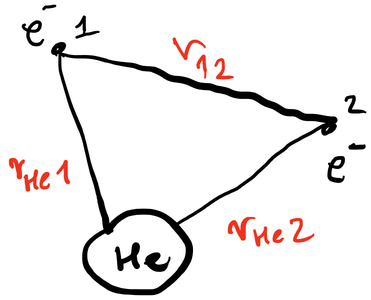
Zad. 1 (ćwiczenia 9)

środa, 25 stycznia 2017 11:19

1. Przedyskutować stany własne i energie własne atomu helu. Pokazać, że ogólna postać energii układu dwóch elektronów może być sprowadzona do postaci $E = V - 2J(\frac{1}{4} + \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2)$, gdzie $\vec{s}_i$ dla $i = 1, 2$ operatory spinów tych elektronów.

Hamiltonian helu w jednostkach atomowych:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_{He1}} - \frac{Z}{r_{He2}} + \frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\hat{H}_1 + \hat{H}_2}_{\text{hamiltoniany jednoelektronowe}} + \frac{1}{r_{12}}$$



Funkcja falowa He separujemy na część przestrzenną oraz spinową:

$$\Psi_{He}(1,2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\, \chi_{\sigma_1\sigma_2}$$

Ze względu na zakaz Pauliego powinna ona być antysymetryczna:

$$\Psi_{He}(1,2) = -\Psi_{He}(2,1) \Rightarrow \Psi_{He}(1,1) = 0$$

W celu znalezienia f. falowe posłużymy się wyznacznikiem Slatera:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \xi_1(1) & \xi_2(1) & \cdots & \xi_N(1) \\ \xi_1(2) & \xi_2(2) & \cdots & \xi_N(2) \\ \vdots & & & \\ \xi_1(N) & \cdots & \cdots & \xi_N(N) \end{vmatrix}$$

gdzie $\xi_i(j)$ – to jednocząstkowe spinoorbitale.

Stan podstawowy He: $1s^2$ $\underset{1s}{\uparrow\downarrow}$

$$\Psi^{GS}_{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\uparrow(1) & 1s(1)\downarrow(1) \\ 1s(2)\uparrow(2) & 1s(2)\downarrow(2) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \Big(1s(1)\uparrow(1)\,1s(2)\downarrow(2) - 1s(2)\uparrow(2)\,1s(1)\downarrow(1) \Big) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{1s(1)2s(2)}_{\substack{\text{symetryczna} \\ \text{część przestrzenna}}} \Big[\underbrace{\uparrow(1)\downarrow(2) - \downarrow(1)\uparrow(2)}_{\substack{\text{antysymetryczna} \\ \text{część spinowa}}} \Big]$$

Stany wzbudzone He: $1s^1 2s^1$

1s		2s
↑		↑
↓		↓
↑	±	↓

$$\Psi^{ES}(S=1, M_S=0) = \frac{1}{2} \left(\begin{vmatrix} 1s(1)\uparrow(1) & 2s(1)\downarrow(1) \\ 1s(2)\uparrow(2) & 2s(2)\downarrow(2) \end{vmatrix} + \right.$$

$$\left. + \begin{vmatrix} 1s(1)\downarrow(1) & 2s(1)\uparrow(1) \\ 1s(2)\downarrow(2) & 2s(2)\uparrow(2) \end{vmatrix} \right) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\Big(1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1) \Big)}_{\substack{\text{antysymetryczna} \\ \text{część przestrzenna}}} \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\Big(\downarrow(1)\uparrow(2) + \uparrow(1)\downarrow(2) \Big)}_{\substack{\text{symetryczna} \\ \text{część spinowa}}}$$

Analogicznie dla pozostałych stanów trypletowych:

$$\psi^{ES}(S=1, M_s=1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)\,2s(2) - 1s(2)\,2s(1)\right)\uparrow(1)\uparrow(2)$$

$$\psi^{ES}(S=1, M_s=-1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)\,2s(2) - 1s(2)\,2s(1)\right)\downarrow(1)\downarrow(2)$$

oraz stanu singletowego

$$\psi^{ES}(S=0, M_s=0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)\,2s(2) + 1s(2)\,2s(1)\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\downarrow(1)\uparrow(2) + \uparrow(1)\downarrow(2)\right)$$

Znamy rozwiązanie zagadnienia jednocząstkowego, a ponieważ pracujemy z stanami iloczynowymi

$$\langle \psi_j | \hat{H}_i | \psi_j \rangle = \varepsilon_j^0(i) \leftarrow$$ energia własna dla i-tej cząstki w stanie ψ_j

Będziemy traktować $\frac{1}{r_{12}}$ jak małe zaburzenie.

Ponieważ gdy $\chi_{\sigma_1\sigma_2}$ - symetryczne $\Rightarrow$ $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ - antysym. i vice versa,

więc zajmiemy się tylko częścią przestrzenną:

$$\langle \psi^{S/T}_{He} | \frac{1}{r_{12}} | \psi^{S/T}_{He} \rangle =$$

$$= \frac{1}{2}\Big(\langle 1s(1)\,2s(2)| \pm \langle 2s(1)\,1s(2)| \Big) \frac{1}{r_{12}} \Big(|1s(1)\,2s(2)\rangle \pm |2s(1)\,1s(2)\rangle \Big) =$$

V - całka kulombowska   J - całka wymienna

$$= \langle 1s(1)\,2s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1)\,2s(2) \rangle \pm \langle 1s(1)\,2s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(1)\,1s(2) \rangle$$

$$\Delta E^{S/T} = \langle \psi_{He}^{S/T} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{He}^{S/T} \rangle = V \pm J = \begin{cases} V+J & \text{- singlet} \\ V-J & \text{- tryplet} \end{cases}$$

Pokażemy teraz, że

$$\langle \hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2 \rangle = 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \overset{\hbar=1}{=} S(S+1) - \frac{3}{2}$$

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} S(S+1) - \frac{3}{4} = \begin{cases} -3/4 & \text{dla } S=0 \\ 1/4 & \text{dla } S=1 \end{cases}$$

$$-2\left(\frac{1}{4} + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\right) = \begin{cases} 1 & \text{dla } S=0 \\ -1 & \text{dla } S=1 \end{cases}$$

Zatem

$$\Delta E^{S/T} = V - 2J\left(\frac{1}{4} + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\right)$$

Oddziaływanie wymienne odpowiada za porządkowanie się spinów (kluczowe jest występowanie oddz. kulombowskiego).

w układach wielu cząstek:

Model Heisenberga

$$\hat{H}_{Heisenberg} = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{\vec{S}}_i \cdot \hat{\vec{S}}_j$$

gdy $J_{ij} > 0$ – up. ferromagnetyczne

↑↑↑↑↑

gdy $J_{ij} < 0$ – up. antyferromagnetyczne

↑↓↑↓↑↓