Atóm

Hamiltonvirkinn fyrir Z-rafeindir í atómi er

$$H = \sum_{j=1}^{Z} \left\{ \frac{p_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{jk \\ j\neq k}}^{Z} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_j - \bar{r}_k|}$$

Kjarnmætti

Innbyrðis víxlverkun rafeinda

Kemur í veg fyrir tvítalningu para

engin sjálfs víxlverkun rafeinda

Lausnin $\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3 \cdots \bar{r}_Z)\chi(\bar{s}_1, \bar{s}_2, \bar{S}_3, \cdots \bar{s}_Z)$ verður að vera

andsamhverf

Ekki er til nákvæm lausn nema fyrir H-atómið. Mjög góðar tölulegar lausnir eru til í endanlegum grunni fyrir $Z \lesssim 12$ og þar fyrir ofan aðrar góðar nálganir

Helín

Umritum Hamilton virkjann sem

$$H = \underbrace{\left[\frac{p_1^2}{2m} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\right]}_{\text{H-atóm með } Z=2} + \underbrace{\left[\frac{p_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right]}_{\text{H-atóm með } Z=2} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|}}_{\text{fráhrinding rafeindanna Coulomb}}$$

Ef við sleppum síðasta liðnum og giskum á

$$\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \psi_{nlm}(\bar{r}_1)\,\psi_{n'l'm'}(\bar{r}_2)$$

fæst

$$E = -4\,R_y\left\{\frac{1}{n^2} + \frac{1}{(n')^2}\right\}$$

Í grunnástandi var í þá

$$\psi_0(\bar{r}_1 \bar{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3} e^{-2(r_1+r_2)/a}$$

$$E_0 = 8(-Ry) = -109 \text{ eV}$$

ψ_0 er samhverft fall →

spuninn verður að vera

andsamhverfur ⟺ einstig

$s, m = 0$

Mæld orka er

$$E_0^{mæld} \simeq -78.975 \text{ eV}$$

Munurinn skrifast á Coulomb fráhrindinguna

Til er tvennskonar He

χ - einstig $s = 0$

parahelín

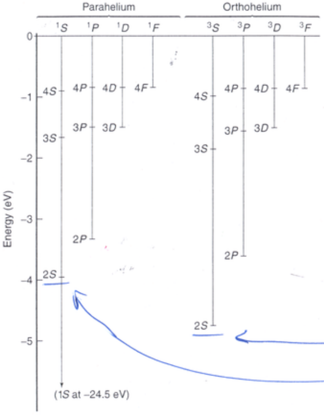
χ - þrístig $s = 1$

orthohelín

Grunnástandið 1S er alltaf parahelín

Parahelín hefur samhverft
brautar bylgjufall

→ hærri Coulomb
fráhrinding



sést vel fyrir ástöndin
nærri kjarnanum

FIGURE 5.2: Energy level diagram for helium (the notation is explained in Section 5.2.2). Note that parahelium energies are uniformly higher than their orthohelium counterparts. The numerical values on the vertical scale are relative to the ground state of ionized helium (He^+): 4 x (−13.6) eV = −54.4 eV; to get the *total* energy of the state, subtract 54.4 eV.

Uppröðunin verður flóknari fyrir þyngri atóm

TABLE 5.1: Ground state electron configurations for the first four rows of the Periodic Table.

