Κεντρικά Δυναμικά

Δομή Διάλεξης

Εύρεση ακτινικού μέρους εξίσωσης Schrödinger

Εφαρμογή σε σφαιρικό πηγάδι δυναμικού απείρου βάθους

Εφαρμογή σε άτομο υδρογόνου

Ακτινική Συνιστώσα Ορμής

Έστω Χαμιλτονιανή της μορφής:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r).$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \sin\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta \cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta \sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}. \end{aligned}$$

$$\xrightarrow{p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}}$$

$$p_r \equiv \frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{r} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial r}.$$

+4a

Υποδείξεις για 4a:

$$\vec{r}\cdot\vec{p} = xp_x + yp_y + zp_z \sim r\sin\theta\cos\phi\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + r\sin\theta\sin\phi\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + r\cos\theta\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}$$

$$+ r\sin\theta\cos\phi\frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + r\sin\theta\sin\phi\frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - r\cos\theta\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}$$

$$- r\sin\theta\cos\phi\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + r\sin\theta\sin\phi\frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} = \frac{\partial}{\partial r}$$

Η στροφορμή L^2 συναρτήσει της ορμής p^2

Λάθος! Αγνοεί σχέση μετάθεσης!

Απλή εφαρμογή διανυσματικού λογισμού: $$L^2 = r^2 p^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2$$

Εύρεση σωστής σχέσης: $$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}. \quad \Rightarrow \quad L_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k.$$

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 0 & \epsilon_{112} = \epsilon_{131} = 0, \\ 1 & \epsilon_{123} = \epsilon_{231} = 1, \ \epsilon_{321} = \epsilon_{132} = -1, \\ -1 & \end{cases}$$

Στροφορμή ως άθροισμα δεικτών: $$L^2 = \epsilon_{ijk} x_j p_k \epsilon_{ilm} x_l p_m = \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} x_j p_k x_l p_m.$$

Χρήσιμη Ταυτότητα: $$\epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} \equiv \delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}. \qquad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

$$L^2 = \epsilon_{ijk} x_j p_k \epsilon_{ilm} x_l p_m = \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} x_j p_k x_l p_m.$$

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} \equiv \delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}.$$

$$L^2 = x_i p_j x_i p_j - x_i p_j x_j p_i.$$

Λάθος! Αγνοεί σχέση μετάθεσης!

$$L^2 = r^2 p^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2$$

Η στροφορμή L^2 συναρτήσει της ορμής p^2

$$L^2 = \epsilon_{ijk}\, x_j\, p_k\, \epsilon_{ilm}\, x_l\, p_m = \epsilon_{ijk}\, \epsilon_{ilm}\, x_j\, p_k\, x_l\, p_m.$$

$$\epsilon_{ijk}\, \epsilon_{ilm} \equiv \delta_{jl}\, \delta_{km} - \delta_{jm}\, \delta_{kl}.$$

$$L^2 = x_i\, p_j\, x_i\, p_j - x_i\, p_j\, x_j\, p_i.$$

$$p_j\, p_i = p_i\, p_j, \qquad [x_i, p_j] = i\, \hbar\, \delta_{ij}.$$

$$\begin{aligned} L^2 &= x_i\, (x_i\, p_j - [x_i, p_j])\, p_j - x_i\, p_j\, (p_i\, x_j + [x_j, p_i]) \\ &= x_i\, x_i\, p_j\, p_j - i\, \hbar\, \delta_{ij}\, x_i\, p_j - x_i\, p_j\, p_i\, x_j - i\, \hbar\, \delta_{ij}\, x_i\, p_j \\ &= x_i\, x_i\, p_j\, p_j - x_i\, p_i\, p_j\, x_j - 2\, i\, \hbar\, x_i\, p_i. \end{aligned}$$

$$L^2 = x_i\, x_i\, p_j\, p_j - x_i\, p_i\, (x_j\, p_j - [x_j, p_j]) - 2\, i\, \hbar\, x_i\, p_i.$$

$$[x_j, p_j] \equiv [x_1, p_1] + [x_2, p_2] + [x_3, p_3] = 3\, i\, \hbar.$$

$$L^2 = x_i\, x_i\, p_j\, p_j - x_i\, p_i\, x_j\, p_j + i\, \hbar\, x_i\, p_i.$$

Επομένως τελικά έχουμε:

$$L^2 = r^2\, p^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2 + i\, \hbar\, \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}.$$

+4b

Η Χαμιλτονιανή συναρτήσει της στροφορμής L^2

Επομένως τελικά έχουμε:

$$L^2 = r^2 p^2 - (\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})^2 + i\hbar\,\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}.$$

Αυτή γράφεται ως:

$$p^2 = r^{-2}\left[(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})^2 - i\hbar\,\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} + L^2\right].$$

Ακόμα, στο πρώτο slide δείξαμε ότι:

$$\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} = r\,p_r = -i\hbar\,r\frac{\partial}{\partial r},$$

$$\left.\begin{aligned}&\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} = r\,p_r = -i\hbar\,r\frac{\partial}{\partial r},\\ &p^2 = r^{-2}\left[(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})^2 - i\hbar\,\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} + L^2\right].\end{aligned}\right\} \Rightarrow p^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right]$$

+4c

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r).$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right) + V(r).$$

