

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

2. Κβαντομηχανική (Γενικές έννοιες – ανασκόπηση)

ΧΗΜ-017, Φυσική-II 2024-25

Σχετικές διαλέξεις, διαφάνειες, ασκήσεις

Βιβλιογραφία για μελέτη

ΑτΦΧ Κεφ. 7

ΗΒ_Κεφ. 2, 4

ΤΡ_Κεφ.1-5, 8, 9

CHEM³_Κεφ.3



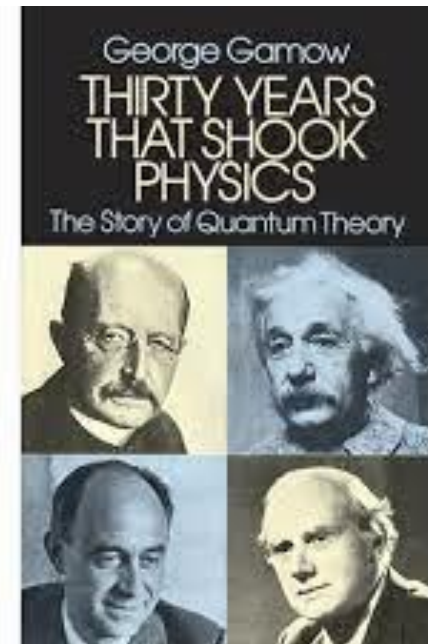
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2025)

10.10.2025

Ανασκόπηση Κβαντικής Μηχανικής

- I. Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική
- II. Αξιώματα Κβαντικής Μηχανικής
- III. Η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger
- IV. Αρχή αβεβαιότητας
- V. Συμβολισμός Dirac (bra-ket)
- VI. Παραδείγματα λύσης εξίσωσης του Schrödinger
 - ελεύθερο σωματίο
 - σωματίο σε 1, 2-, 3-διάστατο φρεάτιο δυναμικού
 - μονοδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής
 - περιστροφή σε 2 και 3 διαστάσεις, στροφορμή

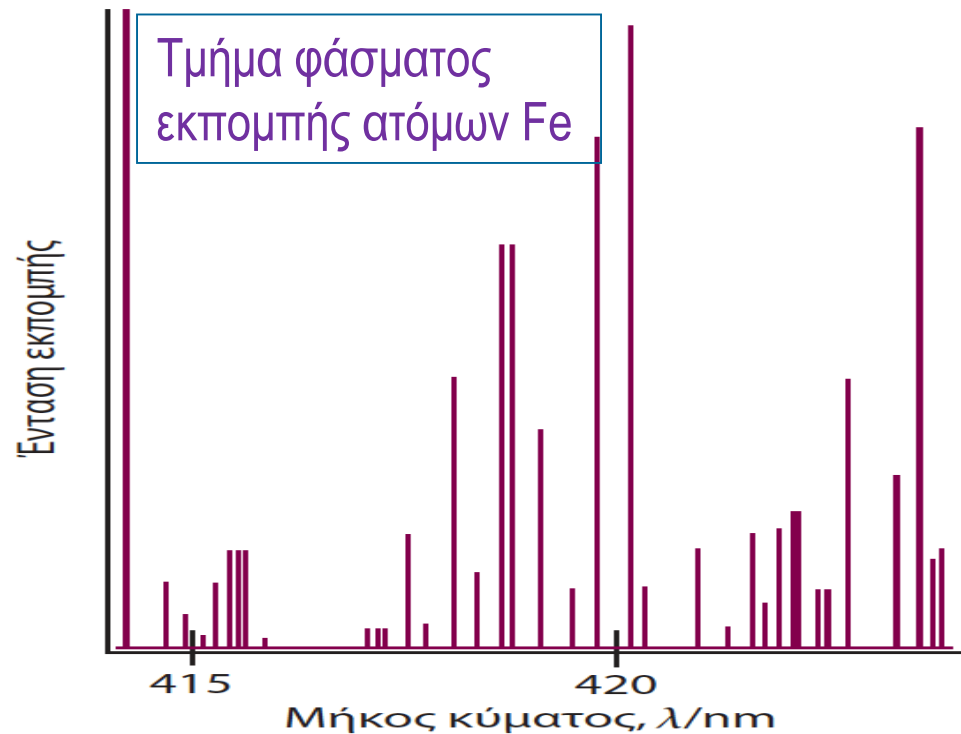


Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική *

Ανεπίλυτα *ruzzle* της κλασσικής φυσικής στις αρχές του 20^{ου} αιώνα

- Ακτινοβολία μέλανος σώματος
- Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- Φαινόμενο Compton
- Θερμοχωρητικότητα στερεών
- Φάσματα ατόμων
- Χρώμα ορυκτών
- και άλλα

ΘΕΩΡΙΑ ↔ ΠΕΙΡΑΜΑ



* G. Gamow, "The 30 years that shook Physics", Dover ed.

* Σ. Τραχανάς, "Κβαντομηχανική", ΠΕΚ





1897
J.J. Thomson
Ανακάλυψη του ηλεκτρονίου
(Ενότητα 3.1)



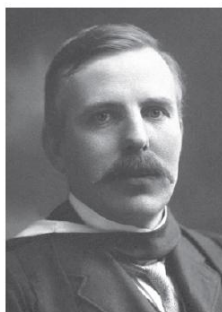
1910
Μέτρηση του φορτίου του
ηλεκτρονίου από τον Millikan
(Εικ. 3.2)



1924
L. de Broglie's
Κυματοσωματιδιακός
δύισμός (Ενότητα 3.4)



1927
Αρχή της αβεβαιότητας
του Heisenberg
(Ενότητα 3.4)



1909
Η ανακάλυψη
του πυρήνα από τον
Rutherford (Εικ. 3.3)



1913
Το πρώτο κβαντικό ατομικό
πρότυπο από τον Bohr
(Ενότητα 3.3)



1926
Κυματική εξίσωση του
Schrödinger
(Ενότητα 3.5)



1932
J. Chadwick
Ανακάλυψη του νετρονίου
(Ενότητα 3.1)



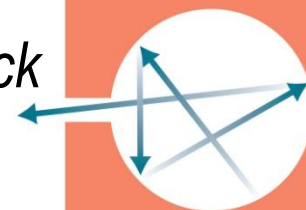
Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Υπόθεση Planck (1900): Κβάντωση της ενέργειας του φωτός

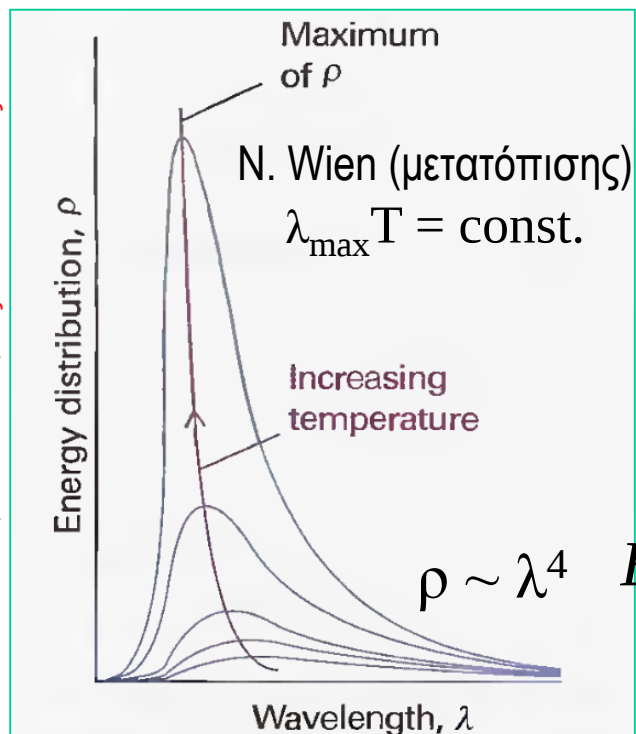
Nobel Φυσικής
1918

$$E = nh\nu$$

h : σταθερά του Planck
 $6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$



© 2010 Pearson Education, Inc.



Ακτινοβολία μέλανος σώματος

Κλασσική Φυσική : $E_{osc} = k_B T$

N. Stefan-Boltzmann : $M = \sigma T^4$

$\sigma: 5.670 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4$

N. Rayleigh-Jeans $dE = \rho d\lambda$, $\rho = 8\pi k_B T / \lambda^4$
(Υπεριώδης καταστροφή)

Νόμος Planck

$$E = nh\nu \rightarrow E_{osc} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

σταθερά Boltzmann
 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 (e^{h\nu/k_B T} - 1)} \quad \rho(\lambda, T) = \frac{8\pi h c}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)}$$

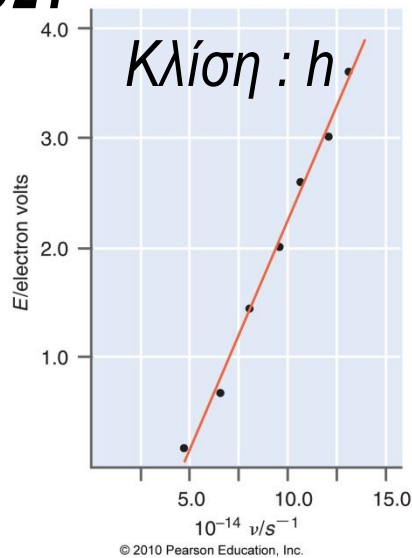


Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Einstein (1905): Δυαδική φύση του φωτός.

ΦΩΣ : H/M κύμα $\leftrightarrow$ **σωματίδιο (φωτόνιο)**

**Nobel Φυσικής
1921**



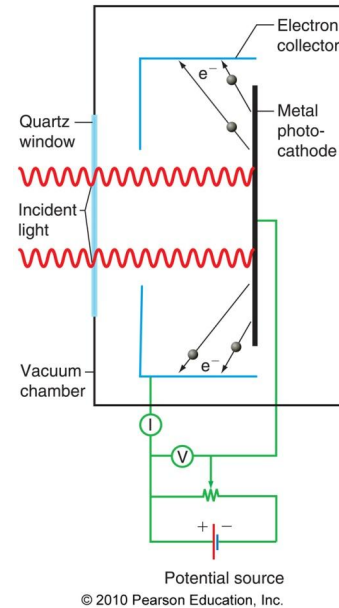
$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

- Ερμηνεία φωτοηλεκτρικού φαινομένου

$$E_e = h\nu - \phi \quad \phi : \text{έργο εξαγωγής}$$

**- Θερμοχωρητικότητα στερεών
(κβάντωση ενέργειας ύλης)**

$$(C_V)_{\text{vib}} = \left(\frac{\partial E_v}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \left(\frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)^2} \right)$$



Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

H. Hertz (1886) : Ιοντισμός παρατηρείται κατά την αλληλεπίδραση (υπεριώδους) ακτινοβολίας-ύλης.

H. Hertz, Ann. Physik 31,983 (1887),

H. Hertz, "On an effect of UV light upon the electric discharge", (Sitzungsber d. Berl. Akad. d. Wiss., June 9, 1887)

J. J. Thomson (1899): Τα σωματίδια (corpuscles) που εξάγονται έχουν όμοιες ιδιότητες με τις καθοδικές ακτίνες δηλ είναι **ηλεκτρόνια**.

P. Lenard (1902) : Η κινητική ενέργεια των σωματιδίων αυξάνει με αύξηση της συχνότητας της ακτινοβολίας.

A. Einstein (1905) : Διαδική φύση του φωτός. (A. Einstein, Ann. Phys. Leipzig 1905, 17, 132-148)

ΦΩΣ : H/M κύμα $\leftrightarrow$ σωματίδιο (φωτόνιο)

Einstein - Nobel Φυσικής (1921): Ερμηνεία φωτοηλεκτρικού φαινομένου



Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο – Πειραματικές παρατηρήσεις

Ηλεκτρικό ρεύμα (i) $\sim$ Έντασης δέσμης φωτός (I)

Μέγιστη ταχύτητα ηλεκτρονίων ($v_{\max}$) $\neq f(I)$

Μέγιστη ταχύτητα ηλεκτρονίων ($v_{\max}$) $= f(\nu)$

Παρατήρηση ροής ηλεκτρικού ρεύματος μόνο όταν $\nu > \nu_{\min}$

Ακαριαία παρατήρηση ροής ηλεκτρικού ρεύματος με την ακτινοβολία του στόχου.

