

فصل ۱۸

اتم هیلوم

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{ze^2}{|\vec{r}_2|} + \underbrace{\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{(1)}$$

جمله (۱) پتانسیل واقع بین دو الکترون است. در حال حاضر از اثرات زیر صرف نظر شده است:

(۱) از اثرات کوچک ناشی از حرکت هسته (مسئله سه جسمی)

(۲) از آثار نسبیتی.

(۳) از اثرات اسپین-مدار.

(۴) سایر اثرات کوچک.

فرض می‌شود V را در نظر بگیریم در این حالت انرژی حالت پایه اتم هیلوم چقدر است

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + V, \quad V = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\text{گونه برای اتمهای هیدروژن } E_n = -\frac{1}{2}mc^2 \left(\frac{z\infty}{n} \right)^2$$

$$\text{برای هیدروژن: } E_n = \frac{-1}{2}mc^2 \left(\frac{1\infty}{1} \right)^2 = -13/6\text{ev} \quad \text{و} \quad E_n = -13/6 \left(\frac{z}{n} \right)^2$$

$$\text{برای هلیوم یک بار مثبت } E_n = -13/6 \left(\frac{2}{1} \right)^2 = -54/4\text{ev}$$

$$\text{برای اتم هلیوم } E_1 = 2E_1 = 2 \times (-54/4) = -108/8\text{ev}$$

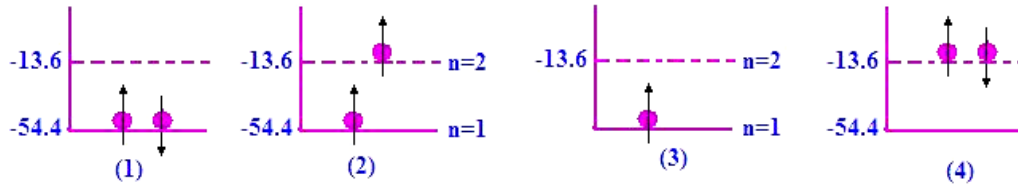
این انرژی خیلی تقریبی است زیرا V را در نظر گرفتیم.

انرژی اتم هلیوم را در حالتی محاسبه کنید که یکی از الکترون‌ها در $n=1$ و دیگری در $n=2$

است. (بر انگیزته)

$$E = E_1 + E_2 = -54/4\text{ev} - 13/6\text{ev} = -68\text{ev}$$

محاسبه انرژی یونیزاسیون اتم هلیوم



تابع موج برای حالت پایه (بفرض حذف V) ابتدا نیروی دافعه را در نظر نمی‌گیریم. اگر اسپین الکترونها در شکل (۱) پاد متقارن یعنی غیر همجهت باشند، آنگاه برای تابع موج حالت پایه داریم

$$U_0 = \phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{100}(\vec{r}_2) \chi^-$$

پاد متقارن - حالت یکتایی

$$\chi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+^{(1)} \chi_-^{(2)} - \chi_+^{(2)} \chi_-^{(1)})$$

سوال

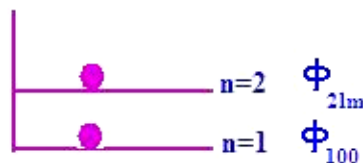
چرا در حالت پایه دو الکترون با اسپین یکسان نمی‌توانند در یک مدار قرار بگیرند؟
 پاسخ: طبق اصل طرد پاولی، دو الکترون با تمام اعداد کوانتومی یکسان و اسپین مشابه نمی‌توانند در یک تراز قرار بگیرند. در مورد بالا n, l, m برای هر دو الکترون یکسان است اما اسپینشان مخالف هم است.

$$n, l, m, S^{\pm \frac{1}{2}}$$

حال فرض کنید یک الکترون دارای تابع موج قسمت فضایی ϕ_{100} باشد و دیگری به تراز دوم برود. حالتی که $n=2, n=1$ باشد. تابع موج را بنویسید؟

