

ΗΜΙΚΛΑΣΙΚΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ της αλληλεπίδρασης

ΗΜ ΠΕΔΙΟΥ — ΥΛΗΣ (ΠΟΛΥΣΤΑΘΜΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ)

κλασικά

κβαντικά

\vec{E}, \vec{B} εξωτερική, χρονικά μεταβαλλόμενη διαταραχή

σύστημα ιδιοκαταστάσεων

ΘΑ ΔΟΥΜΕ
 $\Delta\Sigma$ (ΔΙΣΤΑΘΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ)
 $T\Sigma$ (ΤΡΙΣΤΑΘΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ)

Όλα κβαντικά στο επόμενο κεφάλαιο...
 Ίσως ΠΣ (ΠΟΛΥΣΤΑΘΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ)

Άκόμα υποθέτουμε: ΗΜ πεδίο αρκετά πυκνό ούτως ώστε η απορρόφηση ή η έκπομπη ενός φωτονίου από το υπό μελέτη δισταθμικό σύστημα να μην μπορεί να επηρεάσει αίσθητά το ηλεκτρικό & μαγνητικό πεδίο του κύματος

Αν μας ενδιαφέρει η διακυμαίνουσα πυκνότητα του ΗΜ πεδίου θα πρέπει να εξομαλύνουμε την ημικλαστική πρόβλεψη

ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ \Leftrightarrow ΧΩΡΙΣ ΗΜ ΠΕΔΙΟ
 ΔΙΑΤΑΡΑΓΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ \gg ΜΕ ΗΜ ΠΕΔΙΟ

ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ (έκτός ΗΜ πεδίου)

$\hat{H}_0 = \frac{\hat{P}^2}{2m_e} + U(\vec{r})$

π.χ. @ άτομο του Υδρογόνου $U(\vec{r}) = (-e) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

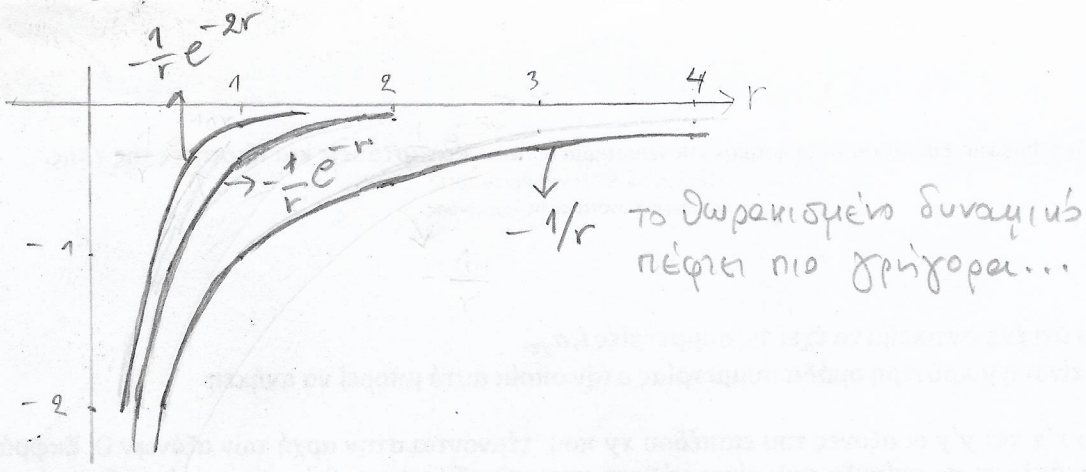
π.χ. @ πολυηλεκτρονικό άτομο $U(\vec{r}) = (-e) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

π.χ. θωρακισμένο (screened) μορφή της δυναμικής ενέργειας $U(\vec{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-k_0 r}$ κεντρικά δυναμικά

Γενικότερα το δυναμικό Coulomb έχει τη μορφή $V(\vec{r}) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} = V(r)$
 ενώ το θωρακισμένο δυναμικό Coulomb \gg $V(\vec{r}) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-k_0 r} = V(r)$

(αλλιώς καλείται Thomas-Fermi δυναμικό ή Yukawa δυναμικό)