Z	Element	Configuration	
1	H	$(1s)$	$^2S_{1/2}$
2	He	$(1s)^2$	$^1S_0$
3	Li	$(\mathrm{He})(2s)$	$^2S_{1/2}$
4	Be	$(\mathrm{He})(2s)^2$	$^1S_0$
5	B	$(\mathrm{He})(2s)^2(2p)$	$^2P_{1/2}$
6	C	$(\mathrm{He})(2s)^2(2p)^2$	$^3P_0$
7	N	$(\mathrm{He})(2s)^2(2p)^3$	$^4S_{3/2}$
8	O	$(\mathrm{He})(2s)^2(2p)^4$	$^3P_2$
9	F	$(\mathrm{He})(2s)^2(2p)^5$	$^2P_{3/2}$
10	Ne	$(\mathrm{He})(2s)^2(2p)^6$	$^1S_0$
11	Na	$(\mathrm{Ne})(3s)$	$^2S_{1/2}$
12	Mg	$(\mathrm{Ne})(3s)^2$	$^1S_0$
13	Al	$(\mathrm{Ne})(3s)^2(3p)$	$^2P_{1/2}$
14	Si	$(\mathrm{Ne})(3s)^2(3p)^2$	$^3P_0$
15	P	$(\mathrm{Ne})(3s)^2(3p)^3$	$^4S_{3/2}$
16	S	$(\mathrm{Ne})(3s)^2(3p)^4$	$^3P_2$
17	Cl	$(\mathrm{Ne})(3s)^2(3p)^5$	$^2P_{3/2}$
18	Ar	$(\mathrm{Ne})(3s)^2(3p)^6$	$^1S_0$
19	K	$(\mathrm{Ar})(4s)$	$^2S_{1/2}$
20	Ca	$(\mathrm{Ar})(4s)^2$	$^1S_0$
21	Sc	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)$	$^2D_{3/2}$
22	Ti	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^2$	$^3F_2$
23	V	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^3$	$^4F_{3/2}$
24	Cr	$(\mathrm{Ar})(4s)(3d)^5$	$^7S_3$
25	Mn	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^5$	$^6S_{5/2}$
26	Fe	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^6$	$^5D_4$
27	Co	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^7$	$^4F_{9/2}$
28	Ni	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^8$	$^3F_4$
29	Cu	$(\mathrm{Ar})(4s)(3d)^{10}$	$^2S_{1/2}$
30	Zn	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^{10}$	$^1S_0$
31	Ga	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^{10}(4p)$	$^2P_{1/2}$
32	Ge	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^{10}(4p)^2$	$^3P_0$
33	As	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^{10}(4p)^3$	$^4S_{3/2}$
34	Se	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^{10}(4p)^4$	$^3P_2$
35	Br	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^{10}(4p)^5$	$^2P_{3/2}$
36	Kr	$(\mathrm{Ar})(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6$	$^1S_0$

Táknun $^{2S+1}L_J$ (heildar, S, L, J)

ástönd

$l = 0 \leftrightarrow s$

$l = 1 \leftrightarrow p$

$l = 2 \leftrightarrow d$

$l = 3 \leftrightarrow f$

Hvel

$n = 1 \leftrightarrow K$

$n = 2 \leftrightarrow L$

$n = 3 \leftrightarrow M$

skiptakraftar samhverfa

Tilraunaniðurstöður

L Reglur Hunds

1. Hæst S hefur lægstu orku
2. fyrir gefið S þá er ástandið með hæst L með lægsta orku
3. Í hálfhveli (n, l) er $J = |L-S|$ með lægsta orku ef fylling er upp að $\frac{1}{2}$ annars $J = L+S$

Lotubundið málmar

Grind Diracs

1D-málmar með lotu a

$$V(x+a) = V(x)$$

Setning Blochs segir okkur að jafna Schrödingers

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}d_x^2 + V(x)\right\}\psi = E\psi$$

hafi lausn sem uppfyllir

$$\psi(x+a) = e^{iKa}\psi(x) \quad (*)$$

Sönnun

D er færsluvirkinn

$$Df(x) = f(x+a)$$

fyrir lotubundið málma gildir

$$[D, H] = 0$$

því eru eiginföll H líka eiginföll D

$$D\psi = \lambda\psi$$

$$\psi(x+a) = \lambda\psi(x)$$

λ er ekki 0

$$\longrightarrow \lambda = e^{iKa}$$

hvaða tala sem er

og við leigum eftir að stilla hlutverk K

Skrifum bið t.þ.a. skrifa eigingildi?

