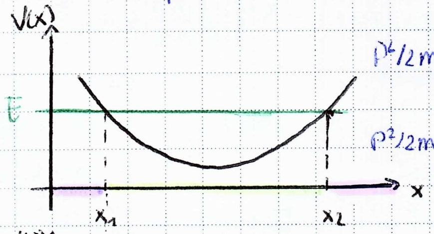
Wentzel - Kramers - Brillouin

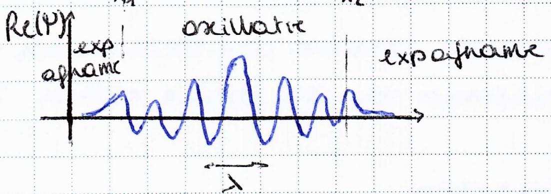
Kwantummechanica: WKB-benadering

[expansie v/d cte v. Planck t.o.v. de klassieke waarde v/h impulsmoment]
[icl! voor potentialen die zacht variëren in de ruimte ~ vl. storingsrekenen]

Voor een V(x) die zacht varieert over afstanden van de orde van $\lambda = h/p$; met $\frac{p^2}{2m} = E - V(x)$



klassiek toegelaten gebied
" verboden gebied
x_1, x_2: klassieke keerpunten v/d beweging



S.E.: $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi + V(x)\psi = E\psi$

voor $V(x) = V_0$
en $E > V_0$ $[p^2/2m > 0]$
$\Rightarrow \psi(x) = Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar}$; $p^2/2m = E - V_0$
en $\psi(x,t) = \psi(x)\, e^{-iEt/\hbar}$ stationaire toestand

benadering: $V(x) \approx V_0 = cte$
? zal $p(x) \approx p = cte$ met $\frac{p(x)^2}{2m} = E - V(x)$
⇐ zal $px \to \int p(x)dx$? $\int p\,dx \neq \int dx \cdot p$
stel $S \approx$ "actie" met $S = \int p(x)dx$
$S' = p(x)$

Dan probeer $\psi = Ae^{iS(x)/\hbar}$
$\Rightarrow$ S.E.: $\underbrace{-\frac{i\hbar}{2m}S''}_{\text{"klein"}} + \underbrace{\frac{(S')^2}{2m}}_{\text{niet klein}} = E - V(x)$

$\frac{1}{2m}(S_0')^2 = E - V(x)$

Voeg nu perturbatie in $\hbar$ toe (klassieke lim)
$\to S = S_0 + \hbar S_1 + \frac{\hbar^2}{2}S_2 + \ldots$
$\Rightarrow$ 0^e orde in $\hbar$: $S_0(x) = \pm\int dx\, p(x) + C_0$
1^e orde in $\hbar$: $-\frac{i\hbar}{2m}S_0'' + \frac{\hbar}{m}S_0'S_1' = 0$
$\to S_1(x) = \frac{i}{2}\log p(x) + C_1$

$\Rightarrow \psi_{WKB}(x) \approx \underbrace{A(p(x))^{-1/2}}_{S_1}\underbrace{e^{\pm i/\hbar\int p(x)dx}}_{S_0}$; $E > V$

verwittigt ons dat we moeten oppassen
@ keerpunten want daar $2m\sqrt{E-V} = 0$
$\Rightarrow$ amplitude ∞
$\to$ onbetrouwbaar

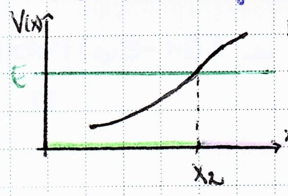
keerpunten voorbg → klassiek verboden
• maar wel nog kwantummech. indringen (deeltje kan)
voor $p(x)^2/2m = E - V(x) < 0$; $p(x) \in i\mathbb{R}$
analoge berekening

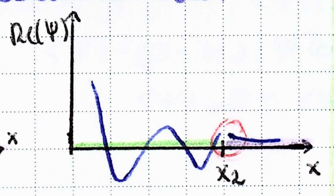
$\Rightarrow \psi_{WKB}(x) \approx A|p(x)|^{-1/2}e^{\pm 1/\hbar\int |p(x)|dx}$; $E < V$

opl met wat die afneemt wnr je weg v/d centrale putpot. gaat

Alles gaat goed zolang men uit de buurt v/d klassieke keerpunten blijft
waar $p(x) = 0$
→ aansluitingsvoorwaarden

als $E > 0$ klassieke botsing





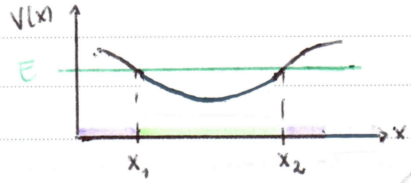
Indien voor $x \gg x_2$
$|p(x)|^{-1/2}\exp\left(\frac{-1}{\hbar}\int_{x_2}^{x}|p(x')|dx'\right)$
Dan geldt voor $x \ll x_2$
$\underbrace{2}_{\text{ampl}}\, p(x)^{-1/2}\cos\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x}p(x')dx' - \underbrace{\frac{\pi}{4}}_{\text{faseverschuiving}}\right)$

wiskundige nodig voor matching met ander gebied

↳ uitgewerkt voorbeeld op volgende pagina
↳ zachte putpotentiaal

Kwantummechanica: WKB-benadering

uitgewerkt voorbeeld aansluitingsvw: zachte putpotentiaal



$\Psi(x) \to 0$; $|x| \to \infty$
gebonden toestand

dalende exp buiten de put

$$\Psi(x) = \begin{cases} C_1 |p(x)|^{-1/2} e^{1/\hbar \int_{x_1}^{x} |p(x')| dx'} & x \ll x_1 \\ C_2 |p(x)|^{-1/2} e^{-1/\hbar \int_{x_2}^{x} |p(x')| dx'} & x \gg x_2 \end{cases}$$

$$\Psi(x) = \begin{cases} 2 p(x)^{-1/2} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} dx' p(x') - \frac{\pi}{4}\right) C_1 & x \gg x_1 \\ 2 p(x)^{-1/2} \cos\left(\frac{-1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} dx' p(x') - \frac{\pi}{4}\right) C_2 & x \ll x_2 \end{cases}$$

aansluitingsvw
↳ $x \gg 1$ en $x \ll 2$ is hetzelfde gebied : $\forall x \in [x_1, x_2]$

$\Rightarrow C_1 \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} dx' p(x') - \frac{\pi}{4}\right) = C_2 \cos\left(\frac{-1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} dx' p(x') - \frac{\pi}{4}\right)$

dcl $C_1 = C_2$: $\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx$
$\Rightarrow \frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} dx p(x) - \frac{\pi}{4} = \frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} dx p(x) + \frac{\pi}{4}$
$\Rightarrow \frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} dx p(x) - \int_{x_2}^{x} dx p(x) = \frac{\pi}{2}$
$C_1 = -C_2$: analoog

$\Leftrightarrow \frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = (n + \frac{1}{2})\pi$ $\Rightarrow$ kwantisatie van energie
en $C_1 = (-1)^n C_2$

toepassingen: potentiaalbarrière, lineaire harmonische oscillator, e^- emissie, α-verval, kernfusie

Kwantummechanica: Tijdsafhankelijk storingsrekenen

$H = H_0 + \lambda H'(t)$ met $\lambda \ll 1$ en $H'(t) = 0$ voor $t < 0$

De storing is afhankelijk van de tijd i.t.t. tijdsonafhankelijk storingsrekenen
De energie is niet behouden! $\Rightarrow$ Niet op zoek naar stationaire toest. met nieuwe energieën
$\rightarrow$ zoeken naar nieuwe toestanden die opl zijn v/d tijdsafhankelijke SE

$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi$ [H i/d positieruimterepresentatie]

$\underline{\forall t < 0}$: $H' = 0$ en $H_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle$ en $i\hbar \frac{\partial \Psi^{(0)}}{\partial t} = H_0 \Psi^{(0)}$

met $\Psi^{(0)}(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \Psi^{(0)} \rangle = \Sigma_n C_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(\vec{r}) e^{-iE_n^{(0)} t/\hbar}$

met $\Sigma_n |C_n^{(0)}|^2 = 1$ $\rightarrow$ kans $P^{(0)}(n) = |C_n^{(0)}|^2 = cte$

