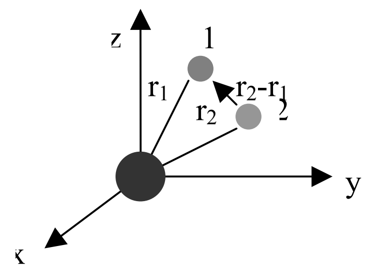
# אטום הליום

אטום שיש לו שני אלקטרונים סביב הגרעין, והגרעין עם 2 פרוטונים , כלומר $Z=2$.




אנו קובעים את מערכת הצירים באופן כזה שהגרעין נמצא בראשית הצירים והוא סטטי ביחס לתנועת האלקטרונים. בצורה כזו קיבלנו מערכת עם 6 דרגות חופש, 3 כיווני תנועה לכל אלקטרון.

ההמילטואניאן של המערכת מורכב מהאנרגיות הקינטיות של האלקטרונים, הפוטנציאל בין האלקטרונים לגרעין ואיבר דחיה בין האלקטרונים:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}$$

נרצה למצוא פתרון למשוואה:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

נעשה קרוב למערכת ונניח כי איבר הדחיה בין האלקטרונים הוא זניח. במקרה זה ההמילטוניאן של המערכת יהיה:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|}$$

קיבלנו המילטוניאן אשר ניתן לפרקו לסכום המילטוניאנים בלתי תלויים כאשר:

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \quad ; \quad \hat{h}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} \quad ; \quad \hat{h}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|}$$

כפי שכבר עשינו בעבר, כשיש לנו המילטונאין שניתן לרשום אותו כסכום של המילאטוניאנים, פונקצית הגל שלנו תהיה מכפלה של שתי פונקציות בלתי תלויות:

$$\Psi^0(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)$$

נציב את הפתרון הנ"ל לפונקצית הגל במשוואת שרדינגר:

$$(\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\Psi_1\Psi_2 = E\Psi_1\Psi_2$$

$$\hat{h}_1\Psi_1\Psi_2 + \hat{h}_2\Psi_1\Psi_2 = E\Psi_1\Psi_2$$

נחלק את שני אגפי המשוואה בפונקצית הגל $\Psi^0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)$ : $\frac{\hat{h}_1\Psi_1}{\Psi_1}+\frac{\hat{h}_2\Psi_2}{\Psi_2}=E$.

היות האיבר הראשון תלוי רק ב- $\vec{r}_1$ והאיבר השני תלוי רק ב- $\vec{r}_2$, סכום האיברים יכול להיות קבוע אם ורק אם כל איבר בפני עצמו הנו קבוע. מכאן נקבל שתי משוואות בלתי תלויות:

$$\hat{h}_1\Psi_1=E_1\Psi_1$$
$$\hat{h}_2\Psi_2=E_2\Psi_2$$
$$\Rightarrow E=E_1+E_2$$

שתי המשוואות שקיבלנו הן משוואות של אטום דמוי מימן, ולכן נוכל לכתוב את הביטוי המדויק עבור פונקציות הגל והאנרגיות:

$$\Psi_1(\vec{r}_1)=N_{n_1l_1}R_{n_1l_1}(\vec{r}_1)Y_{l_1}^{m_1}(\theta,\varphi) \qquad E_{n_1}=-\frac{Z^2e^2}{2a_0}\frac{1}{n_1^2}$$
$$\Psi_2(\vec{r}_2)=N_{n_2l_2}R_{n_2l_2}(\vec{r}_2)Y_{l_2}^{m_2}(\theta,\varphi) \qquad E_{n_2}=-\frac{Z^2e^2}{2a_0}\frac{1}{n_2^2}$$
$$E_{n_1n_2}=E_{n_1}+E_{n_2}=-\frac{Z^2e^2}{2a_0}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)$$

עד עכשיו עשינו קרוב לפתרון של אטום הליום. לקרוב זה שעשינו, בו הזנחנו את איבר הדחיה, קוראים קרוב מסדר 0. בקרוב זה קיבלנו המילטוניאן המורכב מסכום המילטוניאנים בלתי תלויים, ופונקצית הגל היא מכפלה של שתי פונקציות.

