

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:

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

kjer predstavljata H_0 in V :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} ; \quad V = -eEz$$

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:

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

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:

$$E_{100}^{(1)} = \langle n | V | n \rangle = -eE \langle n | z | n \rangle$$

Če stavim vrednosti nlm dobim:

$$\langle 100 | z | 100 \rangle = 0$$

To pa je 0, ker je z liha funkcija, oz. je to lastnost *parnosti*, o kateri bom povedal več v nadaljevanju. Prvi neničelni popravek bo torej drugega reda.

Enačba popravka energije drugega reda $E_n^{(2)}$ je:

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

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:

$$\langle 100 | z | nlm \rangle = \int \psi_{100}^*(r) z \psi_{nlm}(r) d^3r$$

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 $\theta \rightarrow \pi - \theta$ in $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$. Funkcija $\psi_{100}^*(r) z \psi_{nlm}(r)$ ima v našem primeru parametre, ki določajo parnost naslednje:

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

$$z \rightarrow (-1)$$

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

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 $\langle 100 | z | nlm \rangle$.

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:

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

- 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:

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

Števec pa lahko poenostavim:

$$\begin{aligned} & \sum_{nlm} |\langle 100 | z | nlm \rangle|^2 = \\ & = \sum_{nlm} \langle 100 | z | nlm \rangle^* \langle 100 | z | nlm \rangle = \\ & = \sum_{nlm} \langle nlm | z | 100 \rangle \langle 100 | z | nlm \rangle = \\ & = \sum_{nlm} \langle 100 | z | nlm \rangle \langle nlm | z | 100 \rangle = \\ & = \langle 100 | z^2 | 100 \rangle \end{aligned}$$

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

$$= \sum_{nlm} | \langle nlm \rangle \langle nlm | = I$$

Spodnja meja za opravek je torej:

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

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:

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

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:

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

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

$$\langle 100 | z^2 | 100 \rangle = r_B^2$$

Najmanjša spodnja meja je tako:

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

Določim še energijo, ki je enaka:

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

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

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

4. Izračun zgornje meje

Zgornja meja je:

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

Računam integral $|\langle 100 | z | 210 \rangle|$. 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:

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

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:

$$|\langle 100 | z | 210 \rangle| = 0.554 r_B$$

oziroma

$$(eE)^2 \frac{|\langle 100 | z | 210 \rangle|^2}{E_{100}^0 - E_{210}^0} = -0.74 \frac{(eEr_B)^2}{R_y}$$

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:

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