

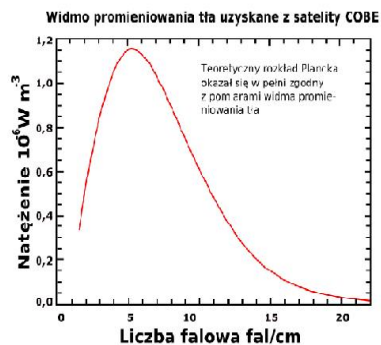
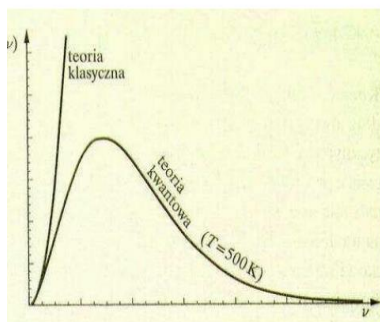
Mechanika kwantowa (cz. II)

0. Powtórka podstawowych wiadomości z fizyki kwantowej - I

- historyczna droga do fizyki i mechaniki kwantowej

PCDC, efekt fotoelektryczny, doświadczenia Francka-Hertza, dyfrakcja cząstek;

PCDC



różne próby opisu obserwowanej krzywej wzorami, np.

(klasyczna teorii zakłada promieniowanie jako wynik oscylacji naładowanych cząstek materii – o dowolnych amplitudach i częstościach; gęstość energii promieniowania)

$$\rho(\nu) = \frac{1}{a^3} n(\nu) \bar{E} = \frac{8\pi\nu^2 k_B T}{c^3}$$

- prawo Wiena - (1893 wzór fenomenologiczny, dwie stałe niewyjaśnione)

$$e(\lambda, T) = A\lambda^{-5} \exp\left(-\frac{b}{\lambda T}\right)$$

[katastrofa w nadfiolecie – sumaryczna energia $e(T) = \int_0^\infty e(\nu, T) d\nu \rightarrow \infty$]

- Planck 1900 (X) $e(\lambda, T) = A\lambda^{-5} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{b}{kT\lambda}\right) - 1} \right)$

- Planck 1900 (XII) $e(\lambda, T) = 8\pi hc \lambda^{-5} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{kT\lambda}\right) - 1} \right)$

gdzie $h = 6,626\ 069\ 57(29) \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 4,135\ 667\ 516(91) \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$

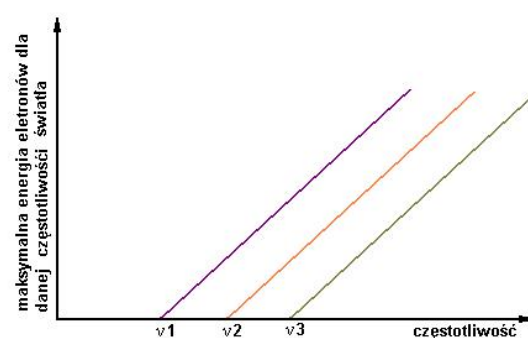
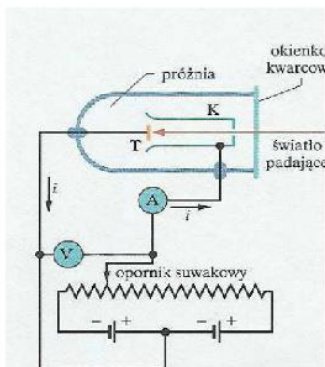
przy założeniu, że zarówno absorpcja jak i emisja promieniowania o częstotliwości ν odbywać się może tylko porcjami energii „kwantami” $E=h\nu$,

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-\beta nh\nu)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta nh\nu)}, \quad \text{nagroda Nobla 1918}$$

Zjawisko fotoelektryczne

odkrycie H. Hertz, Stoletov i Leonard (1887, 1889, 1902)

wyjaśnienie A. Einstein – 1905 (za koncepcją Plancka) – nagroda Nobla 1921



Doświadczenie 1.

Światło pada na tarczę i wybija z niej elektrony. Przyłożony potencjał może przyspieszać elektrony do Kolektora lub hamować (w zależności od polaryzacji) i zwracać do emitera. Energia elektronów zwracanych $E = eV_h$ NIE ZALEŻY od natężenia światła.

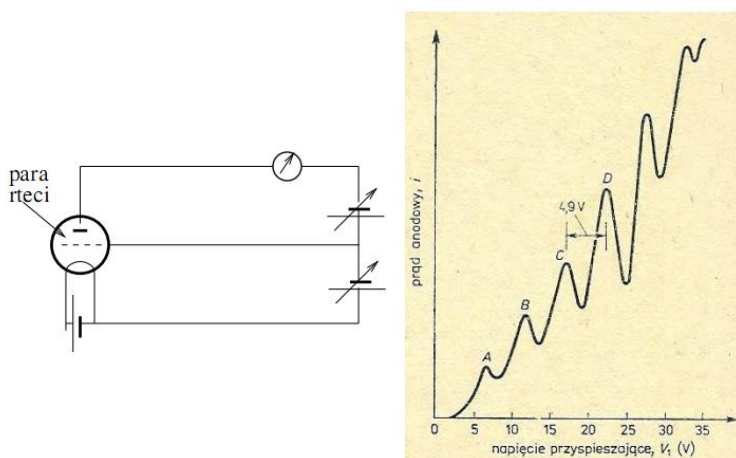
Doświadczenie 2.

