ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 39 +)

Σταύρος Κ. Φαράντος

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

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2019

Πως Γράφω την Εξίσωση Schrödinger για $n-$Σωματίδια

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

$$E = E_{kin} + V \tag{1}$$

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

$$\begin{aligned} E &= H(\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_n, \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \\ H(\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_n, \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) &= \frac{1}{2m_1}|\vec{p}_1|^2 + \cdots + \frac{1}{2m_n}|\vec{p}_n|^2 + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \qquad (2) \\ &= \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{2m_k}(p_{x_k}^2 + p_{y_k}^2 + p_{z_k}^2) + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \qquad (3) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \vec{r}_k &= (x_k, y_k, z_k)^T \\ r_k^2 &= x_k^2 + y_k^2 + z_k^2 \\ \vec{p}_k &= (p_{x_k}, p_{y_k}, p_{z_k}) \\ p_k^2 &= p_{x_k}^2 + p_{y_k}^2 + p_{z_k}^2 \end{aligned} \tag{4}$$

Πως Γράφω την Εξίσωση Schrödinger για $n-$Σωματίδια

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

$$
\begin{aligned}
(x_k, y_k, z_k) &\rightarrow (\hat{x}_k, \hat{y}_k, \hat{z}_k) = (x_k, y_k, z_k) && (5)\\
p_{x_k} &\rightarrow \hat{p}_{x_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad i = \sqrt{-1} && (6)\\
p_{y_k} &\rightarrow \hat{p}_{y_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y_k} && (7)\\
p_{z_k} &\rightarrow \hat{p}_{z_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z_k} && (8)\\
H(\vec{p}, \vec{r}) &\rightarrow \hat{H} && (9)\\
\hat{H} &= \sum_{k=1}^{n} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \right] + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) && (10)
\end{aligned}
$$

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

Πως Γράφω την Εξίσωση Schrödinger για $n-$Σωματίδια

Χρονοανεξάρτητη Εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) = E\psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n) \tag{11}$$

$$\sum_{k=1}^{n}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_k}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_k^2}\right)\right] + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n)\psi = E\psi \tag{12}$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi \tag{13}$$

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

$$\begin{aligned} P(x,y,z) &= |\psi(x,y,z)|^2 dxdydz \\ \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz\, P(x,y,z) &= 1 \end{aligned} \tag{14}$$

Πως Γράφω την Εξίσωση Schrödinger για $n-$Σωματίδια

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

Δείξτε ότι οι συναρτήσεις $\psi_{p_x}(x) = 1/\sqrt{2\pi}\exp(ip_x x/\hbar)$ είναι ιδιοσυναρτήσεις της

$$\hat{p}_x \psi_{p_x}(x) = p_x \psi_{p_x}(x) \tag{15}$$

Ένα σωματίδιο που κινείται ελεύθερα στον Ευκλείδειο $3D-$χώρο έχει ως λύσεις της εξίσωσης Schrödinger τις ιδιοσυναρτήσεις

$$\psi_p(x,y,z,t) = (2\pi)^{-3/2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left((xp_x + yp_y + zp_z) - Et\right)\right] \tag{16}$$

$$= (2\pi)^{-3/2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{r}\cdot\vec{p} - Et)\right] \tag{17}$$

$$E = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m \tag{18}$$

Σωματίδιο σε Τριδιάστατο Απειρόβαθο Κουτί

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

Η εξίσωση Schrödinger διαχωρίζεται σε τρεις διαφορικές εξσώσεις, μία για κάθε διάσταση. Οι λύσεις είναι το γινόμενο των κανονικοποιημένων λύσεων που βρέθηκαν στη μονοδιάστατη περίπτωση.

$$\psi^{(i,j,k)}(x,y,z) = \psi_x^i(x)\ \psi_y^j(y)\ \psi_z^k(z), \tag{19}$$

όπου

$$\psi_z^k(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k\pi}{L} z\right) \tag{20}$$