A. Einstein (1905) : Διαδική φύση του φωτός

ΦΩΣ : H/M κύμα $\leftrightarrow$ σωματίδιο (φωτόνιο)

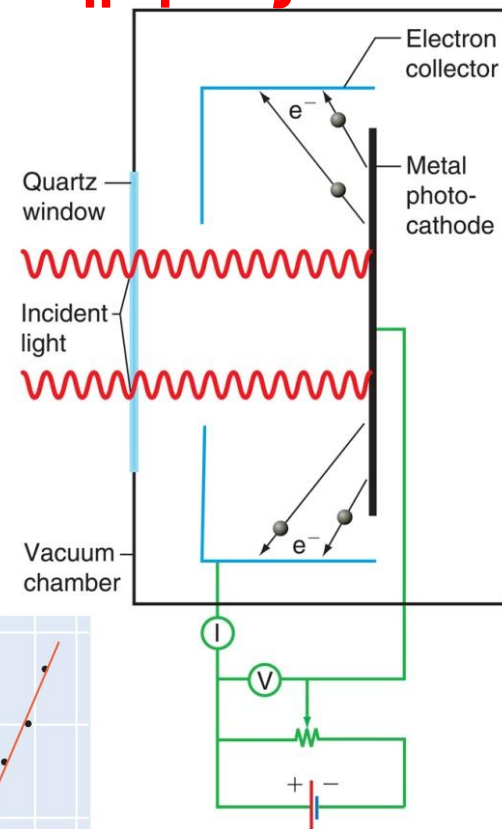
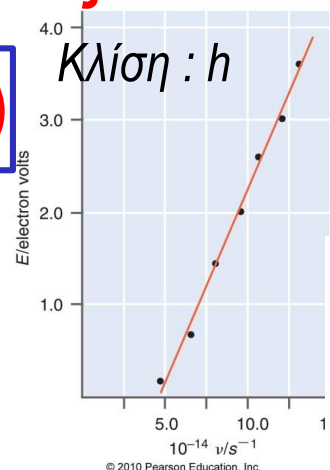
$$E_e = h\nu - \varphi$$

E_e : Κινητική ενέργεια e

ν : συχνότητα φωτός

φ : έργο εξαγωγής

ή ενέργεια δέσμευσης ηλεκτρονίων
(binding energy)



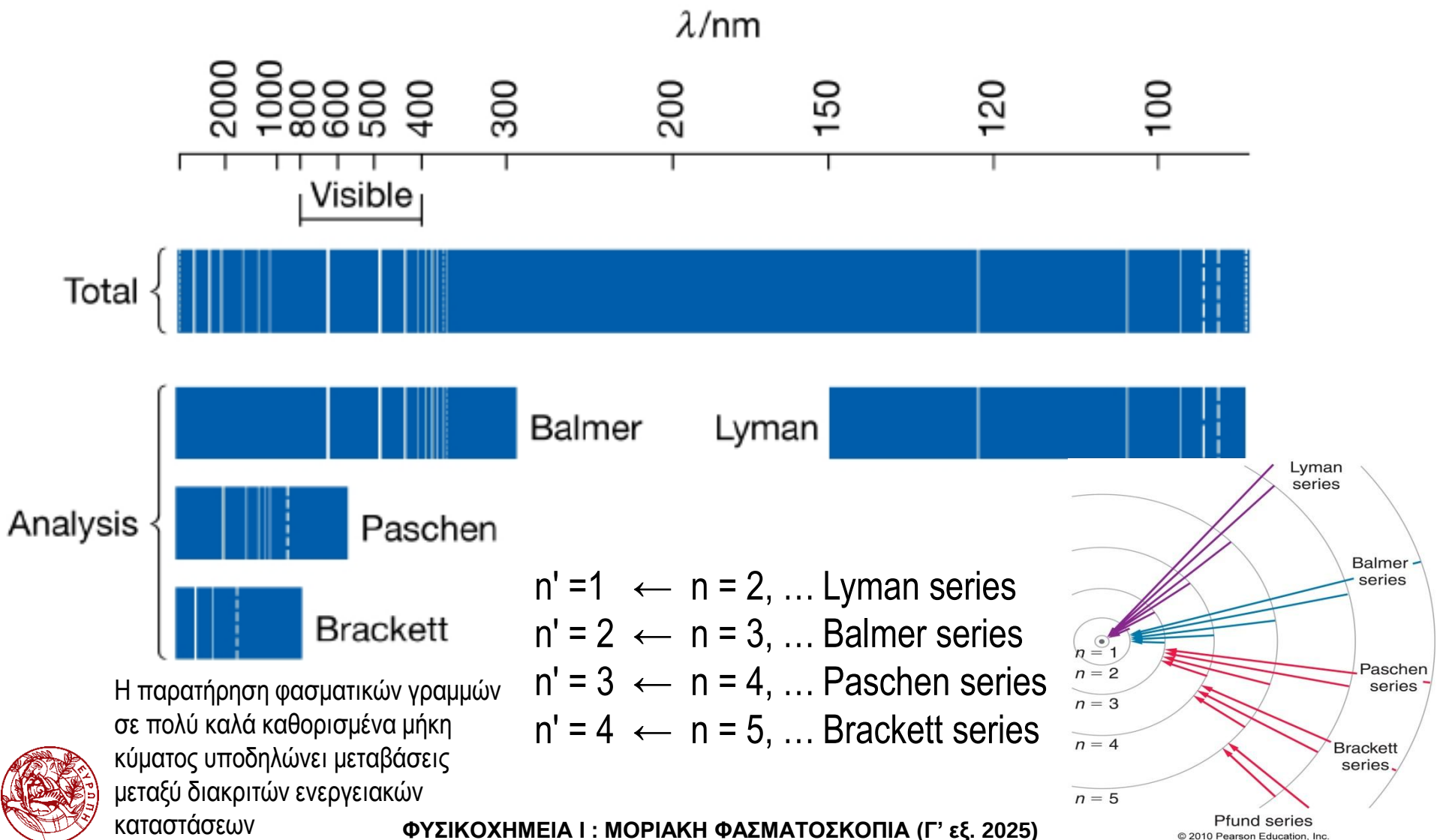
Εφαρμόζοντας κατάλληλη (ανάστροφη) τάση, V , μεταξύ καθόδου και συλλέκτη είναι εφικτή η αναστολή της εξαγωγής ηλεκτρονίων.

Τότε ισχύει: $eV = \varphi$

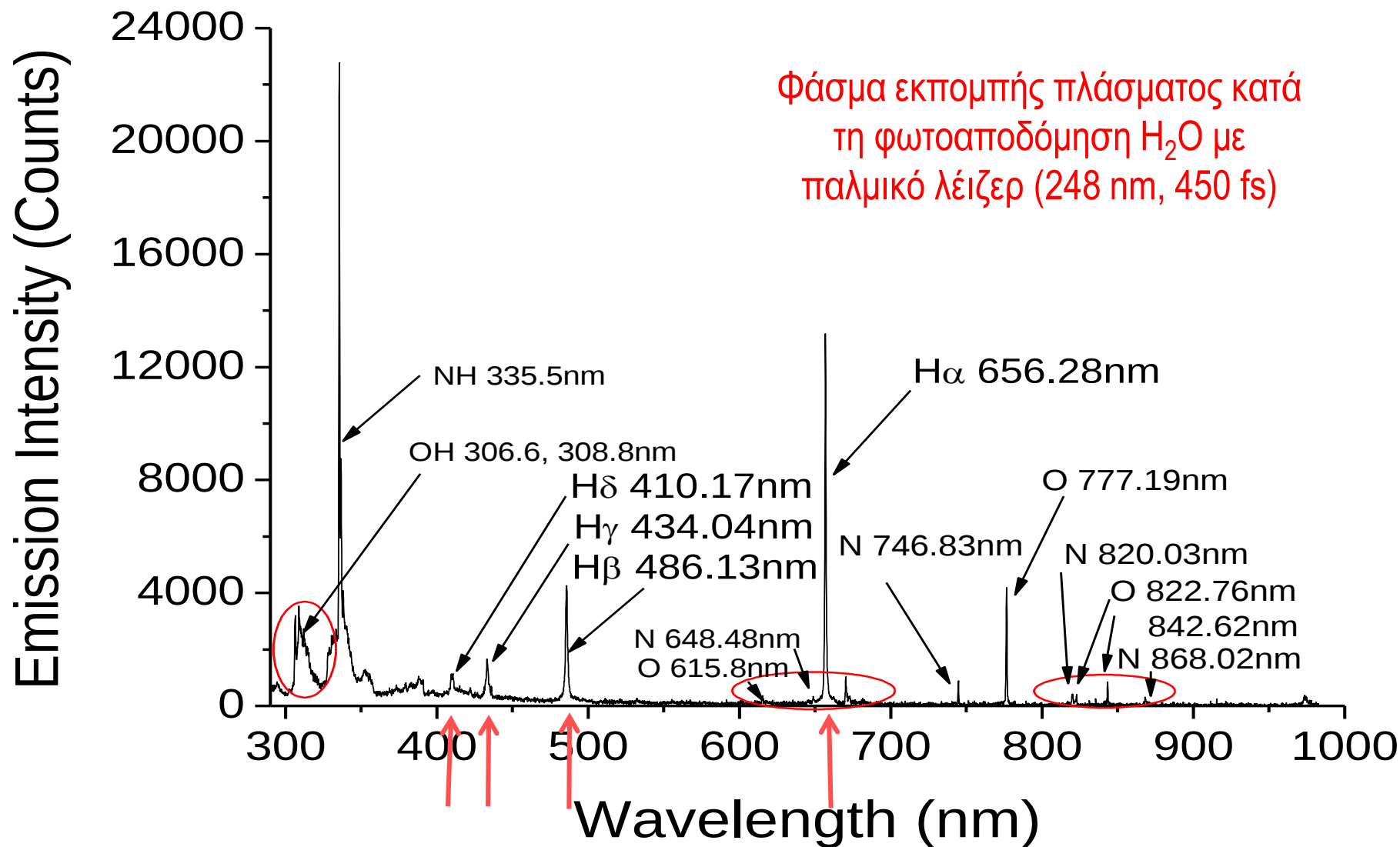


Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Το φάσμα εκπομπής του ατόμου του Υδρογόνου (H)



Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου



Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Ατομική δομή και ατομικά φάσματα

Rutherford : Πλανητικό μοντέλο ατόμου
Κίνηση ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα.

Niels Bohr (1913-16): Οι ενεργειακές καταστάσεις των ατόμων είναι **κβαντισμένες**. (Μεταβολές ενέργειας λαμβάνουν χώρα μόνο σε μεταβάσεις μεταξύ αυτών των καταστάσεων).

Κβάντωση στροφορμής του ηλεκτρονίου ($\ell = n\hbar$)

**Nobel Φυσικής
1922**

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8h^2 \varepsilon_o^2 n^2} = -R_H \frac{1}{n^2} \quad \text{βλ. TR_Κεφ.2.3}$$

- Ερμηνεία φάσματος εκπομπής υδρογόνου

$$h\nu = E_{n'} - E_n = -R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) = T_{n'} - T_n$$

**Συνδυαστική
αρχή του Ritz**

http://nobelprize.org/nobel_prizes/lists/al

Terms, Φασματοσκ. όροι



Το άτομο του Υδρογόνου : Ενεργειακά επίπεδα

$$E_n = - \left[\frac{4\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right] \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$n' = 1 \leftarrow n = 2, \dots$ Lyman series

