Atom helia

Kvantová chemie

Lekce 7

Atom helia aneb …

- použijeme (téměř) vše, co jsme zatím probírali „teoreticky“:
  - řešení SSR pro atom vodíku
  - variační metodu
  - poruchovou metodu
- a ukážeme se, že ani pro jednoduchý systém to nemusí být jednoduché
- poprvé se setkáme se skutečnou tváří kvantové chemie

- a to vše jen pro jeden speciální („jednoduchý“) výpočet – **energie základního stavu atomu He** (excitované stavy okrajově)

Osnova

1. Stacionární Schrödingerova rovnice
2. Hrubá aproximace: neinteragující elektrony
3. Upřesnění I: poruchová metoda
4. Upřesnění II: variační metoda
5. Excitované stavy
6. Využití

[wiki]

Stacionární Schrödingerova rovnice

Klasická Hamiltonova funkce

(pohyb dvou elektronů v elektrostatickém poli nekonečně těžkého jádra)

$$H(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2m_\mathrm{e}}\vec{p}_1^{\,2} + \frac{1}{2m_\mathrm{e}}\vec{p}_2^{\,2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_1\|} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_2\|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|}$$

Hamiltonův operátor (X-reprezentace)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|}$$

Schrödingerova rovnice (X-reprezentace)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|}\right]\Phi = E\Phi$$

Stacionární Schrödingerova rovnice

Klasická Hamiltonova funkce

He: $Z = 2$
(dále ale obecně)

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \to \tilde{e}^2$$

(pohyb dvou elektronů v elektrostatickém poli nekoneč… jádra)

$$H(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2m_\mathrm{e}}\vec{p}_1^{\,2} + \frac{1}{2m_\mathrm{e}}\vec{p}_2^{\,2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_1\|} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_2\|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|}$$

Hamiltonův operátor (*X*-reprezentace)

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|}$$

Schrödingerova rovnice (*X*-reprezentace)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|}\right]\Phi = E\Phi$$

Stacionární Schrödingerova rovnice

Vlnová funkce (*X*-reprezentace)

- $\Phi = \Phi(\vec{r}_1, \xi_1; \vec{r}_2, \xi_2) = \Phi(x_1, y_1, z_1, \xi_1; x_2, y_2, z_2, \xi_2) \rightarrow \Phi(1,2)$

Poznámky

- aproximace
  - přiblížení nekonečně těžkého jádra
  - elektrostatické přiblížení
    - Hamiltonián není závislý na spinu (komutuje se všemi operátory spinu)
    - společné vlastní vektory (stavy) $\hat{H}$, $\hat{S}^2$ (celkový spin), $\hat{S}_z$ (projekce celkového spinu): $\Phi(1,2) = \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Sigma(\xi_1, \xi_2)$
- dvě identické částice (fermiony) – antisymetrická (celková) vlnová funkce: $\Phi(1,2) = -\Phi(2,1)$

Neinteragující elektrony

Hamiltonův operátor

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_1} - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_2} + \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|} \to \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_1} - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_2}$$

Schrödingerova rovnice (orbitální část vlnové funkce)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_1} - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_2}\right)\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Řešení (separace proměnných)

- $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)$
- $\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_I - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_I}\right)\varphi_I(\vec{r}_I) = E_I\varphi_I(\vec{r}_I)$ $[I = 1,2]$
- $\varphi_I = \Psi_{n_I l_I m_I}, E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}$ (viz lekce 3, obrazovka 12, vodíku podobné ionty)

Základní stav

- $\varphi_{ZS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{100}(\vec{r}_1)\Psi_{100}(\vec{r}_2)$, $E_{ZS} = 2E_1 \underbrace{\approx}_{\mathrm{He}} -108{,}8\ \mathrm{eV}$ (experiment: $E_{ZS} \approx -79{,}0$ eV, odchylka cca -38%)

