ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

2. Κβαντομηχανική
(Γενικές έννοιες – ανασκόπηση)

ΧΗΜ-017, Φυσική-ΙΙ 2025-26

Σχετικές διαλέξεις, διαφάνειες, ασκήσεις

Βιβλιογραφία για μελέτη
AtΦΧ Κεφ. 7
HB_Κεφ. 2, 4
TR_Κεφ.1-5, 8, 9
CHEM^3_Κεφ.3

Ανασκόπηση Κβαντικής Μηχανικής

I. *Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική*

II. *Αξιώματα Κβαντικής Μηχανικής*

III. *Η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger*

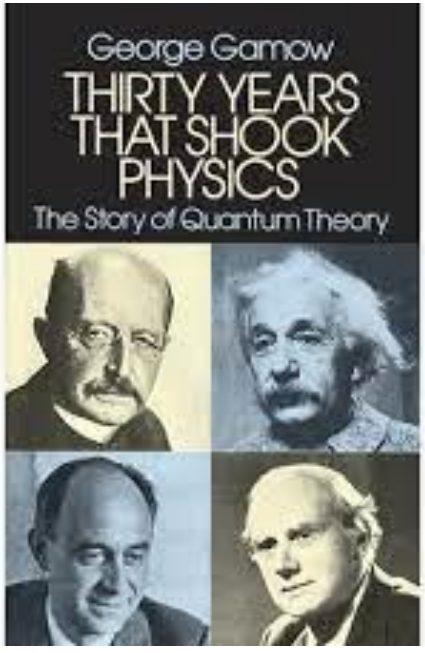
IV. *Αρχή αβεβαιότητας*

V. *Συμβολισμός Dirac (bra-ket)*

VI. *Παραδείγματα λύσης εξίσωσης του Schrödinger*

- *ελεύθερο σωμάτιο*
- *σωμάτιο σε 1, 2-, 3-διάστατο φρεάτιο δυναμικού*
- *μονοδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής*
- *περιστροφή σε 2 και 3 διαστάσεις, στροφορμή*



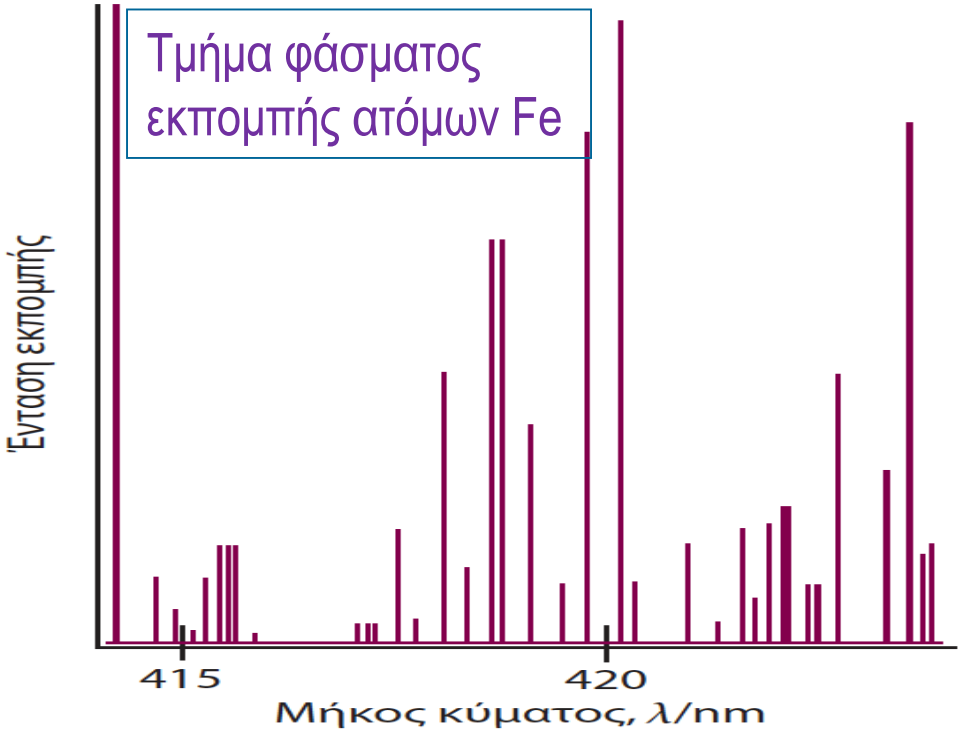


Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική *

Ανεπίλυτα puzzle της κλασσικής φυσικής στις αρχές του 20ου 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)



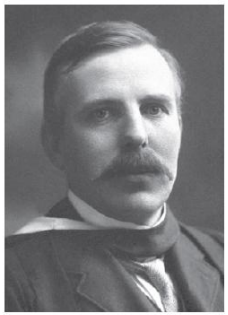
1910
Μέτρηση του φορτίου του
ηλεκτρονίου από τον Millikan
(Εικ. 3.2)



1924
L. de Broglie's
Κυματοσωματιδιακός
δυϊσμός (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)

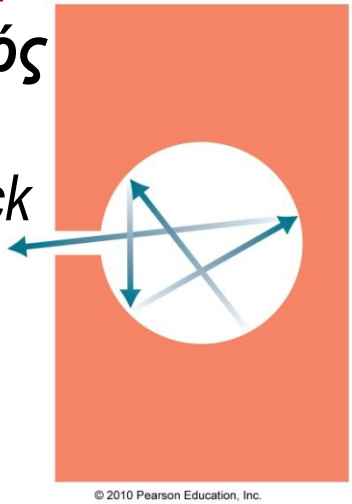
Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

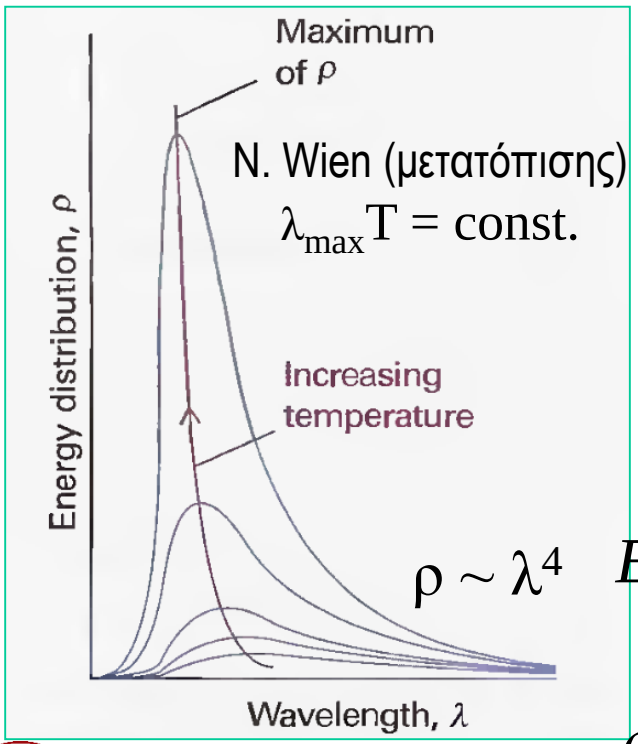
Υπόθεση Planck (1900): Κβάντωση της ενέργειας του φωτός

Nobel Φυσικής 1918

$$E = nh\nu$$

h : σταθερά του Planck
6,626x10^{-34} Js





P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*

Ακτινοβολία μέλανος σώματος

Κλασσική Φυσική : $E_{osc} = k_B T$

N. Stefan-Boltzmann : $M = \sigma T^4$ σ: 5.670x10^{-8} W/m^{2}K^4

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

(Υπεριώδης καταστροφή)

σταθερά Boltzmann
k_B = 1.38x10^{-23} J K^{-1}

Νόμος Planck

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

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

http://www.chemteam.info/Chem-History/Planck-1901/Planck-1901.html

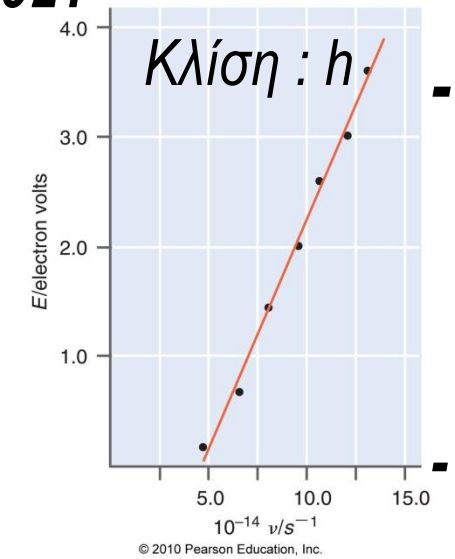
Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Einstein (1905): ***Δυαδική φύση του φωτός.***

ΦΩΣ : Η/Μ κύμα ↔ σωματίδιο (φωτόνιο)

Nobel Φυσικής 1921

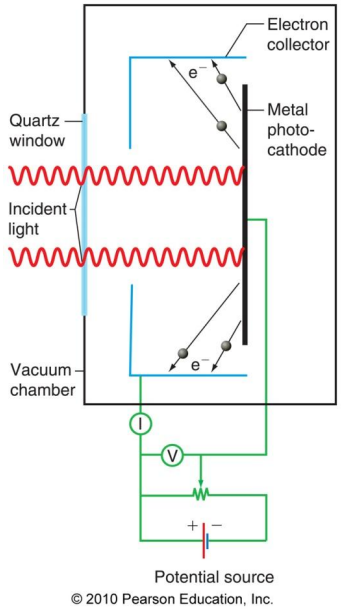
$$E = h\nu \qquad p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$



- Ερμηνεία φωτοηλεκτρικού φαινομένου

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

Φ : έργο εξαγωγής



- Θερμοχωρητικότητα στερεών (κβάντωση ενέργειας ύλης)

$$(C_V)_{vib} = \left(\frac{\partial E_\upsilon}{\partial T}\right)_V = Nk_B\left(\frac{\Theta_\upsilon}{T}\right)^2\left(\frac{e^{\Theta_\upsilon/T}}{(e^{\Theta_\upsilon/T}-1)^2}\right)$$

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 δλδ είναι ηλεκτρόνια.

