

REŠENJE:

Iz Tabele 9.1.1 nalazi se funkcija  $R_{3s}$  i određuju se nule ove funkcije:

$$R_{3s} = a_0^{-3} \left( \frac{2}{9\sqrt{3}} \right)^2 e^{-\frac{2r}{3a_0}} \left[ 3 - 2\frac{r}{a_0} + \frac{2}{9} \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 \right]^2 = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{2}{9} \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 - 2\frac{r}{a_0} + 3 = 0 \Rightarrow r_1 = 7,1a_0 = 0,37nm; \quad r_2 = 1,9a_0 = 0,10nm.$$

Ove tačke nazivaju se čvorne tačke, a to su one tačke u kojima funkcija prolazi kroz nulu (ima nultu vrednost).

**Primer 9.1.3** Izračunati srednju vrednost radijusa  $R_{1s}$  orbitale vodonikovog atoma.

REŠENJE:

Kako prema Bornovom tumačenju talasne funkcije kvadrat talasne funkcije (ili kvadrat modula kada je ona kompleksna) predstavlja gustinu verovatnoće, srednja vrednost poluprečnika  $r$  izračunava se na osnovu definicije srednje vrednosti iz teorije verovatnoće (videti dodatak uz poglavlje 8.4).

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r R^2(r) r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{\infty} r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr.$$

Posle trostrukog parcijalnog integraljenja dobija se:

$$\begin{aligned} & \frac{4}{a_0^3} \left\{ -\frac{a_0}{2} r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} + \frac{3a_0}{2} \left[ -\frac{a_0}{2} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} + a_0 \left( -\frac{a_0}{2} r e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} + \frac{a_0}{2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \right) \right] \right\} = \\ & = \frac{4}{a_0^3} \left\{ -\frac{a_0}{2} r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} - \frac{3a_0^2}{2} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} - \frac{3a_0^3}{4} r e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} + \frac{3a_0^4}{2} \frac{1}{4} e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^{\infty} \right\} = \frac{3}{2} a_0. \end{aligned}$$

## 9.2 ATOMI SA VIŠE ELEKTRONA

### 9.2.1 Šredingerova jednačina atoma sa $N$ elektrona

Šredingerova jednačina za atom sa  $N$  elektrona u laboratorijskom koordinatnom sistemu ima oblik:

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) - \right. \\ & \left. - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sqrt{(x_k - X)^2 + (y_k - Y)^2 + (z_k - Z)^2}} \right] \psi = E \psi \end{aligned}$$

$$\left. + \frac{1}{24\pi\epsilon_0} e^2 \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2}} \right] \quad (9.2.1)$$

$$\cdot \Psi(X, Y, Z, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = E\Psi(X, Y, Z, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N).$$

Prvi sabirak na levoj strani jednačine predstavlja kinetičku energiju jezgra mase  $M$ , a drugi član (jednostruka suma po elektronima) označava kinetičku energiju elektrona mase  $m$ . Treći sabirak predstavlja elektrostatičko (Kulonovo) privlačenje elektrona i jezgra sa naelektrisanjem  $Ze$ , a poslednji sabirak prikazuje međusobnu interakciju elektrona. Treba uočiti da indeksi  $k$  i  $l$ , u dvostrukoj sumi koja opisuje Kulonovo odbijanje elektrona, moraju da se razlikuju jedan od drugog (elektron ne interaguje sa samim sobom) i da je uveden činilac  $1/2$  da bi se dobio pravilan broj parnih interakcija (u dvostrukoj sumi svaka interakcija javlja se dva puta – za elektrone 1 i 2, npr. jednom kao  $k = 1$  i  $l = 2$ , drugi put kao  $k = 2$ ,  $l = 1$ ).

Broj promenljivih u Šredingerovoj jednačini (9.2.1) je  $3(N + 1)$ . Kao i kod vodoničkog atoma, prelaskom na sistem centra mase, problem može da se svede na translatorno kretanje atoma u celini i na kretanje  $N$  elektrona pri nepokretnom jezgru.

