University of Ioannina
Department of Materials Science & Engineering
Computational Materials Science

Κβαντική Θεωρία της Ύλης

Διδάσκων: Λευτέρης Λοιδωρίκης
Π1, 7146, elidorik@cc.uoi.gr
cmsl.materials.uoi.gr/elidorik

Κβαντομηχανική σε τρεις διαστάσεις

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

Εξίσωση Schrödinger σε 3D

- Σε μία διάσταση $\Psi \equiv \Psi(x,t) \qquad U \equiv U(x)$

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

- Σε τρείς διαστάσεις

$$\Psi \equiv \Psi(\mathbf{r},t) \qquad U \equiv U(\mathbf{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}$$

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) = \frac{\partial^2\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial z^2}$$

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

Τελεστές

- Το διάνυσμα “ανάδελτα” $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{\mathbf{k}}$

- Λαπλασιανή $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

- Τελεστής της ορμής $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla \qquad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}\hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{\mathbf{k}}\right)$

$$\hat{\mathbf{p}}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \qquad \hat{\mathbf{p}}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \qquad \hat{\mathbf{p}}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

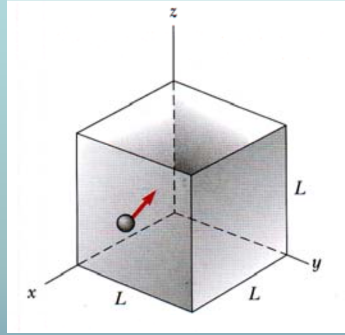
- Τελεστής της Χαμιλτονιανής

$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r})$$

Σωματίδιο σε τριδιάστατο κουτί

- Έστω το δυναμικό

$$U(r) \equiv U(x,y,z) = \begin{cases} 0 & 0 < x,y,z < L \\ \infty & \text{αλλού} \end{cases}$$



- Η χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

  - εαν γράψουμε αναλυτικά όλες τις καρτεσιανές συνιστώσες

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

  - ο τελεστής της Χαμιλτονιανής

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{K}}_x + \hat{\mathbf{K}}_y + \hat{\mathbf{K}}_z = \frac{\hat{\mathbf{p}}_x^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_y^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_z^2}{2m}$$

η κίνηση σε κάθε άξονα είναι ανεξάρτητη απο την κίνηση στους άλλους δύο άξονες

Χωρισμός μεταβλητών

- θέτουμε $\psi(x,y,z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$
  - αντικατάσταση στην εξίσωση Schrödinger

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

  - διαιρούμε τα πάντα με την $\psi(x,y,z)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi_x(x)}\frac{\partial^2\psi_x(x)}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi_y(y)}\frac{\partial^2\psi_y(y)}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi_z(z)}\frac{\partial^2\psi_z(z)}{\partial z^2} = E$$

  - αυτό γράφεται σαν τρεις ξεχωριστές εξισώσεις

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi_x(x)}\frac{\partial^2\psi_x(x)}{\partial x^2} &= E_x \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi_y(y)}\frac{\partial^2\psi_y(y)}{\partial y^2} &= E_y \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi_z(z)}\frac{\partial^2\psi_z(z)}{\partial z^2} &= E_z \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_x(x)}{\partial x^2} &= E_x\psi_x(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_y(y)}{\partial y^2} &= E_y\psi_y(y) \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_z(z)}{\partial z^2} &= E_z\psi_z(z) \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} &E_x + E_y + E_z = E \\ &\psi_x(0) = 0, \quad \psi_x(L) = 0 \\ &\psi_y(0) = 0, \quad \psi_y(L) = 0 \\ &\psi_z(0) = 0, \quad \psi_z(L) = 0 \end{aligned}$$

Λύση τριδιάστατου φρέατος

- Εφαρμόζουμε την μονοδιάστατη λύση ξεχωριστά για κάθε άξονα

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_x(x)}{\partial x^2} = E_x\psi_x(x) \quad \Rightarrow \psi_x(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L}\right) \quad \Rightarrow E_x = \frac{n_x^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_y(y)}{\partial y^2} = E_y\psi_y(y) \quad \Rightarrow \psi_y(y) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L}\right) \quad \Rightarrow E_y = \frac{n_y^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_z(z)}{\partial z^2} = E_z\psi_z(z) \quad \Rightarrow \psi_z(z) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n_z\pi z}{L}\right) \quad \Rightarrow E_z = \frac{n_z^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

  - συνολική κυματοσυνάρτηση $\psi(x,y,z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{L}\right)$
  - ενέργεια $E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$

Θεμελιώδης κατάσταση

- Για την περιγραφή χρειαζόμαστε τρεις κβαντικούς αριθμούς

$$n_x,\ n_y,\ n_z$$

- ποιά είναι η θεμελιώδης κατάσταση;
  - οι κβαντικοί αριθμοί παιρνουν την ελάχιστη δυνατή τιμή

$$n_x = 1,\ n_y = 1,\ n_z = 1$$

  - ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

  - κυματοσυνάρτηση θεμελιώδους κατάστασης

$$\psi(x,y,z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}}\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) \equiv \psi_{111}$$

1η διεγερμένη κατάσταση

- Η 1η διεγερμένη εμφανίζεται για τον αμέσως επόμενο μικρότερο συνδιασμό των κβαντικών αριθμών

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

  - η ενέργεια είναι η ίδια και στις τρεις περιπτώσεις

$$\boxed{E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) = \frac{6\pi^2\hbar^2}{2mL^2}}$$

  - αλλά έχουμε τρεις διαφορετικές κυματοσυναρτήσεις

$$\psi_{211} = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi z}{L}\right)$$
$$\psi_{121} = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi z}{L}\right)$$
$$\psi_{112} = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi y}{L}\right)\sin\left(\frac{2\pi z}{L}\right)$$

οταν διαφορετικές κυματοσυναρτήσεις έχουν την ίδια ενέργεια ονομάζονται «εκφυλισμένες»

