



Κβαντική Θεωρία της Ύλης

Διδάσκων: Λευτέρης Λοιδωρίκης
Π11, 7146, elidorik@cc.uoi.gr
cmsl.materials.uoi.gr/elidorik

Κβαντομηχανική σε τρεις διαστάσεις

Εξίσωση Schrödinger σε 3D

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

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

- Σε τρεις διαστάσεις

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

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

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

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

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

- 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

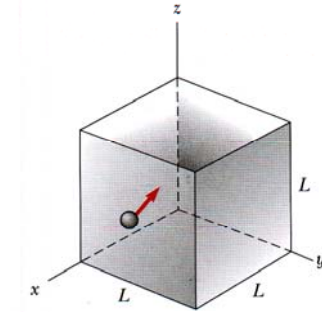
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

- εάν 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

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



η κίνηση σε κάθε άξονα είναι ανεξάρτητη από 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

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



Λύση τριδιάστατου φρέατος

- Εφαρμόζουμε την μονοδιάστατη λύση ξεχωριστά για κάθε άξονα

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

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

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

- 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

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



Θεμελιώδης κατάσταση

- Για την περιγραφή χρειαζόμαστε τρεις κβαντικούς αριθμούς

$$n_x, n_y, n_z$$

- ποιά είναι η θεμελιώδης κατάσταση;

- οι κβαντικοί αριθμοί παίρνουν την ελάχιστη δυνατή τιμή

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

- ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης

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

- κυματοσυνάρτηση θεμελιώδους κατάστασης

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



1^η διεγερμένη κατάσταση

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

- Η 1^η 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

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

- 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



Παράδειγμα 7.3

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

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

στο μονοδιάστατο

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

στο τριδιάστατο ορθογώνιο

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

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

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



Καταστάσεις τριδιάστατου φρέατος

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

- Στις τρεις διαστάσεις οι ενέργειες δεν αυξάνουν πλέον τετραγωνικά

n_1	n_2	n_3	n^2	Εκφυλισμός	E	n^2	Βαθμός εκφυλισμού
1	1	1	3	Μη εκφυλισμένη	$4E_0$	12	1
1	1	2	6	Τριπλός	$\frac{11}{3}E_0$	11	3
1	2	1	6				
2	1	1	6				
1	2	2	9	Τριπλός	$3E_0$	9	3
2	1	2	9				
2	2	1	9				
1	1	3	11	Τριπλός	$2E_0$	6	3
1	3	1	11				
3	1	1	11				
2	2	2	12	Μη εκφυλισμένη	E_0	3	1

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



Παράδειγμα 7.3

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

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

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

$$E_{111} = 6\varepsilon$$

$$E_{211} = 18\varepsilon$$

$$E_{121} = 9\varepsilon$$

$$E_{112} = 9\varepsilon$$

$$E_{311} = 38\varepsilon$$

$$E_{131} = 14\varepsilon$$

$$E_{113} = 14\varepsilon$$

$$E_{122} = 12\varepsilon$$

$$E_{212} = 21\varepsilon$$

$$E_{221} = 21\varepsilon$$

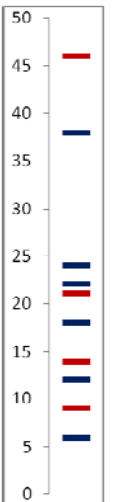
$$E_{133} = 22\varepsilon$$

$$E_{313} = 46\varepsilon$$

$$E_{331} = 46\varepsilon$$

$$E_{222} = 24\varepsilon$$

A/A	ενέργεια E/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, ελεύθερο στις y, z
- ποιά η κυματοσυνάρτηση και οι ενεργειακές ιδιοτιμές;

- η κίνηση σε κάθε άξονα παραμένει ανεξάρτητη

- ισχύει ο διαχωρισμός μεταβλητών

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

$$\psi_x(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \psi_y(y) = e^{\pm i k_y y} \quad \psi_z(z) = e^{\pm i k_z z}$$

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



Κεντρικά δυναμικά (π.χ. υδρογόνο)