Ef $\kappa \in \mathbb{R}$ þá er $\psi(x)$ ekki lotubundið en $|\psi|^2$ er lotubundið

$$|\psi(x+a)|^2 = |\psi(x)|^2$$

Skilyrði Blochs (*) er bið t.þ.a. leysa jöfnu Schrödinger einungis í einni lotu og flytja lausnina yfir í hinar

Ef í við bót t.þ.a. losna við jaðar við setjum

$$\psi(x+Na) = \psi(x)$$

fyrir mjög hátt N, fast

$$e^{iNKa}\,\psi(x) = \psi(x)$$

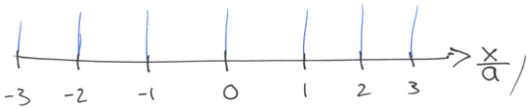
$$\to e^{iNKa} = 1\,, \quad NKa = 2\pi n$$

$$K = \frac{2\pi n}{Na} \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

K má gera eins þétt og þarf með því að hafa N nógu stórt

Dirac greiða

$$V(x) = \alpha \sum_{j=0}^{N-1} \delta(x - ja)$$



Inni í lotunum

$$-\frac{\hbar^2}{2m} d_x^2 \psi = E\psi$$

$$d_x^2 \psi = -k^2 \psi$$

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$E > 0$

skoðum $(0 < x < a)$

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx)$$

á bili $(-a < x < 0)$ gildir

$$\psi(x) = e^{-ika}\left[A\sin\{k(x+a)\} + B\cos\{k(x+a)\}\right]$$

samfella í $x=0$

(1) $$B = e^{-ika}\left[A\sin(ka) + B\cos(ka)\right]$$

ósamfella afleiðu í $x=0$

(2) $$kA - e^{-ika}k\left[A\cos(ka) - B\sin(ka)\right] = \frac{2m\alpha}{\hbar^2}B$$

$$① \rightarrow \quad A \sin(ka) = \left[e^{ika} - \cos(ka)\right] B$$

Nota i ②

$$\frac{\left[e^{ika} - \cos(ka)\right] k B}{\sin(ka)} - e^{-ika} k \left[\frac{\left[e^{ika} - \cos(ka)\right] B \cos(ka)}{\sin(ka)} - B \sin(ka)\right] = \frac{2m\alpha}{\hbar^2} B$$

eða

$$\left[e^{ika} - \cos(ka)\right]\left[1 - e^{-ika}\cos(ka)\right] + e^{-ika}\sin^2(ka) = \frac{2m\alpha}{\hbar^2 k}\sin(ka)$$

og

$$\cos(Ka) = \cos(ka) + \frac{m\alpha}{\hbar^2 k}\sin(ka)$$

$$\frac{m\alpha}{\hbar^2 k} = \frac{2m\left(\frac{\alpha}{a}\right)a^2}{\hbar^2 ka} = \left(\frac{\alpha}{a E_1}\right)\frac{1}{(ka)} \qquad \text{þ.s.} \quad E_1 = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

