

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Решение задач по теме 14:

«Многоэлектронные системы»

Задачи

1. Вычислите скалярное произведение спинов двух частиц в синглетном и триплетном состояниях. Спин частиц $\frac{\hbar}{2}$.

Пусть спинам частиц соответствуют операторы $\hat{S}_1 = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_1$ и

$$\hat{S}_2 = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_2, \text{ причем } \hat{\sigma}_i^2 = 3, \text{ т.к. } \hat{\sigma}_{ix}^2 = \hat{\sigma}_{iy}^2 = \hat{\sigma}_{iz}^2 = 1.$$

Найдем квадрат суммы операторов

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \left(\hat{S}_1 + \hat{S}_2 \right)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2 \left(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \right), \\ \left(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \right) &= \frac{1}{2} \left(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2 \right). \end{aligned}$$

Значение $\hat{S}^2 = \hbar^2 s(s+1)$, для синглетного состояния $s=0$, для триплетного $s=1$, тогда для синглетного состояния:

$$\left(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \right) = \frac{1}{2} \left(0 - \frac{3\hbar^2}{4} - \frac{3\hbar^2}{4} \right) = -\frac{3\hbar^2}{4},$$

для триплетного состояния:

$$\left(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \right) = \frac{1}{2} \left(2\hbar^2 - \frac{3\hbar^2}{4} - \frac{3\hbar^2}{4} \right) = \frac{\hbar^2}{4}.$$

Ответ: $-\frac{3\hbar^2}{4}, \frac{\hbar^2}{4}$.

2. Укажите нормальный терм атома с электронной конфигурацией $(nd)^2$ в незаполненной оболочке.

По правилу Хунда нормальный терм имеет максимальное значение спина, т.е. является в данном случае триплетом. Кроме того, полный орбитальный момент L должен иметь максимально возможное значение. По правилу сложения моментов два d -электрона могут находиться в состояниях с $L=4, 3, 2, 1, 0$. При $L=4$ координатная функция симметрична, поэтому она запрещена принципом Паули для триплетных состояний (симметричная спиновая функция). Максимально возможное значение L , совместимое с принципом Паули, равно 3. Оболочка с двумя d -электронами заполнена менее чем наполовину, поэтому для полного момента имеем: $J=L-S=2$. Значит, нормальный терм атома есть 3F_2 . Рассмотренный случай имеет место, например, у титана, циркония, графита ($Z=22, 40, 72$).

Ответ: 3F_2 .

3. Атом с квантовыми числами $j = \frac{1}{2}$ и $m_j = \frac{1}{2}$ находится в однородном магнитном поле, которое в некоторый момент мгновенно поворачивается на угол 60° . Найдите вероятность того, что после этого поворота атом окажется в одном из состояний $m_{j'} = \frac{1}{2}$ или $m_{j'} = -\frac{1}{2}$ относительно нового направления поля.

Ориентируем ось Oz с первоначальным направлением поля. Волновые функции до и после мгновенного поворота поля одинаковы. До поворота поля

$$\Psi_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

После поворота поля при диагональном j' волновая функция будет иметь вид:

$$\Psi = \alpha \Psi_0 = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix},$$

где матрица поворота

$$\alpha = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}.$$

После поворота вероятность обнаружить частицу в состоянии с $m_{j'} = +\frac{1}{2}$ равна

$$P_+ = \cos^2 \varphi = \frac{1}{4},$$

для $m_{j'} = -\frac{1}{2}$ равна

$$P_- = \sin^2 \varphi = \frac{3}{4}.$$

Ответ: $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$.

4. Атом с одним $2p$ -электроном помещен в электрическое поле с потенциалом $\hat{V} = Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2$. Определите среднее значение L_z . Спин электрона не следует учитывать. Потенциал поля считать малым по сравнению с потенциалом электрона в атоме.

При отсутствии поля электрон имеет квантовые числа $L=1$ и $L_z=0, \pm 1$. Волновые функции электрона имеют вид: в отсутствие поля

$$\psi_0 = |L=1, L_z=0\rangle,$$

при наличии поля:

$$\psi_{\pm} = |L=1, L_z=+1\rangle \pm |L=1, L_z=-1\rangle.$$

Так как состояния $L_z=+1$ и $L_z=-1$ равновероятны, то среднее значение L_z равно нулю, при этом ψ_+ и ψ_- являются невырожденными.

Ответ: 0.

5. Опишите движение электрона в поле периодического потенциала.

Пусть период потенциального поля равен p , то есть параллельный перенос вдоль линии одномерной решетки на величину T , кратную p , приведет к самосовпадению. Такая операция называется трансляцией $T=tp$ (t – целое число), а \hat{T}_p – оператор трансляции, удовлетворяющий условию

$$\hat{T}_p \psi(x) = \psi(x+tp),$$

причем

$$\hat{T}_p \psi(x) = \psi(x+tp) = C_p \psi(x),$$

где C_p – собственное значение оператора \hat{T}_p .