Uvešćemo sada koordinate centra mase:  $x_0$ ,  $y_0$  i  $z_0$ :

$$\begin{aligned} (M + Nm)x_0 &= MX + m \sum_{i=1}^N x_i \\ (M + Nm)y_0 &= MY + m \sum_{i=1}^N y_i \\ (M + Nm)z_0 &= MZ + m \sum_{i=1}^N z_i \end{aligned} \quad (9.2.2)$$

i relativne koordinate elektrona u odnosu na jezgro:

$$x_{kr} = x_k - X; \quad y_{kr} = y_k - Y; \quad z_{kr} = z_k - Z \quad (9.2.3)$$

$k = 1, 2, \dots$  sa namerom da koordinate  $(X, Y, Z, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$  u jednačini (9.2.1) pretvorimo u koordinate  $(x_0, y_0, z_0, x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr})$ . Kako se u jednačinama (9.2.1) – (9.2.3),  $x$ ,  $y$  i  $z$  koordinate javljaju uvek odvojeno jedna od druge, postupak može da se pojednostavi razmatranjem samo jednog skupa koordinata (npr.  $x$ ). Transformisaćemo prvo izraz za kinetičku energiju atoma (sadrži parcijalne izvode) pomoću poznatih jednačina kojima se parcijalni izvodi po koordinatama  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$  prevode u parcijalne izvode po drugom skupu koordinata  $q_1, q_2, \dots, q_n$ :

$$\frac{\partial}{\partial Q_k} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial}{\partial q_i}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial Q_l \partial Q_k} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial q_j}{\partial Q_l} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 q_i}{\partial Q_k \partial Q_l} \frac{\partial}{\partial q_i}.$$

U posebnom slučaju:

$$\frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial q_j}{\partial Q_k} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 q_i}{\partial Q_k^2} \frac{\partial}{\partial q_i}.$$

Korišćenjem prethodnih jednačina dobija se:

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} = \left( \frac{M}{M + Nm} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - 2 \frac{M}{M + Nm} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_0 \partial x_{ir}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_{ir} \partial x_{jr}} \quad (9.2.4)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = \left( \frac{m}{M + Nm} \right) \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + 2 \frac{m}{M + Nm} \frac{\partial^2}{\partial x_0 \partial x_{kr}} + \frac{\partial^2}{\partial x_{kr}^2}. \quad (9.2.5)$$

Koristeći (9.2.4) i (9.2.5) dobija se:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = \\ & = -\frac{1}{2(M + Nm)} \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - \frac{m + M}{2mM} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_{kr}^2} - \frac{1}{M} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{\partial^2}{\partial x_{kr} \partial x_{lr}}. \end{aligned} \quad (9.2.6)$$

Na isti način dobijaju se odgovarajući izrazi i za  $y$  i  $z$  koordinate. Zamenjujući stare koordinate novim  $i$  u izrazu za potencijalnu energiju, dobija se izraz za Šredingrovu jednačinu (9.2.1) u koordinatama centra mase  $i$  u relativnim koordinatama:

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2(M + Nm)} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} \right) - \hbar^2 \frac{m + M}{2mM} \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial^2}{\partial x_{kr}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{kr}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{kr}^2} \right) - \right. \\ & \quad \left. - \frac{\hbar^2}{M} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \left( \frac{\partial^2}{\partial x_{kr} \partial x_{lr}} + \frac{\partial^2}{\partial y_{kr} \partial y_{lr}} + \frac{\partial^2}{\partial z_{kr} \partial z_{lr}} \right) - \right. \\ & \quad \left. - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sqrt{x_{kr}^2 + y_{kr}^2 + z_{kr}^2}} + \frac{1}{24\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{\sqrt{(x_{kr} - x_{lr})^2 + (y_{kr} - y_{lr})^2 + (z_{kr} - z_{lr})^2}} \right] \cdot \\ & \quad \cdot \Psi(x_0, y_0, z_0, x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}) = E\Psi(x_0, y_0, z_0, x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}). \end{aligned} \quad (9.2.7)$$