Zależność E – energii elektronów (czyli V_h) od częstości ν – liniowa z progiem

Wniosek Einsteina: $h\nu = E + \Phi$, Φ – praca wyjścia .

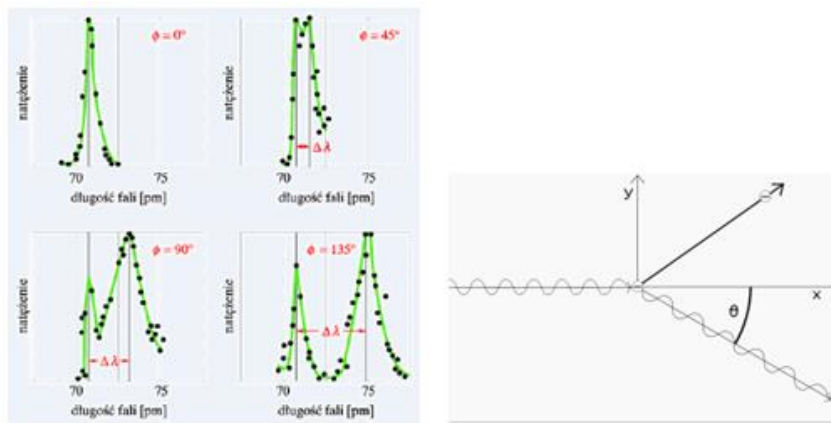
Doświadczenie Francka-Hertza 1914 (bez wiedzy o pracach Bohra – 1913)

próba interpretacji energią jonizacji... (nagroda Nobla 1925)



Falowa i korpuskularna natura fal i cząstek (L. de Broglie – 1923, NN – 1929)

- dla fal zjawisko Comptona (1922-1923) rozpraszanie promieni X

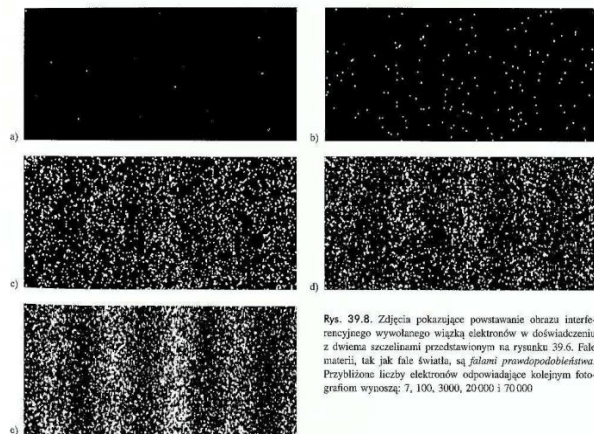
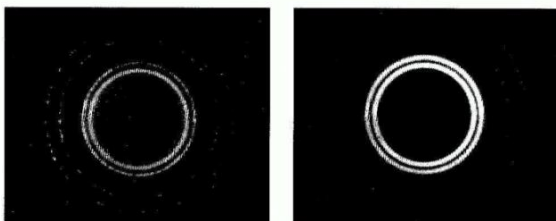
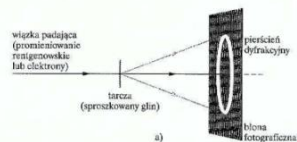


promieniowanie rozproszone na elektronach swobodnych w molibdenie

FALE MATERII

DYFRAKCJA ELEKTRONÓW I PROMIENI X

Rys. 39.9. a) Układ doświadczalny wykorzystywany do prezentacji falowego charakteru padającej wiązki metodami dyfrakcyjnymi. Obrazy dyfrakcyjne otrzymane dla b) wiązki promieniowania rentgenowskiego i c) wiązki elektronów (fal materii). Zwróć uwagę, że zasada geometrii obu obrazów jest identyczna.



Rys. 39.8. Zdjęcia pokazujące powstawanie obrazu interferencyjnego wywołanego wiązką elektronów w doświadczeniu z dwiema szczelinami przedstawionym na rysunku 39.6. Fale materii, tak jak fale światła, są *falami prawdopodobieństwa*. Przybliżone liczby elektronów odpowiadające kolejnym fotografom wynoszą: 7, 100, 3000, 20'000 i 70'000

rozpraszanie elektronów na dwóch szczelinach – obraz interferencyjny
(... podglądanie elektronów.....)