فرض $V=0$

نکته: ϕ در حالت کلی باید پاد متقارن باشد. در این تراز l, m هنوز مشخص نیستند



$$u_1^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{2lm}(\vec{r}_2) + \phi_{100}(\vec{r}_2)\phi_{2lm}(\vec{r}_1)]}_{(1)} \underbrace{X^-}_{(2)}$$

$$u_1^t = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{2lm}(\vec{r}_2) - \phi_{100}(\vec{r}_2)\phi_{2lm}(\vec{r}_1)]}_{(3)} \underbrace{X^+}_{(4)}$$

قسمت (۱) مربوط به فضایی پادمتقارن است، و (۲) مربوط به اسپینی پادمتقارن و (۳) فضایی پادمتقارن و (۴) اسپینی متقارن است.

u_1^t مربوط به شکل (۲) صفحه قبل است زیرا اسپین ها همجهت هستند پس حالت متقارن است. u^t, X^t شامل هر سه حالت، حالت متقارن است.

هر سیستم فرمیونی باید تابع موج کلی اش یعنی u نسبت به تعویض جای ذرات پاد متقارن باشد.

u_1^s, u_1^t را به این دلیل نوشتیم زیرا تابع موج کلی در دو حالت پاد متقارن خواهد بود.

بررسی اثر V در حالت پایه u_0 :

$$\Delta E = \langle u_0 \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| u_0 \rangle$$

$$\Rightarrow \Delta E = \int d^3r_1 d^3r_2 |\phi_{100}(r_1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_{100}(r_2)|^2 \langle \chi^- | \chi^- \rangle$$

این ΔE که به انرژی حالت پایه اتم هلیوم یعنی $108/8$ اضافه شود، مقدار پایه انرژی با در نظر گرفتن V می شود.

مربوط به دافعه دو الکترون

$$E_1 = -108/8 + \Delta E$$

ΔE مربوط به دافعه دو الکترون می باشد.

$$\rho(r_1) = e|\phi_{100}(r_1)|^2 \quad \rho(r_2) = e|\phi_{100}(r_2)|^2 \quad \Rightarrow \Delta E = \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

ΔE : انرژی الکتروستاتیکی بین دو الکترون

$$\phi_{100} = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{zr}{a_0}}$$

$$\Delta E = \left[\frac{1}{\pi} \left(\frac{z}{a_0} \right)^3 \right]^2 e^2 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 e^{-\frac{2zr_1}{a_0}} \times \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-\frac{2zr_2}{a_0}} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_{12} - \vec{r}_2|}$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = (r_1^2 - r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta)^{-1/2} = r_1^{-1} \left(1 + \frac{r_2^2}{r_1^2} - 2 \frac{r_2}{r_1} \cos \theta \right)^{-1/2}$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{r_1} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^l P_l(\cos \theta)$$

بزرگتر $r : r_2$

$$\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \sum_{\substack{l=0 \\ r > l+1}}^{\infty} \frac{r < l}{r > l+1} P_l(\cos \theta)$$

قواعدی درباره چند جمله ایهای لژاندر

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_l(\cos \theta) = S_l$$

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) = S_{ll'}$$

$$\Delta E = \frac{e^2}{\pi} \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 e^{-2zr_1/a_0} \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-2zr_2/a_0} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_{12} - \vec{r}_2|} = \int d\varphi \int_{-1}^1 d \cos \theta \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\Rightarrow \Delta E = 4e^2 \left(\frac{z}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty r_1 dr_1 e^{-2zr_1/a_0} \times$$

$$\left\{ 2r_1 \int_0^1 r_2^2 dr_2 e^{-2zr_2/a_0} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \sum_{l=0}^{r_1} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} P_l(\cos \theta) + 2r_1 \int_1^\infty r_2^2 dr_2 e^{-2zr_2/a_0} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \sum_{l=0}^{r_2} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} P_l(\cos \theta) \right\}$$

جواب ۲: $2 \frac{1}{r_2}$

جواب ۱: $\frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} \delta_{l0} = \frac{2}{r_1}$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{5}{4} Z \left(\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \right) = 34 \text{ eV}$$

انرژی دافعه الکترون

نکته

$$\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 = 13/6, Z = 2$$

مرور مطالب 

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\text{اگر } V=0 \rightarrow \text{حالت پایه اتم هلیوم } E = 2 \times (-54/4) = -108.8$$

$$\text{اگر } v \neq 0 \rightarrow \Delta E = \langle u_0 | V | u_0 \rangle = +34 \text{ eV} \rightarrow E = -108/8 + 34$$

انرژی مثبت است، زیرا دافعه بین دو الکترون داریم. $E = -74/888 \text{ eV}$: انرژی حالت پایه اتم هلیوم.