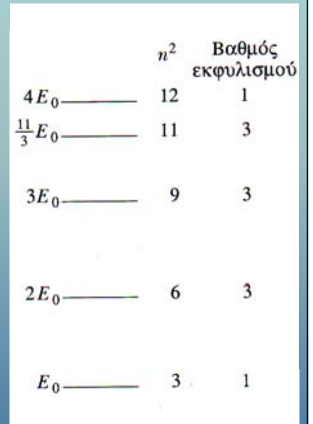
η πρώτη διεγερμένη στάθμη του τριδιάστατου φρέατος είναι τριπλά εκφυλισμένη

Καταστάσεις τριδιάστατου φρέατος

- Στις τρεις διαστάσεις οι ενέργειες δεν αυξάνουν πλέον τετραγωνικά

n_1	n_2	n_3	n^2	Εκφυλισμός
1	1	1	3	Μη εκφυλισμένη
1	1	2	6	Τριπλός
1	2	1	6	
2	1	1	6	
1	2	2	9	Τριπλός
2	1	2	9	
2	2	1	9	
1	1	3	11	Τριπλός
1	3	1	11	
3	1	1	11	
2	2	2	12	Μη εκφυλισμένη

Σημείωση: $n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$.



Παράδειγμα 7.3

- Κβάντωση σε ορθογώνιο κουτί: έστω σωματίδιο σε κουτί με διαστάσεις L_x, L_y, L_z
  - ποιές είναι οι ενεργειακές ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις;

στο μονοδιάστατο

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

στο τριδιάστατο ορθογώνιο

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

$$\psi(x,y,z) = \left(\frac{8}{L_x L_y L_z}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right)\sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right)\sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

$$\boxed{\psi(x,y,z) = \left(\frac{8}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right)\sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right)\sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)}$$

Παράδειγμα 7.3

- Κβάντωση σε ορθογώνιο κουτί: έστω σωματίδιο σε κουτί με διαστάσεις L_x, L_y, L_z
  - ποιες είναι οι 5 πρώτες στάθμες εάν $L_x=L$, $L_y=2L$, $L_z=2L$

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(\frac{4n_x^2}{4} + \frac{n_y^2}{4} + \frac{n_z^2}{4}\right) \qquad \text{θέτουμε} \quad \varepsilon = \frac{\pi^2\hbar^2}{8mL^2}$$

$E_{111} = 6\varepsilon$

$E_{211} = 18\varepsilon \quad E_{121} = 9\varepsilon \quad E_{112} = 9\varepsilon$

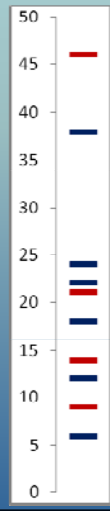
$E_{311} = 38\varepsilon \quad E_{131} = 14\varepsilon \quad E_{113} = 14\varepsilon$

$E_{122} = 12\varepsilon \quad E_{212} = 21\varepsilon \quad E_{221} = 21\varepsilon$

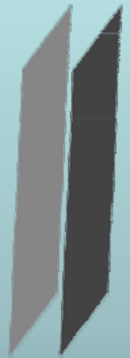
$E_{133} = 22\varepsilon \quad E_{313} = 46\varepsilon \quad E_{331} = 46\varepsilon$

$E_{222} = 24\varepsilon$

Α/Α	ενέργεια Ε/ε	εκφυλισμός
1	6	111
2	9	121, 112
3	12	122
4	14	131, 113
5	18	211
6	21	212, 221
7	22	133
8	24	222
9	38	311
10	46	313, 331



Παράδειγμα



- Έστω σωματίδιο στο εξής δυναμικό

$$U(r) \equiv U(x,y,z) = \begin{cases} 0 & 0<x<L \\ \infty & \text{αλλού} \end{cases}$$

  - περιορισμένο στην x διεύθυνση, ελέυθερο στις y, z
  - ποιά η κυματοσυνάρτηση και οι ενεργειακές ιδιοτιμές;

- η κίνηση σε κάθε άξονα παραμένει ανεξάρτητη
  - ισχύει ο διαχωρισμός μεταβλητών

$$\psi(x,y,z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$$

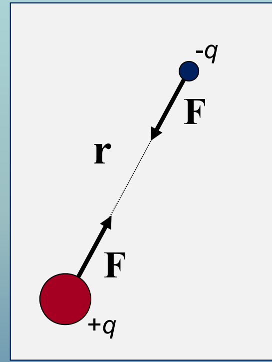
$$\psi_x(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad \psi_y(y) = \mathrm{e}^{\pm ik_y y} \qquad \psi_z(z) = \mathrm{e}^{\pm ik_z z}$$

$$\boxed{\psi(x,y,z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\mathrm{e}^{\pm ik_y y}\mathrm{e}^{\pm ik_z z} \qquad E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}}$$

Κεντρικά δυναμικά (π.χ. υδρογόνο)

- Το δυναμικό εξαρτάται μόνο απο την απόσταση (όχι την διέυθυνση)

$$U(x,y,z) \equiv U(r)$$



- Η δύναμη είναι πάντα κατά μήκος της ακτίνας

$$\mathbf{F} = \nabla U(r) = F\cdot\hat{\mathbf{r}}$$

  - η γραμμική ορμή συνεχώς μεταβάλλεται

$$d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$$

- Η ροπή της δύναμης είναι μηδέν

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{r}\times\mathbf{F} = 0$$

  - η στροφορμή είναι αμετάβλητη

$$d\mathbf{L}/dt = \boldsymbol{\tau} = 0$$

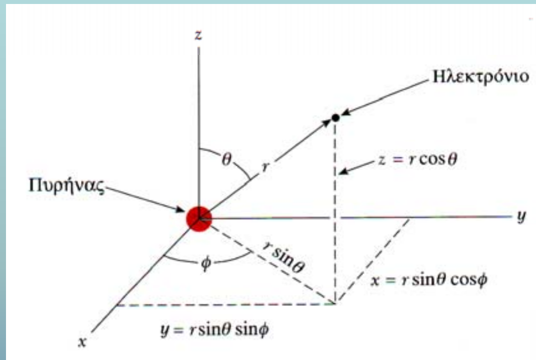
Κίνηση σε κεντρικό δυναμικό:
- διατήρηση ενέργειας
- διατήρηση της στροφορμής