Podwaliny pod współczesną mechanikę kwantową:

N. Bohr (1913, NN-1922), W. Heisenberg (1925 – mechanika macierzowa, zasada nieoznaczoności – 1927; NN-1932,), W. Pauli (1925), E. Schrödinger (mechanika falowa – równanie falowe 1926, NN-1933), M. Born (podwaliny interpretacji funkcji falowej [interpretacja kopenhaska]; NN-1954), P. Dirac (relatywistyczne równanie falowe 1925, fundamenty kwantowej teorii pola, NN- 1933);

Podstawy mechaniki kwantowej

- funkcja falowa – interpretacja fizyczna (probabilistyczna – nie fale materii);

$$\text{właściwości; } \Psi^* \Psi d\mathbf{x} = |\Psi|^2 d\mathbf{x}$$

odniesienie do fizyki klasycznej - determinizm; szkoła kopenhaska;

- operatory (hermitowskie) – odpowiadają mierzalnym wielkościom fizycznym

$$A\phi_i = a_i\phi_i$$

- wynikami pomiarów są wartości własne odpowiadających im operatorów;

- iloczyn skalarny $(\psi|\phi) = \int \psi^* \phi d\tau$,

- prawdopodobieństwo otrzymania wartości wielkości fizycznej układu w danym stanie Ψ

$$P_i = |(\phi_i | \Psi)|^2 = \left| \int \phi_i^* \Psi d\tau \right|^2$$

- wartości średnie operatorów – średnia z wielu pomiarów,

$$\bar{A} = (\Psi | A\Psi) = \int \Psi^* A\Psi d\tau = \sum_n |c_n|^2 a_n$$

- ewolucja układu – równanie Schrödingera (z czasem)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = H\Psi(\mathbf{x}, t)$$

- stany stacjonarne i niestacjonarne,

- zasada nieoznaczoności Heisenberga (... matematyka – algebra operatorów... dla wariancji i w konsekwencji dla średniego odchylenia standardowego...) – odzwierciedlenie kwantowej rzeczywistości fizycznej

- operator pędu (i *pochodne*); operator Hamiltona (znaczenie); $H\Psi = E\Psi$

- zasada superpozycji stanów; stany czyste i mieszane

- modelowe układy kwantowe

(studnia 1D, bariera 1D-efekt tunelowy, 3D-geometrie, KOH, bariera, atom H separacja zmiennych) i ich znaczenie;

- moment pędu \mathbf{L} , $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$, orbitalny moment pędu (analogia do $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$),

- spin, (doświadczenie Sterna i Gerlacha, atomy srebra w silnym polu B)

- formalizm operatorowy (równania różniczkowe) – warunki brzegowe

- formalizm macierzowy – przestrzenie modelowe – reprezentacje operatorów

- metody przybliżone (rachunek zaburzeń, zasada wariacyjna i metoda wariacyjna)

1. Przypomnienie wielkości fizycznych i rzędów wielkości; jednostki atomowe

Czy rzeczywistość klasyczna także jest kwantowa?

Cząstka o masie m w jednowymiarowej studni potencjału o szerokości L i nieskończonych barierach - dozwolone energie:

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{8mL^2}$$

$$\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 6,582 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}, \quad 1 \text{ J} = \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2}{1 \text{ s}^2}$$

dla masy 1kg i $L = 1\text{m}$, $E_1 = 1.37 \times 10^{-68} \text{ J}$ ($\sim 10^{-50} \text{ eV}$) - absolutnie niemierzalna;
dla porównania

jej energia kinetyczna w ruchu z $v=1\text{cm/h} \Rightarrow E = 3.8 \times 10^{-12} \text{ J} = 2.3 \times 10^7 \text{ eV}$

natomiast dla mikroświata (elektronu):

$m_e = 0.9 \times 10^{-27} \text{ kg}$ w granicach $L = 0.1 \text{ nm}$ $E_1 = 1.52 \times 10^{-21} \text{ J} = 1 \times 10^{-2} \text{ eV}$
mierzalne!

A energia wiązania elektronu w atomie wodoru $E_1 = -13.6 \text{ eV}$

ta energia to

$$E = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

warto zobaczyć jakie będą energie wiązania elektronu na domieszce donorowej w typowym półprzewodniku (stała dielektryczna ~ 10 , masa efektywna elektronu $\sim 0.1 m_e$)

$$E \sim -0.014 \text{ eV}$$

Wnioski....

Jednostki atomowe (*atomic units*):

system miar, w którym wartości wielkości fizycznych wyraża się w jednostkach pewnych stałych fizycznych i ich kombinacji,

$$m_e, e, \hbar, 4\pi\epsilon_0,$$

oraz ich kombinacji

- $a_o = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ - promień Bohra (atomowa jednostka długości) (Bohr) $\approx 0,53 \cdot 10^{-10}$ m
- $E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_o^2}$ - jednostka energii (Hartree) $\approx 4,3597482(26) \cdot 10^{-18}$ J ≈ 27 eV
- $\tau_0 = \frac{\hbar}{E_h}$ - jednostka czasu $\approx 2,42 \cdot 10^{-17}$ s
- $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ - jednostka magnetycznego momentu dipolowego

(magneton Bohra) $\approx 9,3 \cdot 10^{-24}$ J/T

można w skrócie powiedzieć, że w tych jednostkach $m_e=1$, $e=1$, $\hbar = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$, a energia wiązania w atomie wodoru wynosi: $-1/2$;

jednak ze względu na związek fundamentalnych stałych fizycznych, będący wielkością niemianowaną

$$\frac{\hbar c}{e^2} = 137$$

prędkość światła w próżni, c (w j.at.) = 137 ,

są to jednostki wygodne w fizyce atomowej i fizyce ciała stałego (tam są to na ogół efektywne jednostki atomowe);

inne wielkości:

promień atomu wodoru ~ 1 a.u.

promień protonu $\sim 10^{-5}$ a.u. ,

promień elektronu $\sim 10^{-10}$ a.u.