Ομοίως για τα $\psi_x^i(x)$ και $\psi_y^j(y)$.
Η ολική ενέργεια είναι

$$E^{(i,j,k)} = E_x^i + E_y^j + E_z^k, \quad (i,j,k) = 1,2,\ldots,\infty \tag{21}$$

(i,j,k) είναι οι τρεις ακέραιοι κβαντικοί αριθμοί που αντιστοιχούν στην ιδιοκατάσταση $\psi^{(i,j,k)}$.
Γνωρίζουμε ότι

$$E_z^k = k^2\left(\frac{h^2}{8mL^2}\right), \quad \text{k.t.l.} \tag{22}$$

Σωματίδιο σε Τριδιάστατο Απειρόβαθο Κουτί

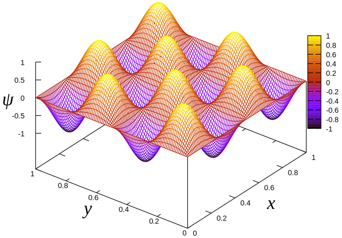
https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box

Παράδειγμα η ιδιοσυνάρτηση $\psi^{(4,4)}(x, y)$ σωματιδίου σε απειρόβαθο διδιάτατο κουτί.

Γράψτε τη συνάρτηση $\psi^{(4,4)}(x, y)$ και δείξτε ότι είναι ιδιοσυνάρτηση της εξίσωσης

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi^{(4,4)}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi^{(4,4)}}{\partial y^2}\right)=(E_x+E_y)\psi^{(4,4)} \tag{23}$$

Το Σχήμα της κυματοσυνάρτησης $\psi^{(4,4)}(x, y)$



Η εξίσωση Schrödinger για το Άτομο του Υδρογόνου σε Καρτεσιανές συντεταγμένες

Η **Δυναμική Ενέργεια του ηλεκτρονίου** που κινείται στο πεδίο του πυρήνα του ατόμου του Υδρογόνου, σε Καρτεσιανές συντεταγμένες γράφεται

$$\begin{aligned} V(x,y,z) &= -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{r} \\ &= -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \end{aligned} \tag{24}$$

Εδώ έχουμε ορίσει το δυναμικό σε μονάδες SI (διεθνές σύστημα), όπου $-e$ είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, (e το φορτίο του πρωτονίου) και ϵ_0 η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά του κενού. Εισάγοντας αυτό το δυναμικό στην εξίσωση του Schrödinger έχουμε:

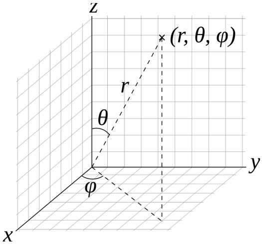
$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)-\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\psi = E\psi, \tag{25}$$

όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου. Για περισσότερη ακρίβεια, η m θα πρέπει να είναι η ανηγμένη μάζα του ηλεκτρονίου και του πρωτονίου που ορίζεται ως $m = \frac{m_e m_p}{(\mathrm{m_e}+\mathrm{m_p})}$.

Οι Σφαιρικές Πολικές Συντεταγμένες

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

Οι **Σφαιρικές Πολικές Συντεταγμένες** ορίζονται στο Σχήμα και συνδέονται με τις Καρτεσιανές συντεταγμένες με τις ακόλουθες εξισώσεις:



$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi \tag{26}$$
$$y = r \sin\vartheta \sin\varphi \tag{27}$$
$$z = r \cos\vartheta \tag{28}$$
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \tag{29}$$

Οι Σφαιρικές Πολικές Συντεταγμένες

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

Ο **ΕΥΚΛΕΙΔΕΙΟΣ ΧΩΡΟΣ** είναι ένας Διανυσματικός χώρος που στο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων περιγράφεται από τα διανύσματα στήλη ($\mathbb{R}$ ο άξονας των πραγματικών αριθμών)

$$(x,y,z)^T \in \mathbb{R}\times\mathbb{R}\times\mathbb{R} \equiv \mathbb{R}^3 \tag{30}$$

$$(x,y,z)^T \in [-\infty,\infty]\times[-\infty,\infty]\times[-\infty,\infty]$$

Το στοιχείο του όγκου είναι

$$dV = dx\ dy\ dz$$

Η αντίστοιχη περιγραφή του Ευκλείδειου $3D-$χώρου με σφαιρικές συντεταγμένες γίνεται