Nu kun we de tijdsafh erbij doen:
Dirac's methode van variatie van cte : $C_n^{(0)} \rightarrow C_n(t)$; $P^{(0)}(n) \rightarrow P(n) = |C_n(t)|^2$
kun opl vinden v/d S.E. waarin $C_n^{(0)} \rightarrow C_n(t)$
Aangezien $\{\psi_n^{(0)}\}$ een basis is, kun we schrijven: $\Psi(\vec{r}, t) = \Sigma_n C_n(t) \psi_n^{(0)}(\vec{r}) e^{-iE_n^{(0)} t/\hbar}$
Op elk tijdstip kun we Ψ schrijven als een basis van coëff van H
Opdat $\Psi(\vec{r}, t)$ een opl zou zijn v/d SE moet

$$i\hbar \Sigma_n \frac{dC_n(t)}{dt} \psi_n^{(0)} e^{-iE_n^{(0)} t/\hbar} = \lambda H' \Sigma_n C_n(t) \psi_n^{(0)} e^{-iE_n^{(0)} t/\hbar}$$

vermenigvuldigen met $\psi_b^{(0)}$ geeft

$$\Rightarrow i\hbar \Sigma_n \frac{dC_n(t)}{dt} \psi_n^{(0)} e^{-iE_n^{(0)} t/\hbar} \psi_b^{(0)} \overset{\delta_{nb}}{=} i\hbar \frac{dC_b(t)}{dt} e^{-iE_b^{(0)} t/\hbar} = RL \cdot \psi_b^{(0)}$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{dC_b(t)}{dt} = \lambda \Sigma_n C_n(t) \langle \psi_b^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle e^{-i(E_n^{(0)} - E_b^{(0)}) t/\hbar}$$

[notatie : $\langle \psi_b^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \equiv H'_{bn}$ en $\frac{E_b^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} = \omega_{bn}$ de Bohrfreq]

...

[vervolg @ ommezijde]

Kwantummechanica: Tijdsafhankelijk storingsrekenen

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_b(t) = \lambda \sum_k C_k(t)\, H'_{bk}\, e^{i\omega_{bk} t}$$

expandeer nu $C_k(t)$: $C_k(t) = C_k^{(0)} + \lambda C_k^{(1)}(t) + O(\lambda^2)$

$$\Rightarrow \begin{cases} \dot C_b^{(0)} = 0 \\ \dot C_b^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k C_k^{(0)} H'_{bk}\, e^{i\omega_{bk} t} \\ \dots \\ \dot C_b^{(n+1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k C_k^{(n)} H'_{bk}\, e^{i\omega_{bk} t} \end{cases}$$

stel nu op $t=0$: we bevinden ons in 1 stationaire toestand → begintoest: $k=a$
hoe zal de tijdsevolutie uitgespreid zijn over alle oorspr. basisfuncties?

stel $C_k^{(0)} = \delta_{ka}$ $\quad (\Psi^{(0)} = \psi_a^{(0)}\, e^{-iE_a^{(0)}t/\hbar})$

$\Rightarrow \dot C_b^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} H'_{ba}\, e^{i\omega_{ba} t}$

$\rightarrow C_b^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt^*\, H'_{ba}(t^*)\, e^{i\omega_{ba} t^*}$

$b \neq a$, $C_b^{(1)}(0) = 0$, $C_b(0) = C_b^{(0)} = 0$

ink b $\quad C_a^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt^*\, H'_{aa}(t^*) \quad [\omega_{aa} = 0]$

$b = a$: $C_a^{(1)}(0) = 0$, $C_a(0) = C_a^{0} = 1$

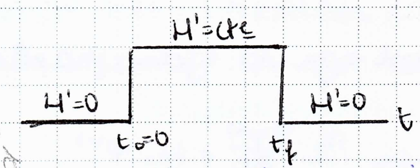
overgangskans/waarsch = kans volgens Dirac om i.d. decompositie i.d. orde λ aan te treffen vertrekkende van a bij nultoestand

$P_{b\leftarrow a} = \lambda^2 |C_b^{(1)}|^2 \qquad b \neq a$
↳ kleinste orde bijdragen v. 1e orde C_b

en $C_a(t) = 1 + \lambda C_a^{(1)}(t) + O(\lambda^2) \approx e^{\lambda/i\hbar \int_0^t H'_{aa} dt'}$ ($\in \mathbb{R}$) $\rightarrow |C_a(t)|^2 = 1 - O(\lambda^2)$ = kans om te blijven zitten

$\Rightarrow \psi_a^{(0)}$ ondergaat enkel een faseverschuiving (tot op 1e orde)
↳ de overgangskans is klein dus de decompositie is beperkt tot 1 term
kans groter dat de toestand verandert (faseverschuiving), maar de overgang niet gebeurt

Stap functie perturbatie



zetten storing aan op $t=0$ eens aangezet is de storing tijdsonafhankelijk, kan eventueel later zijn afgezet

$\rightarrow C_b^{(1)} = \frac{H'_{ba}}{\hbar\omega_{ba}} (1 - e^{i\omega_{ba} t})$ [integratie] $\quad$ ink. $C_a^{(1)} = \frac{H'_{aa}}{i\hbar} t$
↳ blijft ok want $\omega_{ba} \neq 0$

expl. uitdrukkingen geldig zolang de storing aan staat

nu voor $t > t_f$ [$H'=0$]
$\lambda C_b^{(1)}(t_f) = C_b^{(0)\prime}$, $b \neq a$ en $1 + \lambda C_a^{(1)}(t_f) = C_a^{(0)\prime}$
→ nieuwe "initiële" constanten, voor $H = H^0$
↳ Dirac coëff die oorspr. tijdsonafh. waren en dan begonnen rollen, blijven nu op waarde t_f zitten

→ in 1e orde $P_{b\leftarrow a} \approx 0$ ⇒ blijft zitten in oorspr. stationaire toest [volgende pag]

$C_a(t) \approx e^{-i\lambda/\hbar\, H'_{aa} t}$ (1e orde)

$\Rightarrow C_a(t)\, \psi_a^{(0)}\, e^{-iE_a^{(0)}t/\hbar} \approx \psi_a^{(0)}\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a^{(0)} + \lambda H'_{aa})t}$

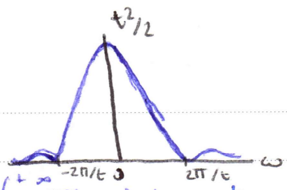
$$\Rightarrow E = E_a^{(0)} + \lambda H'_{aa} \approx \langle \Psi | H_0 + \lambda H' | \Psi \rangle$$

"Behoud van energie": blijven in dezelfde toestand, maar ondergaan een verschuiving van energie (algem. verschuiving in alle lagen)

↳ collectief verband

KBC

Kwantummechanica: Stapfunctie perturbatie



· $P_{b\leftarrow a} = \lambda^2 |C_b^{(1)}|^2 = \frac{2\lambda^2}{\hbar^2} |H'_{ba}|^2 \cdot \underbrace{\frac{1-\cos(\omega_{ba} t)}{\omega_{ba}^2}}_{=}$ dΣ integratie

grootte orde afschatting — H' tot macht waar we zijn (?) — [illegible]

$F(t,\omega_{ba}) = \frac{2\sin^2(\omega_{ba} t/2)}{\omega_{ba}^2}$ $\rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} F(t,\omega)d\omega = \pi t$

"filterfunctie": bepaalt domein op vast tijdstip beschouwd
↳ $t \to \infty$ (piek), $F \sim \pi t \delta(\omega)$

Voor vaste t zijn enkel overgangen $b \leftarrow a$
voor ~~met~~ $\frac{|E_b^{(0)} - E_a^{(0)}|}{\hbar} = \frac{\omega_{ba}}{\hbar} < \frac{2\pi}{t}$ waarschijnlijk → E is bijna behouden

de filterfunctie selecteerd mogelijke overgangen tot een klein energieverschil
E_f zeer dicht bij E (liefst geen versch) [verschuiving niet meegerekend]

vb voor meettijd $t = \Delta t$ in $E_b^{(0)}$ het resultaat ~~voor~~ van een poging om $E_a^{(0)}$ te meten
⇒ $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ hoe langer de cte storing is aangehouden → gesch breedte E

↳ $P_{b\leftarrow a}$ oscilleert i/d tijd met een periode van $\frac{2\pi}{|\omega_{ba}|}$

· Totale overgangswaarschijnlijkheid weg van $\Psi_a^{(0)}$
$P^{(1)}(t) = \sum_{b\neq a} P_{ba}^{(1)}(t) = \sum_{b\neq a} \lambda^2 \underbrace{\frac{4|H'_{ba}|^2}{\hbar^2\omega_{ba}^2}}_{\text{kleine ampl}} \underbrace{\sin^2(\omega_{ba}\frac{t}{2})}_{\text{oscillerend gedeelte}} \ll 1$ met $\forall E_b^{(0)} \neq E_a^{(0)}$
(1e orde) 2e orde doet niets

