Atom helijuma

 U atomima koji imaju više od jednog elektrona pojavljuju se novi problemi zbog elektrostatičkih i magnetnih interakcija elektrona. Dodatno, mi se sada susrećemo sa principom simetrije koji važi ako dva elektrona zamene svoja mesta. To proističe iz činjenice da se dva elektrona ne mogu razlikovati jedan od drugoga.



Atom helijuma se sastoji od jezgra naelektrisanja i masom i dva elektrona sa naelektrisanjima Prostorna raspodela tih elektrona zavisi od njihove talasne funkcije , koja je funkcija od prostornih koordinata i tih dvaju elektrona. Njihova rastojanja od jezgra su i a njihovo uzajamno rastojanje

Potencijalna energija elektrona je tada data kao:



i vidi se da nije sferno-simetrična kao kod atoma vodonika, već zavisi od ugla između radijus vektora elektrona koji se međusobno odbijaju (slika više). Prema tome, mi sada nemožemo talasnu funkciju razdvojiti na radijalni i ugaoni deo kao kod vodonikovog atoma tj, sistema sa jednim elektronom. To nam u isto vreme sugeriše da ne možemo rešiti analitički Šredingerovu jednačinu za atom helijuma i zato se pribegava aproksimacijama.

Aproksimacioni modeli

Zbog međusobnog odbijanja, elektroni će se kretati na takav način tako da je, usrednjeno po vremenu,

U prvoj gruboj aproksimaciji možemo zanemariti međusobno dejstvo elektrona i predstaviti ukupnu talasnu funkciju kao proizvod odvojenih talasnih funkcija svakog elektrona

koji se nalaze: elektron 1 u stanju koje se karakteriše sa tri kvantna broja , a elektron 2 u stanju koje se karakteriše sa kvantnim brojevima .



***Dve elektronske konfiguracije koje se ne razlikuju***

Rešenje Šredingerove jednačine u slučaju zanemarivanja interakcije među elektronima i bez uračunavanja spina elektrona se sada svodi na nezavisno rešavanje kretanja elektrona u polju jezgra: sa sopstvenim vrednostima energije . To kretanje u polju jezgra, naelektrisanja je identično sa rešenjima za vodoniku slične atome.

Simetrija talasne funkcije:

Iz identičnosti elektrona ništa se neće promeniti ako elektroni zamene mesta i sledi da je

takođe rešenje Šredingerove jednačine sa istim sopstvenim vrednostima energija. Kao rezultat identičnosti elektrona imamo degeneraciju stanja i ta degeneracija se naziva ***degeneracija razmene*.**

Iz identičnosti elektrona takođe sledi . Odavde dalje sledi da je ili

Ili je tj, talasna funkcija mora biti ili *simetrična* ili *antisimetrična*.

Gornje funkcije ne poseduju niti svojstvo simetričnosti niti svojstvo antisimetričnosti i zato nemogu korektno reprezentovati sopstvene funkcije za opisivanje atomskog stanja helijuma. Ali, pomoću njih možemo naći takve funcije koje poseduju svojstvo simetričnosti ili asimetričnosti. Šredingerova jednačina je linearna diferencijalna jednačina i zato suma njenih rešenja sa proizvoljnim konstantnim koeficijentima je takođe rešenje. Prema tome funkcije:

,

,

su takođe rešenja Šredingerove jednačine ali sa svojstvima da je simetrična a antisemetrična. reprodukuje sebe kada dva elektrona zamene mesta a samo menja svoj znak. Zato su ove funkcije pogodne za opisivanje kretanja elektrona pri uračunavanju njihove identičnosti.

Treba primetiti da i predstavljaju amplitude verovatnoća za takvu konfiguraciju da je jedan electron u stanju , a da je drugi electron u stanju . Premda, mi ne znamo koji electron je u stanju a koji u stanju . Dakle, verovatnoća realizacije atomskog stanja gde je jedan elektron u stanju a drugi u stanju je data ili sa ili sa . Koja od te dve funkcije daje korektno opisivanje stanja atoma zavisi od ukupnog spina elektrona.