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} \tag{31}$$

$$\vartheta = \arccos\left(\frac{z}{r}\right) \tag{32}$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \tag{33}$$

$$(r,\vartheta,\varphi)^T \in [0,\infty]\times[0,\pi]\times[0,2\pi] \tag{34}$$

Το στοιχείο του όγκου είναι

$$dV = r^2 \sin\vartheta\ dr\ d\vartheta\ d\varphi$$

Μετασχηματισμός της Λαπλασιανής σε Σφαιρικές Συντεταγμένες

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

$$\nabla^2 \equiv \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$
$$= \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\right)\right] \qquad (35)$$

Η εξίσωση του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου σε σφαιρικές πολικές συντεταγμένες

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right)\right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi \qquad (36)$$

Πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη της εξίσωσης με $\left[-2mr^2/\hbar^2\right]$ παίρνουμε

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right) + \left(\frac{me^2}{2\pi\hbar^2\epsilon_0}\right) r\psi = -\frac{2mr^2}{\hbar^2}E\psi \qquad (37)$$

Λύσεις της Εξίσωσης του Schrödinger για το Άτομο του Υδρογόνου

$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)\ Y(\vartheta,\varphi) = R(r)\ \Theta(\vartheta)\ \Phi(\varphi) \tag{38}$$

1. $R(r)$ οι Ακτινικές Συναρτήσεις
2. $Y(\vartheta,\varphi)$ οι Σφαιρικές Αρμονικές Συναρτήσεις

Για τον τελεστή $\hat{L}_z$, ο οποίος είναι συνιστώσα του τελεστή της ολικής στροφορμής του ατόμου $\hat{L} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ αποδεικνύουμε ότι οι συναρτήσεις $\Phi_m(\varphi)$ είναι λύσεις της εξίσωσης

$$\hat{L}_z\Phi_m(\varphi) = -i\hbar\frac{d\Phi_m(\varphi)}{d\varphi} = L_z\Phi_m(\varphi) \tag{39}$$

της μορφής

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(im\phi) \tag{40}$$

και οριακές συνθήκες οι $\Phi_m(\varphi)$ να είναι **μονότιμες περιοδικές συναρτήσεις**, οι οποίες επιτυγχάνονται εάν

$$L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{41}$$

Ιδιοτιμές και Ιδιοσυναρτήσεις της Ολικής Στροφορμής

$$\hat{L}^2 Y(\vartheta,\varphi) = L^2 Y(\vartheta,\varphi) \tag{42}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)\right] \tag{43}$$

Ιδιοσυναρτήσεις - Σφαιρικές Αρμονικές

$$Y(\vartheta,\varphi) = \Theta_{\ell m}(\vartheta)\Phi_m(\varphi) \tag{44}$$

Ιδιοτιμές

$$L^2 = \ell(\ell+1)\,\hbar^2 \tag{45}$$

Εξίσωση Ιδιοτιμών και Ιδιοσυναρτήσεων της Ολικής Στροφορμής

$$\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}\right)+\ell(\ell+1)Y(\vartheta,\varphi)=0 \tag{46}$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta_{\ell m}(\vartheta)}{d\vartheta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\Theta_{\ell m}+\ell(\ell+1)\Theta_{\ell m}=0 \tag{47}$$

Οι $\Theta_{\ell m}(\vartheta)$ είναι κανονικοποιημένα Associated Legendre, $P_\ell^m(\cos\vartheta)$, πολυώνυμα.
Η απαίτηση η λύση να είναι πεπερασμένη και μονότιμη οδηγεί στη συνθήκη

ℓ θετικός ακέραιος και επί πλέον $\ell \geq |m|$.

