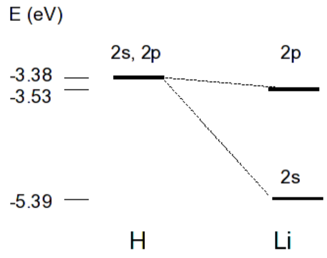
1. Cząstka o masie m porusza się w potencjale oscylatora anharmonicznego $1/2kx^2 + \gamma x^4$. Przy pomocy rachunku zaburzeń I rzędu obliczyć poprawkę do energii stanu podstawowego, traktując wyraz x^4 jako zaburzenie.

2. *zniesienie degeneracji l w atomie wieloelektronowym*
Degeneracja energetyczna ze względu na orbitalną liczbę kwantową l w atomie wodoru w teorii Schrödingera (ta sama energia np poziomów 2s i 2p) jest przypadkowa i nie występuje w innych atomach (np. w żelazie poziomy 3s i 3d oddziela kilka Ry). Układ poziomów energetycznych jednoelektronowego stanu $n = 2$ już w atomie Li różni się istotnie od obserwowanego w atomie H (Rys) ze względu na dodatkowe oddziaływania pomiędzy elektronami w atomie, nie występujące w wodorze.



Lit ma 3 elektrony, 2 na powłoce $n = 1$ w stanie 1s, trzeci (walencyjny) na poziomie 2s w stanie podstawowym, gdy atom wzbudzimy może on obsadzać stan 2p (i wyższe). Dla atomu Li można wykazać przy użyciu rachunku zaburzeń, że energie elektronu walencyjnego w stanach 2s i 2p są inne, ponieważ zniesieniu ulega degeneracja ze względu na moment pędu l. Ekranowanie jądra przez zamkniętą powłokę $n = 1$ powoduje zaburzenie potencjału kulombowskiego widzianego przez elektron walencyjny i w konsekwencji zdjęcie degeneracji stanów o różnej liczbie kwantowej l, a ponadto obniżenie energii rozszczepionych stanów. Energia potencjalna elektronów Li w pobliżu jądra jest równa $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ($Z = 3$ - liczba atomowa Li), natomiast w dużej odległości od jądra, ze względu na ekranowanie ładunku jądra $+3e$ przez 2 elektrony powłoki 1s, elektron walencyjny efektywnie "widzi" już tylko ładunek $+1$, więc energia potencjalna wynosi $-\frac{1e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Zatem w najprostszym modeleu przyjmiemy że E_p jest dana funkcją zmieniającą się skokowo przy pewnej odległości od jądra b:

$$E_p(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r \leqslant b \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r > b \end{cases} . \tag{1}$$

Zmianę potencjału można potraktować jako zaburzenie E_p' w potencjale atomu wodoropodobnego E_p^0, który można zapisać przekształcając powyższy wzór jako:

$$E_p(r) = E_p^0 + E_p' = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \begin{cases} -\frac{(Z-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r \leqslant b \\ 0, & r > b \end{cases} . \tag{2}$$

Energie poziomów 2s i 2p w atomie Li można obliczyć jako poprawkę do energii powodowaną występowaniem zaburzenia w potencjale, właśnie przy użyciu rachunku zaburzeń I rzędu. W metodzie tej poprawka do energii stanu $|\Psi\rangle$, powodowana wystąpieniem zaburzenia E_p', dana jest wyrażeniem $\left\langle \Psi \left| E_p' \right| \Psi \right\rangle = \int d^3 r \Psi^* E_p' \Psi$. Korzystając z rachunku zaburzeń 1 rzędu znaleźć poprawki do energii w stanach $2s$ $\langle \Psi_{2s} | E_p' | \Psi_{2s} \rangle$ i $2p$ $\langle \Psi_{2p} | E_p' | \Psi_{2p} \rangle$ dla takiego zaburzenia, w stosunku do wyniku dla atomu wodoru. Do oszacowania przyjąć $b = a_B$. Radialne funkcje falowe tych stanów dla atomu wodoru wynoszą:

$$\psi_{2s}(r) = \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2} 2\left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right) \tag{3}$$

$$\psi_{2p}(r) = \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{2a_B}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right). \tag{4}$$

$$\tag{5}$$

Przypominam, że pełna funkcja falowa zawiera jeszcze część kątową, a w całkowaniu we współrzędnych sferycznych mamy jakobian. Do olbiczeń analitycznych pomocna będzie całka

$$\int x^n e^{ax} = \frac{1}{a} x^n e^{ax} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{ax}. \tag{6}$$

Rachunki wygodnie będzie prowadzić w jednostkach atomowych, gdzie $a_B = 1$. Niezależnie od powyższych obliczeń analitycznych proszę żeby każdy obliczył w wolframie całki $\int_0^1 r(1 - r/2)^2 \exp(-r)$, $\int_0^1 r^3 \exp(-r)$.

Wyniki: $\Delta E_{2s} = -0.264$ Ry = -3.59 eV, $\Delta E_{2p} = -0.02$ Ry = -0.26 eV.

3. Cząstka o masie $m = 1$ porusza się w potencjale x^4. Znaleźć przybliżoną wartość energii i przybliżony kształt funkcji falowej używając metody wariacyjnej z funkcją próbną $f(x) = C_\alpha \exp(-\alpha x^2)$. Przyjąć $\hbar = 1$.

Przydatne całki:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-ax^2\right) &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} && (7)\\
\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-ax^2\right) &= 1/2\sqrt{\frac{\pi}{a^3}} && (8)\\
\int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp\left(-ax^2\right) &= 3/4\sqrt{\frac{\pi}{a^5}} && (9)
\end{aligned}$$