Η Χαμιλτονιανή προφανώς μετατίθεται με L^2 και L_z

Ακτινική Εξίσωση Schrödinger

Δείξαμε ότι:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r). \quad \Rightarrow \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right) + V(r).$$

Η Χαμιλτονιανή προφανώς μετατίθεται με L^2 και L_z

Άρα οι ιδιοκαταστάσεις των L^2 και L_z (σφαιρικές αρμονικες $Y_{lm}(\theta,\phi)$)
είναι και ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής

Δοκιμαστική λύση ιδιοκατάστασης της Η: $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y_{l,m}(\theta,\phi).$

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y_{l,m}(\theta,\phi).$$

$$L_z\psi = m\,\hbar\,\psi,$$

$$L^2\psi = l\,(l+1)\,\hbar^2\,\psi.$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right) + V(r).$$

+4d

$$\Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l\,(l+1)}{r^2}\right)R_{n,l} + V\,R_{n,l} = E\,R_{n,l}.$$

Ακτινική εξίσωση Schrödinger

Σφαιρικό Πηγάδι Απείρου Βάθους: Ακτινική Εξίσωση

Δείξαμε ότι:

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l\,(l+1)}{r^2}\right)R_{n,l}+V\,R_{n,l}=E\,R_{n,l}.$$

Έστω δυναμικό:

$$V(r)=\begin{cases}0 & 0\leq r\leq a\\ \infty & r>a\end{cases}$$

Οριακές συνθήκες:

$$r=a\Rightarrow\psi=0 \qquad r=0\Rightarrow\psi<\infty$$

$$\left.\begin{array}{l} 0\leq r\leq a,\\ k^2=\dfrac{2\,m\,E}{\hbar^2}.\end{array}\right\} \Rightarrow \frac{d^2R_{n,l}}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR_{n,l}}{dr}+\left(k^2-\frac{l\,(l+1)}{r^2}\right)R_{n,l}=0$$

$$\Big\Downarrow \quad z=k\,r,$$

$$\frac{d^2R_{n,l}}{dz^2}+\frac{2}{z}\frac{dR_{n,l}}{dz}+\left[1-\frac{l\,(l+1)}{z^2}\right]R_{n,l}=0.$$

Σφαιρικό Πηγάδι Απείρου Βάθους: Ακτινικές Λύσεις

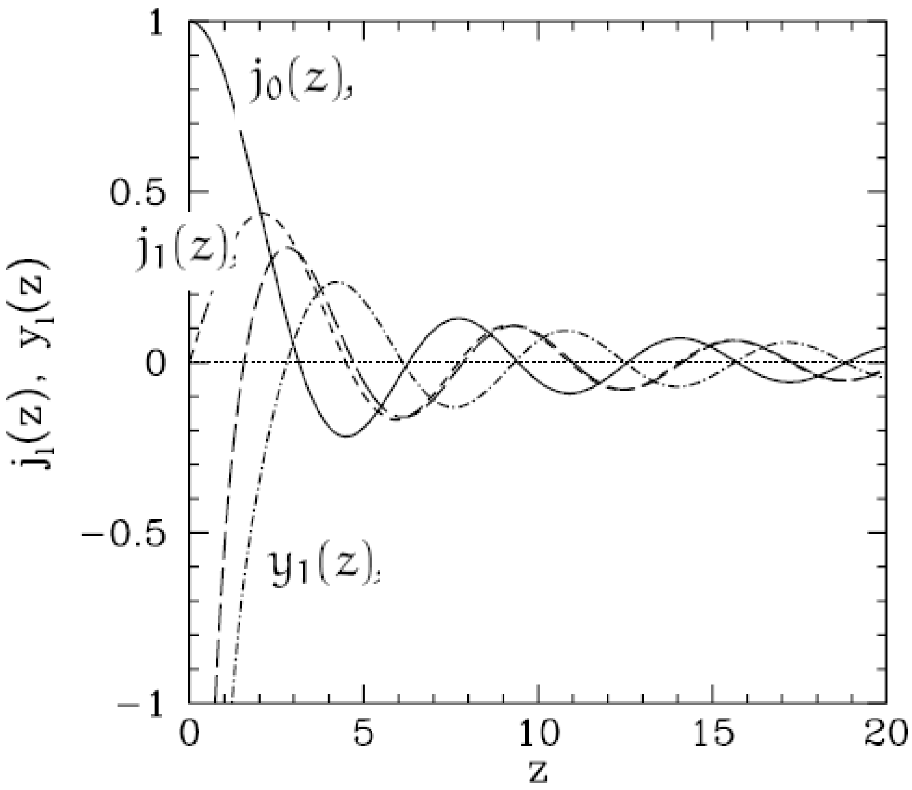
Δείξαμε ότι:

$$\frac{d^2R_{n,l}}{dz^2} + \frac{2}{z}\frac{dR_{n,l}}{dz} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{z^2}\right]R_{n,l} = 0.$$

Γνωστή διαφορική εξίσωση Bessel με λύσεις τις σφαιρικές συναρτήσεις Bessel:

$$\begin{aligned} j_l(z) &= z^l\left(-\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^l\left(\frac{\sin z}{z}\right), \\ y_l(z) &= -z^l\left(-\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^l\left(\frac{\cos z}{z}\right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} j_0(z) &= \frac{\sin z}{z}, \\ j_1(z) &= \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z}, \\ y_0(z) &= -\frac{\cos z}{z}, \\ y_1(z) &= -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z}. \end{aligned}$$