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

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

ΦΩΣ : Η/Μ κύμα ↔ σωματίδιο (φωτόνιο)

Einstein - Nobel Φυσικής (1921): Ερμηνεία φωτοηλεκτρικού φαινομένου

Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο – Πειραματικές παρατηρήσεις

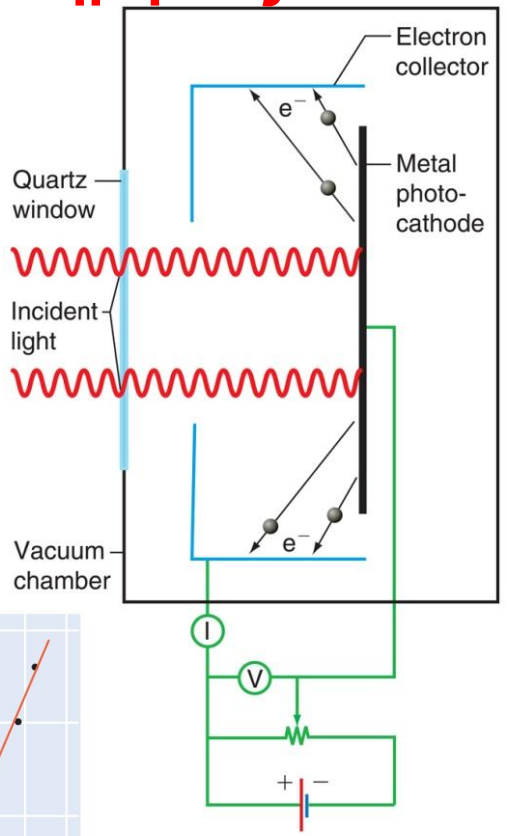
Ηλεκτρικό ρεύμα (i) ~ Έντασης δέσμης φωτός (I)

Μέγιστη ταχύτητα ηλεκτρονίων (υ_{max}) ≠ f(I)

Μέγιστη ταχύτητα ηλεκτρονίων (υ_{max}) = f(ν)

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

Ακαριαία παρατήρηση ροής ηλεκτρικού ρεύματος με την ακτινοβόληση του στόχου.

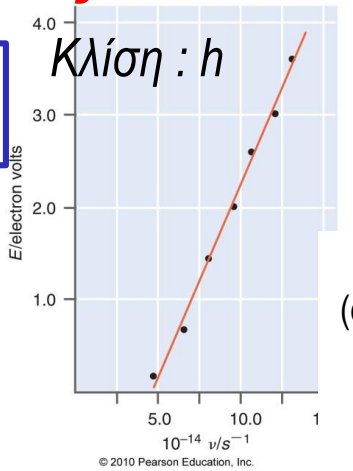


A. Einstein (1905) : Δυαδική φύση του φωτός

ΦΩΣ : Η/Μ κύμα ↔ σωματίδιο (φωτόνιο)

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

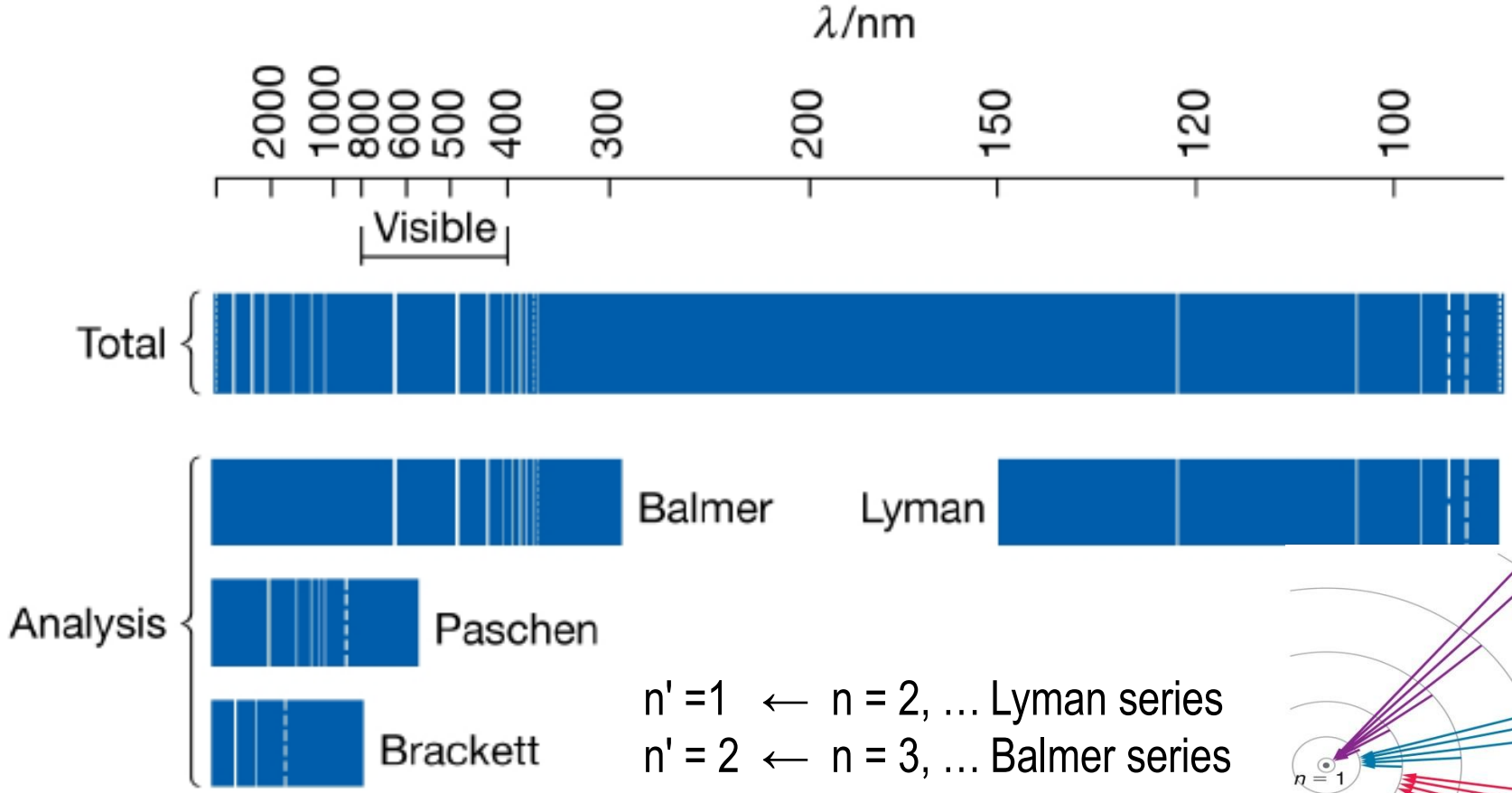
E_e : Κινητική ενέργεια e
ν : συχνότητα φωτός
φ : έργο εξαγωγής
ή ενέργεια δέσμευσης ηλεκτρονίων (binding energy)



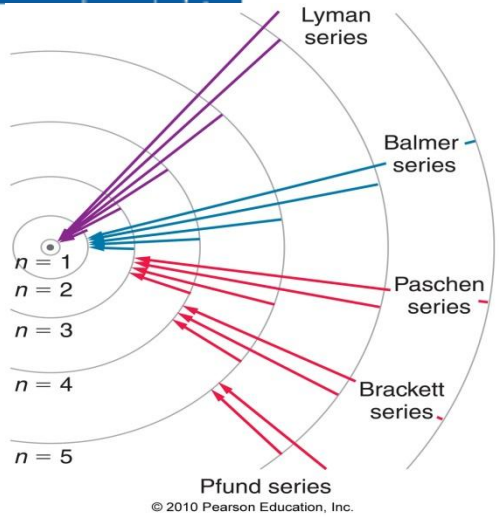
Εφαρμόζοντας κατάλληλη (ανάστροφη) τάση, V, μεταξύ καθόδου και συλλέκτη είναι εφικτή η αναστολή της εξαγωγής ηλεκτρονίων. Τότε ισχύει: eV = φ