Neinteragující elektrony

Spin

- *označení:*
  - $|\uparrow\rangle = |\alpha\rangle \rightarrow \alpha(\uparrow) \equiv \alpha(1/2) = 1, \alpha(\downarrow) \equiv \alpha(-1/2) = 0$
  - $|\downarrow\rangle = |\beta\rangle \rightarrow \beta(\uparrow) \equiv \beta(1/2) = 0, \beta(\downarrow) \equiv \beta(-1/2) = 1$

- vlnová funkce základního stavu:
  - $\psi_{ZS}(1,2) = \hat{A}[\Psi_{100}(1)\alpha(1)\Psi_{100}(2)\beta(2)] = \Psi_{100}(1)\Psi_{100}(2) \times \frac{1}{2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

  a po normalizaci
  - $\psi_{ZS}(1,2) = \Psi_{100}(1)\Psi_{100}(2) \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

- Poznámky
  - antisymetrická spinová část vlnové funkce, $S = S_z = 0$ (singletní stav)
  - symetrická orbitální část vlnové funkce
  - celková vlnová funkce je antisymetrická (!)

Upřesnění I: poruchová metoda

Problém

- problém $P(\varepsilon)$: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_P$, $\hat{H}_P = \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|}$
- problém P_0: $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_2 - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_1} - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_2}$

Známé řešení SR pro P_0 (pro základní stav)

- $\psi_{\mathrm{ZS}}(1,2) = \Psi_{100}(1)\Psi_{100}(2)\Sigma_A(1,2)$
  - $\Sigma_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$
  - $\Psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0}r}$, kde $a_0 \approx 0{,}53 \times 10^{-10}$ m (Bohrův poloměr pro atom vodíku)

Upřesnění I: poruchová metoda

Porucha energie (1. řád)

- $\Delta E_1 = \langle \psi_{ZS} | \hat{H}_P | \psi_{ZS} \rangle = \langle \Sigma_A | \langle \Psi_{100} | \langle \Psi_{100} | \hat{H}_P | \Psi_{100} \rangle | \Psi_{100} \rangle | \Sigma_A \rangle =$

  $= \langle \Psi_{100} | \langle \Psi_{100} | \hat{H}_P | \Psi_{100} \rangle | \Psi_{100} \rangle \langle \Sigma_A | \Sigma_A \rangle = \langle \Psi_{100} | \langle \Psi_{100} | \hat{H}_P | \Psi_{100} \rangle | \Psi_{100} \rangle$

- $\Delta E_1 = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2) \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|} \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2) \, \mathrm{d}\vec{r}_1 \, \mathrm{d}\vec{r}_2 =$

  $= \left(\frac{\tilde{e}}{\pi}\right)^2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1 + r_2)} \frac{1}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|} \mathrm{d}\vec{r}_1 \, \mathrm{d}\vec{r}_2 = \cdots$

- komplikované výpočty (viz Formánek, kap.7.3.2)

  $\Delta E_1 = \frac{5}{8} \frac{Z \tilde{e}^2}{a_0} \approx \frac{5}{8} Z \cdot 27{,}2 \text{ eV} \underbrace{\approx}_{\text{He}} 34{,}0 \text{ eV}$

- $E_{ZS} \underbrace{\approx}_{\text{He}} -108{,}8 + 34{,}0 = -74{,}8$ eV (experiment: $E_{ZS} \approx -79{,}0$ eV, chyba cca +5 %)

Upřesnění II: variační metoda

Testovací vlnové funkce

- vlnová funkce pro neinteragující elektrony v poli jádra o protonovém čísle Z
  $\psi_{ZS}(1,2) = \Psi_{100}(1)\Psi_{100}(2)\Sigma_A(1,2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}\Sigma_A(1,2)$

- předpokládaný tvar (normované) vlnové funkce pro variační metodu
  $\psi(1,2;\eta) = \frac{1}{\pi}\eta^3 e^{-\eta(r_1+r_2)}\Sigma_A(1,2)$