Σημεία Μηδενισμού Κυματοσυνάρτησης

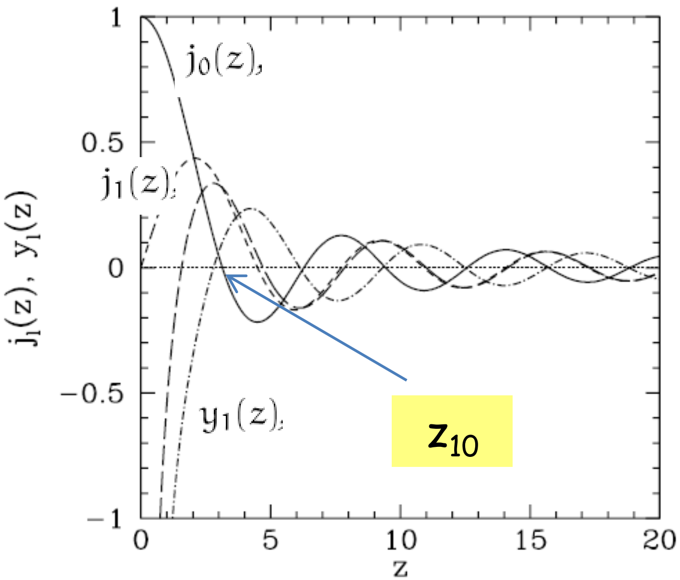
Αποδεκτές λύσεις ($R(r=0)<\infty$):

$$j_l(z) = z^l \left(-\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^l \left(\frac{\sin z}{z}\right)$$

$$R_{n,l}(a) = 0 \xrightarrow{z = k\,a} k\,a = z_{n,l}, \qquad j_l(z_{nl}) = 0$$

Το n αναφέρεται στον αύξοντα αριθμό της ρίζας

	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
$l=0$	3.142	6.283	9.425	12.566
$l=1$	4.493	7.725	10.904	14.066
$l=2$	5.763	9.095	12.323	15.515
$l=3$	6.988	10.417	13.698	16.924
$l=4$	8.183	11.705	15.040	18.301



Ενεργειακό Φάσμα

$$R_{n,l}(a) = 0 \xrightarrow{z = k\,a} k\,a = z_{n,l},$$

$$\left.\begin{array}{l} k^2 = \dfrac{2\,m\,E}{\hbar^2}. \\[2em] k\,a = z_{n,l}, \end{array}\right\} \Rightarrow E_{n,l} = z_{n,l}^2\,\frac{\hbar^2}{2\,m\,a^2}.$$

Οι κβαντικοί αριθμοί n, l, m μετρούν τον αριθμό των μηδενισμών της ιδιοκατάστασης στις διευθύνσεις r, θ, ϕ αντίστοιχα.

Ορθογωνιότητα σφαιρικών συναρτήσεων Bessel:

$$\int_0^a j_l(z_{n,l}\,r/a)\,j_l(z_{n',l}\,r/a)\,r^2\,dr = 0$$

$$n \neq n'$$

Άτομο Υδρογόνου: Ακτινική Εξίσωση

Έστω δυναμικό
(άτομο υδρογόνου $-e$, m_e, m_p):

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\,\epsilon_0\,|\mathbf{r}|},$$

Δύο διακρίσιμα αλληλεπιδρώντα σωμάτια

Ελεύθερο σωμάτιο $M= m_e+m_p$

Δεσμιο σωμάτιο στο $V(r)$ με ανοιγμένη μάζα μ.

$$\mu = \frac{m_e\,m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$$

αφού

$$m_e/m_p \simeq 1/1836$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\,\epsilon_0\,r}$$

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)\,Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m_e}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l\,(l+1)}{r^2}\right)R_{n,l} - \left(\frac{e^2}{4\pi\,\epsilon_0\,r} + E\right)R_{n,l} = 0.$$

Ανακλιμάκωση συν/νης r

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m_e}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l\,(l+1)}{r^2}\right)R_{n,l}-\left(\frac{e^2}{4\pi\,\epsilon_0\,r}+E\right)R_{n,l}=0. \quad (1)$$

Διαιρούμε με Ε και θέτουμε r=a z ώστε να απορροφηθεί ο όρος $-\frac{\hbar^2}{2\,m_e}$

z=αδιάστατο

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2E}=1\Rightarrow a=\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m(-E)}}$$

Άρα το α θα πρέπει να είναι της μορφής:

$$a=\sqrt{\frac{\hbar^2}{2\,m_e\,(-E)}}=\sqrt{\frac{E_0}{E}}\,a_0$$

(πολλ/ζουμε και διαιρούμε με a_0^2)

+4e

$$a_0=\frac{4\pi\,\epsilon_0\,\hbar^2}{m_e\,e^2}=5.3\times10^{-11}\,\mathrm{m}.$$

(1) $\xrightarrow{r=a\,z}$

$$\left(\frac{d^2}{dz^2}+\frac{2}{z}\frac{d}{dz}-\frac{l\,(l+1)}{z^2}+\frac{\zeta}{z}-1\right)R_{n,l}=0,$$

$$\zeta=\frac{2\,m_e\,a\,e^2}{4\pi\,\epsilon_0\,\hbar^2}=2\sqrt{\frac{E_0}{E}}.$$