ενέργεια και στροφορμή:
υποψήφιες ποσότητες πρός κβάντωση

Σφαιρικές συντεταγμένες

- Μετατροπή απο καρτεσιανές σε σφαιρικές

$$(x,y,z)\rightarrow(r,\theta,\phi)$$
$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$
$$\theta = \cos^{-1}(z/r)$$
$$\phi = \tan^{-1}(y/x)$$



- Μετατροπή απο σφαιρικές σε καρτεσιανές

$$(r,\theta,\phi)\rightarrow(x,y,z)$$
$$x = r\sin\theta\cos\phi$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi$$
$$z = r\cos\theta$$

Εξίσωση Schrodinger για κεντρικό δυναμικό σε σφαιρικές συντεταγμένες

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(r)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

$$\nabla^2 \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}\right)$$

Χωρισμός μεταβλητών

- Εξίσωση Schrödinger σε σφαιρικές συντεταγμένες

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(r)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

$$\nabla^2 \equiv \left(\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}}_{\text{ακτινικό}}\underbrace{\left\{\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}}_{\text{γωνιακό}}\right)$$

- Χωρισμός μεταβλητών

$$\boxed{\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\cdot Y(\theta,\phi)}$$

  - βασική πράξη που πρέπει να υπολογίσουμε:

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \nabla^2\{R(r)\cdot Y(\theta,\phi)\} = ?$$

Χωρισμός μεταβλητών

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}\right)R(r)Y(\theta,\phi) =$$

$$\left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)Y(\theta,\phi) + \frac{R(r)}{r^2}\left[\underbrace{\left\{\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}Y(\theta,\phi)}_{= -\lambda\cdot Y(\theta,\phi)}\right] =$$

$$\Rightarrow \nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)Y(\theta,\phi) - \frac{\lambda R(r)}{r^2}Y(\theta,\phi)$$

- Η εξίσωση Schrödinger τώρα γράφεται ως:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)\cancel{Y(\theta,\phi)} + \frac{\hbar^2\lambda R(r)}{2mr^2}\cancel{Y(\theta,\phi)} + U(r)R(r)\cancel{Y(\theta,\phi)} = ER(r)\cancel{Y(\theta,\phi)}$$

ακτινική εξίσωση Schrödinger
$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\right)R(r) + \left(\frac{\hbar^2\lambda}{2mr^2} + U(r)\right)R(r) = ER(r)}$$

Γωνιακή εξίσωση ιδιοτιμών

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}Y(\theta,\phi) = -\lambda\cdot Y(\theta,\phi)$$

- Η γωνιακή κυματοσυνάρτηση Y, μπορεί να χωριστεί επιπλέον σε ξεχωριστές συναρτήσεις για θ και φ:

$$\boxed{Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)}$$

$$\frac{\partial^2\Theta(\theta)}{\partial\theta^2}\Phi(\phi) + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\Phi(\phi) + \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2} = -\lambda\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

  - διαιρούμε με την $Y(\theta,\varphi)$

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\frac{\partial^2\Theta(\theta)}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{1}{\Theta(\theta)}\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\underbrace{\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}}_{=-m^2} = -\lambda$$

Γωνιακή εξίσωση ιδιοτιμών για την Φ(φ)

- Η εξίσωση για την $\Phi(\varphi)$

$$\boxed{\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2} = -m^2\Phi(\phi) \Rightarrow \Phi(\phi) = \mathrm{e}^{im\phi}}$$

- Η συνάρτηση $\Phi(\varphi)$ περιγράφει στροφές πάνω στο επίπεδο x, y
  - δηλαδή, πως στρίβει η προβολή του διανύσματος r πάνω στο x, y επίπεδο
- Η $\Phi(\varphi)$ θα πρέπει να είναι μονοσήμαντη

$$\Phi(\phi+2\pi) = \Phi(\phi) \Rightarrow \mathrm{e}^{im(\phi+2\pi)} = \mathrm{e}^{im\phi} \Rightarrow \mathrm{e}^{i2\pi m} = 1 \Rightarrow m = 0, \pm1, \pm2, ...$$

- Όπως θα δούμε, ο m είναι ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l

$$\boxed{m_l = 0, \pm1, \pm2, ...}$$

Γωνιακή εξίσωση ιδιοτιμών

- Η εξίσωση για την $\Theta(\theta)$

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\frac{\partial^2\Theta(\theta)}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{1}{\Theta(\theta)}\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta} - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} = -\lambda$$

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta}\right\}\Theta(\theta) = -\lambda\cdot\Theta(\theta)$$

- Η εξίσωση αυτή ονομάζεται «συναφής εξίσωση Legendre». Αποδεικνύεται οτι έχει λύση μόνο εαν ισχύουν συγχρόνως οι παρακάτω συνθήκες:

$$\boxed{\begin{array}{ll} \lambda = l(l+1), & l = 0, 1, 2, ... \\ |m_l| \le l, & m_l = 0, \pm1, ... \pm l \end{array}}$$

- το l είναι ο τροχιακός κβαντικός αριθμός

Σφαιρικές αρμονικές

- *Συμβολίζουμε την γωνιακή κυματοσυνάρτηση ως:*

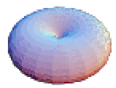
$$\boxed{Y_l^{m_l}(\theta,\phi)=\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)=\Theta_{l,m_l}(\theta)\mathrm{e}^{im_l\phi}}$$

