Kvantna mehanika v 3D

- $\Psi(x,t) \rightarrow \Psi(x,y,z,t) = \Psi(\vec{r},t)$
- $\psi(x) \rightarrow \psi(\vec{r})$
- $dx \rightarrow dV = dx\,dy\,dz = d^3\vec{r}$ dV po $r^2 dr \sin\theta\, d\theta\, d\phi$
- Normalizacija VF: $\int \Psi^* \Psi \, dV = 1$
- Izračun pričakovanih vrednosti $\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, dV$
- GK $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \longrightarrow \hat{\vec{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) = -i\hbar \nabla$
- Kinetične energije:

$$\hat{T} = \frac{\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{p}}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

- Celotne energije: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(\vec{r})$
- NSE: $\boxed{\hat{H}\,\Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}}$

  oz. $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\,\Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}}$

- SSE: $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r})}$

- Stanje prostega delca z dobro določeno GK je 3d ravni val

$$\Psi(\vec{r},t) = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)} = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$$

$\rightarrow$ lastne vrednosti komponent GK so po analogiji z 1D:

$$p_\alpha = \hbar k_\alpha \qquad \vec{p} = (p_x, p_y, p_z) \qquad \alpha \in \{x, y, z\}$$

Ravni val je tudi lastno stanje (operatorja) energije, z lastno vrednostjo

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Neskončna potencialna jama v 3D

- kocka z neskončno visokimi zidovi $V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & ; 0 < x,y,z < a \\ \infty & ; \text{sicer} \end{cases}$

- Rešujemo SSE znotraj jame: $-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi$ $\psi = \psi(x,y,z)$

Ugamemo $\psi(x,y,z) = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$

Robni pogoji: $\psi(0,y,z) = \psi(x,0,z) = \psi(x,y,0) = 0$ $\Rightarrow$ to nam da sinus in ubije kosinus

$\psi(a,y,z) = \psi(x,a,z) = \psi(x,y,a) = 0$

$\Rightarrow k_\alpha = \frac{n_\alpha \pi}{a}$ $\alpha \in \{x,y,z\}$

Energija $\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$

Tu prvič srečamo pojem degeneracije = kadar imajo stanja z različnimi VF enako energijo

Npr. funkcija z $n_x = 2$, $n_y = n_z = 1$ opisuje delec z enako energijo kot $n_x = 1$, $n_y = 2$, $n_z = 1$, ipd.

$\rightarrow E_{211} = E_{121} = E_{112}$

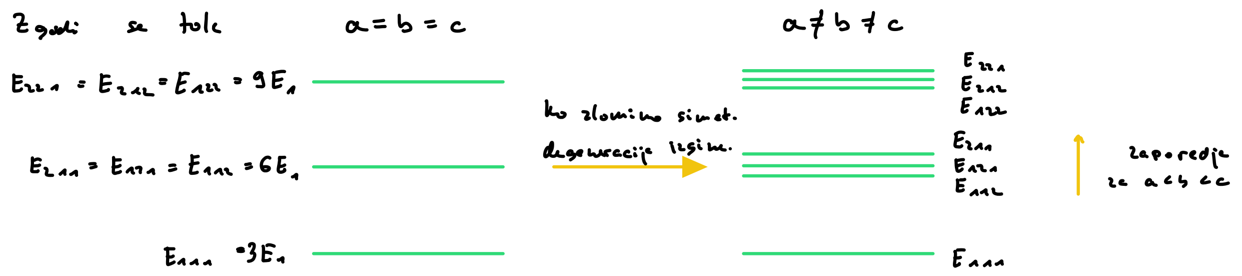
Degeneracija je vedno povezana s simetrijo fizikalnega sistema – v primeru jame v 3D so vse stranice enake a.

Če porušimo (zlomimo) to simetrijo, degeneracija izgine: $a, a, c \to a, b, c$

$\rightarrow \psi(\vec{r}) = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$

$$k_x = \frac{n_x \pi}{a} \qquad k_y = \frac{n_y \pi}{b} \qquad k_z = \frac{n_z \pi}{c}$$

$\rightarrow$ Lastne energije $E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$ (akustični resonator)



(N: v razmerju)

Harmonski oscilator v 3D

$V(\vec{r}) = \frac{1}{2} k \vec{r}^2 = \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2)$

SSE: $$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}\right) + \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2) \psi = E \psi$$

Robni pogoj $\psi(x, y, z \to \pm\infty) \to 0$

Rešitev iščemo kot produktno VF: $\psi(x, y, z) = u(x)\, v(y)\, w(z)$

$$\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\left(vw \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + uw \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + uv \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right) + \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2) uvw = E uvw$$

Delimo z uvw

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{u}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k x^2}_{\lambda_x} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{v}\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1}{2} k y^2}_{\lambda_y} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{w}\frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + \frac{1}{2} k z^2}_{\lambda_z} = E$$

(separacijske konst.)

$\Rightarrow$ Samo vsota treh 1d LHO, z $E = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z$

$\lambda_\alpha = \hbar \omega (n_\alpha + \frac{1}{2})$

$\alpha = \{x, y, z\}$

$$\boxed{E_{n_x n_y n_z} = \hbar \omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)}$$

$\Rightarrow$ prav tako obstaja možnost degeneracije, dokler ne zlomimo simetrije

Nedoločenost in komutatorji operatorjev

Zanima nas povezave med produktom nedoločenosti dveh količin in komutatorjem ustreznih operatorjev, ki je def. kot

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Oglejmo si primer $\hat{A} = \hat{x} = x$ in $\hat{B} = \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = -i\hbar \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(x\psi)\right) = -i\hbar \left(\cancel{x \frac{\partial \psi}{\partial x}} - \frac{\partial x}{\partial x}\psi - \cancel{x \frac{\partial \psi}{\partial x}}\right) = i\hbar \psi$$

Ker je ψ poljubna, $\boxed{[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar}$ operator kraja in GK ne komutirata.

Če operatorja ne komutirata, ne obstaja stanje v katerem bi bili vrednosti obeh količin ostro določeni: če bi takšno stanje obstajalo, bi nemreč imeli:

$$\hat{A}\,\psi_{AB} = A\,\psi_{AB} \qquad /\,\hat{B}\cdot$$
$$\hat{B}\,\psi_{AB} = B\,\psi_{AB} \qquad /\,\hat{A}\cdot$$

$$\hat{B}\hat{A}\,\psi_{AB} = A\hat{B}\,\psi_{AB} = AB\,\psi_{AB}$$
$$\hat{A}\hat{B}\,\psi_{AB} = B\hat{A}\,\psi_{AB} = AB\,\psi_{AB}$$
$$[\hat{A},\hat{B}]\,\psi_{AB} = (AB - BA)\,\psi_{AB} = 0$$

$\Rightarrow$ predpostavili smo $[\hat{A},\hat{B}] \neq 0$, dobili smo $= 0$ $\Rightarrow$ ψ_{AB} ne obstaja

Za primer $\hat{x}$, $\hat{p}$ nam je to jasno:

$$[\hat{x},\hat{p}] = i\hbar \neq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sigma_x \sigma_{p_x} \neq 0$$

Splošno:

$$\sigma A\, \sigma B \geq \frac{1}{2}\left|\langle[\sigma\hat{A},\sigma\hat{B}]\rangle\right| = \frac{1}{2}\left|\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle\right|$$

Primer:
$$[\hat{x},\hat{p}_x] = i\hbar \quad \Rightarrow \quad \sigma_x \sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}$$
$$[\hat{x},\hat{p}_y] = 0 \quad \Rightarrow \quad \sigma_x \sigma_{p_y} = 0 \qquad \text{nič problematičnega}$$

Kvantiziranje vrtilne količine

- klasično: $\vec{\Gamma} = \vec{r}\times\vec{p} = (y p_z - z p_y,\ z p_x - x p_z,\ x p_y - y p_x)$
- kvantno: operator VK označimo z $\hat{L}$

$$\hat{L} = (\hat L_x, \hat L_y, \hat L_z) = -i\hbar \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y},\ z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z},\ x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

- Oglejmo si komutator

$$[\hat L_x,\hat L_y] = \hat L_x\hat L_y - \hat L_y \hat L_x = -\hbar^2\left(\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) - \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\right) =$$

$$= -\hbar^2 \left(y\frac{\partial}{\partial x} + yz \frac{\partial^2}{\partial x\partial y} - z^2\frac{\partial^2}{\partial y\partial x} - xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} + xz\frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - zy\frac{\partial^2}{\partial x\partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} - xz\frac{\partial^2}{\partial z\partial y} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$= i\hbar\left(i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)\right) = i\hbar \hat L_z \neq 0$$

Analogno pokažemo za vse komutatorje

$$\boxed{\begin{aligned}[\hat L_x, \hat L_y] &= i\hbar \hat L_z\\ [\hat L_y, \hat L_z] &= i\hbar \hat L_x\\ [\hat L_z, \hat L_x] &= i\hbar \hat L_y\end{aligned}}$$

komponente tirne VK

Ne komutirajo | ne obstaja stanje, ki bi bilo lastno stanje vseh treh hkrati

→ Izberemo lahko le eno komponento in poiščemo lastna stanja in vrednosti (običajno L_z)
z je kvantizacijska os $\vec{E}$, (?)

→ Zanima nas kvadrat vektorja VK

$$\hat L^2 = \hat L_x^2 + \hat L_y^2 + \hat L_z^2$$

Ali $\hat L^2$ komutira s posameznimi komponentami

$$[\hat L^2, \hat L_x] = [\hat L_x^2 + \hat L_y^2 + \hat L_z^2, \hat L_x] = \hat L_x^3 + \hat L_y^2\hat L_x + \hat L_z^2 \hat L_x - \hat L_x^3 - \hat L_x\hat L_y^2 - \hat L_x \hat L_z^2 = \dots$$

$$\hat L_z^2\hat L_x = \hat L_z \hat L_z \hat L_x = \hat L_z(\hat L_x\hat L_z + i\hbar \hat L_y) = \hat L_z\hat L_x\hat L_z + i\hbar \hat L_z\hat L_y =$$
$$= (\hat L_x\hat L_z + i\hbar\hat L_y)\hat L_z + i\hbar \hat L_z\hat L_y = \hat L_x\hat L_z^2 + i\hbar(\hat L_y\hat L_z + \hat L_z\hat L_y)$$

$$\hat L_x^2 \hat L_y = \hat L_y^2 \hat L_x + i\hbar(\hat L_y\hat L_z + \hat L_z\hat L_y)$$

$$\dots = \hat L_y^2\hat L_x + \hat L_x\hat L_z^2 + i\hbar(\hat L_y\hat L_z + \hat L_z\hat L_y) - \hat L_y^2\hat L_x - i\hbar(\hat L_y\hat L_z + \hat L_z\hat L_y) - \hat L_x\hat L_z^2 = 0$$

$$[\hat L^2, \hat L_\alpha] = 0 \qquad \alpha\in\{x,y,z\}$$

→ Hkrati lahko poiščem lastne vrednosti/stanja $\hat L^2$ in L_z (običajno izbira)

Rotator

→ ko odstranimo gibanje težišča, ki je samo translacija, delamo le z rotacijo in upoštevamo reducirano maso (μ)

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

Orientacijo te ročke podamo v krogelnih koordinatah s polarnim kotom θ in azimutskim ϕ. Stanje tega rotatorja opišemo s funkcijo $\psi(\theta, \phi)$, in zanimajo nas lastne funkcije operatorjev $\hat{L}^2$ in $\hat{L}_z$.

$x = r \sin\theta \cos\phi$

$y = r \sin\theta \sin\phi$

$z = r \cos\theta$

Zelo dolgočasen račun:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left(r \sin\theta \sin\phi (\dots) - r\cos\theta (\dots) \right) = \dots$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta \sin\phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\phi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\dots = -i\hbar \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

Podobno

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

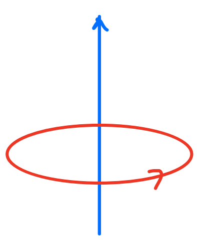
$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Velikost:

$$\boxed{\hat{L}^2 = -\hbar \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)}$$

Analogno s translacijo v 1d: $\hat{x}$, $\hat{p}_x$, $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$, $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

Namesto tega imamo pri VR $[\hat{\phi}, \hat{L}_z] = i\hbar$, $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$



Ne moremo hkrati ostro določiti ϕ in L_z, produkt nedoločenosti

$$\delta\phi \, \delta L_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

V lastnem stanju operatorja $\hat{L}_z$ je $\delta L_z = 0$ in je ϕ popolnoma nedoločen. oz. ničesar ne moremo povedati o L_x in L_y

Lastne funkcije in lastne vrednosti $\hat{L}_z$

$\hat{L}_z$ deluje samo na ϕ, zato mora biti

$$\hat{L}_z \underbrace{\Phi(\phi)}_{\text{lastna funkcija}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \Phi = \overbrace{L_z}^{\text{lastna vrednost}} \Phi$$

Rešitve so očitno oblike $\Phi(\phi) = A e^{im\phi}$ kjer je $m = \frac{L_z}{\hbar}$

Ker $\phi + 2\pi$ pomeni enako kot ϕ, mora biti $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$

$$\rightarrow \boxed{\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \qquad L_z = m\hbar \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots}$$

kvantno število z-komponente VK

$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ je zato, da se izide $\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi \, d\phi = 1$

Lastne funkcije in lastne vrednosti $\hat{L}^2$

- očitno povezane z rotacijsko energijo, kajti $E_{rot} = \frac{\vec{\Pi}^2}{2J} \rightarrow \frac{\vec{L}^2}{2J}$
- označimo lastne funkcije z $Y(\theta, \phi)$

$$-i\hbar \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial \theta^2} + \cos\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi} \right) = \lambda Y$$

- poskusimo z $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\, \Phi(\phi)$
- pozabimo za hip na $\hbar^2$, enačbo množimo s $\sin^2\theta$ in delimo s $\Theta(\phi)$

$$\underbrace{\frac{1}{\Theta} \sin^2\theta \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\Theta} \sin\theta \cos\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}}_{\text{samo funk. } \theta} - \lambda \sin^2\theta = \underbrace{\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}}_{\text{samo funk. } \phi}$$

⇒ vsaka stran posebej enaka konstanti, recimo ji m^2. Ta izbira je očitna, ker ϕ odvisni del reši kar naš nastavek za rotator:

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \qquad m \in \mathbb{Z}$$

- od θ odvisni del je sitnejši, povejmo samo rezultat:
  - $\lambda = \ell(\ell+1)$ $\quad \ell = 0, 1, 2, \dots$
  - veljati mora $|m| \le \ell$
  - $m = 0$ ⇒ lastne funkcije so Legendrovi polinomi $P_\ell(\cos\theta)$ (stopnje ℓ, sodi za sode ℓ, lihi za lihe ℓ)
  - $m \neq 0$ ⇒ pridruženi Legendrovi polinomi $P_\ell^m(\cos\theta)$

$$P_\ell^m(t) = (1 - t^2)^{m/2} \frac{d^m}{dt^m} P_\ell(t)$$

Oblika OK za vsak radialno simetričen potencial

⇒ Lastne funkcije operatorja $\hat{L}^2$ so torej

kš z-komponente $\quad$ kš (tirne) VK

Krogelne funkcije (sferični harmoniki)

$$\boxed{Y_{\ell m}(\theta, \phi) = A_{\ell m} P_\ell^m(\cos\theta)\, e^{im\phi} \qquad m \in \mathbb{Z}, \; |m| \le \ell \qquad \ell = 0, 1, 2, \dots}$$

Normalizacija $\int Y_{lm}^* Y_{lm} \, d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{lm}^* Y_{lm} \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 1$

Dajmo nazaj $\hbar^2$:

$$\boxed{\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \hbar^2 \ell(\ell+1) & \ell &= 0, 1, 2 \\ L_z &= m\hbar & |m| &\le \ell \end{aligned}}$$

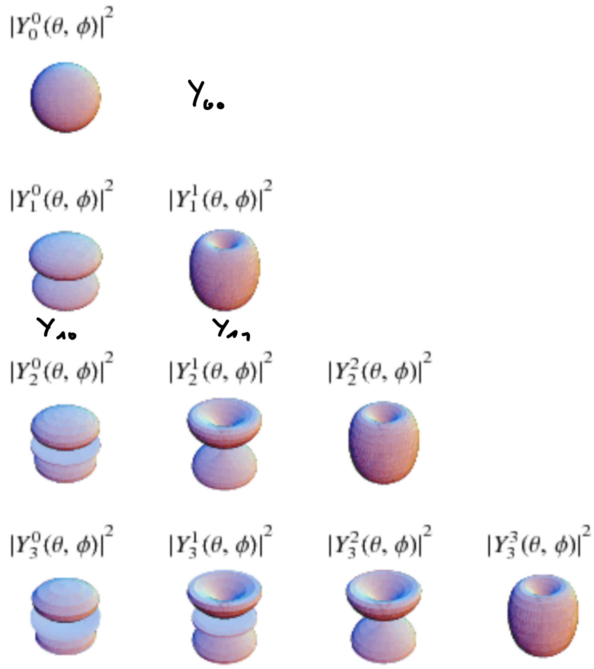
če se ne vrti

Nekaj prvih funkcij:

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

$$Y_{10}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$
$$Y_{1,\pm1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{20}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{5}{8\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$
$$Y_{2,\pm1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi}$$
$$Y_{2,\pm2}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$$



- Lastne vrednosti za kvadrat VK so degenerirane: vsakemu kvantnemu številu l ustreza $2l+1$ različnih vrednosti m

$|m| \le l$

$l=0 \to m=0$

$l=1 \to m=0, \pm1$

$l=2 \to m=0, \pm1, \pm2$

Pri danem l imajo stanja $\vec{L}^2 = \hbar^2 l(l+1)$

- Sferične funkcije so med seboj ortogonalne

$$\int Y^*_{l'm'} Y_{lm}\, d\Omega = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{l'm'} Y_{lm} \sin\theta\, d\theta\, d\phi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

spomnimo se

$$\int \psi_m^* \psi_n\, dx = \delta_{mn}$$

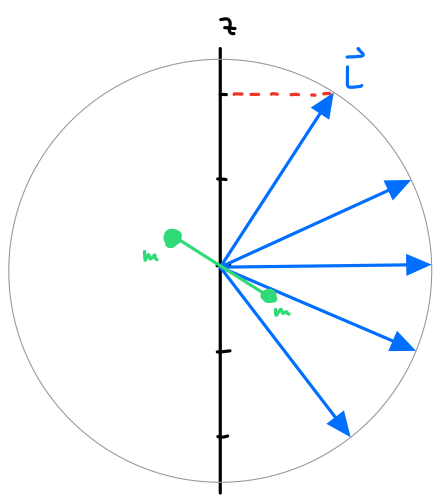
- Vsako funkcijo na krogli $(r=1)$ lahko razpišemo kot lin. kombinacijo sferičnih harmonikov

$$f(\theta,\phi) = \sum_{lm} c_{lm} Y_{lm}(\theta,\phi)$$

Spomnimo se na $\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$

- Y_{lm} opisujejo stanje rotatorja → orientacijo "ročke" oz $\vec{L}$ pri vrtenju ročke v prostoru
  → $|Y_{lm}|^2$ pomeni verjetnostno gostoto, da je $\vec{L}$ "ročke" usmerjen v okolico $d\Omega$ kotov θ in ϕ.