+4f

Στον όρο αυτό, θεσαμε r=a z και πολλαπλασιάσαμε και διαιρέσαμε με a.

$$E_0=-\frac{m_e\,e^4}{2\,(4\pi\,\epsilon_0)^2\,\hbar^2}=-\frac{e^2}{8\pi\,\epsilon_0\,a_0}=-13.6\,\mathrm{eV},$$

Δοκιμαστική λύση
Ανάπτυγμα σε σειρα

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{2}{z}\frac{d}{dz} - \frac{l(l+1)}{z^2} + \frac{\zeta}{z} - 1\right) R_{n,l} = 0,$$

Δοκιμαστική λύση: $R_{n,l}(r) = Z(r/a)\,\exp(-r/a)/(r/a)$ (r/a = z)

$$\left.\begin{array}{l}\left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{2}{z}\frac{d}{dz} - \frac{l(l+1)}{z^2} + \frac{\zeta}{z} - 1\right) R_{n,l} = 0, \\ R_{n,l}(r) = Z(r/a)\,\exp(-r/a)/(r/a)\end{array}\right\} \Rightarrow \left(\frac{d^2}{dz^2} - 2\frac{d}{dz} - \frac{l(l+1)}{z^2} + \frac{\zeta}{z}\right) Z = 0.$$

+4g

Ανάπτυγμα λύσης σε σειρά: $Z(z) = \sum_k c_k z^k.$

+4h

$$\left.\begin{array}{l}\left(\frac{d^2}{dz^2} - 2\frac{d}{dz} - \frac{l(l+1)}{z^2} + \frac{\zeta}{z}\right) Z = 0. \\ Z(z) = \sum_k c_k z^k.\end{array}\right\} \Rightarrow \sum_k c_k \left\{k(k-1) z^{k-2} - 2k z^{k-1} - l(l+1) z^{k-2} + \zeta z^{k-1}\right\} = 0.$$

Αναδρομική σχέση

Σχέσεις συντελεστών σειράς

Ανάπτυγμα λύσης σε σειρά:

$$Z(z) = \sum_k c_k z^k.$$

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - 2\frac{d}{dz} - \frac{l(l+1)}{z^2} + \frac{\zeta}{z}\right) Z = 0.$$

$$Z(z) = \sum_k c_k z^k.$$

$$\sum_k c_k \left\{k(k-1)z^{k-2} - 2kz^{k-1} - l(l+1)z^{k-2} + \zeta z^{k-1}\right\} = 0.$$

Εξισώνουμε τους συντελεστές του z^{k-2}

$$c_k\,[k(k-1) - l(l+1)] = c_{k-1}\,[2(k-1) - \zeta]$$

Για ομαλή συμπεριφορά στο r=0 (z=0) απαιτείται η ύπαρξη ελάχιστου k_{min}>0.

c_{kmin-1} =0

$$c_k\,[k(k-1) - l(l+1)] = c_{k-1}\,[2(k-1) - \zeta]$$

$$[k_{min}(k_{min} - 1) - l(l+1)] = 0$$

Όριο r<<a

Για ομαλή συμπεριφορά στο r=0 (z=0) απαιτείται η ύπαρξη ελάχιστου $k_{min}>0$.

$c_{kmin-1}=0$

$$c_k\,[k(k-1)-l(l+1)] = c_{k-1}\,[2(k-1)-\zeta]$$

$$[k_{min}(k_{min}-1)-l(l+1)] = 0$$

+4g

$$k_{min} = -l \qquad k_{min} = l+1$$

Απορρίπτεται (r=0)

r<<a

$$Z(z) = \sum_k c_k z^k.$$

$$R_{n,l}(r) \simeq Z(r/a)/(r/a) \simeq (r/a)^l$$

$l>0$

r<<a

0

Όριο r>>a

Στο οριο r>>α (z>>1) συνεισφέρουν κυρίως όροι με k>>1. Επομένως

+4h

$$Z(z) = \sum_k c_k z^k.$$

$$c_k\,[k\,(k-1) - l\,(l+1)] = c_{k-1}\,[2\,(k-1) - \zeta]$$

$$k >> 1 \qquad z \to \infty. \qquad \Rightarrow \qquad \frac{c_k}{c_{k-1}} = \frac{2}{k} \qquad \Rightarrow \qquad \sum_k \frac{(2\,z)^k}{k!},$$

$$\frac{c_k}{c_{k-1}} = \frac{2^k/k!}{2^{k-1}/(k-1)!} = \frac{(k-1)!}{k!}\frac{2^k}{2^{k-1}} = \frac{2}{k}$$

$$Z(z) \underset{z \to \infty.}{\longrightarrow} \exp(2\,z)$$

$$Z(z) \underset{z \to \infty.}{\longrightarrow} \exp(2\,z) \qquad \Rightarrow \qquad R_{n,l}(r) \sim Z(r/a)\,\exp(-r/a)/(r/a) \overset{r \to \infty.}{\longrightarrow} \exp(r/a)/(r/a)$$

$$\int |\psi|^2\, dV \to \infty$$

Για να αποφευχθεί ο απειρισμός πρέπει να τερματίζεται η σειρά $Z(z) = \sum_k c_k z^k.$