Из условия

$$\hat{T}_p \hat{T}_p \psi(x) = \hat{T}_p C_p \psi(x) = C_p C_p \psi(x),$$

но

$$\hat{T}_p \hat{T}_p = \hat{T}_{p'+p} = C_{p'+p},$$

то есть должно выполняться условие:

$$C_{p'+p} = C_{p'} \cdot C_p,$$

которому удовлетворяет функция

$$C_p = e^{2\pi i k p},$$

следовательно,

$$\hat{T}_p \psi(x) = e^{2\pi i k p} \psi(x),$$

а также

$$\hat{T}_p \hat{H} \psi(x) = \hat{T}_p E \psi(x) = E e^{2\pi i k p} \psi(x).$$

Следовательно, при движении электрона в поле периодического потенциала волновая функция имеет тот же вид, что и в уравнении Шредингера

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x),$$

только при этом появляется экспоненциальный множитель периодичностью трансляции. Это утверждение для трехмерного случая известно как теорема Блоха, а для одномерного – как теорема Флоке.

6. Покажите, что при наличии поверхностного потенциала любого вида состояние приповерхностных электронов описывается волновыми функциями, отличными от тех, которые характеризуют электрон в объемном кристалле.

Оператор Гамильтона в объемном кристалле $\hat{H}^{(0)}$ отличается от гамильтониана в поверхностном слое \hat{H} , так как имеется приповерхностный потенциал. Пусть решениями уравнений Шредингера являются волновые функции $\psi_k^{(0)}$ и ψ_n дискретного спектра:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)},$$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n.$$

Так как $\hat{H}^{(0)} \neq \hat{H}$, то
 $(\psi_n; \hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)}) \neq (\hat{H}\psi_n; \psi_k^{(0)})$.

Так как
 $(\psi_n; \hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)}) = (\psi_n; E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}) = E_k^{(0)}(\psi_n; \psi_k^{(0)}),$
 $(\hat{H}\psi_n; \psi_k^{(0)}) = (E_n\psi_n; \psi_k^{(0)}) = E_n(\psi_n; \psi_k^{(0)}),$

то

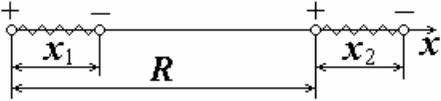
$$(E_k^{(0)} - E_n)(\psi_n; \psi_k^{(0)}) \neq 0.$$

Следовательно, при любых k и n
 $(\psi_n; \psi_k^{(0)}) \neq 0$.

Значит, волновые функции $\psi_k^{(0)}$ и ψ_n не образуют линейно связанных решений, а принадлежат к различным системам волновых функций, спектры которых отличаются как собственными значениями, так и числом решений.

7. Выведите выражение для взаимодействия Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрим систему двух одинаковых линейных осцилляторов 1 и 2, расстояние между которыми R , $\pm e$ – заряды на каждом осцилляторе, x_1 и x_2 – отклонения отрицательных зарядов от положительных.



Полагаем, что колебания происходят вдоль оси x , так что импульсы отрицательных зарядов $p_1 = m \frac{dx_1}{dt}$ и $p_2 = m \frac{dx_2}{dt}$. Га-

мильтониан такой системы \hat{H}_0 в отсутствие взаимодействия между осцилляторами

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\beta \hat{x}_1^2}{2} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{\beta \hat{x}_2^2}{2}, \quad (1)$$

где β – коэффициент упругости осцилляторов. При достаточно

большом R , когда можно пренебречь взаимодействием между осцилляторами, их резонансные частоты одинаковы и зависят от коэффициента упругости:

$$\omega_0^{(1)} = \omega_0^{(2)} = \omega_0 = \sqrt{\frac{\beta}{m}}. \quad (2)$$

Используя геометрию системы, запишем энергию взаимодействия между осцилляторами

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + \hat{x}_1 - \hat{x}_2} - \frac{e^2}{R + \hat{x}_1} - \frac{e^2}{R - \hat{x}_2}.$$

При $|\hat{x}_1|, |\hat{x}_2| \ll R$ получаем

$$\hat{H}_1 \approx -\frac{2e^2 \hat{x}_1 \hat{x}_2}{R^3}. \quad (3)$$

Полный гамильтониан $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$, если для \hat{H}_1 использовать его приближенное выражение (3), может быть диагонализирован путем линейного преобразования к нормальным модам. Введем нормальные координаты \hat{x}_s и \hat{x}_a :

$$\hat{x}_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}_1 + \hat{x}_2) \quad \text{и} \quad \hat{x}_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}_1 - \hat{x}_2).$$