Sada treba primetiti da ako su oba elektrona u istom stanju , mi dobijamo za antisimetričnu funkciju

.

**Dva elektrona sa istim kvantnim brojevima se opisuju sa simetričnom prostornom talasnom funkcijom**

Pri uračunavanju međusobnog dejstva elektrona njihova talasna funkcija se više ne može predstaviti u vidu proizvoda talasnih funcija svakog od elektrona ali svojstvo simetrije talasne funkcije se mora sačuvati. Naime to svojstvo je posledica identičnosti čestica koja ostaje na snazi i pri uračunavanju interakcije elektrona.

*Talasne funkcije elektrona pri uračunavanja spina*

Bazirano na eksperimentalnim činjenicama mi znamo da mehanički moment elektrona-*spin* po modulu mora biti jednak

 ,

gde je Plankova konstanta. Pošto je spin moment impulsa, gornja jednačina je napisana potpuno analogno orbitalnom momentu impulsa čestica. Dakle, spinski kvantni broj ima samo jednu vrednost

 , a projekcija spina na izabrani pravac može imati samo dve vrednosti

.

Talasne funkcije spina ćemo obeležavati sa i .

Spin elektrona slabo interaguje sa njegovim prostornim kretanjem. Ako je talasna funkcija elektrona koja opisuje njegovo prostorno kretanje, tada totalna talasna funkcija sa uračunavanjem spina ima oblik

 ili

u zavisnosti od orijentacije spina.

Spinska funkcija dva elektrona može biti predstavljena kao proizvod spinskih funkcija pojedinačnih elektrona. Očigledno da se iz spinskih funkcija mogu obrazovati sledeći proizvogi:

U prvom slučaju su projekcije oba spina pozitive a u četvrtom slučaju negativne. U drugom slučaju je projekcija spina prvog elektrona pozitivna a drugog negativna a u trećem slučaju je obrnuto. Zbog identičnosti elektrona zaključujemo da talasna funkcija mora imati svojstvo simetrije tj, mora biti ili simetrična ili antisimetrična.

Lako se vidi iz gornjih izraza da jedino prva i četvrta kombinacija poseduju svojstvo simetrije i tj, one su simetrične, dok treča i četvrta to svojstvo ne poseduju. Ali iz treće i četvrte se mogu linearnim kombinacijama obrazovati simetrične i antisimetrične kombinacije:

Na taj način konačno dobijamo sledeće spinske funkcije:

1. Simetrične



1. Antisimetrične



***Vektorski model: a) tri tripletna podnivoa sa ; b) singletni nivo sa .***

Projekcija ukupnog spina na izabrani pravac jednak je sumi projekcija spinova:

.

Dakle, kvantni broj ukupnog spina dva elektrona može biti ili 0 ili 1. Postavlja se pitanje: koje od talasnih funkcija pripadaju ukupnom spinu 1 a koje pripadaju ukupnom spinu 0? Jasno je da funkcije

pripadaju ukupnom spinu 1, jer je pri ukupnom spinu 0 nemoguća projekcija spina različita od nule. Te funkcije su simetrične. Ako se ukupni spin 1 opisuje nekim funkcijama onda i linearna kombinacija tih funkcija mora opisivati ukupni spin 1. Ali linearna kombinacija, da bi bila talasna funkcija, mora imati određenu simetriju, a to je moguće samo tada kada komponente te kobinacije imaju istu simetriju. Odavde sledi da sve funkcije, koje u datom slučaju opisuju ukupni spin 1, moraju imati istu simetriju. Zato funkcija

takođe prippada funkcijama sa ukupnim spinom 1.