Ενεργειακό Φάσμα

Για να αποφευχθεί ο απειρισμός πρέπει να τερματίζεται η σειρά $Z(z) = \sum_k c_k z^k.$

$$c_k\,[k(k-1) - l(l+1)] = c_{k-1}\,[2(k-1) - \zeta] \xrightarrow[2k_{\max} - \zeta = 0]{c_{k\max+1} = 0} \frac{\zeta}{2} = n, \qquad n = k_{\max}$$

$$\zeta = \frac{2\,m_e\,a\,e^2}{4\pi\,\epsilon_0\,\hbar^2} = 2\sqrt{\frac{E_0}{E}}.$$

$$\frac{\zeta}{2} = n,$$

$$a = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\,m_e\,(-E)}} = \sqrt{\frac{E_0}{E}}\,a_0,$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} E &= \frac{E_0}{n^2} \\ a &= n\,a_0, \end{aligned} \right.$$

+4i

Ενεργειακό φάσμα

όπου

+4j

$$E_0 = -\frac{m_e\,e^4}{2\,(4\pi\,\epsilon_0)^2\,\hbar^2} = -\frac{e^2}{8\pi\,\epsilon_0\,a_0} = -13.6\,\text{eV},$$

$$a_0 = \frac{4\pi\,\epsilon_0\,\hbar^2}{m_e\,e^2} = 5.3 \times 10^{-11}\,\text{m}.$$

ακτίνα Bohr

Τιμές n

Είδαμε ότι:

$$\left(\frac{d^2}{dz^2}+\frac{2}{z}\frac{d}{dz}-\frac{l(l+1)}{z^2}+\frac{\zeta}{z}-1\right)R_{n,l}=0,$$

$$\frac{\zeta}{2}=n,$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{1}{z^2}\frac{d}{dz}z^2\frac{d}{dz}-\frac{l(l+1)}{z^2}+\frac{2n}{z}-1\right)R_{n,l}=0$$

$$R_{n,l}(r)\simeq Z(r/a)/(r/a)\simeq(r/a)^l$$

Περιοχές τιμών κβαντικών αριθμών m, l, n :

$$Z(z)=\sum_k c_k z^k.$$

$$k_{\min}=l+1$$

$$k_{\max}=n$$

$$\Rightarrow \quad |m|\le l<n,$$

Ακτινικό Μέρος Ιδιοκαταστάσεων

Ορθοκανονικότητα ιδιοκαταστάσεων Χαμιλτονιανής:

$$\int \psi^*_{n',l',m'}\,\psi_{n,l,m}\,dV = \delta_{nn'}\,\delta_{ll'}\,\delta_{mm'},$$

$$dV = r^2\,dr\,d\Omega,$$

$$\oint Y^*_{l',m'}\,Y_{l,m}\,d\Omega = \delta_{ll'}\,\delta_{mm'}.$$

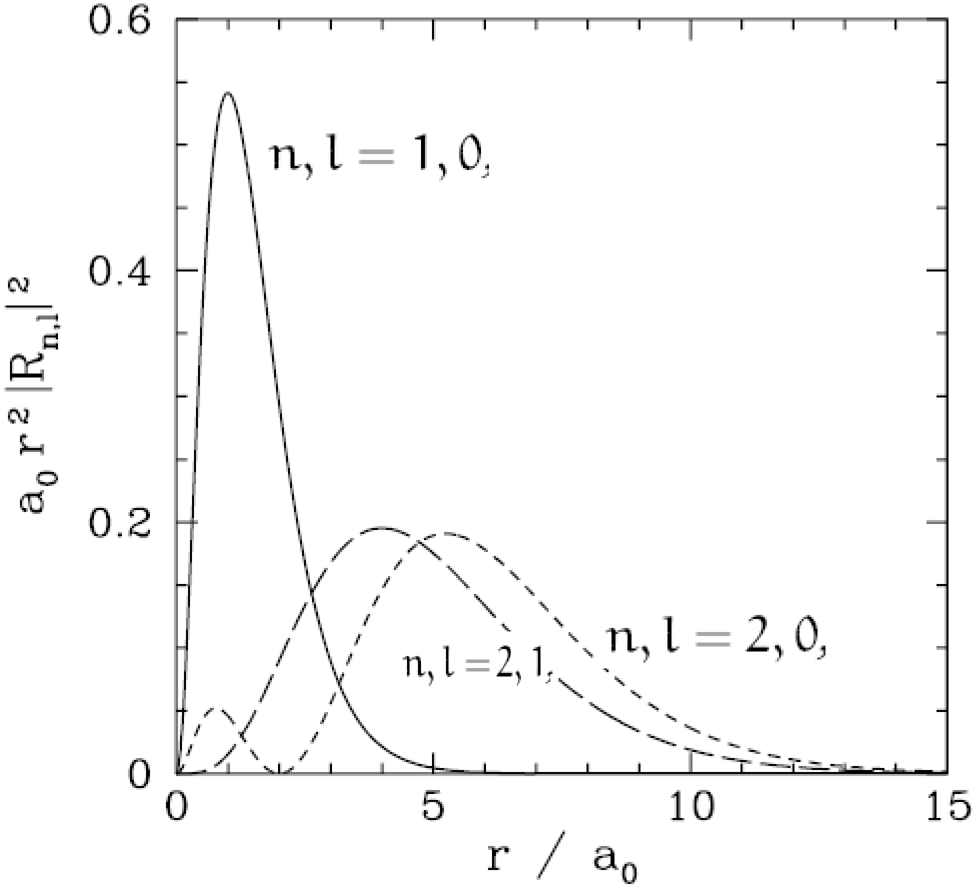
$$\psi(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)\,Y_{l,m}(\theta,\phi),$$