במצב היסוד עפ"י פתרון זה :

$$\Psi_{1s1s}^0(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\frac{1}{\pi}e^{-\frac{Zr_1}{a_0}}e^{-\frac{Zr_2}{a_0}}$$
$$E_{1,1}=-\frac{Z^2e^2}{a_0}=-4a.u=-108.8eV$$

אנרגיית היוניזציה של אלקטרון ראשון באטום ההליום :

$$I_1=E_{\infty,1}-E_{1,1}=\frac{Z^2e^2}{2a_0}=2a.u=54.4eV$$

אנרגיית היוניזציה של האלקטרון השני תהיה כשל אנרגיית יוניזציה של אטום דמוי מימן שכן למעשה יש לנו $He^+$, ולכן:

$$I_2 = E_\infty - E_1 = \frac{Z^2e^2}{2a_0} = 2a.u = 54.4eV$$

הקרוב שעשינו במודל זה נותן לנו אנרגיית יוניזציה לא נכונה שכן התעלמנו מהדחיה בין האלקטרונים, ולכן הערך שקיבלנו עבור אנרגיה זו הוא קרוב בלבד. עבור אנרגיית היוניזציה השניה הערך שקיבלנו הוא מדויק שכן זהו אטום דמוי מימן.

סה"כ אנרגיית היוניזציה הכללית: $I = I_1 + I_2 = 108.8eV$

אנרגיית היוניזציה הכפולה הניסיונית: $I_{\exp} = 79eV$

ניתן לראות מנתונים אלו כי הקרוב שעשינו לא נותן לנו פיתרון כ"כ קרוב למציאות, ובמילים אחרות הקרוב שעשינו לא טוב. ההבדל בין האנרגיות נובע בעיקר מכך שאת האלקטרון הראשון יהיה הרבה יותר קל להוציא בגלל הדחיה בין האלקטרונים, שכן האלקטרון השני יוצר מעין מיסוך ודוחה את האלקטרון הראשון.

דרך נוספת לראות כי הקרוב שעשינו הוא לא טוב, זה להסתכל על פונקצית הגל כאשר $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$. במצב הזה הסיכוי למצוא את האלקטרונים באותו המקום הוא לא 0 דבר שלא מסתדר עם הפיסיקה המוכרת לנו.

קיימות שתי שיטות לטפל בבעיה של המודל שלנו:

1. תורת ההפרעות.
2. שיטת הווריאציה.

## **תורת ההפרעות:**

אנו רוצים למצוא פתרון למשוואת שרדינגר $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$. בשיטה זו אנו מוסיפים איברי תיקון להמילטוניאן, כלומר נשתמש בהמילטוניאן מהסוג: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V$, כאשר $\lambda V$ הוא איבר התיקון.

פונקצית הגל שפותרת את המשוואה היא למעשה טור של חזקות בפרמטר $\lambda$:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + .........$$

והפתרון, הערך העצמי של ההמילטוניאן גם כן טור של חזקות בפרמטר $\lambda$:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ......$$

נציב את הביטויים הנ"ל עבור הפונקציות העצמיות והערכים העצמיים במשוואת שרדינגר:

$$\left(H_0 + \lambda V\right)\left(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + ....\right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ....\right)\left(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + ....\right)$$

כדי לפתור משוואה זו אנו נשווה בין כל האיברים עם אותה חזקה של הפרמטר $\lambda$ :

$$\lambda^0 : \qquad H_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$$
$$\lambda^1 : \qquad H_0 \Psi_n^{(1)} + V \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}$$