Zgled



$l=2 \Rightarrow |\vec{L}| = \sqrt{\hbar^2 l(l+1)} = \sqrt{6}\,\hbar$

$|m| \le l \Rightarrow L_z = m\hbar = 0\hbar, \pm\hbar, \pm2\hbar$

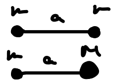
torej je $m = 0, \pm1, \pm2$

Ročka ima lahko VK (se vrti v smeri) le v teh petih smereh, saj je VK kvantizirana

Edino kadar VK $=0$ $(l=0)$ so vse tri komponente $L_{x,y,z}$ ostro določene (in enake 0) tedaj je krogelna funkcija konst. $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. Ročka z enako verjetnostjo kaže v vse smeri.

Rotacijska energija rotatorja (= ročka) je

$$\boxed{E_{rot} = \frac{L^2}{2J} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}}$$



$$J = \frac{1}{2} m a^2$$
$$J = \mu a^2 \qquad \mu = \frac{mM}{m+M}$$

Dvoatomne molekule, npr H_2, kako se spreminjajo energijski razmiki med stanji v tem sistemu (zaradi rotacij)?

$$\Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2J}\left(\underbrace{l(l+1)}_{\text{zgornje stanje}} - \underbrace{(l-1)l}_{\text{spodnje stanje za 1 manjše od } l}\right) = \frac{\hbar^2 l}{J} \qquad \propto l$$

Numerični zgled, H_2

$$\frac{\hbar^2}{2J} = \frac{\hbar^2}{ma^2} = \frac{\hbar^2 c^2}{mc^2 a^2} = \frac{200^2}{10^9 eV \cdot 10^{-2} nm^2} \approx 2 \cdot 10^{-3} eV$$

prehodi v daljnem IR področju
$\lambda \approx 0{,}1 mm$

Enoatomski atom (zlasti $H = p + e^-$)

- Schrödinger (1926)... nerelativistični opis se ni posrečil
- pomembno, ker je H atom edini atomski sistem, ki dopušča eksaktno rešitev

Osnovni privzetki:
- en sam e^- v coulombskem potencialu jedra z nabojem $+Ze_0$
- atom obravnavamo kot dvodelčni sistem (jedro + e^-) z mirujočim težiščem → ekvivalentno obravnavamo enodelčni sistem z reducirano maso

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \qquad M \gg m_e \qquad m_{p,n} \approx 2000\, m_e$$

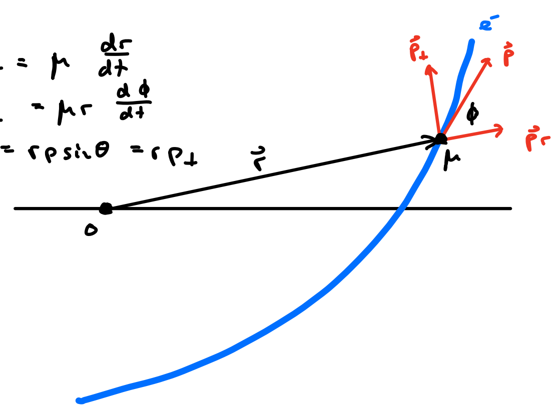
praktično $\mu \approx m_e$, ampak te razlike se zavedamo, ker so meritve že tako občutljive, da to ločijo
- potencialna energija sistema je

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (Z = 1 \text{ za } H)$$

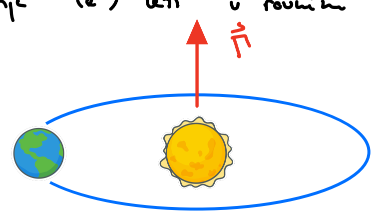
Zdaj na VK. Ta se ohranja, ker imamo e^- v centralnem potencialu (kot Zemlja – Luna)

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = (\text{tirna})\ VK$$
kjer je $\vec{p} = m\frac{d\vec{r}}{dt}$

$$p_r = \mu \frac{dr}{dt}$$
$$p_\perp = \mu r \frac{d\phi}{dt}$$
$$L = rp\sin\theta = r p_\perp$$



Trajektorija (e^-) leži v ravnini $\perp$ na $\vec{L}$



Kinetična energija

$$\frac{\vec{p}^2}{2\mu} = \frac{\vec{p}_r^2 + \vec{p}_\perp^2}{2\mu} = \frac{\vec{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}$$

$\vec{p}_\perp = L/r$

Kvantno

$$\hat{T} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{p}_r^2 + \hat{p}_\perp^2\right) = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2}\right)$$

Rešujemo torej SSE v krogelnih koordinatah

$$\left(\frac{1}{2\mu}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\varphi) = E\,\psi(r,\theta,\varphi)$$

deluje samo na θ, φ

deluje na r, θ, φ

Poskusimo s produktnim nastavkom $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\,Y(\theta,\varphi)$

očitno bo isto kot pri rotatorju

$$\frac{1}{2\mu}\hat{p}_r^2 R(r) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R(r) + \frac{1}{2\mu r^2}\frac{R(r)}{Y(\theta,\varphi)}\hat{L}^2 Y(\theta,\varphi) = E\,R(r)$$

$Y(\theta,\varphi)$ nastopa le v predzadnjem členu, očitno konstanten, če ničesar ne spreminja z r ... slednji velja za poljuben $r \Rightarrow Y = Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$, kjer je:

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1)\, Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \qquad \ell = 0,1,2,\ldots$$

$\hat{p}_r^2 = (-i\hbar\nabla)^2$, ampak rešimo v sferičnih koordinatah

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}\frac{\partial f}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{x^2}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r} - \frac{x^2}{r^3}\frac{\partial f}{\partial r} \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

$$\nabla^2 f(r) = \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial f}{\partial r} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r}\right) = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf)$$

Torej za $R(r)$ dobimo enačbo

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \Big[\underbrace{V(r)}_{<0} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}}_{>0}\Big]R = ER$$

običajna pot. en.

vidimo kot nekakšno "centrifugalno" pot. en., v resnici pa izvira iz gibanja $\perp$ na $\vec{r}$ (to je kin. en.)

Najprej poskusimo najti sferično simetrično rešitev

$\ell = 0$, $m = 0$, $Y_{00}(\theta,\varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(R'' + \frac{2}{r}R'\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R = ER$$

Hočemo $\lim_{r\to\infty} R(r) = 0$ zaradi normalizabilnosti, zato poskusimo kar

$$R(r) = A e^{-r/a}$$ ← postavi radialno skalo v problem H-atoma

$$R' = -\frac{A}{a}e^{-r/a} = -\frac{R}{a} \qquad R'' = \frac{A}{a^2}e^{-r/a} = \frac{R}{a^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = E$$

To velja za vse r, če je koeficient pred $\frac{1}{r}$ enako 0.

$$\frac{\hbar^2}{\mu a} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon} = 0$$

$$\boxed{a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu} = \underbrace{\frac{m_e}{\mu}}_{\approx 1}\frac{r_B}{Z} \qquad r_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e m_e} \doteq 0{,}0529\,\mathrm{nm}}$$

↑ Bohrov radij

Lastna energija:

$$E = -\frac{\mu}{m_e}\underbrace{Z^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{m_e}{2\hbar^2}}_{\text{natanko Bohrov rezultat}}$$

kompaktno

$$E = -\frac{\mu}{m_e}Z^2E_0 \qquad E_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\right)^2\frac{m_e}{2\hbar^2}$$

↑ Rydbergova energija (13,6 eV)
Ta postavi skalo na energijsko lestvico (v spekter)

Zdaj pa še neizotropne rešitve ($\ell \neq 0$)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{d^2}{dr^2}(rR) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\ell(\ell+1)R = ER$$

Reskaliramo $r = a\rho$ ← brezdimenzijski radij
$E = -\frac{\mu}{m_e}Z^2E_0\,\eta$ ← brezdimenzijska energija

Dobimo $$\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho R) + 2R - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho}R = \eta\rho R$$

Poskusimo $$R(\rho) = \frac{F(\rho)}{\rho}e^{-\sqrt{\eta}\rho}$$

Dobimo: $$F'' - 2\sqrt{\eta}F' + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right)F = 0$$

Od prej za stanje z $\ell = 0$ vemo $R(\rho) = Ae^{-\rho}$
kar pomeni $F(\rho) = A\rho$ in $\sqrt{\eta} = 1$

Pri $\ell = 0$ imamo $$F'' - 2\sqrt{\eta}F' + \frac{2}{\rho}F = 0$$

Če je F polinom spremen. ρ, je tole rešljivo samo če $\sqrt{\eta} = \frac{1}{n}$, $n \in \mathbb{N}$

glavno kš → $$E_{n\underset{\ell}{0}\underset{m}{0}} = -\frac{\mu}{m_e}Z^2\frac{E_0}{n^2}$$ za H-atom $E_n \simeq -\frac{E_0}{n^2}$

Ustrezna VF za n, $l = m = 0$

$$\Psi_{n00}(\vec{r}, t) = R_{n0}(r)\, Y_{00}(\theta, \varphi)\, e^{-iE_n t/\hbar}$$

$$R_{n0} = \frac{F(\rho)}{\rho}\, e^{-\rho/n}$$

Tudi v primeru $l \neq 0$ ugotovimo, da je

$$\boxed{E_{nl} = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 \frac{E_0}{n^2} \qquad \forall l}$$

glavno kvantno število   neodvisno od l

$n=1$, $l=0$: $\quad R_{10}(\rho) = \frac{2}{\sqrt{a^3}}\, e^{-\rho} \qquad \rho = \frac{r}{a} \qquad a \approx r_B$ za H atom

$n=2$, $l=0$: $\quad R_{20}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2a^3}}\left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2} \qquad a = \frac{\mu}{m_e}\frac{r_B}{Z}$

$l=1$: $\quad R_{21}(\rho) = \frac{1}{2\sqrt{6a^3}}\, \rho\, e^{-\rho/2}$

$\vdots$ itd.

Vse so normirane $\int_0^\infty (R_{nl})^2\, r^2\, dr = 1$

Celotna VF za H-atom ima obliko

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}, t) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)\, e^{-iE_n t/\hbar}$$

Normalizacija

$$\iiint |\Psi|^2\, dV = \underbrace{\int R_{nl}^2(r)\, r^2\, dr}_{1}\ \underbrace{\iint |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi}_{1}$$

Ortogonalnost: $\quad \iiint \Psi^*_{n'l'm'}\, \Psi_{nlm}\, dV = \delta_{nn'}\, \delta_{ll'}\, \delta_{mm'}$

$$\int R_{n'l'}(r)\, R_{nl}(r)\, r^2\, dr = \delta_{nn'} \qquad \text{ne glede na } l, l'$$

Degeneracija

Nismo utemeljevali, ampak iz konstrukcije dif. en. za $F(\rho)$ lahko pokažemo da morajo rešitve zadoščati

$$\boxed{\begin{array}{ll} 0 \le l \le n-1 & n = 1, 2, 3, \dots \\ |m| \le l & \end{array}}$$

$n=1$ $\quad l=0$
$n=2$ $\quad l=0,1$
$n=3$ $\quad l=0,1,2$

Degeneracija pri danem n je $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$

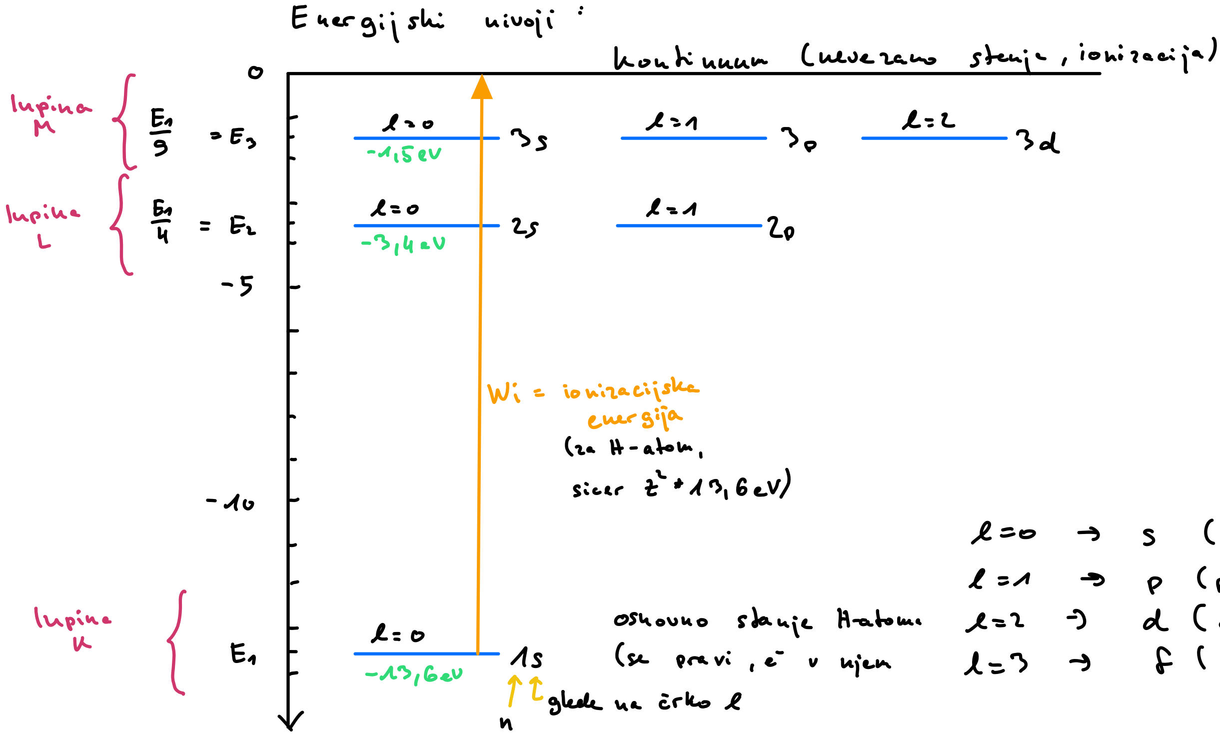
$n=1$	$l=0$	$m=0$	$\Psi_{100} = R_{10}\, Y_{00}\, e^{-iE_1 t/\hbar}$	osnovno stanje
$n=2$	$l=0$	$m=0$	$\Psi_{200} = R_{20}\, Y_{00}\, e^{-iE_2 t/\hbar}$	vzbujena stanja
	$l=1$	$m=0, \pm 1$	$\Psi_{21\{0,\pm1\}} = R_{21} \begin{Bmatrix} Y_{10} \\ Y_{1\pm1} \end{Bmatrix} e^{-iE_2 t/\hbar}$	4 stanja

$n=3$ $\quad \ell=0 \quad m=0$

$\ell=1 \quad m=0,\pm1$ $\quad \leftarrow$ 9 stanj

$\ell=2 \quad m=0,\pm1,\pm2$

Energijski nivoji:



$\ell=0 \rightarrow$ s (sharp)

$\ell=1 \rightarrow$ p (principal)

$\ell=2 \rightarrow$ d (diffuse)

$\ell=3 \rightarrow$ f (fundamental

Pričakovane vrednosti $\qquad$ kotni del je že sam zase normiran $\iint |Y_{\ell m}|^2 d\Omega = 1$

$$\langle r \rangle = \iiint |\Psi_{n\ell m}|^2 r \; r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \int R_{n\ell}^2(r)\, r^3 dr = a n^2 \left(1 + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2}\right)\right)$$

$a = r_B$ (za H-atom)

$\langle r \rangle = \frac{3}{2} r_B$ za H-atom v os. stanju ($n=1, \ell=0$)

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{an^2}, \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{a^2 n^3 (2\ell+1)}, \quad \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1)}$$

zanimivo, ker $V(r) \propto \frac{1}{r}$

$$\langle V \rangle = -\frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\langle \frac{1}{r}\right\rangle = -\frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a n^2} = -z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2 n^2}$$

$a = \frac{m_e}{\mu}\frac{r_B}{z}$

$$\langle E \rangle = -\frac{\mu}{m_e}\frac{z^2}{n^2} E_0 = -\frac{z^2}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2 n^2}$$

Torej $\boxed{\langle T \rangle = \langle E \rangle - \langle V \rangle = -\frac{1}{2}\langle V \rangle = -\langle E \rangle}$

Virialni teorem

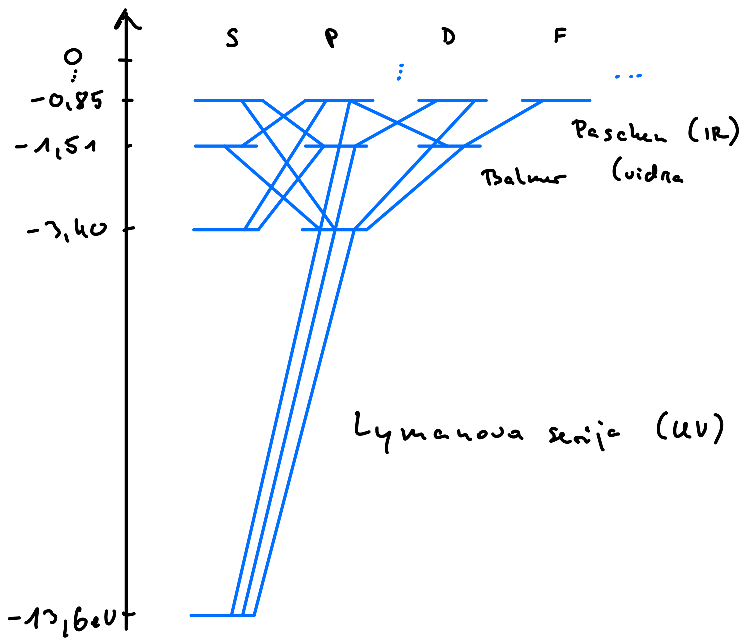
Sevalni spekter vodika

- ena eksperimentalna potrditev lastnih energij (nivojske sheme): ioniz. energij
  H: 13,6 eV, He^+ ($z=2$, $W_i = 4E_0 = 54,4\,eV$), Li^+ ($z=3$, $W_i = 9E_0 = 122,4\,eV$)
- mnogo natančneje to ugotavljamo z meritvijo sevalnih prehodov:
  e^- preide iz višjega vzb. stanja v nižje (lahko tudi osnovno) in odvečno energijo odda v obliki fotona

$$\frac{hc}{\lambda} = E_{n'} - E_n = E_0\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{hc}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) = R_y\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)}$$

↳ Rydbergova konst.
10977576 m^{-1} → velja za točen račun ($\mu \neq m_e$)
ko $\mu = m_e$ je $R_{y\infty} = 10973731,513\ m^{-1}$

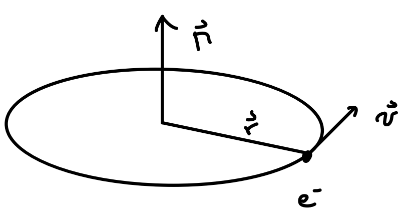


Iz slike vidimo, da je vedno $\Delta l = \pm 1$. To je t.i. izbirno pravilo. Poleg tega velja še $\Delta m = 0, \pm 1$. Za n ni izbirnega pravila

Atom v magnetnem polju - spin in magnetne interakcije

- slika sicer nerelativistična, a bodo potrebni relativistični popravki
- tirne vrtilne količine ne bodo zadoščale za opis pojavov v magnetnem polju, potreben bo SPIN.

