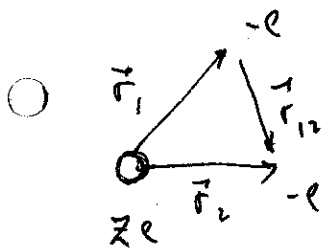


~~THE HYDROGEN ATOM~~

~~THE HYDROGEN ATOM~~

Bir merkezi Ze yükünün alanında hareket eden, $-e$ yükü, m_e kitleli iki klasik spiniz parçacığın enerjisi



$$E = \frac{1}{2m_e} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Bu sist. He atomunun klasik benzeridir.

$$p_{\alpha i} \rightarrow P_{\alpha i} : \quad \vec{r}_{\alpha} = (\vec{x}_{\alpha})^{1/2} \rightarrow Q_{\alpha} = (\vec{Q}_{\alpha})^{1/2}$$

$$x_{\alpha i} \rightarrow Q_{\alpha i} : \quad r_{12} = ((\vec{x}_1 - \vec{x}_2)^2)^{1/2} \rightarrow Q_{12} = ((\vec{Q}_1 - \vec{Q}_2)^2)^{1/2}$$

$$H = \frac{1}{2m_e} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) - \frac{Ze^2}{Q_1} - \frac{Ze^2}{Q_2} + \frac{e^2}{Q_{12}} + H_1$$

electron spin etki

$$H_0 = \frac{1}{m_e} (h_1 \otimes I + I \otimes h_2) + W = H_{00} + W$$

$$H_{00} = \frac{1}{m_e} (h_1 \otimes I + I \otimes h_2)$$

$$h_{\alpha} = \frac{p_{\alpha}^2}{2} - \frac{d_z}{Q_{\alpha}} \quad d_z \equiv m_e e^2 Z / \hbar \quad \hbar = 1$$

$$BS \quad K = \frac{e^2}{Q_{12}} = e^2 \left(\sum_{i=1}^3 (Q_{1i} \otimes I - I \otimes Q_{2i})^2 \right)^{-1/2}$$

postüla IV b ve Pauli ilkesine göre 1.7. 'nin sadece χ_-^2 uyarı
 iki elektronlu sist. için fiziksel durumlar uzayıdır. (iki boron
 sist. 'i alsa idik bu χ_+^2 olurdu) χ_-^2 yi bulunmak ve buradaki
 gönenenliklerin cebirlik özelliklerini bulmak için şöyle bir yol izleriz.
 Her bir χ_α ($\chi_\alpha: \alpha=1,2$)

$$(\chi_\alpha = \chi_\alpha^{orb} \otimes \tau_\alpha^s)$$

olarak yazılabilir. Şimdi 2 elektronun yörüngesel ve spin uzayla-
 rını aynı anda sıralayalım :

$$\bigcirc \chi^{orb^2} = \chi_1^{orb} \otimes \chi_2^{orb} \otimes \tau_1^s \otimes \tau_2^s = \chi_1^s \otimes \chi_2^s = 6$$

bu ikisinin simetrik ve antisimetrik uzaylarını yukarıki yöntemle
 buluruz.

$$\left. \begin{array}{l} \Rightarrow \chi_\alpha^{orb} = (\chi_\alpha l_\alpha l_\alpha) \\ \Rightarrow \tau_\alpha^s = s_{\alpha 3} \end{array} \right\} ; \chi^{orb^2} \text{ almanğınas} ; \tau^{s^2} \quad \#$$

$$\bigcirc \left(\begin{array}{l} \chi^{orb^2} = \chi_+^{orb^2} \oplus \chi_-^{orb^2} \\ \tau^{s^2} = \tau_+^{s^2} \oplus \tau_-^{s^2} \end{array} \right)$$

toplam 6 uyarı ;

$$\begin{aligned} \chi = \chi^{orb^2} \otimes \tau^{s^2} &= (\chi_+^{orb^2} \otimes \tau_+^{s^2}) \oplus (\chi_+^{orb^2} \otimes \tau_-^{s^2}) \\ &\oplus (\chi_-^{orb^2} \otimes \tau_+^{s^2}) \oplus (\chi_-^{orb^2} \otimes \tau_-^{s^2}) \end{aligned}$$

Simetrik alt uzay

$$\mathcal{H}_+^2 = (\mathcal{H}_+^{orb^2} \otimes \tau_+^{s^z}) \oplus (\mathcal{H}_-^{orb^2} \otimes \tau_-^{s^z})$$

antisimetrik alt uzay

$$\mathcal{H}_-^2 = (\mathcal{H}_+^{orb^2} \otimes \tau_-^{s^z}) \oplus (\mathcal{H}_-^{orb^2} \otimes \tau_+^{s^z})$$

- böylece $\mathcal{H}_-^2$ fiziksel durumların uzayı (iki uzayın direkt toplamıdır): Biri, simetrik yörünge ve antisimetrik spin durumlarıdır, diğeri antisimetrik yörünge ve simetrik spin durumlarıdır.

Şimdilik π_1 'i ihmal edeceğiz.) 2^{s^z} ; 2 tane 2 boyutlu uzayın direkt çarpımı'dur ve 4 boyutludur.

$$2^{s^z} = 2_1^{s^z} \otimes 2_2^{s^z} \quad \tau_1^s \otimes \tau_2^s$$

bu bir direkt çarpım barı $|S_{13}\rangle_1 \otimes |S_{23}\rangle_2$

$$\left(S_{13} = \pm \frac{1}{2}, \quad S_{23} = \pm \frac{1}{2} \right)$$

4 vektör ile verilir. Bu dört vektörün simetrik ve antisimetrik bileşimleri şöyle bulunur:

$$|\frac{1}{2}\rangle_1 \otimes |\frac{1}{2}\rangle_2, \quad |-\frac{1}{2}\rangle_1 \otimes |-\frac{1}{2}\rangle_2, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\frac{1}{2}\rangle_1 \otimes |-\frac{1}{2}\rangle_2 + |-\frac{1}{2}\rangle_1 \otimes |\frac{1}{2}\rangle_2 \right)$$

