Kvantrev 13

XVII. 1, 2, 6

Tisdag 2/12 - 2008 13^{15} - 15^{00}

FL 61

XVII.1/ Beräkna grundtillstånds energin för He mha 1:a ordn. störnings räkning i el.-el. vxv.

Full Hamiltonian:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}_{H_1} + \underbrace{\frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{H_2} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{H_{el-el}} =$$

$$= H_1 + H_2 + H_{el-el} =$$

$$= H_0 + H_{el-el}$$

Det ostörda systemet H_0 separerbart i $H_0 = H_1 + H_2$

- Grundtillstånd för H_1 & H_2:

$$R_{1s}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0}r} \quad ; \quad E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}$$

- Grundtillstånd för H_0:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi} R_{1s}(r_1) R_{1s}(r_2) \underbrace{\chi(0,0)}_{\text{spinn vågfunk.}}$$

$$\chi(0,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_\uparrow^{(1)}\chi_\downarrow^{(2)} - \chi_\downarrow^{(1)}\chi_\uparrow^{(2)}\right) \text{ (antisymmetrisk.)}$$

$$E_0^{(0)} = 2E_{1s} = -2Z^2 \cdot 13{,}6\,\text{eV} = /Z=2/ \approx \underline{\underline{-108{,}8\,\text{eV}}}$$

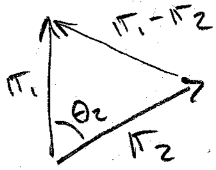
Störning: $\Delta E = \langle \Psi_0 | H_{el-el} | \Psi_0 \rangle =$

$$= \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \, R_{1s}^2(r_1) R_{1s}^2(r_2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} =$$

$$= \frac{1}{(4\pi)^2} 2^4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int dr_1 \, r_1^2 \underbrace{\int d\Omega_1 \sin\theta_1}_{4\pi} \times$$

$$\times \int dr_2 \, r_2^2 \int d\Omega_2 \sin\theta_2 \, e^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1 + r_2)} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

Välj z_2-axeln alltid $\parallel$ med $\mathbf{r}_1$ $\Rightarrow$



$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \left(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2\right)^{1/2}$$

XVII.1 (forts)

$$\Delta E = \kappa\, 4\pi \int dr_1\, r_1^2\, e^{-\frac{2Z}{a_0} r_1} \int dr_2\, r_2^2\, e^{-\frac{2Z}{a_0} r_2} \times$$

$$\times \underbrace{\int d\Omega_2\, \sin\theta_2 \left(r_1^2 + r_1^2 - 2 r_1 r_2 \cos\theta_2\right)^{-1/2}}_{I}$$

$$I = \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_0^{\pi} d\theta_2\, \sin\theta_2 \left(r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos\theta_2\right)^{-1/2} =$$

$$= 2\pi \left[\frac{1}{r_1 r_2} \left(r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos\theta_2\right)^{1/2} \right]_0^{\pi} =$$

$$= \frac{2\pi}{r_1 r_2} \left(\sqrt{(r_1^2 + r_2^2)} - \sqrt{(r_1^2 - r_2^2)} \right) = \frac{2\pi}{r_1 r_2} \left(r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| \right) =$$

$$= \begin{cases} \dfrac{4\pi}{r_1} & \text{for } r_1 > r_2 \\[2mm] \dfrac{4\pi}{r_2} & \text{for } r_1 < r_2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta E = 8\pi^2 \kappa \int_0^{\infty} dr_1\, r_1^2\, e^{-\frac{2Z}{a_0} r_1} \times$$

$$\times \left(\int_0^{r_1} dr_2\, r_2^2 \frac{1}{r_1} e^{-\frac{2Z}{a_0} r_2} + \int_{r_1}^{\infty} dr_2\, r_2^2 \frac{1}{r_2} e^{-\frac{2Z}{a_0} r_2} \right) =$$

$$= /\text{Beta}/ = \ldots = \frac{5}{4} Z \frac{e^2}{8\pi \varepsilon_0 a_0} = \frac{5}{4} Z \cdot 13{,}6\,\text{eV} \approx 34{,}0\,\text{eV}$$

$$\Rightarrow \quad E_0 \approx E_0^{(0)} + \Delta E \approx -108{,}8\,\text{eV} + 34{,}0\,\text{eV} \approx \underline{-74{,}8\,\text{eV}}$$

XVII.2/ Beräkna grundtillståndets Energi för He mha variationsmetoden. Utgå från XVII.1 & introducera skärmning: $Z \to Z-\sigma$ där σ är variationsparametern.

Hamiltonian $\hat{H}$ från XVII.1 (obs! ingen ändring i $\hat{H}$)

Variations metoden: "titta på" vågfunktion Ψ med parameter ex. σ.

Ber. $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$ & $\dfrac{d\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{d\sigma} = 0$ ger σ_{min}

& $E_0 \leq \min\limits_{\sigma} \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$ övre gräns på grundtillst E.

