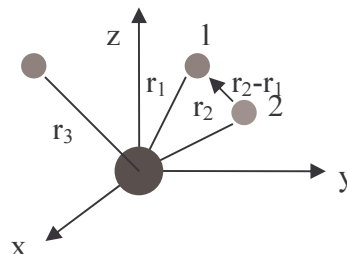


אטום ליתיום

אטום שיש לו שלושה אלקטרונים סביב הגרעין, ובגרעין שלושה פרוטונים, כלומר $Z=3$.

אנו קובעים את מערכת הצירים באופן כזה שהגרעין נמצא בראשית הצירים והוא סטטי ביחס לתנועת האלקטרונים. בצורה כזו קיבלנו מערכת עם 9 דרגות חופש, 3 כיווני תנועה לכל אלקטרון.



ההמילטוניאן של המערכת מורכב מהאנרגיות הקינטיות של האלקטרונים, הפוטנציאל בין האלקטרונים לגרעין ואיבר דחייה בין האלקטרונים:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_3^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_3|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{13}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{23}|}$$

ובאופן כללי ההמילטוניאן של אטום בעל N אלקטרונים:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\sum_{j=1}^N \nabla_j^2 \right) - Ze^2 \left(\sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_j|} \right) + e^2 \left(\sum_{j>l} \frac{1}{|\vec{r}_{jl}|} \right)$$

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$$

נרצה למצוא פתרון למשוואה:

נפתור את אטום הליתיום בשיטת ההפרעות. נזניח את האינטראקציות בין האלקטרונים כלומר את

האיברים $\frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|}, \frac{e^2}{|\vec{r}_{13}|}, \frac{e^2}{|\vec{r}_{23}|}$ ונקבל שלושה המילטוניאנים של אטום דמוי מימן:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_3^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_3|}$$

$$h_j = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} \quad \rightarrow \quad \hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3$$

נניח פתרון שבו כל האלקטרונים באותה רמה אנרגטית: $\Psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = 1s(1)1s(2)1s(3)$

$$E_{1,1,1}^0 = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} \right) = -\frac{27e^2}{2a_0} = -367.4 eV \quad \text{: אנרגית מצב היסוד היא}$$

את התיקון להמילטוניאן נבחר כאברים שהזנחנו, כלומר:

$$\lambda V = \frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{13}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{23}|}$$

כאשר $\lambda = 1$.

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle$$

כפי שכבר ראינו בפרק הקודם:

נציב את הפונקציות והאופרטור:

$$E_n^{(1)} = \int dr_1 \int dr_2 \int dr_3 1s(1)^2 1s(2)^2 1s(3)^2 \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{13}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{23}|} \right)$$

$$E_n^{(1)} = \int dr_1 \int dr_2 1s(1)^2 1s(2)^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|} + \int dr_1 \int dr_3 1s(1)^2 1s(3)^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_{13}|} + \int dr_2 \int dr_3 1s(2)^2 1s(3)^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_{23}|}$$

שלושת האינטגרלים שקיבלנו נותנים את אותה התוצאה שכן הם כולם אותו הדבר ולכן:

$$E_n^{(1)} = 3 \int dr_1 \int dr_2 1s(1)^2 1s(2)^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|} = 3 \cdot \left(\frac{5Z}{4} \right) \frac{e^2}{2a_0} = 153.1 eV$$

כעת אנו יכולים לחשב את אנרגיית מצב היסוד של אטום עפ"י תורת ההפרעות:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -367.4 + 153.1 = -214.3 eV$$

בשיטת הוריאציה ראינו שעבור אותה הפונקציה נקבל את אותו הערך, שכן אנו מחשבים את האנרגיה

$$\varepsilon = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

ע"י הנוסחה:

אנו מניחים פונקציה זהה לזו שהנחנו קודם עבור צורת ההפרעות:

$$\Psi = \Psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = 1s(1)1s(2)1s(3)$$

$$H = H^0 + V$$

אם כך ההמילטוניאן שלנו מתחלק לשני חלקים:

הפונקציות כבר מנורמלות ולכן יש לחשב את האינטגרלים הבאים:

$$\varepsilon = \langle \Psi^0 | H^0 | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | V | \Psi^0 \rangle = E^{(0)} + E^{(1)}$$

אלו הם האינטגרלים שחישבנו בתורת ההפרעות, ולכן התוצאה עבור האנרגיה הכללית עפ"י עקרון

הוריאציה עבור הפונקציה Ψ^0 זהה לערך שקיבלנו בתורת ההפרעות, קרי

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -367.4 + 153.1 = -214.3 eV$$

הליתיום: $E = -203.5 eV$.

ניתן לראות כי הערך התיאורטי שקיבלנו נמוך מהערך הניסיוני, דבר הסותר את עקרון הוריאציה.

אם כך, היכן שגינו?