Simetrik olanlar

1.12

antisimetrik olanlar

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\frac{1}{2}\rangle_1 \otimes |-\frac{1}{2}\rangle_2 - |-\frac{1}{2}\rangle_1 \otimes |\frac{1}{2}\rangle_2 \right)$$

(1.18.)

bu dört vektör $\chi^{\pm 2}$ de bir bar oluştu.

simetrik elemler $\hookrightarrow \chi_+^{\pm 2}$ uyarın (3 boyutlu)
 antisimetrik $\hookrightarrow \chi_-^{\pm 2}$ uyarın (4 boyutlu)

$\chi^{\pm 2} = \mathcal{R}^{S_1=1/2} \otimes \mathcal{R}^{S_2=1/2} \rightarrow$ iki elementer rotasyonun bileşimi
 uyarı.

top. spin op.'ü : $S_i = S_{1i} \otimes I + I \otimes S_{2i} \quad i=1,2,3.$

(V.2.32) $\rightarrow \chi^{\pm 2} = \mathcal{R}^{S=1} \oplus \mathcal{R}^{S=0}$

toplam spin: $S=1$ veya 0 'ın. ve $\chi^{\pm 2}$ de $|SS_3\rangle$ barlanır.

$$\left. \begin{aligned} S^2 |SS_3\rangle &= S(S+1) |SS_3\rangle \\ S_3 |SS_3\rangle &= S_3 |SS_3\rangle \end{aligned} \right\} \begin{cases} S=0, S_3=0 \\ S=1, S_3=-1, 0, +1 \end{cases}$$

$[S_i, P_{12}] = 0$ çünkü,

$P_{12} S_i = P_{12} (S_{1i} \otimes I + I \otimes S_{2i})$

$= (I \otimes S_{2i} + S_{1i} \otimes I) P_{12} = S_i P_{12}$

1.22.

$q_+^{S^2}$ ve $q_-^{S^2}$) $\rightarrow$ alt uzayları $+1$ ve -1 özdeğerlerine karşılık gelen P_{12} 'nin öz uzaylarıdır.

1.22. nedeni ile S_i , $q_+^{S^2}$ ve $q_-^{S^2}$ 'yi değişmez sıralar.

S_i $\mathcal{R}^{S=1}$ ve $\mathcal{R}^{S=0}$ da değişmez sıralar.

$\mathcal{R}^{S=1} \rightarrow 3$ boyutlu ($q_+^{S^2}$ de 3 boyutlu)

○ $\mathcal{R}^{S=0} \rightarrow 1$ 4 ($q_-^{S^2}$ " 1 " 11)

Some:

$$\mathcal{R}^{S=1} = \mathcal{R}_+^{S^2}, \quad \mathcal{R}^{S=0} = \mathcal{R}_-^{S^2}$$

$$\mathcal{R}_-^2 = (\mathcal{R}_+^{S^2} \otimes \mathcal{R}^{S=0}) \oplus (\mathcal{R}_-^{S^2} \otimes \mathcal{R}^{S=1})$$

$\vec{L}$, $\vec{S}$ etkilendirme ihmal edilir.

○

X1.2. He 'un Kesikli Enerji Düzeyleri

$$\begin{cases} L_{\alpha i} = \epsilon_{ijk} Q_{\alpha j} P_{\alpha k} \\ A_{\alpha i} = (-2h_{\alpha})^{-1/2} \left(\frac{1}{2} \epsilon_{ikl} \{P_{\alpha l}, L_{\alpha k}\} + \frac{q_2 Q_{\alpha i}}{Q_{\alpha}} \right) \end{cases}$$



Körünge azısal mom. 'u ve Lenz vektörünün

$$\mathcal{N}_{\alpha}^{orb} = \sum_{n=1}^{\infty} \oplus \mathcal{R}_{\alpha}(n)$$

ile verilen $\mathcal{E}(SO(4))$ cebirinin bir indirgenemez temsili vardır.

Direkt çarpım uzayına,

$$\mathcal{N}^{orb,2} = \mathcal{N}_1^{orb} \otimes \mathcal{N}_2^{orb}$$

bu vektörlerin cebirinin bir temsili

$$L_j = L_{1j} \otimes I + I \otimes L_{2j}$$

$$A_i = A_{1i} \otimes I + I \otimes A_{2i}$$

$$[L_{\alpha i}, L_{\beta j}] = i \epsilon_{ijk} L_k \delta_{\alpha\beta}$$

ile verilir. Bunlar $L_{\alpha i}$ ve $A_{\alpha i}$ 'ler ile aynı komütasyon bağıntılarını sağlar :

$$[L_i, L_j] = i \epsilon_{ijk} L_k$$

$$[L_i, A_j] = i \epsilon_{ijk} A_k, [A_i, A_j] = i \epsilon_{ijk} L_k$$

Örnek:

$$C_1 \equiv C_{11} \otimes I + I \otimes C_{21}$$

$$C_{\alpha 1} = \vec{A}_{\alpha} + \vec{L}_{\alpha} = a_z^2 (-2h_{\alpha})^{-1} - I, \quad a_z = \hbar m_e c^2 / \hbar$$

$$C_2 = A_i L_i$$

C_1 ve C_2 'ler A_i ve L_i 'ler ile sınıra değıştirmekler. Ancak bunlar $C_{\alpha 1}$ ve $C_{\alpha 2}$ ile aynı bağıntıları sağlamazlar.

