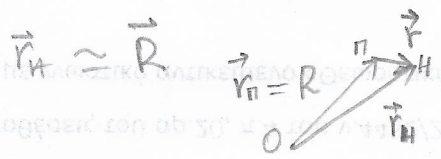


ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΕΣ και ΑΠΑΓΟΡΕΥΜΕΝΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ

καθυστάτης εντός του ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΩΣ ΔΙΠΟΛΟΥ

$$\vec{E} = \vec{E}_a \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r}_H - \omega t + \phi)] \Rightarrow \vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$$



↓ ομογενείς, χρονικώς μεταβαλλόμενο διπολικό

$$\left. \begin{aligned} \vec{E} &= -\vec{\nabla} V \\ dV &= \vec{\nabla} V \cdot d\vec{r} \end{aligned} \right\} dV = -\vec{E} \cdot d\vec{r} \Rightarrow V = -\vec{E} \cdot \vec{r} \Rightarrow U = e \vec{E} \cdot \vec{r} = -\vec{\Phi} \cdot \vec{E}$$

δυναμική ενέργεια της διαταραχής

$$U_{\vec{k}'\vec{k}}(t) = \int d^3r \Phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) U_{\vec{E}}(\vec{r}, t) \Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$= -\vec{E} \cdot \int d^3r \Phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\Phi} \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -\vec{E} \cdot \vec{\Phi}_{\vec{k}'\vec{k}}$$

$$= e \vec{E} \cdot \int d^3r \Phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{r} \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e \vec{E} \cdot \vec{r}_{\vec{k}'\vec{k}}$$

$$\vec{\Phi} = -e\vec{r} \Rightarrow \vec{\Phi}_{\vec{k}'\vec{k}} = -e\vec{r}_{\vec{k}'\vec{k}}$$

Έν τάξει όλα άδύνατα στη συμπεριφορά των ιδιοσυναρτήσεων των άδιατάκτων προβλημάτων:

$\vec{r}$  περιττή συνάρτηση

ποιές  $\Phi_{\vec{k}}^+(\vec{r})$  άρτιες ή περιττές;

→ καθορίζεις το αν θα μηδενιστεί το  $\vec{r}_{\vec{k}'\vec{k}}$  και άρα το  $U_{\vec{k}'\vec{k}}(t)$

Αν  $U_{\vec{k}'\vec{k}}(t) = 0 \Rightarrow$  η διαταραχή δεν αλλοιώνει τις καταστάσεις  $k'$  και  $k$  άρα αν το ηλεκτρόνιο ήταν στην  $k$  δεν θα μεταβεί στην  $k'$  και αντίστροφα.

Τότε λέμε ότι "άπαγορεύεται" η μετάβαση  $k \leftrightarrow k'$

ΚΑΤΑ ΜΕΣΟ ΟΡΟ ΟΙ ΙΔΙΟΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΤΩΣ ΔΙΑΤΕΡΑΚΩΣ ΕΝΟΣΤΗΤΑΤΟΣ ΔΕΝ ΕΠΗΡΕΑΖΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΡΑΧΗ

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} \Psi(\vec{r}) &= E \Psi(\vec{r}) \\ \hat{H} &= \hat{H}_0 + U_\varepsilon(\vec{r}, t) \\ \Psi(\vec{r}) &= \sum_k g_k \Phi_k(\vec{r}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left[ \hat{H}_0 + U_\varepsilon(\vec{r}, t) \right] \left[ \sum_k g_k \Phi_k(\vec{r}) \right] = E \sum_k g_k \Phi_k(\vec{r})$$

Σημ  $\int d^3r \Phi_k^*(\vec{r}) \dots$

$$\int d^3r \Phi_k^*(\vec{r}) \hat{H}_0 \sum_k g_k \Phi_k(\vec{r}) + \int d^3r \Phi_k^*(\vec{r}) U_\varepsilon(\vec{r}, t) \sum_k g_k \Phi_k(\vec{r}) = \int d^3r \Phi_k^*(\vec{r}) E \sum_k g_k \Phi_k(\vec{r}) \Rightarrow$$

$$\sum_k g_k \int d^3r \Phi_k^*(\vec{r}) \hat{H}_0 \Phi_k(\vec{r}) + \sum_k g_k \int d^3r \Phi_k^*(\vec{r}) U_\varepsilon(\vec{r}, t) \Phi_k(\vec{r}) = E \sum_k g_k \int d^3r \Phi_k^*(\vec{r}) \Phi_k(\vec{r}) \Rightarrow$$

$$\sum_k g_k E_k \delta_{k'k} + \sum_k g_k U_{\varepsilon k'k}(t) = E \sum_k g_k \delta_{k'k} \Rightarrow$$