החישוב הנ"ל אינו מתייחס לעובדה שהאלקטרונים הם חלקיקים זהים "הנשמעים" לעיקרון פאולי, ולכן לא קיים מצב בו שלושת האלקטרונים נמצאים באותה הרמה האנרגטית.

כדי לקבל פונקציה עם ספין עלינו להכפיל את הפונקציה המרחבית שהנחנו כדי לקבל פונקציה גל כללית אנטיסימטרית כאשר שלושת האלקטרונים נמצאים באותו אורביטל מרחבי! המשמעות היא שאלקטרון אחד צריך לאכלס אורביטל מעורר: $\Psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = 1s(1)1s(2)1s(3)$ (כפי שנראה בהמשך), לא ניתן לקבל פונקציה גל כללית אנטיסימטרית כאשר שלושת האלקטרונים נמצאים באותו אורביטל מרחבי! המשמעות היא שאלקטרון אחד צריך לאכלס אורביטל מעורר: $\Psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = 1s(1)1s(2)2s(3)$. אולם במצב זה ניתן להבחין בין האלקטרונים. לכן ניצור קומבינציות לינאריות בצורה שלא ניתן להבחין בין האלקטרונים. לצורך העניין נגדיר שלוש פונקציות כלליות עבור כל אלקטרון: f, g, h . את פונקציה הגל הכללית נרשום כקומבינציה לינארית של שלושת הפונקציות, כאשר בכל איבר הפונקציות מאכלסות אלקטרון אחר:

$$\Psi(1,2,3) = f(1)g(2)h(3) + f(2)g(1)h(3) + f(3)g(2)h(1) + f(1)g(3)h(2) + f(3)g(1)h(2) + f(2)g(3)h(1)$$

פונקציה זו לא מבדילה בין האלקטרונים אך אין היא אנטי סימטרית להחלפת אלקטרונים, ולכן לא מקיימת את עקרון פאולי. אם נרשום את הפונקציה בצורה קצת שונה, ע"י דטרמיננטה נוכל ליצור פונקציה אנטי סימטרית:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} f(1) & g(1) & h(1) \\ f(2) & g(2) & h(2) \\ f(3) & g(3) & h(3) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(1,2,3) = f(1) \begin{vmatrix} g(2) & h(2) \\ g(3) & h(3) \end{vmatrix} - g(1) \begin{vmatrix} f(2) & h(2) \\ f(3) & h(3) \end{vmatrix} + h(1) \begin{vmatrix} f(2) & g(2) \\ f(3) & g(3) \end{vmatrix} =$$

$$= f(1)g(2)h(3) - f(1)h(2)g(3) + g(1)f(2)h(3) - g(1)h(2)f(3) + h(1)f(2)g(3) - h(1)g(2)f(3)$$

וכך קיבלנו פונקציה שהיא אנטי סימטרית להחלפת כל זוג אלקטרונים. קיבלנו פונקציה שעונה על עקרון פאולי- לא ניתן להבדיל בין האלקטרונים והפונקציה אנטיסימטרית להחלפת כל זוג אלקטרונים.

נראה כעת שהמצב המרחבי שהנחנו בתחילה בו שלושת האלקטרונים נמצאים באותו האורביטל אינו יכול להתקיים למרות שהוא יכול ליצור פונקציה אנטי סימטרית. היות והפונקציה $1s(1)1s(2)1s(3)$ היא סימטרית צריך למצוא פונקציה ספין שתהיה אנטי סימטרית. נניח כי נוכל לקחת פונקציה ספין $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$, אך בפונקציה זו ניתן להבחין בין האלקטרונים, ולכן יש לכתוב דטרמיננטה ע"מ למצוא את הפונקציה המתאימה:

$$f = \alpha ; g = \beta ; h = \alpha$$

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) & \alpha(3) \\ \beta(1) & \beta(2) & \beta(3) \\ \alpha(1) & \alpha(2) & \alpha(3) \end{vmatrix} =$$

$$\Psi(1,2,3) = \alpha(1) \begin{vmatrix} \beta(2) & \alpha(2) \\ \beta(3) & \alpha(3) \end{vmatrix} - \beta(1) \begin{vmatrix} \alpha(2) & \alpha(2) \\ \alpha(3) & \alpha(3) \end{vmatrix} + \alpha(1) \begin{vmatrix} \alpha(2) & \beta(2) \\ \alpha(3) & \beta(3) \end{vmatrix} =$$

$$= \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$$

$$\Psi(1,2,3) = 0$$

אם כך כל קומבינציה לינארית שניקח בצורה כזו תאפס את הדטרמיננטה, ובמילים אחרות לא ניתן ליצור מצב אנטיסימטרי מפונקציות הספין של שלושה אלקטרונים ומכאן שהמצב המרחבי שבו שלושת האלקטרונים נמצאים באותו אורביטל אינו יכול להתקיים.
ננסה פתרון אחר בו אחר:

$$f(1) = 1s(1)\alpha(1) ; g(1) = 1s(1)\beta(1) ; h(1) = 1s(1)\alpha(1)$$

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 1s(3)\alpha(3) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 1s(3)\beta(3) \\ 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 1s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} = 0$$

