac{Z-Z_e}{r_1}\right|\psi\right\rangle = -4(Z-Z_e)(Z_e)^3 \int_0^\infty r_1 dr_1 e^{-2Z_e r_1}$$

Sedaj ponovno uvedemo novo spremenljivko $2Z_e r_1 = v$ ter dobimo

$$\left\langle\psi\left|-\frac{Z-Z_e}{r_1}\right|\psi\right\rangle = -(Z-Z_e)Z_e \int_0^\infty v dv e^{-v} = -(Z-Z_e)Z_e$$

Za celotno energijo dobimo

$$E = -\frac{Z_e{}^2}{2} - \frac{Z_e{}^2}{2} - (Z-Z_e)Z_e - (Z-Z_e)Z_e + Z_e\frac{5}{8} = Z_e{}^2 - 2ZZ_e + \frac{5}{8}Z_e$$

Iščemo minimum energije glede na parameter Z_e, zato mora biti

$$\frac{\partial E}{\partial Z_e} = 0 = 2Z_e - 2Z + \frac{5}{8} \Longrightarrow Z_e = Z - \frac{5}{16}$$

Za helij ($Z = 2$) je efektivni naboj enak

$$Z_e = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}$$

energija pa

$$E = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -77{,}4563\ eV$$

Vrednost, za koliko je naboj zmanjšan, $(Z - Z_e)$ imenujemo efektivno senčenje. Za helij je to veliko $\frac{5}{16}$. Še bolj natančne vrednosti bi dobili, če bi dodali v poizkusno funkcijo še kakšen dodaten parameter.