U prvom sabirku (i samo u njemu) na levoj strani jednačine (9.2.7) javljaju se izvodi koordinata centra mase  $x_0, y_0, z_0$  a  $M + Nm$  je masa celog atoma. Ovaj član predsta-

vlja, dakle, translaciju atoma u celini i on, kao i kod vodonikovog atoma, predstavlja-  
njem talasne funkcije  $\Psi$  u obliku proizvoda dve funkcije  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$ :

$$\Psi(x_0, y_0, z_0, x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}) = \Psi_1(x_0, y_0, z_0) \cdot \Psi_2(x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}) \quad (9.2.8)$$

može da se odvoji od ostalog dela Šredingerove jednačine. Ostali članovi u jednačini (9.2.7) zavise samo od koordinata  $x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}$  i opisuju kretanje elektrona u sistemu centra mase. Treći sabirak [na levoj strani jednačine (9.2.7)] koji uključuje mešovite izvode po koordinatama para elektrona i naziva se polarizacioni član, ima koeficijent  $\hbar^2/2M$ . On je za nekoliko redova veličine manji od koeficijenta u drugom sabirku,  $\hbar^2(m+M)/2mM \simeq \hbar^2/2m$ , pa može da se zanemari. Redukovanu masu označićemo sa  $\mu = mM/(m+M)$  i izostaviti ubuduće indeks  $r$  u oznakama koordinata, tj. pisaćemo  $x_k$  umesto  $x_{kr}$ , imajući na umu da je sada reč o relativnim koordinatama elektrona u odnosu na jezgro, dakle, različitim od onih u jednačini (9.2.1). Suma parcijalnih izvoda po Dekartovim koordinatama  $\partial^2/\partial x_k^2 + \partial^2/\partial y_k^2 + \partial^2/\partial z_k^2$  označava se sa  $\Delta_k$  rastojanje  $k$ -tog elektrona od jezgra,  $\sqrt{(x_k^2 + y_k^2 + z_k^2)}$ , sa  $r_k$ , rastojanje između  $k$ -tog i  $l$ -tog elektrona  $\sqrt{[(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2]}$  sa  $r_{kl}$ . Tada Šredingerova jednačina, koja opisuje stanje atoma sa  $N$  elektrona, dobija oblik:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{k=1}^N \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_k} + \frac{1}{24\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \right) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (9.2.9)$$

odnosno:

$$H\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (9.2.9a)$$

Pri čemu je  $H$ , Hamiltonov operator:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{k=1}^N \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_k} + \frac{1}{24\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}}.$$

Treba napomenuti to da je u poslednjim dvema jednačinama funkcija  $\Psi_2$  iz jednačine (9.2.8) obeležena sa  $\Psi$ .

Jednačina (9.2.9) je parcijalna diferencijalna jednačina sa  $3N$  Dekartovih promenljivih. Uobičajeni pokušaj razdvajanja promenljivih predstavljanjem funkcije  $\Psi$  u obliku proizvoda više funkcija:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2), \dots \cdot \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (9.2.10)$$

ne vodi do uspeha, zbog sprege koordinata različitih elektrona preko članova  $1/r_{kl} = 1/\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2}$ . Šredingerova jednačina za sve ato-

me koji imaju više od jednog elektrona predstavljaju tzv. višestestični problem koji ne može da se reši u analitičkom obliku. Dakle, u svim ovim slučajevima, koriste se približne metode rešavanja. U sledećem poglavlju, na primeru atoma helijuma, najjednostavnijeg atoma posle vodonikovog, prikazaćemo neke osnovne ideje koje se koriste pri približnom rešavanju odgovarajuće Šredingerove jednačine. Zatim ćemo skicirati opšti način rešavanja stacionarne Šredingerove jednačine za višeelektronske sisteme, tzv. metoda samousaglašenog polja (Hartri–Fokov metod).