orka

ka : víddarlaust

$\frac{\alpha}{aE_1}$: líka víddarlaust

$\beta = \frac{\alpha}{aE_1}$ styrkur δ-toppa í hlutfalli við aE_1

Jafnan $\boxed{\cos(Ka) = \cos(ka) + \beta \frac{\sin(ka)}{ka}}$

ákvarðar ka sem rót fyrir hvert gildi á Ka

↳ gefur orku $(ka)^2 = \frac{2ma^2E}{\hbar^2}$

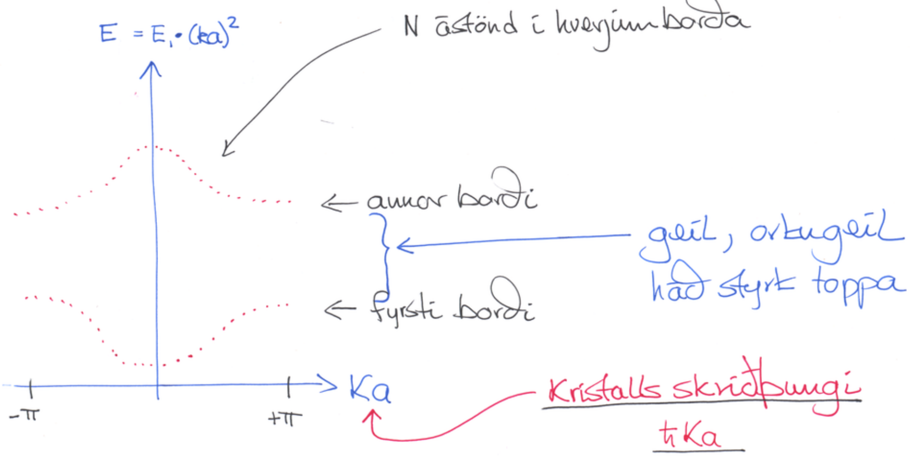
$\rightarrow E = \frac{\hbar^2 (ka)^2}{2ma^2} = E_1 \cdot (ka)^2$

eða

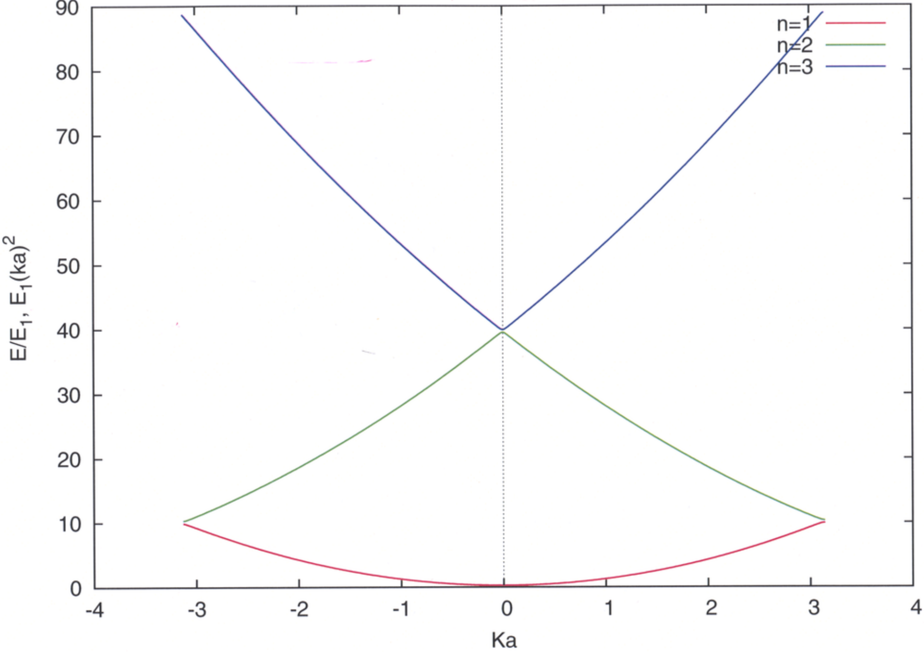
$E(Ka) = E_1 \cdot (ka(Ka))^2$

fyrir hvert Ka hljóta að vera til óendanlegar margar lausnir á jöfnunni, hvernig raðast þær saman þegar Ka er skannað á bilinu $[-\pi, +\pi]$?

