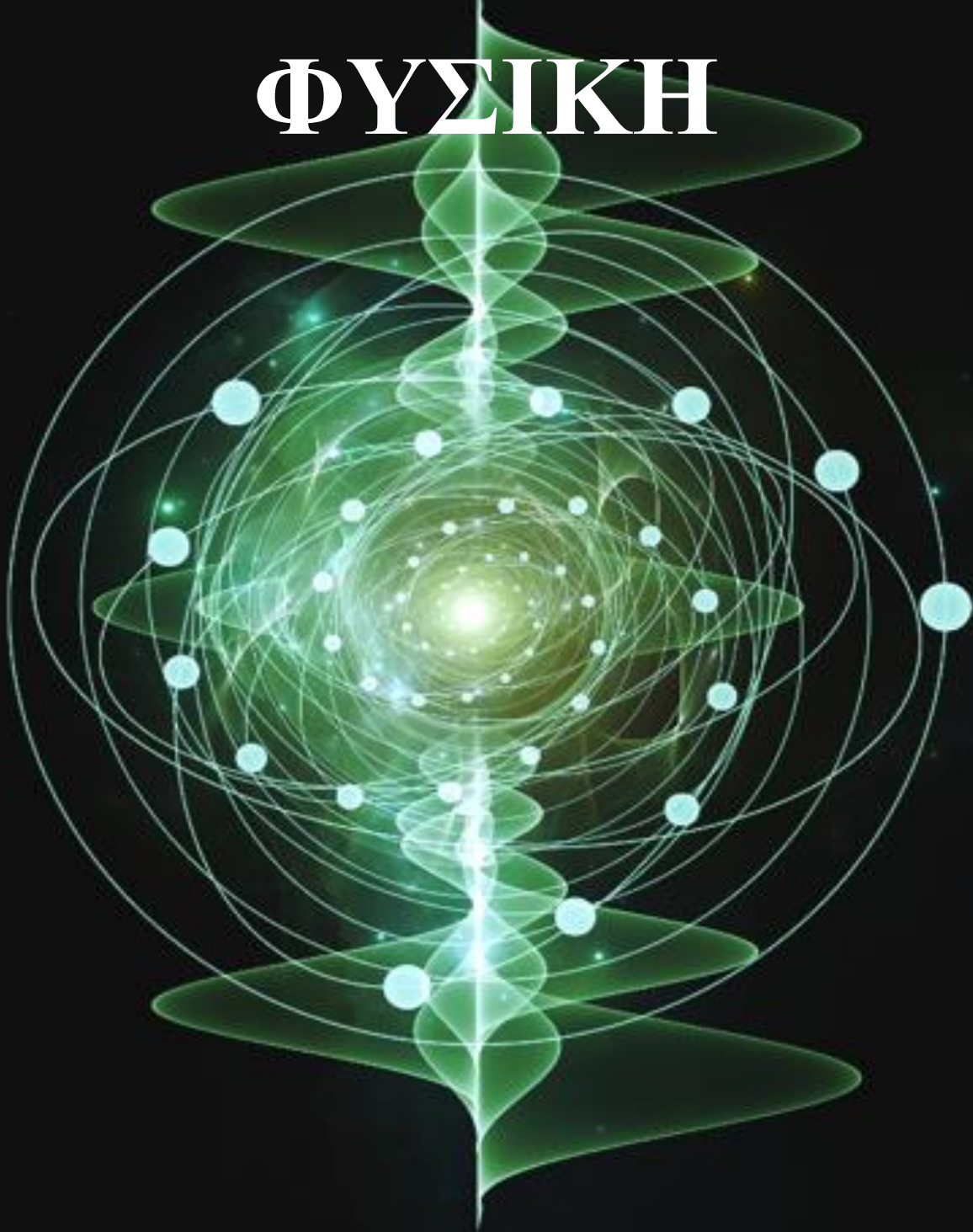


ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ



Αμαλία Α. Κώνστα

ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ

1^η Έκδοση

Αμαλία Α. Κώνστα
Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2017

*Στη μνήμη του αγαπημένου μου αδελφού
Στέφανου Α. Κώνστα*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το αρχικό κείμενο του βιβλίου άρχισε να κυκλοφορεί με τη μορφή σημειώσεων το 1972, για τη διδασκαλία του μαθήματος επιλογής “Θέματα Συγχρόνου Φυσικής”, στους σπουδαστές των Σχολών Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου. Έκτοτε, με επανειλημμένες διορθώσεις, προσθήκες και μετατροπές, οι σημειώσεις χρησιμοποιήθηκαν επί αρκετά χρόνια στις παραδόσεις των μαθημάτων κορμού και επιλογής “Σύγχρονη Φυσική” και “Ειδικά Κεφάλαια Φυσικής”, που διδάχτηκαν σε σπουδαστές διαφόρων Σχολών του ΕΜΠ. Ύστερα από ριζικές τροποποιήσεις και βελτιώσεις, ως προς το περιεχόμενο και την εμφάνιση, είναι τώρα η πρώτη φορά που οι σημειώσεις κυκλοφορούν με τη μορφή βιβλίου στο διαδίκτυο.

Το βιβλίο απευθύνεται σε προπτυχιακούς σπουδαστές, που παρακολουθούν τα μαθήματα Κβαντικής Φυσικής, Σύγχρονης Φυσικής, Φυσικής IV, Κυματικής και Κβαντικής, ή και Κβαντομηχανικής, αλλά και σε οποιονδήποτε ενδιαφέρεται να αποκτήσει βασικές γνώσεις Κβαντικής Φυσικής και να αντιληφθεί πώς, με τη βοήθεια αυτών των γνώσεων, μπορούν να ερμηνευθούν θεμελιώδη φαινόμενα, από την ατομική κλίμακα μέχρι τον κόσμο των αστερών του σύμπαντος. Για την ανάγνωση και την κατανόηση του κειμένου δεν απαιτείται ιδιαίτερη εξοικείωση με τα ανώτερα Μαθηματικά, αλλά ούτε και με την Κλασική Μηχανική και τον Ηλεκτρομαγνητισμό.

Στο πρώτο Κεφάλαιο εισάγονται βαθμιαία οι πρώτες έννοιες της Κβαντομηχανικής: δυϊσμός σώματος-κύματος, εξίσωση *Schrödinger*, κυματοσυνάρτηση, τελεστής, ιδιοσυνάρτηση και ιδιοτιμή, κβάντωση, εκφυλισμός, καθώς και τα νέα σύμβολα και ο ορισμός τους. Στα Κεφάλαια II έως IV περιγράφονται και αναλύονται συστηματικά οι λύσεις των θεμελιωδών κβαντικών προβλημάτων, ξεκινώντας από το απλούστερο δυνατό, που είναι το μονοδιάστατο σταθερό δυναμικό, και φθάνοντας στο άτομο του υδρογόνου, το οποίο αποτελεί και το συνθετότερο πρόβλημα που μπορεί να λυθεί αυστηρά, χωρίς προσεγγίσεις. Στο Κεφάλαιο V, θα συνοψίσουμε τα σημαντικότερα αποτελέσματα όλων των προηγούμενων Κεφαλαίων, θα διατυπώσουμε τα Θεμελιώδη Αιτήματα της Κβαντικής Μηχανικής και θα εξετάσουμε, με πληρέστερο και συστηματικότερο τρόπο, το φυσικό νόημα της κυματοσυνάρτησης και τις σχέσεις μεταξύ των μαθηματικών συμβόλων και των φυσικών μεγεθών που αντιπροσωπεύουν. Το Κεφάλαιο VI είναι αφιερωμένο στα άτομα με πολλά ηλεκτρόνια, και αποτελεί τη βάση της Ατομικής Φυσικής, εισάγοντας το Περιοδικό Σύστημα των Στοιχείων και ερμηνεύοντας συγχρόνως τη δομή του. Το Κεφάλαιο VII, τέλος, αρχίζει με μια πλήρη ανάλυση των μοριακών φασμάτων και του φαινομένου *Raman*, με αρκετά παραστατικά παραδείγματα, και συνεχίζει με την περιγραφή και την ερμηνεία των γνωστών φαινομένων της σκέδασης *Rayleigh* και της φωταύγειας (φθορισμό, φωσφορισμό, βιοφωταύγεια), με τη βοήθεια συναρπαστικών φωτογραφιών από τη γη και το διάστημα. Το Κεφάλαιο τελειώνει με μια σύντομη αναφορά στις εφαρμογές της μοριακής φασματοσκοπίας στη ραδιοαστρονομία, που συνοδεύεται από εντυπωσιακές φωτογραφίες, αλλά και καλλιτεχνικές απεικονίσεις, γαλαξιών, καινοφανών αστερών και νεφελωμάτων. Τα περισσότερα σχήματα έχουν ληφθεί από το διαδίκτυο και δίνεται πάντα ο σύνδεσμος για την αντίστοιχη ιστοσελίδα.

Όλο το κείμενο είναι διάσπαρτο με αποφθέγματα, άλλοτε σοβαρά και άλλοτε χιουμοριστικά, γνωστών επιστημόνων, όπως οι *Fermi*, *Pauli*, *de Broglie*, *von Laue*, *Schroedinger*, *Feynmann* κα *David Gross*, μαζί με τις παραπομπές στις αντίστοιχες ιστοσελίδες.

Γενικώς, περιέχεται μόνο θεωρία, χωρίς πειράματα ούτε προβλήματα. Για μια πλήρη σειρά παραδειγμάτων και ασκήσεων Κβαντομηχανικής, παραπέμπουμε στο εξαιρετικό βιβλίο, που αναφέρεται στη βιβλιογραφική αναφορά 8, στη σελ. 178 του συγγράμματός μας.

Παρά το γεγονός ότι το κείμενο, οι εξισώσεις και τα σχήματα του βιβλίου πέρασαν από πολλές διαδοχικές διορθώσεις, είναι βέβαιο ότι στην πρώτη αυτή έκδοση θα υπάρχουν αρκετά λάθη και παραλείψεις. Οποιοσδήποτε παρατηρήσεις και σχόλια των σπουδαστών και των συναδέλφων, καθώς και υποδείξεις λαθών, ατελειών και βελτιώσεων, θα είναι εξαιρετικά ευπρόσδεκτες από τη συγγραφέα και θα ληφθούν όλες πολύ σοβαρά υπόψη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	v
Κεφάλαιο I Βασικές έννοιες της Κβαντομηχανικής.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Δυσμός κύματος - σωματιδίου.....	1
1.3 Φωτόνια	5
1.3.1 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	5
1.3.2 Φαινόμενο <i>Compton</i>	6
1.3.3 Εξαύλωση και δίδυμη γένεση	7
1.4 Σωματίδια και πεδία – Υλικά κύματα.....	8
1.5 Πειράματα συμβολής.....	10
1.5.1 Σωματίδια	10
1.5.2 Κύματα	10
1.5.3 Ηλεκτρόνια.....	12
1.5.4 Γενικά συμπεράσματα	13
1.6 Πρώτες αρχές της Κβαντομηχανικής.....	14
1.6.1 Η έννοια της κυματοσυνάρτησης.....	14
1.6.2 Φυσικό νόημα της κυματοσυνάρτησης.....	14
1.6.3 Μαθηματική διατύπωση της κυματοσυνάρτησης	14
1.7 Αρχή της αβεβαιότητας.....	15
1.7.1 Επίπεδο κύμα.....	15
1.7.2 Κυματοπακέτο	16
1.8 Εξίσωση <i>Schrödinger</i>	18
1.8.1 Ορισμός και ιδιότητες της κυματοσυνάρτησης	18
1.8.2 Ελεύθερο σωματίδιο σε μία διάσταση	19
1.8.3 Σωματίδιο σε πεδίο δυνάμεων.....	19
1.8.4 Επέκταση σε τρεις διαστάσεις.....	20
1.9 Τελεστές – Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές	21
1.9.1 Η έννοια του τελεστή	21
1.9.2 Γραμμικοί τελεστές	22
1.9.3 Αντιμεταθετοί και μη αντιμεταθετοί τελεστές.....	23
1.10 Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές.....	24
1.10.1 Η έννοια της ιδιοσυνάρτησης και της ιδιοτιμής.....	24
1.10.2 παρατηρήσιμα μεγέθη και τελεστές	25
1.11 Αναμενόμενη τιμή δυναμικής μεταβλητής.....	25
1.11.1 Ορισμός αναμενόμενης τιμής.....	25
1.11.2 Επέκταση στις τρεις διαστάσεις.....	26
1.11.3 Παράδειγμα υπολογισμού αναμενόμενης τιμής.....	27
1.11.4 Θεώρημα <i>Ehrenfest</i>	27
1.12 Η ανεξάρτητη του χρόνου εξίσωση <i>Schrödinger</i>	28
1.12.1 Αναζήτηση στάσιμων καταστάσεων	28
1.12.2 Ιδιότητες της κυματοσυνάρτησης	30
1.12.3 Ορθογωνιότητα των κυματοσυναρτήσεων	31
1.13 Η εξαρτημένη από τον χρόνο εξίσωση <i>Schrödinger</i>	31
1.14 Βασικά συμπεράσματα.....	34

Κεφάλαιο II Κβαντικά συστήματα σε μία διάσταση	35
2.1 Εισαγωγή.....	36
2.2 Σταθερό δυναμικό.....	36
2.3 Βαθμίδα δυναμικού.....	37
2.3.1 Περίπτωση (A): $E > V_0$	37
2.3.2 Περίπτωση (B): $E < V_0$	40
2.3.3 Σύνδεση με την αρχή της αβεβαιότητας.....	42
2.4 Φράγμα δυναμικού.....	43
2.4.1 Περίπτωση (A): $E > V_0$	43
2.4.2 Περίπτωση (B): $E < V_0$	44
2.4.3 Συντελεστής διέλευσης.....	45
2.4.4 Φαινόμενο σήραγγας.....	47
2.5 Πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους.....	48
2.5.1 Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές της ενέργειας.....	48
2.5.2 Σύνδεση με την αρχή της αβεβαιότητας.....	52
2.5.3 Κανονικοποίηση της ιδιοσυναρτήσεως.....	52
2.5.4 Ορθογωνιότητα των ιδιοσυναρτήσεων.....	52
2.5.5 Πλήρεις λύσεις για στάσιμες καταστάσεις.....	53
2.5.6 Πλήρεις λύσεις για τυχούσες καταστάσεις.....	54
2.5.7 Πρακτική εφαρμογή του πηγαδιού απείρου ύψους.....	55
2.6 Πηγάδι δυναμικού πεπερασμένου ύψους.....	56
2.6.1 Περίπτωση (A): $E < V_0$	56
2.6.2 Περίπτωση (B): $E > V_0$	58
2.7 Γραμμικός αρμονικός ταλαντωτής.....	58
2.7.1 Εξίσωση <i>Schrödinger</i> μονοδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή.....	58
2.7.2 Λύση της εξίσωσης του μονοδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή.....	59
2.7.3 Αναμενόμενες τιμές και αβεβαιότητα.....	60
2.7.4 Κανονικοποίηση της κυματοσυνάρτησης.....	61
2.7.5 Γενικές λύσεις και ιδιοτιμές της ενέργειας.....	61
2.7.6 Αντιστοιχία με τον κλασικό γραμμικό αρμονικό ταλαντωτή.....	65
2.8 Ενεργειακές στάθμες και ιδιοσυναρτήσεις στη γενική περίπτωση.....	67
2.9 Συμμετρία και αρτιότητα των ιδιοσυναρτήσεων.....	68
2.10 Γενικές ιδιότητες των ιδιοσυναρτήσεων.....	69
2.11 Απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας – Διεγέρσεις και αποδιεγέρσεις.....	70
2.11.1 Εισαγωγή – Κανόνες επιλογής.....	70
2.11.2 Αυθόρμητη εκπομπή.....	71
2.11.3 Απορρόφηση ακτινοβολίας.....	71
2.11.4 Εξαναγκασμένη εκπομπή.....	71
Κεφάλαιο III Κβαντικά συστήματα σε δύο και τρεις διαστάσεις	75
3.1 Διδιάστατο και τριδιάστατο πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους.....	76
3.1.1 Εξίσωση <i>Schrödinger</i> για το τριδιάστατο πηγάδι.....	76
3.1.2 Ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας.....	77
3.1.3 Κβαντικοί αριθμοί.....	77
3.1.4 Κυβικό πηγάδι δυναμικού και εκφυλισμός.....	78
3.1.5 Κανονικοποίηση των ιδιοσυναρτήσεων.....	79
3.1.6 Διδιάστατο πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους.....	79
3.2 Τριδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής.....	81
3.2.1 Εξίσωση <i>Schrödinger</i> για τον τριδιάστατο αρμονικό ταλαντωτή.....	81
3.2.2 Ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας.....	82

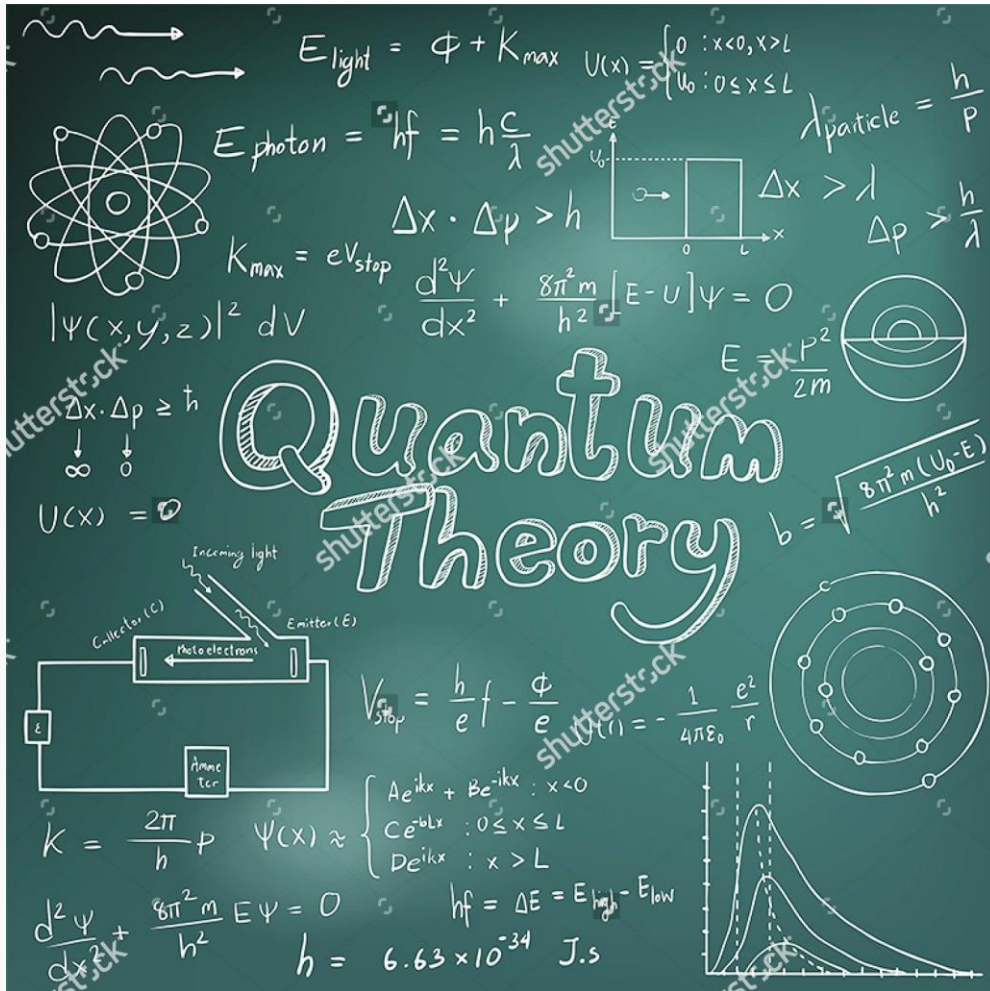
3.2.3	Κβαντικοί αριθμοί και εκφυλισμός	83
Κεφάλαιο IV Το άτομο του υδρογόνου		85
4.1	Εξίσωση <i>Schrödinger</i>	86
4.1.1	Εισαγωγή	86
4.1.2	Διατύπωση της εξίσωσης	86
4.1.3	Μετατροπή της εξίσωσης σε σφαιρικές συντεταγμένες.....	88
4.2	Λύση της εξίσωσης <i>Schrödinger</i>	89
4.2.1	Λύση της γωνιακής εξίσωσης.....	89
4.2.2	Λύση της ακτινικής εξίσωσης	94
4.2.3	Λύση της γενικής εξίσωσης – Ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας	96
4.2.4	Ιδιοτιμές της ενέργειας	98
4.3	Το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου	100
4.4	Η στροφορμή του ατόμου του υδρογόνου.	101
4.4.1	Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές του μέτρου της στροφορμής.....	101
4.4.2	Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές της συνιστώσας L_z της στροφορμής.....	102
4.4.3	Χωρική κβάντωση της στροφορμής.....	103
4.4.4	Αβεβαιότητα στις συνιστώσες της στροφορμής.	103
4.4.5	Κβάντωση των ιδιοτιμών της στροφορμής	104
4.4.6	Άρση του εκφυλισμού ως προς l	104
4.4.7	Φαινόμενο <i>Zeeman</i> – Άρση του εκφυλισμού ως προς m	105
4.5	Ανόμαλο φαινόμενο <i>Zeeman</i> – Το σπιν του ηλεκτρονίου.	108
Κεφάλαιο V Θεμελιώδεις αρχές της Κβαντομηχανικής.....		113
5.1	Εισαγωγή – Βασικές αρχές της Κλασική Μηχανικής.....	114
5.2	Ανακεφαλαίωση των βασικών αρχών της Κβαντικής Μηχανικής.	115
5.2.1	Κυματοσυνάρτηση	115
5.2.2	Τελεστές	116
5.2.3	Ιδιοσυναρτήσεις – Ιδιοτιμές	116
5.2.4	Η έννοια του Ερμιτιανού τελεστή.....	117
5.2.5	Μέτρηση των δυναμικών μεταβλητών ενός συστήματος	118
5.2.6	Τελεστής της ολικής ενέργειας (Τελεστής <i>Hamilton</i>)	120
5.3	Θεμελιώδη αιτήματα της Κβαντικής Μηχανικής.	121
5.4	Ταυτόχρονη μέτρηση μεταβλητών.	122
5.5	Παραδείγματα μέτρησης μεταβλητών	124
5.5.1	Μετρήσεις σε ένα σωματίδιο.....	124
5.5.2	Μετρήσεις σε δύο διαφορετικά σωματίδια	124
5.5.3	Μετρήσεις ενέργειας και στροφορμής στο άτομο του υδρογόνου	124
5.6	Σταθερά της κίνησης.....	125
5.7	Γενικές ιδιότητες της κυματοσυνάρτησης	126
5.8	Αρχή της αβεβαιότητας.....	128
Κεφάλαιο VI Στοιχεία Ατομικής Φυσικής.....		131
6.1	Προσδιορισμός ηλεκτρονιακών καταστάσεων	132
6.2	Πανομοιότυπα σωματίδια	133
6.2.1	Αρχή της μη διάκρισης (ή του αδιακρίτου).....	133
6.2.2	Απαγορευτική αρχή του <i>Pauli</i>	136
6.3	Συμπλήρωση ηλεκτρονιακών καταστάσεων.....	138
Κεφάλαιο VII Μοριακά φάσματα - Φωταύγεια και Εφαρμογές στη Ραδιοαστρονομία		143

7.1	Μοριακές περιστροφές	144
7.2	Μοριακές ταλαντώσεις	147
7.2.1	Φάσματα ταλάντωσης διατομικών μορίων	148
7.2.2	Φάσματα ταλάντωσης – περιστροφής διατομικών μορίων	149
7.2.3	Εφαρμογές φασμάτων ταλάντωσης – περιστροφής	150
7.3	Ηλεκτρονικές διεγέρσεις – αποδιεγέρσεις μορίων	151
7.4	Φαινόμενο <i>Raman</i>	153
7.4.1	Περιγραφή φαινομένου <i>Raman</i>	153
7.4.2	Φασματοσκοπία <i>Raman</i>	154
7.4.3	Σκέδαση <i>Rayleigh</i>	157
7.5	Φωταύγεια: Φθορισμός – Φωσφορισμός – Βιοφωτάγεια	161
7.5.1	Φθορισμός.....	161
7.5.2	Φωσφορισμός	162
7.5.3	Βιοφωταύγεια	164
7.5.4	Εφαρμογές της φωταύγειας.....	166
7.6	Εφαρμογές της μοριακής φασματοσκοπίας στη Ραδιοαστρονομία	168
	Επίλογος	175
	Βιβλιογραφία	177
	Ευρετήριο	179

Οι παράγραφοι που σημειώνονται με αστερίσκο (*), στο Κεφάλαιο IV, μπορούν να παραληφθούν, χωρίς απώλεια της συνέχειας του κειμένου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

1.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με την Κλασική Φυσική, η κίνηση όλων των παρατηρήσιμων σωμάτων μπορεί να περιγραφεί από τους νόμους του Νεύτωνα και υπακούει σε μερικούς γενικούς κανόνες, οι οποίοι βασίζονται στην πειραματική μαρτυρία. Οι κανόνες αυτοί, που λαμβάνονται ως αξιώματα ή αρχές, είναι οι εξής:

- η διατήρηση της ορμής
- η διατήρηση της ενέργειας και
- η διατήρηση της στροφορμής

Πάνω σε αυτές τις αρχές διατηρήσεως βασίστηκε ο φορμαλισμός της Κλασικής Μηχανικής, που αναπτύχθηκε για να περιγράψει τη λεπτομερή κίνηση των σωματιδίων και προϋποθέτει ότι όλα τα σώματα είναι απόλυτα εντοπισμένα στον χώρο και ότι μπορούμε να τα παρατηρήσουμε και να τα μετρήσουμε, χωρίς να διαταράζουμε την κίνηση ή την κατάσταση τους. Έτσι, η Κλασική Μηχανική χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τη μελέτη και την ανάλυση των κινήσεων των σωμάτων όλων των ειδών, από πλανήτες μέχρι ηλεκτρόνια.

Στα τέλη του προηγούμενου αιώνα η Κλασική Φυσική είχε φτάσει στην ολοκλήρωση και στο αποκορύφωμά της. Έμοιαζε να ερμηνεύει όλα τα φυσικά φαινόμενα του υλικού κόσμου και να μπορεί να εφαρμοστεί παντού και πάντοτε. Έτσι, το έργο που απέμενε στις επόμενες γενεές των επιστημόνων ήταν η χρησιμοποίηση των θεμελιωδών αρχών και των εξισώσεων που αναπτύχθηκαν για την ανάλυση και την επίλυση πολύπλοκων προβλημάτων. Στην πραγματικότητα, η δουλειά που έπρεπε να γίνει φαινόταν να είναι περισσότερο έργο των μαθηματικών παρά των φυσικών επιστημόνων.

Όμως η Κλασική Φυσική είχε τα θεμέλιά της στον μακρόκοσμο και μόνο, αφού ο μικρόκοσμος ήταν ακόμη απρόσιτος για τα όργανα που διέθεταν οι επιστήμονες την εποχή εκείνη. Με την ανακάλυψη της φασματοσκοπίας, του ηλεκτρονίου, των ακτίνων X και της ραδιενέργειας, γύρω στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, όλο και περισσότερα πειραματικά αποτελέσματα, που αφορούσαν στον μικρόκοσμο, άρχισαν να έρχονται στο φως. Τότε λοιπόν φάνηκε ότι η επέκταση της κλασικής θεωρίας στον κόσμο των ατόμων και των στοιχειωδέστερων σωματιδίων δεν ήταν δυνατή. Με άλλα λόγια, βρέθηκε ότι, όταν η κλασική μηχανική εφαρμόζεται στην κίνηση των ατομικών σωματιδίων, δίνει μόνο προσεγγιστικά, και καμιά φορά τελείως λανθασμένα, αποτελέσματα (Φαινόμενο *Compton*, φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, διεγέρσεις-αποδιεγέρσεις, ακτινοβολία μέλανος σώματος).

Για την ερμηνεία αυτών των ανεξήγητων, εκ πρώτης όψεως, φαινομένων και πειραματικών αποτελεσμάτων, υποχρεώθηκαν οι φυσικοί να εισαγάγουν νέες και επαναστατικές έννοιες στις μεθόδους περιγραφής της συμπεριφοράς της ύλης. Έτσι, οι νόμοι διατηρήσεως, που αναφέραμε πιο πάνω, εξακολουθούν να ισχύουν, όμως η αρχή της αβεβαιότητας μάς υποχρεώνει να παραιτηθούμε από τη λεπτομερή περιγραφή της κίνησης των στοιχειωδών σωματιδίων. Η κβάντωση της ενέργειας (και άλλων φυσικών ποσοτήτων) είναι μια καινούργια ιδέα, που δεν υφίσταται στην Κλασική Φυσική, και το ίδιο ισχύει και για την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη, την απορρόφηση δηλαδή και την εκπομπή φωτονίων.

Αναπτύχθηκε λοιπόν με αυτόν τον τρόπο ένας νέος φορμαλισμός, που ονομάστηκε Κβαντική Φυσική ή Κβαντομηχανική, ο οποίος έφερε πολύ μεγάλη επανάσταση στη Φυσική. Έτσι, είναι τώρα γνωστό ότι η αυθεντική μορφή των φυσικών νόμων εκδηλώνεται μόνο στο ατομικό και το υπο-ατομικό επίπεδο. Οι "κλασικοί νόμοι" -οι νόμοι του μακρόκοσμου- αποτελούν μια προσέγγιση,

μια ακραία οριακή περίπτωση των "κβαντικών νόμων" που κυβερνούν τον μικρόκοσμο.

Η βαθμιαία ανακάλυψη αυτών των νόμων, και η τελική τους διατύπωση σε μια ολοκληρωμένη θεωρία, απλώνεται σε ολόκληρο το πρώτο τέταρτο του 20^{ου} αιώνα και χωρίζεται σε δύο φάσεις: Η πρώτη (1900 - 1923) καλύπτει την ανάπτυξη της παλιάς κβαντικής θεωρίας, ενώ η δεύτερη (1924 - 1927) τη θεμελίωση της Κβαντομηχανικής. Τώρα είναι πλέον γνωστό ότι η παλαιά κβαντική θεωρία δεν ισχύει, αλλά αποτελεί μόνον ένα μεταβατικό στάδιο, με ιστορική αποστολή την ανακάλυψη της αρχής του δυϊσμού σώματος - κύματος, για τον οποίο θα μιλήσουμε αργότερα, και αποτελεί και το σημείο εκκίνησης της σύγχρονης Κβαντομηχανικής. Στην πραγματικότητα, η παλιά κβαντική δεν αποτελεί εννοιολογικό προαπαιτούμενο για την κατανόηση της Κβαντομηχανικής. Η διδασκαλία της παίζει μάλλον το ρόλο μιας ιστορικής εισαγωγής και έχει κυρίως αξία, γιατί μέσα από αυτήν μπορεί κανείς να παρακολουθήσει τον βαθμιαίο προβληματισμό και την ανάδυση νέων ιδεών από τα πειραματικά δεδομένα. Γιατί, σε μια πειραματική επιστήμη όπως είναι η Φυσική, το πείραμα παίζει διπλό ρόλο: αποτελεί και τον δημιουργό αλλά και τον κριτή μιας θεωρίας. Από τη μια, δηλαδή, μας δείχνει τον δρόμο που πρέπει να ακολουθήσουμε για την αναζήτηση νέων ιδεών και από την άλλη επιβεβαιώνει ή διαψεύδει τις υπάρχουσες παλαιές ή νέες θεωρίες.

Βάση της παλαιάς Κβαντικής είναι η έννοια της κβάντωσης, με επιστέγασμα τη θεωρία των *Bohr* και *Sommerfeld* για τη δομή του ατόμου. Όμως η θεωρία αυτή, εκτός του ότι δεν είναι σε θέση να εξηγήσει ορισμένα βασικά φαινόμενα, όπως τη σταθερότητα των ατόμων, εμφανίζει και το ουσιαστικό μειονέκτημα ότι αποτελεί ένα μείγμα από μη κλασικές παραδοχές, διατυπωμένες σε καθαρά κλασικό εννοιολογικό πλαίσιο.

Η ανάπτυξη της Κβαντομηχανικής τοποθετείται μεταξύ των χρόνων 1923 και 1927. Σχεδόν ταυτόχρονα προτάθηκαν δύο διαφορετικοί τρόποι για τη θεμελίωσή της: η *Μηχανική των τελεστών* ή *των μητρών* και η *Κυματομηχανική*.

Η πρώτη, που αναπτύχθηκε από τον *Werner Heisenberg*, βασίζεται στην ακόλουθη αρχή: σε οποιαδήποτε φυσική θεωρία πρέπει να διακρίνουμε τις έννοιες και τις ποσότητες που μπορούν να παρατηρηθούν από εκείνες που δεν μπορούν (https://en.wikipedia.org/wiki/Werner_Heisenberg). Οι πρώτες οφείλουν απαραίτητα να υπάρχουν μέσα στη θεωρία, ενώ οι άλλες μπορούν να τροποποιηθούν ή ακόμη και να εγκαταλειφθούν χωρίς κανένα πρόβλημα. Για παράδειγμα, η παλιά κβαντική θεωρία του *Bohr* ξεκινάει από έννοιες που δεν έχουν παρατηρηθεί ποτέ, όπως είναι η τροχιά του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα που, όπως τώρα μπορούμε να αποδείξουμε, δεν έχει ούτε πειραματική υπόσταση ούτε και νόημα. Ο *Heisenberg* εγκαταλείπει αυτή την έννοια, καθώς και άλλες παρόμοιες, και ξεκινάει αποκλειστικά από μεγέθη φυσικώς παρατηρήσιμα, όπως είναι η συχνότητα ακτινοβολίας των ατόμων ή των μορίων, η ενέργεια, η στροφορμή και η μαγνητική ροπή, και συσχετίζει μια μήτρα, έναν τελεστή, με κάθε παρατηρήσιμο μέγεθος. Οι τελεστές σε αντίθεση με τα κλασικά αλγεβρικά μεγέθη, ακολουθούν μια άλγεβρα μη αντιμεταθετική. Σε αυτό το ουσιαστικό σημείο, όπως θα δούμε αργότερα, διαφέρει βασικά η νέα μηχανική από την κλασική.

Η *Κυματομηχανική*, που αναπτύχθηκε από τον *Erwin Schrödinger*, παρουσιάζεται με έναν τρόπο τελείως διαφορετικό και βασίζεται στην ενοποιημένη θεωρία σώματος - κύματος του *de Broglie*. Ο *Schrödinger* (https://en.wikipedia.org/wiki/Erwin_Schrodinger), γενικεύοντας τη θεωρία αυτή, καθώς και την έννοια των υλικών κυμάτων, ανακάλυψε την εξίσωση διαδόσεως των υλικών κυμάτων, που ονομάζεται, φυσικά, *Εξίσωση Schrödinger*, και η οποία αποτελεί το θεμέλιο της Κυματομηχανικής. Όπως απέδειξε ο ίδιος ο *Schrödinger*, οι δύο πιο πάνω Μηχανικές είναι ισοδύναμες. Είναι απλώς δύο διαφορετικές θεμελιώσεις μιας γενικής θεωρίας, της *κβαντικής θεωρίας*, που οφείλεται στον *Paul Dirac* (https://en.wikipedia.org/wiki/Paul_Dirac).

Υπάρχουν, αντιστοίχως, δύο σαφώς ξεχωριστοί τρόποι για να προσεγγίσει κανείς την κβαντική θεωρία. Ο πρώτος, που είναι και πιο κομψός, ξεκινάει με τη μαθηματική της θεμελίωση, τη διατύπωση των αξιωμάτων της, την εισαγωγή όλων των καινούργιων εννοιών και μεγεθών από την αρχή, και μετά προχωράει σε φυσικές έννοιες και παραδείγματα. Ο τρόπος αυτός είναι ίσως πιο

συναρπαστικός αλλά, επειδή ακριβώς βασίζεται στον μαθηματικό συμβολισμό, υπάρχει κίνδυνος να παρασύρει τον σπουδαστή με τον αφηρημένο χαρακτήρα του, έτσι ώστε να ικανοποιηθεί από τις μαθηματικές λύσεις και αποδείξεις και να χάσει το φυσικό νόημα που περικλείει. Ενώ, από την άλλη μεριά, ο δεύτερος τρόπος, της Κυματομηχανικής, που χρησιμοποιεί την πιο οικεία γλώσσα των κυμάτων και των διαφορικών εξισώσεων και ολοκληρωμάτων, προσφέρεται καλύτερα για μια πρώτη επαφή και είναι σαφώς ευκολότερος στην κατανόηση.

Υπάρχει, βέβαια, και ένας τρίτος, που είναι να ξεκινήσει κανείς από την παλιά κβαντική θεωρία, να παρακολουθήσει την ιστορική της εξέλιξη και την εφαρμογή της, για την ερμηνεία φαινομένων και πειραματικών αποτελεσμάτων που δεν μπορούσαν να εξηγηθούν μέχρι τότε, και μετά να προχωρήσει στην ανάπτυξη της Κβαντομηχανικής. Όμως ο τρόπος αυτός κινδυνεύει να αφήσει στον σπουδαστή μερικές λανθασμένες εντυπώσεις και γνώσεις για τη δομή της ύλης, όπως είναι οι κυκλικές ή, γενικώς, οι τροχιές των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα, μια έννοια που τώρα ξέρουμε ότι δεν υφίσταται.

Εμείς θα ακολουθήσουμε τον δεύτερο τρόπο: Θα ξεκινήσουμε από γνωστές φυσικές έννοιες, από τις οποίες θα προχωρήσουμε στη διατύπωση της Εξίσωσης του *Schrödinger* και στις κυριότερες ιδιότητές της. Θα δούμε πώς η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των ενεργειακών καταστάσεων και τη λύση προβλημάτων που αναφέρονται σε απλά κβαντικά συστήματα σε μία, δύο και τρεις διαστάσεις, όπως και για την απόδειξη ορισμένων θεωρημάτων. Θα δούμε, ακόμη, πώς από τις λύσεις της προκύπτουν απ' ευθείας τα ανεξήγητα μέχρι τότε φαινόμενα, όπως: η δομή των ατόμων και το Περιοδικό Σύστημα, οι εμπειρικοί νόμοι της φασματοσκοπίας, το φαινόμενο σήραγγας, η κβάντωση των ενεργειακών καταστάσεων και της στροφορμής, το φαινόμενο *Zeeman*, τα ατομικά και μοριακά φάσματα και πολλά άλλα.

Τις νέες έννοιες και τους ορισμούς της Κβαντικής Μηχανικής θα τις εισαγάγουμε βαθμιαία, οπότε μετά, έχοντας συλλάβει το φυσικό της νόημα, θα είμαστε σε θέση να κατανοήσουμε τον φορμαλισμό της και τη στατιστική της ερμηνεία. Η θεμελιώσή της επομένως θα έρθει ως φυσική συνέπεια και επιστέγασμα όλων των προηγούμενων.

1.2 Δυϊσμός κύματος - σωματιδίου

Σύμφωνα με την *αρχή της συμπληρωματικότητας* (*Complementarity principle*), που ανακοινώθηκε το 1928 από τον Δανό φυσικό *Niels Bohr* ([Niels Bohr](#)), η πλήρης ερμηνεία των φυσικών φαινομένων που παρατηρούνται στον μικρόκοσμο (σε ατομικές διαστάσεις) απαιτεί να αποδώσουμε στις φυσικές οντότητες, όπως το φωτόνιο ή το ηλεκτρόνιο, ιδιότητες συγχρόνως κυματικές και σωματιδιακές. Ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη, το φως και τα σωματίδια του μικρόκοσμου συμπεριφέρονται άλλοτε ως κύματα και άλλοτε ως σωματίδια, εμφανίζουν δηλαδή έναν δυϊσμό στη συμπεριφορά τους. Και, ενώ είναι αδύνατον να παρατηρήσουμε συγχρόνως και την κυματική και τη σωματιδιακή φύση ενός φαινομένου, οι δύο αυτές όψεις μαζί δίνουν μια πληρέστερη περιγραφή του από την κάθε μία όψη ξεχωριστά. Στην §1.5 θα καταλάβουμε, με ένα (φανταστικό) πείραμα, τι εννοούμε όταν αναφερόμαστε στην κυματική ή τη σωματιδιακή φύση ενός φαινομένου.

1.3 Φωτόνια

Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη μάς οδήγησε στην παραδοχή ότι το φως και όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα εκπέμπονται με τη μορφή ενεργειακών "πακέτων" ηλεκτρομαγνητικού κύματος, που ονομάζονται *φωτόνια* (*photons*). Μια μονοχρωματική ακτινοβολία, που αντιστοιχεί σε συχνότητα ν , εκπέμπεται σε φωτόνια, το καθένα από τα οποία μεταφέρει ενέργεια, E , ίση με:

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

όπου h η σταθερά του *Planck*,

$$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (1.2)$$

και ορμή, p , ίση με

$$p = h\nu/c = E/c \quad (1.3)$$

Το c είναι η ταχύτητα του φωτός, η οποία συνδέει τη συχνότητα της πηγής, ν , και το μήκος κύματος, λ , της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, με τη σχέση

$$c = \lambda\nu \quad (1.4)$$

Από τη θεωρία της σχετικότητας γνωρίζουμε ότι η ολική ενέργεια, E , οποιουδήποτε σωματιδίου που έχει μάζα ηρεμίας m_0 , δίνεται από τη σχέση

$$E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4} \quad (1.5)$$

Συγκρίνοντας τις Εξ. (1.3) και (1.5), βλέπουμε ότι, για να ισχύουν και οι δύο, θα πρέπει η μάζα ηρεμίας, m_0 , του φωτονίου να είναι ίση με μηδέν, πράγμα που μπορούμε να καταλάβουμε μόνον αν θυμηθούμε ότι δεν υπάρχει σύστημα αναφοράς στο οποίο το φωτόνιο είναι ακίνητο. Γνωρίζουμε, πράγματι ότι, ως προς οποιοδήποτε σύστημα αναφοράς, το φως ταξιδεύει στο κενό με την ίδια ταχύτητα, c , ίση με $3,00 \times 10^8$ m/s ή 300.000 km/s, με πολύ καλή προσέγγιση (ακριβής τιμή: 299.792.458 m/s).

Το φωτόνιο μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ύλη με τρεις διαφορετικούς τρόπους, τους οποίους περιγράφουμε αναλυτικά στη συνέχεια.

1.3.1 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Είχε παρατηρηθεί από τον *Heinrich Herz*, ήδη από το 1887, ότι κάτω από την επίδραση του φωτός ορισμένα μέταλλα μπορούν να εκπέμψουν ηλεκτρόνια, τα οποία, γι' αυτόν τον λόγο, ονομάστηκαν **φωτοηλεκτρόνια** (*photoelectrons*). Για κάθε μέταλλο υπάρχει μια συχνότητα κατωφλίου του προσπίπτοντος φωτός, κάτω από την οποία δεν εκπέμπονται φωτοηλεκτρόνια. Ο αριθμός των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων εξαρτάται από την ένταση του φωτός, ενώ η κινητική τους ενέργεια είναι συνάρτηση της συχνότητάς του και ανεξάρτητη από τη συνολική φωτεινή ενέργεια. Το σύνολο αυτών των γεγονότων υποδεικνύει ότι η επίδραση του φωτός πάνω στα ηλεκτρόνια οφείλεται σε κάποιον τύπο σωματιδίου, το οποίο προσφέρει όλη του την ενέργεια σε ένα ηλεκτρόνιο. Στο Σχ. 1.1 δίνεται μια συνοπτική περιγραφή του φωτοηλεκτρικού φαινομένου.

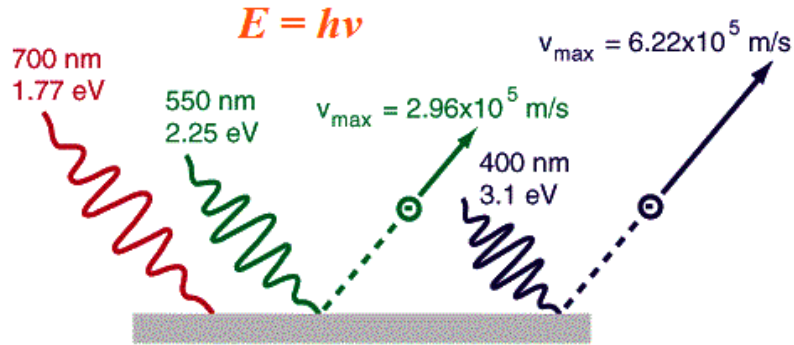
Για το φαινόμενο αυτό αναπτύχθηκε μια επιτυχής θεωρία από τον *Albert Einstein* το 1905, για την οποία ο *Einstein* βραβεύτηκε με το βραβείο *Nobel* το 1921. Σε απόλυτη συμφωνία με τη θεωρία του *Planck* ([Planck's hypothesis](#)), ότι η θερμική ακτινοβολία μέλανος σώματος ([blackbody radiation](#)) διαδίδεται με τη μορφή διάκριτων ενεργειακών “πακέτων”, καθένα από τα οποία έχει ενέργεια $E = h\nu$, ο *Einstein* πρότεινε ότι και το φως εκπέμπεται με τη μορφή “φωτεινών κβάντων” ή φωτονίων, τα οποία υπακούουν στις Εξ. (1.1 έως (1.4), από τις οποίες προκύπτει και η

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.6)$$

Η μέγιστη κινητική ενέργεια των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \phi \quad (1.7)$$

όπου ϕ το *έργο εξαγωγής* ή *συνάρτηση έργου εξαγωγής* (*work function*) του μετάλλου, η ενέργεια δηλαδή που απαιτείται, για να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο από το ελκτικό δυναμικό του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου.

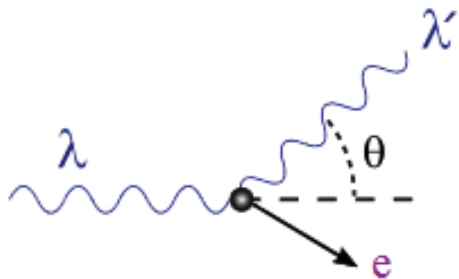


Σχήμα 1.1 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο: Το φως, με τη μορφή ενεργειακών κβάντων, που ονομάζονται φωτόνια και έχουν ενέργεια, $E = h\nu$, πέφτει πάνω στην επιφάνεια καλίου (Κα) και εκπέμπει ηλεκτρόνια, \ominus , η κινητική ενέργεια των οποίων εξαρτάται από τη συχνότητα του φωτός. Το κόκκινο φως, που έχει μήκος κύματος 700 nm και ενέργεια 1,77 eV, δεν εκπέμπει κανένα ηλεκτρόνιο, ενώ το πράσινο και το κυανούν, που έχουν μικρότερο μήκος κύματος, άρα μεγαλύτερη συχνότητα, εκπέμπουν. Παρατηρούμε ότι η μέγιστη ταχύτητα, v_{\max} (v_{\max} στο σχήμα) των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων αυξάνει όταν αυξάνει η συχνότητα της φωτεινής ακτινοβολίας, ν , σε συμφωνία με τη θεωρία του Einstein. Το έργο εξαγωγής, ϕ (βλ. Εξ. 1.7), για το κάλιο είναι 2 eV, μεγαλύτερο από την ενέργεια του κόκκινου φωτός, και μικρότερη από εκείνη του πράσινου και του κυανού, όπως αναμένεται. (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod1.html>).

Γράφοντας τις εξισώσεις διατήρησης της ενέργειας και της ορμής κατά τη διαδικασία του φωτοηλεκτρικού φαινομένου¹, βρίσκουμε ότι (εφόσον το φωτόνιο εξαφανίζεται κατά τη διαδικασία) δεν είναι δυνατόν να διατηρηθεί και η ορμή και η ενέργεια, αν δεν υπάρχει ένα τρίτο σώμα, για να παραλάβει την επιπλέον ορμή². Το τρίτο σώμα, στην περίπτωση που αναφέραμε, είναι φυσικά το κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου. Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, όπως και η δίδυμη γένεση (που θα εξετάσουμε πιο κάτω), δεν μπορεί, επομένως, να συμβεί στο κενό, χωρίς την παρουσία ενός τρίτου σώματος.

1.3.2 Φαινόμενο Compton

Το φαινόμενο Compton (Compton effect) συνίσταται στην ανελαστική σκέδαση ενός φωτονίου με ένα φορτισμένο σωματίδιο, το οποίο είναι συνήθως ηλεκτρόνιο. Το αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής είναι η μείωση της ενέργειας, άρα η αύξηση του μήκους κύματος, του φωτονίου, ενώ η υπόλοιπη ενέργειά του μεταφέρεται στο σκεδαζόμενο ηλεκτρόνιο, το οποίο και αποκαλείται ηλεκτρόνιο Compton. Στο Σχ. 1.2 δίνεται μια συνοπτική περιγραφή του φαινομένου Compton.



Σχήμα 1.2 Φαινόμενο Compton: Φωτόνιο, με μήκος κύματος λ , συγκρούεται με ακίνητο ηλεκτρόνιο, e , το οποίο παραλαμβάνει μέρος της αρχικής ορμής και ενέργειας του φωτονίου. Το φωτόνιο σκεδάζεται κατά μία τυχούσα γωνία, θ , με μήκος κύματος λ' , μεγαλύτερο από το αρχικό, λ , και, επομένως, με μικρότερη ενέργεια και ορμή από το αρχικό φωτόνιο.

¹ Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο υπάρχει ως Πειραματική Άσκηση στα Εκπαιδευτικά Εργαστήρια Φυσικής του Τομέα Φυσικής στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

² Και δίνεται ως Άσκηση για τον σπουδαστή.

Θεωρώντας ότι το ηλεκτρόνιο ήταν αρχικά ακίνητο, και ότι κάθε φωτόνιο αλληλεπιδρά με ένα μόνο ηλεκτρόνιο, από τις εξισώσεις διατήρησης ορμής και ενέργειας και ύστερα από αρκετές πράξεις που δεν θα επαναλάβουμε εδώ (βλ. https://en.wikipedia.org/wiki/Compton_scattering), ο *Arthur Compton* παρήγαγε και δημοσίευσε, το 1923, την ακόλουθη μαθηματική σχέση για τη μεταβολή του μήκους κύματος, λ , του σκεδαζόμενου φωτονίου, ως συνάρτηση της γωνίας σκεδάσεώς του, θ :

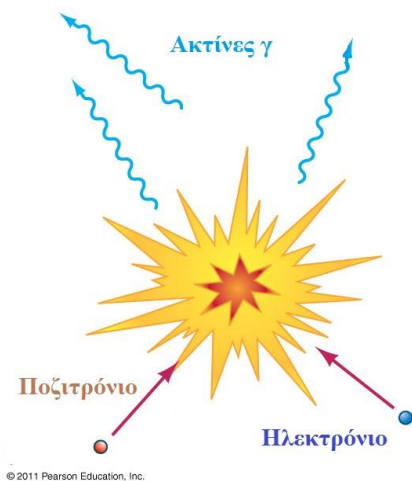
$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (1.8)$$

όπου m_e είναι η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου, λ το αρχικό μήκος κύματος του φωτονίου, λ' το μήκος κύματος μετά τη σκέδαση και θ η γωνία σκεδάσεώς του. Η ποσότητα $h/m_e c$ είναι γνωστή ως **μήκος κύματος Compton** ([Compton wavelength](#)) και είναι ίση με $2,43 \times 10^{-12}$ m. Η μετατόπιση τού μήκους κύματος, $\lambda' - \lambda$, μεταβάλλεται από 0 (για $\theta = 0^\circ$) μέχρι το διπλάσιο του μήκους κύματος *Compton* (για $\theta = 180^\circ$). Η εργασία αυτή του *Compton*, που δημοσιεύτηκε στο διεθνές επιστημονικό περιοδικό [Physical Review](#), καταλήγει με την περιγραφή των πειραμάτων του, που επαληθεύουν την Εξ. (1.8).

Το φαινόμενο *Compton* αναφέρεται κυρίως στην “εκδίωξη” (“knock off”) περιφερειακών ηλεκτρονίων από τα άτομα, γι’ αυτό και η ενέργεια των φωτονίων πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τις τυπικές ενέργειες συνδέσεως των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα και, επομένως, μεγαλύτερη από την ενέργεια των κβάντων του ορατού φωτός. Το φαινόμενο *Compton*, όπως και η δίδυμη γένεση που θα δούμε αμέσως πιο κάτω, δεν δημιουργείται από ορατό φως, αλλά από ακτινοβολία γ .

1.3.3 Εξαύλωση και δίδυμη γένεση

Εξαύλωση (annihilation), στη Φυσική, είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα υποατομικό σωματίδιο συγκρούεται με το αντίστοιχο αντισωματίδιό του, για παράδειγμα ένα ηλεκτρόνιο με ένα ποζιτρόνιο, με αποτέλεσμα τα σωματίδια να εξαυλώνονται και να αντικαθίστανται, συνήθως, από φωτόνια (που, όπως αναφέρθηκε, έχουν μηδενική μάζα ηρεμίας), όπως εικονίζεται, σχηματικά στο Σχ. 1.3.



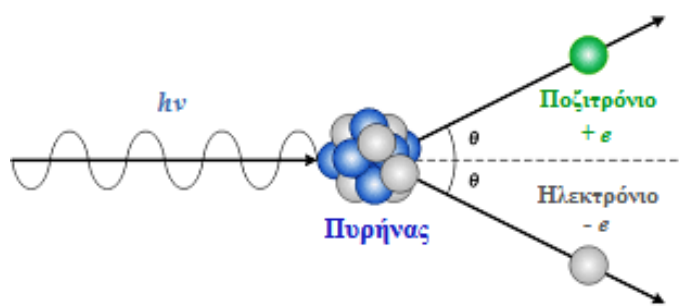
Σχήμα 1.3 Εξαύλωση: Ένα ηλεκτρόνιο και ένα ποζιτρόνιο, που κινούνται με σχεδόν μηδενική ταχύτητα, συγκρούονται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την εξαύλωσή τους και τη μεταφορά όλης τής ενέργειας ηρεμίας τους στα παραγόμενα φωτόνια (Ακτίνες γ). Εξαύλωση ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-ποζιτρονίου σε ένα μοναδικό φωτόνιο δεν μπορεί να συμβεί, γιατί η ενέργεια και η ορμή δεν θα διατηρούνται σε μια τέτοια διαδικασία.

Τα παραγόμενα φωτόνια παραλαμβάνουν την ενέργεια και την ορμή των εξαυλωμένων σωματιδίων, έτσι ώστε η ενέργεια και η ορμή ολόκληρου του συστήματος να διατηρούνται. (<http://www.phys.ufl.edu/~acosta/phy3101/lectures/spin2.pdf>).

Η αντίθετη ακριβώς διαδικασία, να εξαφανιστεί δηλαδή ένα φωτόνιο και στη θέση του να δημιουργηθεί ένα ζευγάρι σωματιδίου - αντισωματιδίου, μπορεί επίσης να συμβεί. Πρόκειται για το

φαινόμενο της **δίδυμης γένεσης** (*pair production*), κατά το οποίο ένα φωτόνιο (εφόσον διαθέτει αρκετή ενέργεια) μπορεί να αλληλεπιδράσει με το περιβάλλον του, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ζεύγους σωματιδίου-αντισωματιδίου, για παράδειγμα ενός ηλεκτρονίου, με φορτίο $-e$, και ενός ποζιτρονίου, με φορτίο $+e$. Τα δύο αυτά σωματίδια, ακολουθώντας την ίδια περίπου κατεύθυνση με εκείνην του αρχικού φωτονίου, κινούνται με ίσες (ως προς το μέτρο, v , και τη γωνία, θ) ταχύτητες (Σχ. 1.4).

Μπορεί εύκολα να αποδειχθεί, με τη χρησιμοποίηση των εξισώσεων διατήρησης της ενέργειας και της ορμής, ότι, για να διατηρηθεί η αρχική ενέργεια αλλά και η αρχική ορμή του φωτονίου, η δίδυμη γένεση δεν μπορεί να συμβεί στο κενό. Όπως και στην περίπτωση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, θα πρέπει, απαραίτητως, να υπάρχει στη γειτονιά τού φωτονίου κάποιο βαρύ σωματίο, εν γένει ένας πυρήνας, ο οποίος θα παραλάβει όλη σχεδόν την ορμή, αλλά μικρό μόνο μέρος της ενέργειας του φωτονίου. Πράγματι, ακόμη και αν ο πυρήνας παραλάβει όλη την ορμή, το ποσοστό της ενέργειας που τού αντιστοιχεί δίνεται από τον λόγο $\frac{1}{2}(hv/Mc^2)$, όπου M η μάζα του πυρήνα, που είναι πολύ μικρότερος της μονάδας. Άρα όλη σχεδόν η ενέργεια του φωτονίου προσφέρεται στο παραγόμενο ζεύγος.



Σχήμα 1.4 Δίδυμη γένεση: Φωτόνιο, με ενέργεια ίση με $h\nu$, μεγαλύτερη ή ίση του $2m_e c^2$, όπου m_e , η μάζα του ηλεκτρονίου, περνώντας δίπλα από ένα βαρύ σωματίο, όπως είναι ο πυρήνας του σχήματος, εξαφανίζεται δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίου και ποζιτρονίου, που παραλαμβάνουν ένα μικρό μέρος της ορμής και την περίσσεια της ενέργειας τού φωτονίου.

<http://electrons.wikidot.com/pair-production-and-annihilation>

Σύμφωνα με την ειδική θεωρία της σχετικότητας, η ενέργεια, $m_e c^2$, που αντιστοιχεί στη μάζα ηρεμίας, m_e , του ηλεκτρονίου, είναι ίση με 0,511 MeV. Για να δημιουργηθεί, επομένως, ένα ζεύγος ποζιτρονίου-ηλεκτρονίου, θα πρέπει η ενέργεια τού φωτονίου να είναι διπλάσια από αυτήν, ίση δηλαδή τουλάχιστον με 1,022 MeV, που είναι η **ενέργεια κατωφλίου** για τη δίδυμη γένεση. Είναι προφανές ότι το ορατό φως δεν μπορεί να προκαλέσει δίδυμη γένεση, γιατί η ενέργεια 1,022 MeV είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνην των κβάντων του ορατού φωτός. Μια τέτοια ενέργεια αντιστοιχεί στην ακτινοβολία γ .

1.4 Σωματίδια και πεδία – Υλικά κύματα

Η εμπειρία μας λέει ότι όλα τα στερεά αντικείμενα έχουν καθορισμένο σχήμα και διαστάσεις και μπορούν να εντοπιστούν στον χώρο. Έχουμε επομένως την τάση να επεκτείνουμε την εμπειρία μας αυτή και στα σωματίδια του μικρόκοσμου (ηλεκτρόνια, πρωτόνια, σωματίδια α , νετρόνια) και να τα φανταζόμαστε σαν μικρές σφαίρες, με συγκεκριμένη ακτίνα, τροχιά, θέση, κτλ., όπως και φορτίο και μάζα. Αυτό όμως αποτελεί μια προέκταση πέρα από την εμπειρία μας, αφού μέχρι τώρα κανένας δεν έχει δει ένα τέτοιο σωματίδιο και κανένας δεν έχει μετρήσει την ακτίνα του. Αντίθετα, τα πειράματα δείχνουν ότι μια τέτοια προέκταση είναι τελείως λανθασμένη. Η δυναμική συμπεριφορά των σωματιδίων του μικρόκοσμου απαιτεί να συσχετίσουμε σε κάθε σωματίδιο ένα πεδίο -ένα "υλικό πεδίο"- ακριβώς όπως σε κάθε ηλεκτρομαγνητικό κύμα συσχετίσαμε ένα "σωματίδιο", το φωτόνιο. Το πεδίο αυτό θα περιγράφει τη δυναμική κατάσταση του σωματιδίου, με την ίδια έννοια που το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο περιγράφει φωτόνια με συγκεκριμένη ορμή και

ενέργεια. Τα παραπάνω αποτελούν τη βάση της αρχής του "δυσμού της ύλης", που διατύπωσε ο *Louis de Broglie* (https://en.wikipedia.org/wiki/Louis_de_Broglie) το 1923, και που αποτέλεσε μια άλλη σημαντική επανάσταση στις φυσικές έννοιες³, και άλλαξε ριζικά την προσέγγισή μας στην περιγραφή της κίνησης ενός σωματιδίου του μικρόκοσμου.

Ξαναγράφοντας λοιπόν τις εξισώσεις (1.1) και (1.3), που δεχθήκαμε για τα φωτόνια, με διαφορετικό τρόπο, μπορούμε, αντιστοίχως και για λόγους συμμετρίας, να υποθέσουμε σύμφωνα με τον *de Broglie* ότι: κάθε σωματίδιο με καθορισμένη ενέργεια, E , και ορμή, p , σχετίζεται με ένα μονοχρωματικό πεδίο συχνότητας ν , και μήκους κύματος λ , που δίνονται από τις σχέσεις:

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (1.1\alpha)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.3\alpha)$$

Αν η υπόθεση αυτή αληθεύει, θα πρέπει να περιμένουμε ότι, κάθε φορά που η κίνηση ενός σωματιδίου διαταράσσεται με τρόπο τέτοιο ώστε το πεδίο, το συσχετισμένο με αυτό το σωματίδιο, να μην μπορεί να διαδοθεί ελεύθερα, θα συμβαίνουν φαινόμενα συμβολής και περίθλασης, παρόμοια με αυτά που παρατηρούνται στη διάδοση των κυμάτων. Τα πειραματικά αποτελέσματα με δέσμες ηλεκτρονίων, νετρονίων, κτλ. δείχνουν ότι έτσι πράγματι συμβαίνει, όπως άλλωστε θα δούμε στις αμέσως επόμενες παραγράφους.

Με την εισαγωγή της έννοιας του *κυματαριθμού (wave number)*,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.9)$$

και της κυκλικής (ή γωνιακής) συχνότητας

$$\omega = 2\pi\nu \quad (1.10)$$

καθώς και της νέας σταθεράς

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.11)$$

οι Εξ. (1.1) και (1.3) παίρνουν, αντιστοίχως, τη μορφή:

$$E = \hbar\omega \quad (1.12)$$

$$p = \hbar k \quad (1.13)$$

Οι Εξ. (1.12) και (1.13) ισχύουν και για τα φωτόνια και για τα υλικά σωματίδια.

Προσοχή όμως: η σχέση που συνδέει την ενέργεια, E , με την ορμή, p , είναι διαφορετική στις δύο περιπτώσεις. Για τα μεν φωτόνια ισχύει η Εξ. (1.3), $E = cp$, ενώ για τα σωματίδια ισχύει η γνωστή μας, από την Κλασική Μηχανική, σχέση της κινητικής ενέργειας:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (1.14)$$

Πριν προχωρήσουμε πάρα κάτω, ας υπολογίσουμε το μήκος κύματος κατά *de Broglie* που

³ Όπως είπε ο ίδιος ο *de Broglie*: "Μετά τον πρώτο παγκόσμιο πόλεμο, σκέφτηκα πάρα πολύ πάνω στη θεωρία των κβάντων. Και τότε είχα μια ξαφνική έμπνευση: ο δυϊσμός κύματος-σωματιδίου του *Einstein* για το φως ήταν ένα απολύτως γενικό φαινόμενο, το οποίο επεκτείνεται σε ολόκληρη τη φύση".

Για την υπόθεση αυτή του *de Broglie*, ο *Max von Laue* (Βραβείο Nobel Φυσικής 1914) είπε: "Αν βρεθεί ότι αυτό αληθεύει, εγώ εγκαταλείπω τη Φυσική".

αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο, με δυναμικό ίσο με $U = 10^4$ V. Από τις Εξ. (1.3α) και (1.14), καθώς και από τη γνωστή σχέση του ηλεκτρομαγνητισμού, $E = eU$, με e το φορτίο του ηλεκτρονίου, $e = 1,6 \times 10^{-19}$ Cb, και με τη μάζα ηλεκτρονίου ίση με $m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg, παίρνουμε

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} = 10^{-11} \text{ m}$$

που είναι συγκρίσιμο με το μήκος κύματος των ακτίνων X (*Röntgen*) και με την απόσταση μεταξύ των ατόμων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Περιμένουμε επομένως ότι ηλεκτρόνια με ενέργεια της τάξης αυτής θα εμφανίζουν φαινόμενα συμβολής όταν σκεδάζονται από ένα κρυσταλλικό πλέγμα.

Ας θεωρήσουμε, από την άλλη μεριά, ένα πολύ μικρό σωματίδιο του μακρόκοσμου, με μάζα, m , ίση, για παράδειγμα, με 10^{-4} g, το οποίο κινείται με ταχύτητα $v = 1$ cm/s. Το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο σωματίδιο αυτό είναι ίσο (Εξ. 1.3α) με $\lambda = h/mv = 6,6 \times 10^{-23}$ cm, πολύ μικρό για να μετρηθεί με οποιοδήποτε μέσον και, φυσικά, πολύ μικρότερο από τις διαστάσεις του ίδιου του σωματιδίου. Έτσι εξηγείται γιατί η έννοια των υλικών κυμάτων δεν έρχεται σε αντίφαση με την Κλασική Φυσική, εφόσον δεν μπορεί να γίνει αντιληπτή στα φαινόμενα του μακρόκοσμου.

Παραμένει όμως, φυσικά, το σημαντικότερο ερώτημα: Στην περίπτωση των φωτονίων γνωρίζουμε ότι το παλλόμενο μέγεθος είναι η ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Στην περίπτωση όμως των υλικών σωματιδίων, ποια είναι η φυσική σημασία του συσχετισμένου πεδίου, με άλλα λόγια ποιο είναι το παλλόμενο μέγεθος; Στο ερώτημα αυτό θα απαντήσουμε πιο κάτω, αφού πρώτα αναλύσουμε μερικά (φανταστικά) πειράματα συμβολής σωματιδίων και φωτονίων.

1.5 Πειράματα συμβολής

1.5.1 Σωματίδια

Έστω ότι κάνουμε το πείραμα που απεικονίζεται στο Σχ. 1.5α, όπου ένα πέτασμα (Π) με δύο σχισμές παρεμβάλλεται ανάμεσα σε ένα πολυβόλο (BORN'S MACHINE GUN) και μια οθόνη (Ο). Το πολυβόλο εκτοξεύει σφαίρες (BULLETS), οι οποίες καταμετρώνται με ανιχνευτές που βρίσκονται πάνω στην οθόνη. Τα αποτελέσματα του πειράματος είναι τα ακόλουθα:

- Η άφιξη των σφαιρών είναι ασυνεχής. Οι ανιχνευτές θα μετράνε μόνον ακέραια σωματίδια, με άλλα λόγια η σφαίρα ή θα έρχεται ή δεν θα έρχεται
- Όταν η κάτω σχισμή είναι κλειστή, η κατανομή των σωματιδίων πάνω στην οθόνη θα είναι η P_1 , ενώ όταν είναι κλειστή η επάνω σχισμή, η κατανομή θα είναι η P_2 , όπως άλλωστε αναμένεται με βάση την εμπειρία μας
- Όταν και οι δύο σχισμές είναι ανοικτές, η κατανομή των σωματιδίων πάνω στην οθόνη θα είναι η P_{12} , όπου

$$P_{12} = P_1 + P_2$$

όπως, και πάλι, είναι αναμενόμενο

1.5.2 Κύματα

Κάνουμε τώρα ένα αντίστοιχο πείραμα, στέλνοντας όμως υδάτινα κύματα (WATER WAVES) πάνω στο πέτασμα, αντί για σφαίρες. Ο ανιχνευτής μας εδώ μετράει την ένταση, W , των κυμάτων, που είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους του κύματος, φ , έχουμε δηλαδή $W = \varphi^2$. Τα αποτελέσματα του δεύτερου αυτού του πειράματος είναι τα ακόλουθα:

- Η ένταση των κυμάτων είναι συνεχής και όχι του τύπου “ή έρχεται ή δεν έρχεται”
- Όταν η κάτω σχισμή είναι κλειστή, η κατανομή της έντασης των κυμάτων πάνω στην οθόνη θα είναι η W_1 , ενώ όταν είναι κλειστή η επάνω σχισμή, η κατανομή θα είναι η W_2 , όπως και στην

προηγούμενη περίπτωση

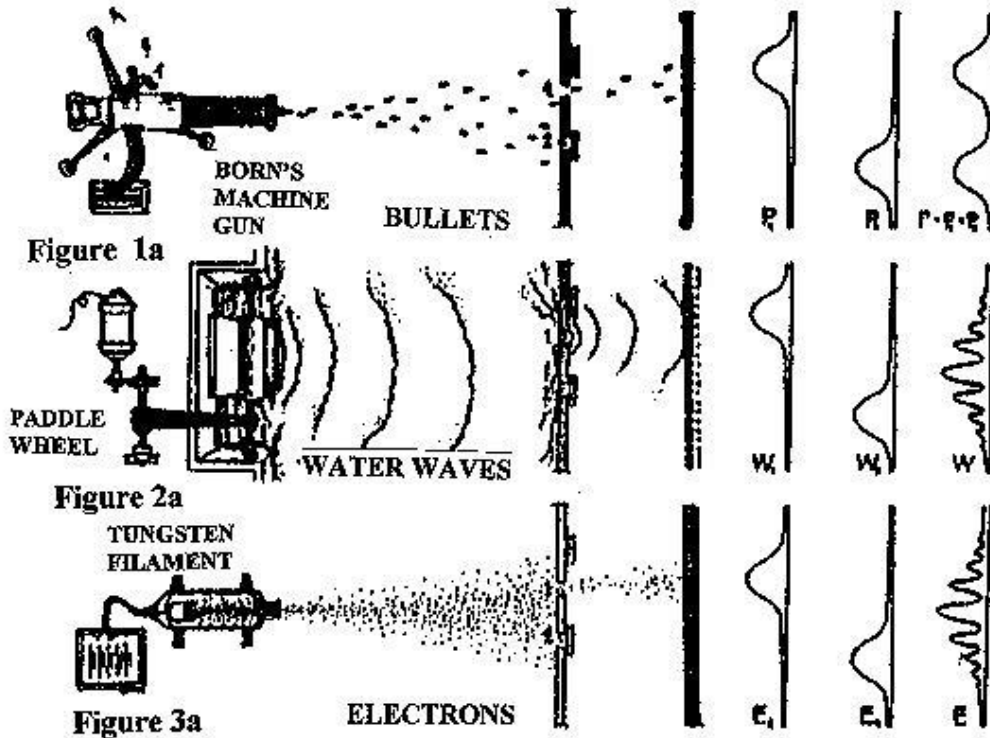
- Όταν και οι δύο σχισμές είναι ανοικτές, η κατανομή της έντασης των κυμάτων πάνω στην οθόνη θα είναι η W_{12} , όπου όμως, όπως βλέπουμε στο Σχ. 1.5β,

$$W_{12} \neq W_1 + W_2$$

Η κατανομή W_{12} εμφανίζει φαινόμενα συμβολής⁴. Αυτό σημαίνει ότι, αν φ_1 είναι το πλάτος του κύματος που περνάει από την επάνω σχισμή και φ_2 το πλάτος του κύματος που περνάει από την κάτω σχισμή, τότε η συνολική ένταση θα κατανέμεται πάνω στην οθόνη σύμφωνα με τη σχέση:

$$W_{12} = |\varphi_1 + \varphi_2|^2 = \varphi_1^2 + \varphi_2^2 + 2\varphi_1\varphi_2 \cos \delta(x) \neq \varphi_1^2 + \varphi_2^2$$

όπου $\delta(x)$ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ των δύο κυμάτων, στη θέση x πάνω στο πέτασμα. Η ένταση είναι μέγιστη στη μέση, ανάμεσα στις δύο σχισμές, όπου $\delta = 0$, και $\cos \delta = 1$. Έχει σημασία να τονίσουμε εδώ ότι η διαφορά φάσης, δ , είναι συνάρτηση του μήκους κύματος, λ . Αυτό σημαίνει ότι, από τη στιγμή που έχουμε την εικόνα συμβολής, είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε το μήκος κύματος του προσπίπτοντος κύματος.



Σχήμα 1.5 Μια απλοϊκή, αλλά πολύ παραστατική, απεικόνιση των πειραμάτων συμβολής από δύο σχισμές. Στο πρώτο (Fig. 1a) εκτοξεύουμε σφαίρες (BULLETS) πάνω στο πέτασμα με τις δύο σχισμές και μετράμε τον αριθμό, P , των σφαιρών που καταφθάνουν στην οθόνη, ως συνάρτηση της θέσης. Στο δεύτερο (Fig. 2a) στέλνουμε υδάτινα κύματα (WATER WAVES), και μετράμε την κατανομή της έντασης του κύματος, W , πάνω στην οθόνη, ενώ στο τρίτο (Fig. 3a) στέλνουμε ηλεκτρόνια (ELECTRONS), και μετράμε την κατανομή, E , των ηλεκτρονίων πάνω στην οθόνη. Τα πειράματα επαναλαμβάνονται πρώτα με τη μία σχισμή ανοικτή, μετά με την άλλη και, τέλος, και με τις δύο σχισμές ανοικτές.

<http://www.benbest.com/science/quantum.html>

⁴ Βλ., για παράδειγμα, Βιβλ. Παραπομπή [1], § 37.1 – 37.3.

1.5.3 Ηλεκτρόνια

Στο τρίτο μας πείραμα, στέλνουμε ηλεκτρόνια, (με τη βοήθεια μιας κατάλληλης διάταξης με πυρακτωμένο νήμα βολφραμίου, TUNGSTEN FILAMENT) πάνω στο πέτασμα. Ο ανιχνευτής μας είναι ένας κοινός ανιχνευτής φορτισμένων σωματιδίων (μετρητής *Geiger*, θάλαμος ιονισμού, απαριθμητής σπινθηρισμού, κτλ.), ο οποίος μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που δέχεται. Τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος είναι τα ακόλουθα:

- Η άφιξη των ηλεκτρονίων είναι ασυνεχής. Οι ανιχνευτές θα μετράνε μόνον ακέραια ηλεκτρόνια, με άλλα λόγια το ηλεκτρόνιο ή έρχεται ή δεν έρχεται, ακριβώς όπως και οι σφαίρες που είχαμε στο πρώτο πείραμα
- Όταν η κάτω σχισμή είναι κλειστή, η κατανομή του αριθμού των ηλεκτρονίων πάνω στην οθόνη θα είναι η E_1 , ενώ όταν είναι κλειστή η επάνω σχισμή, η κατανομή θα είναι η E_2 , όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις
- Όταν και οι δύο σχισμές είναι ανοικτές, η κατανομή των ηλεκτρονίων πάνω στην οθόνη θα είναι η E_{12} , η οποία όμως δεν δίνεται από το άθροισμα $E_1 + E_2$ (όπως θα αναμέναμε, αφού τα ηλεκτρόνια είναι σωματίδια), αλλά εμφανίζει φαινόμενα συμβολής, ακριβώς όπως και τα κύματα.

Αυτό το τελευταίο σημαίνει ότι, ναι μεν τα ηλεκτρόνια έρχονται ένα-ένα, ακριβώς όπως και οι σφαίρες, αλλά η πιθανότητα αφίξεώς τους πάνω στο πέτασμα κατανέμεται ακριβώς όπως η ένταση των κυμάτων στον χώρο. Άρα, μοιάζει να μην είναι αλήθεια ότι τα ηλεκτρόνια περνούν είτε από τη μία είτε από την άλλη σχισμή, αλλά φαίνεται μάλλον σαν να περνούν και από τις δύο σχισμές ταυτόχρονα.

Ας κάνουμε, λοιπόν, το ακόλουθο πείραμα, για να εξακριβώσουμε ποια είναι η αλήθεια: Με ανοικτές και τις δύο σχισμές, θα τοποθετήσουμε μια φωτεινή πηγή ανάμεσα στις δύο σχισμές, έτσι ώστε να βλέπουμε από ποια σχισμή περνάει κάθε φορά το ηλεκτρόνιο. Όταν η φωτεινή πηγή είναι αναμμένη, τα αποτελέσματα της παρατήρησής μας είναι τα ακόλουθα:

- Βλέπουμε μια λάμψη είτε στην επάνω είτε στην κάτω σχισμή, ποτέ και στις δύο ταυτόχρονα, άρα το ηλεκτρόνιο περνάει είτε από τη μία είτε από την άλλη σχισμή και όχι από τις δύο μαζί, ακριβώς όπως συμβαίνει και με τις σφαίρες
- Η συνολική κατανομή, E_{12} , δίνεται από το άθροισμα $E_1 + E_2$: τα φαινόμενα συμβολής καταστρέφονται
- Αν σβήσουμε το φως, τα φαινόμενα συμβολής επανεμφανίζονται, αλλά βέβαια δεν ξέρουμε από ποια σχισμή πέρασε το κάθε ηλεκτρόνιο.