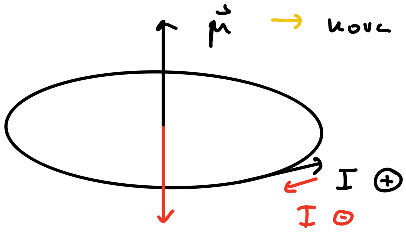
(Tirni) magnetni moment



tokovna zanka

$$\mu = I\,S$$

naboj e^- je razmazan po $2\pi r$, torej je lin. gostota naboja $-\frac{|e|}{2\pi r}$



→ nova oznaka za magnetni moment (prej $\vec{p}_m$)

Torej je tok $I = -\frac{|e|v}{2\pi r}$
in mag. moment je (po velikosti)

$$\mu = \frac{|e|v}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{|e| m_e v r}{2m_e} = \frac{|e|\Gamma}{2m_e}$$

oz. vektorsko $\vec{\mu} = -\frac{|e|}{2m_e}\vec{\Gamma}$

Kvantno: $\vec{\Gamma} \to \hat{\vec{L}}$, torej operator mag. dipol. mom. postane

$$\hat{\vec{\mu}} = -\frac{|e|}{2m_e}\hat{\vec{L}} = -\frac{1}{\hbar}\mu_B \hat{\vec{L}} \qquad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9{,}27\cdot 10^{-24}\,\frac{J}{T} = 5{,}79\cdot 10^{-5}\,\frac{eV}{T}$$

Bohrov magneton

Splošneje

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{\vec{\mu}} &= -\frac{1}{\hbar} g_\ell \mu_B \hat{\vec{L}} \\ \hat{\mu}_z &= -\frac{1}{\hbar} g_\ell \mu_B \hat{L}_z \end{aligned}}$$

$g_\ell = 1$ Giromagnetno razmerje ali g-faktor

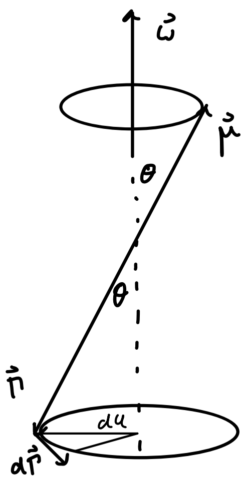
Kaj pa velikosti

$$\langle \hat{\vec{L}}^2 \rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1) \qquad \langle \hat{L}_z \rangle = m_\ell \hbar \quad \longrightarrow \quad \boxed{\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= g_\ell \sqrt{\ell(\ell+1)}\,\mu_B \\ \langle \mu_z \rangle &= g_\ell m_\ell \mu_B \qquad |m_\ell| \le \ell \end{aligned}}$$

- Komentar: magnetizem "pride" od tirne VK e^- v atomih
- Kaj se zgodi, ko damo $\vec{\mu}$ v mag. polje?

  - klasično $d\vec{\Gamma} = \vec{M}\,dt$, kjer je $\vec{M} = \vec{\mu}\times\vec{B}$ $\implies \frac{d\vec{\Gamma}}{dt} = \vec{\mu}\times\vec{B} = -\frac{e}{2m_e}\vec{\Gamma}\times\vec{B}$

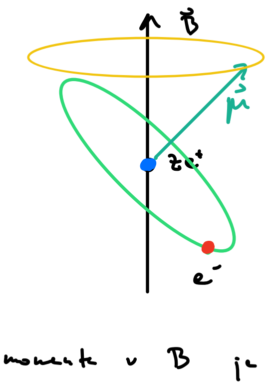
$$= \vec{\omega}\times\vec{\Gamma} \qquad \vec{\omega} = \frac{e}{2m_e}\vec{B}$$



Iz klasične fizike: precesija mag. momenta (oz. $\vec{\Gamma}$) okoli osi $\vec{\omega}$, z Larmorjevo frekvenco:

$$\nu_L = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{eB}{4\pi m_e}$$

Ali lahko v atomskem svetu pričakujemo tako sliko:



precesija $\vec{\mu}$ okoli $\vec{B}$

Energija tega mag. momenta v B je

$$E_{mag} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\mu_z B \qquad (\vec{B} \text{ je kvantizacijska os "z"})$$

Tudi kvantno

$$\hat{H}_{mag} = -\hat{\vec{\mu}}\cdot\vec{B} = -\hat{\mu}_z B = \frac{\mu_B B}{\hbar}\hat{L}_z$$

lastne vrednosti $L_z = m_\ell \hbar$

dodatni prispevek k celotni energiji, ki postane

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{H}_{mag}$$

Lastna stanja $\hat{H}$ pri $B=0$ so $\psi_{n l m_l}$, so že lastna stanja $\hat{L}_z$ ⇒

$$E_{mag} = m_l g_l \mu_B B$$

⇒ magnetno polje delno odpravi degeneracijo, kajti lastne energije so zdaj odvisne ne le od n, ampak tudi od m_l:

$$\boxed{E_{n m_l} = -\frac{E_0}{n^2} + m_l g_l \mu_B B}$$

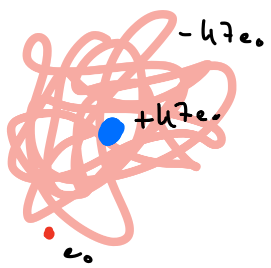
⇒ v zun. mag. polju se prej degenerirana stanja (energijski nivoji) razcepijo = Zeemanov pojav

Na koliko nivojev se razcepi? $0 \le l \le n-1$, m_l ima $(2l+1)$ možnih vrednosti

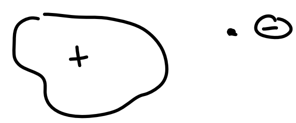
→ pričakujemo $2(n-1)+1$ nivojev
$(l=0)$
pri $n=1$, bi pričakovali, da se nič ne razcepi.

Spin elektrona

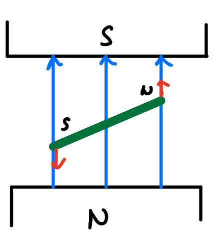
Stern, Gerlach (1922): pokazala, da se tudi osnovno stanje vodika $(n=1, l=0)$ razcepi na dve. Najprej sta naredila s srebrovimi atomi (Ag)



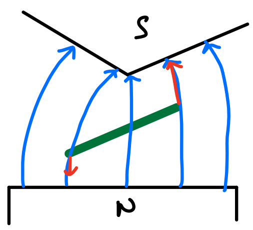
≈



Atome Ag so izparili iz pečice ($T \approx 1000°C$) poslali skozi nehomogeno mag. polje, ker je bistveno, saj so atomi el. nevtralni



$\vec{F} = 0$, $\vec{M} \neq 0$



$\vec{F} \neq 0$ $\vec{M} \neq 0$

Sila v smeri z: $F_z = -$? $= \mu_0 \frac{\partial B}{\partial z}$

Vstavi 2 sliki Stern Gerlach iz zapiskov 8. 12. 2020

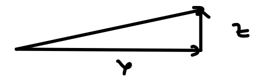
Račun: atomi iz peči s temp. T

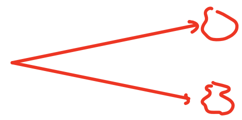
$$\Rightarrow \quad \frac{1}{2} M v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

masa atoma ≈ masa jedra

y = razdalja, ki jo atom preleti (skozi magnete)

$$z = \frac{1}{2} a t^2 = \frac{1}{2} \frac{F_z}{M} t^2 = \frac{1}{2M} \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \frac{y^2}{v^2}$$





2 packi

Poznamo vse količine razen μ_z

$\Downarrow$

$\mu_z \approx \pm \mu_B$?

to ni moglo ustrezati tirnemu mag. mom., in ne tirni VK

$\Downarrow$

$\exists$ še neka druga VK = spinska

⇝ spinski mag. moment

Doslej smo shajali le z tirno VK:

$$\langle \vec{L}^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1), \quad \langle L_z \rangle = m_l \hbar \qquad |m_l| \le l$$

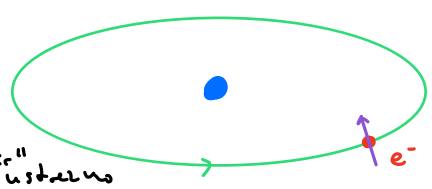
Zdaj imamo še spinsko VK

kš spinske VK

$\langle \vec{S}^2 \rangle = \hbar^2 s(s+1)$	$s = \frac{1}{2}$ in nič drugega
$\langle S_z \rangle = m_s \hbar$	$m_s = \pm \frac{1}{2}$

kš z. komponente spinske VK

Predstava za spin



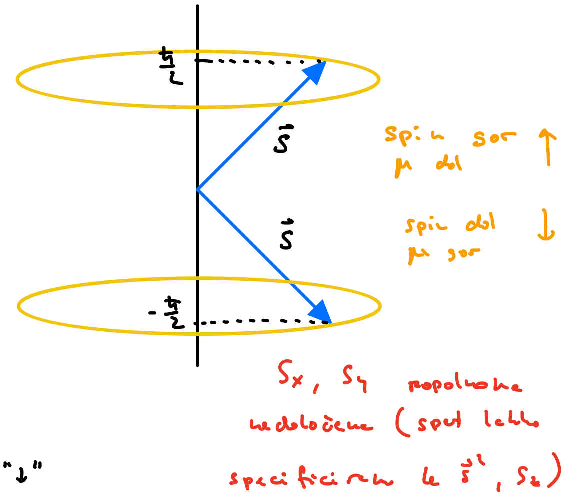
„spin" lastna VK e^- ?

"tir" z ustrezno tirno VK $\vec{L}$

! Dvakratno slaba predstava

Še en kvant: imamo $2s+1 = 2$ projekciji (2 curka po izstopu iz $\frac{\partial B}{\partial z}$) spin e^- ni celoštevilski! $s = \frac{1}{2}$

$$|\vec{s}| = \sqrt{\hbar\, s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$



Celotna VF H-atoma po novem spoznanju

$$\Psi_{nlm_lm_s}(\vec{r},t) = R_{nl}(r)\, Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\, \chi_{m_s}\, e^{-iE_nt/\hbar}$$

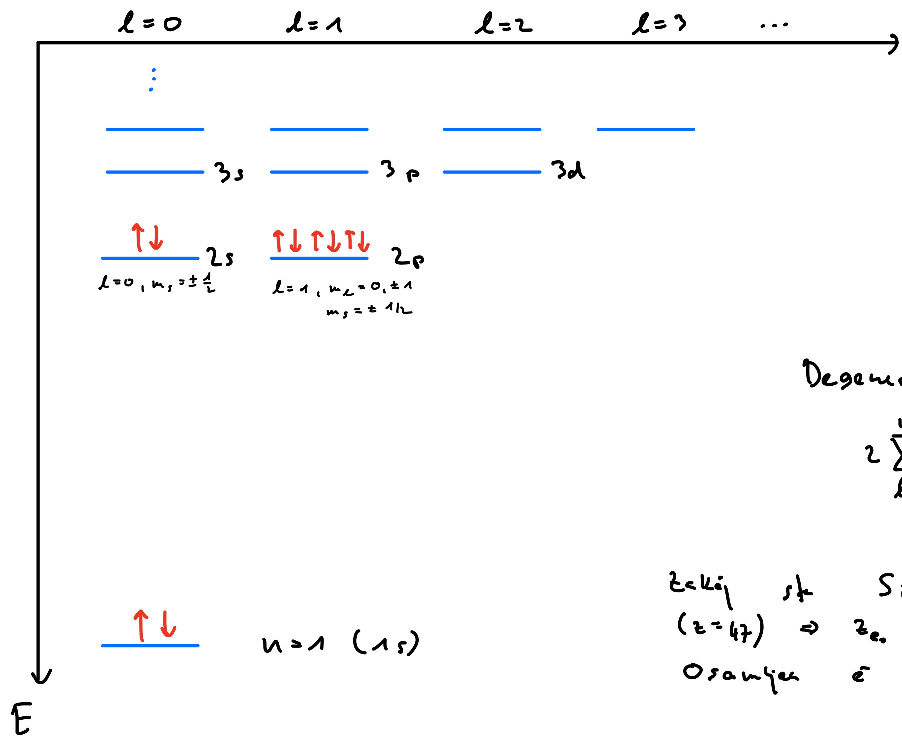
samo "↑" ali "↓"

χ_{m_s} je last. f. operatorja spina

$$\hat{S}^2 \chi_{m_s} = \hbar^2 s(s+1)\chi_{m_s} = \frac{3}{4}\hbar\, \chi_{m_s}$$

$$\hat{S}_z \chi_{m_s} = m_s \chi_{m_s} = \pm\frac{1}{2}\chi_{m_s}$$

Na lupeh so drugače populirani tudi energijski nivoji:



Degeneracija (pri danem n):

$$2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)$$

Zakaj sta Stern in Gerlach vzela ravno Ag atome ($Z=47$) ⇒ Ze_0 jedra, Z elektronov. Osamljen e^- na 4f

Nauk Stern-Gerlachovega poskusa: poleg $\vec{L}$ obstaja tudi $\vec{S}$, ki je prav tako kvantiziran, in tako $\vec{L}$ kot $\vec{S}$ pripadajo edinstveni mag. momenti z ustreznimi g-faktorji:

$$\boxed{\begin{array}{ll} \vec{\mu}_l = -g_l \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} & g_l = 1 \\ \vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} & g_s = 2 \end{array}}$$

spinsko giromagnetno razmerje

O tem, da je $g_s = 2$, nam nič ne pove ne klasična mehanika ne nerelativistična kvantna mehanika. Šele relativistična kvantna mehanika nam napove $g_s = 2$ za elektron.

To moramo verjeti, a obenem vemo:

$$\frac{\mu_e}{\mu_B} - 1 = \frac{g_s - 2}{2} = 0{,}00115965218091 \pm 0{,}00000000000026$$

i.e. mag. moment e^- je določen tako natančno

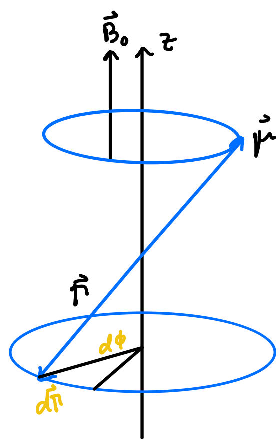
$$\mu_e = (1{,}00115965218091 \pm 0{,}00\ldots 0026)\,\mu_B$$

Dejstvo, da to eksperimentalno in teoretično razumemo na ≈ 12 decimalk, je eden od velikih triumfov moderne fizike. → teorija kvantne elektrodinamike (QED)

Težave so povzročale ravno to, da je $g_l = 1$ in $g_s = 2$:

$$\vec\mu_l + \vec\mu_s = -(g_l \vec l + g_s \vec s)\frac{\mu_B}{\hbar} = -\underbrace{(\vec l + 2\vec s)}_{\neq \text{ celotna VK}}\frac{\mu_B}{\hbar}$$

Magnetna resonanca

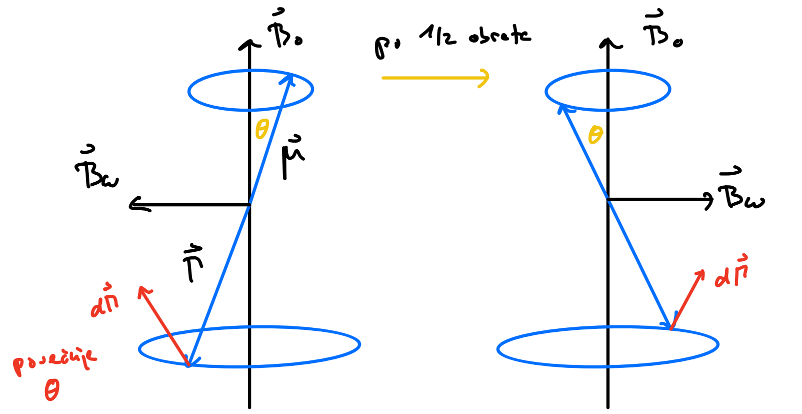


$\vec B_0$ = statično zunanje MP

Larmorjeve precesijske frekvence: $\omega_0 = \frac{eB_0}{2m_e}$

se nanaša na B_0 → $E_{mag}^{(0)} = -\vec\mu \cdot \vec B_0$

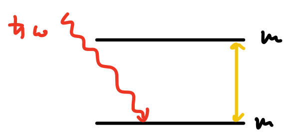
Kaj bi se zgodilo, če na B_0 superponiramo še časovno spremenljivo polje $\vec B_\omega$, in sicer ⊥ na $\vec B_0$.