Talasna funkcija

Pripada ukupnom spinu 0, jer ima druga svojstva simetrije. Prema tome simetrične talasne funkcije opisuju tripletno stanje dva elektrona , a antisimetrična talasna funkcija opisuje singletno stanje dva elektrona .

Ukupna talasna funkcija atomskog stanja može se sada predstaviti kao proizvod:

Prostorne talasne funkcije koja je određena sa dva seta kvantnih brojeva i , i sa spinskom talasnom funkcijom koja zavisi od kvantnog broja ukupnog spina elektrona i kvantnog broja .

Paulijev princip

Palijev princip se može formulisati na sledeći način: ***Dva elektrona se ne mogu naći u istom kvantnom stanju, tj, ne mogu postojati dva elektrona kod kojih su sva četiri kvantna broja ista.***

Tako na primer, ako dva elektrona imaju isti glavni kvantni broj , orbitalni kvantni broj i magnetni , tada moraju imati suprotno orijentisane spinove, tj, različite kvantne brojeve . Postavlja se pitanje: Koje su posledice toga na talasne funkcije?

Kao što smo već rekli, totalna talasna funkcija dva elektrona jednaka je proizvodu spinove talasne funkcije dva elektrona i njihove talasne funkcije prostornog kretanja. Ako zanemarimo uzajamno dejstvo dva elektrona tada u svojstvu prostorne talasne funkcije možemo koristiti ove dve funkcije:

,

,

koje poseduju određenu simetriju. Iz gore navedene dve funkcije i četiri spinske funkcije

imamo, kao rezultat njihovog množenja, samo osam mogućih kombinacija totalnih talasnih funkcija sa određenom simetrijom.

Očigledno je da je proizvod dve simetrične funkcije-simetrična funkcija, proizvod dve antisimetrične funkcije-simetrična funkcija, a proizvod antisimetrične funcije sa simetričnom-antisimetrična funkcija. Znači, iz osam ukupnih talasnih funkcija, četiri su simetrične u odnosu na zamenu mesta elektronima a četiri antismetrične:

1. Simetrične su

1. Anisimetrične su

Nisu svih osam funkcija moguće zbog Paulijevog principa. Kada su svi kvantni brojevi jednaki talasna funkcija mora biti jednaka nuli.

Posmatrajmo slučaj jednakog orbitalnog kretanja, kada je . U skladu sa Paulijevim principom, dozvoljena je samo suprotna orijentacija spinova elektrona. Tada je samo funkcija

 Koja pravilno uračunava Paulijev princip i ona je antisimetrična.

Posmatrajmo kako se ponašaju simetrične funkcije. Za te funkcije opisuju istu orijentaciju spinova i nisu jednake nuli, ali su neprihvatljivi sa tačke gledanja Paulijevog principa. Funkcija

opisuje suprotno orijentisane spinove i pri može biti i različita od nule. Ali, zahvaljujući prvom množiocu koji je jednak 0 za , tako da simetrične funkcije ne mogu opisati stanje sistema.

Analogno rasuđivanje se može izvesti za istu orijentaciju spinova elektrona (umesto gornjeg uslova i analizirati uslove kada je i ). Zaključak će biti isti:

*Simetrične talasne funkcije protivureče Paulijevom principu a antisimetrične pravilno uračunavaju Paulijev princip .*

Na taj način Paulijev princip može biti formulisan na sledeći način: *Totalna talasna funkcija dva elektrona mora biti antisimetrična u odnosu na zamenu mesta elektrona.*

Sve gore ispisane formule su se odnosile pri zanemarivanju interakcije. U razmatranju su korišćena samo svojstva simetrije talasnih funkcija, koja su zasnovana na identičnosti elektrona i nezavise od interakcije elektrona. Zato svi zaključci ostaju na snazi i pri uračunavanju interakcije elektrona, tj, talasne funkcije dva elektrona i u tom slučaju moraju biti antisimetrične u odnosu na zamenu mesta elektronima.