- *με ιδιοτιμές:*
  - *κβαντικός τροχιακός αριθμός: l = 0, 1, 2, …*
  - *μαγνητικός κβαντικός αριθμός: m_l = 0, ±1, …,±l*

$$Y_0^0=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

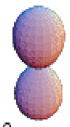
$|Y_0^0(\theta,\phi)|^2$

$$Y_1^{\pm1}=\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta\cdot\mathrm{e}^{\pm i\phi}$$



$|Y_1^1(\theta,\phi)|^2$

$$Y_1^0=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$$



$|Y_1^0(\theta,\phi)|^2$

$$Y_2^0=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$$

$|Y_2^0(\theta,\phi)|^2$

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

Διατήρηση στροφορμής κεντρικής δύναμης

- Η δύναμη κατευθύνεται στο κέντρο των αξόνων
  - παράλληλη πάντα στο διάνυσμα της θέσης
  - η ροπή της δύναμης είναι μηδέν
- η στροφορμή παραμένει αμετάβλητη στον χρόνο

$$\boxed{\frac{d\mathbf{L}}{dt}=\mathbf{r}\times\mathbf{F}=0\quad\Rightarrow\quad\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}=\sigma\tau\alpha\theta\varepsilon\rho\acute{\eta}}$$

- Οι κβαντικοί αριθμοί l και m_l σχετίζονται με την περιστροφή → **στροφορμή**
  - πως εκφράζεται η διατήρηση της στροφορμής στο μικρόκοσμο;
  - ποιοί είναι οι κατάλληλοι τελεστές των οποίων η ψ είναι ιδιοσυνάρτηση

$$\hat{\mathbf{L}}_x\cdot\psi(\mathbf{r})\stackrel{?}{=}\text{σταθερά}\cdot\psi(\mathbf{r})\qquad\hat{\mathbf{L}}_x\cdot\psi(\mathbf{r})\stackrel{?}{=}\text{σταθερά}\cdot\psi(\mathbf{r})$$

$$\hat{\mathbf{L}}_y\cdot\psi(\mathbf{r})\stackrel{?}{=}\text{σταθερά}\cdot\psi(\mathbf{r})\qquad\hat{\mathbf{L}}^2\cdot\psi(\mathbf{r})\stackrel{?}{=}\text{σταθερά}\cdot\psi(\mathbf{r})$$

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

Τελεστές στροφορμής

- Η κλασική στροφορμή είναι $\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}$
- Για τον κβαντικό τελεστή θέτουμε τους αντίστοιχους τελεστές

$$\mathbf{r}=\left(\hat{\mathbf{i}}x+\hat{\mathbf{j}}y+\hat{\mathbf{k}}z\right)\qquad\hat{\mathbf{p}}=-i\hbar\nabla=-i\hbar\left(\hat{\mathbf{i}}\frac{\partial}{\partial x}+\hat{\mathbf{j}}\frac{\partial}{\partial y}+\hat{\mathbf{k}}\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

  - σε σφαιρικές συντεταγμένες γίνεται:

$$\hat{\mathbf{L}}_x=i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{\mathbf{L}}_y=i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{\mathbf{L}}_z=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

το «φ» κομμάτι του ∇^2 με ιδιοτιμές m_l

$$\hat{\mathbf{L}}^2=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

το γωνιακό κομμάτι του ∇^2, με ιδιοτιμές $l(l+1)$

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

Ιδιοτιμές τελεστών στροφορμής

- Η προβολή της στροφορμής στον z άξονα

$$\hat{\mathbf{L}}_zY_l^{m_l}(\theta,\phi)=\hat{\mathbf{L}}_z\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)=-i\hbar\left(\frac{\partial\Phi_{m_l}(\phi)}{\partial\phi}\right)\Theta_{l,m_l}(\theta)=$$

$$=-i\hbar\left(\frac{\partial\mathrm{e}^{im_l\phi}}{\partial\phi}\right)\Theta_{l,m_l}(\theta)=m_l\hbar\Phi_{m_l}(\phi)\Theta_{l,m_l}(\theta)=m_l\hbar Y_l^{m_l}(\theta,\phi)$$

$$\boxed{\hat{\mathbf{L}}_zY_l^{m_l}(\theta,\phi)=m_l\hbar Y_l^{m_l}(\theta,\phi)}$$

- Το τετράγωνο της στροφορμής

$$\hat{\mathbf{L}}^2Y_l^{m_l}(\theta,\phi)=-\hbar^2\left\{\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)=$$

$$=-\hbar^2\left\{\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{m_l^2}{\sin^2\theta}\right\}\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)=\hbar^2l(l+1)Y_l^{m_l}(\theta,\phi)$$

$$\boxed{\hat{\mathbf{L}}^2Y_l^{m_l}(\theta,\phi)=\hbar^2l(l+1)Y_l^{m_l}(\theta,\phi)}$$

- Οι άλλες δύο προβολές της στροφορμής δεν ικανοποιούν εξίσωση ιδιοτιμών

$$\hat{\mathbf{L}}_xY_l^{m_l}(\theta,\phi)\neq\text{αριθμός}\cdot Y_l^{m_l}(\theta,\phi)\qquad\hat{\mathbf{L}}_xY_l^{m_l}(\theta,\phi)\neq\text{αριθμός}\cdot Y_l^{m_l}(\theta,\phi)$$

Ιδιοτιμές τελεστών στροφορμής

- Σαφή μεγέθη
  - η προβολή της στροφορμής στον z άξονα

$$\hat{\mathbf{L}}_z Y_l^{m_l}(\theta,\phi) = m_l \hbar Y_l^{m_l}(\theta,\phi) \qquad \Rightarrow L_z = m_l \hbar$$

μαγνητικός κβαντικός αριθμός: $m_l = 0, \pm 1, \ldots, \pm l$

  - το τετράγωνο της στροφορμής

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_l^{m_l}(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^{m_l}(\theta,\phi) \qquad \Rightarrow |\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

