

Približek povprečnega polja

Imejmo jedro z nabojem $Z+$, okoli katerega se giblje n elektronov. Hamiltonov operator za ta sistem v težiščnem sistemu ima obliko

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|}$$

Najmočnejša interakcija, ki deluje na elektron, je privlak jedra. V približku golega jedra smo videli, da če zanemarimo odboj med elektroni in upoštevamo samo privlak jedra to ni dovolj, je premočan približek. To se pravi, da moramo izboljšati približek in najti način, kako upoštevati odboj med elektroni. Odboj med elektroni je šibkejši kot privlak jedra, vendar pa imamo teh odbojev veliko in skupna vsota nanese veliko. Ena od možnosti, kjer elektrone še vedno obravnavamo, kot da se gibljejo neodvisno je, če rečemo, da se elektron giblje v poprečnem odbojnem polju, ki ga ustvarijo preostali elektroni v sistemu. To polje je krogelno simetrično, saj nimamo v sistemu nobene preferenčne smeri. Posamezen elektron se tako giblje v polju golega jedra in efektivnim potencialu preostalih $(n-1)$ elektronov. Če predpostavimo, da lahko stanje vsakega elektrona opišemo z enodelčnimi valovnimi funkcijami, lahko ta efektivni potencial na k -ti elektron izračunamo kot

$$V_{eff}(\vec{r}_k) = \sum_{l=1, l \neq k}^n \int \varphi_l^*(\vec{r}_l) \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \varphi_l(\vec{r}_l) d\vec{r}_l = \sum_{l=1, l \neq k}^n \int \frac{e_0^2 |\varphi_l(\vec{r}_l)|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|} d\vec{r}_l = V_{eff}(r_k)$$

To seveda lahko naredimo, če poznamo enodelčne valovne funkcije, ki pa jih lahko izračunamo šele, ko poznamo efektivni potencial. Postopek, kako to naredimo, je Hartree-Fockova metoda, kjer dobimo rešitev z iterativnim postopkom samouglašenega polja. Efektivni potencial je polje drugih elektronov, ki nam senči polje jedra. Za elektrone blizu jedra je to senčenje majhno, saj zaradi elektrostatike elektroni, ki so bolj oddaljeni od elektrona, ne vplivajo na gibanje tega elektrona. Jedro zato na notranje elektrone močnejše deluje kot na zunanje. Na gibanje elektrona vplivajo le elektroni, ki so med elektronom in jedrom. Efektivni potencial je sferično simetričen. Limita, ko gre r proti 0, je nič, ko pa je oddaljenost elektrona zelo velika, pa je efektivni potencial plus potencial jedra enak potencialu v okolici protona

$$V_{eff}(r_k) - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_k}$$

Valovne funkcije, ki jih dobimo v približku povprečnega polja, so povezane z valovnimi funkcijami za vodikov atom. Na isti način ločimo radialni in sferični del. Sferični del in spinski del sta povsem enaka, radialni del pa je drugačen. Razlog za enakost sferičnega dela je, da se elektron giblje v sferično simetričnem polju in operatorji vrtilne količine še vedno komutirajo z operatorjem potenciala. Gibanje posameznega elektrona opišejo ista kvantna števila kot pri vodiku. Za osnovno stanje večelektronskega atoma imamo zasedena najnižja energijska stanja. Za vse lupine, ki so zasedene, je skupna vrtilna količina elektronov na tej lupini enaka nič in polje, ki ga povzročajo, je sferično simetrično. Za skoraj vsa glavna in stranska kvantna števila imamo stanja z različnimi magnetnimi števili zasedena. To ni izpolnjeno le za lupino, ki jo zasedajo valenčni elektroni, ter samo ti elektroni lahko prinesejo kaj k

asimetriji polja, vendar to lahko v tem približku zanemarimo. Odvisnost valovnih funkcij od radija je drugačna kot v primeru vodikovega atoma, saj je potencial, v katerem se giblje elektron, drugače odvisen od radija kot v primeru vodikovega atoma. Poleg privlaka jedra imamo tu tudi efektivni odboj med elektroni. Če naredimo analizo rešitev, ki jih dobimo v tem približku, vidimo, da imamo za stanja z enako vrednostjo glavnega kvantnega števila n veliko verjetnostno gostoto pri približno istih oddaljenostih od jedra. Zato rečemo, da se ti elektroni nahajajo na isti lupini. Oddaljenosti od jedra, pri katerih je verjetnostna gostota velika za posamezno lupino, so dovolj ostro določene, da lahko za vse oddaljenosti, se pravi za vse elektrone na lupini, uporabimo isti efektivni naboj jedra, ki ga zaradi senčenja preostalih elektronov čutijo elektroni na lupini. Na podlagi te ugotovitve, lahko naredimo dodaten približek in rečemo, da se vsi elektroni z glavnim kvantnim številom n gibljejo v coulombemskem potencialu

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

kjer je Z_n efektivni naboj jedra, ki ga občutijo elektroni na lupini z glavnim kvantnim številom n . V tem približku lahko energije elektronov približno določimo z uporabo formul za vodikov atom, kjer naboj zamenjamo z efektivnim nabojem. Numerični izračuni pokažejo, da imajo vsi elektroni na prvi lupini efektivni naboj enak $Z_n \approx Z - 2$. Efektivni naboj na zunanji lupini za valenčne elektrone je približno enak glavnemu kvantnemu številu te lupine $Z_n \approx n$. Za večelektronske atome se nahajajo notranji elektroni na zelo majhnih radijih, ker imajo le-ti majhno senčenje in na njih deluje močni privlak jedra. Maksimum radialne verjetnostne gostote je tako za elektrone na prvi lupini približno enak

$$r_1 = \frac{1^2 a_0}{Z_1} \approx \frac{a_0}{Z - 2}$$

Notranji elektroni so na področju zelo negativnega potenciala, zato je njihova celotna energija po absolutni vrednosti velika in negativna. Za elektrone na prvi lupini je tako energija približno za faktor efektivnega naboja večja

$$E_1 \approx (Z - 2)E_H$$

kjer je E_H energija elektrona na osnovnem nivoju vodikovega atoma (-13,6 eV). Valenčni elektroni imajo senčenje zelo veliko in se nahajajo na večjih razdaljah, ki so približno

$$r_n = \frac{n^2 a_0}{Z_n} \approx \frac{n^2 a_0}{n} = n a_0$$

Energija valenčnih elektronov pa je kar približno enaka energiji elektrona v osnovnem stanju vodikovega atoma. Poudariti pa moramo, da so to ocene, ki imajo razdalje valenčnih elektronov prevelike za faktor 2. Prav tako z gibanjem v efektivnem potencialu pojasnimo izgubo degeneracije glede na stransko kvantno število l . Pri vodikovem atomu je bil potencial $1/r$ in v tem primeru so stanja za različni l degenerirana. Takoj ko pa potencial nima več te odvisnosti, ta degeneracija izgine. Za vse elektrone na določeni lupini imamo približno enako povprečno oddaljenost od jedra, imajo pa različno odvisnost

valovne funkcije v bližini jedra. To je vzrok, da imajo elektroni različen efekt senčenja in s tem različno energijo. Tako se elektroni z različnimi stranskimi kvantnimi števili obnašajo različno, zato rečemo, da je lupina sestavljena iz podlupin. Elektroni na podlupini z glavnim kvantnim številom n in stranskim kvantnim številom l imajo enako energijo in prav tako enako radialno verjetnostno gostoto.