Uračunavanje interakcije elektrona

Ova interakcija se računa metodom perturbacija. Pri odsustvu te interakcije energija je i te energije se lako određuju kod vodoniku sličnih atoma. Konkretan vid spinskih funkcija ne utiče na izraz za prvu popravku energije.

Energija interakcije elektrona je:

Tada je prva popravka energije data kao

Uračunavajući, kako smo više definisali talasnu funkciju, imamo:

gde se znaci plus i minus odnose na simetrične i antisimetrične funkcije.

Pri računanju vrednosti integrala proizvoda funkcija, u imeniocu izraza za popravku energije, vidimo da su integrali od prva dva člana jednaki. Ako su funkcije i normirane na 1, tada je suma ta dva člana jednaka 2. Integral od funkcija u srednjim zagradama su zbog ortonormiranosti funkcija i jednak 0 za i 1 za . Zato je integral od celokupnog izraza u srednjim zagradama jednak 0 za i 2 za . Ali, pri ne sme se izabrati antisimetrična prostorna talasna funkcija zbog Paulijevog principa. Zato, znak minus pred kvadratnim zagradama može prisustvovati samo za .

Izraz za energiju interakcije elektrona je simetrična u odnosu na koordinate oba elektrona. Zato, integrali prva dva člana u broiocu u izrazu za popravku energije su jednaki :

Fizički smisao integrala je vrlo prost. Pošto je verovatnoća da se elektron nađe u zapremini , to izražava srednju Kulonovsku energiju interakcije elektronskih oblaka, raspodeljenih sa gustinama i .

Integrale ostalih članova ćemo predstaviti kao

i razmotrimo njegov fizički smisao. Očigledno on proističe iz identičnosti elektrona i mogućnosti razmene elektrona među stanjima i , zahvaljujući čemu kao da se oba elektrona nalaze delimično u stanju i delimično u stanju .

Ti „različiti delovi“ jednog te istog elektrona interaguju po zakonu Kulona i daje tu energiju interakcije . Na taj način, ta energija Kulonovske interakcije se javlja usled čistog kvantnog efekta razmene elektrona među različitim stanjima i naziva se ***energija razmene.***

Ova energija nema klasičnog analoga i javlja se kao produkt čisto kvantnih zakonomernosti kretanja mikročestica. Energija razmene igra važnu ulogu, ne samo za objašnjenje energetskih nivoa atoma, nego i u teoriji hemijske veze molekula. Naime, ona uzrokuje pojavu kovalentne hemijske veze kod molekula.

 Uzimajući u obzir sve gore navedeno, energiju popravke možemo predstaviti u vidu:

pri čemu se znak plus odnosi ka singletnom stanju atoma, znak minus-tripletnom stanju;

gde je u ovom slučaju moguće samo singletno stanje, kada su spinovi elektrona antiparalelni.

Veličina je uvek pozitivna a znak za se može dobiti iz sledećeg rasuđivanja. Glavni udeo u vrednosti integrala se dobija kada je blizu nule i tada je pozitivno.

Neka se jedan od elektrona nalazi u stanju , a drugi u pobuđenom stanju . Tada je neperturbovana energija atoma . Taj energetski nivo je degenerisan zahvaljujući postojanju degeneracije razmene: postoje tripletna i singletna stanja dva elektrona sa istom energijom. Ali, uzimanjem u obzir interakcije elektrona, degeneracija se gubi- tripletno stanje ima manju energiju od singletnog. Ako se oba elektrona nalaze u stanju , tada je ukupna energija jednaka . U tom slučaju elektroni mogu da se nađu samo u singletnom stanju. Zahvaljujući interakciji elektrona singletni nivo se pomera na veličinu koja je jednaka toj Kulonovskoj energiji interakcije (slika niže).



 Zaključak koji se može izvesti je: energija veze u zavisnosti od orijentacije spinova je veoma značajna.