QM-2-L19-1404-2

Sunday, May 31, 2026 1:32 PM

اتم‌هایی با تعداد زیاد الکترون

اتم هلیوم He : دو الکترون - دو پروتون - دو نوترون //

دو بار الکتریکی منفی - دو بار الکتریکی مثبت - دو ذره بدون بار الکتریکی

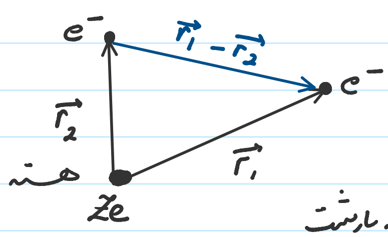
مکان هسته : مبدأ دستگاه مختصات

نیروی بین ذرات : نیروی کولنی

- دافعه بین دو الکترون
- جاذبه بین الکترون‌ها و پروتون‌ها
- بین پروتون و نوترون ← ما در این درس با این برهمکنش کاری نداریم

نیروی هسته‌ای قوی

مکان دو الکترون : $\vec{r}_1$ و $\vec{r}_2$



$$H = \frac{\vec{P}_1^{\,2}}{2m} + \frac{\vec{P}_2^{\,2}}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

جاذبه هر یک از الکترون‌ها با هسته شامل Z بار مثبت ــ دافعه بین دو الکترون

$$r_{12} \equiv |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

$$\boxed{\begin{aligned} &H = H_1 + H_2 + V_{12}(r_{12}) \\ &H_i = \frac{\vec{P}_i^{\,2}}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \qquad i = 1,2 \\ &V_{12}(r_{12}) = \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned}}$$

هدف : تعیین طیف انرژی اتم هلیوم

روش : (a) ابتدا V_{12} را در نظر نمی‌گیریم، همیلتونی $H_0 = H_1 + H_2$ را در نظر می‌گیریم و طیف آن را بدست می‌آوریم.

(b) سپس V_{12} را به عنوان اختلال در نظر می‌گیریم و تصحیح طیف را محاسبه می‌کنیم.

(a) تعیین طیف انرژی H_0 (با صرف‌نظر کردن از انرژی دافعه الکترون - الکترون)

$$\boxed{H_i\,|\psi\rangle_{(i)} = E_i\,|\psi\rangle_{(i)}} \qquad \boxed{|\psi\rangle_{(i)} \equiv |n_i\, l_i\, m_i\rangle}$$

تابع موج تک ذره

تابع موج دو ذره $\quad |\psi\rangle = |\psi\rangle_{(1)} \otimes |\psi\rangle_{(2)}$

$$= |n_1 l_1 m_1\rangle \otimes |n_2 l_2 m_2\rangle$$

$H_0 = H_1 + H_2$

$$(H_1 + H_2)\,|\psi\rangle = (H_1 + H_2)\left(|\psi\rangle_{(1)} \otimes |\psi\rangle_{(2)}\right)$$

$$= \left(H_1 |\psi\rangle_{(1)}\right) \otimes |\psi\rangle_{(2)} + |\psi\rangle_{(1)} \otimes \left(H_2 |\psi\rangle_{(2)}\right)$$

$$(H_1+H_2)\,|\psi\rangle = (H_1+H_2)\left(|\psi\rangle_{(1)}\otimes|\psi\rangle_{(2)}\right)$$
$$= \underbrace{\left(H_1|\psi\rangle_{(1)}\right)}_{=E_1|\psi\rangle_{(1)}}\otimes|\psi\rangle_{(2)} + |\psi\rangle_{(1)}\otimes\underbrace{\left(H_2|\psi\rangle_{(2)}\right)}_{=E_2|\psi\rangle_{(2)}}$$
$$= (E_1+E_2)\,|\psi\rangle_{(1)}\otimes|\psi\rangle_{(2)} = (E_1+E_2)\,|\psi\rangle$$
$$= E_{12}|\psi\rangle$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{E_{n_1 n_2} = E_{n_1}+E_{n_2}} \qquad E_i \equiv E_{n_i} = -\frac{1Ry}{n_i^2}Z^2$$

$$1Ry = \frac{1}{2}m_e c^2\alpha^2 = 13.6\ eV$$

a) $Z=2$

$n_1 = 1$ الکترون شماره ۱

$n_2 = 1$ الکترون شماره ۲

طیف انرژی (غیرخطی):

$$\boxed{E_{11} = E_1+E_1 = -\frac{2^2(1Ry)}{1^2}-\frac{2^2(1Ry)}{1^2} = -8\ Ry}$$

برای $(n_1,n_2)=(1,1)$

b) $Z=2$

$n_1=1$

$n_2=2$

$$E_{12} = E_1+E_2 = \frac{-4(1Ry)}{1^2}-\frac{4(1Ry)}{2^2} = -\frac{5}{4}\times 4\ Ry = -5Ry$$
$$= -68\ eV$$

