

HYDROGENLIKE ATOMS: ZEEMAN EFFECT AND SPIN-ORBIT COUPLING

معادله توصیف کننده برهمکنش یک الکترون نقطه ای به جرم μ با یک میدان الکترومغناطیسی عبارت از معادله نیروی لورنتس کلاسیکی است:

$$\mu \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -e \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \right]$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu}$$

حال بیان می کنیم که معادله حرکت کلاسیکی فوق به دست خواهد آمد اگر هامیلتونی کلاسیکی برای یک الکترون در غیاب میدانهای الکترومغناطیسی، یعنی:

$$\mathbf{p} \longrightarrow \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

با تغییر متغیر زیر
تغییر یابد:

و پتانسیل $e\phi$ (که در اینجا فقط به پتانسیلهای اسکالر استاتیک علاقه مند هستیم) به آن اضافه شود، به طوری که:

$$H = \frac{1}{2\mu} \left[\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 + e\Phi(\mathbf{r})$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}$$

$$\frac{dp_x}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial x}$$

می توان نشان داد که از هامیلتونی فوق می توان معادله حرکت کلاسیک بیان شده در بالا را به دست آورد. (راهنمایی: از معادلات حرکت هامیلتون استفاده کنید.)

معادله شرودینگر متناظر با بردن پتانسیل استاتیک به سمت راست به صورت زیر می شود:

$$\frac{1}{2\mu} \left[\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = (E + e\Phi(\mathbf{r})) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

طرف چپ عبارت است از:

$$\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right] \left[\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi - \frac{ie\hbar}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi - \frac{ie\hbar}{2\mu c} (\nabla \cdot \mathbf{A}) \overset{0}{\cancel{\Psi}} + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathbf{A}^2 \Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi - \frac{ie\hbar}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathbf{A}^2 \Psi$$

$$\mathbf{A} = -1/2 \mathbf{r} \times \mathbf{B}$$

برای یک میدان مغناطیسی، $\mathbf{B}$ ، یکنواخت می توان بردار $\mathbf{A}$ را به صورت زیر در نظر گرفت:

دقت شود که انتخاب فوق یک انتخاب منحصر به فرد نیست، چون اگر ∇f هم به $\mathbf{A}$ اضافه شود باز هم $\nabla \times \mathbf{A}$ میدان $\mathbf{B}$ را به دست خواهد داد. اما به هر حال انتخاب فوق یک انتخاب مناسب است.

می توان درستی انتخاب فوق را به صورت زیر تحقیق کرد:

$$\mathbf{A} = -1/2 \begin{pmatrix} yB_z - zB_y & zB_x - xB_z & xB_y - yB_x \end{pmatrix}$$

$$\nabla \times \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1/2 B_x + 1/2 B_x & B_y & B_z \end{pmatrix} = \mathbf{B}$$

بنابراین جمله دوم در هامیلتونی به دست آمده تبدیل می شود به:

$$-\frac{ie\hbar}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi = \frac{ie\hbar}{2\mu c} \mathbf{r} \times \mathbf{B} \cdot \nabla \Psi = -\frac{ie\hbar}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \nabla \Psi$$

زیرا

$$\begin{aligned}\mathbf{r} \times \mathbf{B} \cdot \nabla &= r_i B_j \varepsilon_{ijk} \partial_k = B_j r_i \partial_k \varepsilon_{ijk} \\ &= -B_j r_i \partial_k \varepsilon_{ikj} = -B_j (\mathbf{r} \times \nabla)_j = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \nabla\end{aligned}$$

$$\frac{ie\hbar}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi = -\frac{ie\hbar}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \nabla \Psi = \frac{e}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right) \Psi$$

پس

$$\frac{ie\hbar}{\mu c} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi = \frac{e}{2\mu c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \Psi$$

L

P

و جمله سوم نیز به صورت زیر قابل ساده شدن می باشد:

$$\frac{e^2}{2\mu c^2} A^2 \Psi = \frac{e^2}{8\mu c^2} (\mathbf{r} \times \mathbf{B})^2 \Psi$$

$$(\mathbf{r} \times \mathbf{B})^2 = (\mathbf{r} \times \mathbf{B})_k (\mathbf{r} \times \mathbf{B})_k$$

$$= r_i B_j \varepsilon_{ijk} r_l B_m \varepsilon_{lmk}$$

$$= r_i B_j r_l B_m \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmk}$$

$$= r_i B_j r_l B_m (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl})$$

$$= r_i r_i B_j B_j - r_i B_j r_j B_i$$

$$= r^2 B^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})^2 \quad \text{if } \mathbf{B} = B \hat{\mathbf{k}}$$

$$= (x^2 + y^2 + z^2) B^2 - (zB)^2$$

$$= (x^2 + y^2) B^2$$

$$\frac{e^2}{2\mu c^2} A^2 \Psi$$

$$= \frac{e^2}{8\mu c^2} (\mathbf{r} \times \mathbf{B})^2 \Psi$$

$$= \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} (x^2 + y^2) \Psi$$

که این جمله سوم ساده شده
شبه یک پتانسیل نوساگر
هارمونیک دو بعدی است.

پس کل هامیلتونی را می
توان به صورت زیر نوشت:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{eB}{2\mu c}L_z + \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2}(x^2 + y^2) - e\Phi(\mathbf{r})$$

بیایید اندازه‌های دو جمله (جملات دوم و سوم) را به هم مقایسه کنیم:

این نسبت با در نظر گرفتن مرتبه $\hbar$ برای $\langle L_z \rangle$ و مرتبه a_0^2 برای $\langle x^2 + y^2 \rangle$ به صوت زیر مقایسه می شود:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$$

$$a_0 = \frac{\hbar}{\mu c \alpha}$$

$$\frac{\frac{e^2}{8\mu c^2} a_0^2 B^2}{\frac{e}{2\mu c} \hbar B}$$

$$\approx \frac{1}{4} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{B}{\frac{e}{a_0^2}}$$

$$\approx \frac{1}{548} \frac{B}{\frac{e}{a_0^2}}$$

$$\approx \frac{B}{548 \left(\frac{4.8 \times 10^{-10}}{(0.5 \times 10^{-8})^2} \right)}$$

$$= \frac{B}{9 \times 10^9 \text{ gauss}}$$

بنابراین در دستگاه های اتمی با میدانهای قابل دسترس در آزمایشگاه یعنی میدانهایی از مرتبه $B \leq 10^4 \text{ gauss}$ جمله درجه دوم قطعا قابل صرف نظر کردن است.

جمله مرتبه اول یا خطی نسبت به B در قیاس با انرژی پتانسیل کولمبی می تواند به روش مشابهی تخمین زده شود.

$$\frac{\left(\frac{e}{2\mu c}\right)\hbar B}{\frac{e^2}{a_0}}$$

$$\approx \frac{\frac{\hbar}{2\mu c}}{\frac{e}{a_0}} B$$



$$\approx \frac{B}{5 \times 10^9 \text{ gauss}}$$

بنابراین جمله خطی فقط می تواند ترازهای انرژی را خیلی کم مختل کند.

نکته: جمله درجه دوم می تواند تحت دو شرط زیر خیلی مهم باشد:

(1) اگر میدان مغناطیسی خیلی شدید باشد. اعتقاد بر این است که میدانهایی به بزرگی 10^{12} gauss می تواند یا ممکن است روی سطح ستاره های نوترونی وجود داشته باشد، و می تواند چنین میدانهایی ساختار اتمها را تغییر دهد. [PRL25, 467 (1970)]

(2) وقتی که حرکت ماکروسکوپی یک الکترون در یک میدان خارجی در نظر گرفته می شود. یعنی وقتی که $x^2 + y^2$ بزرگ باشد.

بیاید فقط جمله خطی را به تنهایی در نظر بگیریم و جهت z را منطبق بر B فرض کنیم.

$$H_1 = \frac{eB}{2\mu c} L_z \Psi$$

آنگاه هامیلتونی نسبت به حالت $B=0$ با جمله زیر مختل می شود:

$$\frac{eB}{2\mu c} = \omega_L$$

اگر فرکانسی را که فرکانس لارمور نامیده می شود تعریف کنیم:

و با ویژه توابع انرژی ای که ویژه حالت های همزمان L^2 و L_z هستند، آنگاه هامیلتونی اختلالی وقتی که روی یک ویژه حالت اثر می کند، عدی مانند زیر را به دست می دهد:

$$H_1 u_{n/m}(\mathbf{r}) = \frac{eB}{2\mu c} L_z u_{n/m}(\mathbf{r}) = \hbar \omega_L m u_{n/m}(\mathbf{r})$$

که در آن m ویژه مقدار مولفه z اندازه حرکت زاویه ای با $-l \leq m \leq l$ است.

بنابراین ترازهای انرژی موجود با $2l+1$ مرتبه تبهگنیشان شکافته می شود به $2l+1$ مولفه که به طور مساوی از یکدیگر فاصله دارند با انرژی که با رابطه زیر داده می شود:

$$E = -\frac{1}{2} \mu c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 + m\hbar\omega_L$$