Η μόνη λογική εξήγηση είναι ότι το φωτόνιο, που προέρχεται από τη φωτεινή πηγή, διαταράσσει την κίνηση του ηλεκτρονίου καθώς σκεδάζεται επάνω του, και μεταβάλλει την ορμή του με τρόπο ακανόνιστο, έτσι ώστε να καταστρέφεται η εικόνα της συμβολής. Δοκιμάζουμε τότε τις ακόλουθες τροποποιήσεις του πειράματος:

- i. Ελαττώνουμε βαθμιαία την ένταση της φωτεινής πηγής, πράγμα που σημαίνει ότι θα εκπέμπονται λιγότερα φωτόνια στη μονάδα του χρόνου. Στην αρχή, δεν παρατηρείται καμία μεταβολή. Εξακολουθούμε να βλέπουμε από ποια τρύπα περνά κάθε φορά το ηλεκτρόνιο και να μην έχουμε φαινόμενα συμβολής. Όταν όμως η ένταση μειωθεί αρκετά, ορισμένα ηλεκτρόνια, καθώς περνούν μέσα από μία σχισμή, δεν συναντούν κανένα φωτόνιο στον δρόμο τους, οπότε δεν βλέπουμε από ποια σχισμή πέρασαν τα συγκεκριμένα ηλεκτρόνια. Και αν σχεδιάσουμε χωριστά τις κατανομές, E_{12} , εκείνων που είδαμε, από τις κατανομές εκείνων που δεν είδαμε, θα διαπιστώσουμε ότι για τα μεν πρώτα ισχύει $E_{12} = E_1 + E_2$, ενώ για τα δεύτερα, που δεν γνωρίζουμε από πού πέρασαν, εμφανίζονται τα φαινόμενα συμβολής.
- ii. Ελαττώνουμε τώρα βαθμιαία τη συχνότητα της φωτεινής πηγής, με σκοπό να μειώσουμε την

ορμή των εκπεμπόμενων φωτονίων, έτσι ώστε να διαταράσσουμε λιγότερο την κίνηση των ηλεκτρονίων. Στην αρχή, και πάλι δεν παρατηρείται καμία μεταβολή, μόνο που η λάμψη που βλέπουμε γίνεται ολοένα και πιο ασαφής, καθώς το μήκος κύματος του φωτός μεγαλώνει. Φτάνει όμως κάποια στιγμή, όπου το διακριτικό όριο (που είναι της τάξης του μήκους κύματος, λ , σύμφωνα με το κριτήριο του *Rayleigh*) γίνεται της ίδιας τάξης μεγέθους με την απόσταση μεταξύ των δύο σχισμών. Τότε βλέπουμε μια φωτεινή λάμψη που καλύπτει και τις δύο σχισμές, με αποτέλεσμα να μην μπορούμε πια να διακρίνουμε από πού πέρασε το ηλεκτρόνιο. Και, τότε, τα φαινόμενα συμβολής ξαναεμφανίζονται!

Το συμπέρασμα των πειραμάτων μας είναι λοιπόν ότι: *είναι αδύνατον να προσδιορίσουμε από πού περνάει το κάθε ηλεκτρόνιο, χωρίς να καταστρέψουμε τα φαινόμενα συμβολής*. Και, αν θυμηθούμε ότι η εικόνα συμβολής μάς επιτρέπει να προσδιορίσουμε το μήκος κύματος, λ , άρα και την ορμή, p , του ηλεκτρονίου (Εξ. 1.3α), αντιλαμβανόμαστε πως, ό,τι και να κάνουμε, ό,τι τεχνάσματα και να χρησιμοποιήσουμε, *αποκλείεται να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε ταυτόχρονα τη θέση και την ορμή του ηλεκτρονίου*. Το συμπέρασμα αυτό δεν είναι τίποτε άλλο από μια ποιοτική διατύπωση της *αρχής της αβεβαιότητας του Heisenberg*, που θα περιγράψουμε και θα εξετάσουμε διεξοδικά στην § 1.7 (<https://www.aip.org/history/exhibits/heisenberg/p08.htm>).

Όσο για το ερώτημα “αν είναι αλήθεια ή όχι ότι το ηλεκτρόνιο περνά είτε από τη μία είτε από την άλλη σχισμή, ή και από τις δύο ταυτόχρονα”, η μόνη απάντηση που μπορούμε να δώσουμε είναι η ακόλουθη: αν είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε από ποια σχισμή πέρασε το ηλεκτρόνιο, τότε μπορούμε να πούμε ότι περνά από τη μία ή από την άλλη. Όταν όμως δεν προσπαθούμε να κάνουμε κάτι τέτοιο, όταν δεν υπάρχει τίποτε που να διαταράσσει την κίνηση, άρα και την ορμή, του ηλεκτρονίου, τότε δεν μπορούμε να δώσουμε καμία απάντηση. Σε αυτήν την περίπτωση, το ερώτημα απλώς δεν έχει νόημα!⁵

1.5.4 Γενικά συμπεράσματα

Συνοψίζουμε τα αποτελέσματα των πιο πάνω πειραμάτων, με τον ακόλουθο τρόπο: Αν ονομάσουμε “γεγονός” ένα συγκεκριμένο σύνολο αρχικών και τελικών συνθηκών (π.χ. ένα ηλεκτρόνιο ξεκινάει από το πυρακτωμένο νήμα και φτάνει στον ανιχνευτή), τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

1. Η πιθανότητα, P , να συμβεί ένα γεγονός δίνεται από το τετράγωνο της απόλυτης τιμής ενός μιγαδικού αριθμού, φ , που ονομάζεται *πλάτος πιθανότητας*. Έχουμε επομένως

$$P = |\varphi|^2 \quad (1.15)$$

2. Αν ένα γεγονός μπορεί να συμβεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, τότε το πλάτος της πιθανότητας, $\varphi_{1,2,3,\dots}$, του συνδυασμένου γεγονότος δίνεται από το άθροισμα των επιμέρους πλατών, φ_i . Έχουμε, με άλλα λόγια, συμβολή των πλατών των δύο (ή περισσότερων) διαφορετικών τρόπων, ήτοι:

$$\varphi_{1,2,3,\dots} = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 \quad \text{και, επομένως,} \quad P_{1,2,3,\dots} = |\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \dots|^2$$

3. Αν, συγχρόνως, κάνουμε κάποιο πείραμα, με το οποίο μπορούμε να προσδιορίσουμε με ποιο τρόπο συνέβη το γεγονός (αν π.χ. τοποθετήσουμε μια λάμπα για να δούμε από πού περνάνε τα ηλεκτρόνια), τότε η πιθανότητα, $P_{1,2,3,\dots}$, να συμβεί το συνδυασμένο γεγονός δίνεται από το άθροισμα των επιμέρους πιθανοτήτων, $P_1, P_2, P_3 \dots$. Το φαινόμενο της συμβολής, επομένως, χάνεται. Έχουμε, δηλαδή:

$$P_{1,2,3,\dots} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = |\varphi_1|^2 + |\varphi_2|^2 + |\varphi_3|^2 + \dots$$

⁵ Ο *Albert Einstein* που, όπως είναι γνωστό, δεν συμφιλώθηκε ποτέ με την Κβαντομηχανική, φέρεται να λέει: “Νομίζω ότι ένα σωματίδιο πρέπει να έχει μια ξεχωριστή οντότητα, ανεξάρτητα από τη μέτρηση. Ότι το ηλεκτρόνιο έχει σπιν, θέση και όλα τα άλλα χαρακτηριστικά, ακόμη και όταν δεν τα μετράμε. Μου αρέσει να σκέπτομαι ότι το φεγγάρι είναι εκεί, ακόμη και όταν δεν το κοιτάζω”.

1.6 Πρώτες αρχές της Κβαντομηχανικής

1.6.1 Η έννοια της κυματοσυνάρτησης ενός συστήματος

Για να συνδυάσει την έννοια της κυματικής με εκείνη της σωματιδιακής φύσης του φωτός, αλλά και των σωματιδίων του μικρόκοσμου, ο Αυστριακός φυσικός *Erwin Schrödinger* ([Erwin Schrödinger](https://en.wikipedia.org/wiki/Erwin_Schrödinger)), σε συνεργασία με τον Γερμανό *Max Born* (https://en.wikipedia.org/wiki/Max_Born, Βραβείο Nobel Φυσικής, 1954), επινόησε, τη δεκαετία του 1920, μια αφηρημένη μαθηματική κυματική συνάρτηση, που την αποκάλεσε *κύμα πιθανότητας* ή *κυματοσυνάρτηση* ([probability wave](#) or [wave function](#)) (εξαιτίας της αναλογίας της με τις γνωστές εξισώσεις της κίνησης των κυμάτων), για να ερμηνεύσει τον δυϊσμό της ύλης. Ένα από τα βασικά αξιώματα της Κβαντομηχανικής, όπως θα δούμε και αργότερα, είναι ότι, σε κάθε κατάσταση ενός σωματιδίου ή ενός συστήματος, μπορούμε πάντα να αντιστοιχήσουμε μια *κυματοσυνάρτηση* (*wave function*), την οποία συμβολίζουμε με $\psi(x,y,z,t)$ ή $\Psi(x,y,z,t)$. Ισχυριζόμαστε ότι η κυματοσυνάρτηση αυτή περιέχει όλες τις δυνατές πληροφορίες για το σύστημα που περιγράφει. Ποιο ακριβώς είναι το νόημα της κυματοσυνάρτησης και πώς από αυτήν μπορούμε να αντλήσουμε όλες τις δυνατές πληροφορίες, θα τα εξηγήσουμε αμέσως πιο κάτω.

1.6.2 Φυσικό νόημα της κυματοσυνάρτησης

Είδαμε στην Κυματική ότι η ένταση ενός κύματος, το οποίο περιγράφεται από μια συνάρτηση $\varphi(x,y,z,t)$, στη θέση $r(x,y,z)$, κάθε χρονική στιγμή t , είναι ανάλογη του τετραγώνου του μέτρου του πλάτους της, $|\varphi(r,t)|^2$. Αντίστοιχα, στην Κυματομηχανική, αν $\psi(r,t)$ είναι η κυματοσυνάρτηση που παριστάνει την κατάσταση ενός σωματιδίου, τότε όπως απέδειξε ο *Born*, η $|\psi(r,t)|^2$ δίνει ένα μέτρο της πιθανότητας να συναντήσουμε το σωματίδιο στη θέση r , τη στιγμή t .

Για παράδειγμα, μια $|\psi(x,t)|^2$ της μορφής του Σχ. 1.6 μάς υποδεικνύει ότι έχουμε πολύ μεγάλη πιθανότητα να συναντήσουμε το σωματίδιό μας γύρω από τη θέση $x = 0$, πολύ μικρότερη να το βρούμε στο $x = 2$, και πάρα πολύ μικρή, στην πράξη μηδενική, να το συναντήσουμε στο $\pm \infty$. Αυτό όμως σημαίνει ακόμη ότι, αν έχουμε χιλιάδες, εκατομμύρια, ηλεκτρόνια (για παράδειγμα), που αντιπροσωπεύονται από την ίδια ακριβώς κυματοσυνάρτηση, τότε η κατανομή τους στο χώρο, κάποια στιγμή t_0 , θα έχει ακριβώς τη μορφή της $|\psi(x,t_0)|^2$. Και, αν N είναι ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων, τότε ο αριθμός τους, σε κάποια θέση x , τη χρονική στιγμή t , θα δίνεται από το γινόμενο $N|\psi(x,t)|^2$. Μπορούμε έτσι να καταλάβουμε γιατί, όταν έχουμε μεμονωμένα σωματίδια, και τα μετράμε ένα-ένα, τα βλέπουμε να συμπεριφέρονται ως σωματίδια ενώ, όταν έχουμε να κάνουμε με δέσμες πανομοιότυπων σωματιδίων, αυτό που βλέπουμε στην πραγματικότητα είναι η κατανομή τους στον χώρο και στον χρόνο, η οποία αντιστοιχεί σε κυματική συμπεριφορά.

Όλα αυτά, βέβαια, μπορούν να παρατηρηθούν όταν το μήκος κύματος, λ , της κυματοσυνάρτησης είναι μεγαλύτερο από τις διαστάσεις των οργάνων μας και, φυσικά, και από το ίδιο το σωματίδιο. Όμως για το μικρότερο σώμα που μπορούμε να φανταστούμε στον μακρόκοσμο μας, για παράδειγμα έναν κόκκο με $m = 10^{-5}$ g και $v = 1$ cm/s, βρίσκουμε ένα μήκος κύματος $\lambda = h/mv = 10^{-22}$ cm, που είναι πάρα πολύ μικρότερο από την ίδια τη διάμετρο του σωματιδίου. Είναι επομένως αδύνατον να παρατηρήσουμε στον μακρόκοσμο τις κυματικές ιδιότητες της ύλης.

1.6.3 Μαθηματική διατύπωση της κυματοσυνάρτησης

Τα όσα αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο μπορούν να εκφραστούν ποσοτικά ως εξής: Η πιθανότητα να βρούμε το σωματίδιο που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση $\psi(r,t)$, τη στιγμή t , γύρω από τη θέση r , μέσα σε έναν στοιχειώδη όγκο $dV = dx.dy.dz$ (σε Καρτεσιανές συντεταγμένες), δίνεται από την έκφραση: $|\psi(r,t)|^2 dV$

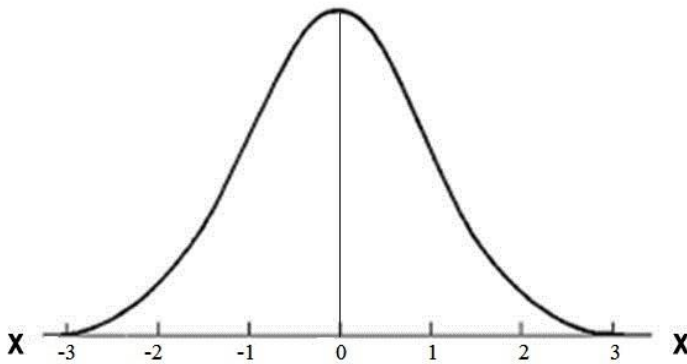
Το μέγεθος

$$P(r,t) = |\psi(r,t)|^2 \quad (1.16)$$

ονομάζεται **πυκνότητα πιθανότητας (probability density)** και αντιστοιχεί στην πιθανότητα να βρούμε το σωματίδιο μέσα στη μονάδα του όγκου, γύρω από τη θέση r , τη χρονική στιγμή t . Σε μία διάσταση, η Εξ. (1.16) απλοποιείται στην

$$P(x,t) = |\psi(x,t)|^2 \quad (1.17)$$

που δίνει την πιθανότητα να συναντήσουμε το σωματίδιο πάνω στον άξονα x , γύρω από μια θέση x , κάποια στιγμή t . Ένα παράδειγμα γραφικής παράστασης της πυκνότητας πιθανότητας, σε μία διάσταση, δίνεται στο Σχ. 1.6, που παριστάνει την **κατανομή Gauss**. Είναι προφανές ότι, όσο μικρότερη έκταση καταλαμβάνει η $\psi(x,t)$, άρα και η $|\psi(x,t)|^2$, τόσο καλύτερα εντοπισμένο είναι το σωματίδιο.



Σχήμα 1.6 Παράδειγμα γραφικής παράστασης της πυκνότητας πιθανότητας, $|\psi(x,t)|^2$, για ένα σωματίδιο που περιγράφεται από μια κυματοσυνάρτηση $\psi(x)$, κάποια χρονική στιγμή t . Πρόκειται για την **κατανομή Gauss, ή Γκαουσιανή**.

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η πιθανότητα να βρούμε το σωματίδιο σε οποιοδήποτε σημείο, μέσα σε έναν όγκο V , κάποια στιγμή t , θα είναι το ολοκλήρωμα σε ολόκληρο τον όγκο:

$$P(V,t) = \int_V |\psi(r,t)|^2 dV \quad (1.18)$$

και, επειδή, βεβαίως, το σωματίδιο πρέπει να βρίσκεται κάπου μέσα στον χώρο, αν επεκτείνουμε τον όγκο ολοκληρώσεως έως το άπειρο, η πιθανότητα μετατρέπεται σε βεβαιότητα, γίνεται δηλαδή ίση με τη μονάδα. Έχουμε λοιπόν:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,y,z,t)|^2 dx dy dz = 1 \quad (1.19)$$

και, σε μία διάσταση,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = 1 \quad (1.20)$$

Οι δύο τελευταίες εξισώσεις (1.19 και 1.20) αποτελούν τη **συνθήκη κανονικοποίησης** της κυματοσυνάρτησης, η οποία επιβάλλει ορισμένους περιορισμούς στην ψ , όπως θα δούμε πιο κάτω.

Τελειώνοντας, τονίζουμε ότι η ψ είναι εν γένει μιγαδικό μέγεθος και, φυσικά, το τετράγωνο τού μέτρου της, που δίνεται από την έκφραση $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ [όπου ψ^* η μιγαδική συζυγής (*complex conjugate*) τής ψ], είναι πραγματικό μέγεθος και θετικό, όπως ταιριάζει σε μια πιθανότητα.

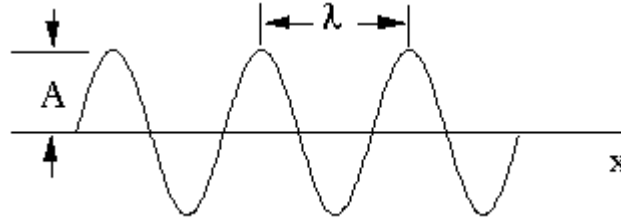
1.7 Αρχή της αβεβαιότητας

1.7.1 Επίπεδο κύμα

Ας δούμε τι μπορεί να αντιπροσωπεύει το απλούστερο δυνατό επίπεδο κύμα (Σχ. 1.7):

$$\psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} \quad (1.21)$$

Από όσα είπαμε πιο πάνω, γνωρίζουμε ότι η εξίσωση αυτή αντιστοιχεί σε ένα σωματίδιο που διαδίδεται κατά μήκος του άξονα x , με τελείως καθορισμένη ορμή, $p = \hbar k$, και τελείως καθορισμένη ενέργεια, $E = \hbar \omega$. Υπενθυμίζουμε ότι το μήκος κύματος, λ , συνδέεται με τον κυματαριθμό, k , με τη σχέση $k = 2\pi/\lambda$.



Σχήμα 1.7 Γραφική παράσταση του απλούστερου δυνατού μονοδιάστατου επίπεδου κύματος.

Για να αναζητήσουμε την πληροφορία ως προς τη θέση του σωματιδίου, θα πρέπει να προσδιορίσουμε την πιθανότητα να το συναντήσουμε σε κάποια θέση, x , κάποια χρονική στιγμή, t , να υπολογίσουμε δηλαδή το $|\psi(x,t)|^2$. Ο υπολογισμός μάς δίνει

$$|\psi(x,t)|^2 = \psi * \psi = |A|^2 e^{-i(kx-\omega t)} e^{i(kx-\omega t)} = |A|^2 \quad (1.22)$$

που δείχνει ότι η πιθανότητα που αναζητούμε είναι σταθερή και ανεξάρτητη των x και t . Με άλλα λόγια, είναι απολύτως αδύνατον να εντοπίσουμε το σωματίδιο στον χώρο και στον χρόνο, αν γνωρίζουμε με απόλυτη ακρίβεια την ορμή και την ενέργειά του. Μπορούμε εξίσου καλά να πούμε ότι η αβεβαιότητα ως προς τη θέση και τον χρόνο είναι άπειρη, όταν η αβεβαιότητα ως προς την ορμή και την ενέργειά του είναι μηδέν. Ή ακόμη ότι, όταν η αβεβαιότητα ως προς την ορμή (ή την ενέργεια) είναι μηδέν, τότε η αβεβαιότητα ως προς τη θέση (ή τον χρόνο) είναι άπειρη. Η έκφραση αυτή βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τη γνωστή **αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg**, που έχει διατυπωθεί ως εξής:

$$\Delta p \times \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{και} \quad \Delta E \times \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.23)$$

Πράγματι, εφόσον στην περίπτωση μας η ορμή είναι τελείως καθορισμένη, έχουμε δηλαδή $\Delta p = 0$, θα πρέπει, υποχρεωτικά, $\Delta x = \infty$. Και, αντιστοίχως, εφόσον $\Delta E = 0$, θα συνεπάγεται ότι $\Delta t = \infty$.

1.7.2 Κυματοπακέτο

Στην προηγούμενη περίπτωση είχαμε ένα τελείως μονοχρωματικό κύμα απείρου μήκους. Ας προσπαθήσουμε τώρα να περιορίσουμε την αβεβαιότητα ως προς x , σχηματίζοντας ένα κυματοπακέτο πεπερασμένου μήκους, με τυπικό εύρος Δx , με την ίδια, όπως και πριν, συχνότητα, ω . Γνωρίζουμε από την Κυματική, ότι αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την επαλληλία ενός πλήθους επίπεδων μονοχρωματικών κυμάτων, διαφορετικών κυματαριθμών, k . Θα πρέπει, με άλλα λόγια, να σχηματίσουμε μια υπέρθεση του τύπου

$$\psi(x,t) = \int A(k) e^{i(kx-\omega t)} dk \quad (1.24)$$

όπου $A(k)$ είναι τα πλάτη των αρμονικών συνιστωσών που πρέπει να υπερθέσουμε για να κατασκευάσουμε το κυματοπακέτο (Σχ. 1.8). Όπως είναι γνωστό από την Κυματική, αλλά και όπως προκύπτει από την ανάλυση κατά *Fourier* της Εξ. (1.24), οι συντελεστές $A(k)$ δίνονται από τη

σχέση

$$A(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, t=0) e^{-ikx} dx \quad (1.25)$$

και υπακούουν στην κατανομή που εικονίζεται στο Σχ. 1.9, όπου το εύρος⁶, Δk , της κατανομής $A(k)$ δίνεται από την έκφραση

$$\Delta k \cong 1/\Delta x \quad (1.26)$$

Με την ίδια ακριβώς λογική, και με τους αντίστοιχους υπολογισμούς, μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα κυματοπακέτο περιορισμένο ως προς τον χρόνο, t , χρονικού εύρους Δt , υπερθέτοντας κύματα με τον ίδιο κυματαριθμό, k , αλλά με διαφορετικές συχνότητες, ω ⁷:

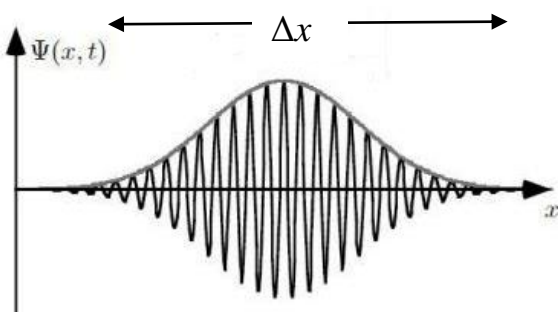
$$\psi(x, t) = \int A(\omega) e^{i(kx - \omega t)} d\omega \quad (1.27)$$

Οι συντελεστές $A(\omega)$ δίνονται εδώ από τη σχέση

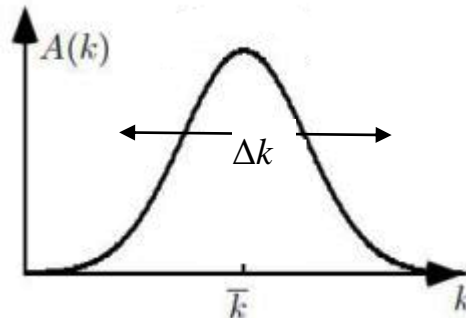
$$A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x=0, t) e^{i\omega t} dt \quad (1.28)$$

και το εύρος της κατανομής δίνεται, κατ' αναλογία με την Εξ. (1.26), από την έκφραση

$$\Delta \omega \cong 1/\Delta t \quad (1.29)$$



Σχήμα 1.8. Κυματοπακέτο στον χώρο (x), το οποίο κατασκευάζεται από την υπέρθεση ενός άπειρου πλήθους επίπεδων κυμάτων, και έχει τυπική απόκλιση Δx .



Σχήμα 1.9 Η κατανομή, ως προς τις τιμές των k , των συντελεστών $A(k)$ της Εξ. (1.25), των πλατών δηλαδή των κυμάτων που υπερτίθενται για να σχηματίσουν το κυματοπακέτο του Σχ. 1.8. Το Δk είναι η τυπική απόκλιση της κατανομής.

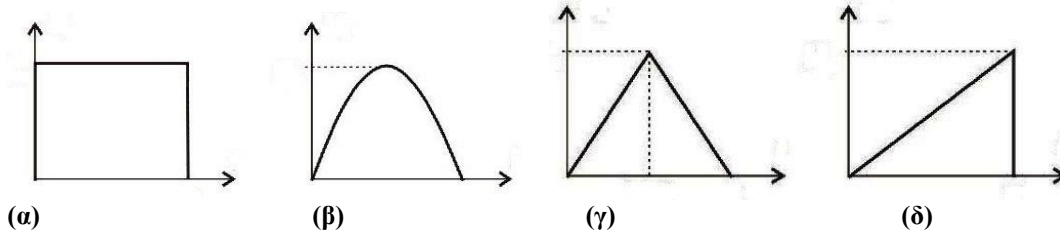
Μπορεί να αποδειχθεί, από τη μαθηματική ανάλυση των μετασχηματισμών *Fourier*, ότι,

⁶ Ως εύρος του κυματοπακέτου, Δx ή Δt , και της κατανομής, Δk ή $\Delta \omega$, μπορεί να ληφθεί, είτε το συνολικό εύρος, είτε το εύρος στο μισό τού ύψους, είτε η τυπική απόκλιση. Οι Εξ. (1.24 – 1.26) ισχύουν σε όλες τις περιπτώσεις.

⁷ Όσοι έχουν ασχοληθεί με τη μουσική γνωρίζουν ότι μια πολύ σύντομη νότα ακούγεται παραμορφωμένη. Και όσο βραχύτερη είναι, τόσο περισσότερο παραμορφώνεται· και όσο χαμηλότερη είναι η συχνότητα της, τόσο εντονότερη είναι η παραμόρφωση. Μια σύντομη νότα από φλάουτο ακούγεται καθαρά, ενώ οι νότες από τρομπόνι και, κυρίως, από μπάσο-τούμπα πρέπει απαραίτητως να έχουν κάποια χρονική διάρκεια, για να ακουστούν σωστά. Αυτό συμβαίνει, ακριβώς, επειδή ένας παλμός πολύ περιορισμένος στον χρόνο αποτελείται, υποχρεωτικά, από ένα πλήθος συχνοτήτων· ένας πολύ βραχύς παλμός αποκλείεται, επομένως, να είναι μονοχρωματικός.

οποιαδήποτε μορφή κι αν έχει το κυματοπακέτο, $\psi(x)$ ή, γενικότερα, ένας τυχών παλμός [βλ. Σχ. 1.10 (α), (β), (γ)], οι Εξ. (1.25 και 1.29) ισχύουν πάντα, αρκεί ο παλμός να είναι συμμετρικός ως προς τον κεντρικό του άξονα. Αν όμως το σχήμα του παλμού είναι ασύμμετρο ή τελείως ακανόνιστο (Σχ. 1.10δ), οι πιο πάνω ισότητες μεταπίπτουν στις ανισότητες (1.30). Έχουμε δηλαδή, στη γενική περίπτωση:

$$\Delta k \cdot \Delta x \geq 1 \quad \text{και, αντίστοιχα,} \quad \Delta \omega \cdot \Delta t \geq 1 \quad (1.30)$$



Σχήμα 1.10 Συμμετρικοί και ασύμμετροι παλμοί. Οι παλμοί (α), (β) και (γ) είναι συμμετρικοί ως προς τον κεντρικό τους άξονα, ενώ ο (δ) είναι ασύμμετρος

Πολλαπλασιάζοντας τις Εξ. (1.30) με το \hbar , παίρνουμε τις γνωστές μορφές της αρχής της αβεβαιότητας (https://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle):

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar \quad \text{και} \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (1.31)$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι, όσο περιορίζουμε την ασάφεια (ή, αλλιώς, την αβεβαιότητα) ως προς τη θέση (και τον χρόνο) του σωματιδίου, με τη δημιουργία ενός εντοπισμένου κυματοπακέτου, πλάτους Δx (ή Δt) και οποιασδήποτε μορφής, αυξάνουμε, υποχρεωτικά, την αβεβαιότητα ως προς την τιμή της ορμής του, κατά $\Delta p \geq \hbar/\Delta x$, λόγω της διευρύνσεως της κατανομής των $A(k)$ [και, αντιστοίχως, την αβεβαιότητα ως προς την τιμή της ενέργειάς του κατά $\Delta E \geq \hbar/\Delta t$, λόγω της διευρύνσεως της κατανομής των αντίστοιχων $A(\omega)$].

1.8 Εξίσωση *Schrödinger*

1.8.1 Ορισμός και ιδιότητες της κυματοσυνάρτησης

Μια βασική υπόθεση της Κβαντικής Μηχανικής είναι ότι η κυματοσυνάρτηση, $\psi(r,t)$ ή $\Psi(r,t)$ ⁸, ενός κβαντικού συστήματος (ή σωματιδίου) καθορίζει πλήρως τη δυναμική του κατάσταση, περιέχει δηλαδή όλες τις δυνατές πληροφορίες που μπορούμε να αντλήσουμε για το σύστημα. Αρκεί λοιπόν να γνωρίζουμε την κυματοσυνάρτηση, που χαρακτηρίζει την κατάσταση ενός συστήματος τη χρονική στιγμή t , για να προσδιορίσουμε την εξέλιξη αυτής της κατάστασης στον χώρο και στον χρόνο, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια.

Ένα από τα προβλήματα μας, λοιπόν, είναι να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε την $\Psi(r,t)$, όταν γνωρίζουμε π.χ. την $\Psi(r,t_0)$, πράγμα που σημαίνει ότι θα πρέπει, υποχρεωτικά, να βρούμε την εξίσωση στην οποία υπακούει η κυματοσυνάρτηση αυτή. Είναι προφανές ότι με καμία λογική διαδικασία δεν μπορούμε να φτάσουμε σε μια μοναδική τέτοια εξίσωση. Έχουμε όμως ορισμένους περιορισμούς, στους οποίους οφείλει να υπακούει η εξίσωση, και οι οποίοι της επιβάλλουν να έχει τις ακόλουθες τρεις βασικές ιδιότητες:

1. Να είναι γραμμική, έτσι ώστε οι λύσεις της να μπορούν να συνδυαστούν γραμμικά, για να δώσουν κυματοπακέτα, φαινόμενα συμβολής κ.τ.λ., που να είναι επίσης λύσεις της ίδιας εξίσωσης.

⁸ Συνηθίζεται, όταν η κυματοσυνάρτηση περιέχει και τον χρόνο, t , να συμβολίζεται με Ψ κεφαλαίο (βλ. § 1.12.1), αλλ

2. Να δίνει τη σωστή σχέση μεταξύ της ολικής ενέργειας, E , και της ορμής, p , ενός σωματιδίου. Για το ελεύθερο σωματίο, σε μη σχετικιστικές ταχύτητες, θα πρέπει να οδηγήσει στην Εξ. (1.14):

$$E = p^2/2m, \quad \text{όπου } p = \hbar k, \quad E = \hbar \omega \quad (1.32)$$

3. Τα επίπεδα κύματα (Εξ. 1.21), και όλες οι γραμμικές υπερθέσεις τους, να είναι λύσεις της.

1.8.2 Ελεύθερο σωματίδιο σε μία διάσταση

Σύμφωνα με την πιο πάνω ιδιότητα (3), ξεκινάμε από το απλό μονοχρωματικό κύμα, το οποίο παριστάνει την κίνηση ενός ελεύθερου (μη περιορισμένου στον χώρο και στον χρόνο) σωματιδίου, σε μία διάσταση:

$$\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} \quad (1.21)$$

Πολλαπλασιάζοντας την Εξ. (1.21) επί $i\hbar$, και παραγωγίζοντας ως προς t μία φορά και ως προς x δύο φορές, έχουμε, αντιστοίχως:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hbar \omega \Psi = E\Psi \quad (1.33)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \hbar k \Psi = p\Psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \Psi \quad (1.34)$$

Πολλαπλασιάζοντας την Εξ. (1.32) από δεξιά με το Ψ , και αντικαθιστώντας σε αυτήν τα $E\Psi$ και $(p^2/2m)\Psi$ από τις Εξ. (1.33) και (1.34), αντιστοίχως, παίρνουμε

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.35)$$

που είναι η **Εξίσωση Schrödinger** για ελεύθερα σωματίδια, σε μία διάσταση, και αποτελεί τη “μεταγλώττιση”, στην κβαντική γλώσσα, της κλασικής εξίσωσης (1.32).

1.8.3 Σωματίδιο σε πεδίο δυνάμεων

Δεχόμαστε αξιωματικά ότι οι Εξ. (1.33) και (1.34) ισχύουν ακόμη και όταν το σωματίδιο βρίσκεται κάτω από την επίδραση ενός δυναμικού $V(x,t)$. Τότε, η κλασική σχέση της διατήρησης της ενέργειας

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x,t) \quad (1.36)$$

οδηγεί στην **Εξίσωση Schrödinger μέσα σε πεδίο δυνάμεων**:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) \quad (1.37)$$

Πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι ο τρόπος, που ακολουθήσαμε για να δημιουργήσουμε την κυματική εξίσωση (1.37), δεν είναι εκείνος που χρησιμοποιήθηκε από τον ίδιο τον *Schrödinger*, ούτε και αποτελεί μαθηματική απόδειξη, αλλά μόνον μια επιχειρηματολογία, για να δειχθεί η αληθοφάνεια της εξίσωσης. Εξισώσεις που να ικανοποιούν τις απαιτούμενες συνθήκες (βλ. § 1.8.1) μπορούν να βρεθούν πολλές και πολυπλοκότερες. Η συμφωνία όμως των λύσεων της Εξ. (1.37) με το πείραμα, για διάφορες μορφές δυναμικών πεδίων, αποδεικνύει την ισχύ της σε όλες τις γνωστές περιπτώσεις.

Βλέπουμε λοιπόν ότι μεταπίπτουμε από την κλασική εξίσωση (1.36) στην κβαντική εξίσωση

(1.37), αντικαθιστώντας απλώς τις μεταβλητές E και p με τους αντίστοιχους **τελεστές (operators)**:

$$\hat{E} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.38)$$

και εφαρμόζοντας τους τελεστές αυτούς πάνω στην κυματοσυνάρτηση $\Psi(x,t)$.

Ο τελεστής της κινητικής ενέργειας θα δίνεται, βάσει των Εξ. (1.32) και (1.38), από τη σχέση:

$$\hat{T} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (1.39)$$

Η ολική ενέργεια ενός σωματιδίου περιγράφεται στην Κβαντομηχανική από τον τελεστή \hat{H} , που είναι το άθροισμα των τελεστών της κινητικής, T , και της δυναμικής ενέργεια, V , του σωματιδίου⁹:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) \quad (1.40)$$

Ο τελεστής \hat{H} (Εξ. 1.40) ενός συστήματος, ονομάζεται **Τελεστής Hamilton (Hamiltonian** ή **Χαμιλτόνιος)** και είναι χαρακτηριστικός για κάθε συγκεκριμένο σύστημα. Από τη στιγμή που γνωρίζουμε τον τελεστή **Hamilton** για ένα σύστημα, είμαστε σε θέση να γράψουμε την Εξίσωση *Schrödinger* ως εξής:

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.41)$$

1.8.4 Επέκταση σε τρεις διαστάσεις

Επεκτείνοντας στις τρεις διαστάσεις όσα είπαμε πιο πάνω, μπορούμε να ορίσουμε τους τελεστές \hat{p}_y, \hat{p}_z , για τις άλλες δύο συνιστώσες, p_y, p_z , του διανύσματος της ορμής, \mathbf{p} , αντίστοιχα με το p_x , ως εξής:

$$\hat{p}_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.42)$$

οπότε ο τελεστής του διανύσματος της ορμής, \mathbf{p} , δίνεται από το

$$\hat{\mathbf{p}} \rightarrow -i\hbar \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla \quad (1.43)$$

και ο τελεστής του μέτρου του διανύσματος της ορμής στο τετράγωνο, $|\mathbf{p}|^2$, θα είναι ο

$$|\mathbf{p}|^2 \rightarrow -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \Delta \quad (1.44)$$

οπότε ο τελεστής της κινητικής ενέργειας, $T = p^2/2m$, σύμφωνα με την Εξ. (1.39), θα δίνεται από την έκφραση

$$\hat{T} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (1.45)$$

⁹ Στις περιπτώσεις που θα εξετάσουμε, η συνάρτηση του δυναμικού, V , είναι απλώς μια συνάρτηση των συντεταγμένων θέσης: (x, y, z) ή (r, θ, φ) .

Υπενθυμίζουμε ότι τα \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} είναι τα μοναδιαία διανύσματα κατά μήκος των αξόνων \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} , αντιστοίχως, ενώ το ∇ είναι το διάνυσμα που συμβολίζει τη **βαθμίδα** (*gradient, grad*) μιας συνάρτησης και έχει συνιστώσες κατά τους τρεις άξονες, \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} , ίσες με $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$, αντιστοίχως. Η βαθμίδα ορίζεται, επομένως, από τη σχέση

$$\text{grad} \equiv \nabla = \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (1.46)$$

και είναι διάνυσμα (*vector*). Το τετράγωνο, ∇^2 , της βαθμίδας, το οποίο συμβολίζεται και με το Δ (Εξ. 1.44) και ονομάζεται **Λαπλασιανή** (*Laplacian*)¹⁰, ισούται με

$$\text{Λαπλασιανή} \equiv \Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.47)$$

και δίνει βαθμωτό (*scalar*) μέγεθος. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η Εξίσωση *Schrödinger*, στο Καρτεσιανό τρισδιάστατο σύστημα **χωρικών συντεταγμένων** (x , y , z), για ένα σωματίδιο (ή, γενικώς, σύστημα) που βρίσκεται κάτω από την επίδραση ενός δυναμικού, $V(\mathbf{r}, t)$, θα είναι η

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.48)$$

Η απόσταση, \mathbf{r} , είναι, φυσικά, διάνυσμα και έχει συνιστώσες x , y , z , πάνω στους άξονες \mathbf{x} , \mathbf{y} και \mathbf{z} , αντιστοίχως, οπότε: $\mathbf{r} = \mathbf{i} x + \mathbf{j} y + \mathbf{k} z$.

Στο σύστημα των Καρτεσιανών συντεταγμένων (x , y , z), στο οποίο εργαζόμαστε εν γένει, οι τελεστές των χωρικών συντεταγμένων, x , y , z , είναι τα ίδια τα x , y , z . Έχουμε, δηλαδή,

$$\hat{x} \rightarrow x, \quad \hat{y} \rightarrow y, \quad \hat{z} \rightarrow z \quad (1.49)$$

Προσοχή: Πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι:

- Η Εξίσωση *Schrödinger* (Εξ. 1.37 και 1.48) ισχύει μόνο σε μη σχετικιστικά συστήματα, σε συστήματα δηλαδή όπου οι ταχύτητες των σωματιδίων του συστήματος είναι πολύ μικρότερες της ταχύτητας του φωτός.
- Η Εξίσωση *Schrödinger*, με τη μορφή που έχει στις Εξ. (1.37, 1.48) ισχύει μόνο στο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Σε άλλα συστήματα συντεταγμένων, όπως κυλινδρικών ([cylindrical](#)) ή σφαιρικών ([spherical coordinates](#)) παίρνει διαφορετικές μορφές. Θα δούμε μια τέτοια περίπτωση στο Κεφ. 4, μελετώντας το άτομο του υδρογόνου.

1.9 Τελεστές

1.9.1 Η έννοια του τελεστή

Για να καταλάβουμε καλύτερα τι εννοούμε με τον όρο «*τελεστής*» (*operator*), ας πάρουμε, για παράδειγμα, τη συνάρτηση $\partial\Psi/\partial t$. Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η συνάρτηση αυτή προκύπτει

¹⁰ Από τον ορισμό της, η Λαπλασιανή είναι η απόκλιση ([divergence](#)) της βαθμίδας ([gradient](#)) μιας συνάρτησης στον Ευκλείδειο χώρο. Συμβολίζεται συνήθως με τα σύμβολα $\nabla \cdot \nabla$, ∇^2 , ή Δ . Η Λαπλασιανή $\Delta f(r)$ μιας συνάρτησης, f , σε ένα σημείο r , (εκτός από μια σταθερά που εξαρτάται από τις διαστάσεις) δίνει τον ρυθμό με τον οποίο η μέση τιμή της f , πάνω σε μια σφαίρα με κέντρο το σημείο r , απομακρύνεται από την τιμή $f(r)$, καθώς αυξάνει η ακτίνα της σφαίρας. Στο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων ([Cartesian coordinate system](#)), η Λαπλασιανή δίνεται από το άθροισμα του τετραγώνου των μερικών παραγώγων ([partial derivatives](#)) της συνάρτησης, f , ως προς κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή ([independent variable](#)).

από τη “δράση” (ή “εφαρμογή”, “*application*”) του τελεστή $\partial/\partial t$ πάνω στη συνάρτηση Ψ . Με άλλα λόγια, η δράση του τελεστή $\partial/\partial t$ πάνω στη συνάρτηση, Ψ , την μετατρέπει σε μια καινούργια συνάρτηση, στη συγκεκριμένη περίπτωση στην παράγωγο τής Ψ ως προς τον χρόνο, t . Σύμφωνα με τα παραπάνω, μπορούμε να πούμε ότι, στη γενική περίπτωση, η δράση ενός τελεστή πάνω σε μια συνάρτηση τη μετατρέπει σε μια διαφορετική συνάρτηση.

Συμβολίζουμε συνήθως τους τελεστές τοποθετώντας ένα “καπελάκι”, $\hat{}$, πάνω από το αντίστοιχο σύμβολο. Στην προηγούμενη παράγραφο βρήκαμε τους τελεστές για τις μεταβλητές: p_x , p_y , p_z , για το διάνυσμα \mathbf{p} , για την κινητική ενέργεια, T και για την ολική ενέργεια, E . Είδαμε ακόμη ότι, στο σύστημα Καρτεσιανών συντεταγμένων, οι τελεστές των x , y , z , είναι τα ίδια τα x , y , z . Στον Πίνακα 1.1 δίνονται οι τελεστές για όλα τα πιο πάνω μεγέθη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Μεταβλητή	Σύμβολο	Τελεστής
Συντεταγμένη κατά τον άξονα x	x	$\hat{x} \rightarrow x$
Συντεταγμένη κατά τον άξονα y	y	$\hat{y} \rightarrow y$
Συντεταγμένη κατά τον άξονα z	z	$\hat{z} \rightarrow z$
Μέτρο διανύσματος θέσης	r	$\hat{r} \rightarrow r$
Συντεταγμένη της ορμής κατά τον άξονα x	p_x	$\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
Συντεταγμένη της ορμής κατά τον άξονα y	p_y	$\hat{p}_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$
Συντεταγμένη της ορμής κατά τον άξονα z	p_z	$\hat{p}_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$
Διάνυσμα της ορμής	\mathbf{p}	$\hat{\mathbf{p}} \rightarrow -i\hbar \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla$
Κινητική ενέργεια	$T = p^2/2m$	$\hat{T} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$
Hamiltonian, Χαμιλτονιανή	H	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)$
Ολική ενέργεια	E	$\hat{E} = \hat{H} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

1.9.2 Γραμμικοί τελεστές

Ένας τελεστής, \hat{A} , ονομάζεται *γραμμικός (linear)*, εάν ισχύει

$$\hat{A} (\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = (\lambda_1 \hat{A} \psi_1 + \lambda_2 \hat{A} \psi_2) \quad (1.50)$$

Όπου λ_1 και λ_2 σταθερές. Στο μάθημα αυτό θα συναντήσουμε δύο βασικούς τύπους γραμμικών τελεστών:

- 1) Τους διαφορικούς τελεστές (*differential operators*):

$$\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial t, \dots \nabla^2$$

- 2) Τελεστές της μορφής $f(r,t)$, η δράση των οποίων συνίσταται απλώς στον πολλαπλασιασμό της συνάρτησης, πάνω στην οποία εφαρμόζονται, με το $f(r,t)$.

Στον πρώτο τύπο ανήκουν οι περισσότεροι τελεστές που συναντήσαμε μέχρι τώρα, ενώ στον δεύτερο ανήκουν οι τελεστές των συντεταγμένων θέσης, x, y, z και r . Ο τελεστής του δυναμικού, V , ανήκει, εν γένει, στον δεύτερο τύπο.

Ξεκινώντας από τους δύο τύπους γραμμικών τελεστών (1) και (2), μπορούμε να σχηματίσουμε καινούργιους γραμμικούς τελεστές, με τις ακόλουθες αλγεβρικές πράξεις:

- i. Πολλαπλασιασμό ενός τελεστή με μια σταθερά, c

$$(c \hat{A}) \psi = c(\hat{A} \psi) \quad (1.51)$$

- ii. Άθροισμα δύο τελεστών \hat{A} και \hat{B} : $\hat{S} = \hat{A} + \hat{B}$. Έχουμε, φυσικά,

$$\hat{S} \psi = \hat{A} \psi + \hat{B} \psi \quad (1.52)$$

- iii. Γινόμενο δύο τελεστών \hat{A} και \hat{B} : $\hat{P} = \hat{A} \times \hat{B}$. Έχουμε,

$$\hat{P} \psi = \hat{A} \times \hat{B} \psi = \hat{A} (\hat{B} \psi) \quad (1.53)$$

Εδώ, πρέπει να τονίσουμε ότι, σε αντίθεση με το άθροισμα, *το γινόμενο δύο τελεστών δεν έχει, εν γένει, την αντιμεταθετική ιδιότητα*. Έχουμε δηλαδή, στη γενική περίπτωση,

$$\hat{A} \times \hat{B} \neq \hat{B} \times \hat{A} \quad (1.54)$$

Πράγματι, το $\hat{A} \times \hat{B} \psi$ σημαίνει ότι εφαρμόζεται πρώτα ο τελεστής \hat{B} στη συνάρτηση ψ και, ακολούθως, ο \hat{A} εφαρμόζεται πάνω στη συνάρτηση $(\hat{B} \psi)$, για να δώσει το τελικό αποτέλεσμα. Αντιθέτως, το $\hat{B} \times \hat{A} \psi$ σημαίνει ότι εφαρμόζεται πρώτα ο τελεστής \hat{A} στη συνάρτηση ψ και, ακολούθως, ο \hat{B} πάνω στη συνάρτηση $(\hat{A} \psi)$. Το αποτέλεσμα της δεύτερης αυτής περίπτωσης δεν είναι απαραίτητα το ίδιο με το αποτέλεσμα της πρώτης.

1.9.3 Αντιμεταθετά και μη αντιμεταθετά ζεύγη τελεστών

Η διαφορά $\hat{A} \times \hat{B} - \hat{B} \times \hat{A}$ αναφέρεται με την ονομασία *αντιμεταθέτης (commutator)* των τελεστών \hat{A} και \hat{B} , και παριστάνεται με το σύμβολο

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \times \hat{B} - \hat{B} \times \hat{A} \quad (1.55)$$

Αν ο αντιμεταθέτης δύο τελεστών είναι ίσος με μηδέν, τότε λέμε ότι οι δύο τελεστές *αντιμετατίθενται (commute)*. Θα δούμε αργότερα ότι η αντιμεταθετική, ή μη, ιδιότητα δύο τελεστών έχει άμεση σχέση με την αρχή της αβεβαιότητας. Θα δείξουμε δηλαδή ότι, όταν δύο τελεστές αντιμετατίθενται, τότε οι αντίστοιχες δυναμικές μεταβλητές μπορούν να μετρηθούν ταυτοχρόνως, ανεξάρτητα η μία από την άλλη· αυτό σημαίνει ότι η μέτρηση της μίας μεταβλητής δεν επηρεάζει την τιμή της άλλης. Αν, αντιθέτως, δεν αντιμετατίθενται, τότε η μέτρηση της μίας αλλοιώνει, εν γένει, την τιμή της άλλης.

Ένα κλασικό παράδειγμα ζεύγους μη αντιμεταθετών τελεστών είναι το ζευγάρι $f(x)$ και $\partial/\partial x$ (και αντιστοίχως για τις μεταβλητές y και z). Έχουμε, πράγματι,

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) \psi = \frac{\partial}{\partial x} [f(x) \psi] = \frac{\partial f(x)}{\partial x} \psi + f(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (1.56)$$

ή, αλλιώς

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, f(x) \right] = \frac{\partial f(x)}{\partial x} \neq 0 \quad (1.57)$$

Αν $f(x) = x$, θα έχουμε, προφανώς

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, x \right] = \frac{\partial x}{\partial x} = 1 \neq 0 \quad (1.58)$$

Κλασικά παραδείγματα αντιμεταθετών τελεστών είναι τα ακόλουθα:

- α) $\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z, \partial/\partial t$ Μπορούμε, πράγματι, εύκολα να αποδείξουμε ότι οι τέσσερις αυτοί τελεστές αντιμετατίθενται ανά δύο, εφόσον κανένας από αυτούς δεν δρα πάνω στους άλλους τρεις
 β) Οι έξη συνδυασμοί: $\partial/\partial x, y \quad \partial/\partial y, x \quad \partial/\partial z, x \dots\dots$ (για τον ίδιο, όπως και πριν, λόγο) και, γενικώς, όλα τα ζεύγη που αναφέρονται σε διαφορετικές, μεταξύ τους, γενικευμένες μεταβλητές.

1.10 Ιδιοσυναρτήσεις και Ιδιοτιμές

1.10.1 Η έννοια της ιδιοσυνάρτησης και της ιδιοτιμής

Είδαμε ότι, όταν ένας τελεστής δρα πάνω σε μια συνάρτηση, την μετατρέπει, εν γένει, σε κάποια άλλη συνάρτηση. Έχουμε, δηλαδή, στη γενική περίπτωση,

$$\hat{A}\psi_1 = \psi_2 \quad (1.59)$$

Στην ειδική περίπτωση όπου η εφαρμογή του \hat{A} πάνω στην ψ_1 μάς δίνει την ίδια την ψ_1 πολλαπλασιασμένη επί μία σταθερά, αν δηλαδή ισχύει

$$\hat{A}\psi_1 = \alpha_1 \psi_1 \quad (1.60)$$

λέμε ότι η συνάρτηση ψ_1 είναι **ιδιοσυνάρτηση (eigenfunction)** του τελεστή \hat{A} , και η σταθερά α_1 είναι η **ιδιοτιμή (eigenvalue)** του τελεστή \hat{A} , που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη ιδιοσυνάρτηση, ψ_1 .

Ένας τελεστής μπορεί να έχει μία, περισσότερες, ή και άπειρες, ιδιοσυναρτήσεις και αντίστοιχες, εν γένει, ιδιοτιμές. Σε κάθε ιδιοσυνάρτηση αντιστοιχεί πάντα μία μόνο ιδιοτιμή. Το αντίθετο όμως δεν συμβαίνει πάντα. Όπως θα δούμε στα προβλήματα που θα εξετάσουμε αργότερα, είναι δυνατόν στην ίδια ιδιοτιμή να αντιστοιχούν περισσότερες από μία ιδιοσυναρτήσεις. Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι η συγκεκριμένη ιδιοτιμή είναι **εκφυλισμένη (degenerated)**.

Μπορούμε εύκολα να δείξουμε ότι η Εξ. (1.21), που αντιστοιχεί στο μονοδιάστατο μονοχρωματικό κύμα, $\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$, είναι ιδιοσυνάρτηση του τελεστή της ορμής κατά τον άξονα x , \hat{p}_x , με ιδιοτιμή $p_x = \hbar k$. Πράγματι, εφαρμόζοντας τον αντίστοιχο τελεστή, που όπως

είδαμε στην § 1.8.3 δίνεται από το $\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, στην κυματοσυνάρτηση του μονοδιάστατου

μονοχρωματικού κύματος, $\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$, παίρνουμε

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (Ae^{i(kx-\omega t)}) = \hbar k Ae^{i(kx-\omega t)} = \hbar k \Psi = p_x \Psi \quad (1.61)$$

Αντίστοιχες εκφράσεις έχουμε, φυσικά, για τους τελεστές και τις ιδιοτιμές των άλλων δύο συνιστωσών της ορμής, $\hat{p}_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ και $\hat{p}_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$, με ιδιοσυναρτήσεις τα μονοδιάστατα μονοχρωματικά κύματα κατά τις αντίστοιχες κατευθύνσεις y και z , και ιδιοτιμές p_y και p_z αντίστοιχως. Για τον ίδιο λόγο, τα μονοδιάστατα μονοχρωματικά κύματα είναι ιδιοσυναρτήσεις και

του τελεστή της κινητικής ενέργειας, $\hat{T} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$, με αντίστοιχες ιδιοτιμές $p^2/2m$.

Με τον ίδιο τρόπο, μπορούμε να δείξουμε ότι τα ίδια μονοδιάστατα μονοχρωματικά κύματα, $\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$, είναι και ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της ολικής ενέργειας, $\hat{E} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, με αντίστοιχες ιδιοτιμές $E = \hbar\omega$.

Αντίθετα, το στάσιμο κύμα, $\Psi_\sigma = A \sin(kx)e^{-i\omega t}$, δεν είναι ιδιοσυνάρτηση του τελεστή της ορμής, αφού

$$\hat{p}_x \Psi_\sigma = -i\hbar \frac{\partial A \sin kx}{\partial x} e^{-i\omega t} = -i\hbar A \cos kx e^{-i\omega t} \neq C \Psi_\sigma \quad (1.62)$$

είναι όμως ιδιοσυνάρτηση του τελεστή της κινητικής ενέργειας, αφού

$$\hat{T} \Psi_\sigma = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{\partial^2 A \sin kx}{\partial x^2} e^{-i\omega t} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} A \sin kx e^{-i\omega t} = \frac{p^2}{2m} \Psi_\sigma \quad (1.63)$$

με αντίστοιχη ιδιοτιμή $p^2/2m$ και, φυσικά, είναι ιδιοσυνάρτηση και του τελεστή της ολικής ενέργειας, $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, με ιδιοτιμή $\hbar\omega$.

1.10.2 Παρατηρήσιμα μεγέθη και τελεστές

Παρατηρήσιμα (*observables*) ονομάζονται, σύμφωνα με τον *Dirac*, τα φυσικά εκείνα μεγέθη που μπορούν να παρατηρηθούν και να μετρηθούν όπως, για παράδειγμα, η θέση, η ορμή, η κινητική ενέργεια κτλ. Στην Κλασική Μηχανική τα μεγέθη αυτά παριστάνονται, όπως γνωρίζουμε, από δυναμικές μεταβλητές (x , p , T , κτλ.), ενώ στην Κβαντική Μηχανική αντιπροσωπεύονται, όπως είδαμε στις προηγούμενες Παραγράφους, από τελεστές (\hat{x} , \hat{p} , \hat{T} ...), οι οποίοι δρουν πάνω σε μια κυματοσυνάρτηση. Έτσι, σε κάθε δυναμική μεταβλητή αντιστοιχεί, με τρόπο αμφιμονοσήμαντο, ένας τελεστής, ο οποίος χαρακτηρίζεται, εν γένει, από μια πλήρη σειρά ιδιοσυναρτήσεων και ιδιοτιμών. **Οι ιδιοτιμές των τελεστών που αντιστοιχούν σε παρατηρήσιμα μεγέθη είναι πάντα πραγματικοί αριθμοί.**

1.11 Αναμενόμενη τιμή δυναμικής μεταβλητής

1.11.1 Ορισμός αναμενόμενης τιμής

Είδαμε ότι (βλ. § 1.6.3), αν $\psi(x)$ είναι η κυματοσυνάρτηση που αντιπροσωπεύει την κίνηση ενός σωματιδίου πάνω στον άξονα x , κάποια χρονική στιγμή, το μέγεθος $|\psi(x)|^2 = \psi(x)^* \psi(x)$ μάς δίνει την πυκνότητα της πιθανότητας, $P(x)$, να συναντήσουμε το σωματίδιο στη θέση x , εκείνη τη στιγμή.

Αν τώρα θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα πλήθος από πανομοιότυπα μονοδιάστατα συστήματα, η κατάσταση των οποίων χαρακτηρίζεται από την ίδια κυματοσυνάρτηση, ψ , και κάνουμε έναν μεγάλο αριθμό μετρήσεων της θέσης, x , του σωματιδίου στα συστήματα αυτά, θα βρίσκουμε, εν γένει, διαφορετικές τιμές, x , στα διάφορα συστήματα. Επειδή όμως γνωρίζουμε την πιθανότητα, $P(x)$, να μετρήσουμε κάποια συγκεκριμένη τιμή, x , μπορούμε να υπολογίσουμε τη μέση τιμή¹¹,

¹¹ Τη μέση τιμή μιας μεταβλητής τη συμβολίζουμε είτε με το \bar{x} , είτε με το $\langle x \rangle$ ή $\langle x \rangle$.

$\bar{x} \equiv \langle x \rangle$, αυτών των μετρήσεων. Είναι, πράγματι, γνωστό ότι, για να βρούμε τη μέση τιμή, αρκεί να πολλαπλασιάσουμε την κάθε τιμή, x , που βρήκαμε, με την πιθανότητα να μετρηθεί αυτή η συγκεκριμένη τιμή, και μετά να ολοκληρώσουμε για όλες τις τιμές του x . Θα έχουμε, δηλαδή:

$$\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x)|^2 dx \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi(x)^* \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* x \psi(x) dx \quad (1.64)$$

εφόσον, βέβαια, θεωρούμε ότι η $\psi(x)$ είναι κανονικοποιημένη, εφόσον δηλαδή ισχύει,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (1.65)$$

Υπενθυμίζουμε ότι η Εξ. (1.65) προκύπτει από το γεγονός ότι η πιθανότητα να συναντήσουμε το σωματίδιο κάπου στο χώρο πρέπει, υποχρεωτικά, να είναι ίση με τη μονάδα. Ο τελεστής του x είναι, όπως αναφέραμε νωρίτερα (Πίνακας 1.1), το ίδιο το x . Μπορούμε, λοιπόν, να αντικαταστήσουμε στην Εξ. (1.64) το γινόμενο $x\psi(x)$ με τη δράση του τελεστή πάνω στην κυματοσυνάρτηση $\psi(x)$, να την γράψουμε, δηλαδή, με τη μορφή

$$\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \hat{x} \psi(x) dx \quad (1.66)$$

Δεχόμαστε ότι αντίστοιχη σχέση ισχύει για τη μέση τιμή οποιασδήποτε δυναμικής μεταβλητής, ότι δηλαδή η **μέση (mean) ή αναμενόμενη τιμή (expectation value)** ενός μεγάλου αριθμού μετρήσεων κάποιας μεταβλητής, A , που αντιπροσωπεύεται από τον αντίστοιχο τελεστή \hat{A} , δίνεται από τη σχέση

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \hat{A} \psi(x) dx \quad (1.67)$$

όπου $\psi(x)$ είναι η κυματοσυνάρτηση που χαρακτηρίζει την κατάσταση του συστήματος. Για να βρούμε επομένως τη μέση ή αναμενόμενη τιμή¹² ενός μεγάλου αριθμού μετρήσεων κάποιας μεταβλητής, A , θα πρέπει να εφαρμόσουμε τον αντίστοιχο τελεστή, \hat{A} , πάνω στην κυματοσυνάρτηση, $\psi(x)$, που χαρακτηρίζει την κατάσταση του συστήματος, να πολλαπλασιάσουμε, από αριστερά, τη συνάρτηση που προκύπτει με τη συζυγή, $\psi(x)^*$, της κυματοσυνάρτησης $\psi(x)$, και να ολοκληρώσουμε το αποτέλεσμα από $-\infty$ έως $+\infty$.

1.11.2 Επέκταση στις τρεις διαστάσεις

Αν εργαζόμαστε σε τρισδιάστατο σύστημα συντεταγμένων (π.χ. αν το σωματίδιο κινείται και στις τρεις διαστάσεις), η Εξ. (1.67) αντικαθίσταται από την

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z)^* \hat{A} \psi(x, y, z) dx dy dz \quad (1.68)$$

Η Εξ. (1.68) λαμβάνεται ως ορισμός της μέσης τιμής στην Κβαντική Μηχανική, μπορεί επομένως να γραφεί και με τη μορφή

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z)^* \hat{A} \psi(x, y, z) dx dy dz \quad (1.68\alpha)$$

¹² Η έκφραση «αναμενόμενη» τιμή μιας μεταβλητής A , δείχνει ότι η τιμή $\langle A \rangle$ είναι η μέση τιμή που αναμένουμε να βρούμε ύστερα από έναν μεγάλο αριθμό μετρήσεων, χωρίς να έχουμε κάνει τις μετρήσεις.

εφόσον, βέβαια, θεωρούμε ότι η $\psi(x)$ είναι κανονικοποιημένη, εφόσον δηλαδή ισχύει,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z)^* \psi(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad (1.69)$$

Αν η $\psi(x)$ δεν είναι κανονικοποιημένη, η αναμενόμενη τιμή θα δίνεται από την πλήρη έκφρασή της:

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle \equiv \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z)^* \hat{A} \psi(x, y, z) dx dy dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z)^* \psi(x, y, z) dx dy dz} \quad (1.70)$$

1.11.3 Παράδειγμα υπολογισμού αναμενόμενης τιμής μιας μεταβλητής

Έστω ότι έχουμε ένα μονοδιάστατο σύστημα πάνω στον άξονα x , η κατάσταση του οποίου χαρακτηρίζεται από την κυματοσυνάρτηση $\psi(x)$, και θέλουμε να βρούμε τη μέση ή αναμενόμενη τιμή ενός μεγάλου πλήθους μετρήσεων, για παράδειγμα, της ορμής του, p_x , κατά τον άξονα x . Δεν έχουμε παρά να εφαρμόσουμε την Εξ. (1.67), θέτοντας στη θέση του τελεστή, \hat{A} , τον τελεστή της ορμής, $\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, κατά τον άξονα x . Θεωρώντας ότι η $\psi(x)$ είναι κανονικοποιημένη, έχουμε

$$\bar{p}_x \equiv \langle p_x \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \right) dx \quad (1.71)$$

που μπορεί να ληφθεί και ως ορισμός της μέσης τιμής της ορμής κατά τον άξονα x .

Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε τις μέσες τιμές όλων των δυναμικών μεταβλητών, εφόσον έχουμε τους αντίστοιχους τελεστές τους, αρκεί να γνωρίζουμε την κυματοσυνάρτηση, ψ , που χαρακτηρίζει την κατάσταση του συστήματος.

Αν τώρα τυχαίνει η κυματοσυνάρτηση, ψ , να είναι ιδιοσυνάρτηση κάποιου τελεστή, \hat{A} , αν έχουμε, δηλαδή, $\hat{A}\psi = a\psi$, τότε η αναμενόμενη τιμή της δυναμικής μεταβλητής, A , θα είναι, προφανώς, η

$$\langle A \rangle \equiv \bar{A} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \hat{A} \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* a \psi(x) dx = a \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \psi(x) dx = a \quad (1.72)$$

θα είναι, δηλαδή, η ίδια η ιδιοτιμή, a , όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο. Για παράδειγμα, αν το σύστημα βρίσκεται σε μια ιδιοκατάσταση της ορμής κατά τον άξονα x , π.χ. την $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$, τότε η αναμενόμενη τιμή της ορμής, p_x , θα είναι η αντίστοιχη ιδιοτιμή της, $p_x = \hbar k$, γιατί κάθε φορά που θα μετράμε την p_x θα βρίσκουμε πάντα την ίδια αυτή τιμή (βλ. Κεφ. V).

Από τα πιο πάνω προκύπτει, γενικότερα, ότι: αν ένα σύστημα βρίσκεται σε μια ιδιοκατάσταση κάποιας μεταβλητής, χαρακτηρίζεται δηλαδή από μια ιδιοσυνάρτηση του αντίστοιχου τελεστή, \hat{A} , τότε η αναμενόμενη τιμή της μεταβλητής αυτής θα είναι η αντίστοιχη ιδιοτιμή, a , του τελεστή στην κατάσταση αυτή. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της ενέργειας, όταν η κατάσταση του συστήματος είναι ιδιοκατάσταση της ενέργειας, τότε όλες οι μετρήσεις της ενέργειας θα δίνουν πάντα την ίδια ακριβώς τιμή, ίση με την αντίστοιχη ιδιοτιμή της.

1.11.4 Θεώρημα Ehrenfest

Μπορεί να αποδειχτεί¹³ ότι οι αναμενόμενες τιμές θέσης και ορμής ενός σωματιδίου με μάζα m , το οποίο κινείται κάτω από την επίδραση ενός δυναμικού, V , ικανοποιούν τις σχέσεις

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{r} \rangle_t = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle_t}{m} \quad \text{και} \quad \frac{d}{dt}\langle \mathbf{p} \rangle_t = \langle \mathbf{F} \rangle_t = \langle -\nabla V(\mathbf{r}) \rangle_t \quad (1.73)$$

που αντιστοιχούν, όπως εύκολα μπορούμε να διαπιστώσουμε, στις κλασικές εξισώσεις

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad \text{και} \quad \mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad (1.74)$$

Ο συνδυασμός των Εξ. (1.73) και (1.74) μάς δίνει επίσης

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{r} \rangle_t = \langle F(\mathbf{r}) \rangle_t \quad (1.75)$$

που δεν είναι τίποτε άλλο από τον πρώτο *Νόμο του Νεύτωνα*, στην κβαντική γλώσσα.

Το θεώρημα τού Ehrenfest ([Ehrenfest theorem](#)) αναφέρει, ακριβώς ότι: *Οι μέσες/αναμενόμενες τιμές των κβαντομηχανικών μεταβλητών ικανοποιούν τις ίδιες εξισώσεις κινήσεως με τις αντίστοιχες κλασικές μεταβλητές στην κλασική τους περιγραφή.*

1.12 Η ανεξάρτητη του χρόνου Εξίσωση Schrödinger

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα περιοριστούμε σε μία διάσταση για λόγους απλούστευσης των σχέσεων, τα αποτελέσματα όμως ισχύουν εξίσου καλά και στις τρεις διαστάσεις.

1.12.1 Αναζήτηση στάσιμων καταστάσεων

Ξαναγράφουμε την Εξίσωση Schrödinger σε μία διάσταση, με τη γενική της μορφή (Εξ. 1.37)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (1.76)$$

Υποθέτουμε τώρα ότι η δυναμική ενέργεια, V , είναι ανεξάρτητη του χρόνου και γράφουμε τη ζητούμενη λύση της Εξ. (1.76), $\Psi(x,t)$, ως γινόμενο δύο συναρτήσεων

$$\Psi(x,t) = u(x) f(t) \quad (1.77)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (1.77) στην (1.76) και διαιρώντας δια Ψ , παίρνουμε

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [u(x) f(t)] + V(x) u(x) f(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [u(x) f(t)] \quad (1.78)$$

Ύστερα από χωρισμό των μεταβλητών, η Εξ. (1.78) γράφεται

$$\frac{1}{u(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} + V(x) u(x) \right] = i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial}{\partial t} f(t) \quad (1.79)$$

όπου το πρώτο μέλος είναι συνάρτηση μόνο του x και το δεύτερο μόνο του t . Για να ισχύει πάντα η (1.79), ανεξάρτητα από τις τιμές των x και t , θα πρέπει και τα δύο μέλη της να ισούνται με μια σταθερά, έστω E . Έχουμε επομένως τις δύο εξισώσεις:

¹³ Η απόδειξη δεν είναι ιδιαίτερα δύσκολη, απαιτεί όμως πολλές πράξεις και είναι κάπως κουραστική (βλ. και Κβαντική Φυσική Berkeley, § 8.56), και γι' αυτό δεν θα την δώσουμε εδώ. Μπορεί όμως κανείς να την βρει σε πολλά βιβλία Κβαντομηχανικής (βλ. Βιβλ. αναφορές), και στο <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qmech/Quantum/node36.html>.

$$\frac{1}{u(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x)u(x) \right] = E \quad (1.80)$$

και

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E \quad (1.81)$$

Η Εξ. (1.81) γράφεται και ως

$$\frac{1}{f(t)} df(t) = -\frac{i}{\hbar} E dt \quad (1.82)$$

και η λύση της είναι, όπως γνωρίζουμε, η

$$f(t) = C e^{-iEt/\hbar} \quad (1.83)$$

Έτσι, η γενική λύση της Εξ. (1.76) μπορεί τώρα να γραφεί με τη μορφή

$$\Psi(x,t) = u(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.84)$$

Συνηθίζεται να συμβολίζεται η γενική μορφή της πλήρους κυματοσυνάρτησης με Ψ κεφαλαίο, ενώ η ανεξάρτητη του χρόνου κυματοσυνάρτηση συμβολίζεται συνήθως με το πεζό ψ . Έχουμε λοιπόν, σύμφωνα με αυτόν τον συμβολισμό,

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.85)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (1.85) στην (1.76), παίρνουμε, για την *ανεξάρτητη του χρόνου Εξίσωση Schrödinger, σε μία διάσταση*:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (1.86)$$

Οι λύσεις αυτής της Εξίσωσης, οι ιδιοτιμές δηλαδή του τελεστή της ολικής ενέργειας, αντιστοιχούν στις *στάσιμες καταστάσεις (stationary states)* του συστήματος, σε καταστάσεις, δηλαδή, που έχουν μία καθορισμένη τιμή της ενέργειας. Ονομάζονται *στάσιμες*, γιατί το σύστημα παραμένει στην ίδια κατάσταση καθώς προχωράει ο χρόνος, με την έννοια ότι όλα τα παρατηρήσιμα μεγέθη του παραμένουν σταθερά και η *πυκνότητα πιθανότητας*, $|\Psi|^2$, παραμένει *επίσης σταθερή και ανεξάρτητη του χρόνου*.

Έχουμε πράγματι:

$$|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x,0) e^{-iEt/\hbar}|^2 = |\psi(x,0)|^2 e^{-iEt/\hbar} e^{iEt/\hbar} = |\psi(x,0)|^2 \quad (1.87)$$

Η $\psi(x)$ αναφέρεται συνήθως ως *κυματοσυνάρτηση στάσιμης κατάστασης*, παρ' όλο που η πλήρης κυματοσυνάρτηση διαφέρει από αυτήν κατά τον παράγοντα $e^{-iEt/\hbar}$. (Αυτό προϋποθέτει ότι και η Χαμιλτονιανή του συστήματος παραμένει σταθερή). *Οι κυματοσυναρτήσεις που αντιστοιχούν σε στάσιμες καταστάσεις είναι μόνον οι λύσεις της ανεξάρτητης του χρόνου Εξίσωσης Schrödinger (1.86)*. Προφανώς η πλήρης κυματοσυνάρτηση (Εξ. 1.85) δεν είναι μαθηματικώς σταθερή, αλλά μεταβάλλεται συνεχώς με τη μορφή στάσιμου κύματος. Η συχνότητα ταλάντωσης, ω , του στάσιμου κύματος, πολλαπλασιασμένη επί \hbar , δίνει την ενέργεια της κατάστασης.

Η Εξ. (1.86) γράφεται και ως [βλ. § 1.8.3, Εξ. (1.40)]

$$\hat{H}\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (1.88)$$

Από την Εξ. (1.88), συμπεραίνουμε ότι, αν ο τελεστής *Hamilton*, \hat{H} , εφαρμοστεί πάνω στη ζητούμενη κυματοσυνάρτηση, $\psi(x)$, μας δίνει την ίδια την $\psi(x)$, πολλαπλασιασμένη επί μια σταθερά, E , που είναι η τιμή της ολικής ενέργειας του συστήματος. Όπως τονίσαμε και πριν, μια στάσιμη κατάσταση στην Κβαντομηχανική θα πρέπει να είναι ιδιοσυνάρτηση του τελεστή \hat{H} , και να αντιστοιχεί σε μια καθορισμένη τιμή της ενέργειας, E .

Το γενικό μας πρόβλημα είναι, λοιπόν, να βρούμε τις κυματοσυναρτήσεις, $\psi(x)$, που πληρούν την Εξ. (1.88), καθώς και τις αντίστοιχες ιδιοτιμές τους, E , με άλλα λόγια να βρούμε τις ιδιοσυναρτήσεις και τις ιδιοτιμές του τελεστή \hat{H} , που χαρακτηρίζει ένα συγκεκριμένο σύστημα. Όπως θα δούμε στα επόμενα Κεφάλαια, σε κάθε τελεστή *Hamilton* αντιστοιχεί συνήθως ένα πλήθος από ιδιοσυναρτήσεις, ψ_n , και αντίστοιχες ιδιοτιμές, E_n . Σύμφωνα με όσα είπαμε και προηγουμένως (§ 1.11.3, είναι προφανές ότι, όταν ένα σύστημα βρίσκεται σε μια στάσιμη κατάσταση, $\psi_n(x)$, που αντιστοιχεί σε μια ιδιοτιμή της ενέργειας, E_n , όλες οι μετρήσεις της ενέργειας του συστήματος θα δίνουν πάντα την ίδια αυτή τιμή, E_n .

1.12.2 Ιδιότητες της κυματοσυνάρτησης

Θα απαριθμήσουμε, στη συνέχεια, τις γενικές ιδιότητες που πρέπει να έχει μια κυματοσυνάρτηση, για να είναι λύση της Εξίσωσης *Schrödinger* και για να αντιστοιχεί σε πραγματικά συστήματα:

- Συνθήκες συνέχειας: Για να έχει παντού λύση η Εξ. (1.86), είναι προφανές ότι η δεύτερη παράγωγος ($d^2\psi/dx^2$) δεν μπορεί να απειρίζεται σε καμία θέση, x . Αυτό σημαίνει ότι η πρώτη παράγωγος, $d\psi/dx$, και επομένως και η ίδια η $\psi(x)$, πρέπει να είναι παντού συνεχείς, έστω και αν το δυναμικό, $V(x)$, εμφανίζει σε ορισμένα σημεία ασυνέχειες.
- Οριακές συνθήκες: Για να είναι η λύση αποδεκτή, από φυσικής απόψεως, θα πρέπει να είναι περιορισμένη στον χώρο, θα πρέπει δηλαδή να μην απειρίζεται πουθενά, ούτε βέβαια και στο άπειρο. Αντίθετα, εφόσον αντιστοιχεί, εν γένει, σε κάποιο σύστημα εντοπισμένο ή περιορισμένο σε μια περιοχή του χώρου, θα πρέπει:

$$\psi(x) \rightarrow 0 \text{ όταν } x \rightarrow \infty$$

- Συνθήκη κανονικοποίησης: Για να παριστάνει η $|\psi|^2$ πυκνότητα πιθανότητας (βλ. § 1.6.3), θα πρέπει η ψ να ικανοποιεί τη συνθήκη κανονικοποίησης (Εξ. 1.20):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (1.20)$$

- Η ψ θα πρέπει να υπακούει στις αρχικές συνθήκες του προβλήματος.

Παρατήρηση Το μονοχρωματικό κύμα,

$$\psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} \quad (1.21)$$

δεν εκπληρώνει τις οριακές συνθήκες (b), ούτε και τη συνθήκη κανονικοποίησης (c), πράγμα που σημαίνει ότι κύμα με σαφώς καθορισμένη ορμή και ενέργεια δεν μπορεί να αντιστοιχεί σε φυσικώς πραγματοποιήσιμη κατάσταση σωματιδίου. Για να χειριστούμε μια τέτοια περίπτωση, μπορούμε να κλείσουμε το κύμα μέσα σε ένα τεράστιο “κουτί”, και να θεωρήσουμε ότι, έξω από το κουτί, η κυματοσυνάρτηση μηδενίζεται, χωρίς να στερήσουμε το πρόβλημα από τη γενικότητά του. Τα κύματα δεν θα είναι τότε ακριβώς, αλλά σχεδόν μονοχρωματικά. Μπορούμε επομένως να χρησιμοποιούμε τα επίπεδα κύματα της μορφής της Εξ. (1.21), αρκεί να θεωρούμε ότι δεν εκτείνονται από $-\infty$ έως $+\infty$, αλλά ότι μηδενίζονται έξω από κάποιο διάστημα ($-L/2, +L/2$), όσο μεγάλο θέλουμε. Θα έχουμε, δηλαδή:

$$|x| < |L|/2: \quad \psi(x) = Ce^{ikx} \quad \text{και} \quad |x| > |L|/2: \quad \psi(x) = 0$$

Κανονικοποιούμε τότε τη συνάρτηση αυτή, ως εξής:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = C^2 \int_{-L/2}^{+L/2} e^{-ikx} e^{+ikx} dx = C^2 L = 1 \quad (1.89)$$

από όπου προκύπτει

$$C = \sqrt{\frac{1}{L}} \quad (1.90)$$

Ο τύπος αυτός κανονικοποίησης μιας κυματοσυνάρτησης ονομάζεται “*κανονικοποίηση σε κουτί*” (“*Box normalization*”).

