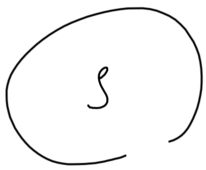
Cwiczenia 16

18 kwietnia 2014
10:37

1. Oszacować w ramach rachunku zaburzeń poprawkę do energii st. podst stanu wodoru związaną ze skończonymi rozmiarami jądra R

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - k\frac{e^2}{r} + V^1_{\text{zaburzenie}}$$

przyjmujemy, że gęstość jądra stała



$$\rho \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 = e$$

Na brzegu energia potencjalna: $V(R) = -\frac{ke^2}{R}$

Pole elektryczne wewnątrz jądra

$$E = k\frac{\rho\cdot\frac{4}{3}\pi r^3}{r^2} = k\rho\frac{4}{3}\pi r$$

Czyli wewnątrz jądra energia potencjalna: $r \le R$

$$= -k\frac{e^2}{R} - \frac{2}{3}k\rho\pi(R^2-r^2)e = -k\frac{e^2}{R} - k\frac{e^2}{2R^3}(R^2-r^2) =$$

$$= -k\frac{e^2}{r} + \underbrace{ke^2\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} - \frac{R^2-r^2}{2R^3}\right)}$$

Rozwiązanie f. falowej st. podst: V^1 - zaburzenie

$$R = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$ a_0 - pr. Bohra

poprawka pierwszego rzędu do energii

$$E^{(1)} = \int_0^R \left[ke^2\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R}\right) - \frac{e^2k}{2R^3}(R^2-r^2)\right] r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \frac{4}{a_0^3}$$

a

$R \simeq 10^{-15}$ $\quad a_0 \simeq 10^{-10}$ czyli $e^{-\frac{2r}{a_0}} \approx 1$

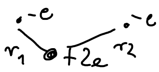
$$= \frac{4ke^2}{a_0^3}\int_0^R r - \frac{r^2}{R} - \frac{1}{2R}\left(r^2 - \frac{r^4}{R^2}\right) =$$

$$= \frac{4ke^2}{a_0^3}\left[\frac{R^2}{2} - \frac{R^2}{3} - \frac{1}{2R}\left(\frac{R^3}{3} - \frac{R^3}{5}\right)\right] =$$

$$= \underbrace{\frac{ke^2}{2a_0}}_{Ry \simeq -13,6\,eV} \frac{8R^2}{a_0^2} \cdot \left(-\frac{1}{3} + \frac{1}{2} - \frac{1}{6} + \frac{1}{10}\right) = Ry\, \underbrace{\frac{4}{5}\frac{R^2}{a_0^2}}_{\simeq 10^{-10}}$$

poprawka rzędu 10^{-10} (maleńka .)

2. Znajdź energię stanu podstawowego w atomie helu traktując oddziaływanie między elektronami jako zaburzenie. (pomijamy oddziaływanie spinowe)



$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m} - \frac{2ke^2}{r_1}}_{\text{„elektron 1"}} + \underbrace{\frac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m} - \frac{2ke^2}{r_2}}_{\text{„elektron 2"}} + \frac{ke^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

• stan podstawowy niezaburzony: $\quad E_n = \frac{Z^2ke^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}$

$$\psi_{1s^2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1,0,0}(r_1)\,\psi_{1,0,0}(r_2)$$

$$\psi_{1,0,0}(r) = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\, 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}}_{A} e^{-Zr/a_0}, \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{kme^2}$$

$Z = 2$

$$E_{1s_2} = -2 \cdot \frac{Z^2 ke^2}{2a_0} \approx -8 \cdot 13,6\,eV = -108,8\,eV$$

Uwaga: stan elektronów powinien być antysymetryczny tak naprawdę pełny stan z uwzględnieniem spinu będzie $|n, l, m, m_s\rangle$:

$$|\psi\rangle = |1,0,0,+\tfrac{1}{2}\rangle|1,0,0,-\tfrac{1}{2}\rangle - |1,0,0,-\tfrac{1}{2}\rangle|1,0,0,+\tfrac{1}{2}\rangle$$

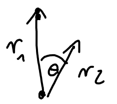
$$|\psi\rangle = |1,0,0,+\tfrac{1}{2}\rangle\,|1,0,0,-\tfrac{1}{2}\rangle - |1,0,0,-\tfrac{1}{2}\rangle\,|1,0,0,+\tfrac{1}{2}\rangle$$

Nie uwzględniamy oddziaływań spinowych więc możemy o tym nie myśleć.