$$\begin{cases} C_1, \text{ } \hbar_0 \text{ ile basit ilişkili değildir.} \\ C_2 \neq 0 \text{ 'dır.} \end{cases}$$

$$C_2 = A_i L_i = (A_{1i} \otimes I + I \otimes A_{2i}) (L_{1i} \otimes I + I \otimes L_{2i})$$

$$= A_{1i} L_{1i} \otimes I + I \otimes L_{2i} A_{2i}$$

$$+ A_{1i} \otimes L_{2i} + L_{1i} \otimes A_{2i}$$

$$= A_{1i} \otimes L_{2i} + L_{1i} \otimes A_{2i} \rightarrow \text{genel olarak "0" değildir}$$

Spin etrisi ihmal edilmezinde,

$$H_0 = H_{00} + W$$

$$H_{00} = \frac{1}{m_e} (h_1 \otimes I + I \otimes h_2) \quad \text{idi.}$$

III
etilemeyeceği
elektron ile spin
içeriyi yansıtmaz dır.

$$H_{00} = - \frac{d_z^2}{2m_e} \left(\frac{1}{C_{11} + I} \otimes I + I \otimes \frac{1}{C_{21} + I} \right) \quad h_{\alpha} = - \frac{a_z^2}{2(C_{21} + I)}$$

Bunun spektrumunu rahatlıkla bulabiliriz.

$$\mathcal{H}^{orb^2} = \mathcal{H}_1^{orb} \otimes \mathcal{H}_2^{orb} \quad \text{uzayında}$$

$$|n \ell \ell_3\rangle_1 \otimes |n' \ell' \ell'_3\rangle_2$$

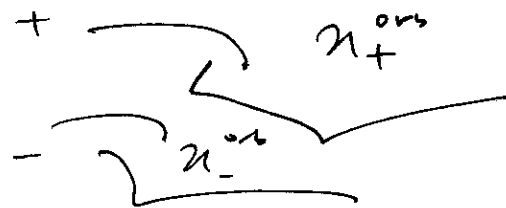
bazını alalım. H_{00} 'in

$$\mathcal{H}^{orb^2} = \mathcal{H}_+^{orb^2} \oplus \mathcal{H}_-^{orb^2}$$

deği spektrumunu bulmak istiyoruz. Simetrik ve antisimetrik vektörlerin baz sist.'ini

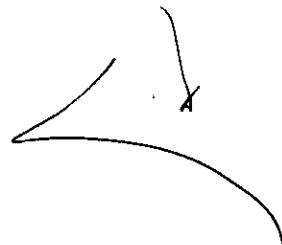
$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n \ell \ell_3\rangle_1 \otimes |n' \ell' \ell'_3\rangle_2 \pm |n' \ell' \ell'_3\rangle_1 \otimes |n \ell \ell_3\rangle_2 \right) \quad \underline{2.15 \pm}$$

alalım.



baz sist.'lerini verdir.

$(2.15 \pm)$ H_{00} 'in özvektörleri olup



$\mathcal{H}^{orb^2}$ 'de birleştirilerek tam baz sist.'i oluşturulur.

$$H_{00} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n \ell \ell_3\rangle_1 \otimes |n' \ell' \ell'_3\rangle_2 \pm |n' \ell' \ell'_3\rangle_1 \otimes |n \ell \ell_3\rangle_2 \right) = E_{nn'}^{00}$$

$$\text{Spekt} \left(\frac{H_{00}}{m_e} \right) = E_{nn'}^{00} = -\alpha_{\mu}'' \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right) \quad 4R''$$

$$(*) R_{He}'' = \frac{a_{z=2}^2}{2m_e} = 4 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 4 R'' = 54.4 \text{ eV}$$

$2.15 \pm$ 'lar L^2 , L_z ve H_0 'ların özvektörleri değildir. Eğer fiziksel durumlar, H_0 'nın öz durumları ise H_0 'ın çok yakın öz durumlarıdır. H_0 'ın öz durumları L^2 ve L_z 'in öz durumları olabilir ancak l ve l' açısal mom. 'ların (2.14) direkt çarpım durumları ve de bu direkt çarpım durumlarının özel bir lineer bileşimi ($2.15 \pm$) olabilir.

[($2.15 \pm$) durumları $L_1^2 + L_2^2$ 'nin öz durumlarıdır ancak

$$[L_1^2 + L_2^2, Q_{12}^2] \neq 0 \text{ 'dır. sonuç olarak } (2.15 \pm) H_0 \text{ ile}$$

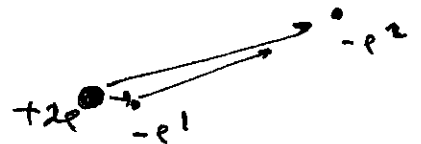
iradeğiştirmeyen bir op. 'ün özvektörleri'dir]

Bu nedenle, toplam yörüngesel açısal mom. 'un özvektörlerini elde etmek için ($2.15 \pm$) de l ve l' açısal mom. 'ları birleştirilmeli'dir, ancak, H_0 'ın öz durumlarıdır; H_0 öz durumları

0 zaman toplam helen yörüngesel açısal mom. 'un aynı değeri ile lineer bileşimi olarak elde edilir

Model sist. İki yüklü bir çekirdeğin Coulomb alanına hareket eden 2 etileşmeyen elektron'dan oluşur. Bu bir model sist. i de Helium atomu yaklaşımı yapmanın yeri, iki yüklü bir çekirdek ve bir elektron oluşturmaya elverişli olarak hareket eden tek bir elektron.

$$H_0 = \frac{1}{m_e} h_1 + H_2^{el} = \frac{1}{m_e} h_2 + H_1^{el}$$



* Bu yaklaşım bir elct. çekirdeği olan birer nükleon BS K olarak verilir. $h_\alpha = \frac{p_\alpha}{2} - \frac{q_\alpha}{Q_\alpha}$

$$H_{\alpha}^{el} = \frac{1}{m_e} h_{\alpha} + \frac{e^2}{Q_{12}}$$

H_{α}^{orb}

içerisindeki bir op. değeri. Ancak

$$Q_{12} \rightarrow Q_{\alpha}$$

1. yaklaşım:

değişimini yaparsak olur. Klasik olarak bu şu demektir; çekirdeğe yakın elektron gerçekte çekirdeğin bulunduğu yerde. Bu değişim ile çekirdekte çok uzaktaki elektron için enerji op.'ü

$$H_{\alpha}^{el} = \frac{\vec{p}_{\alpha}^2}{2m_e} + \left(-\frac{2e^2}{Q_{\alpha}} + \frac{e^2}{Q_{12}} \right) \approx \frac{\vec{p}_{\alpha}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{Q_{\alpha}} \quad (2.21)$$

$$= \frac{1}{m_e} H_{\alpha} H_{yd.}$$

asimtotik biçimini alır, yani uzak elektron için enerji op.'ü H-atomundaki elektronun enerji op.'ü ile aynıdır.