1.12.3 Ορθογωνιότητα των ιδιοσυναρτήσεων

Μπορεί να αποδειχθεί ότι οι λύσεις της Εξίσωσης *Schrödinger* είναι *ορθογώνιες (orthogonal)* μεταξύ τους, πράγμα που σημαίνει ότι, αν ψ_n και ψ_m αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές καταστάσεις του ίδιου συστήματος, θα έχουμε:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = 0 \quad \text{όταν } n \neq m \quad (1.91)$$

Συνδυάζοντας τις ιδιότητες της κανονικοποίησης (Εξ. 1.20) και της ορθογωνιότητας, (Εξ. 1.91) γράφουμε τη γενική σχέση:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = \delta_{nm} \quad (1.92)$$

όπου το δ_{nm} είναι το *σύμβολο του Kronecker*, που ορίζεται από τις σχέσεις

$$\delta_{nm} = 1 \quad \text{όταν } n = m \quad \text{και} \quad \delta_{nm} = 0 \quad \text{όταν } n \neq m \quad (1.93)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις που ικανοποιούν την Εξ. (1.92) ονομάζονται *ορθοκανονικές (orthonormal)*. Θα δούμε ότι, σε όλες τις περιπτώσεις που θα μελετήσουμε στα επόμενα Κεφάλαια, η Εξ. (1.92) ισχύει πάντα, και θα αποδείξουμε την ιδιότητα της ορθοκανονικότητας των ιδιοσυναρτήσεων ενός συστήματος για την περίπτωση του δυναμικού απείρου ύψους (§ 2.5.4).

1.13 Η εξαρτημένη από τον χρόνο Εξίσωση *Schrödinger*¹⁴

Έστω ότι έχουμε ένα σύστημα που περιγράφεται από μια Χαμιλτονιανή, H . Ας υποθέσουμε ότι λύσαμε την ανεξάρτητη του χρόνου Εξίσωση του *Schrödinger* (Εξ. 1.88) σε μία διάσταση:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.94)$$

και ότι βρήκαμε τις ιδιοσυναρτήσεις $\psi_n(x)$, της Χαμιλτονιανής και τις αντίστοιχες ιδιοτιμές τους, E_n . Οι λύσεις της πλήρους Εξίσωσης *Schrödinger*:

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (1.95)$$

θα είναι, προφανώς, οι

¹⁴ Για λόγους απλούστευσης εξετάζουμε τη μονοδιάστατη περίπτωση αλλά, προφανώς, ο ίδιος συλλογισμός και τα ίδια γενικά αποτελέσματα ισχύουν και στις τρεις διαστάσεις.

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \quad (1.96)$$

που αντιστοιχούν, όπως είδαμε, σε στάσιμες καταστάσεις, εφόσον το $|\Psi_n(x,t)|^2$ είναι ανεξάρτητο του χρόνου. Ισχύει, πράγματι, όπως αμέσως μπορεί να διαπιστώσει κανείς, ότι:

$$|\Psi_n(x,t)|^2 = |\psi_n(x)|^2 \quad (\text{ανεξάρτητο του } t) \quad (1.97)$$

Όμως οι κυματοσυναρτήσεις της Εξ. (1.96) δεν είναι οι μόνες λύσεις της Εξ. (1.95). Εύκολα μπορούμε να δείξουμε, με αντικατάσταση στην Εξ. (1.95), ότι οποιαδήποτε γραμμική υπέρθεση στάσιμων καταστάσεων (Εξ. 1.96), της μορφής, δηλαδή,

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \Psi_n(x,t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \quad (1.98)$$

είναι επίσης λύση της **εξαρτημένης από τον χρόνο** Εξίσωσης *Schrödinger* (Εξ. 1.95).

Οι συντελεστές του αναπτύγματος της Εξ. 1.98 δίνονται από την έκφραση

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \Psi(x,0) dx \quad (1.99)$$

όπου

$$\Psi(x,0) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad (1.100)$$

όπως μπορούμε να αποδείξουμε. Έχουμε, πράγματι, πολλαπλασιάζοντας, από αριστερά, την Εξ. (1.100) με $\psi_n^*(x)$ και ολοκληρώνοντας σε όλο τον χώρο:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \Psi(x,0) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \sum_m c_m \psi_m dx = \sum_m c_m \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = \sum_m c_m \delta_{nm} = c_n \quad (1.101)$$

λόγω της ορθοκανονικότητας (Εξ. 1.92) των ιδιοσυναρτήσεων της ενέργειας, ψ_n . Από τη στιγμή που έχουμε προσδιορίσει τα c_n , είμαστε πλέον σε θέση να γνωρίζουμε την εξέλιξη του συστήματος ως συνάρτηση του χρόνου, με τη βοήθεια της Εξ. (1.98).

Είναι προφανές ότι η **κυματοσυνάρτηση της Εξ. (1.98) δεν αποτελεί στάσιμη κατάσταση του συστήματος**. Με άλλα λόγια, δεν είναι ιδιοσυνάρτηση της ενέργειας, αφού δεν αντιστοιχεί σε καμία συγκεκριμένη ιδιοτιμή της ενέργειας, αλλά μόνο σε μια υπέρθεση ιδιοσυναρτήσεών της. Αυτό σημαίνει ότι, αν θελήσουμε να μετρήσουμε την ενέργεια μιας κατάστασης που περιγράφεται από την Εξ. (1.98) ή την (1.100), δεν θα βρούμε πάντα την ίδια τιμή. Εκείνο που μπορούμε όμως να κάνουμε, σύμφωνα με όσα έχουμε μάθει μέχρι τώρα, είναι να υπολογίσουμε τη μέση (ή αναμενόμενη) τιμή της ενέργειας, $\langle E \rangle$, που θα προκύψει από έναν μεγάλο αριθμό μετρήσεών της. Πράγματι, όπως δείξαμε στην § 1.11, η μέση τιμή ενός μεγάλου αριθμού μετρήσεων της τιμής μιας δυναμικής μεταβλητής, A , δίνεται από τη σχέση

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,t)^* \hat{A} \Psi(x,t) dx \quad (1.68)$$

Αφού ο τελεστής της ολικής ενέργειας είναι ο $\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, θα έχουμε για τη μέση τιμή της ολικής ενέργειας, E ,

$$\bar{E} \equiv \langle E \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,t)^* i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\Psi(x,t)] dx \quad (1.102)$$

και, στη συγκεκριμένη περίπτωση,

$$\begin{aligned} \bar{E} \equiv \langle E \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_n c_n^* \psi_n^* e^{i\frac{E_n t}{\hbar}} \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_m c_m \psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} \right) \right] dx = \\ &= \sum_n \sum_m \int_{-\infty}^{+\infty} c_n^* c_m \psi_n^* e^{i\frac{E_n t}{\hbar}} \psi_m \left[i\hbar \frac{(-iE_m)}{\hbar} e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} \right] dx = \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m E_m e^{i\frac{(E_n - E_m)t}{\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \delta_{nm} \end{aligned} \quad (1.103)$$

λόγω της ορθοκανονικότητας των ιδιοσυναρτήσεων, ψ_n, ψ_m . Έχουμε λοιπόν, τελικά,

$$\bar{E} \equiv \langle E \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \quad (1.104)$$

Από την άλλη μεριά, όπως αναφέραμε και προηγουμένως (§ 1.11.1) γνωρίζουμε από τη θεωρία των πιθανοτήτων ότι, αν κατά τη μέτρηση ενός μεγέθους, A , βρίσκουμε τιμές A_i , με αντίστοιχες πιθανότητες P_i , τότε η μέση τιμή της A θα δίνεται από τη σχέση

$$\bar{A} = \sum_i P_i A_i \quad (1.105)$$

Σύμφωνα με αυτή τη σχέση, θα έχουμε για τη μέση τιμή της ενέργειας, E :

$$\bar{E} = \sum_i P(E_i) E_i \quad (1.106)$$

όπου $P(E_i)$ είναι η πιθανότητα να μετρήσουμε την τιμή E_i . Από τη σύγκριση των Εξ. (1.104) και (1.106) συνάγουμε το εξής πολύ ενδιαφέρον συμπέρασμα:

*Αν ένα σύστημα βρίσκεται σε μια **τυχούσα** κατάσταση, Ψ , που εκφράζεται ως γραμμική υπέρθεση ιδιοκαταστάσεων, Ψ_n , του τελεστή της ολικής ενέργειας του συστήματος, τα μόνα πιθανά αποτελέσματα των μετρήσεων της ενέργειάς του θα είναι οι ιδιοτιμές, E_n , του τελεστή της ολικής ενέργειας· και η πιθανότητα να μετρήσουμε μια συγκεκριμένη ιδιοτιμή, E_n , δίνεται από το τετράγωνο του μέτρου του συντελεστή, c_n , του αναπτύγματος της Εξ. 1.98).*

Βρίσκουμε πράγματι :

$$P(E_n) = |c_n|^2 \quad (1.107)$$

Είναι προφανές ότι, αν η $\Psi(x,t)$ είναι κανονικοποιημένη, θα πρέπει

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (1.108)$$

αφού τα $|c_n|^2$ εκφράζουν πιθανότητα. Η Εξ. (1.108) μπορεί εύκολα να αποδειχθεί, ύστερα από μερικές πράξεις.

Θα δούμε στο Κεφ. V, όπου θα διατυπώσουμε τα θεμελιώδη αιτήματα της Κβαντομηχανικής, ότι η πάρα πάνω πρόταση δεν ισχύει μόνο για τον τελεστή *Hamilton*, \hat{H} , αλλά και για οποιονδήποτε τελεστή που αντιστοιχεί σε παρατηρήσιμο μέγεθος (όπως ορμή, κινητική ενέργεια, δυναμική ενέργεια, στροφορμή) και αποτελεί ένα από τα θεμελιώδη αιτήματα της Κβαντομηχανικής.

Όλα τα προβλήματα που θα μας απασχολήσουν από εδώ και πέρα θα έχουν ως αντικείμενο τη λύση της Εξ. (1.86) σε διάφορες περιπτώσεις. Όπως θα δούμε, η Εξίσωση *Schrödinger* μπορεί να λυθεί ακριβώς μόνο για πολύ απλά συστήματα, όπως: σταθερό δυναμικό, αρμονικό ταλαντωτή, άτομο του υδρογόνου. Και στις τρεις αυτές περιπτώσεις, οι λύσεις καταλήγουν σε αποτελέσματα που είναι σε απόλυτη συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά, και ερμηνεύουν όλα εκείνα τα φαινόμενα που δεν ήταν δυνατόν να εξηγηθούν με την Κλασική Φυσική.

Για τα πιο πολύπλοκα συστήματα καταφεύγουμε σε κατάλληλες προσεγγιστικές μεθόδους (προσέγγιση *WKB*, μέθοδος διαταραχών, μέθοδος μεταβολών), με τις οποίες όμως δεν θα ασχοληθούμε σε αυτό το σύγγραμμα.

Οι ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές που προκύπτουν από τη λύση (αυστηρή ή προσεγγιστική) της Εξίσωσης *Schrödinger*, για διάφορα συστήματα, μπορούν να ελεγχθούν πειραματικά. Στο πεδίο της μη σχετικιστικής Φυσικής δεν υπάρχει, μέχρι σήμερα, καμία περίπτωση ασυμφωνίας μεταξύ των τιμών που υπολογίζονται με τη λύση της Εξίσωσης *Schrödinger* και των ποσοτήτων (οπτικά φάσματα, πιθανότητες μετάβασης) που έχουν μετρηθεί πειραματικά.

1.14 Βασικά συμπεράσματα

Από όλα όσα αναφέραμε σε αυτό το Κεφάλαιο, καταλήγουμε σε μια πολύ σημαντική διαφορά ανάμεσα στην *Κλασική* και την *Κβαντική Φυσική*. Ενώ στην πρώτη μπορούμε να έχουμε πλήρη γνώση όλων των μεγεθών που χαρακτηρίζουν την κίνηση ενός σωματιδίου (ενέργεια, ορμή, θέση κτλ.), στην περίπτωση της *Κβαντικής Φυσικής* είναι αδύνατον να γνωρίζουμε με ακρίβεια όλα τα παραπάνω μεγέθη, με άλλα λόγια είναι, εν γένει, αδύνατον να προβλέψουμε με βεβαιότητα ποια ακριβώς θα είναι η έκβαση ενός πειράματος ή ποιο θα είναι το αποτέλεσμα της μέτρησης ενός μεγέθους. Το μόνο που μπορούμε να προβλέψουμε είναι η πιθανότητα να προκύψει ένα συγκεκριμένο αποτέλεσμα κατά τη μέτρηση, καθώς και ποια θα είναι η μέση ή αναμενόμενη τιμή ενός μεγάλου πλήθους μετρήσεων του μεγέθους αυτού.

Τελειώνουμε αυτό το Κεφάλαιο με ένα χιουμοριστικό ποίημα του γνωστού Γερμανού Φυσικού και Φυσικοχημικού *Erich Hückel* ([Erich Armand Arthur Joseph Hückel](#)), το οποίο αναφέρεται στην κυματοσυνάρτηση Ψ και, φυσικά, στον *Erwin Schrödinger*. Μεταφρασμένο στα Αγγλικά, από τον επίσης πολύ γνωστό Ελβετό Φυσικό *Felix Bloch* ([Felix Bloch](#)) (Βραβείο Nobel 1952), το ποίημα έχει ως εξής:

Erwin with his *psi* can do
Calculations quite a few.
But one thing has not been seen:
Just what does *psi* really mean?

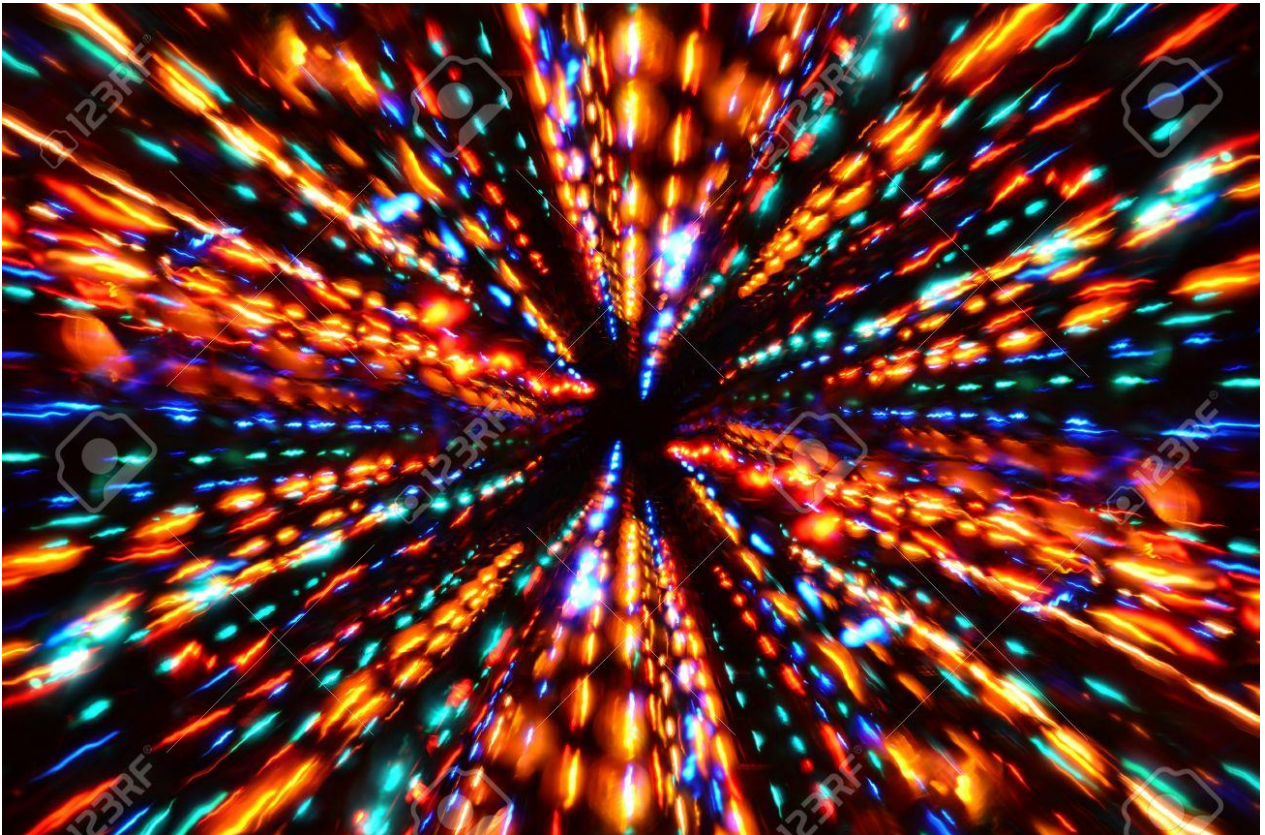
Ο *Erwin* με το *psi* του μπορεί
υπολογισμούς να κάνει αρκετούς.
Ένα πράγμα όμως δεν έχουμε δει:
τι ακριβώς σημαίνει αυτό το *psi*;

Ο ίδιος ο *Erwin Schrödinger*, μιλώντας αργότερα για την Κβαντομηχανική, φέρεται ότι είπε: "*I do not like it, and I am sorry I ever had anything to do with it*"¹⁵.

¹⁵ "Δεν μου αρέσει, και λυπάμαι που κάποτε είχα κάποια σχέση με αυτήν".

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΜΙΑ ΔΙΑΣΤΑΣΗ



Μία από τις πολλές καλλιτεχνικές απεικονίσεις του φαινομένου της σήραγγας.

http://www.123rf.com/photo_11424696_multi-colored-explosion-of-lights-tunnel-effect-wallpaper.html.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΜΙΑ ΔΙΑΣΤΑΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Θεωρούμε την κίνηση ενός σωματιδίου, με μάζα m , πάνω στον άξονα x , κάτω από την επίδραση ενός πεδίου με δυναμικό $V(x)$, και αναζητούμε τις στάσιμες καταστάσεις τού συστήματος, τις ιδιοσυναρτήσεις δηλαδή του τελεστή της ολικής ενέργειας, \hat{H} . Ξαναγράφουμε την ανεξάρτητη του χρόνου Εξίσωση *Schrödinger* (Εξ. 1.88) σε μία διάσταση

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1)$$

Οι ιδιοτιμές της ενέργειας, E , καθώς και οι αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις τού συστήματος, εξαρτώνται προφανώς από τη μορφή του δυναμικού, $V(x)$. Θα εξετάσουμε, στη συνέχεια, διάφορες απλές μορφές δυναμικού, ξεκινώντας από την περίπτωση του σταθερού (ή μηδενικού) δυναμικού.

2.2 Σταθερό δυναμικό

Αυτή είναι η απλούστερη δυνατή περίπτωση και αντιστοιχεί στην κίνηση ενός ελεύθερου σωματιδίου. Πράγματι, εφόσον το V είναι ανεξάρτητο του x , δεν ασκείται καμία δύναμη, F , πάνω στο σωματίδιο. Έχουμε, δηλαδή

$$F = -\frac{dV}{dx} = 0 \quad (2.2)$$

Η Εξίσωση *Schrödinger* θα έχει τη μορφή

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.3)$$

που γράφεται επίσης ως

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = (E - V_0)\psi(x) \quad (2.4)$$

Γνωρίζουμε ότι οι λύσεις της Εξ. (2.4) θα είναι της μορφής

$$\psi(x) = Ae^{ikx} \quad (2.5)$$

ενώ οι πλήρεις λύσεις, ως συνάρτηση του χρόνου, δίνονται από τη σχέση

$$\Psi(x,t) = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (2.6)$$

και αντιστοιχούν σε οδεύοντα κύματα κατά τον άξονα x . Η τιμή του k υπολογίζεται από τη σχέση

$$k = \pm \frac{p}{\hbar} = \pm \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V)} \quad (2.7)$$

όπου το $+$ στην Εξ. (2.7) αντιστοιχεί σε οδεύοντα κύματα (βλ. Σχ. 1.7) κατά τις θετικές τιμές του x (προς τα δεξιά στο σχήμα), ενώ το $-$ αντιστοιχεί σε οδεύοντα κύματα κατά τις αρνητικές τιμές του x (προς τα αριστερά στο σχήμα).

Οι ιδιοτιμές της ενέργειας, $E = \hbar\omega$, μπορούν να πάρουν οποιαδήποτε τιμή, αρκεί βέβαια $E > V_0$. Το ίδιο ισχύει για τις ιδιοτιμές της ορμής, $p = \pm \hbar k = \sqrt{2m(E - V)}$, εφόσον δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς την κίνηση του σωματιδίου. Αν, όμως, είχαμε $E < V$, η τιμή της ορμής θα ήταν φανταστικός αριθμός και δεν θα αντιστοιχούσε, φυσικά, σε κινούμενο σωματίδιο.

Υπενθυμίζουμε ότι, για να κανονικοποιήσουμε την κυματοσυνάρτηση της Εξ. (2.5), θα πρέπει να καταφύγουμε στην “κανονικοποίηση σε κουτί” [βλ. § 1.12.2, Εξ. (1.89 και 1.90)].

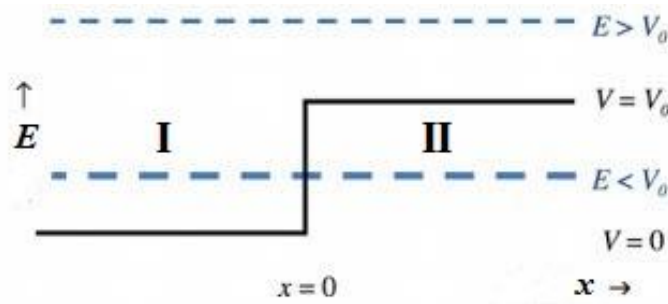
2.3 Βαθμίδα (σκαλοπάτι) δυναμικού

Η αμέσως πιο σύνθετη περίπτωση δυναμικού είναι το σκαλοπάτι (ή βαθμίδα) δυναμικού (*potential step*), την οποία θα μελετήσουμε τώρα. Έστω ότι το σωματίδιό μας κινείται μέσα σε ένα δυναμικό της μορφής του Σχ. 2.1, όπου έχουμε:

$$\begin{array}{ll} \text{Περιοχή I:} & x < 0, & V(x) = 0 \\ \text{Περιοχή II:} & x > 0, & V(x) = V_0 \end{array}$$

Εδώ διακρίνουμε δύο περιπτώσεις, τις οποίες θα εξετάσουμε χωριστά:

(Α) την περίπτωση $E > V_0$ και (Β) την περίπτωση $E < V_0$.



Σχήμα 2.1 Σωματίδιο, με ενέργεια E , κινείται μέσα στο δυναμικό του σχήματος. Η συνεχής μαύρη γραμμή παριστάνει το δυναμικό, V , και η οριζόντια διακεκομμένη γαλάζια ευθεία παριστάνει την τιμή της ολικής ενέργειας, E , η οποία μπορεί να είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη του V_0 . Στην περιοχή I, έχουμε $V = 0$, ενώ στην περιοχή II, $V = V_0$. (http://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130_notes/node149.html).

2.3.1 Περίπτωση (Α): $E > V_0$

Σύμφωνα με την Κλασική Φυσική, στην περίπτωση αυτή όλα τα σωματίδια περνούν στην περιοχή II, με μικρότερη όμως ταχύτητα από αυτήν που είχαν στην περιοχή I. Πράγματι, η ταχύτητά τους

στην περιοχή I είναι ίση με $v_I = \frac{\sqrt{2E}}{m}$, ενώ στην περιοχή II θα ισούται με

$$v_{II} = \frac{\sqrt{2(E - V_0)}}{m} < v_I$$

Για να λύσουμε το κβαντικό πρόβλημα, θεωρούμε χωριστά τις δύο περιοχές, I και II, και υποθέτουμε ότι τα σωματίδια έρχονται από αριστερά.

Περιοχή I $x < 0, V = 0$

Στην περιοχή αυτή, το σωματίδιο συμπεριφέρεται ως ελεύθερο και υπακούει, στην εξίσωση:

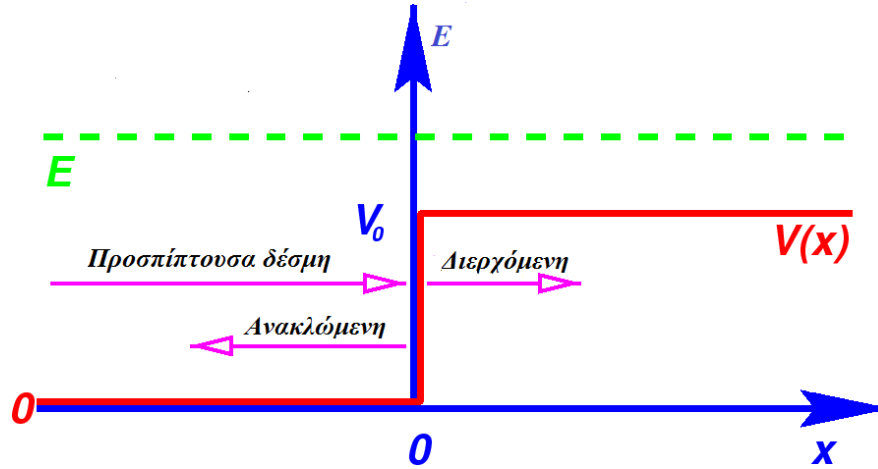
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_I(x)}{dx^2} = E\psi_I(x) \quad (2.8)$$

η γενική λύση της οποίας είναι

$$\psi_I(x) = Ae^{ik_I x} + Be^{-ik_I x} \quad (2.9)$$

που αποτελείται από την υπέρθεση δύο οδοντών κυμάτων: Ο πρώτος όρος της, $Ae^{ik_I x}$, αντιστοιχεί στο προσπίπτον κύμα, το οποίο κινείται από τα αριστερά προς τα δεξιά, ενώ ο δεύτερος όρος, $Be^{-ik_I x}$, αντιστοιχεί στο ανακλώμενο κύμα, το οποίο κινείται από τα δεξιά προς τα αριστερά. Το k_I ισούται, φυσικά, με

$$k_I = \frac{p}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad (2.10)$$



Σχήμα 2.2 Δέσμη σωματιδίων, με ενέργεια $E > V_0$, έρχεται από αριστερά και προσπίπτει στη βαθμίδα δυναμικού του σχήματος. Σε αντίθεση με την κλασική εικόνα, μερικά σωματίδια ανακλώνται στη θέση $x = 0$, και επιστρέφουν προς τα αριστερά, ενώ τα υπόλοιπα διέρχονται και διαδίδονται προς τα δεξιά. http://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130_notes/node149.html.

Περιοχή II $x > 0, V = V_0 < E$

Στην περιοχή αυτή, το σωματίδιο υπακούει στην εξίσωση

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}(x)}{dx^2} = (E - V_0) \psi_{II}(x) \quad (2.11)$$

η γενική λύση της οποίας είναι

$$\psi_{II}(x) = Ce^{ik_{II}x} + De^{-ik_{II}x} \quad (2.12)$$

όπου

$$k_{II} = \frac{k_{II}}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} < k_I \quad (2.13)$$

Ο πρώτος όρος της Εξ. (2.12), $Ce^{ik_{II}x}$, αντιστοιχεί στο διερχόμενο κύμα, το οποίο κινείται από τα αριστερά προς τα δεξιά, ενώ ο δεύτερος όρος, $De^{-ik_{II}x}$, θα έπρεπε να αντιστοιχεί σε ένα κύμα που κινείται από τα δεξιά προς τα αριστερά. Όμως στην περιοχή II δεν έρχονται σωματίδια από δεξιά, ούτε ανακλώνται πουθενά, επομένως $D = 0$. Έχουμε, λοιπόν, απλώς:

$$\psi_{II}(x) = Ce^{ik_{II}x} \quad (2.14)$$

Προσδιορισμός των συντελεστών A, B και C

Σύμφωνα με τις συνθήκες συνεχείας (βλ. § 1.12.2) για την κυματοσυνάρτηση, ψ , θα πρέπει να ισχύουν οι σχέσεις

$$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0) \quad \text{και} \quad \frac{d\psi_I(x=0)}{dx} = \frac{d\psi_{II}(x=0)}{dx} \quad (2.15)$$

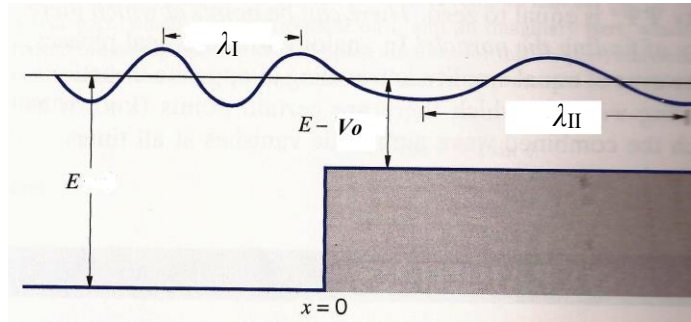
από τις οποίες προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις μεταξύ των συντελεστών A , B και C :

$$A + B = C \quad \text{και} \quad k_I(A + B) = k_{II}C \quad (2.16)$$

από όπου παίρνουμε τελικά

$$B = \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} A \quad \text{και} \quad C = \frac{2k_I}{k_I + k_{II}} A \quad (2.17)$$

Το ότι $B \neq 0$ σημαίνει ότι, σε αντίθεση με την κλασική εικόνα, μερικά σωματίδια ανακλώνται στη θέση $x = 0$. Οι μορφές των ψ_I και ψ_{II} δίνονται στο Σχ. 2.4. Παρατηρούμε ότι το μήκος κύματος της ψ_I ($\lambda_I = 2\pi/k_I$) είναι μικρότερο από της ψ_{II} ($\lambda_{II} = 2\pi/k_{II}$), πράγμα που συμβαίνει επειδή $k_I > k_{II}$ (βλ. Εξ. 2.10 και 2.13). Συνέπεια τού $k_I > k_{II}$ είναι και το ότι τα σωματίδια στην περιοχή I έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα και ορμή από εκείνα της περιοχής II, όπως άλλωστε προβλέπει και η κλασική εικόνα.



Σχήμα 2.3 Η κυματοσυνάρτηση, $\psi(x)$, για ένα σωματίδιο με ενέργεια $E > V_0$, που κινείται μέσα στο δυναμικό τού Σχ. 2.1. Το μήκος κύματος κατά *de Broglie* μεταβάλλεται από λ_I σε λ_{II} , όταν το σωματίδιο διασχίζει το σκαλοπάτι, αλλά οι συναρτήσεις $\psi(x)$ και $d\psi(x)/dx$ είναι συνεχείς στο σημείο $x = 0$. Το μήκος κύματος, λ_{II} , στην περιοχή πάνω από το σκαλοπάτι, είναι μεγαλύτερο από το λ_I . Η γραμμοσκιασμένη περιοχή, για $x > 0$, είναι κλασικά απαγορευμένη για το σωματίδιο, όταν $E < V_0$.

Η μερική ανάκλαση και μερική διέλευση της ψ , στο σημείο ασυνέχειας, $x = 0$, είναι ένα καθαρά κυματικό φαινόμενο, το οποίο παρατηρείται, όπως γνωρίζουμε, σε όλα τα κύματα, ηλεκτρομαγνητικά (φως, μικροκύματα), ακουστικά, υδατικά κτλ., όταν περνούν από ένα μέσον σε ένα άλλο, με διαφορετικές ιδιότητες. Είναι, πράγματι, γνωστό ότι το φως εν μέρει ανακλάται και εν μέρει διαθλάται, όταν μεταβαίνει από ένα μέσον (1) σε ένα άλλο (2) με διαφορετικό δείκτη διάθλασης, n , ανεξάρτητα από το αν $n_1 > n_2$ ή $n_1 < n_2$.

Συντελεστές ανάκλασης και διέλευσης

Η τιμή του συντελεστή, A , στις Εξ. (2.9) και (2.16) εξαρτάται από τις αρχικές συνθήκες τού προβλήματος. Πράγματι, το $|A|^2$ δίνει την πιθανότητα, ανά μονάδα μήκους, να συναντήσουμε το σωματίδιό μας στην περιοχή I, και να έρχεται από τα αριστερά. Αν έχουμε, επομένως, μια δέσμη N σωματιδίων, το $N|A|^2$ θα μας δίνει τον αριθμό των σωματιδίων που προσπίπτουν, από αριστερά, πάνω στην ασυνέχεια. Το $N|B|^2$ θα μας δίνει, αντιστοίχως, τον αριθμό των σωματιδίων που ανακλώνται πάνω στην ασυνέχεια (και οδεύουν προς τα αριστερά) και το $N|C|^2$ τον αριθμό των σωματιδίων που διέρχονται μέσα από την ασυνέχεια (και οδεύουν προς τα δεξιά). Η ροή των

σωματιδίων (σωματίδια/s), σε κάθε περίπτωση, θα δίνεται, προφανώς, από το γινόμενο του αριθμού των σωματιδίων επί την ταχύτητά τους σε κάθε περιοχή. Θα έχουμε λοιπόν:

$$\text{Ροή προσπίπτοντων σωματιδίων} = N|A|^2 v_I, \text{ όπου } v_I = p_I/m = \hbar k_I/m \quad (2.18)$$

$$\text{Ροή ανακλωμένων σωματιδίων} = N|B|^2 v_I, \text{ όπου } v_I = p_I/m = \hbar k_I/m \quad (2.19)$$

$$\text{Ροή διερχομένων σωματιδίων} = N|C|^2 v_{II}, \text{ όπου } v_{II} = p_{II}/m = \hbar k_{II}/m \quad (2.20)$$

Ο **συντελεστής ανάκλασης (Reflection coefficient)**, R , θα είναι ίσος με το πηλίκον των ανακλωμένων προς τα προσπίπτοντα σωματίδια, στη μονάδα του χρόνου, ενώ ο **συντελεστής διέλευσης (Transmission coefficient)**, T , θα είναι ίσος με το πηλίκον των διερχομένων προς τα προσπίπτοντα σωματίδια, στη μονάδα του χρόνου. Έχουμε, επομένως

$$R = \frac{N|B|^2 v_I}{N|A|^2 v_I} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} \right)^2 < 1 \quad (2.21)$$

και

$$T = \frac{N|C|^2 v_{II}}{N|A|^2 v_I} = \frac{|C|^2 k_{II}}{|A|^2 k_I} = \left(\frac{2k_I}{k_I + k_{II}} \right)^2 \frac{k_{II}}{k_I} = \frac{4k_I k_{II}}{(k_I + k_{II})^2} < 1 \quad (2.22)$$

Πολύ εύκολα μπορούμε να αποδείξουμε ότι $R + T = 1$, όπως και κλασικά απαιτείται, εφόσον ο συνολικός αριθμός σωματιδίων στη μονάδα του χρόνου θα πρέπει να διατηρείται σταθερός.

Παρατηρούμε ότι, όταν $V_0 \rightarrow 0$ ή $E \rightarrow \infty$, τότε $k_{II} \rightarrow k_I$, οπότε $R \rightarrow 0$ και $T \rightarrow 1$. Όταν, δηλαδή, το σκαλοπάτι είναι πολύ χαμηλό ή η ενέργεια πολύ μεγάλη, όλα σχεδόν τα σωματίδια περνούν πάνω από το σκαλοπάτι, όπως προβλέπει η κλασική περίπτωση.

Όπως βλέπουμε στις Εξ. (2.21) και (2.22), οι συντελεστές ανάκλασης, R , και διέλευσης, T , είναι συμμετρικές συναρτήσεις ως προς k_I και k_{II} . Αυτό σημαίνει ότι ένα σωματίδιο, που ταξιδεύει από την αντίθετη κατεύθυνση και με την ίδια ολική ενέργεια, έχει ακριβώς την ίδια πιθανότητα να ανακλαστεί (ή να περάσει) από το σκαλοπάτι. Με άλλα λόγια, από τη στιγμή που $E > V_0$, οι συντελεστές διάδοσης και ανάκλασης είναι ανεξάρτητοι από την κατεύθυνση προσπτώσεως.

2.3.2 Περίπτωση (B): $E < V_0$

Σύμφωνα με την Κλασική Μηχανική, τα σωματίδια δεν μπορούν να βρεθούν στην περιοχή II, των θετικών τιμών του x , γιατί εκεί η κινητική τους ενέργεια, $T = E - V_0$, θα είναι αρνητική, πράγμα που σημαίνει ότι η ορμή και η ταχύτητά τους θα έχουν φανταστικές τιμές. Με άλλα λόγια, η περιοχή II, γραμμοσκιασμένη στο Σχ. 2.3, είναι απαγορευμένη για ένα κλασικό σωματίδιο.

Για να λύσουμε το κβαντικό πρόβλημα, θα πρέπει να γράψουμε, και πάλι, χωριστά την Εξίσωση *Schrödinger* για τις περιοχές I ($x < 0$) και II ($x > 0$).

Περιοχή I: $x < 0, V = 0$

Στην περιοχή αυτή, το σωματίδιο συμπεριφέρεται ως ελεύθερο και υπακούει στην εξίσωση

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I(x)}{dx^2} = E \psi_I(x) \quad (2.23)$$

η γενική λύση της οποίας είναι

$$\psi_I(x) = A e^{ik_1 x} + B e^{-ik_1 x} \quad (2.24)$$

Η Εξ. (2.24) αποτελείται, και πάλι, από την υπέρθεση δύο οδεύοντων κυμάτων: Ο πρώτος όρος, $A e^{ik_1 x}$, αντιστοιχεί στο προσπίπτον κύμα, το οποίο κινείται από τα αριστερά προς τα δεξιά, ενώ ο

δεύτερος όρος, Be^{-ikx} , αντιστοιχεί στο ανακλώμενο κύμα, το οποίο κινείται από τα δεξιά προς τα αριστερά. Το k ισούται, φυσικά, με

$$k_I = \frac{p}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad (2.25)$$

Περιοχή II : $x > 0, V = V_0 > E$

Στην περιοχή αυτή, το σωματίδιο υπακούει στην εξίσωση

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} = (V_0 - E)\psi_{II}(x) \quad (2.26)$$

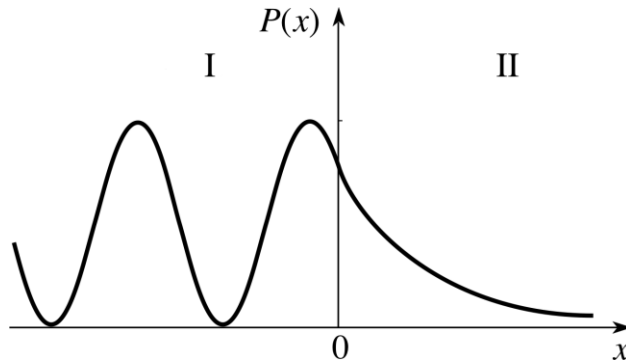
η γενική λύση της οποίας είναι

$$\psi_{II}(x) = Ce^{-\alpha x} + De^{\alpha x} \quad (2.27)$$

όπου

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (2.28)$$

Η λύση (Εξ. 2.27) αποτελείται από την υπέρθεση δύο εκθετικών συναρτήσεων, από τις οποίες η πρώτη, $Ce^{-\alpha x}$, φθίνει εκθετικά ως προς x , ενώ η δεύτερη, $De^{\alpha x}$, αυξάνει εκθετικά. Αυτό θα σήμαινε ότι και το τετράγωνο αυτού του όρου θα αυξάνει εκθετικά με το x , και θα τείνει στο ∞ όταν το x τείνει στο ∞ . Μια τέτοια λύση, όμως, δεν είναι φυσικώς παραδεκτή, γιατί έρχεται σε αντίθεση με τις οριακές συνθήκες (βλ. § 1.12.2b), θα σήμαινε δηλαδή ότι η πιθανότητα να συναντήσουμε το σωματίδιό μας στο ∞ απειρίζεται. Ο δεύτερος όρος της Εξ. (2.27) πρέπει, λοιπόν, να αποκλειστεί (άρα $D = 0$), γιατί δεν έχει φυσικό νόημα, και παραμένει μόνον ο πρώτος όρος, $Ce^{-\alpha x}$.



Σχήμα 2.4 (α) Η πυκνότητα πιθανότητας, $P(x) = |\psi(x)|^2$, να συναντήσουμε, γύρω από τη θέση x , ένα σωματίδιο με ενέργεια $E < V_0$, που κινείται μέσα στο δυναμικό του Σχ. 2.1. Το σημείο $x = 0$, στο οποίο η τιμή του V από 0 γίνεται ίση με V_0 , αποτελεί το όριο μεταξύ επιτρεπόμενης και κλασικά απαγορευμένης περιοχής. Η κυματοσυνάρτηση, άρα και η πιθανότητα, μειώνονται εκθετικά μέσα στην κλασικά απαγορευμένη περιοχή, αλλά οι συναρτήσεις $\psi(x)$ και $d\psi(x)/dx$ είναι συνεχείς στο σημείο $x = 0$. (http://www.met.reading.ac.uk/pplato2/h-flap/phys11_1.html).

Η μόνη φυσικώς παραδεκτή λύση στην (κλασικώς απαγορευμένη) περιοχή II είναι, επομένως, η

$$\psi_{II}(x) = Ce^{-\alpha x} \quad (2.29)$$

και η πιθανότητα, $P_{II}(x)$, να συναντήσουμε το σωματίδιο στην περιοχή αυτή δεν είναι μηδέν (σε αντίθεση με την κλασική περίπτωση) αλλά δίνεται από τη σχέση:

$$P_{II}(x) = \psi_{II}^2 = C^2 e^{-2\alpha x} \quad (2.30)$$

που, όπως βλέπουμε στο Σχ. 2.4, μειώνεται μεν πολύ γρήγορα όσο αυξάνει το x , αλλά δεν μηδενίζεται στο σημείο $x = 0$, όπως συμβαίνει στην κλασική περίπτωση. Υπάρχει επομένως κάποια πιθανότητα να συναντήσουμε σωματίδια μέσα στην κλασικά απαγορευμένη περιοχή.

Προσδιορισμός των συντελεστών A , B και C

Οι συνθήκες συνεχείας, στη θέση $x = 0$, δίνουν

$$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0) \quad \text{και} \quad \frac{d\psi_I(x=0)}{dx} = \frac{d\psi_{II}(x=0)}{dx} \quad (2.31)$$

από τις οποίες προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις μεταξύ των συντελεστών A , B και C :

$$A + B = C \quad \text{και} \quad ik_I(A - B) = -\alpha C \quad (2.32)$$

$$\text{ή} \quad B = A \frac{ik_I + \alpha}{ik_I - \alpha} \quad \text{και} \quad C = A \frac{2ik_I}{ik_I - \alpha} \quad (2.33)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξ. (2.33) στις (2.24) και (2.29), παίρνουμε

$$\psi_I(x) = A \left(e^{ik_I x} + \frac{ik_I + \alpha}{ik_I - \alpha} e^{-ik_I x} \right) \quad \text{και} \quad \psi_{II}(x) = A \left(\frac{2ik_I}{ik_I - \alpha} \right) e^{-\alpha x} \quad (2.34)$$

Το πρώτο σκέλος της ψ_I αντιστοιχεί στο προσπίπτον κύμα και το δεύτερο στο ανακλώμενο. Η πιθανότητα, ανά μονάδα μήκους, να βρούμε ένα ανακλώμενο σωματίο στην περιοχή I ισούται με το τετράγωνο του μέτρου του δεύτερου σκέλους της ψ_I :

$$|A|^2 \left(\frac{ik_I + \alpha}{ik_I - \alpha} e^{-ik_I x} \right) \left(\frac{ik_I + \alpha}{ik_I - \alpha} e^{-ik_I x} \right)^* = |A|^2 \left(\frac{ik_I + \alpha}{ik_I - \alpha} e^{-ik_I x} \right) \left(\frac{-ik_I + \alpha}{-ik_I - \alpha} e^{-ik_I x} \right) = |A|^2 \quad (2.35)$$

είναι ίση, επομένως, με την πιθανότητα να συναντήσουμε ένα προσπίπτον σωματίδιο στην ίδια περιοχή. Αυτό σημαίνει ότι, όσα σωματίδια προσπίπτουν στο σκαλοπάτι, άλλα τόσα ανακλώνται, έστω και αν μερικά από αυτά διεισδύουν μέσα στην κλασικά απαγορευμένη περιοχή II (Σχ. 2.4). Στην ουσία, τίποτε δεν περνάει, τίποτε δεν οδεύει, αφού η ορμή στην περιοχή II είναι ένας φανταστικός αριθμός. Έχουμε επομένως *διείσδυση σωματιδίων, αλλά όχι διέλευση*.

Όταν το V_0 αυξάνει, αυξάνει και το α (Εξ. 2.28), οπότε η $|\psi_{II}(x)|^2$ τείνει ταχύτερα στο μηδέν, για μια συγκεκριμένη ενέργεια, E , του σωματιδίου. Στο όριο, όπου $V_0 \rightarrow \infty$, θα έχουμε και $\alpha \rightarrow \infty$, οπότε $|\psi_{II}(x)|^2 \rightarrow 0$, για όλες τις τιμές του $x \geq 0$. Στην περίπτωση αυτή, $B = -A$, οπότε η $\psi_I(x)$ θα ισούται με

$$\psi_I(x) = A (e^{ik_I x} - e^{-ik_I x}) = 2iA \sin(k_I x) = A' \sin(k_I x) \quad (2.36)$$

που αντιπροσωπεύει ένα στάσιμο κύμα και αντιστοιχεί ακριβώς στην περίπτωση μιας χορδής με το ένα άκρο της στερεωμένο, ή ενός ηχητικού σωλήνα με το ένα άκρο του κλειστό (βλ. Βιβλιογραφική αναφορά [2], § 15.7).

2.3.3 Σύνδεση με την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg

Η διείσδυση σωματιδίων μέσα στην περιοχή II οφείλεται στην κυματική φύση της πιθανότητας, και εύκολα μπορούμε να δείξουμε ότι η απόσταση διείσδυσης μέσα στην περιοχή αυτή είναι σε απόλυτη συνέπεια με την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg. Πράγματι, η πυκνότητα πιθανότητας στην περιοχή II είναι $|\psi_{II}|^2$, που σύμφωνα με την Εξ. (2.34) είναι ανάλογη του $e^{-2\alpha x}$.

Αν ορίσουμε ένα αντιπροσωπευτικό **βάθος διείσδυσης**, Δx , ως την απόσταση στην οποία η πυκνότητα της πιθανότητας έχει μειωθεί στο $1/e$ της αρχικής της τιμής, θα έχουμε τη σχέση

$$e^{-2\alpha\Delta x} = e^{-1}$$

από την οποία προκύπτει

$$\Delta x = \frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (2.36)$$

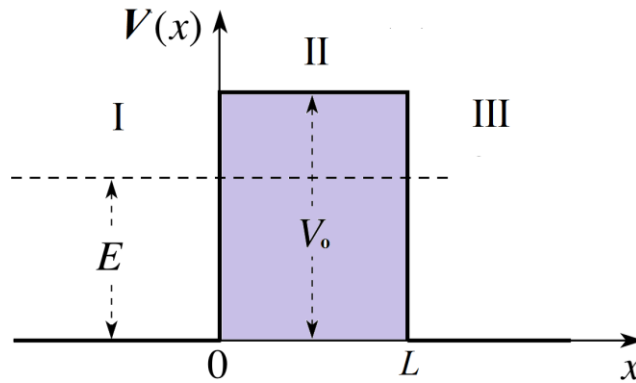
Σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας, όταν γνωρίζουμε ότι ένα σωματίδιο βρίσκεται μέσα σε ένα διάστημα από 0 έως Δx , η αβεβαιότητα, Δp , ως προς την ορμή του θα είναι

$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x} = 2\hbar \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = 2\sqrt{2m(V_0 - E)} \quad (2.37)$$

που είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ορμή την οποία χρειάζεται το σωματίδιο ώστε να αποκτήσει την κινητική ενέργεια $\Delta E = (V_0 - E)$, που απαιτείται, για να περάσει πάνω από το σκαλοπάτι της περιοχής II. Με άλλα λόγια, μπορούμε να πούμε ότι, αν η μέτρησή μας “βρει” το σωματίδιο στην περιοχή II, αυτό σημαίνει ότι θα του έχει δώσει τόση ορμή, ώστε να έχει περάσει πάνω από το σκαλοπάτι, και να βρίσκεται, επομένως, σε επιτρεπόμενη περιοχή.

2.4 Φράγμα δυναμικού

Έστω ότι το σωματίδιό μας κινείται μέσα σε ένα δυναμικό της μορφής του Σχ. 2.5, όπου έχουμε τις ακόλουθες περιοχές:



Σχήμα 2.5 Σωματίδιο, με ενέργεια E , κινείται μέσα στο δυναμικό του σχήματος. Η συνεχής γραμμή παριστάνει το δυναμικό, V , και η διακεκομμένη οριζόντια ευθεία παριστάνει την τιμή της ολικής ενέργειας, E . Η περιοχή II, από $x = 0$ έως $x = L$, είναι κλασικά απαγορευμένη για το σωματίδιο, όταν $E < V_0$.

Περιοχή I:	$x < 0,$	$V(x) = 0$
Περιοχή II:	$0 < x < L,$	$V(x) = V_0$
Περιοχή III:	$x > 0,$	$V(x) = 0$

Όπως και στην περίπτωση της βαθμίδας δυναμικού, διακρίνουμε κι εδώ δύο περιπτώσεις, τις οποίες θα εξετάσουμε και πάλι χωριστά.

2.4.1 Περίπτωση (Α): $E > V_0$

Σύμφωνα με την κλασική εικόνα, στην περίπτωση αυτή όλα τα σωματίδια περνούν πάνω από το φράγμα δυναμικού (*potential barrier*), και φτάνουν στην περιοχή III με ταχύτητα ίση με εκείνη που είχαν στην περιοχή I. Στην περιοχή II, η ταχύτητά τους θα είναι μικρότερη, αφού η κινητική

τους ενέργεια είναι, στην περιοχή αυτή, ίση με $E - V_0 < E$. Σύμφωνα με όσα είπαμε στην § 2.3.1, οι λύσεις της Εξίσωσης *Schrödinger* στις τρεις περιοχές, I ($V = 0$), II ($V = V_0$) και III ($V = 0$), είναι, αντιστοίχως

$$\psi_I(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad \psi_{II}(x) = Ae^{ik_{II}x} + Be^{-ik_{II}x} \quad \psi_{III}(x) = Fe^{ik_1x} \quad (2.37)$$

$$\text{όπου} \quad k_I = \frac{p}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad \text{και} \quad k_{II} = \frac{p_{II}}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} < k_I \quad (2.38)$$

Η ψ_I περιέχει την προσπίπτουσα και την ανακλώμενη δέσμη, όπως και στην περίπτωση της § 2.3.1. Η ψ_{II} περιέχει και αυτή μια προσπίπτουσα και μια ανακλώμενη δέσμη, ενώ η ψ_{III} περιέχει μόνο τη διερχόμενη, αφού δεν έρχονται σωματίδια από δεξιά, ούτε και ανακλώνται πουθενά προς τα πίσω, στην περιοχή αυτή. Εφαρμόζοντας κι εδώ τις συνθήκες συνεχείας της κυματοσυνάρτησης και της παραγώγου της¹⁶ ως προς x , στις θέσεις $x = 0$ και $x = L$, υπολογίζουμε τους συντελεστές B , C , D και F , ως συνάρτηση του A , και βρίσκουμε ότι το πλάτος της πιθανότητας (άρα και η πιθανότητα) να βρεθεί το σωματίδιο στις περιοχές I, II και III, μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά, λόγω των διαδοχικών ανακλάσεων στα σημεία ασυνέχειας, $x = 0$ και $x = L$. Το μήκος κύματος κατά *de Broglie* της ψ ($\lambda = 2\pi/k$) μεταβάλλεται από λ_I σε λ_{II} , όταν το σωματίδιο βρίσκεται πάνω από το φράγμα. Το λ_I είναι, φυσικά, μικρότερο από το λ_{II} , πράγμα που οφείλεται στο γεγονός ότι $k_I > k_{II}$ (βλ. Εξ. 2.38). Συνέπεια του $k_I > k_{II}$ είναι και το γεγονός ότι τα σωματίδια στην περιοχή I έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα και ορμή από εκείνα της περιοχής II, όπως άλλωστε προβλέπει και η κλασική εικόνα. Στην περιοχή III το κύμα διαδίδεται με το ίδιο μήκος κύματος, όπως και στην περιοχή I, αλλά με πολύ μικρότερο πλάτος.

2.4.2 Περίπτωση (B): $E < V_0$

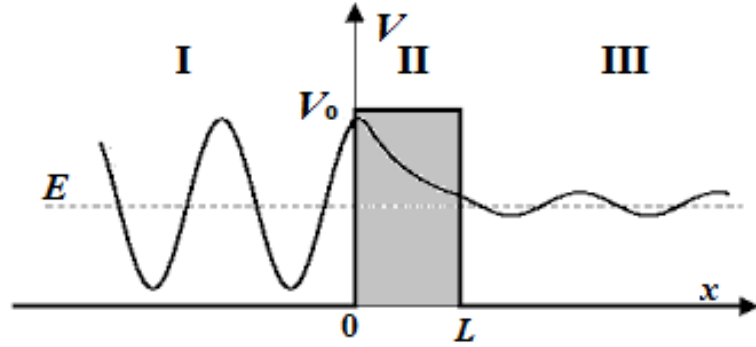
Όταν η ολική ενέργεια του σωματιδίου είναι μικρότερη από τη δυναμική, σύμφωνα με την Κλασική Μηχανική όλα τα σωματίδια που πέφτουν από αριστερά πάνω στο φράγμα δυναμικού, με ύψος V_0 , ανακλώνται στη θέση $x = 0$. Για να λύσουμε το κβαντικό πρόβλημα, ακολουθούμε και πάλι τη συλλογιστική της § 2.3.2, και βρίσκουμε ότι οι λύσεις της Εξίσωσης *Schrödinger* στις περιοχές I, II και III δίνονται, αντιστοίχως, από τις σχέσεις

$$\psi_I(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad \psi_{II}(x) = Ce^{+\alpha x} + De^{-\alpha x} \quad \psi_{III}(x) = Fe^{ik_1x} \quad (2.39)$$

$$\text{όπου} \quad k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \text{και} \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (2.40)$$

Το διάγραμμα του δυναμικού και η μορφή της κυματοσυνάρτησης φαίνονται στο Σχ. 2.6. Η ψ_I περιέχει την προσπίπτουσα και την ανακλώμενη δέσμη, όπως και στην § 2.3.2. Η ψ_{II} , σε αντίθεση με την περίπτωση της βαθμίδας δυναμικού (§ 2.3.2), περιέχει και τον όρο $Ce^{+\alpha x}$, γιατί το φράγμα δεν εκτείνεται μέχρι το ∞ , επομένως δεν απειρίζεται πουθενά η κυματοσυνάρτηση. Παρατηρούμε ότι το πλάτος της πιθανότητας να βρεθεί το σωματίδιο στην περιοχή III, και να συνεχίσει να προχωράει προς τα δεξιά, δεν είναι μηδενικό, ακόμη και αν η ολική του ενέργεια, μέσα στο φράγμα, είναι μικρότερη από το ύψος του φράγματος. Εφαρμόζοντας, και πάλι, τις συνθήκες συνεχείας στις θέσεις $x = 0$ και $x = L$, και ύστερα από αρκετές πράξεις, υπολογίζουμε τους συντελεστές B , C , D και F , ως συνάρτηση του A .

¹⁶ Ο υπολογισμός των B , C , D και F δεν παρουσιάζει καμία τεχνική δυσκολία, απαιτεί όμως πολλές πράξεις και γι' αυτό παραλείπεται. Ο σπουδαστής μπορεί να τα υπολογίσει, ακολουθώντας τη διαδικασία της § 2.3.1.



Σχήμα 2.6 Η κυματοσυνάρτηση, $\psi(x)$, για ένα σωματίδιο με ενέργεια $E < V_0$, που κινείται μέσα στο φράγμα δυναμικού του σχήματος. Τα σημεία $x = 0$ και $x = L$, στα οποία η τιμή του V μεταβάλλεται απότομα από 0 σε V_0 , και αντιστρόφως, αποτελούν τα όρια μεταξύ των επιτρεπόμενων περιοχών, I και III, και της κλασικά απαγορευμένης περιοχής, II. Η κυματοσυνάρτηση μειώνεται μέσα στην κλασικά απαγορευμένη (γραμμοσκιασμένη) περιοχή, αλλά οι συναρτήσεις $\psi(x)$ και $d\psi(x)/dx$ είναι συνεχείς στα σημεία $x = 0$ και $x = L$. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια μη μηδενική πιθανότητα να περάσει το σωματίδιο από τη δεξιά μεριά του φράγματος και να συνεχίσει να οδεύει προς τα δεξιά, στην περιοχή III.

2.4.3 Συντελεστής διέλευσης

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με εκείνην της § 2.3.1, υπολογίζουμε τον συντελεστή διέλευσης, T , που στην περίπτωση $E < V_0$ ονομάζεται και *διαφάνεια του φράγματος (Barrier transparency)*. Το T δίνεται, προφανώς, από τον λόγο

$$T = \frac{|F|^2 k_I}{|A|^2 k_I} = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (2.41)$$

και βρίσκεται ίσο με

$$T = \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 k_I L} \quad \text{για } E > V_0 \quad (2.42)$$

και

$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \text{sh}^2 \alpha L} \quad \text{για } E < V_0 \quad (2.43)$$

όπου $\text{sh} \alpha L = \frac{e^{\alpha L} + e^{-\alpha L}}{2}$ είναι το υπερβολικό ημίτονο του ορίσματος αL .

Μελετώντας ξεχωριστά τις δύο αυτές περιοχές, έχουμε τις ακόλουθες παρατηρήσεις:

Περιοχή $E > V_0$

Στην περιοχή αυτή (Εξ. 2.42), ο συντελεστής διέλευσης ακολουθεί μια ταλάντωση μεταξύ μιας χαμηλότερης τιμής και της μονάδας, και τείνει στη μονάδα όταν το πηλίκον $E/V_0 \rightarrow \infty$ (Σχ. 2.7). Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι, για τις τιμές του E/V_0 , για τις οποίες ισχύει

$$k_{II} L = n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.44)$$

έχουμε $T = 1$, δηλαδή πλήρη διέλευση. Η Εξ. (2.44) γράφεται και με τη μορφή

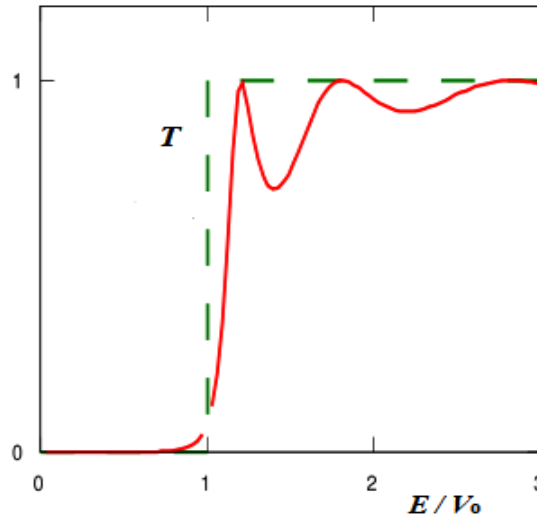
$$\frac{2\pi}{\lambda_{II}} L = n\pi \Rightarrow L = n \frac{\lambda_{II}}{2} \quad (2.45)$$

Πλήρης διέλευση συμβαίνει, δηλαδή, για εκείνες τις τιμές της ενέργειας, E , για τις οποίες το πλάτος του φράγματος είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μισού μήκους κύματος, λ_{II} , της κυματοσυνάρτησης στην περιοχή II. Πρόκειται για ένα φαινόμενο συντονισμού, που παρατηρείται και στην πράξη¹⁷. Είναι αντίστοιχο με την περίπτωση ενός ηχητικού σωλήνα με κλειστά τα δύο άκρα (ή μιας χορδής με στερεωμένα τα δύο άκρα της), όπου τα μόνα κύματα που συντονίζονται στο εσωτερικό τους είναι εκείνα για τα οποία το μήκος του σωλήνα (ή της χορδής) είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μισού μήκους κύματος

Περιοχή $E < V_0$

Στην περιοχή αυτή (Εξ. 2.43), ο συντελεστής διέλευσης αυξάνει μονότονα από την τιμή 0 έως την τιμή $\left(1 + \frac{mV_0}{2\hbar^2} L^2\right)^{-1}$, στην οποία φθάνει όταν $E = V_0$. Για $E \ll V_0$, η μεταβολή τού T δίνεται προσεγγιστικά από τη σχέση

$$T \cong \exp\left(-2L\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}\right) \quad (2.46)$$



Σχήμα 2.7 Η κόκκινη καμπύλη απεικονίζει τη μεταβολή του συντελεστή διέλευσης, T , μέσα από ένα ορθογώνιο φράγμα δυναμικού, ως συνάρτηση του ηηλικίου E/V_0 , ενώ η πράσινη διακεκομμένη γραμμή απεικονίζει την κλασική περίπτωση. Παρατηρούμε ότι, για $E < V_0$, το T αυξάνει μονότονα από την τιμή 0 έως την τιμή 1, ενώ για $E > V_0$ ακολουθεί μια ταλάντωση με μέγιστα ίσα με τη μονάδα, στην οποία τείνει όταν το ηηλικόν $E/V_0 \rightarrow \infty$.

Όταν το φράγμα μας δεν είναι ορθογώνιο όπως αυτό του Σχ. 2.5, αλλά έχει οποιαδήποτε μορφή, καταφεύγουμε στην ακόλουθη μέθοδο: Προσεγγίζουμε το συνεχώς μεταβαλλόμενο δυναμικό με ένα σύνολο ορθογώνιων φραγμάτων, στοιχειώδους εύρους dx . Ο συντελεστής διέλευσης του συνολικού φράγματος θα δίνεται από το γινόμενο των επιμέρους συντελεστών των υποφραγμάτων, οπότε το συνολικό $\ln T$ θα ισούται με το ολοκλήρωμα (ή άθροισμα) των επιμέρους $\ln T$. Ολοκληρώνοντας τον λογάριθμο της Εξ. (2,43), μπορούμε επομένως να υπολογίσουμε προσεγγιστικά τον συντελεστή διέλευσης καταλήγοντας στη σχέση

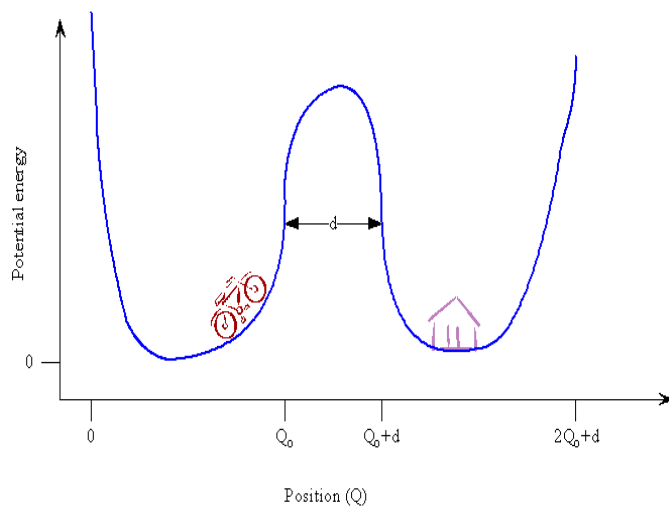
¹⁷ Ένα φαινόμενο που παρατηρείται στην Ατομική Φυσική και οφείλεται σε αυτήν την εξάρτηση του συντελεστή διέλευσης, T , από την ενέργεια, (όταν $E < V_0$), είναι το φαινόμενο *Ramsauer-Townsend*. (<http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Ramsauer+Effect>)

$$\ln T \cong -2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m(V(x)-E)}{\hbar^2}} dx \quad (2.47)$$

όπου x_1 και x_2 είναι τα σημεία στα οποία $V(x) = E$, τα σημεία, δηλαδή, στα οποία η καμπύλη τού δυναμικού, $V(x)$, τέμνεται από την ευθεία που αντιστοιχεί στην τιμή της ενέργειας, E (Σχ. 2.6). Η προσέγγιση αυτή είναι τόσο καλύτερη όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος, λ , της κυματοσυνάρτησης σε σύγκριση με το εύρος, L , του φράγματος.

2.4.4 Φαινόμενο σήραγγας

Η διέλευση μέσα από φράγμα, που ονομάζεται και **φαινόμενο σήραγγας** (*tunnel effect*), δεν έχει ανάλογο στην Κλασική Μηχανική, γιατί αντιστοιχεί σε μια κατάσταση στην οποία το σωματίδιο έχει αρνητική ενέργεια και, επομένως, φανταστική ορμή και ταχύτητα. Πρόκειται για ένα καθαρά κυματικό φαινόμενο, που παρατηρείται πολύ συχνά στα κύματα (φως, μικροκύματα¹⁸, υδάτινα κύματα). Ο λόγος για τον οποίο το φαινόμενο σήραγγας (για τα σωματίδια) παρατηρείται μόνο στον μακρόκοσμο δίνεται πολύ παραστατικά στην ακόλουθη ιστοσελίδα, όπου εξηγεί γιατί ένας ποδηλάτης δεν μπορεί να περάσει μέσα από το βουνό, για να φτάσει στον προορισμό του (Σχ. 2.8): http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Quantum_Mechanics/Quantum_States_of_Atoms_and_Molecules/6. Vibrational_States/6.5%3A_Quantum_Mechanical_Tunneling

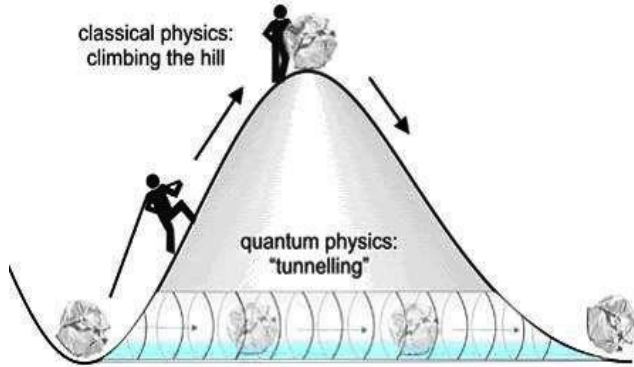


Σχήμα 2.8 Γιατί ένας ποδηλάτης δεν μπορεί να διασχίσει εσωτερικά ένα βουνό, ώστε να φτάσει στο σπίτι του, χωρίς πολύ κόπο; Όπως καταλήγει ο συγγραφέας του άρθρου, η αδυναμία αυτή οφείλεται στην τιμή της σταθεράς τού Planck, h . Αν η σταθερά τού Planck ήταν της τάξης του 10^7 J.s (αντί του 10^{-34}), θα παρατηρούσαμε το φαινόμενο σήραγγας και στα σώματα του μακρόκοσμου, όπως είναι οι άνθρωποι και τα ποδήλατα, και έτσι η ζωή μας θα ήταν και ευκολότερη, αλλά και πιο ενδιαφέρουσα.

Μια αντίστοιχη εικόνα, από το: http://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130_notes/node152.html, δίνεται στο Σχ. 2.9.

Στο επίπεδο της Ατομικής, Πυρηνικής και Μοριακής Φυσικής, το φαινόμενο σήραγγας παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, όπως: στην εκπομπή ακτινοβολίας α (http://www.colorado.edu/physics/phys2130/phys2130_fa11/lecture_pdfs/pclass35.pdf) και http://www.laradioactive.com/en/site/pages/Tunnel_Effect.htm), στην ψυχρή εκπομπή ηλεκτρονίων (https://en.wikipedia.org/wiki/Field_electron_emission), στις ταλαντώσεις του μορίου της αμμωνίας (https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen_inversion), στη δίοδο σήραγγας: (https://en.wikipedia.org/wiki/Tunnel_diode) και σε μερικές ακόμη περιπτώσεις.

¹⁸ Το φαινόμενο σήραγγας στα μικροκύματα αποτελεί Εργαστηριακή Άσκηση του Εργαστηρίου Φυσικής στο Ε.Μ.Π. (http://www.physics.ntua.gr/ergasthria/askhseis_ergasthria/askhsh_42.pdf).



Σχήμα 2.9 Χάρη στο κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας, ένα σωματίδιο του μικρόκοσμου έχει κάποια πιθανότητα να διασχίσει το φράγμα δυναμικού και να εμφανιστεί στην άλλη άκρη του, αν το φράγμα δεν είναι πολύ παχύ.

Στον κλασικό κόσμο της ανθρώπινης κλίμακας, η πιθανότητα αυτή είναι εξαιρετικά μικρή, στην ουσία μηδενική, γι' αυτό τα σώματα του μακρόκοσμου είναι υποχρεωμένα να σκαρφαλώσουν το φράγμα και να ξανακατέβουν, για να βρεθούν στη άλλη άκρη του.

2.5 Πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους

2.5.1 Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές της ενέργειας

Θεωρούμε τώρα ότι το σωματίδιό μας είναι κλεισμένο μέσα σε ένα μονοδιάστατο “κουτί” πλάτους L . Στη γλώσσα της Κβαντομηχανικής αυτό σημαίνει ότι το σωματίδιο βρίσκεται μέσα σε ένα “πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους” (*infinite potential well*), όπως αυτό που απεικονίζεται στο Σχ. 2.10. Το δυναμικό $V(x)$, είναι ίσο με το μηδέν μέσα στο διάστημα από 0 έως L και τείνει στο άπειρο έξω από αυτό το διάστημα¹⁹. Έχουμε, δηλαδή,

$$0 < x < L: \quad V(x) = 0, \quad x \leq 0 \quad \text{και} \quad x \geq L: \quad V(x) = \infty$$

Μέσα στο πηγάδι, στην περιοχή $0 < x < L$, η εξίσωση *Schrödinger* γράφεται ως

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (2.48)$$

Σύμφωνα με όσα έχουμε πει έως τώρα, οι λύσεις αυτής της εξίσωσης θα έχουν τη μορφή

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

θα αποτελούνται δηλαδή από το άθροισμα δύο κυμάτων, το ένα από τα οποία οδεύει από τα αριστερά προς τα δεξιά και το άλλο από τα δεξιά προς τα αριστερά.

Αντίθετα, στις περιοχές $x \leq 0$ και $x \geq L$, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να μηδενίζεται γιατί, όπως δείξαμε στην § 2.3.2, η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο σε μια περιοχή όπου $V(x) = \infty$ είναι μηδενική. Έχουμε λοιπόν:

$$0 < x < L: \quad \psi(x) = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} \quad (2.49\alpha)$$

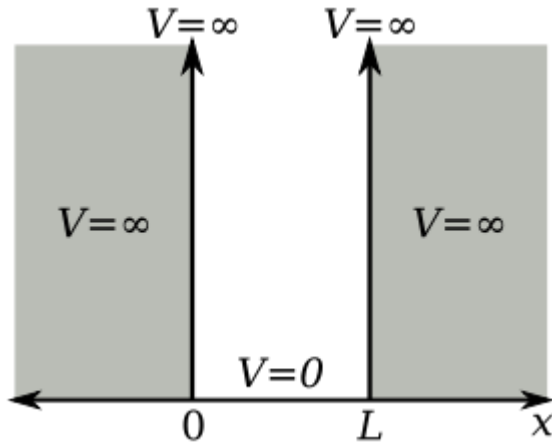
$$x \leq 0 \quad \text{και} \quad x \geq L: \quad \psi(x) = 0 \quad (2.49\beta)$$

Η Εξ. (2.49α) γράφεται και με τη μορφή

$$\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx \quad (2.50)$$

όπου
$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.25)$$

¹⁹ Κβαντομηχανική Berkeley, § 8.1 – 8.20.



Σχήμα 2.10 Ένα σωματίδιο κινείται ελεύθερα μέσα στο μονοδιάστατο πηγάδι δυναμικού, που εκτείνεται από $x = 0$ έως $x = L$. Για $x > 0$ και $x > L$, το δυναμικό τείνει στο άπειρο, οπότε το σωματίδιο αποκλείεται να βρεθεί στις γραμμοσκιασμένες περιοχές.

Θεωρούμε τώρα τις συνθήκες συνεχείας:

$$x = 0 : \quad \psi(0) = 0 \Rightarrow \psi(0) = A \cos 0 - B \sin 0 = 0 \quad (2.51\alpha)$$

$$x = L : \quad \psi(L) = 0 \Rightarrow \psi(L) = A \cos kL + B \sin kL = 0 \quad (2.51\beta)$$

ΠΡΟΣΟΧΗ: Η συνθήκη συνεχείας για την πρώτη παράγωγο, $d\psi/dx$, δεν έχει εδώ κανένα νόημα, γιατί η $d\psi/dx$ στις περιοχές $x \leq L$ και $x \geq L$ είναι απροσδιόριστη.

Εφόσον $\sin 0 = 0$ και $\cos 0 = 1$, προκύπτει από την Εξ. (2.51α) ότι θα πρέπει $A = 0$. Η Εξ. (2.51β) γίνεται τότε:

$$\psi(L) = B \sin kL = 0 \quad (2.52)$$

Επειδή δεν μπορεί να ισχύει και $B = 0$, γιατί τότε η $\psi(x)$ θα ήταν παντού εκ ταυτότητας ίση με το 0, θα πρέπει $\sin kL = 0$, από όπου προκύπτει ότι: $kL = n\pi$ με $n = 1, 2, 3, 4, 6 \dots$. Θα έχουμε δηλαδή

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \quad (2.53)$$

οπότε οι ιδιοσυναρτήσεις του προβλήματός μας είναι οι²⁰

$$\psi_n(x) = B \sin(k_n x) = B \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \text{με } n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots \quad (2.54)$$

Σημείωση: Η περίπτωση $n = 0$ αποκλείεται, γιατί αντιστοιχεί σε κυματοσυνάρτηση (άρα και πιθανότητα) εκ ταυτότητας ίση με μηδέν.

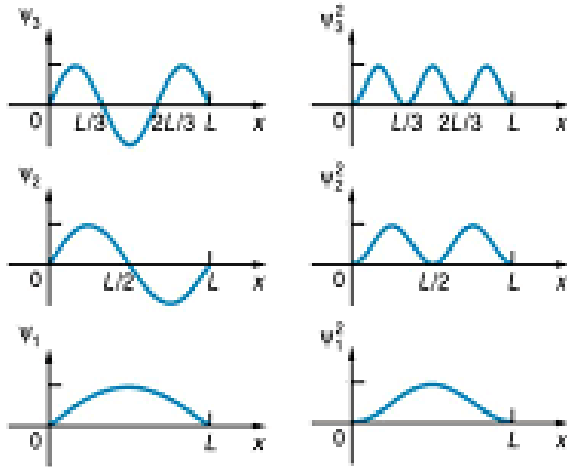
Όπως βλέπουμε στο Σχ. 2.11, οι ιδιοσυναρτήσεις του προβλήματός μας είναι στάσιμα κύματα με μήκος κύματος ίσο με

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = 2L, L, 2L/3, L/2, \dots, 2L/n \dots \quad (2.55)$$

Ο αριθμός, n , είναι ο **κβαντικός αριθμός (quantum number)** που χαρακτηρίζει το συγκεκριμένο σύστημα. Όπως θα δούμε στα επόμενα προβλήματα, όλα τα κβαντικά συστήματα

²⁰ Αν ως αρχή των αξόνων ληφθεί, όχι το $x = 0$, αλλά το $L/2$, που είναι το μέσον της βάσης του πηγαδιού, όπως συνηθίζεται σε πολλά συγγράμματα Κβαντομηχανικής, προκύπτουν δύο ομάδες λύσεων, μία για n άρτιο και άλλη μία για n περιττό. Τα αποτελέσματα, κατά τα άλλα, είναι ακριβώς τα ίδια, όπως είναι φυσικό. Οι ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος διαιρούνται, πράγματι, σε δύο κατηγορίες, μία συμμετρική και μία αντισυμμετρική ως προς τον κεντρικό άξονα του πηγαδιού.

χαρακτηρίζονται από έναν ή περισσότερους κβαντικούς αριθμούς. Εδώ, ένας κβαντικός αριθμός αρκεί για τον πλήρη προσδιορισμό της κβαντικής κατάστασης του συστήματος (E , p , λ , άρα και ψ). Θα δούμε στη συνέχεια ότι, σε όλα τα μονοδιάστατα προβλήματα, εμφανίζεται μόνον ένας κβαντικός αριθμός, σε αντίθεση με τα πολυδιάστατα, όπου έχουμε περισσότερους από έναν, όπως θα δούμε στο επόμενο Κεφάλαιο.



Σχήμα 2.11 Οι τρεις πρώτες ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας, ψ_n , που προκύπτουν από τη λύση της Εξίσωσης *Schrödinger* για ένα τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους, και οι αντίστοιχες πυκνότητες πιθανότητας, $|\psi_n|^2$. Οι ιδιοσυναρτήσεις είναι στάσιμα κύματα, τα οποία μηδενίζονται στα σημεία $x = 0$ και $x = L$, εφόσον η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο πάνω και πέρα από τα τοιχώματα, όπου $V(x) = \infty$, είναι μηδενική.