stała struktury subtelnej (bezwymiarowa), $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c 4\pi\epsilon_0} = 1/137$

mówiąca o sile oddziaływań elektromagnetycznych i rzędzie poprawek relatywistycznych (np. SOC - oddziaływanie spin-orbita) pozwala wyznaczyć atomową jednostkę prędkości $\alpha c = 1$ (a.u.) $\sim 2.1 \times 10^6$ m/s

stała Boltzmana $k_B \sim 8.6 \times 10^{-5}$ eV/K ,

średnia energia kinetyczna w gazie w temp. pokojowej: $3/2 k_B T \sim 3.5 \times 10^{-2}$ eV

(0.01 Hartree), to prędkości $\sim 10^3$ m/s ,

natomiast prędkości w kondensacie Bosego-Einsteina $\sim 10^{-3}$ m/s

2. Elementy teorii reprezentacji i formalizmu przestrzeni Hilberta

Dotychczas opisywaliśmy stan układu za pomocą funkcji falowej $\Psi_n(\xi, t)$ zależnej od zespołu wszystkich współrzędnych przestrzennych ξ i czasu t ; n – w ogólności zespół liczb kwantowych.

W ogólności możemy mówić o **wektorach stanu** z pewnej abstrakcyjnej przestrzeni (wektorowej) – **przestrzeni Hilberta \mathcal{H}** (może być skończenie lub nieskończenie wymiarowa; jeśli wymiary są przeliczalne to przestrzeń *ośrodkowa*, jeśli nie to normowanie wektorów do funkcji delta).

W przestrzeni można wybrać bazę $|i\rangle$, $i = 1, 2, \dots$; tzw. wektory „ket”;

$\Psi(\xi, t)$ - to przedstawienia (reprezentacje) położeniowe wektorów stanu;
ale równie dobrze możemy mieć reprezentację pędową wektora stanu $\Psi(p, t)$

można zdefiniować przestrzeń sprzężoną (dualną) z wektorami „bra” $\langle i|$ sprzężonymi hermitowsko do wektorów „ket”, oraz iloczyn skalarny w \mathcal{H} [1]

$$\langle n|m \rangle = (\text{to samo}) = \int \Psi_n^*(\xi) \Psi_m(\xi) d\xi,$$

w \mathcal{H} działają operatory np. F , $\hat{F}|a\rangle = |b\rangle$, $\langle b| = \langle a|\hat{F}^\dagger$.

Stan układu to jeden z wektorów stanu \mathcal{H} ; można go przedstawić (reprezentować) w bazie $|i\rangle$

$$|n\rangle = \sum_i c_i |i\rangle, \quad (\text{lub całka})$$

a z ortonormalności bazy: $c_i = \langle i|n\rangle$ (c w ogólności zależą od n).

Bazę w \mathcal{H} mogą stanowić wektory własne dowolnego operatora (hermitowskiego);

może to być: operator położenia \hat{x} , operator Hamiltona \hat{H} , dowolny inny...

jeśli jako bazę wybierzemy $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$ to $\Psi_n(x) = \langle x|n\rangle$.

[rzeczywiście, $\Psi_n(x)$ to funkcja – zbiór wartości liczbowych dla wszystkich wart. argumentu]

$$|n\rangle = \sum_i c_i |i\rangle \rightarrow \int_x \langle x|n\rangle |x\rangle dx = \int_x \Psi_n(x) |x\rangle dx$$

[1] - $\langle n|m \rangle$ formalnie można zapisać (wstawiając jedynekę $I = \sum_i |i \rangle \langle i|$ lub $I = \int |\xi \rangle \langle \xi| d\xi$, dla $\xi = x$) jako:

$$\sum_i \langle n|i \rangle \langle i|m \rangle \rightarrow \int \Psi_n^*(x) \Psi_m(x) dx .$$

W tej notacji Diraca $\langle n|\hat{H}|m \rangle = \int \Psi_n^*(\xi) \hat{H} \Psi_m(\xi) d\xi$, gdyż w przedstawieniu położeniowym (\mathbf{x}) operatory wyrażają się przez współrzędne położenia, $\hat{H} = \hat{H}(\xi)$, a $\langle x|p \rangle = e^{ikx}$, $k = p/\hbar$, fale płaskie w 1D – wektory własne operatora pędu w reprezentacji położeniowej;

[zauważmy, że $\langle p|x \rangle = e^{-ikx}$ to funkcje własne \hat{x} w reprezentacji pędowej].

Wielkość $|n \rangle \langle n|$ to operator rzutowy, $\sum_n |n \rangle \langle n| = \hat{I}$,

\hat{I} - operator jednostkowy w \mathcal{H} ,

twierdzenie spektralne $\hat{F} = \sum_n f_n |n \rangle \langle n|$, n – numeruj stany własne \hat{F} , stąd znane już wyrażenie na wartość oczekiwaną operatora \hat{F} w stanie $|\alpha \rangle$ opisywanym funkcją falową Ψ_α

$$\langle \alpha | F | \alpha \rangle = \sum_n f_n |c_n|^2 .$$

[$|\alpha \rangle = \sum_n c_n |n \rangle$].

Wektory stanu można też wyrażać w reprezentacjach *dyskretnych*, np. energetycznej $\langle n|\alpha \rangle = \langle E_n|\alpha \rangle$, E_n – wartości własne operatora H .