$$g_{k'} E_{k'} + \sum_k g_k U_{\varepsilon k'k}(t) = E g_{k'}$$

Εάν έχουμε προσέγγιση διπόλου  $U = -\vec{p} \cdot \vec{E} = +e\vec{r} \cdot \vec{E} e^{-i\omega t} = U_\varepsilon(\vec{r}, t)$

$$U_{\varepsilon k'k}(t) = e e^{-i\omega t} \vec{E}_0 \cdot \vec{r}_{k'k}$$

Αν λάβουμε τη μέση χρονική τιμή τωσ  $\langle U_{\varepsilon k'k}(t) \rangle = 0$   
 διότι  $\langle e^{-i\omega t} \rangle = 0$

$$\langle g_{k'} E_{k'} \rangle + \sum_k g_k \langle U_{\varepsilon k'k}(t) \rangle = \langle E g_{k'} \rangle$$

$$g_{k'} \langle E_{k'} \rangle = g_{k'} \langle E \rangle$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = E_{k'} \quad \text{Σημειώση} \Rightarrow$$

**ΑΣΚΗΣΗ** Ίσως για έφετάσεις... Δίνεται  $\int_0^{\infty} e^{-\gamma r} r^n dr = \frac{1}{\gamma^{n+1}} \cdot n!$   $n=1,2,3,\dots$   
 $\gamma > 0$

Δίνονται τα στοιμια τροχιακά του ατόμου H, των σελ. 112

- ① Να αποδειχθεί ότι η αλλαγή  $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = -\vec{r} \Rightarrow r' = r$   
 $r$  ακτινική απόσταση  $r \in [0, +\infty)$   $\theta' = \pi - \theta$   
 $\theta$  πολική γωνία  $\theta \in [0, \pi]$   $\phi' = \pi + \phi$   
 $\phi$  φιλμιακή γωνία  $\phi \in [0, 2\pi)$

② Να αποδειχθεί ότι  $\vec{r} = \frac{r}{2} \sin \theta [(x - iy) e^{i\phi} + (x + iy) e^{-i\phi}] + r \cos \theta \hat{z}$

③ Να ελεχθούν ως προς την σύμμετρία (άρτιος ή περιττός). Δικαιολόγηση

④ Να βρείτε πόσες και ποιές κυβικές επιφάνειες έχη τα κάθε στοιμια τροχιακά. Δικαιολόγηση.

⑤ Να γραχθή πίνακας δυνάμεις αδίας των σελ. 117 και να ελεχθεί αν ισχύουν οι κανόνες επιλογής  $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$ .

⑥ Να συχρηθούν οι ισχύεις των όπτικων μεταβάσεων σε ηλίουσα της προσεγγίσεως διπόλου  $1s \rightarrow 2p_z$   $1s \rightarrow 3p_z$

$$\Psi_{100}(r, \theta, \phi) = (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\Psi_{210}(r, \theta, \phi) = (32\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \frac{r}{a_0} \cos \theta e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$\Psi_{310}(r, \theta, \phi) = (6561\pi a_0^3/2)^{-\frac{1}{2}} (6 - \frac{r}{a_0}) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \cos \theta$$

$$d^3r = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\vec{r} = r \hat{e}_r$$

✿

$$\begin{bmatrix} \hat{e}_r \\ \hat{e}_\theta \\ \hat{e}_\phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{e}_x \\ \hat{e}_y \\ \hat{e}_z \end{bmatrix}$$

$$\vec{r}_{1s2p_z} = (32\pi^2 a_0^6)^{-\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{r}{a_0} \cos\theta e^{-\frac{r}{2a_0}} r \hat{e}_r$$

$$= (32\pi^2 a_0^6)^{-\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi \hat{e}_r \cos\theta \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} r$$

$$= (32\pi^2 a_0^6)^{-\frac{1}{2}} K a_0^4 \int_0^\infty d\left(\frac{r}{a_0}\right) \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \frac{r}{a_0}$$

Σξερ  
δισφ  
ακτιν.εφ

$$\vec{r}_{1s2p_z} = (32\pi^2 a_0^6)^{-\frac{1}{2}} K a_0^4 \int_0^\infty d\mu \mu^4 e^{-\frac{3}{2}\mu} \quad \mu := \frac{r}{a_0}$$

το  $\hat{e}_r$  εξαπλώνεται  
άνοιξε το  $\theta, \varphi$

$$I_1 = \frac{256}{81} \approx 3.16$$

$$\vec{r}_{1s3p_z} = \left(\frac{6561\pi^2 a_0^6}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \cos\theta \hat{e}_r e^{-\frac{r}{a_0}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} r$$

$$= \left(\frac{6561\pi^2 a_0^6}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi \cos\theta \hat{e}_r \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} r$$

$$= \left(\frac{6561\pi^2 a_0^6}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} K a_0^4 \int_0^\infty d\left(\frac{r}{a_0}\right) \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \frac{r}{a_0}$$

$$= \left(\frac{6561\pi^2 a_0^6}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} K a_0^4 \int_0^\infty d\mu \mu^4 (6 - \mu) e^{-\frac{4}{3}\mu}$$

$$I_2 = \frac{2187}{64} - \frac{10935}{512} \approx 34.17 - 21.36 \approx 12.81$$