اندازه شکاف می برابر است با:

$$\frac{eB\hbar}{2\mu c} = \frac{e\hbar}{2\mu c} \left(\frac{B}{\frac{e}{a_0^2}} \right) \frac{e}{a_0^2}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$$

$$a_0 = \frac{\hbar}{\mu c \alpha}$$

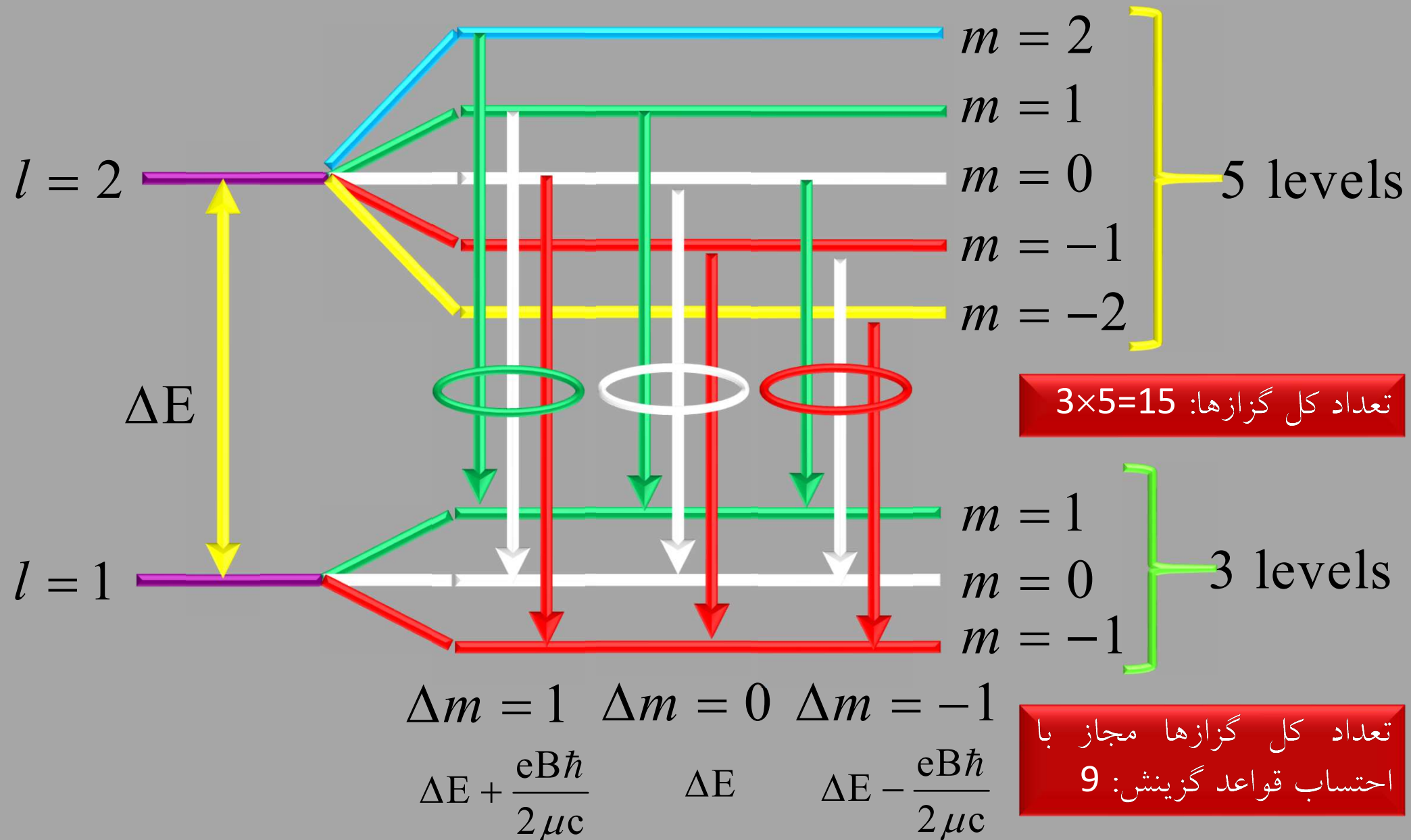
$$= \left(\frac{1}{2} \alpha^2 \mu c^2 \right) \alpha \frac{B}{e / a_0^2} = \frac{1}{2} \alpha^2 \mu c^2 \frac{B}{137 e / a_0^2}$$

$$= 13.6 \frac{B}{2.4 \times 10^9}$$

بنابر قواعد انتخاب فقط گزار هایی مجاز می باشند که در آنها مقدار m به اندازه صفر یا واحد تغییر کند :

$$\Delta m = 0 \quad \Delta m = \pm 1$$

بنابراین یک خط نمایش یک گذار با $B=0$ به $2l + 1$ خط شکافته می شود:



Relativistic Kinetic Energy Effect

The relation of relativistic kinetic energy of the electron of hydrogen-like atoms is as follows

$$K = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2$$

$$= mc^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2 c^2}{m^2 c^4}} - 1 \right)$$

$$\approx mc^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p^2 c^2}{m^2 c^4} - \frac{1}{8} \frac{p^4 c^4}{m^4 c^8} - 1 \right)$$

$$\approx \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} - \frac{1}{8} \frac{p^4 c^4}{m^3 c^2}$$

The perturbed term that we would consider is:

$$H_1 = -\frac{1}{2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 \frac{1}{mc^2}$$

We may consider the magnitude of this perturbation on the energy levels:

$$\frac{H_1}{K_0} = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2}{\frac{p^2}{2m}} \frac{1}{mc^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{p^2}{2m} \right) \frac{1}{mc^2}$$

$$\left\langle \frac{H_1}{H_0} \right\rangle \approx \frac{1}{2} \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \frac{1}{mc^2} \approx \frac{1}{2} \frac{1}{2} mc^2 \frac{(z\alpha)^2}{n^2} \frac{1}{mc^2} \approx (z\alpha)^2$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$$

SPIN-ORBIT COUPLING

The existence of the electron spin gives rise to another correction that is of the same order of magnitude.

It may be qualitatively understood as follows:

If the electron were at rest relative to the proton (we are discussing this on a classical level), it would only see an electric field due to the proton charge.

This is the Coulomb potential term that appears in H_0 .

Because the electron is moving, there are additional effects.

In the electron rest frame, the proton is moving, so there is a current present, and the electron sees a magnetic field.

If the relativistic motion were rectilinear, the magnetic field, as seen by the electron, would be $\mathbf{v} \times \mathbf{E}/c$.

This magnetic field interacts with the spin of the electron, or more precisely, with the magnetic moment of the electron.

We might expect an interaction of the form:

$$-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = -\left(-\frac{eg}{2mc}\right) \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad g = 2$$

$$= \frac{e}{mc^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{E}$$

$$= -\frac{e}{m^2 c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{p} \times \nabla \Phi$$

$$= -\frac{e}{m^2 c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{r} \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr}$$

$$= \frac{1}{m^2 c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{p} \frac{1}{r} \frac{d(e\Phi)}{dr}$$

where $\phi(r)$ is the potential due to the nuclear charge.

Actually this is not correct.

It turns out that relativistic effects associated with the fact that the electron does not move in a straight line (the Thomas precession effect) reduce the above by a factor of 2.

مشکلیف: اثر تصحیحی توماس چیست؟ راهنمایی، به کتاب جکسون یا لیسنکهای زیر مراجعه کنید:

<http://www.mathpages.com/rr/rrtoc.htm>

Thus correct perturbation is [s2-11/2-11.htm](http://www.mathpages.com/rr/rrtoc.htm)

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{d(e\Phi)}{dr}$$

Let us now use first order-perturbation theory to calculate the effects of H_1 and H_2 on the spectrum of hydrogen-like atoms.

We may rewrite H_1 in the form

$$H_1 = -\frac{1}{2} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 \frac{1}{mc^2} = -\frac{1}{2} \frac{1}{mc^2} \left(H_0 + \frac{ze^2}{r} \right)^2$$

$$H_1 = -\frac{1}{2} \frac{1}{mc^2} \left(H_0 + \frac{ze^2}{r} \right) \left(H_0 + \frac{ze^2}{r} \right)$$

$$\langle \phi_{nlm} | H_1 | \phi_{nlm} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{1}{mc^2} \left\langle \phi_{nlm} \left| \left(H_0 + \frac{ze^2}{r} \right)^2 \right| \phi_{nlm} \right\rangle$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{1}{mc^2} \left[E_n^2 + 2E_n ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + (ze^2)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} \right] \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \left\langle \phi_{nlm} \left| \frac{1}{r} \right| \phi_{nlm} \right\rangle = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$E_n = -\frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \left\langle \phi_{nlm} \left| \frac{1}{r^2} \right| \phi_{nlm} \right\rangle = \frac{Z^2}{a_0 n^3 (l + 1/2)}$$

$$a_0 = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{mc}$$

$$\langle \phi_{nlm} | H_1 | \phi_{nlm} \rangle = -1/2 mc^2 (Z\alpha)^2 \left[\frac{(Z\alpha)^2}{n^3 (l + 1/2)} - \frac{3(Z\alpha)^2}{4n^4} \right]$$

The spin of the electron does not enter into this energy shift, since H_1 does not depend on the spin.

H_2 does depend on the spin, and for our unperturbed wave functions we must take two-component wave functions, since what we want to calculate is the expectation value of

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{d(e\Phi)}{dr} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r^3}$$

Here, again we have an example of degenerate perturbation theory.

For a given n and l , there are $2(2l + 1)$ degenerate eigenstates of H_0 with the additional factor of 2 coming from the two spin states.

Thus the calculation of the energy shift involves a diagonalization of a submatrix, as in $\sum_i \alpha_i \left\langle \phi_n^{(j)} \right| \lambda H_1 \left| \phi_n^{(i)} \right\rangle = \lambda E_n^{(1)} \alpha_j$ equation we can save a great deal of labor by noting that

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

implies that

$$\mathbf{S}^2 + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} + \mathbf{L}^2 = \mathbf{J}^2$$

that is

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+$$

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

Thus if we combine the degenerate eigenfunctions into linear combinations that are eigenfunctions of J^2 (they already are eigenfunctions of $J_z = L_z + S_z$), then these linear combinations will diagonalize H_2 .

The appropriate linear combinations can be obtained as follows:

$$\Psi_{l+\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l, m+1} \chi_-$$

$$\Psi_{l-\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ - \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l, m+1} \chi_-$$

Why?

Let us consider the linear combination

$$\Psi_{j, m + \frac{1}{2}} = \alpha Y_{l, m} \chi_{+} + \beta Y_{l, m+1} \chi_{-}$$

$$l = l, m_l = m$$

$$l = l, m_l = m + 1$$

$$s = 1/2, m_s = 1/2$$

$$s = 1/2, m_s = -1/2$$

$$j = l + s = l + 1/2$$

$$j = l + s = l + 1/2$$

$$m_{\text{tot}} = m_l + m_s = m + 1/2$$

$$\begin{aligned} m_{\text{tot}} &= m_l + m_s \\ &= m + 1 - 1/2 = m + 1/2 \end{aligned}$$

$$\Psi_{j, m + \frac{1}{2}}$$

$$\Psi_{j, m + \frac{1}{2}}$$

It is, by construction, an eigenfunction of J_z with eigenvalue $(m+1/2)\hbar$:

$$J_z \Psi_{j,m+\frac{1}{2}} \stackrel{?}{=} \left(m + \frac{1}{2} \right) \hbar \Psi_{j,m+\frac{1}{2}}$$

$$J_z \Psi_{j,m+\frac{1}{2}} = (L_z + S_z) \Psi_{j,m+\frac{1}{2}}$$

$$J_z \Psi_{j,m+\frac{1}{2}} = L_z \Psi_{j,m+\frac{1}{2}} + S_z \Psi_{j,m+\frac{1}{2}}$$

$$L_z \Psi_{j,m+\frac{1}{2}} = \alpha L_z Y_{lm} \chi_+ + \beta L_z Y_{l,m+1} \chi_-$$

$$L_z \Psi_{j, m + \frac{1}{2}} = \alpha \chi_+ L_z Y_{lm} + \beta \chi_- L_z Y_{lm+1}$$

$$L_z \Psi_{j, m + \frac{1}{2}} = \alpha m \hbar Y_{lm} \chi_+ + \beta (m + 1) \hbar \chi_- Y_{lm+1}$$

$$S_z \Psi_{j, m + \frac{1}{2}} = \alpha Y_{lm} S_z \chi_+ + \beta Y_{lm+1} S_z \chi_-$$

$$S_z \Psi_{j, m + \frac{1}{2}} = \alpha Y_{lm} (1 / 2 \hbar) \chi_+ + \beta Y_{lm+1} (-1 / 2 \hbar) \chi_-$$

$$(L_z + S_z) \Psi_{j, m + \frac{1}{2}} = \alpha (m + 1 / 2) \hbar Y_{lm} \chi_+ + \beta (m + 1 - 1 / 2) \hbar \chi_- Y_{lm+1}$$

$$J_z \Psi_{j, m + \frac{1}{2}} = (m + 1 / 2) \hbar \{ \alpha Y_{lm} \chi_+ + \beta \hbar \chi_- Y_{lm+1} \} = (m + 1 / 2) \hbar \Psi_{j, m + \frac{1}{2}}$$