Stel $E_b^{(0)} = E_a^{(0)}$ (ontaarding oorspr. E niv)
↳ overgang naar ander niveau met dezelfde energie.
$C_b^{(1)} \rightarrow \frac{H'_{ba}\, t}{i\hbar}$ ⇒ $P_t^{(1)} \propto t^2$ ongebonden!
→ enkel geldig voor korte tijden, anders ongebonden [norm die zin niet het geval]
⇒ storingsbenadering werkt niet bij ontaarde systemen en lange tijden

vb: 2-niveau systeem met stapfunctie storing [exact oplosbaar → test storingsrekenen]
2 gevallen: a) $E_b^{(0)} \neq E_a^{(0)}$ → cte storing (gedeeltelijke oscill. tss niveaus)
b) $E_b^{(0)} = E_a^{(0)}$ en $H' = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon \\ \varepsilon & 0 \end{pmatrix}$, $\varepsilon > 0$ (voll. oscill. tss niv.)

ahv oplossingsmethode hierboven, krijgen we
$|C_a(t)|^2 = 1 - \frac{|H'_{ba}|^2}{\hbar^2\gamma^2 + |H'_{ba}|^2}\sin^2\beta t$ $|C_b(t)|^2 = P_{ab}(t) = \frac{|H'_{ba}|^2}{\hbar^2\gamma^2 + |H'_{ba}|^2}\sin^2\beta t$
1 − kleine storing
⇒ kans dicht bij 1, periodiek variërend ($\frac{\pi}{\beta}$)
kijkend naar $C_a(t) = 1 + (i\hbar)^{-1} H'_{aa} t \approx e^{-i/\hbar\, H'_{aa} t}$: lijkt niet te oscilleren,
lijkt kans op unbound te realiseren → osc. zit in 2e orde verstopt
[zo ook bij $P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{|H'_{ba}|^2}{\hbar^2} t^2$ → geen 2e orde of hoger ($t^2 \to$ 1e orde)
↳ Je blijft quasi zitten i/e toestand met verschillende energie tenzij de storing
een bepaalde freq / cadans heeft om in mee te gaan (→ em/abs)
cte storing kan nauwelijks de energie v/e systeem veranderen, wel de toest.

* $E_a^{(0)} = E_b^{(0)} = E^0$, $H'_{aa} = H'_{bb} = 0$, $H'_{ba} > 0$ [diagonmatrix]
$\chi_a^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a^{(0)} + \Psi_b^{(0)})$ → $E^0 + H'_{ba}$ gediagonaliseerde eigvect met nieuwe energieën
$\chi_b^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a^{(0)} - \Psi_b^{(0)})$ → $E^0 - H'_{ba}$ ⇒ nieuwe basis, nieuwe energ.
→ $\Psi(t)$ = superpos 2 nieuwe toest, elk met hun eigen energie
correctie op 0e orde toest, 1e ord energieën
↳ cte storing perfect voor zelfde energieën: geen beperking voor voll. omzetting $\Psi_a \to \Psi_b$: geen rem op de osc. van a naar b en terug

Transities naar een groep van eindtoest.: Fermi "golden rule"

$P^{(1)}_{b\leftarrow a}(t) \rightarrow \frac{2}{\hbar^2}\lambda^2 \int_{E_b^{(0)}-\eta}^{E_b^{(0)}+\eta} dE_n \, \rho(E_n) |H'_{na}|^2 F(t,\omega_{na})$ ↳ integraal i.l.d. omgeving v. die toest (groep) filterfunctie, ipv som over niv. 1/1 term te beschouwen

met $\rho(E)$ de toestandsdichtheid
$\rho(E)dE = \#$ toest met $E \in (E, E+dE)$

$P^{(1)}_{b\leftarrow a}(t)$ is zeer klein tenzij $|E_b^{(0)} - E_a^{(0)}| < \frac{2\pi\hbar}{t}$
d.i. voor transities met behoud v. E
$\Rightarrow P^{(1)}_{b\leftarrow a}(t) \approx \frac{2\lambda^2}{\hbar^2} |H'_{ba}|^2 \rho(E) \pi \hbar t$
voor $E = E_a^{(0)} = E_b^{(0)}$

$\omega_{na} = \frac{E_n^{(0)} - E_a^{(0)}}{\hbar}$ met $E_n^{(0)}$ dichtbij $E_a^{(0)}$ ($\omega < \frac{2\pi}{t}$)
als η klein is, moet t voldoende groot zijn $\Big\}$ $\eta \gg \frac{2\pi\hbar}{t}$
$\begin{cases} H'_{na} \approx H'_{ba} \\ \rho(E_n) \approx \rho(E_b^{(0)}) \end{cases}$

overgangstempo
$$W_{ba} = \frac{dP^{(1)}_{ba}}{dt} = \frac{2\pi\lambda^2}{\hbar} |H'_{ba}|^2 \rho(E)$$ = cte i.f.v. tijd

↳ Golden Rule voor $E = E_a = E_b$
ook geldig voor t-periodische storingen en $E_b - E_a = \pm\hbar\omega$
dan $\rho(E) \rightarrow \rho_b(E)$

↳ t-periodische storing: → periodische storing met dwangfreq ω
$H'(t) = \lambda \hat{H}' \sin\omega t \quad t>0 \quad (H'=0, t\leq 0)$
$\begin{cases} c_a(t\leq 0) = 1, \quad c_b(t\leq 0) = 0, \; b\neq a \\ E_b^{(0)} \neq E_a^{(0)} \\ E_b^{(0)} \approx E_a^{(0)} \pm\hbar\omega \end{cases}$

[F(, ω) gecentreerd] bij Bohrfreq zit hier i.l.d. buurt, zal gewild zijn voor die overgang
→ resonantie
→ grote P_{ba}

$E_b > E_a$ * absorptie overgangswaarschijnlijkheid
$$P^{(1)}_{ba}(t) = \frac{2\lambda^2}{\hbar^2} \frac{|\hat{H}'_{ba}|^2}{4} F(t, \underbrace{\omega_{ba} - \omega}_{\Delta\omega})$$

Bohrfreq. regel: resonant voor $|\Delta\omega| \leq \frac{2\pi}{t}$
Bij resonantie: $P^{(1)}_{ba}(t) \sim \lambda^2 \frac{|\hat{H}'_{ba}|^2}{4\hbar^2} t^2$

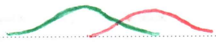
$E_b < E_a$ * emissie overgangswaarschijnlijkheid
$E_b^{(0)} = E_a^{(0)} - \hbar\omega$
$$P^{(1)}_{ba}(t) = \frac{2\lambda^2}{\hbar^2} \frac{|\hat{H}'_{ba}|^2}{4} F(t, \omega_{ba} + \omega)$$

voor een groep eindtoestanden
→ Fermi Golden Rule
absorptietempo $\quad W_{ba} = \lambda^2 \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\hat{H}'_{ba}|^2}{4} \rho(E_b) \quad$ met $E_b = E_a \pm \hbar\omega$
emissietempo $\quad$ analoog
veralgemening naar periodiche $H'(t)$ met grondfreq $\omega = 2\pi/T$
→ Fourierreeks $\quad \omega \rightarrow n\omega$

[oefening: 2 niveau systeem met t-periodische storing
[kan exact opgelost w. dicht bij resonantie]
$$P_{ba}(t) = \lambda^2 \frac{|\hat{H}'_{ba}|^2}{\hbar^2 \omega_R^2} \sin^2(\omega_R t/2)$$
→ regelt amplitude
↳ oscillatie vers. h. afwijking $\Delta\omega$
$$\omega_R^2 = (\Delta\omega)^2 + \frac{\lambda^2 |\hat{H}'_{ba}|^2}{\hbar^2}, \quad \omega_R = \text{'Rabi flipfreq'}$$
na 1 periode omklap systeem
op resonantie ($\omega_{ba} = \omega$) $P_{ba}(t) \sim \sin^2(\lambda |\hat{H}'_{ba}| t / 2\hbar)$
zullen zien: resultaten tot op orde λ^2 stemmen overeen met "tot 1e orde"
nood $P_{ba}(t) + P_{aa}(t) = 1$

zie oefenzitting voor sudden approximation

Kwantummechanica: Identieke deeltjes en het Pauli principe

2 deeltjes $\to |\psi_1(\vec{r},t)|^2$, $|\psi_2(\vec{r},t)|^2$ 

* hoe kan we 2 identieke deeltjes onderscheiden
* kan 2 identieke deeltjes i/d zelfde kwantumtoestand zijn? [2 p^+, e^-, γ, ...]

in kwantummechanica zijn 2 identieke deeltjes niet onderscheidbaar

vb meting $\vec{R}$ op tijd t : t_1 $\cdot \vec{R}_1$ $\cdot \vec{R}_2$ t_2 ?