○ (2.21) yaklaşımında elektronun enerji op.'ü H_0

$$H_0 \rightarrow \tilde{H}_0 \equiv \frac{1}{m_e} h_1 + \frac{1}{m_e} H_{2hyd} = \frac{1}{m_e} h_2 + H_{1hyd}$$

ile yaklaştırılır; burada H_{1hyd} , H-atomundaki Hamiltonian yer'dir. $n' \geq n$ olarak

$$\begin{aligned} \text{Elektron } \tilde{H}_0 &\equiv \tilde{E}_{nn'} = -R_{\infty}'' \frac{1}{n^2} - R_{\infty}'' \frac{1}{n'^2} \\ &= -R_{\infty}'' \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right) \geq E_{nn'}^{\infty} = -R_{\infty}'' \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right) \end{aligned}$$

(2.18) biçimindeki H_0 için daha gerçekçi bir yaklaşım

$$H_{\alpha}^{el} \rightarrow H_{\alpha}(Z_{eff})^{el} = \frac{\vec{p}^2}{2m_p} - \frac{Z_{eff}^{(\alpha)} e^2}{Q_{\alpha}}$$

değişimini yapmaktır. Burada $1 \leq Z_{eff}^{(\alpha)} \leq 2$ ve çekirdek alanının yakın elektron tarafından perdelenmesini ver. H_0 için olan bir yaklaşım,

○ $H_0 \rightarrow H_0(Z_{eff})^{el} = H_1^{el}(Z_{eff}) + H_2^{el}(Z_{eff})$

Z_{eff}^{el} He-atomunun farklı durumları için farklıdır.

Taban durum için $Z_{eff}^{(1)} = Z_{eff}^{(2)} =$ belirlenir.

Bir elektronun taban durumu, diğerleri en yüksek durumu için

$$Z_{eff}^{(1)} \approx 2 \quad \text{ve} \quad Z_{eff}^{(2)} \approx 1 \quad \text{belirlenir.}$$

○ Böylece farklı alt uzaylar için farklı $H_0(Z_{eff})$ ver.

He atomunun durumlarının alt uzay'ın incelenmesi
He atomundan bir elektron ayrılabilir, yani sist. He^+ iyon ve 0 relatif enerjili bir elektron olsun. Bu durumları alt uzaya Z_{eff} diyelim ; Bu alt uzaya H_0 şöyle yaklaştırılır.

$$H_0 = \frac{1}{m_p} h_1 + H_2^{el} = \frac{1}{m_p} h_2 + H_1^{el} \quad 2.26.$$

$H_{\alpha}^{el} \rightarrow (2.21)$ ile yaklaştırılır. 0 zama H_0 alt

$$\pi_{\alpha}^{el} = 0$$

2.24

olduğu $\mathcal{H}^{orb^2}$ 'nin alt uzayı olarak tanımlanır. $\mathcal{H}_{\alpha}^{orb}$ dedi π_{α}^{el} 'nin örnektörlerini

$$\{ |n\ell\ell_3\rangle_{\alpha}$$

ile gösterelim. Bu örnektörler,

$$\pi_{\alpha}^{el} |n\ell\ell_3\rangle_{\alpha} = -R'' \frac{1}{n^2} |n\ell\ell_3\rangle_{\alpha}$$

○ Sağlar ve $\vec{L}_{\alpha}^2$ ve $L_{\alpha 3}$ 'ün özdeğerleridir. 2.27. 'nin sağlandığı örnektörler,

$$\{ |m\ell\ell_3\rangle_{\alpha}$$

ile gösterilir. $\mathcal{H}_{\infty}$ 'de direkt çarpım bazı,

$$\{ |m\ell\ell_3\rangle_1 \otimes |n\ell\ell_3\rangle_2, |n\ell\ell_3\rangle_1 \otimes |m\ell\ell_3\rangle_2$$

○ ile verilir. $\mathcal{H}_{\infty}$ 'de, simetrik ve anti simetrik vektörler, bazı;

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|m\ell\ell_3\rangle_1 \otimes |n\ell\ell_3\rangle_2 \pm |n\ell\ell_3\rangle_1 \otimes |m\ell\ell_3\rangle_2 \right) \quad (2.32 \pm)$$

$\mathcal{H}_{\infty}$ 'de 2.26 enerji op.ü şu spektruma sahiptir:

$$\boxed{E_{\infty} = \text{Spekt } H_{\infty} \Big|_{\mathcal{H}_{\infty}} = - \frac{4\pi e^4}{24\pi} \frac{1}{n^2} = -R''_{\infty} \frac{1}{n^2}} \quad 2.33$$