Postać dowolnego operatora w takim przedstawieniu będzie macierzowa:

zawsze możemy zapisać (1**)

$$\langle \xi | a \rangle = \sum_n \langle \xi | E_n \rangle \langle E_n | a \rangle$$

$$\langle \xi | b \rangle = \sum_n \langle \xi | E_n \rangle \langle E_n | b \rangle ,$$

dowolny operator F w działaniu na stan „a”

$$\langle \xi | b \rangle = \hat{F} \langle \xi | a \rangle$$

zatem

$$\sum_n \langle \xi | E_n \rangle \langle E_n | b \rangle = \hat{F} \sum_n \langle \xi | E_n \rangle \langle E_n | a \rangle$$

mnożymy z lewej przez $\langle E_m | \xi \rangle$, scałkowanie po ξ przy skorzystaniu z ortogonalności $\int d\xi \langle E_m | \xi \rangle \langle \xi | E_n \rangle = \delta_{m,n}$ dostaniemy

$$\langle E_m | b \rangle = \sum_n \langle E_m | \hat{F} | E_n \rangle \langle E_n | a \rangle$$

gdzie (2)

$$\langle E_m | \hat{F} | E_n \rangle = \int d\xi \psi_m^*(\xi) \hat{F} \psi_n(\xi) = F_{m,n},$$

[\hat{F} pod całką jest wyrażony w reprezentacji położeniowej]

definiują operator F jako macierz elementów (m,n) . Oczywiście macierz H jest w tym przedstawieniu diagonalna, z wartościami operatora $H - E_n$

(2*)

$$\langle E_m | \hat{H} | E_n \rangle = E_n \delta_{m,n}.$$

Podobnie można postąpić dla reprezentacji niedyskretnych (np. pędowej) ale wówczas sumy w (1**) należy zastąpić całkami (po dp) i (2) będzie:

$$\langle p' | \hat{F} | p \rangle = \int d\xi \langle p' | \xi \rangle \hat{F} \langle \xi | p \rangle,$$

jest *macierzą nieskończenie ciągłą* i w rezultacie sprowadzi się do pewnej postaci operatorowej F jako funkcji nie x,y,z , ale p_x, p_y, p_z .

W szczególności można pokazać, że operator pędu w swojej reprezentacji, przez analogię do (2*) jest:

$$\langle p' | \hat{p} | p \rangle = p \delta(p' - p),$$

a operator położenia w reprezentacji pędowej

$$\langle p' | \hat{x} | p \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p' - p).$$

Zrozumiałe staje się też dlaczego $\langle n | \hat{A} | m \rangle = \int \Psi_n^*(\xi) \hat{A} \Psi_m(\xi) d\xi$

(wstawiamy dwie jedynki [całkowe]) i reprezentacja położeniowa A

$$\langle \xi' | A | \xi \rangle \Rightarrow A(\xi) \delta(\xi' - \xi).$$

Układy wielu cząstek (podukładów)

a) cząstki (podukłady) nieoddziałujące

hamiltonian $H(1,2, \dots, N) = \sum_i H(i)$,

przestrzeń Hilberta $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \cdots \otimes \mathcal{H}_N$ to iloczyn tensorowy,

[iloczyn skalarny w \mathcal{H} definiuje się jako produkt iloczynów skalarnych w \mathcal{H}_i]

baza w przestrzeni $\mathcal{H} \rightarrow$ iloczyny wektorów bazowych w \mathcal{H}_i

$\mathcal{H}_1 : \{|1 \rangle^{(1)}, |2 \rangle^{(1)}, \dots, |m1 \rangle^{(1)}\}$

$\mathcal{H}_2 : \{|1 \rangle^{(2)}, |2 \rangle^{(2)}, \dots, |m2 \rangle^{(2)}\}$

.....

$\mathcal{H}_N : \{|1 \rangle^{(N)}, |2 \rangle^{(N)}, \dots, |mN \rangle^{(N)}\}$

Jeden wektor bazowy w \mathcal{H} to np.

$$|\alpha_l \rangle = |k_1 \rangle^{(1)} |k_2 \rangle^{(2)} \dots |k_N \rangle^{(N)}$$

l – numeruje wektory bazowe \mathcal{H} ,

bazy w \mathcal{H}_i można wybrać jako wektory własne $H(i)$.

Twierdzenie:

Iloczyny wektorów własnych $H(i)$ są wektorami własnymi H , do wartości własnych będących sumą wartości własnych $H(i)$: λ_j^i (j – numeruje kolejne wart. własne)

$$\lambda = \lambda_{j1}^1 + \lambda_{j2}^2 + \dots + \lambda_{jN}^N$$

b) oddziałujące cząstki

$H(1,2, \dots, N) = \sum_i H(i) + V(i, j, \dots)$, V – zawiera oddziaływania

przestrzeń Hilberta – ta sama,

wektory H zawsze można przedstawić w zupełnej i nieskończonej bazie $|\alpha_l \rangle \dots$

3. Równanie Schrödingera dla atomu wieloelektronowego

Jądro + N elektronów (atom lub jon).