Τα 30 χρόνια που άλλαξαν τη Φυσική

Το φάσμα εκπομπής του ατόμου του Υδρογόνου (Η)



n' =1 ← n = 2, … Lyman series
n' = 2 ← n = 3, … Balmer series
n' = 3 ← n = 4, … Paschen series
n' = 4 ← n = 5, … Brackett series



Η παρατήρηση φασματικών γραμμών σε πολύ καλά καθορισμένα μήκη κύματος υποδηλώνει μεταβάσεις μεταξύ διακριτών ενεργειακών καταστάσεων

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 (ℓ = nℏ)

Nobel Φυσικής 1922

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8h^2\varepsilon_o^2 n^2} = -R_H \frac{1}{n^2}$$

βλ. TR_Κεφ.2.3

- ***Ερμηνεία φάσματος εκπομπής υδρογόνου***

Συνδυαστική αρχή του Ritz

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

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

Terms, Φασματοσκ. όροι

Το άτομο του Υδρογόνου : Ενεργειακά επίπεδα

$$E_n = -\left[\frac{4\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^{\,2} \hbar^2}\right]\frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3...$$

n' =1 ← n = 2, … Lyman series
n' = 2 ← n = 3, … Balmer series
n' = 3 ← n = 4, … Paschen series
n' = 4 ← n = 5, … Brackett series

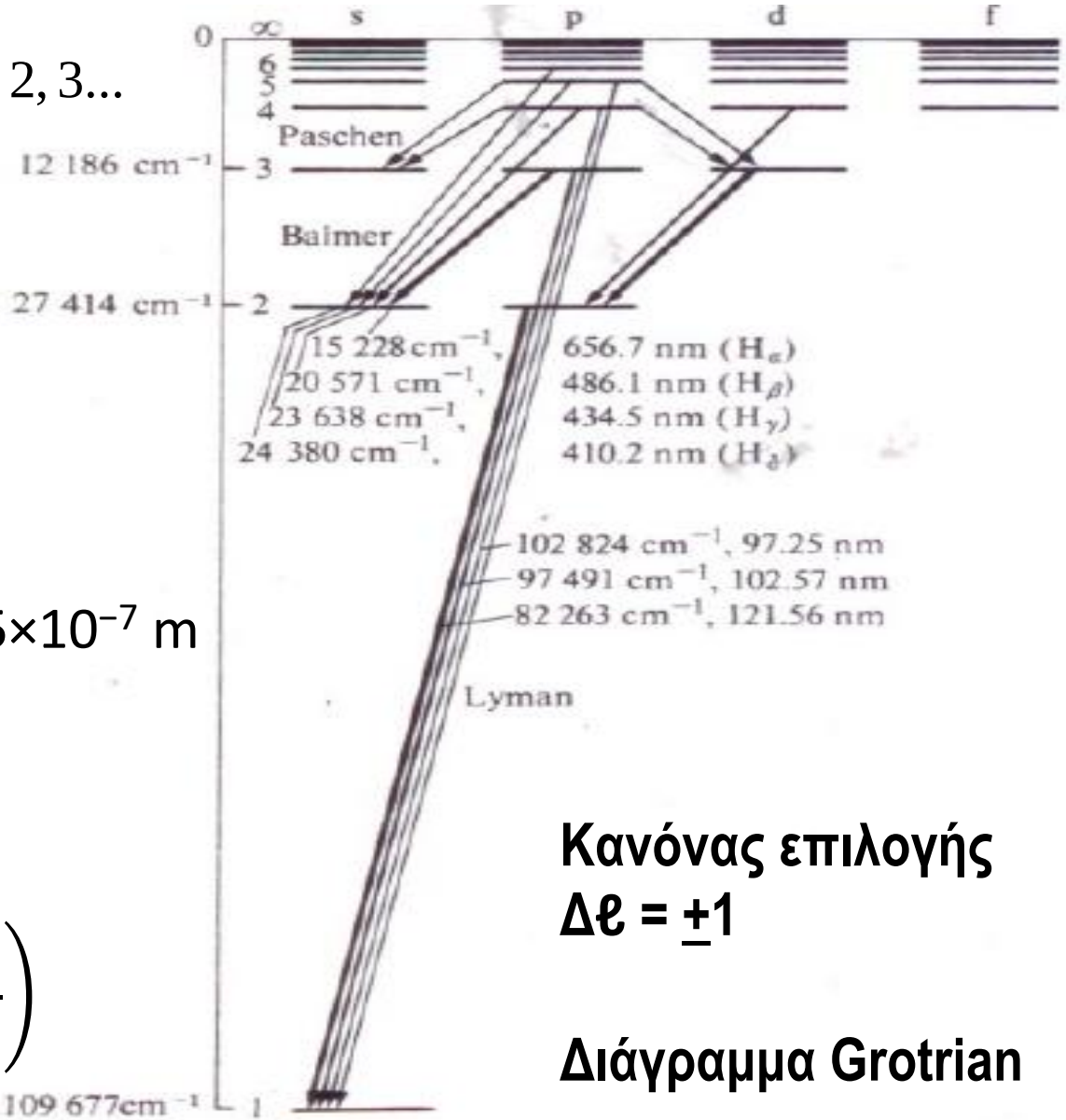
Εξίσωση Balmer

$$\lambda = \mathrm{B}\left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2}\right) \qquad \mathrm{B} = 3.645\times10^{-7}\ \mathrm{m}$$

Εξίσωση Rydberg (Bohr)

[$R_H = 1.09677583\times10^7\ m^{-1}$]

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$



Κανόνας επιλογής
Δℓ = ±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 σωμάτιο με μάζα m και ταχύτητα υ (ορμή p = mυ).*

ΥΛΗ : σωμάτιο ↔ Η/Μ κύμα

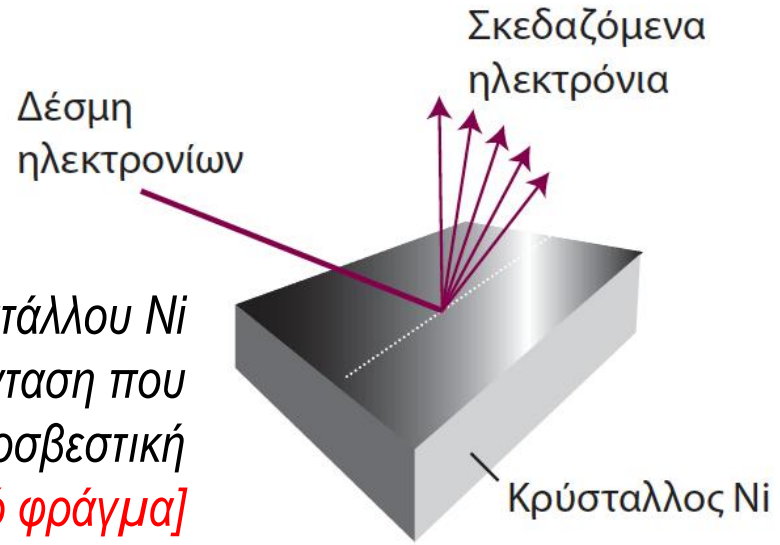
Nobel Φυσικής 1929

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\upsilon}$$

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

Πείραμα Davisson-Germer, 1927 :

Περίθλαση ηλεκτρονίων από κρύσταλλο Ni
(54 eV, 0,352 nm, θ = ?)