- Το δυναμικό εξαρτάται μόνο από την απόσταση (όχι την διεύθυνση)

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

- Η δύναμη είναι πάντα κατά μήκος της ακτίνας

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

- η γραμμική ορμή συνεχώς μεταβάλλεται

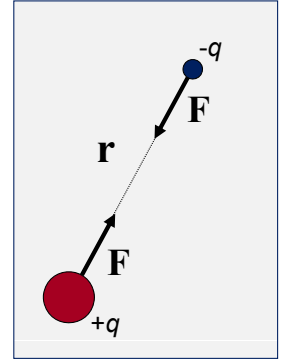
$$d\mathbf{p} / dt = \mathbf{F}$$

- 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 προς κβάντωση

Σφαιρικές συντεταγμένες

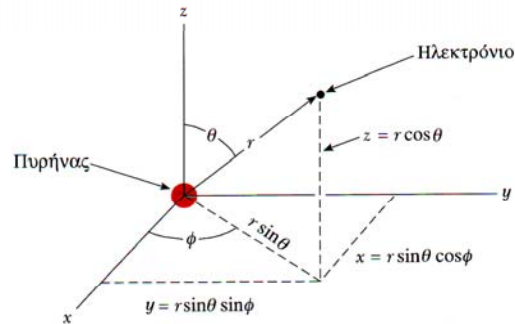
- Μετατροπή από καρτεσιανές σε σφαιρικές

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

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

$$\theta = \cos^{-1}(z/r)$$

$$\phi = \tan^{-1}(y/x)$$



- Μετατροπή από 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

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

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

- Χωρισμός μεταβλητών

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

- Βασική πράξη που πρέπει να υπολογίσουμε:

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



Χωρισμός μεταβλητών

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

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

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

- Η εξίσωση Schrödinger τώρα γράφεται ως:

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

$$\text{ακτινική} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \left(\frac{\hbar^2 \lambda}{2mr^2} + U(r) \right) R(r) = E R(r)$$



Γωνιακή εξίσωση ιδιοτιμών για την $\Phi(\phi)$

- Η εξίσωση για την $\Phi(\phi)$

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

- Η συνάρτηση $\Phi(\phi)$ περιγράφει στροφές πάνω στο επίπεδο x, y
 - δηλαδή, πως στρίβει η προβολή του διανύσματος $\mathbf{r}$ πάνω στο x, y επίπεδο

- Η $\Phi(\phi)$ θα πρέπει να είναι μονοσήμαντη

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) \Rightarrow e^{im(\phi + 2\pi)} = e^{im\phi} \Rightarrow e^{i2\pi m} = 1 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

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

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



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 :

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

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

- διαιρούμε με την $Y(\theta, \phi)$

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

$$\underbrace{\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2}}_{= -m^2}$$



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 ότι έχει λύση μόνο εαν ισχύουν συγχρόνως οι παρακάτω συνθήκες:

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$|m_l| \leq l, \quad m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

- το l είναι ο τροχιακός κβαντικός αριθμός



Σφαιρικές αρμονικές

- Συμβολίζουμε την γωνιακή κυματοσυνάρτηση ως:

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

- με ιδιοτιμές:

- κβαντικός τροχιακός αριθμός: $l = 0, 1, 2, \dots$
- μαγνητικός κβαντικός αριθμός: $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



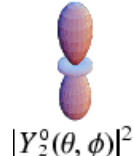
$$Y_1^{\pm 1} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\phi}$$



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



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



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

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} = 0 \Rightarrow \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \text{σταθερή}$$

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

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \cdot \psi(\mathbf{r}) &= \text{σταθερά} \cdot \psi(\mathbf{r}) & \hat{L}_x \cdot \psi(\mathbf{r}) &= \text{σταθερά} \cdot \psi(\mathbf{r}) \\ \hat{L}_y \cdot \psi(\mathbf{r}) &= \text{σταθερά} \cdot \psi(\mathbf{r}) & \hat{L}^2 \cdot \psi(\mathbf{r}) &= \text{σταθερά} \cdot \psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$



Τελεστές στροφορμής

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

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

- σε σφαιρικές συντεταγμένες γίνεται:

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

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

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

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

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

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



Ιδιοτιμές τελεστών στροφορμής

- Η προβολή της στροφορμής στον z άξονα

$$\begin{aligned} \hat{L}_z Y_l^{m_l}(\theta, \phi) &= \hat{L}_z \Theta_{l, m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi) = -i\hbar \left(\frac{\partial \Phi_{m_l}(\phi)}{\partial \phi} \right) \Theta_{l, m_l}(\theta) = \\ &= -i\hbar \left(\frac{\partial e^{im_l \phi}}{\partial \phi} \right) \Theta_{l, m_l}(\theta) = m_l \hbar \Phi_{m_l}(\phi) \Theta_{l, m_l}(\theta) = m_l \hbar Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

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

- Το τετράγωνο της στροφορμής

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

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

- Οι άλλες δύο προβολές της στροφορμής δεν ικανοποιούν εξίσωση ιδιοτιμών

$$\hat{L}_x Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \neq \text{αριθμός} \cdot Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \quad \hat{L}_y Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \neq \text{αριθμός} \cdot Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$$



Ιδιοτιμές τελεστών στροφορμής

Σαφή μεγέθη

- η προβολή της στροφορμής στον z άξονα

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

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

- το τετράγωνο της στροφορμής

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

τροχιακός κβαντικός αριθμός: $l = 0, 1, 2, \dots$
καθορίζει τα γνωστά τροχιακά:

$l=0$	$\rightarrow$	s
$l=1$	$\rightarrow$	p
$l=2$	$\rightarrow$	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 $\rightarrow$ αρχή απροσδιοριστίας στην ορμή

Ενέργεια στροφορμής

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

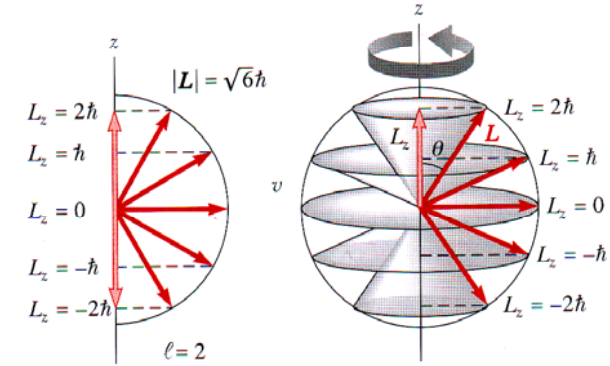


Αρχή απροσδιοριστίας της στροφορμής

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

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

- κβάντωση κατεύθυνσης



Παράδειγμα 7.4

- 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

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

- στροφορμή

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

- κβαντική μορφή

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

- τροχιακός κβαντικός αριθμός

$$l = \frac{L}{\hbar} = \frac{6.28 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}}{1.055 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}} = 5.96 \times 10^{34}$$



Παράδειγμα 7.5

- 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

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

- 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

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

- Έστω ηλεκτρόνιο στην κατάσταση $l=3$. Υπολογίστε το μέτρο $|L|$ της ολικής στροφορμής, και τις επιτρεπόμενες 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

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

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



Υδρογονοειδή άτομα

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

- Κεντρικό δυναμικό $\rightarrow$ 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

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



Ακτινική εξίσωση

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

- Η ακτινική εξίσωση Schrödinger είχε γραφτεί

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right) R(r) = ER(r)$$

$$U'(r) \equiv \frac{|L|^2}{2mr^2} + U(r)$$

$E_{\text{στροφ}}$ $E_{\text{δυναμικό}}$

- 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

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

- η λύση εξαρτάται από δύο κβαντικούς αριθμούς:

- τον κύριο κβαντικό αριθμό n
- τον ήδη γνωστός τροχιακό κβαντικό αριθμό l



Υδρογονοειδή άτομα

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

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

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

- Η ακτινική κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από δύο κβαντικούς αριθμούς:

- τον κύριο κβαντικό αριθμό n ($n=1,2,3,\dots$ στιβάδα: K, L, M, ...)
- τον τροχιακό κβαντικό αριθμό l ($l=0,1,2,\dots,n-1$ υποστιβάδα: s, p, d, ...)
- τροχιακά με ίδιο n και διαφορετικά l, m_l έχουν την ίδια ενέργεια $\rightarrow$ εκφυλισμός

- Τους κανόνες κανονικοποίησης και την στατιστική ερμηνεία της κυματοσυνάρτησης ικανοποιεί το ψευδοκύμα $g(r)$, δηλαδή η $r \cdot R(r)$

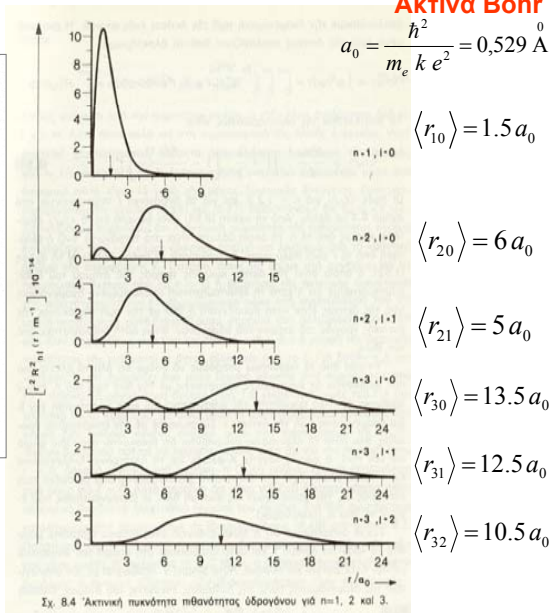
- κανονικοποίηση

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



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	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$



Ολική κυματοσυνάρτηση

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Κύριος κβαντικός αριθμός

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

Τροχιακός κβαντικός αριθμός

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

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

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



Παράδειγμα 7.7

- Για την στάθμη n=2 του υδρογόνου, απαριθμήστε 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 $E_2 = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV} = -3.4 \text{ eV}$

- 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

$$\text{αριθμός καταστάσεων } N=n^2$$

- n=4, l=0, m_l=0: 1 κατάσταση 4s
- n=4, l=1, m_l=-1, 0, 1: 3 καταστάσεις 4p
- n=4, l=2, m_l=-2, -1, 0, 1, 2: 5 καταστάσεις 4d
- n=4, l=3, m_l=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3: 7 καταστάσεις 4f
- συνολικός εκφυλισμός 16



Θεμελιώδης κατάσταση

- Για άτομο με ένα ηλεκτρόνιο και ατομικό αριθμό Z

- η θεμελιώδης κατάσταση είναι η 1s (n=1, l=0, m_l=0)
- η ενέργειά της είναι $E_1 = -(13.6 \text{ eV}) \cdot Z^2$
- η συνολική κυματοσυνάρτηση

$$\psi_{1,0,0} = R_{1,0} Y_{0,0}^0 = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0} / \sqrt{4\pi}$$

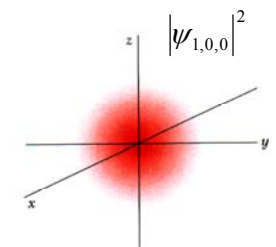
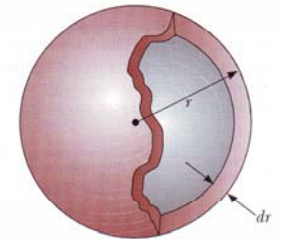
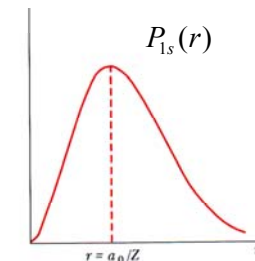
- η πιθανότητα να βρεθεί σε κάποιο σημείο του χώρου r

$$P(\mathbf{r}) = |\psi_{1,0,0}|^2 = |R_{1,0}|^2 |Y_{0,0}^0|^2 = |R_{1,0}|^2 / 4\pi$$