اختلاف به دلیل در نظر گرفتن اثرات اسپین مدار، نسبیتی و ...

$$\text{پایه اتم هلیوم } E_{\text{exp}} = -78/975 \text{ eV} \rightarrow$$

در اتم های n الکترونی ($n \neq 1$) اثرات جدیدی وارد می شوند که یکی از آنها اثر حائل سازی است.

اثر حائل سازی و (Screening effect)

هر چه الکترون از هسته دورتر شود و در معادله های بالا قرار بگیرد، اثرات هسته به روی این الکترون کمتر می شود، مثلاً دیگر پتانسیل الکترون که در یک مدار بالا قرار گرفته $\frac{ze^2}{r}$ نیست زیرا این الکترون بار هسته را ze نمی بیند بلکه کمتر می بیند (به دلیل احاطه کردن هسته توسط ابر الکترونی). در اولین حالت بر انگیزختگی در حالیکه $V=0$ باشد.

$$n = 2$$

$$n = 1 - 54/4 \text{ eV}$$

تراز $n=1$ تبهگن ندارد، اما تراز $n=2$ ، ۴ حالت تبهگنی دارد، در این حالت باید باماتریس های

$$h_{ij} \text{ کار کنیم } h_{ij} \text{ اختلال تبهگن } \langle "v" \rangle$$

جابجاشود آنگاه ماتریس hij قطری خواهد بود که این دو اپراتور جابجاپذیر هستند زیرا I در فرمول V فقط به θ, r بستگی دارد .

$$\Delta E_1^{s,t} = \langle "v" \rangle = e^2 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{210}(\vec{r}_1) \pm \phi_{210}(\vec{r}_1) \phi_{100}(\vec{r}_2)] \times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \times [\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{210}(\vec{r}_2) \pm \phi_{210}(\vec{r}_1) \phi_{100}(\vec{r}_2)]$$

نکته: چون L_z, V جابجا می شوند بنابراین فقط مقادیر $m=0$ قابل قبول اند زیرا ما می خواهیم ϕ_{100} را به ϕ_{21m} ربط دهیم پس m آنها باید مساوی شود.

در حالت پایه یعنی وقتی هر دو الکترون در تراز $n=1$ بودند، انرژی برابر بود با انرژی الکتروستاتیکی دافعه بین دو الکترون است و تراز دو الکترون. در این حالت نیز ($n=2$) انرژی همان انرژی دافعه بین دو الکترون است که در تراز $n=1$ و $n=2$ قرار گرفته اند

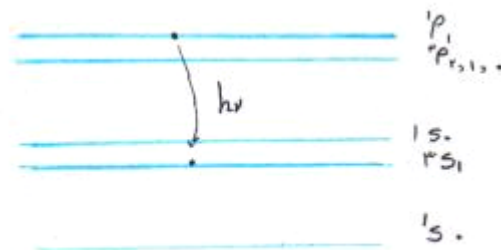
$$\Rightarrow \Delta E_1^{s,t} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |\phi_{100}(r_1)|^2 |\phi_{210}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \pm \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_{100}^*(\vec{r}_1) \phi_{210}^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{210}(\vec{r}_2) \phi_{100}(\vec{r}_2) = J_{nl} \pm K_{nl}$$

J_{nl} دقیقا همان انرژی الکتروستاتیکی دافعه بین دو الکترون است.