Άρα,  $\frac{|\vec{r}_{1s2p_z}|}{|\vec{r}_{1s3p_z}|} = \left(\frac{6561\pi^2 a_0^6}{32\pi^2 a_0^6 \cdot 2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{I_1}{I_2} \approx \left(\frac{6561}{64}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{3.16}{12.81} \approx 2.5$

$$\int d^3r \psi_{100}^* \vec{r} \psi_{210} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-\frac{r}{a_0}} r \hat{e}_r (32\pi a_0^3)^{-1/2} \frac{r}{a_0} \cos\theta e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$= (32\pi^2 a_0^6)^{-1/2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi \hat{e}_r \cos\theta a_0^4 \int_0^\infty d\left(\frac{r}{a_0}\right) \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{r}{a_0} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$= \frac{a_0^4}{4\sqrt{2}\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi \hat{e}_r \cos\theta \int_0^\infty d\mu \mu^4 e^{-\frac{3\mu}{2}}$$

$\mu = \frac{r}{a_0}$

ΣΥΓΚΡΙΣΗ

1s ↔ 2p<sub>z</sub>

1s ↔ 2p<sub>x</sub>

1s ↔ 2p<sub>y</sub>

$K_A(\theta, \varphi) \quad I(\mu)$

$$\int d^3r \psi_{100}^* \vec{r} \psi_{21\pm 1} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-\frac{r}{a_0}} r \hat{e}_r (64\pi a_0^3)^{-1/2} \frac{r}{a_0} \sin\theta e^{\pm i\varphi} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$= (64\pi^2 a_0^6)^{-1/2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi \hat{e}_r \sin\theta e^{\pm i\varphi} a_0^4 \int_0^\infty d\left(\frac{r}{a_0}\right) \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \left(\frac{r}{a_0}\right) \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$= \frac{a_0^4}{8\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi \hat{e}_r \sin\theta e^{\pm i\varphi} \int_0^\infty d\mu \mu^4 e^{-\frac{3\mu}{2}}$$

εξερ.

διαφ.

γωνιακή

↑

$K_B(\theta, \varphi) \quad I(\mu)$

Άλλά  $I_A(\mu) = I_B(\mu) = I(\mu)$

$$\hat{e}_r = \sin\theta \cos\varphi \hat{e}_x + \sin\theta \sin\varphi \hat{e}_y + \cos\theta \hat{e}_z$$

$$K_A(\theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2\theta d\theta d\varphi \cos\theta \cos\varphi \hat{e}_x + \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2\theta d\theta d\varphi \cos\theta \sin\varphi \hat{e}_y + \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi \cos^2\theta \hat{e}_z$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \cos\varphi \int_0^\pi d\theta \sin^2\theta \cos\theta \hat{e}_x + \int_0^{2\pi} d\varphi \sin\varphi \int_0^\pi d\theta \sin^2\theta \cos\theta \hat{e}_y + \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \cos^2\theta \hat{e}_z \Rightarrow$$

$\left[ -\frac{\cos^3\theta}{3} \right]_0^\pi$

$$K_A(\theta, \varphi) = 2\pi \left[ -\frac{(-1)^3}{3} + \frac{1^3}{3} \right] \hat{e}_z = \frac{4\pi}{3} \hat{e}_z$$

$$K_B(\theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2\theta d\theta d\varphi e^{\pm i\varphi} \cos\varphi \hat{e}_x + \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2\theta d\theta d\varphi e^{\pm i\varphi} \sin\varphi \hat{e}_y + \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi e^{\pm i\varphi} \cos\theta \hat{e}_z$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \cos\varphi e^{\pm i\varphi} \int_0^\pi d\theta \sin^2\theta \hat{e}_x + \int_0^{2\pi} d\varphi \sin\varphi e^{\pm i\varphi} \int_0^\pi d\theta \sin^2\theta \hat{e}_y + \int_0^{2\pi} d\varphi e^{\pm i\varphi} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \cos\theta \hat{e}_z$$