$n' = 2 \leftarrow n = 3, \dots$ Balmer series

$n' = 3 \leftarrow n = 4, \dots$ Paschen series

$n' = 4 \leftarrow n = 5, \dots$ Brackett series

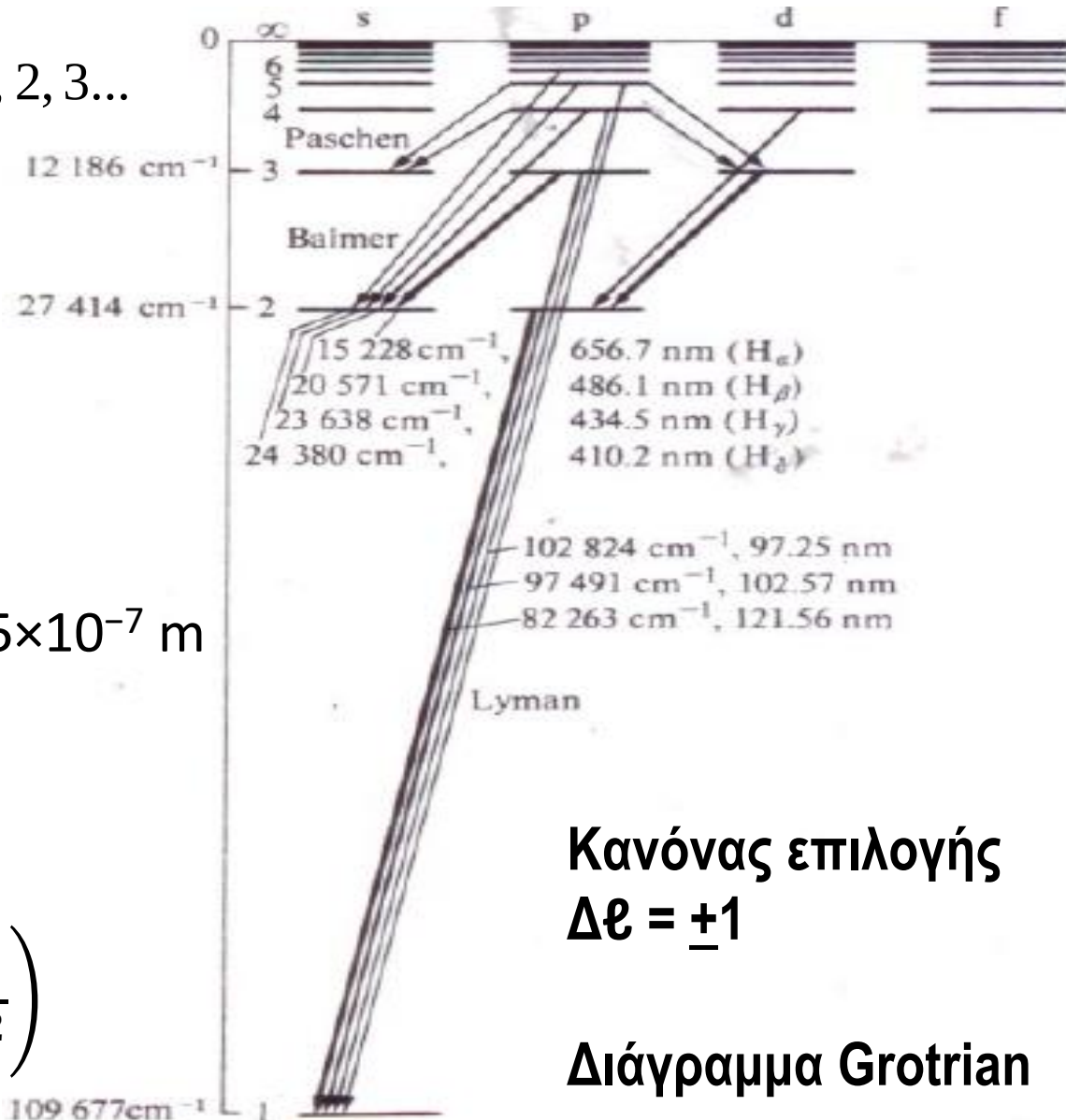
Εξίσωση Balmer

$$\lambda = B \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right) \quad B = 3.645 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Εξίσωση Rydberg (Bohr)

$$[R_H = 1.09677583 \times 10^7 \text{ m}^{-1}]$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$



Κανόνας επιλογής
 $\Delta \ell = \pm 1$

Διάγραμμα Grotrian

Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Louis de Broglie : Η ύλη έχει δυαδική μορφή.

(1924)

Συμπεριφέρεται ως κύμα με μήκος κύματος λ και ως σωματίο με μάζα m και ταχύτητα v (ορμή $p = mv$).

ΥΛΗ : σωματίο $\leftrightarrow$ H/M κύμα

Nobel Φυσικής 1929

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

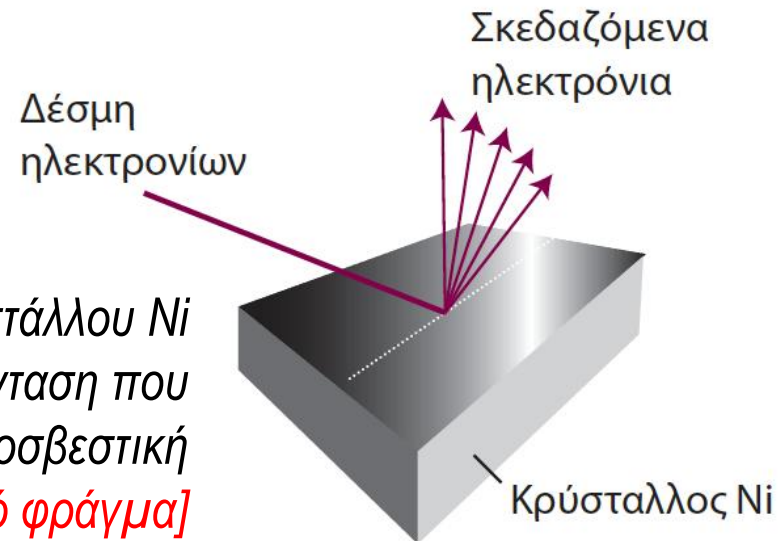
h : σταθερά του Planck
 $6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$

Πείραμα Davisson-Germer, 1927 :

Περίθλαση ηλεκτρονίων από κρύσταλλο Ni

(54 eV, 0,352 nm, $\theta = ?$)

Η σκέδαση δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια κρυστάλλου Ni οδηγεί σε γωνιακή διασπορά με χωρικά αυξομειούμενη ένταση που θυμίζει συμβολή οπτικών κυμάτων (ενισχυτική και αποσβεστική συνάρτηση της γωνίας). **[Εργ. ΦΧ-I, περιθλαστικό φράγμα]**



To άρθρο των C. Davisson και L.H. Germer

558

NATURE

[APRIL 16, 1927

APRIL 16, 1927]

NATURE

559

Letters to the Editor.

[The Editor does not hold himself responsible for opinions expressed by his correspondents. Neither can he undertake to return, nor to correspond with the writers of, rejected manuscripts intended for this or any other part of NATURE. No notice is taken of anonymous communications.]

The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel.

IN a series of experiments now in progress, we are directing a narrow beam of electrons normally against a target cut from a single crystal of nickel, and are measuring the intensity of scattering (number of electrons per unit solid angle with speeds near that of the bombarding electrons) in various directions in front of the target. The experimental arrangement is such that the intensity of scattering can be measured

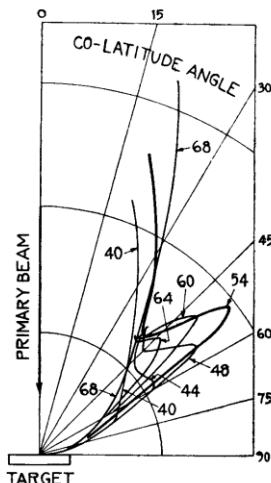


FIG. 1.—Intensity of electron scattering vs. co-latitude angle for various bombarding voltages—azimuth (111)–330°.

in any latitude from the equator (plane of the target) to within 20° of the pole (incident beam) and in any azimuth.

The face of the target is cut parallel to a set of {111}-planes of the crystal lattice, and etching by vaporisation has been employed to develop its surface into {111}-facets. The bombardment covers an area of about 2 mm.² and is normal to these facets.

As viewed along the incident beam the arrangement of atoms in the crystal exhibits a threefold symmetry. Three {100}-normals equally spaced in azimuth emerge from the crystal in latitude 35°, and, midway in azimuth between these, three {111}-normals emerge in latitude 20°. It will be convenient to refer to the azimuth of any one of the {100}-normals as a {100}-azimuth, and to that of any one of the {111}-normals as a {111}-azimuth. A third set of azimuths must also be specified; this bisects the dihedral angle between adjacent {100}- and {111}-azimuths and includes a {110}-normal lying in the plane of the

target. There are six such azimuths, and any one of these will be referred to as a {110}-azimuth. It follows from considerations of symmetry that if the intensity of scattering exhibits a dependence upon azimuth as we pass from a {100}-azimuth to the next adjacent {111}-azimuth (60°), the same dependence must be exhibited in the reverse order as we continue on through 60° to the next following {100}-azimuth. Dependence on azimuth must be an even function of period 2π/3.

In general, if bombarding potential and azimuth are fixed and exploration is made in latitude, nothing very striking is observed. The intensity of scattering increases continuously and regularly from zero in the plane of the target to a highest value in co-latitude 20°, the limit of observations. If bombarding potential and co-latitude are fixed and exploration is made in azimuth, a variation in the intensity of scattering of the type to be expected is always observed, but in general this variation is slight, amounting in some cases to not more than a few per cent. of the average intensity. This is the nature of the scattering for bombarding potentials in the range from 15 volts to near 40 volts.

At 40 volts a slight hump appears near 60° in the co-latitude curve for azimuth {111}. This hump develops rapidly with increasing voltage into a strong spur, at the same time moving slowly upward toward the incident beam. It attains a maximum intensity in co-latitude 50° for a bombarding potential of 54 volts, then decreases in intensity, and disappears in co-latitude 45° at about 66 volts. The growth and decay of this spur are traced in Fig. 1.

A section in azimuth through this spur at its maximum (Fig. 2—Azimuth-330°) shows that it is sharp in azimuth as well as in latitude, and that it forms one of a set of three such spurs, as was to be expected. The width of these spurs both in latitude and in azimuth is almost completely accounted for by the low resolving power of the measuring device. The spurs are due to beams of scattered electrons which are nearly if not quite as well defined as the primary beam. The minor peaks occurring in the {100}-azimuth are sections of a similar set of spurs that attains its maximum development in co-latitude 44° for a bombarding potential of 65 volts.

Thirteen sets of beams similar to the one just described have been discovered in an exploration in the principal azimuths covering a voltage range from 15 volts to 200 volts. The data for these are set down on the left in Table I. (columns 1-4). Small corrections have been applied to the observed co-latitude angles to allow for the variation with angle of the 'background scattering,' and for a small angular displacement of the normal to the facets from the incident beam.

If the incident electron beam were replaced by a beam of monochromatic X-rays of adjustable wavelength, very similar phenomena would, of course, be observed. At particular values of wave-length, sets of three or of six diffraction beams would emerge from the incident side of the target. On the right in Table I. (columns 5, 6 and 7) are set down data for the ten sets of X-ray beams of longest wave-length which would occur within the angular range of our observations. Each of these first ten occurs in one of our three principal azimuths.

Several points of correlation will be noted between the two sets of data. Two points of difference will also be noted; the co-latitude angles of the electron beams are not those of the X-ray beams, and the three electron beams listed at the end of the Table appear to have no X-ray analogues.

The first of these differences is systematic and may

be summarised quantitatively in a simple manner. If the crystal were contracted in the direction of the incident beam by a factor 0.7, the X-ray beams would be shifted to the smaller co-latitude angles θ' (column 8), and would then agree in position fairly well with the observed electron beams—the average difference being 1.7°. Associated in this way there is a set of electron beams for each of the first ten sets of X-ray beams occurring in the range of observations, the electron beams for 110 volts alone being unaccounted for.

These results are highly suggestive, of course, of the ideas underlying the theory of wave mechanics, and we naturally inquire if the wave-length of the X-ray beam which we thus associate with a beam of electrons is in fact the h/mv of L. de Broglie. The comparison may be made, as it happens, without assuming a particular correspondence between X-ray and electron beams, and without use of the contraction factor. Quite independently of this factor, the wave-lengths of all possible X-ray beams satisfy the optical grating formula $n\lambda = d \sin \theta$, where d is the distance between lines or rows of atoms in the surface of the crystal—these lines being normal to the azimuth plane of the beam considered. For azimuths {111} and {100}, $d = 2.15 \times 10^{-8}$ cm. and for azimuth {110}, $d = 1.24 \times 10^{-8}$ cm. We apply this formula to

In considering the computed values of $n(hmv/h)$, listed in the last column, we should perhaps disregard those for the 110-volt beams at the bottom of the

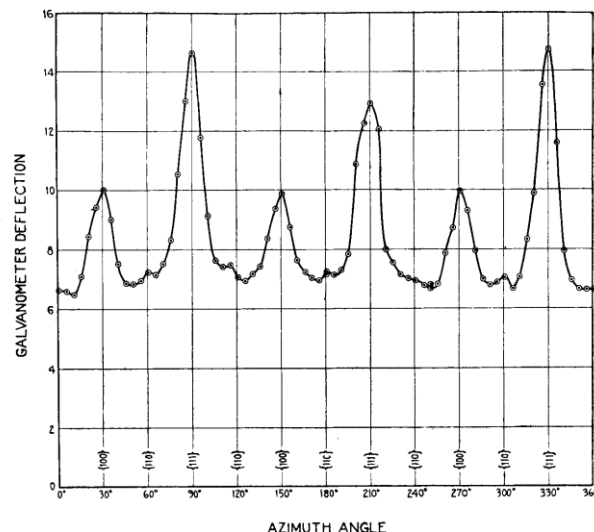


FIG. 2.—Intensity of electron scattering vs. azimuth angle—54 volts, co-latitude 50°.

TABLE I.