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

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), γιά 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 έιναι 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) (λ = 1,226 Å)

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 Å να υπολογισθεί η γωνία κατά την οποία εμφανίζει μέγιστο η 1ης τάξης περίθλαση του «κύματος» των ηλεκτρονίων. (HB 2-8) (θ = 50,9^{o}). 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 : $$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\upsilon^2}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial t^2}$$

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

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

Κυματική εξίσωση :

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

De Broglie

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

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

Χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

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



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 :*

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

- *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 σωμάτιο / 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 r και r + dr.*

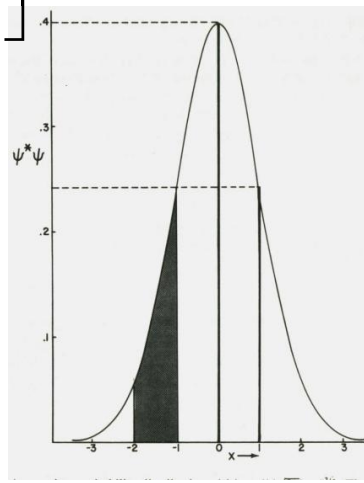


** Ενδέχεται να είναι μιγαδική*

Παράδειγμα (πυκνότητα πιθανότητας)

Έστω σωμάτιο που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση :

$$\Psi(x) = \left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}\right]^{1/2}$$ ***Για σ = 1 (?)*** $\longrightarrow$ $$\Psi(x) = \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}\right]^{1/2}$$



Η πιθανότητα το σωμάτιο να βρίσκεται στη θέση x+dx είναι γενικά : $$P(x) = \Psi^* \Psi dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2}} dx$$

<u>Στις θέσεις x = 0 και x = 1</u> : $P(x = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ *: max*

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

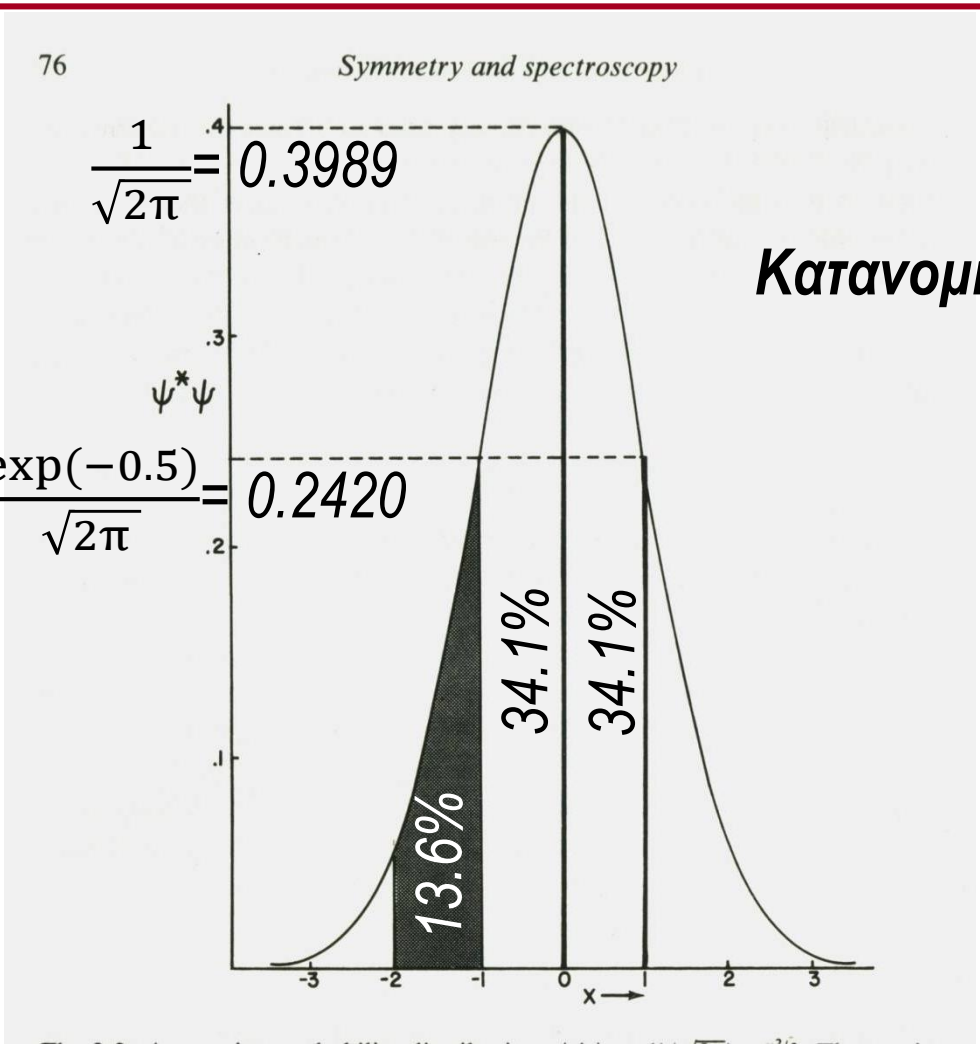
Η πιθανότητα το σωμάτιο να βρίσκεται σε όλο το χώρο είναι : P = 1

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: AtΦX-Τμήμα Πηγών, Μέρος 1, σελ.870.

(?) : διαστάσεις

Παράδειγμα (πιθανότητα)



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

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

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.

Αξιώματα της Κβαντικής Μηχανικής

2. ***Τελεστές (Operators)***

Σε κάθε μετρήσιμη/παρατηρήσιμη φυσική ιδιότητα A (observable), αντιστοιχεί ένας κβαντομηχανικός (ερμιτιανός) τελεστής Â.

Πειραματική μέτρηση ισοδυναμεί με δράση του τελεστή Â επί της κυματοσυνάρτησης Ψ.

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

Ψ : ιδιοσυνάρτηση α : ιδιοτιμή

Για α ε R Â : Ερμιτιανός τελεστής (hermitian)

Ερμιτιανός τελεστής

- *Πραγματικές ιδιοτιμές*
- *Πλήρες σύνολο ορθοκανονικών ιδιοσυναρτήσεων, Ψ_i*

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

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

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

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

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

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

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 x

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

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

$$\hat{x} = x$$

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

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

$$\hat{l}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$$

$$= -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

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

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 Η

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

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}. $\hat{H}\,\psi_{3pz} =$ ……

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.

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

Διασπορά (τυπική απόκλιση) της μέσης τιμής

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

A. *Αν Ψ_i ιδιοσυνάρτηση του $\hat{A}$ τότε κάθε μέτρηση θα δώσει ως αποτέλεσμα <u>την</u> 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***

Β. *Αν η Ψ δεν αποτελεί ιδιοσυνάρτηση του Â είναι εφικτό να εκφρασθεί ως γραμμικός συνδυασμός ιδιοσυναρτήσεων του τελεστή Â .*

$$\textbf{Γενικά : } \Psi = \Sigma c_i \Psi_i$$

Μέτρηση = Προβολή συστήματος σε ιδιο-κατάσταση

Κάθε μέτρηση του Α, δηλαδή δράση του τελεστή Â 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 ZAPI 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)

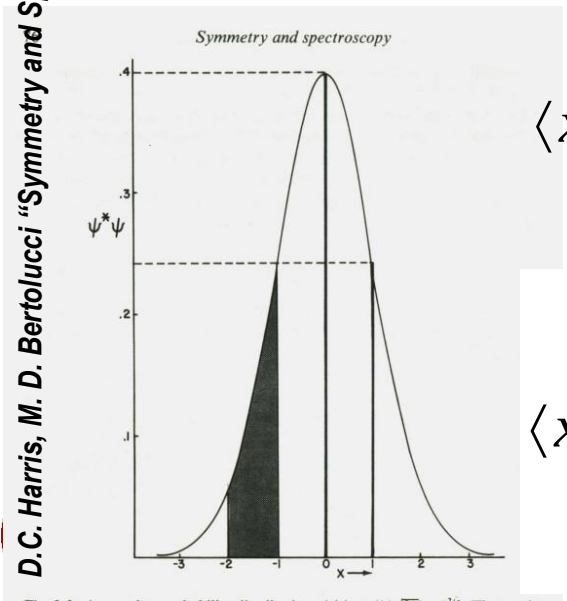
Έστω σωμάτιο που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση :

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

Κατανομή πιθανότητας, $\Psi(x)^2$
→ Συνάρτηση Gauss

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)*



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

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

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

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

Τα συγκεκριμένα ολοκληρώματα είναι ειδικά και δίνονται σε πίνακες. Μπορείτε να τα βρείτε σε βιβλία μαθηματικών και στο διαδίκτυο. Δείτε επίσης: AtΦΧ-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 :

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

Εστω κυματοσυνάρτηση, η οποία αποτελεί στάσιμη κατάσταση του συστήματος:

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

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-ηλεκτρονιακό 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 οτι η ακόλουθη ψ_{He} είναι αντισυμμετρική)***

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

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

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



Η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

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

Λύση της εξίσωσης :

- *Κυματοσυνάρτηση* *Ψ(x,y,z)* *ιδιοσυνάρτηση*
- *Ενέργεια* *E* *ιδιοτιμές*
- *Κάθε φυσική ιδιότητα A που περιγράφεται από αντίστοιχο τελεστή Â*

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

Ĥ : 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

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

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) → (r,θ,φ)

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

Laplacian

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

Legendrian



Η χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger

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

Χαρακτηριστικά των ιδιοσυναρτήσεων της εξίσωσης Schrödinger

1. *Άπειρες ιδιοσυναρτήσεις Ψ_i με αντίστοιχες ιδιοτιμές E_i*
2. *Αν $\Psi_i \neq \Psi_j$ και $E_i = E_j$ τοτε 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*