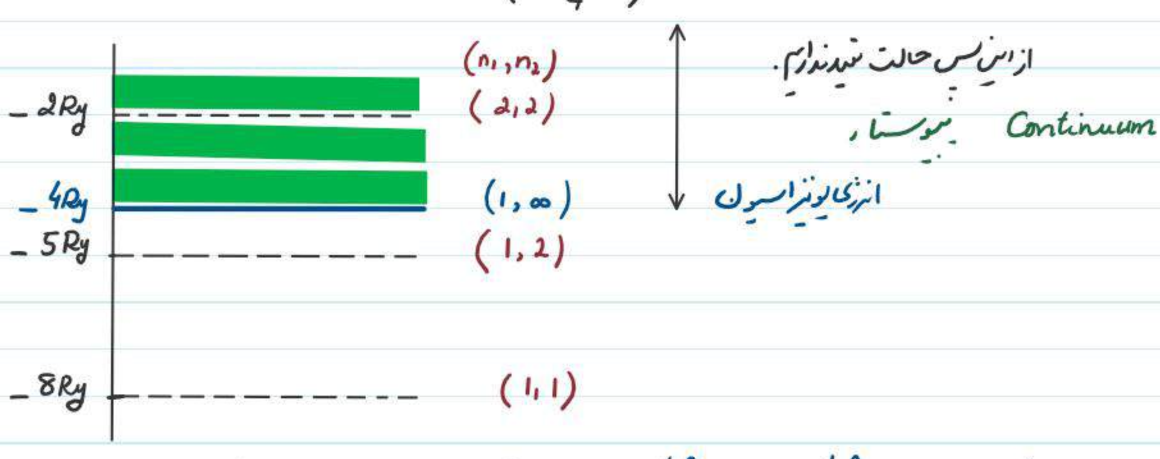
$1Ry = -13.6eV$

c) $Z=2$

$n_1=2$

$n_2=2$

$$E_{22} = E_2+E_2 = \left(\frac{-4Ry}{4}\right)\times 2 = -2Ry = -27.2\ eV$$



$$(n_1,n_2) = (1,\infty) \qquad E_{1\infty} = \frac{-4Ry}{1^2}-\frac{4Ry}{\infty^2} = -4Ry$$

انرژی یونیزاسیون

$(n_1,n_2) = (1,\infty)$ $\qquad E_{1\infty} = -\frac{Ry}{1^2} - \frac{Ry}{\infty^2} = -Ry$

انرژی یونیزاسیون یکی از الکترون‌ها

نکته: وقتی یکی از الکترون‌ها یونیزه شده، امکان تشکیل حالت مقید وجود ندارد.

تابع موج با در نظر گرفتن اسپین ذره

تابع موج کل $=$ بخش مکانی $\otimes$ بخش اسپینی

بخش مکانی $= \underbrace{|n_1\, l_1\, m_1\rangle}_{\text{اطلاعات الکترون اول}}\ \underbrace{|n_2\, l_2\, m_2\rangle}_{\text{اطلاعات الکترون دوم}} \longrightarrow$ ادامه دارد

بخش اسپینی $\longrightarrow$ دو الکترون $\quad |s_i\, m_{s_i}\rangle = |\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{1}{2}\rangle$

ترکیب دو ذره با اسپین $\frac{1}{2}$

حالت سه‌تایی (متقارن)

$$|1,+1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$
$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$
$$|1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

حالت تکتایی (پادمتقارن)

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

بخش مکانی: a) $1 \leftrightarrow 2$ متقارن تحت جابجایی $\qquad |n_1 l_1 m_1\rangle |n_2 l_2 m_2\rangle = |100\rangle\, |100\rangle$

b) $$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|100\rangle_{(1)} |2lm\rangle_{(2)} \pm |2lm\rangle_{(1)} |100\rangle_{(2)}\right) \quad \ldots$$

$+$: متقارن ، $-$: پادمتقارن

از نظر تاریخی $\longrightarrow$ تابع موج کل سیستم $=$ بخش مکانی $\otimes$ بخش اسپینی

Parahelium	متقارن	$\times$	$\boxed{\text{پادمتقارن}}$	$=$	پادمتقارن
Orthohelium	پادمتقارن	$\times$	$\boxed{\text{متقارن}}$	$=$	پادمتقارن

مربوط به He^3 $\boxed{\text{فرمیون}}$ دو الکترون. دو پروتون و یک نوترون

Para He: $\quad |100\rangle_{(1)}\, |100\rangle_{(2)}\quad |00\rangle$ $\quad s=0,\ m_s=0$

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|100\rangle_{(1)} |2lm\rangle_{(2)} + |2lm\rangle_{(1)} |100\rangle_{(2)}\right) \boxed{|00\rangle}$$

singlet

...