Poprawka:

$$E^{(1)} = \int d^3r_1\, d^3r_2\; \psi^*_{1,0,0}(r_1)\,\psi^*_{1,0,0}(r_2)\,\frac{ke^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,\psi_{1,0,0}(r_1)\,\psi_{1,0,0}(r_2)$$

$$= ke^2A^4 \int e^{-\frac{4}{a_0}(r_1+r_2)}\,\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,d^3r_1\,d^3r_2$$



$$= ke^2A^4\,8\pi^2 \int dr_1\, dr_2\; r_1^2\, r_2^2\; e^{-\frac{2\cancel{4}}{a_0}(r_1+r_2)}\,\cdot$$

$$\underbrace{\cdot\int d\theta\,\sin\theta\,\frac{1}{\sqrt{r_1^2+r_2^2-2r_1r_2\cos\theta}}}$$

$$\| \qquad t = r_1^2+r_2^2-2r_1r_2\cos\theta$$

$$\int_{(r_1-r_2)^2}^{(r_1+r_2)^2} \frac{1}{2r_1r_2}\,dt\,\frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{1}{r_1r_2}\Big(|r_1+r_2|-|r_1-r_2|\Big) =$$

$$= \begin{cases} \frac{2}{r_1}, & r_1 \geq r_2 \\ \frac{2}{r_2} & r_1 < r_2 \end{cases}$$

$$= \underbrace{16\pi^2 e^2 A^4 k}_{B} \int_0^\infty dr_1\, r_1^2\, e^{-\underset{\alpha}{\frac{2\cancel{4}}{\cancel{a_0}}}r_1} \left[\int_0^{r_1} dr_2\,\frac{r_2^2}{r_1}\,e^{-\frac{4}{a_0}r_2} + \int_{r_1}^{\infty} dr_2\, r_2\, e^{-\frac{4}{a_0}r_2}\right]$$

$$= 2B \int_0^\infty dr_1\, r_1^2\, e^{-\alpha r_1} \int_{r_1}^{\infty} dr_2\, r_2\, e^{-\alpha r_2} =$$

$$=$$

$$\int r e^{-ar} = -\frac{1}{a} r e^{-ar} - \frac{1}{a^2} e^{-ar} = -\frac{1}{a} e^{-ar}\left(r + \frac{1}{a}\right)$$

$$\int r^2 e^{-ar} = -\frac{1}{a} r^2 e^{-ar} + \int 2r\,\frac{1}{a}\,e^{-ar} =$$

$$= -\frac{1}{a} r^2 e^{-ar} - \frac{2}{a^2} e^{-ar}\left(r + \frac{1}{a}\right) =$$

$$= -\frac{1}{a} e^{-ar}\left(r^2 + \frac{2r}{a} + \frac{2}{a^2}\right)$$

$$= 2B \int_0^\infty r_1^2\, e^{-\alpha r_1}\; \frac{1}{\alpha}\, e^{-\alpha r_1}\left(r_1 + \frac{1}{\alpha}\right)$$

$$= 2B \int_0^\infty \frac{e^{-2\alpha r_1}}{\alpha}\left(r_1^3 + \frac{r_1^2}{\alpha}\right) =$$

$$= \frac{2B}{\alpha}\left[\frac{6}{(2\alpha)^4} + \frac{2}{(2\alpha)^3\alpha}\right] = \frac{2B}{\alpha^5}\cdot\left[\frac{3}{8}+\frac{2}{8}\right] = \frac{5B}{4\alpha^5} =$$