Τα Σχήματα των Ατομικών Τροχιακών

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

Η συνάρτηση που δεν έχει κομβικά επίπεδα $(\ell = 0)$, είναι σφαιρικά συμμετρική. Έτσι, $Y(\ell = 0)$ είναι μια σταθερά. Ατομικά τροχιακά με μια τέτοια γωνιακή συνάρτηση λέγονται τροχιακά s, για ιστορικούς λόγους. Υπάρχουν τρεις σφαιρικές αρμονικές που έχουν ένα κομβικό επίπεδο $(\ell = 1)$, τα p_x, p_y, p_z τροχιακά, και έχουν τη μορφή σφαιρικών συντεταγμένων

$$
\begin{aligned}
Y(\ell = 1) &\propto x = \sin\vartheta\cos\varphi && (48)\\
&\propto y = \sin\vartheta\sin\varphi && (49)\\
&\propto z = \cos\vartheta && (50)
\end{aligned}
$$

για $r = 1$.

Το σύνολο των σφαιρικών αρμονικών με $\ell = 2$ είναι πέντε, και τα ατομικά τροχιακά που έχουν τέτοια γωνιακή εξάρτηση ονομάζονται τροχιακά d. Είναι αναπόφευκτα πιο περίπλοκα από τα τροχιακά s και p, και συνήθως χαρακτηρίζουμε τα τροχιακά d σύμφωνα με τα ανάλογά τους σε Καρτεσιανές συντεταγμένες, όπως παρακάτω:

$$
\begin{aligned}
d_{z^2} &\propto 3\cos^2\vartheta - 1 && (51)\\
d_{zx} &\propto \sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi && (52)\\
d_{yz} &\propto \sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi && (53)\\
d_{x^2-y^2} &\propto \sin^2\vartheta\cos 2\varphi && (54)\\
d_{xy} &\propto \sin^2\vartheta\sin 2\varphi && (55)
\end{aligned}
$$

Ακτινικές Ιδιοσυναρτήσεις και Ιδιοτιμές

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{n\ell}}{dr}\right)-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R_{n\ell}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(r)]R_{n\ell}=0 \tag{56}$$

Οι συναρτήσεις $R_{n\ell}(r)$ εκφράζονται μέσω των Generalized Laguerre πολυωνύμων $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(r)$.
" Ενδιαφερόμαστε μόνο για αυτές τις συναρτήσεις $R(r)$ οι οποίες μπορούν να περιγράψουν την κατάσταση ενός ηλεκτρονίου που είναι δεσμευμένο από το πρωτόνιο. Πρέπει, επομένως, να επιβάλλουμε τον περιορισμό ότι η $R(r)$ γίνεται μηδέν καθώς το r πλησιάζει το άπειρο. Αν δεν ήταν έτσι, τότε θα υπήρχε μεγάλη πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στο άπειρο, που σημαίνει ότι δεν είναι δεσμευμένο από τον πυρήνα. Αυτή είναι μια επιπλέον συνοριακή συνθήκη στις λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger.
Οι ακτινικές συναρτήσεις που ικανοποιούν αυτή την συνοριακή συνθήκη, είναι το γινόμενο ενός πεπερασμένου πολυωνύμου και ενός εκθετικού παράγοντα και είναι του τύπου:

$$R_{n\ell}(r)\approx L_{n+\ell}^{2\ell+1}(r)\exp(-kr) \tag{57}$$

οι λύσεις χαρακτηρίζονται από το ℓ και από έναν άλλο κβαντικό αριθμό τον n, που σχετίζεται με τον κύριο κβαντικό αριθμό της θεωρίας του Bohr, και πηγάζει από την συνοριακή συνθήκη που επιβάλαμε στο άπειρο. Ο αριθμός των κόμβων στην ακτινική κυματοσυνάρτηση μεταξύ $r=0$ και $r=\infty$, είναι $n-\ell-1$, και, καθώς αυτός πρέπει να είναι μηδέν ή ένας θετικός ακέραιος, οι τιμές του ℓ για έναν ορισμένο ακέραιο n περιορίζονται από:"

