Polarizabilnost vodikovega atoma

Izračunali bomo polarizabilnost vodikovega atoma in na grobo ocenili dielektričnost trdne snovi sestavljene iz atomov vodika.
Zunanje električno polje naj bo orientirano v smer z, $\mathbf{E} = E\hat{e}_z$, kar nam prinese dodaten člen H' k hamiltonjanu

$$H = H_0 + H' = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - eEz$$

Osnovno stanje nemotenega vodikovega atoma opisuje valovna funkcija

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

predpostavimo, da je valovna funkcija osnovnega stanja z dodatnim električnim poljem oblike

$$\psi = A\psi_0(1 + \gamma z)$$

kjer je $A = \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2 r_B^2}}$. Sedaj z variacijskim principom izračunamo vrednost faktorja γ.

$$< \psi|H|\psi > \geq \widetilde{E}_0$$

$$< \psi_0 + \psi_0\gamma z|H_0 + H'|\psi_0 + \psi_0\gamma z >=$$

$$\begin{aligned} =< \psi_0|H_0|\psi_0 > + < \psi_0|H_0|\psi_0\gamma z > \quad &+ \quad < \psi_0| - eEz|\psi_0 > + < \psi_0| - eEz|\psi_0\gamma z > + \\ + < \psi_0\gamma z|H_0|\psi_0\gamma z > + < \psi_0\gamma z|H_0|\psi_0 > \quad &+ \quad < \psi_0\gamma z| - eEz|\psi_0\gamma z > + < \psi_0\gamma z| - eEz|\psi_0 > \end{aligned}$$

Iz kvantne mehanike vemo da je parnost funkcij $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ kar enaka $p = (-1)^l$, integral oblike $\int \psi^*_{nlm} z \psi_{n'l'm'} d^3\mathbf{r}$ ima parnost $p = (-1)^l(-1)(-1)^{l'} = (-1)^{l+l'+1}$, parnost nemotenega hamiltonjana H_0 je enaka 1, integral funkcije z liho parnostjo po celotnem območju pa je enak nič. Zato so drugi, tretji, šesti ina pa sedmi člen enaki nič. Za to da bomo videli da je peti člen enak nič moramo izračunati $\gamma H_0|\psi_0 z >$. $z = r\cos\vartheta$ v krogelnih koordinatah, H_0 pa je

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Vemo da je $\hat{l}^2|Y_{lm} >= \hbar^2 l(l+1)|Y_{lm} >$ in $\cos\vartheta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{10}$. Prvi člen nam prinese E_0, četrti in osmi člen sta pa enaka, izračunajmo ju

$$< \psi_0\gamma z|-eEz|\psi_0 >= -eE\gamma \int \psi_0^2 r^2 \cos^2\vartheta d^3\mathbf{r} = \int_0^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{4}{4\pi r_B^3} e^{-\frac{2r}{r_B}} r^4 \cos^2\vartheta d\phi d(\cos\vartheta) dr = -2\gamma eE r_B^2$$

Tako dobimo naslednji izraz:

$$< \psi|H|\psi >= \frac{E_0 - 2eE\gamma r_B^2}{1 + \gamma^2 r_B^2} = \widetilde{E}_0$$

Zdaj odvajamo zgornjo enačbo po γ, ker iščemo minimum $\widetilde{E}_0$.

$$\frac{\partial}{\partial\gamma} < \psi|H|\psi >= \frac{\partial}{\partial\gamma}(\frac{E_0 - 2eE\gamma r_B^2}{1 + \gamma^2 r_B^2}) = 0$$

$$\gamma = \frac{E_0 \pm \sqrt{E_0^2 + 4e^2E^2r_B^2}}{2eEr_B^2}$$

če to razvijemo za šibko $\mathbf{E}$ v Taylorjevo vrsto, dobimo

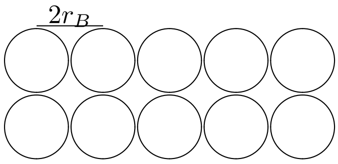
$$\gamma = \frac{eE}{E_0} = \frac{8\pi\epsilon_0 r_B E}{e}$$

saj vemo da je $E_0 = \frac{m_e e_0^4}{32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2}$ in $r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e_0^2}$. Izračunajmo električni dipolni moment molekule vodika

$$p = e\int \psi^* z\psi d^3\mathbf{r} = e\int 2\psi_0^2\gamma z^2 = 2\gamma e r_B^2$$

ki je tudi enak $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$, kjer je α polarizabilnost.

$$\alpha = 16\pi\epsilon_0 r_B^3$$



Polarizacija vodikove trdne snovi take strukture bi bila

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V}\sum_i \alpha E_i = \frac{N}{V}\alpha E = 2\pi\epsilon_0 E$$

kjer je N število atomov, $V = 8r_B^3$ pa je volumen osnovne celice. Iz tega izračunamo susceptibilnost in pa dielektrično konstanto.

$$\chi = \epsilon - 1 = \frac{1}{\epsilon_0}\frac{\partial P}{\partial E} = 2\pi$$