# Vodikov atom v homogenem zunanjem električnem polju (Popravek energije)

Rok Podlipec

May 12, 2008

## 1. Vodikov atom

Enačba energije vodikovega atoma v homogenem električnem polju je:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - eEz$$

kjer predstavljata $H_0$ in $V$:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad ; \quad V = -eEz$$

Valovna funkcija elektrona v vodiku je sestavljena iz radialnega, in krogelnega dela in ima obliko:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

kjer $R_{nl}(r)$ predstavlja radialni, $Y_{lm}(\theta,\phi)$ pa krogelni del. Celotna valovna funkcija je določena s tremi kvantnimi števili $n, m$ in $l$. Ker je pri tej nalogi atom v osnovnem stanju, so ta kvantna števila:

$$n = 1,\ l = 0,\ m = 0$$

## 2. Popravek energije

Vodikov atom imamo v osnovnem stanju v homogenem električnem polju. Računamo popravek energije z uporabo najnižjega reda teorije motnje. V popravek damo za parameter potencialni del energije $V = -eEz$.
Enačba popravka energije prvega reda je:

$$E_{100}^{(1)} = < n \mid V \mid n > = \ -eE < n \mid z \mid n >$$

$Z$ zapišem z anhilacijskima operatorjema:

$$z = \frac{z_0}{\sqrt{2}}(a^+ + a)$$

ter vstavim, pa dobim:

$$z \mid n > = \ \frac{z_0}{\sqrt{2}}(\sqrt{n+1} \mid n+1 > + \sqrt{n} \mid n-1 >)$$

zgornjo enačbo množim še z $< n \mid$, pa dobim, da je popravek 0. $N$, $n-1$, $n+1$ predstavljajo namreč lastne funkcije, ki so med seboj ortogonalne. Prvi neničelni popravek bo torej drugega reda.
Enačba popravka energije drugega reda $E_n^{(2)}$ je:

$$E_{100}^{(2)} = \sum_{nlm} \frac{|< 100 \mid eEz \mid nlm >|^2}{E_1^0 - E_n^0}$$

Seštevam po vseh $n, l, m$ razen 100. Ker je energija atoma odvisna le od kvantnega števila $n$, v imenovalcu sumacijskega člena ne pišem vseh treh kvantnih števil. Zapis v števcu vsote pa predstavlja:

$$< 100 \mid z \mid nlm >= \int \psi_{100}^*(r) z \psi_{nlm}(r) d^3 r$$

## Parnost

Členi vsote oz. popravki pa niso vedno pozitivne oz. negativne vrednosti, ampak so lahko tudi 0. Če pogledamo primer v eni dimenziji, je integral lihe funkcije v mejah $[-a : a]$ vedno nič. V treh dimenzijah, v našem primeru sferni simetriji, je integral lahko tudi 0. To pa nam pove **parnost**.
Točko na sferi slikam čez izhodišče, to pomeni, da gre $\theta \longrightarrow \pi - \theta$ in $\varphi \longrightarrow \varphi + \pi$. Funkcija $\psi_{100}^*(r) z \psi_{nlm}(r)$ ima v našem primeru parametre, ki določajo parnost naslednje:

$$\psi_{100}^* \longrightarrow (+1)$$

$$z \longrightarrow (-1)$$

$$\psi_{nlm} \longrightarrow (-1)^l$$

Če je produkt teh parametrov negativen, *negativna parnost* je integral enak 0. Če pa je vrednost pozitivna, *pozitivna parnost*, integral ni 0.

### Primer

Če je kvantno število $n = 2$ imam na razpolago 4 stanja in sicer:

$$n = 2,\ l = 0,\ m = 0$$

$$n = 2,\ l = 1,\ m = 1$$

$$n = 2,\ l = 1,\ m = 0$$

$$n = 2,\ l = 1,\ m = -1$$

Stanj z $m = 1$ in $m = -1$ v vsoti ne upoštevam, saj sta 0. Velja namreč:

$$\int 1 e^{im\varphi} d\varphi \neq 0, za \rightarrow m = 0$$

kjer je $e^{im\varphi}$ lastna funkcija $m$ v $< 100 \mid z \mid nlm >$.

Ostaneta le še dve stanji, 200 ter 210. Z zgornjim pravilom negativne in pozitivne parnosti lahko eliminiram stanje 200. Tako mi ostane le stanje 210, ki mi bo prav prišel v nadaljevanju.
Ker moram priti do konkretnih rešitev popravka energije, najprej določim meje:

- Zgornja meja za popravek

  Vrednost v imenovalcu $E_1^0 - E_n^0$ je vedno negativna, saj je energija vzbujenega stanja atoma, ki jo odštejemo od osnovne, večja od te. Torej se s seštevanjem po vseh vzbujenih stanjih atoma vodika, popravek lahko samo zmanjšuje oz. je energija vedno manjša. Za zgornjo mejo tako lahko vzamem en, katerkoli člen vsote, ki naj bo:

$$E_{100}^{(2)} < (eE)^2 \frac{|< 100 \mid z \mid 210 >|^2}{E_1^0 - E_2^0}$$

- Spodnja meja za popravek

  Za spodnjo mejo moram vzeti vsoto, kjer dodam člen z $nlm = 100$. Vsota bo manjša, torej bolj negativna, če bo vrednost v imenovalcu čim manjša. To pomeni, da za spodnjo mejo popravka energije lahko vzamem vsoto, kjer je v imenovalcu člen $E_{100}^0 - E_{210}^0$, ki predstavlja najmanjšo možno razliko energij:

$$E_{100}^{(2)} > (eE)^2 \sum_{nlm} \frac{|< 100 \mid z \mid nlm >|^2}{E_{100}^0 - E_{210}^0}$$

  Števec pa lahko poenostavim:

$$\sum_{nlm} |< 100 \mid z \mid nlm >|^2 =$$

$$= \sum_{nlm} < 100 \mid z \mid nlm >^* < 100 \mid z \mid nlm > =$$

$$= \sum_{nlm} < nlm \mid z \mid 100 >< 100 \mid z \mid nlm > =$$

$$= \sum_{nlm} < 100 \mid z \mid nlm >< nlm \mid z \mid 100 > =$$

$$= < 100 \mid z^2 \mid 100 >$$

  kjer v tretjem koraku faktorja lahko zamenjam, saj predstavljata števili, v četrtem koraku pa uporabim izrek o identiteti, ki pravi:

$$= \sum_{nlm} \mid nlm >< nlm \mid = I$$

  Spodnja meja za opravek je torej:

$$E_{100}^{(2)} > (eE)^2 \frac{|< 100 \mid z^2 \mid 100 >|^2}{E_1^0 - E_2^0}$$

# 3. Izračun spodnje meje

Za izračun moram uporabiti krogelno funkcijo:

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \phi)$$

kjer sta radialni del:

$$R_{10}(r) = \frac{2}{r_B^{3/2}} e^{-r/r_B}$$

in krogelni del:

$$Y_{00}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

To funkcijo vstavim v integral:

$$\int \psi^*_{100}(r)z^2\psi_{100}(r)d^3r$$

in dobim:

$$\frac{1}{r_B^3\pi}\int e^{-2r/r_B}r^4\cos^2\vartheta\sin\vartheta drd\varphi d\vartheta$$

kjer $d^3r$ zapišem v sferičnih koordinatah, $z$ pa je enak $z=r\cos\vartheta$. Z dvema substitucijama:

$$\cos\vartheta=t \quad \frac{2r}{r_B}=u$$

se integral poenostavi in zapiše kot:

$$\frac{2}{3}\frac{1}{r_B^3}(\frac{r_B}{2})^5\int e^{-u}u^4du$$

Integral je gama funkcija in je enak: $\Gamma(5)=4!$. Rešitev integrala je torej kar $r_B^2$:

$$<100\mid z^2\mid 100>=r_B^2$$

Najmanjša spodnja meja je tako:

$$E^{(2)}_{100}>\frac{(eE)^2r_B^2}{E_1^0-E_2^0}$$

Določim še energijo, ki je enaka:

$$E^{(0)}_{nlm}=\frac{-13,6eV}{n^2}=\frac{-R_y}{n^2}$$

V enačbo vstavim vrednosti energij osnovnega - (1) in vzbujenega - (2) stanja ter dobim:

$$E^{(2)}_{100}>\frac{(eE)^2r_B^2}{\frac{-3}{4}R_y}$$

# 4. Izračun zgornje meje

Zgornja meja je:

$$E^{(2)}_{100}<(eE)^2\frac{|<100\mid z\mid 210>|^2}{E_1^0-E_2^0}$$

Računam integral $|<100\mid z\mid 210>|$. Lastna funkcija stanja $nlm=210$ je:

$$\psi_{n,l,m}=\frac{1}{3^{1/2}(2r_B)^{3/2}}\frac{r}{r_B}e^{-r/2r_B}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}cos\vartheta$$

integral pa potem:

$$\frac{\sqrt{3}}{6^{1/2}4\pi r_B^4}\int r^4\cos^2\vartheta sin\vartheta e^{-3r/2r_B}drd\vartheta d\varphi$$

Računam po istem postopku kot prej, volumen zapišem po sferičnih koordinatah, naredim substituciji, $\cos\vartheta = t$ ter $\frac{3r}{2r_B} = u$, za končni rezultat pa dobim:

$$|< 100 \mid z \mid 210 >| = 0.554 r_B$$

oziroma

$$(eE)^2 \frac{|< 100 \mid z \mid 210 >|^2}{E_1^0 - E_2^0} \;=\; -0.74 \frac{(eEr_B)^2}{R_y}$$

# 5. Rešitev

Popravek energije je med mejama:

$$-0.74 \frac{(eEr_B)^2}{R_y} \;> E_{100}^{(2)} \;>\; -1.33 \frac{(eEr_B)^2}{R_y}$$

Da smo dobro izračunali meje nam pove eksperimentalna vrednost popravka, ki je:

$$E_{100}^{(2)} \;=\; -1.12 \frac{(eEr_B)^2}{R_y}$$