Τι Πρέπει να Γνωρίζω

Σταύρος Κ. Φαράντος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη
http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2019

Οι Τρεις Κύριες Ενότητες του Μαθήματος

1. Ιστορική Εισαγωγή στην Κβαντική Μηχανική
   - Max Planck (Ακτινοβολία Μέλανος Σώματος)
   - Albert Einstein (Θερμοχωρητικότητες Στερεών, Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο)
   - Louis de Broglie (Κυματική Φύση των Σωματιδίων)
   - Niels Bohr (Διακριτές ενεργειακές Καταστάσεις των Ατόμων)
2. Μαθηματική Θεμελίωση της Κβαντικής Μηχανικής
   - Erwin Schrödinger (Κυματική Εξίσωση των Σωματιδίων)
   - Werner Heisenberg (Κβαντική Θεωρία με Πίνακες, Αρχή της Αβεβαιότητας)
   - Paul Dirac (Σχετισχιτική Κβαντική Μηχανική του Ηλεκτρονίου)
   - Richard Feynman (Θεωρία της Κβαντικής Μηχανικής με Ολοκληρώματα Τροχιών - Κβαντική Ηλεκτροδυναμική)
3. Κβαντική Ατομική Θεωρία
   - Το ΄Ατομο του Υδρογόνου
   - Πολυηλεκτρονικά ΄Ατομα

Max Planck - Ακτινοβολία Μέλανος Σώματος

Ο Max Planck για να ερμηνεύσει την παρατηρούμενη ακτινοβολία ενός μαύρου σώματος πρότεινε ότι η ενέργεια ενός ηλεκτρομαγνητικού ταλαντωτή (πεδίου) είναι ακέραια πολλαπλάσια της συχνότητας του, συγκεκριμένα του $h\nu$

$$E = nh\nu = n\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{1}$$

όπου

$$h = 6,62608 \times 10^{-34}\ \mathrm{Js}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \tag{2}$$

και

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} \tag{3}$$

T είναι η χρονική περίοδος της ταλάντωσης.

Επίσης πρέπει να γνωρίζετε τη σχέση μήκους κύματος φωτός (λ) και συχνότητας (ν)

$$c = \lambda\nu, \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \tag{4}$$

c είναι η ταχύτητα του φωτός (2,998 $\times\ 10^8\ \mathrm{ms}^{-1}$).

Albert Einstein - Θερμοχωρητικότητες Στερεών

Η παρατήρηση ότι η θερμοχωρητικότητες των στερεών τείνουν στο μηδέν καθώς η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν δεν ερμηνεύεται με την θεωρία της Κλασικής Μηχανικής.

Ο Einstein ερμήνευσε τη συμπεριφορά της θερμοχωρητικότητας των στερεών σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες επικαλούμενος την κβάντωση της ενέργειας που είχε εισαγάγει ο Planck λίγα χρόνια πριν.

Συγκεκριμένα,

τα άτομα ενός στερεού σώματος συμπεριφέρονται ως ταλαντωτές που μπορούν όμως να έχουν ενέργεια ίση με ακέραια πολλαπλάσια του $h\nu$, όπως και οι ταλαντωτές των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων που υπέθεσε ο Planck.

$$E = nh\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{5}$$

Albert Einstein- Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

- Δεν εκπέμπονται ηλεκτρόνια, ανεξάρτητα από την ένταση της ακτινοβολίας, παρά μόνο όταν η συχνότητα αυτής υπερβεί μια τιμή κατωφλίου Φ, χαρακτηριστική για κάθε μέταλλο.
- Η κινητική ενέργεια των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων μεταβάλλεται γραμμικά με τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αλλά είναι ανεξάρτητη από την έντασή της.
- Ακόμα και για μικρές εντάσεις της ακτινιβολίας, η εκπομπή των ηλεκτρονίων είναι ακαριαία, αν η συχνότητα υπερβαίνει την τιμή κατωφλίου.

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi \tag{6}$$

Φ καλείται έργο εξαγωγής.

Niels Bohr

Τα άτομα και τα μόρια απορροφούν ή εκπέμπουν ακτινοβολία συχνότητας ν που εξαρτάται από τη διαφορά ενέργειας συγκεκριμένων διακριτών καταστάσεων

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_f - E_i}{h} \tag{7}$$

Για το άτομο του υδρογόνου οι ενέργειες των καταστάσεών του δίνονται από τον τύπο

$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2}, \quad hcR_H = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \tag{8}$$

R_H ονομάζεται σταθερά Rydberg.