Azimuth.	Electron Beams.			X-ray Beams.						
	Bomb. Pot (volts).	Co-lat. θ .	Intensity.	Reflections.	$\lambda \times 10^8$ cm.	Co-lat. θ .	Co-lat. θ' .	$v \times 10^{-8}$ cm./sec.	$n\lambda \times 10^8$ cm.	$n \left\{ \frac{hmv}{h} \right\}$
{111}	54	50°	0.5	{220}	2.03	70.5	52.7	4.36	1.65	0.99
	100	31	0.5	{331}	1.49	44.0	31.6	5.94	1.11	0.91
	174	21	0.9	{442}	1.13	31.6	22.4	7.84	0.77	0.83
	174	55	0.15	{440}	1.01	70.5	52.7	7.84	1.76	2(0.95)
{100}	65	44	0.5	{311}	1.84	59.0	43.2	4.79	1.49	0.98
	126	29	1.0	{422}	1.35	38.9	27.8	6.67	1.04	0.95
	190	20	1.0	{533}	1.04	28.8	20.4	8.19	0.74	0.83
	159	61	0.4	{511}	1.05	77.9	59.0	7.49	1.88	2(0.97)
{110}	138	59	0.07	{420}	1.22	78.5	59.5	6.98	1.06	1.02
	170	46	0.07	{531}	1.04	57.1	41.7	7.75	0.89	0.95
{111}	110	58	0.15	..	..	..	..	6.23	1.82	1.56
{100}	110	58	0.15	..	..	..	..	6.23	1.82	1.56
{110}	110	58	0.25	..	..	..	..	6.23	1.05	0.90

the electron beams without regard to the conditions which determine their distribution in co-latitude angle. The correlation obtained by this procedure between wave-length and electron speed v is set down in the last three columns of Table I.

small integers, quite in agreement with the type of phenomenon suggested by the theory of wave mechanics. These integers, one and two, occur just as predicted upon the basis of the correlation between electron beams and X-ray beams obtained by use of

Ασκήσεις

α) Να παρασταθεί γραφικά (Graph, Origin, Excel, ...) η εξάρτηση της πυκνότητας ακτινοβολίας που εκπέμπεται από μέλαν σώμα ως συνάρτηση του μήκους κύματος, λ (nm), για $T = A, 2A$, και $4A$ K (A: ο αριθμός μητρώου σας).

β) Από το νόμο του Planck να εξαγάγετε το νόμο μετατόπισης του Wien και το νόμο Stefan-Boltzmann.

Το έργο εξαγωγής για τα στοιχεία Ni και Na είναι αντίστοιχα 5,0 και 2,3 eV.

Ποιο είναι το μέγιστο μήκος κύματος φωτός το οποίο επαρκεί για την εξαγωγή ηλεκτρονίου από τα δύο αυτά στοιχεία;

Ποια θα είναι η κινητική ενέργεια του ελεύθερου ηλεκτρονίου στις δύο περιπτώσεις αν χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία μήκους κύματος $(A/5)$ nm ; (A: ο αριθμός μητρώου σας).

Ηλεκτρόνιο επιταχύνει σε ηλεκτρικό δυναμικό $V = 100$ Volts. Ποιο είναι το μήκος κύματος De Broglie του ηλεκτρονίου; (HB παρ.2-3) ($\lambda = 1,226 \text{ \AA}$)

Στο πείραμα Davisson-Germer, το οποίο επιβεβαίωσε την υπόθεση de Broglie, ηλεκτρόνια επιταχυνόμενα σε δυναμικό $V = 54$ Volts σκεδάζονται στην επιφάνεια κρυστάλλου Ni.

Αν η απόσταση μεταξύ των ατόμων Ni είναι $d = 2,15 \text{ \AA}$ να υπολογισθεί η γωνία κατά την οποία εμφανίζει μέγιστο η 1ης τάξης περίθλαση του «κύματος» των ηλεκτρονίων. (HB 2-8) ($\theta = 50,9^\circ$). Υπόδειξη: Να αποδείξετε με βάση απλό γεωμετρικό σχήμα τη συνθήκη περίθλασης (Νόμος του Bragg).



Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

*E. Schrödinger (1926) : Περιγραφή συστήματος σωματίων με βάση την κυματική εξίσωση
(κυματοσωματιδιακός δυϊσμός)*

Nobel Φυσικής 1933 ΚΥΜΑΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ (Wave mechanics)

*W. Heisenberg (1926) : ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ (Quantum mechanics)
Nobel Φυσικής 1932*

*Χρονικώς εξαρτώμενη
εξίσωση Schrödinger*

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

Donald Shadoway @ MIT open university (lectures 5, 6)

<http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-091-introduction-to-solid-state-chemistry-fall-2004/video-lectures/>



Κυματική εξίσωση Schrödinger

Πλάτος κύματος : $\Psi(x, t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) = A \sin(kx - \omega t)$

Εξίσωση κύματος : $\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t^2}$

Εστω κυματοσυνάρτηση : $\Psi(x, t) = \psi(x) \cos(\omega t)$

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{2\pi v}{\omega}$$

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2 p^2}{h^2}$$

De Broglie

$$p^2 = 2m(E - V(x))$$

Κυματική εξίσωση :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t^2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0$$

**Χρονικώς ανεξάρτητη
εξίσωση Schrödinger**

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V(x)) \psi(x) = 0$$



Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

1. **Συνάρτηση καταστάσεως ή Κυματοσυνάρτηση (Wavefunction)**

Όλη η πληροφορία σχετικά με την κατάσταση ενός φυσικού συστήματος περιγράφεται πλήρως από την κυματοσυνάρτηση* :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$$

- Η $\Psi(\mathbf{r}, t)$ είναι πεπερασμένη και συνεχής
- Η $\Psi(\mathbf{r}, t)$ είναι μονότιμη
- Η $\Psi(\mathbf{r}, t)$ έχει συνεχή 1^η παράγωγο και «καλή» 2^η παράγωγο

Αξίωμα του Born – Ερμηνεία της Κοπεγχάγης (1927)

Εάν $\Psi(\mathbf{r}, t)$ είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει κάποιο σωματίο / κύμα, τότε $\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ είναι η **πιθανότητα** ότι την χρονική στιγμή t , σωματίδιο βρίσκεται μεταξύ της θέσεως $\mathbf{r}$ και $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$.

* Ενδέχεται να είναι μιγαδική



Παράδειγμα (πυκνότητα πιθανότητας)

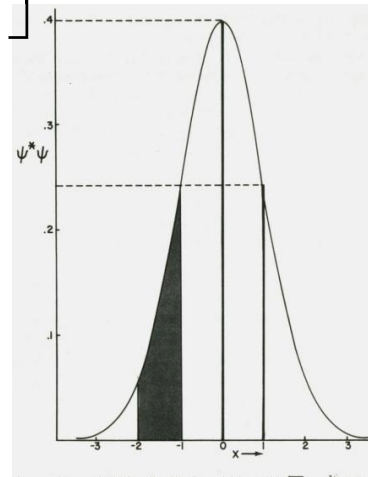
Έστω σωματίο που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση :

$$\Psi(x) = \left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \right]^{1/2} \quad \text{Για } \sigma = 1 (?) \rightarrow \Psi(x) = \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} \right]^{1/2}$$

Η πιθανότητα το σωματίο να βρίσκεται

στη θέση $x+dx$ είναι γενικά : $P(x) = \Psi^* \Psi dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} dx$

Στις θέσεις $x = 0$ και $x = 1$:

$$P(x = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} : \max$$
$$P(x = 1) = 0.607 P(x = 0)$$


Η πιθανότητα το σωματίο να βρίσκεται σε όλο το χώρο είναι : $P = 1$

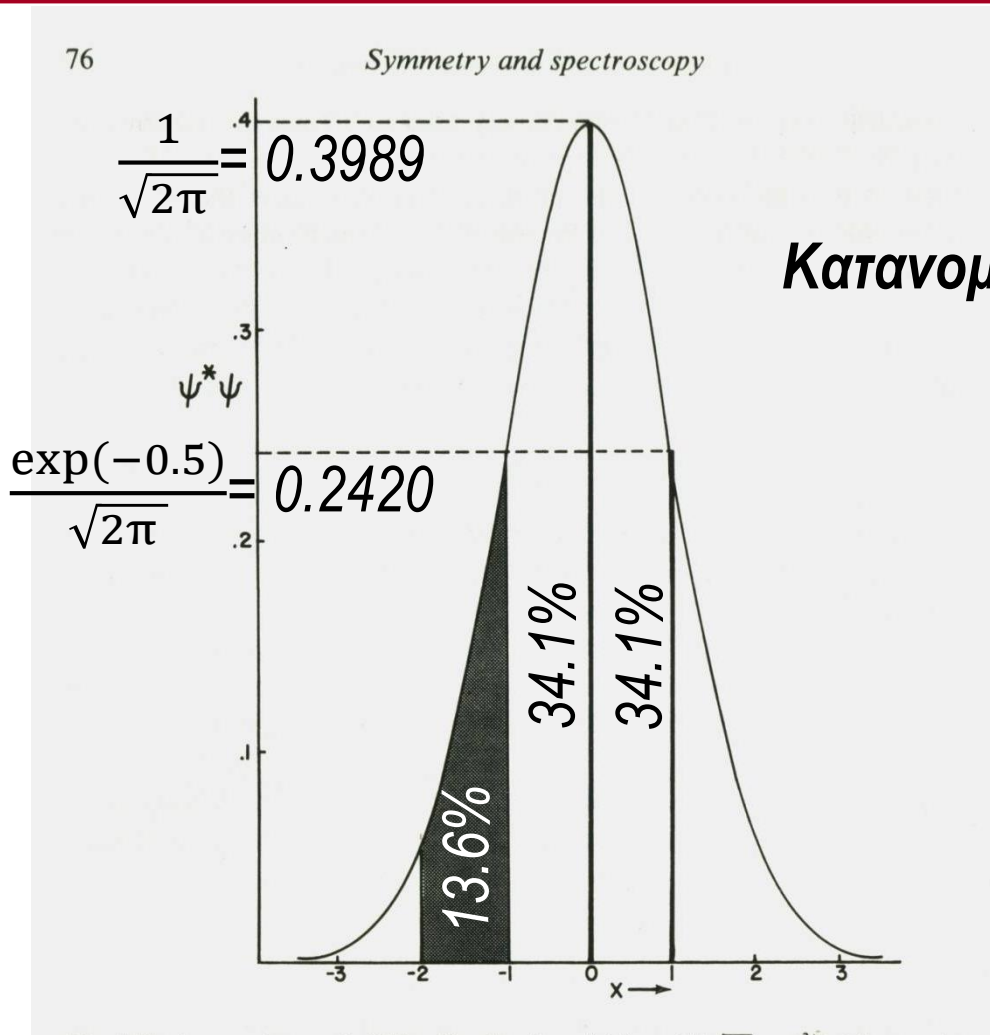
Κανονικοποίηση κυματοσυνάρτησης: $P = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} dx = 1$

Αναζητήστε τα αόριστα και ορισμένα ολοκληρώματα
συναρτήσεων Gauss σε βιβλία μαθηματικών και στο διαδίκτυο.
Δείτε επίσης: AtΦΧ-Τμήμα Πηγών, Μέρος 1, σελ.870.

(?) : διαστάσεις



Παράδειγμα (πιθανότητα)



$$\Psi(x) = \left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \right]^{1/2}$$

Κατανομή πιθανότητας - Συνάρτηση Gauss

$$P(x) = \Psi^* \Psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$$

$$P(x=0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} : \max$$

$$P(x=1) = 0.607 P(x=0)$$

Στη θεωρία των πιθανοτήτων και τη στατιστική, η **συνάρτηση Gauss** εκφράζει την **κανονική** (κωδωνοειδή) **κατανομή** τιμών μιας πραγματικής (φυσικής) ποσότητας που προκύπτει από πλήθος ταυτόσημων μετρήσεων.

Ο παρονομαστής, σ , εκφράζει τη διασπορά των τιμών γύρω από τη μέση τιμή ή τυπική απόκλιση. Τη συνάρτηση Gauss θα τη δούμε επίσης στις κυματοσυναρτήσεις του αρμονικού ταλαντωτή.

D.C. Harris, M. D. Bertolucci "Symmetry and Spectroscopy, Dover 1978



Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

2. Τελεστές (Operators)

Σε κάθε μετρήσιμη/παρατηρήσιμη φυσική ιδιότητα A (observable), αντιστοιχεί ένας κβαντομηχανικός (ερμιτιανός) τελεστής $\hat{A}$.

Πειραματική μέτρηση ισοδυναμεί με δράση του τελεστή $\hat{A}$ επί της κυματοσυνάρτησης Ψ .

$$\text{Εξίσωση ιδιοτιμής : } \hat{A} \Psi = \alpha \Psi \quad \text{ή} \quad \hat{A} \Psi_i = \alpha_i \Psi_i$$

Ψ : ιδιοσυνάρτηση

α : ιδιοτιμή

Για $\alpha \in \mathbb{R}$ $\hat{A}$: Ερμιτιανός τελεστής (hermitian)

Ερμιτιανός τελεστής

- Πραγματικές ιδιοτιμές

- Πλήρες σύνολο

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^* \Psi_j dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_j^* \Psi_i dx = \begin{cases} 1 & \text{όταν } i = j \\ 0 & \text{όταν } i \neq j \end{cases}$$

ορθοκανονικών ιδιοσυναρτήσεων, Ψ_i



Παράδειγματα τελεστών

Τελεστής: είναι ένα μαθηματικό αντικείμενο που επιτελεί μία απλή ή σύνθετη μαθηματική διεργασία σε μία συνάρτηση (αναφέρουμε ότι ο τελεστής επενεργεί / δρα πάνω στην (κυματο)συνάρτηση).