* verwisselingsoperator:

2 deeltjes: $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$ met basisontwikkeling $|\psi\rangle = \sum_{k,n} c_{kn} |k\rangle \otimes |n\rangle$

operator : $P_{12}(|k\rangle \otimes |n\rangle) = |n\rangle \otimes |k\rangle$ deeltje 1 op plaats 2 en omgekeerd met $P_{12}^\dagger = P_{12}$ en $P_{12}^2 = \mathbb{1}$

vb zonder spin $P_{12}\,\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$

met spin $P_{12} = P_{12}^{ext} \otimes P_{12}^{spin}$

spin $= \frac{1}{2}$: $P_{12}\left(\sum_{\sigma_1,\sigma_2} \psi_{\sigma_1,\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\,|\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle\right) = \sum_{\sigma_1,\sigma_2} \psi_{\sigma_1,\sigma_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\,|\sigma_2\rangle \otimes |\sigma_1\rangle$

fysische toest moeten een bep symm hebben (voor de verwisseling)

\+ bij spinimpuls hadden we keuze tss gekoppelde / ongekoppelde basis S_z en S^2

willen hier nu een gekoppelde basis want de elementen van die basis zijn dan de eigenfuncties v/d verwisselingsoperator

↳ symmetrie duidelijker i/d gekoppelde basis $\{|S;M\rangle\}$ (eigenbasis van $\vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2$ en $S_z = S_{1z} + S_{2z}$)

in $\mathcal{E}_S = \mathcal{E}_{1S} \otimes \mathcal{E}_{2S}$: $\vec{S} \equiv \vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S}_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \vec{S}_2$

dus $S_{1x} \equiv S_{1x} \otimes \mathbb{1} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & \mathbb{1} \\ \mathbb{1} & 0 \end{pmatrix}$

$S_{2x} \equiv \mathbb{1} \otimes S_{2x} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & \sigma_x \end{pmatrix}$ etc

In $\mathcal{E}_s$ heeft S^2 eigw $\hbar^2 S(S+1)$ en S_z eigw $\hbar M$ ‖ $\{S^2, S_z\}$ CSCO

→ nieuwe eigtoest: $|S;M\rangle$

mogelijke S, M waarden 2 spin $\frac{1}{2}$ deeltjes

$S_z(|+\rangle \otimes |+\rangle) = \hbar\,|+\rangle \otimes |+\rangle$ en

$S^2(|+\rangle \otimes |+\rangle) = [S_1^2 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes S_2^2 + 2(\vec{S}_1 \otimes \mathbb{1}) \cdot (\mathbb{1} \otimes \vec{S}_2)] \times (|+\rangle \otimes |+\rangle)$

$= (\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2})(|+\rangle \otimes |+\rangle) = 2\hbar^2\,|+\rangle \otimes |+\rangle$

analoog voor $|-\rangle \otimes |-\rangle$

$\Rightarrow S = 1$ en $M = \pm 1$

toestand met $S=1$ en $M=0$ construeren adhv ladderoperatoren

$S^2\,\frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \otimes |-\rangle + |-\rangle \otimes |+\rangle) = 2\hbar^2 \sim$ en $S_z \sim = 0 \sim$

$\Rightarrow$ 3 gekoppelde toest gevonden (dim=3) → triplet (symm, $\lambda = 1$)

$$\begin{cases} |1;1\rangle = |+\rangle \otimes |+\rangle \\ |1;0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \otimes |-\rangle + |-\rangle \otimes |+\rangle) \\ |1;-1\rangle = |-\rangle \otimes |-\rangle \end{cases}$$

er is nog 1 ontbrekende basisvector hier ⊥ op

→ singlet: $|0;0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \otimes |-\rangle - |-\rangle \otimes |+\rangle)$ (antisymm, $\lambda = -1$)

deze nieuwe gekoppelde basis bestaat uit eigenfuncties van S^2, S_z en P_{12}

↳ $P_{12}\,|0;0\rangle = -|0;0\rangle$ & $P_{12}\,|1;M\rangle = |1;M\rangle$ → invariant onder P_{12}

Identieke deeltjes

Symmetrie v. toestanden

- algemeen: $|\psi\rangle$ en $e^{i\delta}|\psi\rangle$ zijn FYSISCH hetzelfde
- identieke deeltjes: $|\psi\rangle$ en $P_{12}|\psi\rangle$ zijn fysisch hetzelfde | toest mogen nog met een fasefactor verschillen, maar die mag niet eender wat zijn
  - $\Rightarrow \exists \delta : P_{12}|\psi\rangle = e^{i\delta}|\psi\rangle$
  - aangezien $P_{12}^2 = \mathbb{1} \Rightarrow e^{i\delta} = \pm 1$

↳ impliceert $C_{kn} = \pm C_{nk}$ in $|\psi\rangle = \sum_{kn} C_{kn}|k\rangle \otimes |n\rangle$
fysische toestanden zijn dus hetzij symmetrisch, hetzij antisymmetrisch onder verwisseling v. 2 identieke deeltjes
$\Rightarrow |+\rangle \otimes |-\rangle$ onfysisch ($\frac{1}{2}$ spin)

Pauli principe

2 mogelijkheden voor 2 identieke deeltjes

- * 2 identieke bosonen $\rightarrow P_{12}|\psi\rangle = |\psi\rangle$ → heeltallige spin: 0, 1, 2, ... (vb gluboson, Higgsboson ...)
- * 2 identieke fermionen $\rightarrow P_{12}|\psi\rangle = -|\psi\rangle$ → halftallige spin: $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, ... (vb e^-, p^+, μ, ...)

Ook van toep. op samengestelde deeltjes
vb 2 H atomen (grondtoest S = 0 (singlet))

vb zonder spin (bosonen): $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$
2 spin-$\frac{1}{2}$ (fermionen):
$$|\psi\rangle = \underbrace{\Psi_{00}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}_{\text{Symm}}\underbrace{|0,0\rangle}_{\text{Asym singlet}} + \sum_m \underbrace{\Psi_{1m}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}_{\text{Asymm}}\underbrace{|1;m\rangle}_{\text{symm triplet}}$$
↳ totale golffunctie moet (anti)symm deeltjes hebben
↳ spin-baan correlaties
zelfde spin → limiet op hoe dicht deeltjes bij elkaar mogen komen
symmetrieën duwt de 2 deeltjes weg van elkaar
→ parallel veroorzaakt exchange / wissel interacties

- onafhankelijke fermionen (onafhankelijk = geen interacties)
  2 onafh. fermionen (vb e^-): $H = H_1 + H_2$ (" ")
  $|\psi\rangle = |n\rangle \otimes |m\rangle$ met vb $|n\rangle = |n, \ell, m, s\rangle$
  kan niet $|n\rangle \otimes |n\rangle$ schrijven (niet OK) - zelfde identieke toest (ook spin)
  → moeten minstens dit schrijven: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|n\rangle \otimes |m\rangle - |m\rangle \otimes |n\rangle)$ OK
  → geen 2 onafh fermionen in eenzelfde toestand
  ook ze niet onafh zijn, zitten ze samen en niet elk in hun aparte toestand
- N onafhankelijke, identieke deeltjes

Pauli principe
bosonen: $P_{ij}|\psi\rangle = |\psi\rangle$
fermionen: $P_{ij}|\psi\rangle = -|\psi\rangle$
} geldt ook wanneer afhankelijk

Beschouw nu volgende mogelijke toestand voor N deeltjes
Beschouw N_1 deeltjes in toestand $|n_1\rangle$
N_2 " " " $|n_2\rangle$ → kiezen enkel deze toest
etc
met $N = \sum_{i=1}^{m} N_i$
toest dat meer dan deze basisfuncties, moet aan symm. voldoen

dan $|\psi\rangle_b = \frac{C}{\sqrt{N!}} \sum_P |n_{P(1)}\rangle \otimes |n_{P(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |n_{P(N)}\rangle$ [nieuwe basistoest die een comb is v. productoestanden]
enkel bosonen kunnen in deze toest zitten
met $C^{-1} = \sqrt{N_1!\, N_2! \dots N_m!}$ en P: permutatie van $\{1, \dots, N\}$

$$|\psi\rangle_f = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \varepsilon_P |n_{P(1)}\rangle \otimes \dots \otimes |n_{P(N)}\rangle & \text{als } N_i = 1\ \forall i \Rightarrow \text{alle } |n_i\rangle \perp \\ 0 & \text{anders} \end{cases}$$
(ε_P → teken v/d inversies)

fermionen: deeltjes mogen niet in dezelfde toest zitten & aan antisymm voldoen

of $= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |n_1\rangle_1 & |n_2\rangle_1 & \dots & |n_N\rangle_1 \\ |n_1\rangle_2 & |n_2\rangle_2 & \dots & |n_N\rangle_2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |n_1\rangle_N & |n_2\rangle_N & \dots & |n_N\rangle_N \end{vmatrix}$ (Slater determinant) (toest, deeltje)

indien $|n_i\rangle = |n_j\rangle \Rightarrow |\psi\rangle_f = 0$

↳ Deze ge(anti-)symmetriseerde toestanden vormen een basis in de N-bosonen (fermionen) $\mathcal{E}_H$.