We now determine α and β such that it is also an eigenstate of J^2 .

$$\begin{aligned} L_+ Y_{lm} &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l, m+1} \\ &= \hbar \sqrt{(l+m+1)(l-m)} Y_{l, m+1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_- Y_{lm} &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l, m-1} \\ &= \hbar \sqrt{(l-m+1)(l+m)} Y_{l, m-1} \end{aligned}$$

$$S_+ \chi_+ = S_- \chi_- = 0$$

$$S_{\pm} \chi_{\mp} = \hbar \chi_{\pm}$$

$$\Psi_{j,m+\frac{1}{2}} = \alpha Y_{lm} \chi_+ + \beta Y_{l,m+1} \chi_-$$

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+$$

$$J^2 \Psi_{j,m+\frac{1}{2}} = \alpha \hbar^2 \left\{ l(l+1) Y_{lm} \chi_+ + \frac{3}{4} Y_{lm} \chi_+ + 2m\left(\frac{1}{2}\right) Y_{lm} \chi_+ + \sqrt{(l+m+1)(l-m)} Y_{l,m+1} \chi_- \right\} \\ + \beta \hbar^2 \left\{ l(l+1) Y_{l,m+1} \chi_- + \frac{3}{4} Y_{l,m+1} \chi_- + 2(m+1)\left(-\frac{1}{2}\right) Y_{l,m+1} \chi_- + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{lm} \chi_+ \right\}$$

This will be of the form:

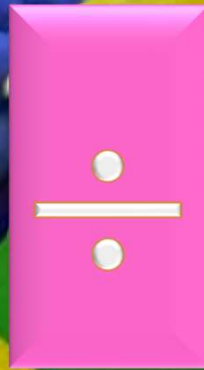
$$\hbar^2 j(j+1) \Psi_{j,m+\frac{1}{2}} = \hbar^2 j(j+1) (\alpha Y_{lm} \chi_+ + \beta Y_{l,m+1} \chi_-)$$

Provided that:

$$\alpha \left[l(l+1) + \frac{3}{4} + m \right] + \beta \sqrt{(l-m)(l+m+1)} = \alpha j(j+1)$$

$$\beta \left[l(l+1) + \frac{3}{4} - m - 1 \right] + \alpha \sqrt{(l+m+1)(l-m)} = \beta j(j+1)$$

$$\beta \sqrt{(l-m)(l+m+1)} = \alpha \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} - m \right]$$



$$\alpha \sqrt{(l+m+1)(l-m)} = \beta \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} + m + 1 \right]$$

$$\beta \sqrt{(l - m)(l + m + 1)} = \alpha \left[j(j + 1) - l(l + 1) - \frac{3}{4} - m \right]$$

$$\alpha \sqrt{(l + m + 1)(l - m)} = \beta \left[j(j + 1) - l(l + 1) - \frac{3}{4} + m + 1 \right]$$

$$\frac{\sqrt{(l - m)(l + m + 1)}}{j(j + 1) - l(l + 1) - \frac{3}{4} + m + 1} = \frac{j(j + 1) - l(l + 1) - \frac{3}{4} - m}{\sqrt{(l + m + 1)(l - m)}}$$

$$(l + m + 1)(l - m) = \left[j(j + 1) - l(l + 1) - \frac{3}{4} + m + 1 \right] \left[j(j + 1) - l(l + 1) - \frac{3}{4} - m \right]$$

$$j(j + 1) - l(l + 1) - \frac{3}{4} = x$$

$$(l + m + 1)(l - m) = [x + m + 1][x - m]$$

$$(l + m + 1)(l - m) = x^2 + x - m^2 - m$$

$$x^2 + x - m^2 - m - (l + m + 1)(l - m) = 0$$

$$x^2 + x - m^2 - m - (l^2 - m^2 + l - m) = 0$$

$$x^2 + x - l^2 - l = 0$$

$$x = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4l^2 + 4l}}{2}$$

$$x = \frac{-1 \pm \sqrt{(2l + 1)^2}}{2} = \begin{cases} -l - 1 \\ l \end{cases}$$

$$j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} = \begin{cases} -l-1 \\ l \end{cases}$$

$$j = \begin{cases} l-1/2 \\ l+1/2 \end{cases}$$

$$\beta \sqrt{(l-m)(l+m+1)} = \alpha \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} - m \right]$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\sqrt{(l-m)(l+m+1)}}{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} - m} \bigg|_{j=l+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}$$

$$\Psi_{j,m+\frac{1}{2}} = \alpha Y_{lm} \chi_+ + \beta Y_{l,m+1} \chi_- = \beta \left(\frac{\alpha}{\beta} Y_{lm} \chi_+ + Y_{l,m+1} \chi_- \right)$$

$$\Psi_{l+\frac{1}{2},m+\frac{1}{2}} = \beta \left(\sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}} Y_{lm} \chi_+ + Y_{l,m+1} \chi_- \right)$$

$$\left\langle \Psi_{j,m+\frac{1}{2}} \left| \Psi_{j,m+\frac{1}{2}} \right. \right\rangle = 1$$

$$\beta^2 \left(\frac{l+m+1}{l-m} + 1 \right) = 1$$

$$\beta = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}$$

$$\Psi_{l+\frac{1}{2},m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l,m+1} \chi_-$$

$$\Psi_{l+\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l, m+1} \chi_-$$

We can guess that the $j=l-1/2$ solution must have the form:

$$\Psi_{l-\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ - \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l, m+1} \chi_-$$

In order to be orthogonal to the $j=l+1/2$ solution.

with these linear combinations we have

$$\mathbf{S.L}\Psi_{j=l+\frac{1}{2}, m_j=m+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \left(J^2 - L^2 - S^2 \right) \Psi_{j=l+\frac{1}{2}, m_j=m+\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1}{2} \hbar^2 \left[(l + 1/2)(l + 1/2 + 1) - l(l + 1) - 1/2(1/2 + 1) \right] \Psi_{j=l+\frac{1}{2}, m_j=m+\frac{1}{2}}$$

$$\mathbf{S.L}\Psi_{j=l+\frac{1}{2}, m_j=m+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \hbar^2 l \Psi_{j=l+\frac{1}{2}, m_j=m+\frac{1}{2}}$$

$$\mathbf{S.L}\Psi_{j=l-\frac{1}{2}, m_j=m+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \hbar^2 \left[(l-1/2)(l-1/2+1) - l(l+1) - 3/4 \right] \Psi_{j=l-\frac{1}{2}, m_j=m+\frac{1}{2}}$$

$$\mathbf{S.L}\Psi_{j=l-\frac{1}{2}, m_j=m+\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \hbar^2 (l + 1) \Psi_{j=l+\frac{1}{2}, m_j=m+\frac{1}{2}}$$

For a given l value there are $\left[2\left(l + \frac{1}{2}\right) + 1\right] + \left[2\left(l - \frac{1}{2}\right) + 1\right] = 2(2l + 1)$ states.

If we call the linear combination ϕ_{jm_jl} , then

$$\left\langle \phi_{jm_jl} \left| \mathbf{H}_2 \right| \phi_{jm_jl} \right\rangle = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \left\langle \phi_{jm_jl} \left| \mathbf{S.L} \frac{1}{r^3} \right| \phi_{jm_jl} \right\rangle$$

$$= \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \begin{matrix} l \\ -l-1 \end{matrix} \right\} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}$$

$$= \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \begin{matrix} l \\ -l-1 \end{matrix} \right\} \frac{Z^3e^2}{a_0^3n^3l(l+1/2)(l+1)}$$

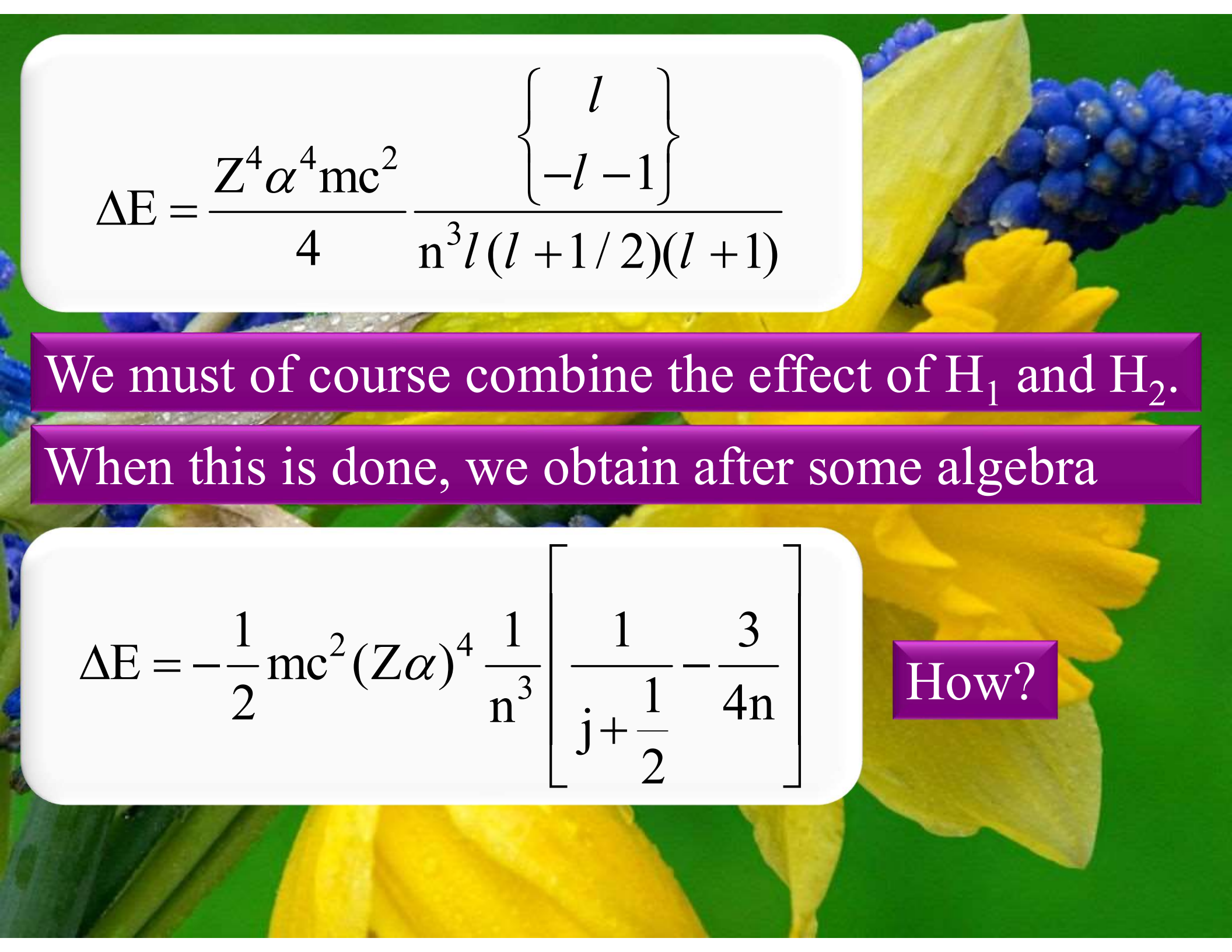
$$\Delta E = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 a_0^3} \frac{\begin{Bmatrix} l \\ -l-1 \end{Bmatrix}}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$$