- n' 'nin değeri büyüdükçe, H_0 'ın özdeğerleri H atomu nun enerji değerlerine daha yakındır. Sonuç olarak, büyük n ve verilen bir n için $(2.15 \pm)$ ile verilen uzay fiziksel durumların uzayna iyi bir yaklaşıklık temsil eder. Klasik olarak bu durum 2. elektronun 1. den uzak olduğunu söyler ki yukarıki tartışmaya destekler. n' azalırsa E^2/r_{12} artar sonuçta H atomunun enerjisi $E_{nn'}$ den büyük sapma bekleriz. En çok sapma $n=n'=1$ de olur. E_{11}^{∞} , H_0 a kötü bir yaklaşıklık olur. Bu durumda $n=n'=1$ ile $(2.15 \pm)$ ile verilen uzay fiziksel durumların uzaydan uzaktır. Böylece n ve n' 'nin küçük değerleri için H -atomu iki bağımsız elektronlardan ibaret olarak alınmaz. Fiziksel durumlar bir elektronun bir özel duruma diğerinin de diğer bir özel duruma olduğu durumlar olarak; Daha çok H -atomu fiziksel durumlara bir bütün olarak alınmalıdır.
- atomu iki bağımsız elektronlardan ibaret olarak alınmaz. Fiziksel durumlar bir elektronun bir özel duruma diğerinin de diğer bir özel duruma olduğu durumlar olarak; Daha çok H -atomu fiziksel durumlara bir bütün olarak alınmalıdır.

- Simetri h_1 dediğimiz H atomunun E_{100} 'den düşük enerji değerlerine sahip olan durumların uzayına ele alalım. Bu durum: bir elektron $(n'=1, l'=0, m'_l=0)$, diğeri H -atomundan tam ayrılmıştır. Bu h_1 alt uzayına ki H_{00} 'ın özdeğerleri, $(2.15 \pm)$ bağımsız parçacık durumlarından elde edilebilir:
-

$$\chi_{n=1, l=0}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n'=1, l'=0, m'_l=0\rangle_1 \otimes |n=1, l=0\rangle_2 + |n=1, l=0\rangle_1 \otimes |n'=1, l'=0, m'_l=0\rangle_2 \right)$$

$$\chi_{n=1, l=0}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n'=1, l'=0, m'_l=0\rangle_1 \otimes |n=1, l=0\rangle_2 - |n=1, l=0\rangle_1 \otimes |n'=1, l'=0, m'_l=0\rangle_2 \right)$$

h_1 'in simetrik durumu için h_{1+}

BS/K anti 4 4 1 h_{1-}

Bu ilisi $\hat{t}_{nn'}=1$ özdeğeri H_0 'ın özdeğerleridir

$$H_0 \psi_{n\ell_3}^{\circ} = -R_{n\ell}^{\circ} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \psi_{n\ell_3}^{\circ} \quad (2.39)$$

$$H_0 \gamma_{n\ell_3}^{\circ} = -R_{n\ell}^{\circ} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \gamma_{n\ell_3}^{\circ} \quad (2.40)$$

$\ell'=0$ ve $\ell'_3=0$ için $\psi_{n\ell_3}^{\circ}$ ve $\gamma_{n\ell_3}^{\circ}$ 'da $\hat{L}^2$ ve L_3 'ün

○ Özvektörleridir ;

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}^2 \psi_{n\ell_3}^{\circ} &= \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi_{n\ell_3}^{\circ} \\ L_3 \psi_{n\ell_3}^{\circ} &= \hbar \ell_3 \psi_{n\ell_3}^{\circ} \end{aligned} \right\} \gamma_{n\ell_3}^{\circ} \text{ için de aynı.}$$

$\hat{L}_1$ ve $\hat{L}_2$ için H_0 , $\hat{L}^2$ ve L_3 'lerin özvektörlerini $\psi_{n\ell_3}^{\circ}$ ve $\gamma_{n\ell_3}^{\circ}$ ile gösterelim. Bu H_0 'ın $\psi_{n\ell_3}^{\circ}$ ve $\gamma_{n\ell_3}^{\circ}$ özvektörlerinde bir üniter op. yardımı ile elde edilebilir. Bu op. etkinizimal $\hat{L}^2$ ve L_3 ve P_{12} 'nin özvektörlerini değiştirmez.

$$\psi_{n\ell_3}^{\circ} = U^{\pm}(n\ell) \psi_{n\ell_3}^{\circ} \quad 2.41$$

$$\gamma_{n\ell_3}^{\circ} = U^{\pm}(n\ell) \gamma_{n\ell_3}^{\circ} \quad 2.42$$

ve ℓ 'in farklı değerleri için $U^{\pm}(n\ell)$ 'ler.

$[H_0, L_z] = 0$ olduğundan, $U^{\pm}(n, l)$ l_z 'ye bağlı değildir. (2.41-42) şunu gösterir: H_0 'ın özvektörleri hakekalasal kuantum sayı n ile karakterize edilir, ancak bunlar H_{00} 'ın

$$E_{nn',1}^{\infty} = -R_H \left(1 + \frac{1}{n^2}\right)$$

$\leftarrow l_1$

enerjili özvektörlerinden oldukça farklıdır.

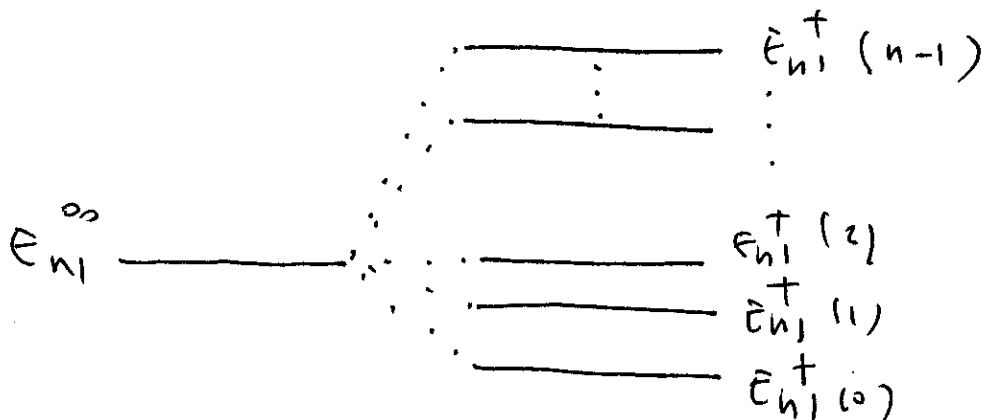
$\times$ n 'nin büyükle değeri için $U^{\pm}(n, l)$ birim op.'e çok yakındır. l_1 de H_0 'ın özdeğerlerini: $E_{n1}^{+}(l)$ ve $E_{n1}^{-}(l)$ ile gösteririz; genelde bunlar l 'ye bağlıdır:

$$H_0 \psi_{n1,3} = E_{n1}^{+}(l) \psi_{n1,3}$$

$$H_0 \psi_{n1,1} = E_{n1}^{-}(l) \psi_{n1,1}$$

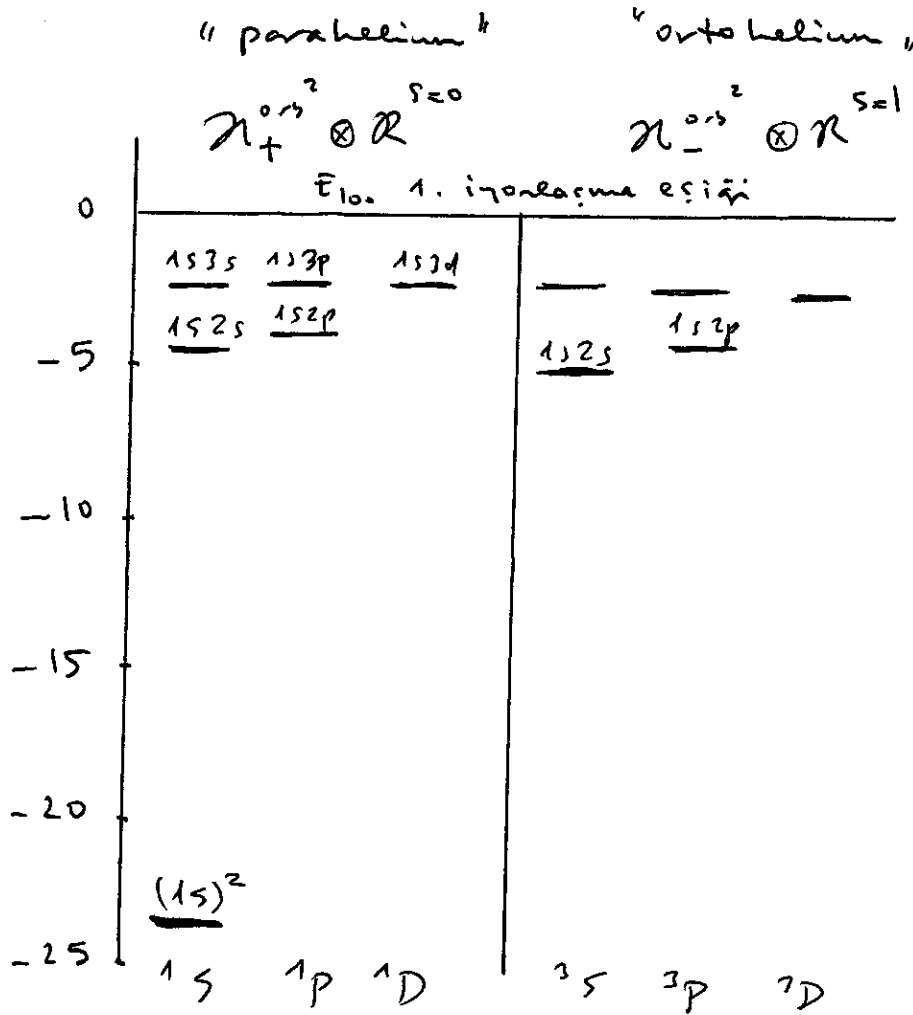
Bunların tam değeri ile ilgilenmiyoruz. 2.41-42'den şu sonucu varırız. l_1 da H_{00} 'ın her n^2 -kathı değere $\odot$ E_{n1}^{∞} özdeğerine, n tane $E_{n1}^{+}(l)$ enerji değeri karşılık gelir.

W etkileşme terimi E_{n1}^{∞} düzeyini n tane alt düzeye ayırır.



Aynı şeyi l_1 için de söyleyebiliriz.

Sonuç olarak, E_{100} altında He-atomunun aşağıdaki spektrumunu elde ederiz.



- 1) En düşük enerji düzeyi E_{11}^+ ($l=0$) ($\chi_+^{0,1,2}$ uyarımları) 'dır, bu da $E_{11}^\infty = -R_{He} (1+1)$ 'ye bağlıdır.

$\chi_{He,1} = 0$ olduğundan, antisimetrik $\chi_-^{0,1,2}$ alt uyarımında bina hasıllık gelen enerji düzeyi yoktur. 2.23 ve 2.16 den hesaplanan enerji değerleri

$$\tilde{E}_{11} = -68.05 \text{ eV} \quad E_{11}^\infty = -108.8 \text{ eV}$$

E_{11}^+ ($l=0$) 'ın amperel ölçülmesi değeri (He in çiftte iyonlaşması enerjisi ya da her iki elektronun serbest kalması için gerekli enerji) :

$$E_{11}^+ (l=0) = -79.0 \text{ eV}$$

Bu da H_{00} 'ın H_0 op.'ne zayıf bir yaklaşıklık olduğunu söyler. Enerji farkı

$$\tilde{E}_{100} - E_{11}^+ (l=0) = -54.4 \text{ eV} + 79.0 \text{ eV} = 24.6 \text{ eV}$$

H_0 atomu taban durumunda olduğunda bir elektron ayırma için gerekli enerji. Bu iyonlaşma enerjisi ya da iyonlaşma pot.'i olarak bilinir.