Φασματοσκοπία του Ατόμου του Υδρογόνου

$$\Delta E = E_f - E_i = hcR_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (9)$$

$$\Delta E = h\nu \quad (10)$$

$$\Delta E = hc\frac{\nu}{c} = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (11)$$

$\tilde{\nu} = \nu / c$ ονομάζεται επίσης κυματάριθμος και έχει διάσταση το αντίστροφο μήκους.

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (12)$$

Η ενέργεια ιοντισμού για το άτομου του υδρογόνου από την θεμελιώδη κατάσταση είναι,

$$n_i = 1, \quad n_f = \infty$$

$$I = \Delta E_{1\to\infty} = hcR_H = 2,179 \times 10^{-18}\ \mathrm{J} = 13,60\ \mathrm{eV}$$

$R_H = 1.09737 \times 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$ η σταθερά Rydberg.

ΦΩΣ - Κύματα ή Φωτόνια;

ΑΣΚΗΣΗ

Υπολογίστε τον αριθμό των φωτονίων που εκπέμπονται από έναν κίτρινο λαμπτήρα ισχύος $P = 100\ \mathrm{W}$ σε χρόνο $t = 1\ \mathrm{s}$. Θεωρήστε ότι το μήκος κύματος του κίτρινου χρώματος είναι $\lambda = 560\ \mathrm{nm}$ και υποθέστε 100% απόδοση.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{Pt}{hc/\lambda} = \frac{\lambda Pt}{hc} \tag{13}$$

$$N = \frac{(5,60 \times 10^{-7}\ \mathrm{m}) \times (100\ \mathrm{W}) \times (1,0\ \mathrm{s})}{(6,626 \times 10^{-34}\ \mathrm{Js}) \times (2,998 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}})} = 2,7 \times 10^{20} \tag{14}$$

ΥΛΗ - Σωματίδια ή Κύματα

Εξίσωση de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{15}$$

$$\frac{\lambda}{2\pi} = \frac{h}{2\pi}\frac{1}{p} = \frac{\hbar}{p} \tag{16}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar} \tag{17}$$

$$p = k\hbar \tag{18}$$

k ονομάζεται επίσης κυματάριθμος.
Στις 3−διαστάσεις

$$\vec{p} = \vec{k}\hbar, \quad \vec{p} = (p_x, p_y, p_z), \ \ \vec{k} = (k_x, k_y, k_z) \tag{19}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Υπολογίστε το μήκος κύματος ηλεκτρονίων που έχουν επιταχυνθεί από την κατάσταση ηρεμίας μέσω μιας διαφοράς δυναμικού $1,00\ \mathrm{kV}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\frac{p^2}{2m_e} = e\Delta\phi \equiv eV \tag{20}$$

$$p = \sqrt{2m_e e\Delta\phi} \tag{21}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e e\Delta\phi}} \tag{22}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6,626 \times 10^{-34}\ \mathrm{Js}}{\sqrt{2 \times (9,109 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}) \times (1,602 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}) \times (1,00 \times 10^{3}\ \mathrm{V})}} \\ &= 3,88 \times 10^{-11}\ \mathrm{m} \end{aligned} \tag{23}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Υπολογίστε το μήκος κύματος μπάλλας $0,20\ \mathrm{kg}$ που κινείται με ταχύτητα $15\ \mathrm{m/s}$.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \times 10^{-34}\ \mathrm{Js}}{(0,20\ \mathrm{kg}) \times (15,0\ \mathrm{ms}^{-1})} = 2,2 \times 10^{-34}\ \mathrm{m}. \tag{24}$$

Η ΧΡΟΝΟΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗ εξίσωση Schrödinger για ένα σωματίδιο σε μια διάσταση

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \tag{25}$$

1. ψ είναι γενικώς μια ΜΙΓΑΔΙΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ
2. ψ είναι ΣΥΝΕΧΗΣ συνάρτηση
3. ψ έχει ΣΥΝΕΧΕΙΣ παραγώγους (ομαλή συνάρτηση)
4. ψ είναι ΜΟΝΟΤΙΜΟΣ και με ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΕΣ τιμές
5. $|\psi|^2$ είναι η ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑΣ για την εύρεση του σωματιδίου στο διάστημα $[x, x+dx]$
6. ψ είναι ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ, δηλαδή

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2dx=1 \tag{26}$$

Η ΧΡΟΝΟΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗ εξίσωση Schrödinger Εξίσωση Ιδιοτιμών και Ιδιοσυναρτήσεων του Χαμιλτωνιανού Τελεστή