Anv. ny vågfunktion: $\Psi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi} R_{1s}(r_1) R_{1s}(r_2) \chi(0,0)$

där $Z \to Z-\sigma$ i $R_{1s}(r) = 2\left(\frac{Z-\sigma}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z-\sigma}{a_0} r}$

Ber: $\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle$ genom omskrivning:

$$\langle\hat{H}\rangle = \langle\Psi_0|\Big(\underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{(Z-\sigma)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}_{\text{I}}\Big) + \Big(\underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_e} - \frac{(Z-\sigma)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{\text{II}}\Big) +$$

$$\underbrace{-\frac{\sigma e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}_{\text{III}} \underbrace{- \frac{\sigma e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{\text{IV}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{\text{V}} |\Psi_0\rangle$$

Dela upp:

I & II: $\langle\Psi_0|H_1|\Psi_0\rangle = -\dfrac{(Z-\sigma)^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} = (Z-\sigma)^2 E_0^H$ $\quad E_0^H = -13.6\,\text{eV}$

III & IV: $\langle\Psi_0|\frac{1}{r_1}|\Psi_0\rangle = \dfrac{(Z-\sigma)}{a_0}$ (17.31 Robinett)

$$\Rightarrow \langle\Psi_0| \frac{-\sigma e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} |\Psi_0\rangle = -\frac{\sigma e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{(Z-\sigma)}{a_0} = 2(Z-\sigma)\sigma E_0^H$$

V enl. XVII.1 $\quad \langle\Psi_0|H_{ee}|\Psi_0\rangle = -\frac{5}{4}(Z-\sigma) E_0^H$

$$\Rightarrow \langle\hat{H}\rangle = E_0^H\left(2(Z-\sigma)^2 + 4(Z-\sigma)\sigma - \frac{5}{4}(Z-\sigma)\right) =$$

$$= \frac{E_0^H}{4}\left(8Z^2 - 8\sigma^2 - 5Z + 5\sigma\right)$$

$$\frac{d\langle\hat{H}\rangle}{d\sigma} = 0 \Rightarrow \sigma = \frac{5}{16} \Rightarrow E_0^{Var} = \min_{\sigma}\langle\hat{H}\rangle \approx \underline{\underline{-77.45\,\text{eV}}}$$

<u>XVII</u>.6/ Energinivåer för He på formen $\{1s, n\ell\}$ givna i figur.

a) Varför finns det ingen tripplett med $n=1$?

b) Varför har tripletterna lägre energi än motsv. singlett? (anv. ej Hunds regler.)

c) Energier för tripletten ^3P:s finstruktur komponenter givna. Stämmer ΔE med vad man förväntar sig teoretiskt utg. från LS-koppl.?

---

a) Pga Pauli Principen: $n=1 \Rightarrow 1s^2$

Singletten $^1S_0 \Rightarrow 1s \uparrow\downarrow$

Tripletten $^3S_1 \Rightarrow 1s \uparrow\uparrow$ <u>Ej</u> tillåten!

---

b) Kan förstås inom ramen för första ordn. störnings teori:

$$E_{n\ell} = E^{(0)}_{n\ell} + \langle \Psi^s_{n\ell} | H_{ee} | \Psi^s_{n\ell} \rangle$$

Skillnad mellan $S=0$ & $S=1$

$$\Psi^{S=0}_{n\ell} = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\left[\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2) + \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1) \right]}_{\text{sym.}} \underbrace{\chi(0,0)}_{\text{anti sym.}}$$

$$\Psi^{S=1}_{n\ell} = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\left[\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2) - \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1) \right]}_{\text{anti. sym.}} \underbrace{\chi(1,S_z)}_{\text{sym}}$$

$$\Rightarrow E^s_{n\ell} = E^{(0)}_{n\ell} + J_{n\ell} \pm K_{n\ell} \qquad \begin{cases} + : S=0 \\ - : S=1 \end{cases}$$

$$K_{n\ell} \propto \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \, \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1)$$

Kallas utbytes energin & är en rent kvantmekanisk effekt pga symmetrikraven på fermioniska vågfunktioner.

XVII. 6 (forts)

c) Ur figuren: $\begin{cases} E_{el} \approx 185 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \\ E_{SB} \approx -185{,}55892 + 185{,}55909 \approx 1{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \end{cases}$

Teoretiskt så är skalfaktorn mellan elektrostatiska energier E_{el} & spin-ban kopplings finstruktur E_{SB} grovt givet av finstruktur konstanten:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \, c\hbar} \approx \frac{1}{137} \quad \Rightarrow \quad \frac{E_{el}}{E_{SB}} \sim \frac{1}{\alpha} = 137 \sim 10^2$$

Med givna energier:

$$\frac{E_{el}}{E_{SB}} \approx 10^8$$ $\Rightarrow$ LS-kopplingen är sex tiopotenser svagare än förväntat.