$\left[ \frac{\cos^3\theta}{3} - \cos\theta \right]_0^\pi$

$$= \frac{(-1)^3}{3} - (-1) - \frac{1}{3} + 1 = -\frac{2}{3} + 2 = \frac{6-2}{3} = \frac{4}{3}$$

$$K_B(\theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} d\varphi \cos\varphi e^{\pm i\varphi} \frac{4}{3} \hat{e}_x + \int_0^{2\pi} d\varphi \sin\varphi e^{\pm i\varphi} \frac{4}{3} \hat{e}_y = \frac{4}{3}\pi (\hat{e}_x \pm i \hat{e}_y) \quad \text{since } \dots \rightarrow$$

$$\dots \rightarrow \frac{4}{3} \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ \cos\varphi \cos\varphi \pm i \cos\varphi \sin\varphi \right\} \hat{e}_x$$

$$+ \frac{4}{3} \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ \sin\varphi \cos\varphi \pm i \sin\varphi \sin\varphi \right\} \hat{e}_y = \frac{4}{3} \cdot \pi (\hat{e}_x \pm i \hat{e}_y)$$

$$\frac{1}{3} \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^2\varphi \hat{e}_x \pm \frac{i}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \sin(2\varphi) \hat{e}_x + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \sin(2\varphi) \hat{e}_y \pm i \int_0^{2\pi} d\varphi \sin^2\varphi \hat{e}_y$$

$\int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1 + \cos(2\varphi)}{2} = \pi$        $\int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1 - \cos(2\varphi)}{2} = \pi$

"Αρα

$$\frac{|\vec{r}_{100, 210}|}{|\vec{r}_{100, 21\pm 1}|} = \frac{\left| \frac{a_0}{4\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{4\pi}{3} \hat{e}_z I(\mu) \right|}{\left| \frac{a_0}{8\pi} \cdot \frac{4\pi}{3} (\hat{e}_x \pm i \hat{e}_y) I(\mu) \right|} = \frac{2 |\hat{e}_z|}{\sqrt{2} |\hat{e}_x \pm i \hat{e}_y|} = \frac{2 \cdot 1}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{2}} = 1$$

$$|\hat{e}_x \pm i \hat{e}_y|^2 = (\hat{e}_x \pm i \hat{e}_y) \cdot (\hat{e}_x \mp i \hat{e}_y)$$

$$1 \mp i \hat{e}_x \hat{e}_y \pm i \hat{e}_x \hat{e}_y + 1 = 2$$

"Αρα

$$\frac{|\vec{\Phi}_{100, 210}|}{|\vec{\Phi}_{100, 21\pm 1}|} = 1$$

δηλαδή οι μεταβάσεις  $100 (1s) \leftrightarrow 210 (2p_z)$

$100 (1s) \leftrightarrow 21\pm 1 (\rightsquigarrow 2p_x, 2p_y)$

είναι εξ' ίσου επιτρεπόμενες

$$2p_x = \frac{\Psi_{21+1} + \Psi_{21-1}}{\sqrt{2}}$$

$$2p_y = \frac{\Psi_{21+1} - \Psi_{21-1}}{i\sqrt{2}}$$

$$I(\mu) = \int_0^\infty d\mu \mu^4 e^{-\frac{3\mu}{2}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{-4} 4! = \frac{2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 2^5}{3^5} = \frac{2^8}{3^4}$$

$$\int_0^\infty e^{-\gamma r} r^n dr = \gamma^{-(n+1)} n! \quad n=1,2,3,\dots$$

$\gamma > 0$

$$\vec{\Phi}_{100, 210} = -e \vec{r}_{100, 210} = -e \frac{a_0}{4\sqrt{2}\pi} \frac{4\pi}{3} \hat{e}_z \cdot \frac{2^8}{3^4} = -e a_0 \frac{2^{\frac{15}{2}}}{3^5} \hat{e}_z$$

$$\vec{\Phi}_{100, 21\pm 1} = -e \vec{r}_{100, 21\pm 1} = -e \frac{a_0}{8\pi} \frac{4\pi}{3} (\hat{e}_x \pm i \hat{e}_y) \frac{2^8}{3^4} = -e a_0 \frac{2^7}{3^5} (\hat{e}_x \pm i \hat{e}_y)$$

I) Να αποδείξετε ότι η αντιστάση ενός άνωματος διόλου  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  ισοδυναμεί  
 στις σφαιρικές συστήματα με τις αντιστάσεις  $r \rightarrow r$   
 $\theta \rightarrow \pi - \theta$   
 $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$

ΑΠΟΔΕΙΞΗ

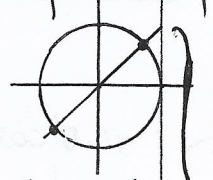
Χωρίς βλάβη της γενιότητας θεωρούμε σημείο  $\Sigma$  στο 1ο όκταντήριο (ΣΧΗΜΑ), οπότε  
 $\theta \in [0, \pi/2]$  ή  $\varphi \in [0, \pi/2]$