גם זו בחירה שלא טובה שכן התקבלו 2 שורות זהות בדטרמיננטה, והדטרמיננטה מתאפסת.
אם כך עלינו לבחור מצב מרחבי שונה בו בכל איבר אחד מהאלקטרונים נמצא באורביטל מעורר:

$$f(1) = 1s(1)\alpha(1) ; g(1) = 1s(1)\beta(1) ; h(1) = 2s(1)\alpha(1)$$

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 2s(3)\beta(3) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} =$$

נפתח את הדטרמיננטה:

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}} (1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)2s(3)\alpha(3) + 1s(2)\alpha(2)2s(3)\beta(3)1s(1)\alpha(1) + 2s(3)\alpha(3)1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2) - 2s(3)\alpha(3)1s(2)\beta(2)1s(1)\alpha(1) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)2s(3)\alpha(3) - 1s(1)\alpha(1)2s(3)\beta(3)1s(2)\alpha(2))$$

המקדם $\frac{1}{\sqrt{6}}$ הוא מקדם נרמול שכן הפונקציות f, g, h אורתוגונליות זו לזו. ובמילים אחרות $\frac{1}{\sqrt{6}}$ הוא

מקדם הנרמול אם מתקיים:

$$\langle f|g \rangle = \langle f|h \rangle = \langle g|h \rangle = 0$$

$$\langle f|f \rangle = \langle h|h \rangle = \langle g|g \rangle = 1$$

לפונקציות f, g, h קוראים אורביטלות ספין, ולקונפיגורציה שמצאנו קוראים $1s^2 2s^1$. פונקציות הגל שקיבלנו לא מבדילה בין האלקטרונים וע"י הדטרמיננטה יצרנו קומבינציה לינארית שנותנת לנו פונקציה אנטיסימטרית להחלפת כל זוג אלקטרונים.

נציב את פונקציה שקיבלנו בעקרון הוריאציה ע"מ למצוא את ערך האנרגיה של המערכת, ונזכור כי נרמלנו את הפונקציה ע"י $\frac{1}{\sqrt{6}}$:

$$\varepsilon = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H^0 | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle$$

מכיוון שפונקצית הגל מורכבת מ-6 איברים, האינטגרציה $\langle \Psi | H^0 | \Psi \rangle$ תיתן 36 איברים ויש רק 6 איברים אשר לא מתאפסים הם האיברים הלא מעורבים. והפתרון יהיה:

$$E^0 = \frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} \right) + \dots$$

$$E^{(1)} = 2J_{1s2s} + J_{1s1s} - K_{1s2s} \quad \text{הפתרון עבור האיבר } \langle \Psi | V | \Psi \rangle \text{ הוא:}$$

$$J_{1s2s} = \frac{17 Ze^2}{81 a_0} \quad ; \quad J_{1s1s} = \frac{5 Ze^2}{8 a_0} \quad ; \quad K_{1s2s} = \frac{16 Ze^2}{729 a_0} \quad \text{כאשר:}$$

ובסיכום כל האיברים אנו מקבלים כי אנרגיית מצב היסוד עפ"י פונקציה זו היא: $E = -192.0 eV$ קיבלנו ערך של אנרגיה הגבוה מהערך הניסיוני, כלומר בחרנו פונקציה גל הגיונית.

לדטרמיננטות שכתבנו ע"מ למצוא את פונקציה הגל קוראים דטרמיננטות סלייטר. לדוגמה עבור אטום הליום דטרמיננטת הסלייטר היא:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2)(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

למצבים מעוררים יש לכתוב דטרמיננטות נוספות, ולא רק אחת. הרישום המקוצר הוא:

$$1s(1)\alpha(1) = 1s(1)$$

$$1s(1)\beta(1) = \overline{1s(1)}$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s(1)} \\ 1s(2) & \overline{1s(2)} \end{vmatrix} = |1s \quad \overline{1s}| \quad \text{ומכאן שעבור אטום הליום:}$$

$$\Psi = |1s \quad \overline{1s} \quad 2s| \quad \text{ועבור אטום ליתיום:}$$

ובמקרה הכללי ביותר:

$$\Phi(1) = 1s(1)\alpha(1)$$

$$\Phi(2) = 1s(1)\beta(1)$$

$$\Phi(3) = 1s(1)\alpha(1)\dots\dots$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \dots & \dots & \Phi_N(1) \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \Phi_1(N) & \dots & \dots & \Phi_N(N) \end{vmatrix}$$