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\psi(x) \tag{27}$$

Ο Χαμιλτωνιανός τελεστής

$$\hat{H}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right] \tag{28}$$

Εξίσωση ιδιοτιμών και ιδιοσυναρτήσεων

$$\hat{H}\psi(x)=E\psi(x) \tag{29}$$

Η ΧΡΟΝΟΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ εξίσωση Schrödinger για ένα σωματίδιο σε μια διάσταση

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t,x)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(t,x), \tag{30}$$

όπου $i=\sqrt{-1}$. Για τις Ιδιοτιμές και ιδιοενέργειες του **ανεξάρτητου από τον χρόνο** Χαμιλτωνιανού τελεστή $\hat{H}$ (**διατηρητικά συστήματα**) και λύσεις της μορφής

$$\Psi(t,x) = f(t)\psi(x), \tag{31}$$

όπου

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \tag{32}$$

η χρονοεξαρτημένη εξίσωση Schrödinger γίνεται

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t,x)}{\partial t} = E\Psi(t,x), \tag{33}$$

με λύσεις

$$\Psi(t,x) = \exp(-iEt/\hbar)\psi(x) \tag{34}$$

Η ΧΡΟΝΟΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ εξίσωση Schrödinger για ένα σωματίδιο σε μια διάσταση

Επειδή

$$|\Psi(t,x)|^2 = |\exp(-iEt/\hbar)|^2 \, |\psi(x)|^2 = |\psi(x)|^2, \tag{35}$$

η κανονικοποίηση της $\Psi(t,x)$ είναι ίδια με της $\psi(x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1 \tag{36}$$

Ελεύθερο Σωματίδιο σε μια διάσταση

https://en.wikipedia.org/wiki/Free_particle
https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle

Η ΧΡΟΝΟΕΞΑΡΤΗΜΕΝΗ εξίσωση Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial \Psi(t,x)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(t,x), \tag{37}$$

ΛΥΣΕΙΣ

$$\Psi(t,x) = \exp(-iEt/\hbar)\psi(x), \tag{38}$$

όπου η $\psi(x)$ είναι λύση της ΧΡΟΝΟΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗΣ εξίσωσης Schrödinger

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x), \tag{39}$$

η οποία είναι της μορφής

$$\psi(x) = C\exp(ipx/\hbar), \tag{40}$$

και $E = p^2/2m$ και $C = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)}}$

Πως Γράφω την Εξίσωση Schrödinger για $n-$Σωματίδια

Διατηρητικά ονομάζονται τα συστήματα που διατηρούν την ολική τους ενέργεια.
Στην Κλασική Μηχανική η ολική ενέργεια E δίνεται ως το άθροισμα της Κινητικής, E_{kin}, και Δυναμικής ενέργειας V

$$E = E_{kin} + V \tag{41}$$

Στην Κλασική Μηχανική η ολική ενέργεια ονομάζεται και **συνάρτηση Hamilton**, μια συνάρτηση των ορμών και των θέσεων όλων των $n-$σωματιδίων

$$\begin{aligned} E &= H(\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_n, \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \\ H(\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_n, \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) &= \frac{1}{2m_1}|\vec{p}_1|^2 + \cdots + \frac{1}{2m_n}|\vec{p}_n|^2 + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \qquad (42) \\ &= \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{2m_k}(p_{x_k}^2 + p_{y_k}^2 + p_{z_k}^2) + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \qquad (43) \end{aligned}$$

όπου σε **Καρτεσιανό Σύστημα Συντεταγμένων** (το σύμβολο $(^T)$ σημαίνει διάνυσμα στήλη)*,

$$\begin{aligned} \vec{r}_k &= (x_k, y_k, z_k)^T \\ r_k^2 &= x_k^2 + y_k^2 + z_k^2 \\ \vec{p}_k &= (p_{x_k}, p_{y_k}, p_{z_k}) \\ p_k^2 &= p_{x_k}^2 + p_{y_k}^2 + p_{z_k}^2 \end{aligned} \tag{44}$$

Πως Γράφω την Εξίσωση Schrödinger για $n-$Σωματίδια

Η μετάβαση από την Κλασική στην Κβαντική Μηχανική γίνεται με την αντικατάσταση των συντεταγμένων και των ορμών σε αντίστοιχους **τελεστές**

$$(x_k, y_k, z_k) \rightarrow (\hat{x}_k, \hat{y}_k, \hat{z}_k) = (x_k, y_k, z_k) \tag{45}$$

$$p_{x_k} \rightarrow \hat{p}_{x_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad i = \sqrt{-1} \tag{46}$$

$$p_{y_k} \rightarrow \hat{p}_{y_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y_k} \tag{47}$$

$$p_{z_k} \rightarrow \hat{p}_{z_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z_k} \tag{48}$$

$$H(\vec{p}, \vec{r}) \rightarrow \hat{H} \tag{49}$$

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{n} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \right] + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \tag{50}$$

$\hat{H}$ ονομάζεται **Χαμιλτωνιανός Τελεστής**.