Če so ω primerno izbrane (v bližini ω_0), lahko spremenimo smer $\vec\mu$ z dovajanjem ustrezne energije:

$$\hbar\omega = \Delta E_{mag}^{(0)} = g\frac{e\hbar}{2m_e} = g\hbar\omega_0$$

pošiljamo not (to določa B_ω)



$$\Delta E_{mag}^{(0)} = g\,\mu_B B_0$$

$$d\vec\Gamma = \vec M\,dt \qquad \vec M = \vec\mu \times \vec B_\omega$$

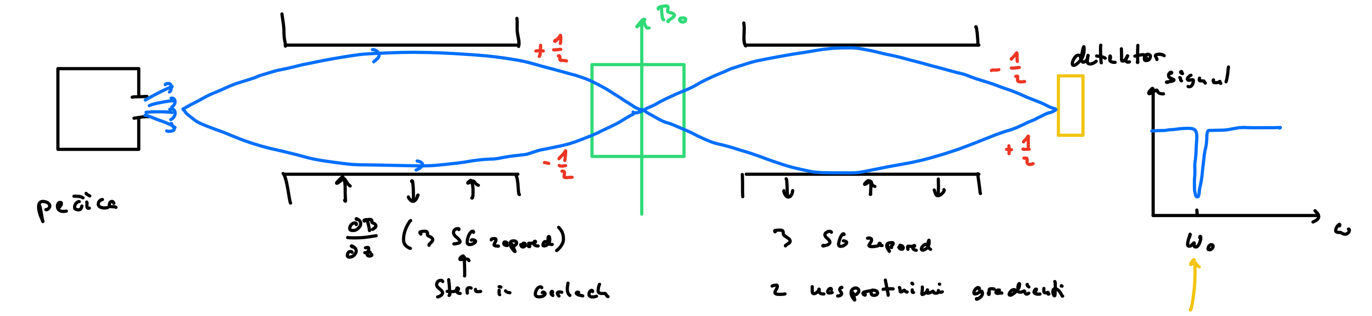
Ko s $\hbar\omega$ točno ulovimo $\Delta E_{mag}^{(0)}$, dobimo resonanco in preskočimo v višje mag. stanje.

Značilni razmiki: $\Delta E_{mag}^{(0)} \approx 10^{-4}$ eV $\Rightarrow$ B_ω v področju GHz (mikrovalovi), tipično $B_0 \approx 1$T.

Zakaj je to še dobro:

- če natančno poznamo B_0 ⇒ merimo g
- če delamo to z e^- (ne z jedri), točno poznamo g_s, in če merimo resonančno frekvenco, $\omega \approx \omega_0$, lahko določimo B_0
  ⇒ to kemiki uporabljajo za meritev lokalnih polj v molekulah

Tipična meritev:

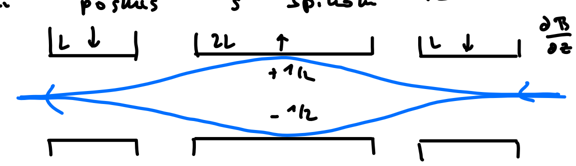


resonančna frekvenca odvisna le od sistema (jedro, elektroni, atomi, ...)

MRI = NMR

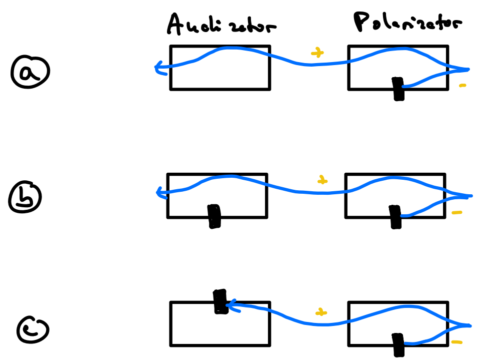
če delamo z e^-: ESR (elektronska spinska resonanca)

Miselni poskus s spinom 1/2



To ne naredi nič

Polarizator



V vseh teh Stern in Gerlach je kvantizacijska os ista (z).

Opišimo dogajanje z verjetnostnimi amplitudami:

$$\psi(d, p)$$

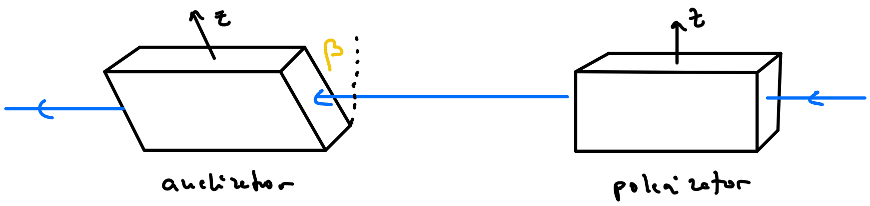
detektiramo — pripravljeno stanje, pošljemo v SG

Verjetnost za detekcijo $= |\psi(p,d)|^2$

Sliki (b) in (c): $p = \pm z$, $d = \pm z$

$$|\psi(\pm z, \pm z)|^2 = 1$$
$$|\psi(\pm z, \mp z)|^2 = 0$$

Kaj pa če analizator (drugi GS) zasukamo glede na polarizacijo (prvi SG):



Ko je $\beta \neq 0$, dobimo dve kvantizacijski osi (= odlikovani smeri) in pričakujemo

$$|\chi(+z', +z)|^2 \neq 1$$
$$|\chi(-z', +z)|^2 \neq 0$$

→ zato ker "±" vedno specificirajo projekcijo m_s glede na lokalno os.

Spin je vedno kvantiziran (samo "gor" ali "dol"), važno je le to, ob kateri osi ga "pogledamo" in ker imamo vsakič samo dve možnosti (in pričakujemo ohranitev verjetnosti):

$$|\chi(+z', +z)|^2 + |\chi(-z', +z)|^2 = 1$$
in
$$|\chi(+z', -z)|^2 + |\chi(-z', -z)|^2 = 1$$

Zaradi periodičnosti v β ne ostane drugega kot:

$$\boxed{\begin{aligned} |\chi(+z', +z)|^2 &= |\chi(-z', -z)|^2 = \cos^2 \tfrac{\beta}{2} \\ |\chi(-z', +z)|^2 &= |\chi(+z', -z)|^2 = \sin^2 \tfrac{\beta}{2} \end{aligned}}$$

Zgled

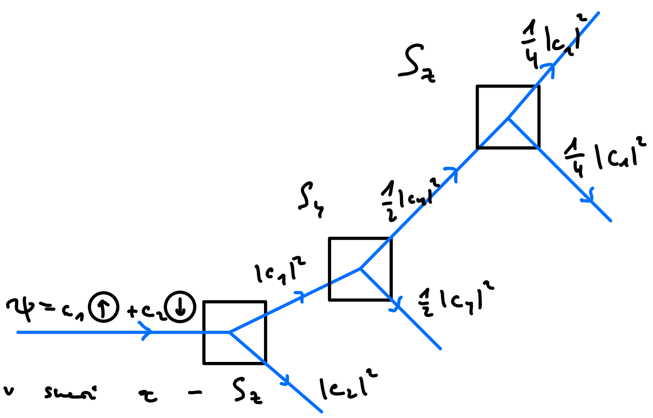
ⓐ z' zasukana za 180° glede na z, polarizator pripravi atome v stanju s spinom „dol" vzdolž z. Torej

$$|\chi(-z, -z)| = \cos^2 \tfrac{\pi}{2} = 0 \quad , \quad |\chi(+z', -z)|^2 = \sin^2 \tfrac{\pi}{2} = 1$$

ⓑ z' zasukan za 90° glede na z, polarizator pripravi atome s spinom "gor" v z:

$$|\chi(+z', +z)|^2 = \cos^2 \tfrac{\pi}{4} = \tfrac{1}{2} \qquad |\chi(-z', +z)|^2 = \sin^2 \tfrac{\pi}{4} = \tfrac{1}{2}$$

→ to vodi v zanimive reči:



?!

Vmes smo pozabili na vse prejšnje razcepe

Stern-Gerlach v smeri z – S_z

Seštevanje vrtilnih količin

- enoelektronski atom ima dve vrsti vrtilne količine: eno, ki vključuje orbitalno gibanje (kroženje) in eno ki pride iz elektronskega spina.
- Vsaka ustreza svoj magnetni moment in svoje interakcije z mag. poljem
- Stern-Gerlach: ugodno $\ell = 0$, da vidimo samo efekt spina $s = 1/2$

$\rightsquigarrow$ splošnejše rezultate dobimo, če znamo sešteti $\vec{L}$ in $\vec{S}$:

celotna VK (total ang. mom.) $\boxed{\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}}$

tirna (ℓ, m_ℓ) spinska $(s = \pm\frac{1}{2}, m_s)$

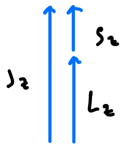
Seštevanje vektorjev: $\big||\vec{L}| - |\vec{S}|\big| \leq |\vec{J}| \leq |\vec{L}| + |\vec{S}|$

Tudi za $\vec{J}$ bi radi imeli kvantizirane vrednosti in ustrezna kvantna števila, tako, da bo:

$$\boxed{\begin{aligned} |\vec{J}^2| &= \hbar^2 j(j+1) \\ \text{in} \quad J_z &= \hbar m_j \end{aligned}}$$

j = KŠ celotne VK

$|m_j| \leq j$ $(2j+1)$ vrednosti



za tretje komponente je očitno

$$J_z = L_z + S_z \Rightarrow m_j = m_\ell + m_s$$

celo število; $k \pm \frac{1}{2}$; polštevilski $(\pm 1/2, \pm 3/2, \ldots)$

Dovoljene vrednosti j pa se spreminjajo z ℓ:

- Lažji primer: $\ell = 0 \Rightarrow \vec{L}$ ne prispeva k $\vec{J}$, zato $\vec{J} = \vec{S}$

$\Rightarrow j = 1/2, \ m_j = \pm 1/2$

Če $\ell \neq 0$: ker je spin ($s = 1/2$ vedno) je lahko le

$j = \ell \pm \frac{1}{2}$ za katero koli stanje z $\ell \neq 0$

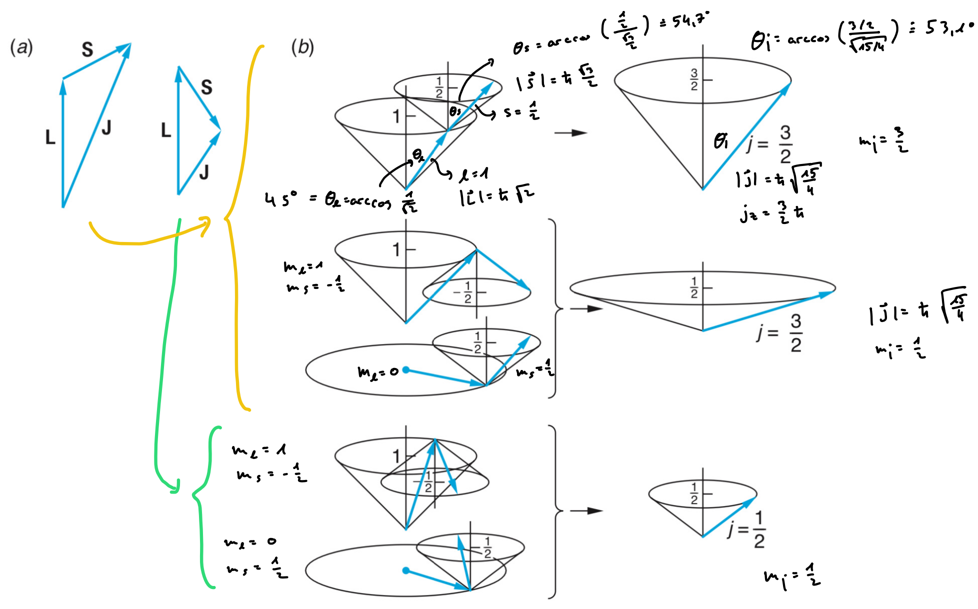
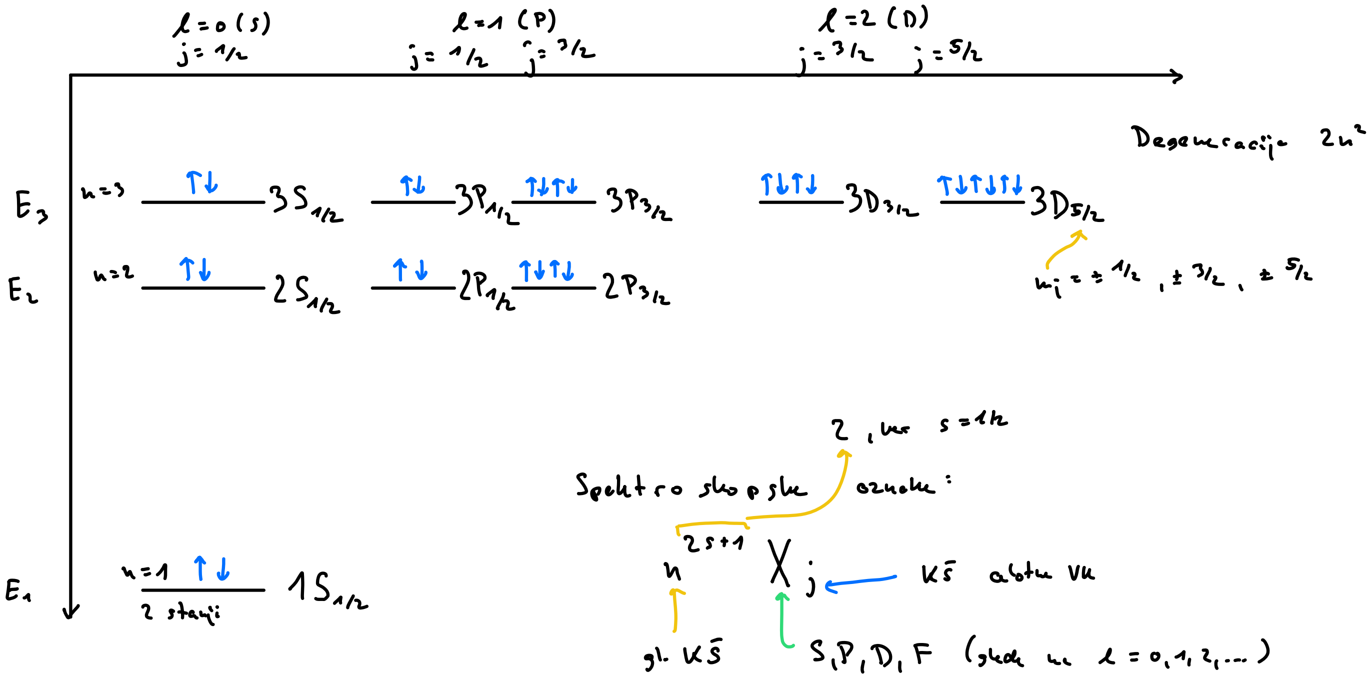


FIGURE 7-16 (*a*) Simplified vector model illustrating the addition of orbital and spin angular momenta. Case shown is for $\ell = 1$ and $s = \frac{1}{2}$. There are two possible values of the quantum number for the total angular momentum: $j = \ell + s = \frac{3}{2}$ and $j = \ell - s = \frac{1}{2}$. (*b*) Vector addition of the orbital and spin angular momenta, also for the case $\ell = 1$ and $s = \frac{1}{2}$. According to the uncertainty principle, the vectors can lie anywhere on the cones corresponding to the definite values of their *z* components. Note in the middle sketch that there are two ways of forming the states with $j = \frac{3}{2}$, $m_j = \frac{1}{2}$ and $j = \frac{1}{2}$, $m_j = \frac{1}{2}$.

Kaj to pomeni za organizacijo energijskih nivojev?

KŠ: n, l, m_l, m_s $(s = 1/2)$ $\rightarrow \psi_{n l m_l m_s}$

ali n, l, j, m_j $\rightarrow \psi_{n l j m_j}$



$n = 1, 2, \ldots$

$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$

$j = l \pm 1/2$ za $l \neq 0$ (sicer $j = 1/2$)

$|m_j| \leq j$

Seštevanje poljubnih VK

- max. $m_j = j$, max. $m_l = l$, max. $m_s = s$
- trikotniška neenakost $\underbrace{\left| |\vec{l}| - |\vec{s}| \right| \leq |\vec{j}|}_{\text{kvadriramo}} \leq |\vec{l}| + |\vec{s}|$

$$|\vec{j}|^2 \geq (|\vec{l}| - |\vec{s}|)^2$$

$$\hbar^2 j(j+1) \geq \left(\hbar\sqrt{l(l+1)} - \hbar\sqrt{s(s+1)}\right)^2$$

$$j(j+1) \geq \left(\sqrt{l(l+1)} - \sqrt{3/4}\right)^2$$

$$j(j+1) - l(l+1) - 3/4 \geq \sqrt{3\, l(l+1)}$$

neenačba velja le za $j = l \pm \frac{1}{2}$

- Če seštevamo poljubni $\vec{L}_1$ in $\vec{L}_2$ (to sta katerikoli VK, spinska/tirna/celotna)

Projekcije niso problematične
$$L_z = L_{1z} + L_{2z} = \hbar(m_1 + m_2) = \hbar m$$

Velikosti pa so:
$$\vec{L}^2 = (\vec{L}_1 + \vec{L}_2)^2 = \vec{L}_1^2 + \vec{L}_2^2 + 2\vec{L}_1\vec{L}_2$$
$$\vec{L}_1^2 + \vec{L}_2^2 + 2(\underbrace{L_{1x}L_{2x} + L_{1y}L_{2y}}_{\text{vse te komponente so popolnoma nedoločene.}} + L_{1z}L_{2z})$$

$\Rightarrow$ Lastne vrednosti $\vec{L}^2$ so dane s celim številom l in so $\hbar^2 l(l+1)$, ustrezna lastna stanja pa ne morajo biti lastna stanja $\vec{L}_1^2$ in $\vec{L}_2^2$ temveč njihove linearne kombinacije.

Vedno velja trikotniška neenakost

$$|l_1 - l_2| \le l \le l_1 + l_2 \qquad (*)$$

in $\quad m_1 + m_2 = m$

$\Rightarrow$ Stanje z danima l, m je lin. komb. stanj l_1, m_1 in l_2, m_2, tako, da je izpolnjeno $(*)$: ...