○ $n=2$ için $H_+^{orb^2}$ de $E_{12}^+ (l)$, $H_-^{orb^2}$ de $\tilde{E}_{12}^- (l)$ enerji değerleri vardır. Bunlar,

$$H_{00}' \text{ in } \text{özdeğerlerine } \tilde{E}_{12}^+ = -R_H'' \left(1 + \frac{1}{4}\right) = -68. \text{ eV}$$

$$\tilde{H}_0 \quad \quad \quad \tilde{E}_{12}^- = -R_H'' \cdot 1 - R_H'' \frac{1}{4} = -57.8 \text{ eV}$$

karşıllık gelirler. $l=0$ için deneyel olarak ölçülen değerler

$$\tilde{E}_{12}^- (l=0) - E_{11}^+ (l=0) = 19.8 \text{ eV} \quad \text{ya da} \quad \tilde{E}_{12}^- (l=0) = -59.2 \text{ eV}$$

$$E_{12}^+ (l=1) - E_{11}^+ (l=0) = 20.6 \text{ eV} \quad \text{ve} \quad \tilde{E}_{12}^+ (l=1) = -58.4 \text{ eV}$$

$l=1$ için

$$E_{12}^+ (l=1) = -58.1 \text{ eV}, \quad \tilde{E}_{12}^- (l=1) = -57.8 \text{ eV}$$

Böylece $n=2$ için, enerji değerleri H_{00} 'ın kine nake yakınıdır. $n=3,4,5$ için uyarma nake da aynı.

Enerji diyagramları iki'ye ayrılır:

(i) parahelyum : $\chi_{+}^{0s^2} \otimes \chi^{s=0}$ singlet

(ii) orthohelyum : $\chi_{-}^{0s^2} \otimes \chi^{s=1}$ triplet.

(i) de $S=0$ olduğundan $J=L=l$. Π_1 'in neden olduğu etkileşim $\hat{T}_{12}(l)$ 'yi yapmaz, ancak Π atomundaki ince yapı ile aynı mertebe küçük etkileşime neden olur.

(ii) de $S=1$ $\chi_{1-} \otimes \chi^{s=1}$ de

$$\chi_{\text{rel},3} \otimes |S=1 S_3\rangle$$

özellikleri $\vec{J}^2$ ve J_3 'ün özellikleri değildir, sadece

$$J_i = L_i \otimes I + I \otimes S_i$$

○ toplam açısal mom.'un örneklere elverişli $\chi_{1-} \otimes \chi^{s=1}$ de yörünge açısal mom.'u ve spin etkileşimlidir. l yörünge açısal mom.'un $\chi_{1-} \subset \chi_{-}^{0s^2}$ 'nin alt uzayını $\mathcal{U}^l$ ile gösterelim: bu $s=1$ de $\chi_{\text{rel},3}$ tarafından verilen bir uzay. j top. açısal mom.'un $\mathcal{U}^l$ örneği,

$$\mathcal{U}^l \otimes \chi^{s=1} = \begin{cases} \mathcal{U}^{j=l+1} \oplus \mathcal{U}^{j=l} \oplus \mathcal{U}^{j=l-1} & l \neq 0 \\ \mathcal{U}^{j=1} & l = 0 \end{cases}$$

S durumları hariç, bütün yörünge açısal mom. uzayları, gerekli toplam açısal mom. uzaylarının bir triplet'idir. Bu nedenle Π_1 spin pertürbasyon $P(l=1)$ $D(l=1)$ $F(l=3)$ enerji düzeyleri, χ tripletlere ayrılır.

X1.3. He Atomu için Seçim Kuralları ve Singlet-Triplet Karşımı :

He Atomu için dipol mom. op.'ü

$$\vec{d} = e (\vec{Q}_1 \otimes I + I \otimes \vec{Q}_2)$$

○ an ve toplam açısal mom. op.'ü

$$\vec{J}_i = \vec{J}_{1i} \otimes I + I \otimes \vec{J}_{2i} = \vec{L}_i \otimes I + I \otimes \vec{S}_i$$

ile top. gömge açısal mom. op.'üne

$$\vec{L}_i = \vec{L}_{1i} \otimes I + I \otimes \vec{L}_{2i}$$

göre $\vec{d}$ bir vektör op.'üdür.

○ $[\vec{J}_i, d_j] = i \epsilon_{ijk} d_k$

$$[\vec{L}_i, d_j] = i \epsilon_{ijk} d_k$$

Dipol ışınları için (V.3.7) seçim kuralları

$$J \rightarrow J-1, J, J+1 \quad 3.4$$

$$L \rightarrow L-1, L, L+1 \quad 3.5'$$

Fiziksel durumlar top. açısal mom.'ün örnekları için 3.4 hesabıyla seçilir. $[H, \vec{L}^2] = 0$ ve 3.5' için bir parçacıkla seçilir.

iki elektronlu sist. için parite op. 'ü :

$$U_P = U_{P_1} \otimes U_{P_2}$$

$$U_P \psi_{\text{free}, l} = (-1)^L \gamma_0 \psi_{\text{free}, l} \quad U_P \chi_{\text{free}, l} = (-1)^L \gamma_1 \chi_{\text{free}, l}$$

(ilk iyerleşme eşliğinin altında $L=l$)

$\vec{d}$ has bir vektör elemanıdır,

$$\bigcirc \quad U_P \vec{d} U_P^{-1} = -\vec{d}$$

$L \rightarrow L$ geçişi yasaktır: buna göre cepte kuantum

$$L \rightarrow L \pm 1$$

(2.8) $[\vec{d}, P_{12}] = 0$ olmaması da şu şekilde kuantum olur.

$$\bigcirc \quad \left. \begin{array}{l} \text{Her } \gamma \in \mathcal{H}_-^{os^2} \otimes \mathcal{H}_+^{s^2} \\ \psi \in \mathcal{H}_+^{os^2} \otimes \mathcal{H}_-^{s^2} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{vektör ilk (3.8) 'il somun} \\ \text{olarak} \end{array}$$

$$\vec{d} \gamma = \gamma' \in \mathcal{H}_-^{os^2} \otimes \mathcal{H}_+^{s^2}$$

$$\vec{d} \psi = \psi' \in \mathcal{H}_+^{os^2} \otimes \mathcal{H}_-^{s^2}$$

şöyle. Bu nedenle

$$(\psi, \vec{d} \gamma) = 0$$

3.12.