Τελεστές

- 1ης παραγώγου ως προς x
- 2ης παραγώγου ως προς x
- Διαδοχικής μερικής παραγώγισης ως προς y και x .
- Μοναδιαίος

$$\hat{D} = \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{\Delta} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\hat{M} = \frac{\partial}{\partial x \partial y}$$

$$\hat{I} = \text{identity}$$

$$\hat{D}f(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x}$$

$$\hat{\Delta}f(x) = \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2}$$

$$\hat{M}f(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x \partial y}$$

$$\hat{I}f(x) = f(x)$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{E}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\hat{x} = x$$

$$\hat{E}_{pot} = V(\vec{r})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

$$\begin{aligned}\hat{l}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)\end{aligned}$$

$$\hat{\mu} = \sum_i q_i \hat{r}_i$$

Επιλέγουμε τους **τελεστές φυσικών μεγεθών** κατ' αντιστοιχία με την κλασσική μηχανική

- Θέση, x : πολλαπλασιασμός επί x
- Ορμή, p : παράγωγος ως προς x
- τα υπόλοιπα μεγέθη ως συνάρτηση των x (y, z) και p_x (p_y, p_z)
- Ηλεκτρική διπολική ροπή: $q \times$



Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

3. Μέτρηση φυσικής ιδιότητας

Μεμονωμένη μέτρηση φυσικής ιδιότητας συστήματος, η οποία αντιστοιχεί σε τελεστή $\hat{A}$, έχει ως μόνο αποτέλεσμα μία ιδιοτιμή του τελεστή σύμφωνα με την εξίσωση ιδιοτιμής : $\hat{A} \Psi_i = \alpha_i \Psi_i$

π.χ. Μέτρηση ενέργειας στο άτομο του H

Οι τιμές που λαμβάνονται ανήκουν στις ιδιοτιμές που προκύπτουν από τη λύση της εξ. *Schrödinger* για το άτομο του H.

Ερώτημα σε πρόσφατο διαγώνισμα

Έστω $\hat{H}$ ο τελεστής ενέργειας (χαμιλτωνιανή) για το άτομο του υδρογόνου και ψ_{3pz} η κυματοσυνάρτηση του ατομικού τροχιακού $3p_z$.

Να δώσετε το αποτέλεσμα της πράξης που ακολουθεί, εκφράζοντας την ιδιοτιμή της ενέργειας του τροχιακού ως συνάρτηση της σταθεράς Rydberg, R_H , και να δώσετε την τιμή της ενέργειας σε μονάδες eV και cm^{-1} . $\hat{H} \psi_{3pz} = \dots\dots\dots$



Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

4. Μέσος όρος φυσικής ιδιότητας = Αναμενόμενη τιμή τελεστή

Η μέση τιμή (πλήθος μεμονωμένων μετρήσεων σε ταυτόσημες καταστάσεις) παρατηρήσιμης ιδιότητας συστήματος το οποίο περιγράφεται από δεδομένη κυματοσυνάρτηση ισούται με την αναμενόμενη τιμή του αντίστοιχου τελεστή.

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^*(\vec{r}) \hat{A} \Psi(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}}$$

Διασπορά (τυπική απόκλιση)
της μέσης τιμής

$$\sigma_A = \delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

A. Αν Ψ_i ιδιοσυνάρτηση του $\hat{A}$ τότε κάθε μέτρηση θα δώσει ως αποτέλεσμα την ιδιοτιμή α_i

Τότε προφανώς : $\langle A \rangle = \alpha_i$ και $\sigma_A = 0$



Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

4. Μέσος όρος φυσικής ιδιότητας = Αναμενόμενη τιμή τελεστή

B. Αν η Ψ δεν αποτελεί ιδιοσυνάρτηση του $\hat{A}$ είναι εφικτό να εκφρασθεί ως γραμμικός συνδυασμός ιδιοσυναρτήσεων του τελεστή $\hat{A}$.

$$\text{Γενικά : } \Psi = \sum c_i \Psi_i$$

Μέτρηση = Προβολή συστήματος σε ιδιο-κατάσταση

Κάθε μέτρηση του A , δηλαδή δράση του τελεστή $\hat{A}$ επί της κυματοσυνάρτησης Ψ παράγει μία ιδιοτιμή a_i με **πιθανότητα** $|c_i|^2$. Το σύστημα οδηγείται (**προβάλλεται**) στην κατάσταση που περιγράφεται από την ιδιοσυνάρτηση Ψ_i .

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^*(\vec{r}) \hat{A} \Psi(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}} = \sum_i |c_i|^2 a_i$$

Σκεφτείτε το ZAP! ως κυματοσυνάρτηση. Έχει πιθανότητα να μας δώσει έναν από 6 αριθμούς. Ισοδυναμεί με γραμμικό συνδυασμό ιδιοσυναρτήσεων.

Όμως όταν ρίξουμε το ζάρι (εκτελέσουμε μέτρηση) τότε λαμβάνουμε μόνο μία από τις πιθανές τιμές (μία ιδιοτιμή).



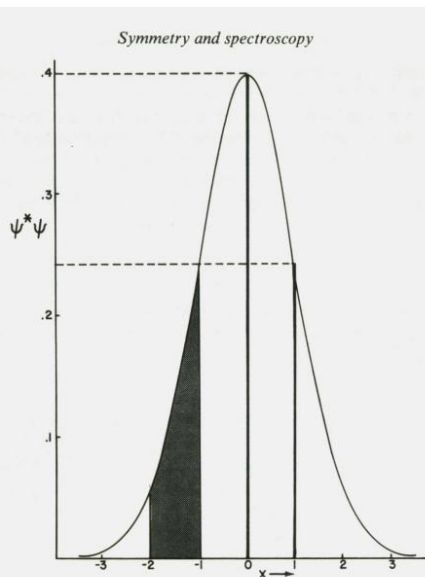
Παράδειγμα (αναμενόμενη τιμή θέσης)

Έστω σωματίο που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση :

$$\Psi(x) = \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} \right]^{1/2} \quad \begin{array}{l} \text{Κατανομή πιθανότητας, } \Psi(x)^2 \\ \rightarrow \text{Συνάρτηση Gauss} \end{array}$$

Να υπολογιστούν:

1. η μέση τιμή της θέσης του (x)
2. η μέση τιμή του τετραγώνου της θέσης του (x^2)
3. η διασπορά (τυπική απόκλιση) της μέσης τιμής της θέσης (x)



$$\langle x \rangle = \frac{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-x^2/2} dx}{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} dx} = \dots = 0$$

$$\sigma_x = \delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = 1(\sigma)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2} dx}{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} dx} = \dots = 1$$

Τα συγκεκριμένα ολοκληρώματα είναι ειδικά και δίνονται σε πίνακες.

Μπορείτε να τα βρείτε σε βιβλία μαθηματικών και στο διαδίκτυο.

Δείτε επίσης: ΑτΦΧ-Τμήμα Πηγών,

Μέρος 1, σελ.870.

Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

5. Χρονική εξέλιξη κυματοσυνάρτησης

Η χρονική εξέλιξη ενός συστήματος περιγράφεται από την χρονικώς εξαρτώμενη εξίσωση του Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial^2 x^2} + V(x)\Psi(x,t)$$

Εστω κυματοσυνάρτηση, η οποία αποτελεί στάσιμη κατάσταση του συστήματος:

$$\left. \begin{aligned} \Psi(x,t) &= \psi(x)\varphi(t) \\ i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} &= \hat{H}\Psi(x,t) = E\Psi(x,t) \end{aligned} \right\} \Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i(E/\hbar)t}$$

Όταν $V = V(x)$, δηλ. ανεξάρτητο του χρόνου τότε είναι εφικτός ο διαχωρισμός μεταβλητών



Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

6. Απαγορευτική αρχή του Pauli

Κυματοσυναρτήσεις οι οποίες περιγράφουν πολυ-ηλεκτρονικό σύστημα (εν γένει συστήματα φερμιονίων – σωματίων ημιακέραιου spin) είναι απαραίτητα **αντι-συμμετρικές** στην εναλλαγή ηλεκτρονίων.

$$\Psi[x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2] = -\Psi[x_2, y_2, z_2; x_1, y_1, z_1]$$

Παράδειγμα : (να ελέγξετε ότι η ακόλουθη ψ_{He} είναι αντισυμμετρική)

$$\psi_{He}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1))$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$= -\psi_{He}(2,1)$$


spin



Η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Λύση της εξίσωσης :

- Κυματοσυνάρτηση $\Psi(x,y,z)$ ιδιοσυνάρτηση
- Ενέργεια E ιδιοτιμές
- Κάθε φυσική ιδιότητα A που περιγράφεται από αντίστοιχο τελεστή $\hat{A}$

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^*(\vec{r}) \hat{A} \Psi(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}}$$

$\hat{H}$: Χαμιλτωνιανή του συστήματος (Hamilton)

Κλασσική Μηχανική :

$$H = K.E. + \Delta.E. = \frac{[p(\vec{r})]^2}{2m} + V(\vec{r})$$

Κβαντική Μηχανική :

$$\hat{H} = \frac{[\hat{p}(\vec{r})]^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r})$$



Η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Μονο-διάστατα συστήματα (1-D) : $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \hat{V}\Psi = E\Psi$

Τρισ-διάστατα συστήματα(3-D) : $-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2\Psi + \hat{V}\Psi = E\Psi$

Συστήματα με σφαιρική συμμετρία : $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \right) \Psi + \hat{V}\Psi = E\Psi$
 $(x,y,z) \rightarrow (r,\theta,\varphi)$

$$\hat{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Laplacian

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Legendrian



Η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Χαρακτηριστικά των ιδιοσυναρτήσεων της εξίσωσης Schrödinger

1. Άπειρες ιδιοσυναρτήσεις Ψ_i με αντίστοιχες ιδιοτιμές E_i
2. Αν $\Psi_i \neq \Psi_j$ και $E_i = E_j$ τότε οι Ψ_i και Ψ_j ονομάζονται εκφυλισμένες
3. $c\Psi_i$: αποτελεί επίσης λύση της εξίσωσης
4. $a\Psi_i + b\Psi_j$: αποτελούν λύση της εξίσωσης όταν Ψ_i και Ψ_j : εκφυλισμένες
5. Οι ιδιοσυναρτήσεις είναι ορθοκανονικές

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^* \Psi_j dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_j^* \Psi_i dx = \begin{cases} 1 & \text{όταν } i = j \rightarrow \text{κανονικοποιημένη} \\ 0 & \text{όταν } i \neq j \rightarrow \text{ορθογώνιες} \end{cases}$$



Διασπορά μέτρησης

Μέσος όρος φυσ. ιδιότητας = Αναμενόμενη τιμή τελεστή

Η μέση τιμή παρατηρήσιμης ιδιότητας A , συστήματος το οποίο περιγράφεται από δεδομένη κυματοσυνάρτηση $\Psi(r)$ ισούται με την αναμενόμενη τιμή του αντίστοιχου τελεστή.

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^*(\vec{r}) \hat{A} \Psi(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}}$$

Διασπορά (τυπική απόκλιση) της μέσης τιμής

$$\sigma_A = \delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$



Συμβολισμός Dirac ή Bra-Ket (bracket)

Συμβολίζουμε το ολοκλήρωμα του γινομένου δύο καταστατικών συναρτήσεων $\Psi(x)$ και $\Phi(x)$ ως εξής :

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Phi(x) dx$$

$\langle \Psi |$: *bra-vector*

$|\Phi\rangle$: *ket-vector*

Έστω a : μιγαδικός αριθμός και $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Phi(x) dx < \infty$

Ισχύουν οι κανόνες :

1. $\langle \Psi | a\Phi \rangle = a \langle \Psi | \Phi \rangle$

2. $\langle a\Psi | \Phi \rangle = a^* \langle \Psi | \Phi \rangle$

3. $\langle \Psi | \Phi \rangle^* = \langle \Phi | \Psi \rangle$

4. $\langle \Phi + \Psi | = \langle \Phi | + \langle \Psi |$

5. $\langle \Psi_1 + \Psi_2 | \Phi_1 + \Phi_2 \rangle = (\langle \Psi_1 | + \langle \Psi_2 |)(|\Phi_1\rangle + |\Phi_2\rangle) =$
 $\langle \Psi_1 | \Phi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \Phi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \Phi_1 \rangle + \langle \Psi_2 | \Phi_2 \rangle$



Συμβολισμός Dirac ή Bra-Ket (bracket)

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2|\Psi\rangle + V|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$E = \frac{\langle\Psi|\mathbf{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$$

$$\langle\Psi_i|\Psi_i\rangle = 1$$

$$\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = 0$$

$$\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij} \quad \delta_{ij} = 1 \text{ για } i = j$$

$$\delta_{ij} = 0 \text{ για } i \neq j$$

*Η χρονικώς ανεξάρτητη
εξίσωση του Schrödinger*

Αναμενόμενη τιμή τελεστή

Κανονικοποίηση Ψ_i

Ορθογωνικότητα Ψ_i , Ψ_j

Συνθήκη ορθοκανονικότητας

δ_{ij} : δέλτα Kronecker



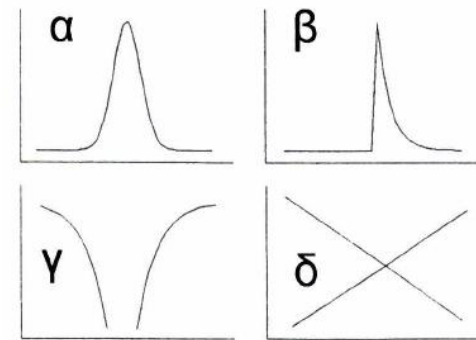
Ασκήσεις

Να εξετάσετε αν οι συναρτήσεις $\psi=e^{iax}$, $\psi=\cos(bx)$ και $\psi=\sin(bx)$ αποτελούν ιδιοσυναρτήσεις της εξίσωσης Schrödinger με $V(x)=c$ (σταθερό).