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

+4k

Το ακτινικό μέρος αποτελεί ορθοκανονική βάση

Ακτινικό Μέρος Ιδιοκαταστάσεων



Ακτινικό Μέρος Ιδιοκαταστάσεων

$R_{nl} \sim r^l \quad r \ll a_0$

$$R_{1,0}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right),$$

+4l

$$R_{2,0}(r) = \frac{2}{(2\,a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2\,a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2\,a_0}\right),$$

+4m

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}\,(2\,a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2\,a_0}\right),$$

$$R_{3,0}(r) = \frac{2}{(3\,a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{2\,r}{3\,a_0} + \frac{2\,r^2}{27\,a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3\,a_0}\right),$$

$$R_{3,1}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9\,(3\,a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6\,a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{3\,a_0}\right),$$

$$R_{3,2}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}\,(3\,a_0)^{3/2}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{3\,a_0}\right).$$

Μέση τιμή $\langle r^k \rangle$

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)\, Y_{l,m}(\theta,\phi). \longrightarrow \langle r^k \rangle = \int_0^\infty r^{2+k} |R_{n,l}(r)|^2 \, dr,$$

$$\begin{aligned}
\langle r^2 \rangle &= \frac{a_0^2 n^2}{2} [5 n^2 + 1 - 3 l (l+1)], \\
\langle r \rangle &= \frac{a_0}{2} [3 n^2 - l (l+1)], \\
\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle &= \frac{1}{n^2 a_0}, \\
\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{1}{(l+1/2)\, n^3 a_0^2}, \\
\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle &= \frac{1}{l\,(l+1/2)\,(l+1)\, n^3 a_0^3}.
\end{aligned}$$

+4o

Εκφυλισμός

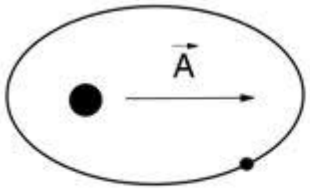
Εξάρτηση Ενέργειας μόνο από τον κβαντικό αριθμό n $E = \frac{E_0}{n^2}$

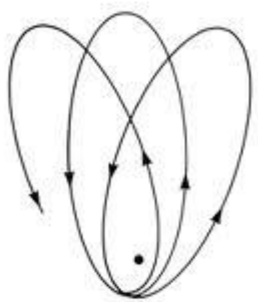
Ειδικά για δυναμικά 1/r (σε άλλες περιπτώσεις εξάρτηση και από το l)

Αίτιο ανεξαρτησίας E από τον αριθμό m: Σφαιρική Συμμετρία $\longrightarrow 2l+1$

Αίτιο ανεξαρτησίας E από τον αριθμό l: Δυναμική συμμετρία $\longrightarrow 0, 1, \cdots, n-1$

(διατήρηση διανύσματος Lentz στο δυναμικό Coulomb-> σταθερός άξονας κλασσικών ελλειπτικών τροχιών)





Βαθμός εκφυλισμού: $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \xrightarrow{spin} 2n^2$

+4p

Η σχέση Rydberg

Κατά την αποδιέγερση ηλεκτρονίου από στοιβάδα n_i σε στοιβάδα n_f αποδεσμεύεται ενέργεια ΔΕ με μορφή εκπεμπόμενου φωτονίου

$$E = \frac{E_0}{n^2} \xrightarrow{n_i \rightarrow n_f} \Delta E = E_0 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Συχνότητα και μήκος κύματος εκπεμπόμενου (απορροφόμενου) φωτονίου:

$$\nu = \Delta E / h.$$
$$\lambda^{-1} = \nu / c.$$

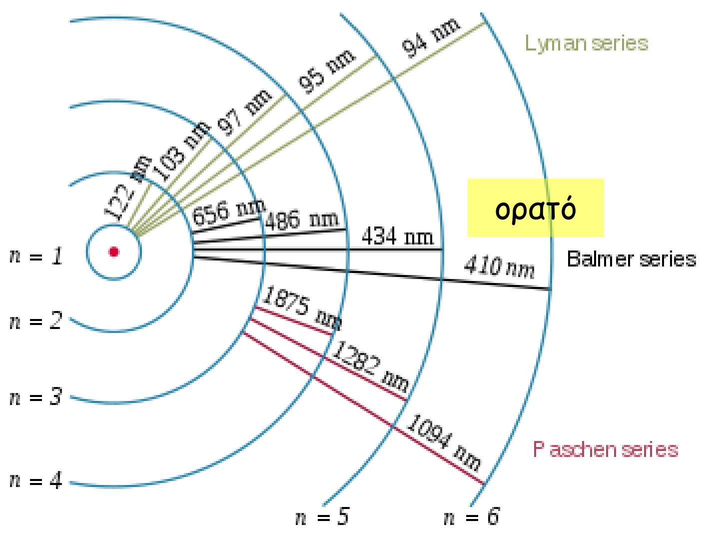
Σχέση Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Σταθερά Rydberg:

$$R = \frac{-E_0}{h\,c} = \frac{m_e\, e^4}{(4\pi)^3\, \epsilon_0^2\, \hbar^3\, c} = 1.097 \times 10^7\, \mathrm{m}^{-1}.$$

+4q



Σύνοψη

Το γωνιακό μέρος του τελεστή της Χαμιλτονιανής σε κεντρικά δυναμικά εκφράζεται αποκλειστικά από το τετράγωνο της στροφορμής L^2. Επομένως η Χαμιλτονιανή μετατίθεται με L^2 και L_z και έχει κοινές ιδιοκαταστάσεις (σφαιρικές αρμονικές).