$$a_0 = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{mc}$$

$$\Delta E = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{\alpha^3 m^3 c^3}{\hbar^3} \frac{\begin{Bmatrix} l \\ -l-1 \end{Bmatrix}}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

$$\Delta E = \frac{Z^4 e^2 \alpha^3 m c^2}{4c\hbar} \frac{\begin{Bmatrix} l \\ -l-1 \end{Bmatrix}}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$


$$\Delta E = \frac{Z^4 \alpha^4 mc^2}{4} \frac{\begin{Bmatrix} l \\ -l-1 \end{Bmatrix}}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

We must of course combine the effect of H_1 and H_2 .

When this is done, we obtain after some algebra

$$\Delta E = -\frac{1}{2} mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right]$$

How?

$$\Delta E = -1/2mc^2(Z\alpha)^2 \left[\frac{(Z\alpha)^2}{n^3(l+1/2)} - \frac{3(Z\alpha)^2}{4n^4} \right] + \frac{Z^4\alpha^4mc^2}{4} \frac{\left\{ \begin{matrix} l \\ -l-1 \end{matrix} \right\}}{n^3l(l+1/2)(l+1)}$$

$$\Delta E = -1/2mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \left\{ \left[\frac{1}{(l+1/2)} - \frac{3}{4n} \right] - \frac{1}{2} \frac{\left\{ \begin{matrix} l \\ -l-1 \end{matrix} \right\}}{l(l+1/2)(l+1)} \right\}$$

$$\Delta E = -1/2mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \left\{ \frac{l(l+1/2)-1/2}{l(l+1/2)(l+1)} \left\{ \begin{matrix} l \\ -l-1 \end{matrix} \right\} - \frac{3}{4n} \right\}$$

$$\Delta E = -1/2mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \left\{ \frac{\left\{ \frac{l(l+1/2)-1/2l}{l(l+1/2)+1/2l+1/2} \right\}}{l(l+1/2)(l+1)} - \frac{3}{4n} \right\}$$

$$\Delta E = -1/2mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \left\{ \frac{\left\{ \frac{l^2+l-1/2l}{l^2+l+1/2+l+1/2} \right\}}{l(l+1/2)(l+1)} - \frac{3}{4n} \right\}$$

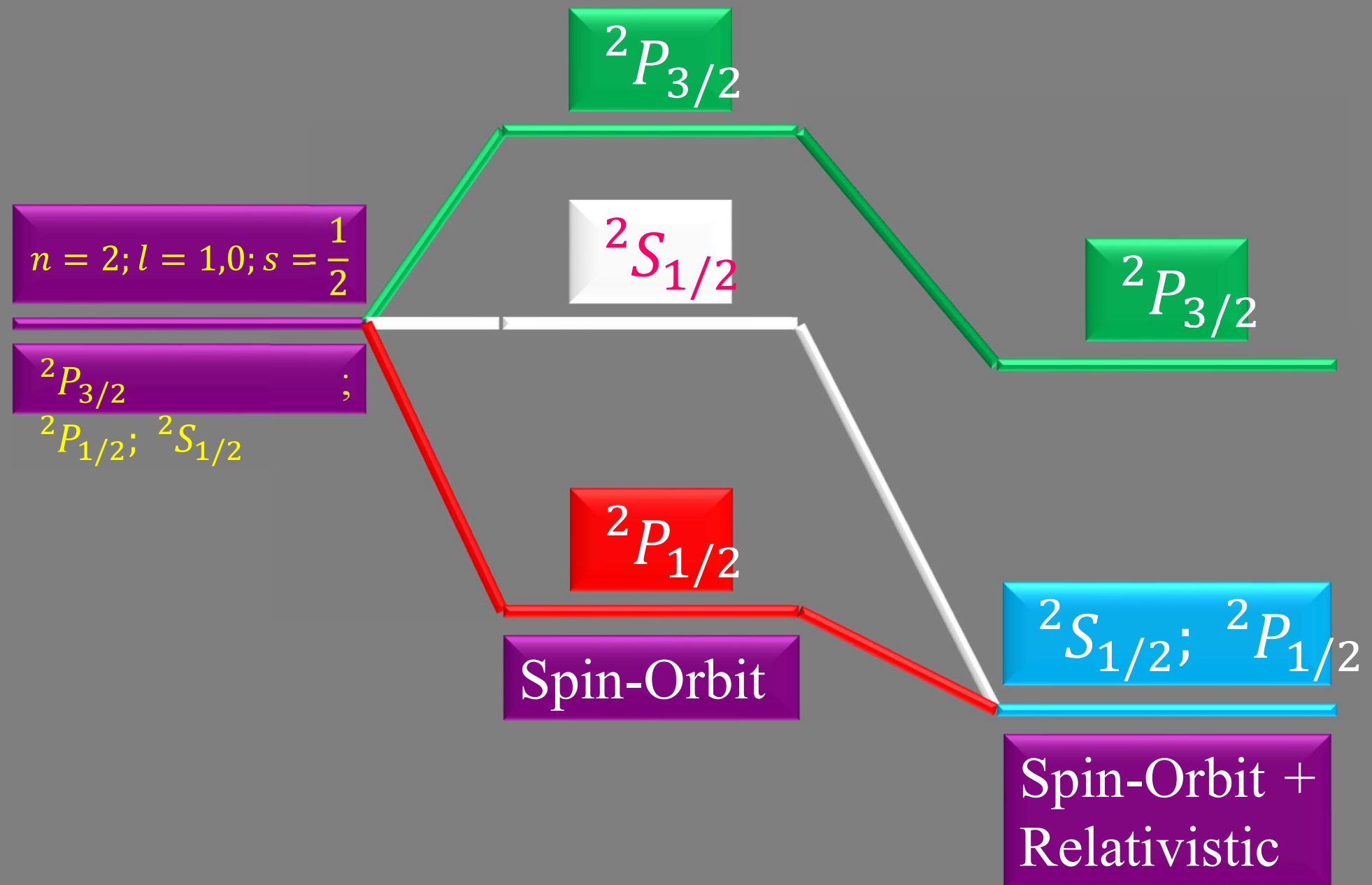
$$\Delta E = -1/2mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \left\{ \frac{\left\{ \frac{l(l+1/2)}{l(l+1/2)+l+1/2} \right\}}{l(l+1/2)(l+1)} - \frac{3}{4n} \right\}$$

$$\Delta E = -1 / 2mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \left\{ \frac{\left\{ \frac{1}{(l + 1/2)(l + 1)} \right\}}{\left\{ \frac{l + 1}{l(l + 1/2)(l + 1)} \right\}} - \frac{3}{4n} \right\}$$

$$\Delta E = -1 / 2mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \left\{ \frac{\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\}}{\left\{ \begin{matrix} l + 1 \\ l \end{matrix} \right\}} - \frac{3}{4n} \right\}$$

The result is also correct within the relativistic Dirac equation for $l = 0$.

$$\Delta E = -1 / 2mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^3} \left\{ \frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right\}; \text{ for } \left\{ \begin{matrix} l = j - 1/2 \\ l = j + 1/2 \end{matrix} \right\} \text{ or } \left\{ \begin{matrix} j = l + 1/2 \\ j = l - 1/2 \end{matrix} \right\}$$



Although the l for $^2S_{1/2}$ and $^2P_{3/2}$ are different, they are degenerate, since they have identical j and n ($j = \frac{1}{2}; n = 2$).

A more careful discussion, using the relativistic Dirac equation, does not alter this result.

However, in 1974, a very delicate microwave adsorption experiment carried out by Lamb and Retherford showed that there was, indeed, a tiny splitting of the two levels.

The magnitude of the splitting, of order $mc^2(Z\alpha)^4\alpha \log\alpha$, could be explained by the additional interaction of the electron with its own electromagnetic field, that is, as a self-energy effect.

These matters are outside of the scope of this course.

Let us now turn to the discussion of the behavior of hydrogenlike atoms in an external magnetic field, that is, to the anomalous Zeeman effect.

There is, of course, nothing anomalous about the effect; it is just that the Zeeman effect that could be explained classically was exhibited only by atoms in states in which the total electronic spin was zero.

For the other states, for which there was no classical explanation (since that involves spin), the Zeeman splitting pattern was different, and therefore “anomalous”.

For the unperturbed Hamiltonian we take the usual H_0 together with the spin-orbit term.