Funkcionál energie

- $\mathcal{E}(\eta) = \langle\psi(\eta)|\hat{H}|\psi(\eta)\rangle = \pi^{-2}\eta^6 \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} e^{-\eta(r_1+r_2)}\hat{H}e^{-\eta(r_1+r_2)}\,\mathrm{d}\vec{r}_1\,\mathrm{d}\vec{r}_2 =$
  $= \pi^{-2}\eta^6 \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} e^{-\eta(r_1+r_2)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_1} - \frac{Z\tilde{e}^2}{r_2} + \frac{\tilde{e}^2}{\|\vec{r}_2-\vec{r}_1\|}\right]e^{-\eta(r_1+r_2)}\,\mathrm{d}\vec{r}_1\,\mathrm{d}\vec{r}_2 =$

Upřesnění II: variační metoda

Funkcionál energie

- ... komplikované výpočty (viz Formánek, kap 7.3.2)
- $\mathcal{E}(\eta) = \tilde{e}^2 \left[a_0\eta^2 + \left(-2Z + \frac{5}{8}\right)\eta\right]$

Minimum funkcionálu energie

- $\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}(\eta)}{\mathrm{d}\eta} = 0$
  - $\eta_{\min} = \frac{Z - \frac{5}{16}}{a_0} = \frac{Z'}{a_0}$, pro He: $Z' = 1{,}6875$ (interpretace!)
  - $\mathcal{E}_{\min} = \tilde{e}^2 \left[a_0 \left(\frac{Z - \frac{5}{16}}{a_0}\right)^2 + \left(-2Z + \frac{5}{8}\right)\frac{Z - \frac{5}{16}}{a_0}\right] = \cdots = -\frac{\tilde{e}^2}{a_0}\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \underbrace{\approx}_{\mathrm{He}} -77{,}5\ \mathrm{eV}$

  (experiment: $E_{ZS} \approx -79{,}0$ eV, chyba cca +1,8 %)

Excitované stavy

- vodíkové atomové orbitaly: $\Psi_{100} = 1\mathrm{s}$, $\Psi_{200} = 2\mathrm{s}$, $\Psi_{21\{-1,0,1\}} = 2\mathrm{p}$, …

- **základní stav** (singlet, $S = 0, S_z = 0$)
  $\psi(1,2) = \Psi_{100}(1)\Psi_{100}(2) \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \rightarrow 1\mathrm{s}[\uparrow\downarrow]$

- **excitované stavy – singlet** ($S = 0, S_z = 0$)
  $\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{100}(1)\Psi_{200}(2) + \Psi_{100}(2)\Psi_{200}(1)] \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \rightarrow 1\mathrm{s}[\uparrow]\ 2s[\downarrow]$
  $\psi(1,2) = \Psi_{200}(1)\Psi_{200}(2) \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \rightarrow 1\mathrm{s}[\quad]\ 2s[\uparrow\downarrow]$
  …

- **excitované stavy – triplet** ($S = 1, S_z = -1,0,+1$)
  $\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{100}(1)\Psi_{200}(2) - \Psi_{100}(2)\Psi_{200}(1)] \times \alpha(1)\alpha(2) \rightarrow 1\mathrm{s}[\uparrow]\ 2s[\uparrow] \quad (S_z = +1)$
  $\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{100}(1)\Psi_{200}(2) - \Psi_{100}(2)\Psi_{200}(1)] \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \rightarrow 1\mathrm{s}[\uparrow]\ 2s[\downarrow] \quad (S_z = 0)$
  $\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{100}(1)\Psi_{200}(2) - \Psi_{100}(2)\Psi_{200}(1)] \times \beta(1)\beta(2) \rightarrow 1\mathrm{s}[\downarrow]\ 2s[\downarrow] \quad (S_z = -1)$
  …

- **možno použít s poruchovou (přímočaře) i variační metodou („základní stav“ v zadané symetrii)**

Využití

- heliu podobné ionty (Li^{+}, Be^{2+} atd.)
    - výše uvedené vzorce s konkrétní hodnotou Z ($Z = 3$ for Li^{+}, $Z = 4$ for Be^{2+} atd.)

Konec lekce 7.