τροχιακός κβαντικός αριθμός: l = 0, 1, 2, ...
καθορίζει τα γνωστά τροχιακά:

l=0	→	*s*
l=1	→	*p*
l=2	→	*d*

- Ασαφή μεγέθη
  - οι προβολές της στροφορμής στον x και y άξονα
  - δεν είναι δυνατόν να γνωρίζουμε πάνω απο μια συνιστώσες της ορμής με ακρίβεια → αρχή απροσδιοριστία στην ορμή
- Ενέργεια στροφορμής

$$\frac{|\mathbf{L}|^2}{2mr^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad \text{όπου } l = 0,1,2,\ldots$$

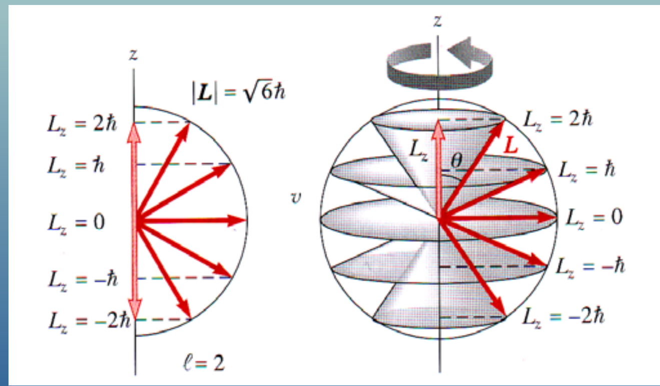
Αρχή απροσδιοριστίας της στροφορμής

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

- Δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε συγχρόνως δύο συνιστώσες στροφορμής
  - δεν μπορεί να γίνει $L_z = |\mathbf{L}|$ υπάρχει δηλαδή πάντα γωνία με τον άξονα z

$$\cos\theta = \frac{L_z}{|\mathbf{L}|} = \frac{\hbar m_l}{\hbar\sqrt{l(l+1)}} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \Rightarrow \boxed{\theta = \arccos\left(\frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}\right)}$$

- κβάντωση κατεύθυνσης



Παράδειγμα 7.4

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

- Πέτρα μάζας 1 kg κινείται σε κυκλική τροχιά ακτίνας 1 m, με περίοδο 1 s. Ποιά τιμή του τροχιακού κβαντικού αριθμού l περιγράφει αυτήν την κίνηση;
  - ταχύτητα περιστροφής

$$\upsilon = \frac{2\pi r}{T} = \frac{2(3.14159)(1\,\text{m})}{1\,\text{s}} = 6.28\,\text{m/s}$$

  - στροφορμή

$$L = m\upsilon r = (1\,\text{kg})(6.28\,\text{m/s})(1\,\text{m}) = 6.28\,\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}$$

  - κβαντική μορφή

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \cong \hbar l$$

  - τροχιακός κβαντικός αριθμός

$$l = \frac{L}{\hbar} = \frac{6.28\,\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}}{1.055\times10^{-34}\,\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}} = 5.96\times10^{34}$$

Παράδειγμα 7.5

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

- Συμφωνεί η κβάντωση της στροφορμής κατά Bohr με τους κανόνες κβάντωσης που μόλις βρήκαμε;
  - κβάντωση στροφορμής κατά Bohr

$$L = n\hbar$$

  - κβάντωση στροφορμής κατά Schrödinger

$$|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

  - οι δύο τιμές είναι ασυμβίβαστες για μικρούς κβαντικούς αριθμούς. Η ελάχιστη στροφορμή είναι $\hbar$ κατά Bohr και $\sqrt{2}\hbar$ κατά Schrödinger
  - προφανώς συμφωνούν στο όριο των μεγάλων κβαντικών αριθμών

Παράδειγμα 7.6

- Έστω ηλεκτρόνιο στην κατάσταση l=3. Υπολογίστε το μέτρο $|L|$ της ολικής στροφορμής, και τις επιτρεπόμενς τιμές των L_z και γωνίας θ μεταξύ του L και του άξονα z.
  - ολική στροφορμή

$$|L| = \hbar\sqrt{3(3+1)} = 2\sqrt{3}\hbar$$

  - επιτρεπτές τιμές του L_z

$$L_z = -3\hbar, -2\hbar, -1\hbar, 0, 1\hbar, 2\hbar, 3\hbar$$

  - επιτρεπτές τιμές της γωνίας θ

$$\cos\theta = -\frac{3}{2\sqrt{3}}, -\frac{2}{2\sqrt{3}}, -\frac{1}{2\sqrt{3}}, 0, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{2}{2\sqrt{3}}, \frac{3}{2\sqrt{3}}$$

$$\theta = \pm 30^{\circ}, \pm 54.74^{\circ}, \pm 0, 73.22^{\circ}, 90^{\circ}$$

Ακτινική εξίσωση

- Η ακτινική εξίσωση Schrödinger είχε γραφτεί

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\right)R(r) + \underbrace{\left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r)\right)}_{U'(r) \equiv \frac{|\mathbf{L}|^2}{2mr^2} + U(r)} R(r) = ER(r)}$$

$$U'(r) \equiv \underset{E_{\text{στροφ}}}{\frac{|\mathbf{L}|^2}{2mr^2}} + \underset{E_{\text{δυναμικό}}}{U(r)}$$

  - η παραπάνω είναι ισοδύναμη με την:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}[r\cdot R(r)] + U'(r)[r\cdot R(r)] = E[r\cdot R(r)]$$

  - Άρα για το ψευδοκύμα $g(r)=rR(r)$ ισχύει η μονοδιάστατη Schrodinger

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}g(r) + U'(r)g(r) = Eg(r)}$$

- η λύση εξαρτάται απο δύο κβαντικούς αριθμούς:
  - τον κύριο κβαντικό αριθμό n
  - τον ήδη γνωστός τροχιακό κβαντικόςαριθμόςl

