

## Notatki do wykładu IV

Dla orbitalnego momentu pędu ( $L$ ):

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{nlm} \quad (1)$$

$$\hat{L}_z \psi_{nlm} = m\hbar \psi_{nlm} \quad (2)$$

$2l + 1$  możliwych wartości rzutu  $L_z$  na wyróżniony kierunek w przestrzeni ( $l$  - liczba całkowita o wartościach między 0 a  $n-1$ )

W doświadczeniu Sterna-Gerlacha (1921 r. - atomy srebra przelatowały przez niejednorodne pole magnetyczne) atomy zachowywały się tak, jakby momenty magnetyczne związane z ich momentami pędu mogły przyjąć jedną z dwóch orientacji w polu magnetycznym.

$$2l + 1 = 2 \quad (3)$$

$$l = \frac{1}{2} \quad \text{????????} \quad (4)$$

POSTULAT:

Elektron ma pewien dodatkowy moment magnetyczny niezwiązany z ruchem orbitalnym elektronu wokół jądra

## SPIN

Wartość kwadratu spinu:  $s(s+1)\hbar^2$ , gdzie  $s = \frac{1}{2}$

Wartość rzutu spinu:  $m_s \hbar$ ,

magnetyczna spinowa liczba kwantowa  $m_s = +\frac{1}{2}$  albo  $m_s = -\frac{1}{2}$

$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  nie wystarcza. Trzeba wprowadzić funkcję spinową.

$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\hbar^2 \alpha; \quad \hat{S}^2 \beta = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\hbar^2 \beta \quad (5)$$

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2}\hbar \alpha; \quad \hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2}\hbar \beta \quad (6)$$

$$\phi_{nlmm_s} = \psi_{nlm} \cdot \sigma_{m_s} \quad (7)$$

$$\sigma_{\frac{1}{2}} = \alpha, \quad \sigma_{-\frac{1}{2}} = \beta \quad (8)$$

Ścisłe rozwiązania równania Schrödingera są znane tylko dla kilku najprostszych układów (cząstka w pudle, rotator sztywny, oscylator harmoniczny, atom wodoru). Dla większych układów znajdują się rozwiązania przybliżone (często bardzo dokładne).

### Zasada wariacyjna

Dla dowolnej (porządnej) funkcji próbnej  $\varphi$

$$\varepsilon = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_0 \quad (9)$$

gdzie  $E_0$  oznacza energię stanu podstawowego.

Cząstka o masie  $m$  w jednowymiarowym pudle potencjału o długości  $L = 1$ .

Funkcja próbna  $\varphi = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)$ , gdzie

$$f_1(x) = x - x^2 \quad f_2(x) = x^2 - x^3$$

Funkcja próbna  $\varphi = c_1(x - x^2) + c_2(x^2 - x^3)$  ("kandydatka" na funkcję opisującą w przybliżeniu stan cząstki w pudle.

WAŻNE: spełnia warunki brzegowe, które musi spełniać rozwiązanie dla cząstki w pudle o długości  $L = 1$ , czyli  $\varphi(0) = 0$  i  $\varphi(1) = 0$

$c_1$  i  $c_2$  parametry o nieznannej wartości liczbowej

$$\varepsilon = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} = \quad (10)$$

$$\frac{\int_0^1 [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2}{dx^2} [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] dx}{\int_0^1 [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] dx} \quad (11)$$

$$\varepsilon = \frac{H_{11}c_1^2 + 2H_{12}c_1c_2 + H_{22}c_2^2}{S_{11}c_1^2 + 2S_{12}c_1c_2 + S_{22}c_2^2} \quad (12)$$

gdzie

$$H_{11} = \int_0^1 f_1(x) \hat{H} f_1(x) dx; \quad S_{11} = \int_0^1 f_1(x) f_1(x) dx \quad (13)$$

$$H_{22} = \int_0^1 f_2(x) \hat{H} f_2(x) dx; \quad S_{22} = \int_0^1 f_2(x) f_2(x) dx \quad (14)$$