$$\ell\leq n-1.$$

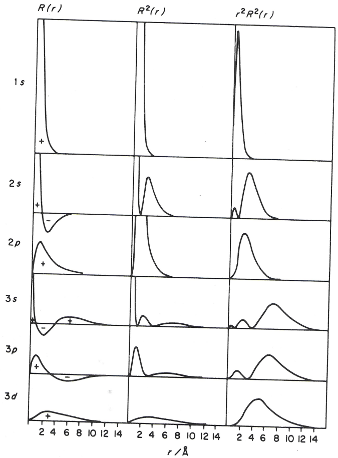
Ακτινικές Ιδιοσυναρτήσεις και Ιδιοτιμές του Ατόμου του Υδρογόνου

JOHN N. MURRELL, KETTLE SYDNEY F., TEDDER JOHN M. Ο ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ : Μια εισαγωγή στην κβαντική χημεία, (Πανεπ. Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1992)

Πίνακας 3.1 Οι ακτινικές κυματοσυναρτήσεις, $R(r)$, των ατομικών τροχιακών του υδρογόνου. Οι συναρτήσεις δεν είναι κανονικοποιημένες και η παράμετρος ρ συνδέεται με το r σύμφωνα με τη σχέση: $\rho = r/\alpha_0$ όπου $\alpha_0 = h^2\epsilon_0/\pi me^2$ έχει τις διαστάσεις μήκους, και καλείται ακτίνα Bohr.

$1s$	$\exp(-\rho)$	$3s$	$(27 - 18\rho + 2\rho^2)\exp(-\rho/3)$
$2s$	$(2-\rho)\exp(-\rho/2)$	$3p$	$(6\rho - \rho^2)\exp(-\rho/3)$
$2p$	$\rho\exp(-\rho/2)$	$3d$	$\rho^2\exp(-\rho/3)$

Ακτινικές Ιδιοσυναρτήσεις και Ιδιοτιμές του Ατόμου του Υδρογόνου



Σχήμα: Ακτινικές κυματοσυναρτήσεις και πιθανότητες για τα ατομικά τροχιακά 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, και 3d του υδρογόνου. Μια κοινή κάθετη κλίμακα χρησιμοποιείται για κάθε τροχιακό, αλλά διαφορετικές κλίμακες χρησιμοποιούνται για τα $R(r)$, $R^2(r)$ και $r^2R^2(r)$.

Τα Τροχιακά των Πολυηλεκτρονιακών Ατόμων

Το Δυναμικό Coulomb για την αλληλεπίδραση $n-$ηλεκτρονίων με πυρήνα $+Ze-$φορτίων.

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z}{|\vec{r}_i|} + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{58}$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z}{|\vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{59}$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \tag{60}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{n}\left[-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j>i}^{n}\frac{1}{r_{ij}}\right] \tag{61}$$

Εξίσωση Schrödinger για Πολυηλεκτρονιακά Άτομα σε Καρτεσιανές Συντεταγμένες

$$\sum_{k=1}^{n}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_k}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_k^2}\right)\right] + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n)\psi = E\psi \tag{62}$$

Τα Τροχιακά των Πολυηλεκτρονιακών Ατόμων

Τροχιακό ονομάζουμε την κυματοσυνάρτηση ΕΝΟΣ ηλεκτρονίου το οποίο κινείται υπό την επίδραση της έλξης του πυρήνα και του μέσου όρου της άπωσης όλων των άλλων ηλεκτρονίων.