$$= \frac{5\alpha_0^5}{4^6}\frac{\cancel{16\pi^2} k e^2 2^4}{\cancel{16\pi^2}}\left(\frac{2}{a_0}\right)^6 = \frac{ke^2}{a_0}\cdot 5\cdot\frac{2^{10}}{2^{12}} = \frac{5Z}{8}\frac{ke^2}{a_0} =$$

$$= \frac{5}{2}\cdot 13{,}6\,eV = 34\,eV$$

$$\Big\{\ 13{,}6\ eV = \frac{ke^2}{2a_0}$$

$$E_{1s^2} \approx -108{,}8 + 34 \approx -74{,}8\ eV$$

$\Big\}$ prawdziwa energia $E_{1s^2} = -78{,}95\ eV$

Metoda wariacyjna

Gdy nie daje się użyć rachunku zaburzeń można znaleźć stan podstawowy w inny sposób

$H|n\rangle = E_n|n\rangle$ chcemy znaleźć E_0, $|0\rangle$

Weźmy dowolny stan $|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle$. Zauważmy, że

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n E_n |\psi_n|^2 \geq E_0$$

$$E_0 = \min_{|\psi\rangle} \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

nawet jeśli nie znajdziemy prawdziwego minimum możemy uzyskać dobre ograniczenie górne.

W praktyce parametryzujemy $|\psi\rangle$ za pomocą kilku parametrów i minimalizujemy w ramach pewnej klasy funkcji.

(Jeśli znamy ściśle stan podstawowy, możemy wybrać klasę funkcji z przestrzeni ortogonalnej i znaleźć tzw. stan wzbudzony)

Weźmy funkcję próbną postaci

$$\psi(r_1 r_2) = \psi^Z_{1,0,0}(r_1)\cdot\psi^Z_{1,0,0}(r_2)$$

przy czym Z nie wynosi $=2$ tylko traktujemy jako parametr wariacyjny. Intuicja: jeden elektron ekranuje jądro od drugiego.

Obliczmy $\langle H \rangle$.

Energia oddziaływania: $\left\langle \frac{ke^2}{|r_1 - r_2|} \right\rangle = \frac{5}{8} Z \frac{ke^2}{a_0}$

naturalne w stanie wtedy atomu wodoru mielibyśmy

$\langle E_k \rangle = \frac{ke^2}{2a} \quad \langle E_p \rangle = -\frac{ke^2}{a_0} \quad$ i $\quad \langle H \rangle = -\frac{ke^2}{2a_0}$

Kiedy f. falowe o czynniku Z

$$\langle E_k \rangle = \frac{Z^2 ke^2}{2a_0} \qquad \langle E_p \rangle = -\frac{Z ke^2}{a_0} 2$$

$$\langle H \rangle = \frac{2ke^2}{2a_0} Z^2 - \frac{4ke^2}{a_0} Z + \frac{5}{8} Z \frac{ke^2}{a_0}$$

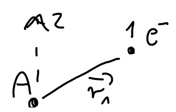
$$= \frac{ke^2}{a_0}\left(Z^2 - \frac{27}{8} Z \right)$$

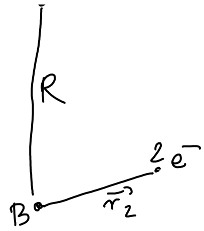
$$\frac{d\langle H \rangle}{dZ} = 0 \qquad Z = \frac{27}{16} \approx 1{,}69$$

$$\langle H \rangle = -\frac{ke^2}{2a_0} 2 \left(\frac{27}{16}\right)^2 \approx -13{,}6\,\mathrm{eV} \cdot (1{,}69)^2 \cdot 2 \approx -77{,}7\,\mathrm{eV}$$