The reason for doing this is that the external perturbation may be small compared with the effect of what we called H_2 .



www.nano.ir

سال نو مبارک

Iranian **NANO** TECHNOLOGY
Initiative



برهمکنش واندروالسی لندن

Van der Waals-London Interaction

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

$$U(R) = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R^6}$$

Lennard-Jones 6-12 Potential

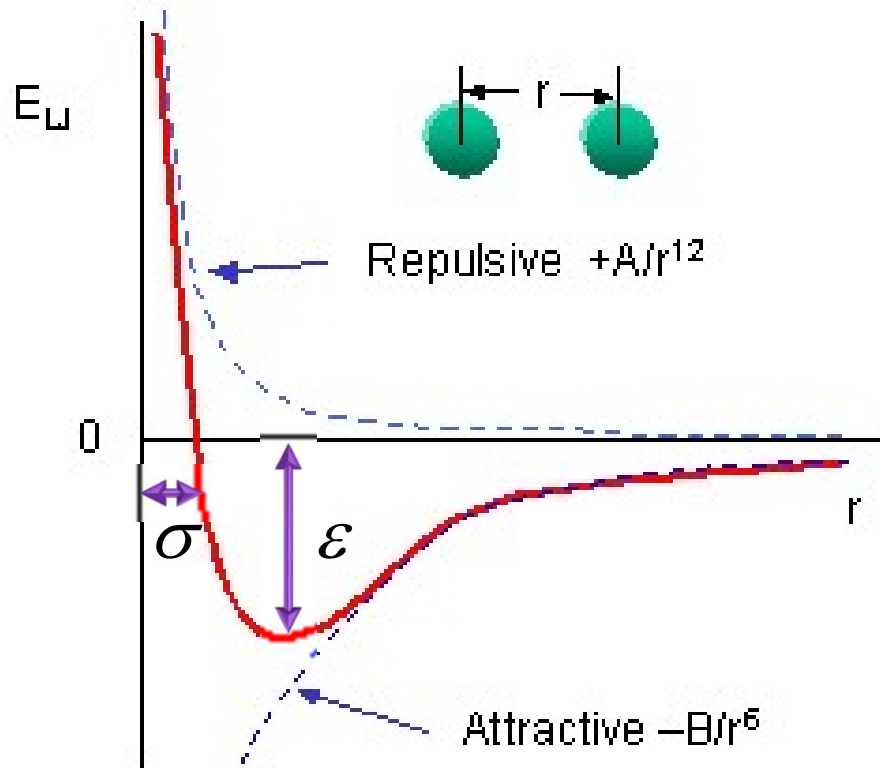
جاذبه
دافعه

منشاء نیروی جاذبه:

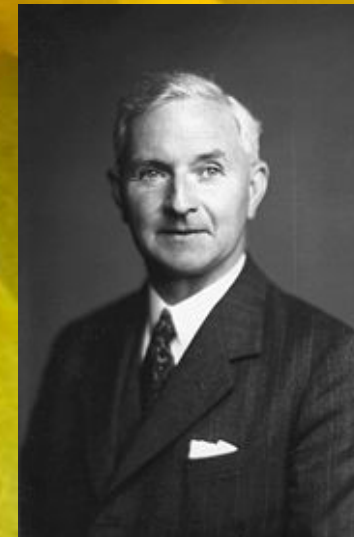
$$-\frac{B}{R^6}$$

روشی اول

گاز کریستون پس از سرد کردن
چامد و به بلور کریستون تبدیل می
شود.

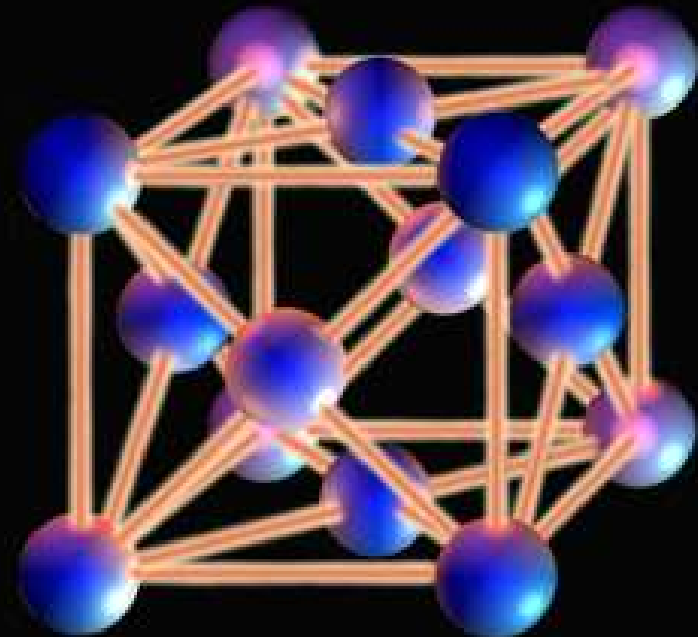


$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$



Sir John Edward Lennard-Jones

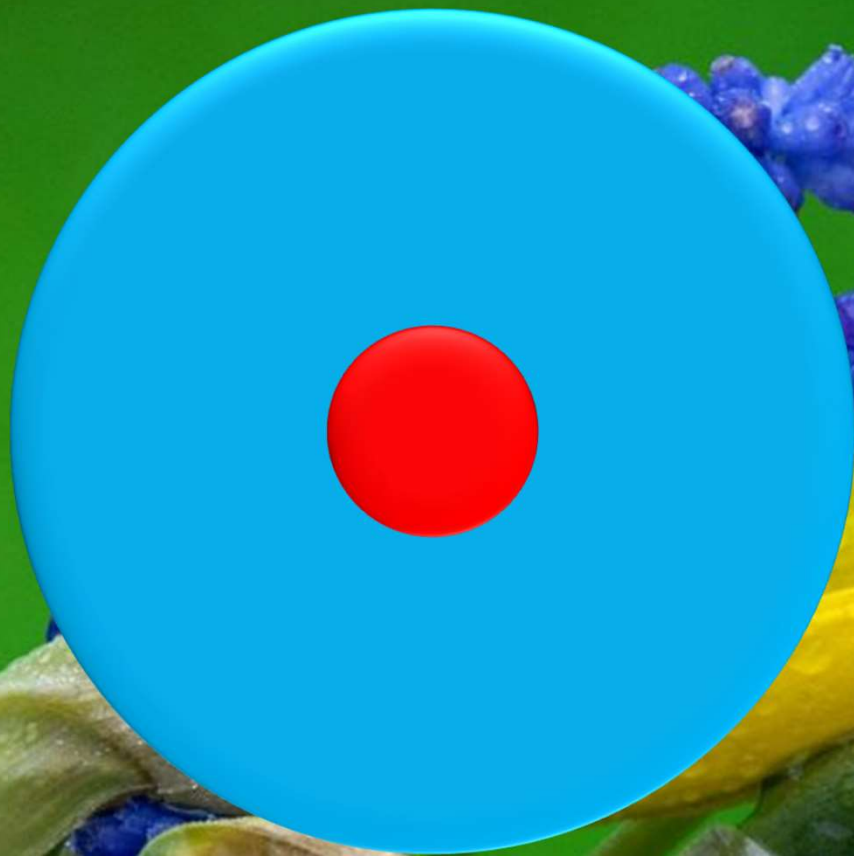
سرد کردن



هر اتم کریپتون پوسته آخرش پر است.

توزیع ابر الکترونی تقارن کروی دارد.

می توان آنها را به صورت کرات صلب در نظر گرفت.



Kr

X

Kr

اگر

$$E(X) = 0$$

پسوند ایجاد نمی شود.

توزیع ابر الکترونی واقعاً کروی نیست

اما پسوند ایجاد شده است

یعنی در هر لحظه از زمان مراکز بارهای مثبت و منفی بر یکدیگر منطبق نیستند ولی اگر میانگین گیری زمانی انجام دهیم میانگین صفر خواهد شد.

$$P_1 \neq 0$$

بنابراین اتم کریپتون در یک لحظه خاص از زمان دارای یک دو قطبی الکتریکی است:

 P_1
 E
 P_2

P_2 دو قطبی القایی است.

بین P_1 لحظه ای اتم اول و P_2 القایی اتم دوم یک برهمکنش جاذبه ای لحظه ای جاذبه ای وجود دارد.

انرژی ناشی از برهمکنش دو قطبی- دو قطبی الکتریکی

$$\frac{P_1 \cdot P_2}{r^3}$$

$$\frac{P_1 \cdot P_1}{r^6} = \frac{P_1^2}{r^6}$$

$$E \propto \frac{P_1}{r^3}$$

$$P_2 \propto E \propto \frac{P_1}{r^3}$$

$$\overline{P_1^2} \neq 0$$

ولی

$$\overline{P_1} = 0$$

اگرچه

$$U = \frac{\overline{P_1^2}}{r^6} \neq 0$$

پس

یعنی یک نیروی جاذبه لحظه ای بین دو قطبی لحظه ای هر اتم و دو قطبی القایی یک اتم بر روی اتم دیگر وجود دارد.

$$U(R) = - \frac{B}{R^6}$$

این نیرو از نوع جاذبه است

این نیرو را نیروی جاذبه واندروالسی گویند.

برهمکنش

≡
لندن

دوقطبی-دو

برهمکنش

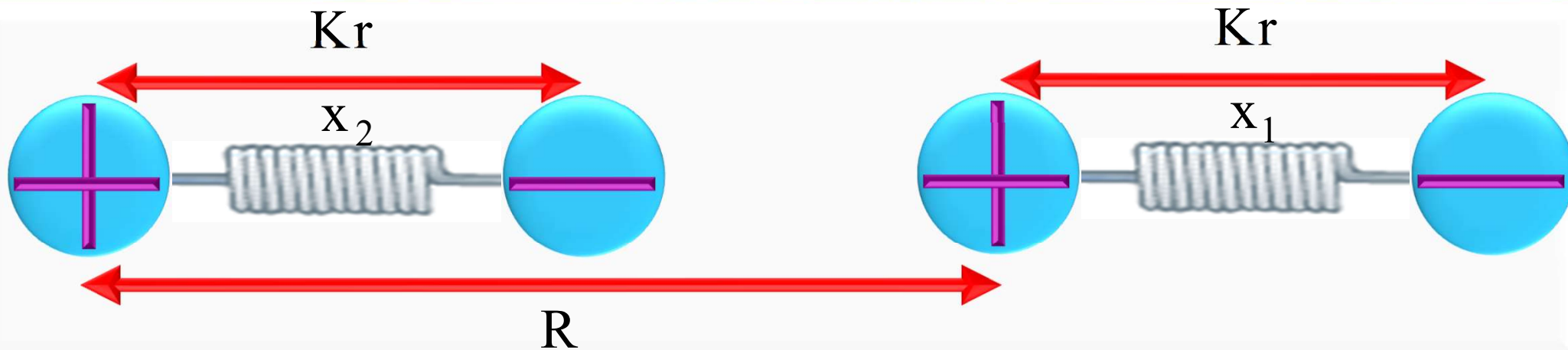
≡
قطبی القایی

برهمکنش

≡
واندروالس

این برهمکنشها در تمام بلورها وجود دارد، ولی در گازهای بی اثر چون نیروی دیگری وجود ندارد این تنها نیروی است که بین اتمها وارد می شود.