Podobnie jak dla wodoru założymy nieruchome i dużo cięższe jądro od elektronów (formalnie można przejść do układu środka masy, odseparować swobodny ruch układu jako całości => dostaniemy hamiltonian N -elektronowy ze zredukowanymi masami);

hamiltonian (w jedn. atomowych – uwaga: tu masa zredukowana przyjęta jako = 1)

$$H = -\sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{z}{|\mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$H = -\sum_i^{N_e} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$h_i \varphi_n(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_n^i \varphi_n(\mathbf{r}_i)$$

(h_i są takie same dla wszystkich i)

funkcja falowa Ψ , będąca funkcją własną H , $H\Psi = E\Psi$

jest funkcją 3N zmiennych,

może być zapisana w postaci kombinacji (nieskończonej) iloczynów $\varphi_n(\mathbf{r}_i)$,

elektrony – fermiony => kombinacja iloczynów antysymetryzowanych
wyznaczników Slatera (S)

$$\psi_a(1, 2, \dots, N) = C_a \sum_P \psi_1(i_1) \psi_2(i_2) \dots \psi_N(i_N) = \frac{1}{N!^{\frac{1}{2}}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{pmatrix}$$

gdyż funkcja musi być antysymetryczna ze względu na przestawienie par cząstek (współrzędnych, także spinowych), zatem dotyczy to funkcji jednocząstkowych będących iloczynami funkcji przestrzennych i spinowych

$$\psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) = \varphi_i(\mathbf{r}) \chi_\sigma, \sigma = \pm \frac{1}{2},$$

ale H nie zawiera zmiennych (ani oddziaływań spinowych), zatem możliwy jest też taki zapis funkcji stanu

$$\Psi = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) X(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$$

Jeśli Φ jest antysymetryczna, to X symetryczna ... i na odwrót;

możliwe są też kombinacje mieszane.... częściowo symetryczne-antysymetryczne zapewniające asymetryczność całej funkcji falowej

Zakaz Pauliego:

Wyznacznik Slatera znika tożsamościowo gdy w sekwencji (S) pojawią się dwie takie same funkcje jedno-cząstkowe,

np. dla układu dwóch elektronów

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_i(2) \\ \varphi_i(1) & \varphi_i(2) \end{vmatrix} = 0$$

a to oznacza, że dwa elektrony (w ogólności fermiony) nie mogą jednocześnie istnieć w tym samym stanie przestrzenno-spinowym; ich funkcje jedno-cząstkowe muszą się różnić (*matematycznie*) tzn. przynajmniej jedną liczbą kwantową (np. spinową) ; przestawienie współrzędnych cząstek w takiej funkcji powodują zmianę jej znaku

Statystyka, kilka uwag

zarówno fermiony, jak bozony są między sobą nieodróżnialne,

podział na bozony i fermiony dotyczy własności funkcji opisującej stan kwantowy układu wielu identycznych cząstek, a w szczególności *odpowiedzi* funkcji na operację zamiany miejscami dwóch spośród nich;

dwukrotna zamiana nic nie zmienia, to pojedyncza zamiana może zmieniać znak funkcji;

w przypadku układu identycznych fermionów pojedyncza transpozycja cząstek zmienia znak funkcji falowej;

dla układu identycznych bozonów, znak się nie zmienia;

o tym czy cząstki są bozonami czy fermionami, decyduje ich spin;

jeśli jest ułamkowy \Rightarrow fermiony; jeśli jest całkowity \Rightarrow bozony;

związek spinu ze statystyką (wrażliwością funkcji falowej na transpozycje cząstek) wynika z kwantowej teorii pola, w której pokazuje się różne własności komutacyjne operatorów kreacji i anihilacji stanów pól kwantowych cząstek o różnych spinach; ma to związek z postulatem o przyczynowości zjawisk fizycznych;

spin jest wielkością addytywną, więc układy o parzystej liczby związanych fermionów są bozonami;

W przybliżeniu nieoddziałujących elektronów, możliwe funkcje własne H to

wyznaczniki Slatera zbudowane z funkcji własnych h ,

w takich iloczynach zbudowanych z $\varphi_n(\mathbf{r}_i)$, n – określa stan jednocząstkowy (wodoropodobny), 1s, 2s, 2p_i,

każdy stan jednocząstkowy h może być obsadzony dwoma elektronami, których funkcje spinowe będą α lub β .

sekwencja takich $n : n(1), n(2), \dots$ określa **konfigurację elektronową** w danym stanie

każdej z nich odpowiada inna energia układu N-elektronowego (suma $\sum \varepsilon_i$);

w ten sposób możemy określić w zerowym przybliżeniu *konfiguracje elektronowe* wszystkich kolejnych atomów w układzie okresowym pierwiastków,

H (1s), He (1s²), Li (He2s), itd...