וכך הלאה . את $\hat{H}_0$ בוחרים כך שניתן לפתור בצורה מדויקת את המשוואה מסדר אפס (לדוגמה, באטום ההליום $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|}$). מכיוון שפונקציות הגל העצמיות של $\hat{H}_0$ הן אורתוגונליות זו לזו ופורשות בסיס שלם, ניתן להציג כל פונקציה במרחב כקומבינציה לינארית של הפונקציות. נשתמש בתכונה זו כדי לפתור את המשוואה מסדר ראשון. נציג את פונקצית הגל $\Psi_n^{(1)}$ כקומבינציה לינארית של פונקציות הגל מסדר אפס: $\Psi_n^{(1)} = \sum_j a_j^{(1)} \Psi_j^{(0)}$ . נציב את פונקצית הגל הזו במשוואה מסדר ראשון:

$$H_0 \sum_j a_j^{(1)} \Psi_j^{(0)} + V \Psi_n^{(0)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \sum_j a_j^{(1)} \Psi_j^{(0)}$$
$$\sum_j a_j^{(1)} E_n^{(0)} \Psi_j^{(0)} + V \Psi_n^{(0)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \sum_j a_j^{(1)} \Psi_j^{(0)}$$

נכפיל את שני אגפי המשוואה ב- $\Psi_n^{(0)*}$ ונבצע אינטגרציה:

$$\sum_j a_j^{(1)} E_n^{(0)} \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| \Psi_j^{(0)} \right\rangle + \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(1)} \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle + E_n^{(0)} \sum_j a_j^{(1)} \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| \Psi_j^{(0)} \right\rangle$$

נכנס איברים:

$$E_n^{(0)} a_n^{(1)} + \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(1)} + E_n^{(0)} a_n^{(1)}$$

התוצאה הסופית עבור התיקון לאנרגיה מסדר ראשון היא:

$$E_n^{(1)} = \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle$$

בקרוב מסדר ראשון האנרגיה הכללית היא: $E = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$

עבור אטום ההליום נגדיר את ההמילטוניאן מסדר אפס ואת ההפרעה בצורה הבאה:

$$H_0 = h_1 + h_2 \qquad ; \qquad V = \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \qquad ; \qquad \lambda = 1$$

את הפתרון בקרוב מסדר אפס חישבנו :

$$H_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad \rightarrow \quad \Psi_{1s1s}^{(0)} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{\pi} e^{-Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/a_0} \quad \rightarrow \quad E_{1,1}^{(0)} = -108.8eV$$

התיקון מסדר ראשון נתון ע"י :

$$E_{1,1}^{(1)} = \left\langle \Psi_{1s1s}^{(0)} \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \right| \Psi_{1s1s}^{(0)} \right\rangle$$

נכתוב את האינטגרל באופן מפורש :

$$E_{1,1}^{(1)} = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin\theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \frac{1}{\pi^2} e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}$$

והתוצאה הסופית היא

$$E_{1,1}^{(1)} = \frac{5}{8} Z \left(\frac{e^2}{a_0}\right) = 34eV$$

צרוף שני הערכים מסדר אפס ומסדר ראשון נותן את האנרגיה הכללית של אטום ההליום: $E = E^0 + E^1 = -108.8eV + 34eV = -74.8eV$. למעשה קיבלנו גם את ערך אנרגיית היוניזציה (בסימן הפוך) שכן כאשר אנו מוציאים את שני האלקטרונים אנו נשארים עם אנרגיה 0 ומכאן שהפרש בין שני המצבים (עם אלקטרונים ובלי אלקטרונים) נותן את אנרגית היוניזציה, קרי 74.8eV. נזכיר כי אנרגיית היוניזציה הניסיונית היא $I_{exp} = 79eV$, ומכאן ניתן לראות כי חל שיפור בתוצאה תוך שימוש בתורת ההפרעות . כמו כן ניתן לומר כי אנרגיית האינטראקציה בין שני האלקטרונים שווה להפרעה, כלומר ל- 34eV , וזה הרבה! לרוב הדיוק שאנו נרצה לקבל במודל שלנו הוא בסדר גודל של $0.01eV$ . ראינו שתורת ההפרעות לא נותנת לנו דיוק זה ולכן נשתמש כעת בשיטה השניה.