Ένα ηλεκτρόνιο (ας το χαρακτηρίσουμε με τον αριθμό 1) σ' ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο, αλληλεπιδρά με τον πυρήνα (φορτίου Ze) και με όλα τα άλλα ηλεκτρόνια. Το πραγματικό μέγεθος της αλληλεπίδρασης του ηλεκτρονίου 1 για κάθε θέση, εξαρτάται από την απόστασή του από τον πυρήνα, r_1, και από την απόστασή του από καθένα από τα άλλα ηλεκτρόνια, δηλαδή από τη διαφορά $r_{1i} = \mid \vec{r}_1 - \vec{r}_i \mid = \sqrt{(x_1 - x_i)^2 + (y_1 - y_i)^2 + (z_1 - z_i)^2}$.
Το δυναμικό, V, περιγράφεται με τον εξής μαθηματικό τύπο,

$$V(r_1, r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left[-\frac{Z}{r_1} + \sum_{i\neq 1}\frac{1}{r_{1i}}\right] \tag{63}$$

Στο σημείο αυτό εισάγουμε δύο προσεγγίσεις. Παίρνουμε τους μέσους όρους ως πρός τα ηλεκτρόνια $i \neq 1$

$$V(\vec{r}_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left[-\frac{Z}{r_1} + \overline{\sum_{i\neq 1}\frac{1}{r_{1i}}}\right] \tag{64}$$

και ως προς τις σφαιρικές γωνίες του ηλεκτρονίου 1

$$V(r_1) = \overline{V(\vec{r}_1)} \tag{65}$$

Τα Τροχιακά των Πολυηλεκτρονιακών Ατόμων

Μ' αυτό τον τρόπο έχουμε απλοποιήσει - και επομένως προσεγγίσει - το πρόβλημα, έτσι ώστε τώρα έχουμε να λύσουμε την εξίσωση του Schrödinger στη μορφή

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2}\right)+V(r_1)\psi=E\psi \tag{66}$$

Ακόμη και με την απλοποίηση αυτή, η εξίσωση δεν επιδέχεται αναλυτική λύση γιατί η $V(r_1)$ είναι γενικά μια μάλλον περίπλοκη συνάρτηση του r_1. Όμως, μπορεί να λυθεί προσεγγιστικά και να πάρουμε τις προσεγγιστικές λύσεις τόσο κοντά στις ακριβείς λύσεις όσο επιθυμούμε. Η μέθοδος για να το πραγματοποιήσουμε αυτό λέγεται *μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου (Self Consistent Field) (SCF)* και βασίζεται στο γεγονός ότι πρέπει να βρούμε τον διπλό μέσο όρο στις εξισώσεις 64 και 65

Η Μέθοδος του Αυτοσυνεπούς Πεδίου

1. Κάνουμε μια έξυπνη υπόθεση για τον τύπο των κυματοσυναρτήσεων του τροχιακού κάθε ηλεκτρονίου.
2. Χρησιμοποιούμε τα τροχιακά αυτά για να υπολογίσουμε το μέσο δυναμικό που εμφανίζεται στην εξίσωση (65) και στις παρόμοιες εξισώσεις για τα άλλα ηλεκτρόνια.
3. Έπειτα, λύνουμε την εξίσωση (66) αριθμητικά και παίρνουμε μια ομάδα τροχιακών κυματοσυναρτήσεων ψ_k. Η ακριβής μέθοδος για την υλοποίηση αυτού του βήματος, είναι ένα τεχνικό πρόβλημα που δεν χρειάζεται να μας απασχολήσει, αλλά μπορεί να αντιμετωπιστεί εύκολα μ' έναν ψηφιακό υπολογιστή. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός (γενικά άπειρες) λύσεων για την (66), αλλά στην πράξη συνήθως προσπαθούμε να έχουμε αυτές με τις χαμηλότερες ενέργειες. Θα εξετάσουμε τις ενέργειες των τροχιακών με περισσότερες λεπτομέρειες παρακάτω. Προς το παρόν, είναι αρκετό να επισημάνουμε ότι, όπως φαίνεται από την (66), υπάρχει μια ενέργεια E_k που συνδέεται με κάθε τροχιακό (κάθε ψ_k). Ο τρόπος που ένας υπολογιστής αντιμετωπίζει το πρόβλημα της λύσης της (66) είναι πρώτα να βρει τις ενέργειες, και μετά να υπολογίσει τις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις.
4. Πρέπει να αποφασίσουμε ποιά από τα τροχιακά ψ_k θα περιέχουν ηλεκτρόνια. Όπως θα δούμε υπάρχουν ορισμένοι κανόνες για τη συμπλήρωση των τροχιακών. Αν ενδιαφερόμαστε για τη χαμηλότερη (θεμελιώδη) ενεργειακή κατάσταση του ατόμου, τότε συνήθως κατανέμουμε τα ηλεκτρόνια στα τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας, σύμφωνα μ' αυτούς τους κανόνες.
5. Τώρα μπορούμε να υπολογίσουμε μια νέα ηλεκτρονική άπωση που ελπίζουμε ότι είναι πιο κοντά στην πραγματική από αυτήν που είχαμε στο στάδιο 2, κάνοντας την έξυπνη υπόθεση στο στάδιο 1.
6. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία όπως στο 3 για να βρούμε τα καινούργια τροχιακά ψ_k.
7. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία όπως στο 4.
8. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία όπως στο 5 κ.ο.κ.