Πως Γράφω την Εξίσωση Schrödinger για n−Σωματίδια

Χρονοανεξάρτητη Εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) = E\psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \tag{51}$$

$$\sum_{k=1}^{n} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) \right] + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n)\psi = E\psi \tag{52}$$

Για ένα σωματίδιο σε τριδιάστατο απειρόβαθο κουτί ή το ελεύθερο σωματίδιο που κινείται σε τριδιάστατο χώρο η Χρονοανεξάρτητη Εξίσωση Schrödinger γράφεται

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi \tag{53}$$

Η εξίσωση Schrödinger συνοδεύεται πάντα με τις **κατάλληλες Συνοριακές Συνθήκες** για κάθε σύστημα και τη **συνθήκη Κανονικοποίησης της Κυματοσυνάρτησης και της Πιθανότητας**

$$\begin{aligned} P(x,y,z) &= |\psi(x,y,z)|^2 dxdydz \\ \int_{-\infty}^{\infty} P(x,y,z) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz\, |\psi(x,y,z)|^2 &= 1 \end{aligned} \tag{54}$$

ΤΕΛΕΣΤΕΣ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΑΣΚΗΣΗ

Δείξτε ότι η συνάρτηση $\psi(x) = Ae^{ikx}$ είναι ιδιοσυνάρτηση του τελεστή της ορμής, ενώ η συνάρτηση Gaussian $g(x) = Ae^{ikx^2}$ δεν είναι

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar\,\frac{d\psi}{dx} = -(i^2)\hbar k A\, e^{ikx} = k\hbar\,\psi = p\,\psi, \tag{55}$$

όπου $p = k\hbar$

Αλλά

$$\hat{p}g(x) = -i\hbar\,\frac{dg}{dx} = -(i^2)\hbar 2kx\, Ae^{ikx^2} = 2k\hbar\,(xg) \tag{56}$$

Επίσης, δείξτε ότι το αποτέλεσμα της δράσης του γινομένου των τελεστών

$$(\hat{x}\hat{p})\psi = x(\hat{p}\psi) =$$

σε μια συνάρτηση ψ είναι διαφορετικό από τη δράση του γινομένου

$$(\hat{p}\hat{x})\psi = \hat{p}(x\psi) =$$

Η Αρχή της Αβεβαιότητος του Heisenberg

Είναι αδύνατον να προσδιορίσουμε ταυτόχρονα, με αυθαίρετη ακρίβεια, και την ορμή και τη θέση ενός σωματιδίου.

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{57}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Η ταχύτητα ενός βλήματος μάζας $1,0\ \mathrm{g}$ είναι γνωστή με ακρίβεια $1 \times 10^{-6}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$. Υπολογίστε την ελάχιστη αβεβαιότητα της θέσης του.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \rightarrow \Delta x = \frac{\hbar}{2m\Delta v} \tag{58}$$

$$\begin{aligned} \Delta x &= \frac{1,055 \times 10^{-34}\ \mathrm{Js}}{2 \times (1,0 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg}) \times (1 \times 10^{-6}\ \mathrm{m\ s^{-1}})} \\ &= 5 \times 10^{-26}\ \mathrm{m} \end{aligned}$$

Σωματίδιο σε Απειρόβαθο Κουτί

https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box

Η ΧΡΟΝΟΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗ εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x), \tag{59}$$

ΛΥΣΕΙΣ

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx), \tag{60}$$

Με ΣΥΝΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

$$\psi(0) = 0 \implies B = 0, \tag{61}$$

$$\psi(L) = 0 \implies k = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, \ldots, \infty \tag{62}$$

όπου

$$E = \frac{k^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = n^2\left(\frac{h^2}{8mL^2}\right) \tag{63}$$

ΚΑΝΟΝΙΚΟΠΟΙΗΣΗ της ψ

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2(x) dx = A^2 \frac{L}{2} = 1 \tag{64}$$

Άρα

$$|A| = \sqrt{(2/L)}, \quad \psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \tag{65}$$