### 9.2.2 Atom helijuma

Helijumov atom ima dva elektrona, pa Šredingerova jednačina kojom se on opisuje glasi:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (9.2.11)$$

Uvođenjem oznaka:

$$h_1 \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1}; \quad h_2 \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2}; \quad h_{12} \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \quad (9.2.11a)$$

(9.2.11) dobija oblik:

$$(h_1 + h_2 + h_{12})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (9.2.12)$$

$h_1$  uključuje koordinate i izvode po koordinatama samo prvog elektrona,  $h_2$  samo drugog elektrona.

U članu  $h_{12} = e^2/r_{12} = 1/\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$  spregnute su koordinate oba elektrona. Kao što je već rečeno, ovaj član onemogućuje razdvajanje promenljivih dva elektrona, odnosno rastavljanje šestodimenzionih Šredingerovih jednačina (9.2.11) na dve trodimenzionih (po koordinatama  $x_1, y_1, z_1$  odnosno  $x_2, y_2, z_2$ ) jednačine.

Jedan od mogućih načina za približno rešavanje Šredingerove jednačine za He atom sastoji se u zanemarivanju člana  $h_{12} \sim e^2/r_{12}$ , što bi odgovaralo fizičkoj situaciji u kojoj elektroni ne osećaju prisustvo jedan drugog (model „nezavisnih elektrona”). Predstavljajući tada talasnu funkciju He atoma u obliku:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \quad (9.2.13)$$

i uvrštavajući je u Šredingerovu jednačinu (9.2.12) u kojoj je izostavljen član  $h_{12}$  dobija se:

$$(h_1 + h_2)\psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) = E\psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \quad (9.2.14)$$

odnosno uvrštavajući izraze za  $h_1$  i  $h_2$  iz (9.2.11a):

$$\begin{aligned} & \Psi_2(\vec{r}_2) \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 \Psi_1(\vec{r}_1) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \Psi_1(\vec{r}_1) \right] + \\ & + \Psi_1(\vec{r}_1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 \Psi_2(\vec{r}_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \Psi_2(\vec{r}_2) \right] = E \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2). \end{aligned} \quad (9.2.15)$$

Deljenjem leve i desne strane jednačine (9.2.15) sa  $\Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2)$  dobija se:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Psi_1(\vec{r}_1)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 \Psi_1(\vec{r}_1) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \Psi_1(\vec{r}_1) \right] + \\ & + \frac{1}{\Psi_2(\vec{r}_2)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 \Psi_2(\vec{r}_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \Psi_2(\vec{r}_2) \right] = E. \end{aligned} \quad (9.2.16)$$

Leva strana jednačine (9.2.16) predstavlja zbir dva izraza, od kojih prvi izraz zavisi od promenljive  $\vec{r}_1 = \{x_1, y_1, z_1\}$ , a drugi od  $\vec{r}_2 = \{x_2, y_2, z_2\}$ . Kako su ove promenljive međusobno nezavisne, a zbir oba člana jednak je stalnoj veličini  $E$ , sledi da svaki od ova dva člana mora da bude neka konstanta. Ako te konstante označimo sa  $E_1$  i  $E_2$ , uz uslov  $E = E_1 + E_2$ , iz jednačine (9.2.16) dobija se:

$$\frac{1}{\Psi_1(\vec{r}_1)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 \Psi_1(\vec{r}_1) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \Psi_1(\vec{r}_1) \right] = E_1 \quad (9.2.17a)$$

$$\frac{1}{\Psi_2(\vec{r}_2)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 \Psi_2(\vec{r}_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \Psi_2(\vec{r}_2) \right] = E_2. \quad (9.2.17b)$$

Množenjem jednačine (9.2.17a) sa  $\Psi_1(\vec{r}_1)$ , a jednačine (9.2.17b) sa  $\Psi_2(\vec{r}_2)$ , dobija se:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 \Psi_1(\vec{r}_1) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \Psi_1(\vec{r}_1) = E_1 \Psi_1(\vec{r}_1) \quad (9.2.18a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 \Psi_2(\vec{r}_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \Psi_2(\vec{r}_2) = E_2 \Psi_2(\vec{r}_2). \quad (9.2.18b)$$