KBC

Kwantummechanica: Pauli principe

de (anti-)symmetrie is behouden i/d tijd
$\langle P_{ij}\rangle_\psi = \pm 1 \quad \forall t$ want $[P_{ij}, H] = 0$ (identieke deeltjes)

Fysische gevolgen v/h Pauli principe

* Exchange interactie tss fermionen

vb Helium atoom

$$H = \frac{P_1^2}{2m_e} + \frac{P_2^2}{2m_e} \underbrace{- \frac{2e^2}{R_1} - \frac{2e^2}{R_2} + \frac{e^2}{R_{12}}}_{\text{coulombinteracties}} \qquad \frac{1}{R} \equiv R^{-1},\ R \equiv \sqrt{\vec{R}\cdot\vec{R}}$$

$$= \underbrace{H_1 + H_2}_{\text{2 onafh. fermionen}} + \underbrace{H_{12}}_{\rightarrow \text{koppeling}}$$

$|\psi\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle$

$E = E_1 + E_2$

↳ grondtoestand: $|0\rangle = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\,\psi_{1s}(\vec{r}_2)\,\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle\right)$ → singlet

2 e⁻ in zelfde grondtoest, zetten wat betreft de orbitaal ⇒ spin in singlet, zo laag mogelijke energie

excitatie: $|1\rangle = [\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2) - \psi_{2s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)]\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{cases} |1;1\rangle \\ |1;0\rangle \\ |1;-1\rangle \end{cases}$ → triplet

eigfunctie H — 1s en 2s combineren antisymm ~ toestand

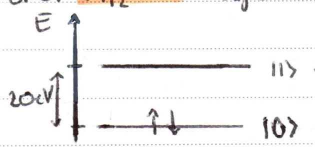
⇒ combi kan enkel i/e triplet want antisym & symm → antisymm

symmetr → antisymm

of $|1\rangle' = [\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2) + \psi_{2s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)]\frac{1}{\sqrt{2}}\ |0;0\rangle$ → singlet

↳ zowel $P_{12}|0\rangle = -|0\rangle$ als $P_{12}|1\rangle^{(1)} = -|1\rangle^{(1)}$ → Pauli

Stel $H_{12} = 0$ (geen koppeling tss e⁻)



→ een toestand met gelijke spin $|\uparrow\uparrow\rangle$ of $|\downarrow\downarrow\rangle$ ligt 20 eV hoger

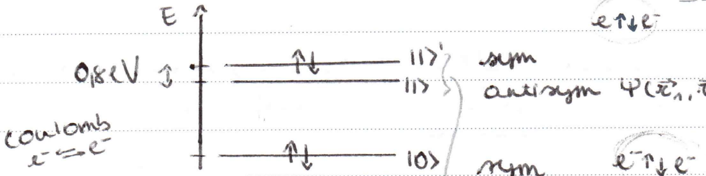
het omklappen van spins heeft invloed op de energie via orbitalen
alhoewel er geen directe spin-spin-interactie is ($H_{12} = 0$), gaat je energie wel veranderen wanneer je de spins van plaats wisselt
spins geforceerd op dezelfde plaats zetten: van |0⟩ tot |1⟩
|1⟩ is de laagst mogelijke spin parallel, plaats antisymm

↳ Pauli: antisymm golffunctie $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ nodig, niet mogelijk bij 2 ↑↑ orbit.

exchange interactie → ⇒ 1 e⁻ verder weg v/d kern ⇒ E↑ (Coulomb ⇄ kern)

$H_{12} \neq 0$ (interactie tss deeltjes ⇒ storing)

⇒ invloed v/d interactie op de energie te bepalen a.h.v. storing
orde 0de toest ≈ 0e orde basis ... symm goed aangepast is
... 1e orde zijn de andere basisfuncties behouden



$\psi(\vec{r}, \vec{r}) = 0$ → fermi gat

... waarschijnlijkheid ... te wijten aan Coulombinteractie

te zien als storingsrekenen: zelfde toestanden, andere energieën

(zie het pollcool: bel!)

verwijz: 20.2

Fysische gevolgen van Pauli principe

* Grondtoestand van N identieke en onafhankelijke deeltjes

stel je hebt een spectrum van H_i : $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \ldots \leq \varepsilon_n \leq \ldots$ (ev. ontaarding inbegrepen)
→ maar: laagste toest. put potentiaal waar de deeltjes zich in gaan zetten

dan $H = \sum_{i=1}^{N} H_i$

dan voor N bosonen: $E_0 = N\varepsilon_1$ (alle N deeltjes in deze grondtoest)

voor N fermionen: $E_0 = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i$ → 2 fermionen ku in dezelfde grondtoest zitten, 3e niet meer → aangeslagen toest → kost energie → steeds hoger zetten → alle niv. vertellen

↳ energie v/h hoogst bezette niveau bij 0 K

= Fermi-energie = $E_F = p_F^2/2m$ [energie per deeltje]

= energie v/h hoogst gevulde energieniveau in de grondtoest v/h vrije e^- Fermi-gas

vb elektronen i/e metaal → maar: $V = L^3$

[handig om periodieke RVW te kiezen]

↳ we hebben vlakke golven $\phi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}$ met spin s ($2s+1$ toest)

dus $\psi_{\vec{p},\sigma} = \phi_{\vec{p}}(\vec{x})|\sigma\rangle$

met $\vec{p} = (h/L)\vec{n}$ en $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{Z}^3$

dan is in de grondtoestand

$N = \sum_{\vec{p}\,(p<p_F)} (2s+1)$ of $N \approx (2s+1)\left(\frac{L}{h}\right)^3 \int_{p<p_F} d^3p = (2s+1)\frac{4}{3}\pi\left(\frac{L}{h}\right)^3 p_F^3$

we definiëren de elektronendichtheid

$\rho = N/V = N/L^3 = \frac{2s+1}{6\pi^2}(p_F/\hbar)^3 = \frac{2s+1}{6\pi^2} k_F^3$

) $\hat{\vec{p}}\,\psi_{\vec{p},\sigma} = \vec{p}\,\psi_{\vec{p},\sigma}$

dan is $\langle E_{kin}\rangle$ per e^-

$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle_{\text{over alle toest}} = \frac{1}{N}(2s+1)\left(\frac{L}{h}\right)^3 \int_{p<p_F} p^2/2m \; d^3p$

$= \frac{3}{5}\frac{p_F^2}{2m} = \frac{3}{5}E_F$ in 3D

ALTERNATIEF @ extra pagina

* Fermionen en bosonen bij lage temperaturen

- Fermionen : $E_F \approx 3\,eV \gg k_B T_{kamer} \approx \frac{1}{40}\,eV$

→ Fermionen i/e "doos" zijn een goede beschrijving van elektrische en warmte-geleiding in METALEN

$E_F \propto \rho_e^{2/3}$ in 3D , T = 0 K model voldoet

↳ kernfysica

neutronen i/d atoomkern zijn stabiel

vrije n^0 of n^0 in radio-actieve kernen vervallen na 15 min

$n^0 \to p^+ + e^- + \bar{\nu}_e$ [β-verval]

↳ verklaring stabiliteit i/d kern:

Pauli: eindtoest p^+ daar vrijkomt reeds bezet

- Bosonen

Bose-Einstein condensatie (BEC) = bij verlagen v/d temp zal λ uitspreiden en ρ klein zijn

verdund Bose gas ultrakoud

$\rho = N/V = 1/a^3$

$\frac{p^2}{2m} \approx \frac{3}{2}kT$ met $p = h/\lambda$ (de Broglie)

$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$

↳ BEC treedt op als $\lambda_T \gtrsim a$

⇒ macroscopisch # bosonen condenseert in éénzelfde $\psi(\vec{x},t) \otimes |\sigma\rangle$ grondtoestand

KBC

Kwantummechanica : Fermionen in 3D

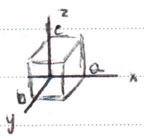
(alternatieve) berekening fermi-energie mbv vierkante putpotentiaal

uit SE $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi = E\varphi$ $\rightarrow$ $\varphi(x,y,z)$ halen (weg 0 op doos)

ahv scheiding van veranderlijken: $\varphi = X(x)Y(y)Z(z)$

$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\ddot{X}}{X}+\frac{\ddot{Y}}{Y}+\frac{\ddot{Z}}{Z}\right) = E$ met $\ddot{X} = -k_x^2 X$, etc.