Opomba: nova notacija (Diracova bra-ket notacija)

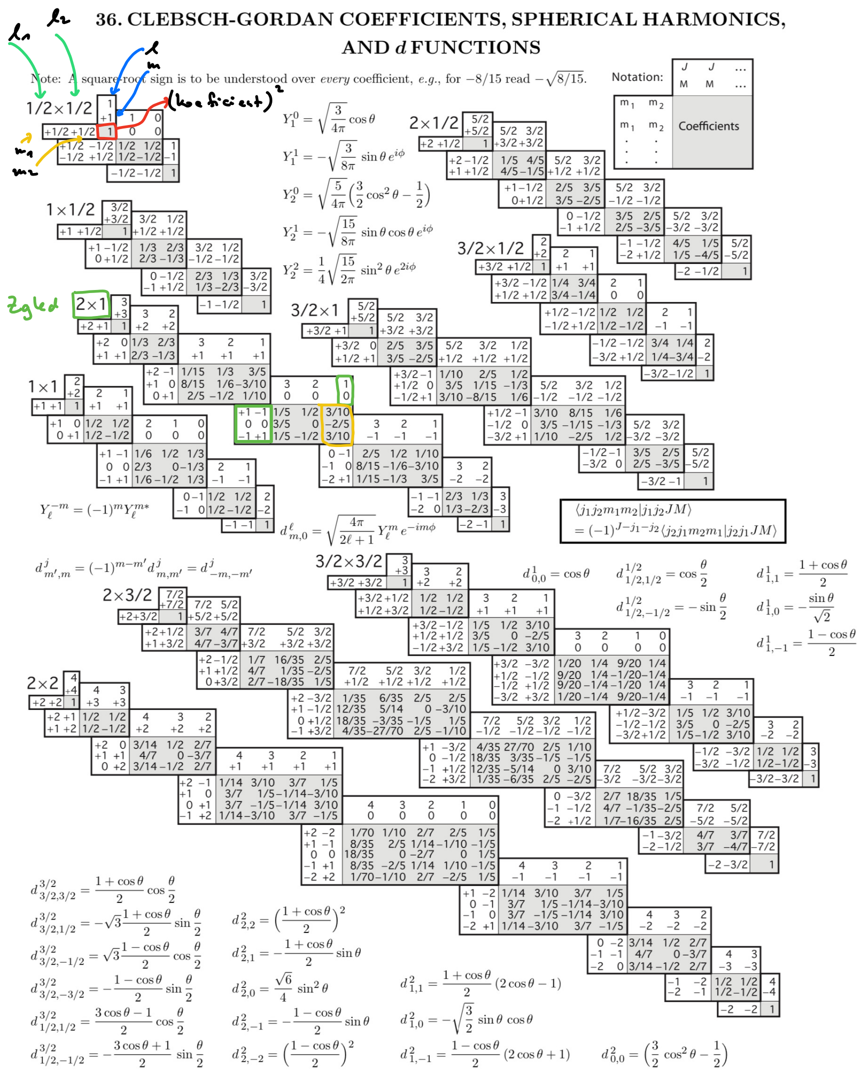
$$\underbrace{\psi_n = |n\rangle}_{\text{"ket"}} \qquad \int \psi_m^* \psi_n \, dx = \underbrace{\langle m|}_{\text{"bra"}}\underbrace{|n\rangle}_{\text{"ket"}} \qquad \int \psi_m^* \hat{O} \psi_n \, dx = \langle m|\hat{O}|n\rangle$$

v kar seštevamo

$$\dots |l m\rangle = \sum_{\substack{m_1+m_2=m \\ + \text{ trikot. neenakost}}} C^{lm}_{l_1 m_1 l_2 m_2} |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle$$

ali ψ_{lm} ali $|l_1 m_1, l_2 m_2\rangle$ ali $\psi_{l_1 m_1, l_2 m_2}$

Clebsch-Gordanovi koeficienti



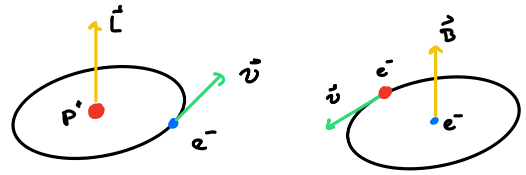
Zgledi $\quad \overset{l\;m}{|10\rangle} = C^{10}_{1-1\,21}|1-1, 21\rangle + C^{10}_{10\,20}|10, 20\rangle + C^{10}_{11\,2-1}|11, 2-1\rangle$

$$= \sqrt{\tfrac{3}{10}}\,|1-1, 21\rangle - \sqrt{\tfrac{2}{5}}\,|10, 20\rangle + \sqrt{\tfrac{3}{10}}\,|11, 2-1\rangle$$

Seveda $\quad \left(\sqrt{\tfrac{3}{10}}\right)^2 + \left(\sqrt{\tfrac{2}{5}}\right)^2 + \left(\sqrt{\tfrac{3}{10}}\right)^2 = 1$

Sklopitev spin-tir (spin-orbit coupling/interaction)

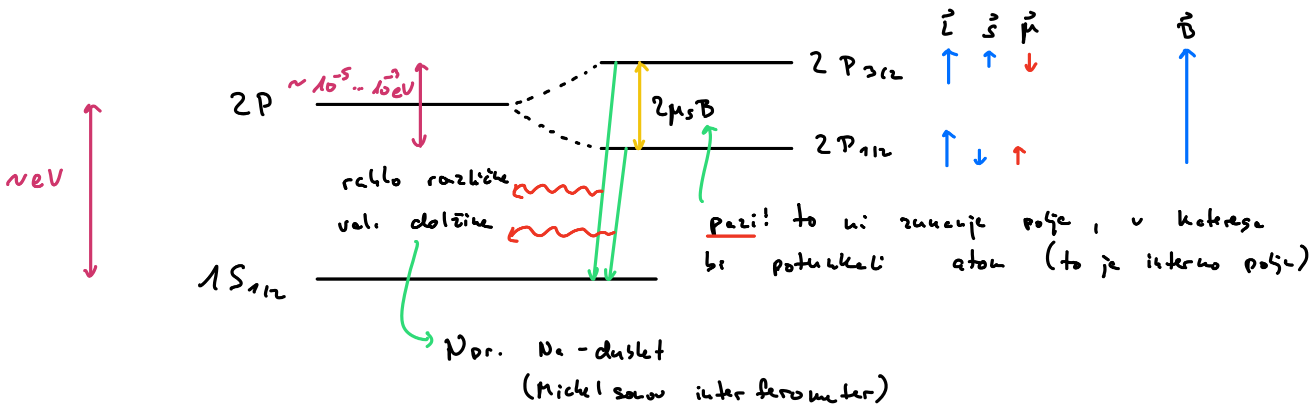
Zaradi tega efekta stanja z istim n in l, toda različnimi j, dobijo malenkost drugačno energijo (= delno odpravimo degeneracijo po n).
Osnovna ideja iz Bohrove slike



Spin e^- ⇒ spinski mag. moment
⇒ ta interagira z mag. poljem $\vec B$

Interakcijska energija $-\vec\mu_s\cdot\vec B = -\mu_s B$
($\vec\mu_s$ in $\vec B$ antiparalelna ↑↓)

Energija stanja $2P_{3/2}$ postane nekoliko višja kot energija $2P_{1/2}$:



Izpeljava prispevka $\vec L\cdot\vec S$ k energiji

$$B_{interno} = -\frac{\vec v\times\vec E}{c^2} = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\vec r\times\vec v}{c^2 r^3} = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\overbrace{m_e\vec r\times\vec v}^{\vec L}}{m_e c^2 r^3}$$

iz formul za Lorentzovo transfor. el. in mag. polja $\quad \vec E = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\vec r}{r^3}$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ $\quad g_s = 2$

$$E_{ls} = -\vec\mu_s\cdot\vec B_{int} = \left(g_s\frac{\mu_B}{\hbar}\vec s\right)\cdot\left(\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2 r^3}\vec L\right) = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\vec S\cdot\vec L}{m_e^2c^2r^3}$$

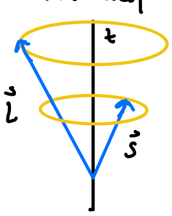
! "spin-tir"
(niso KŠ)

Še vedno klasični rezultat, osnovan na ideji, da e^- "kroži" in gledamo $\vec B_{int}$ od protona.

* To moramo transformirati nazaj v sistem protona ($\approx$ LAB), in rigorozna izpeljava da še faktor $1/2$ ("Thomasova polovička")
* končni rezultat

$$\boxed{E_{ls} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\vec L\cdot\vec S}{2m_e^2c^2r^3}}$$

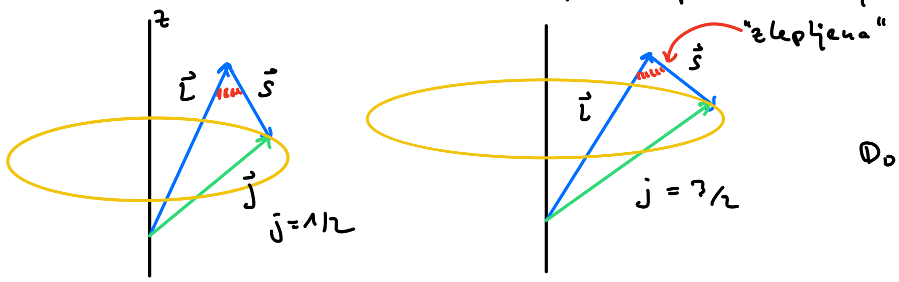
Interakcija spin-tir prinese težave v "knjigovodstvo" stanj



$\Psi_{nlm_lm_s}$ ... KŠ m_l in m_s sta dobri za opis sklop. stanj, dokler lahko <u>neodvisno</u> določimo ustrezne lastne vrednosti operatorjev $\hat L_z$ in $\hat S_z$

→ če sta razklopljena, vsak zase precesirata okoli z ⇒ opis z m_l in m_s dober

Interakcija spin-tir implicira fiksno orientacijo $\vec{L}$ glede na $\vec{S}$, ker $\vec{L}\cdot\vec{S} \propto E_{ls}$.
$\vec{L}$ in $\vec{S}$ torej ne moreta več poljubno precesirati, ker sta sklopljena:



Dobri KŠ sta j in m_j

Zaradi sklopitve spin-tir se sicer degenerirana stanja $\psi_{nlm_lm_s}$ razcepijo, tako da imajo atomi z istim n in l nekoliko različne energije, za različne j.
→ govorimo o fini strukturi (atoma, spektra, spektralnih črt)

Primerna brezdim. količina, ki meri relativno velikost tekočih efektov glede na vodilni red, je

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \doteq \frac{1}{137}$$ konstanta fine strukture (karakteristična za EM interakcijo)

(tudi α_{EM}, da se loči od α_S)

→ v procesih tega reda nastopi $\alpha^2 \doteq 10^{-4}$
zato tudi tako ocenimo, kolikšni bodo razcepi nivojev:
nivoji so narazen $\approx 0{,}1$ do nekaj eV
fini razcepi bodo $\approx 10^{-4}$ eV do 10^{-5} eV

* sklopitev spin-tir je eden od dveh relativističnih efektov, ki prispevata k fini strukturi atoma. (popravek k kinetični energiji)

... vrnimo se k E_{ls}

$$\hat{E}_{ls} = Z\alpha \frac{\hbar}{2m_e^2 c}\frac{\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}}{r^3} = Z\alpha \frac{\hbar}{4m_e^2 c}\frac{\hat{\vec{J}}^2-\hat{\vec{S}}^2-\hat{\vec{L}}^2}{r^3}$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S} + \vec{S}^2 \qquad \vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}\left(\vec{J}^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2\right)$$

Pričakovana vrednost $\hat{E}_{ls}$ v stanju ψ_{nljm_j}:

$$\langle E_{ls}\rangle = \int \psi^*_{nljm_j}\, \hat{E}_{ls}\, \psi_{nljm_j}\, dV$$

$$= Z\alpha \frac{\hbar^3}{4m_e^2 c}\Big(j(j+1) - l(l+1) - \underbrace{s(s+1)}_{\frac{3}{4}}\Big)\left\langle \frac{1}{r^3}\right\rangle$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3}\right\rangle = \left(\frac{Z\alpha m_e c^2}{n\hbar}\right)^3 \frac{2}{l(l+1)(2l+1)}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3}\right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3\, l(l+1)(2l+1)}$$

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\,\frac{r^2}{r^3}\,dr$$

$$\Rightarrow E_{ls} = Z\alpha\frac{\hbar^3}{4m_e^2c}\left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right)\left(\frac{Z\alpha m_e c}{n\hbar}\right)^3 \frac{2}{l(l+1)(2l+1)}$$

$$= \frac{Z^4\alpha^4}{2n^3}\, m_e c^2\, \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)}$$

$$E_{Ry} = E_0 = \frac{\alpha^2}{2} m_e c^2$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E_{ls}\rangle = \frac{Z^4\alpha^2}{n^3}\, E_0\, \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)}}$$

$\approx 10^{-4}$ krat manj glede na E_0

Zgled

stanje 2P, torej $n=2$, $l=1$

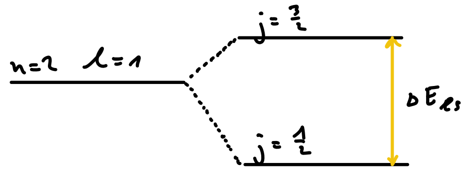
energijska razlika zaradi sklopitve $\vec{L}\cdot\vec{S}$ ($j=l-1/2$, $j=l+1/2$)

$$j=\tfrac{1}{2}\qquad \langle E_{ls}\rangle = \frac{Z^4\alpha^2}{8}E_0\,\frac{3/4-2-3/4}{1\cdot 2\cdot 3} = -\frac{Z^4\alpha^2}{24}E_0$$

$$j=\tfrac{3}{2}\qquad \langle E_{ls}\rangle = \frac{Z^4\alpha^2}{8}E_0\,\frac{\frac{15}{4}-2-3/4}{1\cdot 2\cdot 3} = \frac{Z^4\alpha^2}{48}E_0$$

Za H-atom ($Z=1$)

$$\Delta E_{ls} = \alpha^2 E_0\left(\frac{1}{48}-\left(-\frac{1}{24}\right)\right) = \frac{\alpha^2E_0}{16} \doteq \frac{13{,}6\,\mathrm{eV}}{137^2\,16} = 4{,}5\cdot 10^{-5}\,\mathrm{eV}$$



Relativistični popravek h kinetični energiji

Namesto $T=p^2/2m$ bi morali delati z relativističnim izrazom, če želimo isto natančnost kot ob upoštevanju sklopitve ls:

$$T=\sqrt{m_e^2c^4+p^2c^2}-m_ec^2 = m_ec^2\left(1+p^2/m_e^2c^2\right)^{1/2}-m_ec^2 \overset{\text{Taylor}}{=} m_ec^2\left(1+\frac{p^2}{2m_e^2c^2}-\frac{p^4}{8m_e^4c^4}+\dots-1\right)$$

$$= \frac{p^2}{2m_e} - \underbrace{\frac{p^4}{8m_e^3c^2}}_{\text{novi člen } T_{rel}} + \dots$$

$$\langle T_{rel}\rangle \overset{\text{v stanju } \psi_{nljm_j}}{=} -\frac{Z^4\alpha^4}{n^3}m_ec^2\left(\frac{1}{2l+1}-\frac{3}{8n}\right)$$

Skupni premik nivojev ob upoštevanju fine strukture (ob relat. popravkov)

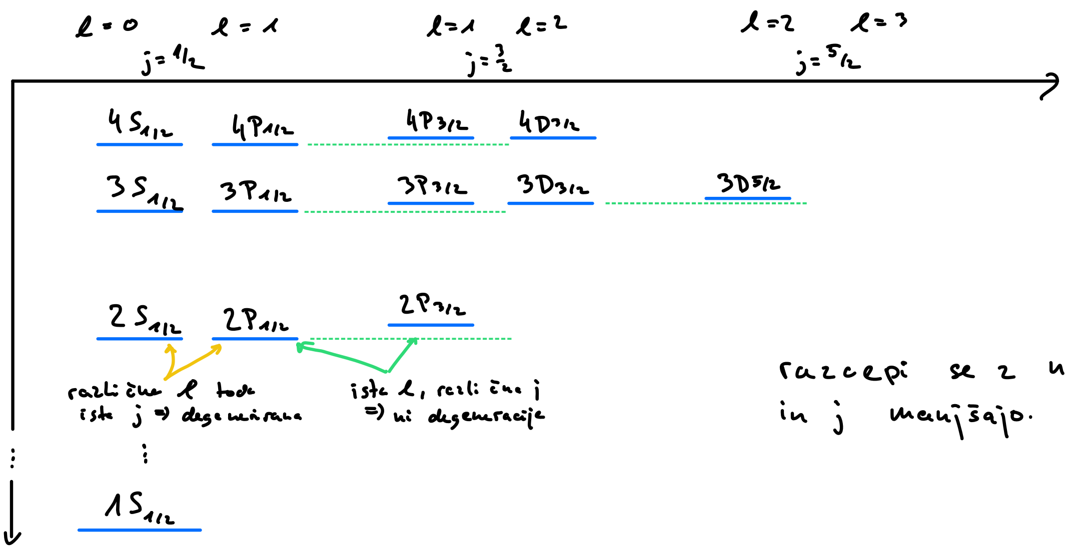
$$\langle E_{ls}\rangle + \langle T_{rel}\rangle = \frac{Z^4\alpha^4}{2n^3}m_ec^2\left(\frac{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)}-\frac{2}{2l+1}+\frac{3}{4n}\right)$$

$$= \dots = -\frac{Z^4\alpha^4}{2n^3}m_ec^2\left(\frac{2}{2j+1}-\frac{3}{4n}\right)$$

Velja za $l=0$ in $l\neq 0$

→ za katerokoli stanje (n,j) enoelektronskega atoma:

$$\boxed{E_{nj} = E_n - \frac{Z^4\alpha^2}{n^3}E_0\left(\frac{2}{2j+1}-\frac{3}{4n}\right)}\qquad E_0=\frac{\alpha^2}{2}m_ec^2$$



razcepi se z n in j manjšajo.

