Úvod do teorie kvantových defektů (Quantum defect theory QDT)

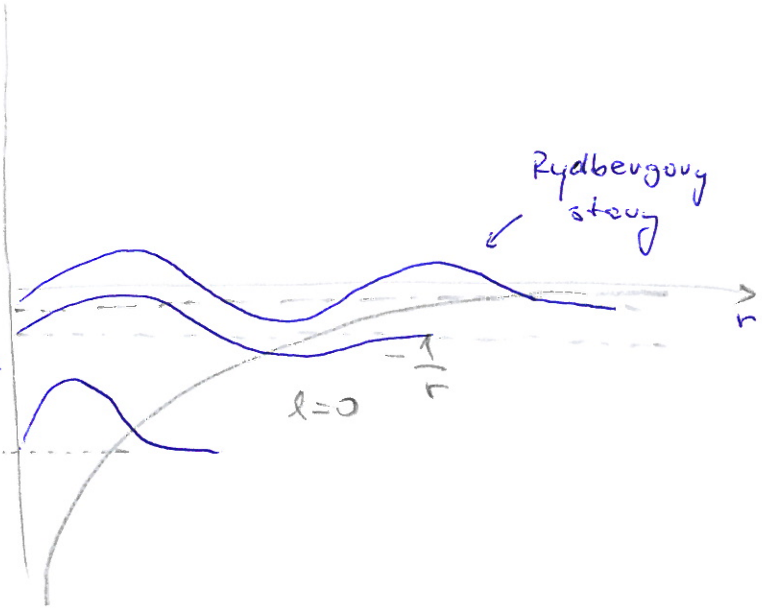
Historie a motivace

Nerelativistická energie vázaných stavů v poli bodového náboje:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} = -R\frac{Z^2}{n^2}$$

$$R = \frac{m e^4}{2\hbar^2}\ ; \quad m = \frac{m_e}{\left(1+\frac{m_e}{M}\right)}\ ;$$

$$R = \frac{R(\infty)}{\left(1+\frac{m_e}{M}\right)}\ ; \quad R(\infty) = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$$

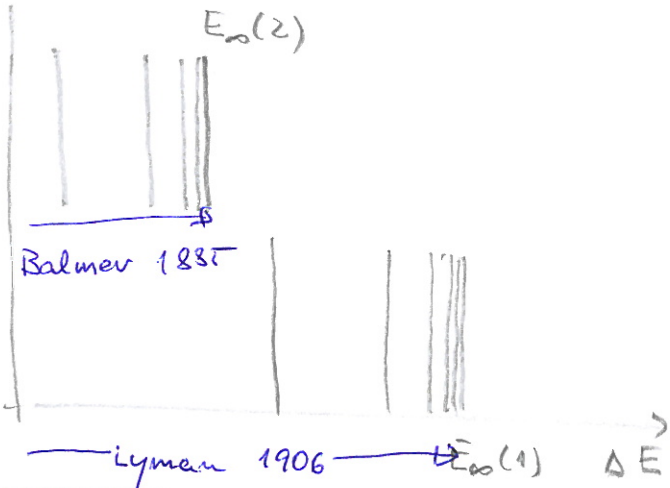


Přechody ze stavů $n_0 \to n$ tvoří série

$$\Delta E = (E_n - E_0) = \frac{RZ^2}{n_0^2} - \frac{RZ^2}{n^2} = E_\infty - \frac{RZ^2}{n^2}$$

Empirické formule před kv. mechanikou

Atom vodíku $\to$ alkalické prvky: Li, Na, K ..



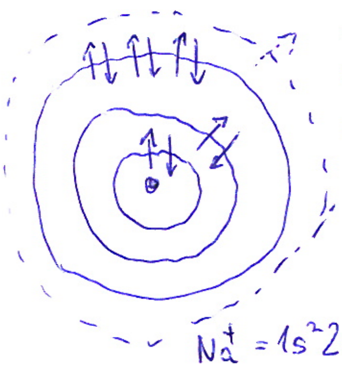
Empirická formule

$$\boxed{\Delta E = E_\infty - \frac{z^2}{(n-\mu)^2}}$$

1889 Rydberg

μ … kvantový defekt

(Mullikenova formule)