Ortho He: $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|100\rangle\ |2lm\rangle - |2lm\rangle\ |100\rangle\right) \boxed{|1\ m\rangle}$

Ortho He $\quad \dfrac{1}{\sqrt{2}}\Big(|100\rangle_{(1)}\,|2\ell m\rangle_{(2)} - |2\ell m\rangle_{(1)}\,|100\rangle_{(2)}\Big)\boxed{|1, m_s\rangle}$

$\overline{\text{singlet}}$

triplet

$m_s = \pm 1, 0$

اثر دافعه الکترون_الکترون (بر انرژی حالت پایه اتم هلیوم):

He حالت پایه $\quad |0\rangle = \underbrace{|100\rangle|100\rangle}_{\text{بخش مکانی}}\ \underbrace{|00\rangle}_{\text{بخش اسپینی}}$

$$\psi_{100}(\vec{x}_i) = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr_i}{a_0}}$$

$$V_{12} = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\Delta E^{(1)} = \langle 0|V_{12}|0\rangle = \langle 00|\langle 100|\langle 100|\frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}|100\rangle|100\rangle|00\rangle$$

$\langle 00|00\rangle = 1 \longrightarrow$ فقط بخش مکانی باقی می ماند

$$\Delta E^{(1)} = e^2\int d^3x_1\, d^3x_2\, \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2\,|\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$$

$$= \frac{e^2}{\pi^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \int_0^\infty r_1^2 dr_1\, e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} \int_0^\infty r_2^2 dr_2\, e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}}$$

$$\times \int d\Omega_1\, d\Omega_2\, \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}$$

اگه (بعداً اثبات می کنیم):

$$I = \int d\Omega_1\, d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} = 8\pi^2\left(\frac{r_1+r_2-|r_1-r_2|}{r_1 r_2}\right)$$

$$d\Omega_i = d\varphi_i\, d(\cos\theta_i)$$

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$8\pi^2\int_0^\infty r_1^{\cancel{2}} dr_1\, e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} \int_0^\infty r_2^{\cancel{2}} dr_2\, e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}}\, \frac{(r_1+r_2-|r_1-r_2|)}{\cancel{r_1 r_2}}$$

$$= 8\pi^2\int_0^\infty r_1\, dr_1 \exp\left(-\frac{2Zr_1}{a_0}\right)\Big\{\underbrace{2\int_0^{r_1} r_2^2 dr_2 \exp\left(-\frac{2Zr_2}{a_0}\right)}_{\text{for } r_1>r_2} + \underbrace{2r_1\int_{r_1}^\infty r_2\, dr_2 \exp\left(-\frac{2Zr_2}{a_0}\right)}_{\text{for } r_1<r_2}\Big\}$$

$$= 2^3\pi^2\left(\frac{5a_0^5}{2^7 Z^5} + \frac{5a_0^5}{2^7 Z^5}\right)$$

$$= \frac{5\pi^2 a_0^5}{8 Z^5}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right) = \frac{5\pi^2 a_0^5}{8 Z^5}$$

$$\Delta E^{(1)} = \frac{e^2}{\pi^2}\left(\frac{5\pi^2 a_0^5}{8Z^5}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 = \frac{5}{8}\frac{Z}{a_0}e^2$$

$$\Delta E^{(1)} = \frac{e^2}{\pi^2}\left(\frac{5\pi^2 a_0^5}{8 Z^5}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 = \frac{5}{8}\frac{Z}{a_0} e^2$$

$$\Delta E^{(1)} = \frac{5}{8}\frac{Z}{a_0} e^2 \xrightarrow[Z=2]{} \Delta E^{(1)} = 2.5\,Ry$$

با فرض عدم حضور نیروی دافعه $E_{11}^{(0)} = -8\,Ry$ قبلاً بدست آورده بودیم

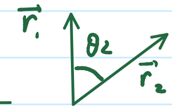
$$E_{11} = E_{11}^{(0)} + \Delta E^{(1)} = (-8 + 2.5)\,Ry = -5.5\,Ry = -74.8\ eV$$

علت این تغییر تقریب در انرژی به علت استتار بار (charge screening) هسته توسط یک الکترون است.

$Z \to Z - \frac{1}{2}$ $\quad$ ($\to$ ریشه در دانش)

اثبات

$$I = \int d\Omega_1\, d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$



$$= \underbrace{\int d\Omega_1}_{4\pi} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi_2}_{2\pi} \int_{-1}^{+1} d(\cos\theta_2) \frac{1}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2)^{\frac{1}{2}}}$$

$$= 8\pi^2 \frac{1}{(2r_1 r_2)^{1/2}} \int_{-1}^{+1} \frac{1}{\left(\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1 r_2} - \cos\theta_2\right)^{1/2}} d(\cos\theta_2)$$

use $$\int_{-1}^{1} dz \frac{1}{(a - z)^{1/2}} = 2\left((a+1)^{1/2} - (a-1)^{1/2}\right)$$

$$I = (4\pi)^2 \frac{1}{(2r_1 r_2)^{1/2}} \left\{ \left(\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1 r_2} + 1\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1 r_2} - 1\right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$= (4\pi)^2 \frac{1}{2r_1 r_2} \left\{ (r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2)^{1/2} - (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$I = 8\pi^2 \frac{1}{r_1 r_2} \left\{ (r_1 + r_2) - |r_1 - r_2| \right\} \qquad q.e.d.$$