$k_0 :=$ τοχύς του παράγοντα αποσβέσεως ή κυματάωσα Thomas-Fermi



$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi(\vec{r}, t)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}) T(t)$$

$$i\hbar \Phi(\vec{r}) \frac{dT(t)}{dt} = T(t) \hat{H}_0 \Phi(\vec{r})$$

$$\text{αν } T(t) \neq 0 \text{ ή } \Phi(\vec{r}) = 0 \text{ ικανοποιείται}$$

$$\text{αν } T(t) \neq 0 \text{ και } \Phi(\vec{r}) \neq 0 \rightsquigarrow \underbrace{\frac{i\hbar}{T(t)}}_{f_1(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \underbrace{\frac{\hat{H}_0 \Phi(\vec{r})}{\Phi(\vec{r})}}_{f_2(\vec{r})} := E \text{ (σταθερά)}$$

για να ισχύει $\forall t, \forall \vec{r}$

① $\hat{H}_0 \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r})$ ξήλωση ιδιοτιμών, έν γενει διακριτές, δε υπάρχει κάποιος συλλογικός κβατικός αριθμός k \Rightarrow
 π.χ. στο άτομο του υδρογόνου $k = \{n, \ell, m_\ell\}$

$$\hat{H}_0 \Phi_k(\vec{r}) = E_k \Phi_k(\vec{r})$$

$E_k := \hbar \Omega_k$
 $\Phi_k(\vec{r})$ έστω ορθοκανονικές ιδιοσυναρτήσεις

② $\frac{dT}{T} = \frac{E dt}{i\hbar} \Rightarrow \ln T = \frac{E t}{i\hbar} + c \Rightarrow T(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} e^c \Rightarrow T(t) = \mathcal{N} e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$

Συνοψίζοντας $\Psi_k(\vec{r}, t) = \mathcal{N} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \Phi_k(\vec{r})$ σταθερά κανονικοποίησης
δηλαδή $\Phi_k(\vec{r})$ ορθοκανονικές

Αν απαιτήσουμε $\int dV |\Psi_k(\vec{r})|^2 = 1 \Rightarrow |\mathcal{N}|^2 \int dV |\Phi_k(\vec{r})|^2 = 1 \Rightarrow |\mathcal{N}|^2 = 1$

$dV := d^3r$
 στοιχειώδη όγκος

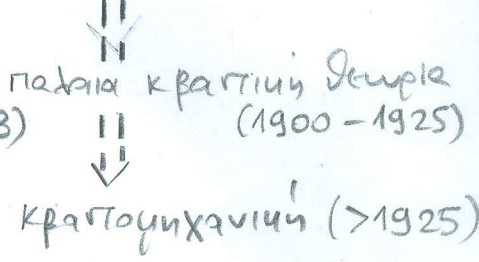
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟ ΚΑΙ ΑΤΟΜΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ

Joseph John Thomson (Nobel 1906)

ηλεκτρόνιο 1897 J. J. Thomson

πολλά φαινόμενα σχετίζονται με ηλεκτρόνια αερίων και στερεών δεν εξηγούνται με κλασική φυσική

- κυβικό πρότυπο (1902)
- πρώτο σταθιδόφυτο (1904)
- πρώτο κρύου (1904)

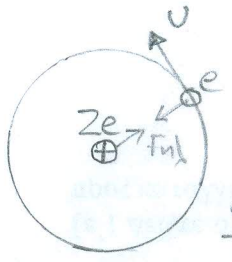


πρότυπο Rutherford (1911) → πρότυπο Bohr (1913)
παλαιοκλασική του εξέλξη αποδείξει

ΑΤΟΜΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ RUTHERFORD (1911)

πειράματα Rutherford → τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από έναν μικρό, πυκνό, θετικά φορτισμένο πυρήνα

Ατομικό πρότυπο Rutherford: ιδιότυπο κλασικό, «ηλεκτρικό» ή «ηλεκτρονικό» σύστημα



$$F_{nl} = F_k \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

* { K.M. = πυρήνας
σύνθετα σωματίδια
 $m_p \approx 1836 m_e$
 $m_n \approx 1839 m_e$ }

$$\frac{m_e v^2}{2} = E_{kin} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_{dyn} = (-e) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_{01} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

②

$$\omega = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r}}$$

$$v = \omega r = 2\pi f r$$

$$f = \sqrt{\frac{Ze^2}{16\pi^3 \epsilon_0 m_e r^3}}$$

* { $F_{nl} \gg F_{βαρ}$
Να αποδειχτεί
ως ακριβές }

Όμως, οι παραπάνω εξισώσεις παρουσιάζουν απαιτήσεις.