Υδρογονοειδή άτομα

- Κεντρικό δυναμικό → η γωνιακή κυματοσυνάρτηση και ιδιοτιμές της στροφορμής παραμένουν ως έχουν
- Για να βρούμε τις ενεργειακές ιδιοτιμές πρέπει να λύσουμε την ακτινική εξίσωση Schrödinger
  - Η δυναμική ενέργεια είναι η ενέργεια Coulomb

$$U(r) = -\frac{kZe^2}{r}$$

  - στο κεντρικό δυναμικό λόγω στροφορμής αυτό μετατρέπεται σε

$$U'(r) = \frac{|L|^2}{2mr^2} + U(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{kZe^2}{r}$$

  - και η ακτινική Schrodinger είναι η μονοδιάστατη εξίσωση

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2 g(r)}{dr^2} + U'(r)g(r) = E\,g(r)$$

Υδρογονοειδή άτομα

- Οι κβαντισμένες ενεργειακές ιδιοτιμές είναι ίδιες με αυτές του μοντέλου Bohr

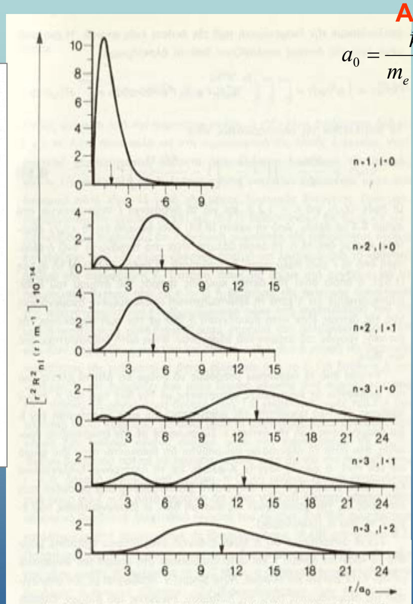
$$\boxed{E_n = -\frac{k\,e^2}{2a_0}\left(\frac{Z^2}{n^2}\right) = -13.6\cdot\left(\frac{Z^2}{n^2}\right)\text{eV}}$$

- Η ακτινική κυνατοσυνάρτηση εξαρτάται από δύο κβαντικούς αριθμούς:
  - τον κύριο κβαντικό αριθμό n (n=1,2,3,… στιβάδα: K, L, M, …)
  - τον τροχιακό κβαντικό αριθμό l (l=0,1, 2, … n-1. υποστοιβάδα: s, p, d, …)
  - τροχιακά με ίδιο n και διαφορετικά l, m_l έχουν την ίδια ενέργεια → εκφυλισμός
- Τους κανόνες κανονικοποίησης και την στατιστική ερμηνεία της κυνατοσυνάρτησης ικανοποιεί το ψευδοκύμα g(r), δηλαδή η r·R(r)
  - κανονικοποίηση

$$\int_0^{\infty} R^*_{n',l'}(r)\cdot R_{n,l}(r)\cdot r^2\cdot dr = \delta_{n'n}\cdot\delta_{l'l}$$

Ακτινικές πιθανότητες και μέσες τιμές

n	l	R(r)
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{\sqrt{3}\,a_0}e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} 2\left[1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\cdot\frac{4\sqrt{2}}{3}\frac{Zr}{a_0}\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\cdot\frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$



Σχ. 8.4 Ἀκτινικὴ πυκνότητα πιθανότητας ὑδρογόνου γιὰ n=1, 2 καὶ 3.

Ακτίνα Bohr

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e\, k\, e^2} = 0{,}529\ \overset{0}{\mathrm{A}}$$

$$\langle r_{10}\rangle = 1.5\,a_0$$

$$\langle r_{20}\rangle = 6\,a_0$$

$$\langle r_{21}\rangle = 5\,a_0$$

$$\langle r_{30}\rangle = 13.5\,a_0$$

$$\langle r_{31}\rangle = 12.5\,a_0$$

$$\langle r_{32}\rangle = 10.5\,a_0$$

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

Ολική κυματοσυνάρτηση

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\cos\theta$$

$$\psi_{21\pm1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$$

$$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/3a_0}\cos\theta$$

$$\psi_{31\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/3a_0}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}(3\cos^2\theta-1)$$

$$\psi_{32\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$$

$$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)\ Y_l^{m_l}(\theta,\phi)$$

Κύριος κβαντικός αριθμός

$n = 1, 2, 3, \ldots$

Τροχιακός κβαντικός αριθμός

$l = 0, 1, 2, \ldots, (n-1)$

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός

$m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm l$

$$E_n = -\frac{k\ e^2}{2a_0}\left(\frac{Z^2}{n^2}\right) = -13.6\cdot\left(\frac{Z^2}{n^2}\right)\mathrm{eV}$$

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

Παράδειγμα 7.7

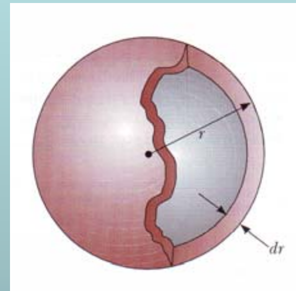
- Για την στάθμη n=2 του υδρογόνου, απαριθμίστε όλες τις καταστάσεις δίνοντας τον φασματοσκοπικό τους συμβολισμό και τις ενέργειές τους
  - $n=2$, $l=0$, $m_l=0$: 1 κατάσταση 2s
  - $n=2$, $l=1$, $m_l=-1, 0, 1$: 3 καταστάσεις 2p
  - ενέργειες $E_2 = -\dfrac{13.6}{n^2}\,\mathrm{eV} = -3.4\,\mathrm{eV}$
  - συνολικός εκφυλισμός 4
- Πόσες δυνατές καταστάσεις υπάρχουν για την στάθμη n=3; Πόσες για την n=4;
  - $n=3$, $l=0$, $m_l=0$: 1 κατάσταση 3s
  - $n=3$, $l=1$, $m_l=-1, 0, 1$: 3 καταστάσεις 3p
  - $n=3$, $l=2$, $m_l=-2, -1, 0, 1, 2$: 5 καταστάσεις 3d
  - συνολικός εκφυλισμός 9
  - $n=4$, $l=0$, $m_l=0$: 1 κατάσταση 3s
  - $n=4$, $l=1$, $m_l=-1, 0, 1$: 3 καταστάσεις 3p
  - $n=4$, $l=2$, $m_l=-2, -1, 0, 1, 2$: 5 καταστάσεις 3d
  - $n=4$, $l=2$, $m_l=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$: 7 καταστάσεις 3d
  - συνολικός εκφυλισμός 16