Jednačine (9.2.18a) i (9.2.18b) identične su Šredingerovoj jednačini za vodonikov atom (9.1.16). Kako smo Šredingerovu jednačinu za vodonikov atom već rešili, možemo odmah dobiti i rešenje za helijumov atom u okviru aproksimacije nezavisnih elektrona. Osnovno stanje (stanje najniže energije) He atoma opisano je talasnom funkcijom (9.2.13). Kada se uzme da  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$  odgovaraju 1s orbitalama vodonikovog atoma za  $Z = 2$  (He<sup>+</sup> jona), dobija se za  $\Psi$ :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} \quad (9.2.19)$$

a odgovarajuća energija je:

$$E = E_1 + E_2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a_0} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a_0} = -108,8 \text{ eV}. \quad (9.2.20)$$

Dobijeni rezultat nije u saglasnosti sa eksperimentalnom vrednošću koja iznosi -78,6 eV. Ovakvo neslaganje moglo je i da se očekuje s obzirom na to da zanemarivanje međusobnog delovanja elektrona nije bilo motivisano fizičkim razlozima, već jedino težnjom da se pojednostavi rešavanje Šredingerove jednačine. Pokazaćemo, međutim, da neki rezultati ovog grubog proračuna ipak mogu da se iskoriste kao polazna osnova pri primeni finijih postupaka. S tim ciljem izložićemo varijacionu metodu.

### Varijaciona metoda

Primenom tzv. varijacione metode može da se izvrši uopštavanje Šredingerove jednačine, koje ukazuje na put za traženje približnih rešenja. Pomnožimo obe strane jednačine (9.2.9a) sa  $\Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  i dobijeni izraz integralimo po celom prostoru:

$$\int \dots \int \Psi^* H \Psi dr_1, \dots, dr_N = E \int \dots \int \Psi^* \Psi dr_1, \dots, dr_N. \quad (9.2.21)$$

Iz (9.2.21) sledi:

$$E = \frac{\int \dots \int \Psi^* H \Psi dr_1, \dots, dr_N}{\int \dots \int \Psi^* \Psi dr_1, \dots, dr_N}. \quad (9.2.22)$$

Ako je, što je uobičajeno, talasna funkcija  $\Psi$  normirana, imenilac izraza na desnoj strani jednačine (9.2.22) jednak je jedinici. Izraz (9.2.22) je, dakle, ekvivalentan Šredingerovoj jednačini. Pretpostavićemo sada da se na desnoj strani jednačine (9.2.22), umesto tačne talasne funkcije  $\Psi$  sistema koji se posmatra, javlja neka približna talasna funkcija  $\Phi$ . U tom slučaju veličina s leve strane jednačine (9.2.22) predstavlja očekivanu vrednost energije  $\langle E \rangle$ :

$$\langle E \rangle = \frac{\int \dots \int \Phi^* H \Phi dr_1, \dots, dr_N}{\int \dots \int \Phi^* \Phi dr_1, \dots, dr_N}. \quad (9.2.23)$$

Razlika između izraza (9.2.22) i (9.2.23) može matematički (na jeziku funkcionalne analize) da se iskaže na sledeći način: tačno rešenje Šredingerove jednačine, talasna funkcija  $\Psi$ , definisana je, u opštem slučaju, u prostoru beskonačnih dimenzija  $F$  (Hilbertov prostor), a približna talasna funkcija  $\Phi$  u nekom potprostoru  $F'$  konačnih dimenzija. Na osnovu varijacione teoreme, zadovoljavanje uslova  $\delta \langle E \rangle = 0$ , pri čemu  $\delta$  označava varijaciju, ekvivalentno je rešavanju Šredingerove jednačine u tom potprostoru  $F'$ . Drugim rečima, nalaženjem varijacije izraza za očekivanu

vrednost energije  $\langle E \rangle$ , uz izjednačavanje ove varijacije s nulom, dobijaju se uslovi koje zadovoljava najbolja približna funkcija  $\Phi$  iz potprostora  $F'$ .