Με χωρισμό μεταβλητών προκύπτει η ακτινική εξίσωση Schrödinger.

Για σφαιρικό πηγάδι δυναμικού απείρου βάθους οι ιδιοκαταστάσεις είναι το γινόμενο των σφαιρικών αρμονικών επί τις σφαιρικές συναρτήσεις Bessel. Το ενεργειακό φάσμα εξαρτάται από τα σημεία οπου μηδενίζονται οι σφαιρικές συναρτήσεις Bessel και καθορίζεται από δύο κβαντικούς αριθμούς (n και l).

Το ενεργειακό φάσμα στο άτομο του υδρογόνου εξαρτάται μόνο από ένα κβαντικό αριθμό (n) με εκφυλισμό n^2. Η κβάντωση προκύπτει από την απαίτηση κανονικοποιήσιμης ακτινικής κυματοσυνάρτησης.

Η σχέση Rydberg εκφράζει την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο καταστάσεων του ατόμου του υδρογόνου με την οποία ισούται η ενέργεια εκπεμπόμενου ή απορροφούμενου φωτονίου.

Άσκηση 1

Δίνεται η κυματοσυνάρτηση ηλεκτρονίου σε υδρογονοειδές άτομο: $\psi(r) = Ce^{-r/a}$

όπου $a = a_0/Z$ $a_0 \approx 0.5$ Å a. Υπολογίστε την σταθερά κανονικοποίησης C.

b. Θεωρείστε πυρήνα με ατομικό αριθμό A=173 και Z=70 με ακτίνα $R=2A^{1/3}$ fm. Βρείτε την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο μέσα στον πυρήνα.
c. Βρείτε την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε περιοχή με x, y, z >0.

Για την συνθήκη κανονικοποίησης απαιτούμε: $\iiint \psi^* \psi \, d^3 r = 1.$

Με αντικατάσταση του ψ έχουμε: $C^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta = 4\pi C^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} dr = 1$

Για το ολοκλήρωμα έχουμε: $\int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} dr = \left(\frac{a}{2}\right)^3 \Gamma(3) = \left(\frac{a}{2}\right)^3 2! = \frac{a^3}{4}$

+4r

Επομένως: $C = \left(\frac{1}{4\pi}\frac{4}{a^3}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}.$

Άσκηση 1

b. Η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου στον πυρήνα προκύπτει ως:

$$P = \int_0^R r^2 |\psi(r)|^2 \, dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta = 4\pi C^2 \int_0^R r^2 e^{-2r/a} \, dr$$

Δεδομένου ότι R<<α μπορούμε να θεωρήσουμε σταθερή την υπό ολοκλήρωση ποσότητα:

$$e^{-2r/a} \sim e^{-2R/a} \sim 1$$

$$P = \frac{4}{a^3} \int_0^R r^2 dr = \frac{4}{3}\left(\frac{R}{a}\right)^3 = \frac{4}{3}\left(\frac{Zr_0}{a_0}\right)^3 A = 1.1 \times 10^{-6} \qquad (r_0 = 1.2 \text{ fm})$$

c. Η κυματοσυνάρτηση είναι ανεξάρτητη των θ, φ (ισοτροπική). Άρα η ζητούμενη πιθανότητα είναι 1/8.

Άσκηση 2

Δίνεται η κυματοσυνάρτηση υδρογονοειδούς (e^2->Ze^2) ατόμου (r/a_0 -> r):

$$\psi(r,\theta) = \frac{1}{81}\sqrt{\frac{2}{\pi}}Z^{3/2}(6-Zr)\,Zre^{-Zr/3}\cos\theta$$

a. Βρείτε τους κβαντικούς αριθμούς n, l, m.

b. Από την ψ βρείτε άλλη κυματοσυνάρτηση με κβαντικούς αριθμούς n, l, m+1

c. Για Z=1 βρείτε την πιο πιθανή τιμή του r που αντιστοιχεί στην ψ(r,θ).

Το εκθετικό στην ψ(r,θ) έχει την μορφή υδρογονοειδούς κυματοσυνάρτησης:

$$\exp(-r/a)$$

Η γενική μορφή του a για υδρογονοειδή άτομα είναι: $a = n\,a_0,$

Άρα: $n = 3$

Άσκηση 2

Για εύρεση του l δρούμε με τον τελεστή L^2 . Έχουμε

$$\mathbf{L}^2\psi(r,\theta) = \mathbf{L}^2 f(r)\cos\theta = f(r)\left[-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\cos\theta\right)\right]$$

$$= f(r)\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta)^2\right] = 2f(r)\cos\theta = l(l+1)\psi(r,\theta)$$

Άρα l=1.