- 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

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

- Κανονικοποίηση

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

- μέση απόσταση

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

- μέση τιμή οποιασδήποτε συνάρτησης της απόστασης

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



Παράδειγμα 7.8

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

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

- πιθανότητα

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

$$\text{αλλαγή μεταβλητής} \quad z = 2r/a_0 \quad r = za_0/2$$

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

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



Παράδειγμα 7.8

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

- πιο πιθανή απόσταση

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

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

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

- η μέση απόσταση

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r \cdot P(r) dr = \int_0^\infty r^3 |R_{1,0}(r)|^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr = \frac{a_0}{4} \int_0^\infty z^3 e^{-z} dz$$

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

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



Πρώτη διεγερμένη υδρογονοειδούς ατόμου

- Η πρώτη διεγερμένη είναι για $n=2$.

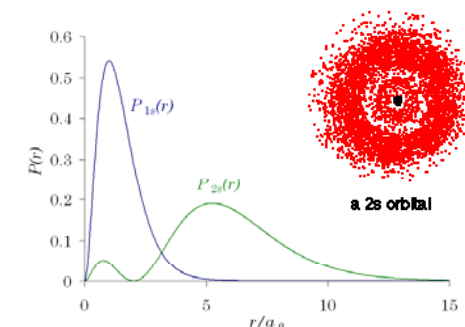
- αντιστοιχούν 4 καταστάσεις (τετραπλός εκφυλισμός):

- 1 στην 2s ($l=0, m_l=0$)
- 3 στην 2p ($l=1, m_l=-1, 0, 1$)

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

- η 2s κατάσταση $\psi_{2,0,0} = R_{2,0} Y_0^0 = \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$

- που μηδενίζεται η $P_{2s}(r)$; $r = 2a_0/Z$





Πρώτη διεγερμένη υδρογονοειδούς ατόμου

Κβαντική Θεωρία της Ύλης: Κβαντομηχανική σε 3 Διαστάσεις

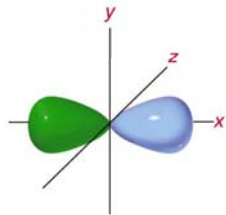
- οι 2p καταστάσεις

$$\begin{aligned}\psi_{2,1,0} &= R_{2,1}Y_1^0 = (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/\sqrt{3}a_0) \cdot e^{-Zr/2a_0} \sqrt{3/4\pi} \cos \theta &= \rho(r) \cos \theta \\ \psi_{2,1,-1} &= R_{2,1}Y_1^{-1} = (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/\sqrt{3}a_0) \cdot e^{-Zr/2a_0} \sqrt{3/8\pi} \sin \theta \cdot e^{-i\phi} &= (\rho(r)/\sqrt{2}) \sin \theta \cdot e^{-i\phi} \\ \psi_{2,1,1} &= R_{2,1}Y_1^1 = (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/\sqrt{3}a_0) \cdot e^{-Zr/2a_0} \sqrt{3/8\pi} \sin \theta \cdot e^{i\phi} &= (\rho(r)/\sqrt{2}) \sin \theta \cdot e^{i\phi}\end{aligned}$$

γνωρίζουμε όμως ότι

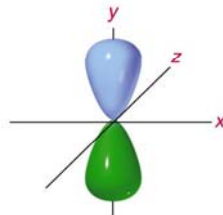
$$\frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} = \cos \phi \quad \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} = \sin \phi$$

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta\end{aligned}$$



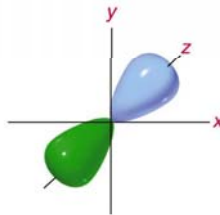
2p_x orbital

$$\psi_{p_x} \propto (\psi_{2,1,1} + \psi_{2,1,-1})$$



2p_y orbital

$$\psi_{p_y} \propto (\psi_{2,1,1} - \psi_{2,1,-1})$$



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 από την έκφραση

$$R_{2p} = A r e^{-r/2a_0}$$

- ποιά είναι η μέση τιμή του r

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

δίνεται

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

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

- κανονικοποιούμε για να βρούμε το A

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

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

$$\Rightarrow \langle r \rangle = 5a_0$$