Kvantummechanika XVII.

Hélium atom

Atomok: Egy semleges atom, Z atomszámmal, tartalmas egy nehéz magot Ze töltéssel, amit Z db elektron vesz körül (m, -e). A rendszer Hamilton operátora:

$$H = \sum_{j=1}^{Z} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_j^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Ze^2}{r_j} \right\} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \sum_{j \neq k}^{Z} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|}$$

→ A kapros zárójel tartalmazza a j-edik elektron kinetikus és potenciális energiájának összegét a mag elektromos terében. A második összegzés az elektronok kölcsönös taszításából származó potenciális energiát tartalmazza (½ szorzó azért kell, mert a szumma kétszer számolja a tagokat)

→ Feladat: megoldani a $H\psi = E\psi$ Schrödinger egyenletet.

Mivel az elektronok identikus fermionok, nem minden megoldás fogadható el, csak azok, melyekben a teljes állapot

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_Z)\, \chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots \vec{s}_Z)$$

antiszimmetrikus két elektron kicserélésének az esetére. Két elektron nem lehet ugyanabban az állapotban!

→ A Schrödinger-egyenlet csak a Z=1 eset (hidrogén) kivételével nem oldható meg egzaktul (eddig még senkinek sem sikerült) A gyakorlatban közelítő eljárásokra szorítkozunk.

Hélium: Z=2 eset A Hamilton operátor.

$$H = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} \right\} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_2^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2} \right\} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

→ Két hidrogénszerű Hamilton operátort és a taszító tagot tartalmazza. Ez utóbbi okozza a bajt. Ha egyszerűen ignoráljuk, a Schrödinger egyenlet szétválik és a megoldások felírhatók két hidrogén hullámfv. szorzataként.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\, \psi_{n'l'm'}(\vec{r}_2) \Rightarrow \psi_{100}\psi_{100} = \frac{8}{\pi a^3} e^{-2(r_1+r_2)/a}$$

→ A Bohr-sugár felével és a Bohr energiák négyszeresével rendelkeznek.

$$E = h(E_n + E_{n'}) \quad , \text{ahol } E_n = -\frac{13.6}{n^2}\, eV \quad \Rightarrow E_0 = -109\, eV$$

→ A valódi $E_0 \approx -78.975\,eV$ → Az elektronok taszító potenciálja jelentős és pozitív!

→ A gerjesztett állapotok $\psi_{nlm}\psi_{100}$ → az egyik mindig alapállapotban van

→ Szimmetrikus és antiszimmetrikus kombinációkat is konstruálhatunk: ezek: parahélium és ortohélium.

A hélium alapállapota variációs módszerrel

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\right)$$

→ Feladat: meghatározni az alapállapoti energiát. Fizikailag ez az az energia, ami ahhoz lenne szükséges, hogy lemaszítsuk mindkét elektront.

→ A mért érték: $E_{gs} = -78.975\,eV$

→ A probléma okozója: $V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ → az elektron-elektron taszítás

→ Az előző elhanyagolással kapott alapállapoti hullámfv.

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\,\psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3}\, e^{-\frac{2(r_1+r_2)}{a}}$$

→ Ez lenn a próbafv. Ez a $\hat{H}$ nagy ténnek sajátfüggvénye:

$$H\psi_0 = (8E_1 + V_{ee})\psi_0 \quad \text{, tehát:}$$

$$\langle H \rangle = 8E_1 + \langle V_{ee} \rangle \quad \text{, ahol}$$

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{8}{\pi a^3}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-4(r_1+r_2)/a}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2$$

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2} \quad \text{, így} \quad I_2 \text{, az } \vec{r}_2 \text{ integrál:}$$

$$I_2 = \int \frac{e^{-4r_2/a}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, d^3 r_2 = \int \frac{e^{-4r_2/a}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}}\, r_2^2 \sin\theta_2\, dr_2\, d\theta_2\, d\varphi_2$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi_2 = 2\pi \quad , \quad \int_0^{\pi} \frac{\sin\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta}}\, d\theta_2 = \frac{\sqrt{r_1 + r_2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}}{r_1 r_2}\Bigg|_0^{\pi}$$

$$= \frac{1}{r_1 r_2}\left(\sqrt{r_1^2+r_2^2+2r_1r_2} - \sqrt{r_1^2+r_2^2-2r_1r_2}\right) =$$

$$= \frac{1}{r_1 r_2}\left[(r_1+r_2)-|r_1-r_2|\right] = \begin{cases} 2/r_1, & \text{ha } r_2<r_1 \\ 2/r_2, & \text{ha } r_2>r_1 \end{cases}$$

→ Tehát:

$$I_2 = 4\pi\left(\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} e^{-4r_2/a} r_2^2\, dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} e^{-4r_2/a} r_2\, dr_2\right) = \frac{\pi a^3}{8r_1}\left[1-\left(1+\frac{2r_1}{a}\right)e^{-4r_1/a}\right]$$

→ Ebből következik, hogy: $\langle V_{ee}\rangle$:

$$\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{8}{\pi a^3}\right)\int\left[1-\left(1+\frac{2r_1}{a}\right)e^{-4r_1/a}\right]e^{-4r_1/a} r_1 \sin\theta\, dr_1\, d\theta_1\, d\phi_1$$

→ ϕ szerinti 4π-t eredményez, s így az r_1 integrál:

$$\int_0^{\infty}\left[re^{-4r/a} - \left(r+\frac{2r^2}{a}\right)e^{-8r/a}\right]dr = \frac{5a^2}{128}$$

→ Végül:

$$\langle V_{ee}\rangle = \frac{5}{4a}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) = -\frac{5}{2}E_1 = 34\,eV$$

→ Ebből pedig:

$$\langle H\rangle = -109\,eV + 34\,eV = -75\,eV$$ → ami nem rosz. eredmény