Παρατηρούμε ότι οι ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας (Σχ. 2.11) είναι είτε συμμετρικές είτε αντισυμμετρικές ως προς τον κεντρικό άξονα του πηγαδιού και, φυσικά, οι πυκνότητες πιθανότητας είναι συμμετρικές, όπως είναι και αναμενόμενο, εφόσον το πηγάδι δυναμικού μας είναι συμμετρικό.

Οι λύσεις του συγκεκριμένου προβλήματος (Εξ. 2.54 και 2.55) είναι, όπως βλέπουμε, πανομοιότυπες με τις εκφράσεις για τα στάσιμα κύματα, που μπορούν να αναπτυχθούν σε μια χορδή με ακινητοποιημένα τα δύο άκρα ή σε έναν ηχητικό σωλήνα με τα δύο άκρα του κλειστά. Όπως και στη χορδή, το μήκος κύματος της κυματοσυνάρτησης μπορεί να πάρει μόνον τις τιμές που δίνονται από την Εξ. (2.55), η οποία εκφράζει απλώς τη γνωστή συνθήκη ότι στάσιμα κύματα δημιουργούνται όταν το μήκος του “κουτιού” (χορδή, ηχητικός σωλήνας, πηγάδι δυναμικού) ισούται με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μισού μήκους κύματος.

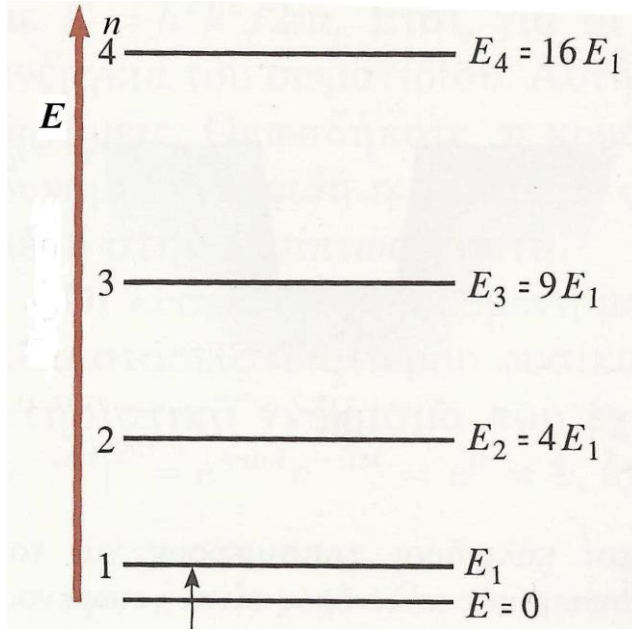
Από τη σχέση μεταξύ E και k (Εξ. 2.25) και την Εξ. (2.53) προκύπτει ότι η ενέργεια, E , μπορεί να πάρει μόνο τις τιμές:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = n^2 E_1 \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots \quad (2.56)$$

όπου E_1 είναι η χαμηλότερη τιμή της ενέργειας, η οποία, όπως δείχνει η Εξ. (2.56), δεν είναι μηδενική, αλλά ίση με

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (2.56a)$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι η ενέργεια ενός σωματιδίου, περιορισμένου μέσα σε πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους, δεν μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή, αλλά μόνον εκείνες τις συγκεκριμένες τιμές που δίνονται από την Εξ. (2.56). Αυτές είναι απολύτως καθορισμένες, και εξαρτώνται από το πλάτος, L , του πηγαδιού και τη μάζα, m , του σωματιδίου· είναι, επιπλέον, άπειρες ως προς τον αριθμό. Το φάσμα των ενεργειών είναι, λοιπόν, ασυνεχές και η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών ενεργειακών τιμών είναι ανάλογη του n^2 . Αυτό σημαίνει ότι, όσο αυξάνει το n , αυξάνει και η απόσταση μεταξύ των ενεργειακών σταθμών, όπως φαίνεται καθαρά και στο Σχ. 2.12.



Σχήμα 2.12 Οι τέσσερις πρώτες ιδιοτιμές της ενεργείας, που προκύπτουν από τη λύση της Εξίσωσης *Schrödinger* για ένα τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους.

Παρατηρούμε ότι η τιμή της θεμελιώδους στάθμης, E_1 , που υποδεικνύεται με το βέλος, είναι μεγαλύτερη του μηδενός. Οι διεγερμένες στάθμες, με τιμές E_2 , E_3 και E_4 , που αντιστοιχούν στους κβαντικούς αριθμούς $n = 2, 3$ και 4 , δίνονται από τη σχέση

$$E = n^2 E_1$$

Η περίπτωση του ασυνεχούς φάσματος, που συναντάμε εδώ για πρώτη φορά, δεν είναι χαρακτηριστική μόνον αυτού του συγκεκριμένου προβλήματος, αλλά εμφανίζεται κάθε φορά που έχουμε συστήματα περιορισμένα μέσα σε μια συγκεκριμένη κλειστή περιοχή²¹. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **κβάντωση της ενέργειας (energy quantization)** και οφείλεται στο ότι η κυματοσυνάρτηση πρέπει να υπακούει σε συγκεκριμένες οριακές συνθήκες, δεξιά και αριστερά.

Οι τιμές της Εξ. (2.56) είναι επομένως οι **ιδιοτιμές** του τελεστή της ενέργειας, για το συγκεκριμένο κβαντικό πρόβλημα, και οι σχέσεις που δίνονται στην Εξ. (2.54) είναι οι αντίστοιχες **ιδιοσυναρτήσεις** του προβλήματος.

Ο αριθμός των δεσμών της κυματοσυνάρτησης μέσα στο πηγάδι είναι ίσος με $n - 1$, ενώ ο αριθμός των κορυφών (θετικών και αρνητικών) είναι ίσος με n , όπως δείχνει και το Σχ. 2.11. Η ιδιότητα αυτή χαρακτηρίζει τις ιδιοσυναρτήσεις όλων των κβαντικών συστημάτων, όπως θα δούμε και στα επόμενα προβλήματα.

Από τη σχέση, εξάλλου, $p = \hbar k$, που συνδέει την ορμή, p , με την τιμή του k , και την Εξ. (2.53), βλέπουμε ότι, στο συγκεκριμένο πρόβλημα, είναι και η ορμή κβαντισμένη και μπορεί να πάρει μόνον τις τιμές

$$p_n = \hbar k_n = \hbar \frac{n\pi}{2L} \quad (2.57)$$

Όπως όμως δείξαμε στις § 1.10.1, Εξ. (1.62), τα **στάσιμα κύματα** (Εξ. 2.54), που αποτελούν εδώ τις ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας του προβλήματός μας, *δεν είναι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της ορμής*²², ενώ είναι *ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της κινητικής ενέργειας*. Υπενθυμίζουμε ότι οι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της ορμής κατά τον άξονα x είναι, όπως δείξαμε στην § 1.10.1, τα μονοδιάστατα μονοχρωματικά οδεύοντα κύματα κατά τον άξονα x , $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$ (Εξ. 1.21).

²¹ Στις περιπτώσεις που μελετήσαμε στις § 2.3 και 2.4 (σκαλοπάτι και φράγμα δυναμικού), τα σωματίδια δεν ήταν περιορισμένα και από τις δύο πλευρές, και γι' αυτό δεν υπήρχε κανένας περιορισμός ως προς τις τιμές της ενέργειας και της ορμής τους.

²² Και από την κλασική άποψη, είναι προφανές ότι δεν έχει νόημα να μιλάμε για την ορμή ενός στάσιμου κύματος.

Μπορούμε εύκολα να δείξουμε ότι η συνάρτηση $\psi_n(x) = B \sin(n\pi x/L)$ μπορεί να γραφεί και ως άθροισμα δύο κυμάτων με αντίθετες κατευθύνσεις, $e^{in\pi x/L}$ και $e^{-in\pi x/L}$, τα οποία είναι, βεβαίως, ιδιοσυναρτήσεις της ορμής, με ιδιοτιμές $\hbar n\pi/L$ και $-\hbar n\pi/L$, αντιστοίχως. Οι συντελεστές των δύο όρων είναι ίσοι, έχουμε επομένως την ίδια πιθανότητα να συναντήσουμε ένα σωματίδιο που οδεύει προς τα αριστερά, με ένα σωματίδιο που οδεύει προς τα δεξιά. Η $\psi_n(x)$ αποτελείται λοιπόν από την υπέρθεση δύο κυμάτων με αντίθετες κατευθύνσεις, δηλαδή δύο ιδιοσυναρτήσεων της ορμής. Η μέση τιμή της ορμής είναι επομένως ίση με μηδέν, όπως μπορεί εύκολα να αποδειχθεί από τη σχέση (Εξ. 1.67) που δίνει τον ορισμό της μέσης ή αναμενόμενης τιμής στην Κβαντομηχανική, η δε αβεβαιότητα της τιμής της, για $n = 1$, είναι $\Delta p = \pm \hbar\pi/L$, ενώ η αβεβαιότητα, ως προς τη θέση, είναι, φυσικά, $\Delta x = L$

2.5.2 Σύνδεση με την αρχή της αβεβαιότητας

Σύμφωνα με τα παραπάνω, θα έχουμε

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{L \cdot \hbar \pi}{L} = \hbar$$

που συμφωνεί με την αρχή της αβεβαιότητας, $\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$. Εξάλλου, αφού η μικρότερη τιμή της ορμής ισούται με την αβεβαιότητά της, $\hbar\pi/L$, η χαμηλότερη τιμή της ενέργειας θα ισούται με

$$E_{\min} = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}, \text{ σε απόλυτη συμφωνία με την τιμή } E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \text{ (Εξ. 2.56α), που βρήκαμε}$$

για τη θεμελιώδη στάθμη, λύνοντας την Εξίσωση *Shroedinger*.

2.5.3 Κανονικοποίηση της ιδιοσυνάρτησης

Η τιμή της σταθεράς B της Εξ. (2.54) υπολογίζεται από την κανονικοποίηση της κυματοσυνάρτησης. Και, για να είναι κανονικοποιημένη η ψ_n , θα πρέπει να ισχύει (βλ. Εξ. 1.65);

$$\int_0^L |\psi_n|^2 dx = B^2 \int_0^L \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx = 1 \quad (2.58)$$

από την οποία προκύπτει ότι

$$B = \sqrt{\frac{1}{L}} \quad (2.59)$$

Έχουμε λοιπόν, τελικά, για τις ιδιοσυναρτήσεις του προβλήματος ενός πηγαδιού δυναμικού απείρου ύψους,

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{L}} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right), \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (2.60)$$

2.5.4 Ορθογωνιότητα των ιδιοσυναρτήσεων

Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα όλων των ιδιοσυναρτήσεων (όπως αναφέραμε στην § 1.12.3), συνίσταται στο ότι είναι “ορθογώνιες” μεταξύ τους, πράγμα που σημαίνει ότι

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = 0 \quad \text{όταν } n \neq m \quad (2.61)$$

Αυτό αποδεικνύεται εύκολα στη συγκεκριμένη περίπτωση, διότι $\psi_n^* = \psi_n$, οπότε

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = \int_{-L}^{+L} \psi_n^* \psi_m dx = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} \sin \frac{n\pi x}{2L} \sin \frac{m\pi x}{2L} dx =$$

$$\int_{-L}^{+L} \left[\cos \frac{(n-m)\pi x}{2L} - \cos \frac{(n+m)\pi x}{2L} \right] dx = 0 \quad (2.62)$$

Σημείωση: Καταλήξαμε στην Εξ. (2.62) χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες γνωστές σχέσεις:

$$\int_0^{2\pi} \cos n\varphi \sin m\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos n\varphi \cos m\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \sin n\varphi \sin m\varphi d\varphi = 0$$

$$\int_0^{2\pi} \sin^2 n\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos^2 n\varphi d\varphi = \pi$$

Επαναλαμβάνουμε εδώ ότι η *ορθογωνιότητα* είναι μια γενική ιδιότητα των λύσεων της Εξίσωσης *Schrödinger* (βλ. § 1.12.3) και όχι μια ιδιομορφία των ιδιοσυναρτήσεων του πηγαδιού απείρου ύψους. Υπενθυμίζουμε ότι, συνδυάζοντας τις ιδιότητες της κανονικοποίησης και της ορθογωνιότητας, μπορούμε να γράψουμε τη γενική σχέση (Εξ. 1.92):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = \delta_{nm} \quad (2.63)$$

όπου το δ_{nm} είναι το **σύμβολο του Kronecker** (βλ. Εξ 1.93).

2.5.5 Πλήρεις λύσεις της Εξίσωσης *Schrödinger* για στάσιμες καταστάσεις

Οι ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας, που υπολογίσαμε για το πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους, είναι οι **κυματοσυναρτήσεις στάσιμης κατάστασης**. Οι πλήρεις κυματοσυναρτήσεις, $\Psi(r,t)$, διαφέρουν από αυτές, όπως είδαμε (βλ. Εξ. 1.85), κατά τον παράγοντα $e^{-iEt/\hbar}$. Είχαμε, πράγματι, δει ότι

$$\Psi(r,t) = \psi(r) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.64)$$

Θα έχουμε λοιπόν εδώ

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} = \sqrt{\frac{1}{L}} \cos \frac{n\pi x}{2L} e^{-iE_n t/\hbar} \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots \quad (2.65)$$

όπου

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (2.66)$$

Η Εξ. (2.65) παριστάνει στάσιμα κύματα, και αντιπροσωπεύει τις πλήρεις ιδιοσυναρτήσεις ή ιδιοκαταστάσεις της ενέργειας για το πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους.

Μπορούμε, ακόμη, να αποδείξουμε ότι, αν το σύστημα βρίσκεται σε μια ιδιοκατάσταση της ενέργειας, που αντιπροσωπεύεται δηλαδή από την ιδιοσυνάρτηση (Εξ. 2.65), τότε η μέση τιμή οποιασδήποτε μεταβλητής, A , είναι ανεξάρτητη του χρόνου. Έχουμε, όπως είδαμε στο Κεφ. I, § 1.11.1,

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \hat{A} \psi(x) dx \quad (1.67)$$

$$\text{άρα} \quad \bar{A} \equiv \langle A \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x)^* e^{\frac{iE_n t}{\hbar}} \hat{A} \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x)^* \hat{A} \psi_n(x) dx = \text{σταθ.}$$

γι' αυτό άλλωστε λέγεται *στάσιμη* η κατάσταση αυτή. Προφανώς και αυτή είναι μια γενική ιδιότητα των ιδιοκαταστάσεων της ενέργειας και όχι μια ιδιομορφία των ιδιοσυναρτήσεων του πηγαδιού απείρου ύψους, όπως άλλωστε αναφέραμε και στο Κεφ. 1, § 1.12.1.

2.5.6 Πλήρεις λύσεις για τυχούσες καταστάσεις

Στο προηγούμενο Κεφάλαιο είδαμε ότι οποιοσδήποτε συνδυασμός δύο ή περισσότερων λύσεων της πλήρους Εξίσωσης *Schrödinger* είναι επίσης λύση της ίδιας εξίσωσης. Ας πάρουμε την απλούστερη περίπτωση του συνδυασμού δύο διαφορετικών λύσεων $\Psi(n)$ και $\Psi(m)$. Τη στιγμή $t = 0$ έχουμε

$$\Psi(x,0) = \sqrt{\frac{1}{2L}} [\Psi_n(x) + \Psi_m(x)] \quad (2.67)$$

όπου το $1/\sqrt{2}$ χρησιμεύει για την κανονικοποίηση της κυματοσυνάρτησης. Ύστερα από χρόνο t , η $\Psi(x,t)$ θα έχει γίνει:

$$\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{1}{2L}} [\psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} + \psi_m(x) e^{-iE_m t/\hbar}] \quad (2.68)$$

οπότε και

$$|\Psi(x,t)|^2 = \frac{1}{2L} \left(|\psi_n(x)|^2 + |\psi_m(x)|^2 + 2\psi_n(x)\psi_m(x) \cos \left[\frac{(E_n - E_m)t}{\hbar} \right] \right) \quad (2.69)$$

που μας δείχνει ότι, στην περίπτωση όπου έχουμε έναν συνδυασμό λύσεων που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ενέργειες, E_i , η πυκνότητα της πιθανότητας (δηλαδή το μέτρο του πλάτους), $P(x,t) = |\Psi|^2$, δεν είναι ανεξάρτητη από τον χρόνο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση (Εξ. 2.69), η $P(x,t)$ ταλαντώνεται ως συνάρτηση του χρόνου με συχνότητα

$$\omega_{n,m} = \frac{(E_n - E_m)t}{\hbar} \quad (2.70)$$

Όταν έχουμε υπέρθεση περισσότερων από δύο ιδιοσυναρτήσεων, η εξάρτηση της $P(x,t)$ από τον χρόνο είναι πολύ πιο πολύπλοκη, εξακολουθεί όμως να είναι περιοδική.

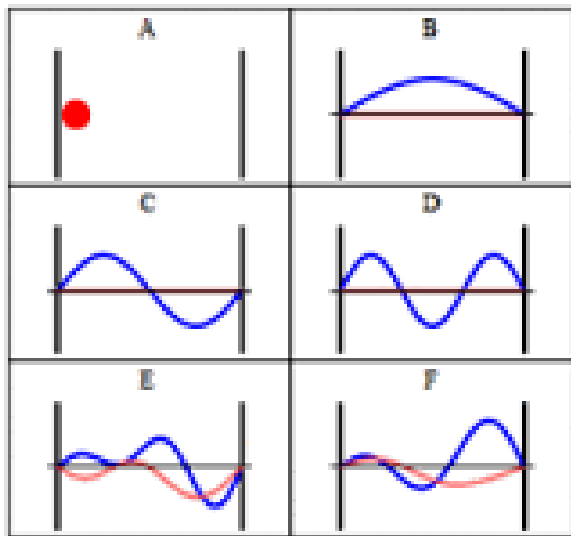
Γενικότερα, μπορούμε να αποδείξουμε ότι κάθε φυσικώς παραδεκτή λύση της *πλήρους* Εξίσωσης *Schrödinger* μπορεί να γραφεί, κατά ένα μοναδικό τρόπο, ως υπέρθεση των ιδιοσυναρτήσεων του προβλήματος. Με άλλα λόγια, οποιαδήποτε κυματοσυνάρτηση, που αντιπροσωπεύει μια τυχούσα κατάσταση του σωματιδίου, μπορεί να γραφεί με τη μορφή

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2.71)$$

Υπενθυμίζουμε ότι, όπως είναι προφανές, μια τέτοια τυχούσα κατάσταση δεν αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη τιμή της ενέργειας, E . Με άλλα λόγια, η κυματοσυνάρτηση της Εξ. (2.71) είναι μεν λύση της εξαρτημένης από τον χρόνο Εξίσωσης *Schrödinger*, όχι όμως και της ανεξάρτητης από το χρόνο, δεν είναι επομένως ιδιοσυνάρτηση του τελεστή της ολικής ενέργειας και δεν αντιπροσωπεύει

στάσιμη κατάσταση του συστήματος. Όπως τονίσαμε και στο Κεφ. Ι, η *στάσιμη κατάσταση* χαρακτηρίζεται από μία μοναδική συγκεκριμένη ενέργεια, E , και δεν μπορεί να αποτελείται από την υπέρθεση κβαντικών καταστάσεων με διαφορετικές ενέργειες. Οι *κυματοσυναρτήσεις* που αντιστοιχούν σε στάσιμες καταστάσεις είναι μόνον οι λύσεις της ανεξάρτητης του χρόνου εξίσωσης *Schrödinger* (Εξ. 1.86). Είναι, πράγματι, εύκολο να αποδειχθεί ότι οι υπερθέσεις του τύπου της Εξ. (2.71), αν και λύσεις της πλήρους Εξίσωσης *Schrödinger* (Εξ. 1.37 και 1.76), δεν είναι λύσεις της ανεξάρτητης του χρόνου, άρα δεν είναι ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας, ούτε είναι, επομένως, στάσιμες καταστάσεις. Μπορούμε, όμως, να αποδείξουμε ότι οι συντελεστές, c_n , του αναπτύγματος της Εξ. (2.71) είναι ανεξάρτητοι του χρόνου. Από τη γνώση της μορφής της $\Psi(r,t)$, έχουμε, επομένως, όλες τις δυνατές πληροφορίες για την εξέλιξη του συστήματος.

Στο Σχ. 2.13 απεικονίζονται τρεις ιδιοσυναρτήσεις (B, C, D) και δύο υπερθέσεις (E, F) ιδιοσυναρτήσεων της ενέργειας του φρέατος δυναμικού απείρου ύψους.



Σχήμα 2.13 Οι κυματοσυναρτήσεις του σχήματος είναι πέντε λύσεις της εξαρτημένης από τον χρόνο Εξίσωσης *Schrödinger* για ένα σωματίδιο περιορισμένο μέσα σε ένα μονοδιάστατο πηγάδι δυναμικού (A). Ο οριζόντιος άξονας είναι η θέση, ενώ ο κατακόρυφος είναι το πραγματικό μέρος (γαλάζιο) ή το φανταστικό μέρος (κόκκινο) της κυματοσυναρτήσεως. Οι B, C, D είναι στάσιμες καταστάσεις, ιδιοσυναρτήσεις δηλαδή του τελεστή της ενέργειας. Σε αντίθεση με αυτές, οι E και F δεν αποτελούν στάσιμα κύματα, δεν είναι, επομένως, ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας. Παρατηρούμε, πράγματι, ότι οι B, C, D, είναι συμμετρικές, ή αντισυμμετρικές, ως προς τον κεντρικό άξονα, ενώ οι E και F δεν είναι ούτε το ένα ούτε το άλλο. Στο *video* της ακόλουθης ιστοσελίδας μπορούμε να παρακολουθήσουμε τις ταλαντώσεις των έξι αυτών κυματοσυναρτήσεων, ως συνάρτηση του χρόνου.

https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box#/media/File:InfiniteSquareWellAnimation.gif

2.5.7 Πρακτική εφαρμογή του πηγαδιού δυναμικού απείρου ύψους

Το πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους αποτελεί μια αρκετά καλή περιγραφή ορισμένων ευθύγραμμων μορίων, σχετικά μεγάλου μήκους, L , στο εσωτερικό των οποίων τα ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινούνται μεταξύ των δύο άκρων τους. Σε ένα τέτοιο σύστημα, η ενέργεια θα είναι κβαντισμένη, οπότε τα ηλεκτρόνια του θα βρίσκονται σε καθορισμένες ενεργειακές στάθμες, E_n . Αν το σύστημα διαταραχθεί από κάποια εξωτερική επίδραση, τα ηλεκτρόνια του θα μπορούν να μεταβούν σε μια ανώτερη στάθμη, E_m , αν απορροφήσουν ενέργεια $E_m - E_n$, ή να αποδιεγερθούν προς μια χαμηλότερη, E_l , αποδίδοντας ηλεκτρομαγνητική ενέργεια ίση με $E_n - E_l$. Αν, για παράδειγμα, μεταβεί από τη στάθμη με $n = 3$ στη στάθμη με $n = 2$, θα εκπέμψει ενέργεια

$$E_4 - E_3 = (4^2 - 3^2) \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (2.72)$$

με τη μορφή φωτονίων, συχνότητας:

$$\nu = \frac{E_4 - E_3}{h} = \left(5 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \right)$$

Θέτοντας $m = 9,11 \times 10^{-31}$ kg, για τη μάζα του ηλεκτρονίου, και $L = 7 \text{ \AA}$, βρίσκουμε, για το μήκος κύματος, λ , της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας,

$$\lambda = c/v = 5.390 \text{ \AA}$$

που είναι στην περιοχή του ορατού φωτός και συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα.

2.6 Πηγάδι δυναμικού πεπερασμένου ύψους

Ένα πηγάδι δυναμικού πεπερασμένου ύψους απεικονίζεται στο Σχ. 2.14. Το ενεργειακό διάγραμμα διαιρείται σε τρεις περιοχές

Περιοχή I: $x < 0$ $V(x) = V_0$

Περιοχή II: $0 < x < L$ $V(x) = 0$

Περιοχή III: $x > L$ $V(x) = V_0$

Και πάλι έχουμε δύο ξεχωριστές περιπτώσεις:

2.6.1 Περίπτωση (Α): $E < V_0$

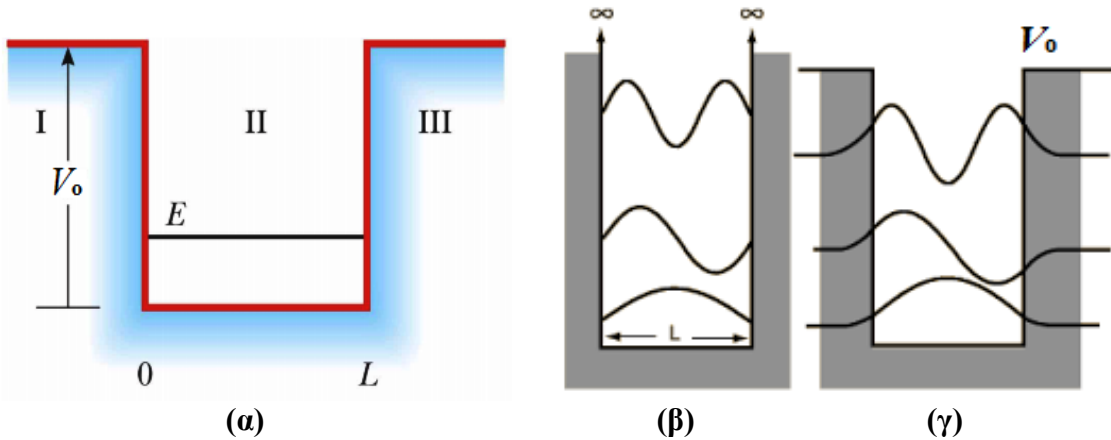
Σύμφωνα με όσα αναφέραμε στην περίπτωση της βαθμίδας δυναμικού (§ 2.4), οι λύσεις της ανεξάρτητης του χρόνου Εξίσωσης *Schrödinger*, οι ιδιοσυναρτήσεις δηλαδή της ενέργειας, που αντιστοιχούν στις στάσιμες καταστάσεις του προβλήματος, θα έχουν εδώ τη μορφή:

Περιοχή I: $x < 0$ $\psi_I(x) = Ae^{\alpha x}$ (2.73)

Περιοχή II: $0 < x < L$ $\psi_{II}(x) = Be^{ikx} + Ce^{-ikx}$ (2.74)

Περιοχή III: $x > L$ $\psi_{III}(x) = De^{-\alpha x}$ (2.75)

όπου $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ και $\alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$ (2.76)



Σχήμα 2.14 (α) Το δυναμικό $V(x)$, είναι ίσο με το μηδέν μέσα στο διάστημα από 0 έως L και γίνεται ίσο με V_0 στα σημεία $x = 0$ και $x = L$. (β) Οι τρεις πρώτες ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας του πηγαδιού απείρου ύψους, σε σύγκριση με εκείνες του πηγαδιού πεπερασμένου ύψους (γ). Οι συναρτήσεις στο πηγάδι πεπερασμένου ύψους δεν μηδενίζονται στα σημεία $x = 0$ και $x = L$, αλλά μειώνονται εκθετικά μέσα στις κλασικά απαγορευμένες περιοχές, όπου $V(x) > E$.

Οι τρεις πρώτες ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας, που αντιστοιχούν στις στάσιμες καταστάσεις του προβλήματος, απεικονίζονται στο Σχ. 2.14(γ). Βλέπουμε ότι, σε αντίθεση με την περίπτωση του πηγαδιού απείρου ύψους, που έχουν σχεδιαστεί στο Σχ. 2.14(β), οι συναρτήσεις του πηγαδιού πεπερασμένου ύψους δεν μηδενίζονται στα σημεία $x = 0$ και $x = L$, αλλά μειώνονται εκθετικά μέσα

στις κλασικά απαγορευμένες περιοχές, όπου $V(x) > E$. Κατά τα άλλα, όμως, υπάρχει πολύ μεγάλη ομοιότητα ανάμεσα στις λύσεις των δύο προβλημάτων.

Εφαρμόζοντας τις συνθήκες συνεχείας της κυματοσυνάρτησης και της πρώτης παραγώγου της ως προς x , στις θέσεις $x = 0$ και $x = L$, υπολογίζουμε τις τιμές των συντελεστών B , C , D ως συνάρτηση του A , καθώς και τη σχέση μεταξύ k και α , που είναι:

$$\alpha = k \cot kL \tag{2.77}$$

Τα α και k συνδέονται, εξάλλου, και με τη σχέση

$$\alpha^2 + k^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \tag{2.78}$$

όπως μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από τις Εξ. (2.76). Οι επιτρεπόμενες τιμές του k θα προκύψουν, φυσικά, από τον συνδυασμό των Εξ. (2.77) και (2.78). Δυστυχώς, όμως, αυτές δεν μπορούν να λυθούν αναλυτικά, όπως είναι φανερό από τη μορφή τους, γιατί η Εξ. (2.77) είναι πεπλεγμένη συνάρτηση του k . Θα πρέπει, επομένως, να λυθούν είτε με τη βοήθεια του υπολογιστή, είτε με γραφική μέθοδο. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να χαράξουμε στο ίδιο διάγραμμα τις δύο πιο πάνω εξισώσεις και να βρούμε τα σημεία τομής τους, τα οποία θα δίνουν τις επιτρεπόμενες τιμές του k και, από αυτές, να προσδιορίσουμε τις ιδιοτιμές της ενέργειας, E_n . Οι οποίες δεν μπορούν, επομένως, να εκφραστούν σε αναλυτική μορφή. Αποδεικνύεται όμως ότι δεν είναι άπειρες, όπως στην περίπτωση του πηγαδιού απείρου ύψους, και ότι ο αριθμός τους εξαρτάται από το βάθος, V_0 , και το πλάτος, L , του πηγαδιού. Έχουμε συγκεκριμένα

- Μία στάθμη, όταν..... $V_0L^2 < \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}$
- Δύο στάθμες, όταν..... $\frac{\pi^2\hbar^2}{2m} < V_0L^2 < \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m}$
- Τρεις στάθμες, όταν $\frac{4\pi^2\hbar^2}{2m} < V_0L^2 < \frac{9\pi^2\hbar^2}{2m}$
- Και, γενικώς, n στάθμες, όταν $\frac{(n-1)^2 \pi^2\hbar^2}{2m} < V_0L^2 < \frac{n^2 \pi^2\hbar^2}{2m}$ (2.76)

Η μεγαλύτερη τιμή του n , για την οποία έχουμε ενεργειακή στάθμη, δίνεται επομένως από το

$$n \leq \frac{L\sqrt{2mV_0}}{\pi\hbar} \tag{2.77}$$

Η έκφραση της Εξ. (2.77) δεν δίνει συνήθως ακέραιο αριθμό, οπότε το n είναι ο μεγαλύτερος ακέραιος που είναι μικρότερος ή ίσος του αριστερού μέλους της Εξ. (2.77).

Βλέπουμε ότι, καθώς το V_0L^2 αυξάνει, εμφανίζονται διαδοχικά νέες ενεργειακές στάθμες. Όπως και στην περίπτωση του πηγαδιού απείρου ύψους, η $n^{\text{οστή}}$ ιδιοσυνάρτηση έχει n ακρότατα και $n - 1$ δεσμούς.

Εξάλλου, από τη γραφική λύση, που δεν θα δώσουμε εδώ, αλλά περιγράφεται πολύ αναλυτικά στο https://en.wikipedia.org/wiki/Finite_potential_well, προκύπτει ότι η τιμή του $k_1L/2$, που αντιστοιχεί στην πρώτη στάθμη, είναι πάντα μικρότερη από $\pi/2$, για τη δεύτερη στάθμη η τιμή του $k_2L/2$ είναι μικρότερη από π , και, γενικώς, για τη $n^{\text{οστή}}$ στάθμη, θα ισχύει:

$$k_n \frac{L}{2} \leq \frac{n\pi}{2}$$

όπου η ισότητα αντιπροσωπεύει την περίπτωση $V_0 \rightarrow \infty$. Σε συνδυασμό με την Εξ. (2.76) και τη γνωστή σχέση $\lambda = 2\pi/k$, η πιο πάνω ανισότητα δηλώνει ότι, για $V_0 < \infty$, οι ιδιοτιμές, E_n , του πηγαδιού πεπερασμένου ύψους είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες ιδιοτιμές του πηγαδιού απείρου ύψους, ήτοι:

$$E_n(\text{πεπ}) \leq \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = E_n(\text{απειρ}) \quad (\text{βλ. Εξ. 2.56})$$

Αντιστοίχως, για το μήκος κύματος, λ_n , της κυματοσυνάρτησης βλέπουμε ότι

$$\lambda_n(\text{πεπ}) \geq 2nL = \lambda_n(\text{απειρ}) \quad (\text{βλ. Εξ. 2.55})$$

όπου $E_n(\text{απειρ})$ και $\lambda_n(\text{απειρ})$ είναι οι αντίστοιχες τιμές για το πηγάδι απείρου ύψους. Τα αποτελέσματα αυτά είναι απόλυτα λογικά και προβλεπόμενα, γιατί, αν το πηγάδι δεν έχει απείρως ψηλά τοιχώματα, οι κυματοσυναρτήσεις δεν θα μηδενίζονται στις θέσεις $x = 0$ και L , αλλά θα επεκτείνονται και μέσα στην απαγορευμένη περιοχή· επομένως, το μήκος κύματός τους μέσα στο πεπερασμένο πηγάδι θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο για το πηγάδι απείρου ύψους (για το ίδιο n , βλ. Σχ. 14 β και γ). Προφανώς, για $V_0 \rightarrow \infty$, ισχύει το ίσον (=) στις δύο τελευταίες σχέσεις.

2.6.2 Περίπτωση (B): $E > V_0$

Όταν $E > V_0$, δεν υπάρχουν καθόλου περιορισμοί ως προς τις τιμές της ενέργειας και της ορμής, οπότε το ενεργειακό φάσμα είναι συνεχές. Οι λύσεις της Εξίσωσης *Schrödinger* είναι παντού οδεύοντα κύματα, όπως και στην περίπτωση του φράγματος δυναμικού, για $E > V_0$ (§ 2.4.1).

2.7 Γραμμικός αρμονικός ταλαντωτής

2.7.1 Εξίσωση *Schrödinger* μονοδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή

Ο γραμμικός αρμονικός ταλαντωτής (*linear harmonic oscillator*) αποτελείται από ένα σωματίδιο, με μάζα m , κάτω από την επίδραση μιας ελκτικής δύναμης $F = -kx$ (το k είναι το αντίστοιχο της σταθεράς ελατηρίου της θεωρίας των ταλαντώσεων).

Έχουμε, επομένως,

$$V(x) = -\int F(x)dx = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.78)$$

που απεικονίζεται στο Σχ. 2.15. Η Εξίσωση *Schrödinger* έχει τη μορφή

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x,t)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \quad (2.79)$$

Οι στάσιμες καταστάσεις (οι ιδιοσυναρτήσεις δηλαδή της ενέργειας του συστήματος) θα δίνονται, προφανώς από τη σχέση (Εξ. 1.85):

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (2.80)$$

όπου $\psi(x)$ είναι οι λύσεις της ανεξάρτητης του χρόνου Εξίσωσης *Schrödinger*, που είναι η ακόλουθη

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.81)$$

και γράφεται και με τη μορφή

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\psi(x) = E \psi(x) \quad (2.82)$$

με
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.83)$$

2.7.2 Λύση της εξίσωσης του μονοδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή

Αν πάρουμε ως αρχή των αξόνων το σημείο $x = 0$, η πυκνότητα πιθανότητας, $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ θα πρέπει να είναι συμμετρική ως προς τον κεντρικό άξονα του πηγαδιού, άρα η ίδια η ψ θα πρέπει να είναι είτε συμμετρική είτε αντισυμμετρική ως προς τον ίδιο άξονα. Η λύση της Εξ. (2.82) είναι, στη γενική περίπτωση, αρκετά περίπλοκη, γι' αυτό θα αναζητήσουμε, κατ' αρχήν, τη μερική λύση της που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση. Σύμφωνα με όσα αναφέραμε στις § 1.12.2 και 2.5.1, η λύση αυτή θα πρέπει να έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Να είναι συμμετρική ως προς τον κεντρικό άξονα του πηγαδιού, που περνάει από το $x = 0$
2. Να μην έχει κανένα δεσμό
3. Να τείνει στο μηδέν, όταν το x τείνει στο άπειρο.

Η πιο απλή συνάρτηση, που ικανοποιεί τις πιο πάνω συνθήκες και είναι επιπλέον λύση της Εξ. (2.82), είναι η **κατανομή Gauss** (ή **Γκαουσιανή**, βλ. Σχ. 1.6 και 2.15α)

$$\psi_0(x) = C_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \quad (2.84)$$

Παραγωγίζοντας την Εξ. (2.84) δύο φορές ως προς x , έχουμε

$$\frac{d^2\psi_0(x)}{dx^2} = C_0 \frac{d}{dx} \left(\frac{d e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}}{dx} \right) = C_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} (\alpha^2 x^2 - \alpha^2) \quad (2.85)$$

Αντικαθιστώντας την (2.85) στην (2.82) παίρνουμε

$$C_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \left(-\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} x^2 + \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) = C_0 E_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \quad (2.86)$$

όπου E_0 η τιμή της ενέργειας που αντιστοιχεί στην ιδιοσυνάρτηση $\psi_0(x)$.

Επειδή η Εξ. (2.86) ισχύει, υποχρεωτικά, για κάθε x , θα πρέπει το άθροισμα των συντελεστών του x^2 να μηδενίζεται, και το ίδιο θα πρέπει να ισχύει για το άθροισμα των σταθερών όρων. Θα έχουμε, επομένως,

$$-\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 = 0 \quad \text{και} \quad \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} = E_0 \quad (2.87\alpha \text{ και } \beta)$$

από τις οποίες παίρνουμε

$$\alpha = \frac{m\omega}{\hbar} \quad \text{και} \quad E_0 = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (2.88\alpha \text{ και } \beta)$$

Η Εξ. (2.88β) μας δίνει, φυσικά, την ιδιοτιμή της ενέργειας για την ιδιοσυνάρτηση της Εξ. (2.84), αντιστοιχεί επομένως στη θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη.

2.7.3 Αναμενόμενες τιμές και αβεβαιότητα

Η Εξ. (2.84), όπως φαίνεται από τη μορφή της και από το Σχ. 2.15α, αποτελεί κατανομή *Gauss*, η οποία, όπως γνωρίζουμε, τείνει στο μηδέν, όταν $x \rightarrow \pm \infty$. Αυτό είναι αναμενόμενο, γιατί, όπως και στο πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους, το σωματίδιο είναι περιορισμένο μέσα στο πηγάδι του Σχ. 2.15, οπότε η πιθανότητα να βρεθεί στο $\pm \infty$ είναι μηδενική. Όπως φαίνεται από το σχήμα, αλλά και όπως πολύ εύκολα μπορούμε να αποδείξουμε, η αναμενόμενη τιμή του x είναι ίση με μηδέν. Η διασπορά, Δx , που μας δίνει την αβεβαιότητα ως προς την τιμή του x , ισούται εξ ορισμού με τη σχέση²³

$$\Delta x \equiv \sqrt{\langle (x - \bar{x})^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \quad (2.89)$$

επειδή, όπως αναφέραμε πιο πάνω, $\bar{x} = \langle x \rangle = 0$. Το Δx θα ισούται επομένως, σύμφωνα και με τον ορισμό της μέσης ή αναμενόμενης τιμής, από το

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x^2 \psi dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx}} = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^2 dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx}} = \frac{\sqrt{\frac{\sqrt{\pi}}{2(\sqrt{\alpha})^3}}}{\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}} = \sqrt{\frac{1}{2\alpha}} \quad (2.90)$$

οπότε και

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2\alpha} = \frac{\hbar}{2m\omega} \quad (2.91)$$

όπου τα ολοκληρώματα μέσα στις τετραγωνικές ρίζες έχουν βρεθεί με τη βοήθεια των πινάκων ορισμένων ολοκληρωμάτων.

Η μέση τιμή της ορμής, \bar{p} , είναι ίση με το μηδέν, όπως προκύπτει από τη σχέση

$$\bar{p} \equiv \langle p \rangle \equiv \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \left(-\frac{i\hbar \partial \psi(x)}{\partial x} \right) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \psi(x) dx} = \frac{\hbar \alpha}{\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0 \quad (2.92)$$

πράγμα που ήταν αναμενόμενο, εφόσον, όπως και στο πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους, το σωματίδιο πηγαινοέρχεται μέσα στο πηγάδι του αρμονικού ταλαντωτή, με την ίδια απόλυτη τιμή της ορμής και προς τις δύο κατευθύνσεις. Η διασπορά της ορμής ισούται, και πάλι εξ ορισμού, με τη σχέση

$$\Delta p \equiv \sqrt{\langle (p - \bar{p})^2 \rangle} = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \sqrt{\langle p^2 \rangle}$$

²³ Υπενθυμίζουμε ότι η μέση τιμή μιας μεταβλητής, f , συμβολίζεται είτε με το \bar{f} , είτε με το $\langle f \rangle$.

$$\langle p^2 \rangle \equiv \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \left(-\frac{\hbar^2 \partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \right) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \psi(x) dx} = \frac{\hbar^2}{\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[-\alpha e^{-\alpha x^2} + (\alpha x)^2 e^{-\alpha x^2} \right] dx = \frac{a \hbar^2}{2} \quad (2.93)$$

οπότε
$$\Delta p = \hbar \sqrt{\frac{\alpha}{2}} \quad (2.94)$$

και
$$\Delta p \Delta x = \hbar \sqrt{\frac{\alpha}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} = \frac{\hbar}{2} \quad (2.95)$$

σε απόλυτη συμφωνία με την αρχή της αβεβαιότητας. Από τις Εξ. (2.83), (2.88α), (2.91) και (2.93) μπορούμε να υπολογίσουμε την αναμενόμενη τιμή της ενέργειας, E_1 , που αντιστοιχεί στην κατάσταση της Εξ. (2.84).

$$E = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{k \langle x \rangle^2}{2} = \hbar^2 \frac{\alpha}{4m} + k \frac{1}{2\alpha} = \hbar^2 \frac{m\omega}{\hbar} \frac{1}{4m} + m\omega^2 \frac{\hbar}{4m\omega} = \frac{1}{4} \hbar\omega + \frac{1}{4} \hbar\omega = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (2.96)$$

σε απόλυτη συμφωνία με την ιδιοτιμή της ενέργειας, E_0 (Εξ. 2.88β), που βρήκαμε για την ίδια ιδιοκατάσταση λύνοντας την Εξίσωση *Schrödinger*.

Βλέπουμε λοιπόν ότι η χαμηλότερη δυνατή τιμή της ενέργειας, για τη θεμελιώδη κβαντική κατάσταση του αρμονικού, δεν είναι μηδενική. Και, όπως προκύπτει από τα προηγούμενα, δεν θα μπορούσε να είναι μηδενική, γιατί θα ερχόταν σε αντιπαράθεση με την αρχή της αβεβαιότητας.

2.7.4 Κανονικοποίηση της κυματοσυνάρτησης

Ο συντελεστής, C , της Εξ. (2.84) υπολογίζεται από την κανονικοποίηση της κυματοσυνάρτησης, ψ , καθορίζεται, επομένως, έτσι ώστε:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^* \psi_1 dx = C^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1 e^{-\alpha x^2} dx = C^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = C^2 \sqrt{\frac{\pi \hbar}{m\omega}} = 1 \quad (2.97)$$

απ' όπου προκύπτει ότι

$$C = \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \quad (2.98)$$

2.7.5 Γενικές λύσεις και ιδιοτιμές της ενέργειας

Αποδεικνύεται ότι οι γενικές λύσεις της ανεξάρτητης του χρόνου Εξίσωσης *Schrödinger*, για τον αρμονικό ταλαντωτή²⁴,

²⁴ Για μια πιο αναλυτική περιγραφή της μεθόδου για την επίλυση της Εξίσωσης *Schrödinger* του αρμονικού ταλαντωτή, παραπέμπουμε, μεταξύ των άλλων, και στο βιβλίο του F. Mandl, *Quantum Mechanics*, § 11. Μια εναλλακτική και εξαιρετικά κομψή, αλλά κάπως πιο εξεζητημένη, μέθοδος για τον υπολογισμό των ιδιοτιμών του προβλήματος, είναι η μέθοδος των "βαθμιδωτών τελεστών" ("ladder operator" method), η οποία αναπτύχθηκε από τον Paul Dirac. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την εξαγωγή των ιδιοτιμών της ενέργειας, χωρίς την ουσιαστική επίλυση της διαφορικής εξίσωσης. https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_harmonic_oscillator

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.81)$$

που ικανοποιούν τη συνθήκη $\psi_n(x) = 0$, όταν $x \rightarrow \infty$, διαιρούνται σε δύο ομάδες λύσεων, μία ομάδα για n άρτιο και άλλη μία για n περιττό. Αυτό συμβαίνει επειδή έχει ληφθεί, υποχρεωτικά, ως αρχή των αξόνων το σημείο $x = 0$. Οι γενικές λύσεις είναι οι ακόλουθες:

$$\psi_n(x) = \sum_{l=0}^{l=n/2} C_n x^{2l} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \quad \text{για } n = 2, 4, 6, 8, \dots \quad (2.99)$$

$$\psi_n(x) = \sum_{l=0}^{(n-1)/2} C_n x^{2l} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \quad \text{για } n = 1, 3, 5, 7, \dots \quad (2.100)$$

και η γενική έκφραση των ιδιοτιμών της ενέργειας

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots \quad (2.101)$$

Οι ιδιοτιμές της ενέργειας, E_n , του αρμονικού ταλαντωτή έχουν χαραχθεί στο Σχ. 2.15, μαζί με το φρέαρ δυναμικού του, $V(x)$. Διαπιστώνουμε ότι, πράγματι, η ιδιοτιμή της θεμελιώδους κατάστασης είναι ίση με $E_0 = \hbar\omega/2$ και ότι οι διαδοχικές ιδιοτιμές απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις ίσες με $\hbar\omega$.

Στον Πίνακα 2.1 δίνεται το πραγματικό μέρος των τεσσάρων πρώτων ιδιοσυναρτήσεων του κβαντικού αρμονικού ταλαντωτή, οι οποίες απεικονίζονται στο Σχ. 2.15, μαζί με τις αντίστοιχες ιδιοτιμές τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

n	$\psi_n(x)$	E_n
0	$\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$	$\frac{1}{2} \hbar \omega$
1	$\left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$	$\frac{3}{2} \hbar \omega$
2	$\left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (1 - 2\alpha x^2) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$	$\frac{5}{2} \hbar \omega$
3	$\left(\frac{9\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x \left(1 - 2\alpha \frac{x^2}{3}\right) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$	$\frac{7}{2} \hbar \omega$
4	$\left(\frac{9\alpha}{64\pi}\right)^{1/4} \left(1 - 4\alpha^2 + 4\alpha^2 \frac{x^4}{3}\right) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$	$\frac{9}{2} \hbar \omega$

Οι σταθερές C_n ορίζονται προφανώς από την κανονικοποίηση των αντίστοιχων ιδιοσυναρτήσεων (Εξ. 2.100), έτσι ώστε να έχουμε

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = 1 \quad (2.102)$$

και βρίσκονται ίσες με

$$C_n = \left(\frac{\alpha}{2^n n!} \sqrt{\pi} \right) \quad (2.103)$$

Η πρώτη παρένθεση των ιδιοσυναρτήσεων, $\psi_n(x)$, του Πίνακα 2.1 είναι ο συντελεστής κανονικοποίησης της κυματοσυνάρτησης. Το πολυώνυμο που ακολουθεί ονομάζεται **πολυώνυμο Hermite**, $H_n(x)$, που είναι πρώτης, δεύτερης, τρίτης και τέταρτης τάξεως, για τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς, n , και ο εκθετικός παράγοντας, στο τέλος, είναι η κατανομή *Gauss*, που αποτελεί τη βασική λύση του προβλήματος για $n = 0$ (Εξ. 2.84).

Παρατηρούμε στο Σχ. 2.15 ότι, όπως ήταν αναμενόμενο, η θεμελιώδης κατάσταση έχει μία κορυφή και κανέναν δεσμό, η $1^{\text{η}}$ διεγερμένη έχει δύο κορυφές και έναν δεσμό, και η n -ιοστή διεγερμένη κατάσταση έχει $n + 1$ κορυφές και n δεσμούς. Βλέπουμε, εξάλλου, ότι οι ιδιοσυναρτήσεις που αντιστοιχούν σε $n = 0, 2, 4, \dots$ είναι συμμετρικές, ενώ εκείνες που αντιστοιχούν σε $n = 1, 3, 5, \dots$ είναι αντισυμμετρικές ως προς τον κεντρικό άξονα του φρέατος, αλλά οι πυκνότητες πιθανότητας είναι πάντα συμμετρικές, όπως είναι λογικό.

Όπως και στην περίπτωση του πηγαδιού περιορισμένου ύψους, οι κυματοσυναρτήσεις, $\psi_n(x)$, δεν μηδενίζονται απότομα στα τοιχώματα του πηγαδιού, αλλά μειώνονται γρήγορα με την απόσταση από το τοίχωμα, μέσα στην απαγορευμένη περιοχή. Η πιθανότητα να συναντήσουμε το σωματίδιο έξω από την επιτρεπτή περιοχή, είναι μεν πολύ μικρή, αλλά όχι μηδενική.

Η φθίνουσα συμπεριφορά, για $x \rightarrow \pm 0$, εξασφαλίζεται από τον εκθετικό όρο της κατανομής *Gauss*, ενώ η “κυματική” ή μάλλον η ταλαντούμενη συμπεριφορά οφείλεται στα πολυώνυμα *Hermite*. Πράγματι, τα $H_n(x)$ έχουν τόσους δεσμούς όση είναι η τιμή του n . Τα σημεία καμπής (έναρξη της φθίνουσας ουράς) αντιστοιχούν στο $E_n = V(x)$ για κάθε n . Αν συμβολίσουμε με b_n τις τιμές του x για τις οποίες ισχύει $E_n = V(x)$, θα έχουμε

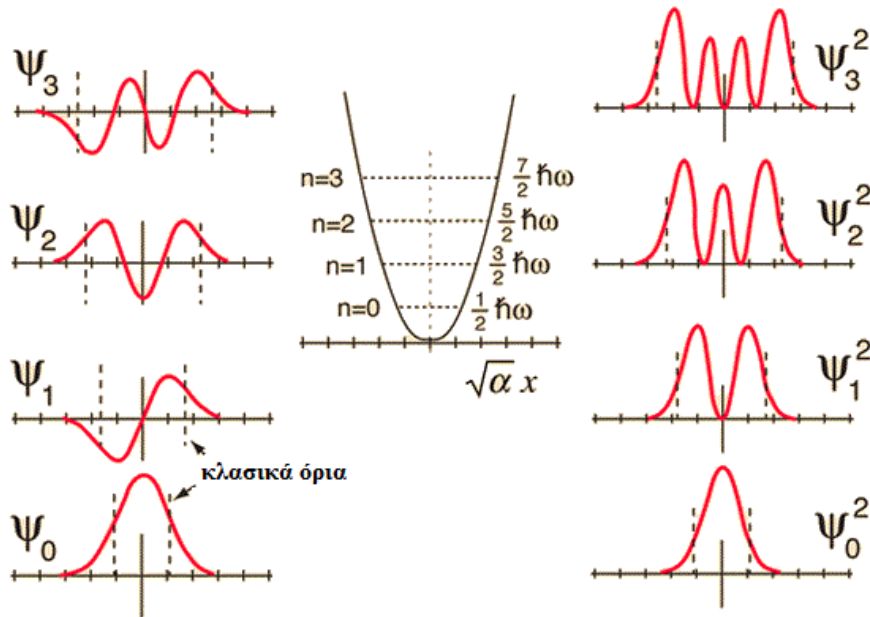
$$V(b_n) = \frac{1}{2} k b_n^2 \equiv \frac{1}{2} m \omega^2 b_n^2 = E_n = \left(\frac{1}{2} + n \right) \hbar \omega \quad (2.104)$$

από όπου προκύπτει

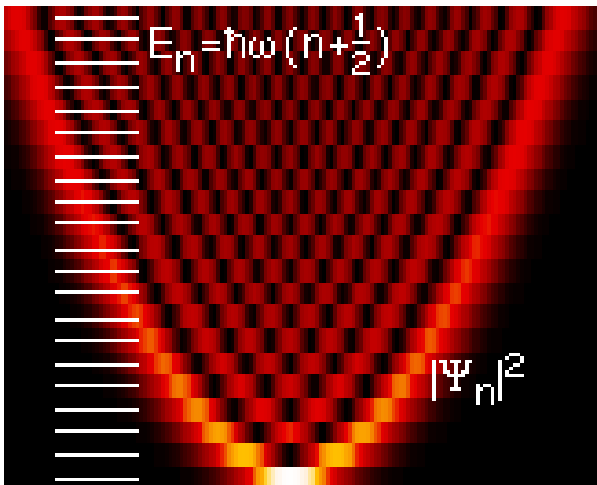
$$b_n = \frac{\hbar}{m \omega} (2n + 1) \quad (2.105)$$

Τα b_n είναι, προφανώς, οι θέσεις στις οποίες αντιστοιχούν τα σημεία καμπής της κυματοσυνάρτησης, που συμβολίζονται ως “κλασικό όριο” στο Σχ. 2.15α. Είναι ακριβώς τα σημεία πέρα από τα οποία δεν θα μπορούσε να προχωρήσει ένας κλασικός αρμονικός ταλαντωτής, γιατί η κινητική του ενέργεια θα γινόταν αρνητική και η ορμή του φανταστική [εφόσον, στις θέσεις αυτές, η ολική του ενέργεια, E_n , γίνεται ίση με τη δυναμική, $V(x)$].

Στο Σχ. 2.15β έχει σχεδιαστεί η πυκνότητα της πιθανότητας, $|\psi_n(x)|^2$, για έναν μεγάλο αριθμό ιδιοκαταστάσεων του αρμονικού ταλαντωτή. Οι ευθείες γραμμές, στα αριστερά, δείχνουν τις αντίστοιχες ιδιοτιμές της ενέργειας και ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στη θέση, x . Όσο πιο λαμπερό είναι το χρώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα πιθανότητας. Όπως βλέπουμε, αυτή είναι μέγιστη κοντά στα σημεία αναστροφής, σύμφωνα και με την κλασική εικόνα, όπως εξηγείται στην επόμενη Παράγραφο (§ 2.7.6).

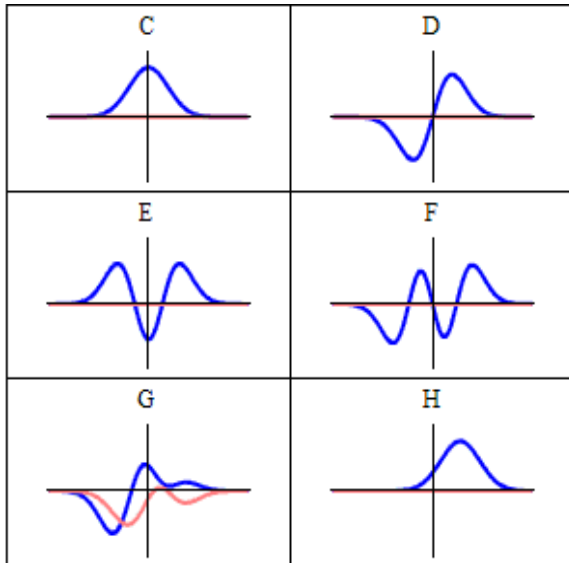


Σχήμα 2.15α Γραφική απεικόνιση του φρέατος δυναμικού του αρμονικού ταλαντωτή, $V(x) = kx^2/2$ και των ιδιοτιμών της ενέργειας, E_n , (στο κέντρο), των ιδιοσυναρτήσεων, ψ_n , (αριστερά) και της αντίστοιχης πυκνότητας πιθανότητας, $|\psi_n|^2$, (δεξιά), για τις 4 πρώτες ιδιοκαταστάσεις του. Παρατηρούμε ότι η ιδιοτιμή της θεμελιώδους κατάστασης είναι ίση με $E_0 = \hbar\omega/2$ (μεγαλύτερη από το μηδέν) και ότι οι διαδοχικές ιδιοτιμές απέχουν μεταξύ τους απόσταση $\hbar\omega$. Η θεμελιώδης κατάσταση έχει μία κορυφή και κανέναν δεσμό, η 1^η διεγερμένη έχει δύο κορυφές και έναν δεσμό, κ.ο.κ. Εξάλλου, οι κυματοσυναρτήσεις, $\psi_n(x)$, δεν μηδενίζονται απότομα στα τοιχώματα του πηγαδιού, αλλά μειώνονται γρήγορα με την απόσταση από το τοίχωμα, μέσα στην απαγορευμένη περιοχή, δηλαδή πέρα από τα κλασικά όρια. Οι θέσεις που συμβολίζονται ως “κλασικό όριο” αντιστοιχούν στα σημεία καμπής της κυματοσυνάρτησης. Στις θέσεις αυτές $x = b_n$, όπου το b_n δίνεται από την Εξ. (2.105).



Σχήμα 2.15β Η πυκνότητα πιθανότητας, $|\psi_n(x)|^2$, για τις δέσμιες ιδιοκαταστάσεις του αρμονικού ταλαντωτή. Οι σκοτεινές περιοχές αντιστοιχούν στους δεσμούς και οι φωτεινές στις κοιλίες. Η κατώτερη κατάσταση είναι η θεμελιώδης ($n = 0$), με κανέναν δεσμό και μια κοιλία στη μέση, η πρώτη διεγερμένη έχει δύο κοιλίες και έναν δεσμό στη μέση, η δεύτερη διεγερμένη έχει τρεις κοιλίες και δύο δεσμούς, κ.ο.κ. Ο οριζόντιος άξονας δίνει την απόσταση, x , και η φωτεινότητα του χρώματος απεικονίζει το μέγεθος της πυκνότητας πιθανότητας. Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα πιθανότητας είναι μέγιστη κοντά στα σημεία αναστροφής, σύμφωνα και με την κλασική εικόνα.

Στο Σχ. 2.16 εικονίζονται (για κάποια χρονική στιγμή) έξι κυματοσυναρτήσεις που αποτελούν λύσεις της εξαρτημένης από το χρόνο Εξίσωσης *Schrödinger* του αρμονικού ταλαντωτή. Οι C, D, E, F είναι στάσιμες καταστάσεις, δηλαδή ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της ενέργειας. Σε αντίθεση με αυτές, οι G και H δεν αποτελούν στάσιμα κύματα, δεν είναι επομένως ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας. Παρατηρούμε, πράγματι, ότι οι C, D, E, F είναι συμμετρικές ή αντισυμμετρικές ως προς τον κεντρικό άξονα, ενώ οι G και H δεν είναι. Η κυματοσυνάρτηση G, συγκεκριμένα, είναι μια τυχαία υπέρθεση των τεσσάρων ιδιοσυναρτήσεων C, D, E και F.



Σχήμα 2.16 Οι κυματοσυναρτήσεις του σχήματος είναι έξι λύσεις της εξαρτημένης από τον χρόνο Εξίσωσης *Schrödinger* για τον αρμονικό ταλαντωτή. Ο οριζόντιος άξονας είναι η θέση, ενώ ο κατακόρυφος είναι το πραγματικό μέρος (γαλάζιο) ή το φανταστικό μέρος (κόκκινο) της κυματοσυναρτήσεως. Οι C, D, E, F είναι στάσιμες καταστάσεις, δηλαδή ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της ενέργειας. Σε αντίθεση με αυτές, οι G και H δεν αποτελούν στάσιμα κύματα, επομένως δεν είναι ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας. Παρατηρούμε ότι οι C, D, E, F είναι συμμετρικές ή αντισυμμετρικές ως προς τον κεντρικό άξονα, ενώ οι G και H δεν είναι. Η G είναι μια τυχαία υπέρθεση των τεσσάρων ιδιοσυναρτήσεων C, D, E και F. Στο *video* της ακόλουθης ιστοσελίδας μπορούμε να παρακολουθήσουμε τις ταλαντώσεις των έξι αυτών κυματοσυναρτήσεων, ως συνάρτηση του χρόνου

https://en.wikipedia.org/wiki/Schr%C3%B6dinger_equation

2.7.6 Αντιστοιχία με τον κλασικό γραμμικό αρμονικό ταλαντωτή

Σύμφωνα με την Κλασική Φυσική, η λύση της εξίσωσης του γραμμικού αρμονικού ταλαντωτή είναι της μορφής $x = x_0 \cos \omega t$, και η ολική του ενέργεια ίση με

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \frac{p^2}{2m} \quad (2.106)$$

Στη θέση της μέγιστης απομάκρυνσης, x_0 , η κινητική του ενέργεια έχει μηδενιστεί ($p = 0$) και όλη του η ενέργεια είναι δυναμική και ίση με $E = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2$. Αν εξισώσουμε αυτήν την ενέργεια με τη γενική σχέση για την ολική ενέργεια, E_n , του κβαντικού ταλαντωτή (Εξ. 2.101), έχουμε

$$E_n = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (2.107)$$

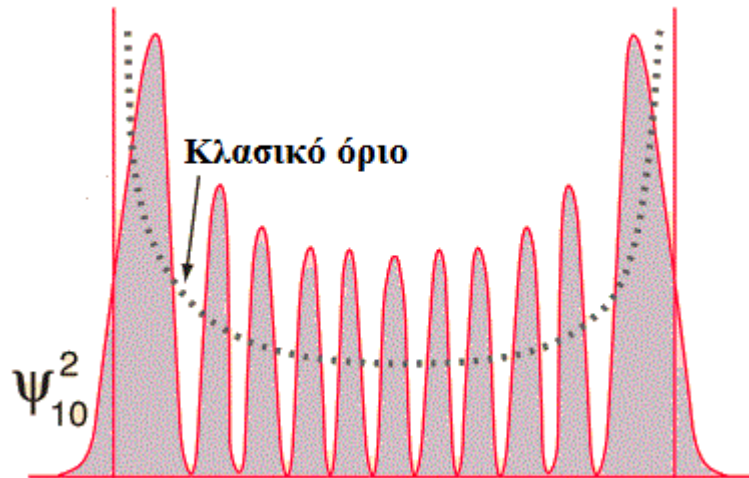
και λύνοντας αυτήν ως προς n , υπολογίζουμε τον κβαντικό αριθμό που αντιστοιχεί σε αυτήν τη συγκεκριμένη ενέργεια ενός κλασικού αρμονικού ταλαντωτή:

$$n = \frac{m \omega x_0^2}{2 \hbar} - \frac{1}{2} \cong \frac{m \omega x_0^2}{2 \hbar} \quad (2.108)$$

Για έναν κλασικό πολύ μικρό αρμονικό ταλαντωτή, με $m = 1 \text{ g}$, $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$, $x_0 = 1 \text{ cm}$, βρίσκουμε $n \cong 10^{27}$, που σημαίνει ότι η αντίστοιχη κβαντική κυματοσυνάρτηση θα είχε 10^{27} κορυφές. Για να δώσουμε μια εικόνα του τι σημαίνει αυτό, έχουμε χαράξει, στο Σχ. 2.17, την πυκνότητα πιθανότητας, $|\psi|^2$, για τον αρμονικό ταλαντωτή με $n = 10$.

Είναι προφανές ότι, για $n \cong 10^{27}$, θα έχουν πυκνώσει τόσο πολύ οι δεσμοί και οι κορυφές της κυματοσυναρτήσεως, που θα έχουμε στην πραγματικότητα μια συνεχή καμπύλη, η οποία αντιπροσωπεύεται από τη διακεκομμένη καμπύλη του σχήματος και αντιστοιχεί απολύτως στην κλασική περίπτωση. Πράγματι, αν φανταστούμε την ταλάντωση ενός εκκρεμούς, βλέπουμε ότι έχει τη μεγαλύτερη δυνατή ταχύτητα όταν περνάει από το $x = 0$, και ότι η ταχύτητά του μειώνεται όσο προχωράει προς τα σημεία αναστροφής της κίνησής του, όπου και μηδενίζεται. Αυτό σημαίνει ότι

περνάει πολύ περισσότερο χρόνο κοντά στα σημεία αναστροφής του από ό,τι κοντά στο $x = 0$, με αποτέλεσμα, αν θελήσουμε κάποια στιγμή να προσδιορίσουμε τη θέση του, να έχουμε πολύ μεγαλύτερη πιθανότητα να το συναντήσουμε κοντά στα άκρα, παρά στο κέντρο. Από τη μορφή των κυματοσυναρτήσεων βλέπουμε ότι το πλάτος της $\psi(x)$ είναι μεγαλύτερο εκεί όπου η κινητική ενέργεια, $E - V_0$, είναι μικρότερη, άρα εκεί όπου το μήκος κύματος, λ , είναι μεγαλύτερο.



Σχήμα 2.17 Η πυκνότητα πιθανότητας, $|\psi|^2$, για έναν αρμονικό ταλαντωτή, που βρίσκεται στη διεγερμένη στάθμη με $n = 10$. Παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος της καμπύλης πλησιάζει το κλασικό όριο (εστιγμένη καμπύλη) και, φυσικά, όσο αυξάνει ο κβαντικός αριθμός n , τόσο καλύτερη είναι η συμφωνία μεταξύ κβαντικής και κλασικής εικόνας.

Αν υπολογίσουμε, εξάλλου, την ολική ενέργεια ενός κλασικού αρμονικού ταλαντωτή, με βάση τις αριθμητικές τιμές που δώσαμε πριν, βρίσκουμε ότι η ολική ενέργειά του είναι τόσο πολύ μεγαλύτερη από την απόσταση, $\hbar\omega$, μεταξύ των ιδιοτιμών της ενέργειάς του, ώστε το ενεργειακό φάσμα να είναι, στην πράξη, συνεχές. Για τον ίδιο λόγο, οι αβεβαιότητες στις τιμές των x , p και E είναι τόσο πολύ μικρότερες από τις ίδιες τις τιμές τους, ώστε να είναι αμελητέες. Βλέπουμε λοιπόν ότι, στον κόσμο της ανθρώπινης κλίμακας, υπάρχει απόλυτη συμφωνία των αποτελεσμάτων της Κβαντικής Φυσικής με εκείνων της Κλασικής Φυσικής, όπως απαιτείται και από την *Αρχή της Αντιστοιχίας (Correspondence Principle)*.

Αρχή της Αντιστοιχίας

Σύμφωνα με την αρχή της αντιστοιχίας²⁵, που διατυπώθηκε το 1920 από τον *Niels Bohr*, η συμπεριφορά συστημάτων, που περιγράφονται από την Κβαντομηχανική, ανάγεται στην Κλασική Φυσική στο όριο των πολύ μεγάλων κβαντικών αριθμών. Όπως είδαμε στην § 1.11.1, οι κλασικές δυναμικές μεταβλητές αντιπροσωπεύονται στην Κβαντομηχανική από τις αναμενόμενες τιμές των κβαντικών μεταβλητών, και το θεώρημα του *Ehrenfest (Ehrenfest theorem)*, που αναφέραμε στην § 1.11.4, το οποίο προβλέπει τη χρονική εξέλιξη των αναμενόμενων τιμών θέσης και ορμής, υποστηρίζει ακριβώς αυτό το αξίωμα.

²⁵ Ο όρος «αρχή της αντιστοιχίας» χρησιμοποιείται με μια γενικότερη έννοια, για να υποδείξει την αναγωγή μιας νέας επιστημονικής θεωρίας σε μια παλαιότερη, κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, πέρα από κάποιο “όριο αντιστοιχίας”. Για παράδειγμα, η ειδική θεωρία της σχετικότητας του *Einstein* ικανοποιεί την αρχή της αντιστοιχίας, γιατί ανάγεται στην Κλασική Μηχανική για ταχύτητες χαμηλές σε σχέση με την ταχύτητα του φωτός, η γενική θεωρία της σχετικότητας ανάγεται στη Νευτώνεια βαρύτητα στο όριο των ασθενών βαρυτικών πεδίων, η Στατιστική Μηχανική αναπαράγει τη Θερμοδυναμική για συστήματα με μεγάλο αριθμό σωματιδίων και, στη Βιολογία, η θεωρία κληρονομικότητας των χρωμοσωμάτων αναπαράγει τους κανόνες κληρονομικότητας του *Mendel*.

Η θεωρία του γραμμικού αρμονικού ταλαντωτή είναι πολύ χρήσιμη για τη μελέτη των ταλαντώσεων των ατόμων μέσα στα μόρια και στα στερεά, γιατί, σε πρώτη προσέγγιση, μπορεί κανείς να υποθέσει ότι η σχετική κίνηση των ατόμων είναι σχεδόν αρμονική ταλάντωση. Στο Κεφ. VII θα εφαρμόσουμε τη θεωρία του αρμονικού ταλαντωτή, που μόλις αναπτύξαμε, στη μελέτη των φασμάτων των διατομικών μορίων.

2.8 Ενεργειακές στάθμες και ιδιοσυναρτήσεις στη γενική περίπτωση – Μη αρμονικός ταλαντωτής

Από όλα τα κβαντικά προβλήματα που μελετήσαμε σε αυτό το Κεφάλαιο μπορούμε να βγάλουμε γενικά συμπεράσματα για τις ιδιοσυναρτήσεις και τις ιδιοτιμές της ολικής ενέργειας των κβαντικών συστημάτων. Ας πάρουμε, για παράδειγμα, το δυναμικό ενός μη αρμονικού ταλαντωτή (*anharmonic oscillator*), που αντιστοιχεί στη δυναμική ενέργεια, ως συνάρτηση της απόστασης, x , μεταξύ δύο ατόμων ενός διατομικού μορίου, π.χ. του μορίου του υδρογόνου (Σχ. 2.18).

Το δυναμικό αυτό έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Για $x < r_0$, η δύναμη είναι απωστική και το δυναμικό τείνει στο άπειρο όταν $x \rightarrow 0$.
- Για $x > r_0$, η δύναμη είναι ελκτική και το δυναμικό τείνει στο μηδέν όταν $x \rightarrow \infty$.
- Η απόσταση r_0 μεταξύ των ατόμων αντιστοιχεί στην ελάχιστη δυναμική ενέργεια, V_0 , οπότε και η δύναμη, $F = \partial V / \partial x$, μηδενίζεται στη θέση αυτή, που αντιστοιχεί, επομένως, στη θέση ισορροπίας.

Σύμφωνα με την Κλασική Μηχανική, ένα σωματίδιο μέσα σε ένα τέτοιο πηγάδι (για $E < 0$) ταλαντώνεται ανάμεσα στα σημεία A και B, που αποτελούν τα κλασικά “σημεία αναστροφής” της κίνησης.

Στην Κβαντομηχανική εικόνα, έχουμε τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

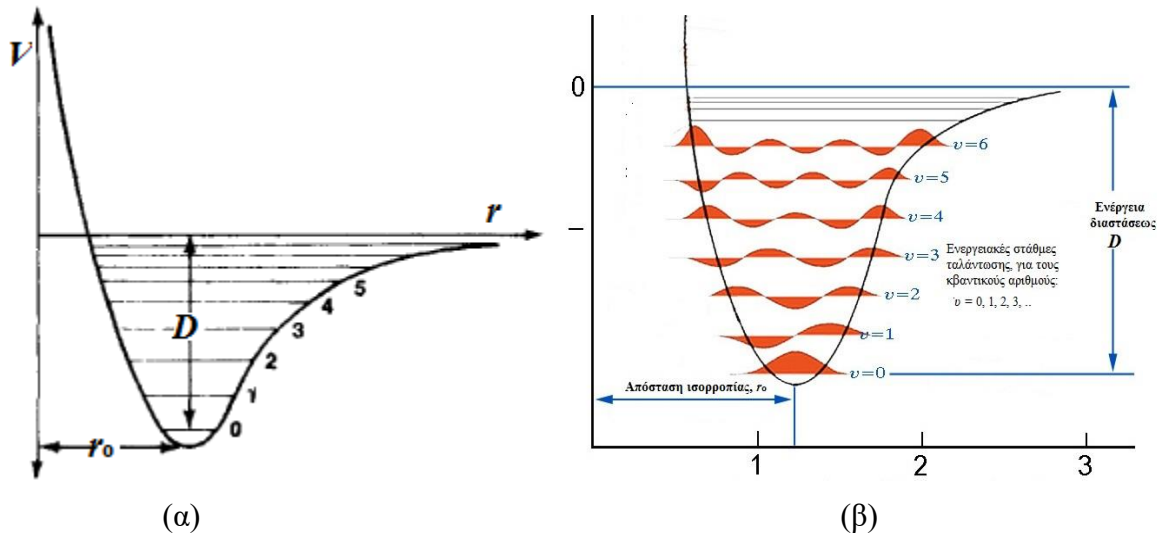
1. Για $E < 0$, οι καταστάσεις μέσα στο πηγάδι είναι δέσμιες και, επομένως, το ενεργειακό φάσμα είναι ασυνεχές (ή διάκριτο)
2. Κοντά στο ελάχιστο, η καμπύλη του δυναμικού έχει σχεδόν παραβολικό σχήμα, όπως στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή, γι’ αυτό και οι χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες, μέσα στο πηγάδι, βρίσκονται στις ίδιες περίπου θέσεις με εκείνες του αρμονικού ταλαντωτή
3. Για τον ίδιο λόγο, οι ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας για τις δέσμιες καταστάσεις ($E < 0$) μοιάζουν αρκετά με εκείνες του αρμονικού ταλαντωτή, με τη διαφορά ότι δεν είναι συμμετρικές (ως προς τον άξονα που περνάει από το $x = r_0$), εφόσον το πηγάδι δεν είναι συμμετρικό
4. Σε αντίθεση με την περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή, οι ενεργειακές στάθμες δεν ισαπέχουν αλλά, όσο πλησιάζουμε προς το όριο $E = 0$, τόσο περισσότερο πυκνώνουν και, από τη στάθμη αυτή και πάνω, το ασυνεχές ενεργειακό φάσμα μετατρέπεται σε συνεχές. Ο αριθμός των καταστάσεων ταλαντώσεως του μορίου είναι επομένως πεπερασμένος, σε αντίθεση με εκείνον του αρμονικού ταλαντωτή, που είναι άπειρος
5. Για $E > 0$, οι ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας είναι οδεύοντα κύματα, με κατεύθυνση προς τα δεξιά και με μήκος κύματος, λ , μεταβλητό, ως συνάρτηση της απόστασης, x , δοθέντος ότι

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m(E-V)}} \quad (2.109)$$

και το $(E-V)$ είναι μεταβλητή συνάρτηση του x (Σχ. 2.18).

Το ενεργειακό φάσμα γίνεται συνεχές πάνω από τη στάθμη $E = 0$, γιατί το πηγάδι δεν είναι πλέον περιορισμένο από τη δεξιά πλευρά. Η τιμή του D αντιστοιχεί στην ενέργεια που πρέπει να

προσφερθεί στο μόριο, ώστε να διαιρεθεί στα δύο επιμέρους άτομά του, και ονομάζεται **ενέργεια διασπάσεως** (*dissociation energy*).



Σχήμα 2.18 (α) Το ενεργό διαπυρηνικό δυναμικό ενός διατομικού μορίου και οι ενεργειακές του στάθμες. Το r_0 συμβολίζει την απόσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο πυρήνων, και αντιστοιχεί στο χαμηλότερο δυναμικό, V . Για $r < r_0$, το δυναμικό τείνει στο άπειρο όταν $r \rightarrow 0$ ενώ, για $r > r_0$, το δυναμικό τείνει στο μηδέν όταν $r \rightarrow \infty$. (β) Οι ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας, για $E < 0$. Κοντά στο ελάχιστο του δυναμικού, η καμπύλη έχει σχεδόν παραβολικό σχήμα, όπως στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή, γι' αυτό και οι χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες βρίσκονται στις ίδιες περίπου θέσεις με εκείνες του αρμονικού ταλαντωτή. Από τη στάθμη $E = 0$ και πάνω, το ενεργειακό φάσμα γίνεται συνεχές.

Με αντίστοιχους συλλογισμούς, μπορούμε να έχουμε μια γενική εικόνα των ιδιοτιμών και των ιδιοσυναρτήσεων σε ορισμένα προβλήματα, χωρίς να χρειαστεί να λύσουμε την Εξίσωση *Schrödinger*.