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



Διασπορά μέτρησης

Μέσος όρος φυσ. ιδιότητας = Αναμενόμενη τιμή τελεστή

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

$$< \mathrm{A} >= \frac{\int \Psi^*(\vec{r})\hat{\mathrm{A}}\Psi(\vec{r})d\vec{r}}{\int \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r})d\vec{r}}$$

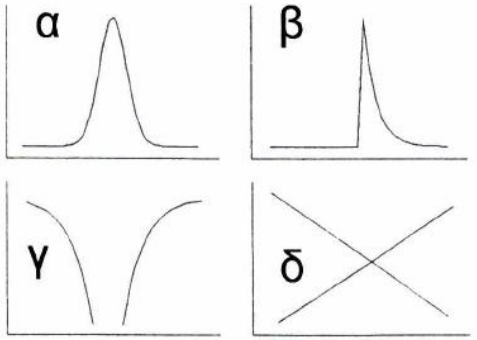
Διασπορά (τυπική απόκλιση) της μέσης τιμής

$$\sigma_{\mathrm{A}} = \delta A = \sqrt{\left\langle \mathrm{A}^2 \right\rangle - \left\langle \mathrm{A} \right\rangle^2}$$



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 οτι η συνάρτηση $\psi=x\exp(-x^2/2)$ 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 ,$\langle x\rangle$, $\langle x^2\rangle$, $\langle x\rangle^2$, $\langle p_x\rangle$, $\langle (p_x)^2\rangle$ και οι αντίστοιχες τιμές διασποράς σ_x και σ_{px}.

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 σωμάτιο (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 (-)

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

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

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

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

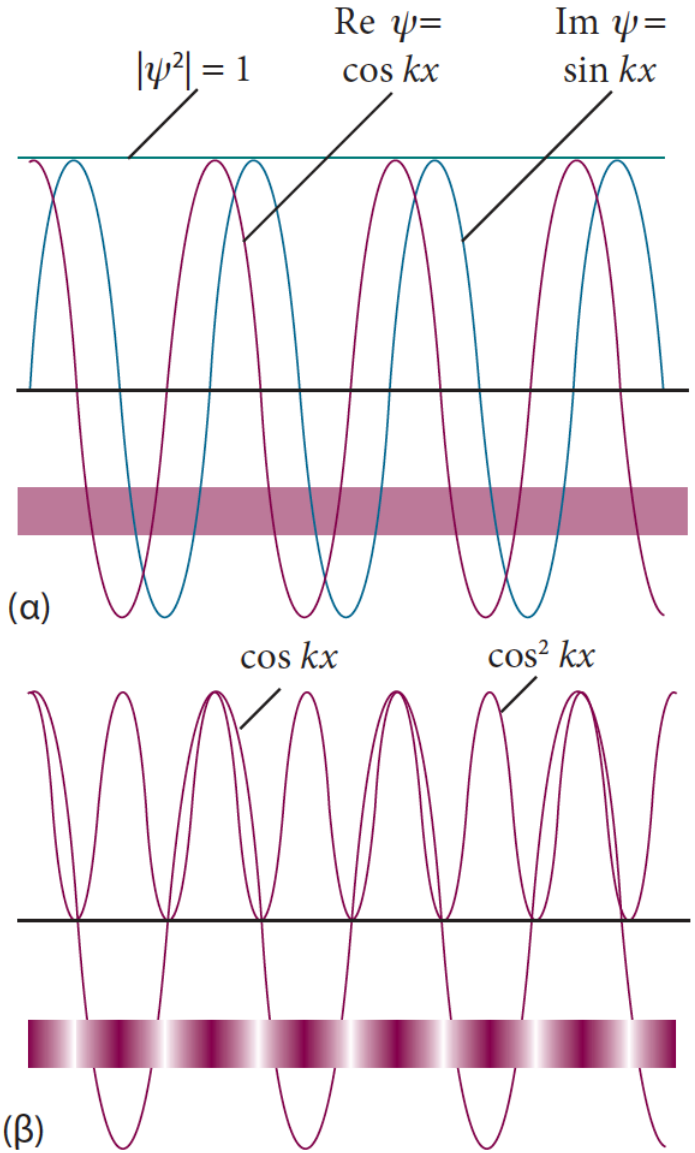
σταθερή και ανεξάρτητη της θέσης (μέγιστη αβεβαιότητα)

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.*

Εφαρμογές

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



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

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

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.

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

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

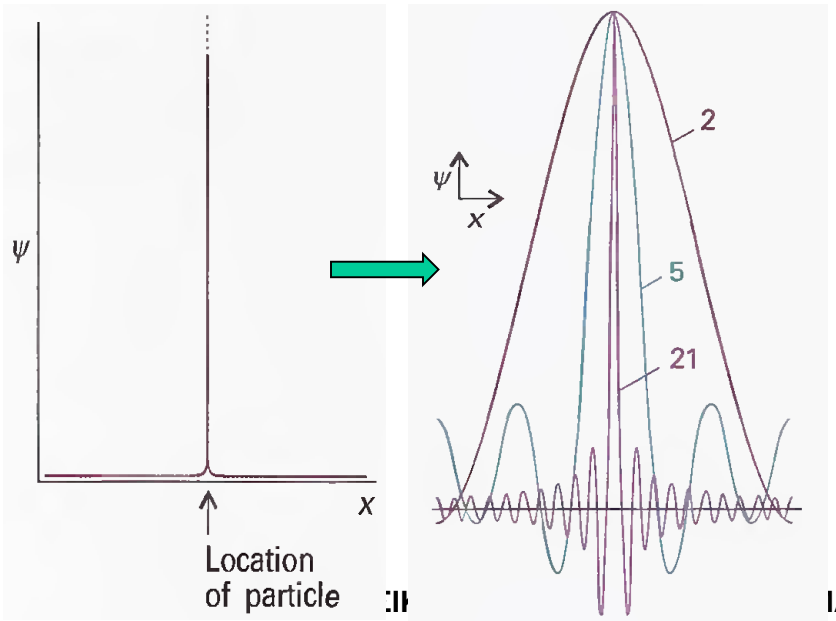
PETER ATKINS – JULIO DE PAULA, *ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2014

Αρχή αβεβαιότητας

W. Heisenberg

Δεν είναι δυνατή η ταυτόχρονη μέτρηση δύο <u>συμπληρωματικών</u> φυσικών ποσοτήτων χωρίς πεπερασμένη αβεβαιότητα.

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



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

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

P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*

2. Σωμάτιο σε μονοδιάστατο φρεάτιο δυναμικού – 1D

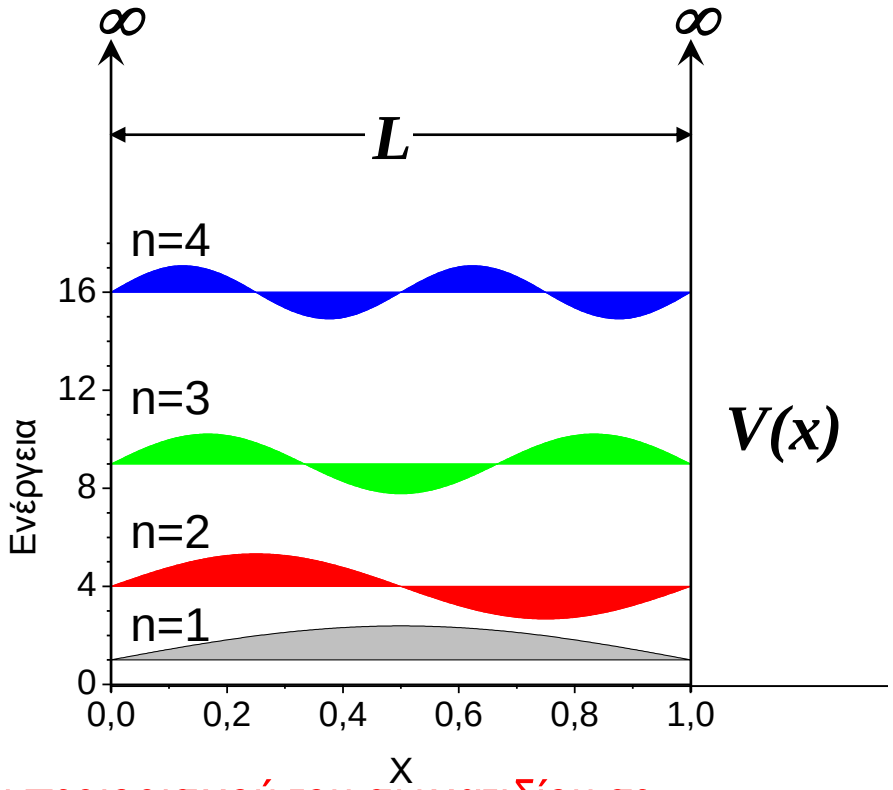
V(x) = 0 **0<x<L**

V(x) = ∞ **x<0, x>L**

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

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

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



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

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

Παρατηρήσεις

1. *Πιθανότητα εύρεσης του του σωματιδίου στη θέση x για n=1, 2, 3, …*

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

2. *Επίδραση εύρους φρέατος, L, στις ενεργειακές στάθμες*

Εφαρμογές

2. Σωμάτιο σε μονοδιάστατο φρεάτιο δυναμικού – 1D

Αρχή της αβεβαιότητας

1. Να υπολογιστούν : $\langle x \rangle, \langle x^2 \rangle, \langle p_x \rangle, \langle p_x^2 \rangle$

$(\delta x)(\delta p_x)$

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?