$Na^+ = 1s^2 2s^2 2p^6$

volný elektron v otevřené slupce "cítí" asymptotický coulomb potenciál

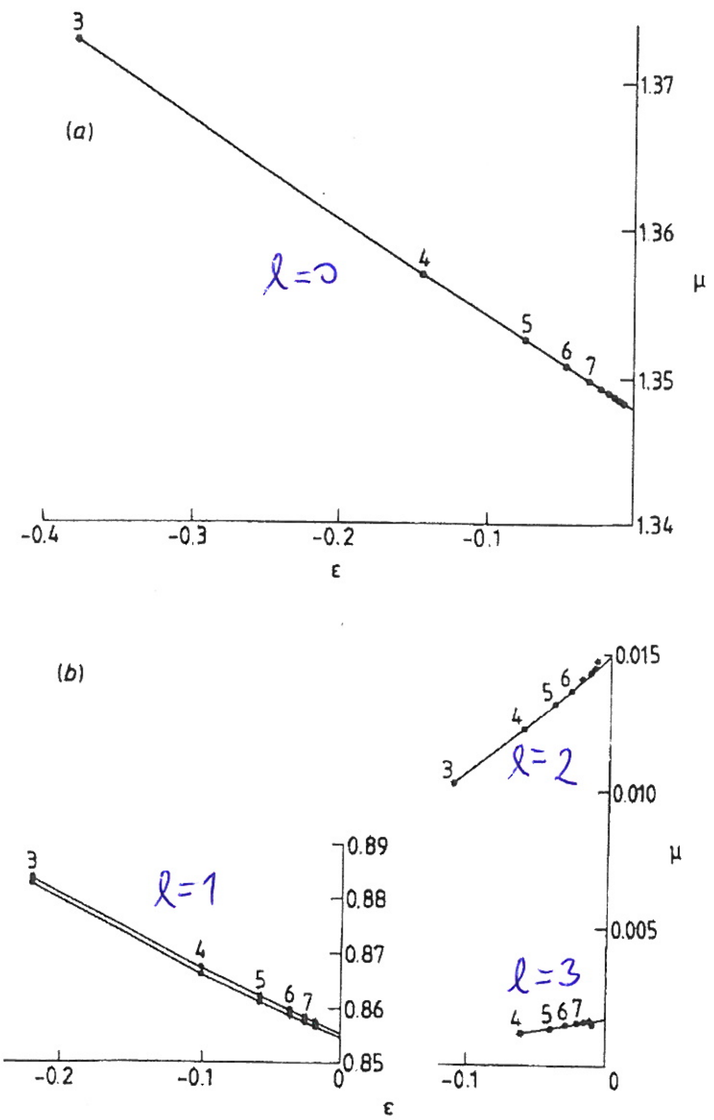
$Li^+ = 1s^2$

Pozdější a přesnější měření, že μ není úplná konstanta, ale vykazuje slabou energetickou závislost $\mu(E_n)$

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2}\frac{1}{(n-\mu_n)^2} = \frac{-1}{2\nu^2}}$$

ν ... efektivní (neceločíselné) kvantové číslo $\nu = n-\mu$; $\varepsilon_n = 2E_n = \frac{-1}{\nu^2}$

Atom Na : Závislost μ na energii pro $l = 0, 1, 2$



Význam kv. defektu

- fitování závislosti na energii

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{[n-\mu(\varepsilon_n)]^2}$$

  dává ε_∞ ... ionizační potenciál
- identifikace atomu
- série jednoduchých křivek $\longrightarrow$ popíše ∞ Rydbergových stavů
- předpověď přechodů, které ještě nebyly pozorovány
- přechod do kontinua $\rightarrow$ předpověď fázového posunu (předbíhám)

První pokusy o teoretické vysvětlení

a) H-atom, Sommerfeld (1916, 1920) eliptické trajektorie, Bohrův model atomu. Sommerfeld-Bohrova kvantovací podmínka dává $\varepsilon_n = -\frac{1}{n^2}$.

b) Alkalické prvky : 1 elektron je excitován na eliptické trajektorii a tráví v čistě coulomb. poli více času než u jádra. Kolem perihelia ale cítí silnější potenciál a to způsobuje precesi. Sommerfeld dostal $\varepsilon_n = -\frac{1}{(n-\mu)^2}$, ale μ záviselo na frekvenci orbitální precese.

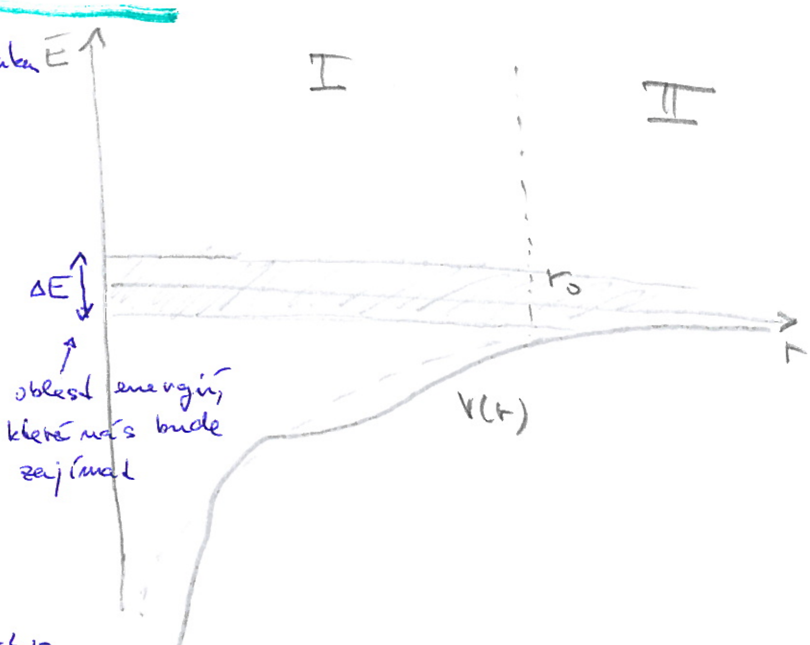
Vysvětlení v novodobé kv. mechanice přichází až v 1928 – Hartree:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E\right] F(E,r) = 0$$

Mějme 2 řešení F_I a F_{II} s okr. podmínka

$F_I(E,r) = 0$ pro $r \to 0$

$F_{II}(E,r) = 0$ pro $r \to \infty$



když $E = E_n$, tak existuje hladké napojení v r_0.