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



RVW $X(0) = X(a) = 0$, etc

$\Rightarrow k_x = n_x\pi/a$, etc

$\Rightarrow \varphi = N \sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c}$ met $N = \sqrt{\frac{8}{abc}}$ en $n_x \geq 1$, etc

$\Rightarrow E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{n_x}{a}\right)^2+\left(\frac{n_y}{b}\right)^2+\left(\frac{n_z}{c}\right)^2\right\}$ $\rightarrow$ energie v/d doos

voor $a=b=c$, belangrijke ontaarding: [kubus]

n_x	n_y	n_z	
1	1	1	$\rightarrow$ grondtoestand
2	1	1	3-voudig ontaard
1	2	1	
1	1	2	

voor macroscopische doos: $a, b, c \rightarrow \infty$:

$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\{\xi^2+\eta^2+\zeta^2\}$ met $\xi = \frac{n_x}{a}$, etc

continu variërende coördinaten

$\downarrow$ liggen heel dicht bij elkaar

en $(\xi,\eta,\zeta) \in$ reciprook rooster

= Fourierruimte / duale afbeelding v/d kristalstructuur ...

quasi continuüm van E niv

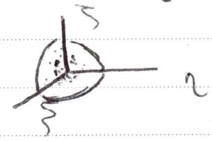
$\hookrightarrow$ is toestand v. geleidingse^- in metaal

$\Delta\xi = \frac{1}{a}$ etc

toest. met deze energie

$\xi^2+\eta^2+\zeta^2 = ctc = R^2$

$\Rightarrow$ boloppervlakken



$(\xi,\eta,\zeta > 0)$

$N(W)$ = # toest met $0 \leq E \leq W$ (# toest in dat octant te tellen tot bolschil W)

met $W = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}R_W^2$

dan is het vol. v/d bolsector met straal R_W : $\frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi R_W^3$

en het vol. rond één toest: $\Delta\xi\Delta\eta\Delta\zeta = \frac{1}{a}\frac{1}{b}\frac{1}{c} = \frac{1}{V_{doos}}$

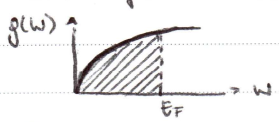
$\Rightarrow N(W)$ = Vol bolsector / vol per toestandspunt

$= \frac{abc}{8}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mW}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}$

en de toestandsdichtheid $g(W)$

$g(W)dW$ = # toest met $W \leq E \leq W + dW$ $\Rightarrow g(W) \propto W^{1/2}$

$= N(W+dW) - N(W) = \frac{dN}{dW}dW$



opgevuld tot Fermi-energie

Bij $T = 0K$: alle toest bezet tot aan E_F $\rightarrow$ Energie per e^-

mu 2 e^- per toestand [per plaatstoest zonder spin] ($\uparrow\downarrow$ Pauli)

$\rightarrow e^-$dichtheid $n = \frac{\# e^-}{vol} = \frac{2N(E_F)}{abc} \propto E_F^{3/2}$

$\boxed{E_F \propto n^{2/3}}$

$\rightarrow$ Theorie vrije e^- i/e metaal : $\rightarrow$ meer e^- per vol $\rightarrow$ hogere E_F

Fysische gevolgen van Pauli principe

≠ [BEC is een eig. vd. ideaal Bose gas (zeer verdund gas), dus zonder interacties - $T \lesssim \mu K$

Superfluïditeit is een eig. vd. Bose fluïdum (vloeibaar He), met interacties - $T \lesssim 2{,}17\ K$

↳ geen dissipatie v. energie bij stroming, heel lage wrijving

→ gebeurt bij superlage temp en is een bijverschijnsel van BEC (interact. nodig)

* Complexe atomen en atomaire schillen

meerdere e^- (veel deeltjesbeschouwingen) → mean field / centr. pot. benadering voor e^--e^- interacties + Pauli gebruiken

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^{Z} p_i^2/2m_e}_{E_{kin}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{Z} \frac{Ze^2}{R_i}}_{\text{coulombkern}} + \underbrace{H_{int}}_{\text{interacties}} \quad , \quad H_{int} = \sum_{i=1}^{Z}\sum_{j>i}^{Z} \frac{e^2}{R_{ij}}$$

: enkel Coulomb repulsie tss e^-

* spin effecten impliciet aanwezig via Pauli principe (exchange interactie)
* $H_{int} \approx H_{e\text{-}kern}$ want $R_i \approx R_{ij}$ en $H_{int} \propto \frac{Z(Z-1)}{2}$, $H_{e\text{-}kern} \propto Z^2$

↳ de interactie is geen kleine storing (let! bijdrage)

→ Hartree benadering

$$\sum_{j\neq i}^{Z} \frac{e^2}{R_{ij}} \approx \left\langle \sum_{j\neq i}^{Z} \frac{e^2}{R_{ij}} \right\rangle_{R_j} \equiv W(R_i)$$

→ afh. v.d. "afstand" e^- tot kern

"mean field"

$1e^-$ interactie met overigen H

middelen over alle posities v.d. andere e^-

↳ gem berekenen naast afstand

$$\Rightarrow H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_e} + \underbrace{\sum_i \left(-\frac{Ze^2}{R_i} + \frac{W(R_i)}{2} \right)}_{\text{1-deeltje pot.}} + \underbrace{\sum_i \left(\sum_{j\neq i} \frac{e^2}{R_{ij}} - W(R_i) \right) \frac{1}{2}}_{\text{"storing"}}$$

1-deeltje pot. = som (afstand tot kern) + interactie

"storing": echte interactie - gem interactie e- met collega's; hopelijk klein genoeg ~ $\mathcal{O}(W(R_i))$

→ Bereken de e^- configuraties voor

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_e} + \sum_i U(R_i) \quad \Rightarrow \{\Psi_{n,\ell,m} \,;\, E_{n,\ell}\}$$

geen zuivere coulomb

0e orde probl met lijken als ... ≈ hamiltoniaan + "mooilijke" potentiaal

1 deeltje
$$\left(\frac{P^2}{2m_e} + U\right)\Psi = E\Psi$$

Vul dan in volgens Pauli

1s, 2s, 2p, 3s, ...

$$\Psi_H = \Pi_{i=1}^{N} \Psi_H^{(i)}$$

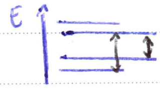
$$E = \sum_{i=1}^{N} E^{(i)} \quad ; \quad \Psi_N = \text{Slater det}$$

(antisymmetrische golffunctie)

Kwantummechanica: Interactie v. atomen met EM straling

kwantum verklaart de experimenteel waargenomen emissie & absorptie spectra van atomen & moleculen (<=> klassiek cont. spectrum + spont. emissie z. EM veld)

overgangen & intensiteit



- niet alle overgangen toegelaten
- niet even intens

klassiek EM: vgl'en v. Maxwell : $\vec{E}(\vec{r},t) = -\vec{\nabla} V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ $\vec{B}(\vec{r},t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}$

met ijkinvar. $V \to V - \partial\lambda/\partial t$ $\vec{A} \to \vec{A} + \vec{\nabla}\lambda$

(extra ijken) ↳ Theorema Helmholtz voor ijktransfo's

$\exists G, \vec{H} : \vec{F} = \vec{\nabla} G^{\text{curl}} + \vec{\nabla} \times \vec{H}^{\text{div}} \Rightarrow \exists \varphi : \vec{\nabla} \cdot \vec{F} = \Delta\varphi$

$\Rightarrow$ Coulombijk: kiezen $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$

↳ Stel $\rho(\vec{r}) = 0$ (geen ladingen) $\Rightarrow V = 0$ gepast

Maxwell + $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \Delta\vec{A}$ geven de golfvgl

$\Delta\vec{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2}$ (in vacuüm)

met (monochrom) opl: $\vec{A}(\vec{r},t) = A_0(\omega)\, \hat{\varepsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)$ fase

↳ in pakketten samen te stellen

$\omega = kc$ ↳ polarisatievect, $\|\hat{\varepsilon}\| = 1$

$\vec{k} \cdot \hat{\varepsilon} = 0$, transversaal

$\Rightarrow \vec{E}(\vec{r},t) = E_0(\omega)\, \hat{\varepsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)$

$\vec{B}(\vec{r},t) = E_0(\omega) \frac{1}{\omega} (\vec{k} \times \hat{\varepsilon}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)$

met $E_0(\omega) = -\omega A_0(\omega) = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$

en $\vec{B} \perp \vec{E}$, $\vec{E}, \vec{B} \perp \vec{k}$

spectrale energiedichtheid (per eenh. v hoekfreq)

$\frac{1}{2}(\varepsilon_0 \|\vec{E}\|^2 + \frac{1}{\mu_0} \|\vec{B}\|^2) = \varepsilon_0 E_0^2(\omega) \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)$

$\to$ gem over 1 periode $\langle \ldots \rangle_T \Rightarrow \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2(\omega) = \hbar\omega \frac{N_f(\omega)}{V}$ spectr. foton dichth (per eenh ω)