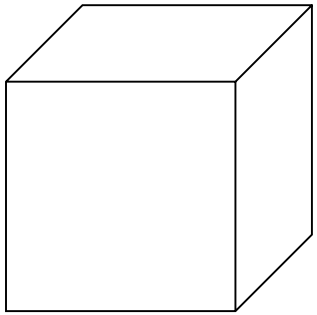
3. Γενίκευση για : $\Psi(x) = \Sigma c_i \Psi_i(x)$

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

5. Να υπολογίσετε τη διαφορά μεταξύ διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων.

Εφαρμογές

3. Σωμάτιο σε τρισδιάστατο φρεάτιο δυναμικού – 3D



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

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

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

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

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

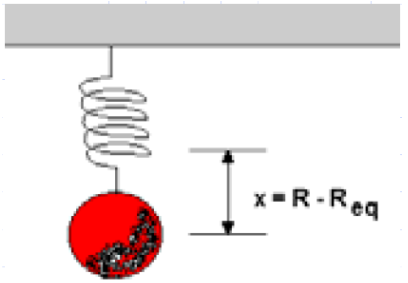
Συμμετρία φρεατίου και εκφυλισμός

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 Β17 : Μελέτη φασμάτων απορρόφησης και χρώματος συζυγιακών διενίων (καροτένια, πολυμεθίνια,...)*

Εφαρμογές

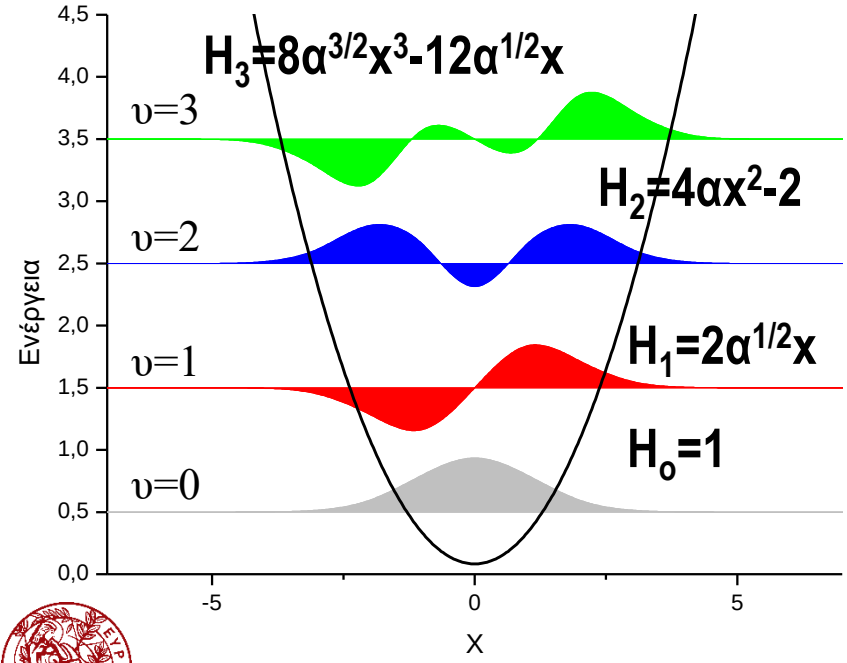
4. Μονοδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής



Εξίσωση του Schrödinger για 1-D Α.Τ.

$$\mathrm{H}\Psi = E\Psi$$

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



$$E_\upsilon = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad \upsilon = 0,1,2,3\ldots$$

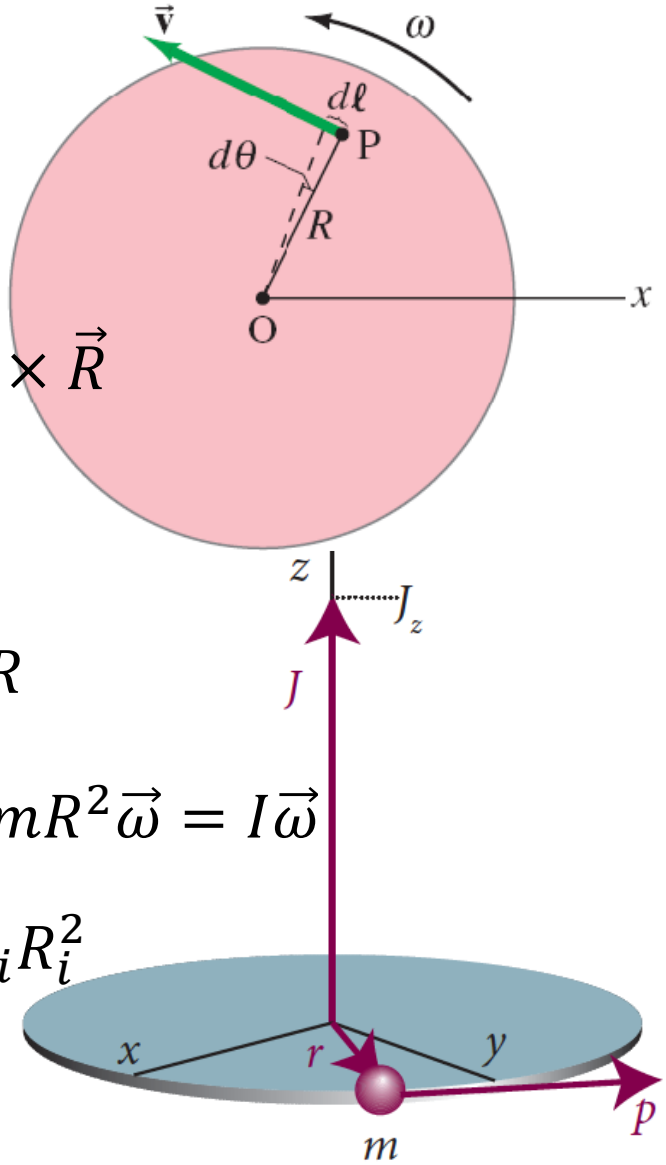
$$\Psi_\upsilon(x) = N_\upsilon H_\upsilon\left(a^{1/2}x\right)e^{-ax^2/2}$$

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

$$\mathbf{N}_\upsilon = \left(\frac{\mathbf{2}^\upsilon \upsilon!\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}}\right)^{-1/2}$$

Περιστροφική Κίνηση (βασικές έννοιες από την Κλασσική Φυσική)

Ορισμοί, βασικές σχέσεις



Γωνιακή μετατόπιση (τόξο ℓ) : $\theta = \frac{\ell}{R}$

Γωνιακή ταχύτητα : $\omega = \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{R}\frac{d\ell}{dt} = \frac{v}{R}$ $\quad \vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{R}$

Κεντρομόλος επιτάχυνση : $a = \frac{v^2}{R}$ (σταθερό ω)

Κεντρομόλος δύναμη : $\vec{F} = m\vec{a} = m\frac{v^2}{R} = m\omega^2 R$

Στροφορμή : $\vec{J} = \vec{R} \times \vec{p} = \vec{R} \times m\left(\vec{\omega} \times \vec{R}\right) = mR^2\vec{\omega} = I\vec{\omega}$

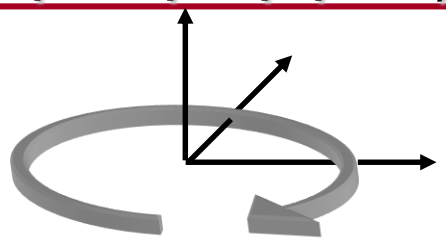
Ροπή αδράνειας : $I = mR^2$ ή $I = \sum_i m_i R_i^2$

Ενέργεια : $E = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{J^2}{2I}$

Εφαρμογές

5. Σωματίδιο σε δακτύλιο (Περιστροφή 2D)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)$$



Εξίσωση Schrödinger

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

Κβάντωση ενέργειας περιστροφής

Κβάντωση στροφορμής

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\phi} \quad \kappa\alpha\iota \quad E_{m_l} = \frac{\hbar^2}{2I}m_l^2, \quad m_l = 0,\pm1,\pm2,\ldots$$