2.9 Συμμετρία και αρτιότητα των ιδιοσυναρτήσεων

Σε ένα πρόβλημα, στο οποίο η δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση της απόστασης έχει έναν άξονα συμμετρίας (όπως οι δύο περιπτώσεις τετραγωνικού φρέατος και εκείνη του αρμονικού ταλαντωτή), είναι προφανές ότι, σε συμμετρικές θέσεις (ως προς τον άξονα συμμετρίας), η πιθανότητα να συναντήσουμε το σωματίδιο θα πρέπει να είναι η ίδια. Αν, για παράδειγμα, το κέντρο συμμετρίας είναι το $x = 0$, θα πρέπει:

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(-x)|^2 \Rightarrow \psi(x) = \pm \psi(-x)$$

Όταν $\psi(x) = \psi(-x)$, λέμε ότι η κυματοσυνάρτηση είναι *άρτια* (*even*) ή ότι έχει **αρτιότητα** (*parity*) ίση με $+1$. Όταν $\psi(x) = -\psi(-x)$, η κυματοσυνάρτηση είναι *περιττή* (*odd*), έχει δηλαδή αρτιότητα ίση με -1 .

Στα προβλήματα συμμετρικών πηγαδιών (πηγάδι απείρου ύψους, πηγάδι πεπερασμένου ύψους, αρμονικός ταλαντωτής) που λύσαμε μέχρι τώρα, η θεμελιώδης, η δεύτερη, η τέταρτη, κ.ο.κ, διεγερμένη στάθμη είχαν ιδιοσυναρτήσεις άρτιες, ενώ η πρώτη, τρίτη, κ.ο.κ, διεγερμένη στάθμη είχαν ιδιοσυναρτήσεις περιττές. Προφανώς, η πυκνότητα πιθανότητας, $|\psi(x)|^2$, είναι συμμετρική (ως προς τον άξονα συμμετρίας του πηγαδιού) για όλες τις στάθμες, (βλ. Σχ. 2.11, 2.15α).

Αντίθετα, το δυναμικό του Σχ. 2.18 δεν έχει καμία συμμετρία, και έτσι οι αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις του δεν είναι ούτε άρτιες, ούτε περιττές.

2.10 Γενικές ιδιότητες των ιδιοσυναρτήσεων

Ένα γενικό συμπέρασμα που βγαίνει από τη μορφή των ιδιοσυναρτήσεων της ενέργειας (που είναι επομένως λύσεις της ανεξάρτητης του χρόνου Εξίσωσης *Schrödinger*), είναι, όπως είδαμε, ότι η θεμελιώδης δεν παρουσιάζει κανέναν δεσμό (σημείο μηδενισμού) και έχει ένα μόνον ακρότατο (μέγιστο ή ελάχιστο), η πρώτη διεγερμένη παρουσιάζει έναν δεσμό και δύο ακρότατα, η δεύτερη διεγερμένη παρουσιάζει δύο δεσμούς και τρία ακρότατα, κ.ο.κ. Γενικά, αν f παριστάνει την τάξη της διεγερμένης στάθμης, ο αριθμός των δεσμών είναι $f - 1$.

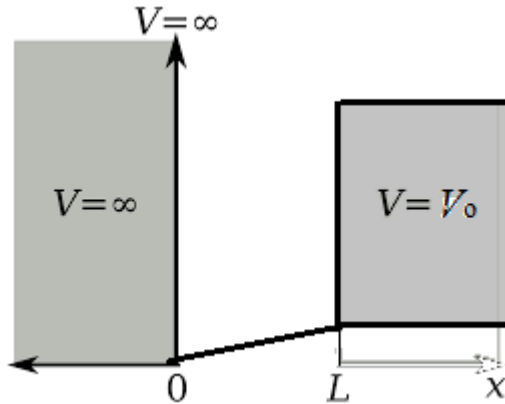
ΠΡΟΣΟΧΗ: Στο τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους (§ 2.5), όπου η τιμή $n = 0$ ήταν απαγορευμένη, η θεμελιώδης αντιστοιχεί στο $n = 1$, οπότε το f αντιστοιχεί στη στάθμη $n + 1$. Αντίθετα, στον αρμονικό ταλαντωτή (§ 2.7), η θεμελιώδης στάθμη αντιστοιχεί στο $n = 0$, οπότε το f συμπίπτει με το n .

Συνοψίζοντας τα κοινά χαρακτηριστικά όλων των δέσμιων ιδιοκαταστάσεων, βλέπουμε ότι έχουμε τους ακόλουθους κανόνες:

1. Για $E > V(x)$ (κλασικά επιτρεπόμενη περιοχή), τα κοίλα της κυματοσυνάρτησης, $\psi(x)$, στρέφονται πάντα προς τον άξονα x ενώ, για $E < V(x)$ (κλασικά απαγορευμένη περιοχή), τα κυρτά της $\psi(x)$ στρέφονται πάντα προς αυτόν τον άξονα.
2. Για $E > V(x)$, όσο μεγαλώνει το $E - V(x)$, τόσο μικραίνει το μήκος κύματος, λ . Αυτό είναι προφανές από την Εξ. (2.109), που αναφέραμε και πιο πάνω. Για $E > V(x)$, όσο μεγαλώνει το $V(x) - E$, τόσο γρηγορότερα μειώνεται η $\psi(x)$ ως συνάρτηση του x .
3. Για $E > V(x)$, ο αριθμός των δεσμών είναι μηδέν στη θεμελιώδη, 1 στην 1^η διεγερμένη στάθμη, 2 στη 2^η, 3 στην 3^η, κ.ο.κ., ενώ για $E < V(x)$, δεν υπάρχουν δεσμοί και η $\psi(x)$ τείνει ασυμπτωτικά στο μηδέν.
4. Για $E > V(x)$, η θεμελιώδης έχει ένα ακρότατο, η 1^η διεγερμένη δύο, η 2^η διεγερμένη τρία, κ.ο.κ., ενώ για $E < V(x)$, δεν υπάρχει κανένα ακρότατο.
5. Για $E > V(x)$, το πλάτος της $\psi(x)$ (επομένως και της πιθανότητας να συναντήσουμε το σωματίδιο στη θέση x), είναι μεγαλύτερο εκεί που το μήκος κύματος, λ , είναι μεγαλύτερο, εκεί δηλαδή που η κινητική ενέργεια είναι μικρότερη (βλ. Σχ. 2.15 και 2.17). Αυτό, όπως αναφέρθηκε και στην § 2.7.6, συμπίπτει και με τα κλασικά αποτελέσματα.
6. Αν το πηγάδι έχει άξονα συμμετρίας, τότε η $\psi(x)$ έχει ακριβώς καθορισμένη αρτιότητα. Αυτή είναι +1 για τη θεμελιώδη, τη 2^η διεγερμένη, 4^η διεγερμένη, στάθμη κτλ, και -1 για την 1^η διεγερμένη, 3^η διεγερμένη, 5^η διεγερμένη στάθμη κτλ. Στη μέση, οι άρτιες (+1) έχουν ακρότατο (κοιλία), ενώ οι περιττές (-1) έχουν δεσμό ($\psi = 0$).

Η προσεγγιστική μέθοδος, που μόλις αναπτύξαμε για τη χάραξη των ιδιοσυναρτήσεων των δέσμιων καταστάσεων (δηλαδή των λύσεων της ανεξάρτητης του χρόνου Εξίσωσης *Schrödinger*), μπορεί να μας είναι εξαιρετικά χρήσιμη γιατί, όπως ήδη είπαμε, στις περισσότερες περιπτώσεις η Εξίσωση *Schrödinger* δεν μπορεί να λυθεί αναλυτικά. Με βάση, λοιπόν, τα πιο πάνω κοινά χαρακτηριστικά (1 - 6), είμαστε σε θέση να σχεδιάσουμε, προσεγγιστικά, τις ιδιοσυναρτήσεις που αντιστοιχούν σε όλες τις δέσμιες καταστάσεις, για οποιαδήποτε μορφή δυναμικού. Δοκιμάστε, για παράδειγμα, να σχεδιάσετε τις τρεις πρώτες ιδιοσυναρτήσεις, καθώς και τη μορφή της ιδιοσυνάρτησης μίας μη δέσμιας κατάστασης ($E > V_0$), για το πηγάδι δυναμικού του Σχ. 2.19.

Το πηγάδι αυτό έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: Για $x = 0$, $V(x) \rightarrow \infty$ ενώ, στη θέση $x = L$, το δυναμικό αυξάνεται απότομα στην τιμή V_0 . Το δυναμικό του πυθμένα του πηγαδιού αυξάνεται γραμμικά από την τιμή $V = 0$ σε κάποια τιμή V , μικρότερη του V_0 .



Σχήμα 2.19 Το πηγάδι δυναμικού του σχήματος έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: Για $x = 0$, $V(x) \rightarrow \infty$ ενώ, στη θέση $x = L$ το δυναμικό αυξάνεται απότομα στην τιμή V_0 . Το δυναμικό του πυθμένα του πηγαδιού αυξάνεται γραμμικά από την τιμή $V = 0$ σε κάποια τιμή V , τέτοια ώστε $0 < V < V_0$. Να σχεδιαστούν, προσεγγιστικά, οι τρεις πρώτες ιδιοσυναρτήσεις μέσα στο πηγάδι ($E < V_0$), καθώς και η μορφή της κυματοσυνάρτησης για μία μη δέσμια κατάσταση ($E > V_0$).

2.11 Απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας - Διεγέρσεις και αποδιεγέρσεις

2.11.1 Εισαγωγή – Κανόνες επιλογής

Ας θεωρήσουμε ένα οποιοδήποτε πηγάδι δυναμικού, όπως εκείνο του Σχ. 2.14α. Έστω ότι, κάποια στιγμή, το σωματίδιο που βρίσκεται μέσα στο πηγάδι έχει ενέργεια E . Αν κάποια εξωτερική επίδραση (για παράδειγμα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) διαταράξει το σύστημα προσφέροντας μια ποσότητα ενέργειας, το σωματίδιο μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια αυτή και, ανάλογα με την περίπτωση, είτε να μεταβεί σε μια άλλη κατάσταση με χαμηλότερη ή υψηλότερη ενέργεια, είτε να ξεφύγει τελείως από το πηγάδι. Πράγματι, αν η απορροφούμενη ενέργεια, E_{abs} είναι μεγαλύτερη από τη διαφορά $V_0 - E$, το σωματίδιο που θα την απορροφήσει θα βγει από το πηγάδι με κινητική ενέργεια

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{abs}} - (V_0 - E)$$

Η διαφορά, $V_0 - E$, είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει το εκάστοτε σύστημα και παριστάνεται συνήθως με ϕ . Πρόκειται για τη *συνάρτηση έργου εξαγωγής*, που συναντήσαμε και στην § 1.3.1, όταν περιγράψαμε το *φωτοηλεκτρικό φαινόμενο*.

Αν η απορροφούμενη ενέργεια είναι ίση με τη διαφορά δύο ενεργειακών σταθμών, το σύστημα έχει μια ορισμένη πιθανότητα να την απορροφήσει και να μεταβεί σε μια άλλη στάθμη, όπως θα περιγράψουμε αναλυτικά στις αμέσως επόμενες παραγράφους. Η πιθανότητα μετάβασης από μια αρχική σε μια τελική στάθμη, υπολογίζεται από την κβαντομηχανική ανάλυση των μεταβάσεων, με τη βοήθεια της θεωρίας διαταραχών, και είναι θέμα ανωτέρου επιπέδου, που δεν πρόκειται να αναπτύξουμε εδώ. Από την ανάλυση αυτή βρίσκουμε ότι οι μεταβάσεις, που οδηγούν από μια αρχική κατάσταση, ψ_i , σε μια τελική, ψ_f , δεν έχουν όλες τη ίδια πιθανότητα να συμβούν. Υπάρχουν, μάλιστα, ορισμένες που έχουν μηδενική πιθανότητα, και είναι επομένως **απαγορευμένες μεταβάσεις (forbidden transitions)**. Αυτό συμβαίνει γιατί, εκτός από τη διατήρηση της ενεργείας, υπάρχουν και άλλοι περιορισμοί, όπως η διατήρηση της στροφορμής ή της χωρικής συμμετρίας του συστήματος. Οι περιορισμοί αυτοί επιβάλλουν ορισμένους **κανόνες επιλογής (selection rules)** των μεταβάσεων.

Πιο συγκεκριμένα, κατά τα διάρκειά μιας μετάβασης με εκπομπή ή απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, το σύστημα μπορεί να συμπεριφέρεται είτε ως ηλεκτρικό είτε ως μαγνητικό πολύπολο, γι' αυτό και μπορούμε να μιλάμε για ηλεκτρικές ή μαγνητικές, αλλά και διπολικές, τετραπολικές, κλπ, μεταβάσεις. Αν η πρώτη από αυτές έχει μηδενική πιθανότητα να συμβεί, λέμε ότι είναι *απαγορευμένη μετάβαση πρώτης τάξης (first order forbidden transition)*. Αποδεικνύεται, για παράδειγμα, ότι η πιθανότητα ηλεκτρικής διπολικής μετάβασης (λόγω απορροφήσεως ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας), για έναν αρμονικό ταλαντωτή, είναι μηδενική, εκτός αν:

$$\Delta n = n_f - n_i = \pm 1$$

Η σχέση αυτή δίνει τον κανόνα επιλογής για τις επιτρεπόμενες μεταβάσεις πρώτης τάξης του αρμονικού ταλαντωτή. Και επειδή οι στάθμες του αρμονικού ταλαντωτή ισαπέχουν, όποια επιτρεπτή μετάβαση και αν πραγματοποιηθεί, η ενέργεια που θα εκπέμψει, ή απορροφήσει, ο ταλαντωτής θα είναι πάντα ίση με:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

Με άλλα λόγια, ένας αρμονικός ταλαντωτής μπορεί να εκπέμψει ή να απορροφήσει μόνο μία συχνότητα, ίση με την κλασική του συχνότητα, ν , και το φάσμα του αποτελείται από μία και μοναδική γραμμή. Θα συναντήσουμε και άλλους κανόνες επιλογής, σε διαφορετικά συστήματα, στα επόμενα Κεφάλαια

Εξετάζουμε, στη συνέχεια, τους διάφορους τύπους εκπομπής και απορρόφησης ακτινοβολίας, κατά τη διεγέρση και αποδιέγερση ηλεκτρονιακών καταστάσεων ατόμων και μορίων.

2.11.2 Αυθόρμητη εκπομπή

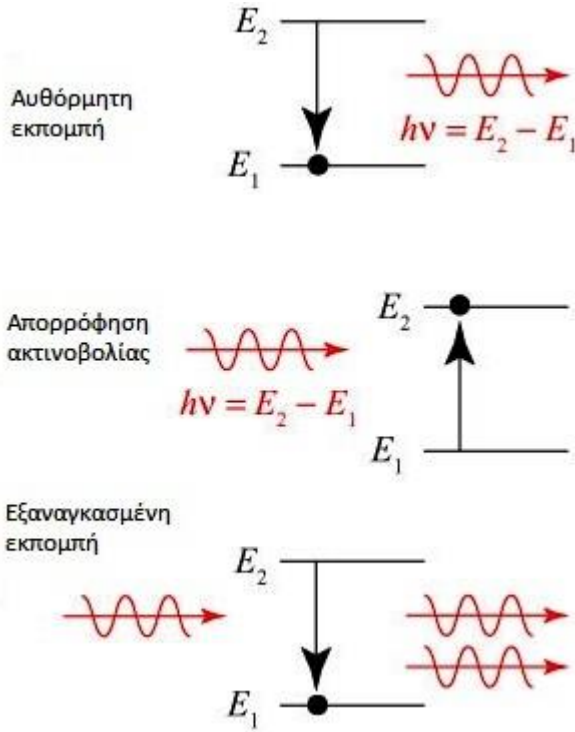
Θεωρούμε ένα άτομο που μπορεί να βρεθεί σε δύο ενεργειακές στάθμες, με ενέργειες E_1 και E_2 , αντιστοίχως, όπου $E_1 < E_2$. Αν βρίσκεται στη διεγερμένη κατάσταση με ενέργεια E_2 , μπορεί να αποδιεγερθεί προς τη χαμηλότερη κατάσταση, εκπέμποντας την αντίστοιχη ενέργεια με τη μορφή ενός φωτονίου, η συχνότητα του οποίου θα δίνεται από τη σχέση $\nu = (E_2 - E_1)/h$, όπως βλέπουμε στην πρώτη εικόνα του Σχ. 2.20. Η εκπομπή συμβαίνει ύστερα από κάποιο χρονικό διάστημα, που χαρακτηρίζει τη μετάβαση και ονομάζεται **μέσος χρόνος ζωής**, (*mean life time*) τ , της στάθμης. Για επιτρεπόμενες ατομικές ή μοριακές μεταπτώσεις, ο μέσος χρόνος ζωής μιας διεγερμένης στάθμης είναι της τάξης των 10^{-8} s, ενώ για τις πυρηνικές είναι μεταξύ 10^{-8} και 10^{-14} s. Όταν η αποδιέγερση συμβαίνει χωρίς εξωτερική παρέμβαση, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία αντιστοιχεί σε **αυθόρμητη εκπομπή** ([spontaneous emission](#)) με συχνότητα, ν , που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά, $E_2 - E_1$, αλλά η φάση και η διεύθυνση των εκπεμπομένων φωτονίων είναι τελείως τυχαία. Αν λοιπόν σε κάποιο υλικό υπάρχουν πολλά άτομα ή μόρια σε διεγερμένη κατάσταση, η ακτινοβολία, που εκπέμπεται κατά την αυθόρμητη εκπομπή, θα χαρακτηρίζεται από ένα στενό φάσμα συχνοτήτων γύρω από μια κεντρική συχνότητα, ν , αλλά τα επιμέρους φωτόνια δεν θα έχουν την ίδια φάση και, επιπλέον, θα εκπέμπονται προς τυχαίες κατευθύνσεις.

2.11.3 Απορρόφηση ακτινοβολίας

Μετάβαση από υψηλότερη σε χαμηλότερη στάθμη μπορεί να συμβεί, όπως είδαμε, αυθόρμητα, ενώ μετάβαση σε υψηλότερη στάθμη γίνεται μόνο με απορρόφηση της αντίστοιχης ακτινοβολίας, όπως βλέπουμε στη δεύτερη εικόνα του Σχ. 2.20. Για να απορροφηθεί ένα φωτόνιο, θα πρέπει η συχνότητά του να αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά, $E_2 - E_1$, μεταξύ των δύο καταστάσεων. Επειδή ο μέσος χρόνος ζωής μιας διεγερμένης στάθμης είναι, όπως αναφέραμε, της τάξης των 10^{-8} s, τα ηλεκτρόνια επανέρχονται σχεδόν αμέσως στη χαμηλότερη στάθμη.

2.11.4 Εξαναγκασμένη εκπομπή – Λείζερ

Είναι όμως δυνατόν, αντί να απορροφηθεί, το προσπίπτον φωτόνιο να υποκινήσει μια μετάπτωση από την υψηλότερη στη χαμηλότερη στάθμη. Πρόκειται για μια διαδικασία, που ανακαλύφθηκε από τον *Einstein* και ονομάζεται **εξαναγκασμένη (ή υποκινήμενη) εκπομπή** ([Stimulated emission](#)). Έτσι, αν ένα άτομο βρίσκεται αρχικά στη διεγερμένη κατάσταση, με ενέργεια E_2 , και επιδράσει σε αυτό ένα φωτόνιο με συχνότητα, ν , ίση με $(E_2 - E_1)/h$, όπου E_1 η ενέργεια της χαμηλότερης στάθμης, η αλληλεπίδραση συντονισμού μεταξύ του προσπίπτοντος φωτονίου και του διεγερμένου ηλεκτρονίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πιθανότητας εκπομπής ενός δεύτερου φωτονίου, με τη ίδια ακριβώς συχνότητα, φάση, πόλωση και κατεύθυνση με το αρχικό φωτόνιο, όπως φαίνεται στην τρίτη εικόνα του Σχ. 2.20.



Σχήμα 2.20 Απεικόνιση αυθόρμητης εκπομπής, απορρόφησης ακτινοβολίας και εξαναγκασμένης εκπομπής

Αυθόρμητη εκπομπή: Ένα άτομο ή μόριο, που βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση, μπορεί να αποδιεγερθεί με την αυθόρμητη μετάβαση από την ανώτερη ενεργειακή κατάσταση, με ενέργεια E_2 , στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, με ενέργεια E_1 , εκπέμποντας ένα φωτόνιο με συχνότητα $\nu = (E_2 - E_1)/h$.

Απορρόφηση ακτινοβολίας: Αν το σύστημα βρίσκεται αρχικά στη χαμηλότερη κατάσταση, μπορεί να μεταβεί στην υψηλότερη, απορροφώντας ένα φωτόνιο με την ίδια συχνότητα, ν .

Εξαναγκασμένη εκπομπή: Στην περίπτωση που βρίσκεται αρχικά στη διεγερμένη κατάσταση και διαταράσσεται από ένα φωτόνιο με την ίδια συχνότητα, ν , υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το φωτόνιο αυτό, εκπεμπόμενο και πάλι, να υποκινήσει την εκπομπή ενός δεύτερου φωτονίου, με την ίδια συχνότητα, φάση και ορμή με το αρχικό φωτόνιο, αφήνοντας το άτομο στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, με ενέργεια E_1 .

2.11.4.1 Μαθηματική ανάλυση της εξαναγκασμένης εκπομπής

Ας υποθέσουμε, και πάλι, ότι έχουμε ένα άτομο ή μόριο, το οποίο μπορεί να βρεθεί σε δύο ενεργειακές στάθμες, με ενέργειες E_1 και E_2 , αντιστοίχως. Όπως αναφέραμε πιο πάνω, αν το άτομο αυτό βρίσκεται στη διεγερμένη κατάσταση και διαταραχθεί από ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, συχνότητας $\nu = (E_2 - E_1)/h$, έχει μεγάλη πιθανότητα να εκπέμψει ένα πρόσθετο φωτόνιο, με την ίδια συχνότητα και την ίδια φάση με το προσπίπτον, αυξάνοντας έτσι την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και αφήνοντας το άτομο στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Σε ένα σύνολο τέτοιων ατόμων ή μορίων, αν ο αριθμός εκείνων που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση είναι ίσος με N_2 , ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει η εξαναγκασμένη εκπομπή θα δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\nu)N_2 \quad (2.110)$$

όπου η σταθερά αναλογίας, B_{21} , είναι γνωστή ως **συντελεστής B του Einstein** ([Einstein B coefficient](#)) γι' αυτή τη συγκεκριμένη μετάβαση, και το $\rho(\nu)$ είναι η πυκνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ο αριθμός δηλαδή των φωτονίων με συχνότητα ν , στη μονάδα του χρόνου και του όγκου. Ο ρυθμός εκπομπής είναι επομένως ανάλογος του αριθμού των ατόμων, N_2 , που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση και της πυκνότητας των φωτονίων που προσπίπτουν. Θα υπάρχει ταυτόχρονα μια διαδικασία απορρόφησης ακτινοβολίας, που θα αφαιρεί ενέργεια από το πεδίο, διεγείροντας το άτομο από τη χαμηλότερη στην ανώτερη κατάσταση. Ο ρυθμός αυτής της διαδικασίας δίνεται από μια αντίστοιχη έκφραση:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho(\nu)N_1 \quad (2.111)$$

και είναι, φυσικά, ανάλογος του αριθμού των ατόμων, N_1 , που βρίσκονται στη θεμελιώδη στάθμη. Ο Einstein έδειξε ότι ο συντελεστής, B_{12} , για τη διέγερση πρέπει να είναι ίσος με εκείνον της αυθόρμητης αποδιέγερσης, B_{21} , άρα $B_{12} = B_{21}$. Ο καθαρός ρυθμός της εξαναγκασμένης μετάβασης από την E_2 στην E_1 , που οφείλεται σε αυτή τη συνδυασμένη διαδικασία, δίνεται από τη διαφορά των

ρυθμών των δύο αυτών διεργασιών:

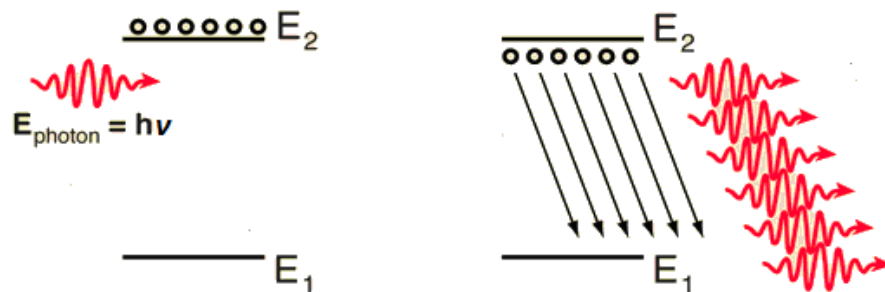
$$\frac{dN_2(\text{net})}{dt} = \frac{dN_2}{dt} - \frac{dN_1}{dt} = B_{12}\rho(\nu)(N_2 - N_1) \quad (2.112)$$

Για να είναι ο ρυθμός αυτός θετικός, για να έχουμε δηλαδή *καθαρή εξαναγκασμένη εκπομπή*, θα πρέπει $N_2 - N_1 > 0$, που σημαίνει ότι θα πρέπει να υπάρχουν περισσότερα άτομα ή μόρια στη διεγερμένη από ό,τι στη χαμηλότερη κατάσταση. Στην αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή $N_2 - N_1 < 0$, θα έχουμε *καθαρή απορρόφηση* και η ένταση του ηλεκτρομαγνητικού κύματος θα μειώνεται κατά τη διέλευσή του μέσα από το υλικό.

2.11.4.2 Αντιστροφή πληθυσμού και οπτική ενίσχυση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Η ειδική συνθήκη $N_2 - N_1 > 0$ είναι γνωστή ως *αντιστροφή πληθυσμού* ([population inversion](#)), που είναι μια μάλλον ασυνήθιστη περίπτωση και πρέπει να δημιουργηθεί τεχνητά. Όταν έχουμε αντιστροφή πληθυσμού, ο ρυθμός της εξαναγκασμένης εκπομπής υπερβαίνει εκείνον της απορρόφησης, και έχουμε *οπτική ενίσχυση* ([optical amplification](#)), γιατί η εξαναγκασμένη εκπομπή από ένα άτομο δημιουργεί μια αλυσωτή αντίδραση, κατά την οποία η ακτινοβολία, που εκπέμπεται από το άτομο αυτό, διεγείρει ένα δεύτερο άτομο, κ.ο.κ. διαδοχικά, έως ότου αποδιεγερθούν όλα τα διεγερμένα άτομα, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 2.21, επιστρέφοντας στην αρχική τους κατάσταση και εκπέμποντας ακτινοβολία πολύ μεγάλης έντασης. Ένας τέτοιος φωτεινός παλμός μπορεί να περιέχει 10^{19} φωτόνια, και η έντασή του αυξάνεται πολύ περισσότερο αν το οπτικώς ενεργό υλικό τοποθετηθεί ανάμεσα σε δύο ημι-επαργυρωμένα κάτοπτρα, έτσι ώστε το φως να ανακλάται μπρος-πίσω, περνώντας πολλές φορές μέσα από το ίδιο υλικό, συνεισφέροντας ακόμη περισσότερο στην εξαναγκασμένη εκπομπή.

Το σημαντικό χαρακτηριστικό της εξαναγκασμένης εκπομπής, σε σχέση με την αυθόρμητη, είναι ότι τα εκπεμπόμενα φωτόνια έχουν, όχι μόνον την ίδια ακριβώς συχνότητα, αλλά και την ίδια φάση, πόλωση και κατεύθυνση εκπομπής με τα προσπίπτοντα φωτόνια. Το παραγόμενο φως, που ονομάζεται *σύμφωνο φως* (*coherent light*, [coherence](#)) διαφέρει, επομένως, από το φυσικό φως, που εκπέμπουν οι συνηθισμένες φυσικές πηγές, κυρίως ως προς τη σχεδόν μονοχρωματική του ακτινοβολία, τη συμφωνία στη φάση και την παραλληλία της φωτεινής δέσμης.

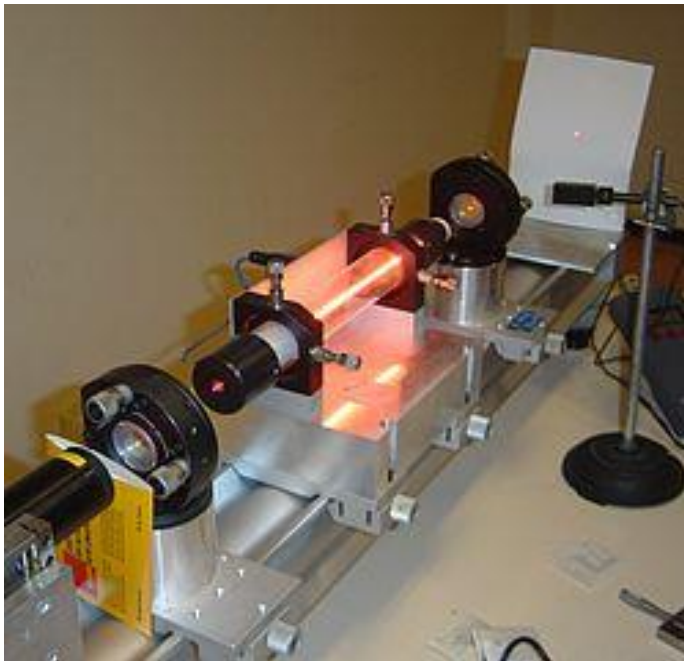


Σχήμα 2.21 Όταν ένα σύνολο ατόμων ή μορίων, που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση, διαταραχθεί από ηλεκτρομαγνητικό πεδίο με συχνότητα $\nu = (E_2 - E_1)/h$, θα προκύψει οπτική ενίσχυση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αρκεί να ισχύει η συνθήκη της αντιστροφής πληθυσμού: $N_2 - N_1 > 0$, όπου N_2 είναι ο αριθμός των ατόμων ή μορίων στην υψηλότερη και N_1 ο αριθμός εκείνων που βρίσκονται στη χαμηλότερη κατάσταση.

Η οπτική ενίσχυση επιτυγχάνεται με ορισμένα *οπτικώς ενεργά υλικά* (*active laser medium*) (https://en.wikipedia.org/wiki/Active_laser_medium), όπως διάφοροι κρύσταλλοι, γυαλιά, αέρια, υγρά, ημιαγωγοί, κ.τ.λ. που, σε συνδυασμό με κάποια διάταξη για τη δημιουργία της αντιστροφής των πληθυσμών (για παράδειγμα *οπτική άντληση*: [Optical pumping](#)), αποτελούν τη βάση για την κατασκευή των συσκευών λέιζερ (*laser = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), οι οποίες βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην έρευνα, την τεχνολογία, τη βιομηχανία και την ιατρική.

Οι εφαρμογές των λέιζερ στη βιομηχανία περιλαμβάνουν τη θερμική κατεργασία (σκλήρυνση) μετάλλων, την κοπή και τη συγκόλληση μεταλλικών τμημάτων στη βιομηχανία αυτοκινήτων, την κοπή πολλών στρωμάτων υφάσματος στη βιομηχανία κατασκευής ενδυμάτων, την επεξεργασία μικρο-υλικών, κτλ. Χρησιμοποιούνται εξάλλου στη φυσική της ατμόσφαιρας, την τοπογραφία, τη σεισμολογία, τη γεωλογία και την αστρονομία, όπως για παράδειγμα, για τη μέτρηση της απόστασης γης – σελήνης, Στην έρευνα, βρίσκουν εφαρμογές στη φασματοσκοπία, ιδιαίτερα τη φασματοσκοπία *Raman*. Όσο για την καθημερινή μας ζωή, τους συναντάμε πλέον παντού, από τους εκτυπωτές λέιζερ, τις τηλεπικοινωνίες, την κατασκευή και ανάγνωση *cd*, την ανάγνωση των *barcode* στα σουπερμάρκετ, μέχρι τον κόσμο του θεάματος. Στην ιατρική, τέλος, οι λέιζερ χρησιμοποιούνται πλέον σε πάρα πολλές περιπτώσεις, ιδιαίτερα στην οφθαλμιατρική, αλλά και στην κοπή και τον καυτηριασμό αιμοφόρων αγγείων και σε ένα πλήθος λεπτών χειρουργικών επεμβάσεων. (Για τις εφαρμογές των λέιζερ, βλ: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_laser_applications).

Ο πρώτος λέιζερ κατασκευάστηκε το 1960 από τον *Th.H. Maiman* ([Theodore H. Maiman](#)) στο εργαστήριο *Hughes Laboratories, Malibu, California (USA)*. Ο λέιζερ ηλίου-νέου ([helium-neon laser](#)) είναι ο πιο κοινός λέιζερ αερίου, και είναι συνήθως κατασκευασμένος έτσι, ώστε να λειτουργεί στο ερυθρό, στα 632.8 nm, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 2.22.



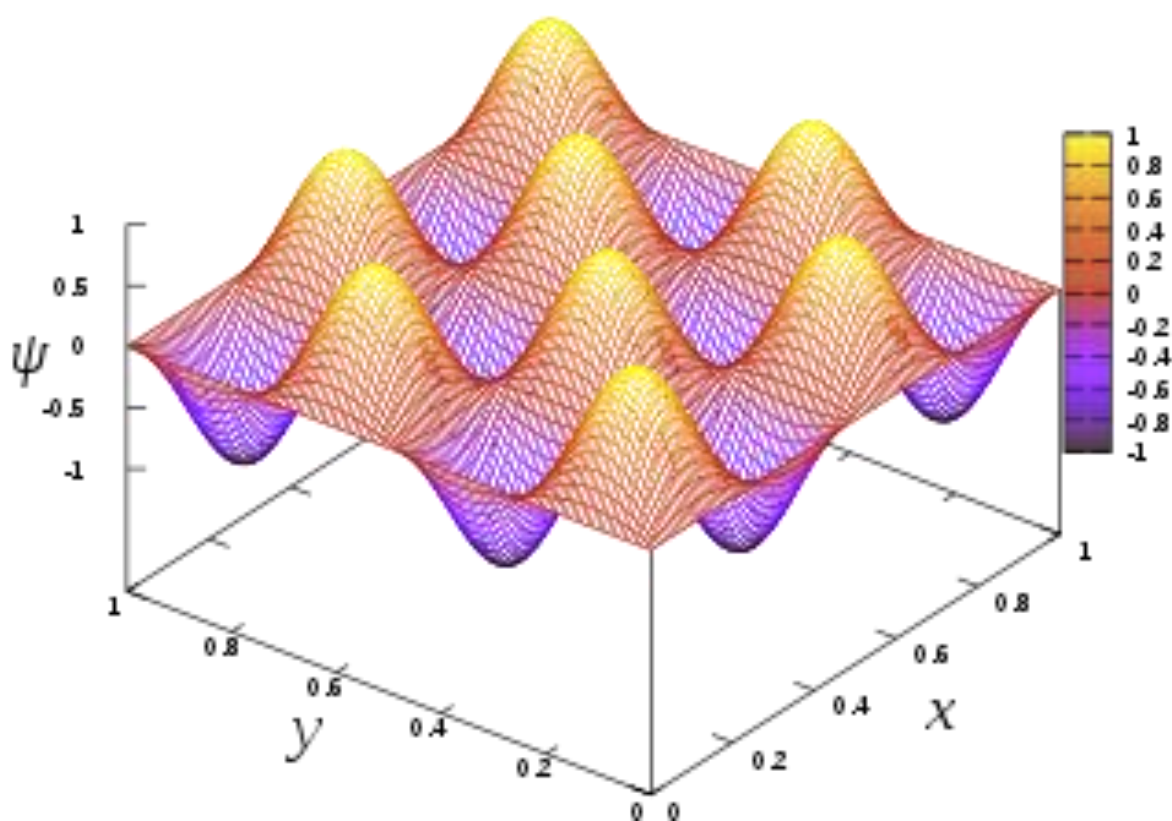
Σχήμα 2.22 Μια επίδειξη λέιζερ ηλίου-νέου στο Πανεπιστήμιο [Kastler-Brossel Laboratory at Univ. Paris 6](#), στο Παρίσι. Όπως βλέπουμε στα δεξιά της εικόνας, ο λέιζερ δημιουργεί μια πολύ λεπτή κηλίδα φωτός (διαμέτρου 1 mm περίπου) πάνω στην οθόνη. Ενώ, στην πραγματικότητα, το χρώμα της φωτεινής δέσμης είναι βαθύ ερυθρό, το φως του λέιζερ είναι τόσο έντονο, ώστε να παραμορφώνει το χρώμα, που φαίνεται πολύ ανοικτότερο στη φωτογραφία. <https://en.wikipedia.org/wiki/Laser>

Δεν θα επεκταθούμε περισσότερο στο θέμα της οπτικής ενίσχυσης και των λέιζερ, για το οποίο άλλωστε υπάρχουν πολλά εξειδικευμένα και εξαιρετικά συγγράμματα²⁶.

²⁶ Βλ., για παράδειγμα, John Wilson, John Hawkes, *Οπτοηλεκτρονική: μια εισαγωγή*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004, καθώς και βιβλιογραφικές αναφορές 19 και 20.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ III

ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΔΥΟ ΚΑΙ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ



Η ιδιοσυνάρτηση ψ_{44} του διδιάστατου τετραγωνικού πηγαδιού δυναμικού απείρου ύψους.
(https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΔΥΟ ΚΑΙ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ

3.1 Διδιάστατο και τριδιάστατο πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους²⁷

Θα ξεκινήσουμε από την απλούστερη δυνατή περίπτωση διδιάστατου και τριδιάστατου κβαντικού συστήματος, που είναι το πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους. Θα δώσουμε πρώτα την αναλυτική λύση του τριδιάστατου πηγαδιού και, στη συνέχεια, θα αναγάγουμε τα αποτελέσματά μας στην περίπτωση του διδιάστατου πηγαδιού.

3.1.1 Εξίσωση *Schrödinger* για το τριδιάστατο πηγάδι

Θα πρέπει να καταφύγουμε στη φαντασία μας για να απεικονίσουμε ένα τριδιάστατο πηγάδι δυναμικού, γιατί θα χρειαζόμασταν έναν τετραδιάστατο χώρο, όπου οι τρεις άξονες θα αντιστοιχούσαν στους καρτεσιανούς άξονες x , y , z , και ο τέταρτος στο δυναμικό, V .

Το δυναμικό εδώ ορίζεται από τις ακόλουθες συνθήκες:

$$0 \leq x \leq L_x, \quad 0 \leq y \leq L_y, \quad 0 \leq z \leq L_z: \quad V(x, y, z) = 0$$

$$x < 0 \text{ και } x > L_x, \quad y < 0 \text{ και } y > L_y, \quad z < 0 \text{ και } z > L_z: \quad V(x, y, z) = \infty$$

Ξεκινάμε γράφοντας την ανεξάρτητη του χρόνου εξίσωση *Schrödinger*, για ένα τριδιάστατο σύστημα (Εξ. 1.86), στη γενική της μορφή:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.1)$$

Μέσα στο πηγάδι, όπου $V(x, y, z) = 0$, η Εξ. (3.1) παίρνει τη μορφή

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.2)$$

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο χωρισμού των μεταβλητών μπορούμε να γράψουμε τη ζητούμενη λύση της Εξ. (3.2) με τη μορφή γινομένου:

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z) \quad (3.3)$$

Εισάγοντας την έκφραση αυτή στην Εξ. (3.2) και διαιρώντας κάθε όρο της με τη συνάρτηση $\psi(x, y, z)$, παίρνουμε

$$-\frac{\hbar^2}{2m\psi_1} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m\psi_2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m\psi_3} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} = E \quad (3.4)$$

Βλέπουμε ότι ο κάθε όρος του αριστερού μέλους της Εξ. (3.4) εξαρτάται μόνον από μία μεταβλητή: ο πρώτος από τη x , ο δεύτερος από την y , και ο τρίτος από τη z . Για να ικανοποιείται η

²⁷ Υπάρχει μια διχογνωμία μεταξύ γλωσσολόγων, λεξικογράφων και φυσικών, για το αν είναι σωστότερο να λέμε δι- και τρι-διάστατο ή δι- και τρι-διάστατο. Εμείς διατηρούμε εδώ τη δεύτερη μορφή, ως πιο δόκιμη, κατά την άποψή μας.

εξίσωση παντού (για όλα τα x, y, z), θα πρέπει καθένας από τους όρους αυτούς να ισούται με κάποια σταθερά. Μπορούμε, επομένως, να γράψουμε

$$-\frac{\hbar^2}{2m\psi_1} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} = E_1 \psi_1, \quad -\frac{\hbar^2}{2m\psi_2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} = E_2 \psi_2 \quad \text{και} \quad -\frac{\hbar^2}{2m\psi_3} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} = E_3 \psi_3 \quad (3.5)$$

Οι τρεις αυτές εξισώσεις είναι, όπως βλέπουμε, ίδιες ακριβώς με την (ανεξάρτητη του χρόνου) εξίσωση για το μονοδιάστατο δυναμικό απείρου ύψους (Εξ. 2.48). Οι στάσιμες καταστάσεις, επομένως, ενός σωματιδίου εγκλωβισμένου μέσα στο τριδιάστατο πηγάδι απείρου ύψους θα είναι το γινόμενο των λύσεων των τριών πιο πάνω εξισώσεων, που αντιστοιχούν στην κίνηση του σωματιδίου κατά μήκος των αξόνων x, y, z , με ιδιοτιμές E_1, E_2 και E_3 , αντιστοίχως. Για να υπάρχει συνέπεια μεταξύ των Εξ. (3.4) και (3.5) θα πρέπει να ισχύει και η σχέση $E_1 + E_2 + E_3 = E$.

3.1.2 Ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας

Χωρίς να χρειαστεί να επαναλάβουμε αναλυτικά τη διαδικασία που ακολουθήσαμε στην § 2.5.1 για το μονοδιάστατο πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους, μπορούμε εύκολα να δούμε ότι θα έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- Οι ιδιοτιμές της ενέργειας, E_n , θα δίνονται από τις σχέσεις

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right) \quad (3.6)$$

$$n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, 4, \dots \dots \infty$$

- Οι στάσιμες καταστάσεις του προβλήματός μας, ως συνάρτηση του χρόνου, για $0 \leq x \leq L_x$, $0 \leq y \leq L_y$, $0 \leq z \leq L_z$, θα είναι οι

$$\Psi(x, y, z, t) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (3.7)$$

όπου

$$k_x = \frac{\sqrt{2mE_1}}{\hbar} = \frac{n_1 \pi}{L_x}, \quad k_y = \frac{\sqrt{2mE_2}}{\hbar} = \frac{n_2 \pi}{L_y}, \quad k_z = \frac{\sqrt{2mE_3}}{\hbar} = \frac{n_3 \pi}{L_z} \quad (3.8)$$

και $\Psi = 0$ οπουδήποτε αλλού. Ο συντελεστής, A , επιλέγεται έτσι ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη κανονικοποίησης της κυματοσυνάρτησης (Εξ. 3.7).

- Οι ιδιοτιμές του μέτρου της ορμής μπορούν να πάρουν μόνον τις τιμές

$$|p_x| = \hbar k_x = \frac{n_1 \pi \hbar}{L_x}, \quad |p_y| = \hbar k_y = \frac{n_2 \pi \hbar}{L_y}, \quad |p_z| = \hbar k_z = \frac{n_3 \pi \hbar}{L_z} \quad (3.9)$$

3.1.3 Κβαντικοί αριθμοί

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, για να προσδιοριστούν οι συνθήκες της κβάντωσης της ορμής και της ενέργειας, απαιτούνται *τρεις κβαντικοί αριθμοί*, n_1, n_2, n_3 , οι οποίοι αντιστοιχούν στους τρεις ανεξάρτητους βαθμούς ελευθερίας του σωματιδίου που κινείται μέσα στο πηγάδι.

Η θεμελιώδης, η χαμηλότερη δηλαδή ενεργειακή στάθμη, προκύπτει για $n_1 = n_2 = n_3 = 1$. Αυξάνοντας, κατά μία μονάδα, έναν από τους n_i , παίρνουμε μια διεγερμένη κατάσταση. Αν L_x είναι

η μεγαλύτερη διάσταση του πηγαδιού, ο συνδυασμός $n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 1$ δημιουργεί τη μικρότερη δυνατή αύξηση στην ενέργεια (βλ. Εξ. 3.6) και, επομένως περιγράφει την πρώτη διεγερμένη κατάσταση (με τη χαμηλότερη, δηλαδή, ενέργεια). Προχωρώντας με αυτόν τον τρόπο δημιουργούμε διαδοχικά τις διάφορες διεγερμένες καταστάσεις του συστήματος. Από τη στιγμή που $L_x \neq L_y \neq L_z$, σε κάθε ενεργειακή στάθμη, E_i , αντιστοιχεί διαφορετική ιδιοσυνάρτηση Ψ_i , όπως εύκολα μπορούμε να διαπιστώσουμε.

3.1.4 Κυβικό πηγάδι δυναμικού και εκφυλισμός

Αν τώρα το «κουτί» είναι κυβικό, αν δηλαδή $L_x = L_y = L_z = L$, η τιμή της ενέργειας εξαρτάται μόνον από το άθροισμα

$$n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \quad (3.10)$$

και όχι από τις επιμέρους τιμές των n_i , ενώ οι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της ενέργειας και οι ιδιοτιμές της ορμής εξαρτώνται, εν γένει, από τις επιμέρους τιμές, n_1, n_2, n_3 . Βλέπουμε τότε (βλ. Πίνακα 3.1) ότι:

- Η θεμελιώδης στάθμη (1, 1, 1) (δηλαδή με $n_1 = n_2 = n_3 = 1$) αντιστοιχεί σε $k_x = k_y = k_z = \pi/L$ (Εξ. 3.8), άρα σε μία μόνο ιδιοσυνάρτηση της ενέργειας και σε μία μόνο ιδιοτιμή των απόλυτων τιμών της ορμής (Εξ. 3.9). Η θεμελιώδης στάθμη δεν είναι επομένως εκφυλισμένη
- Η πρώτη διεγερμένη, (1,1,2 ή 1,2,1 ή 2,1,1) είναι τριπλά εκφυλισμένη, γιατί υπάρχουν τρεις ιδιοσυναρτήσεις, οι $\Psi_{112}, \Psi_{121}, \Psi_{211}$, που αντιστοιχούν στο ίδιο άθροισμα $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 6$ άρα και στην ίδια ενέργεια
- Το ίδιο ισχύει για τη δεύτερη (1,2,2) και την τρίτη διεγερμένη (1,1,3) στάθμη, όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε, χωρίς μεγάλη δυσκολία
- Όταν αυξάνει περαιτέρω τιμή του n^2 (Εξ. 3.10), μεταβάλλεται ο εκφυλισμός κατά μη συστηματικό τρόπο, όπως δείχνει ο Πίνακας 3.1, για τις 5 πρώτες ιδιοτιμές της ενέργειας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1

Κβαντικοί αριθμοί, ενεργειακές στάθμες και βαθμός εκφυλισμού για ένα σωματίδιο μέσα σε κυβικό πηγάδι δυναμικού

n_1	n_2	n_3	n^2	E	Βαθμός εκφυλισμού
1	1	1	3	E_0	1
1	1	2	6	$2E_0$	3
1	2	1	6		
2	1	1	6		
1	2	2	9	$3E_0$	3
2	1	2	9		
2	2	1	9		
1	1	3	11	$(11/3) E_0$	3
1	3	1	11		
3	1	1	11		
2	2	2	12	$4E_0$	1

Ο εκφυλισμός οφείλεται στην υψηλού βαθμού συμμετρία του συστήματος, όταν $L_x = L_y = L_z$. Αν $L_x = L_y \neq L_z$, η πρώτη διεγερμένη στάθμη είναι μόνο διπλά εκφυλισμένη, ενώ όταν $L_x \neq L_y \neq L_z$, ο εκφυλισμός αίρεται πλήρως (καμία στάθμη δεν είναι εκφυλισμένη), όπως είδαμε πριν (Εξ. 3.6 έως 3.9). Ο βαθμός εκφυλισμού αυξάνει, επομένως, όσο αυξάνει η συμμετρία.

3.1.5 Κανονικοποίηση των ιδιοσυναρτήσεων

Για να κανονικοποιήσουμε την ιδιοσυνάρτηση της θεμελιώδους στάθμης, $\Psi_1(x,y,z)$, χρησιμοποιούμε τη γνωστή σχέση της Εξ. (1.65), αλλά στην τριδιάστατη μορφή της:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, y, z, t)^* \Psi(x, y, z, t) dx dy dz = 1 \quad (3.11)$$

Επειδή η Ψ είναι μη μηδενική μόνο μέσα στο διάστημα $0 < x, y, z < L$, η Εξ. (3.11) μπορεί να γραφεί και με τη μορφή:

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz |\Psi(x, y, z, t)|^2 = 1 \quad (3.12)$$

που, για τη θεμελιώδη κατάσταση, δίνει:

$$A^2 \left\{ \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi y}{L}\right) dy \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi z}{L}\right) dz \right\} = 1 \quad (3.13)$$

Κάνοντας χρήση της γνωστής ταυτότητας $2\sin^2\theta = 1 - \cos 2\theta$, έχουμε:

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi y}{L}\right) dy = \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi z}{L}\right) dz = \frac{L}{2} - \frac{L}{4\pi} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \Big|_0^L = \frac{L}{2} \quad (3.14)$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (3.14) στην (3.13), παίρνουμε:

$$A^2 \left(\frac{L}{2}\right)^3 = 1 \quad (3.15)$$

από όπου προκύπτει:

$$A = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \quad (3.16)$$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι ο συντελεστής κανονικοποίησης της Εξ. (3.16) δεν ισχύει μόνο για τη θεμελιώδη, αλλά και για όλες τις ιδιοσυναρτήσεις του κυβικού φρέατος δυναμικού απείρου ύψους.

3.1.6 Διδιάστατο πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους

Υποθέτουμε ότι το “πηγάδι” μας είναι ένα ορθογώνιο, που εκτείνεται πάνω στους άξονες x και y , ότι δηλαδή το σωματίδιο κινείται πάνω στο επίπεδο xy . Χωρίς να χρειαστεί να επαναλάβουμε αναλυτικά τη διαδικασία που ακολουθήσαμε για τη λύση του τριδιάστατου πηγαδιού απείρου ύψους, μπορούμε εύκολα να δούμε ότι θα έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- Οι ιδιοτιμές της ενέργειας, E_n , θα δίνονται από τις σχέσεις

$$E = E_1 + E_2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right) \quad (3.17)$$

$$n_1, n_2 = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

- Οι στάσιμες καταστάσεις του προβλήματος, ως συνάρτηση του χρόνου, για $0 \leq x \leq L_x$, $0 \leq y \leq L_y$, είναι οι

$$\Psi(x, y, t) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (3.18)$$

όπου

$$k_x = \frac{\sqrt{2mE_1}}{\hbar} = \frac{n_1 \pi}{L_x}, \quad k_y = \frac{\sqrt{2mE_2}}{\hbar} = \frac{n_2 \pi}{L_y} \quad (3.19)$$

και $\Psi = 0$ οπουδήποτε αλλού. Ο συντελεστής, A , επιλέγεται έτσι ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη κανονικοποίησης της κυματοσυνάρτησης (Εξ. 3.18), και βρίσκεται ίσος με

$$A = \frac{2}{L} \quad (3.20)$$

ενώ οι ιδιοτιμές του μέτρου της ορμής μπορούν να πάρουν μόνον τις τιμές

$$|p_x| = \hbar k_x = \frac{n_1 \pi \hbar}{L_x}, \quad |p_y| = \hbar k_y = \frac{n_2 \pi \hbar}{L_y} \quad (3.21)$$

Αν τώρα το “κουτί” είναι τετράγωνο, αν δηλαδή $L_x = L_y = L$, η τιμή της ενέργειας εξαρτάται μόνον από το

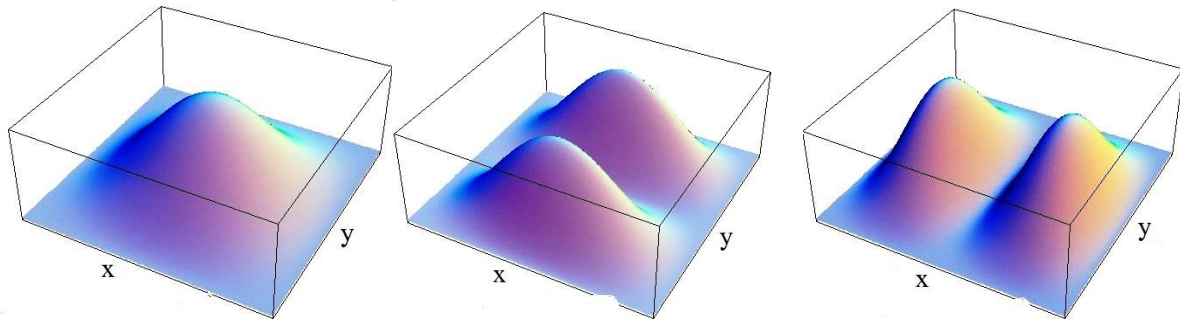
$$n^2 = n_1^2 + n_2^2 \quad (3.22)$$

και όχι από τις επιμέρους τιμές των n_i , ενώ οι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της ενέργειας και οι ιδιοτιμές της ορμής εξαρτώνται, εν γένει, από τις επιμέρους τιμές, n_1, n_2 . Βλέπουμε τότε ότι:

- Η θεμελιώδης στάθμη (1,1) (δηλαδή $n_1 = n_2 = 1$) αντιστοιχεί σε $k_x = k_y = \pi/L$, άρα σε μία μόνο ιδιοσυναρτηση της ενέργειας, ψ_{11} , και σε μία μόνο ιδιοτιμή των απόλυτων τιμών της ορμής· δεν είναι επομένως εκφυλισμένη
- Η πρώτη διεγερμένη στάθμη (1,2 ή 2,1) είναι διπλά εκφυλισμένη, γιατί υπάρχουν δύο ιδιοσυναρτήσεις, οι ψ_{12} και ψ_{21} , που αντιστοιχούν στο ίδιο άθροισμα $n_1^2 + n_2^2 = 5$ άρα και στην ίδια ενέργεια
- Η δεύτερη διεγερμένη (2,2), που αντιστοιχεί στο $n_1^2 + n_2^2 = 8$, δεν είναι εκφυλισμένη.
- Όταν αυξάνει περαιτέρω τιμή του n^2 , μεταβάλλεται ο εκφυλισμός, αλλά και πάλι κατά μη συστηματικό τρόπο.

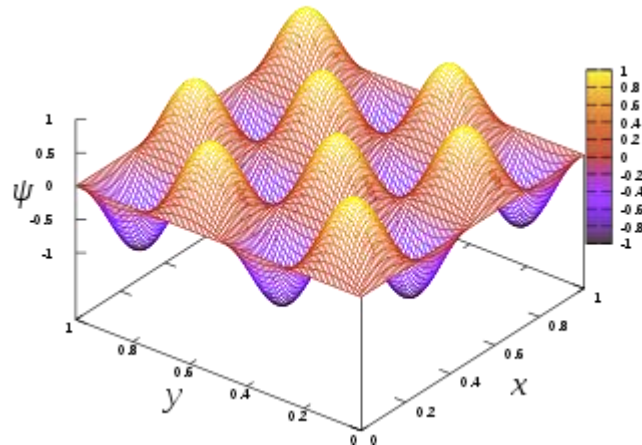
Στο Σχ. 3.1 απεικονίζονται, σε προοπτική όψη, οι πυκνότητες πιθανότητας $|\psi_{11}|^2$, $|\psi_{12}|^2$, και $|\psi_{21}|^2$, για τη θεμελιώδη και τις δύο πρώτες διεγερμένες καταστάσεις. Παρατηρούμε ότι, όπως αναφέραμε για τις περιπτώσεις του μονοδιάστατου δυναμικού, η θεμελιώδης, ψ_{11} , έχει μία κοιλία (δηλαδή “λόφο”) και κανέναν δεσμό, ενώ οι δύο πρώτες διεγερμένες, ψ_{12} και ψ_{21} , έχουν από δύο κοιλίες και μία δεσμική γραμμή²⁸.

²⁸ Εδώ, εφόσον το πρόβλημά μας είναι διδιάστατο, οι σημειακοί δεσμοί ανάγονται σε δεσμικές ευθείες και οι κοιλίες σε “λόφους”.



Σχήμα 3.1 Οι πυκνότητες πιθανότητας, $|\psi|^2$, για τις ιδιοσυναρτήσεις ψ_{11} , ψ_{12} και ψ_{21} του διδιάστατου τετραγωνικού πηγαδιού δυναμικού απείρου ύψους. Παρατηρούμε ότι η θεμελιώδης, ψ_{11} , έχει μία κοιλία και κανέναν δεσμό, ενώ οι δύο πρώτες διεγερμένες, ψ_{12} και ψ_{21} , έχουν από δύο κοιλίες και μία δεσμική γραμμή. Προσέξτε ότι πρόκειται για το τετράγωνο της ψ και όχι για την ίδια την ψ , γι' αυτό και όλες οι κοιλίες εμφανίζονται ως "λόφοι".
<http://www.tau.ac.il/~hdiamant/teaching/2005/physchem2/2Dbox.html>.

Στο Σχ. 3.2 απεικονίζεται η ιδιοσυνάρτηση ψ_{44} . Πρόκειται για την ίδια την ιδιοσυνάρτηση και όχι για την πυκνότητα πιθανότητας. Εδώ έχουμε τέσσερις κοιλίες (θετικές και αρνητικές, εναλλάξ) και 3 δεσμικές γραμμές κατά μήκος κάθε άξονα.



Σχήμα 3.2 Η ιδιοσυνάρτηση ψ_{44} του διδιάστατου τετραγωνικού πηγαδιού δυναμικού απείρου ύψους. Εδώ έχουμε τέσσερις κοιλίες (θετικές και αρνητικές, εναλλάξ) και 3 δεσμικές γραμμές κατά μήκος κάθε άξονα. Όσο πιο φωτεινό είναι το χρώμα, τόσο θετικότερη είναι η τιμή της ψ .
https://en.wikipedia.org/wiki/Particle_in_a_box.

3.2 Τριδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής

3.2.1 Εξίσωση *Schrödinger* για τον τριδιάστατο αρμονικό ταλαντωτή

Για να λύσουμε το πρόβλημα του τριδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή (Α.Τ.), ακολουθούμε την ίδια ακριβώς διαδικασία με εκείνη που χρησιμοποιήσαμε για τη λύση του τριδιάστατου πηγαδιού δυναμικού απείρου ύψους.

Το τριδιάστατο δυναμικό, V , έχει εδώ τη μορφή:

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}(kx^2 + ky^2 + kz^2) \quad (3.23)$$

Η ανεξάρτητη του χρόνου Εξίσωση *Schrödinger* (Εξ. 1.86) για το σύστημα αυτό γράφεται:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + \frac{1}{2} (kx^2 + ky^2 + kz^2) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.24)$$

Επειδή οι μεταβλητές, x, y, z , εμφανίζονται σε ξεχωριστούς όρους, μπορούμε, και πάλι, να εφαρμόσουμε τη μέθοδο χωρισμού των μεταβλητών και να γράψουμε τη ζητούμενη λύση της Εξ. (3.24) με τη μορφή του γινομένου:

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z) \quad (3.25)$$

Εισάγοντας την έκφραση αυτή στην Εξ. (3.24) και διαιρώντας κάθε όρο της με τη συνάρτηση $\psi(x, y, z)$, παίρνουμε τη σχέση

$$-\frac{\hbar^2}{2m\psi_1} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m\psi_2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m\psi_3} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} + \frac{1}{2} (kx^2 + ky^2 + kz^2) = E \quad (3.26)$$

η οποία μπορεί να χωριστεί σε τρεις διαφορετικές εξισώσεις, ως προς x, y και z , αντιστοίχως. Πράγματι, όπως και στην § 3.1.1, για να ισούται ολόκληρο το αριστερό μέλος της Εξ. (3.26) με τη σταθερά E , και εφόσον τα x, y, z , μεταβάλλονται ανεξαρτήτως το ένα από το άλλο, θα πρέπει και ο κάθε ένας από τους όρους αυτούς να ισούται με κάποια σταθερά. Θέτοντας

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \quad (3.27)$$

γράφουμε την Εξ. (3.26) ως άθροισμα των τριών εξισώσεων

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m\psi_1} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{kx^2}{2} \psi_1 &= E_1 \psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m\psi_2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} + \frac{ky^2}{2} \psi_2 &= E_2 \psi_2 \\ -\frac{\hbar^2}{2m\psi_3} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} + \frac{kz^2}{2} \psi_3 &= E_3 \psi_3 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Η κάθε μία από αυτές τις εξισώσεις είναι πανομοιότυπη με την ανεξάρτητη του χρόνου εξίσωση *Schrödinger* για τον μονοδιάστατο Α.Τ. (Εξ. 2.81). Οι λύσεις, $\psi_1(x), \psi_2(y), \psi_3(z)$, θα είναι οι λύσεις των στάσιμων καταστάσεων του μονοδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή, που δίνονται στον Πίνακα 2.1. Και η λύση του τριδιάστατου προβλήματος (Εξ. 3.24) δίνεται, και πάλι, από το γινόμενο των λύσεων των τριών πιο πάνω εξισώσεων, που αντιστοιχούν στην κίνηση του Α.Τ. κατά μήκος των αξόνων x, y, z , με ιδιοτιμές E_1, E_2 και E_3 , αντιστοίχως.

3.2.2 Ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας

Χωρίς να χρειαστεί να επαναλάβουμε αναλυτικά τη διαδικασία που ακολουθήσαμε στην § 2.7.5 για τον μονοδιάστατο Α.Τ., μπορούμε εύκολα να δούμε ότι θα έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- Οι ιδιοτιμές της ενέργειας, E_n , δίνονται από τις σχέσεις

$$E_{n_1, n_2, n_3} = E_1 + E_2 + E_3 = \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega \quad (3.29)$$

$$n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

- Οι στάσιμες καταστάσεις του προβλήματος δίνονται από το γινόμενο (Εξ. 3.25)

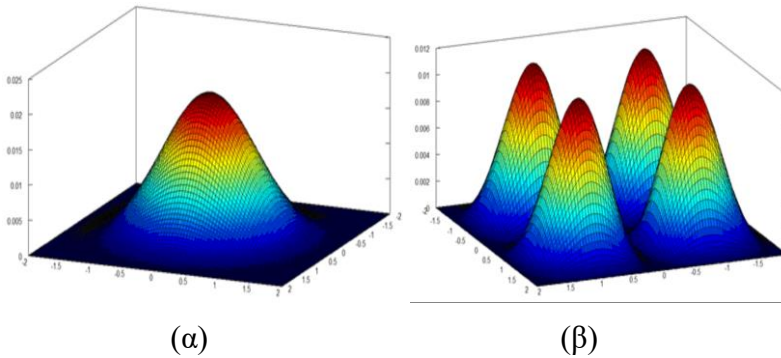
$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y) \psi_{n_3}(z) \quad (3.30)$$

και, ως συνάρτηση του χρόνου, από τη σχέση

$$\Psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z, t) = \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y) \psi_{n_3}(z) e^{-i\omega t} \quad (3.31)$$

Επειδή δεν μπορούμε να παραστήσουμε σε δύο διαστάσεις τις ιδιοσυναρτήσεις του τριδιάστατου Α.Τ., δίνουμε, για λόγους απεικονιστικούς, τη μορφή της πυκνότητας πιθανότητας, $|\psi|^2$, του συμμετρικού *διδιάστατου* Α.Τ., για δύο ιδιοκαταστάσεις.

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:4th_Eigenfunction_of_the_2D_Simple_Harmonic_Oscillator_2nd_perspective_view.jpeg



Σχήμα 3.3 Η πυκνότητα πιθανότητας για (α) τη θεμελιώδη, ψ_{11} , και (β) την 4^η, ψ_{22} , ιδιοκατάσταση, του συμμετρικού διδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή. Στη (β), διακρίνουμε τα δύο ακρότατα και τη μία δεσμική γραμμή, κατά μήκος κάθε άξονα.

3.2.3 Κβαντικοί αριθμοί και εκφυλισμός

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, για να προσδιοριστούν οι ιδιοσυναρτήσεις του τριδιάστατου προβλήματος απαιτούνται *τρεις κβαντικοί αριθμοί*, n_1, n_2, n_3 , οι οποίοι αντιστοιχούν στους τρεις ανεξάρτητους βαθμούς ελευθερίας του ταλαντωτή. Οι ιδιοτιμές της ενέργειας, αντιθέτως, εξαρτώνται μόνον από το άθροισμα

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \quad (3.32)$$

μπορούν, επομένως, να προκύψουν από διαφορετικούς συνδυασμούς των n_1, n_2, n_3 , όπως δείχνει ο Πίνακας 3.2.

Παρατηρούμε ότι όλες οι ιδιοτιμές, εκτός από τη θεμελιώδη, είναι εκφυλισμένες. Η E_1 τρεις φορές, η E_2 έξι φορές, η E_3 δέκα φορές κλπ. Μπορούμε να δείξουμε ότι η σχέση που μας δίνει τον εκφυλισμό, $g(n)$, της ιδιοτιμής, E_n , για το συμμετρικό τριδιάστατο πηγάδι του αρμονικού ταλαντωτή, είναι

$$g(n) = \frac{(n+1)(n+2)}{2} \quad (3.33)$$

Όπως είδαμε και στην § 3.1.4, κάθε φορά που έχουμε συμμετρικά πηγάδια δυναμικού σε περισσότερες από μία διαστάσεις, όλες οι ιδιοτιμές, εκτός από τη θεμελιώδη και μερικές ειδικές περιπτώσεις (βλ. Πίνακα 3.1), είναι εν γένει εκφυλισμένες.

Αν το πηγάδι δεν ήταν συμμετρικό, αν δηλαδή το δυναμικό του τριδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή είχε τη γενική μορφή

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}(k_x x^2 + k_y y^2 + k_z z^2) \quad (3.34)$$

με $k_x \neq k_y \neq k_z$, δεν θα υπήρχε εκφυλισμός²⁹.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2

Κβαντικοί αριθμοί, ενεργειακές στάθμες, ιδιοσυναρτήσεις και βαθμός εκφυλισμού για έναν τριδιάστατο αρμονικό ταλαντωτή

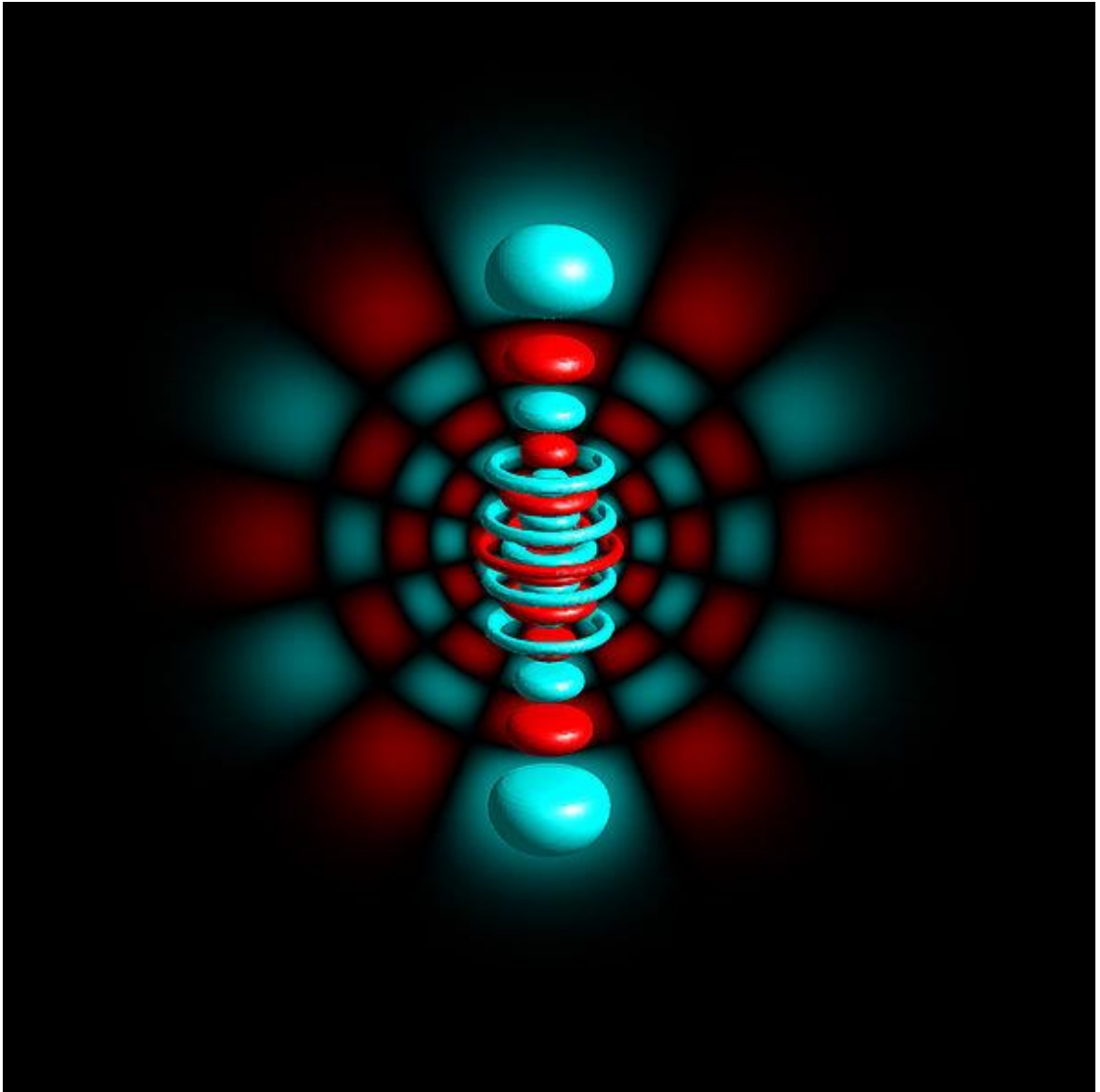
n_1	n_2	n_3	n	E	Ιδιοσυναρτήσεις $\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z)$	Βαθμός εκφυλισμού
0	0	0	0	$E_0 = \frac{3}{2} \hbar \omega$	$\psi_0(x) \psi_0(y) \psi_0(z)$	1
0	0	0	1	$E_1 = \frac{5}{2} \hbar \omega$	$\psi_1(x) \psi_0(y) \psi_0(z)$	3
0	1	0			$\psi_0(x) \psi_1(y) \psi_0(z)$	
1	0	1			$\psi_0(x) \psi_0(y) \psi_1(z)$	
1	1	0	2	$E_2 = \frac{7}{2} \hbar \omega$	$\psi_1(x) \psi_1(y) \psi_0(z)$	6
1	0	1			$\psi_1(x) \psi_0(y) \psi_1(z)$	
0	1	1			$\psi_0(x) \psi_1(y) \psi_1(z)$	
2	0	0			$\psi_2(x) \psi_0(y) \psi_0(z)$	
0	2	0			$\psi_0(x) \psi_2(y) \psi_0(z)$	
0	0	2			$\psi_0(x) \psi_0(y) \psi_2(z)$	

Όπως είναι προφανές από όλα τα παραπάνω, ο εκφυλισμός οφείλεται στη συμμετρία του δυναμικού, και εξαρτάται, φυσικά, από τη μορφή και τον βαθμό συμμετρίας του, καθώς και από τον αριθμό των διαστάσεων. Όσο πιο συμμετρικό είναι το δυναμικό και όσο περισσότερες οι χωρικές διαστάσεις του προβλήματος, τόσο μεγαλύτερος είναι ο εκφυλισμός. Από την άλλη μεριά, μπορούμε να δείξουμε ότι στα μονοδιάστατα προβλήματα οι ιδιοτιμές δεν είναι ποτέ εκφυλισμένες.

²⁹ Τέτοια δυναμικά περιγράφουν προσεγγιστικά τις ταλαντώσεις των ατόμων μέσα σε έναν ανισοτροπικό κρύσταλλο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

ΤΟ ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ



Απεικονίζεται, παραστατικά, μια λύση της Εξίσωσης *Schrödinger* για το άτομο του υδρογόνου. Η συγκεκριμένη κυματοσυνάρτηση αντιπροσωπεύει τη στάσιμη κατάσταση που αντιστοιχεί στους κβαντικούς αριθμούς: $n = 12$ (κύριος κβαντικός αριθμός), $l = 6$ (κβαντικός αριθμός της στροφορμής), και $m_l = 0$ (μαγνητικός κβαντικός αριθμός).
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_atom_with_magnetic_quantum_number_m%3D0.jpg

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

ΤΟ ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

4.1 Εξίσωση *Schrödinger*

4.1.1 Εισαγωγή

Το άτομο του υδρογόνου αποτελείται από ένα πρωτόνιο (p) με μάζα m_p και ένα ηλεκτρόνιο (e), με μάζα m_e , πολύ μικρότερη τής m_p . ($m_p = 1800 m_e$), τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις *Coulomb*.

Αν η μάζα του πρωτονίου ήταν άπειρη, το κέντρο βάρους του συστήματος p-e θα ήταν το ίδιο το πρωτόνιο και θα μπορούσαμε τότε να λύσουμε την Εξίσωση *Schrödinger* του συστήματος σαν να είχαμε ένα μόνο σωματίδιο, το ηλεκτρόνιο, το οποίο θα κινείτο κάτω από την επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργεί το “ακίνητο” πρωτόνιο. Οι ιδιοσυναρτήσεις τού συστήματος θα ήταν συναρτήσεις μόνο των συντεταγμένων του ηλεκτρονίου.

Στην πραγματικότητα, όμως, θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας και την κίνηση του πρωτονίου. Οι ιδιοσυναρτήσεις του ατόμου του υδρογόνου θα εξαρτώνται, επομένως, από τις συντεταγμένες και των δύο σωματιδίων και, φυσικά, και από τον χρόνο. Θα έχουμε, δηλαδή,

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$$

όπου x_1, y_1, z_1 είναι οι συντεταγμένες του ηλεκτρονίου και x_2, y_2, z_2 , οι συντεταγμένες του πρωτονίου.

4.1.2 Διατύπωση της Εξίσωσης

Βάσει των όσων έχουμε πει μέχρι τώρα, η εξίσωση *Schrödinger* γράφεται ως εξής

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(r) \right] \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (4.1)$$

όπου r η απόσταση μεταξύ πρωτονίου και ηλεκτρονίου³⁰ και, σύμφωνα με την Εξ. (1.44),

$$\nabla_1^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad \text{και} \quad \nabla_2^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

Οι λύσεις της Εξ. (4.1) θα περιέχουν και την κίνηση του κέντρου βάρους του ατόμου η οποία, προς το παρόν, δεν μας ενδιαφέρει. Εκείνο το οποίο ζητάμε είναι οι *εσωτερικές* στάθμες ενεργείας, που αντιστοιχούν στη *σχετική κίνηση* ηλεκτρονίου–πρωτονίου. Δοθέντος ότι η $V(x)$ δεν εξαρτάται από τις απόλυτες θέσεις $\mathbf{r}_1(x_1, y_1, z_1)$ και $\mathbf{r}_2(x_2, y_2, z_2)$ των δύο σωματιδίων, αλλά μόνον από τη μεταξύ τους απόσταση, $r(x, y, z)$, μπορούμε να γράψουμε την Εξ. (4.1) ως συνάρτηση των συντεταγμένων της θέσης του κέντρου βάρους του συστήματος, $\mathbf{R}(X, Y, Z)$ και της μεταξύ τους απόστασης, $\mathbf{r}(x, y, z)$. Έχουμε, όπως γνωρίζουμε από την Κλασική Μηχανική,

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} \quad Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \quad (4.2)$$

$$x = x_1 - x_2 \quad y = y_1 - y_2 \quad z = z_1 - z_2 \quad (4.3)$$

³⁰ Κάνουμε εδώ την εύλογη παραδοχή ότι το ηλεκτροστατικό πεδίο, που δημιουργεί το πρωτόνιο στη θέση τού ηλεκτρονίου, συμπίπτει με το πεδίο σημειακού φορτίου, επειδή $R_{\text{πρωτ}} = 10^{-14} \text{ m} \ll r_{\text{p-e}} = 10^{-10} \text{ m}$.

Λύνοντας το σύστημα των Εξ. (4.2) και (4.3) ως προς $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, και αντικαθιστώντας στην Εξ. (4.1), παίρνουμε, ύστερα από αρκετές πράξεις,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (4.4)$$

$$\text{όπου} \quad \nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \quad \text{και} \quad \nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.5)$$

$$\text{Το} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.6)$$

είναι η **ανηγμένη μάζα** (*reduced mass*) του συστήματος πρωτονίου - ηλεκτρονίου.