Η αντιστάση  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \equiv \vec{r}' \Leftrightarrow \begin{cases} x' = -x & (1) \\ y' = -y & (2) \\ z' = -z & (3) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} r' \sin \theta' \cos \varphi' = -r \sin \theta \cos \varphi & (15) \\ r' \sin \theta' \sin \varphi' = -r \sin \theta \sin \varphi & (16) \\ r' \cos \theta' = -r \cos \theta & (17) \end{cases}$

(14)  $\Downarrow$   
 $r' = r \quad (18)$

ή (17)(18)  $\cos \theta' = -\cos \theta$   
 $\theta', \theta \in [0, \pi]$   
 $\Rightarrow \theta' = \pi - \theta$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (15) ή (16)  $\Rightarrow \tan \varphi' = \tan \varphi$



$\varphi' = \varphi + k\pi$   
 $k \in \mathbb{Z}$   
 γενική λύση

ή  $\varphi, \varphi' \in [0, 2\pi)$   
 $\Rightarrow k = 1$  ή  $0$

$\Rightarrow \varphi' = \varphi$  ή  $\varphi + \pi$   
 αν όμως  $\varphi' = \varphi$  (19')  
 (15)  $\Rightarrow \sin \theta' = -\sin \theta$   
 ή (16)  
 (17)  $\Rightarrow \cos \theta' = -\cos \theta$

$\tan \theta' = \tan \theta$   
 $\theta' = \theta + k\pi$   
 $\theta', \theta \in [0, \pi]$   
 $\Rightarrow k = 0$   
 ή  $\theta' = \theta$

$\theta' = \pi - \theta$   
 $\sin \theta' \cos \varphi' = -\sin \theta \cos \varphi$   
 $\cos \varphi' = -\cos \varphi$   
 $\sin \theta' \sin \varphi' = -\sin \theta \sin \varphi$   
 $\sin \varphi' = -\sin \varphi$   
 $\Rightarrow \varphi' = \varphi + \pi$

Άρα  $\varphi' = \varphi + \pi \quad (19)$

η.χ. (15)  $\Rightarrow r' \sin \theta' \cos(\varphi + \pi) = -r \sin \theta \cos \varphi$   
 $\xrightarrow{(19)} \sin \theta' = \sin \theta$   
 $\theta', \theta \in [0, \pi] \Rightarrow \theta' = \pi - \theta \quad (20)$

ή (18) (19') (20)  $\Rightarrow \vec{r}' = -\vec{r} \Rightarrow \vec{r}' = \vec{0}$

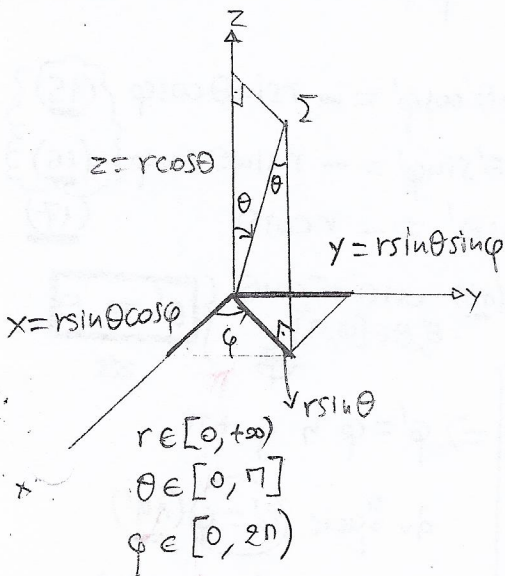
$\varphi' = \varphi \Rightarrow \sin \theta' = -\sin \theta$   
 $\theta', \theta \in [0, \pi]$

$\Rightarrow \theta' = \theta = 0$   
 $\theta' = \pi - \theta$   
 $\Rightarrow \theta = 0$   
 Ατομία

ΑΣΚΗΣΗ 5

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = -\vec{r} \Rightarrow \begin{aligned} r' &= r \\ \theta' &= \pi - \theta \\ \varphi' &= \pi + \varphi \end{aligned}$$

ΛΥΣΗ



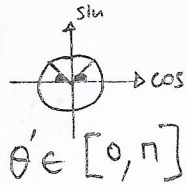
Χωρίς βλάβη της γενικότητας, θεωρούμε σημείο  $\Sigma$  στο 1ο όγδομηόριο, οπότε  $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$ ,  $\varphi \in [0, \frac{\pi}{2}]$

$$\vec{r}' = -\vec{r} \Leftrightarrow \begin{cases} x' = -x \\ y' = -y \\ z' = -z \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} r' \sin \theta' \cos \varphi' = -r \sin \theta \cos \varphi \\ r' \sin \theta' \sin \varphi' = -r \sin \theta \sin \varphi \\ r' \cos \theta' = -r \cos \theta \end{cases}$$