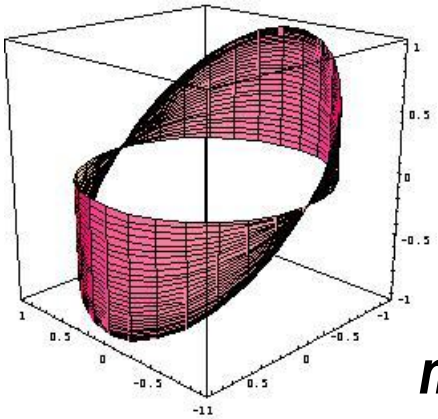
$$L_z = \hbar m_l$$

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi+2\pi)$$ *Συνοριακή συνθήκη*

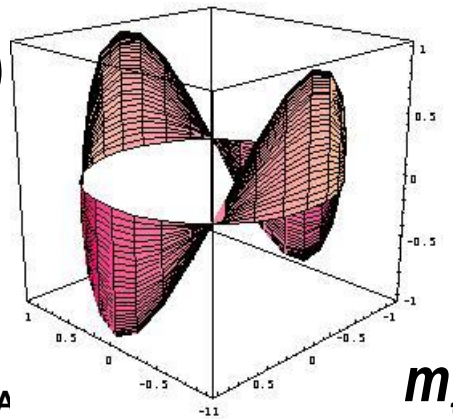
$$\Phi^*_{m_l}(\phi)\Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{2\pi}$$

I = mr² *: Ροπή Αδράνειας,* ***E = L²/2I*** *: Κινητική ενέργεια*

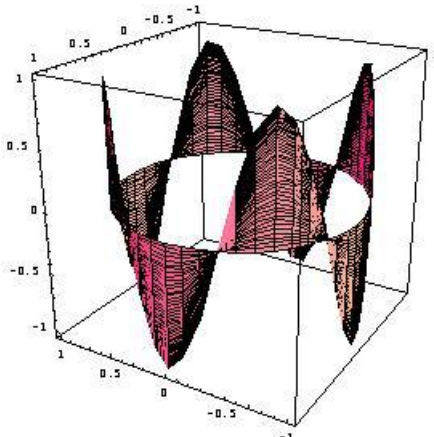
ReΦ(φ)



$m_\ell = 1$



$m_\ell = 2$



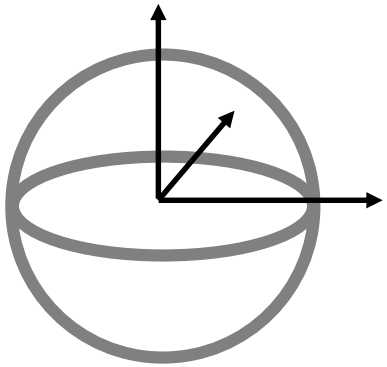
$m_\ell = 4$

Εφαρμογές

6. Σωματίδιο σε επιφάνεια σφαίρας (Περιστροφή 3D)

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

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



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

$\hbar$

∇^2: ***Τελεστής Laplace***

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

Λ^2 : Legendrian

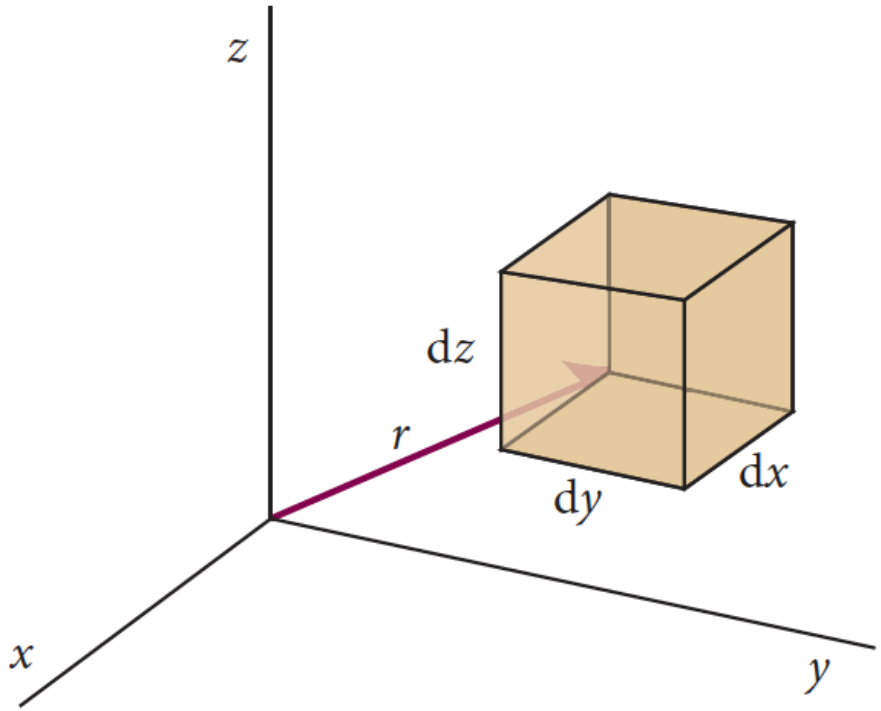
Σε επιφάνεια σφαίρας, r = σταθ., άρα $dr = 0$ και

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\Lambda^2$$

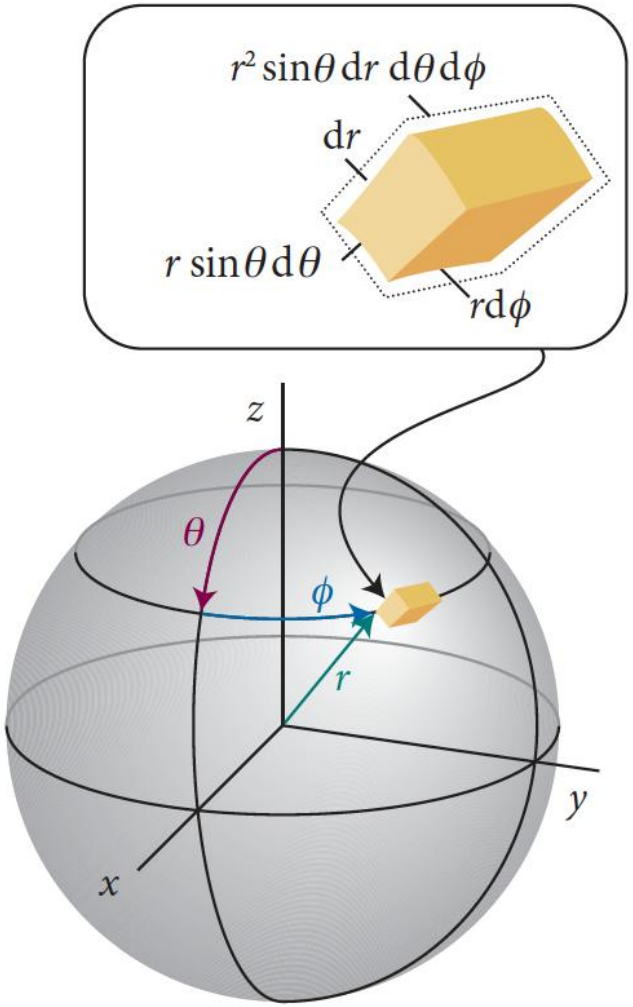
Για την επίλυση θέτουμε: Ψ = Ψ(r,θ,φ) = R(r)Θ(θ)Φ(φ) (dr = 0)

Εφαρμογές

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 $d\tau = dxdydz$ 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.

Εφαρμογές

6. Σωματίδιο σε επιφάνεια σφαίρας (Περιστροφή 3D)

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

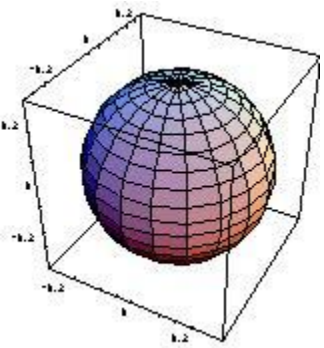
$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$: ***Σφαιρικές αρμονικές***

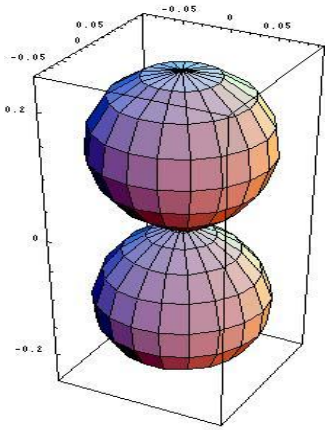
$$\Theta_{l|m_l|}(\theta) = \left\{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!}\right\}^{1/2} P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$$

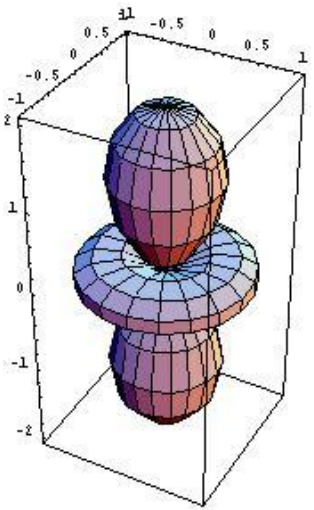
$\Theta_{l|m_l|}(\theta)$: ***Πολυώνυμα Legendre***