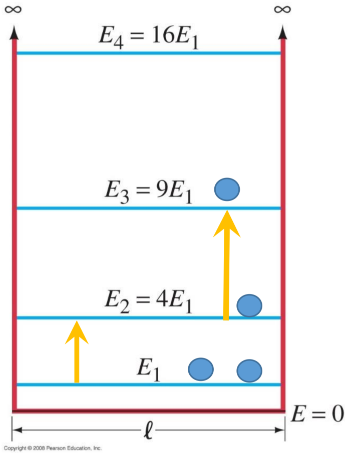
Διεγέρσεις π−ηλεκτρονίων με το μοντέλο του απειρόβαθου κουτιού

https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box

$$E = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \tag{66}$$

$$\Delta E = \frac{(n_f^2 - n_i^2)h^2}{8mL^2} \tag{67}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \tag{68}$$



ΑΣΚΗΣΗ

Υπολογίστε από τη σχέση de Broglie τα ενεργειακά επίπεδα ενός σωματιδίου μέσα σε ένα κουτί.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Εάν L το μήκος του κουτιού, τα μήκη κύματος του σωματιδίου (λ) ικανοποιούν τη σχέση

$$L = n\frac{1}{2}\lambda, \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{69}$$

και συνεπώς

$$\lambda = \frac{2L}{n}, \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{70}$$

Η σχέση de Broglie είναι

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L} \tag{71}$$

Το σωματίδιο έχει μόνο κινητική ενέργεια και επομένως

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = n^2\frac{h^2}{8mL^2} \tag{72}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Ένα ηλεκτρόνιο είναι περιορισμένο σε ένα μόριο μήκους $1,0\ \mathrm{nm}$ (το μήκος πέντε ατόμων περίπου). Ποια είναι (α) η ελάχιστη ενέργειά του και (β) η ελάχιστη ενέργεια διέγερσης από αυτήν την κατάσταση.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το μήκος του κουτιού είναι $L = 1,0\ \mathrm{nm}$. Επομένως

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_eL^2} = 6,02 \times 10^{-20}\ \mathrm{J} \tag{73}$$

Η πρώτη διέγερση είναι

$$E_2 - E_1 = \frac{4h^2}{8m_eL^2} - \frac{h^2}{8m_eL^2} = 1,8 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} = 1,1\ \mathrm{eV} \tag{74}$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Να επαληθεύσετε ότι οι εξισώσεις 38 — 40 είναι λύσεις της εξίσωσης 37.
2. Να επαληθεύσετε ότι η εξισώση 65 είναι λύση της εξίσωσης 59.
3. Γράψτε τις χρονοεξαρτημένες ιδιοσυναρτήσεις $\Psi_1(t, x)$, $\Psi_2(t, x)$ ενός σωματιδίου σε απειρόβαθο κουτί.
4. Περιγράψτε τη συμπεριφορά του μήκους κύματος απορρόφησης λ καθώς το μήκος ενός πολυενίου L, δηλ. ο αριθμός των διπλών δεσμών, αυξάνει.

Ο Αρμονικός Ταλαντωτής

Η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας

$$V(x) = \frac{1}{2}\kappa x^2 \tag{75}$$

Εξίσωση Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}\kappa x^2\psi = E\psi \tag{76}$$

ΛΥΣΕΙΣ

$\psi_n(x)$ είναι οι συναρτήσεις Hermite (γινόμενα μιας Gaussian συνάρτησης και των πολυωνύμων Hermite

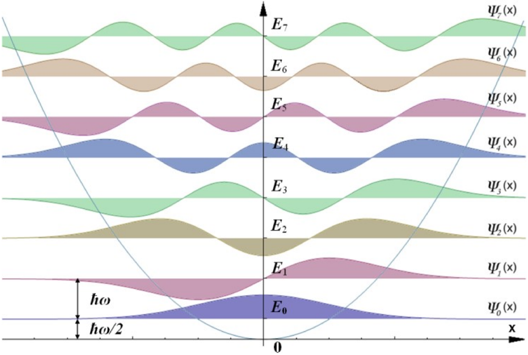
$$H_n(w), \quad w = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x, \quad n = 0, 1, 2, \ldots.$$

$$E_n = \nu h\left(n + \frac{1}{2}\right) = hc\tilde{\nu}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \omega\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{77}$$

$\frac{1}{2}\omega\hbar$ ονομάζεται ενέργεια μηδενικού σημείου.