U praksi se obično postupa na jedan od sledeća dva načina:

a) pretpostavi se da funkcija  $\Phi$  zavisi od izvesnog broja parametara  $a, b, \dots$  pa se iz uslova  $\partial \langle E \rangle / \partial a = 0, \partial \langle E \rangle / \partial b = 0, \dots$  određuju najbolje vrednosti parametara  $a, b$ , itd.,

b) funkcija  $\Phi$  predstavi se u obliku linearne kombinacije konačnog broja izabranih funkcija (to su tzv. bazisne funkcije)  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n, \Phi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$ , pri čemu se najbolje vrednosti koeficijenata razvoja  $c_1, c_2, \dots, c_n$  dobijaju rešavanjem sistema linearnih jednačina koje slede iz uslova  $\partial \langle E \rangle / \partial c_i = 0, \partial \langle E \rangle / \partial c_n = 0$ . Ako bi broj bazisnih funkcija bio beskonačan, optimalna funkcija  $\Phi$  bila bi identična tačnom rešenju Šredingerove jednačine,  $\Psi$ . Pošto u praksi mora da se radi s bazisima konačnih (i što je moguće manjih) dimenzija, važno je da se odabere pogodni bazis, tako da linearna kombinacija relativno malog broja takvih funkcija bude dobra aproksimacija tačnoj talasnoj funkciji.

Može da se pokaže da je energija osnovnog stanja bilo kog atoma izračunata pomoću varijacione metode uvek gornja granica ( $\geq$ ) tačne energije. Ovo daje mogućnost za ocenjivanje relativne tačnosti različitih proračuna. Od dva proračuna (s različitim funkcijama  $\Phi$ ) tačniji je onaj koji daje nižu energiju. Međutim, veličina apsolutne greške ne može da se proceni. Može, takođe, da se pokaže da je očekivana vrednost energije  $\langle E \rangle$  bliža tačnoj vrednosti  $E$  nego približna talasna funkcija  $\Phi$  tačnom rešenju Šredingerove jednačine,  $\Psi$ .

### 9.2.3 Primena varijacione metode na He atom

Potražićemo sada približno rešenje Šredingerove jednačine za He atom primenom varijacione metode. Na samom početku izračunaćemo izraz za očekivanu vrednost energije (9.2.23), pri čemu ćemo koristiti egzaktan (nerelativistički) Hamiltonov operator  $H = h_1 + h_2 + h_{12}$  [jednačina (9.2.11)], a kao približnu talasnu funkciju  $\Phi$  uzećemo funkciju  $\Psi$  (9.2.19), koja odgovara modelu nezavisnih elektrona. Kako je približna funkcija unapred zadata (ne zavisi ni od kakvih parametara položnih menjanju) ovde nije reč o uobičajenom slučaju kod varijacionog računa. Namera nam je da pokažemo da pomoću izraza (9.2.23), s prilično proizvoljnom talasnom funkcijom, mogu da se dobiju dosta dobre vrednosti energije (pogledati poslednju rečenicu prethodnog poglavlja).

Postupak izvođenja izraza za  $\langle E \rangle$  pokazaćemo u kratkim crtama. Kao i u slučaju vodonikovog atoma, pogodno je da sa Dekartovih pređe na sferne koordinate:

$$\{x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2\} \rightarrow \{r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2\}.$$

Element zapremine za integraljenje u izrazu (9.2.23) postaje;

$$dV_1 \cdot dV_2 = r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1 r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2.$$



Kao približna talasna funkcija uzima se talasna funkcija (9.2.19) koja je i normirana, a zatim se izračunava integral:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^6 \iiint \iiint e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right] \cdot e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (9.2.24)$$

pri čemu su Laplasovi operatori  $\Delta_1$  i  $\Delta_2$  sada izraženi u sfernim koordinatama [izrazi slični jednačini (9.1.28) za H-atom], a  $r_{12}$  treba da se izrazi preko promerljivih  $r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2$ . Kao rezultat takvog izračunavanja dobija se:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{a_0} - 2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{a_0}. \quad (9.2.25)$$

Prvi član na desnoj strani jednačine (9.2.25) potiče od izraza za kinetičku energiju,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1 + \Delta_2)$$

u Hamiltonovom operatoru. Drugi član odgovara interakciji elektrona i jezgra:

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Ova dva člana predstavljaju Hamiltonov operator atoma helijuma u modelu nezavisnih elektrona i zbir njihovih doprinosa očekivanoj vrednosti energije je stvarno:

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{a_0},$$

kao i u jednačini (9.2.20). Treći član na desnoj strani jednačine (9.2.25) predstavlja doprinos energiji zbog uzajamnog odbijanja elektrona. Uvrštavanjem vrednosti za  $e, a_0$  i  $Z (=2)$  u izrazu (9.2.25) dobija se kao očekivana vrednost energije  $-74,82$  eV. Ovaj rezultat znatno je bliži eksperimentalnoj vrednosti od  $-78,6$  eV i jasno pokazuje to da je neophodno da se uračuna međusobno odbijanje elektrona.

Sada ćemo uraditi jedan pravi varijacioni račun s približnom talasnom funkcijom za koju je pretpostavljen oblik:

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}. \quad (9.2.26)$$

Izraz (9.2.26) razlikuje se od rešenja koje odgovara modelu nezavisnih elektrona po tome što je broj  $Z (=2)$  (naelektrisanje jezgra atoma helijuma) zamenjen paramet-

rom  $\xi$  čija se vrednost određuje u skladu s varijacionim principom. Uočimo da ova popravka talasne funkcije ima i fizičko opravdanje. Prema modelu nezavisnih čestica svaki elektron „oseća” delovanje celokupnog naelektrisanja jezgra, dakle  $Ze$ . Međutim, zbog prisustva drugog elektrona, naelektrisanje jezgra delimično je „zaklonjeno” i treba očekivati da svaki elektron „oseća” efektivni potencijal  $\xi$ , pri čemu bi  $\xi$  trebalo da bude između 1 (dejstvo jezgra maksimalno zaklonjeno) i 2 (interakcija sa jezgrom neometana drugim elektronom).

Potpuno istim postupkom kao i u prethodnom računu, za očekivanu vrednost energije dobija se funkcijom (9.2.26):

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi^2 e^2}{a_0} - 2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi Ze^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi e^2}{a_0}. \quad (9.2.27)$$

Saglasno s varijacionim principom, najbolja vrednost parametra  $\xi$  nalazi se iz uslova:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \xi} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\xi e^2}{a_0} - 2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} = 0 \quad (9.2.28)$$

na osnovu čega sledi:

$$\xi_{\min} = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}. \quad (9.2.29)$$

Najbolja vrednost  $\xi$ ,  $\xi_{\min}$ , jeste, kao što smo i očekivali, broj koji ima vrednost između 1 i 2. Odgovarajuća energija dobija se uvrštavanjem izraza za  $\xi_{\min}$  (9.2.29) u (9.2.27):

$$\langle E \rangle_{\min} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi_{\min}^2 e^2}{a_0} - 2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z\xi_{\min} e^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi_{\min} e^2}{a_0} = -2,85 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} = -77,57 \text{ eV} \quad (9.2.30)$$

čime se približava eksperimentalnoj vrednosti (-78,6 eV) toliko da je relativna greška reda veličine 1%. Ovde treba naglasiti da su obe očekivane vrednosti energije [s približnom funkcijom (9.2.19) i (9.2.26)], dobijene korišćenjem egzaktnog Hamiltonovog operatora, iznad eksperimentalne (tačne) vrednosti, pri čemu bolja (fleksibilnija) približna talasna funkcija (9.2.26) vodi do rešenja koje je u boljoj saglasnosti sa eksperimentom.