Czyli bliżej prawdziwej energii

3. Oddziaływanie van der Waalsa pomiędzy dwoma atomami wodoru





jądra w spoczynku

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\Delta_1 + \Delta_2\right) - k\frac{e^2}{r_1} - k\frac{e^2}{r_2}}_{H_0 \text{ (atomy niezależne)}} +$$

$$+ \underbrace{k\frac{e^2}{R} + k\frac{e^2}{r_{12}} - k\frac{e^2}{r_{1B}} - k\frac{e^2}{r_{2A}}}_{H' \text{ - zaburzenie}}$$

Stan podstawowy H_0: $u_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u_{100}(\vec{r}_1) \cdot u_{100}(\vec{r}_2)$

H' zaburzenie, odpowiednio znaczne $R >> a_0$

Chcemy rozwinąć poprawki w potęgach $\frac{1}{R}$

$$H' = k\frac{e^2}{R} + k\frac{e^2}{\sqrt{(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1+R-z_2)^2}} -$$

$$- \frac{ke^2}{\sqrt{x_1^2+y_1^2+(R+z_1)^2}} - \frac{k\,e^2}{\sqrt{x_2^2+y_2^2+(R-z_2)^2}}$$

$$= \frac{ke^2}{R}\left[1 + \frac{1}{\sqrt{\frac{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2}{R^2} + \left(1+\frac{z_1-z_2}{R}\right)^2}} + \right.$$

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{1+x}} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 \right.$$

$$\left. - \frac{1}{\sqrt{\frac{x_1^2+y_1^2}{R^2} + \left(1+\frac{z_1}{R}\right)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{x_2^2+y_2^2}{R^2} + \left(1-\frac{z_2}{R}\right)^2}}\right] =$$

$$\approx \frac{ke^2}{R}\left[1 + \frac{1}{\sqrt{-\|- + 1 + \frac{2(z_1-z_2)}{R} + \frac{(z_1-z_2)^2}{R^2}}} - \frac{1}{\sqrt{-\|- + 1 + \frac{2z_1}{R} + \frac{z_1^2}{R^2}}} - \frac{1}{\sqrt{-\|- + 1 - \frac{2z_2}{R} + \frac{z_2^2}{R^2}}}\right]$$

$$= \frac{ke^2}{R}\Bigg(\cancel{1} + \cancel{1} - \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{2(z_1-z_2)}{R} + \frac{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2}{R^2} + \frac{(z_1-z_2)^2}{R^2}\right)$$

$$- \cancel{1} + \frac{1}{2}\cdot\left(\frac{2z_1}{R} + \frac{x_1^2+y_1^2+z_1^2}{R^2}\right) - \cancel{1} + \frac{1}{2}\left(\frac{x_2^2+y_2^2+z_2^2}{R^2} - \frac{2z_2}{R}\right)$$

$$+ \frac{3}{8}\left[\frac{4(z_1-z_2)^2}{R^2} - \frac{4z_1^2}{R^2} - \frac{4z_2^2}{R^2}\right]\Bigg)$$

$$= \frac{e^2}{R}\Bigg[\frac{1}{R}\cdot\left(\cancel{z_1 - z_2} - z_1 + z_2\right) + \frac{1}{2R^2}\Big(x_1^2+y_1^2+z_1^2 + x_2^2+y_2^2+z_2^2$$

$$- (x_1-x_2)^2 - (y_1-y_2)^2 - (z_1-z_2)^2 \Big) \quad - \frac{3 z_1 z_2}{R^2}$$

$$= k\frac{e^2}{R^3}\cdot\left(x_1x_2 + y_1y_2 - 2 z_1 z_2 \right)$$

Robimy rachunek zaburzeń:

$$\langle u_0 | H' | u_0 \rangle = 0$$ bo [illegible] parzyste

Czyli musimy szukać poprawki w drugim rzędzie rachunku zaburzeń

(Ktoś może zauważyć, że zaniedbane wyrazy wyższych rzędów w $\frac{1}{R}$ mogłyby mieć $\langle u_0 | H' | u_0\rangle \neq 0$ - ale okazuje się że nie)

Czyli zaburzenie będzie skalować się jak H'^2 - widzimy skąd bierze się $\frac{1}{R^6}$.