$$\boxed{r' = r}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \sin \theta' \cos \varphi' = -\sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta' \sin \varphi' = -\sin \theta \sin \varphi \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \tan \varphi' = +\tan \varphi \\ \varphi' \in [0, \pi) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \varphi' = \varphi \\ \varphi' = \pi + \varphi \end{cases}$$

$$\boxed{\cos \theta' = -\cos \theta}$$



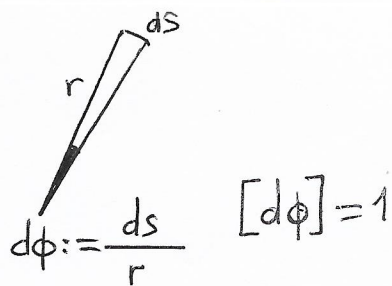
$$\Rightarrow \boxed{\theta' = \pi - \theta}$$

αν  $\varphi' = \varphi$ , από τις διαδοχικές δύο πρώτες προκείμενες  $\frac{\sin \theta' = -\sin \theta}{\cos \theta' = -\cos \theta} \Rightarrow$  ΑΤΟΠΟ

"Αρα  $\boxed{\varphi' = \pi + \varphi}$



στοιχειώδης  
έπιπεδο γωνία  
 $d\phi$



$r$ : επιβατική (μετακινούμενη, "περιστρεφόμενη") ακτίνα  
 $ds$ : στοιχειώδης γήκος τόξου

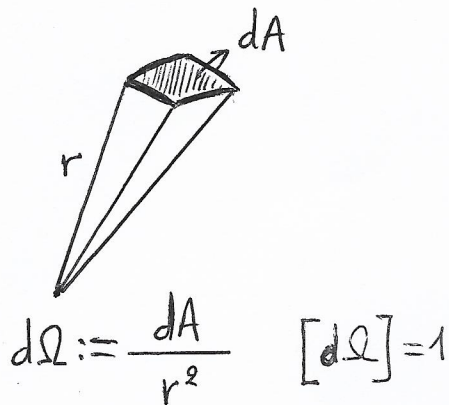
$$\Rightarrow ds = r d\phi \Rightarrow$$

$$\int_{\text{κύκλος}} ds = \int_{\text{κύκλος}} r d\phi \Rightarrow$$

$$2\pi r = r \int_{\text{κύκλος}} d\phi \Rightarrow$$

$$\phi_{\text{ολ}} = \text{όλικη έπιπεδο γωνία} = 2\pi$$

στοιχειώδης  
στερεά γωνία  
 $d\Omega$



$r$ : επιβατική ακτίνα  
 $dA$ : στοιχειώδης επιφάνεια

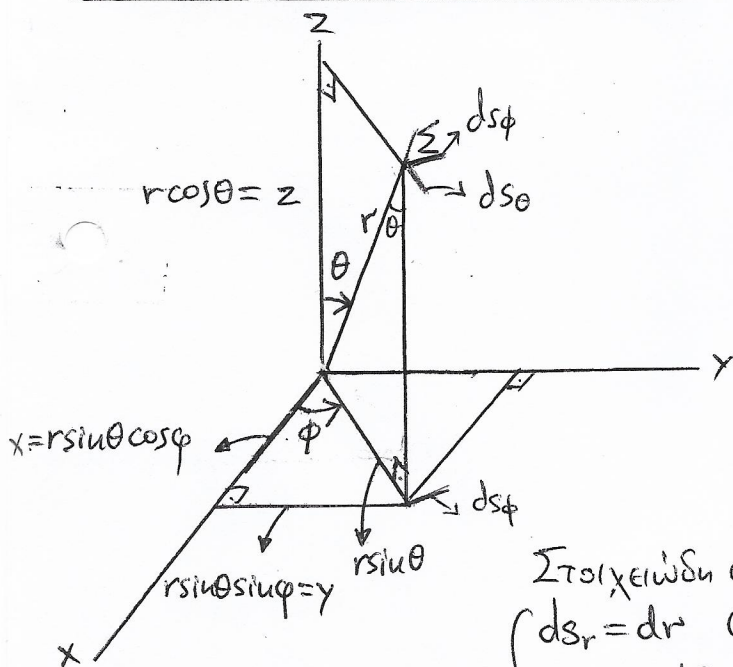
$$\Rightarrow dA = r^2 d\Omega \Rightarrow$$

$$\int_{\text{σφαίρα}} dA = \int_{\text{σφαίρα}} r^2 d\Omega \Rightarrow$$

$$4\pi r^2 = r^2 \int_{\text{σφαίρα}} d\Omega \Rightarrow$$

$$\Omega_{\text{ολ}} = \text{όλικη στερεά γωνία} = 4\pi$$

ΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ  $(r, \theta, \phi)$



$r$ : ακτινική απόσταση (radial distance)  
 $\theta$ : πόλικη γωνία (polar angle)  
 $\phi$ : άζιμουδιακή γωνία (azimuthal angle) or άζιμουθιο or azimuth