Ο Αρμονικός Ταλαντωτής

https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_harmonic_oscillator

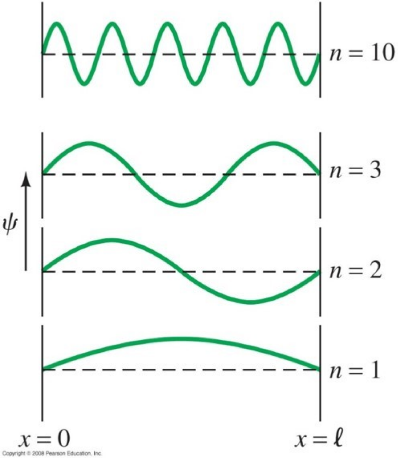


Η Θεμελιώδης δονητική κατάσταση στον αρμονικό ταλαντωτή

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \tag{78}$$

Σωματίδιο σε Απειρόβαθο Κουτί

https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box



Περιστροφή σε 2 Διαστάσεις

https://en.wikipedia.org/wiki/Angular_momentum_operator

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right)=E\psi \tag{79}$$

Μετασχηματίζουμε σε Πολικές Συντεταγμένες

$$x = r\cos\phi \tag{80}$$
$$y = r\sin\phi \tag{81}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=E\psi \tag{82}$$

όπου $I=mr^2$ η ροπή αδρανείας.

Περιστροφή σε 2 Διαστάσεις

Στροφορμή ℓ_z

$$\ell_z = xp_y - yp_x, \quad \hat{\ell}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \tag{83}$$

Περιστροφική ενέργεια

$$H = E = \frac{\ell_z^2}{2I}, \quad \hat{H} = \frac{\hat{\ell}_z^2}{2I} \tag{84}$$

Εξισώσεις ιδιοτιμών

$$\hat{\ell}_z\psi(\phi) = \ell_z\psi(\phi), \qquad \hat{H}\psi(\phi) = E\psi(\phi) \tag{85}$$

$$-i\hbar\frac{d}{d\phi}\psi(\phi) = m_\ell\hbar\psi(\phi), \quad -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2\psi}{d\phi^2} = E\psi \tag{86}$$

όπου $I = mr^2$ η ροπή αδρανείας.
Μετά από κανονικοποίηση των ιδιοσυναρτήσεων και επιβάλλοντας την οριακή συνθήκη της μονοτιμίας των ιδιοσυναρτήσεων παίρνουμε τις λύσεις

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_\ell\phi} \tag{87}$$

$$E = \frac{m_\ell^2\,\hbar^2}{2I} \tag{88}$$

$$m_\ell = 0, \pm1, \pm2, \ldots \tag{89}$$

Περιστροφή σε 3 Διαστάσεις

https://en.wikipedia.org/wiki/Angular_momentum_operator

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \tag{90}$$

Μετασχηματίζουμε σε Σφαιρικές Συντεταγμένες για να πάρουμε λύσεις

$$\psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{91}$$

Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger δείχνει ότι οι αποδεκτές κυματοσυναρτήσεις προσδιορίζονται από δύο κβαντικούς αριθμούς ℓ και m_ℓ, που περιορίζονται στις τιμές

$$\ell = 0, 1, 2, \ldots$$

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

ή αλλιώς

$$m_\ell = \ell, \ell-1, \ell-2, \ldots, 0, 1, 2, \ldots, -\ell+2, -\ell+1, -\ell$$

Επομένως, συμπεραίνουμε ότι ο κβαντικός αριθμός m_ℓ παίρνει $2\ell+1$ τιμές. Το μέτρο της στροφορμής είναι

$$|\vec{\ell}\,| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar \tag{92}$$

και οι ιδιοενέργειες

$$E = \ell(\ell+1)\frac{\hbar^2}{2I} \tag{93}$$

Διανυσματική Πρόσθεση Δύο Στροφορμών : Σειρές Clebsh-Gordan

Πρόσθεση 2 τροχιακών στροφορμών

$$L = \ell_1 + \ell_2, \;\; \ell_1 + \ell_2 - 1, \;\; \ell_1 + \ell_2 - 2, \ldots, |\ell_1 - \ell_2| \tag{94}$$

Πρόσθεση 2 στροφορμών σπιν

$$S = s_1 + s_2, \;\; s_1 + s_2 - 1, \;\; s_1 + s_2 - 2, \ldots, |s_1 - s_2| \tag{95}$$

Ολική στροφορμή : Σύζευξη Russell - Saunders

$$J = L + S, \;\; L + S - 1, \;\; L + S - 2, \ldots, |L - S| \tag{96}$$

Για κάθε είδος στροφορμή, $L, \;\; S, \;\; J,$ έχουμε

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar, \quad |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar, \quad |\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \tag{97}$$

$$m_L = 2L + 1, \quad m_S = 2S + 1, \quad m_J = 2J + 1 \tag{98}$$

συνιστώσες.