Sonuç: Singlet ve triplet durumları arasında geçiş yoktur. Ancak para- ve orto-helyumun enerji düzeyleri arasında çok zayıf şekilde geçişler gözlemlenmiştir; bunlar π_1 nedeniyle "singlet-triplet" karışımından kaynaklanır.

Toplam açısal mom. özdenimleri:

(i) $\chi_{+}^{orb^2} \otimes \chi^{S=0}$ için

$$\psi_{n\ell J}^{TJ_3} = \psi_{n\ell J_3=J} \otimes \sum_{s'_3 s''_3} |s'_3\rangle_1 |s''_3\rangle_2 \langle \frac{1}{2} s'_3, \frac{1}{2} s''_3 | 1 0 \rangle$$

(ii) $\chi_{-}^{orb^2} \otimes \chi^{S=1}$ için

$$\psi_{n\ell}^{TJ_3} = \sum_{\ell_3 J_3} \gamma_{n\ell J_3} \left(\sum_{s'_3 s''_3} | \frac{1}{2} s'_3 \rangle_1 | \frac{1}{2} s''_3 \rangle_2 \langle \frac{1}{2} s'_3, \frac{1}{2} s''_3 | 1 J_3 \rangle \right) \times \langle \ell \ell_3 | s_3 | T J_3 \rangle$$

○

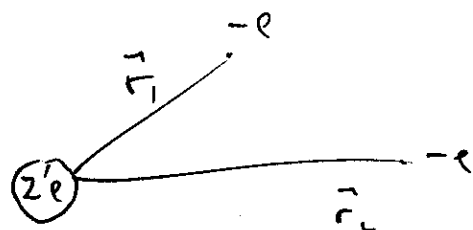
Pertürbasyon teorisi için $\pi = \pi_0 + \pi_1$ 'in özdenimleri 1. mertebe

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{n\ell}^{TJ_3} &= \psi_{n\ell}^{TJ_3} + \sum_{\substack{n' \ell' \\ n' \neq n \\ \ell' \neq \ell}} \left[\frac{1}{E_{n\ell}^+ - E_{n'\ell'}^+} \psi_{n'\ell'}^{TJ_3} \langle \psi_{n'\ell'}^{TJ_3} | \pi_1 | \psi_{n\ell}^{TJ_3} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{E_{n\ell}^+ - E_{n'\ell'}^+} \gamma_{n'\ell'}^{TJ_3} \langle \gamma_{n'\ell'}^{TJ_3} | \pi | \psi_{n\ell}^{TJ_3} \rangle \right] \end{aligned}$$

He - Atomunun taban durumu enerjisi

I. Varyasyonel Yöntem:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\frac{Z'^3}{\pi a^3} \right) e^{-Z' r_1 / a} e^{-Z' r_2 / a}$$



$$a = \hbar^2 / m e^2 \quad Z': \text{ayarlanabilir param.}$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1 \psi_2 = \sqrt{\frac{Z'^3}{\pi a^3}} e^{-Z' r_1 / a} \sqrt{\frac{Z'^3}{\pi a^3}} e^{-Z' r_2 / a}$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z'e^-}{r_i} ; \quad \nabla_i^2 = \partial_{x_i}^2 + \partial_{y_i}^2 + \partial_{z_i}^2$$

$$H_i \psi_i = -Z'^2 E_H \psi_i, \quad E_H = \frac{m e^4}{2 \hbar^2} = 13.53 \text{ eV}$$

$$E_0 = \text{Min} \left\{ \int \psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Z'e^- \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi d^3\vec{r} \right\}$$

$$= \text{Min} \left\{ -2Z'^2 E_H + (Z' - Z)^2 e^2 \int \psi^* \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) d^3\vec{r} \psi \right.$$

$$\left. + \int \psi^* \frac{e^-}{r_{12}} \psi d^3\vec{r} \right\}$$

$$\frac{5}{4} Z' E_H$$

$$2 \int \psi^* \frac{1}{r_2} \psi d^3\vec{r}$$

$$= \frac{4Z' E_H}{e^2}$$

$$E_0 = \text{Min} \left\{ -2z'^2 + \frac{5}{4}z' + 4z'(z'-z) \right\} E_H$$

$$\partial E_0 / \partial z' = 0 \Rightarrow z' = z - \frac{5}{16}$$

$$\Rightarrow E_0 = -2 \left(z - \frac{5}{16} \right)^2 E_H = -76.64 \quad E_{\text{Den.}} = -78.6$$

en irrisone.

II. Perturbasyon yöntemi:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) - Ze^{-2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right)_{\text{pert.}}$$

$$E_1^{(1)} = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H_1 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{4\pi}{k^2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} d^3\vec{k}$$

$$E_1^{(1)} = \left(\frac{Z'^3}{\pi a^3} \right)^2 e^2 \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\vec{k}}{k^2}$$

$$\times \int d^3\vec{r}_1 e^{-Z'r_1/a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} \int d^3\vec{r}_2 e^{-Z'r_2/a} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}$$

$$= \left(\frac{Z'^3 e}{\pi a^3} \right)^2 \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty 4\pi k dk \int_0^\infty \dots$$

$$BS K = \frac{5}{4} \frac{e^2}{a} = 34 \text{ eV} \Rightarrow E = E_0 + E_1^{(1)} = -108 + 34 = -74$$