Σύμφωνα με όσα είπαμε στο Κεφάλαιο ΙΙΙ, κατά τη μελέτη του τριδιάστατου φρέατος δυναμικού καθώς και του τριδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή, η ζητούμενη Ψ μπορεί να γραφεί ως γινόμενο τριών συναρτήσεων:

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z, t) = u(x, y, z) U(X, Y, Z) e^{\frac{i(E+E')t}{\hbar}} \quad (4.7)$$

όπου E η ενέργεια της σχετικής κίνησης μεταξύ πρωτονίου και ηλεκτρονίου και E' η ενέργεια κινήσεως του κέντρου βάρους. Αντικαθιστώντας την Εξ. (4.7) στην (4.4) και διαιρώντας δια Ψ , παίρνουμε

$$\frac{1}{U} \left(-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \nabla_R^2 U \right) + \frac{1}{u} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 u \right) + V(r) = E' + E \quad (4.8)$$

Ο πρώτος όρος της Εξ. (4.8) είναι συνάρτηση μόνο του \mathbf{R} (X, Y, Z), και ο δεύτερος μόνο του \mathbf{r} (x, y, z), και έτσι η Εξ. (4.8) μπορεί να χωριστεί στις εξής δύο εξισώσεις:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \nabla_R^2 U \right) &= E' U \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right) u &= E u \end{aligned} \quad (4.9)$$

από τις οποίες η πρώτη παριστάνει την κίνηση του κέντρου βάρους, με μάζα $m_1 + m_2$, και αντιστοιχεί στην κίνηση ενός ελεύθερου σωματιδίου στις τρεις διαστάσεις. Η λύση αυτής της εξίσωσης δεν παρουσιάζει καμία δυσκολία (λύνεται με τη γνωστή μέθοδο χωρισμού των μεταβλητών), αλλά δεν μας ενδιαφέρει. Η δεύτερη εξίσωση παριστάνει την κίνηση του “ανηγμένου σωματιδίου”, με μάζα μ , κάτω από την επίδραση του δυναμικού $V(r)$, και αντιστοιχεί στη σχετική κίνηση πρωτονίου και ηλεκτρονίου. Επομένως, οι τιμές του E θα είναι οι ιδιοτιμές της ενέργειας του ατόμου του υδρογόνου στο σύστημα κέντρου βάρους του, στο σύστημα δηλαδή όπου το κέντρο βάρους θεωρείται ακίνητο³¹.

Η Εξ. (4.9) δεν λύνεται με απλό τρόπο, γιατί δεν μπορούμε να τη χωρίσουμε σε τρεις εξισώσεις ως προς x, y, z (όπως κάναμε για τις περιπτώσεις των τριδιάστατων προβλημάτων που εξετάσαμε στο

³¹ Σημειωτέον ότι, αν θεωρούσαμε εξ αρχής ότι το πρωτόνιο μένει ακίνητο, θα καταλήγαμε απ' ευθείας στην Εξ. (4.10), με τη διαφορά ότι, αντί της ανηγμένης μάζας, μ , θα είχαμε τη μάζα του ηλεκτρονίου, m_e , που είναι ελάχιστα μεγαλύτερη της μ .

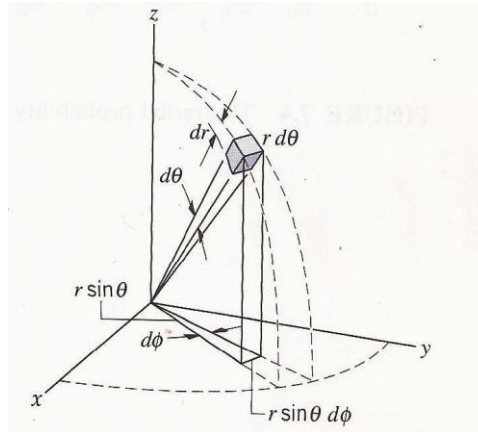
Κεφάλαιο III), γιατί το δυναμικό, $V(r)$, δεν μπορεί να γραφεί ως άθροισμα όρων που περιέχουν χωριστά τα x , y και z . Επειδή, όμως, το $V(r)$ είναι συνάρτηση μόνο του μέτρου της απόστασης, r (και όχι των x , y , z), αν γράψουμε την Εξ. (4.9) σε σφαιρικές συντεταγμένες (r, θ, φ) , θα μπορέσουμε να διατυπώσουμε τη ζητούμενη λύση της, $u(x,y,z)$, ως γινόμενο δύο συναρτήσεων, $R(r)$ και $Y(\theta,\varphi)$, και να χωρίσουμε, έτσι, την Εξ. (4.9) σε δύο ανεξάρτητες εξισώσεις, τις οποίες θα λύσουμε ξεχωριστά. (Στη συνέχεια αυτού του Κεφαλαίου, οι παράγραφοι που σημειώνονται με αστερίσκο (*) μπορούν να παραληφθούν, χωρίς απώλεια της συνέχειας του κειμένου).

4.1.3 Μετατροπή της εξίσωσης σε σφαιρικές συντεταγμένες*

Στο Σχ. 4.1 φαίνεται ο τρόπος μεταβάσεως από καρτεσιανές (x, y, z) , σε σφαιρικές (r, θ, φ) , συντεταγμένες. Έχουμε:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi \\ z &= r \cos\theta \end{aligned} \quad (4.10)$$

όπου η φ μεταβάλλεται από 0 έως 2π και η θ από 0 έως π . Με τη βοήθεια των τριών αυτών εξισώσεων, και ύστερα από αρκετές πράξεις, μπορούμε να διατυπώσουμε την Λαπλασιανή, ∇^2 , σε σφαιρικές συντεταγμένες, οπότε η (4.9) μετατρέπεται στην:



Σχήμα 4.1 Μετάβαση από καρτεσιανές σε σφαιρικές συντεταγμένες. θ είναι η γωνία της r με τον άξονα z , και φ η γωνία της προβολής της r , πάνω στο επίπεδο xy , με τον άξονα x .

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi + V(r)\psi = E\psi \quad (4.11)$$

όπου έχουμε αντικαταστήσει τον συμβολισμό $u(x,y,z)$ με τον $\psi(r,\theta,\varphi)$.

Γράφοντας τώρα την ψ με τη μορφή

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r) \cdot Y(\theta,\varphi) \quad (4.12)$$

αντικαθιστώντας την $\psi(r,\theta,\varphi)$ στην Εξ. (4.11) και διαιρώντας δια ψ , έχουμε

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = \lambda \quad (4.13)$$

Όπως εξηγήσαμε στο Κεφάλαιο II, για να ισχύει η ισότητα μεταξύ των δύο πρώτων μελών της Εξ. (4.13), για οποιεσδήποτε τιμές των r , θ και φ , θα πρέπει και τα δύο αυτά μέλη να είναι πάντα ίσα με μία σταθερά, λ . Η Εξ. (4.13) μπορεί έτσι να χωριστεί σε μια **ακτινική εξίσωση**, ως προς $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] R(r) + \left[V(r) + \frac{\lambda^2 \hbar^2}{2\mu r^2} \right] R(r) = E R(r) \quad (4.14)$$

και μια **γωνιακή εξίσωση**, ως προς $Y(\theta,\varphi)$:

$$\left[-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi) \quad (4.15)$$

Για να βρούμε, λοιπόν, τις λύσεις της εξίσωσης *Schrödinger* για το άτομο του υδρογόνου, θα πρέπει να λύσουμε χωριστά την ακτινική εξίσωση (4.14) και τη γωνιακή εξίσωση (4.15) και, στη συνέχεια, να πολλαπλασιάσουμε τις δύο αυτές λύσεις μεταξύ τους, ώστε να έχουμε τις γενικές λύσεις της ανεξάρτητης του χρόνου εξίσωσης *Schrödinger*. Η μέθοδος της λύσης και των δύο αυτών εξισώσεων είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, και γι' αυτό θα δώσουμε εδώ μόνον τις γενικές κατευθύνσεις.

4.2 Λύση της Εξίσωσης *Schrödinger*

4.2.1 Λύση της γωνιακής εξίσωσης (Εξ. 4.15)

Η Εξ. (4.15) παριστάνει την εφαρμογή του τελεστή

$$\hat{\Omega} = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (4.16)$$

πάνω στη ζητούμενη συνάρτηση, $Y(\theta, \varphi)$. Με άλλα λόγια, έχουμε την εξίσωση

$$\hat{\Omega} Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi) \quad (4.17)$$

οι λύσεις της οποίας θα μας δώσουν, φυσικά, τις ιδιοσυναρτήσεις, $Y(\theta, \varphi)$, και τις ιδιοτιμές, λ , του τελεστή $\hat{\Omega}$.

4.2.1.1 Φυσικό νόημα του τελεστή $\hat{\Omega}$

Πριν επιλύσουμε την Εξ. (4.15) (ή την 4.17), ας αναζητήσουμε το φυσικό νόημα του τελεστή $\hat{\Omega}$. Γνωρίζουμε ότι η στροφορμή, \mathbf{L} , ενός σώματος, λόγω της περιστροφής του πάνω σε μια τροχιά, δίνεται από το εξωτερικό γινόμενο

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (4.18)$$

είναι επομένως ένα διάνυσμα, κάθετο στο επίπεδο των \mathbf{r} και \mathbf{p} , με συνιστώσες:

$$L_x = y p_z - z p_y, \quad L_y = z p_x - x p_z, \quad L_z = x p_y - y p_x \quad (4.19)$$

Ο αντίστοιχος τελεστής, $\hat{\mathbf{L}}$, θα δίνεται από το εξωτερικό γινόμενο (βλ. Πίνακα I.1)

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times (-i\hbar \nabla) \quad (4.20)$$

με συνιστώσες

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (4.21)$$

Με τη χρησιμοποίηση των Εξ.(4.10) μπορούμε να διατυπώσουμε τις συνιστώσες του τελεστή, $\hat{\mathbf{L}}$, σε σφαιρικές συντεταγμένες. Ύστερα από αρκετές πράξεις, βρίσκουμε

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} - \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \quad (4.22)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

και

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \quad (4.23)$$

Συγκρίνοντας μεταξύ τους τις Εξ. (4.16) και (4.23), βλέπουμε ότι $\hat{L}^2 = \hbar^2 \hat{\Omega}$. Αυτό σημαίνει ότι οι ιδιοτιμές της γωνιακής εξίσωσης (4.15), πολλαπλασιασμένες επί \hbar^2 , θα μας δώσουν τις ιδιοτιμές του τετραγώνου του μέτρου της στροφορμής.

4.2.1.2 Προσδιορισμός των ιδιοσυναρτήσεων και ιδιοτιμών του τελεστή $\hat{\Omega}$

Επειδή οι μεταβλητές θ και φ εμφανίζονται σε διαφορετικούς όρους της Εξ. (4.23), μπορούμε, και πάλι, να χωρίσουμε την εξίσωση αυτή σε δύο εξισώσεις ως προς θ και φ , αντιστοίχως, θέτοντας

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (4.24)$$

Αντικαθιστώντας την $Y(\theta, \varphi)$ από την (Εξ. 4.24) στην Εξ. (4.15), διαιρώντας δια Y και πολλαπλασιάζοντας επί $\sin^2\theta$, βρίσκουμε

$$\sin^2\theta \left[\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \right] = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \nu \quad (4.25)$$

όπου ν είναι, και πάλι, μια σταθερά. Από την Εξ. (4.25) προκύπτουν εύκολα οι δύο εξισώσεις

$$\left[-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{\nu}{\sin^2\theta} \right] \Theta = \lambda \Theta \quad (4.26)$$

$$-\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \nu \Phi \quad (4.27)$$

για τις συναρτήσεις $\Theta(\theta)$ και $\Phi(\varphi)$, αντιστοίχως. Θα προχωρήσουμε, τώρα, στη λύση των εξισώσεων αυτών.

4.2.1.3 Λύση της εξίσωσης ως προς $\Phi(\varphi)$. Ιδιοτιμές του τελεστή \hat{L}_z

Η Εξ. (4.27) λύνεται χωρίς καμιά δυσκολία και οι λύσεις της έχουν τη μορφή

$$\Phi(\varphi) = Ae^{i\sqrt{\nu}\varphi} + Be^{-i\sqrt{\nu}\varphi} \quad (4.28)$$

Η γωνία φ μεταβάλλεται από 0 έως 2π (βλ. Σχ. 4.1) και, επειδή η $\Phi(\varphi)$ πρέπει να υπακούει στις συνθήκες συνεχείας για τη συνάρτηση και την παράγωγό της ως προς φ , θα έχουμε:

$$\Phi(\varphi+2\pi) = \Phi(\varphi) \quad \text{και} \quad \left. \frac{d\Phi}{d\varphi} \right|_{\varphi+2\pi} = \left. \frac{d\Phi}{d\varphi} \right|_{\varphi}$$

Για να πληρούνται οι πιο πάνω σχέσεις, οι λύσεις θα πρέπει να έχουν τη μορφή

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = Ae^{im_l\varphi}, \quad \text{όπου } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.29)$$

Το A προσδιορίζεται από την κανονικοποίηση της $\Phi_{m_l}(\varphi)$:

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m_l}(\varphi)^* \Phi_{m_l}(\varphi) d\varphi = 1, \quad \text{από όπου έχουμε} \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Οι κανονικοποιημένες ιδιοσυναρτήσεις, $\Phi_{m_l}(\varphi)$ είναι λοιπόν οι

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}, \quad \text{όπου } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.30)$$

και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές τους:

$$\nu = (m_l)^2 \quad (4.31)$$

Από την τρίτη των Εξ. (4.22)

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (4.22\gamma)$$

σε συνδυασμό με την Εξ. (4.29), προκύπτει ότι οι συναρτήσεις $\Phi_{m_l}(\varphi)$ (Εξ. 4.29) είναι επίσης ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή \hat{L}_z , με αντίστοιχες ιδιοτιμές $m_l\hbar$. Έχουμε, πράγματι,

$$\hat{L}_z \Phi_{m_l}(\varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi} \right) = \frac{m_l\hbar}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi} = m_l\hbar \Phi_{m_l}(\varphi) \quad (4.32)$$

Αυτό σημαίνει ότι τα μόνα αποτελέσματα της μέτρησης της z-συνιστώσας της στροφορμής, L_z , είναι ακέραια πολλαπλάσια του \hbar , δοθέντος ότι μόνον αυτές τις τιμές μπορεί να πάρει η L_z . Επιλέγουμε συνήθως τον άξονα z για κάθε ειδική περίπτωση (π.χ. κατά την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου), δοθέντος ότι τον πήραμε ως άξονα αναφοράς στο σύστημα σφαιρικών συντεταγμένων³². Ο κβαντικός m_l , ο οποίος αναφέρεται αλλού και, απλώς, ως m , (βλ. Εξ. 4.35 και 4.36) ονομάζεται **μαγνητικός κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής**, για λόγους που θα εξηγήσουμε στην § 4.4.7 (Φαινόμενο Zeeman).

4.2.1.4 Λύση της εξίσωσης ως προς $\Theta(\theta)$ *

Αντικαθιστώντας, στην Εξ. (4.26), το ν με την τιμή του από την Εξ. (4.31), παίρνουμε

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \Theta = \lambda \Theta \quad \text{όπου } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.33)$$

Αποδεικνύεται ότι οι λύσεις αυτής της εξίσωσης απειρίζονται για $\theta = 0$ και $\theta = \pi$ ($\sin 0 = \sin \pi = 0$), και μόνο στην ειδική περίπτωση, όπου ισχύει:

$$\lambda = l(l+1) \quad \text{με } l = 0, 1, 2, 3, \text{ και} \quad (4.34\alpha)$$

$$m_l = -l, -(l-1), -(l-2), \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l \quad (4.34\beta)$$

η εξίσωση έχει λύσεις πεπερασμένες παντού. Οι λύσεις αυτές καλούνται **συσχετισμένα πολυώνυμα Legendre (associated Legendre polynomials)**, και ορίζονται από τις σχέσεις³³:

³² Το ότι ο τελεστής της συνιστώσας L_z της στροφορμής είναι απλούστερος από εκείνους των L_x και L_y , και εξαρτάται μόνον από τη γωνία φ , οφείλεται απλώς στο γεγονός ότι, κατά τον προσδιορισμό των σφαιρικών συντεταγμένων (βλ. Σχ. 4.1), πήραμε τον άξονα z ως άξονα αναφοράς. Υπενθυμίζουμε ότι θ είναι η γωνία της \mathbf{r} με τον άξονα z, και φ η γωνία της προβολής της \mathbf{r} , πάνω στο επίπεδο xy, με τον άξονα x.

³³ Για μια πλήρη περιγραφή των πολυωνύμων Legendre και των ιδιοτήτων τους, βλ.

<http://users.sch.gr/~jblack/autosch/iware/files/Chap17.pdf>

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^\ell \ell!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (x^2-1)^\ell. \quad (4.35)$$

$$P_\ell^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_\ell^m(x).$$

Στην περίπτωση μας, $x = \cos\theta$. Τα συσχετισμένα πολυώνυμα *Legendre* πληρούν τη συνθήκη ορθογωνιότητας:

$$\int_{-1}^1 P_k^m P_\ell^m dx = \frac{2(\ell+m)!}{(2\ell+1)(\ell-m)!} \delta_{k,\ell} \quad (4.36)$$

όπου $\delta_{k,l}$ το σύμβολο του *Kronecker* (Εξ. 1.93).

4.2.1.5 Γενικές λύσεις της γωνιακής εξίσωσης - Σφαιρικές αρμονικές*

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των § 4.2.1.3 και 4.2.1.4 (Εξ. 4.29 και 4.35), οι γενικές λύσεις της γωνιακής εξίσωσης (Εξ. 4.15) θα δίνονται από τη σχέση

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = N_l^{m_l} P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im_l\varphi} \quad (4.37)$$

Οι συντελεστές N_l^m υπολογίζονται από την κανονικοποίηση της $Y(\theta, \varphi)$,

$$\int Y * Y d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y * Y \sin\theta d\theta d\varphi = 1 \quad (4.38\alpha)$$

Επειδή η $\Phi(\varphi)$ είναι ήδη κανονικοποιημένη, απομένει μόνον το ολοκλήρωμα ως προς θ . Η Εξ. (4.38α) γράφεται επομένως με τη μορφή:

$$\int Y * Y d\Omega = N_l^m \int_0^\pi [P_l^m(\cos\theta)]^2 d(\cos\theta) = 1 \quad (4.38\beta)$$

από την οποία προκύπτουν οι σχέσεις

$$N_l^{m_l} = (-1)^{m_l} \left[\frac{(2l+1)(1-|m_l|)!}{2(1+|m_l|)!} \right]^{1/2} \quad \text{για } m_l \geq 0 \quad (4.39)$$

$$N_l^{m_l} = \left[\frac{(2l+1)(1-|m_l|)!}{2(1+|m_l|)!} \right]^{1/2} \quad \text{για } m_l < 0 \quad (4.40)$$

Οι ιδιοτιμές, λ , της Εξ. (4.15) είναι, όπως είδαμε (Εξ. 4.34), οι

$$\lambda = l(l+1) \quad (4.41)$$

Παρατηρούμε ότι οι ιδιοτιμές αυτές εξαρτώνται μόνον από το l , ενώ οι ιδιοσυναρτήσεις, $Y(\theta, \varphi)$ (Εξ. 4.37), εξαρτώνται και από το l , αλλά και από το m_l . Το m_l , όπως είδαμε, παίρνει τις τιμές

$$m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l \quad (4.42)$$

άρα, συνολικά, $2l+1$ τιμές. Αυτό σημαίνει ότι οι ιδιοτιμές (Εξ. 4.41) που προκύπτουν από τη λύση της γωνιακής εξίσωσης είναι $2l+1$ φορές εκφυλισμένες.

Οι ιδιοσυναρτήσεις $Y(\theta, \varphi)$ (Εξ. 4.37) ονομάζονται **σφαιρικές αρμονικές (spherical harmonics)**. Η μορφή τους είναι το αποτέλεσμα της σφαιρικής συμμετρίας του δυναμικού, $V(r)$, και είναι ανεξάρτητες από τη συγκεκριμένη εξάρτηση του $V(r)$ από το r . Με άλλα λόγια, η γωνιακή λύση,

$Y(\theta, \varphi)$, είναι η ίδια για όλα τα προβλήματα κεντρικών δυνάμεων, δυνάμεων δηλαδή με σφαιρική συμμετρία. Αντίθετα το ακτινικό μέρος, $R(r)$, εξαρτάται από την ακριβή μορφή του $V(r)$.

4.2.1.6 Εκφράσεις και μορφές των σφαιρικών αρμονικών

Οι πρώτες εννέα σφαιρικές αρμονικές, $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$ ή $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ δίνονται στον Πίνακα 4.1. Μπορεί να αποδειχθεί ότι η αρτιότητα των σφαιρικών αρμονικών (Πίνακας 4.1 και Σχ. 4.2) είναι ίση με $(-1)^l$. Με άλλα λόγια, έχουμε:

$$Y_l^{m_l}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \quad (4.43)$$

Αυτό σημαίνει ότι, όταν $l = 0, 2, 4 \dots$, οι $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ είναι άρτιες ενώ, όταν $l = 1, 3, 5 \dots$, οι $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ είναι περιττές, κάτι που φαίνεται πολύ καθαρά στο Σχ. 4.2, αν συγκρίνουμε τα σχήματα των εικονιδίων για $l = 1$, που είναι αντισυμμετρικά, με εκείνα των εικονιδίων για $l = 2$, που είναι συμμετρικά.

Στον Πίνακα 4.1 δίνονται οι εννέα πρώτες σφαιρικές αρμονικές, που συμβολίζονται είτε με το $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$ είτε με το $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$. Στον Πίνακα αυτόν το Y_0^0 παριστάνει τη σφαιρική αρμονική για $l = 1, m_l = 0$, το Y_1^0 τη σφαιρική αρμονική για $l = 1, m_l = 0$, κ.ο.κ.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1

$$Y_0^0 = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_1^1 = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$$

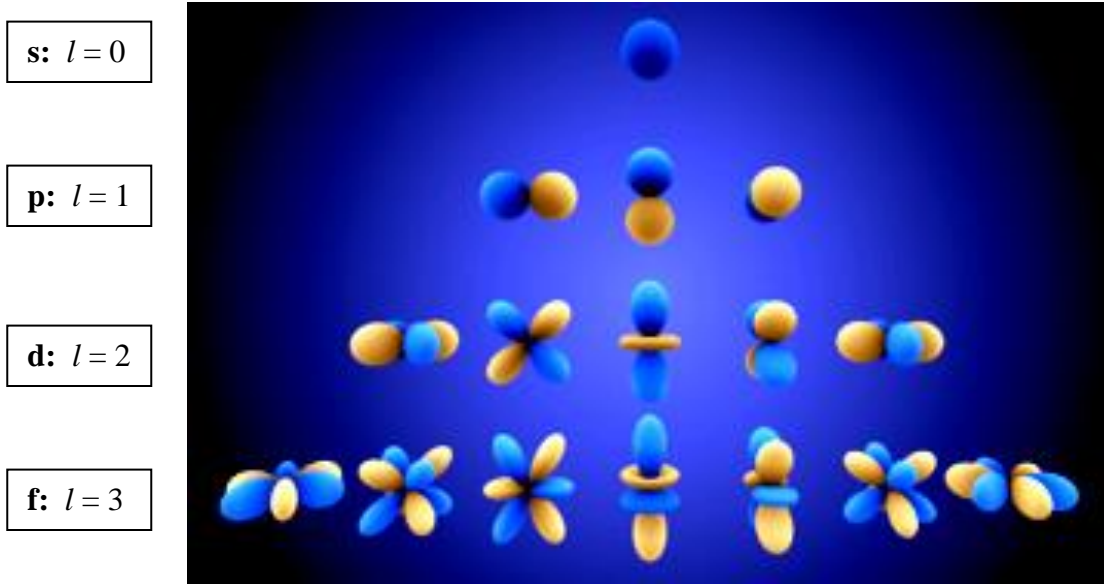
$$Y_2^1 = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_2^{-1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_2^2 = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$$

$$Y_2^{-2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$$

Οι μορφές των σφαιρικών αρμονικών, $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$, που αναγράφονται σε αυτόν τον Πίνακα, δίνονται, σε πολικά διαγράμματα (θ, φ) , στο Σχ. 4.2. Οι καταστάσεις με $l = 0$ ονομάζονται καταστάσεις s, οι καταστάσεις με $l = 1$ ονομάζονται καταστάσεις p, οι καταστάσεις με $l = 2$ ονομάζονται d, και οι καταστάσεις με $l = 3$ ονομάζονται f.



Σχήμα 4.2 Τριδιάστατες γραφικές απεικονίσεις του πραγματικού μέρους των σφαιρικών αρμονικών για $l = 0, 1, 2$ και 3 , σε πολικά διαγράμματα. Τα γαλάζια τμήματα παριστάνουν περιοχές όπου η συνάρτηση είναι θετική, ενώ τα κίτρινα τμήματα περιοχές όπου η συνάρτηση είναι αρνητική. Η απόσταση από την αρχή κάθε λοβού μέχρι την επιφάνειά του απεικονίζει την τιμή του $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ στις γωνιακές διευθύνσεις (θ, φ) . Οι τιμές του m_l μεταβάλλονται από τα αριστερά προς τα δεξιά, από την τιμή $m_l = -l$ έως την τιμή $m_l = +l$. Το κεντρικό εικονίδιο αντιστοιχεί στο $m_l = 0$.

4.2.2 Λύση της ακτινικής εξίσωσης *

Η ακτινική εξίσωση (Εξ. 4.14)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] R(r) + \left[V(r) + \frac{\lambda^2 \hbar^2}{2\mu r^2} \right] R(r) = E R(r) \quad (4.14)$$

με την αντικατάσταση $\lambda = l(l+1)$ (Εξ. 4.34), γράφεται

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] R(r) + \left[V(r) + \frac{l^2(l+1)^2 \hbar^2}{2\mu r^2} \right] R(r) = E R(r) \quad (4.44)$$

όπου e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου και $V(r) = -Ze^2/r^2$ είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό *Coulomb*. Το δυναμικό αυτό ισχύει για άτομο που φέρει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, αλλά έχει πυρήνα με φορτίο (ατομικό αριθμό) Z [π.χ άτομο υδρογόνου, απλά ιονισμένου ατόμου He (ηλίου), διπλά ιονισμένου ατόμου Li (λιθίου), κ.ο.κ.]. Αποδεικνύεται ότι η Εξ. (4.44) έχει λύσεις που αποκλίνουν, εν γένει, όταν $r \rightarrow \infty$ και, μόνο στην ειδική περίπτωση όπου ισχύει:

$$\frac{Ze^2}{\hbar} \left(\frac{\mu}{2|E|} \right)^{1/2} = n \quad \text{με } n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{και } l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1, \quad (4.45)$$

η εξίσωση έχει λύσεις που πληρούν τις οριακές συνθήκες: $R(r) \rightarrow 0$ όταν $r \rightarrow \infty$.

Οι ιδιοσυναρτήσεις, $R_{nl}(r)$, δίνονται αμέσως πιο κάτω, για $n = 1, 2, 3$ και 4 . Το a_0 είναι η **ακτίνα του Bohr**, που δίνεται από την Εξ. (4.46), όπου e είναι το φορτίο και m η μάζα του ηλεκτρονίου.

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (4.46)$$

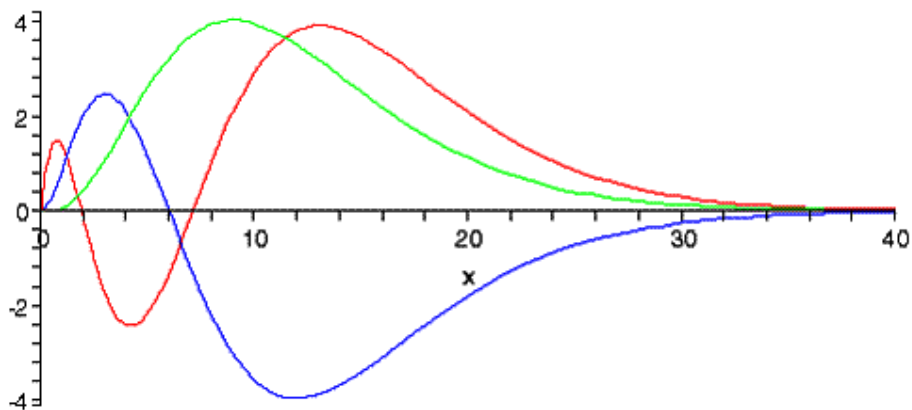
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2

Οι εννέα πρώτες λύσεις της ακτινικής εξίσωσης για το άτομο του υδρογόνου (Εξ. 1.44)

$$\begin{aligned}
 R_{10}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} 2 \\
 R_{20}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} (2 - \rho_n) \\
 R_{21}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho_n \\
 R_{30}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} (6 - 6\rho_n + \rho_n^2) \\
 R_{31}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} (4 - \rho_n) \rho_n \\
 R_{32}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \rho_n^2 \\
 R_{40}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} \frac{1}{96} (24 - 36\rho_n + 12\rho_n^2 - \rho_n^3) \\
 R_{41}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} \frac{1}{32\sqrt{15}} (20 - 10\rho_n + \rho_n^2) \rho_n \\
 R_{42}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} \frac{1}{96\sqrt{5}} (6 - \rho_n) \rho_n^2 \\
 R_{43}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho_n/2} \frac{1}{96\sqrt{35}} \rho_n^3
 \end{aligned}$$

$\rho_n \equiv \frac{2Zr}{a_0 n}$

Το R_{10} παριστάνει τη λύση για $n = 1, l = 0$, το R_{20} αντιστοιχεί σε $n = 2, l = 0$, το R_{30} σε $n = 3, l = 0$, κ.ο.κ. Η γραφική παράσταση των τριών λύσεων, $R_{nl}(r)$ για $n = 3$, δίνεται στο Σχ. 4.3.

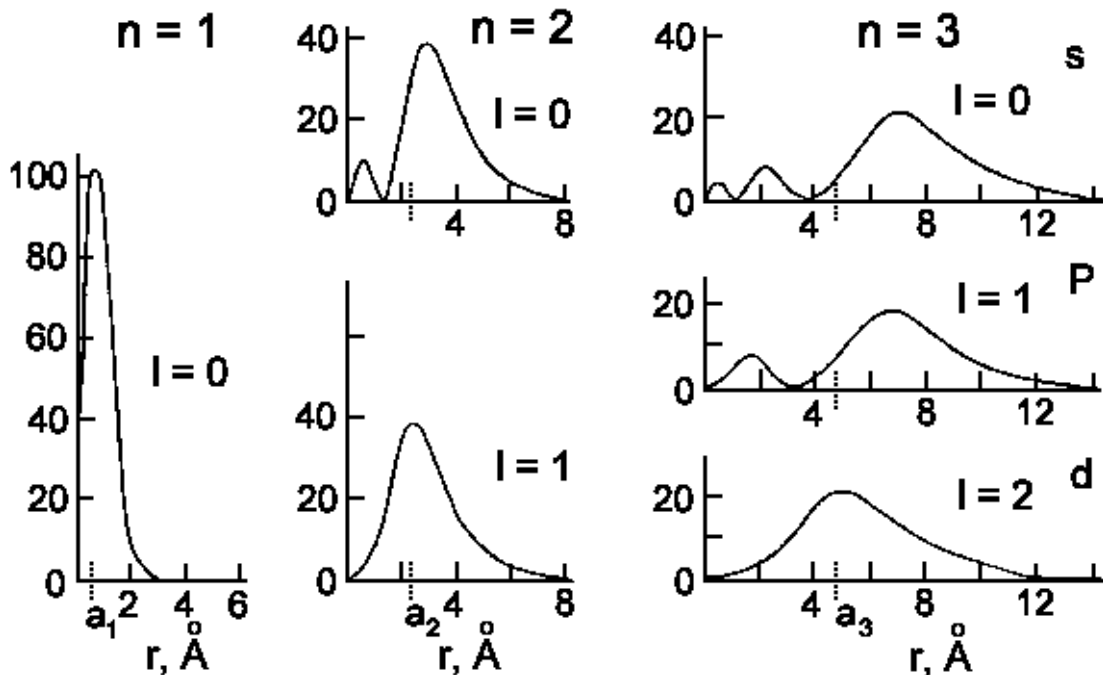


Σχήμα 4.3 Γραφική παράσταση των τριών ακτινικών λύσεων, R_{nl} , για $n = 3$. Η **πράσινη** καμπύλη αντιστοιχεί σε $l = 2$, η **γαλάζια** σε $l = 1$ και η **κόκκινη** σε $l = 0$. Ο αριθμός των δεσμών κάθε ιδιοσυνάρτησης δίνεται από το $n - l - 1$ και ο αριθμός των κορυφών (εναλλάξ θετικών και αρνητικών) από το $n - l$.

Η πυκνότητα πιθανότητας, η πιθανότητα δηλαδή να συναντήσουμε το ηλεκτρόνιο, στη μονάδα του όγκου, σε απόσταση r από τον πυρήνα, δίνεται, φυσικά, από το $|R_{nl}|^2$. Για να βρούμε την πιθανότητα να το συναντήσουμε μέσα σε έναν στοιχειώδη όγκο dV , θα πρέπει να πολλαπλασιάσουμε την $|R_{nl}|^2$ επί τον στοιχειώδη όγκο στο σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων, που είναι ίσος με (βλ. Σχ. 4.1):

$$dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

Με βάση αυτή τη σχέση, μπορούμε να δείξουμε ότι η **ακτινική πιθανότητα**, $P(r)$, η πιθανότητα δηλαδή να συναντήσουμε το ηλεκτρόνιο μέσα σε έναν σφαιρικό φλοιό, πάχους dr , σε απόσταση r από τον πυρήνα, είναι ίση με $P_{nl} = |R_{nl}|^2 r^2$. Στο Σχ. 4.4 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις της ακτινικής πιθανότητας, $P_{nl} = |R_{nl}|^2 r^2$, για τις πέντε πρώτες λύσεις, από $R_{10}(r)$ έως $R_{32}(r)$.



Σχήμα 4.4 Σχηματική παράσταση της ακτινικής πιθανότητας, $P_{nl} = |R_{nl}|^2 r^2$, για τις πέντε πρώτες λύσεις, $R_{nl}(r)$, της ακτινικής εξίσωσης (Εξ. 4.44).

4.2.3 Λύση της γενικής εξίσωσης - Ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας

Σύμφωνα με όσα αναφέραμε στην § 4.1, οι λύσεις της γενικής εξίσωσης *Schrödinger* για το άτομο του υδρογόνου (Εξ. 4.11) θα δίνονται από το γινόμενο $[\psi(R, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)]$ των λύσεων, $Y(\theta, \varphi)$, της γωνιακής εξίσωσης και των λύσεων, $R(r)$, της ακτινικής εξίσωσης, που προσδιορίσαμε στις § 4.2.1 και 4.2.2 αντιστοίχως. Θα έχουμε επομένως:

$$u(x, y, z) = \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (4.47)$$

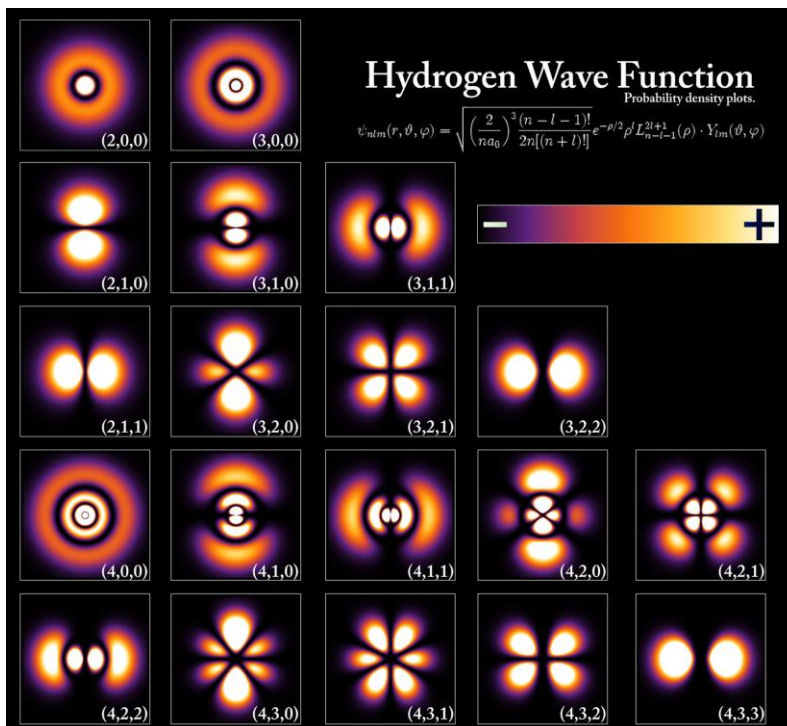
Οι πρώτες εννέα ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας του ατόμου του υδρογόνου, για $n = 1, 2$ και 3 , δίνονται στο Πίνακα 4.3, ενώ στο Σχ. 4.5 δίνεται μια παραστατική απεικόνιση της πυκνότητας πιθανότητας, $P_{nlm_l} = |\psi_{nlm_l}|^2$, για τις ιδιοσυναρτήσεις, $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$, με $n = 2, n = 3$ και $n = 4$, σύμφωνα με την: <http://claesjohnson.blogspot.gr/2014/04/schrodingers-equation-smoothed-particle.html>.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3

Οι εννέα πρώτες ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας του ατόμου του υδρογόνου

$n = 1,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$	$\sigma = Zr/a_0n$
$n = 2,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma)e^{-\sigma/2}$	
	$l = 1,$	$m = 0$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$	
	$l = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \cos \phi$	
			$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \sin \phi$	
$n = 3,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2)e^{-\sigma/3}$	
	$l = 1,$	$m = 0$	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(6 - \sigma)e^{-\sigma/3} \cos \theta$	
	$l = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(6 - \sigma)e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \phi$	
			$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(6 - \sigma)e^{-\sigma/3} \sin \theta \sin \phi$	

Με μια προσεκτική ματιά, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι οι εικόνες που βλέπουμε στο Σχ. 4.5 είναι οι προβολές των σφαιρικών αρμονικών, Y_{lm} (Σχ. 4.2), στο επίπεδο, διαμορφωμένες από τις ακτινικές συναρτήσεις, R_{nl} (Σχ. 4.4). Η αρτιότητα (*parity*) των ιδιοσυναρτήσεων ψ_{nlm} , είναι η ίδια με εκείνη των σφαιρικών αρμονικών, ίση δηλαδή με $(-1)^l$.



Σχήμα 4.5 Παραστατική απεικόνιση της πυκνότητας πιθανότητας, P_{nlm} , για τις ιδιοσυναρτήσεις, ψ_{nlm} , με $n = 2$, $n = 3$ και $n = 4$. Όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα, τόσο μικρότερη είναι η τιμή της P_{nlm} , η πιθανότητα, δηλαδή, να συναντήσουμε το ηλεκτρόνιο στην αντίστοιχη θέση. Παρατηρούμε ότι οι εικόνες αυτές αντιστοιχούν στις σφαιρικές αρμονικές, Y_{lm} (Σχ. 4.2), σε διδιάστατη προβολή στο επίπεδο, (xz ή yz) διαμορφωμένες από τις ακτινικές συναρτήσεις, R_{nl} (Σχ. 4.4).

4.2.4 Ιδιοτιμές της ενέργειας

Οι ιδιοτιμές της ενέργειας για το άτομο του υδρογόνου προκύπτουν από την Εξ. (4.45), την οποία βρήκαμε λύνοντας την ακτινική εξίσωση, και δίνονται από τη σχέση

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.48)$$

Όπως σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάσαμε στα δύο προηγούμενα κεφάλαια, η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι κι εδώ κβαντισμένη· οι ιδιοτιμές της ενέργειας, E_n , μπορούν να πάρουν μόνο συγκεκριμένες τιμές, όπως ήταν φυσικό να περιμένουμε για τις δέσμες καταστάσεις του ατόμου του υδρογόνου. Το E_n λαμβάνεται με αρνητικό σημείο, γιατί έχουμε θεωρήσει μηδενική την ενέργεια εκείνη που αντιστοιχεί στο χείλος του πηγαδιού. Το πηγάδι δυναμικού, $V(r) = -Ze^2/r^2$, εκτείνεται κάτω από το μηδέν (Σχ. 4.2), οπότε τα δέσμια ηλεκτρόνια θα έχουν, υποχρεωτικά, ενέργεια μικρότερη του μηδενός.

Με τον συμβολισμό $E_0 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}$, όπου E_0 είναι η ενέργεια της θεμελιώδους στάθμης για το άτομο του υδρογόνου, ίση με $E_0 = -13,6 \text{ eV}$, η Εξ. (4.48) γράφεται³⁴.

$$E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2} = -\frac{13,6 Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (4.49)$$

Η Εξ. (4.49) για τις ιδιοτιμές της ενέργειας, είναι σε απόλυτη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για το άτομο του υδρογόνου ($Z = 1$) και με τις τιμές που προκύπτουν για το άτομο του Bohr, για το οποίο είχε υποτεθεί ότι το ηλεκτρόνιο εκτελεί κυκλική ή ελλειπτική τροχιά γύρω από τον πυρήνα. Η Εξ. (4.49) είναι ακριβώς η σχέση που είχε προσδιορίσει πειραματικά, το 1888, ο Σουηδός φυσικός *Johannes Rydberg* ([Johannes Rydberg](#)) από τα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών ορισμένων χημικών στοιχείων.

Εφόσον το E_n είναι αντιστρόφως ανάλογο του n^2 , είναι προφανές ότι, όσο αυξάνει η ενέργεια, τόσο περισσότερο πυκνώνουν οι στάθμες και, πάνω από τη στάθμη $E = 0$, το ενεργειακό φάσμα γίνεται συνεχές. Το $E = 0$ στην αντιστοιχεί **ενέργεια ιονισμού** (*ionization energy*) του ατόμου, δοθέντος ότι, όταν $E > 0$ το ηλεκτρόνιο έχει βγει από το πηγάδι και το άτομο είναι ιονισμένο.

Οι ιδιοτιμές της ενέργειας, E_n , εξαρτώνται μόνον από τον κβαντικό αριθμό, n , ο οποίος καλείται **κύριος κβαντικός αριθμός**. Οι ιδιοσυναρτήσεις όμως της ενέργειας, οι λύσεις δηλαδή της Εξ. (4.11), εξαρτώνται, όπως είδαμε, και από το n , αλλά και από τους **δευτερεύοντες κβαντικούς αριθμούς**, l και m , όπως δείχνει ο Πίνακας 4.2, στον οποίο αναγράφονται όλες οι ιδιοσυναρτήσεις που αντιστοιχούν σε $n = 1$ και $n = 2$ και εκείνες που αντιστοιχούν σε $n = 3$, $l = 0$ και $l = 1$. Όπως σε όλα τα τριδιάστατα προβλήματα, το σύστημα χαρακτηρίζεται από τρεις κβαντικούς αριθμούς, που είναι οι n , l και m . Και, όπως σε όλα σχεδόν τα συστήματα με περισσότερες από μία διαστάσεις, όλες οι ιδιοτιμές της ενέργειας, εκτός από τη θεμελιώδη, είναι εκφυλισμένες.

Υπενθυμίζουμε ότι οι σχέσεις μεταξύ των τριών κβαντικών αριθμών είναι οι ακόλουθες:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \quad l = 0, 1, 2, 3, n-1 \quad \text{και} \quad m_l = -l, (-l+1), \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (4.50)$$

Για $n = 1$, έχουμε μία μόνο ιδιοσυνάρτηση, την $\psi_{100} = R_{10}Y_{00}$. Για $n = 2$, έχουμε τέσσερις, τις

³⁴ Σε συμφωνία με άλλα συγγράμματα, πήραμε το δυναμικό $V(r)$ ίσο με Ze^2/r^2 , αντί του $Ze^2/4\pi\epsilon_0 r^2$, που ισχύει στο σύστημα SI. Το αποτέλεσμα της Εξ. (4.49) είναι, προφανώς, ανεξάρτητο από το σύστημα μονάδων. Οι ιδιοσυναρτήσεις εμφανίζουν κάποια διαφορά ως προς τις σταθερές, όμως αυτό δεν επηρεάζει τα ουσιαστικά αποτελέσματα.

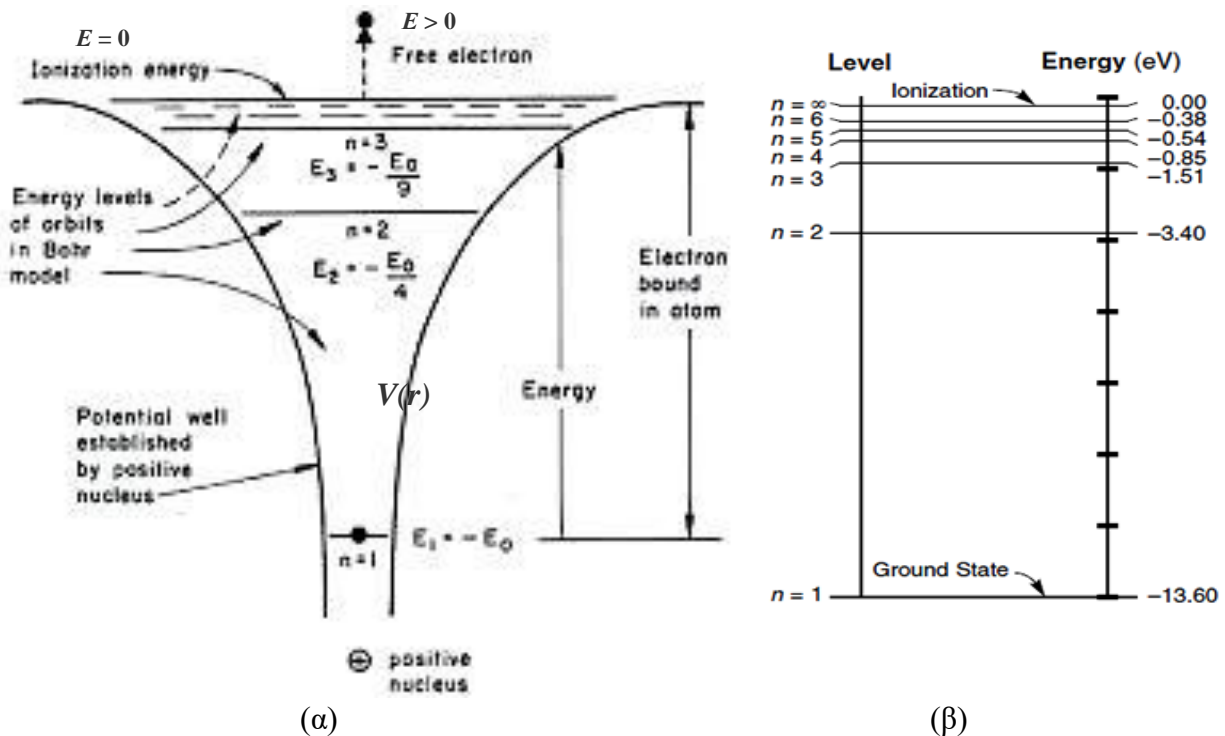
$$\psi_{200} = R_{20}Y_{00}, \quad \psi_{210} = R_{21}Y_{10}, \quad \psi_{211} = R_{21}Y_{11}, \quad \psi_{21-1} = R_{21}Y_{1-1}$$

για $n = 3$, έχουμε 9 ιδιοσυναρτήσεις, κ.ο.κ. Επειδή για κάθε n έχουμε n τιμές του l , και για κάθε l , έχουμε $2l + 1$ τιμές του m , ο ολικός αριθμός ιδιοτιμών, δηλαδή ο **εκφυλισμός**, g_n , ως συνάρτηση του n θα δίνεται από το άθροισμα

$$g_n = \sum_0^{n-1} (2l + 1) = \frac{2n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (4.51)$$

Για λόγους ιστορικούς, αναφέρουμε ότι, σύμφωνα με το παλιό μοντέλο του *Bohr* (1913) (https://en.wikipedia.org/wiki/Bohr_model), οι καταστάσεις με διαφορετικά n αποκαλούνται **φλοιοί**, και συμβολίζονται με τα γράμματα: K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), ενώ οι καταστάσεις με διαφορετικά l αποκαλούνται **υποφλοιοί** και, όπως είδαμε και στην § 4.2.1.6, συμβολίζονται, αντιστοίχως, με τα γράμματα s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) και f ($l = 3$). Έτσι, μια κατάσταση με $n = 1$ και $l = 0$ συμβολίζεται ως 1s, ενώ μια κατάσταση με $n = 4$ και $l = 3$ θα συμβολίζεται με 4f.

Στο Σχήμα 4.6 παριστάνονται σχηματικά το διάγραμμα του φρέατος δυναμικού του ατόμου του υδρογόνου (α), καθώς και οι έξη πρώτες ιδιοτιμές της ενέργειάς του (β). Παρατηρούμε και εδώ ότι, όσο αυξάνει η ενέργεια, τόσο πυκνώνουν οι ενεργειακές στάθμες, εφόσον η τιμές τους είναι αντιστρόφως ανάλογες του n^2 , σύμφωνα με την Εξ. (4.49).



Σχήμα 4.6 (α) Το πηγάδι δυναμικού (Potential well) του ατόμου του υδρογόνου και οι ιδιοτιμές της ενέργειάς του (Energy levels), για $n = 1, 2$, και 3 . Ο θετικός πυρήνας, που δημιουργεί το ηλεκτροστατικό πεδίο, παριστάνεται με το σύμβολο \oplus (positive nucleus). (β) Ακριβέστερο διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών μέχρι $n = 6$. Ορίζουμε ως μηδενική τιμή της ενέργειας, $E = 0$, τη στάθμη της ενέργειας ιονισμού (ionization energy), που αντιστοιχεί στο χείλος του πηγαδιού. Μέχρι το χείλος του πηγαδιού, το ηλεκτρόνιο είναι δέσμιο (Electron bound in atom) ενώ, όταν $E > 0$, το ηλεκτρόνιο έχει ξεφύγει από το πηγάδι και είναι πλέον ελεύθερο (Free electron). Η θεμελιώδης κατάσταση (Ground State) αντιστοιχεί στο $n = 1$. Παρατηρούμε ότι, όσο αυξάνει η ενέργεια, τόσο πυκνώνουν οι ενεργειακές στάθμες.

4.3 Το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου

Όπως προκύπτει από την Εξ. (4.49) και εικονίζεται και στο Σχ. 4.6, η ενέργεια των στάσιμων καταστάσεων του ατόμου του υδρογόνου αυξάνει (αλγεβρικά), όταν αυξάνει το n , και τείνει προς το μηδέν, όταν το n τείνει στο άπειρο. Είναι προφανές ότι, από εκεί και πάνω, δηλαδή για $E > 0$, το ενεργειακό φάσμα είναι συνεχές και το ηλεκτρόνιο είναι πλέον ελεύθερο.

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο σταθμών, n_2 και n_1 , είναι ίση με

$$E_{n_2} - E_{n_1} = E_0 Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4.52)$$

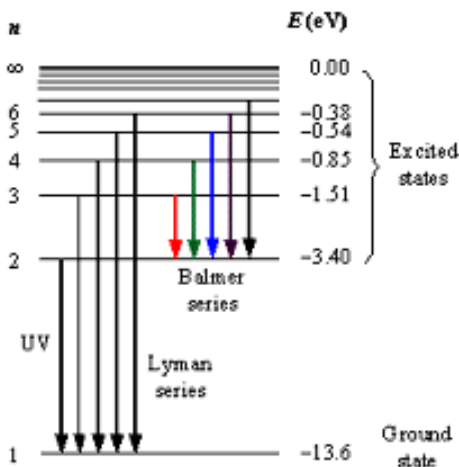
Αν το ηλεκτρόνιο μεταβεί από μια στάθμη, n_2 , σε μια άλλη, n_1 , θα απορροφήσει ($n_2 < n_1$) ή θα εκπέμψει ($n_2 > n_1$), με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ενέργεια ίση με τη διαφορά των δύο ενεργειών, που δίνεται από την Εξ. (4.52). Η συχνότητα της ακτινοβολίας θα είναι ίση με

$$\nu = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{h} = \frac{E_0 Z^2}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 3,3 \times 10^{15} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ Hz} \quad (4.53)$$

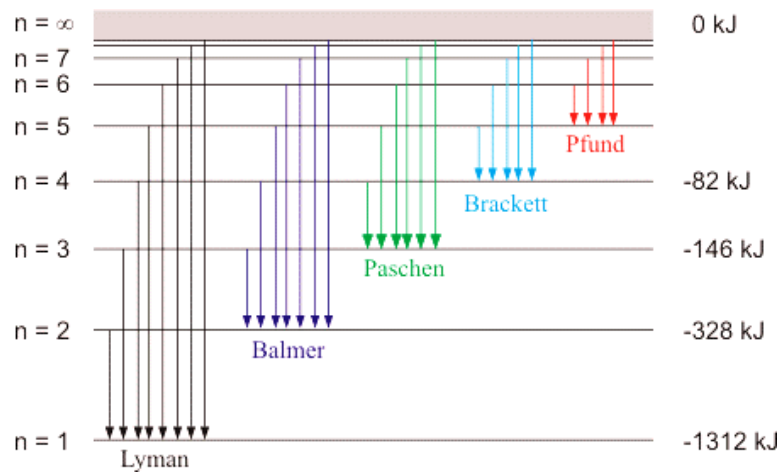
Στο Σχ. 4.7 εικονίζονται οι αποδιεγέρσεις από τις έξη πρώτες διεγερμένες ($n = 2 - 7$) προς τις δύο πρώτες ($n = 1 - 2$) ενεργειακές στάθμες, ενώ το Σχ. 4.8 δείχνει τις αποδιεγέρσεις από τις εννέα πρώτες ενεργειακές στάθμες προς τις στάθμες με $n = 1, 2, 3, 4$ και 5, μαζί με τις αντίστοιχες ονομασίες των σειρών: *Lyman*, *Balmer*, *Paschen*, *Brackett* και *Pfund*, αντιστοίχως. Η σειρά *Lyman* περιλαμβάνει τις μεταβάσεις προς τη θεμελιώδη, ενώ η σειρά *Balmer* προς την 1^η διεγερμένη στάθμη.

Στο Σχ. 4.9 δίνονται τα φάσματα απορροφήσεως και εκπομπής για το άτομο του υδρογόνου. Το φάσμα απορροφήσεως αποτελείται από τις χαρακτηριστικές σκοτεινές γραμμές που εμφανίζονται όταν λευκό φως περάσει μέσα από το αέριο και, ακολούθως, αναλυθεί με τη βοήθεια φασματογράφου ή ενός απλού πρίσματος. Οι σκοτεινές γραμμές αντιστοιχούν στις συχνότητες τις οποίες έχει απορροφήσει το αέριο, και δίνονται από την Εξ. (4.53).

Το φάσμα εκπομπής δημιουργείται με τη διέγερση του αερίου (συνήθως με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία ή άσκηση πολύ υψηλής ηλεκτρικής τάσης), η οποία ακολουθείται, όπως είναι φυσικό, από την αποδιέγερσή του προς τις χαμηλότερες στάθμες. Οι φασματικές γραμμές παρατηρούνται, και πάλι, από την ανάλυση του φάσματος με τη βοήθεια φασματογράφου ή απλού πρίσματος. Είναι προφανές ότι οι σκοτεινές γραμμές που εμφανίζονται στο πρώτο φάσμα συμπίπτουν ακριβώς με τις φωτεινές έγχρωμες γραμμές του δεύτερου.



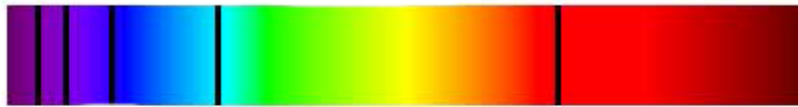
Σχήμα 4.7 Αποδιεγέρσεις του ηλεκτρονίου του ατόμου του υδρογόνου, από τις έξη πρώτες διεγερμένες ($n = 2 - 7$) προς τις δύο πρώτες ενεργειακές στάθμες του. Η σειρά *Lyman* περιλαμβάνει τις μεταβάσεις προς τη θεμελιώδη, ενώ η σειρά *Balmer* προς την 1^η διεγερμένη στάθμη. Οι φασματικές γραμμές της σειράς *Lyman* εμπίπτουν στο υπεριώδες ενώ, από τη σειρά *Balmer*, οι πρώτες πέντε ανήκουν στο ορατό, με μήκη κύματος 656 nm (κόκκινο), 486 nm (γαλαζοπράσινο), 434 nm (σκύρο μπλε), 410 και 397 nm (ιώδες), αντιστοίχως. Τα πραγματικά χρώματα φαίνονται στο Σχ. 4.9. Οι τιμές της ενέργειας δίνονται εδώ σε eV.



Σχήμα 4.8 Αποδιεγέρσεις του ηλεκτρονίου του ατόμου του υδρογόνου, προς τις επτά πρώτες ενεργειακές στάθμες του, μαζί με τις αντίστοιχες ονομασίες των σειρών. Οι φασματικές γραμμές της σειράς Lymann emπίπτουν στο υπεριώδες και της σειράς *Balmer* στο ορατό, ενώ οι σειρές *Paschen*, *Brackett* και *Pfund*, βρίσκονται στο υπέρυθρο και πιο πέρα. Οι τιμές της ενέργειας δίνονται εδώ σε kJ.

Οι γραμμές της σειράς *Balmer* παρατηρούνται και στο ηλιακό φάσμα ([solar spectrum](#)). Η κόκκινη γραμμή, που αντιστοιχεί στη μετάβαση $n = 3 \rightarrow n = 2$, είναι πολύ σημαντική, και χρησιμοποιείται στην αστρονομία για την ανίχνευση της παρουσίας υδρογόνου στα διάφορα ουράνια σώματα.

Φάσμα απορρόφησης του υδρογόνου



Φάσμα εκπομπής του υδρογόνου



Σχήμα 4.9 Τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής του αερίου υδρογόνου. Όπως είναι αναμενόμενο, οι σκοτεινές γραμμές του πρώτου φάσματος συμπίπτουν ακριβώς με τις φωτεινές έγχρωμες γραμμές του δεύτερου.

4.4 Η στροφορμή του ατόμου του υδρογόνου

Στην παράγραφο αυτή θα ασχοληθούμε αναλυτικότερα με τους κβαντικούς αριθμούς l και m και με την ερμηνεία του φυσικού τους νοήματος. Πιο συγκεκριμένα, θα προσδιορίσουμε τις δυνατές τιμές του μέτρου της στροφορμής, $|L|$ καθώς και της προβολής του διανύσματος της στροφορμής πάνω σε κάποιον προτιμητέο άξονα, τον οποίο θα επιλέξουμε ως άξονα z . Θα ασχοληθούμε, στη συνέχεια, με τα φαινόμενα της χωρικής κβάντωσης της στροφορμής, καθώς και της κβάντωσης των ιδιοτιμών της και, τέλος, με την **ιδιοστροφορμή** ή **σπιν** (*spin*) του ηλεκτρονίου.

4.4.1 Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές του μέτρου, $|L|$, της στροφορμής

Σύμφωνα με όσα είπαμε στην § 4.2.1.1, οι σφαιρικές αρμονικές είναι και ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή του τετραγώνου του μέτρου της στροφορμής (Εξ. 4.23)

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (4.54)$$

με αντίστοιχες ιδιοτιμές (Εξ. 4.33 και 4.34)

$$|\mathbf{L}|^2 = \hbar^2 \lambda = \hbar^2 l(l+1) \quad \text{με} \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (4.55)$$

έχουμε, δηλαδή,

$$\hat{L}^2 Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

Από την Εξ. (4.55) προκύπτει ότι το μέτρο της στροφορμής μπορεί να πάρει μόνον τις τιμές

$$|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (4.56)$$

και είναι μικρότερο από $l\hbar$. Θα δούμε πιο κάτω τη σημασία αυτού του αποτελέσματος.

Βλέπουμε ότι οι ιδιοτιμές του $|\mathbf{L}|^2$ εξαρτώνται μόνον από το l , ενώ οι αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις, $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$, εξαρτώνται και από το m_l , το οποίο, όπως είδαμε, παίρνει τις τιμές

$$m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l,$$

άρα, συνολικά, $2l+1$ τιμές. Οι ιδιοτιμές του $|\mathbf{L}|^2$ είναι, επομένως, $2l+1$ φορές εκφυλισμένες.

4.4.2 Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές της συνιστώσας L_z της στροφορμής

Είδαμε στην § 4.2.1.1, ότι οι συναρτήσεις $\Phi_{m_l}(\varphi)$ (Εξ. 4.29) είναι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της συνιστώσας της στροφορμής κατά τον άξονα z

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (4.57)$$

με αντίστοιχες ιδιοτιμές $m_l\hbar$. Έχουμε, πράγματι,

$$\hat{L}_z \Phi_{m_l}(\varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi} \right) = \frac{m_l\hbar}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi} = m_l\hbar \Phi_{m_l}(\varphi) \quad (4.58)$$

Εύκολα μπορούμε να δούμε ότι οι σφαιρικές αρμονικές, $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$, εκτός από ιδιοσυναρτήσεις του $|\mathbf{L}|^2$, είναι επίσης ιδιοσυναρτήσεις του L_z . Πράγματι, η $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ είναι, όπως είδαμε, το γινόμενο της $\Phi_{m_l}(\varphi)$, που είναι ιδιοσυνάρτηση του L_z , επί την $\Theta_{lm}(\theta)$, που είναι συνάρτηση μόνον του θ . Εφόσον ο τελεστής της L_z δεν δρα πάνω στην $\Theta_{lm}(\theta)$, η $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ θα είναι και αυτή ιδιοσυνάρτηση του L_z . Θα έχουμε, δηλαδή,

$$\hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = -i\hbar \Theta_{lm_l}(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi_{m_l}(\varphi) = m_l\hbar Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (4.59)$$

όπου λάβαμε υπόψη την Εξ. (4.58). Με την ίδια συλλογιστική μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

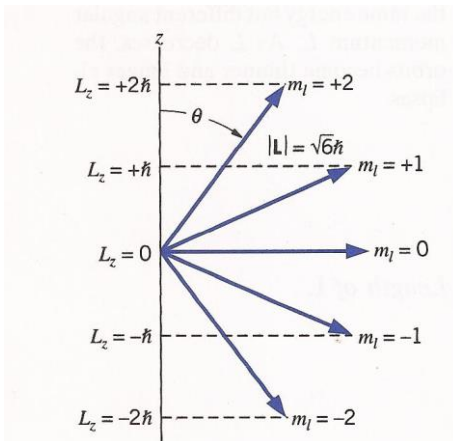
Οι ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας του ατόμου του υδρογόνου, $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$, είναι και ιδιοσυναρτήσεις του τετραγώνου του μέτρου της στροφορμής, $|\mathbf{L}|^2$, αλλά και της συνιστώσας της στροφορμής κατά τον άξονα z , L_z .

4.4.3 Χωρική κβάντωση της στροφορμής

Οι συνιστώσες του διανύσματος \mathbf{L} για $l = 2$, έχουν σχεδιαστεί στο Σχ. 4.10. Παρατηρούμε ότι το διάνυσμα της στροφορμής μπορεί να πάρει μόνο συγκεκριμένες κατευθύνσεις στον χώρο. Κάθε διαφορετικός προσανατολισμός του \mathbf{L} αντιστοιχεί σε διαφορετική τιμή του L_z , άρα και του m_l , (Προσοχή να μη συγχέεται το m_l με τη μάζα του ηλεκτρονίου, m , και με τον κβαντικό αριθμό του σπιν, m_s , που θα συναντήσουμε πιο κάτω). Έχουμε $2l + 1 = 5$ διαφορετικές κατευθύνσεις στον χώρο, που αντιστοιχούν στις πέντε διαφορετικές τιμές του m_l : $-2, -1, 0, +1, +2$. Οι τιμές των διαδοχικών συνιστωσών, L_z , διαφέρουν κατά \hbar . Από το σχήμα έχουμε $L_z = |\mathbf{L}| \cos \theta$, οπότε η πολική γωνία θ , μεταξύ του διανύσματος \mathbf{L} και του άξονα z , υπολογίζεται από τη σχέση

$$\cos \theta = \frac{L_z}{|\mathbf{L}|} = \frac{m_l \hbar}{\sqrt{l(l+1)} \hbar} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (4.60)$$

Το γεγονός ότι η στροφορμή μπορεί να πάρει μόνον ορισμένες κατευθύνσεις στο χώρο αποτελεί μια ιδιαίτερη συμπεριφορά, που ονομάζεται **χωρική κβάντωση** [*spatial* (or *space*) *quantization*]. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της χωρικής κβάντωσης είναι ότι το διάνυσμα \mathbf{L} δεν γίνεται ποτέ παράλληλο στον άξονα z , όπως βλέπουμε στο σχήμα. Πράγματι, το μέτρο της στροφορμής είναι ίσο με $|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} = \sqrt{6} \hbar$, ενώ η μεγαλύτερη τιμή της προβολής του διανύσματος της στροφορμής, L_z , στον άξονα z , είναι $\hbar l = 2\hbar < \sqrt{6} \hbar$. Η χωρική κβάντωση της στροφορμής χαρακτηρίζει τη σφαιρική συμμετρία του δυναμικού, $V(r)$, και είναι ανεξάρτητη από την ακριβή μορφή του.



Σχήμα 4.10 Οι προσανατολισμοί στον χώρο και οι συνιστώσες, L_z , στον άξονα z του διανύσματος της στροφορμής, \mathbf{L} , με $l = 2$. Έχουμε πέντε διαφορετικές κατευθύνσεις στον χώρο, που αντιστοιχούν σε $m_l = -2, -1, 0, +1$ και $+2$.

Το μέτρο της στροφορμής είναι ίσο με $|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} = \sqrt{6} \hbar$, μεγαλύτερο από $\hbar l = 2 \hbar$.

Βλέπουμε ότι το διάνυσμα \mathbf{L} δεν γίνεται ποτέ παράλληλο στον άξονα z . Η πολική γωνία, θ , με τον άξονα z μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από το σχήμα.

4.4.4 Αβεβαιότητα στις συνιστώσες της στροφορμής

Μπορεί να αποδειχθεί ότι είναι αδύνατον να γνωρίζουμε επακριβώς περισσότερες από μία συνιστώσες του διανύσματος της στροφορμής. Ισχύει πράγματι, σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας³⁵

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{1}{2} \hbar L_z \quad (4.61)$$

ή, σε μια άλλη μορφή της αρχής της αβεβαιότητας,

³⁵ Έχουμε πάρει, και πάλι συμβατικά, ως άξονα αναφοράς τον άξονα z , όπως εξηγήσαμε και προηγουμένως (βλ. Σχ. 4.1).

$$\Delta L_z \Delta \varphi \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.62)$$

όπου φ η γωνία που σχηματίζει η προβολή της \mathbf{L} στο επίπεδο xy , με τον άξονα x (Σχ. 4.1). Αν γνωρίζουμε ακριβώς το L_z ($\Delta L_z = 0$), δεν έχουμε καμία γνώση της γωνίας φ : όλες οι τιμές της είναι εξίσου πιθανές. Αυτό είναι ισοδύναμο με το ότι δεν γνωρίζουμε τις τιμές των L_y και L_x . Όταν η μία συνιστώσα είναι ακριβώς προσδιορισμένη, οι άλλες δύο είναι εντελώς απροσδιόριστες. Εδώ καταλαβαίνουμε και γιατί βρήκαμε ότι το μέτρο της \mathbf{L} είναι πάντα μεγαλύτερο από την προβολή του σε οποιονδήποτε άξονα ($|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)} > l\hbar$). Αν είχαμε $|\mathbf{L}| = l\hbar$, τότε η μέγιστη τιμή του m_l ($m_l = +l$) θα έδινε μια προβολή $L_z = l\hbar = |\mathbf{L}|$. Αυτό θα σήμαινε ότι το διάνυσμα της στροφορμής θα ήταν παράλληλο στον άξονα z (βλ. Σχ. 4.10), οπότε θα είχαμε $L_x = L_y = 0$ (πλήρης προσδιορισμός των L_x, L_y, L_z), που έρχεται σε αντίθεση με την αρχή της αβεβαιότητας.

4.4.5 Κβάντωση των ιδιοτιμών της στροφορμής

Είδαμε ότι, στο άτομο του υδρογόνου, ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής, l , μπορεί να πάρει μόνον τις ακέραιες τιμές από 0 έως $n - 1$, συνολικά δηλαδή n τιμές. Αυτό σημαίνει ότι, σε κάθε τιμή του n που χαρακτηρίζει μια τιμή της ενέργειας, E_n , η στροφορμή του ηλεκτρονίου μπορεί να πάρει μόνον n διαφορετικές, και απόλυτα καθορισμένες, τιμές,

Εκτός, λοιπόν, εκτός από την κβάντωση της στροφορμής στον χώρο, που είδαμε πριν και που συμβαίνει για οποιοδήποτε σφαιρικά συμμετρικό δυναμικό (κεντρικών δυνάμεων), έχουμε και κβάντωση των ιδιοτιμών της στροφορμής, που συμβαίνει μόνο μέσα στο συγκεκριμένο δυναμικό της μορφής $1/r$.³⁶ Υπενθυμίζουμε ότι η κβάντωση της τιμής της στροφορμής προκύπτει από τη λύση της ακτινικής εξίσωσης, ενώ η χωρική κβάντωση προκύπτει από τη λύση της γωνιακής εξίσωσης.

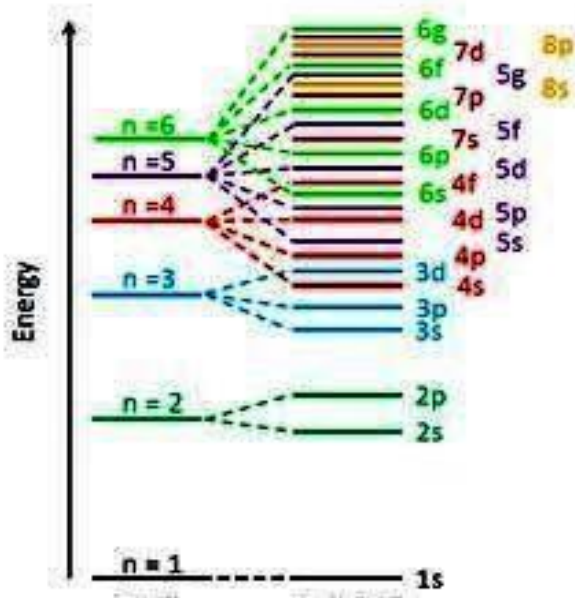
4.4.6 Άρση του εκφυλισμού ως προς l

Στο άτομο του υδρογόνου, που έχει μόνον ένα περιφερειακό ηλεκτρόνιο, οι ενεργειακές στάθμες του ηλεκτρονίου, μέσα στο ηλεκτροστατικό πεδίο *Coulomb* του πυρήνα, εξαρτώνται μόνον από την τιμή του n και είναι n^2 φορές εκφυλισμένες, όπως είδαμε στην § 4.2.4, Εξ, (4.51). Για κάθε τιμή του n , ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής, l , μπορεί να πάρει n διαφορετικές τιμές, οι οποίες δεν επηρεάζουν την τιμή της ενέργειας. Αν όμως η ηλεκτροστατική δύναμη δεν είναι ακριβώς ανάλογη του $1/r^2$, οι στάθμες με διαφορετικό l έχουν και διαφορετική ενέργεια, οπότε αίρεται ο εκφυλισμός ως προς l . Αυτό ακριβώς συμβαίνει όταν προστεθούν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα. Όπως είναι φυσικό, το αρνητικό ηλεκτροστατικό πεδίο, που δημιουργείται με την εισαγωγή ενός νέου ηλεκτρονίου, παραμορφώνει το αρχικό πεδίο *Coulomb* του πυρήνα, με αποτέλεσμα η κάθε στάθμη (ή φλοιοί), n , να διασπάται σε n υποφλοιοί, με διαφορετικές ενέργειες. Όταν αυξάνει το n , οι τιμές της ενέργειας παραμορφώνονται τόσο πολύ, ώστε υποφλοιοί με μικρότερο n αποκτούν ενέργεια μεγαλύτερη από εκείνη που αντιστοιχεί σε υποφλοιοί του επόμενου n , όπως φαίνεται στο Σχ. 4.11.

Υπενθυμίζουμε και πάλι (βλ. § 4.2.4) ότι οι υποφλοιοί με διαφορετικά l συμβολίζονται, αντιστοίχως, με τα γράμματα s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), g ($l = 4$). Για παράδειγμα, ο υποφλοιοί $1s$ έχει $n = 1$, $l = 0$, ο $3d$ έχει $n = 3$, $l = 2$ κλπ. Στο Σχ. 4.11 έχουν σχεδιαστεί οι ατομικοί υποφλοιοί με τη σειρά που αντιστοιχεί σε αυξανόμενη ενέργεια, από κάτω προς τα πάνω, καθώς προστίθενται νέα ηλεκτρόνια. Παρατηρούμε ότι, στην αρχή, η ενέργεια αυξάνεται κανονικά, ως συνάρτηση του n , μέχρι και τον υποφλοιοί $3p$. Από εκεί και πάνω, όμως, οι υποφλοιοί που αντιστοιχούν σε διαφορετικά n αρχίζουν και διασταυρώνονται ως προς την ενέργειά τους, όσο

³⁶ Για παράδειγμα, σε έναν τριδιάστατο αρμονικό ταλαντωτή, μπορεί να αποδειχθεί ότι οι τιμές του l , που αντιστοιχούν σε κάθε τιμή του n , είναι: $n, n - 2, n - 4, \dots, 1$ ή 0 , ανάλογα αν το n είναι άρτιος ή περιττός αριθμός.

προστίθενται περισσότερα ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα. Για παράδειγμα, ο υποφλοιός 3d έχει μεγαλύτερη ενέργεια από τον υποφλοιό 4s, ο 4f έχει μεγαλύτερη ενέργεια από τους 5s, 5p και 6s, κλπ. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα της θωράκισης του πυρήνα από τα προστιθέμενα ηλεκτρόνια, η οποία θωράκιση εξαρτάται από τις ακτινικές κατανομές της πιθανότητας στις διάφορες στάθμες.³⁷ Στο Κεφάλαιο VI θα ασχοληθούμε εκτενέστερα με αυτό το θέμα.



Σχήμα 4.11 Οι ατομικοί υποφλοιοί, από τον 1s έως τον 8p, ταξινομημένοι κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προστίθενται γύρω από τον πυρήνα. Παρατηρούμε ότι, από τον υποφλοιό 3p και πάνω, οι ενέργειες που αντιστοιχούν στους υποφλοιούς με διαφορετικά n αρχίζουν να διασταυρώνονται μεταξύ τους, όσο προστίθενται περισσότερα ηλεκτρόνια.

4.4.7 Φαινόμενο Zeeman - Άρση του εκφυλισμού ως προς m_l

Η κβάντωση της στροφορμής εκδηλώνεται όταν η κίνηση του ηλεκτρονίου διαταραχθεί από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Αυτό συμβαίνει επειδή, όπως είναι γνωστό, όταν ένα σωματίδιο, με μάζα m , έχει στροφορμή L και φέρει φορτίο q , εμφανίζει μαγνητική ροπή, M_L , η τιμή και διεύθυνση της οποίας δίνονται από τη σχέση³⁸:

$$M_L = \frac{q}{2m} L$$

Στην περίπτωση του ηλεκτρονίου, που έχει μάζα m_e και φορτίο $-e$, η πιο πάνω σχέση γίνεται³⁹

$$M_L = -\frac{e}{2m_e} L \quad (4.63)$$

Επειδή έχουμε πάρει ως διεύθυνση της στροφορμής, άρα και της μαγνητικής ροπής, τον άξονα z , ο τελεστής της συνιστώσας της στροφορμής κατά τον άξονα z θα δίνεται, σύμφωνα με την Εξ. (4.63) και την Εξ. (4.32), από τη σχέση

³⁷ Για μια λεπτομερή, και πολύ περιγραφική, επεξήγηση του φαινομένου της θωράκισης βλ. *H.D. Young*, Πανεπιστημιακή Φυσική, Τόμος Β', "Ηλεκτρομαγνητισμός, Οπτική, Σύγχρονη Φυσική", (Βιβλ. Αν. 1, § 43.4.

³⁸ Σύμφωνα με το κλασικό μοντέλο, ένα ηλεκτρικό φορτίο, που κινείται σε τροχιά οποιασδήποτε μορφής, αντιστοιχεί σε έναν βρόχο ρεύματος που, όπως είναι φυσικό, δημιουργεί μια μαγνητική ροπή, η οποία έχει τον ίδιο άξονα με τη στροφορμή. Η φορά της μαγνητικής ροπής εξαρτάται από την πολικότητα του φορτίου και στην περίπτωση του ηλεκτρονίου (φορτίο $-e$) είναι, φυσικά, αντίθετη από εκείνη της στροφορμής.