Zeemanov pojav (atom v zun. mag. polju)

Če damo atom v mag. polje, bo njegov $\vec{\mu}$ interagiral z $\vec{B}$:

$$E_{mag} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}$$

$\vec{\mu}$ ima dva prispevka, od tirne in spinske VF:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\underbrace{g_l}_{=1}\vec{L} + \underbrace{g_s}_{=2}\vec{S}\right) = -\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\vec{L} + 2\vec{S}\right)$$

$\langle E_{mag}\rangle = -\langle \mu_z\rangle B$ kvantizacijska os je $\parallel \vec{B}$

pri $\vec{l}\vec{s}$ sklopitvi

Obravnavamo 2 režima: 1 močno zun. polje, $B \gg B_{int}$
2 šibko zun. polje, $B \ll B_{int}$

1 Močno polje (Paschen-Backov pojav)

- interakcijo spin-tir zanemarimo ⇒ vektorja $\vec{L}$ in $\vec{S}$ razklopljena in Larmorjevo precesirata okrog $\vec{B}$, relevantni projekciji VF (v stanju $\Psi_{nlm_lm_s}$)

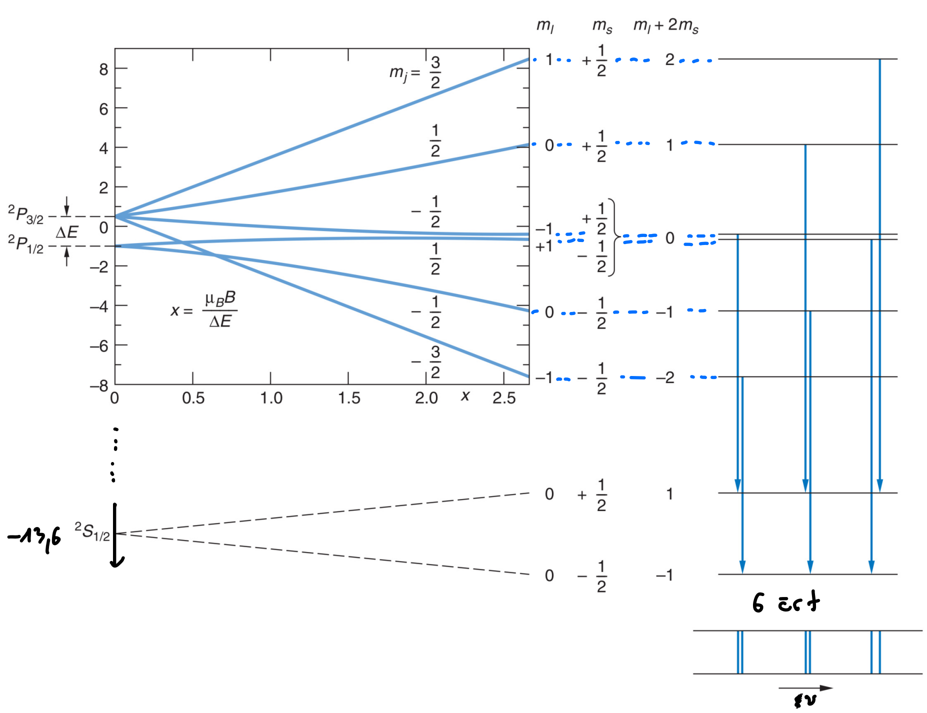
$$\langle L_z\rangle = \hbar m_l$$
$$\langle S_z\rangle = \hbar m_s$$

in torej $\langle E_{mag}\rangle = +\frac{\mu_B}{\hbar}\langle L_z + 2S_z\rangle = \underline{\mu_B B\,(m_l + 2m_s)}$

Danim n in l ustreza $2(2l+1)$

spin   tirna VF $|m_l| \le l$

Zeemanov pojav, močno magnetno polje ($B \gg B_{\mathrm{int}}$, Paschen-Back)

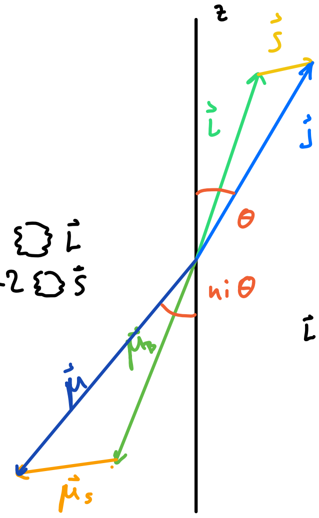


② Šibko polje

– E_{ls} in E_{mag} primerljivi ali E_{mag} celo $\ll E_{ls}$ → dobra so kš j in m_j (ψ_{nljm_j})

$\vec{\mu}_B = -\{\}\vec{L}$

$\vec{\mu}_s = -2\{\}\vec{S}$



Komponenta $\vec{\mu}$ (celotni mag. moment) vzdolž $\vec{J}$:

$$\mu_J = \frac{\vec{\mu}\cdot\vec{J}}{|\vec{J}|} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L}+2\vec{S})\cdot(\vec{L}+\vec{S})\frac{1}{|\vec{J}|} =$$

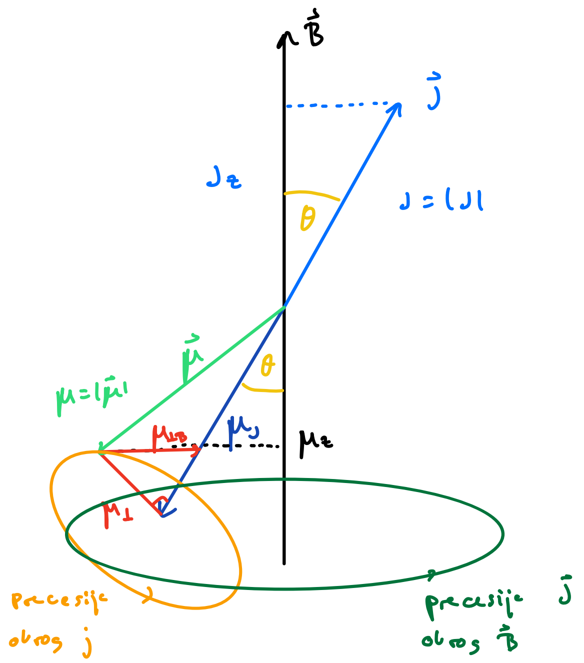
$$= -\frac{\mu_B}{\hbar|J|}(\vec{L}^2+2\vec{S}^2+3\vec{L}\cdot\vec{S}) =$$

$\vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2)$

$$= -\frac{\mu_B}{\hbar|J|}\left(\vec{L}^2+2\vec{S}^2+\frac{3}{2}(\vec{J}^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2)\right) =$$

$$= -\frac{\mu_B}{2\hbar|J|}(3\vec{J}^2+\vec{S}^2-\vec{L}^2)$$

To da μ_j ni tisto, kar potrebujemo za izračun mag. interakcijske energije. Potrebujemo μ_z, komponento vzdolž z.



$$\mu_z = |\vec{\mu}_j + \vec{\mu}_{\perp j} + \vec{\mu}_{\perp B}|\cos\theta$$

$$\cos\theta = \frac{J_z}{J}$$

Mislimo si, da ob sočasni precesiji $\vec{\mu}_L$ in $\vec{\mu}_S$ okrog $\vec{\mu}$, in $\vec{J}$ okrog $\vec{B}$ povprečimo po vseh orientacijah $\vec{\mu}_{\perp j}$ in $\vec{\mu}_{\perp B}$

↓

$$\mu_z \to \mu_J\cos\theta = \mu_j\frac{J_z}{J}$$

Izračunamo pričakovano vrednost za $\langle\mu_z\rangle$, temveč $\langle\mu_z\vec{J}^2\rangle$

$$\langle\mu_z\vec{J}^2\rangle = \langle\mu_z\vec{J}\cdot\vec{J}\rangle = \langle J_z J\mu_j\rangle =$$

$$= -\frac{\mu_B}{\hbar}\langle J_z(3\vec{J}^2+\vec{S}^2-\vec{L}^2)\rangle =$$

$\langle\mu_z\vec{J}^2\rangle = \langle\mu_z\rangle\hbar^2 j(j+1)$ v stanju ψ_{nljm_j}

$$\langle J_z(3\vec{J}^2+\vec{S}^2-\vec{L}^2)\rangle = \langle J_z\rangle\hbar^2(3j(j+1)+s(s+1)-l(l+1))$$

$$\boxed{\langle\mu_z\rangle = -g\mu_B\frac{\langle J_z\rangle}{\hbar} \qquad g = 1+\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}}$$

šibko polje

Landejevo giromagnetno razmerje

Ta formula nadomešča našo prvotno $\langle \mu_z \rangle = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_z \rangle$, preden smo karkoli vedeli o spinu, sklopitvi $\vec{l} \cdot \vec{s}$ itd.

Iz te formule dobimo $g=1$ če postavimo $s=0$ in si mislimo, da sta $\hat{L}$ in $\hat{J}$ identična ... Ampak pravilno je seveda $s = 1/2$ in zato se reducira na $g_s = 2$, če postavimo $l=0$ in $j = 1/2$.

To lahko posplošimo na vektor

$$\langle \hat{\mu} \rangle = -\frac{g \mu_B}{\hbar} \langle \hat{J} \rangle$$

To lahko storimo, ker je opazljivi vekt. mag. dipol. momenta sorazmeren s celotno VK, edini vektor, ki karakterizira stanje atoma (ψ_{nljm_j})

Mag. interakcijska energija

$$\langle E_{mag} \rangle = -\langle \mu_z \rangle B = +\overset{\text{Landé}}{g} \mu_B B \frac{\langle J_z \rangle}{\hbar}$$

$$\boxed{\langle E_{mag} \rangle = g \mu_B B m_j}$$

Zgled Lymanovi prehodi $2P_{3/2} \to 1S_{1/2}$ in $2P_{1/2} \to 1S_{1/2}$ v prisotnosti zun. B

stanje $2P_{3/2}$ $\quad g = 1 + \dfrac{\frac{15}{4} - 2 + \frac{3}{4}}{2 \cdot \frac{15}{4}} = 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3}$

$m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2} \Rightarrow \langle E_{mag} \rangle = \frac{4}{3} \mu_B B \{-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}\}$

razcepi se na 4

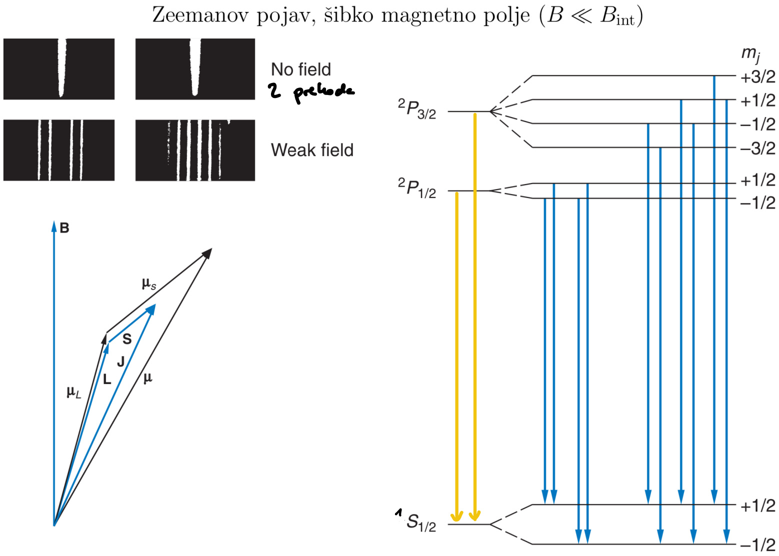
stanje $2P_{1/2}$ $\quad g = 1 + \dfrac{3/4 - 2 + 3/4}{2 \cdot 3/4} = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$

$m_j = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow \langle E_{mag} \rangle = \frac{2}{3} \mu_B B \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$ $\quad$ razcepi na 2

stanje $1S_{1/2}$ $\quad g = 1 + \dfrac{3/4 - 0 + 3/4}{2 \cdot 3/4} = 2$

$m_j = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow \langle E_{mag} \rangle = 2 \mu_B B \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$

Zeemanov pojav, šibko magnetno polje ($B \ll B_{\text{int}}$)



Prehodi kjer je $\Delta l = 0$ so prepovedani

Sevanje atomov

Doslej smo obravnavali lastna stanja energije kot strogo stacionarna:

$$|\Psi_n(x,t)|^2 = |\psi_n(x)|^2 = \text{neodvisno od časa}$$

Načeloma atom v takšnem stanju vztraja ∞ dolgo. V resnici: motnje, trki (drugi e^- v atomu), končna razsežnost jedra, trki v plinih ...

Pri opisu sevanja se omejimo le na dve stanji:

① = končno stanje (nižje E)
② = začetno stanje (višje E)

Ustrezni last. VF sta $\Psi_1(\vec{r},t) = \psi_1(\vec{r})\, e^{-iE_1t/\hbar}$, $\Psi_2(\vec{r},t) = \psi_2(\vec{r})\, e^{-iE_2t/\hbar}$

Trenutna VF Ψ_d naj ima obliko

$$\Psi_d = \begin{cases} \Psi_2 & t \leq 0 \\ \Psi_1 & t \gg \tau \end{cases}$$

od motnje, ki se zgodi ob $t=0$
τ = čas, značilen za ta razpad (ravno to nas najbolj zanima)

$$\Psi_d = c_1(t)\,\Psi_1 + c_2(t)\,\Psi_2$$

V splošnem $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$, če si poenostavimo življenje, $c_1, c_2 \in \mathbb{R}$ in seveda $c_1^2(t) + c_2^2(t) = 1$ ob vseh časih

Ker imamo samo lastna stanja

$$\langle E_d \rangle = c_1^2(t) E_1 + c_2^2(t) E_2 = E_1 + c_2^2(t)\,(E_2 - E_1)$$

Pred prehodom ② → ①: $c_2 = 1$, $c_1 = 0$
Po prehodu ($t \gg \tau$): $c_2 = 0$, $c_1 = 1$

Omejimo se samo na električno dipolno sevanje

Klasično $\vec{p}_e = e(\vec{r}_+ - \vec{r}_-)$, $e>0$
Pri H-atomu $\hat{\vec{p}}_e = -e_0 \vec{r}$ $\vec{r}$ od jedra do e^-

Pričakovana vrednost $\hat{\vec{p}}_e$ v stanju z VF Ψ_d

$$\langle \vec{p}_e(d) \rangle = \int \Psi_d^* \,\hat{\vec{p}}_e\, \Psi_d \, d^3\vec{r} = \int (c_1 \Psi_1^* + c_2 \Psi_2^*)\, \hat{\vec{p}}_e\, (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2)\, d^3\vec{r} =$$

$$= c_1^2(t) \int \Psi_1^* \hat{\vec{p}}_e \Psi_1 \, d^3\vec{r} + c_2^2(t) \int \Psi_2^* \hat{\vec{p}}_e \Psi_2 \, d^3\vec{r} + c_1(t)\, c_2(t) \left[\int \Psi_1^* \hat{\vec{p}}_e \Psi_2 \, d^3\vec{r} + \int \Psi_2^* \hat{\vec{p}}_e \Psi_1 \, d^3\vec{r} \right]$$

Diagonalni členi: sode funkcije $\psi^*\psi$, pomnožene z lihimi (x, y, z) in integrirane na simetričnih intervalih $((-\infty,\infty), (-a,a))$

$$\int |\psi|^2 x \, d^3\vec{r}, \int |\psi|^2 y \, d^3\vec{r}, \int |\psi|^2 z \, d^3\vec{r} = 0$$

⇒ Pojasnimo, zakaj atom, ki vztraja v enem od svojih lastnih stanj, ne seva

$$\vec p_e^{\,(12)}(t) = \int \Psi_1^* \hat{\vec p}_e \Psi_2 \, d^3\vec r = e^{-i(E_2-E_1)t/\hbar} \underbrace{\int \psi_1^* \hat{\vec p}_e \psi_2 \, d^3\vec r}_{\vec p_e^{\,(12)} \text{ (brez } t)}$$

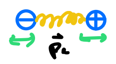
$$\vec p_e^{\,(21)}(t) = e^{-i(E_1-E_2)t/\hbar} \, \vec p_e^{\,(21)}$$

Operator je realen ⇒ $p_e^{(12)}(t) = p_e^{(21)}(t)$

recimo tudi $\vec p_e^{\,(12)} = \vec p_e^{\,(21)}$

$$\Rightarrow \langle \hat{\vec p}_e(d) \rangle = c_1 c_2 \, p_e^{(12)} \left(e^{-i(E_2-E_1)t/\hbar} + e^{i(E_2-E_1)t/\hbar} \right) = 2 c_1 c_2 \, p_e^{(12)} \cos\left((E_2-E_1)t/\hbar \right)$$

Izvedeli smo, da pričakovana vrednost el. dipol. momenta niha (ko) sinusno, kakor niha tudi klasični dipol: $\vec p_e = \vec p_{e0} \cos \omega t$



⇒ frekvenca izsevanega fotona

$$\omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \quad \text{oz} \quad \nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

Kaj pa izsevana moč?

Klasično dipol zvezno oddaja energijo, kvantno ne moremo navesti eksplicitno časovno odvisnost, le verjetnost za prehod / čas. enoto.

Klasični izraz za energijski tok, ki ga izseva dipol (Strnad II)

$$P = \frac{\omega^4 \vec p_{e0}}{12\pi\varepsilon_0 c^3} = -\frac{dE}{dt}$$

Opazujemo toliko časa, da je večina atomov že v končnem stanju in le še malo v začetni: $c_1 \approx 1$ in $c_2 = \sqrt{1-c_1^2} \ll 1$

$$-\frac{d}{dt}\langle E_\alpha \rangle = -(E_2-E_1)\frac{d c_2^2(t)}{dt} = -\hbar\omega_{12}\frac{d c_2^2(t)}{dt}$$

V enačbo za P damo ω_{12} namesto ω in $2 c_1 c_2 \vec p_e^{\,(12)}$ namesto $\vec p_{e0}$ ter postavimo $c_1 = 1$

$$P = \frac{4\omega_{12}^4 \, c_2^2(t) \, (\vec p_e^{\,(12)})^2}{12\pi \varepsilon_0 c^3} = -\hbar\omega_{12}\frac{d}{dt} c_2^2(t)$$

$$\frac{d c_2^2(t)}{c_2^2(t)} = -\frac{\omega_{12}^3 (\vec p_e^{\,(12)})^2}{3\pi\varepsilon_0 c^3 \hbar} dt$$

$$c_2^2(t) = \underbrace{c_2^2(0)}_{=1} e^{-t/\tau}$$ "zasedenost zgornjega stanja eksponentno pojema"

karakteristični čas za prehod ② → ①

$$\boxed{\frac{1}{\tau} = \frac{\omega_{12}^3 (\vec p_e^{\,(12)})^2}{3\pi\varepsilon_0 c^3 \hbar}}$$

Verjetnost za (el. dipolni) prehod 2 → 1 na časovno enoto

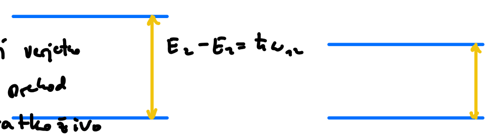
Ustni izpit

$\propto \omega_{12}^3$!