Να δείξετε ότι η συνάρτηση $\psi=xe^{x^2/2}$ αποτελεί ιδιοσυνάρτηση του τελεστή: $-d^2/dx^2+x^2$.

Ποιά είναι η αντίστοιχη ιδιοτιμή ; (HB 2-12)

Ποιές από τις καμπύλες του σχήματος είναι δυνατό να αποτελούν κυματοσυνάρτηση ενός συστήματος; Να αιτιολογήσετε.



Έστω η κυματοσυνάρτηση σωματιδίου: $\psi(x) = [\exp(-x^2/2a^2)]^{1/2}$.

α) Να κανονικοποιηθεί η συνάρτηση $\psi(x)$.

β) Να υπολογισθεί η πιθανότητα $P(x)$ εύρεσης του σωματιδίου στο στοιχειώδες διάστημα $(x, x+dx)$. Για ποιά τιμή του x εμφανίζει μέγιστο η κατανομή πιθανότητας $P(x)$;

γ) Να υπολογισθούν επίσης οι αναμενόμενες τιμές $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle x \rangle^2$, $\langle p_x \rangle$, $\langle p_x \rangle^2$ και οι αντίστοιχες τιμές διασποράς σ_x και σ_{p_x} .

Έστω : $\Psi(x) = \Psi_2(x) + 2\Psi_4(x)$ (υπέρθεση καταστάσεων), με $\Psi_2(x)$ και $\Psi_4(x)$ κυματοσυναρτήσεις σωματιδίου σε μονοδιάστατο φρέαρ δυναμικού εύρους L . Να υπολογισθεί η αναμενόμενη τιμή της ενέργειας $\langle E \rangle$. Τι παρατηρείτε;



1. Ελεύθερο σωματίο (free particle) σε μία διάσταση – 1D

$$\hat{H}\Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial^2 x^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Για ένα ελεύθερο σωματίδιο ισχύει : $V(x) = 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \Rightarrow \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E\Psi(x)$$

Ιδιοσυναρτήσεις : Επίπεδα κύματα κατευθυνόμενα προς τα δεξιά (+) ή αριστερά (-)

$$\Psi_+(x) = A_+ \exp\left(+i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) = e^{+ikx}$$

$$\Psi_-(x) = A_- \exp\left(-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) = e^{-ikx}$$

$$\pm \hbar k = \sqrt{2mE} = p : \text{ορμή}$$

$$P(x) = \Psi_{\pm}^* \Psi_{\pm} = A_{\pm}^2$$

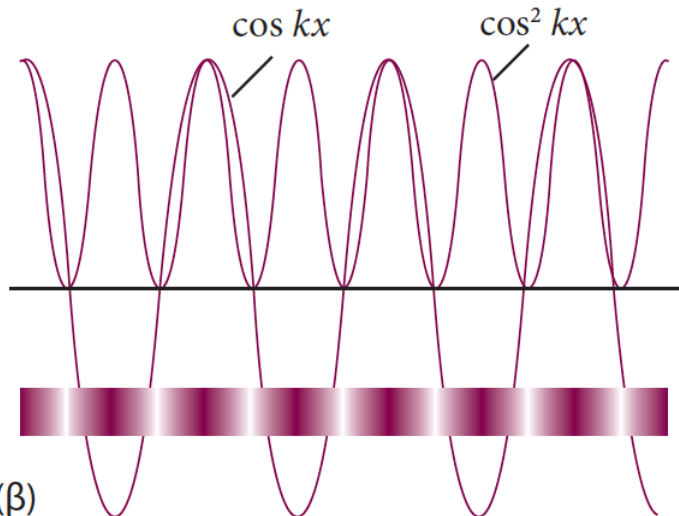
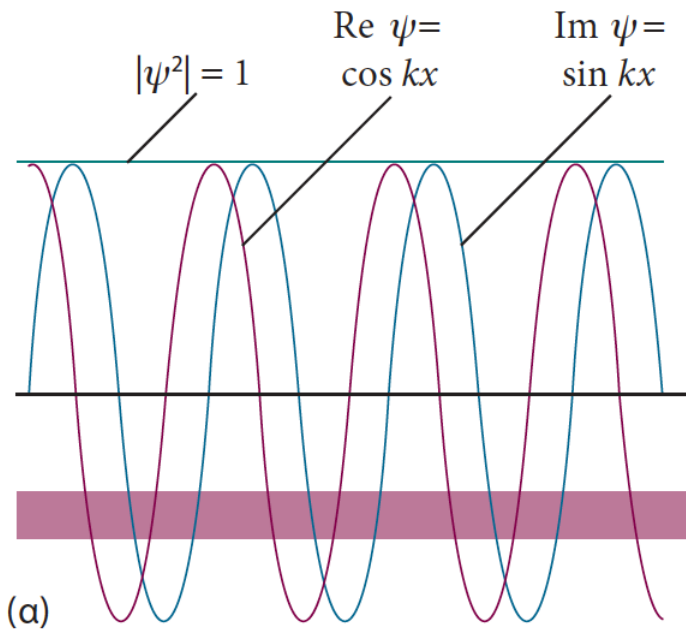
σταθερή και ανεξάρτητη της θέσης
(μέγιστη αβεβαιότητα)

Παρατηρήσεις

1. Η τιμές του k έχουν ένα συνεχές φάσμα – το σωματίδιο είναι ελεύθερο.
2. Να υπολογίσετε την πιθανότητα $P(x)$ να βρεθεί το σωματίδιο σε τυχαία θέση $x+dx$.



1. Ελεύθερο σωματίο (free particle) σε μία διάσταση – 1D



$$\Psi(x) = Ae^{+ikx} = A(\cos(kx) + i \sin(kx))$$

$$P(x) = A^2$$

Σχ. 7.24 (α) Το τετράγωνο του μέτρου μιας κυματοσυνάρτησης που αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη κατάσταση γραμμικής ορμής είναι σταθερό· έτσι αντιστοιχεί σε ομοιόμορφη πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο οπουδήποτε. (β) Η κατανομή πιθανότητας που αντιστοιχεί σε υπέρθεση καταστάσεων ίσου μέτρου γραμμικής ορμής αλλά αντίθετης κατεύθυνσης.

$$\Psi(x) = A(e^{+ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos(kx)$$

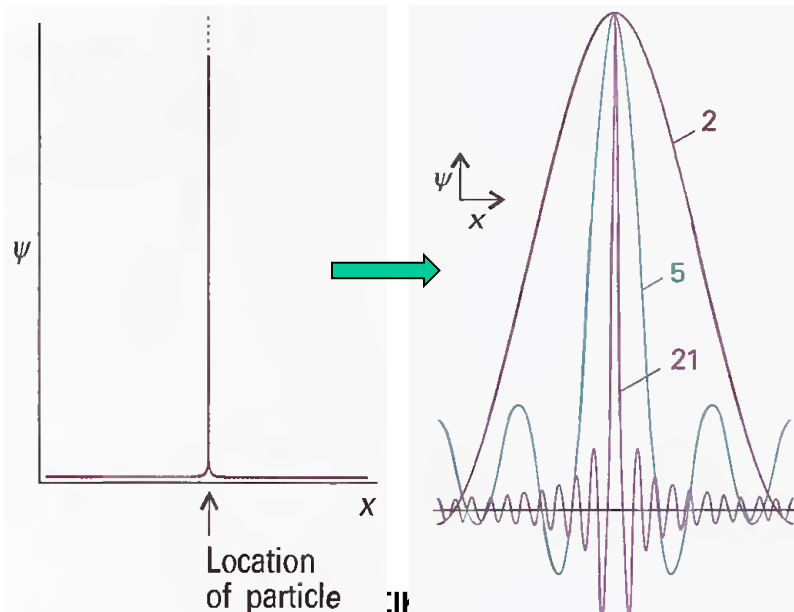
$$P(x) = 4A^2 \cos^2(kx)$$

Αρχή αβεβαιότητας

W. Heisenberg

Δεν είναι δυνατή η ταυτόχρονη μέτρηση δύο συμπληρωματικών φυσικών ποσοτήτων χωρίς πεπερασμένη αβεβαιότητα.

- $\delta x \delta p_x \geq \frac{\langle [x, p_x] \rangle}{2i} = \frac{i\hbar}{2i} \Rightarrow \delta x \delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$
- $\delta E \delta t \geq \frac{\langle [E, t] \rangle}{2i} = \frac{2i\hbar}{2i} \Rightarrow \delta E \delta t \geq \hbar$



Η περίπτωση σωματίου το οποίο ευρίσκεται σε (σχετικά) καλά καθορισμένη θέση x , περιγράφεται με υπέρθεση πολλών κυματοσυναρτήσεων ελεύθερου σωματίου $\Psi(k)$ με διαφορετικές τιμές της ορμής k . Εισάγεται έτσι αβεβαιότητα στην ορμή για να αντισταθμίσει τη «βεβαιότητα» στη θέση.

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} b(k) e^{ikx} dk$$

ΙΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2025)



2. Σωματίο σε μονοδιάστατο φρεάτιο δυναμικού – 1D

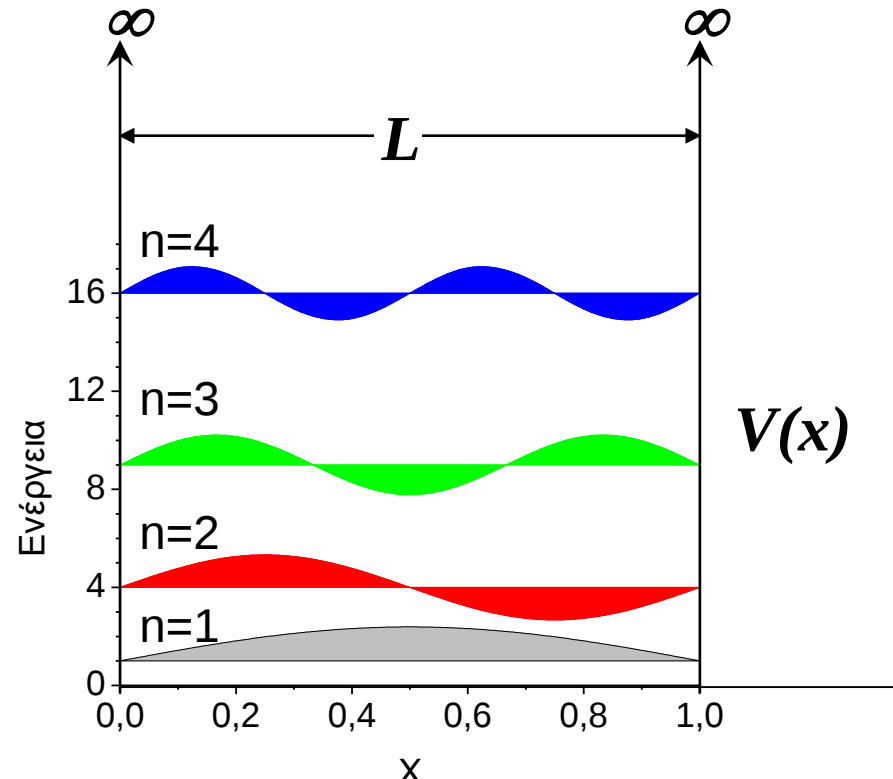
$$V(x) = 0 \quad 0 < x < L$$

$$V(x) = \infty \quad x < 0, x > L$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x)$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



Η κβάντωση της ενέργειας είναι συνέπεια του περιορισμού του σωματιδίου σε πεπερασμένο χώρο.

Παρατηρήσεις

Για $n=1$, $E_1 = h^2/8mL^2 \neq 0$ - **Ενέργεια μηδενικού σημείου.**

1. Πιθανότητα εύρεσης του σωματιδίου στη θέση x για $n=1, 2, 3, \dots$

$$\Psi_n^*(x) \Psi_n(x) dx = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx$$

2. Επίδραση εύρους φρεάτος, L , στις ενεργειακές στάθμες



2. Σωματίο σε μονοδιάστατο φρεάτιο δυναμικού – 1D

Αρχή της αβεβαιότητας

1. Να υπολογιστούν : $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p_x \rangle$, $\langle p_x^2 \rangle$
(δx)(δp_x)

Τι παρατηρείτε για τον τελεστή p_x^2 ?