Oddziałujące elektrony

4. Atom helu.

Stan podstawowy (układu dwóch elektronów w polu jądra)

nie można rozwiązać ściśle (6 zmiennych)

hamiltonian

$$H = H_0(1,2) + V_{1,2}$$
$$H_0(1,2) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - Ze^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right), \quad V_{1,2} = e^2/r_{12}$$

w przybliżeniu $V=0$, stan podstawowy zbudowany jest z funkcji własnych h (1 lub 2) tzn. z orbitali atomowych:

$$\varphi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

o energiach **orbitalnych**

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2 e^2}{2an^2}, \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad \text{w j. a.} \quad \varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n^2},$$

w tym przypadku $Z=2$, $n=1$, $l=0$ (1s), i funkcji spinowych $\chi_{\frac{1}{2}} = \alpha$, $\chi_{-\frac{1}{2}} = \beta$, zatem

w jednostkach atomowych:

$$E_0 = 2\varepsilon_1 = -4$$

tj, -108.8 eV, a Φ (przestrzenna) jest iloczynem

$$\Phi_0 = \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) = 4\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \exp\left[-\frac{Z}{a}(r_1 + r_2)\right]$$

ta funkcja jest „symetryczna”, zatem część spinowa musi być antysymetryczna; można ją zbudować jako

$$X_{s3}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)].$$

Odpowiada ona całkowitemu spinowi $S=0$ i rzutowi spinu na oś Z , $S_z=0$, ale ze składowania momentów pędu (tu spinowego) wiemy, że spin całkowity może być też $S=1$, z możliwymi rzutami $S_z = -1, 0, 1$.

Odpowiadające im spinowe funkcje całego układu (1,2) to odpowiednio

$$X_{s3} = \beta(1)\beta(2)$$

$$X_{s2}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

$$X_{s1} = \alpha(1)\alpha(2)$$

można pokazać, że są to funkcje własne S^2 i S_z do odpowiednich wartości własnych...

Obliczmy poprawkę do energii stanu podstawowego, od V , w I-rzędzie rachunku zaburzeń

$$E = E_0 + \Delta E^1$$

$$\Delta E^1 = \langle 1s(1), 1s(2) | V(1,2) | 1s(1), 1s(2) \rangle = \int \varphi_{1s}^*(1) \varphi_{1s}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(1) \varphi_{1s}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

przy obliczaniu korzystamy z rozwinięcia:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_{>}} \sum_{l,m} \frac{1}{(2l+1)} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2)$$

i zauważamy, że wyortogonalizują się wszystkie wyrazy z różnymi od zera l, m ,

$$\int_{\Omega} d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

pozostaną tylko dwie całki radialne (Dv) ...

$$\Delta E^1 = 16(4\pi)Z^6 \int_0^{\infty} e^{-2Zr_1} \left[\frac{1}{r_1} \int e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 + \right] r_1^2 dr_1$$

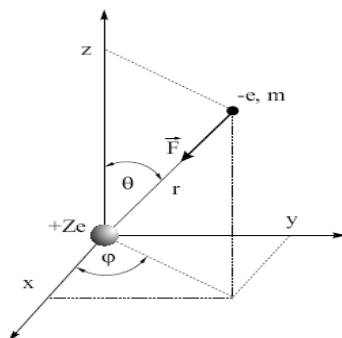
.. pierwsza (całkowanie po r_2) pod-całka $[0-r_1]$ ($r_2 < r_1$), druga $[r_1 - \infty]$ ($r_2 > r_1$) ...

pamiętając o jacobianie ($d\tau = dx dy dz \Rightarrow r^2 \sin(\theta) d\phi d\theta dr$) i $\int_0^{\infty} r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$

oraz, że $\int x^n e^{cx} dx = \frac{1}{c} x^n e^{cx} - \frac{n}{c} \int x^{n-1} e^{cx} dx$,

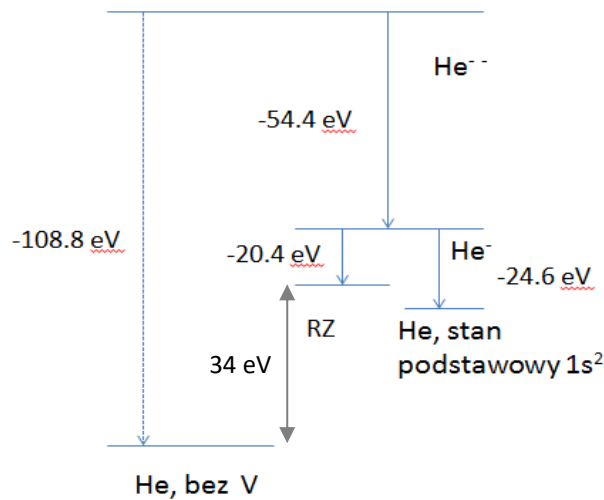
a także z faktu, że całkowanie po kątach [$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$] da „1” dla każdej cząstki...

gdyż całki po kątach z części kątowej jacobianu dają 4π ... [naszkicować postępowanie]



ostatecznie w j.at. $\Delta E^1 = +\frac{5}{4} \left(\frac{5}{8}Z, Z=2\right) (\sim 34 \text{ eV}),$

a energia jednokrotnej jonizacji He ($Z=2$), $-2[H \text{ z } Z=2] - (-4+5/4) = 3/4$ ($=20.4 \text{ eV}$)
 (-2 – to energia pozostałego elektronu w He, tzn. jonu wodoropodobnego z $Z=2$).