Για εύρεση του m δρούμε με τον τελεστή L_z . Έχουμε

$$\mathbf{L}_z\psi(r,\theta) = -i\frac{\partial}{\partial\phi}[f(r)\cos\theta] = 0 = m\psi(r,\theta)$$

Άρα m=0.

Άσκηση 2

b. Θα δράσουμε με τον τελεστή L_+ . Δεδομένου ότι αρχικά έχουμε l=1, m=0:

$$L_+\psi_m = \sqrt{(l-m)\,(l+m+1)}\,\psi_{m+1} = \sqrt{2}\psi_{m+1}$$

Ακόμα ισχύει:

$$L_+ = L_x + iL_y = i\,(\sin\phi - i\,\cos\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,(\cos\phi + i\,\sin\phi)\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}$$

Επομένως

$$L_+\psi_{m=0} = e^{i\phi}\frac{\partial}{\partial\theta}f(r)\,\cos\theta = -e^{+i\phi}f(r)\,\sin\theta$$

$$\left.\begin{aligned} L_+\psi_m &= \sqrt{(l-m)\,(l+m+1)}\,\psi_{m+1} = \sqrt{2}\psi_{m+1} \\ L_+\psi_{m=0} &= e^{i\phi}\frac{\partial}{\partial\theta}f(r)\,\cos\theta = -e^{+i\phi}f(r)\,\sin\theta \end{aligned}\right\} \Rightarrow \psi_{m+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}f(r)\,\sin\theta e^{i\phi} = -\frac{1}{81\sqrt{\pi}}Z^{3/2}(6-Zr)\,Zre^{-Zr/3}\,\sin\theta e^{i\phi}$$

Άσκηση 2

c. Για μεγιστοποίηση του $(r\psi)^2$ απαιτούμε:

$$\frac{\partial(r\psi)}{\partial r} = 0 = \frac{\partial}{\partial r}(6-r)\,r^2 e^{-r/3} = e^{-r/3}\left(\frac{r^3}{3} - 5r^2 + 12r\right)$$

$$r^2 - 15r + 36 = 0:$$

$$r = 12 \qquad r = 3.$$

Με υπολογισμό του rψ βρίσκουμε ότι μεγιστοποιείται για r=12

+4s

Άρα η πιο πιθανή τιμή του r είναι r=12 a_0.

Άσκηση 3

Μελετήστε το άτομο του υδρογόνου σε δύο διαστάσεις

Η εξίσωση Schrödinger σε δύο διαστάσεις, σε πολικές συν/νες γράφεται:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right]-\frac{e^2}{r}\psi = E\psi$$

Χωρισμός μεταβλητών: $\psi = R(r)\Phi(\phi)$.

Γωνιακή εξίσωση: $$\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2} = -m^2\Phi(\phi)$$

+4t

Ακτινική εξίσωση: $$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\hbar^2 m^2}{2mr^2}R(r)-\frac{e^2}{r}R(r) = ER(r)$$

Δύο κβαντική αριθμοί: $R_{n|m|}(r)$

διπλός εκφυλισμός ±m

Άλυτες Ασκήσεις

1. Θεωρείστε άτομο υδρογόνου στην κατάσταση n=2, l=0, m=0. Βρείτε την πιθανότητα να βρεθεί το άτομο του υδρογόνου σε απόσταση από την αρχή μικρότερη από την ακτίνα Bohr.
Απ: 0.176

2. Για ηλεκτρόνιο στην κατάσταση n και l=n-1, βρείτε την πιο πιθανή τιμή του r.
Απ: $r=n^2 a_0$.

3. Βρείτε την αβεβαιότητα του r σε άτομο υδρογόνου.

$$\sqrt{\langle r^2\rangle - \langle r\rangle^2}. \longrightarrow \frac{\sqrt{n^2(n^2+2) - l^2(l+1)^2}}{2}$$

4. Θεωρείστε σωμάτιο με μηδενική στροφορμή στο πηγάδι δυναμικού:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r < a \\ 0 & r > a \end{cases}.$$

Βρείτε το ενεργειακό του φάσμα.

Απ:

$$ka = n\pi - \arcsin\left(\frac{\hbar k}{\sqrt{2mV_0}}\right) \longrightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Άλυτες Ασκήσεις

5. Αποδείξτε τις σχέσεις που δεν αποδείξαμε στην διάλεξη

$$p_r \equiv \frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{r} = -i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial r}.$$

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{2}{z}\frac{d}{dz} - \frac{l\,(l+1)}{z^2} + \frac{\zeta}{z} - 1\right) R_{n,l} = 0,$$

$$\begin{aligned}
j_0(z) &= \frac{\sin z}{z},\\
j_1(z) &= \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z},\\
y_0(z) &= -\frac{\cos z}{z},\\
y_1(z) &= -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z}.
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - 2\,\frac{d}{dz} - \frac{l\,(l+1)}{z^2} + \frac{\zeta}{z}\right) Z = 0.$$

$$\sum_k c_k \left\{k\,(k-1)\,z^{k-2} - 2\,k\,z^{k-1} - l\,(l+1)\,z^{k-2} + \zeta\,z^{k-1}\right\} = 0.$$

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$$

$$E_0 = -\frac{m_e\,e^4}{2\,(4\pi\,\epsilon_0)^2\,\hbar^2} = -\frac{e^2}{8\pi\,\epsilon_0\,a_0} = -13.6\,\mathrm{eV},$$

$$R_{1,0}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}}\,\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right),$$