$\propto \vec p_{12}^{\,2}$!

bolj verjetno za prehod

bolj kratkoživo



Izbirna pravila

Zadnjič: za izračun $1/\tau$ (= verjetnost za prehod na časovno enoto) je bil odločilen "matrični element" el. dipol. mom. j upr. med stanjema n in m.

$$\int \psi_m^* (-e_0 \vec r)\, \psi_n \, d^3\vec r = -e_0 \langle m|\vec r|n\rangle$$

Prehodi, za katere je to $\neq 0$ so dovoljeni
$= 0$ niso dovoljeni

∞ jama

$$\langle x\rangle_{mn} = \langle m|x|n\rangle = \int_0^a \psi_m(x)\, x\, \psi_n(x)\, dx \,, \qquad \langle p_{mn}\rangle = -e_0 \langle x_{mn}\rangle$$

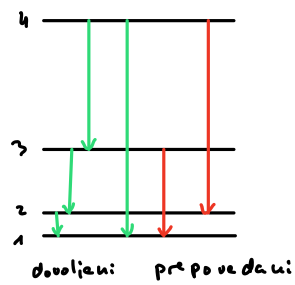
$$\uparrow \sqrt{\tfrac{2}{a}} \sin\frac{n\pi x}{a}$$

Za splošna m in n (Strnad III, str 163)

kot matrika

$$[\langle x\rangle] = \frac{8a}{\pi^2}\begin{bmatrix} 0 & \frac{2}{9} & 0 & \frac{4}{225} & 0 & \cdots \\ \frac{2}{9} & 0 & \frac{6}{25} & 0 & \frac{10}{441} & \cdots \\ 0 & \frac{6}{25} & 0 & \frac{12}{49} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

m, n



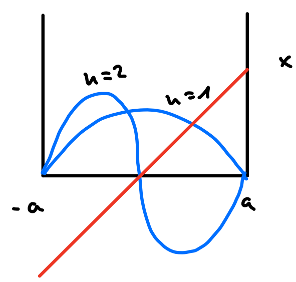
$\langle x_{mn}\rangle = 0$, če sta m in n oba soda ali liha. (= prepovedani)

$\Rightarrow$ dovoljeni: $\boxed{\Delta n = n - m = \text{liho}}$

Lepše bi bilo za jemo izbrati simetričen interval, npr. $[-a/2, a/2]$ ali $[-a, a]$.

$$p_e \propto \int_{-a}^{a} \underbrace{\begin{Bmatrix}\text{soda}\\ \text{liha}\end{Bmatrix}}_{\psi_m} \times \underbrace{\begin{Bmatrix}\text{soda}\\ \text{liha}\end{Bmatrix}}_{\psi_n} dx$$

$\neq 0$ le ob sodem integrandu.



H-atom

Začetna VF: $\psi_z(r) = R_{n'l'}(r)\, Y_{l'm_l'}(\theta,\phi)\, \chi_{m_s'}$

Končna VF: $\psi_k(r) = R_{nl}(r)\, Y_{lm_l}(\theta,\phi)\, \chi_{m_s}$

v sferičnih koord.: v $\hat p_{ex}^{(12)}$, $\hat p_{ey}^{(12)}$, $\hat p_{ez}^{(12)}$ nastopajo
$x = r\sin\theta\cos\phi$
$y = r\sin\theta\sin\phi$
$z = r\cos\theta$
in $d^3\vec r = r^2 dr \sin\theta\, d\theta\, d\phi$

v kotnih delih nastopajo faktorji $e^{im_l'\phi}$ in $e^{im_l\phi}$.

Dobimo integrale tipa: (npr. za x komponento) (gledamo le azimutalni del)

$$\int_0^{2\pi} \underbrace{e^{-im_\ell \phi}}_{\psi_1^*(\vec{r})} \underbrace{\cos\phi}_{\text{od } x} \underbrace{e^{im_\ell' \phi}}_{\text{od } \psi_2(\vec{r})} d\phi = \int_0^{2\pi} e^{-im_\ell\phi} \frac{e^{i\phi}+e^{-i\phi}}{2} e^{im_\ell'\phi} d\phi =$$

$$= \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} e^{i(m_\ell' - m_\ell + 1)\phi} d\phi + \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} e^{i(m_\ell' - m_\ell - 1)\phi} d\phi$$

in analogno za komponenti y in z:

$$y: \int_0^{2\pi} e^{-im_\ell\phi} \sin\phi \, e^{im_\ell'\phi} d\phi = \ldots$$

$$z: \int_0^{2\pi} e^{-im_\ell\phi} \cdot 1 \cdot e^{im_\ell'\phi} d\phi = \ldots = \int_0^{2\pi} e^{i(m_\ell' - m_\ell)\phi} d\phi$$

Vsaj eden od zgornjih treh integralov mora biti $\neq 0$, če naj bo el. dipolni prehod v vodiku dovoljen.

$$\Rightarrow \quad m_\ell - m_\ell' = 0 \quad \text{ali} \quad \pm 1$$

oz. $\boxed{\Delta m_\ell = 0, \pm 1}$

Izbirno pravilo za kvantno število ℓ izpeljemo na podlagi simetrijskih argumentov. Valovne funkcije imajo namreč <u>določeno</u> parnost (parity):

Sode parnost: $\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r})$

Lihe parnost: $\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r})$

Atomske VF imajo določeno parnost, ker je $\hat{H}$ neobčutljiv na operacijo zrcaljenja prostora $(\vec{r} \to -\vec{r})$ $\Rightarrow$ spet moramo pogledati le, kdaj dobimo sod ali lih matrični element.

$$\vec{p}_e^{(12)} = -e_0 \int \psi_1^* \, \vec{r} \, \psi_2 \, d^3\vec{r}$$

Če imata obe VF isto parnost $\Rightarrow$ matrični element $=0$

ker npr.

$$\int \text{sode} \underset{\text{liho}}{\underset{\parallel}{r}} \text{sode} \, d^3 r = 0$$

$\Rightarrow$ ψ_1 in ψ_2 različno parnost, če $\vec{p}_e^{(12)} \neq 0$

Krogelne funkcije $Y_{\ell m}$ imajo sodo parnost za sode ℓ (in liho za liho)

$$\Rightarrow \quad \ell - \ell' = \pm 1 \quad \text{oz} \quad \boxed{\Delta\ell = \pm 1}$$

(zakaj ne $\pm 3, \pm 5, \ldots$?)

Operator $\hat{\vec{p}}_e^{(12)}$ nima veze s spinom $\Rightarrow$ $\boxed{\begin{array}{l} m_s - m_s' = 0 \\ s - s' = 0 \end{array}}$

Izbirnega pravila za n (glavno k. š.) ni, ker:

$$\int_0^\infty R_{n\ell}(r) \, r \, R_{n'\ell'}(r) \, r^2 dr \neq 0 \quad \forall n, n'$$

Rotator

$\boxed{\Delta l = \pm 1}$ drugega KŠ ni

LHO

$\boxed{\Delta n = \pm 1}$ el. dipolni prehodi so dovoljeni samo med sosednjimi energijskimi nivoji.

Spin fotona (ta odnese VK, ki se spremeni ob prehodu e^- z višjega v nižje stanje)
Očitno moramo fotonu pripisati VK "enk".
Nima "tirne" VK (= je ne more imeti) ⇒ ima le "lastno" VK (spin)

$\rightsquigarrow$ $s = 1$
$\rightsquigarrow$ torej $\exists$ tri podstanje : $m_s = 0, \pm 1$
- $m_s = -1$: levo krožno polarizirani fotoni
- $m_s = 1$: desno krožno polarizirani fotoni
(eliptično ali lin. polarizirano : superpozicija zgornjih dveh)
- $m_s = 0$: long: tudi vzdolžno polarizirani (t.i. virtualni fotoni)

Širina spektralnih črt

Energije stanj, ki smo jih imeli za stacionarna, ni popolnoma ostro določene: atom **spontano** seva in v povprečju v času τ preide iz vzbujenega stanja v nižje. Po Heisenbergu:

$$E_{1/2}\,\tau \approx \hbar$$

Razpolovna širina stanja (ki razpade),
merilo za nedoločenost energije

Klasično dipolno sevanje: jakost el. polja v dani točki v valovanju je:

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0\, e^{-i\omega_0 t}\, e^{-\beta t}$$

krožna frekvenca s katero niha dipol — koef. dušenja

Four. transformacija polja:

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \mathcal{E}_0\, e^{-i\omega_0 t - \beta t}\, e^{i\omega t}\, dt = \frac{\mathcal{E}_0}{\sqrt{2\pi}\,(\beta + i\omega_0 - i\omega)}$$

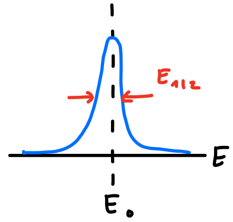
Spektralna gostota moči:

$$\propto |\tilde{\mathcal{E}}(\omega)|^2 \propto \frac{\mathcal{E}_0^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \beta^2}$$ Lorentz. (or Cauchy.) porazd.

Kvantno: $\beta \to \frac{1}{\tau}$
$E \to \hbar\omega$ (energija, ki jo dejansko odnese foton)
$E_0 = \hbar\omega_{12} = E_2 - E_1$ (energijska razlika med nivojema, kjer se zgodi prehod)

moč

$$\boxed{P(E) = \frac{1}{\pi}\,\frac{\hbar/2\tau}{(E_0-E)^2+(\hbar/2\tau)^2}}$$



Maks. vrednost doseže pri $E=E_0$ in ima polovično vrednost pri $\tau/\pi\hbar$, tedaj

$$E = E_0 \pm \frac{\hbar}{2\tau}$$

$$\text{Celotna širina} \quad E_{1/2} = 2\,\frac{\hbar}{2\tau} = \frac{\hbar}{\tau}$$

To nam določa naravno širino spektralne črte.

Zgled: H-atom, pri prehodu iz $n=2$ v $n=1$
po formuli: $1/\tau \approx 6{,}3\cdot 10^{8}\ /s$

Naravna širina:

$$\begin{aligned}
E_{1/2} &= \frac{\hbar}{\tau} = 4{,}1\cdot 10^{-7}\,\mathrm{eV} \\
\omega_{1/2} &= \frac{1}{\tau} = 6{,}3\cdot 10^{8}\,\mathrm{eV} \qquad (\neq \omega_{12}) \\
\nu_{1/2} &= \frac{1}{2\pi\tau} = 1{,}0\cdot 10^{8}\ /s \\
\lambda_{1/2} &= \frac{\lambda^2}{c}\,\nu_{1/2} = 4{,}9\cdot 10^{-6}\,\mathrm{nm} \qquad \text{(zelo oster prehod)}
\end{aligned}$$

Relativna širina so enaka ne glede na skalo, v kateri jih gledamo:

$$\frac{E_{1/2}}{E} = \frac{\omega_{1/2}}{\omega} = \frac{\nu_{1/2}}{\nu} = \frac{\lambda_{1/2}}{\lambda} \doteq 4\cdot 10^{-8}$$

V resnici se spektralne črte razširijo dosti bolj, kot to kaže naravna širina:
→ Dopplerjev pojav
→ trki med atomi

Doppler: ko merimo svetlobo, ki prihaja iz gibajočega se atoma (ki seva), izmerimo premik v frekvenci

$$\delta\omega_D = \frac{v_x}{c}\,\omega_0$$

v_x ... hitrost gibanja atoma (x, 1d)
$v_x \ll c$ nerelativistični sistem

$$f_{v_x}(v_x) = A e^{-m v_x^2/2k_BT}$$

$$0 \neq \sqrt{\langle v_x^2\rangle} \propto \sqrt{\frac{k_BT}{m}}$$

masa atoma

$$\Rightarrow \boxed{\delta\omega_D \approx \frac{1}{c}\sqrt{\frac{k_BT}{m}}\,\omega_0}$$

Dopplerjeva razširitev spektralne črte

Zgled: H_2 pri sobni T: $\delta\omega_D \approx 1{,}5\cdot 10^{11}\ /s$, $\delta\lambda_D \doteq 2\cdot 10^{-3}\,\mathrm{nm}$

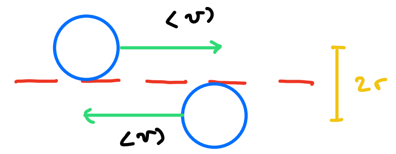
ker je veliko več ($\approx 1000\times$) kot naravna širina

* Izrazit pri nizkih tlakih, kjer ni veliko trkov.

Trki med delci: (pri trkih se energija izgublja zato se spremenijo širine spektralnih črt.

$$\delta\omega_c = \frac{1}{\tau_c}$$ karakteristični čas med dvema trkoma

$$\tau_c = \frac{\langle \ell \rangle}{\langle v \rangle} \qquad \langle v \rangle = \sqrt{8k_BT/\pi m} \quad \text{ali} \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$



Povprečna prosta pot

$$\langle \ell \rangle = \frac{1}{\pi(2r)^2 n} = \frac{k_BT}{\pi(2r)^2 p}$$

$p = n k_B T$

$$\boxed{\delta\omega = \frac{1}{\tau_c} = 2\sqrt{\frac{2\pi}{m k_B T}}\,(2r)^2 p}$$

Razširitev črte zaradi trkov

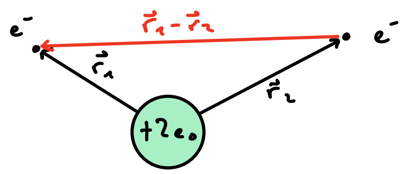
Zgled: H_2 pri sobni T in $p = 1\,\text{bar}$ → $\delta\omega_c = 1{,}4\cdot 10^{10}/s$, kar je $\approx 20\times$ več kot naravna širina prve Lymanove črte

oz. $\delta\lambda_c = 1{,}1\cdot 10^{-4}\,\text{nm}$

(vzeli smo $r = r_0 = 0{,}137\,\text{nm}$ $\overset{r_0}{H - H}$)

Večelektronski atomi

- Obravnava atoma v Schrödingerjevi teoriji postane bistveno bolj zahtevna, ko imamo opravka z 2 elektronoma. Začnimo z $Z=2$ (He): $2p^+ + 2e^-$ ($+2n^0$)



$$V = \underbrace{-\frac{2e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{\text{privlak } e^- \text{-jedro}} + \underbrace{\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec r_1 - \vec r_2|}}_{\text{odboj } e^- - e^-}$$

⇓

Necentralni prispevek na prepreči separacijo sprem. v SSE

Dvoelektronska VF $\psi(\vec r_1, \vec r_2)$ mora zadoščati SSE

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right)\psi + V\psi = E\psi$$

ustreza $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$

ustreza $(r_2, \theta_2, \varphi_2)$

Splošnejši problem (poljuben Z) je še težji:

$$-\frac{\hbar^2}{m_e}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \dots + \nabla_Z^2\right)\psi + V\psi = E\psi$$

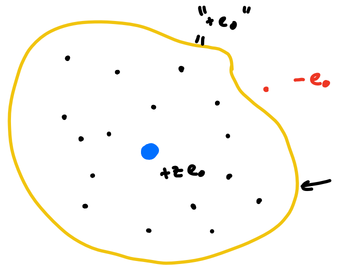
$$V = -\frac{Ze_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{Z}\frac{1}{r_i} + \underbrace{\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i<j}^{Z}\frac{1}{|\vec r_i - \vec r_j|}}_{\text{Necentralni del}}$$

$\frac{Z(Z-1)}{2}$ prispevkov

Privzemimo, da je odboj $e^- - e^-$ samo popravek (da privlačni del gotovo prevlada, je na dlani, sicer ne bi imeli atomov).

$\Rightarrow$ lahko separiramo koordinate $\vec{r}_1$ in $\vec{r}_2$ in vsak e^- obravnavamo, kot neodvisen ("independent particle model", IPM).

To je zelo groba ocena, a lahko reč bistveno izboljšamo: mislimo si, da ostalih $Z-1$ elektronov senči jedro izbranemu e^-

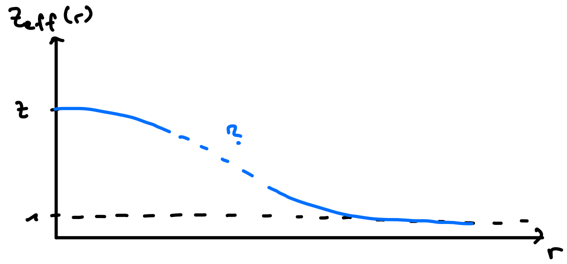


$\leftarrow (Z-1)e^-$, ki senčijo jedro zunanjemu e^-

$$V_c = \begin{cases} -\frac{Z e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r} & r \to 0 \\ -\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r} & r \to \infty \end{cases}$$

centralni potencial, ki ga v tem približku čuti vsak e^-.

Oziroma $V_c(r) = -\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r} Z_{eff}(r)$



$\rightsquigarrow$ Zdaj so e^- razklopljeni in neodvisno stanje vsakega od teh e^- opisuje

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 \psi_i(\vec{r}_i) + V_c(r_i)\psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \qquad \forall i$$

in cel. pot. en. sistema je $V = \sum_{i=1}^{Z} V_i(\vec{r}_i)$

Očitno je rešitev takšne separabilne SSE kar produkt VF

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = \psi_1(\vec{r}_1)\cdot \ldots \cdot \psi_Z(\vec{r}_Z)$$

in njena celotna energija je $E = \sum_{i=1}^{Z} E_i$

Vsaka od teh enodelčnih VF ima obliko

$$\psi_{n l m_l m_s}(\vec{r}) = R_{nl}(r)\, Y_{l m_l}(\theta, \varphi)\, \chi_{m_s}$$

... in temu pravimo spinska orbitala
... posameznem e^- smo pripisali ime..
ker smo delali s centralnim potencialom.