روشی دوم



مدل فوق را بنا کرده ایم تا خروج از حالت تقارن کروی را شبیه سازی کرده باشیم.

یعنی می خواهیم بگوییم که مراکز بارهای مثبت و منفی بر هم منطبق نیستند.

ابتدا هامیلتونی دستگاه مختل نشده را می نویسیم که در آن فرض بر آن است که دو اتم کریپتون در فاصله بینهایت از یکدیگر قرار گرفته باشند:

$$R \gg x_1, x_2$$

$$H_0 = \frac{1}{2m} P_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} P_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2$$

≡ فرکانس هر نوسان کننده يا هر اتم کریپتون

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{m}}$$

$$C = m \omega_0^2$$

اگر نوری با ان فرکانس به اتم برخورد کند جذب خواهد شد.

فرکانس قوی ترین خط جذب طیفی ≡

$$R \gg x_1, x_2$$

حال اتمها را به هم نزدیک می کنیم اما هنوز فرض بر آن است که:

$$H = H_0 + H_1$$

در این صورت هامیلتونی دستگاه مختل شده حاصل از برهمکنش دو اتم با یکدیگر به صورت زیر است:

$$H_1 = \frac{(e)(e)}{R} + \frac{(-e)(-e)}{R + x_1 - x_2} + \frac{(e)(-e)}{R + x_1} + \frac{(-e)(e)}{R - x_2}$$

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2}$$

$$|x_1|, |x_2| \ll R; \quad \frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 + \dots \quad |x| < 1$$

$$H_1 \approx \frac{-2e^2 x_1 x_2}{R^3}$$

$$H = H_0 + H_1 = \frac{1}{2m} P_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} P_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2 - \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}$$

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2)$$

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s + x_a)$$

$$x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2)$$

$$x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s - x_a)$$

تمرین: با استفاده از روابط زیر نشان دهید که هامیلتونی اختلالی فوق را می توان تقریبا به صورت زیر نوشت:

تمرین: هامیلتونی فوق را با تغییر متغیرهای زیر قطری کنید:

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a)$$

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a)$$

$$x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a)$$

$$p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a)$$

و نشان دهید که:

$$H = \left[\frac{p_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right]$$

$$C - \frac{2e^2}{R^3} = m\omega_1^2$$

$$C + \frac{2e^2}{R^3} = m\omega_2^2$$

$$\omega^2 = \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{C}{m} \pm \frac{2e^2}{mR^3}}$$

$$= \sqrt{\omega_0^2 \pm \frac{2e^2}{mR^3}}$$

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 \pm \frac{2e^2}{mR^3 \omega_0^2}}$$

$$= \omega_0 \sqrt{1 \pm \frac{2e^2}{CR^3}}$$

$$= \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) + \frac{\left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} - 1 \right)}{1 \times 2} \left(\pm \frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right]$$

$$\omega \approx \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 \right]$$

انرژی نقطه صفر ($T=0$) یک
نوسانگر $1/2\hbar\omega$ است. در اینجا
دو نوسانگر داریم، پس:

$$\Delta U = 1 / 2 \hbar (\Delta \omega_s + \Delta \omega_a)$$

$$\Delta \omega_s = \omega_s - \omega_0$$

$$\Delta \omega_a = \omega_a - \omega_0$$

$$\omega_s \approx \omega_0 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 \right]$$

$$\Delta U = 1 / 2 \hbar (\Delta \omega_s + \Delta \omega_a)$$

$$\omega_a \approx \omega_0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 \right]$$

$$\Delta U = -\hbar \frac{1}{8} \omega_0 \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2$$

$$\Delta U = -\frac{B}{R^6}$$

$$\omega_s - \omega_0 = \frac{1}{2} \omega_0 \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \omega_0 \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2$$

$$\omega_a - \omega_0 = -\frac{1}{2} \omega_0 \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \omega_0 \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2$$

$$\Delta \omega_s + \Delta \omega_a = -2 \times \frac{1}{8} \omega_0 \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2$$

$$\Delta U = -\frac{1}{2} \hbar \omega_0 \left(\frac{e^2}{C} \right)^2 \frac{1}{R^6}$$

این برهمکنش از نوع جاذبه است و با توان 6 فاصله اتمها از هم نسبت عکس دارد.

به این برهمکنش برهمکنش واندروالس یا برهمکنش لندن یا برهمکنش دوقطبی-دوقطبی القایی گویند.

این برهمکنشها در در گازهای بی اثر و مولکولهای اورگانیک وجود دارد.

این برهمکنش یک اثر کوانتومی است به این معنی که اگر $\hbar$ به سمت صفر میل کند آنگاه ΔU به سمت صفر میل خواهد کرد.

یک تقریب برای ضریب B به صورت زیر است:

$$B = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \left(\frac{e^2}{C} \right)^2 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \alpha^2$$

این برهمکنش به همپوشانی توابع موج اتمها بستگی ندارد و همواره وجود دارد.

که در آن $\hbar \omega_0$ انرژی قوی ترین خط جذبی ایتیکی است و α قطبش پذیری الکتریکی است.

خلاصه این که منشاء نیروی جاذبه افت و خیز گشتاور دو قطبی لحظه ای اتمهاست که البته نیروی ضعیفی است.

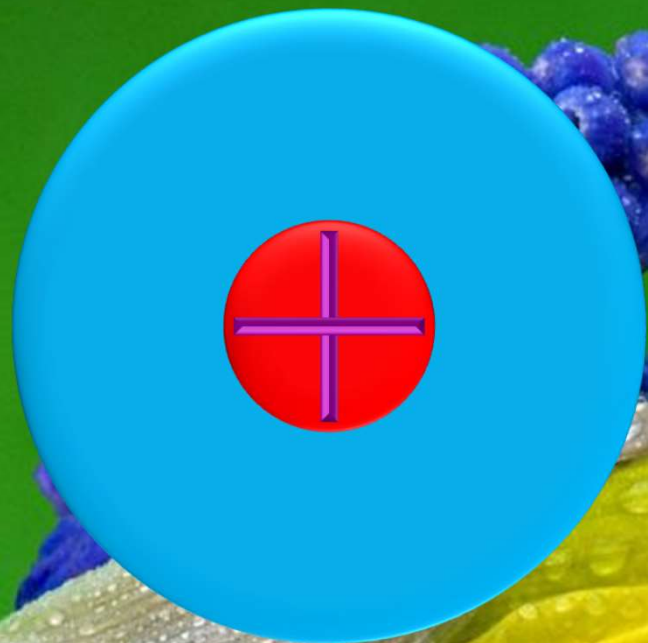
اگر تنها نیروی موجود بین اتمها جاذبه باشد، آنگاه اتمها باید در یکدیگر فرو بروند حال آن که چنین نیست.

بنابراین یک نیروی دافعه باید وجود داشته باشد تا از نزدیک شدن بیش از حد اتمها به یکدیگر جلوگیری به عمل آورد.

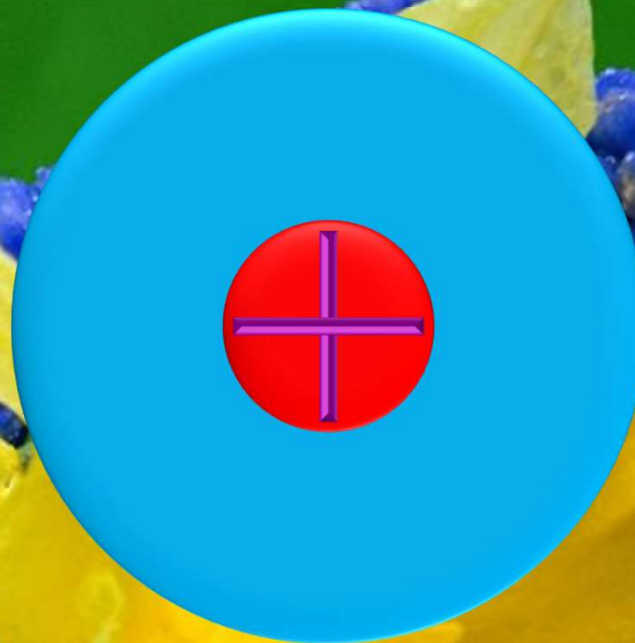
منشاء نیروی دافعه:

ریشه اصلی نیروی دافعه در پتانسیل لینارد-جنز در اصل طرد پاولی است و نه در نیروی دافعه بین هسته دو اتم یا نیروی دافعه بین الکترونهاى دو اتم.

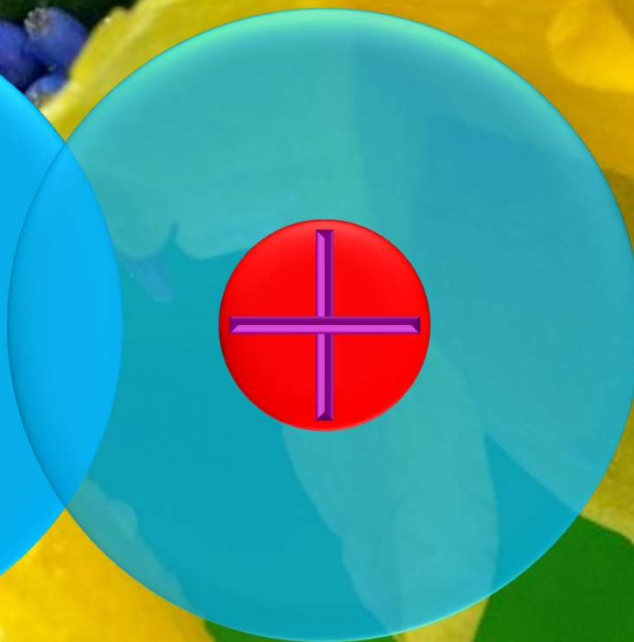
هنگامی که دو اتم به قدر کافی به یکدیگر نزدیک می شوند ابرهای الکترونی آنها در هم فرو می روند:



Kr



Kr



یعنی الکترونهاى يك اتم در الکترونهاى اتم ديگر فرو مى روند ولى براى اين كار بايد خانه خالى وجود داشته باشد.

از طرفى اتم كريپتون داراى لايه آخر پر است، پس فضاى خالى يا اربیتال خالى وجود ندارد.