αριθμός καταστάσεων
$N=n^2$

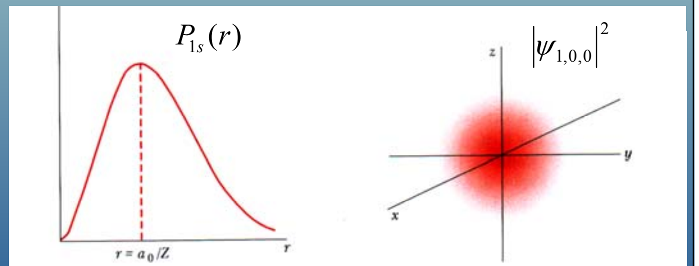
Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

Θεμελιώδης κατάσταση

- Για άτομο με ένα ηλεκτρόνιο και ατομικό αριθμό Z
  - η θεμελιώδης κατάσταση είναι η 1s (n=1, l=0, ml=0)
  - η ενέργειά της είναι $E_1 = -(13.6\,\mathrm{eV})\cdot Z^2$
  - η συνολική κυματοσυνάρτηση
    $$\psi_{1,0,0} = R_{1,0}Y_0^0 = (Z/a_0)^{3/2}\,2\mathrm{e}^{-Zr/a_0}/\sqrt{4\pi}$$
  - η πιθανότητα να βρεθεί σε κάποιο σημείο του χώρου **r**
    $$P(\mathbf{r}) = |\psi_{1,0,0}|^2 = |R_{1,0}|^2|Y_0^0|^2 = |R_{1,0}|^2/4\pi$$
  - η πιθανότητα να βρεθεί σε σφαιρικό φλοιό πάχους dr
    $$P(r)dr = |\psi_{1,0,0}|^2\,dV = |\psi_{1,0,0}|^2\,4\pi r^2 dr = |R_{1,0}|^2\,r^2 dr$$



$$\Rightarrow P(r)dr = |g(r)|^2\,dr$$



Στατιστική ερμηνεία

- Πυκνότητα πιθανότητας

$$P(r)\,dr = r^2\,\left|R_{n,l}(r)\right|^2\,dr$$

- Κανονικοποίηση

$$\int_0^\infty P(r)dr = \int_0^\infty |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

- μέση απόσταση

$$\langle r\rangle = \int_0^\infty r\cdot P(r)\,dr = \int_0^\infty r^3\left|R_{n,l}(r)\right|^2 dr$$

- μέση τιμή οποιασδήποτε συνάρτησης της απόστασης

$$\langle f\rangle = \int_0^\infty f(r)\cdot P(r)\,dr = \int_0^\infty f(r)r^2\left|R_{n,l}(r)\right|^2 dr$$

Παράδειγμα 7.8

- Υπολογίστε την πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να βρεθεί πέρα απο την πρώτη ακτίνα του Bohr, στη θεμελιώδη κατάσταση του υδρογόνου.

$$\psi_{1,0,0} = R_{1,0}Y_0^0 = (1/a_0)^{3/2}\,2\mathrm{e}^{-r/a_0}/\sqrt{4\pi}$$

  - πιθανότητα

$$P = \int_{a_0}^\infty r^2\,|R_{1,0}|^2\,dr = \frac{4}{a_0^3}\int_{a_0}^\infty r^2\mathrm{e}^{-2r/a_0}dr$$

αλλαγή μεταβλητής $z = 2r/a_0 \qquad r = za_0/2$

$$P = \frac{4}{a_0^3}\frac{a_0^3}{8}\int_2^\infty z^2\mathrm{e}^{-z}dz$$

$$P = -\frac{1}{2}(z^2+2z+2)\mathrm{e}^{-z}\Big|_2^\infty = 5\mathrm{e}^{-2}$$

Παράδειγμα 7.8

- Για τη θεμελιώδη κατάσταση του υδρογόνου υπολογίστε την πιο πιθανή απόσταση του ηλεκτρονίου απο τον πυρήνα και συγκρίνετε με την μέση απόσταση
  - πιο πιθανή απόσταση

$$\frac{dP}{dr} = 0 \;\Rightarrow \frac{d}{dr}\left(\frac{4}{a_0^3}r^2\,|R_{1,0}|^2\right) = 0 \Rightarrow \frac{d}{dr}\left(r^2\mathrm{e}^{-2r/a_0}\right) = 0$$

$$\Rightarrow 2r\mathrm{e}^{-2r/a_0} - 2r^2/a_0\mathrm{e}^{-2r/a_0} = 0$$

$$\Rightarrow 1 - r/a_0 = 0 \quad \Rightarrow \boxed{r_{\max} = a_0}$$

  - η μέση απόσταση

$$\langle r\rangle = \int_0^\infty r\cdot P(r)\,dr = \int_0^\infty r^3\left|R_{n,l}(r)\right|^2 dr = \frac{4}{a_0^3}\int_0^\infty r^3\mathrm{e}^{-2r/a_0}dr = \frac{a_0}{4}\int_0^\infty z^3\mathrm{e}^{-z}dz$$

