Polarizabilnost vodikovega atoma

Fizika kondenzirane snovi

Jaka Mur, 24.2.2012

Naloga

Izračunaj polarizabilnost vodikovega atoma.

Reševanje

Hamiltonian vodikovega atoma v zunanjem električnem polju $\vec{E} = |\vec{E}|\overrightarrow{e_z}$ zapišemo za elektron, ki čuti vpliv pozitivnega protona v jedru. S tem prevedemo problem dveh teles na problem enega:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} - e_0|\vec{E}|z \equiv H_0 + H'.$$

V Hamiltonianu H je $H' = -e_0|\vec{E}|z$ popravek k Hamiltonianu prostega vodikovega atoma H_0, naboj elektrona je $e_0 = -1{,}6 * 10^{-19}\ \mathrm{As}$. Osnovno stanje vodikovega atoma opiše funkcija

$$\psi_0(r) = \frac{2}{r_B^{3/2}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}e^{-r/r_B},$$

za katero velja $H\psi_0 = E_0\psi_0$, kjer je $E_0 = -13{,}6 eV$.

Reševanja problema se lotimo z variacijskim pristopom, iščemo minimum energije

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = min.$$

Nastavek, ki ga uporabimo, je linearni popravek funkcije osnovnega stanja vodikovega atoma

$$\psi = \psi_0(1 + \lambda z) \equiv \psi_0 + \psi'.$$

Funkcija ni normirana, zato moramo najprej izračunati

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = \int \psi_0^2(\vec{r})(1 + 2\lambda z + \lambda^2 z^2)d\vec{r} = 1 + \lambda^2\int \psi_0^2(\vec{r})z^2 d\vec{r} = 1 + \lambda^2 r_B^2.$$

Ostane nam še pričakovana prednost Hamiltoniana

$$\begin{aligned}\langle\psi|H|\psi\rangle &= \langle\psi_0 + \psi'|H_0 + H'|\psi_0 + \psi'\rangle = \\ &= \langle\psi_0|H_0|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|H'|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|H_0|\psi'\rangle + \langle\psi_0|H'|\psi'\rangle + \langle\psi'|H_0|\psi_0\rangle + \langle\psi'|H'|\psi_0\rangle \\ &+ \langle\psi'|H_0|\psi'\rangle + \langle\psi'|H'|\psi'\rangle\end{aligned}$$

Računanju nekaterih členov se lahko izognemo z upoštevanjem parnosti funkcij. Operator parnosti P nam da $P\psi_0 = +1$, $P\psi' = -1$, $PH_0 = +1$ in $PH' = -1$. Če je skupna parnost izraza $P\langle A|B|C\rangle = PA * PB * PC = -1$, potem je $\langle A|B|C\rangle = 0$. Iz tega sledi, da so izrazi

$$\langle\psi_0|H'|\psi_0\rangle = \langle\psi_0|H_0|\psi'\rangle = \langle\psi'|H_0|\psi_0\rangle = \langle\psi'|H'|\psi'\rangle = 0.$$

Po definiciji osnovnega stanja je $\langle\psi_0|H_0|\psi_0\rangle = E_0$. Ker sta $\psi_0, \psi' \in \mathbb{R}$, ostanejo trije členi

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = E_0 + 2\langle\psi'|H'|\psi_0\rangle + \langle\psi'|H_0|\psi'\rangle.$$

Preprosteje je izračunati $\langle\psi'|H'|\psi_0\rangle$, ki je

$$\langle\psi'|H'|\psi_0\rangle = \int \psi_0(\vec{r})\lambda z * \left(-e_0|\vec{E}|z\right) * \psi_0(\vec{r})d\vec{r} = -e_0\lambda|\vec{E}|\int \psi_0^2(\vec{r})z^2 d\vec{r} = -e_0\lambda|\vec{E}|r_B^2.$$

Za izračun $\langle\psi'|H_0|\psi'\rangle$ poglejmo najprej, kaj naredi $H_0\psi'$.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rightarrow \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)(\psi_0\lambda z) = \lambda z\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_0 + 2\lambda\frac{\partial\psi_0}{\partial z} + \lambda z\frac{\partial^2\psi_0}{\partial z^2},$$

iz česar sledi, da je

$$H_0\psi' = \lambda z H_0\psi_0 - \frac{\hbar^2}{2m}2\lambda\frac{\partial\psi_0}{\partial z} = \lambda z - \frac{\hbar^2}{2m}2\lambda\frac{\partial\psi_0}{\partial z}.$$

Sedaj lahko izračunamo cel integral in upoštevamo, da je $E_0 = -\frac{\hbar^2}{2mr_B^2}$:

$$\langle\psi'|H_0|\psi'\rangle = \int \lambda z\psi_0\left(E_0\lambda z - \frac{\hbar^2}{2m}2\lambda\frac{\partial\psi_0}{\partial z}\right)d\vec{r} = \lambda^2 E_0\int \psi_0^2(\vec{r})z^2 d\vec{r} - \frac{\hbar^2}{2m}\lambda^2\int z\frac{\partial(\psi_0^2(\vec{r}))}{\partial z}d\vec{r}$$

$$= \lambda^2 E_0 r_B^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\lambda^2\int\frac{\partial}{\partial z}\left(z\psi_0^2(\vec{r})\right)d\vec{r} + \frac{\hbar^2}{2m}\lambda^2\int\psi_0^2(\vec{r})\,d\vec{r} = \lambda^2 E_0 r_B^2 + \frac{\hbar^2}{2m}\lambda^2 = 0.$$

Celoten izraz za energije, ki ga želimo minimizirati po λ, je

$$E = \frac{E_0 - 2e_0\lambda|\vec{E}|r_B^2}{1 + \lambda^2 r_B^2}.$$

Minimum poiščemo z odvodom

$$\frac{\partial E}{\partial\lambda} = 0 \rightarrow \lambda|_{E_{MIN}} = \frac{E_0 \pm\sqrt{E_0^2 + 4e_0^2|\vec{E}|^2 r_B^2}}{2e|\vec{E}|r_B^2},$$

kar lahko za $E_0 \gg e_0|\vec{E}|r_B$ in ob upoštevanju pričakovane smeri perturbacije, tako da vzamemo negativno predznačen del, poenostavimo v

$$\lambda \cong -\frac{e_0|\vec{E}|}{E_0}.$$

Iz perturbirane valovne funkcije izračunamo dipolni moment, ki se po smeri sklada s smerjo zunanjega električnega polja

$$p_z = -e_0\int\psi^2(\vec{r})\vec{r}d\vec{r} = -e_0\int\psi_0^2(\vec{r})\left(1 - \frac{e|\vec{E}|}{E_0}z\right)^2 zd\vec{r} = -\frac{2e_0^2|\vec{E}|r_B^2}{E_0} \equiv \alpha|\vec{E}|.$$

Ponovno upoštevamo izraz za energijo osnovnega stanja vodikovega atoma E_0 in dobimo polarizabilnost, ki je

$$\boldsymbol{\alpha = 16\pi\epsilon_0 r_B^3}.$$