Poprawka do energii w drugim rzędzie:

$$E_2 = \sum_m \frac{|\langle 0 | H' | m \rangle|^2}{E_0 - E_m} \qquad -E_2 = \sum_m \frac{|\langle 0 | H' | m\rangle|^2}{E_m - E_0}$$

$|0\rangle = |u_0\rangle$ stan podst. dwóch atomów

$|m\rangle$ - wszystkie stany wzbudzone dwóch atomów

($E_0 - E_m$ - ujemne czyli oddziaływanie przyciągające)

Obliczenia trudne upraszczamy je aby uzyskać g. ograniczenie

Niech $|m^*\rangle$ stan o najniższej E_m^* t.ż.

$$\langle 0 | H' | m^* \rangle \neq 0$$

To taki w którym oba atomy w pierwszym wzbudzonym ($n_1 = 2$, $n_2 = 2$), które by mogły mieć l, nie symetryczne np. $n_1 = 2$ $l_1 = 1$

$$-E_2 \leq \frac{1}{E_{m^*} - E_0} \sum_m |\langle 0 | H' | m\rangle|^2 =$$

$$= \frac{1}{E_{m^*} - E_0} \langle 0 | H'^2 | 0 \rangle$$

$$E_m^* - E_0 = 2\left(-\frac{13{,}6\,eV}{4} + 13{,}6\,eV\right)$$

$$= \frac{3}{2}\cdot\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} = \frac{3e^2k}{4a_0}$$

$$\left\{ E_n = \frac{m e^4 k^2}{2\hbar^2 n^2} = \frac{e^2 k}{2 a_0 n^2} \right.$$

$$= \frac{\hbar^2}{\dots}$$

$$\ldots \frac{\ldots}{8\pi\varepsilon_0 a_0} - \frac{\ldots}{4 a_0} \qquad \left\{ a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2k} \approx 0{,}5\,\text{Å} \right.$$

$$\langle 0 | H^{12} | 0 \rangle = \ldots$$

$$H^{12} = k\frac{e^4}{R^6}\cdot\Big(x_1^2x_2^2 + y_1^2y_2^2 + 4z_1^2z_2^2 + \underbrace{\ldots}_{\substack{\text{nieparzyste} \\ \text{w składowych } x_1, x_2 \ldots \\ \text{dadzą zera}}}\Big)$$

Wystarczy teraz obliczyć na stanie podst. wodoru

$$\langle x^2 \rangle, \qquad u_{100}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}}\, e^{-\frac{r}{a_0}}\, \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{a_0^3\pi}\int 4\pi r^2\, e^{-\frac{2r}{a_0}}\, x^2 =$$

$$= \frac{4}{3a_0^3}\int_0^\infty r^4\, e^{-\frac{2r}{a_0}}\, dr$$

$$\left\{ \int_0^\infty e^{-t}\, t^n = n! \right. \qquad t = \frac{2r}{a_0}$$

$$= \frac{\cancel{4}}{3a_0^3}\cdot\frac{a_0^5}{2^{\cancel{5}\,3}}\cdot\overset{3!}{\cancel{4!}} = a_0^2$$

Czyli

$$\langle 0 | H^{12} | 0 \rangle = \frac{ke^4}{R^6}\cdot 6a_0^4$$

$$-E_2 \le \frac{4a_0}{\cancel{3}e^2\cancel{k}}\cdot\frac{\cancel{k}e^{\overset{2}{\cancel{4}}}}{R^6}\cdot\cancel{6}\,a_0^4 = \frac{8e^2a_0^5}{R^6}$$

$$E_2 \ge -\frac{8e^2a_0^5}{R^6}$$

Mamy oszacowanie na poprawkę.

(Precyzyjniejszy wzór $E_2 \simeq -\frac{6{,}5\, e^2 a_0^5}{R^6}$)