بنابراين براى اين كه اين كار امكان پذير شود (كه در عمل هم اين طور است) لازم است كه الکترونهاى يك اتم به حالتهای بالاتر برانگيخته شوند. تا فضاى كافى به وجود آيد.

در نتيجه اين برانگيختگى ،انرژى دستگاہ بالا مى رود و بنابراين يك نيروى دافعه (با علامت مثبت) به وجود مى آيد.

$$U(R) = -\frac{B}{R^6} + \text{repulsive term}$$

افزايش انرژى نسبت به وضعيتى كه جمله دافعه نداريم.

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

به طور ايمپريكال (نيمه تجربى و نيمه تئورى) جمله دافعه به شكل زير است:

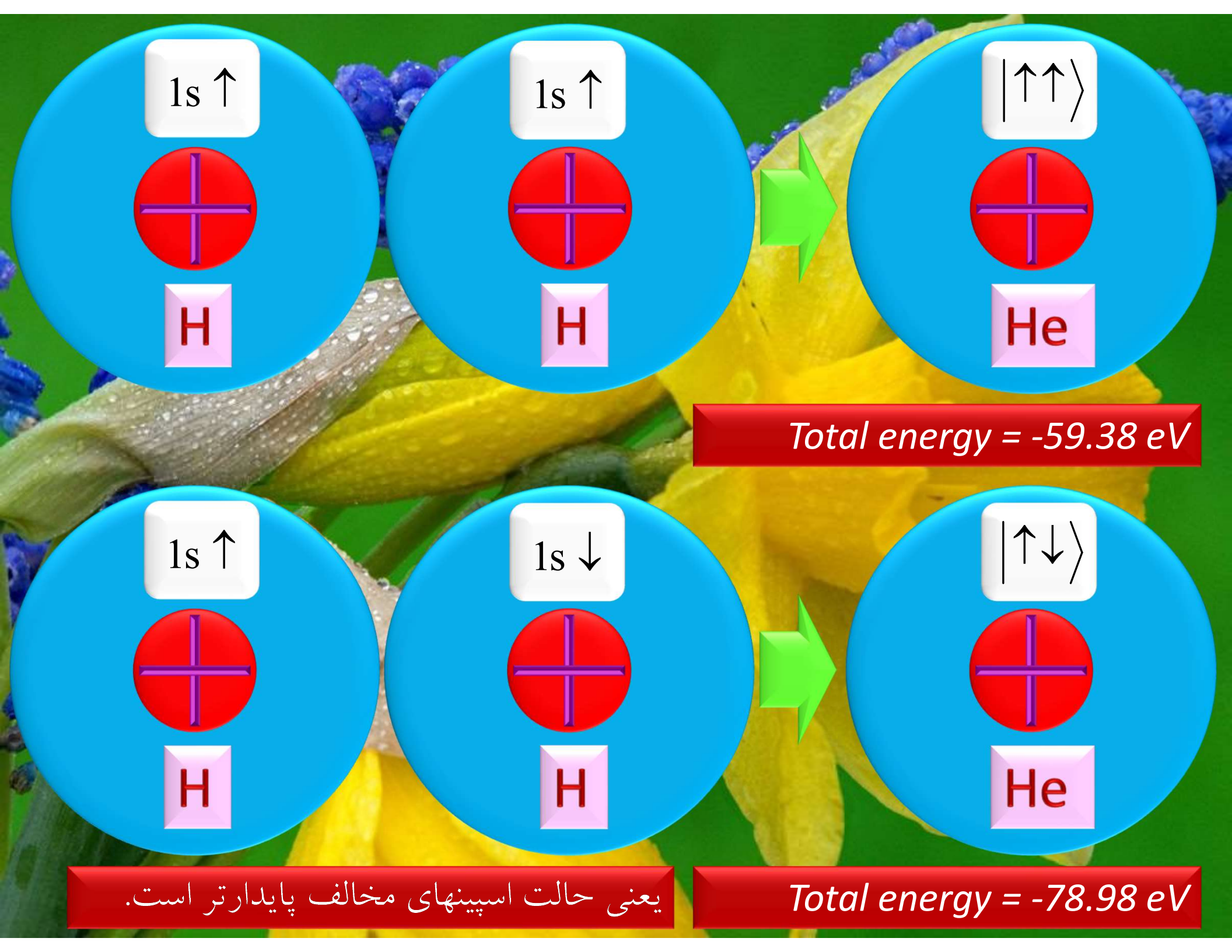
$$U(R) = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R^6}$$

یعنی شکل پتانسیل دافعه را به صورت A/R^{12} می گیریم و سپس با فیت کردن داده های تجربی ضرایب A و B را به دست می آوریم.

$$\lambda \exp(-R / \rho)$$

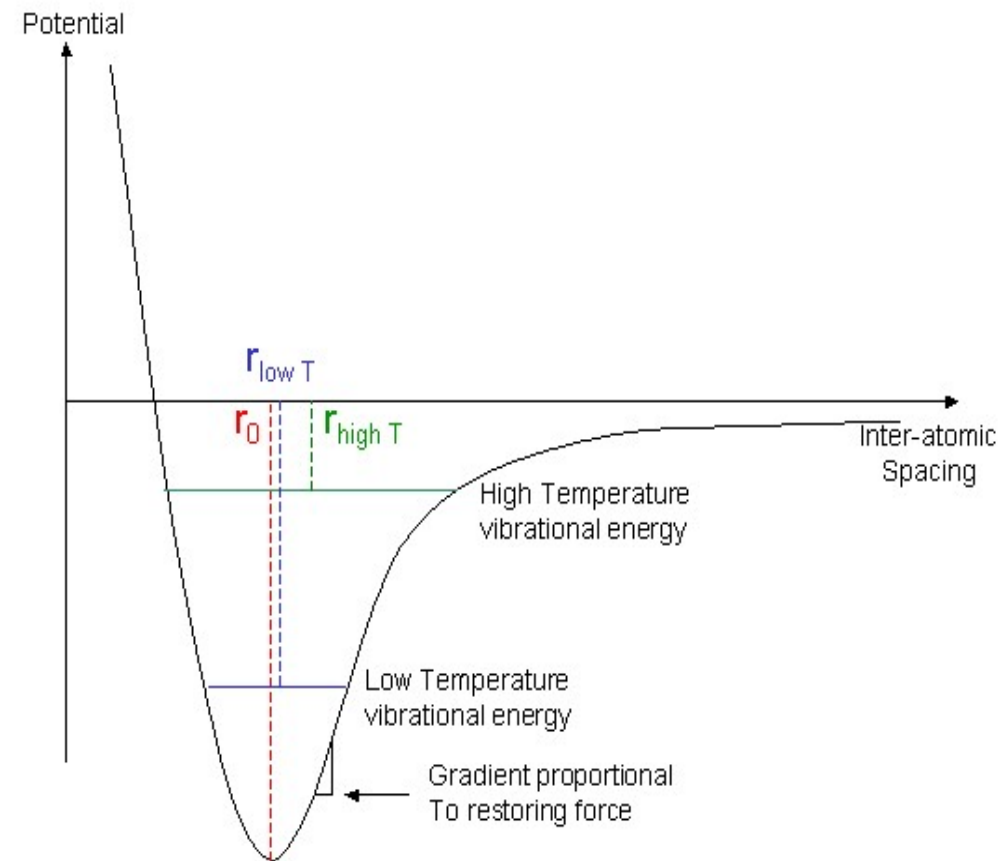
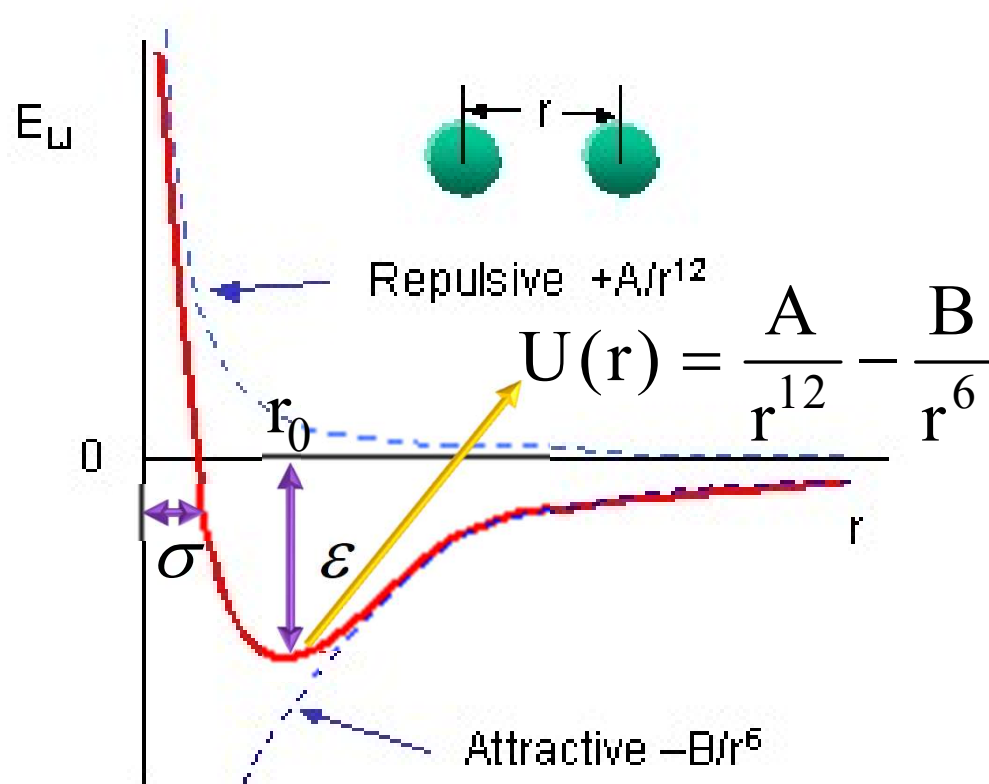
شکل دیگری را نیز برای نیروی دافعه می توان به صورت زیر در نظر گرفت:

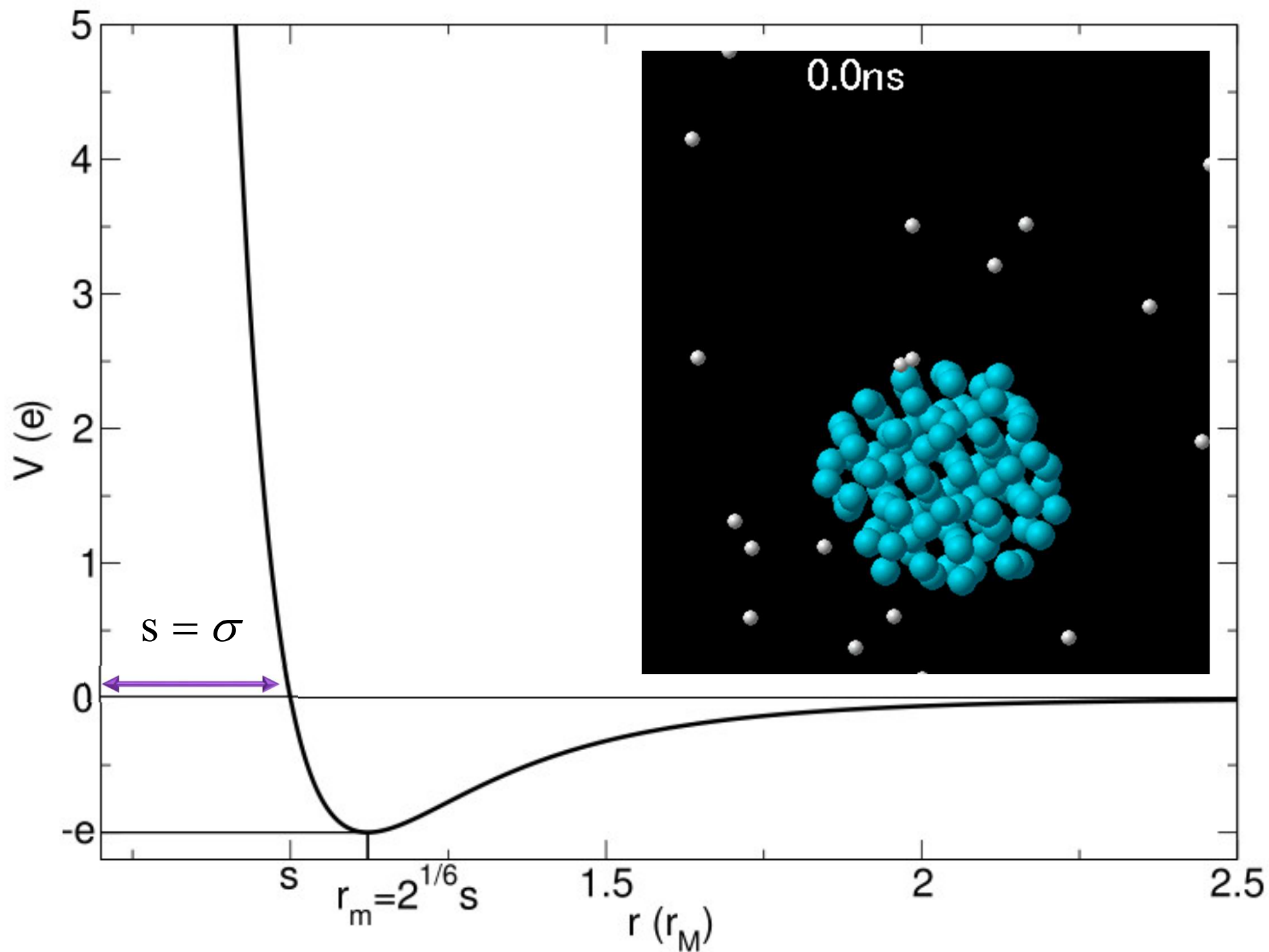
که در آن λ ثابت است و ρ به فاصله موثر وجود برهمکنش اشاره دارد.

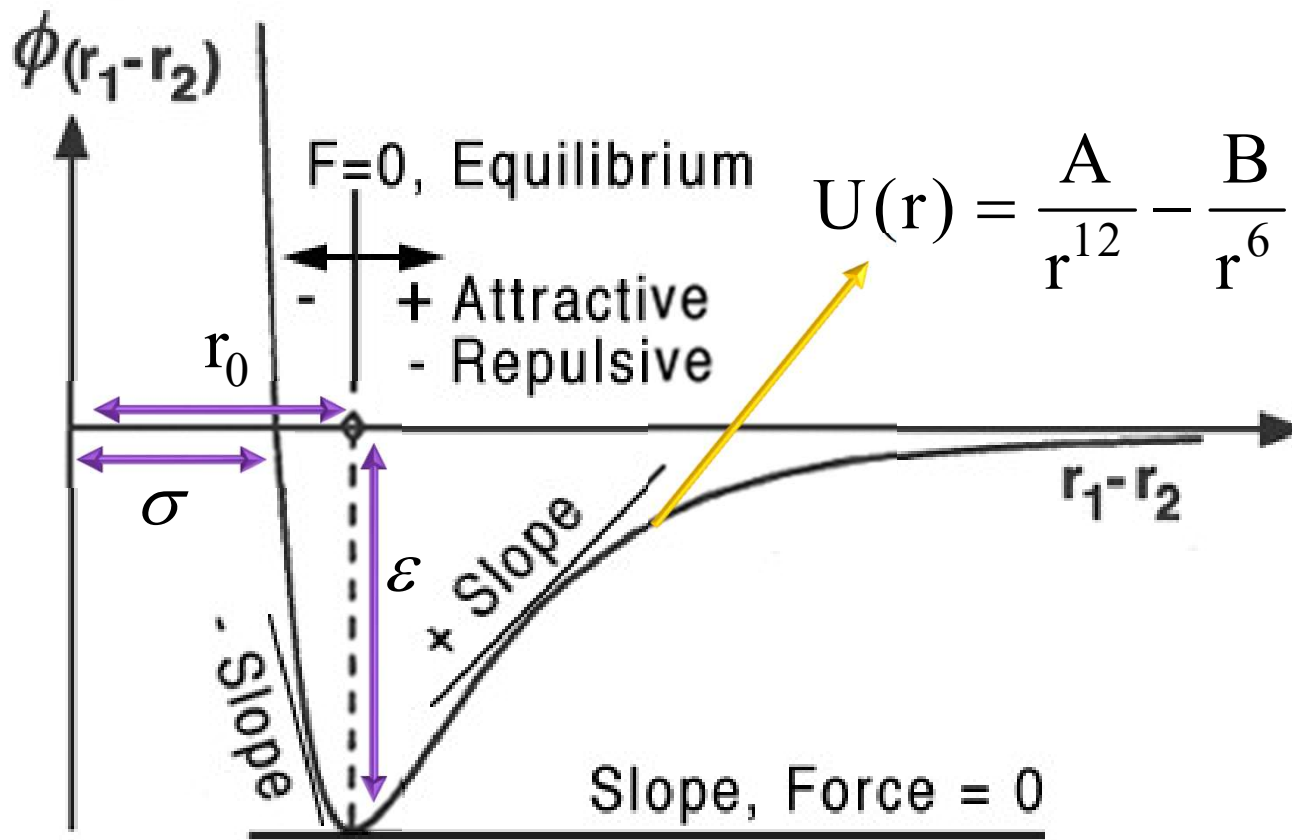


یعنی اثر نیروی پاولی این است که به اندازه 19.6 eV انرژی را افزایش داده است.

در محاسبات فوق از نیروی دافعه کولنی الکترونها صرف نظر شده است.







در r_0 انرژی مینیمم می شود.

در r_0 انرژی پتانسیل دافعه و جاذبه با هم مساوی می شود.

در r_0 نیرو صفر می شود.

بنابراین r_0 محل تشکیل پیوند است.

$$F = \frac{dU(r)}{dr} = \frac{12A}{r^{13}} - \frac{6B}{r^7} \bigg|_{r=r_0} = 0$$

$$B = \frac{2A}{r_0^6}$$

$$r_0 = 2^{1/6} \sigma$$

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$A = 4\epsilon \sigma^{12}$$

$$B = 4\epsilon \sigma^6$$

اگر $r=\sigma$ آنگاه $U(r)=0$ ، که به آن شعاع کره سخت نیز می گوئیم زیرا در شعاعهایی که اندکی کوچکتر از آن باشند پتانسیل خیلی بزرگ می شود.

$$U(r)|_{r=2^{1/6}\sigma} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma} \right)^6 \right]$$

$$U(r)|_{r=2^{1/6}\sigma} = 4\varepsilon \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right] = -\varepsilon$$

یکی از کاربردهای پتانسل لینارد جنز

(الف) محاسبه معادله حالت گاز حقیقی یا واندروالس

$$P = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B_2(T) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 B_3(T) + \dots \right]$$

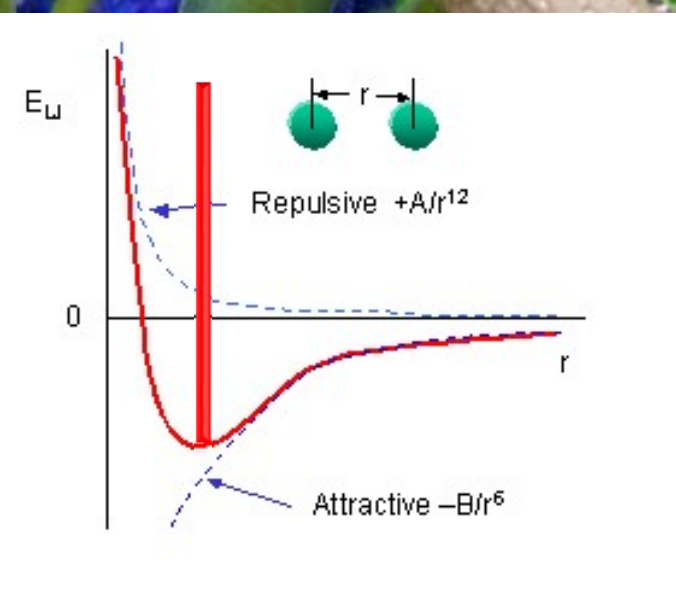
$$\left(\frac{n}{V} \right)^0 B_1(T)$$

$$B_1(T) = 1$$

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty d^3r \left(e^{-U(r)/kT} - 1 \right)$$

اگر فقط از نیروی واندروالس استفاده کنیم و از نیرو جاذبه صرف نظر کنیم، آنگاه:

$$U(r) = -4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6$$



$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \left\{ \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr (0 - 1) + \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 dr \left(e^{\frac{4\varepsilon}{kT} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6} - 1 \right) \right\}$$

$$B_2(T) = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left(1 + \frac{4\varepsilon}{kT} \right)$$

تمرین: انتگرال فوق را حساب کنید و نشان دهید که:

$$P = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left(1 + \frac{4\varepsilon}{kT} \right) \right]$$

$$\frac{n}{V} = \frac{1}{v} \quad \frac{V}{n} = v$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

$$a = \frac{2\pi\sigma^3 v_0}{3k}$$

$$b = \frac{2\pi\sigma^3}{3}$$