Podejście wariacyjne, funkcja próbna stanu podstawowego

$$\Phi_0 = \frac{1}{\pi} \beta^3 \exp[-\beta(r_1 + r_2)]$$

z parametrem wariacyjnym β ; funkcja jest unormowana (sprawdź),
 pamiętając, że radialna część operatora Laplace'a

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \text{ oraz jacobian } (d\tau = dx_1 dx_2 dx_3 \rightarrow r^2 \sin(\theta) d\phi d\theta dr) \text{ i } \int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

dostaniemy (z trzech części H):

$$E(\beta) = E_1(\beta) + E_2(\beta) + E_3(\beta)$$

$$E_1 = -\frac{1}{2} \int \Phi_0 (\Delta_1 + \Delta_2) \Phi_0 d\tau_1 d\tau_2 = \beta^2$$

$$E_2 = -2 \int \Phi_0 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \Phi_0 d\tau_1 d\tau_2 = -4\beta$$

$$E_3 = \int \Phi_0 \frac{1}{r_{12}} \Phi_0 d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8}\beta$$

zatem całkowita wartość oczekiwana H z taką funkcją (w j.at.)

$$E(\beta) = \beta^2 - \left(4 - \frac{5}{8} \right) \beta$$

a z warunku $dE/d\beta = 0$ dostaniemy $\beta_0 = \left(2 - \frac{5}{16}\right)$,

a przeliczona energia jonizacji $0.5 \left(4 - 2.5 + \frac{25}{128}\right) = 23.056 \text{ eV}$

jest bliższa energii ściślej niż ta otrzymana z rachunku zaburzeń w I rzędzie ...

jest tak dlatego, że w rachunku zaburzeń funkcja miała „usztyniony” wykładnik (Z/a , $Z=2$), natomiast w funkcji wariacyjnej jest on parametrem wariacyjnym

Stany wzbudzone helu

Dla nieoddziałujących elektronów pierwszy stan wzbudzony \rightarrow konfiguracja $1s2s$

tu mamy prawo do elektronów opisywanych taką samą funkcją spinową, całkowity spin może być równy $S=1$.

Ale możliwym stanem będzie też stan z całkowitym spinem $S=0$, to sugeruje dwie możliwe funkcje przestrzenne:

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) + \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)]$$

$$\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) - \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)].$$

Energie H_0 są dla obu funkcji takie same,

Uwaga:

ze względu na całkowity spin $S=1$ będziemy mieli więcej funkcji (stanów) o tej samej energii, ale różniących się jedynie rzutem całkowitego spinu na wybrany kierunek (z).

Liczba różnych wartości własnych całkowitego S_z to krotność stanu (poziomu energetycznego) = $2S+1$ [singlet $S=0$, tryplet $S=1$].

Jednak kulombowskie oddziaływanie może znieść tę degenerację ($S=0$ i $S=1$),

zastosujmy rachunek zaburzeń dla stanów zdegenerowanych,

macierz $H-E$ w bazie stanów Φ_s i Φ_a należących do zdegenerowanej wartości własnej

$$\begin{bmatrix} \langle \Phi_s | H | \Phi_s \rangle - E & \langle \Phi_s | H | \Phi_a \rangle \\ \langle \Phi_a | H | \Phi_s \rangle & \langle \Phi_a | H | \Phi_a \rangle - E \end{bmatrix}$$

pamiętając, że $H_0 \Phi_{s/a} = (\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}) \Phi_{s/a}$

(w rzeczywistości pozadiagonalne element znikają)

dostaniemy dwa rozwiązania:

$$E_s = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J + K$$

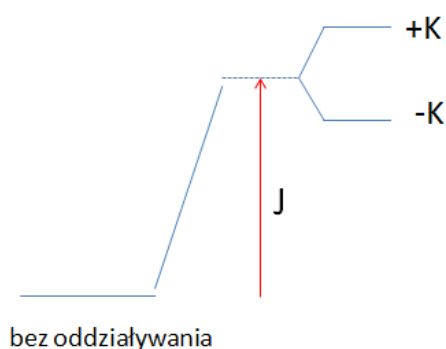
$$E_a = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + J - K$$

gdzie

$$J = \int \varphi_{1s}^2(1)\varphi_{2s}^2(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$K = \int \varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1) d\tau_1 d\tau_2$$

całki (energje) **kulombowska** i **wymienna** (>0)



Komentarz

Stany trypletowe leżą na ogół energetycznie poniżej stanów singletowych ;

formalnie jest to efekt energii wymiany, ale można mu też przypisać pewną „intuicję fizyczną” – elektrony jako cząstki nierozróżnialne łatwiej wymienić pomiędzy orbitalami 1s i 2s bez zmiany spinu (czyli w stanie trypletowym) niż ze zmianą spinu (w stanie singletowym); ten koszt to właśnie energia wymiany....

Doświadczalne wartości $E_s = -2.146$ (j.at) = -58.37 eV, $E_a = -2.175$ (= -59.16 eV)

zauważmy, że degeneracja jest znoszona tylko przez wyraz wymienny – degeneracja wymienna

kolejne stany wzbudzone pochodzą z kolejnych konfiguracji

$1s^2$, $1s2s$, $1s2p$, $1s3s$, $2s^2$, $2s2p$, także będą singletowe i trypletowe (tak jest zawsze w układzie 2e);

Ze względu na składanie orbitalnych momentów pędu, l_1 i l_2 , stan podstawowy (GS) odpowiada wypadkowemu $L=0$ – oznacza się dużą literą S (krotność $2S+1$), a oznaczenie końcowe stanu (poziomu energetycznego) 1S ... w ogólności:

$$^{2S+1}L$$