$$H_{12} = H_{21} = \int_0^1 f_1(x) \hat{H} f_2(x) dx; \quad S_{12} = S_{21} = \int_0^1 f_1(x) f_2(x) dx \quad (15)$$

$$H_{11} = \frac{h^2}{24\pi^2 m}; \quad S_{11} = \frac{1}{30}; \quad H_{22} = \frac{h^2}{60\pi^2 m}; \quad S_{22} = \frac{1}{105};$$

$$H_{12} = H_{21} = \frac{h^2}{48\pi^2 m}; \quad S_{12} = S_{21} = \frac{1}{60}$$

$$\varepsilon = \varepsilon(c_1, c_2) \quad (16)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = 0 \quad (17)$$

Wygodniej obliczyć pochodne względem  $c_1$  i  $c_2$  dla:

$$H_{11}c_1^2 + 2H_{12}c_1c_2 + H_{22}c_2^2 = \varepsilon(S_{11}c_1^2 + 2S_{12}c_1c_2 + S_{22}c_2^2) \quad (18)$$

Pochodna względem  $c_1$ :

$$2H_{11}c_1 + 2H_{12}c_2 = \varepsilon(2S_{11}c_1 + 2S_{12}c_2) + \quad (19)$$

$$+ \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1}(S_{11}c_1^2 + 2S_{12}c_1c_2 + S_{22}c_2^2) \quad (20)$$

Pochodna względem  $c_2$ :

$$2H_{12}c_1 + 2H_{22}c_2 = \varepsilon(2S_{12}c_1 + 2S_{22}c_2) + \quad (21)$$

$$+ \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2}(S_{11}c_1^2 + 2S_{12}c_1c_2 + S_{22}c_2^2) \quad (22)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = 0, \quad \varepsilon_{min} = \epsilon \quad (23)$$

$$(H_{11} - \epsilon S_{11})c_1 + (H_{12} - \epsilon S_{12})c_2 = 0 \quad (24)$$

$$(H_{21} - \epsilon S_{21})c_1 + (H_{22} - \epsilon S_{22})c_2 = 0 \quad (25)$$

Nietrywialne rozwiązania, jeśli wyznacznik macierzy współczynników jest równy 0:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Po rozwinięciu wyznacznika i podstawieniu wartości liczbowych  $H_{11}$ ,  $S_{11}$  itd.

$$\frac{\epsilon^2}{6300} - \frac{13h^2\epsilon}{12600\pi^2m} + \frac{h^4}{960\pi^4m^2} = 0 \quad (26)$$

Dwa pierwiastki równania:

$$\epsilon_1 = \frac{5h^2}{4\pi^2m} \quad (27)$$

$$\epsilon_2 = \frac{21h^2}{4\pi^2m} \quad (28)$$

$$\epsilon_1 < \epsilon_2 \quad (29)$$

Po podstawieniu  $\epsilon_1 = \frac{5h^2}{4\pi^2m}$  zamiast  $\epsilon$  otrzymuje się jako rozwiązanie układu równań:

$$c_1 = C, c_2 = 0$$

Po znormalizowaniu:

$$\phi_1 = \sqrt{30}(x - x^2) \approx 5.48(x - x^2) \quad (30)$$

Dokładne wartości energii dla cząstki w pudle potencjału:

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

Jeśli  $L = 1$ , to  $E_1 = \frac{h^2}{8m}$

$$\epsilon_1 = \frac{5h^2}{4\pi^2m} \approx 1.0132 \frac{h^2}{8m} \quad (31)$$

$$\epsilon_1 > E_1 \quad (32)$$

Po podstawieniu  $\epsilon_2 = \frac{21h^2}{4\pi^2m}$  zamiast  $\epsilon$  otrzymuje się jako rozwiązanie układu równań:

$$c_1 = -\frac{1}{2}, c_2 = 1$$

Po znormalizowaniu:

$$\phi_2 = 2\sqrt{210}\left(-\frac{1}{2}(x - x^2) + (x^2 - x^3)\right) \approx \quad (33)$$

$$\approx 14.49x(1 - x) - 28.98x^2(1 - x) \quad (34)$$

Jeśli  $L = 1$ , to  $E_2 = \frac{4h^2}{8m}$

$$\epsilon_2 = \frac{21h^2}{4\pi^2m} \approx 1.0164 \frac{4h^2}{8m} \quad (35)$$

$$\epsilon_2 > E_2 \quad (36)$$

## Postulat nierozróżnialności jednakowych cząstek

Funkcja falowa  $\Phi(1, 2)$  opisuje stan dwóch cząstek, przy czym wszystkie współrzędne (przestrzenne i spinowa) jednej cząstki oznaczono w skrócie jako 1, a dla drugiej cząstki jako 2.

