Helijev atom II

Ervin Osmanagič

15. Julij 2002

1 Uvod

Helij je najbolj preprost več-elektronski atom. Sestavljen je iz dveh elektronov v polju jedra z nabojem Z. Za Helij je Z = 2. V približku lahko zapišemo Hamlitonian kot:

$$H = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|x_1 - x_2|}$$

oziroma

H = H (1) + H (2) + V

kjer je

$$H(i) = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}, \quad i = 1, 2$$
$$V = \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$$

Če zanemarimo elektrostatsko odbojnost elektronov, lahko zapišemo Hamlitonian kot vsoto dveh eno-delčnih Hamlitonianov in izračunamo energijo osnovnega stanja kot vsoto energij dveh vodikovih elektronov v polju jedra z Z = 2, in

$$E_n = -Z^2 R_y \frac{1}{n^2}$$

Kjer je $R_y = 13.6eV$ Ryderbergova konstanta in $E_H = 2R_Y = 27.2eV$
V tem najbolj preprostem približku bi dobili

$$E_0 = -2Z^2 R_Y = -8R_y = -4E_H = -108.8\text{eV}$$

Oziroma ustrezno višje energije za kakšne drugačne kombinacije n_1 in n_2

2 Približek teorije motenj

Valovno funkcijo obeh elektronov v osnovnem singletnem stanju zapišemo z nastavkom:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\Psi_1\rangle|\uparrow\rangle & |\Psi_2\rangle|\uparrow\rangle \\ |\Psi_1\rangle|\downarrow\rangle & |\Psi_2\rangle|\downarrow\rangle \end{vmatrix}$$

Ker krajevni deli enodelčnih valovnih funkcij komutirajo, se nastavek poenostavi v

$$|\Psi\rangle = |\Psi_1\rangle|\Psi_2\rangle\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$$

V nadaljevanju nas bo zanimal samo krajevni del valovne funkcije, saj nas posledice sklopitve spin-tir in spin-spin zaenkrat ne zanimajo. Naš Hamiltonian lahko zapišemo kot

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}$$

kjer je $\hat{H}_0$ osnovni del in $\hat{H}_{int}$ del, ki predstavlja interakcijo med elektronoma. $H_{int} = \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$ Ker bomo računali v prvem redu teorije motenj, bomo predpostavili za valovne funkcije kar rešitve osnovnega problema (orbitale 1s). Zato lahko zapišemo $E = E_0 + E_{int}$, kjer je $E_0 = -Z^2 E_H$ in $E_H = 2R_Y$ oz. $E_0 = -4E_H$
V prvem redu je:

$$E_{int} = \langle 1\text{s}1\text{s}|\hat{H}_{int}|1\text{s}1\text{s}\rangle$$

kjer je 1s valovna funkcija $\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\ (\frac{Z}{a})^{\frac{3}{2}}\ e^{\frac{-Zr}{a}}$

ali eksplicitno:

$$E_{int} = \frac{\alpha_0}{(\pi a^3)^2}\int \frac{\mathrm{e}^{-2(r_1+r_2)/a}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2\cos\vartheta}} r_1^2 \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}\Omega_1 r_2^2 \mathrm{d}r_2 \mathrm{d}\Omega_2$$

Integral izračunam z standardnim trikom, kjer razvijemo

$$\frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2\cos\vartheta}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\vartheta)\left(\frac{r_<^n}{r_>^{n+1}}\right)$$

Kjer je $r_<$=min(r_1,r_2), $r_>$=max(r_1,r_2) in

$$P_n cos(\vartheta) = \frac{4\pi}{2n+1}\sum_{m=-n}^{m=n} Y_{nm}(\Omega_1)Y^*_{nm}(\Omega_2$$

V integralu ostane samo člen z $n = 0$ zaradi sferne simetrije. Integral razpade na dva dela

$$E_{int} = \frac{(4\pi)^2\alpha_0}{(\pi a^3)^2}\int \mathrm{e}^{-2r_1/a}\left(\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1}\mathrm{e}^{-2r_2/a}r_2^2\mathrm{d}r_2 + \int_{r_1}^{\infty}\mathrm{e}^{-2r_2/a}r_2\mathrm{d}r_2\right) r_1^2\mathrm{d}r_1$$

in rezultat je

$E_{int} = \frac{5}{8}E_H Z = \frac{5}{2}R_Y = 36eV$ in $E = E_H\left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z\right) = E_H(-Z^2 + \frac{5}{8}Z) = -74.80\ \text{eV}$

3 Variacijska rešitev

Energija osnovnega stanja se da veliko natančneje kot z teorijo motenj izračunati s pomočjo Ritzovega varijacijskega načela.
Uporabimo sedaj prejšnjo rešitev in poiščimo minimum energije osnovnega stanja po variacijskem načelu, kjer vzamemo za varijacijski parameter Z' - efektivni naboj zaradi zasenčitve. $E = E(a) = E(Z')$. Za interakcijski del lahko takoj zapišemo

$$E_{int} = \frac{5}{8} Z' E_H$$

Malo več dela je pri osnovni energiji obeh elektronov

$$E_0 = \langle 1\text{s}'1\text{s}'|\hat{H}_0|1\text{s}'1\text{s}'\rangle = \langle 1\text{s}'1\text{s}'|\hat{H}_{kin} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)|1\text{s}'1\text{s}'\rangle =$$

$$= \langle 1\text{s}'1\text{s}'|\hat{H}_{kin} - \frac{Z'e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)|1\text{s}'1\text{s}'\rangle - (Z - Z')\langle 1\text{s}'1\text{s}'|\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)|1\text{s}'1\text{s}'\rangle$$

Oba integrala ni težko izračunati, saj smo ju že izračunali pri približku golega jedra. Tako dobimo:

$$E_0 = -Z'^2 E_H - 2(Z - Z')E_H Z' = (Z'^2 - 2ZZ')E_H$$

Skupna energija je

$$E = (Z'^2 - 2ZZ' + 5/8Z')E_H$$

Poiščimo minimum $\partial E/\partial Z' = 0$. Tako dobimo zasenčitev $Z' = Z - 5/16 = 27/16 \approx 1.68$ in za ionizacijsko energijo:

$$E = -77.45 \text{ eV}$$

4 Primerjava rezultatov

Na koncu zberimo rezultate še enkrat, za lažjo primerjavo:

perturbacija 1s	variacija 1s	meritve
-74.80 eV	-77.45 eV	-78.88 eV

Presenečeni smo nad medsebojno konsistnentnostjo rešitev. Tudi najenostavnejši približki so se iskazali za dokaj natančne. ...