δίνεται

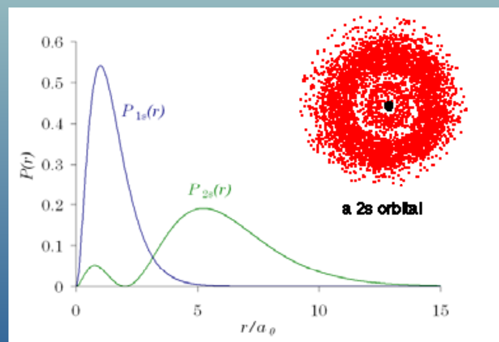
$$\int_0^\infty z^n\mathrm{e}^{-z}dz = n!$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle r\rangle = \frac{3}{2}a_0}$$

Πρώτη διεγερμένη υδρογονοειδούς ατόμου

$$\boxed{E_2 = -13.6\cdot\left(\frac{Z^2}{4}\right)\mathrm{eV}}$$

- Η πρώτη διεγερμένη είναι για *n*=2.
  - αντιστοιχούν 4 καταστάσεις (τερταπλός εκφυλισμός):
    - 1 στην 2*s* ($l=0$, $m_l=0$)
    - 3 στην 2*p* ($l=1$, $m_l=-1,0,1$)
  - η 2s κατάσταση $\psi_{2,0,0} = R_{2,0}Y_0^0 = \left(\dfrac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(2-\dfrac{Zr}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-Zr/2a_0}\sqrt{\dfrac{1}{4\pi}}$
  - που μηδενίζεται η $P_{2s}(r)$; $\quad r = 2a_0/Z$



Πρώτη διεγερμένη υδρογονοειδούς ατόμου

- οι 2p καταστάσεις

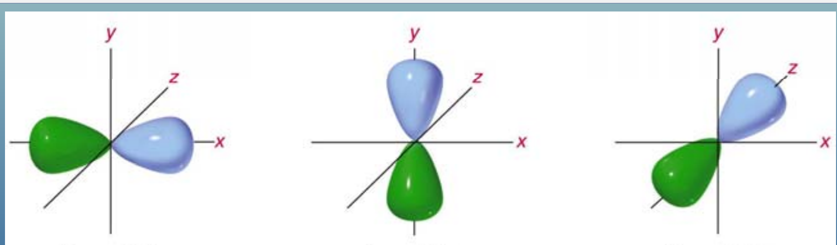
$$\psi_{2,1,0} = R_{2,1}Y_1^0 = \left(Z/2a_0\right)^{3/2}\left(Zr/\sqrt{3}a_0\right)\cdot \mathrm{e}^{-Zr/2a_0}\sqrt{3/4\pi}\cos\theta \quad = \rho(r)\cos\theta$$

$$\psi_{2,1,-1} = R_{2,1}Y_1^{-1} = \left(Z/2a_0\right)^{3/2}\left(Zr/\sqrt{3}a_0\right)\cdot \mathrm{e}^{-Zr/2a_0}\sqrt{3/8\pi}\sin\theta\cdot \mathrm{e}^{-i\phi} \quad = \left(\rho(r)/\sqrt{2}\right)\sin\theta\cdot \mathrm{e}^{-i\phi}$$

$$\psi_{2,1,1} = R_{2,1}Y_1^{1} = \left(Z/2a_0\right)^{3/2}\left(Zr/\sqrt{3}a_0\right)\cdot \mathrm{e}^{-Zr/2a_0}\sqrt{3/8\pi}\sin\theta\cdot \mathrm{e}^{i\phi} \quad = \left(\rho(r)/\sqrt{2}\right)\sin\theta\cdot \mathrm{e}^{i\phi}$$

γνωρίζουμε όμως οτι $\dfrac{\mathrm{e}^{i\phi}+\mathrm{e}^{-i\phi}}{2} = \cos\phi \qquad \dfrac{\mathrm{e}^{i\phi}-\mathrm{e}^{-i\phi}}{2i} = \sin\phi$

$x = r\sin\theta\cos\phi$
$y = r\sin\theta\sin\phi$
$z = r\cos\theta$



$2p_x$ orbital — $\psi_{p_x} \propto \left(\psi_{2,1,1}+\psi_{2,1,-1}\right)$

$2p_y$ orbital — $\psi_{p_y} \propto \left(\psi_{2,1,1}-\psi_{2,1,-1}\right)$

$2p_z$ orbital — $\psi_{p_z} = \psi_{2,1,0}$

Πρόβλημα 7.19

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

- Το ακτινικό μέρος της κυματοσυνάρτησης για την υδρογονοειδή κατάσταση 2p δίνεται απο την έκφραση

$$R_{2p} = Ar\mathrm{e}^{-r/2a_0}$$

- ποιά είναι η μέση τιμή του r

$$\langle r\rangle = \int_0^\infty r\cdot P(r)\,dr \quad = \int_0^\infty r^3\left|R_{2p}(r)\right|^2 dr = A^2\int_0^\infty r^5\mathrm{e}^{-2r/2a_0}dr \quad = A^2a_0^6\int_0^\infty z^5\mathrm{e}^{-z}dz$$

δίνεται $\int_0^\infty z^n\mathrm{e}^{-z}dz = n!$

$$\Rightarrow \boxed{\langle r\rangle = 120A^2a_0^6}$$

- κανονικοποιούμε για να βρούμε το A

$$\int_0^\infty P(r)\,dr = 1 \quad \Rightarrow \int_0^\infty r^2\left|R_{2p}(r)\right|^2 dr = A^2\int_0^\infty r^4\mathrm{e}^{-r/a_0}dr = 1 \quad \Rightarrow A^2a_0^5\int_0^\infty z^4\mathrm{e}^{-z}dz = 1$$

$$\Rightarrow A^2a_0^5\,24 = 1 \Rightarrow A^2 = 1/a_0^5\,24$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle r\rangle = 5a_0}$$