Zato $R_{nl}(r)$ zadoščajo enačbi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r R_{nl}) + \left(V_c(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}\right) R_{nl} = E_{nl} R_{nl}$$

Energije niso odvisne od m_l, ker imajo sferično simetrijo
Energije niso odvisne od m_s, ker nismo vključili spinskih efektov
$\Rightarrow$ enoelektronske VF ne bodo enake analognim rešitvam za H-atom, ker $V_c(r)$ ni coulombski. (višji letniki) lastno VF $\psi(r_1, \dots, r_Z)$ se da najti lahko poišče za (skoraj) poljuben potencial $V_c(r)$ $\Rightarrow$ Hartree-Fock

Zgled $Z = 2$ (Helij)

Osnovno stanje He (= ničla energije ustreza stanju He^{++} = jedro in $2e^-$ ki mirujeta v ∞) in ima $-79,0\,eV$
(kot $-13,6\,eV$ pri H-atomu)

Najbolj grob približek: samo SSE z dvema privlačnima členoma

$$V(r_1, r_2) = -\frac{2e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}$$

Osnovno stanje opišemo kot produkt dveh $n=1$ vodikovih VF:

$$\Psi(\vec r_1, \vec r_2) = \Psi_{100}(\vec r_1)\,\Psi_{100}(\vec r_2) = \frac{e^{-(r_1+r_2)/a}}{\pi a^3}$$

$a = a_0/2 \approx r_B/2$
ker $z = 2$

Potem je energija os. stanja kar

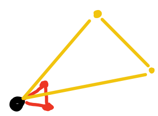
$E = 2E_1 = -2z^2E_0 = -108,8\,eV$ (manjka odbojni pri spevanju, zato smo dosili zelo nizko vrednost)

Odboj ocenimo $|\vec r_1 - \vec r_2| = 2a = a_0 = r_B$

$$+\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} = \alpha\hbar c\,\frac{\alpha mc}{\hbar} = \alpha^2 mc^2 = 2E_0 = +27,2\,eV$$

Z upoštevanjem tega (zelo groba ocena) odboja $-108,8\,eV + 27,2\,eV = -81,6\,eV$

Ali lahko to še izboljšamo? Boljši približek za $|\vec r_1 - \vec r_2| = ?$
Predpostavimo, da je r_{12}, povprečna razdalja med e^-, sorazmerna z oddaljenostjo od jedra. $\Rightarrow$ $r_{12} = r/k$



Celotna energija

$$E = \underbrace{2\,\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}}_{\text{2x kin. en. posameznega } e^-} - \underbrace{(4-k)\,\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{\text{združena dva privlačna in en odbojni}}$$

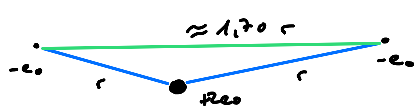
$2\left(-\frac{2e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) + e_0^2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$, $\quad r_{12} = r/k$

$$0 = \frac{\partial E}{\partial r} \Rightarrow r_0 = \frac{2}{4-k}\, r_B$$

in $$E = 2\left(\frac{4-k}{2}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2m_e r_B^2} - \frac{(4-k)^2}{2}\,\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B} = \frac{(4-k)^2}{2}\,\underbrace{E_1}_{-13,6\,eV}$$

Od tod lahko "nafitamo" k: $\Rightarrow$ $k = 0,59$

od tod sledi $r_{12} = r/k = 1,70\,r$



Paulijevo izključitveno načelo

V izbranem enodelčnem stanju je lahko en sam e^- oz. posamezni e^- morajo biti v enodelčnih stanjih, ki se med seboj razlikujejo po vsaj enem k.š.

V kvant. meh. so delci nerazločljivi, zaradi te lastnosti pa morajo imeti VF določeno simetrijo, in za delce s polštevilskim spinom ($1/2$, $3/2$, ... = FERMIONI) mora biti VF antisimetrična na zamenjavo dveh delcev

$$\Psi(\vec r_1, \vec r_2) = -\Psi(\vec r_2, \vec r_1)$$

e^- gre iz $\vec r_1$ na $\vec r_2$

Tako vidimo zakaj $\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_1)\Psi(r_2)$ ni dobra za $2e^-$ v He atomu.
Dobra je $\Psi(\vec r_1, \vec r_2) = A\left(\psi_1(\vec r_1)\psi_2(\vec r_2) - \psi_1(\vec r_2)\psi_2(\vec r_1)\right)$ je antisimetrična.

Razvidna tudi Paulijeva prepoved: v primeru $\psi_1 = \psi_2$ dobimo $\Psi = 0$

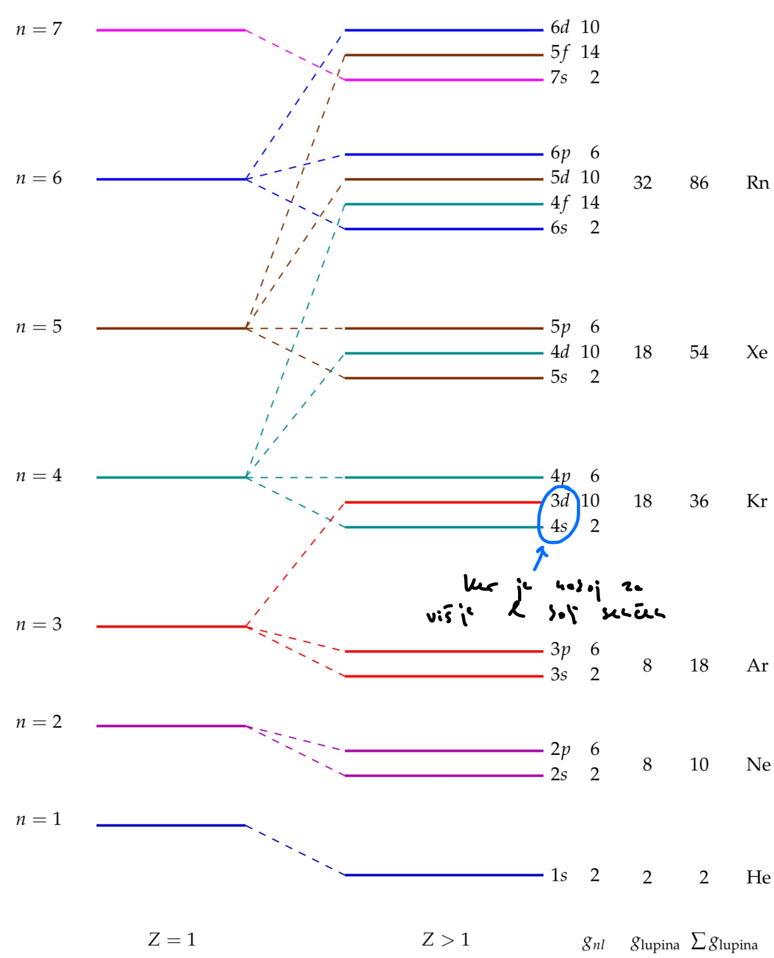
Posplošitev za večje Z: Slaterjeva determinanta:

$$\begin{vmatrix} \psi_1(\vec r_1) & \psi_1(\vec r_2) & \cdots & \psi_1(\vec r_Z) \\ \psi_2(\vec r_1) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ \psi_Z(\vec r_1) & \cdots & & \psi_Z(\vec r_Z) \end{vmatrix}$$

Polnjenje orbital:

$H = 1s^1$
$He = 1s^2$
$Li = [He]\,2s^1$
$Be = [He]\,2s^2$
$B = [He]\,2s^2\,2p^1$ ... $Ne = [Be]\,2p^6$

$m_l = 0, \pm 1$ (3x)
$m_s = \pm 1/2$ (2x)



Vrtilne količine atomov

Skupna VK e^- v atomu je vektorska vsota VK posameznih e^-:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^{Z} \vec{L}_i \quad , \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^{Z} \vec{S}_i \quad , \quad \vec{J} = \sum_{i=1}^{Z} \vec{J}_i$$

$\downarrow$ $\qquad$ $\downarrow$ $\qquad$ $\downarrow$

$\vec{L}, \vec{S}$ $\quad$ $L = 0, 1, 2, \ldots$ $\quad$ $S = 0, 1, 2, \ldots$ če Z sodo $\quad$ $J = \ldots$ odvisno od Z liho / sodo

$S = 1/2, 3/2, 5/2, \ldots$ če Z liho

Trikotniška neenakost: $\quad |L - S| \leq J \leq L + S$

Tudi atome označujemo s spektroskopskimi oznakami

$${}^{2S+1}L_J$$

S : $L=0$
P : $L=1$
D : $L=2$
F : $L=3$

npr. ${}^2P_{3/2}$: $S = 1/2$, $L = 1$, $J = 3/2$

${}^1F_3$: $S = 0$, $L = 3$, $J = 3$

Ortohelij in parahelij

$Z = 2$ $(2e^-)$, dajemo jih na nivoje $n=1$ in $n=2$.

Skupni spin: $S = 0$ ali $S = 1$

spina $\uparrow\downarrow$ (parahelij) $\qquad$ spina $\uparrow\uparrow$ (ortohelij)

① Oba e^- v osnovnem stanju $(n=1)$ $\rightarrow$ $l=0$

$\Rightarrow$ $S = 0$, $L = 0$, $J = 0$

$\uparrow$ zaradi Paulija, ker je edina možnost, da se po čem razlikujeta $\uparrow\downarrow$

② Enega od e^- vzbudimo v $n=2$ $\rightarrow$ $l=0$ ali $l=1$, zato sta možni

$\Rightarrow$ $S=0$ ali 1, potem tudi $J=0$ ali 1

parahelij $(S=0)$: $J = L$ $\rightarrow$ ${}^1S_0$, ${}^1P_1$

ortohelij $(S=1)$ $\qquad$ ${}^3S_1$, ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^3P_2$

③ Oba e^- v stanju $n=2$

parahelij $(S=0, J=L)$: $\quad$ ${}^1S_0 \quad {}^1P_1 \quad {}^1D_2$

ortohelij $(S=1)$: $L=0$ $\quad$ ${}^3S_1$

$L=1$ $\quad$ ${}^3P_0 \quad {}^3P_1 \quad {}^3P_2$

$L=2$ $\quad$ ${}^3D_1 \quad {}^3D_2 \quad {}^3D_3$

Spektri (sevanje) atomov

Zaradi raznovrstnih možnih kombinacij L, S, J so spektri atomov zelo zapleteni, razen pri alkalnih atomih (en sam zunanji e^-):

$$\vec{L} = \sum_{\text{sredica}} \vec{L}_i + \underbrace{\vec{L}_e}_{\text{valenčni } e^-} \qquad \vec{S} = \sum_{\text{sredica}} \vec{S}_i + \underbrace{\vec{S}_e}_{\text{valenčni } e^-}$$

Olajševalne okoliščine: sredica ne prispeva k $\vec{L}$ ali $\vec{S}$.

Npr. Na

$$Na = \underbrace{(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6}_{\text{sredica}} (3s)^1$$

$$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \quad \uparrow$$

$\Rightarrow$ za projekcije velja $\sum_{\text{sredica}} m_{li} = 0$

$\sum_{\text{sredica}} m_{si} = 0$

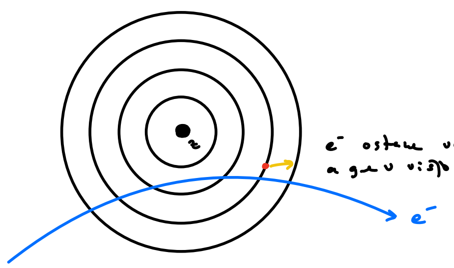
torej tudi $\sum_{\text{sredica}} \vec{L}_i = \sum_{\text{sredica}} \vec{S}_i = \vec{0}$

$\longrightarrow$ pri alkalnih atomih imamo sredico zaključenih (pod)lupin, ki jo lahko opišemo kot sistem v stanju z ničelno tirno in spinsko VK, torej z oznako ^1S

Sferično simetričen potencial $\Rightarrow$ "kvazi-enoelektronski atom"

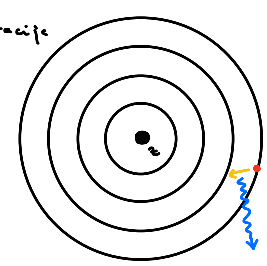
Rentgenski spektri (drugič letos)

Pri prehodih, v katerih so udeleženi e^- iz notranjih lupin, so energijske razlike bistveno večje in val. dol. izsevane svetlobe je tipično v UV ali celo v rentgenskem področju.
Tipični mehanizmi:

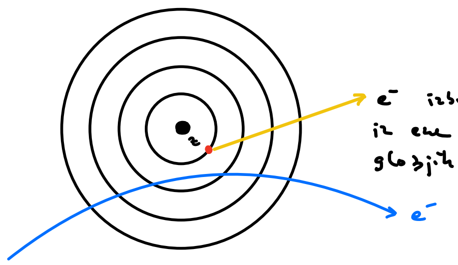


e^- ostane vezan a gre v višjo lupino

Deekscitacija

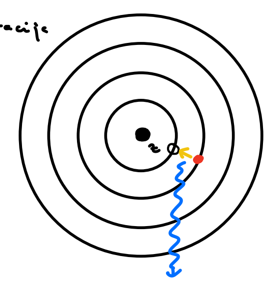


tipično optični prehodi

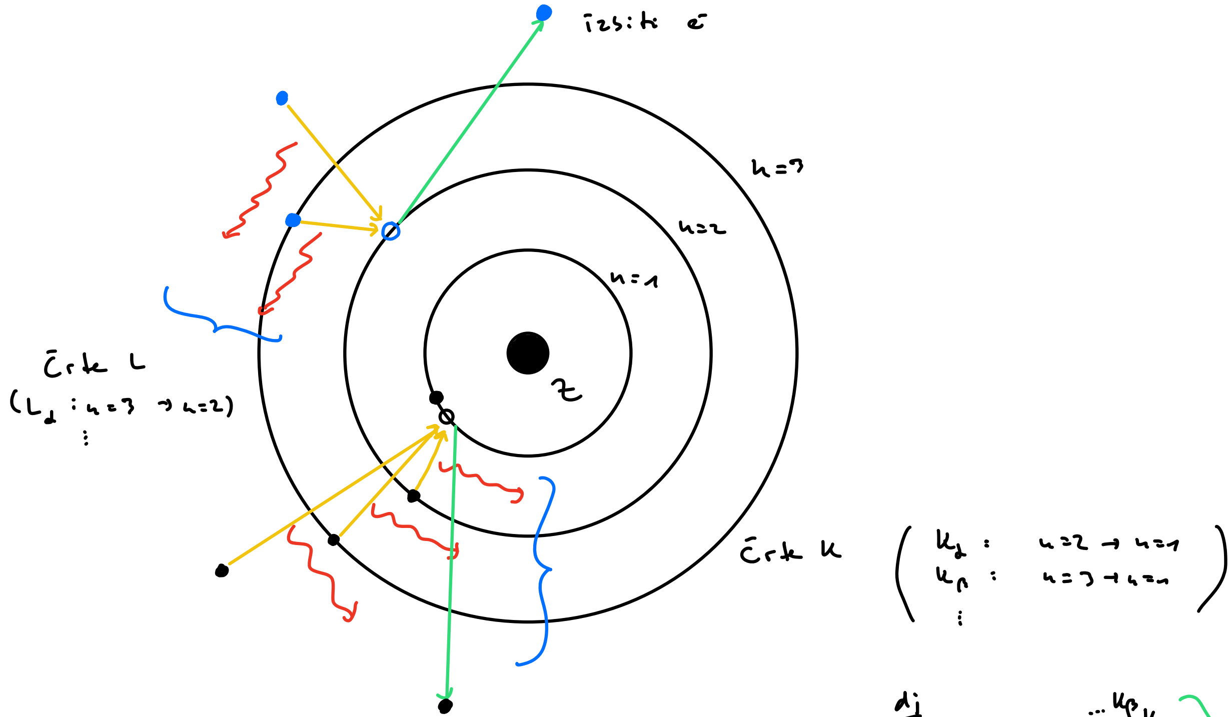


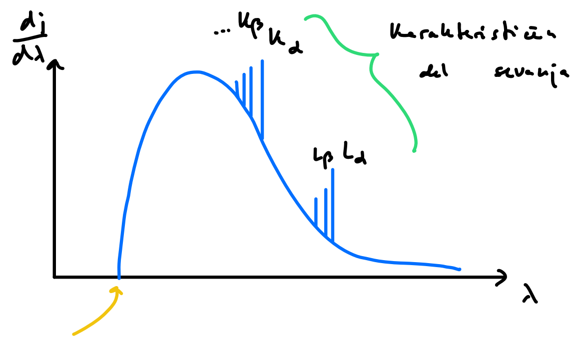
e^- izbijemo iz ene od globljih lupin

Deekscitacija



Tipično UV in X-ray prehodi





To nam da špico na zvezni del RTG spektra, ki smo ga obravnavali na začetku leta (karakteristični vrhovi naloženi na zvezni del spektra, ki ga povzroča zavorno sevanje)

$$h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = e_0 U$$

Pri črti K_α e^- na 1s, ki "čaka", da se k njemu naseli nov sosed z lupine 2s, senči jedro ⇒ e^-, ki pride iz 2s, "vidi" le $+(Z-1)e_0$.

= Moseleyev približek

zaradi senčenja

$$\Delta E = h\nu_{K_\alpha} = (Z-1)^2 |E_1| \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{3(Z-1)^2}{4} |E_1| \qquad E_1 = -13{,}6\,\mathrm{eV}$$

oz. $$\boxed{\lambda_{K_\alpha} = \frac{4hc}{3(Z-1)^2 |E_1|}}$$ Moseleyev "zakon"

Bolj praktično $$\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} = \frac{(Z-1)^2}{\lambda_0} \qquad \lambda_0 = 121\,\mathrm{nm}$$
(ustreza $\frac{3}{4} E_0 = 10{,}2\,\mathrm{eV}$)

Absorbcija RTG žarkov

V bistvu fotoefekt = svetloba izbija delce

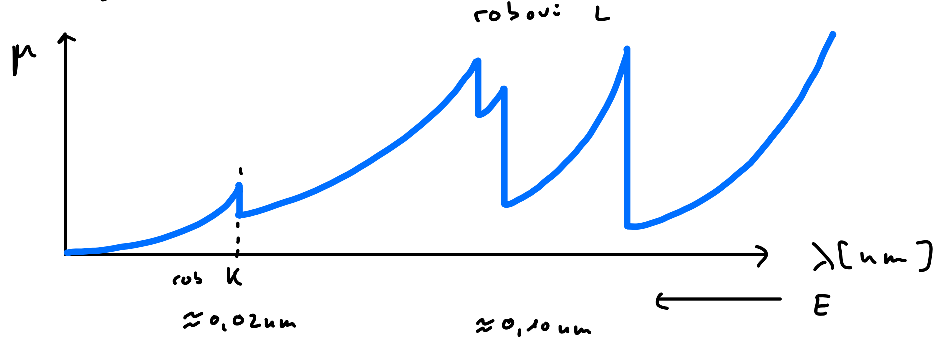
Absorbcijo fotonov opišemo z eksponentnim zakonom

$$\frac{dj}{j} = -\mu dx \quad \longrightarrow \quad j(x) = j_0 e^{-\mu x}$$

μ absorbcijski koef.

Abs. koef. μ je odvisen od E.

Tipičen graf (npr. za Pb)



To so absorbcijski robovi, kjer μ sunkovito naraste.

⇒ ker e^- izbijemo iz njegove lupine v "∞" je uporabna kar Moseleyeva formula brez 3/4

oz. $\lambda_0 = 91{,}2\,nm$