→ F_I může být normalizována tak, že nezávisí výrazně na energii pro $r \le r_0$

→ F_{II} bude na energii pro $r > r_0$ závislá v oblasti ΔE, protože přibývají módy oscilací pro vázané stavy. Ale pokud v bodě r_0 je $|E| \ll |V(r_0)|$ pak F_{II} se dá normalizovat tak, aby výrazně na energii nezávisela.

→ Obecné řešení v oblasti II (ne nutně vázané) se zapíše jako lineární kombinace fcí $S(r)$ a $C(r)$, které pro $r \le r_0$ vykazují minimální energetickou závislost v okolí $E = 0$ (ΔE).

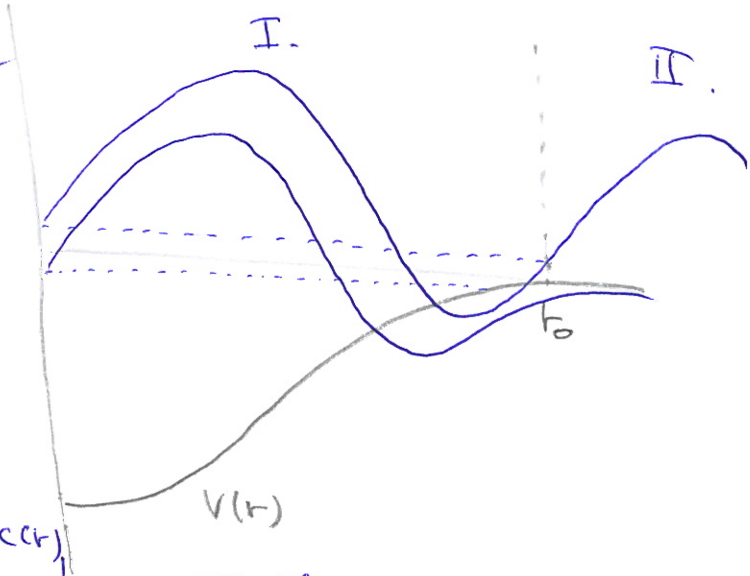
→ Hartree ukázal: $F_{II} = -\cos(\pi\nu)\, S(r) + \sin(\pi\nu)\, C(r)$; $E = -\frac{Z^2}{2\nu^2}$

→ Seaton 1955–1960, rozšíření pro $E > 0$, multikanál, spojení s rotací a vibrací → Fano 1975, Greene 1979 – ...

Pro objasnění příklad bez coulomb. asymptotiky

(aneb co se myslí "normalizací zrušit výraznou energetickou závislost")

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{2r^2}+V(r)-E\right]u_l(r)=0$$



Řešení v II je lineární kombinací volných řešení $\hat{j}_l(kr)$ a $\hat{n}_l(kr)$.

Bohužel $\hat{j}_l(kr)\overset{r\to 0}{\sim}\frac{(kr)^{l+1}}{(2l+1)!!}$

$\hat{n}_l(kr)\overset{r\to 0}{\sim}-\frac{(2l-1)!!}{(kr)^l}$

a tak jsou $\hat{j}_l$ a $\hat{n}_l$ nevhodné pro $s(r)$ a $c(r)$, protože vykazují "umělou" ~~en~~ energetickou závislost pro $r\le r_0$ a $E\to 0$.

~~Ale~~ Ale!

$f^0\equiv s(r)=\frac{1}{k^{l+1}}\hat{j}_l(kr)$

$g^0\equiv c(r)=k^l\hat{n}_l(kr)$

jsou vhodné v II.

Řešení coulomb. problému pro QDT

(hledání funkcí $s(r)$ a $c(r)$)

$\rho=Zr$; $\varepsilon=\frac{2E}{Z^2}$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{2}{\rho}+\varepsilon\right]F(\rho)=0$$

Řešení hledáme jako 2 řady:

A) Řada substituce $\lambda=\pm(l+\frac{1}{2})$: $\left[\frac{d^2}{d\rho^2}-\frac{\lambda^2-1/4}{\rho^2}+\frac{2}{\rho}+\varepsilon\right]F(\rho)=0$

$$F(\varepsilon,\lambda,\rho)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n(\varepsilon,\lambda)\,\rho^{n+\lambda+1/2}$$

Po dosazení máme rekurenci:

$$a_n=-\frac{2a_{n-1}+\varepsilon a_{n-2}}{n(n+2\lambda)}\ ;\quad a_1=-\frac{2a_0}{1+2\lambda}$$

; a_0 je normalizace (v QDT důležitá část)

$F(\varepsilon,-\lambda,\rho)$ je také řešení. Očekáváme problém pro $\lambda\to-(l+\frac{1}{2})$