Το Σύστημα των Ατομικών Μονάδων

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

$$
\begin{aligned}
m_e &= 1 \\
e &= 1 \\
\hbar = h/2\pi &= 1 \\
4\pi\epsilon_0 &= 1
\end{aligned}
$$

Στο Ατομικό Σύστημα Μονάδων οι ενέργειες του ατόμου του Υδρογόνου γράφονται σε Hartree (E_H)

$$E_{nlm} = -\frac{1}{2n^2}\ E_H, \quad E_H = \frac{m_e e^4}{4h^2\epsilon_0^2} = 27,211 \text{ eV or } 2625,5 \text{ kJmol}^{-1} \tag{67}$$

η ακτίνα Bohr ως

$$\alpha_0 = \frac{h^2\epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0,5297 \text{ Angs or } 0,5297 \times 10^{-10} \text{ m} \tag{68}$$

και η εξίσωση Schrödinger

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right)\psi = E\psi \tag{69}$$

Η μονάδα χρόνου είναι $2,419 \times 10^{-17}$ sec.

Διανυσματικοί Χώροι

Το σύνολο των κυματοσυναρτήσεων ενός συστήματος (συνήθως άπειρο) αποτελούν έναν Διανυσματικό Χώρο (χώρος Hilbert), όπως τα διανύσματα στον Ευκλείδειο $3D-$χώρο.

Οι ιδιοσυναρτήσεις του Χαμιλτωνιανού τελεστή σχηματίζουν μια ορθομοναδιαία βάση (επίσης ονομάζεται και ορθοκανονική), στην οποία κάθε κυματοσυνάρτηση αναπτύσσεται

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{70}$$

$$\int \psi_m^*\psi_n dV = \delta_{mn} \tag{71}$$

Ο ΔΙΑΓΩΝΙΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΕΛΤΑ ορίζεται ως εξής

$$\delta_{mn} = 0, \quad m \neq n, \qquad \delta_{mn} = 1, \qquad m = n \tag{72}$$