$= \frac{1}{c}$ Intensiteit(ω)

voor incoherente straling: $I \propto \int_0^\infty d\omega$ Intensiteit$(\omega) \equiv \int_0^\infty d\omega\, I(\omega)$

Hamiltoniaan voor een geladen deeltje [i/e EM veld]

$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m}}_{E_{kin}} - \frac{q}{2m}(\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) + \frac{q^2}{2m} A^2 + qV$ meestal klein

S.E. invariant onder ijktransfo's mits $\psi \to \psi e^{iq\lambda(\vec{r},t)/\hbar}$

$\neq$ ↳ $H = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{R})$ → volstaat niet want we hebben ook nog de lorentzkracht $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \neq -\frac{dV}{dt}$ die niet conservatief is, hangt dus niet enkel af v/d coörd

$\Rightarrow$ gebruiken snelheidsobservabele $\vec{V} = \frac{\vec{P} - q\vec{A}(\vec{R},t)}{m}$ V_i comm. niet onderling

met $\vec{P}$ de toegevoegde impuls v/h probleem ! $\vec{P}_{toeg} \neq \vec{P}_{init}$ indien $\vec{A} \neq \vec{0}$

↳ $[X_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}$

$\Rightarrow H = \frac{1}{2} m \vec{V}^2 + qV = \frac{1}{2m}(\vec{P} - q\vec{A})^2 + qV$ OK!

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r},t) = [\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + i\hbar \frac{q}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{q^2}{2m} A^2] \psi(\vec{r},t)$ [coul. ijk] klein

voor een atoom met 1 e^- : $M_{kern} \gg m_e$ → verwaarloos $\frac{q}{M} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}$

$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r},t) \cong [\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2\mu}\Delta}_{\text{gered. massa}} \underbrace{- \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{\substack{\text{coulomb interactie} \\ V \neq 0}} \underbrace{- \frac{i\hbar e}{\mu} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}}_{\text{EM veld}}] \psi(\vec{r},t)$ voor e^- in EM veld

Interactie v. atomen met EM straling

meestal $\lambda \gg \langle r \rangle$ $\quad (\Delta E = \frac{hc}{\lambda})$

$\Rightarrow \vec{A}(\vec{r},t) \approx \vec{A}(\vec{r}=0,t)$ 'dipoolbenadering' $\{\vec{A} \sim$ EM waarin e zich bevindt → waarop plaats, zelfs wan zich verpl. $\sim \vec{A}$; kan variëren op diepste niv. golflengte $\lambda \sim a_0$ Bohrst.

↪ beschouwen als plaatsonafh., enkel tijdsafh.

→ Nieuwe gk.: $\lambda(\vec{r},t) = \vec{A}(t)\cdot\vec{r}$ [nieuwe, strengere ⇒ kan dwangfreq opleggen; fysisch meer inzicht gevende ijk]

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{A}' = 0 \\ V' = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}\cdot\vec{r} = -\vec{E}_R\cdot\vec{r} \\ \psi' = \psi\, e^{ie\vec{A}\cdot\vec{r}/\hbar} \end{cases}$$

↪ alleen straling ⇒ SE $\bar{\omega}$ robuuster

$$\Rightarrow i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \Big[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \underbrace{e\vec{E}_R\cdot\vec{r}}_{\text{interactie: quasi cte i/d ruimte}}\Big]\psi'(\vec{r},t)$$

$\boxed{W = -\vec{E}_R\cdot\vec{D}}$ storing: el. dipool

$\vec{D} = -e\,\vec{r} = q_e\vec{r}$ "el. dip." in stralingsveld door uitwendig el. veld

def: $\vec{D} \equiv \sum_{i=1}^{N} q_i(\vec{R}_i - \vec{R}_c)$ met $\vec{R}_c = MC \approx$ kernpos

als netto lading 0 ($\sum q_i = 0$) ⇒ $\vec{D}$ onafh. v/d gekozen oorspr.

ook te verkrijgen uit Lorentzkracht:

$\vec{F}_e = -e(\vec{E}_R + \underbrace{\vec{v}\times\vec{B}_R}) $, klein indien $\frac{v}{c} \ll 1$, want $\|\vec{B}\| = \frac{\|\vec{E}\|}{c}$

$= -\vec{\nabla}W$ indien $\vec{A} = \vec{A}(t)$

W is een tijdsafhankelijke storing

$W = +e\,\vec{E}_R(t)\cdot\vec{r}$ met $\vec{E}_R(t) = -E_0(\omega)\,\hat{\varepsilon}\,\sin(\omega t - \delta_\omega)$

← periodiche dwangkracht

⇒ tijdsafh. storingsrekenen

$c_a(t\le 0) = \delta_{ba}$

$$\to C_b^{(1)}(t) = \frac{E_0(\omega)}{i\hbar}\langle\psi_b|\hat{\varepsilon}\cdot\vec{D}|\psi_a\rangle \cdot \underbrace{\int_0^t \sin(\omega t' - \delta_\omega)\, e^{i\omega_{ba}t'}\,dt'}$$ $(b\neq a)$

$[E_b > E_a]$ absorptie: $\omega \approx \omega_{ba}$ → ~ filterfunctie: heel klein of 0 tenzij $\omega_{dwang} \sim \omega_{bohr}$

$[E_b < E_a]$ gestim. emissie $\omega \approx -\omega_{ba}$

· absorptie

$\frac{1}{2}\varepsilon_0 E_0^2(\omega) = \frac{I(\omega)}{c}$

$[I(\omega)] = \frac{E}{V}\frac{L}{\omega}$

$$|C_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{E_0(\omega)}{\hbar}\right)^2 |\langle\psi_b|\hat{\varepsilon}\cdot\vec{D}|\psi_a\rangle|^2\, F(t,\omega_{ba}-\omega)$$

met $F(t,\bar{\omega}) = (1-\cos\bar{\omega}t)/\bar{\omega}^2$

$$\Rightarrow P_{ba}^{(1)}(t) \approx \frac{\pi I(\omega_{ba})}{\hbar^2 c\varepsilon_0}|\hat{\varepsilon}\cdot\vec{D}_{ba}|^2\, t$$ ← $\ll 1$ maar $t \gg \frac{2\pi}{\omega_{ba}}$

integreren over freq ⇒ benaderen dat F een tijdsafh. cte wordt

→ overgangstempo voor incoherente en ongepolariseerde straling ↪ $\|\hat{\varepsilon}\|^2 = 1$

$|\hat{\varepsilon}\cdot\vec{D}|^2 = |\varepsilon_x D_x + \ldots + \varepsilon_z D_z|^2 = \varepsilon_x^2 D_x D_x^* + \varepsilon_x\varepsilon_y D_x D_y^* + \ldots$

→ middelen over polarisaties:

$$\langle|\hat{\varepsilon}\cdot\vec{D}|^2\rangle = \underbrace{\langle\varepsilon_x^2\rangle}_{1/3} D_x D_x^* + \underbrace{\langle\varepsilon_x\varepsilon_y\rangle}_{0} D_x D_y^* + \ldots + \underbrace{\langle\varepsilon_z^2\rangle}_{1/3} D_z D_z^* = \frac{1}{3}\vec{D}\cdot\vec{D}^*$$

$$\Rightarrow \boxed{W_{ba}^{(trans)} \approx \frac{\pi I(\omega_{ba})}{3\hbar^2 c\varepsilon_0}|\vec{D}_{ba}|^2} = \frac{dP_{ba}^{(1)}(t)}{dt}$$

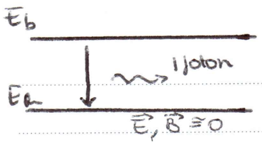
gedwongen relaxatie · gestim. emissie (van "b naar a")

analoge berekening hierboven

$\Rightarrow \underbrace{W_{ab}^{(trans)}}_{\text{gestim em}} = \underbrace{W_{ba}^{(trans)}}_{\text{absorptie}}$ → detailed balance

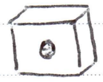
KBC

Kwantummechanica: Interactie v. atomen met EM straling



· spontane emissie

→ vraagt om beschrijving waarin EM veld gekwantiseerd is

⇒ Einsteins fenomenologische beschrijving →  doos op temp T met EM veld
in ~ manifestatie BB radiatie

absorptie : $\rightsquigarrow\uparrow$ EM, $a \to b$

$$\dot{N}_{ba} = B_{ba} N_a \rho(\omega_{ba})$$

$\frac{\#\text{atomen}}{\text{tijd}}$ $a \to b$ = intrinsieke factor absorptieproces · # atomen in niv. a (die je echt ziet zitten) · $\frac{\text{energiedichth.}}{\text{freq}}$ v/h EM veld

