

Litijev atom

Litijev atom je sestavljen iz jedra z nabojem $3+$ in treh elektronov, ki se gibljejo v okolici jedra. Je po atomu vodika in helija najpreprostejši atom, vendar je tako kot helij že dovolj kompliciran, da analitična rešitev ni več možna. Imamo namreč problem štirih delcev, ki je bolj kompliciran od problema treh delcev in prav tako analitično ni rešljiv. Hamiltonov operator za atom litija je sestavljen iz kinetičnih energij za vse elektrone, potencialnih energij vseh elektronov v polju jedra in medsebojnega odboja med elektroni

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \nabla_3^2}{2m} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_3} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{13}} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{23}}$$

Hamiltonov operator smo zapisali v splošni obliki. Naboj jedra je enak Z , se pravi, da poleg atoma litija s tem Hamiltonovim operatorjem lahko opišemo tudi ione kot so Be^+ itd. V litiju imamo dva od treh elektronov v stanju $1s$ in sicer ima en elektron projekcijo spina gor in drugi projekcijo spina dol tako da ta del konfiguracije ustreza Paulijevemu izključitvenemu principu, tretji elektron pa zaradi tega principa ne more biti več na nivoju z glavnim številom 1 , temveč mora iti v eno izmed stanj z glavnim kvantnim številom 2 . Tu pa imamo dve možnosti, elektron je lahko v stanju $2s$ ali pa v enem izmed stanj $2p$. Pri vodikovem atomu ima elektron v kateremkoli od teh stanj enako energijo, preverimo, kako pa je v litijevem atomu. Napišimo sedaj Hamiltonov operator samo za tretji elektron

$$\hat{H}_3 = -\frac{\hbar^2 \nabla_3^2}{2m} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_3} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{13}} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{23}}$$

Sedaj se odboj tretjega elektrona z elektronoma v $1s$ stanju aproksimiramo z gibanjem v efektivnem potencialu, ki ga povzročita elektrona v stanju $1s$.

$$\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{13}} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{23}} = V_{eff}(r_3)$$

Tako je celotni Hamiltonov potencial za tretji elektron kar enak

$$\hat{H}_3 = -\frac{\hbar^2 \nabla_3^2}{2m} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_3} + V_{eff}(r_3)$$

Prva dva člena sta enaka kot v primeru vodikovega atoma oziroma v primeru približka golega jedra, tretji člen pa obravnavajmo kot motnjo. Naredimo še dodatni približek, stanja $1s$, $2s$ in $2p$ vzemimo kot stanja v približku golega jedra. Energija tretjega elektrona je v vseh teh približkih enaka za stanja $2s$ in $2p$

$$E_{2s} = E_2 + \langle 2s | V_{eff}(r_3) | 2s \rangle$$

$$E_{2p} = E_2 + \langle 2p | V_{eff}(r_3) | 2p \rangle$$

Sedaj določimo vrednost efektivnega potenciala v našem približku. Najprej pogledjmo količino naboja zaradi elektronov v stanju $1s$ v kroglu z radijem r_3 od jedra

$$e(r_3) = -2e_0 \int_0^{r_3} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{10}^2 |Y_{00}|^2 r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi = -2e_0 \int_0^{r_3} R_{10}^2 r^2 dr$$

Funkcija R_{10} je enaka

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

tako da je naboj enak

$$e(r_3) = -2e_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{2Zr_3}{a_0}\right) \left(\frac{2Zr_3^2}{a_0^2} + \frac{2Zr_3}{a_0} + 1 \right) \right]$$

S pomočjo Gaussovega stavka lahko določimo gostoto električnega polja. Gaussov stavek pravi, da je pretok gostote električnega polja skozi površino krogle s polmerom r_3 enaka objemu naboju znotraj te krogle

$$D(r_3) = \frac{e(r_3)}{4\pi r_3^2}$$

Iz gostote električnega polja lahko dobimo jakost električnega polja

$$E(r_3) = \frac{D(r_3)}{\varepsilon_0} = \frac{e(r_3)}{4\pi\varepsilon_0 r_3^2}$$

Iz poznane jakosti električnega polja pa lahko izračunamo potencial polja, ki je enak iskanemu efektivnemu potencialu ($V = V_{eff}$)

$$V(r_3) = - \int_{r_3}^{\infty} E(r) dr$$

Po integraciji dobimo

$$V_{eff}(r_3) = \frac{2e_0}{4\pi\varepsilon_0 r_3} - \frac{2e_0}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \exp\left(-\frac{2Zr_3}{a_0}\right) \left(\frac{a_0}{r_3} + Z \right)$$

To sedaj uporabimo za izračun integralov $\langle 2s | V_{eff}(r_3) | 2s \rangle$ in $\langle 2p | V_{eff}(r_3) | 2p \rangle$ in dobimo

$$\langle 2s | V_{eff}(r_3) | 2s \rangle = -4,6 eV$$

$$\langle 2p | V_{eff}(r_3) | 2p \rangle = -3,5 eV$$

To pomeni, da ima stanje 2s nižjo energijo kot stanje 2p. Izgubimo degeneracijo stanj z istim n. Zaradi odboja med elektroni energija stanja s kvantnimi števili n, l, m ni več odvisna samo od glavnega kvantnega števila n temveč tudi od stranskega kvantnega števila l. Manjša vrednost l ustreza pri konstantnem n nižji energiji (to poznamo kot princip izgradnje ali aufbau princip). Konfiguracija litija je tako $1s^2 2s$. Energija stanja 2s je nižja, ker valovna funkcija tega stanja bolj prodira na področje orbital 1s

in ti elektroni zato manj senčijo jedro. Pri 2p stanjih je prodiranja manj in senčenje je manjše in posledično višja energija elektrona na tej orbitali.