Κανόνες Επιλογής Μεταβάσεων για τη Στροφορμή

Το γεγονός ότι, το σπιν του φωτονίου είναι $s = 1$ και ο νόμος της διατήρησης της ολικής στροφορμής ισχύει τόσο στην Κλασική όσο και στην Κβαντική Μηχανική, καθώς και η γνώση του τρόπου αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρόνιο (και άλλα σωματίδια) οδηγούν στους εξής κανόνες επιλογής:

$$\Delta S = 0, \qquad \Delta L = 0, \pm 1, \qquad \Delta \ell = \pm 1 \tag{99}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \qquad \text{but} \qquad J = 0 \not\leftrightarrow J = 0 \tag{100}$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Γράψτε την Εξίσωση Schrödinger και τη συνθήκη κανονικοποίησης των κυματοσυναρτήσεων για $n-$σωματίδια σε Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων 52 και 54
2. Δείξτε ότι οι συναρτήσεις 87 είναι λύσεις της εξίσωσης 86
3. Γράψτε τα υδρογονικά τροχιακά p_x και p_y ως γραμμικούς συνδυασμούς των μιγαδικών συναρτήσεων Φ_1 και Φ_{-1} (Εξίσωση 87)
4. Περιγράψτε τις συνοριακές συνθήκες που επιβάλλονται στις τρεις μονοδιάστατες διαφορικές εξισώσεις Schrödinger του ατόμου του Υδρογόνου, ως προς $\phi,\ \theta,\ r$, και οι οποίες οδηγούν στους τρεις κβαντικούς ακεραίους $n,\ \ell,\ m$.
5. Περιγράψτε τη Μέθοδο του Αυτοσυνεπούς Πεδίου για τον υπολογισμό των πολυηλεκτρονιακών ατομικών τροχιακών
6. Γράψτε τις ηλεκτρονιακές διατάξεις για τη θεμελιώδη και την πρώτη διεγερμένη κατάσταση των ατόμων

   H, He, Li, C, F, Ne, Na, Ar, Ca
7. Δείξτε ότι ο γραμμικός συνδυασμός m εκφυλισμένων ιδιοκαταστάσεων είναι επίσης ιδιοκατάσταση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger
8. Γράψτε έναν Χαμιλτωνιανό πίνακα 3×3
9. Δείξτε ότι οι ιδιοτιμές του Ερμιτιανού τελεστή είναι πραγματικές

ΑΣΚΗΣΗ

Γράψτε τα υδρογονικά τροχιακά p_x και p_y ως γραμμικούς συνδυασμούς των μιγαδικών συναρτήσεων Φ_1 και Φ_{-1}

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\begin{aligned} \Phi^0(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\ \Phi^1(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos(\phi) + i\sin(\phi)) \\ \Phi^{-1}(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos(\phi) - i\sin(\phi)) \end{aligned} \tag{101}$$

$$p_0 = R_{n,1} Y_{1,0} = N P_1^0(\cos(\theta)) \tag{102}$$

$$p_1 = R_{n,1} Y_{1,1} = N' e^{i\phi} P_1^1(\cos(\theta)) \tag{103}$$

$$p_{-1} = R_{n,1} Y_{1,-1} = N'' e^{-i\phi} P_1^{-1}(\cos(\theta)) \tag{104}$$

$$p_z = p_0 \approx \cos(\theta) \quad \approx z \tag{105}$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_{-1}) \approx \sin(\theta)\cos(\phi) \quad \approx x \tag{106}$$

$$p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(p_1 - p_{-1}) \approx \sin(\theta)\sin(\phi) \quad \approx y \tag{107}$$

Ο Συμβολισμός Dirac - Διανυσματικός Συμβολισμός

Δείξτε ότι ο γραμμικός συνδυασμός εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων είναι επίσης ιδιοσυνάρτηση.

$$|\psi_{12}> = c_1|\psi_1> + c_2|\psi_2>$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}|\psi_1> &= E|\psi_1> \\
\hat{H}|\psi_2> &= E|\psi_2>
\end{aligned}$$

Άρα

$$\begin{aligned}
\hat{H}|\psi_{12}> &= \hat{H}(c_1|\psi_1> + c_2|\psi_2>) \\
&= c_1\hat{H}|\psi_1> + c_2\hat{H}|\psi_2> \\
&= E(c_1|\psi_1> + c_2|\psi_2>) \\
&= E|\psi_{12}> \qquad (108)
\end{aligned}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Δείξτε ότι ο γραμμικός συνδυασμός εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων είναι επίσης ιδιοσυνάρτηση.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\psi_{12} = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_1 &= E\psi_1 \\ \hat{H}\psi_2 &= E\psi_2 \end{aligned}$$