1m) εξίσωση Larmor $P = \frac{2}{3} \frac{q^2 a^2}{4\pi\epsilon_0 c^3}$

a: επιτάχυνση (εδώ κυκλική)
q: φορτίο (εδώ -e)

εκπεμπόμενα ισχύς από μη σχετικιστικό επιταχυνόμενο φορτίο

$$\text{έκποση ΗΜ ακτινοβολίας} \Rightarrow E_{01} \downarrow \Rightarrow |E_{01}| \uparrow \Rightarrow r \downarrow \Rightarrow v \uparrow \text{ και } f \uparrow$$

το ηλεκτρόνιο χάνει ενέργεια διαχρμόντας μια σπειροειδή κίνηση
συνεχώς μικρότερης ακτίνας r ↓
συνεχώς μεγαλύτερης ταχύτητας v ↑ συνεχώς μεγαλύτερης συχνότητας f ↑

... καταπιπτόντες μοίραία στον πυρήνα!

Δηλαδή το κλασικό πρότυπο Rutherford είναι ένα καταστροφικό πρότυπο.

2η) $r \downarrow$ συνεχώς $f \uparrow$ συνεχώς
 $v \uparrow$ συνεχώς

Πώς μπορεί αυτό να συμβιβαστεί με τα πειραματικά δεδομένα, τα οποία, ήδη από το τέλος του 19ου αιώνα, έδειχναν πως τα άτομα εκπέμπουν φως σε διακριτές και όχι συνεχείς συχνότητες (ενέργειες)

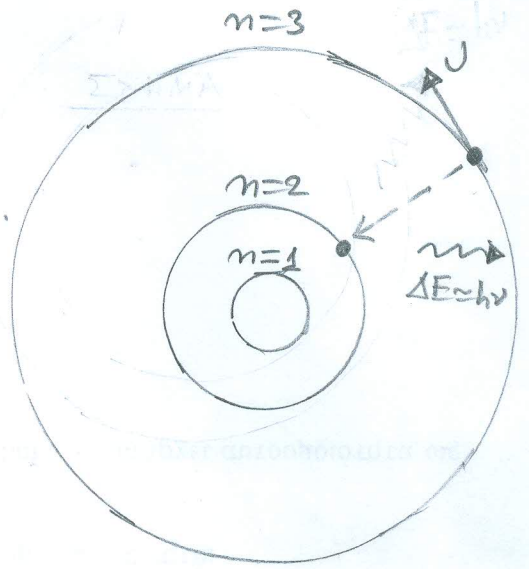
σειρές Lyman, Balmer, Paschen, ... (φύλλο 2')

Ατομικό Πρότυπο Bohr (1913)

• κατάφερε να εξηγήσει τον πειραματικό νόμο Rydberg γιατί φασματικές γραμμές εκπομπής του ατόμου του H.