Slaganje rezultata za očekivanu vrednost energije koji su dobijeni u ovim jednostavnim računima, sa odgovarajućom eksperimentalnom vrednošću, u stvari, i nije tako dobro kako bi se, na osnovu srazmerno male relativne greške (~1%), moglo zaključiti. Pri tome, treba imati u vidu da se u (spektroskopskim) eksperimentima ne mere neposredno apsolutne energije, već da se mere razlike između energija različitih stanja, a ove su same obično reda veličine 1% od ukupne energije. To znači da je za tačno opisivanje višeelektronskih atomskih sistema potrebno primeniti finije postupke od ovih upravo prikazanih. O njima će biti reči u jednom od

sledećih poglavlja. Sada ćemo se posvetiti razmatranju uticaja spina elektrona na rešenja Šredingerove jednačine. Pokazaćemo, takođe, da je pri rešavanju Šredingerove jednačine za atome s više elektrona, neophodno uzeti u obzir da su elektroni identične čestice.

### 9.2.4 Uticaj spina na energiju i talasne funkcije atoma (He)

U prethodnom poglavlju uspeali smo da dosta tačno izračunamo energiju osnovnog stanja atoma helijuma. Da bi se, međutim, objasnili neki drugi eksperimentalni rezultati koji ukazuju na:

- postojanje singuletnih i tripletnih elektronskih stanja, pri čemu, u opštem slučaju, jednom singuletnom odgovara tripletno stanje niže energije,
- osnovno stanje He atoma je singuletno, bez odgovarajućeg energijski bliskog tripleta,
- zabranu spektralnih prelaza između singuleta i tripleta,

moraćemo pri rešavanju Šredingerove jednačine uključiti spin. Kao što je u poglavljima 5, 6 i 9.1 rečeno, kvantni broj spina pojedinačnog elektrona je  $1/2$ , a projekcija spina na bilo koju izabranu osu (po dogovoru to je  $z$ -osa) može da ima vrednost  $1/2 \hbar$  ili  $-1/2 \hbar$ . Svojtvena funkcija koja odgovara svojtvenoj vrednosti projekcije na  $z$ -osu  $s_z = +1/2$  označava se sa  $\alpha$ , a svojtvena funkcija koja odgovara svojtvenoj vrednosti projekcije  $s_z = -1/2$  sa  $\beta$ . Kao što je ranije pomenuto, zbog spinorbitnog međudejstva (interakcije) nastaje dodatna energija:

$$\Delta E = f(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (9.2.31)$$

pri čemu je  $f(\vec{r})$  funkcija položaja elektrona. Egzaktni Hamiltonov operator atoma trebalo bi da uključuje član prikazan jednačinom (9.2.31). Ovo bi značilo uključivanje i  $N$  spinskih (u slučaju  $N$  elektrona), pored  $3N$  prostornih koordinata, zbog čega bi se pokazalo kao nemoguće rastavljanje Šredingerove jednačine na jednu jednačinu koja zavisi samo od prostornih koordinata i drugu koja zavisi od spinskih promenljivih. S druge strane, uključivanje popravke (9.2.31) u Hamiltonov operator, dovelo bi do neznatne promene u energiji sistema, pa se zbog navedenih razloga, član (9.2.31) ne unosi u Hamiltonov operator.

Spin elektrona se ipak uzima u obzir i to kroz oblik talasne funkcije. Pretpostavlja se da ukupna talasna funkcija zavisi kako od prostornih tako i od spinskih koordinata i predstavlja se u obliku proizvoda dve funkcije. Jedna od tih funkcija zavisi samo od spinskih, a druga samo od prostornih koordinata:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{s}) = \psi(\vec{r}) \cdot \Theta(\vec{s}) \quad (9.2.32)$$

( $\vec{r}$  predstavlja skup svih prostornih, a  $\vec{s}$  skup svih spinskih koordinata). Cilj je da se na ovaj način rešavanje ukupne Šredingerove jednačine svede na rešavanje njenog prostornog dela (9.2.9).

Razmotrićemo sada kakav konkretni oblik funkcija (9.2.32) dvoelektronskog sistema, kao što je He atom, treba da ima. Sa  $\Psi(1, 2)$  označićemo talasnu funkciju koja odgovara stanju kada se jedan elektron nalazi na jednom mestu, koordinata 1, a drugi elektron na nekom drugom mestu, koordinata 2. Stanje nastalo zamenom mesta dva elektrona opisuje se talasnom funkcijom  $\Psi(2, 1)$ . Pošto u fizičkim me-