<http://www.columbia.edu/itc/chemistry/photochem/spin/04.pdf>

³⁹ Προσοχή, να μη γίνεται σύγχυση μεταξύ των συμβόλων m_l (μαγνητικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής) και m_e (μάζα ηλεκτρονίου).

$$\hat{M}_z = -\frac{e}{2m_e} \hat{L}_z = -\frac{e}{2m_e} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \frac{i\hbar e}{2m_e} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (4.64)$$

και θα έχει, βεβαίως, τις ίδιες ιδιοσυναρτήσεις με εκείνες του \hat{L}_z , και ιδιοτιμές (βλ. Εξ. 4.32):

$$M_z = -\frac{e}{2m_e} L_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l = -\mu_B m_l \quad \text{όπου } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \quad (4.65)$$

Το m_l είναι ο γνωστός μαγνητικός τροχιακός κβαντικός αριθμός (Εξ. 4.42), ενώ με

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (4.66)$$

συμβολίζεται η αποκαλούμενη **μαγνητόνη του Bohr**, που είναι ίση με $9,274 \times 10^{-24}$ J/T.

Έστω τώρα ότι, στο περιβάλλον του ατόμου, εφαρμόζουμε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο μαγνητικής επαγωγής \mathbf{B} , κατά τη διεύθυνση του άξονα z . Γνωρίζουμε ότι, όταν ένα μαγνητικό δίπολο, με μαγνητική ροπή \mathbf{M}_L , τοποθετηθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο, αποκτά μια μαγνητική ενέργεια ίση με

$$E_B = -\mathbf{M}_L \cdot \mathbf{B} = M_z B = \frac{e}{2m_e} L_z B \quad (4.67)$$

ο τελεστής της οποίας θα είναι:

$$\hat{E}_B = -\hat{M}_z B = \frac{e}{2m_e} L_z B = \frac{-ie\hbar B}{2m_e} \frac{\partial}{\partial \varphi} = -i\mu_B B \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (4.68)$$

Η εξίσωση του *Schrödinger*, παρουσία μαγνητικού πεδίου, θα έχει επομένως έναν όρο επιπλέον, θα γίνεται δηλαδή:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) - i\mu_B B \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi' = E' \psi' \quad (4.69)$$

όπου E' και ψ' οι νέες ιδιοτιμές και νέες ιδιοσυναρτήσεις, αντιστοίχως, του συστήματος, λόγω της παρουσίας του μαγνητικού πεδίου. Η εξίσωση αυτή δεν μπορεί να λυθεί ακριβώς, ώστε να υπολογιστούν τα E' και ψ' . Θεωρώντας όμως ότι η διαταραχή τού συστήματος από το μαγνητικό πεδίο είναι πολύ μικρή σε σχέση με τις τιμές E_n , μπορούμε να εφαρμόσουμε τη **θεωρία των διαταραχών πρώτης τάξεως** (την οποία δεν θα αναπτύξουμε εδώ), σύμφωνα με την οποία η μεταβολή, ΔE_m , των ιδιοτιμών της ενέργειας, E_n , δίνεται από την αναμενόμενη τιμή του όρου που προκαλεί τη διαταραχή, ως προς τις ιδιοσυναρτήσεις, ψ_n , του μη διαταραγμένου συστήματος. Από τον ορισμό της αναμενόμενης τιμής $\langle A \rangle$, μιας μεταβλητής, A , έχουμε

$$\Delta E_m = \langle E_B \rangle = \int \psi^* \left(-i\mu_B B \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi dx \quad (4.70)$$

Επειδή οι ιδιοσυναρτήσεις της ενέργειας του ατόμου του υδρογόνου, ψ_n , είναι και ιδιοσυναρτήσεις του \hat{L}_z , άρα και του \hat{M}_z , επομένως και του \hat{E}_B , η ζητούμενη αναμενόμενη τιμή θα είναι, προφανώς, η αντίστοιχη ιδιοτιμή του, ήτοι (Εξ. 4.65)

$$\langle E_B \rangle = m_l \mu_B B \quad (4.71)$$

η οποία μπορεί να πάρει $2l + 1$ διαφορετικές τιμές, όσες δηλαδή και οι δυνατές τιμές του m_l . Κάθε

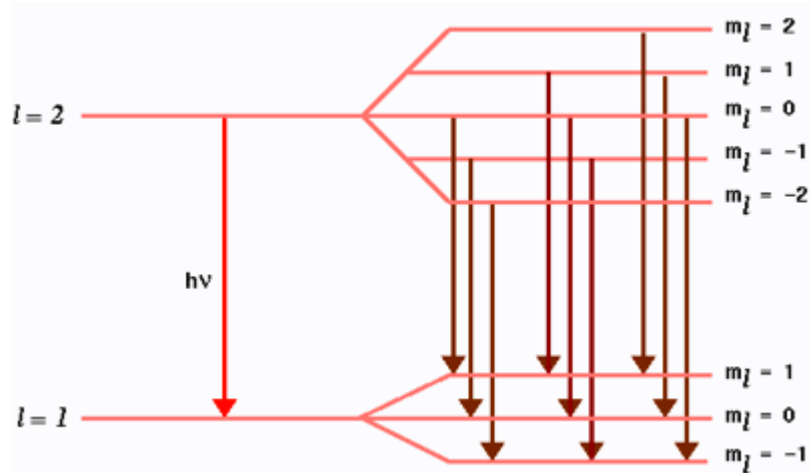
διαφορετικός προσανατολισμός της μαγνητικής ροπής, \mathbf{M}_L , άρα και της στροφορμής, \mathbf{L} , θα αντιστοιχεί επομένως σε διαφορετική ενέργεια. Οι νέες ιδιοτιμές της ενέργειας θα είναι τώρα

$$E_{nm_l} = E_n + m_l \mu_B B \quad (4.72)$$

Και, έτσι, η συνολική ενέργεια ενός δέσμιου ηλεκτρονίου, μέσα στο ηλεκτροστατικό πεδίο *Coulomb* του πυρήνα και στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, θα δίνεται από το άθροισμα $E_n + m_l \mu_B B$ ⁴⁰, με αποτέλεσμα η κάθε ενεργειακή στάθμη, E_n , να διασπάται σε $2l + 1$ υποστάθμες. Οι καταστάσεις *s* ($l = 0$) μένουν αναλλοίωτες, οι καταστάσεις *p* ($l = 1$) διασπώνται σε τρεις, οι *d* ($l = 2$) σε πέντε, κ.ο.κ. Η μετάβαση από $l = 1$ σε $l = 0$ γίνεται τριπλή, η $l = 2$ σε $l = 1$ γίνεται εννεαπλή, κλπ.

Αν δεν συνέβαινε η χωρική κβάντωση, η \mathbf{M}_L θα μπορούσε να έχει οποιαδήποτε κατεύθυνση στον χώρο, και η επίδραση του μαγνητικού πεδίου θα ήταν απλώς να διαπλατυνθεί κάθε γραμμή και να μετατραπεί σε ταινία πλάτους $2\mu_B B l$, και όχι σε μια σειρά από ξεχωριστές γραμμές. Το πείραμα όμως έδειξε ότι κάθε φασματική γραμμή διασπάται, πράγματι, σε διάφορες συνιστώσες, παρουσία στατικού μαγνητικού πεδίου (Σχ. 4.12). Η παρουσία λοιπόν μαγνητικού πεδίου αίρει τον εκφυλισμό ως προς m_l .

Στο Σχ. 4.12 βλέπουμε ότι, πράγματι, η φασματική γραμμή που οφείλεται στη μετάβαση από $n = 5, l = 2$ σε $n = 4, l = 1$ διασπάται σε εννέα γραμμές.



Σχήμα 4.12 Ομαλό φαινόμενο Zeeman: Παρουσία μαγνητικού πεδίου, B , η στάθμη που αντιστοιχεί σε $n = 4, l = 1$ διασπάται σε τρεις γραμμές, ενώ η στάθμη $n = 5, l = 2$ διασπάται σε 5. Το αποτέλεσμα είναι ότι η φασματική γραμμή, που οφείλεται στη μετάπτωση από $l = 2$ σε $l = 1$, διασπάται σε εννέα ξεχωριστές γραμμές.

Θεωρητικά θα περιμέναμε $3 \times 5 = 15$ ξεχωριστές φασματικές γραμμές, στην πράξη όμως οι γραμμές είναι πολύ λιγότερες, για τους ακόλουθους λόγους:

- Από τη θεωρία της πιθανότητας των μεταβάσεων, η οποία δεν αναπτύσσεται εδώ, προκύπτει ο **Κανόνας επιλογής** ότι, μεταξύ δύο διαφορετικών καταστάσεων, με κβαντικούς αριθμούς (n, l, m_l) , η μετάβαση είναι δυνατή μόνο για $\Delta l = \pm 1$ και $\Delta m_l = \pm 1$ και 0.
- Επειδή οι υποστάθμες απέχουν όλες μεταξύ τους αποστάσεις ίσες με $\mu_B B$, οι συχνότητες ορισμένων μεταβάσεων συμπίπτουν και, επομένως, ο αριθμός των παρατηρούμενων φασματικών γραμμών είναι μειωμένος. Από τις επιτρεπόμενες 9 μεταβάσεις, που εικονίζονται στο Σχ. 4.12, εύκολα μπορούμε να δούμε ότι συμπίπτουν μεταξύ τους αυτές που αντιστοιχούν

⁴⁰ Στο ίδιο αποτέλεσμα θα καταλήγαμε, φυσικά, αν κάναμε από την αρχή την προσέγγιση ότι η μαγνητική ενέργεια, E_B , είναι πολύ μικρή σε σχέση με τις τιμές του E_n , και προσθέταμε απλώς τις ιδιοτιμές του E_B στις ιδιοτιμές E_n του ατόμου του υδρογόνου, όπως συναντάμε σε συγγράμματα Κβαντικής (ή Σύγχρονης) Φυσικής χαμηλότερου επιπέδου.

στις τριάδες $\Delta m_l: 2 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow -1, \Delta m_l: 1 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 0, -1 \rightarrow -1$, και, τέλος, $\Delta m_l: 0 \rightarrow 1, -1 \rightarrow 0, -2 \rightarrow -1$. Έτσι, αντί για 9, παίρνουμε τελικά 3 γραμμές, που εικονίζονται ως τρεις ξεχωριστές δέσμες στο σχήμα.

Το φαινόμενο που μόλις περιγράψαμε αποτελεί το **ομαλό φαινόμενο Zeeman (normal Zeeman effect)**, το οποίο παρατηρείται σε ορισμένα μόνο στοιχεία, όπως το Ca και ο Hg. Τα φάσματα που παίρνουμε συνήθως είναι πολύ πολυπλοκότερα, εξαιτίας του ανώμαλου φαινομένου Zeeman, που οφείλεται στο σπιν του ηλεκτρονίου, όπως εξηγείται στην αμέσως επόμενη Παράγραφο.

4.5 Ανώμαλο Φαινόμενο Zeeman – Το σπιν του ηλεκτρονίου

Σύμφωνα με το ομαλό φαινόμενο Zeeman (§ 4.4.7) θα πρέπει, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, κάθε φασματική γραμμή να διασπάται σε $2l + 1$ γραμμές, όσες δηλαδή είναι οι ιδιοτιμές της L_z . Και, επειδή ο αριθμός l είναι ακέραιος, το $2l + 1$ θα πρέπει να είναι πάντα περιττός αριθμός.

Παρατηρήθηκε, όμως, ιδιαίτερα στα άτομα με περιττό ατομικό αριθμό, Z , ένα **ανώμαλο φαινόμενο Zeeman (anomalous Zeeman effect)**. Ονομάστηκε “ανώμαλο” επειδή το σπιν του ηλεκτρονίου δεν είχε ακόμη ανακαλυφθεί και δεν υπήρχε, επομένως, καμιά λογική ερμηνεία του φαινομένου την εποχή που το παρατήρησε ο Zeeman. Βρέθηκε, συγκεκριμένα στα άτομα αυτά, ότι ο αριθμός των γραμμών στις οποίες διασπάται η αρχική φασματική γραμμή, παρουσία μαγνητικού πεδίου, ήταν άρτιος και όχι περιττός, κάτι που δεν μπορεί να ερμηνευτεί με τη βοήθεια του ομαλού φαινομένου Zeeman. Για να συμβεί κάτι τέτοιο, θα πρέπει να υπάρχει μια πρόσθετη μαγνητική ροπή, ο κβαντικός αριθμός της οποίας (ας τον ονομάσουμε f) να μπορεί να πάρει μόνον ημιπεριττές τιμές, έτσι ώστε το $2f + 1$ να είναι άρτιος αριθμός.

Για να εξηγηθεί λοιπόν το ανώμαλο φαινόμενο Zeeman, όπως και ορισμένα άλλα φαινόμενα στα οποία δεν θα αναφερθούμε εδώ, θα πρέπει να θεωρήσουμε ότι το ηλεκτρόνιο έχει μια εσωτερική ενδογενή στροφορμή, την οποία συμβολίζουμε με \mathbf{S} και αποκαλούμε **σπιν (spin)**. Και επειδή το ηλεκτρόνιο φέρει ηλεκτρικό φορτίο, το σπιν θα συνοδεύεται από μια εσωτερική μαγνητική ροπή, την οποία συμβολίζουμε με \mathbf{M}_s . Θεωρούμε ότι το σπιν έχει την ίδια ακριβώς ιδιότητα με την \mathbf{L} , ότι δηλαδή οι ιδιοτιμές της $|\mathbf{S}|^2$ είναι $\hbar^2 s(s+1)$, όπου s ο **κβαντικός αριθμός του σπιν**, και ότι η προβολή, S_z , της \mathbf{S} πάνω στον άξονα z , μπορεί να πάρει μόνο τις τιμές $\hbar m_s$, όπου m_s είναι ο (αντίστοιχος του m ή m_l) **μαγνητικός κβαντικός αριθμός του σπιν**, και δίνεται από το

$$-s \leq m_s \leq s$$

όπου οι διαδοχικές τιμές του m_s απέχουν μεταξύ τους κατά μία μονάδα, κατ’ αναλογία προς την Εξ. (4.42).

Η \mathbf{M}_s θα αλληλεπιδρά, φυσικά, με τα μαγνητικά πεδία, εσωτερικά ή εξωτερικά, που υπάρχουν στο περιβάλλον του ηλεκτρονίου, και θα προκαλεί μια επιπλέον διάσπαση των ενεργειακών σταθμών σε $2s + 1$ υποστάθμες που, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, είναι πάντα άρτιος αριθμός. Άρα μια επιτρεπόμενη μετάβαση, (π.χ. από $l = 1$ σε $l = 0$), θα πρέπει να δίνει $2s + 1$ γραμμές αντί για μία. Πράγματι, στην περίπτωση των αλκαλίων, του αργύρου⁴¹ και άλλων στοιχείων, παρατηρείται ότι κάθε φασματική γραμμή είναι στην πραγματικότητα διπλή, αποτελείται δηλαδή από δύο ξεχωριστές γραμμές, της ίδιας περίπου συχνότητας ή μήκους κύματος. Το γεγονός ότι έχουμε διάσπαση σε δύο μόνο γραμμές σημαίνει ότι $2s + 1 = 2$, άρα

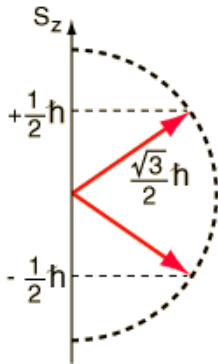
⁴¹ Η διπλή γραμμή του αργύρου (Ag) βρέθηκε το 1921 με το πείραμα Stern-Gerlach, για το οποίο παραπέμπουμε στο https://en.wikipedia.org/wiki/Stern%E2%80%93Gerlach_experiment.

$$s = \frac{1}{2} \quad \text{και} \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (4.73)$$

Θα έχουμε λοιπόν

$$|\mathbf{S}|^2 = \hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4} \hbar^2 \quad \text{και} \quad S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (4.74)$$

Το σπιν, \mathbf{S} , του ηλεκτρονίου μπορεί, επομένως, να πάρει δύο κατευθύνσεις στον χώρο, με προβολή στον άξονα z είτε $+\frac{1}{2}\hbar$ (*spin up*) είτε $-\frac{1}{2}\hbar$ (*spin down*), όπως δείχνει το Σχ. 4.13.



Σχήμα 4.13 Το σπιν, \mathbf{S} , του ηλεκτρονίου μπορεί να πάρει μόνο δύο κατευθύνσεις στον χώρο, με προβολή στον άξονα z είτε $+(1/2)\hbar$ (που χαρακτηρίζεται ως *spin up*) είτε $-(1/2)\hbar$ (*spin down*). Το μέτρο τού σπιν, $|\mathbf{S}|$, είναι ίσο με $(\sqrt{3}/2)\hbar$, το διάνυσμά του, επομένως, δεν γίνεται ποτέ παράλληλο στον άξονα z , όπως γίνεται και για την τροχιακή στροφορμή, \mathbf{L} , και συμφωνεί και με την αρχή της αβεβαιότητας.

Οι ιδιότητες του ηλεκτρονικού σπιν, που περιγράφονται με τις Εξ. (4.73) έως (4.74), δεν μπορούν να εξηγηθούν με κανένα κλασικό πρότυπο, έχουν όμως ερμηνευτεί θεωρητικά από τον Dirac (1927)⁴², με την εισαγωγή της ειδικής θεωρίας της σχετικότητας στην Κβαντομηχανική, και προβλέπονται από τη σχετικιστική του εξίσωση. Το θέμα αυτό είναι πολύ προχωρημένο και δεν πρόκειται να μας απασχολήσει εδώ.

Η ολική στροφορμή, \mathbf{J} , του ηλεκτρονίου δίνεται από το διανυσματικό άθροισμα

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (4.75)$$

όπως εικονίζεται στο Σχ. 4.14, και υπακούει στους ίδιους κανόνες κβάντωσης με εκείνους των \mathbf{L} και \mathbf{S} , ήτοι:

$$|\mathbf{J}|^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad \text{και} \quad J_z = \hbar m_j \quad (4.76)$$

όπου j και m_j οι αντίστοιχοι κβαντικοί αριθμοί της ολικής στροφορμής, \mathbf{J} , που δίνονται, αντιστοίχως, από τις σχέσεις

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad \text{και} \quad m_j = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j \quad (4.77)$$

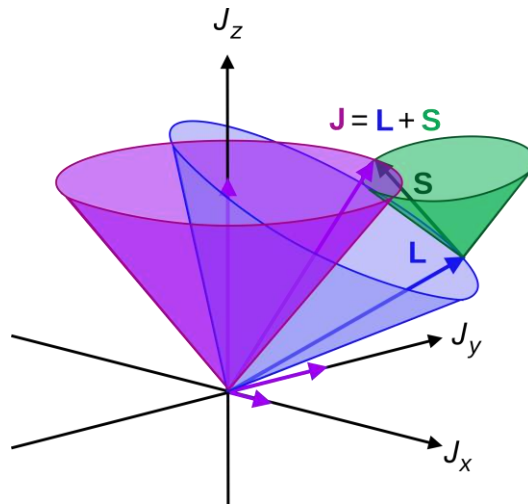
Το m_j παίρνει, επομένως, $2j+1$ τιμές, και το ίδιο ισχύει, φυσικά, για την προβολή, $J_z = \hbar m_j$, της ολικής στροφορμής, \mathbf{J} , πάνω στον άξονα z .

Στα ελαφρά άτομα ($Z \leq 30$), τα ηλεκτρονικά σπιν, \mathbf{s} , συζεύγνυνται πρώτα μεταξύ τους, σχηματίζοντας μια συνολική στροφορμή τού σπιν, \mathbf{S} . Το ίδιο συμβαίνει και με τις τροχιακές στροφορμές, \mathbf{l}_i , οι οποίες σχηματίζουν μια συνολική τροχιακή στροφορμή, \mathbf{L} . Έχουμε δηλαδή:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i.$$

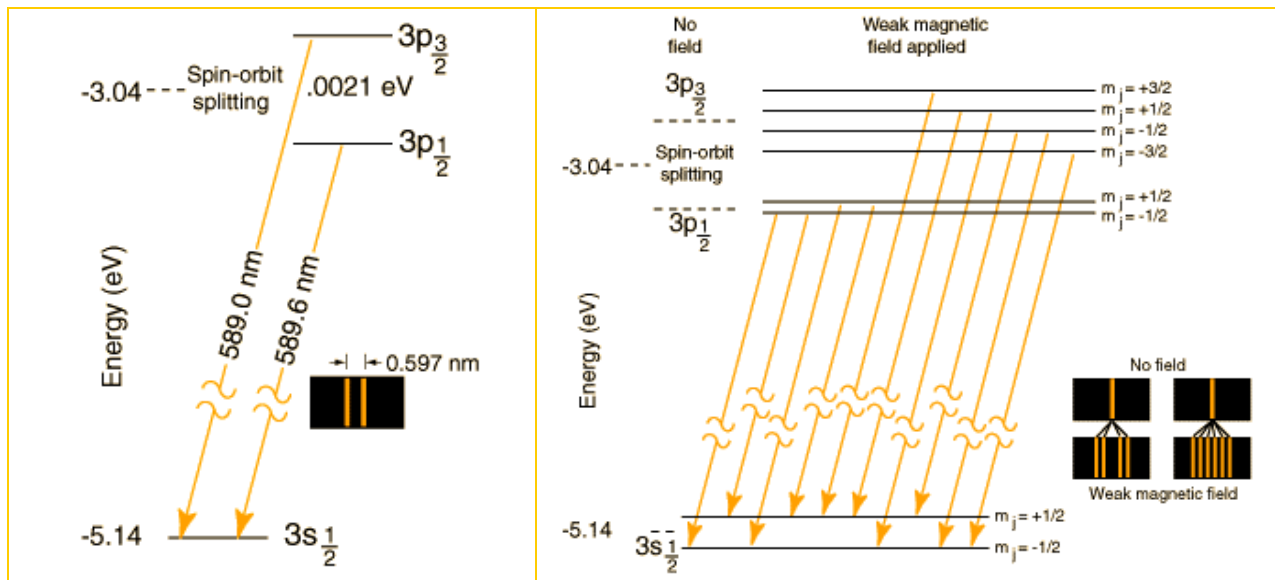
⁴² Το σπιν είναι μια ενδογενής μορφή στροφορμής, που φέρουν όλα τα στοιχειώδη σωματίδια, τα σύνθετα σωματίδια και οι πυρήνες των ατόμων [[https://en.wikipedia.org/wiki/Spin_\(physics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Spin_(physics))] και ονομάζεται και *ιδιοστροφορμή*.

Τα \mathbf{S} και \mathbf{L} συζεύγγονται, ακολούθως, μεταξύ τους, σχηματίζοντας την ολική στροφορμή \mathbf{J} , σύμφωνα με το Σχ. 4.14 και με τους κανόνες που αναφέραμε προηγουμένως για τα επιμέρους s και l . Η αλληλεπίδραση μεταξύ των \mathbf{L} και \mathbf{S} ονομάζεται σύζευξη *Russel-Saunders* ή σύζευξη \mathbf{LS} ([LS coupling](#)).



Σχήμα 4.14 Απεικόνιση της σύζευξης $\mathbf{L-S}$. Η συνολική στροφορμή, \mathbf{J} , είναι το διανυσματικό άθροισμα της συνολικής τροχιακής στροφορμής, \mathbf{L} , και του συνολικού σπιν, \mathbf{S} . https://en.wikipedia.org/wiki/Angular_momentum_coupling.

Το ανώμαλο φαινόμενο *Zeeman*, για το άτομο του νατρίου, απεικονίζεται πολύ παραστατικά στο ακόλουθο Σχ. 4.15.



Σχήμα 4.15 Εξαιτίας της σύζευξης $\mathbf{L-S}$, η στάθμη $3p$ ($l = 1$) του Na διασπάται (*Spin-orbit splitting*) σε δύο, με συνολική στροφορμή $j = 3/2$ και $j = 1/2$, αντιστοίχως, οπότε η μετάβαση $3p \rightarrow 3s$ δίνει δύο ξεχωριστές κίτρινες γραμμές (τη γνωστή διπλή κίτρινη γραμμή του Na), όπως φαίνεται στο αριστερό σχήμα. Αν εφαρμοστεί και ασθενές εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι στάθμες αυτές διασπώνται περαιτέρω λόγω του φαινομένου *Zeeman*, δίνοντας συνολικά δέκα φασματικές γραμμές (4 γραμμές η $3p_{1/2}$ και 6 γραμμές η $3p_{3/2}$), όπως φαίνεται καθαρά στο δεξιό σχήμα. Οι ενέργειες δίνονται σε eV και τα μήκη κύματος σε nm.

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/sodzee.html>

Υπενθυμίζουμε εδώ ότι, όπως είδαμε και στην § 4.4.6, όταν προστεθούν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα, οι στάθμες με διαφορετικό l έχουν πλέον διαφορετική ενέργεια,

οπότε αίρεται ο εκφυλισμός ως προς l (βλ. Σχ. 4.11). Γι' αυτό και, στο άτομο του νατρίου, η στάθμη $3p$ έχει υψηλότερη ενέργεια από την $3s$, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.15 και θα έχουμε επομένως μεταβάσεις ανάμεσα στις δύο αυτές στάθμες. Εξαιτίας, τώρα, της σύζευξης $\mathbf{L-S}$, η στάθμη $3p$ ($l = 1$) του Na διασπάται σε δύο υποστάθμες, με συνολική στροφορμή $j = 3/2$ και $j = 1/2$, αντιστοίχως. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές υποστάθμες είναι ίση με $0,021$ eV, όπως φαίνεται στο σχήμα. Η στάθμη $1s$, προφανώς δεν διασπάται, γιατί αντιστοιχεί σε $l = 0$, δεν υφίσταται επομένως γι' αυτήν σύζευξη $\mathbf{L-S}$. Έτσι, η μετάβαση $3p \rightarrow 3s$ δίνει δύο ξεχωριστές κίτρινες γραμμές: την $3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ και την $3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}$, που διαφέρουν μεταξύ τους κατά $0,021$ eV, ως προς την ενέργεια, και κατά $0,597$ nm, ως προς το μήκος κύματος.

Αν εφαρμοστεί επιπλέον και ασθενές εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι στάθμες $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$ και $3s_{1/2}$ διασπώνται περαιτέρω λόγω του φαινομένου *Zeeman*, δίνοντας συνολικά δέκα φασματικές γραμμές (4 γραμμές η $3p_{1/2}$ και 6 γραμμές η $3p_{3/2}$), όπως φαίνεται καθαρά στο δεξί σχήμα.

Η σύζευξη *Russel-Saunders* (ή σύζευξη $\mathbf{L-S}$) συμβαίνει μόνο στα ελαφρά άτομα ($Z \leq 30$), όπως αναφέραμε και πριν, και μόνον όταν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι ασθενές. Για ισχυρότερα μαγνητικά πεδία, οι δύο στροφορμές αποσυνζεύγνυνται, δίνοντας διαφορετική λεπτή υφή στις ενεργειακές στάθμες. Πρόκειται για το φαινόμενο *Paschen-Back* ([Paschen-Back effect](#)), με το οποίο δεν θα ασχοληθούμε εδώ.

Τελειώνοντας το Κεφάλαιο αυτό, θέλουμε να τονίσουμε το γεγονός ότι η σχέση που συνδέει τη μαγνητική ροπή, \mathbf{M}_S , που οφείλεται στο σπιν, με την στροφορμή του σπιν, \mathbf{S} , δεν είναι η ίδια με εκείνη που συνδέει τη μαγνητική ροπή \mathbf{M}_L , που οφείλεται στην τροχιακή στροφορμή, με την \mathbf{L} , (βλ. § 4.4.7), δηλαδή την

$$\mathbf{M}_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (4.63)$$

αλλά δίνεται από την

$$\mathbf{M}_S = -g_s \frac{e}{2m_e} \mathbf{S} \quad (4.78)$$

Το g_s ονομάζεται *γυρομαγνητικός λόγος* ([spin g-factor](#) ή *gyromagnetic ratio*)⁴³ και η πειραματική τιμή του είναι $2,0024 \cong 2$, ενώ ο αντίστοιχος παράγων για την τροχιακή στροφορμή είναι, όπως βλέπουμε στην Εξ. (4.63), η μονάδα. Η συνολική μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου θα είναι λοιπόν:

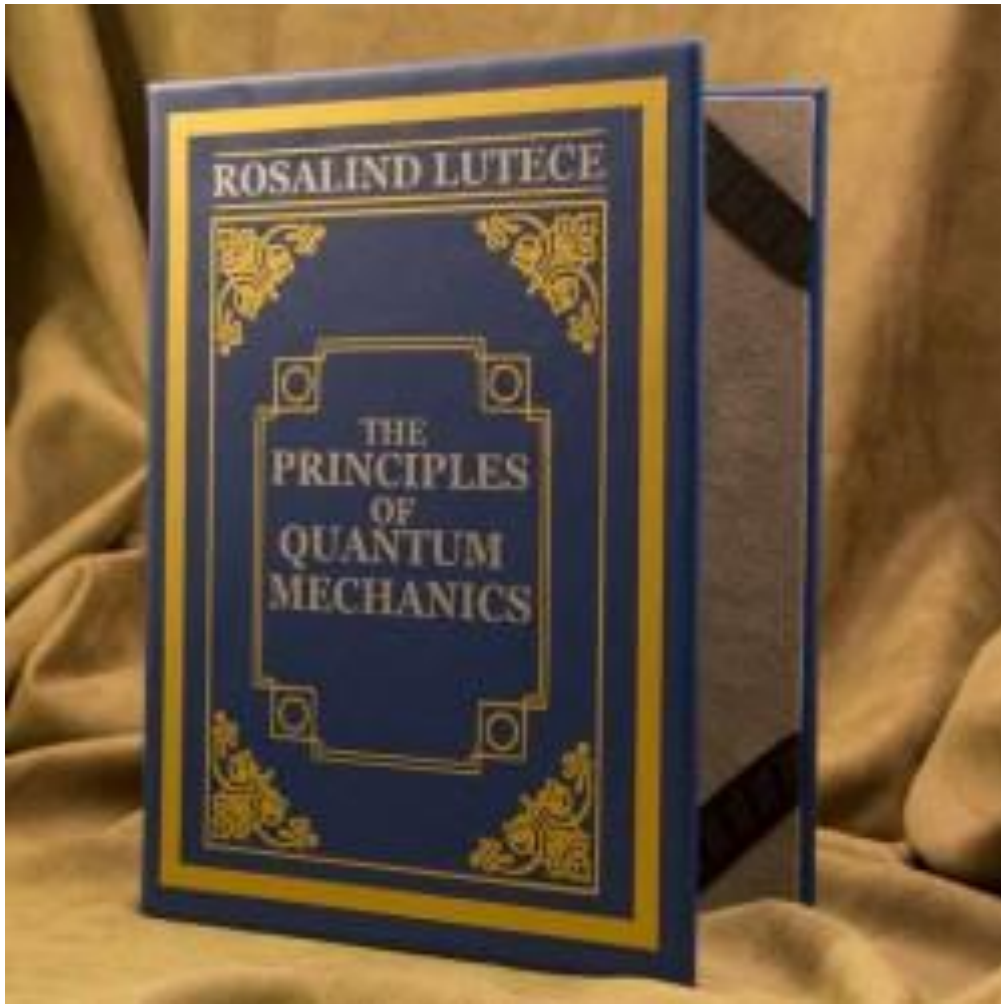
$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_L + \mathbf{M}_S = -\frac{e}{2m_e} (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \quad (4.79)$$

και εξαρτάται, εκτός από τις τιμές του μέτρου των \mathbf{M}_L και \mathbf{M}_S , και από τον σχετικό τους προσανατολισμό.

⁴³ Το γεγονός ότι ο γυρομαγνητικός λόγος, g (που ονομάζεται και παράγων *Landé*) έχει τιμή $g_s = 2.00232$, και όχι 1, χαρακτηρίστηκε, αρχικά, ως *ανωμαλία του σπιν*. Η ακριβής τιμή του g_s ερμηνεύτηκε και προβλέφθηκε από τη Σχετικιστική Κβαντική Μηχανική με την περίφημη εξίσωση του *Dirac*.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

5.1 Εισαγωγή – Βασικές αρχές της Κλασικής Μηχανικής

Στα προηγούμενα Κεφάλαια διατυπώσαμε την εξίσωση *Schrödinger*, διερευνήσαμε τις λύσεις της σε ορισμένες, σχετικά απλές, περιπτώσεις, και επιχειρήσαμε να δώσουμε τη φυσική ερμηνεία της ίδιας της εξίσωσης, αλλά και των διαφόρων μαθηματικών ορισμών και συμβολισμών που χρησιμοποιήσαμε.

Στο Κεφάλαιο αυτό, θα συνοψίσουμε τα σημαντικότερα αποτελέσματα της μέχρι τώρα μελέτης μας και θα εξετάσουμε, με πληρέστερο και συστηματικότερο τρόπο, το φυσικό νόημα της κυματοσυνάρτησης και τις σχέσεις μεταξύ των μαθηματικών συμβόλων και των φυσικών μεγεθών που αντιπροσωπεύουν. Θα δούμε πως οτιδήποτε αφορά στην ερμηνεία της Κβαντομηχανικής μπορεί να συνοψιστεί σε έξι βασικούς νόμους ή θεμελιώδη αιτήματα. Με βάση τα αιτήματα αυτά, θα εξετάσουμε ορισμένα γενικά προβλήματα, όπως τη μέτρηση των φυσικών μεγεθών και το νόημα της αρχής της αβεβαιότητας.

Πριν φτάσουμε, όμως, στους νόμους της Κβαντομηχανικής και την ερμηνεία τους, ας συνοψίσουμε τους βασικούς νόμους της Κλασικής Φυσικής, όπως τους έχουμε γνωρίσει.

Στην Κλασική Φυσική, η κατάσταση ενός συστήματος, που αποτελείται από N σωματίδια, καθορίζεται πλήρως από τις $3N$ συντεταγμένες της θέσης στον χώρο, καθώς και από τις $3N$ συντεταγμένες της ορμής, όλων των σωματιδίων του συστήματος. Οι συντεταγμένες της ορμής προσδιορίζονται από τις πρώτες παραγώγους των συντεταγμένων της θέσης ως προς τον χρόνο.

Οι $3N$ συντεταγμένες της θέσης μπορεί να είναι οι καρτεσιανές $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$, οι σφαιρικές $(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2, \dots, r_N, \theta_N, \phi_N)$ ή, γενικώς, κάποιες άλλες παράμετροι (π.χ. κυλινδρικές). Τις αποκαλούμε, γενικώς, **γενικευμένες συντεταγμένες (*generalized coordinates*)**. Στην περίπτωση όπου υπάρχουν ορισμένοι σύνδεσμοι μέσα στο σύστημα, οι **βαθμοί ελευθερίας (*degrees of freedom*)** ελαττώνονται, γιατί οι $3N$ συντεταγμένες δεν θα είναι πλέον όλες ανεξάρτητες μεταξύ τους.

Έστω ότι οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος μας είναι n . Το n θα αντιπροσωπεύει τον ελάχιστο αριθμό παραμέτρων, που είναι απαραίτητες για την περιγραφή της θέσης του συστήματος στον χώρο. Τις παραμέτρους αυτές τις συμβολίζουμε γενικώς με τις **γενικευμένες μεταβλητές θέσης (*generalized position coordinates*)**: $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$.

Η κινητική ενέργεια, T , και η δυναμική ενέργεια, V , του συστήματος καθορίζονται ως συνάρτηση των q_i , αλλά και των πρώτων παραγώγων των q_i ως προς τον χρόνο, dq_i/dt , που συμβολίζονται και με \dot{q}_i . Θα έχουμε, δηλαδή,

$$T = T(q_i, \dot{q}_i) = T(q_i, p_i) \quad V = V(q_i, \dot{q}_i) = V(q_i, p_i)$$

όπου p_i οι **γενικευμένες ορμές** του συστήματος. Ορίζουμε ως **συνάρτηση Hamilton (*Hamiltonian function*)** ή **Χαμιλτονιανή** του συστήματος, H , την ολική του ενέργεια, εκπεφρασμένη ως συνάρτηση των $6N$ γενικευμένων μεταβλητών του, q_i, p_i :

$$H = H(q_i, p_i)$$

Οι εξισώσεις κίνησης του συστήματος μπορούν να γραφούν ως συνάρτηση της Χαμιλτονιανής του, με τη μορφή:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = -\frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

Οι εξισώσεις αυτές, που ονομάζονται και **εξισώσεις Hamilton (Hamilton equations)**, αποτελούν τη γενίκευση των εξισώσεων του Νεύτωνα. Για Καρτεσιανές συντεταγμένες, ανάγονται στις γνωστές εξισώσεις του Νεύτωνα, όπως μπορεί να αποδειχθεί. Αποτελούν ένα σύστημα $2n$ διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης, για τις $2n$ άγνωστες συναρτήσεις, $q_i(t)$ και $p_i(t)$. Αν γνωρίζουμε τις τιμές των $2n$ συναρτήσεων κάποια χρονική στιγμή, t_0 , οι εξισώσεις **Hamilton** έχουν μία μοναδική λύση, προσδιορίζοντας πλήρως τις τιμές της θέσης και της ορμής, για οποιαδήποτε άλλη χρονική στιγμή.

Στην Κλασική Μηχανική, όλες οι δυναμικές μεταβλητές ενός συστήματος, όπως η ενέργεια, η ορμή, η στροφορμή, κλπ., είναι σαφώς καθορισμένες συναρτήσεις των γενικευμένων μεταβλητών, q_i και p_i . Αν γνωρίζουμε, επομένως, τις αρχικές τους τιμές για $t = t_0$, μπορούμε να προσδιορίσουμε **απολύτως** τη χρονική τους εξέλιξη με τη βοήθεια των εξισώσεων **Hamilton**. Με άλλα λόγια, είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε, με απόλυτη ακρίβεια, τις τιμές όλων των δυναμικών μεταβλητών του συστήματος, για οποιαδήποτε άλλη χρονική στιγμή, t . Οι θεμελιώδεις νόμοι της κλασικής μηχανικής είναι **αιτιοκρατικοί (deterministic)**.

5.2 Ανακεφαλαίωση των θεμελιωδών εννοιών της Κβαντικής Μηχανικής

5.2.1 Κυματοσυνάρτηση

Έστω ότι έχουμε ένα σύστημα με n βαθμούς ελευθερίας, το οποίο, όπως είδαμε αμέσως πριν, καθορίζεται πλήρως στην Κλασική Μηχανική, αν γνωρίζουμε τις $2n$ γενικευμένες συντεταγμένες (θέσης και ορμής) του συστήματος, κάποια χρονική στιγμή, $t = t_0$.

Στην Κβαντική Μηχανική, ένα τέτοιο σύστημα καθορίζεται από μια **κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση (normalized wave function)** $\psi_t(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$, για την οποία ισχύει⁴⁴

$$\int_V \psi_t^* \psi_t dV = \int_V |\psi_t|^2 dV = 1 \quad (5.1)$$

Η ολοκλήρωση διενεργείται σε όλο τον χώρο, V , και $dV = dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3 \cdot \dots \cdot dq_n$. Η $\psi_t(q_i)$ είναι, εν γένει, συνάρτηση του χρόνου, οπότε οι καταστάσεις του συστήματος σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, t_1, t_2, t_3, \dots , θα δίνονται από διαφορετικές κυματοσυναρτήσεις, $\psi_{t_1}(q_i), \psi_{t_2}(q_i), \psi_{t_3}(q_i), \dots$ των γενικευμένων συντεταγμένων. Γενικά, η ψ_t είναι μιγαδική συνάρτηση και μπορεί να πολλαπλασιαστεί με έναν αυθαίρετο μιγαδικό αριθμό, χωρίς να αλλάξει η φυσική της σημασία.

Μία από τις βασικότερες υποθέσεις της Κβαντικής Φυσικής είναι ότι η **κυματοσυνάρτηση ενός συστήματος περιέχει όλες τις δυνατές πληροφορίες, που μπορούμε να έχουμε για το σύστημα**. Με άλλα λόγια, αν γνωρίζουμε την κυματοσυνάρτηση, που αντιπροσωπεύει ένα σύστημα κάποια χρονική στιγμή, μπορούμε από αυτήν να αντλήσουμε όλες τις δυνατές πληροφορίες για το σύστημα, και κανένα πείραμα δεν θα είναι σε θέση να μας δώσει περισσότερα δεδομένα, από αυτά που περιέχονται μέσα στην κυματοσυνάρτηση. Θα ξαναδούμε πιο κάτω με ποιον τρόπο μπορούμε να αντλήσουμε τις πληροφορίες αυτές.

⁴⁴ Το ολοκλήρωμα $\int_V \psi^* \psi dV$ συμβολίζεται και με το (ψ, ψ) και ονομάζεται *Norm* του ψ . Η παράσταση:

$(\psi, \chi) \equiv \int_V \psi^* \chi dV$ συμβολίζει, γενικώς το **εσωτερικό γινόμενο (inner product)** δύο κυματοσυναρτήσεων ψ και χ .

5.2.2 Τελεστές

Τα παρατηρήσιμα μεγέθη (κατά *Dirac*, βλ. 1.10.2) αντιπροσωπεύονται στην Κβαντομηχανική από **τελεστές** (*operators*), με αμφιμονοσήμαντο τρόπο: σε κάθε παρατηρήσιμο μέγεθος αντιστοιχεί ένας τελεστής και αντιστρόφως. Η δράση ενός τελεστή, \hat{A} , πάνω σε μια κυματοσυνάρτηση, Ψ , την μετατρέπει, εν γένει, σε μια άλλη κυματοσυνάρτηση, ως πούμε Φ . Ήτοι

$$\hat{A}\Psi = \Phi \quad (5.2)$$

Είδαμε, στο Κεφ. I, μερικά παραδείγματα τέτοιων τελεστών, που συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1. Θυμόμαστε ότι, για παράδειγμα, ο τελεστής \hat{x} απλώς πολλαπλασιάζει την κυματοσυνάρτηση, ψ , με τη συντεταγμένη της θέσης, x , ενώ ο \hat{p}_x την παραγωγίζει ως προς x , και πολλαπλασιάζει το αποτέλεσμα επί $-i\hbar$. Ήτοι

$$\hat{p}_x\psi \equiv -i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x} \quad (5.3)$$

Οι τελεστές στην Κβαντομηχανική είναι **γραμμικοί τελεστές** (*linear operators*), πράγμα που σημαίνει ότι ισχύει, εν γένει,

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 \quad (5.4)$$

όπου c_1 και c_2 είναι οποιοδήποτε μιγαδικοί αριθμοί. Αν χρησιμοποιούμε γενικευμένες συντεταγμένες θέσης, q_i , οι αντίστοιχες γενικευμένες ορμές θα αντιπροσωπεύονται από τους τελεστές, $\hat{p}_i \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$. Και ένα μέγεθος, $F(q_i, p_i)$, της Κλασικής Μηχανικής θα αντιπροσωπεύεται

στην Κβαντική Μηχανική από τον τελεστή $\hat{F}(q_i, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i})$.

5.2.3 Ιδιοσυναρτήσεις – Ιδιοτιμές

Μια κυματοσυνάρτηση, ψ , ονομάζεται **ιδιοσυνάρτηση** (*eigenfunction*) ενός τελεστή, \hat{A} , όταν ισχύει

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (5.5)$$

όπου το a είναι μια αριθμητική τιμή, η οποία απλώς πολλαπλασιάζει την ιδιοσυνάρτηση ψ . Η a καλείται **ιδιοτιμή** (*eigenvalue*) του τελεστή \hat{A} , για την αντίστοιχη ιδιοσυνάρτηση, ψ . Αν ο \hat{A} παριστάνει ένα παρατηρήσιμο μέγεθος, τότε η ιδιοτιμή, a , είναι πραγματικός αριθμός.

Δεχόμαστε ότι οι τελεστές που αντιπροσωπεύουν παρατηρήσιμα φυσικά μεγέθη έχουν μια πλήρη σειρά κανονικοποιημένων ιδιοσυναρτήσεων, $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$, και αντίστοιχων διατεταγμένων ιδιοτιμών $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$ ($\alpha_1 \leq \alpha_2 \leq \alpha_3 \leq \dots \leq \alpha_n$), έτσι ώστε:

$$\hat{A}\psi_n = \alpha_n\psi_n \quad (5.6)$$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι ιδιοσυναρτήσεις, που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ιδιοτιμές ενός τελεστή, είναι **ορθογώνιες** (*orthogonal*) [ή **ορθοκανονικές** (*orthonormal*), αν είναι και κανονικοποιημένες] μεταξύ τους. Έχουμε, δηλαδή (βλ. § 1.12.3, Εξ. 1.92):

$$(\psi_n, \psi_m) \equiv \int_V \psi_n^* \psi_m dV = \delta_{nm} \quad (5.7)$$

όπου δ_{nm} είναι το σύμβολο του *Kronecker* (Εξ. 1.93). Το ολοκλήρωμα της Εξ. (5.7) αποκαλείται και *εσωτερικό γινόμενο (inner product)* των ψ_n και ψ_m , και συμβολίζεται και με το (ψ_n, ψ_m) .

Οποιαδήποτε τυχούσα κατάσταση, ψ , ενός συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός όλων των δυνατών ιδιοσυναρτήσεων, ψ_n , ενός τελεστή, \hat{A} , ήτοι:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (5.8\alpha)$$

όπου (βλ. και Εξ. 1.99):

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi \, dx \quad (5.8\beta)$$

5.2.4 Η έννοια του Ερμιτιανού τελεστή

Ένας τελεστής, \hat{A} , ονομάζεται *Ερμιτιανός (Hermitian operator)* αν ισχύει

$$\int_V X^*(r) \hat{A} Y(r) dV = \int_V [\hat{A} X(r)]^* Y(r) dV \quad (5.9)$$

όπου τα $X(r)$ και $Y(r)$ είναι αυθαίρετες κανονικοποιήσιμες κυματοσυναρτήσεις. Μπορούμε εύκολα να αποδείξουμε ότι οι ιδιοτιμές ενός Ερμιτιανού τελεστή, \hat{A} , είναι πάντα πραγματικές. Πράγματι, πολλαπλασιάζοντας την Εξ. (5.6)

$$\hat{A} \psi_n = \alpha_n \psi_n \quad (5.6)$$

από αριστερά, με $\psi_n^*(r)$ και ολοκληρώνοντας σε όλο τον χώρο, έχουμε

$$\int_V \psi_n^*(r) \hat{A} \psi_n(r) dV = \alpha_n \int_V |\psi_n(r)|^2 dV = \alpha_n \quad (5.10)$$

Πολλαπλασιάζοντας, τώρα, τη συζυγή τής Εξ. (5.6),

$$\hat{A} \psi_n^* = \alpha_n^* \psi_n^* \quad (5.11)$$

από δεξιά, με $\psi_n(r)$ και ολοκληρώνοντας σε όλο τον χώρο, έχουμε

$$\int_V \hat{A} \psi_n^*(r) \psi_n(r) dV = \alpha_n^* \int_V |\psi_n^*(r)|^2 dV = \alpha_n^* \quad (5.12)$$

Αν ο \hat{A} είναι Ερμιτιανός τελεστής, θα πρέπει να ικανοποιεί την Εξ. (5.9), θα πρέπει επομένως τα πρώτα μέλη των Εξ. (5.10) και (5.12) να είναι μεταξύ τους ίσα, από όπου προκύπτει ότι

$$\alpha_n = \alpha_n^*$$

Μπορούμε, για παράδειγμα, να δείξουμε ότι ο τελεστής $\frac{\partial}{\partial x}$ δεν είναι Ερμιτιανός. Πράγματι, περιοριζόμενοι, για λόγους απλούστευσης, σε μία διάσταση, έχουμε

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X^*(x) \frac{\partial}{\partial x} Y(x) dx = X^*(x) Y(x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial X^*(x)}{\partial x} Y(x) dx \quad (5.10)$$

Ο πρώτος όρος του δεύτερου μέλους της Εξ. (5.10) μηδενίζεται αφού, σε όλες τις πραγματικές περιπτώσεις, οι κυματοσυναρτήσεις μηδενίζονται στο άπειρο. Έχουμε λοιπόν

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X^*(x) \frac{\partial}{\partial x} Y(x) dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial X^*(x)}{\partial x} Y(x) dx \quad (5.11)$$

που δεν ικανοποιεί τον ορισμό του Ερμιτιανού τελεστή (Εξ. 5.7). Αντιθέτως, εύκολα μπορούμε να αποδείξουμε ότι ο $i \frac{\partial}{\partial x}$ (άρα και ο τελεστής της ορμής $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$) είναι Ερμιτιανός⁴⁵.

Ένα από τα θεμελιώδη αιτήματα της Κβαντομηχανικής είναι ότι, σε κάθε δυναμική μεταβλητή (παρατηρήσιμο μέγεθος κατά Dirac), αντιστοιχεί ένας γραμμικός Ερμιτιανός τελεστής.

5.2.5 Μέτρηση των δυναμικών μεταβλητών ενός συστήματος

Γενικεύοντας όσα είπαμε στο Κεφ. I (§ 1.12.1) σχετικά τον τελεστή της ολικής ενέργειας ενός συστήματος, μπορούμε να διατυπώσουμε την ακόλουθη πρόταση, για όλους τους τελεστές που παριστάνουν παρατηρήσιμα μεγέθη:

Αν ένα σύστημα βρίσκεται σε μια ιδιοκατάσταση, ψ_n , ενός τελεστή, \hat{A} , τότε μια μέτρηση του αντίστοιχου φυσικού μεγέθους, A , θα δώσει την αντίστοιχη ιδιοτιμή, a_n , του τελεστή αυτού. Αν το σύστημα δεν υπόκειται σε καμία διαταραχή, οπότε δεν μεταβάλλεται ως συνάρτηση του χρόνου, οποτεδήποτε επιχειρήσουμε να μετρήσουμε τη μεταβλητή A , θα βρούμε πάντα την ίδια ιδιοτιμή, a_n .

Συνάγουμε ακόμη (βλ. § 1.13) ότι, αν το σύστημα δεν βρίσκεται σε μια ιδιοκατάσταση, ψ_n , ενός τελεστή, \hat{A} , τότε η πιθανότητα, $P(a_n)$, να μετρήσουμε μια συγκεκριμένη τιμή, a_n , για τη δυναμική μεταβλητή A , θα δίνεται από τη σχέση (βλ. Εξ. 1.107 και Εξ. 5.8)

$$P(a_n) = |c_n|^2 \quad (5.12)$$

Είναι προφανές ότι, αν η ψ είναι κανονικοποιημένη, θα πρέπει

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (5.13)$$

Έχουμε, επομένως, το αντίστοιχο θεμελιώδες αίτημα της Κβαντομηχανικής:

Αν ένα σύστημα βρίσκεται σε μια τυχούσα κατάσταση, ψ , που εκφράζεται ως γραμμική υπέρθεση των ιδιοκαταστάσεων, ψ_n , ενός τελεστή, \hat{A} , του συστήματος, τα μόνα δυνατά αποτελέσματα μιας μέτρησης της αντίστοιχης μεταβλητής, A , θα είναι οι ιδιοτιμές, a_n , του συγκεκριμένου τελεστή. Η δε πιθανότητα να μετρήσουμε μια συγκεκριμένη ιδιοτιμή, a_n , δίνεται από το τετράγωνο του μέτρου του συντελεστή, c_n , του αναπτύγματος των Εξ. (5.8).

Αν η δυναμική μεταβλητή που μετράμε είναι η συντεταγμένη της θέσης, \mathbf{r} , ενός σωματιδίου, μπορεί να αποδειχθεί (βλ. § 1.6.2), ότι η πυκνότητα πιθανότητας (πιθανότητα ανά μονάδα όγκου) να βρούμε το σωματίδιο στη θέση \mathbf{r} δίνεται από το

$$P(\mathbf{r}) = |\psi(x, y, z)|^2 \quad (5.14)$$

⁴⁵ Το i , πολλαπλασιαζόμενο επί τον εαυτό του, δίνει -1 , το οποίο “εξουδετερώνει” το πρόσημο, $-$, του δεύτερου μέλους της Εξ. (5.11).

5.2.5.1 Μέση τιμή δυναμικής μεταβλητής

Σύμφωνα με όσα είπαμε μέχρι τώρα, στην Κβαντική Μηχανική είναι αδύνατον να καθορίσουμε τελείως την κατάσταση ενός συστήματος, με την ταυτόχρονη μέτρηση όλων των συντεταγμένων θέσης και ορμής. Εκείνο όμως που μπορούμε να προσδιορίσουμε, αν γνωρίζουμε την κυματοσυνάρτηση, ψ , που περιγράφει την κατάσταση του συστήματος, είναι η μέση ή *αναμενομένη τιμή*, \bar{A} , ενός μεγάλου αριθμού μετρήσεων της δυναμικής μεταβλητής, A , από τη σχέση [βλ. § 1.11, Εξ. (1.67)]:

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle \equiv \int_V \psi^* \hat{A} \psi dV \quad (5.15)$$

Όταν οι ιδιοσυναρτήσεις, ψ_n , είναι κανονικοποιημένες, η Εξ. (5.15) είναι ισοδύναμη με την

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle \equiv \sum_1^{\infty} |c_n|^2 \alpha_n \quad (5.16)$$

5.2.5.2 Περίπτωση εκφυλισμένων ιδιοτιμών

Όπως είδαμε, στην περίπτωση των τριδιάστατων προβλημάτων (τριδιάστατο πηγάδι δυναμικού, άτομο υδρογόνου), οι ιδιοτιμές των τελεστών είναι, εν γένει, εκφυλισμένες, πράγμα που σημαίνει ότι, σε μία ιδιοτιμή, α_n , αντιστοιχούν περισσότερες από μία ιδιοσυναρτήσεις. Έστω ότι έχουμε ν διαφορετικές ιδιοσυναρτήσεις για την ίδια ιδιοτιμή, α_n , τις οποίες συμβολίζουμε με ψ_{ni} , ήτοι $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \psi_{n3}, \dots, \psi_{n\nu}$. Στην περίπτωση αυτή, στο ανάπτυγμα της ψ (Εξ. 5.8α) θα υπάρχει ένα πλήθος ν όρων που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή, α_n , οπότε η πιθανότητα να μετρήσουμε την ιδιοτιμή αυτή θα δίνεται τώρα από το άθροισμα:

$$P(\alpha_n) = \sum_{n_i=1}^{\nu} |c_{n_i}|^2 \quad (5.17)$$

όπου η άθροιση περιλαμβάνει μόνο τις τιμές των συντελεστών, c_{n_i} , (Εξ. 5.8β) των ιδιοσυναρτήσεων που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή, α_n , του τελεστή \hat{A} . Για παράδειγμα, στο άτομο του υδρογόνου, για κάθε ιδιοτιμή της ενέργειας, E_n , έχουμε n^2 ιδιοσυναρτήσεις, οπότε, σε μια μέτρηση της ενέργειας του συστήματος, η πιθανότητα να βρούμε μια ιδιοτιμή E_n θα δίνεται από την Εξ. (5.17), όπου η άθροιση θα περιλαμβάνει n^2 όρους· και τα c_{n_i} θα είναι οι συντελεστές (στο ανάπτυγμα της Εξ. 5.8α) μόνο των ιδιοσυναρτήσεων που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή, E_n .

5.2.5.3 Επίδραση μετρήσεων στην κατάσταση ενός συστήματος

Έστω ότι ένα σύστημα βρίσκεται σε μια τυχούσα κατάσταση, ψ , και επιχειρείται μια μέτρηση της δυναμικής μεταβλητής, A , που αντιστοιχεί στον τελεστή \hat{A} , με αντίστοιχες ιδιοτιμές $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$. Αν το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι α_n , τότε, αμέσως μετά τη μέτρηση, το σύστημα θα βρεθεί σε μια ιδιοκατάσταση που αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή α_n . Στην κβαντομηχανική γλώσσα λέμε ότι έχουμε *κατάρρευση της κυματοσυνάρτησης (wave function collapse)*. Αν η α_n δεν είναι εκφυλισμένη, τότε το σύστημα θα βρεθεί στην αντίστοιχη ιδιοκατάσταση, ψ_n , που είναι τελείως καθορισμένη. Αν όμως η α_n είναι εκφυλισμένη με βαθμό εκφυλισμού ν , τότε το μόνο που γνωρίζουμε είναι ότι το σύστημα, αμέσως μετά τη μέτρηση, θα βρεθεί σε μια κατάσταση, ψ' , που θα δίνεται από την υπέρθεση των ν ιδιοκαταστάσεων που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή, α_n , όπως φαίνεται στην Εξ.

(5.18). Το άθροισμα των $|c_{n_i}|^2$ στον παρονομαστή της Εξ. (5.18) σκοπό έχει την κανονικοποίηση της ψ' . Έχουμε λοιπόν:

$$\psi' = \frac{\sum_{n_i=1}^{\nu} c_{n_i} \psi_{n_i}}{\sum_{n_i=1}^{\nu} |c_{n_i}|^2} \quad (5.18)$$

Προφανώς, αν η αρχική ψ ήταν ιδιοσυνάρτηση, ψ_n , του \hat{A} , με ιδιοτιμή a_n , τότε το σύστημα θα παραμείνει στην ίδια κατάσταση ($\psi' = \psi_n$). Η μέτρηση δεν θα έχει καμία επίδραση στην κατάσταση του συστήματος.

5.2.6 Τελεστής ολικής ενέργειας (Τελεστής *Hamilton*)

Η μεταβολή ενός συστήματος, ως συνάρτηση του χρόνου, καθορίζεται από τον τελεστή του *Hamilton*, ή *Χαμιλτονιανή*, \hat{H} , σύμφωνα με την εξαρτημένη από τον χρόνο Εξίσωση *Schrödinger* (§ 1.13, Εξ. 1.95):

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (5.19)$$

που αντιπροσωπεύει την εξίσωση της εξέλιξης του συστήματος με τον χρόνο. Υπενθυμίζουμε ότι ο τελεστής *Hamilton* είναι ο τελεστής της ολικής ενέργειας ενός συστήματος, και είναι ίσος με το άθροισμα των τελεστών της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \quad (5.20)$$

Από την Εξ. (5.19), αν δίνεται η κυματοσυνάρτηση, Ψ_0 , για κάποια χρονική στιγμή, $t = t_0$, μπορούμε να προσδιορίσουμε την Ψ_t , για οποιαδήποτε άλλη χρονική στιγμή, t . Η Εξ. (5.19) ισχύει μόνον όταν η *Χαμιλτονιανή*, H , περιγράφει το σύστημα στο σύνολό του. Θα πρέπει, δηλαδή, να περιέχει οποιοσδήποτε εξωτερικές επιδράσεις (μαγνητικά, ηλεκτρομαγνητικά πεδία, ακτινοβολίες, μέτρηση, κτλ.). Επειδή δε, όπως είδαμε αμέσως πιο πάνω, μια μέτρηση αντιπροσωπεύει, εν γένει, διατάραξη του συστήματος, κατά και μετά τη μέτρηση το σύστημα δεν θα περιγράφεται από την ίδια εξίσωση (5.19).

Ολοκληρώνοντας την Εξ. (5.19), εύκολα μπορούμε να δείξουμε ότι, αν Ψ_0 είναι η κυματοσυνάρτηση του συστήματος κάποια χρονική στιγμή, $t = t_0$, τότε, κάποια άλλη χρονική στιγμή t , η Ψ_t θα δίνεται από τη σχέση

$$\Psi_t = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H} dt\right\} \Psi_0 = \hat{S} \Psi_0 \quad (5.21)$$

όπου το

$$\hat{S} = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H} dt\right\} \quad (5.22)$$

είναι, εν γένει, τελεστής.

Αν η *Χαμιλτονιανή*, H , δεν περιέχει τον χρόνο, ήτοι εάν $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$, ο τελεστής \hat{S} γίνεται:

$$\hat{S} = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \quad (5.23)$$

οπότε και
$$\Psi_t = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \Psi_0 \quad (5.24)$$

Εύκολα αποδεικνύεται ότι, στην περίπτωση αυτή,

$$|\Psi_t|^2 = |\Psi_0|^2 \quad (5.25)$$

5.3 Θεμελιώδη αιτήματα της Κβαντικής Μηχανικής

Ας ανακεφαλαιώσουμε τώρα, συνοπτικά, τα έξι θεμελιώδη αιτήματα της Κβαντομηχανικής, που περιγράψαμε αναλυτικά στις προηγούμενες παραγράφους αυτού του Κεφαλαίου.

Αίτημα 1^ο

Κάθε σύστημα με n γενικευμένες συντεταγμένες θέσης (βαθμούς ελευθερίας), $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$, προσδιορίζεται πλήρως από μια κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση $\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$. Όλες οι δυνατές πληροφορίες για το σύστημα μπορούν να παραχθούν από την κυματοσυνάρτηση αυτή.

Αίτημα 2^ο

Σε κάθε παρατηρήσιμη φυσική ποσότητα (δυναμική μεταβλητή), A (θέση, ενέργεια, ορμή, στροφορμή, κτλ.), αντιστοιχεί ένας γραμμικός Ερμιτιανός τελεστής, \hat{A} , ο οποίος χαρακτηρίζεται από μια πλήρη σειρά ορθοκανονικών ιδιοσυναρτήσεων. Οι ιδιοτιμές ενός Ερμιτιανού τελεστή είναι πάντα πραγματικές.

Αίτημα 3^ο

Αν μετρηθεί μια δυναμική μεταβλητή, A , σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε κάποια τυχούσα κατάσταση ψ , τα μόνα δυνατά αποτελέσματα της μέτρησης θα είναι οι ιδιοτιμές τού αντίστοιχου τελεστή, \hat{A} . Επειδή δε οποιαδήποτε κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφεί ως γραμμικός συνδυασμός όλων των ιδιοσυναρτήσεων, ψ_n , του τελεστή \hat{A} , με τη μορφή

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (5.8)$$

η πιθανότητα να βρεθεί, κατά τη μέτρηση τού A , μια συγκεκριμένη ιδιοτιμή, a_n , ισούται με το τετράγωνο του μέτρου του αντίστοιχου συντελεστή, c_n , του αναπτύγματος (5.8):

$$P(a_n) = |c_n|^2 \quad (5.12)$$

Αν η ιδιοτιμή a_n είναι εκφυλισμένη, με βαθμό εκφυλισμού ν , θα υπάρχει ένα πλήθος ν όρων που θα αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή, a_n , οπότε η πιθανότητα να μετρήσουμε την ιδιοτιμή αυτή θα δίνεται τώρα από το άθροισμα:

$$P(a_n) = \sum_{n_i=1}^{\nu} |c_{n_i}|^2 \quad (5.17)$$

όπου η άθροιση περιλαμβάνει μόνο τις τιμές των συντελεστών, c_{n_i} (Εξ. 5.8), των ιδιοσυναρτήσεων που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή, a_n , του τελεστή.

Αίτημα 4^ο

Αν το αποτέλεσμα της μέτρησης μιας δυναμικής μεταβλητής A είναι μια ιδιοτιμή, a_n , τότε αμέσως μετά τη μέτρηση, το σύστημα θα βρίσκεται σε μια κατάσταση, ψ' , της μορφής

$$\psi' = \frac{\sum_{n_i=1}^{\nu} c_{n_i} \psi_{n_i}}{\sum_{n_i=1}^{\nu} |c_{n_i}|^2} \quad (5.18)$$

όπου η άθροιση περιλαμβάνει μόνον τις ιδιοσυναρτήσεις, ψ_{n_i} , που ανήκουν στην ίδια ιδιοτιμή, a_{n_i} , και το ν είναι ο βαθμός εκφυλισμού της συγκεκριμένης ιδιοτιμής. Αν η ιδιοτιμή δεν είναι εκφυλισμένη, τότε μετά τη μέτρηση το σύστημα θα βρεθεί στη συγκεκριμένη ιδιοκατάσταση, ψ_{n_i} , που αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή a_{n_i} . Αν η μέτρηση επαναληφθεί αμέσως μετά, το αποτέλεσμα θα είναι και πάλι η ίδια ιδιοτιμή, a_{n_i} , και το σύστημα θα παραμείνει στην ίδια ψ' (ή ψ_{n_i} , αν η ιδιοτιμή δεν είναι εκφυλισμένη), εφόσον δεν υποστεί καμία άλλη εξωτερική διαταραχή.

Αίτημα 5^ο

Για κάθε σύστημα που περιγράφεται από μια κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση, ψ , η αναμενομένη (ή μέση) τιμή μιας δυναμικής μεταβλητής, A , δίνεται, από το ολοκλήρωμα

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle \equiv \int_V \psi^* \hat{A} \psi dV$$

Αίτημα 6^ο

Για κάθε σύστημα υπάρχει ένας Ερμιτιανός τελεστής, \hat{H} , ο τελεστής Hamilton, που καθορίζει τη χρονική εξέλιξη του συστήματος, σύμφωνα με την εξαρτημένη από τον χρόνο Εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (5.19)$$

αρκεί το σύστημα να μην υφίσταται καμία εξωτερική διαταραχή.

5.4 Ταυτόχρονη μέτρηση μεταβλητών

Για να προσδιορίσουμε πλήρως ένα σύστημα, θα πρέπει να είμαστε σε θέση να μετρήσουμε όλες τις δυναμικές μεταβλητές του. Σύμφωνα με την Κλασική Μηχανική, έχουμε τη δυνατότητα να προσδιορίσουμε την κατάσταση ενός συστήματος με n βαθμούς ελευθερίας, κάποια χρονική στιγμή, t , μετρώντας τις $2n$ συντεταγμένες θέσης και ορμής, $q_i(t)$, $p_i(t)$, $i = 1, 2, 3, \dots, n$. Οι μετρήσεις αυτές θα μπορούσαν να γίνουν ταυτόχρονα ή η μία αμέσως μετά την άλλη, ώστε το σύστημα να μην έχει προφθάσει να μεταβληθεί σημαντικά μεταξύ των μετρήσεων. Στην Κλασική Μηχανική, θεωρείται δεδομένο ότι οι μετρήσεις δεν επηρεάζουν τις τιμές των μεταβλητών που καθορίζουν το σύστημα. Επομένως, δεν έχει καμία σημασία η σειρά με την οποία γίνονται οι μετρήσεις και, αν ξαναμετρήσουμε κάποια από αυτές τις μεταβλητές αρκετά γρήγορα, θα ξαναβρούμε την ίδια τιμή. Επιπλέον, όλες οι γνωστές δυναμικές μεταβλητές ενός συστήματος είναι συγκεκριμένες συναρτήσεις των $2n$ γενικευμένων συντεταγμένων του και, επομένως, μπορεί να υπολογιστεί από αυτές οποιαδήποτε άλλη ποσότητα που χαρακτηρίζει το σύστημα.

Στην Κβαντική Μηχανική, η κατάσταση είναι τελείως διαφορετική: είναι αδύνατο να καθορίσουμε ταυτόχρονα τις τιμές όλων των δυναμικών μεταβλητών ενός συστήματος. Εν γένει, τα παρατηρήσιμα μεγέθη είναι αμοιβαία **μη συμβατά** (*mutually incompatible*), με την έννοια ότι η μέτρηση του ενός καταστρέφει, τελείως ή εν μέρει, τις πληροφορίες για τα άλλα μεγέθη.

Θα εξετάσουμε τώρα κάτω από ποιες συνθήκες, δύο ή περισσότερες μεταβλητές μπορούν να μετρηθούν ταυτόχρονα. Ξεκινάμε θεωρώντας δύο τελεστές, \hat{A} και \hat{B} , ο καθένας από τους οποίους

έχει ένα πλήρες φάσμα διακριτών ιδιοτιμών: $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < \dots$ και $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3 < \dots$, αντιστοίχως, οι οποίες μπορεί και να είναι εκφυλισμένες. Ορίζουμε τη **συμβατότητα** (*compatibility*) των δυναμικών μεταβλητών A και B με τον ακόλουθο τρόπο:

1^{ος} Ορισμός. Αν σε ένα σύστημα μετρηθούν διαδοχικά οι μεταβλητές A και B , με αποτελέσματα, αντιστοίχως, α και β , και μια επόμενη μέτρηση δώσει τις ίδιες τιμές, **ανεξάρτητα από την αρχική κατάσταση του συστήματος**, λέμε ότι οι μεταβλητές A και B είναι **συμβαστές** (*compatible*) ή **συγχρόνως μετρήσιμες** (*simultaneously measurable*).

Εξάλλου, όπως είδαμε στις § 1.9.2 και 1.9.3, έχουμε τον ακόλουθο ορισμό, τον οποίο επαναλαμβάνουμε εδώ, για λόγους πληρότητας:

2^{ος} Ορισμός. Δύο τελεστές \hat{A} και \hat{B} , αντιμετατίθενται, αν για οποιαδήποτε κυματοσυνάρτηση, ψ , ισχύει (βλ. Εξ. 1.55):

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi \quad (5.26)$$

Αυτό σημαίνει ότι, όπως είδαμε,

$$\hat{A}\hat{B}\psi - \hat{B}\hat{A}\psi = 0 \Leftrightarrow \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0 \Leftrightarrow [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (5.27)$$

Από τα Αιτήματα της προηγούμενης Παραγράφου, σε συνδυασμό με τους δύο πιο πάνω Ορισμούς, συνάγονται τα ακόλουθα σημαντικά συμπεράσματα:

1. Αν δύο τελεστές, \hat{A} και \hat{B} , έχουν μια πλήρη σειρά κοινών ιδιοσυναρτήσεων, τα A και B μπορούν να μετρηθούν διαδοχικά, χωρίς η μέτρηση τού ενός να καταστρέψει την τιμή του άλλου. Αυτό είναι προφανές, γιατί μια μέτρηση, π.χ. του A , θα δώσει μια ιδιοτιμή, α_n , και θα αφήσει το σύστημα σε μια ιδιοκατάσταση, ϕ_n , που θα είναι συγχρόνως και ιδιοκατάσταση τού B . Αν μετρήσουμε, αμέσως μετά, το B , θα πάρουμε την αντίστοιχη ιδιοτιμή, β_n , και η κατάσταση του συστήματος θα παραμείνει αναλλοίωτη. Σε αυτή την περίπτωση, δεν έχει προφανώς καμία σημασία με ποια σειρά θα γίνουν οι μετρήσεις,
2. Αν δύο τελεστές, \hat{A} και \hat{B} , έχουν μια πλήρη σειρά κοινών ιδιοσυναρτήσεων, μπορούμε εύκολα να δείξουμε ότι οι τελεστές αυτοί αντιμετατίθενται, και αντιστρόφως. Πράγματι, εφόσον $\hat{A}\phi_n = \alpha_n\phi_n$ και $\hat{B}\phi_n = \beta_n\phi_n$, θα έχουμε:

$$\hat{A}\hat{B}\phi_n = \hat{A}\beta_n\phi_n = \beta_n\hat{A}\phi_n = \beta_n\alpha_n\phi_n, \text{ αλλά και } \hat{B}\hat{A}\phi_n = \hat{B}\alpha_n\phi_n = \alpha_n\beta_n\phi_n = \beta_n\alpha_n\phi_n$$

από όπου προκύπτει ότι $\hat{A}\hat{B}\phi_n = \hat{B}\hat{A}\phi_n$ ή ακόμη $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, άρα και $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

Από τα παραπάνω, εύλογα προκύπτουν τα εξής ισοδύναμα θεωρήματα:

1^ο Θεώρημα. Μια επαρκής και αναγκαία συνθήκη, για να είναι τα A και B , συγχρόνως μετρήσιμα ή αμοιβαία συμβατά, είναι να έχουν οι αντίστοιχοι τελεστές τους μία πλήρη σειρά κοινών ορθοκανονικών ιδιοσυναρτήσεων.

2^ο Θεώρημα. Αν δυο τελεστές έχουν μια πλήρη σειρά κοινών ιδιοσυναρτήσεων, τότε αντιμετατίθενται αμοιβαία, και αντιστρόφως.

3^ο Θεώρημα. Κάθε μία από τις ακόλουθες συνθήκες έχει ως συνέπεια τις άλλες δύο:

α) Τα A και B είναι αμοιβαία συμβατά

β) Οι τελεστές \hat{A} και \hat{B} έχουν μια πλήρη σειρά κοινών ορθοκανονικών ιδιοσυναρτήσεων

γ) Οι τελεστές \hat{A} και \hat{B} αντιμετατίθενται.

5.5 Παραδείγματα μετρήσεων μεταβλητών

5.5.1 Μετρήσεις σε ένα σωματίδιο

Ας θεωρήσουμε ένα σωματίδιο, με συντεταγμένες θέσης x, y, z , και συντεταγμένες ορμής p_x, p_y, p_z . Μπορούμε να αποδείξουμε ότι:

$$[\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{y}, \hat{z}] = [\hat{z}, \hat{x}] = 0 \quad (5.28)$$

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = [\hat{p}_z, \hat{p}_x] = 0 \quad (5.29)$$

Οι Εξ. (5.28) και (5.29) δείχνουν ότι οι *διαφορετικές* συνιστώσες της θέσης και της ορμής ενός σωματιδίου μπορούν να μετρηθούν ταυτόχρονα, χωρίς η μέτρηση τού ενός να επηρεάσει την τιμή του άλλου. Έχουμε, όμως, αντιθέτως:

$$[\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (5.30)$$

$$\text{ενώ} \quad [\hat{y}, \hat{p}_z] = [\hat{z}, \hat{p}_y] = [\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{y}, \hat{p}_x] = [\hat{x}, \hat{p}_z] = [\hat{z}, \hat{p}_x] = 0 \quad (5.31)$$

Οι Εξ. (5.30) και (5.31) δείχνουν ότι οι συντεταγμένες της θέσης και της ορμής ενός σωματιδίου, πάνω στον ίδιο άξονα, δεν μπορούν να μετρηθούν ταυτόχρονα, δοθέντος ότι οι τελεστές τους δεν αντιμετατίθενται. Αντιθέτως, δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς τη μέτρηση των συντεταγμένων τους πάνω σε διαφορετικούς άξονες.

5.5.2 Μετρήσεις σε δύο διαφορετικά σωματίδια

Αν έχουμε δύο διαφορετικά σωματίδια, με συντεταγμένες x_1, y_1, z_1 και x_2, y_2, z_2 , αντιστοίχως, μπορούμε εύκολα να δείξουμε ότι οι τελεστές των συντεταγμένων θέσης και ορμής των δύο σωματιδίων αντιμετατίθενται· τίποτα επομένως δεν μας εμποδίζει να μετρήσουμε συγχρόνως τις θέσεις δύο (ή και περισσότερων) διαφορετικών σωματιδίων.

5.5.3 Μετρήσεις ενέργειας και στροφορμής στο άτομο του υδρογόνου

Όπως είδαμε στο Κεφάλαιο IV, όπου λύσαμε την εξίσωση *Schrödinger* για το άτομο του υδρογόνου, οι διοσυναρτήσεις, $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$, του τελεστή της ολικής ενέργειας, \hat{H} , είναι συγχρόνως ιδιοσυναρτήσεις των τελεστών του τετραγώνου του μέτρου της στροφορμής, \hat{L}^2 , με ιδιοτιμές $\hbar^2 l(l+1)$, και της συνιστώσας της στροφορμής πάνω στον άξονα z , \hat{L}_z , με αντίστοιχες ιδιοτιμές $m_l \hbar$.

Μπορούμε, άλλωστε, να αποδείξουμε ότι

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad \left[|\hat{L}|^2, \hat{L}_z \right] = 0 \quad (5.32)$$

Ας προσπαθήσουμε λοιπόν να προσδιορίσουμε την κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου κάποια χρονική στιγμή. Έστω ότι μετράμε πρώτα την ολική του ενέργεια και βρίσκουμε κάποια τιμή, E_n , η οποία είναι, υποχρεωτικά, ιδιοτιμή της ενέργειας και, όπως είδαμε στο Κεφ. 4, είναι n^2 φορές εκφυλισμένη. Αυτό σημαίνει, σύμφωνα με όσα είπαμε ως τώρα ότι, μετά τη μέτρηση, αφήνουμε το σύστημα σε μια κατάσταση, ψ' , που περιγράφεται από την υπέρθεση των n^2 ιδιοσυναρτήσεων της ενέργειας, που έχουν την ίδια ιδιοτιμή, E_n , θα είναι, με άλλα λόγια, ένας γραμμικός συνδυασμός των n^2 ιδιοσυναρτήσεων που αντιστοιχούν στην ίδια ιδιοτιμή. Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές θα είναι συγχρόνως ιδιοσυναρτήσεις και των τριών πιο πάνω τελεστών, \hat{H} , \hat{L}^2 και \hat{L}_z .