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_1, n_2 \in \mathbb{N}^*$$

σταθερά Rydberg
 $\approx 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

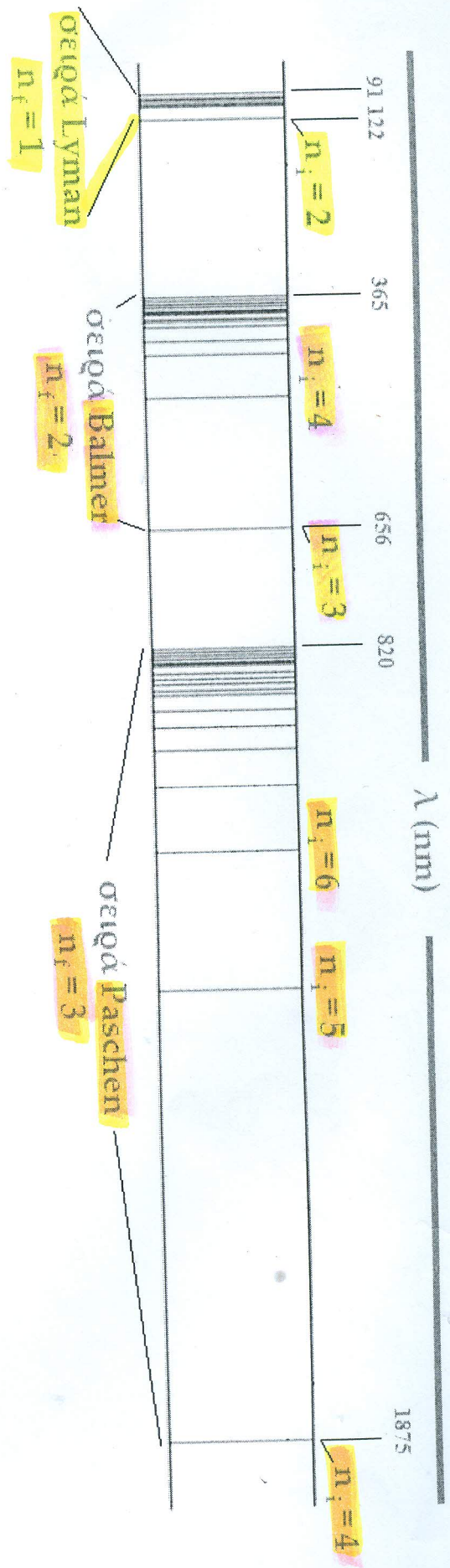


n_1	n_2	Όνομα φασματικής σειράς	Συχνότητα προς
1	$2 \rightarrow \infty$	Lyman	91.13 nm (UV)
2	$3 \rightarrow \infty$	Balmer	364.51 nm (~Visible)
3	$4 \rightarrow \infty$	Paschen	820.14 nm (IR)
4	$5 \rightarrow \infty$	Breckett	1458.03 nm (FIR)
5	$6 \rightarrow \infty$	Pfund	2278.17 nm (FIR)
6	$7 \rightarrow \infty$	Humphreys	3280.56 nm (FIR)

• μπορεί επίσης να εφαρμοστεί σε υδρογονοειδή ιόντα π.χ. He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

• μπορεί ακόμη να εφαρμοστεί σε μακρινά ηλεκτρόνια πολυατομικών εδρών όπου το ενεργό πυρηνικό φορτίο μπορεί να θεωρηθεί $\approx e > 0$
 αφού όλα τα πυρηνικά φορτία, είναι από ένα, διωκούνται από τα ηλεκτρόνια



ΥΠΟΘΕΣΕΙΣ

① Το ηλεκτρόνιο κινείται σε κυκλική τροχιά λόγω $F_{ηλ} = F_K$ και υπακούει στους νόμους της κλασικής μηχανικής, τους οποίους εκφράζουμε οι εξισώσεις τις οποίες χρειαζόμαστε προηγουμένως για να $F_{ηλ} = F_K, E_{κιν}, E_{δυν}, E_{ολ}, v, f$

② Αλλά, από για τις άπειρες επιτρεπόμενες κλασικές τροχιές (σε οραδύως ακτίνες), το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινείται μόνο σε τροχιές:

$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ $L = r p = m_e v r = n \hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots$

στροφορμή ΕΙΣΑΓΕΤΑΙ ΑΞΙΩΜΑΤΙΚΑ ↓

διακριτότητα σήμερα θεωρείται

(«κβάντωση») κύριος κβαντικός αριθμός

principal quantum number

③ ΣΤΙΣ επιτρεπόμενες αυτές στάσιμες τροχιές (stationary orbits) το ηλεκτρόνιο ΔΕΝ ακτινοβολεί (δηλ. δεν ισχύει η εφ. Larmor για την P) Σε αυτές τις τροχιές, σε καθορισμένες απόστασεις από τον πυρήνα, το ηλεκτρόνιο έχει καθορισμένη, σταθερή ενέργεια.