Выразим через них x_1 и x_2 :

$$\hat{x}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}_s + \hat{x}_a) \quad \text{и} \quad \hat{x}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}_s - \hat{x}_a). \quad (4)$$

Индексы s и a соответствуют симметричной и антисимметричной модам соответственно. Соответствующие этим модам импульсы имеют вид:

$$\hat{p}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_s + \hat{p}_a) \quad \text{и} \quad \hat{p}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_s - \hat{p}_a). \quad (5)$$

С учетом (4) и (5) полный гамильтониан преобразуется таким образом:

$$\hat{H} = \left[\frac{\hat{p}_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(\beta - \frac{2e^2}{R^3} \right) \hat{x}_s^2 \right] + \left[\frac{\hat{p}_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(\beta + \frac{2e^2}{R^3} \right) \hat{x}_a^2 \right]. \quad (6)$$

Сравнивая (6) с (1), получаем выражения для частот (2) связанных осцилляторов

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{\beta}{m} \pm \frac{2e^2}{mR^3}} \approx \omega_0 \left(1 \pm \frac{1}{2} \frac{2e^2}{\beta R^3} - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{\beta R^3} \right)^2 + \dots \right),$$

здесь используется разложение в ряд по малому слагаемому $\frac{2e^2}{\beta R^3}$.

Взаимодействие таких осцилляторов приводит к уменьшению энергии системы

$$\Delta U = \frac{1}{2} \hbar (\Delta \omega_s - \Delta \omega_a) = -\hbar \omega_0 \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{\beta R^3} \right)^2.$$

Видно, что взаимодействие осцилляторов выражается в притяжении, сила которого обратно пропорциональна R^7 . Это притяжение носит квантовый характер, так как при $\hbar \rightarrow 0$ добавочная энергия $\Delta U \rightarrow 0$.

Введем поляризуемость осциллятора

$$\alpha = \frac{\text{электрический дипольный момент}}{\text{напряженность электрического поля}} = \frac{e^2}{\beta},$$

получим для ΔU :

$$\Delta U = -\hbar \omega_0 \frac{\alpha^2}{2R^6} = -\frac{const}{R^6},$$

где $const = \frac{\hbar \omega_0 \alpha^2}{2}$. Полученное выражение для ΔU есть энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса.

Ответ: $\Delta U = -\hbar \omega_0 \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{\beta R^3} \right)^2$.

8. На основе данных о потенциале ионизации атомов водорода и гелия оцените энергию взаимодействия электронов в атоме гелия.

Потенциал ионизации атома водорода $U_{u,H} = 13,539$ В.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от ядра:

$$W_H = eU_{u,H}.$$

Это энергия взаимодействия электрона с ядром, состоящим из одного протона. Она равна

$$W_H = e\varphi_H,$$

где потенциал ядра атома водорода – $\varphi_H = \frac{e^2}{r} = U_{u,H}$.

Потенциал ионизации атома гелия $U_{u,He} = 24,45$ В. Энергия, необходимая для отрыва одного из электронов от ядра

$$W_{He} = eU_{u,He}.$$

Это энергия взаимодействия электрона с ядром, состоящим из двух протонов, и с другим электроном. Она равна

$$W_{He} = e\varphi_{He} - W_e,$$

где потенциал ядра атома гелия – $\varphi_{He} = \frac{2e^2}{r} = 2\varphi_H$, а W_e – энергия взаимодействия электронов. Тогда

$$eU_{u,He} = e\varphi_{He} - W_e = 2e\varphi_H - W_e,$$

откуда энергия взаимодействия электронов:

$$W_e = 2e\varphi_H - eU_{u,He} = e(2\varphi_H - U_{u,He}),$$

то есть

$$W_e = 2 \cdot 13,539 - 24,45 \text{ эВ} = 2,628 \text{ эВ}.$$

Ответ: 2,628 эВ.

9. На основе анализа порядка заполнения электронных уровней атомов оцените энергию спин-орбитального взаимодействия.

До определенного номера атома в таблице Менделеева электронные уровни заполняются последовательно. Однако, начиная с 19 атома (калия) девятнадцатый электрон попадает не на $3d$ уровень, а заполняет $4s$ уровень. Это значит, что $4s$ -состояние оказывается энергетически более выгодным. Это значит, что

Потенциал ионизации атома калия $U_{u,H} = 13,539$ В.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от ядра:

$$W_H = eU_{u,H}.$$

Это энергия взаимодействия электрона с ядром, состоящим из одного протона. Она равна

$$W_H = e\varphi_H,$$

где потенциал ядра атома водорода – $\varphi_H = \frac{e^2}{r} = U_{u,H}$.