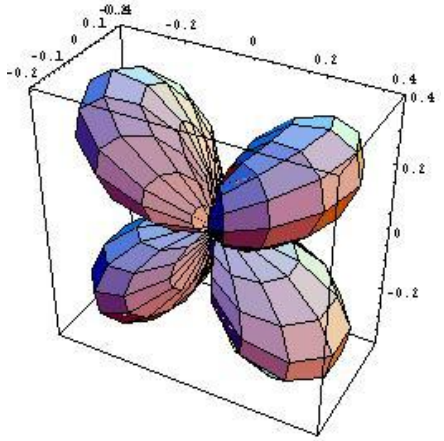
$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$$

Y_{00} ***Y_{10}*** ***Y_{20}*** ***$Y_{21} + Y_{2-1}$***









Εφαρμογές

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***

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}, \quad m_l = 0, \pm1, \pm2, ..., \pm l$$

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

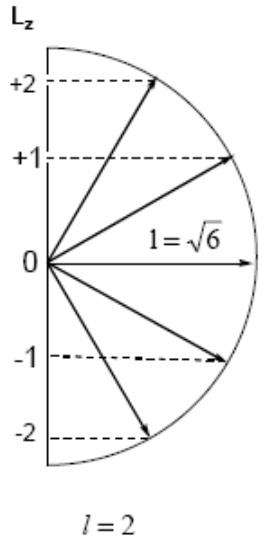
Κβάντωση ενέργειας περιστροφής

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

$$L_z = \hbar m_l, \quad m_l = 0, \pm1, \pm2, ..., l$$

Κβάντωση στροφορμής

$L_z = L\cos\theta$



Κλασσική μηχανική : $E = L^2/2I$

Εφαρμογές

6. Σωματίδιο σε επιφάνεια σφαίρας (Περιστροφή 3D)

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

$$l = 0$$

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

$$l = 1$$

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

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

$$l = 2$$

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

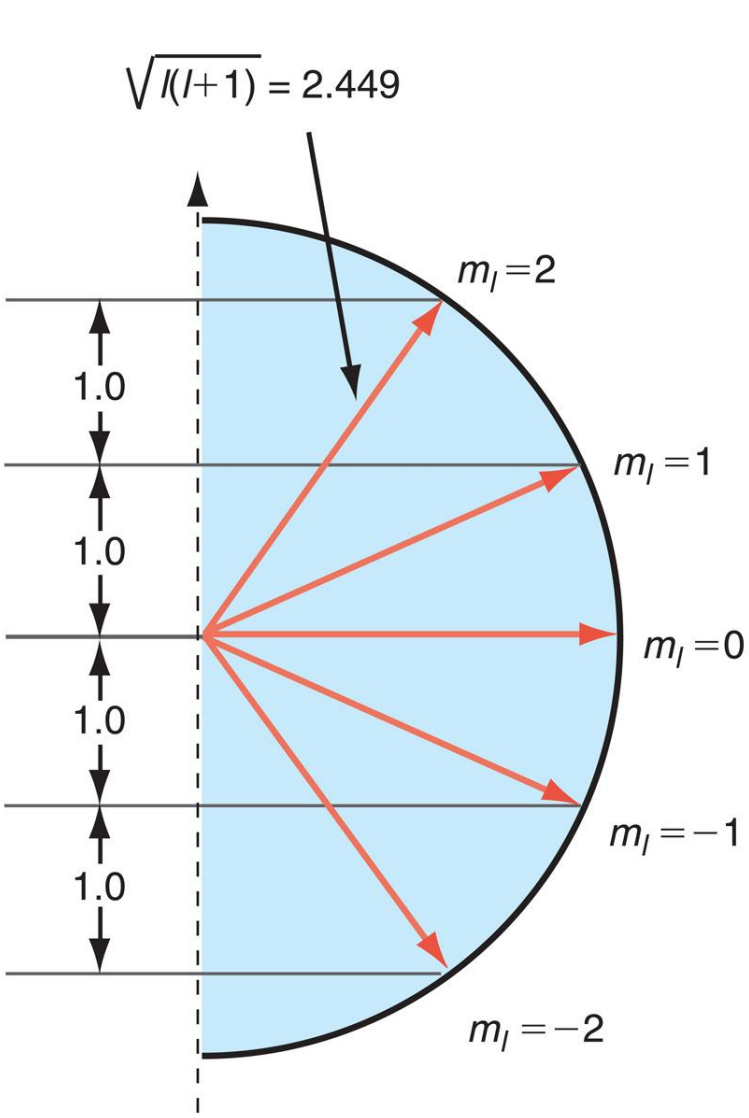
$$Y_{2,\pm 1} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\frac{(x \pm iy)z}{r^2}$$

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

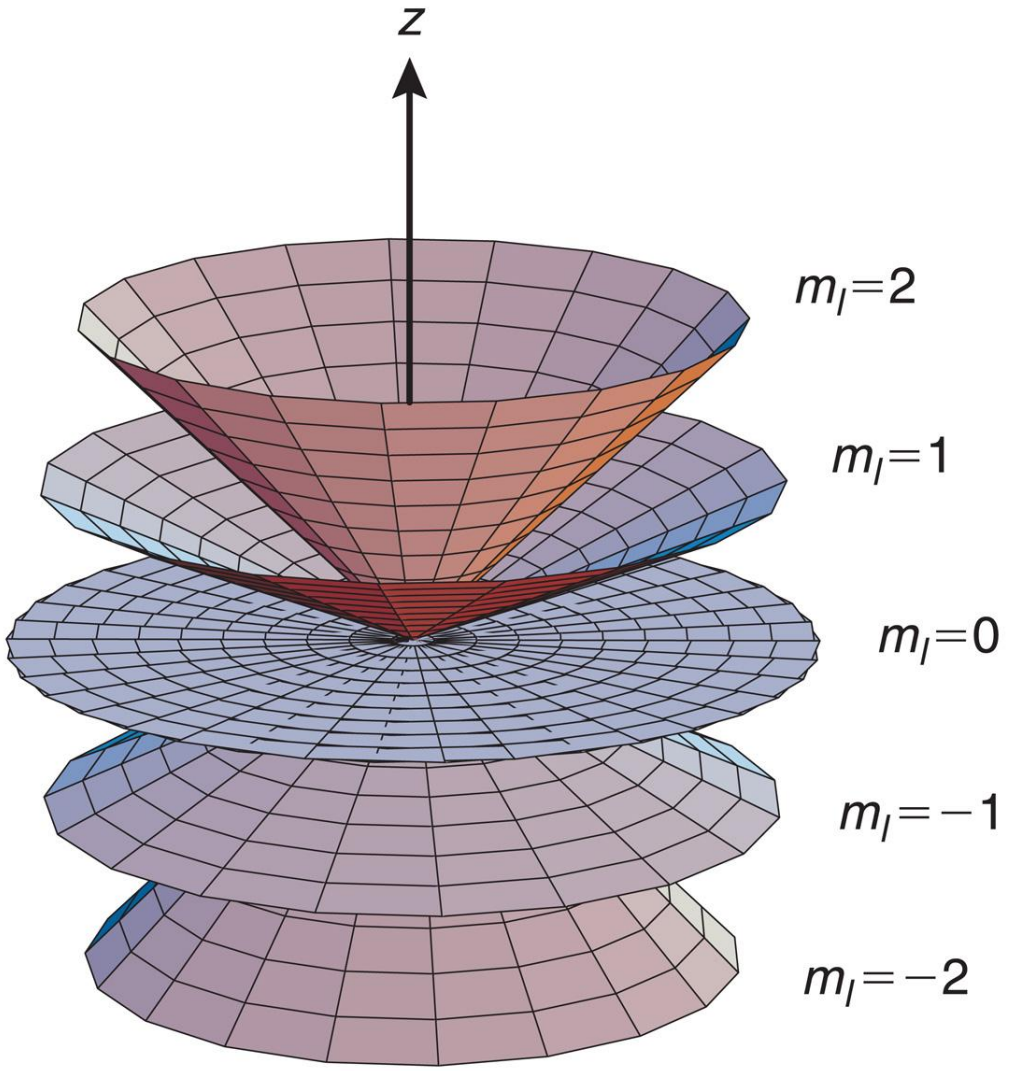


Εφαρμογές

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 Β17)

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 ΔΕ ως συνάρτηση του αριθμού διπλών δεσμών για τιμές του n : 3-7.

Μέσο μήκος δεσμού μεταξύ γειτονικών ατόμων C στην αλυσίδα : R = 1,4 Å

Για τις καταστάσεις υ=0 και υ=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 σωμάτιο 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 σχηματίσουν οι προβολές του διανύσματος ℓ με τον άξονα κβάντωσης της στροφορμής.