④ ΗΜ ακτινοβολία εκπέμπεται ή απορροφάται όταν το ηλεκτρόνιο αλλάξει επιτρεπόμενη τροχιά και η συχνότητα της εκπέμπεται ή απορροφάμενης ΗΜ ακτινοβολίας είναι

$hf = |E_i - E_f|$

initial ↓ final

$m_e v r = n \hbar$ } $\Rightarrow \frac{m_e^2 r^2 Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 m_e r} = n^2 \hbar^2 \Rightarrow r_n = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{Z e^2 m_e} \cdot n^2$

$v = \frac{Z e^2}{\sqrt{4 \pi \epsilon_0 m_e r}}$

$a_0 := \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

ακτίνα Bohr

- $r_1 = a_0$
- 620 H ... $r_2 = 4 a_0$
- $r_3 = 9 a_0$
- ...

$$E_{\text{ολη}} = E_n = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{Ze^2 Z e^2 m_e}{8\pi\epsilon_0 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2} \Rightarrow E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \underline{\underline{4}}$$

$$R_E := \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV}$$

Ενέργεια Rydberg

$$E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \text{ στο H}$$

$$E_1 \approx -13.6 \text{ eV}$$

$$E_2 \approx -3.4 \text{ eV}$$

$$E_3 \approx -1.5 \text{ eV}$$

...

* Η άμεση μάζα $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$ επειδή $m_p \approx 1836 m_e$

Άρα $hf = |E_{n_2} - E_{n_1}| \Rightarrow h \frac{c}{\lambda} = \left| -\frac{R_E}{n_2^2} + \frac{R_E}{n_1^2} \right| \Rightarrow$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R_E}{hc} \left| \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right|$$

$$R := \frac{R_E}{hc} \approx 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

σταθερά Rydberg

Δηλαδή προκύπτει ο πειραματικός τύπος του Rydberg! ΕΠΙΤΥΧΙΑ

1ο εφαρμόζεται μόνο στο H, στα He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ... , εξωτερικά ηλεκτρόνια μονοηλεκτρονικά άτομα
δεν επαρκεί ούτε για το άτομο του He. εξωτερικά ηλεκτρόνια πολυηλεκτρονικών ατόμων

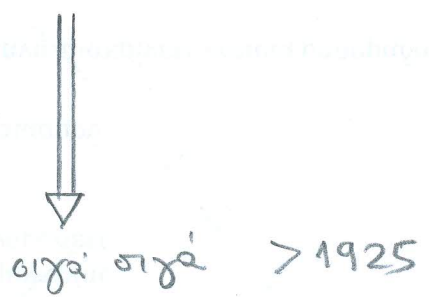
2ο Δεν μπορεί να εξηγήσει γιατί κάποιες φασματικές γραμμές είναι πιο έντονες από άλλες, δηλ. γιατί κάποιες μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβούν από άλλες

3ο Δεν μπορεί να εξηγήσει γιατί πολλές φασματικές γραμμές είναι πολλαπλές, δηλ. ανασπείρονται από ξεχωριστές γραμμές των ίδιων τα μικρά κύματα διαφορετικών στοιχείων (λατή, υπή, άραγικών φασμάτων)

4ο Δεν μπορεί να εξηγήσει γιατί επτά μαγνητικό πεδίου οι πολλαπλές γραμμές διαχωρίζονται (φαινόμενο Zeeman) (φύλλο 5)

5ο Δεν μάλιστα χρειάζεται να κατανοήσουμε πώς ελληνοειδρών τα άτομα ώστε να σχηματίσουν μόρια, στερεά και άλλα συσσωρευτώστε