2. Έστω : $\Psi(x) = \Psi_2(x) + 2\Psi_4(x)$

Να υπολογιστεί η αναμενόμενη τιμή της ενέργειας $\langle E \rangle$

Τι παρατηρείτε?

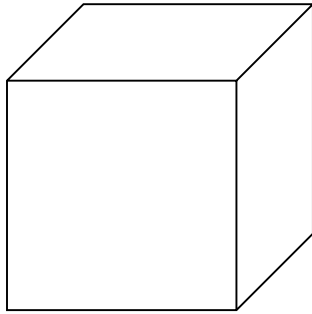
3. Γενίκευση για : $\Psi(x) = \sum c_i \Psi_i(x)$

4. Να δείξετε ότι οι ιδιοσυναρτήσεις $\Psi_i(x)$ και $\Psi_j(x)$ είναι ορθογώνιες για $i \neq j$

5. Να υπολογίσετε τη διαφορά μεταξύ διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων.



3. Σωμάτιο σε τρισδιάστατο φρεάτιο δυναμικού – 3D



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

$$\Psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \Psi_{n_x}(x) \Psi_{n_y}(y) \Psi_{n_z}(z)$$

$$E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

$$n_x = 1, 2, 3, \dots, n_y = 1, 2, 3, \dots, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Εάν το φρεάτιο είναι κυβικό τότε έχουμε εκφυλισμένα (με την ίδια ενέργεια) ενεργειακά επίπεδα π.χ. $E_{123} = E_{231} = E_{312}$

Συμμετρία φρεατίου και εκφυλισμός

Προβλήματα

1. Στην περίπτωση φρεατίου 2D με διαστάσεις $(x=1, y=1)$, $(x=1, y=1,5)$ και $(x=1, y=4)$ να προσδιοριστεί η ενέργεια που αντιστοιχεί στις 20 χαμηλότερες καταστάσεις και να παρασταθεί διαγραμματικά
2. Εργαστηριακή άσκηση B17 : Μελέτη φασμάτων απορρόφησης και χρώματος συζυγιακών διενίων (καροτένια, πολυμεθίνη,...)

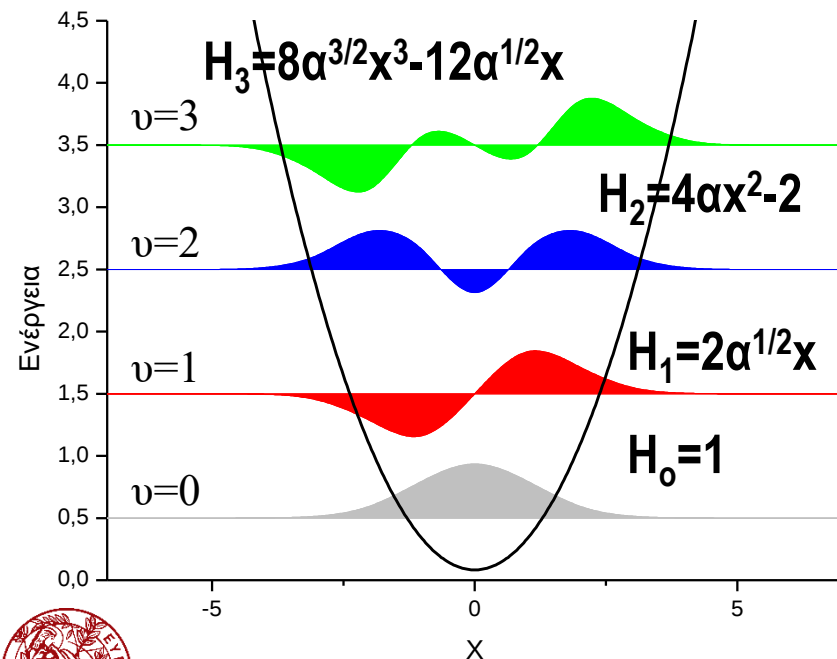
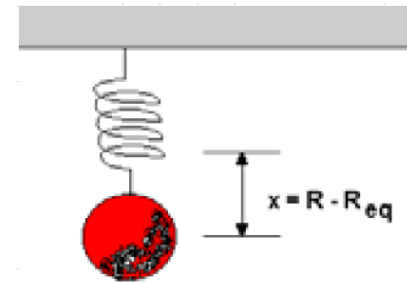


4. Μονοδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής

Εξίσωση του Schrödinger για 1-D A.T.

$$H\Psi = E\Psi$$

$$\left(\frac{p_x^2}{2m} + V(x) \right) \Psi = E\Psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 = E\Psi(x)$$



$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad v = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$\Psi_v(x) = N_v H_v(a^{1/2}x) e^{-ax^2/2}$$

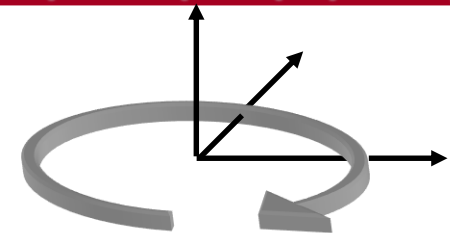
$$a = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{\mu\omega}{\hbar} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$N_v = \left(\frac{2^v v! \sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} \right)^{-1/2}$$



5. Σωματίδιο σε δακτύλιο (Περιστροφή 2D)

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = E\Phi(\varphi)$$



$$\Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi} \quad \text{και} \quad E_{m_l} = \frac{\hbar^2}{2I} m_l^2, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$L_z = \hbar m_l$$

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi) \quad \text{Συνοριακή συνθήκη}$$

**Κβάντωση ενέργειας
περιστροφής**

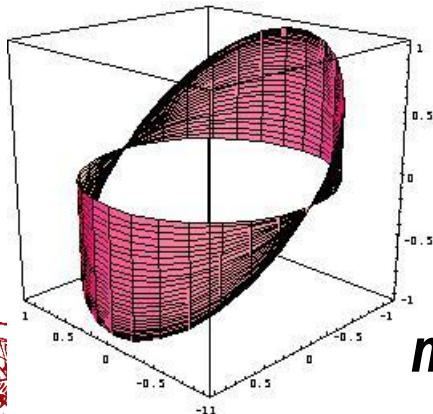
Κβάντωση στροφορμής

$I = mr^2$: Ροπή Αδράνειας

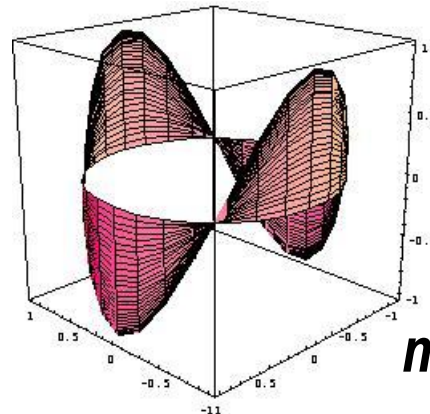
$E = L^2/2I$: Κινητική ενέργεια

$$\Phi_{m_l}^*(\phi) \Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{2\pi}$$

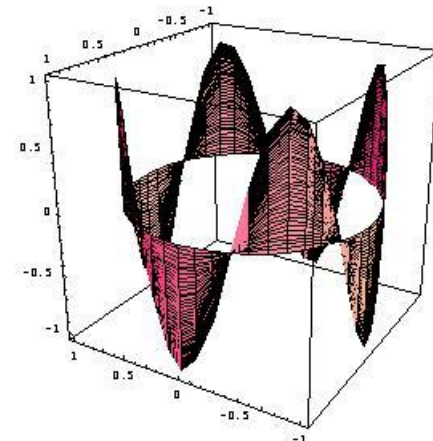
$\text{Re}\Phi(\varphi)$



$m_l = 1$



$m_l = 2$



$m_l = 4$

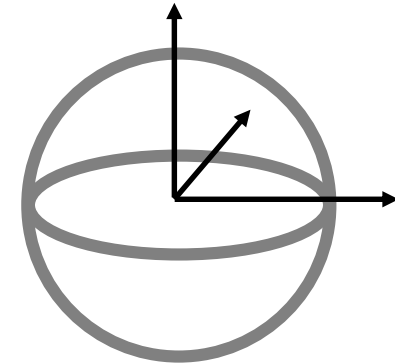
6. Σωματίδιο σε επιφάνεια σφαίρας (Περιστροφή 3D)

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right) \sin \theta \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$



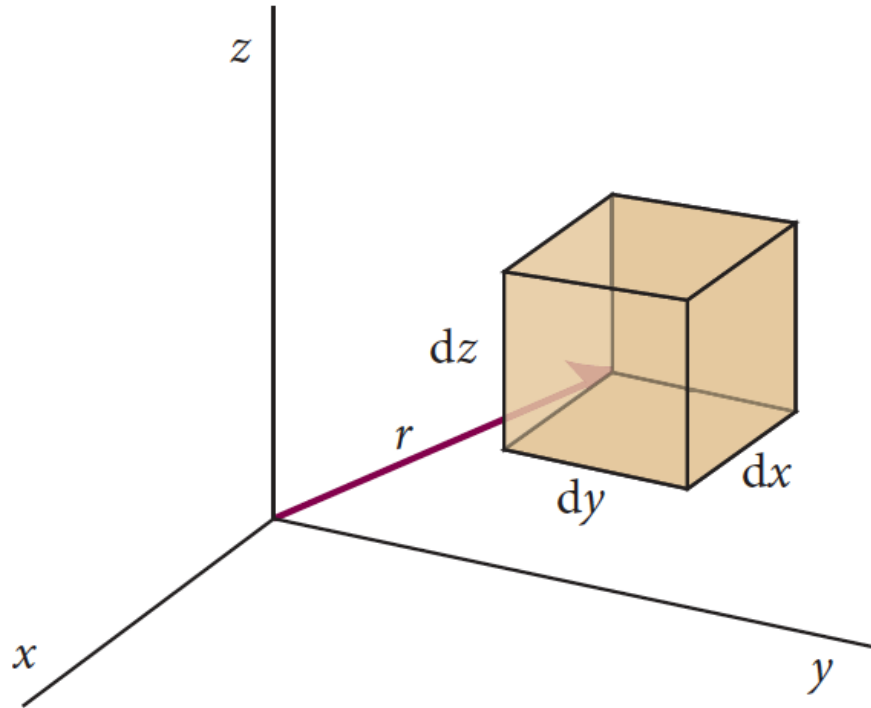
∇^2 : Τελεστής Laplace

Λ^2 : Legendrian

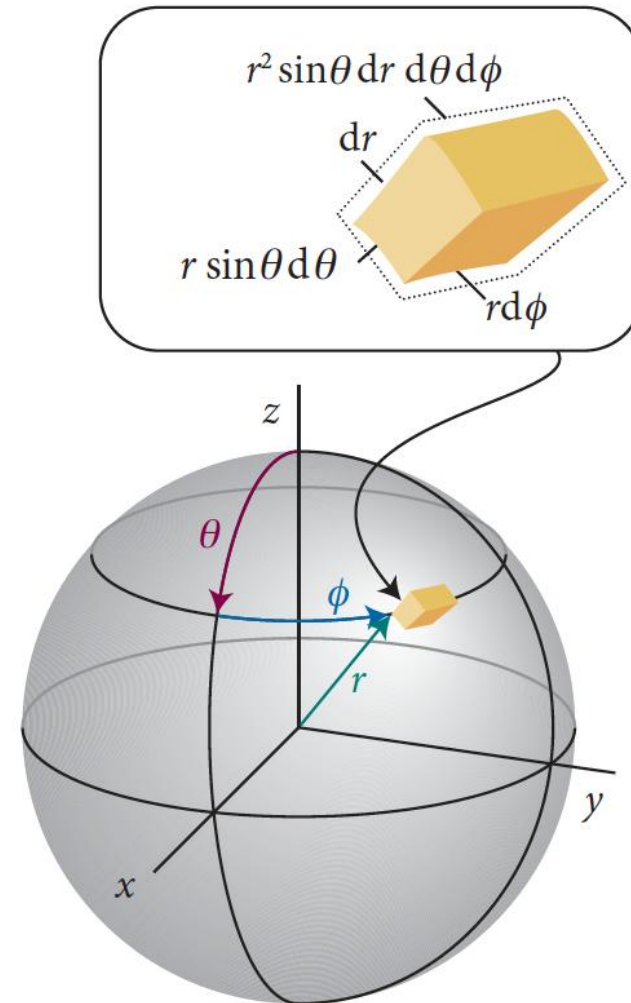
Για τη λύση : $\Psi = \Psi(r, \theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ ($dr = 0$)



6. Σωματίδιο σε επιφάνεια σφαίρας (Περιστροφή 3D)



Σχ.7.19 Στον τριδιάστατο χώρο, η ερμηνεία της κυματοσυνάρτησης από τον Born συνεπάγεται ότι η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο στο στοιχείο όγκου $d\tau = dx dy dz$ σε κάποια θέση r είναι ανάλογη του γινομένου του $d\tau$ επί την τιμή του $|\psi|^2$ σε αυτή τη θέση.