Τότε, ΚΑΘΕ κυματοσυνάρτηση στον διανυσματικό χώρο αναπτύσσεται ως

$$\psi = \sum_{n=1}^{N} c_n\psi_n \tag{73}$$

Ο Συμβολισμός Dirac - Διανυσματικός Συμβολισμός

$$\hat{H}|\psi_n >= E_n|\psi_n > \tag{74}$$

Διάνυσμα **ket** $|\psi_n >\equiv \psi_n$

Διάνυσμα **bra** $< \psi_n| \equiv \psi_n^*$

Εσωτερικό Γινόμενο $< \psi_m|\psi_n >= \int \psi_m^*\psi_n dV = \delta_{mn}$

Γραμμικός Συνδυασμός ket $|\psi >= \sum_n c_n|\psi_n >$

Γραμμικός Συνδυασμός bra $< \psi| = \sum_n < \psi_n|c_n^*$

Ο Συμβολισμός Dirac - Διανυσματικός Συμβολισμός

Αποδεικνύεται ότι για μια ορθογώνια βάση ισχύει

$$\begin{aligned} <\psi|\psi> &= \sum_m \sum_n <\psi_m|c_m^* c_n|\psi_n> \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n <\psi_m|\psi_n> \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n c_n^* c_n \end{aligned} \quad (75)$$

Εάν η συνάρτηση ψ είναι κανονικοποιημένη, συμπεραίνουμε ότι

$$<\psi|\psi>= 1 = \sum_n c_n^* c_n \quad (76)$$

Ο Συμβολισμός Dirac - Διανυσματικός Συμβολισμός

Δείξτε ότι ο γραμμικός συνδυασμός εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων είναι επίσης ιδιοσυνάρτηση.

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

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

Άρα

$$\begin{aligned}
\hat{H}|\psi_{12} > &= \hat{H}(c_1|\psi_1 > +c_2|\psi_2 >) \\
&= c_1\hat{H}|\psi_1 > +c_2\hat{H}|\psi_2 > \\
&= E(c_1|\psi_1 > +c_2|\psi_2 >) \\
&= E|\psi_{12} > \qquad (77)
\end{aligned}$$

Ο Συμβολισμός Dirac - Διανυσματικός Συμβολισμός

Ο Χαμιλτωνιανός τελεστής είναι Ερμιτιανός Τελεστής

$$< \psi_m|\hat{H}|\psi_n >= (< \psi_n|\hat{H}|\psi_m >)^* \tag{78}$$

Την ίδια εξίσωση μπορούμε να γράψουμε και ως Χαμιλτωνιανό πίνακα

$$H_{mn} = (H_{nm})^* \tag{79}$$

Οι ιδιοσυναρτήσεις του Χαμιλτωνιανού τελεστή ($\hat{H}$), $|\psi_n >$, σχηματίζουν μια ορθοκανονική βάση

$$< \psi_m|\psi_n >= \delta_{mn} \tag{80}$$

Σε μια τέτοια βάση και από την εξίσωση Schrödinger συμπεραίνουμε ότι

$$E_n = \frac{< \psi_n|\hat{H}|\psi_n >}{< \psi_n|\psi_n >} =< \psi_n|\hat{H}|\psi_n > \tag{81}$$

Δείξτε το. Επίσης, δείξτε ότι οι ιδιοτιμές του Ερμιτιανού τελεστή είναι πραγματικές.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Γράψτε την Εξίσωση Schrödinger και τη συνθήκη κανονικοποίησης των κυματοσυναρτήσεων για $n-$σωματίδια σε Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων
2. Δείξτε ότι οι συναρτήσεις 40 είναι λύσεις της εξίσωσης 39
3. Γράψτε τα υδρογονικά τροχιακά p_x και p_y ως γραμμικούς συνδυασμούς των μιγαδικών συναρτήσεων Φ_1 και Φ_{-1} (Εξίσωση 40)
4. Περιγράψτε τις συνοριακές συνθήκες που επιβάλλονται στις τρεις μονοδιάστατες διαφορικές εξισώσεις Schrödinger του ατόμου του Υδρογόνου, ως προς ϕ, θ, r, και οι οποίες οδηγούν στους τρεις κβαντικούς ακεραίους n, ℓ, m.
5. Περιγράψτε τη Μέθοδο του Αυτοσυνεπούς Πεδίου για τον υπολογισμό των πολυηλεκτρονιακών ατομικών τροχιακών
6. Γράψτε τις ηλεκτρονιακές διατάξεις για τη θεμελιώδη και την πρώτη διεγερμένη κατάσταση των ατόμων

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