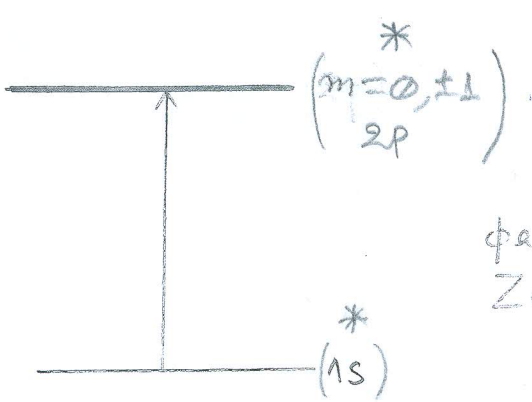
ΧΗΜΕΙΑ ΦΥΣΙΚΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ



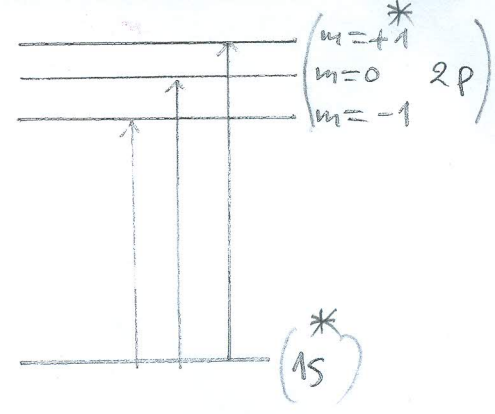
κρατική μηχανική
quantum mechanics

«Ἐτεῖν δὲ οὐδὲν ἴδμεν. ἐν βυθῷ γὰρ ἡ ἀλήθεια»

ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
~ 470 - 370 π.Χ



φαινόμενο
Zeeman



5'

χωρίς μαγνητικό πεδίο

με μαγνητικό πεδίο

* σύμφωνα με το πρώτο ζεμαϊκό τροχιακό το οποίο θα εξετάσουμε αργότερα

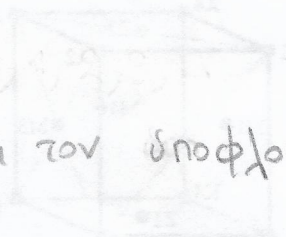
ΠΡΟΤΥΠΟ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) \quad E_{nlm}$$

στο άτομο του υδρογόνου $E_{nlm} = E_n$
 σε πολυηλεκτρονικά άτομα $E_{nlm} = E_{nl}$
 υπό μαγνητικό πεδίο E_{nlm} αίρεται
 δ' εκφυλισμός (φαινόμενο Zeeman)

- $n :=$ κύριος κβαντικός αριθμός $n = 1, 2, 3, \dots$
 ⊗ ορίζει το φλοιό (shell) K, L, M, \dots
 ⊗ προσδιορίζει τη μέση απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα
ενώ στο άτομ. πρότυπο Bohr, ο n προσδιορίζει την ακτίνα της κυκλικής τροχιάς

- $l :=$ δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή κβαντικός αριθμός τροχιακής στροφής
 secondary quantum number orbital angular momentum quantum number



$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

↓ ↓ ↓ ↓
s p d f

- ⊗ ορίζει τον υποφλοιό (subshell)
- ⊗ προσδιορίζει τη μορφή της πυκνότητας πιθανότητας εξαρτάται από το ηλεκτρόνιο στο χώρο

δ' n καθορίζει τον αριθμό $(n-1)$ των υποφλοιδών ενός φλοιού

- $m :=$ μαγνητικός κβαντικός αριθμός
 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ $(2l+1)$ τιμές ο συνολικός αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ενός υποφλοιού energy states

π.χ. για $l = 3 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \Rightarrow 7$ ενεργειακές καταστάσεις σε υποφλοιό f

Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι ενεργειακές καταστάσεις ενός υποφλοιού είναι εκφυλισμένες. Ο εκφυλισμός αίρεται υπό μαγνητικό πεδίο (φαινόμενο Zeeman)

- $m_s = \pm \frac{1}{2}$ για το spin

κλασική μηχανική

αρχική θέση x_i
αρχική ορμή p_i
ασκούμενες δυνάμεις

} \Rightarrow τελικό γινώσκον ακριβώς

ΑΙΤΙΑ \Rightarrow ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ

στον κλασικό κόσμο
αντί οι ποσότητες μπορούν να καθοριστούν
με τέτοια ακρίβεια ώστε οι προβλέψεις της κλασικής μηχανικής
να συμφωνούν με το πείραμα & γενικά με όσα έχουμε στην κλασικότητα μας