Ή σχέση μεταξύ καρτεσιανών συντεταγμένων  $x, y, z$  σφαιρικών συντεταγμένων είναι

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (1) \quad r \in [0, \infty) \quad (4)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (2) \quad \theta \in [0, \pi] \quad (5)$$

$$z = r \cos \theta \quad (3) \quad \phi \in [0, 2\pi) \quad (6)$$

Στοιχειώδης γήκη σε σφαιρικές συντεταγμένες

$$\left\{ \begin{array}{l} ds_r = dr \quad (7) \\ ds_\theta = r d\theta \quad (8) \\ ds_\phi = r \sin \theta d\phi \quad (9) \end{array} \right\} \Rightarrow dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (13)$$

στοιχειώδης όγκος

$$dA_{r\theta} = r dr d\theta \quad (10)$$

$$dA_{r\phi} = r \sin \theta dr d\phi \quad (11)$$

$$dA_{\theta\phi} = r^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (12)$$

στοιχειώδεις επιφάνειες

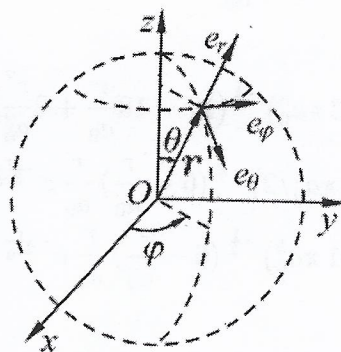
ΣΗΜΕΙΩΣΗ:  $d\Omega_{\theta\phi} := \frac{dA_{\theta\phi}}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi \Rightarrow$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 2\pi [-\cos \theta]_0^\pi = 2\pi \cdot 2$$

$$\Rightarrow \text{όλικη στερεά γωνία } \Omega_{\text{ολ}} = 4\pi$$

### 3.10 Άτομο Υδρογόνου: Μορφή ατομικών τροχιακών.

Στο Σχήμα 3.8 φαίνονται οι σφαιρικές συντεταγμένες  $(r, \theta, \varphi)$  όπως συνήθως χρησιμοποιούνται στη φυσική: η απόσταση  $r$  από την αρχή των αξόνων  $O$ , η πολική γωνία  $\theta$ , η αζιμουθιακή γωνία  $\varphi$ . Σημειώνονται και τα μοναδιαία ανύσματα  $\hat{e}_r, \hat{e}_\theta, \hat{e}_\varphi$ .



Σχήμα 3.8: Οι σφαιρικές συντεταγμένες  $(r, \theta, \varphi)$ : η απόσταση από το κέντρο  $r$ , η πολική γωνία  $\theta$ , η αζιμουθιακή γωνία  $\varphi$ . Σημειώνονται και τα μοναδιαία ανύσματα  $\hat{e}_r, \hat{e}_\theta, \hat{e}_\varphi$ .

Οι ιδιοσυναρτήσεις του ατόμου του Υδρογόνου σε σφαιρικές συντεταγμένες έχουν τη μορφή

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)\Theta_{\ell m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$

οι οποίες είναι δηλαδή τα  $\Phi_k(\vec{r})$  του γενικού συμβολισμού, όπου  $k = \{n, \ell, m\}$  είναι ο συλλογικός κβαντικός αριθμός. Αναλυτικότερα

- $n = 1, 2, 3, \dots$  είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός
- $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$  είναι ο τροχιακός κβαντικός αριθμός, και
- $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$  είναι ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός

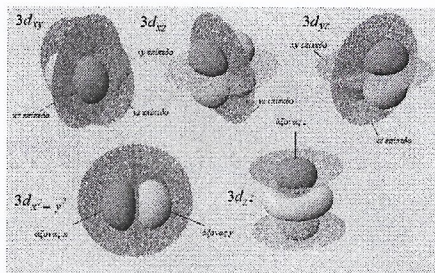
Συγκεκριμένα παρατίθενται παρακάτω τα ατομικά τροχιακά  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$  [30].