Væntanlega myndast borðar

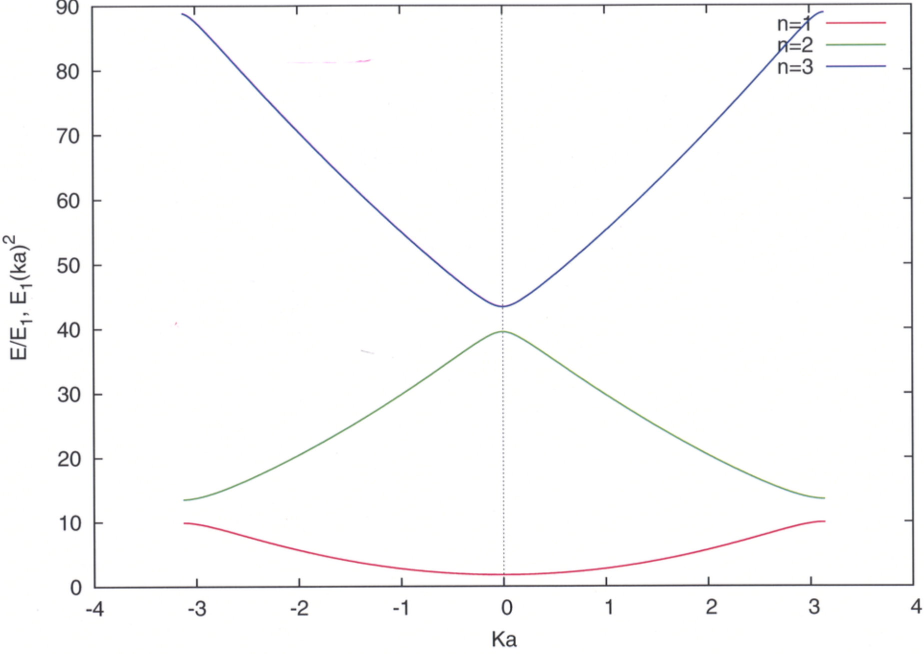


$$\beta = \frac{\alpha}{a E_1} = 0{,}1$$

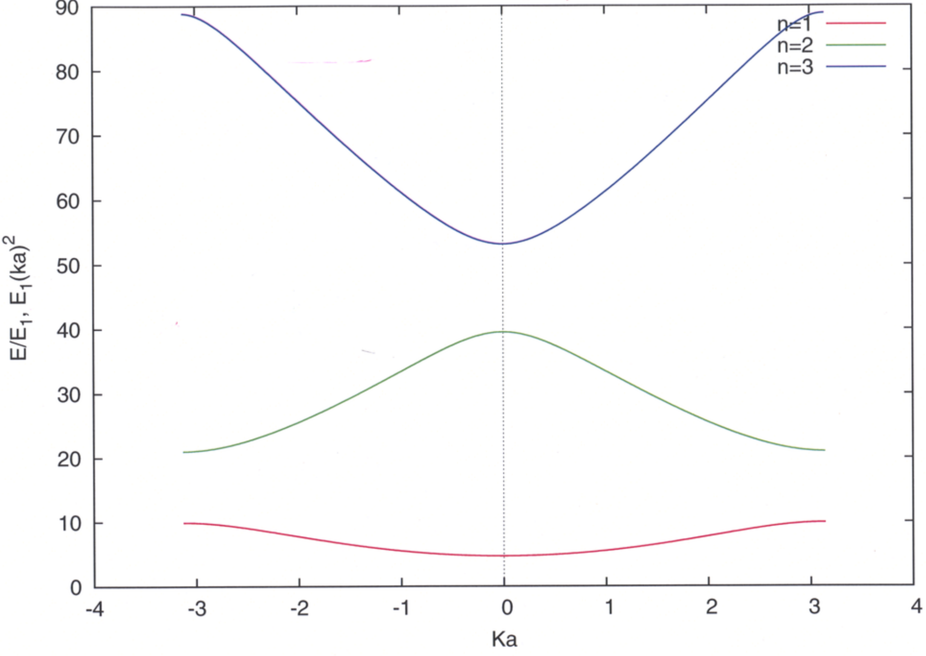


(13)

$$\beta = \frac{\alpha}{aE_1} = 1.0$$



$\beta = \frac{\alpha}{a E_1} = 4.0$



Hraðinn í hverjum borða er

$$v_n = \frac{1}{\hbar} \partial_k E_n(k)$$

* Hverfur á borða jöðrum

* skoða virka massann

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} d_k^2 E_n(k)$$

bera saman við frjálsa eind.