κβαντική μηχανική

αρχή αβεβαιότητας
uncertainty principle

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\hbar = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$$

για την κλασική φυσική
αυτή η αβεβαιότητα
δεν έχει σημασία

οι αβεβαιότητες δεν οφείλονται σε συστηματικά ή τυχαία σφάλματα
μετρήσεων

επομένως τέτοια αβέβαια αύξηση κι άλλο την αβεβαιότητα μας

Αφού δεν γνωρίζουμε
επακριβώς το παρόν

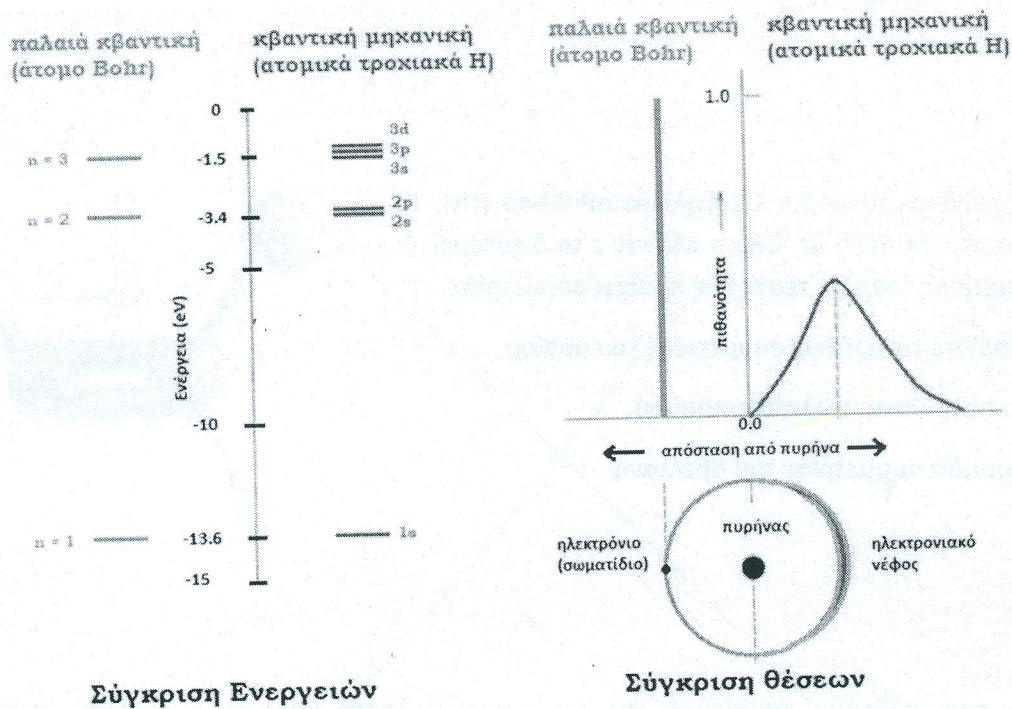
\Rightarrow Δεν μπορούμε να γνωρίζουμε
επακριβώς το μέλλον

Η άγνοιά μας δεν είναι εθελουσιαστική. Μπορούμε να γνωρίζουμε
πιθανότητες

π.χ. παύεται σε χώρο
ορμής
κλπ

Η κβαντική φυσική διερευνά σχέσεις μεταξύ πιθανοτήτων

ΑΙΤΙΑ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΑΛΩΜΑ



ΜΕΡΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΕΣ!

$$f(x,y) \quad \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} := \frac{df(x,y)}{dx} \Big|_{y=\text{σταθερή}}$$

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} := \frac{df(x,y)}{dy} \Big|_{x=\text{σταθερή}}$$

όμοια για συνάρτηση περισσότερων μεταβλητών

Εδώ μπορεί να έχουμε $f(x,t)$, $f(x,y,z,t)$

π.χ. $f(x,y) = x^2 + y^2$

$g(x,y) = xy^2 + 3x^2y$

$h(x,y,z) = 4xyz^4$