Σχ.7.21 Οι σφαιρικές συντεταγμένες που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη συστημάτων με σφαιρική συμμετρία.



6. Σωματίδιο σε επιφάνεια σφαίρας (Περιστροφή 3D)

$$Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

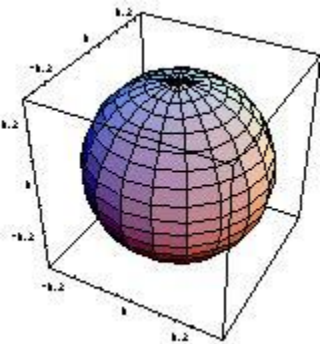
$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$: Σφαιρικές αρμονικές

$$\Theta_{l|m_l|}(\theta) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$$

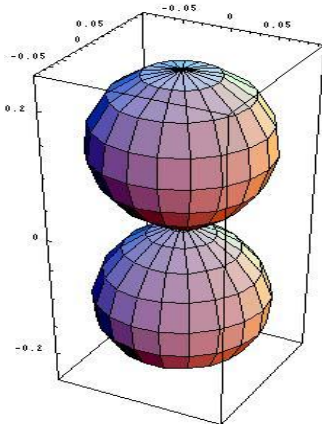
$\Theta_{l|m_l|}(\theta)$: Πολυώνυμα Legendre

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

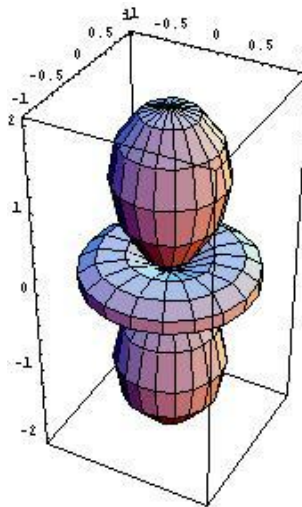
Y_{00}



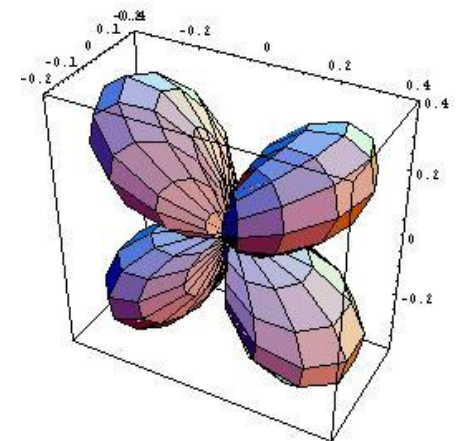
Y_{10}



Y_{20}



$Y_{21} + Y_{2-1}$



6. Σωματίδιο σε επιφάνεια σφαίρας (Περιστροφή 3D)

$$Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$: Σφαιρικές αρμονικές

$$\Theta_{l|m_l|}(\theta) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!} \right\}^{1/2} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$$

$\Theta_{l|m_l|}(\theta)$: Πολυώνυμα Legendre

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Κβάντωση ενέργειας περιστροφής

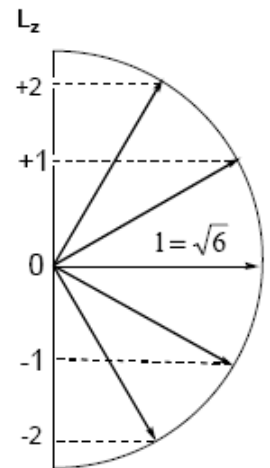
$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$L_z = \hbar m_l, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, l$$

Κβάντωση στροφορμής

$$L_z = L \cos \theta$$

Κλασσική μηχανική : $E = L^2/2I$



$l = 2$



6. Σωματίδιο σε επιφάνεια σφαίρας (Περιστροφή 3D)

$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$: Σφαιρικές αρμονικές

$$l = 0$$

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$l = 1$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r}$$

$$l = 2$$

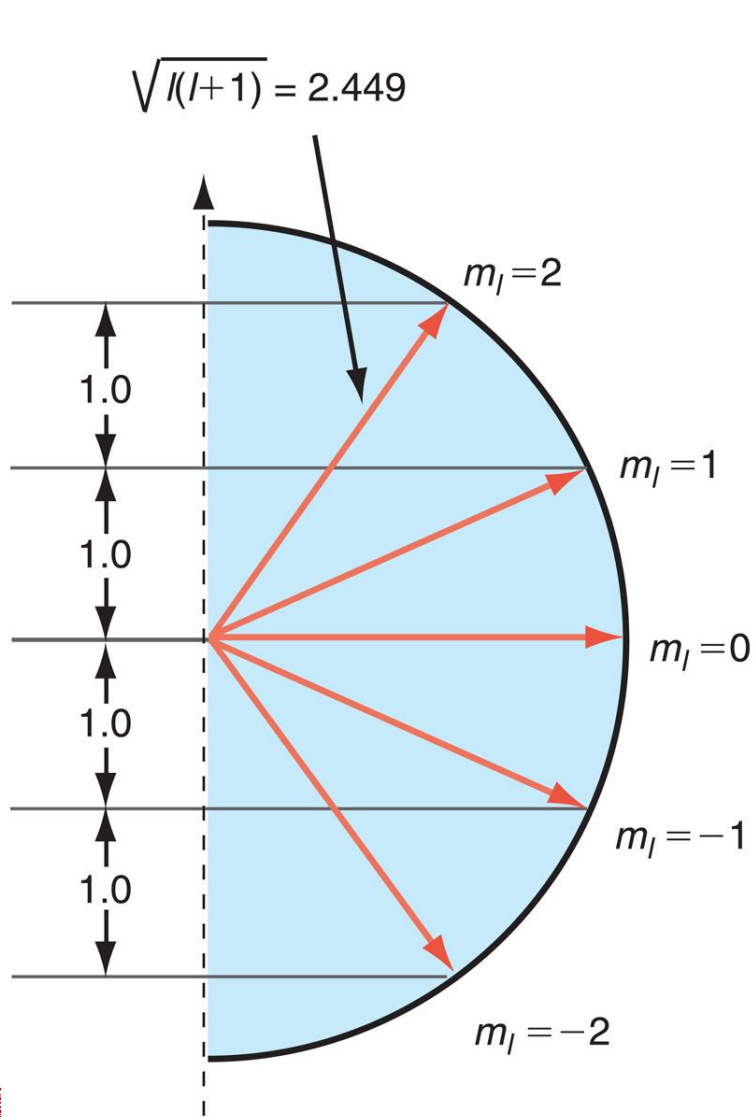
$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2}$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{(x \pm iy)z}{r^2}$$

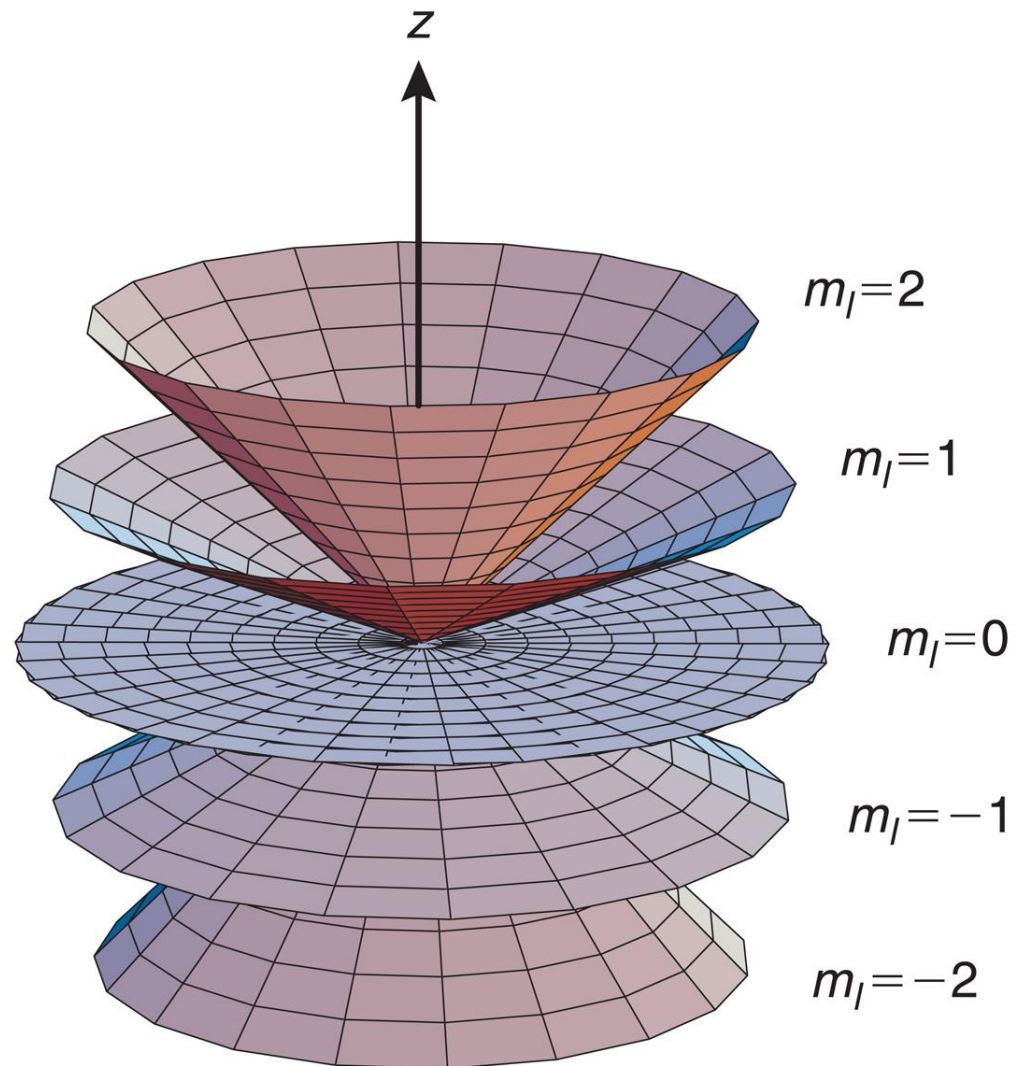
$$Y_{2,\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \left(\frac{x \pm iy}{r} \right)^2$$



6. Σωματίδιο σε επιφάνεια σφαίρας (Περιστροφή 3D)



© 2010 Pearson Education, Inc.



© 2010 Pearson Education, Inc.



Ασκήσεις

Το μόριο 1,3,5 εξατριένιο εμφανίζει εκτεταμένη συζυγία, οπότε θεωρούμε ότι τα π ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να κινούνται ελεύθερα και ανεξάρτητα μεταξύ τους καθ' όλο το μήκος του. Είναι ως εκ τούτου εφικτό να περιγραφεί ικανοποιητικά η κίνηση των π ηλεκτρονίων με βάση το μοντέλο του σωματιδίου σε πηγάδι δυναμικού απείρου βάθους. (βλέπε επίσης Εργ. Άσκηση B17)

α) Να προσδιορίσετε τη συνολική ενέργεια του συστήματος των π ηλεκτρονίων του μορίου στη θεμελιώδη στάθμη θεωρώντας ότι κάθε ενεργειακή στάθμη δέχεται μέχρι 2 ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια να υπολογίσετε την ενέργεια που αντιστοιχεί στην 1^η και 2^η διεγερμένη κατάσταση και το αντίστοιχο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για τη διέγερση.

β) Τι αναμένετε να προκύψει, όσον αφορά στο μήκος κύματος διέγερσης, αν αυξηθεί το μήκος του συζυγιακού πολυενίου; Να αιτιολογήσετε.

γ) Να επεκτείνετε την απάντησή σας στο (β) δίνοντας διάγραμμα ΔE ως συνάρτηση του αριθμού διπλών δεσμών για τιμές του n : 3-7.

Μέσο μήκος δεσμού μεταξύ γειτονικών ατόμων C στην αλυσίδα : $R = 1,4 \text{ \AA}$

Για τις καταστάσεις $u=0$ και $u=1$ του απλού αρμονικού ταλαντωτή να υπολογίσετε τα ακόλουθα.

$\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p_x \rangle$, $\langle p_x^2 \rangle$ και τη διασπορά (σ) της μέσης θέσης και της μέσης ορμής.

Επίσης να επιβεβαιώσετε την ισχύ της αρχής της αβεβαιότητας στον αρμονικό ταλαντωτή.

Έστω σωματίο που περιφέρεται σε επιφάνεια σφαίρας (3D).

Να υπολογίσετε το μέτρο του διανύσματος της τροχιακής στροφορμής αν ο κβαντικός αριθμός ℓ είναι : 0, 1, 2, 3.

Στην συνέχεια να υπολογίσετε τη γωνία που σχηματίζουν οι προβολές του διανύσματος ℓ με τον άξονα κβάντωσης της στροφορμής.