$$\begin{aligned}
 \Psi_{100}(r, \theta, \varphi) &= (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} & \Psi_{100} &:= 1s \\
 \Psi_{200}(r, \theta, \varphi) &= (32 \pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} & \Psi_{200} &:= 2s \\
 \Psi_{210}(r, \theta, \varphi) &= (32 \pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \frac{r}{a_0} \cos \theta e^{-\frac{r}{2a_0}} & \Psi_{210} &:= 2p_z \\
 \Psi_{21\pm 1}(r, \theta, \varphi) &= (64 \pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \frac{r}{a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi} e^{-\frac{r}{2a_0}} & (\Psi_{21+1} + \Psi_{21-1})/\sqrt{2} &:= 2p_x \\
 & & (\Psi_{21+1} - \Psi_{21-1})/(i\sqrt{2}) &:= 2p_y \\
 \Psi_{300}(r, \theta, \varphi) &= (19683 \pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}} & \Psi_{300} &:= 3s \\
 \Psi_{310}(r, \theta, \varphi) &= (6561 \pi a_0^3/2)^{-\frac{1}{2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \cos \theta & \Psi_{310} &:= 3p_z \\
 \Psi_{31\pm 1}(r, \theta, \varphi) &= (6561 \pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} & (\Psi_{31+1} + \Psi_{31-1})/\sqrt{2} &:= 3p_x \\
 & & (\Psi_{31+1} - \Psi_{31-1})/(i\sqrt{2}) &:= 3p_y \\
 \Psi_{320}(r, \theta, \varphi) &= (39366 \pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} (3 \cos^2 \theta - 1) & \Psi_{320} &:= 3d_{z^2} \\
 \Psi_{32\pm 1}(r, \theta, \varphi) &= (6561 \pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} & (\Psi_{32+1} + \Psi_{32-1})/\sqrt{2} &:= 3d_{xz} \\
 & & (\Psi_{32+1} - \Psi_{32-1})/(i\sqrt{2}) &:= 3d_{yz} \\
 \Psi_{32\pm 2}(r, \theta, \varphi) &= (26244 \pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} & (\Psi_{32+2} + \Psi_{32-2})/\sqrt{2} &:= 3d_{x^2-y^2} \\
 & & (\Psi_{32+2} - \Psi_{32-2})/(i\sqrt{2}) &:= 3d_{xy}
 \end{aligned}$$

Εννοείται ότι οι ιδιοσυναρτήσεις μπορούν να πολλαπλασιαστούν με ένα παράγοντα  $e^{ia}$ , όπου  $a$  μια αυθαίρετη φάση, παραμένοντας ιδιοσυναρτήσεις. Οι αντίστοιχες ιδιοενέργειες είναι  $E_k = \hbar\Omega_k = -\frac{R_E}{n^2} = E_n$ , δηλαδή υπάρχει εκφυλισμός ως προς  $\ell, m$ .  $R_E = 13.6$  eV είναι η ενέργεια Rydberg και  $a_0$  είναι η ακτίνα Bohr. Τα πέντε πρώτα ατομικά τροχιακά  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  απεικονίζονται στο Σχήμα 3.9, τα πέντε ατομικά τροχιακά  $3d$  στο Σχήμα 3.10, ενώ όλα τα ατομικά τροχιακά υδρογονοειδών κυματοσυναρτήσεων έως το  $7s$ , απεικονίζονται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.9: Τα πέντε πρώτα ατομικά τροχιακά  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  [31]. Τα χρώματα (πορτοκαλί, γαλανό) αντιστοιχούν σε διαφορετικά πρόσημα, αν π.χ. η πορτοκαλί περιοχή είναι θετική, η γαλανή είναι αρνητική. Θεωρούμε τον παράγοντα  $e^{ia} = 1$ .



Σχήμα 3.10: Τα πέντε ατομικά τροχιακά  $3d$  [31]. Τα χρώματα (πορτοκαλί, γαλανό) αντιστοιχούν σε διαφορετικά πρόσημα, αν π.χ. η πορτοκαλί περιοχή είναι θετική, η γαλανή είναι αρνητική. Θεωρούμε τον παράγοντα  $e^{ia} = 1$ .

	$s$ ( $l=0$ )	$p$ ( $l=1$ )			$d$ ( $l=2$ )					$f$ ( $l=3$ )						
	$m=0$	$m=0$	$m=\pm 1$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=\pm 3$	
	$s$	$p_z$	$p_x$	$p_y$	$d_{z^2}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{xy}$	$d_{x^2-y^2}$	$f_z$	$f_{xz}$	$f_{yz}$	$f_{xyz}$	$f_{x^2-y^2}$	$f_{x^2-3z^2}$	$f_{3x^2-3y^2}$
$n=1$	•															
$n=2$	•	••	••	••												
$n=3$	•	••	••	••	••	••	••	••	••							
$n=4$	•	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••
$n=5$	•	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••
$n=6$	•	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••
$n=7$	•	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••

Σχήμα 3.11: Όλα τα ατομικά τροχιακά υδρογονοειδών κυματοσυναρτήσεων έως το  $7s$ . Τα χρώματα (κόκκινο, μπλε) αντιστοιχούν σε διαφορετικά πρόσημα, αν π.χ. η κόκκινη περιοχή είναι θετική, η μπλε είναι αρνητική. Θεωρούμε τον παράγοντα  $e^{ia} = 1$ . Εικόνα από wikipedia [32].