΄Αρα

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{12} &= \hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) \\ &= c_1\hat{H}\psi_1 + c_2\hat{H}\psi_2 \\ &= E(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) \\ &= E\psi_{12} \end{aligned} \tag{109}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Δείξτε ότι οι ιδιοτιμές του Χαμιλτωνιανού (Ερμιτιανού) τελεστή είναι πραγματικές.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{110}$$

Οι ιδιοτιμές του Χαμιλτωνιανού τελεστή γράφονται και ως στοιχεία Ερμιτιανού πίνακα, $H_{mn} = H^*_{nm}$

$$E_n = \int \psi^*_n \hat{H}\psi_n dV = H_{nn} \tag{111}$$

Εάν υποθέσουμε ότι το H_{nn} είναι μιγαδικός αριθμός θα έχει γενικά τη μορφή $(a + ib)$.

Η Ερμιτιανή ιδιότητα σημαίνει ότι $H^*_{nn} = H_{nn}$, δηλ.

$$a - ib = a + ib \rightarrow 2ib = 0 \rightarrow b = 0 \tag{112}$$

Η Μέθοδος του Αυτοσυνεπούς Πεδίου

1. Κάνουμε μια έξυπνη υπόθεση για τον τύπο των κυματοσυναρτήσεων του τροχιακού κάθε ηλεκτρονίου.
2. Χρησιμοποιούμε τα τροχιακά αυτά για να υπολογίσουμε το μέσο δυναμικό που εμφανίζεται στην εξίσωση (;;) και στις παρόμοιες εξισώσεις για τα άλλα ηλεκτρόνια.
3. Έπειτα, λύνουμε την εξίσωση (;;) αριθμητικά και παίρνουμε μια ομάδα τροχιακών κυματοσυναρτήσεων ψ_k. Η ακριβής μέθοδος για την υλοποίηση αυτού του βήματος, είναι ένα τεχνικό πρόβλημα που δεν χρειάζεται να μας απασχολήσει, αλλά μπορεί να αντιμετωπιστεί εύκολα μ' έναν ψηφιακό υπολογιστή. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός (γενικά άπειρες) λύσεων για την (;;), αλλά στην πράξη συνήθως προσπαθούμε να έχουμε αυτές με τις χαμηλότερες ενέργειες. Θα εξετάσουμε τις ενέργειες των τροχιακών με περισσότερες λεπτομέρειες παρακάτω. Προς το παρόν, είναι αρκετό να επισημάνουμε ότι, όπως φαίνεται από την (;;), υπάρχει μια ενέργεια E_k που συνδέεται με κάθε τροχιακό (κάθε ψ_k). Ο τρόπος που ένας υπολογιστής αντιμετωπίζει το πρόβλημα της λύσης της (;;) είναι πρώτα να βρει τις ενέργειες, και μετά να υπολογίσει τις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις.
4. Πρέπει να αποφασίσουμε ποιά από τα τροχιακά ψ_k θα περιέχουν ηλεκτρόνια. Όπως θα δούμε υπάρχουν ορισμένοι κανόνες για τη συμπλήρωση των τροχιακών. Αν ενδιαφερόμαστε για τη χαμηλότερη (θεμελιώδη) ενεργειακή κατάσταση του ατόμου, τότε συνήθως κατανέμουμε τα ηλεκτρόνια στα τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας, σύμφωνα μ' αυτούς τους κανόνες.
5. Τώρα μπορούμε να υπολογίσουμε μια νέα ηλεκτρονική άπωση που ελπίζουμε ότι είναι πιο κοντά στην πραγματική από αυτήν που είχαμε στο στάδιο 2, κάνοντας την έξυπνη υπόθεση στο στάδιο 1.
6. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία όπως στο 3 για να βρούμε τα καινούργια τροχιακά ψ_k.
7. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία όπως στο 4.
8. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία όπως στο 5 κ.ο.κ.

ΑΣΚΗΣΗ

Γράψτε τις ηλεκτρονιακές διατάξεις για τη θεμελιώδη και την πρώτη διεγερμένη κατάσταση των ατόμων

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

1. $\mathrm{He}: 1s^2$, $1s^1\ 2s^1$
2. $\mathrm{Li}: 1s^2\ 2s^1$, $1s^2\ 2p^1$
3. $\mathrm{C}: 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$

Θα μπορούσε η κατάσταση $1s^1\ 2s^2$ του Li να είναι η πρώτη διεγερμένη;

Τι συμπεραίνετε για την κατάσταση $1s^2\ 2s^2\ 2p^1\ 3s^1$ του άνθρακα;