می بینیم که حالت های سه گانه دارای انرژی کمتری هستند نسبت به حالت های یگانه، چرا؟

$$S=1 \quad \text{متقارن} \times \text{پاد متقارن} = \text{پاد متقارن} \quad \text{سه گانه}$$

$$S=0 \quad \text{پاد متقارن} \times \text{متقارن} = \text{پاد متقارن} \quad \text{یگانه}$$



این مربوط به تابع موجهای (فضایی) متقارن و پاد متقارن است. تابع موج فضایی متقارن می‌گویند دودره می‌توانند د نزدیکی یا حتی د محل هم باشند به شرط آنکه اسپین آنها مخالف باشد. (اصل طرد)
 اما اگر قسمت اسپین آنها متقارن بود و دو ذره اسپین شان یکی بود دو ذره می‌خواهند یکدیگر رادفع کنند .

$$|\varphi\rangle = |\text{فضایی}\rangle$$

بر همکنش تعویضی

بنابر این در حالیکه تابع فضایی پاد متقارن است، آنگاه پتانسیل دافعه کوچکتر می‌شود و اثر هم پوشانی (حائل سازی) کمتر می‌شود بارهسته را بیشتر می‌بینند بنابر این انرژی های حالت سه گانه کمتر هستند.

روش وردشی ریتس

طبق اثر حایل سازی بار هسته برای الکترون های دور تر از مرکز کوچک تر از Ze است سوال این است که بار هسته در این حالت چقدر است؟
 در این روش تابع موجی انتخاب می‌کنیم که وابسته به پارامتر های α, β و... است و سپس مقدار قابل انتظار هامیلتونی را با آن محاسبه می‌کنیم

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0 \text{ (انرژی حالت پایه است)}$$

با انتخاب یک تابع دلخواه مناسب که وابسته به پارامتر های $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ است. کران بالایی برای انرژی حالت پایه است.

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$$

حال با مینیمم کردن $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ نسبت به پارامترهای اخیربه انرژی واقعی حالت پایه نزدیک می‌شویم. برای حالت پایه هلیوم تابع هلیوم تابع آزمون ψ را به صورت زیر تعریف می‌کنیم.

$$\Psi_{100} = \left(\frac{2}{\sqrt{4\pi}}\right) \left(\frac{z^*}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{z^* r}{a_0}}$$

گفتیم اگر $Z=2$ آنگاه $E=-108.8 \text{ eV}$

اما اثر حائل سازی می گوید E باید از دو کمتر شود.

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{ze^2}{r_1} + \frac{ze^2}{r_2} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \Psi \right\rangle$$

$$\left\langle \Psi \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \Psi \right\rangle = \frac{5}{4} z^* \left(\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \right)$$

$$\left\langle \Psi \left| \frac{P_1^2}{2m} - \frac{ze^2}{r} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \left| -\frac{z^* e^2}{r_1} + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{(z^* - z)}{r_1} e^2 \right| \Psi \right\rangle = E + (z^* - z) e^2 \left\langle \dots \left| \frac{1}{r_1} \right| \dots \right\rangle$$

$$E_0 \leq \langle \dots | H | \dots \rangle = -77.38 \text{ eV}$$

در حالت واقعی برای انرژی حالت پایه هلیوم داشتیم $E=-78.6 \text{ eV}$

$$J_{nl} = J_{nc} \pm K_{nl}$$

$$\Rightarrow \Delta E^t = J_{nl} - K_{nl} (S=1), \Delta E^{(s)} J_{nl} + K_{nl} (S=0)$$

$$J_{1s,2s} = 11/24 \text{ eV} \dots K_{1s,2s} = 1/2 \text{ eV}$$

$$J_{1s,2p} = 13/22 \text{ eV} \dots K_{1s,2p} = 0/94 \text{ eV}$$

مشاهده می شود که انرژی کولنی J_{nl} عمده اهمیت را دارد و مثبت اندزیرا ناشی از دافعه بین دو الکترون

$$V=0 \Rightarrow E_{1z} = E_1 + E_2 = -68 \text{ eV}$$

$$V \neq 0 \Rightarrow E_{12} + \Delta E_1^{s,t} = -68 \text{ eV} + (J_{nl} \pm K_{nl})$$

هر چه دو الکترون د رفاصله کمی نسبت به هم قرار بگیرند انرژی دافعه آنها بیشتر است زیرا پتانسیل متناسب با $1/r$ است

اصل طرد پاولی از اینجا ناشی شد که دید د رحالت پایه 3S_1 نداریم اسپین ها اصلا نمی توانند همجهت شوند.