Cząstki są nierozróżnialne.

$$|\Phi(1, 2)|^2 = |\Phi(2, 1)|^2 \quad (37)$$

$$\Phi(1, 2) = \pm \Phi(2, 1) \quad (38)$$

Uogólnienie dla dowolnie wielu cząstek

$$\Phi(1, 2, 3, 4, \dots, n) = \Phi(2, 1, 3, 4, \dots, n) \quad (39)$$

funkcja symetryczna względem przestawienia (permutacji) dowolnych dwóch nierozróżnialnych cząstek

$$\Phi(1, 2, 3, 4, \dots, n) = -\Phi(2, 1, 3, 4, \dots, n) \quad (40)$$

funkcja antysymetryczna względem przestawienia (permutacji) dowolnych dwóch nierozróżnialnych cząstek

Układy cząstek, dla których spinowa liczba kwantowa  $s = \frac{1}{2}$ , czyli dla elektronów i innych **fermionów**, opisywane są przez funkcje falowe antysymetryczne względem permutacji cząstek.

Układy **bozonów** opisywane są przez funkcje symetryczne względem permutacji cząstek.

Jeśli wszystkie współrzędne elektronu 1 są takie same jak dla elektronu 2, co zapisujemy:  $\Phi(1, 2, 3, 4, \dots, n) = \Phi(1, 1, 3, 4, \dots, n)$ , to

$$\Phi(1, 2, 3, 4, \dots, n) = -\Phi(2, 1, 3, 4, \dots, n) \quad (41)$$

oznacza

$$\Phi(1, 1, 3, 4, \dots, n) = -\Phi(1, 1, 3, 4, \dots, n) \quad (42)$$

i musi być wówczas

$$\Phi(1, 1, 3, 4, \dots, n) = 0 \quad (43)$$

Zatem także

$$|\Phi(1, 1, 3, 4, \dots, n)|^2 = 0 \quad (44)$$

czyli gęstość prawdopodobieństwa znalezienia dwóch jednakowych fermionów w tym samym punkcie przestrzeni wynosi 0.

Atom dwuelektronowy (atom helu,  $Z=2$ ):

Dla uproszczenia: jednostki atomowe, nieskończenie ciężkie jądro:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (45)$$

Atom wieloelektronowy (liczba elektronów  $n$ )

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (46)$$

Jednoelektronowa funkcja falowa  $\psi$  zależąca tylko od współrzędnych przestrzennych elektronu - orbital

Jednoelektronowa funkcja falowa  $\varphi$  zależąca zarówno od współrzędnych przestrzennych jak i od spinu elektronu - spinorbital

## PRZYBLIŻENIE JEDNOELEKTRONOWE

Każdemu elektronowi przyporządkowujemy oddzielny spinorbital, a funkcję falową opisującą stan układu wieloelektronowego tworzymy z tych spinorbitali.

Dwa elektrony - dwa różne spinorbitale

$$\Phi'(1, 2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \quad ? \quad (47)$$

funkcja falowa musi być antysymetryczna względem permutacji elektronów

$$\Phi'(1, 2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1) \quad (48)$$

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \quad (49)$$

Dzięki współczynnikowi  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  funkcja  $\Phi(1, 2)$  jest znormalizowana, jeśli  $\varphi_1(1)$  i  $\varphi_2(2)$  są ortogonalne i znormalizowane

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} \quad (50)$$

Dla układu  $n$ -elektronowego

$$\Phi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (51)$$

Wyznacznik Slatera