$\equiv W_{ba} \cdot N_a$

↳ transitie tempo per atoom, gekend

↳ $\int_0^\infty \rho(\omega_{ba})\, d\omega_{ba} = \frac{E_{EM}}{Vol}$

$c \cdot \rho(\omega_{ba}) = I(\omega_{ba})$

$$\Rightarrow B_{ba} = \frac{\pi}{3\hbar^2 \epsilon_0} |\vec{D}_{ba}|^2$$

emissie $\rightsquigarrow\downarrow$ EM, $b \to a$ of $b \to a$ (relaxatie)

geen EM nodig

$$\dot{N}_{ab} = \underbrace{B_{ab} N_b \rho(\omega_{ba})}_{\text{gestim. em.}} + \underbrace{A_{ab} N_b}_{\text{spontaan}}$$

In thermisch evenwicht: Boltzmannverdeling

$\frac{dN_a}{dt} = \frac{dN_b}{dt} = 0$, $\frac{N_b}{N_a} = e^{-(E_b - E_a)/kT} = e^{-\hbar\omega_{ba}/kT}$

→ $\dot{N}_{ba} = \dot{N}_{ab}$

→ $\frac{N_a}{N_b} = \frac{B_{ab}\rho(\omega_{ba}) + A_{ab}}{B_{ba}\rho(\omega_{ba})}$

$$\Rightarrow \rho(\omega_{ba}) = A_{ab} / (B_{ba} e^{\hbar\omega_{ba}/kT} - B_{ab})$$

↳ moet consistent zijn met de BB EM spectrale stralingsdichth. vlg wet v. Planck

$\hat{\rho}(\lambda, t) = \frac{(4\pi)^2 \hbar c}{\lambda^5} (e^{hc/\lambda kT} - 1)^{-1}$ met $\int_0^\infty \hat{\rho}(\lambda)\, d\lambda \equiv \int_0^\infty \rho(\omega)\, d\omega$, $\lambda\nu = c$

$$\rightarrow \rho(\omega_{ba}) = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{ba}/kT} - 1}$$

$$\Rightarrow B_{ba} = B_{ab}$$

$$A_{ab} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} B_{ab}$$

$$= W_{ab}^{(\text{spontaan})} = \frac{\omega_{ba}^3}{3\pi c^2 \hbar \epsilon_0} |\vec{D}_{ba}|^2$$

→ ! Wel EM dipool, maar zonder $\vec{E}$ veld

analogie Larmorformule voor straling uitgezonden door osc. dipool

e , $\vec{r}_e$, $\vec{0}$ (CM)

stel $\vec{r}_e = \vec{r}_0 \cos(\omega_{ba} t)$

→ power $P = \frac{e^2 \omega_{ba}^4 |\vec{r}_0|^2}{12\pi c^3 \epsilon_0}$ (Larmor) klassiek ($\vec{r}_0 = ?$)

→ klass. afstand dipool

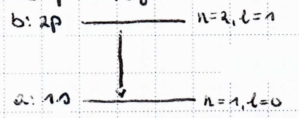
$P = \hbar\omega_{ba} W_{ab}^{(sp)} = \frac{\omega_{ba}^4 |\vec{D}_{ba}|^2}{3\pi c^2 \epsilon_0}$ kwantum

($\vec{r}_0 \Leftrightarrow 2\vec{r}_{ba}$
↳ $\vec{r}_{ba} \equiv \langle \psi_b | \vec{r} | \psi_a \rangle$)

↳ $|\vec{D}_{ba}|^2$ kan concreet berekend w.! t.o.v. klassieke $|\vec{r}_0| = ??$

Interactie v. atomen met EM straling

Oefening: H-achtig atoom $(1e^-, Z p^+ : \mu \approx \frac{m_e m_p Z}{m_e + m_p Z} \approx m_e$, $a_\mu = \frac{m_e}{\mu} a_0)$



spontaan

$$W_{ab}^{sp} = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e^2 c^2} \omega_{ba}^3 |\vec{D}_{ba}|^2 \qquad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c\, 4\pi\varepsilon_0} \approx \frac{1}{137}$$

$$\hbar\omega_{ba} = E_b - E_a = \frac{3}{8} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar a_0} = \frac{3}{8} \frac{\mu c^2}{\hbar} (Z\alpha)^2$$

$$\vec{D}_{ba} = -e \underbrace{\int_0^\infty R_{21}(r) R_{10}(r) r^3 dr}_{\left(\frac{a_\mu}{Z}\right)\frac{24}{\sqrt{6}}\left(\frac{2}{3}\right)^5} \int Y_{l=1,m}^*(\theta,\varphi) \hat{r}\, Y_{0,0}(\theta,\varphi) d\Omega$$

$\hookrightarrow \hat{r} \sim \begin{cases} \sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{cases}$ $Y_{1,1}$, $Y_{1,-1}$, $\sim Y_{1,0}$

$$\Rightarrow |\vec{D}_{ba}|^2 = \frac{e^2}{Z^2} \left(\frac{\hbar}{\mu c \alpha}\right)^2 \frac{2^{15}}{3^{10}} \underbrace{(\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} + \delta_{m,0})}_{=1}$$

$$\Rightarrow W_{ab}^{sp} \cong 6{,}3 \cdot 10^8 Z^4 \ 1/s$$

* Selectieregels

$\langle \varphi_b | \vec{D} | \varphi_a \rangle = \begin{cases} 0 & \text{bij verboden overgang} \\ \neq 0 & \text{bij toegelaten overgang} \end{cases}$

$\hookrightarrow \langle \varphi_b | D_x | \varphi_a \rangle = -e \int \varphi_b^*(\vec{r})\, x\, \varphi_a(\vec{r}) d\vec{r}$ etc

$\langle D_j \rangle = -e \underbrace{J(n'l', nl)}_{\text{radieel} \neq 0} \underbrace{I_j(l'm', lm)}_{\text{angulair} = ?}$

$\hookrightarrow$ bel voor weten overgang of niet

$\rightarrow$ voorwaarden:

1) Symmetriebeschouwing (ruimtelijk) $\rightarrow$ pariteit (hoe Y invar is onder inverse plaatsvect)
Pariteit van $Y_{l,m}$ is $(-)^l$ onder reflectie $(\theta \to \pi - \theta$, $\varphi \to \varphi + \pi)$
dus $\int Y_{l,m}\, d\Omega = 0$ als l oneven is
$\Rightarrow I_j = 0$ als $l + l'$ even is!
want pariteit $\hat{r}$ is -1, en die van $Y_{l',m'}$, $Y_{l,m}$ is $(-)^{l+l'}$
$\Rightarrow$ overgangen onmogelijk indien a en b dezelfde pariteit hebben

2) Magn kwantumgetallen (m)
I_x, I_y bevatten $\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} \cos\phi\, d\phi$, $\sin\phi\, d\phi$ als factor
I_z bevat $\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\phi$
$\Rightarrow I_x = I_y = 0$ tenzij $m - m' = \pm 1$
$I_z = 0$ tenzij $m = m'$

3) Baanimpulsmoment (l)
I_x, I_y bevatten $\int_0^\pi d\theta \sin\theta\, P_{l'}^{m\pm 1}(\cos\theta) \sin\theta\, P_l^m(\cos\theta)$
I_z bevat $\int_0^\pi d\theta \sin\theta\, P_{l'}^m(\cos\theta) \underline{\cos\theta\, P_l^m}(\cos\theta)$
Deze zijn 0 tenzij $l' = l \pm 1$

$\Longrightarrow$ In de dipoolbenadering zijn de overgangen verboden tenzij
$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 & \longleftarrow \text{versch pariteit is in orde} \\ \Delta m = 0 \text{ OF } \Delta m = \pm 1 \end{cases}$
$\hookrightarrow$ 0e orde benadering, correcties: magn interacties (spin), relativistische effecten, el quadrupooleffecten $\vec{E}_0 \to \vec{E}_0(\vec{r})$

$\Rightarrow$ Toepassingen

* Spectrum van atomair H (expt spectraallijnen)
  1. alle $\Delta E = E_{n'} - E_n = h\nu_{n'n}$ komen voor (alle energieovergangen komen in principe voor i/h spectrum)
  2. $\Delta l = \pm 1$ en $\Delta m = \pm 1, 0$ is gerespecteerd — $\hookrightarrow$ alle waargenomen overgangen komen overeen met versch. in E ladder (steeds ontaarding)

* Atoom met $N e^-$: $\vec{D} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$
  1. niet alle ΔE komen voor wegens $E_{n,l}$ (somm. th. versch. is nooit expt waargenomen: n en l moeten voldoen)
  2. spintoestanden blijven behouden bij overgangen
     (He: singlet $\Rightarrow$ singlet
     triplet $\Rightarrow$ triplet)