Έστω ότι μετράμε, στη συνέχεια, το $|\mathbf{L}|^2$ (ώστε να προσδιορίσουμε το μέτρο της στροφορμής, $|\mathbf{L}|$, και βρίσκουμε μια τιμή $\hbar^2 l(l+1)$, η οποία έχει εκφυλισμό $2l+1$. Πράγματι, όπως είδαμε στην

§ 4.4, οι ιδιοτιμές του $|\mathbf{L}|^2$ εξαρτώνται μόνον από το l , ενώ οι αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις, $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$, εξαρτώνται και από το m_l , το οποίο παίρνει τις ακόλουθες $2l + 1$ τιμές:

$$m_l = -l, -l + 1, -l + 2, \dots, 0, \dots, l - 2, l - 1, l.$$

Μετά από αυτή τη μέτρηση, το σύστημα θα έχει μεταπέσει σε μια κατάσταση, που θα εξακολουθεί να είναι γραμμικός συνδυασμός ιδιοσυναρτήσεων των \hat{H} , \hat{L}^2 και \hat{L}_z , αλλά θα έχει μόνο $2l + 1$ όρους ($< n^2$), λιγότερους από την προηγούμενη.

Μετράμε, τέλος, τη συνιστώσα της στροφορμής, L_z , πάνω σε έναν άξονα, έστω τον z . Το αποτέλεσμα θα είναι, βεβαίως, μία από τις $2l + 1$ ιδιοτιμές, $\hbar m_l$, του \hat{L}_z , και το σύστημα θα έχει πλέον μεταπέσει σε μία κατάσταση, ψ_{nlm_l} , που είναι μία σαφώς καθορισμένη ιδιοσυνάρτηση του συστήματος, δηλαδή των \hat{H} , \hat{L}^2 και \hat{L}_z . Λέμε τότε ότι η παρατήρησή μας είναι **πλήρης**, γιατί δεν είναι πλέον δυνατόν να αυξήσουμε, με περισσότερες μετρήσεις, τις γνώσεις μας ως προς την κατάσταση του συστήματος. Με τις διαδοχικές μετρήσεις επιτύχαμε την **“κατάρρευση” της κυματοσυνάρτησης (wave function collapse)** σε έναν και μόνον όρο, σε μία μοναδική ιδιοσυνάρτηση και των τριών τελεστών, σε μια μοναδική ιδιοκατάσταση του συστήματος.

Φυσικά, παρ' όλο που με τις μετρήσεις μας αντλήσαμε όλες τις δυνατές πληροφορίες για το σύστημα, και πάλι δεν γνωρίζουμε τις ακριβείς τιμές όλων των μεταβλητών του. Δεν μπορούμε, πράγματι, να προσδιορίσουμε τις μεταβλητές εκείνες, οι τελεστές των οποίων δεν αντιμετατίθενται, στη συγκεκριμένη περίπτωση, με τους \hat{H} , \hat{L}^2 και \hat{L}_z . Αν είχαμε πάρει ένα διαφορετικό σύνολο τελεστών, που να αντιμετατίθενται μεταξύ τους, θα είχαμε προσδιορίσει άλλες μεταβλητές. Για την περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου, εφόσον οι τελεστές των L_x και L_y , δεν αντιμετατίθενται με εκείνον του L_z , δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε τις τιμές τους μαζί με εκείνην του L_z . Όμως η τριάδα \hat{H} , \hat{L}^2 και \hat{L}_x ή εκείνη των \hat{H} , \hat{L}^2 και \hat{L}_y , είναι ένα εξίσου παραδεκτό σύνολο αντιμετατιθέμενων τελεστών. Θα δούμε στην § 5.8 ότι όλα τα παραπάνω έχουν άμεση σχέση με την αρχή της αβεβαιότητας.

5.6 Σταθερά της κίνησης

Θεωρούμε τώρα τους τελεστές που αντιμετατίθενται με τον τελεστή \hat{H} ενός συστήματος. Θα περιοριστούμε στην περίπτωση (που ισχύει στα περισσότερα προβλήματα) όπου ο \hat{H} δεν περιέχει τον χρόνο ($\partial H / \partial t = 0$). Είδαμε ότι, στην περίπτωση αυτή (§ 5.2.6), η λύση της εξαρτημένης από τον χρόνο Εξίσωσης *Schrödinger* δίνεται από τη σχέση (βλ. Εξ. 5.24)

$$\Psi_t = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi_0 \quad (5.33)$$

Έστω λοιπόν ένας τελεστής \hat{A} , που επίσης δεν περιέχει τον χρόνο ($\partial A / \partial t = 0$) και που αντιμετατίθεται με τον \hat{H} , $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$. Μπορεί να αποδειχθεί ότι ο τελεστής αυτός θα αντιμετατίθεται και με τον $e^{-i\hat{H}t/\hbar}$, αφού είναι συνάρτηση μόνο του \hat{H} . Έχουμε τότε, για τη μέση τιμή της μεταβλητής A , ύστερα από χρόνο t :

$$\langle A \rangle_t = \int_V \Psi_t^* \hat{A} \Psi_t dV = \int_V e^{i\hat{H}t/\hbar} \Psi_0^* \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi_0 dV = \int_V \Psi_0^* \hat{A} \Psi_0 dV = \langle A \rangle_0 \quad (5.34)$$

που μας δείχνει ότι, αν ο τελεστής μιας μεταβλητής αντιμετατίθεται με τον τελεστή \hat{H} , η μέση τιμή της μεταβλητής αυτής δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο. Με άλλα λόγια, η αναμενόμενη τιμή της A είναι σταθερή και, αν το σύστημα βρίσκεται σε κάποια ιδιοκατάσταση του \hat{A} , θα παραμείνει για

πάντα σε αυτήν την ιδιοκατάσταση⁴⁶. Έχουμε λοιπόν, σύμφωνα με τα παραπάνω, την ακόλουθη πρόταση:

Ένας τελεστής που δεν περιέχει τον χρόνο και αντιμετωπίζεται με την Χαμιλτονιανή του συστήματος, αντιστοιχεί σε μια σταθερά της κίνησης (constant of the motion).

Μια σημαντική συνέπεια του αποτελέσματος αυτού είναι ότι, αν ένα σύστημα έχει ένα πλήρες σύνολο τελεστών που αντιμετωπίζονται μεταξύ τους και με τη Χαμιλτονιανή, τότε η μέτρηση των αντιστοιχών μεταβλητών μάς δίνει τις αναμενόμενες τιμές των μεταβλητών αυτών, όχι μόνο για τη στιγμή της μέτρησης, αλλά και για οποιονδήποτε μεταγενέστερο χρόνο, αρκεί το σύστημα να μην διαταραχθεί.

Μια άλλη φυσική, και πολύ σημαντική, συνέπεια του ίδιου αποτελέσματος είναι ότι η ολική ενέργεια, H , ενός συστήματος είναι μια σταθερά της κίνησης, αφού ο τελεστής της, \hat{H} , αντιμετωπίζεται με τον ίδιο τον εαυτό του. Αυτή η πρόταση αποτελεί μια διατύπωση της κλασικής αρχής της διατήρησης της ενέργειας.

Επιπλέον, αν ένα σωματίδιο βρίσκεται μέσα σε ένα κεντρικό πεδίο δυνάμεων (όπως στο άτομο του υδρογόνου), το μέτρο της στροφορμής, $|L|$, και η συνιστώσα της στροφορμής κατά τον άξονα z , L_z , είναι σταθερές της κίνησης, πράγμα που έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με την κλασική αρχή της διατήρησης της στροφορμής.

Αντίθετα όμως με την κλασική περίπτωση, δεν μπορούμε να πούμε το ίδιο για τις L_x και L_y , γιατί, αν και ισχύουν οι σχέσεις [αντίστοιχες των Εξ. (5.32)]:

$$[\hat{H}, \hat{L}_x] = 0, \quad [|\hat{L}|^2, \hat{L}_x] = 0 \quad \text{και} \quad [\hat{H}, \hat{L}_y] = 0, \quad [|\hat{L}|^2, \hat{L}_y] = 0 \quad (5.35)$$

οι τελεστές $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ δεν αντιμετωπίζονται μεταξύ τους.

5.7 Γενικές ιδιότητες της κυματοσυνάρτησης

Θα συνοψίσουμε στην Παράγραφο αυτή τις προτάσεις που μας δίνουν τις γενικές ιδιότητες της κυματοσυνάρτησης. Οι πρώτες τέσσερις από αυτές (a, b, c και d) έχουν ήδη αναφερθεί στην § 1.12.2, αλλά τις ξανααναφέρουμε εδώ, για λόγους πληρότητας. Όλες μπορούν να αποδειχθούν, δεν θα ασχοληθούμε όμως εδώ με την απόδειξή τους. Έχουμε λοιπόν:

1. Συνθήκες συνεχείας: Για να έχει παντού λύση η Εξίσωση *Schrödinger*), είναι προφανές ότι η δεύτερη παράγωγος ($d^2\psi/dx^2$) δεν μπορεί να απειρίζεται σε καμία θέση, x . Αυτό σημαίνει ότι η πρώτη παράγωγος, $d\psi/dx$, και επομένως και η ίδια η $\psi(x)$, πρέπει να είναι παντού συνεχείς, έστω και αν το δυναμικό, $V(x)$, εμφανίζει σε ορισμένα σημεία ασυνέχειες.
2. Οριακές συνθήκες: Για να είναι η λύση αποδεκτή, από φυσικής απόψεως, θα πρέπει να είναι περιορισμένη στον χώρο, θα πρέπει δηλαδή να μην απειρίζεται πουθενά, ούτε βέβαια και στο άπειρο. Αντίθετα, εφόσον αντιστοιχεί, εν γένει, σε κάποιο σύστημα εντοπισμένο ή περιορισμένο σε μια περιοχή του χώρου, θα πρέπει:

$$\psi(x) \rightarrow 0 \quad \text{όταν} \quad x \rightarrow \infty$$

3. Συνθήκη κανονικοποίησης: Για να παριστάνει η $|\psi|^2$ πυκνότητα πιθανότητας, θα πρέπει η ψ να ικανοποιεί τη συνθήκη κανονικοποίησης:

⁴⁶ Αρκεί, βέβαια και πάλι, να μην διαταραχθεί το σύστημα, π.χ με τη μέτρηση μιας άλλης μεταβλητής, ο τελεστής της οποίας δεν αντιμετωπίζεται με τον \hat{A} .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

4. Η ψ θα πρέπει να υπακούει στις αρχικές συνθήκες του προβλήματος.
5. Αν η $\Psi(r,t)$ αντιστοιχεί σε μια στάσιμη κατάσταση, αν έχουμε δηλαδή

$$\Psi_n(r,t) = \psi_n(r) e^{-i E_n t / \hbar}$$

τότε η μέση ή αναμενόμενη τιμή οποιασδήποτε μεταβλητής, A , είναι ανεξάρτητη του χρόνου

6. Αν το σύστημα βρίσκεται από την αρχή σε μια στάσιμη κατάσταση, τότε παραμένει για πάντα στην κατάσταση αυτή⁴⁷
7. Εφόσον η $\Psi(r,t)$ είναι λύση της γενικής (εξαρτημένης από τον χρόνο) Εξίσωσης του *Schrödinger*, ισχύει πάντα

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\Psi(r,t)|^2 dV = 0$$

πράγμα που σημαίνει ότι, ακόμη και αν μεταβάλλεται η τοπική πυκνότητα πιθανότητας με τον χρόνο, το ολοκλήρωμά της σε όλο τον χώρο παραμένει σταθερό

8. Η γενική λύση της εξαρτημένης από τον χρόνο Εξίσωσης *Schrödinger* αποτελείται από την υπέρθεση όλων των στάσιμων καταστάσεων, $\psi_n(r)$, ήτοι

$$\Psi(r,t) = \sum_n c_n \psi_n(r) e^{-\frac{i E_n t}{\hbar}}$$

όπου οι σταθερές c_n , είναι ανεξάρτητες του χρόνου και δίνονται από τη σχέση

$$c_n = \int_V \psi_n^*(r) \Psi(r,0) dV$$

9. Αν η $\Psi(r,t)$ δεν είναι στάσιμη κατάσταση (ιδιοσυνάρτηση της ενέργειας) του συστήματος, τότε η μέση τιμή μιας μεταβλητής, A , μεταβάλλεται με τον χρόνο σύμφωνα με τη σχέση⁴⁸

$$i\hbar \frac{\partial \bar{A}}{\partial t} \equiv i\hbar \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle_t$$

Αυτό, βέβαια, σημαίνει ότι, αν ο τελεστής, \hat{A} , αντιμετατίθεται με τον τελεστή *Hamilton* του συστήματος, η μέση τιμή, \bar{A} , της αντίστοιχης μεταβλητής, A , παραμένει σταθερή ως συνάρτηση του χρόνου και ονομάζεται **σταθερά της κίνησης** (*constant of motion*). Μια φυσική συνέπεια αυτής της πρότασης είναι ότι και η ολική ενέργεια και το μέτρο της στροφορμής είναι σταθερές της κίνησης, σε πλήρη συμφωνία με τις κλασικές αρχές διατήρησης της ενέργειας και της στροφορμής.

5.8 Αρχή της αβεβαιότητας

Όπως είδαμε στην § 5.4, αν δύο τελεστές δεν αντιμετατίθενται, οι αντίστοιχες μεταβλητές τους δεν είναι συμβατές μεταξύ τους. Είναι βέβαια δυνατόν να έχουν ορισμένες κοινές ιδιοσυναρτήσεις οπότε, για τις καταστάσεις που αντιστοιχούν σε αυτές τις κοινές ιδιοσυναρτήσεις, μπορούν να

⁴⁷ Αρκεί βέβαια να μη διαταραχθεί το σύστημα.

⁴⁸ Η σχέση αυτή μπορεί να αποδειχθεί χωρίς μεγάλη δυσκολία, αλλά με πολλές πράξεις.

προσδιοριστούν ταυτόχρονα οι ιδιοτιμές τους. Μπορεί, δηλαδή, για κάποια συγκεκριμένη ιδιοσυνάρτηση, Φ , να ισχύουν οι σχέσεις:

$$\hat{A}\Phi = a\Phi \quad \text{και} \quad \hat{B}\Phi = \beta\Phi, \quad \text{οπότε και} \quad \hat{A}\hat{B}\Phi = \hat{B}\hat{A}\Phi \quad \text{ή} \quad [\hat{A}, \hat{B}]\Phi = 0$$

αλλά να μην έχουν οι τελεστές των A και B μια πλήρη σειρά ιδιοσυναρτήσεων. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι οι τελεστές $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$, μόνον όμως για τις ιδιοσυναρτήσεις ψ_{n00} . Πράγματι, όταν η ιδιοτιμή της στροφορμής, L , είναι ίση με μηδέν, η αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση είναι συγχρόνως ιδιοκατάσταση και των τριών αυτών τελεστών, με ιδιοτιμή, l , ίση με το μηδέν. Υπενθυμίζουμε ότι η σφαιρική αρμονική, που αντιστοιχεί σε $l = 0$, είναι η (βλ Πίνακα 4.1)

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad \text{η οποία, ως σταθερός αριθμός, είναι ιδιοσυνάρτηση οποιουδήποτε τελεστή.}$$

Αυτό προφανώς δεν σημαίνει ότι τα μεγέθη L_x, L_y, L_z είναι συμβατά.

Έστω τώρα ότι \hat{A} και \hat{B} είναι δύο Ερμιτιανοί τελεστές που δεν αντιμετατίθενται, και ότι για μια κυματοσυνάρτηση, ψ , του συστήματος ισχύει

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi = i\gamma\psi \quad (5.36)$$

Μπορεί τότε να αποδειχθεί⁴⁹ ότι

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \gamma \quad (5.37)$$

$$\text{όπου} \quad \Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad \text{και} \quad \Delta B = \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2} \quad (5.38)$$

Από τις Εξ. (5.30): $[\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ και την Εξ. (5.37) προκύπτουν εύκολα οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \quad (5.39)$$

που είναι μια μορφή της **αρχής της αβεβαιότητας**, όπως αναφέραμε στο Κεφ. I, και που παρήγαγε, για πρώτη φορά, ο *Heisenberg*. Εκφράζει τον θεμελιώδη περιορισμό ως προς την ακρίβεια με την οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε ταυτόχρονα δύο μη συμβατές παρατηρήσιμες δυναμικές μεταβλητές. Εν γένει, ισχύει η ανισότητα και, μόνο σε εξαιρετικά ευνοϊκές συνθήκες, ισχύει η ισότητα. Εισάγοντας τις συνιστώσες της ταχύτητας, v_x, v_y, v_z , μπορούμε να γράψουμε τις Εξ. (5.39) με τη μορφή:

$$\Delta x \Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m}, \quad \Delta y \Delta v_y \geq \frac{\hbar}{2m}, \quad \Delta z \Delta v_z \geq \frac{\hbar}{2m} \quad (5.40)$$

όπου m είναι η μάζα του θεωρούμενου σωματιδίου. Από τις Εξ. (5.40) καταλαβαίνουμε αμέσως γιατί η αρχή της αβεβαιότητας μπορεί να αγνοηθεί, ως τελείως ασήμαντη, όταν έχουμε να κάνουμε με μακροσκοπικά σώματα. Πράγματι, εφόσον $\hbar \cong 10^{-27}$ erg.s, η ποσότητα $\hbar/2m$ είναι εξαιρετικά μικρή για οποιοδήποτε σωματίδιο του μακρόκοσμου και μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά ίση με το μηδέν. Ακόμη και αν, για παράδειγμα, το σωματίδιό μας είχε μάζα $m = 10^{-10}$ g (εξαιρετικά μικρός κόκκος σκόνης), θα βρίσκουμε $\hbar/2m = 10^{-17}$ cm²/s, που θα μας έδινε μια αβεβαιότητα του γινομένου $\Delta x \cdot \Delta v$ της τάξης του 10^{-17} cm.cm/s. Μια τέτοια αβεβαιότητα θα ήταν, προφανώς, αδύνατον να γίνει αντιληπτή στον μακρόκοσμο, ακόμη και για τα μικρότερα δυνατά μετρήσιμα μήκη (διάμετρος

⁴⁹ Για την απόδειξη βλ. Mandl, *Quantum Mechanics*, Ch. IV, § 20.

κόκκου σκόνης 10^{-4} cm), τις μικρότερες δυνατές μετρήσιμες ταχύτητες και τις τελειότερες μετρητικές διατάξεις.

Το ότι δεν μπορούμε να γνωρίζουμε επακριβώς τη θέση και την ορμή ενός σωματιδίου την ίδια στιγμή, σημαίνει ότι οποιαδήποτε ακριβής μέτρηση της μίας επηρεάζει την τιμή της άλλης, αλλά με κάποιον απροσδιόριστο τρόπο. Μια πολύ παραστατική απεικόνιση αυτού του γεγονότος έχει δοθεί στο Κεφ. I, § 1.5, κατά την περιγραφή των θεωρητικών “πειραμάτων” της συμβολής των ηλεκτρονίων που περνούν μέσα από δύο σχισμές.

Αντίστοιχη μορφή της αρχής της αβεβαιότητας ισχύει για τη στροφορμή ενός σωματιδίου. Πράγματι, από τις Εξ. (5.30) και τις Εξ. (4.19), που μας δίνουν τους τελεστές των συντεταγμένων της στροφορμής, μπορούμε να δείξουμε ότι ισχύουν οι σχέσεις:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad (5.41)$$

Εφαρμόζουμε τον τελεστή της πρώτης σχέσης στην ιδιοσυνάρτηση (Εξ. 4.47) του ατόμου του υδρογόνου:

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (|m_l| \leq l, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1) \quad (5.42)$$

όπου $R_{nl}(r)$ είναι η λύση της ακτινικής εξίσωσης και $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ η λύση της γωνιακής εξίσωσης, δηλαδή η σφαιρική αρμονική, και βρίσκουμε (βλ. § 4.4.2, Εξ. 4.59):

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y]\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = i\hbar\hat{L}_z\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = i\hbar^2 m_l \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) \quad (5.43)$$

Σε συνδυασμό με τις Εξ. (5.36) και (5.37), η Εξ. (5.43) μας λέει ότι

$$\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \frac{1}{2} \hbar L_z = \frac{\hbar^2 |m_l|}{2} \neq 0 \quad (5.44)$$

ότι, δηλαδή, οι συνιστώσες του διανύσματος της στροφορμής πάνω σε διαφορετικούς άξονες δεν μπορούν να μετρηθούν συγχρόνως.

Ένας άλλος τρόπος για να δούμε την εφαρμογή της αρχής της αβεβαιότητας στη στροφορμή είναι ο ακόλουθος: Αν το σύστημα βρίσκεται σε μια κατάσταση $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$, μπορούμε να γνωρίζουμε ταυτόχρονα το L^2 και το L_z , αφού η $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$ είναι συγχρόνως ιδιοσυνάρτηση των αντίστοιχων τελεστών. Άρα μπορούμε να γνωρίζουμε και την τιμή του αθροίσματος:

$$L_x^2 + L_y^2 = |L|^2 - L_z^2 = \hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 m_l^2 = \hbar^2 (l^2 + l - m_l^2) \quad (5.45)$$

που είναι το μέτρο της προβολής του διανύσματος της στροφορμής, \mathbf{L} , πάνω στο επίπεδο xy , ίσο με $L_{xy} = \sqrt{L_x^2 + L_y^2}$. Γνωρίζουμε, εξάλλου, και τη γωνία, θ , μεταξύ του \mathbf{L} και του άξονα z , όχι όμως και τη γωνία φ , που θα μας έδινε τη διεύθυνση της L_{xy} πάνω στο επίπεδο xy . Μόνον, αν το διάνυσμα της στροφορμής, \mathbf{L} , γινόταν παράλληλο στον άξονα z , θα ήταν οι L_x και L_y επακριβώς καθορισμένες και ίσες με μηδέν αλλά, όπως είδαμε στην § 4.4.4, αυτό είναι αδύνατον να συμβεί. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μια άλλη μορφή της αρχής της αβεβαιότητας για τη στροφορμή είναι η ακόλουθη:

$$\Delta L_z \Delta \varphi \geq \frac{\hbar}{2} \quad (5.46)$$

την οποία αναφέραμε και στην § 4.4.4.

Μια σχέση αβεβαιότητας, αντίστοιχη των Εξ. (5.39), ισχύει μεταξύ της ενέργειας και του χρόνου:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (5.47)$$

Η σχέση αυτή δεν μπορεί να αποδειχθεί αυστηρά, μέσα στα πλαίσια της **μη σχετικιστικής Κβαντομηχανικής** (*non relativistic quantum mechanics*) που αναπτύξαμε εδώ, όπου θεωρήσαμε τον χρόνο ως μια μεταβλητή τελείως διαφορετική από τις χωρικές συντεταγμένες. Ενώ, δηλαδή, περιγράψαμε τις χωρικές συντεταγμένες ως τελεστές που δρουν επάνω στις κυματοσυναρτήσεις, ο χρόνος ήταν απλώς μια παράμετρος, ένας κοινός αριθμός. Και, ως κοινός αριθμός, θα πρέπει να αντιμετωπίζεται με όλους τους τελεστές, ενώ η Εξ. (5.37), από την οποία θα έπρεπε να προκύψει η Εξ. (5.47), αποδείχθηκε μόνο για τελεστές που δεν αντιμετωπίζονται. Για να προκύψει η Εξ. (5.47) ως συνέπεια της (5.37), θα πρέπει να εργαστούμε στα πλαίσια της σχετικιστικής μηχανικής και να θεωρήσουμε τον **χωρόχρονο ως τετραδιάνυσμα**, που περιλαμβάνει ως συνιστώσα του και τον χρόνο.

Δεν θα ασχοληθούμε εδώ περισσότερο με αυτό το θέμα, θα προσπαθήσουμε όμως να ερμηνεύσουμε τη φυσική σημασία της Εξ. (5.47). Στην ουσία, η σχέση αυτή θέτει έναν περιορισμό ως προς την ακρίβεια (ΔE), με την οποία μπορεί να μετρηθεί η ενέργεια, E , μέσα σε ένα περιορισμένο χρονικό διάστημα, Δt . Αν η κατάσταση που μετράμε είναι σταθερή, τότε μπορούμε να μετρήσουμε την ενέργειά της με μεγάλη ακρίβεια, εφόσον δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς τον χρόνο που έχουμε στη διάθεσή μας για τη μέτρηση. Ας υποθέσουμε, όμως, ότι η κατάσταση είναι ασταθής, με μέσο χρόνο ζωής τ . Τότε ο χρόνος που διαθέτουμε για τη μέτρηση της ενέργειας είναι περιορισμένος και ίσος με τ . Υπάρχει, κατά συνέπεια, μια αβεβαιότητα, ΔE , ως προς τον προσδιορισμό της ενέργειας, που δίνεται ακριβώς από την Εξ. (5.47), δηλαδή:

$$\Delta E \cong \frac{\hbar}{\tau} \quad (5.48)$$

Στην πράξη, προσδιορίζουμε τις ενεργειακές στάθμες με φασματοσκοπικές μεθόδους, μετρώντας τη συχνότητά τους, ω . Από την Εξ. (5.48) συνεπάγεται η σχέση:

$$\Delta \omega \cong \frac{1}{\tau} \quad (5.49)$$

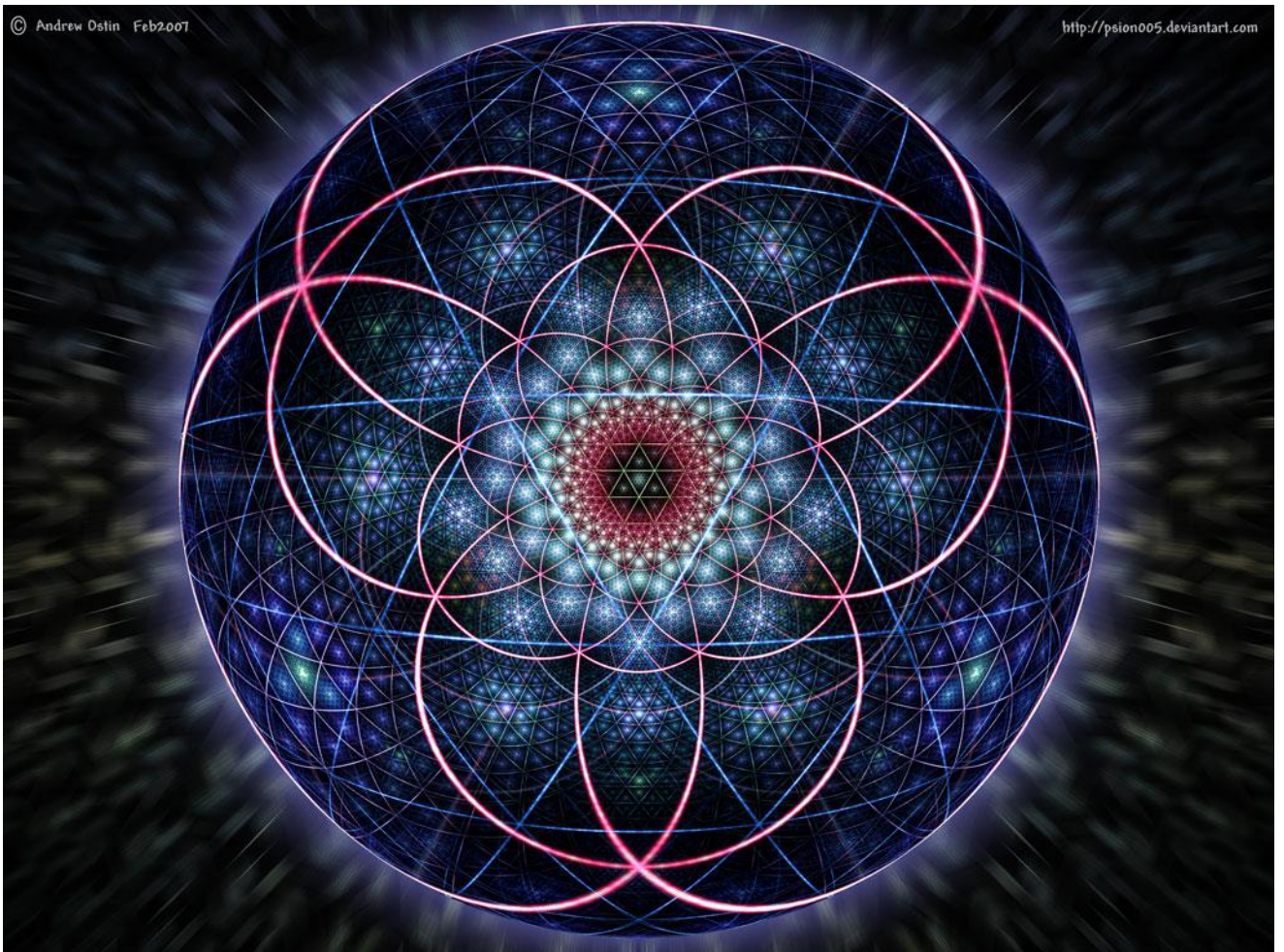
όπου ω είναι η γωνιακή συχνότητα της παρατηρούμενης φασματικής γραμμής. Η Εξ. (5.49) μάς λέει ότι, αν η ενεργειακή στάθμη έχει έναν περιορισμένο χρόνο ζωής, τ , τότε η φασματική γραμμή έχει, υποχρεωτικά, σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας, ένα πεπερασμένο (μη μηδενικό) πλάτος, $\Delta \omega$, το οποίο είναι τουλάχιστον ίσο με αυτό που δίνεται από την Εξ. (5.49). Στην ατομική (οπτική) φασματοσκοπία η διαπλάτυνση αυτή είναι αμελητέα· ο τυπικός χρόνος ζωής, τ , μιας ατομικής ενεργειακής στάθμης είναι περίπου 10^{-8} s, που δίνει ένα εύρος, ΔE , ίσο με $6,6 \times 10^{-8}$ eV, το οποίο αντιστοιχεί στο 1/10 περίπου της διαπλάτυνσης της οφειλόμενης σε άλλα αίτια.

Τελειώνουμε το Κεφάλαιο αυτό με μια φράση του ίδιου του Heisenberg (1958), σχετικά με την αδυναμία μας να παρατηρήσουμε την πορεία ενός γεγονότος στην Κβαντομηχανική:

If we want to describe what happens in an atomic event, we have to realize that the word "happens" can only apply to the observation, not to the state of affairs between two observations. Heisenberg (1958). (Αν θέλουμε να περιγράψουμε τι συμβαίνει σε ένα ατομικό γεγονός, πρέπει να συνειδητοποιήσουμε ότι η λέξη "συμβαίνει" μπορεί να εφαρμοστεί μόνο στην ίδια την παρατήρηση, και όχι στην κατάσταση μεταξύ δύο παρατηρήσεων).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI

ΑΤΟΜΑ ΜΕ ΠΟΛΛΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI

ΑΤΟΜΑ ΜΕ ΠΟΛΛΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ

6.1 Προσδιορισμός ηλεκτρονιακών καταστάσεων

Μέχρι τώρα, ασχοληθήκαμε με “υδρογονοειδή” άτομα, άτομα δηλαδή τα οποία, ανεξαρτήτως του φορτίου του πυρήνα, περιέχουν μόνον ένα περιφερειακό ηλεκτρόνιο. Όπως είδαμε στην § 4.4.6, η κατάσταση περιπλέκεται όσο προστίθενται περισσότερα ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα. Αυτό οφείλεται, αφενός στο γεγονός ότι τα προστιθέμενα ηλεκτρόνια θωρακίζουν το ηλεκτροστατικό πεδίο του πυρήνα και, αφετέρου, στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Η εξίσωση *Schrödinger* για άτομα με περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια δεν μπορεί να λυθεί αυστηρά, ούτε καν για ένα άτομο με δύο ηλεκτρόνια, όπως είναι το άτομο του ηλίου (He), ακριβώς εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους. Με βάση, όμως, τις μέχρι τώρα γνώσεις μας, θα προσπαθήσουμε να δούμε πώς μπορούμε να δημιουργήσουμε και να περιγράψουμε άτομα με περισσότερα ηλεκτρόνια.

Υπενθυμίζουμε (βλ. § 4.2.1.6) ότι οι καταστάσεις με διαφορετικά l συμβολίζονται, αντιστοίχως με τα γράμματα s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), g ($l = 4$), κ.ο.κ, αλφαβητικά. Τις ίδιες ονομασίες έχουν και οι αντίστοιχοι υποφλοιοί. Για παράδειγμα, ο υποφλοιός $1s$ έχει $n = 1$, $l = 0$, ο $3d$ έχει $n = 3$, $l = 2$ κλπ. Για να συμβολίσουμε τον αριθμό των ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε μια ορισμένη κατάσταση, χρησιμοποιούμε και έναν εκθέτη, ίσο με αυτόν τον αριθμό. Για παράδειγμα το σύμβολο $4p^3$ σημαίνει ότι έχουμε 3 ηλεκτρόνια στον υποφλοιό $4p$ ($n = 4$, $l = 1$).

Στα άτομα με περισσότερα ηλεκτρόνια δεν έχουμε, βέβαια, τις ίδιες ενεργειακές στάθμες με το άτομο του υδρογόνου, οι καταστάσεις όμως των ηλεκτρονίων μπορούν να περιγραφούν με το ίδιο ή παρόμοιο σύνολο κβαντικών αριθμών και συμβόλων.

Υπενθυμίζουμε ότι ο αριθμός των καταστάσεων, g_n , που αντιστοιχούν σε έναν φλοιό με πρωτεύοντα κβαντικό αριθμό n , είχε βρεθεί στην § 4.2.4 ίσος με:

$$g_n = \sum_0^{n-1} (2l + 1) = \frac{2n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (4.51)$$

Αν ληφθεί όμως υπόψη και ο κβαντικός αριθμός του σπιν, m_s , (§ 4.5), ο οποίος μπορεί να πάρει μόνο δύο τιμές, συγκεκριμένα $\frac{1}{2}$ και $-\frac{1}{2}$, ο συνολικός αριθμός καταστάσεων που αντιστοιχούν σε κάθε στάθμη (ή φλοιό) με κβαντικό αριθμό n , θα είναι ίσος με $2g_n$, ήτοι:

$$2g_n = 2 \sum_0^{n-1} (2l + 1) = 2n(n-1) + 2n = 2n^2 \quad (6.1)$$

Από την εξέταση του φάσματος ενός ατόμου, μπορούμε, κατ' αρχήν, να προσδιορίσουμε τις διάφορες ενεργειακές στάθμες και τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς, όπως είδαμε στην § 4.3 για το φάσμα του υδρογόνου. Θα περίμενε κανείς ότι, στα φάσματα ατόμων με περισσότερα ηλεκτρόνια, θα παρατηρούσαμε όλες τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις που βρήκαμε για το άτομο του υδρογόνου. Όταν όμως προσπαθήσουμε να καταγράψουμε πειραματικά τα φάσματα τέτοιων ατόμων, θα διαπιστώσουμε ότι ορισμένες γραμμές λείπουν. Για παράδειγμα, στο άτομο του λιθίου (Li), που έχει τρία ηλεκτρόνια, δεν παρατηρείται καμία μετάβαση από τη στάθμη $n = 2$ προς τη στάθμη με $n = 1$, παρ' όλο που δεν απαγορεύεται από τους κανόνες επιλογής. Αυτό θα πρέπει να σημαίνει ότι η στάθμη $n = 1$ είναι, κατά κάποιον τρόπο, “συμπληρωμένη”, και δεν μπορεί να “χωρέσει” και άλλο ένα ηλεκτρόνιο.

Θα περιμέναμε, εξάλλου, ότι, αν το άτομο βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση, όλα τα περιφερειακά του ηλεκτρόνια θα είχαν συσσωρευτεί στην κατώτατη ενεργειακή στάθμη, με $n = 1$,

και ότι οι ιδιότητες των ατόμων θα μεταβάλλονταν ομαλά, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Η εμπειρία μας, όμως, όπως και όλα τα πειραματικά αποτελέσματα, δείχνουν ότι κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει.

Πράγματι, από χημικής απόψεως, υπάρχουν άτομα τελείως αδρανή, όπως τα ευγενή αέρια (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), άτομα πολύ ενεργά, όπως τα αλκάλια (Li, K, Na, Rb, Cs) και τα αλογόνα (F, Cl, Br, I), καθώς και ενδιάμεσες καταστάσεις, όπως οι αλκαλικές γαίες (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). Για παράδειγμα, τα στοιχεία Νέον (Ne, $Z = 10$), φθόριο (F, $Z = 9$) και νάτριο (Na, $Z = 11$), αν και έχουν τόσο γειτονικούς ατομικούς αριθμούς, εμφανίζουν εξαιρετικά διαφορετικές χημικές ιδιότητες.

Αλλά και, από απόψεως μαγνητικής και ηλεκτρικής συμπεριφοράς, οι διαφορές μεταξύ γειτονικών στοιχείων μοιάζουν ανεξήγητες. Το νικέλιο (Ni, $Z = 28$) έχει αξιοσημείωτες μαγνητικές ιδιότητες και δεν είναι ιδιαίτερα καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, ενώ ο χαλκός (Cu, $Z = 29$) είναι εξαιρετικός ηλεκτρικός αγωγός, χωρίς όμως μαγνητικές ιδιότητες. Αυτές οι έντονες μεταβολές των ιδιοτήτων μεταξύ στοιχείων με τόσο γειτονικούς ατομικούς αριθμούς, άρα και με τόσο γειτονικούς αριθμούς περιφερειακών ηλεκτρονίων, δείχνουν ότι δεν μπορούμε να υποθέσουμε ότι όλα τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

Ο κανόνας που απαγορεύει στα ηλεκτρόνια να συσσωρευτούν στην κατάσταση $1s$ προτάθηκε από τον *Wolfgang Pauli* το 1925, με βάση τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις που παρατηρούσε στα φάσματα εκπομπής των διαφόρων στοιχείων, και είναι γνωστός ως **Απαγορευτική αρχή του Pauli** (*Pauli exclusion principle*). Για να ερμηνεύσουμε όμως αυτή την αρχή, θα πρέπει πρώτα να μελετήσουμε τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να διευθετηθούν τα ηλεκτρόνια στους διάφορους φλοιούς και υποφλοιούς, γύρω από τον πυρήνα.

6.2 Πανομοιότυπα σωματίδια

6.2.1 Αρχή της μη διάκρισης

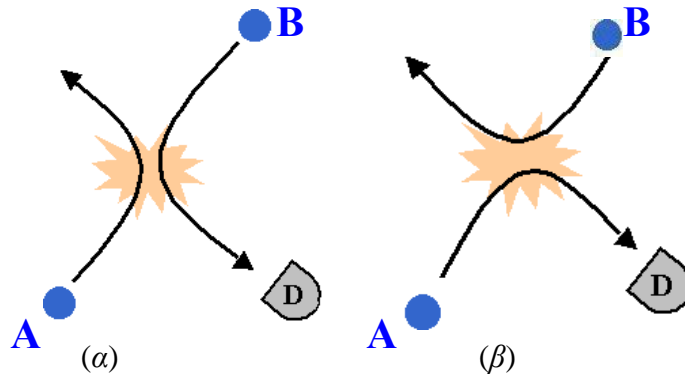
Σύμφωνα με την Κλασική Φυσική, ακόμη και αν δύο σωματίδια είναι πανομοιότυπα (*identical particles*), έχουν δηλαδή τις ίδιες φυσικές ιδιότητες (μάζα, σχήμα, διαστάσεις, φορτίο, κτλ.), μπορούμε πάντα να τα ξεχωρίσουμε, προσδιορίζοντας τη θέση τους ή την τροχιά που ακολουθεί το κάθε ένα από αυτά. Από τη στιγμή που μπορούμε να βρούμε τη θέση του καθενός με απόλυτη ακρίβεια, δεν θα υπάρχει καμία αμφισβήτηση για το ποιο σωματίδιο είναι ποιο.

Στην Κβαντική Μηχανική, όμως, η δυνατότητα αυτή δεν υπάρχει, γιατί τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένες θέσεις και, επομένως, δεν είναι δυνατόν να γνωρίζουμε ακριβώς πού βρίσκονται κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο μετρήσεων. Η κίνησή τους περιγράφεται από κυματοσυναρτήσεις, οι οποίες μας δίνουν μόνο την πιθανότητα να τα βρούμε σε κάποια θέση, όχι όμως και την ακριβή θέση τους. Καθώς περνάει ο χρόνος, οι κυματοσυναρτήσεις αυτές έχουν συνήθως την τάση να απλώνονται και να υπερκαλύπτονται. Από τη στιγμή που συμβαίνει κάτι τέτοιο, είναι πλέον αδύνατο να υπολογίσουμε ποιο σωματίδιο θα είναι σε ποια θέση, σε μια επόμενη μέτρηση. Αυτό σημαίνει ότι, στην Κβαντομηχανική, τα σωματίδια δεν μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους ή, αλλιώς, είναι **μη διακρίσιμα** (*indistinguishable*). Η πρόταση αυτή αποτελεί την **αρχή της μη διάκρισης** (*indistinguishability principle*), η οποία μπορεί να διατυπωθεί και ως εξής:

Δύο καταστάσεις που διαφέρουν μόνον ως προς την ανταλλαγή δύο πανομοιότυπων σωματιδίων αντιπροσωπεύουν, στην πραγματικότητα, την ίδια ακριβώς κατάσταση.

Με άλλα λόγια, δεν έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίσουμε τη μία κατάσταση από την άλλη. Αν, για παράδειγμα, δύο σωματίδια έλθουν τόσο κοντά το ένα στο άλλο, ώστε οι κυματοσυναρτήσεις τους να αλληλεπικαλύπτονται, και μετά αποχωριστούν και πάλι, θα είναι τελείως αδύνατο να πούμε μετά ποιο από τα δύο ηλεκτρόνια ήρθε από δεξιά και ποιο από αριστερά. Ένα τέτοιο παράδειγμα βλέπουμε στο Σχ. 6.1, στο οποίο ανιχνεύουμε, με τον ανιχνευτή D, το ένα από

τα δύο σκεδαζόμενα σωματίδια, αλλά δεν ξέρουμε ποιο από τα δύο είναι, το A ή το B, αφού δεν έχουμε τη δυνατότητα να παρακολουθήσουμε την τροχιά τους.



Σχήμα 6.1 Δύο πανομοιότυπα σωματίδια, A και B, συναντώνται και σκεδαζονται μεταξύ τους. Σε ορθή γωνία, ως προς την αρχική τροχιά του σωματιδίου A, έχουμε τοποθετήσει έναν ανιχνευτή, D, ο οποίος καταγράφει τα σκεδαζόμενα σωματίδια. Εφόσον αυτά είναι πανομοιότυπα και, σύμφωνα με την Κβαντική Μηχανική, δεν έχουμε τη δυνατότητα να παρακολουθήσουμε την τροχιά τους, δεν γνωρίζουμε αν αυτό που ανιχνεύουμε είναι το A ή το B.

Την ίδια δυσκολία έχουμε, όταν προσπαθούμε να περιγράψουμε την κυματοσυνάρτηση του ατόμου του ηλίου (He), το οποίο έχει δύο ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα. Έστω ότι τα δύο ηλεκτρόνια βρίσκονται στις καταστάσεις (που είναι λύσεις της Εξίσωσης *Schrödinger* για το άτομο του υδρογόνου) με κβαντικούς αριθμούς n, l, m_l και n', l', m_l' , αντιστοίχως. Η κυματοσυνάρτηση του ενός ηλεκτρονίου θα είναι:

$$\psi_a(1) = R_{nl}(r_1)Y_{lm_l}(\theta_1, \varphi_1) \quad (6.2)$$

και του άλλου

$$\psi_b(2) = R_{n'l'}(r_2)Y_{l'm_l'}(\theta_2, \varphi_2) \quad (6.3)$$

όπου τα a και b συμβολίζουν διαφορετικές τριάδες κβαντικών αριθμών, n, l, m . Διευκρινίζουμε, για να μη γίνεται σύγχυση, ότι οι δύο πιο πάνω κυματοσυναρτήσεις υπονοούν ότι το ηλεκτρόνιο που έχει την κβαντική κατάσταση a (n, l, m_l), βρίσκεται στη θέση 1 (r_1, θ_1, φ_1), και το ηλεκτρόνιο που έχει την κβαντική κατάσταση b (n', l', m_l'), βρίσκεται στη θέση 2 (r_2, θ_2, φ_2).

Έστω ότι η ψ_{12} παριστάνει τη συνδυασμένη κατάσταση, στην οποία το ηλεκτρόνιο 1, με κβαντική κατάσταση a , είναι στη θέση (r_1, θ_1, φ_1) και το ηλεκτρόνιο 2, με κβαντική κατάσταση b , στη θέση (r_2, θ_2, φ_2). Αντιστοίχως, η ψ_{21} θα παριστάνει την κατάσταση στην οποία το ηλεκτρόνιο 1 είναι στη θέση (r_2, θ_2, φ_2), και το ηλεκτρόνιο 2 στη θέση (r_1, θ_1, φ_1). Αν ανταλλάξουμε τις θέσεις των ηλεκτρονίων, μεταπίπτουμε από την κατάσταση ψ_{12} στην κατάσταση ψ_{21} . Εφόσον όμως τα δύο σωματίδια είναι πανομοιότυπα, η ψ_{12} θα πρέπει να αντιπροσωπεύει την ίδια ακριβώς κατάσταση με την ψ_{21} . Επομένως, η πιθανότητα να συναντήσουμε την κατάσταση που περιγράφεται από τη ψ_{12} θα πρέπει να είναι ίση με την πιθανότητα να συναντήσουμε εκείνη που περιγράφεται από την ψ_{21} . Θα πρέπει, δηλαδή

$$|\psi_{12}|^2 = |\psi_{21}|^2 \quad (6.4)$$

Αυτό σημαίνει ότι, μεταξύ των δύο κυματοσυναρτήσεων, ψ_{12} και ψ_{21} , θα ισχύει η σχέση:

$$\psi_{12} = \pm \psi_{21} \quad (6.5)$$

Το πρόσημο (+) αντιστοιχεί σε μια κυματοσυνάρτηση που είναι **συμμετρική** ως προς την ανταλλαγή των σωματιδίων 1 και 2, ενώ το πρόσημο (-) αντιστοιχεί σε μια κυματοσυνάρτηση που είναι **αντισυμμετρική** ως προς την ανταλλαγή των δύο σωματιδίων. Εύκολα διαπιστώνουμε ότι το

γινόμενο ψ_1, ψ_2 δεν αντιστοιχεί ούτε σε συμμετρική, ούτε σε αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση, όταν οι δύο τριάδες n, l, m είναι διαφορετικές. Μπορούμε όμως να κατασκευάσουμε έναν συνδυασμό των γινομένων αυτού του τύπου, που θα μας δώσει μία συμμετρική και μία αντισυμμετρική συνάρτηση. Χωρίς μεγάλη δυσκολία, καταλήγουμε στον συνδυασμό

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (6.6)$$

όπου, και πάλι, το πρόσημο (+) αντιστοιχεί στη συμμετρική κυματοσυνάρτηση, ψ_Σ , και το πρόσημο (-) στην αντισυμμετρική, ψ_Λ . (Ο συντελεστής $1/\sqrt{2}$ χρησιμεύει στην κανονικοποίηση της κυματοσυνάρτησης, ψ , δοθέντος ότι οι $\psi(1)$ και $\psi(2)$ είναι κανονικοποιημένες). Μπορούμε, πράγματι, εύκολα να διαπιστώσουμε ότι:

$$\psi_\Sigma(1,2) = \psi_\Sigma(2,1) \quad \text{ενώ} \quad \psi_\Lambda(1,2) = -\psi_\Lambda(2,1) \quad (6.7)$$

με άλλα λόγια, η ψ_Λ αλλάζει πρόσημο όταν τα δύο ηλεκτρόνια ανταλλάξουν τις θέσεις τους, ενώ η ψ_Σ παραμένει αναλλοίωτη.

Από μια μεγάλη σειρά πειραματικών αποτελεσμάτων έχει γίνει φανερό ότι και οι δύο τύποι κυματοσυναρτήσεων συναντώνται στη φύση. Και έχει, επιπλέον, διαπιστωθεί ότι, το αν η συνδυασμένη κυματοσυνάρτηση είναι συμμετρική ή αντισυμμετρική, ως προς την ανταλλαγή των σωματιδίων, εξαρτάται μόνον από το σπιν των θεωρούμενων σωματιδίων. *Αν το σπιν είναι ακέραιο (φωτόνια, σωματίδια α , π-μεσόνια), η κυματοσυνάρτηση είναι συμμετρική, ενώ αν είναι ημιπεριττό (ηλεκτρόνια, πρωτόνια, νετρόνια), η κυματοσυνάρτηση είναι αντισυμμετρική.*

Για να δούμε τώρα τι συμβαίνει όταν και τα δύο ηλεκτρόνια του ίδιου ατόμου βρίσκονται στην ίδια κβαντική κατάσταση, ας πούμε την a . Βλέπουμε αμέσως ότι η *αντισυμμετρική* κυματοσυνάρτηση, που ισχύει για τα ηλεκτρόνια, μηδενίζεται σε αυτήν περίπτωση. Έχουμε πράγματι:

$$\psi_\Lambda(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(2)\psi_a(1)] = 0 \quad (6.8)$$

Η απαίτηση, λοιπόν, να είναι η κυματοσυνάρτηση αντισυμμετρική ταυτίζεται με την απαγόρευση να βρίσκονται δύο ηλεκτρόνια, του ίδιου ατόμου, στην ίδια ακριβώς κβαντική κατάσταση, να έχουν δηλαδή την ίδια τριάδα κβαντικών αριθμών, n, l, m_l . Εδώ, έχουμε αγνοήσει, προς το παρόν, το σπιν του ηλεκτρονίου.

Αν τώρα εισαγάγουμε και το σπιν, η συνολική κυματοσυνάρτηση θα εξαρτάται και από τον κβαντικό αριθμό του σπιν, m_s , ο οποίος, όπως γνωρίζουμε, μπορεί να πάρει τις τιμές $1/2$ και $-1/2$. Η συνολική κυματοσυνάρτηση, $\psi_{nlm_l m_s}$, μπορεί να χωριστεί σε μια συνάρτηση, ψ_{nlm_l} , των χωρικών συντεταγμένων, με άλλα λόγια των κβαντικών αριθμών n, l, m_l , και σε μία του σπιν, u_{m_s} , άρα του κβαντικού αριθμού m_s , θα έχει δηλαδή τη μορφή:

$$\psi_{nlm_l m_s} = \psi_{nlm_l} u_{m_s} \quad (6.9)$$

Συμμετρικές καταστάσεις του σπιν, για δύο ηλεκτρόνια, υπάρχουν οι εξής τρεις:

- (α) Και τα δύο με σπιν παράλληλα και $m_s = 1/2$, που συμβολίζεται ως $s_+(1)s_+(2)$
- (β) Και τα δύο με σπιν παράλληλα, αλλά $m_s = -1/2$, που συμβολίζεται ως $s_-(1)s_-(2)$
- (γ) Η συμμετρική συνάρτηση που μπορούμε να κατασκευάσουμε, με δύο σπιν αντιπαράλληλα, σύμφωνα με την Εξ. (6.6), δηλαδή η

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [s_+(1)s_-(2) + s_+(2)s_-(1)] \quad (6.10)$$

Αντισυμμετρική κατάσταση του σπιν υπάρχει μόνο μία, που κατασκευάζεται επίσης με δύο σπιν αντιπαράλληλα, και είναι η

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[s_+(1)s_-(2) - s_+(2)s_-(1)] \quad (6.11)$$

Ο συντελεστής $1/\sqrt{2}$ χρησιμεύει κι εδώ στην κανονικοποίηση της κυματοσυνάρτησης.

Οι τρεις πρώτες καταστάσεις, που αντιστοιχούν σε συμμετρικές καταστάσεις του σπιν, έχουν κβαντικό αριθμό του σπιν $s = 1$ (αφού τα σπιν των δύο ηλεκτρονίων προστίθενται), και αναφέρονται συνήθως ως **τριπλές καταστάσεις** (*triplet states*), ενώ η τέταρτη, (στην οποία τα σπιν των ηλεκτρονίων αλληλοαναιρούνται), έχει κβαντικό αριθμό του σπιν $s = 0$ και αναφέρεται ως **απλή κατάσταση** (*singlet state*)

Για να είναι η συνολική κυματοσυνάρτηση αντισυμμετρική, θα πρέπει, όταν η $\psi_{n l m_l}$ είναι συμμετρική, η u_{m_s} να είναι αντισυμμετρική, και αντιστρόφως, έτσι ώστε το γινόμενο τους να είναι αντισυμμετρικό. Για δύο ηλεκτρόνια, λοιπόν, στις καταστάσεις $a(n, l, m_l)$ και $b(n', l', m_l')$, θα έχουμε τις εξής αντισυμμετρικές συνολικές κυματοσυναρτήσεις:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot [s_+(1)s_+(2)] \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot [s_-(1)s_-(2)] \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[s_+(1)s_-(2) + s_+(2)s_-(1)] \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[s_+(1)s_-(2) - s_+(2)s_-(1)] \end{aligned}$$

Στις πρώτες τρεις, η χωρική κυματοσυνάρτηση είναι αντισυμμετρική και η του σπιν συμμετρική (*triplet state*), ενώ στην τέταρτη, η χωρική είναι συμμετρική και η του σπιν αντισυμμετρική (*singlet state*). Βλέπουμε αμέσως ότι, αν η τριάδα των κβαντικών αριθμών, n, l, m_l , είναι η ίδια και για τα δύο ηλεκτρόνια (δηλαδή αν $a = b$), τότε η μόνη κυματοσυνάρτηση που δεν μηδενίζεται είναι η ψ_4 , στην οποία η συνάρτηση των χωρικών συντεταγμένων είναι συμμετρική, αλλά τα σπιν των δύο ηλεκτρονίων είναι αντιπαράλληλα. Αυτό σημαίνει ότι το ένα ηλεκτρόνιο έχει $m_s = +\frac{1}{2}$ και το άλλο $m_s = -\frac{1}{2}$. Με άλλα λόγια, για να βρεθούν δύο, ή περισσότερα, ηλεκτρόνια μέσα στο ίδιο άτομο, θα πρέπει, υποχρεωτικά, να έχουν διαφορετική τετράδα κβαντικών αριθμών n, l, m_l, m_s .

6.2.2 Απαγορευτική αρχή του Pauli

Η πιο πάνω πρόταση δεν είναι τίποτα άλλο από την **Απαγορευτική αρχή του Pauli** (*Pauli exclusion principle*), την οποία αναφέραμε, χωρίς αιτιολόγηση, στην § 6.1. Σύμφωνα λοιπόν με την αρχή αυτή:

Δύο ηλεκτρόνια μέσα στο ίδιο άτομο δεν μπορούν να καταλαμβάνουν την ίδια ακριβώς κβαντική κατάσταση, δεν είναι δηλαδή δυνατόν να περιγράφονται από την ίδια κυματοσυνάρτηση, $\psi_{n l m_l m_s}$ ή, αλλιώς, από την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών, n, l, m_l, m_s .

Αν βρίσκονται σε μια κατάσταση με τα ίδια n, l, m_l , θα πρέπει, υποχρεωτικά, να έχουν αντίθετα σπιν, δηλαδή $+\frac{1}{2}$ και $-\frac{1}{2}$, αντιστοίχως.

Στον Πίνακα 6.1, που ακολουθεί, δίνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά φλοιό και υποφλοιό.

Ο Πίνακας αυτός έχει ληφθεί, για λόγους ιστορικούς και μόνο, από το βιβλίο *Ατομική και Πυρηνική Φυσική* του Κ.Δ. Αλεξόπουλου, καθηγητή Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών (Αθήνα, 1956).

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 6.1								
ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΝΑ ΦΛΟΙΟΝ								
n	l	m _l	m _s	*Υποφλοιός	Αριθμός ηλεκτρονίων ανά υποφλοιόν	Συμβολισμός καταστάσεως των ηλεκτρονίων	Φλοιός	Αριθμός ηλεκτρονίων ανά φλοιόν
1	0	0	+1/2	—	—	1s	K	2
1	0	0	-1/2	—	—			
2	0	0	+1/2	L _I	2	2s		
2	0	0	-1/2					
2	1	0	+1/2	L _{II}	2		L	8
2	1	0	-1/2					
2	1	1	+1/2	L _{III}	4	2p		
2	1	1	-1/2					
2	1	-1	+1/2					
2	1	-1	-1/2					
3	0	0	+1/2	M _I	2	3s		
3	0	0	-1/2					
3	1	0	+1/2	M _{II}	2			
3	1	0	-1/2					
3	1	1	+1/2	M _{III}	4	3p		M
3	1	1	-1/2					
3	1	-1	+1/2					
3	1	-1	-1/2					
3	2	1	+1/2	M _{IV}	4			
3	2	1	-1/2					
3	2	-1	+1/2					
3	2	-1	-1/2					
3	2	2	+1/2	M _V	6	3d		18
3	2	2	-1/2					
3	2	-2	+1/2					
3	2	-2	-1/2					
3	2	0	+1/2					
3	2	0	-1/2					

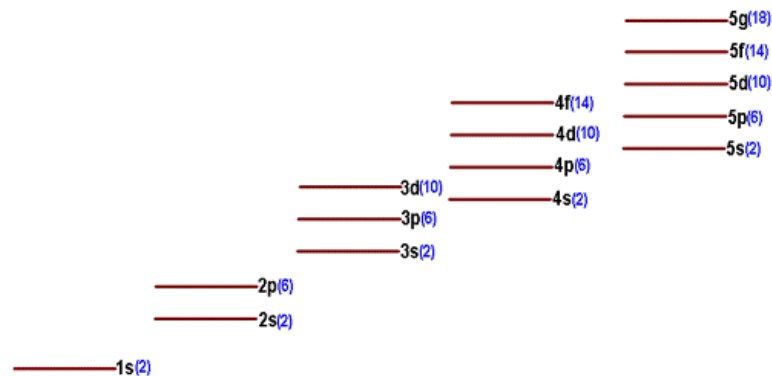
Παρατήρηση Η απαγορευτική αρχή του *Pauli*, όσον αφορά στα ηλεκτρόνια, εφαρμόζεται σε οποιοδήποτε σύστημα (π.χ. μόρια, κρύσταλλοι, μέταλλα), και όχι μόνο στα άτομα. Εξάλλου, όπως αναφέρθηκε στην § 6.2.1, η αρχή αυτή δεν ισχύει μόνο για τα ηλεκτρόνια, αλλά για όλα τα σωματίδια με ημιακέραιο ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$) σπιν (π.χ. πρωτόνια, πυρήνες He^3) τα οποία και αποκαλούνται *φερμιόνια*, επειδή υπακούουν στην κατανομή *Fermi-Dirac* (βλ. και http://www.physics.ntua.gr/cv/Statistiki_Amalia_Konsta.pdf, § 8.2.3 και 8.3.3). Στη γενικότερή της μορφή έχει την εξής διατύπωση: Δύο πανομοιότυπα φερμιόνια δεν μπορούν να καταλαμβάνουν ταυτόχρονα την ίδια κβαντική κατάσταση. (βλ. και https://en.wikipedia.org/wiki/Pauli_exclusion_principle). Στην περίπτωση των ηλεκτρονίων γύρω από ένα άτομο, η αρχή αυτή διατυπώνεται, προφανώς, με τον τρόπο που αναφέραμε πιο πάνω.

6.3 Συμπλήρωση ηλεκτρονιακών καταστάσεων – Περιοδικό σύστημα

Ακολουθώντας την απαγορευτική αρχή του *Pauli*, τα ηλεκτρόνια συμπληρώνουν τους υποφλοιούς κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας, σύμφωνα με το Σχ. 4.11 που περιγράψαμε στην § 4.4.6 και τον Πίνακα 6.1. Στο άτομο του υδρογόνου (H), το μοναδικό του ηλεκτρόνιο μπορεί να είναι σε μία από τις δύο ενεργειακά κατώτερες καταστάσεις που προσφέρονται. Πράγματι, αφού $n=1$, έχουμε (Εξ. 6.1) $2n^2 = 2$ καταστάσεις: μία κατάσταση με $l = 0, m_l = 0, m_s = +1/2$ και μία με τα ίδια l και m_l , αλλά με $m_s = -1/2$. Έχουμε λοιπόν στο υδρογόνο: $1s^1$.

Στο άτομο του ηλίου (He), τα δύο του ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν και τις δύο διαθέσιμες καταστάσεις με $n = 1$, έχουμε δηλαδή: $1s^2$. Στο άτομο του λιθίου (Li), που έχει τρία ηλεκτρόνια, το τρίτο δεν χωράει στον φλοιό K ($n = 1$), εγκαθίσταται επομένως στην αμέσως επόμενη ενεργειακά κατάσταση, δηλαδή την $n = 2, l = 0, m_l = 0$, και $m_s = +1/2$ ή $-1/2$. Θα έχουμε δηλαδή: $1s^2, 2s^1$. Το επόμενο στοιχείο είναι το βηρύλλιο (Be) με τέσσερα ηλεκτρόνια. Όπως είναι αναμενόμενο, το τέταρτο ηλεκτρόνιο θα καταλάβει τη μόνη διαθέσιμη κατάσταση στον υποφλοιό 2s, αυτή με $n = 2, l = 0, m_l = 0$, και m_s αντίθετο από του άλλου ηλεκτρονίου, που βρίσκεται στον ίδιο υποφλοιό. Θα έχουμε δηλαδή: $1s^2, 2s^2$.

Το φθόριο (F), που έχει 9 ηλεκτρόνια, αντιστοιχεί στη δομή $1s^2, 2s^2, 2p^5$, περισεύει, επομένως, μια κενή θέση στον 2p, ενώ το νάτριο (Na), με 11 ηλεκτρόνια, αντιστοιχεί στη δομή $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$, έχει επομένως ένα μοναχικό ηλεκτρόνιο στον 3s. Καθώς προχωράμε σε ανώτερες τιμές του n , οι υποφλοιοί αρχίζουν να διασταυρώνονται, από ενεργειακής απόψεως, όπως δείξαμε στο Σχ. 4.11. Έτσι, κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας, οι υποφλοιοί ακολουθούν την ακόλουθη κατάταξη: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, \dots$. Το Σχ. 6.2 δείχνει ξανά την ενεργειακή αυτή κατάταξη μέχρι το $n = 5$.



Σχήμα 6.2 Ενεργειακή κατάταξη των ηλεκτρονικών υποφλοίων μέχρι το $n = 5$.

Λόγω της πολυπλοκότητας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων, είναι αδύνατον να υπολογιστεί θεωρητικά η ενεργειακή αυτή κατάταξη. Τα δεδομένα που απεικονίζονται στα Σχ. 4.11

και 6.2, καθώς και η σειρά αυξανόμενης ενέργειας των υποφλοιών, που αναφέρεται αμέσως πιο πάνω, έχουν προσδιοριστεί πειραματικά.

Κάθε φορά που συμπληρώνεται τελείως ο εξωτερικός υποφλοιός p , προκύπτει ένα ευγενές αέριο: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, με αντίστοιχο αριθμό ηλεκτρονίων 2, 10, 18, 36, 54, 86. Τα ευγενή αέρια είναι, γι' αυτόν τον λόγο, χημικά αδρανή και, επειδή οι στροφορμές των ηλεκτρονίων τους αλληλοαναιρούνται, έχουν και μηδενική μαγνητική ροπή.

Τα στοιχεία που χρειάζονται ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο, για να συμπληρώσουν τον εξωτερικό τους υποφλοιό, είναι τα αλογόνα: F, Cl, Br, I, At, με αντίστοιχο αριθμό ηλεκτρονίων 9, 17, 35, 53, 85. Είναι εξαιρετικά ενεργά από χημικής απόψεως, γιατί επιδιώκουν να συμπληρώσουν τον εξωτερικό τους υποφλοιό, και έχουν “σθένος” (valence) -1 .

Από την άλλη μεριά, τα στοιχεία, στα οποία περισσεύει ένα μοναχικό ηλεκτρόνιο στον εξωτερικό υποφλοιό, είναι τα αλκάλια; Li, K, Na, Rb, Cs, με αντίστοιχο αριθμό ηλεκτρονίων 3, 11, 19, 37, 55, 87, (ήτοι δύο ηλεκτρόνια παραπάνω από ό,τι τα αλογόνα και ένα παραπάνω από τα ευγενή αέρια). Είναι επίσης εξαιρετικά ενεργά από χημικής απόψεως και έχουν “σθένος” $+1$, γιατί έχουν την τάση να χάσουν αυτό το περισσευούμενο ηλεκτρόνιο. Είναι προφανές ότι τα αλκάλια, στα οποία περισσεύει ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο, θα εμφανίζουν μια έντονη “επιθυμία” να συνδεθούν με τα αλογόνα, στα οποία λείπει ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο.

Οι αλκαλικές γαίες, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, έχουν δύο ηλεκτρόνια επιπλέον του τελευταίου συμπληρωμένου υποφλοιού, και σθένος $+2$.

Με βάση τον αριθμό των ηλεκτρονίων στις εσωτερικές υποστοιβάδες, μπορούν, να ερμηνευθούν και οι μαγνητικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως, Fe, Co, Ni, κ.τ.λ.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων στους διάφορους φλοιούς και υποφλοιούς, για τα στοιχεία από το υδρογόνο (H) ως το ουράνιο (U), δίνεται στον Πίνακα 6.2, που προέρχεται από τις περιφημες, χειρόγραφες, σημειώσεις⁵⁰ του *Enrico Fermi*, “*Notes on Quantum Mechanics*” (1957). Και, στη μεθεπόμενη σελίδα, παρουσιάζουμε ένα φωτοαντίγραφο δύο σελίδων από αυτές τις σημειώσεις, οι οποίες αναφέρονται, ακριβώς, στα συστήματα πανομοιότυπων σωματιδίων.

Η κατάταξη των χημικών στοιχείων με βάση τον ατομικό αριθμό τους, την ηλεκτρονική δομή και τις επαναλαμβανόμενες χημικές τους ιδιότητες, αποτελεί τον **Περιοδικό Πίνακα ή Περιοδικό Σύστημα των στοιχείων** (https://el.wikipedia.org/wiki/Περιοδικός_πίνακας_των_χημικών_στοιχείων)

Δεν θα επεκταθούμε περισσότερο στο θέμα της ηλεκτρονικής δομής των στοιχείων, ούτε και στη σχέση της δομής αυτής με τις χημικές, τις ηλεκτρικές και τις μαγνητικές τους ιδιότητες, γιατί τα θέματα αυτά δεν εμπίπτουν στα πλαίσια αυτού του μαθήματος. Η περιγραφή τού Περιοδικού Συστήματος και οι ιδιότητες των στοιχείων ανήκουν στο πεδίο της “Ανόργανης Χημείας”, ενώ η μελέτη των ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των διαφόρων υλικών ανήκει στο πεδίο της “Φυσικής στερεάς καταστάσεως” ή, αλλιώς, της “Φυσικής της συμπυκνωμένης ύλης”.

⁵⁰ Ο *Enrico Fermi* δίδασκε επί πολλά χρόνια Κβαντομηχανική, σε διάφορα Πανεπιστήμια των Ηνωμένων Πολιτειών και της Ευρώπης. Όταν άρχισαν να εμφανίζονται οι δημοσιεύσεις του *Schrödinger* στο περιοδικό *Annalen der Physik*, ο *Fermi* τις επεξηγούσε στους σπουδαστές του, σε ιδιωτικά σεμινάρια. Αργότερα, επαναδιατύπωσε μερικές από τις δημοσιεύσεις τού *Dirac* σε μια πιο εύληπτη μορφή, για διδακτικούς λόγους. Όσο περνούσε ο καιρός, τα μαθήματά του γίνονταν όλο και πιο συστηματικά, και οι σπουδαστές του, στα Πανεπιστήμια της Ρώμης, του *Columbia* και του *Chicago*, συνήθιζαν να κρατούν λεπτομερείς σημειώσεις. Στις αρχές του 1954, λιγότερο από έναν χρόνο πριν από τον θάνατό του, ο *Fermi* ξαναέδωσε μια σειρά μαθημάτων Κβαντομηχανικής, στο Πανεπιστήμιο του *Chicago*. Και αυτή τη φορά ετοίμασε ο ίδιος τις σημειώσεις τού μαθήματος του, γράφοντας, με το χέρι, τις περιλήψεις των διαλέξεών του (και αντιγράφοντας τις με μια μέθοδο πρωτόγονης φωτοτυπίας της εποχής εκείνης), τις οποίες μοίραζε στους σπουδαστές του, πριν από κάθε διάλεξη. Οι Πανεπιστημιακές εκδόσεις του Πανεπιστημίου του *Chicago*, ύστερα από πρόταση φίλων και παλαιών σπουδαστών του *Fermi*, αποφάσισαν να εκδώσουν αυτές τις χειρόγραφες σημειώσεις, σε μια πολύ οικονομική έκδοση (\$ 1,50 το 1961), ώστε να δώσουν τη δυνατότητα σε όλους τους σπουδαστές που το επιθυμούσαν, να τις αποκτήσουν. (“*Notes on Quantum Mechanics*”, *Enrico Fermi*, PHOENIX BOOKS, THE UNIVERISTY OF CHICAGO PRESS, Chicago, Illinois, U.S.A.).

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2

29 - 5

Electron Orbits of Atoms

L =	n=1	n=2		n=3			n=4				n=5					n=6						n=7						
	K	L		M			N				O					P						Q						
	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	6
1 H	1																											
2 He	2																											
3 Li	2	1																										
4 Be	2	2																										
5 B	2	2	1																									
10 Ne	2	2	6																									
11 Na	2	2	6	1																								
12 Mg	2	2	6	2																								
13 Al	2	2	6	2	1																							
18 A	2	2	6	2	6																							
19 K	2	2	6	2	6		1																					
20 Ca	2	2	6	2	6		2																					
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1																					
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2																					
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1																				
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6																				
37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6		1																		
38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6		2																		
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1																	
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2																	
49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1																
54 X	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6																
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						1										
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						2										
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10					1										
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10					2										
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10					2	1									
86 Em	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10					2	6									
87 ---	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10					2	6							1		
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10					2	6							2		
92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3				2	6	1						2		
100 —	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11				2	6	1						2		

30- System with identical particles

generalities.

Case of two ~~identical~~ identical particles

(1) $H \psi(x_1, x_2) = E \psi(x_1, x_2)$
 $H \psi(x_2, x_1) = E \psi(x_2, x_1)$

Therefore $\exists E$ non deg. then

(2) $\psi(x_1, x_2) = k \psi(x_2, x_1)$

~~But~~ $\psi(x_1, x_2) = k \psi(x_2, x_1) = k^2 \psi(x_1, x_2)$

(3) $k^2 = 1 \quad k = \pm 1$

(4) $\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1)$ (symmetric)

or $\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1)$ (antisymmetric)

If E was deg. two way fail. But instead of two states $\psi(x_1, x_2), \psi(x_2, x_1)$ may choose

$\psi(x_1, x_2) + \psi(x_2, x_1)$ (symmetric)

(5) $\psi(x_1, x_2) - \psi(x_2, x_1)$ (antisymmetric)

Therefore in general,

(6) The e.f.'s of a system with two identical particles may always be taken to be either symmetric or antisymmetric

Theorem. If $\psi(x_1, x_2, \dots)$ is (anti)symmetric, so is $\psi(x_1, x_2, t)$

Because

(7) $H \left\{ \begin{array}{l} \text{sym function} \\ \text{antisym function} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{sym} \\ \text{antisym} \end{array} \right\} \text{ function}$

Then

$\dot{\psi} = \frac{1}{i\hbar} H \psi$ has same symmetry of ψ .

Then proof by induction from t to $t+dt$
Postulate: Some types of particles (electrons, protons, neutrons, neutrinos, ...) have antisymmetric wave functions. Others (photons, pions, ...) have symmetric wave functions.

(9) $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_n) = \pm \psi(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_n)$

(9) + sign for photons, pions, ...
 - sign for electrons, protons, neutrons, ...

Comments: Pauli has proved that:

(10) antisym particles have half odd spin
symmetric " " integral " "

No exception one "known" case consider a particle (e.g. an atom) made of other particles (e.g. some electron, some proton, some neutron), For this type of particle parity is $(-1)^N$ where N is the number of antisymmetric

(11) $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_n)$ is $(-1)^N$ where N is the number of antisymmetric

Για να αποκτήσουμε μια ιδέα για την εξαιρετικά ιδιόμορφη δομή ενός ατόμου, τελειώνουμε αυτό το Κεφάλαιο με ένα σχετικό απόσπασμα από την ιστοσελίδα:

<http://www.telegraph.co.uk/news/science/6546462/The-10-weirdest-physics-facts-from-relativity-to-quantum-physics.html>, η οποία αναφέρεται στα 10 πιο παράδοξα γεγονότα από τη Σχετικότητα και την Κβαντική Φυσική:

“Όλη η ύλη που αντιστοιχεί στο ανθρώπινο γένος θα μπορούσε να χωρέσει μέσα σε ένα κουταλάκι του γλυκού”. Τα άτομα αποτελούνται από 99.999999999999% κενό χώρο. Όπως λέει ο διάσημος Βρετανός θεατρικός συγγραφέας [Tom Stoppard](#)⁵¹: “Αν υποθέσετε ότι η γροθιά σας έχει το μέγεθος του πυρήνα ενός ατόμου, τότε το άτομο θα είναι τόσο μεγάλο, όσο ο καθεδρικός ναός του Αγίου Παύλου στο Λονδίνο και, αν τυχαίνει να πρόκειται για το άτομο του υδρογόνου, θα έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, που θα πετάει σαν πεταλούδα μέσα σε έναν άδειο ναό”. Και, αν συμπιέζατε όλα τα άτομα μαζί, αφαιρώντας ολόκληρο τον μεταξύ τους κενό χώρο, συνθλίβοντας όλους τους κενούς καθεδρικούς ναούς, έτσι ώστε να συγκεντρωθούν πάνω στον πυρήνα, τότε ένα μόνο κουταλάκι του γλυκού, από τη μάζα που θα προέκυπτε, θα ζύγιζε πέντε δισεκατομμύρια τόνους, δέκα φορές περίπου το βάρος όλων των ανθρώπων που βρίσκονται σήμερα πάνω στη Γη.

Παρεμπιπτόντως, κάτι τέτοιο έχει συμβεί στους αστέρες νετρονίων ([neutron star](#)), οι οποίοι αποτελούνται από την εξαιρετικά πυκνή μάζα που άφησαν πίσω τους ορισμένα είδη καινοφανών αστέρων ([supernova](#)). Οι αστέρες νετρονίων είναι, από όσο γνωρίζουμε, τα μικρότερα και συμπαγέστερα ουράνια σώματα που υπάρχουν στο Σύμπαν ([Universe](#)¹¹). Με ακτίνα ίση με 11–16 km (όσο εκτείνεται περίπου η ευρύτερη περιοχή της Αθήνας), μπορεί να έχουν μάζα διπλάσια από εκείνην του ήλιου. Δημιουργούνται από τη συρρίκνωση, λόγω βαρύτητας, ([gravitational collapse](#)) καινοφανών αστέρων και αποτελούνται, ολοκληρωτικά σχεδόν, από νετρόνια ([neutrons](#)). Δεν μπορούν να συρρικνωθούν περαιτέρω, εξαιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli ([Pauli exclusion principle](#)), δοθέντος ότι τα νετρόνια, αφού που έχουν σπιν $\frac{1}{2}$, είναι και αυτά φερμιόνια, όπως τα ηλεκτρόνια. Οι αστέρες νετρονίων είναι τόσο συμπαγείς, που ένα κουτί σπίρτα γεμάτο με το υλικό τους θα ζύγιζε περίπου 5×10^{12} τόνους, ή 1000 km³ γήινου πετρώματος, και η θερμοκρασία τους είναι γύρω στους 6×10^5 K. Έχουν εξαιρετικά ισχυρά μαγνητικά πεδία, $10^8 - 10^{15}$ φορές περίπου το μαγνητικό πεδίο της Γης, και το πεδίο βαρύτητάς τους είναι 2×10^{11} φορές ισχυρότερο από εκείνο της Γης.



Καλλιτεχνική απόδοση ενός από τα τελευταία στάδια πριν από την εξαιρετικά ισχυρή επιφανειακή έκρηξη ενός αστέρα νετρονίων, εμπνευσμένη από τις παρατηρήσεις μιας ομάδας αστροφυσικών του *Canadian Institute for Theoretical Astrophysics (CITA)* και της *NASA*. Οι επιστήμονες αυτοί παρακολούθησαν και κατέγραψαν (με τη μέθοδο *NASA's Rossi X-ray Timing Explorer*) εκπληκτικές λεπτομέρειες μιας τέτοιας έκρηξης, η οποία συνέβη το 2004, σε απόσταση 25.000 ετών φωτός από τη Γη. Για μια πολύ παραστατική περιγραφή, βλ.

<http://www.nasa.gov/centers/goddard/news/topstory/2004/0220stardisk.html>, και για το σχετικό video:

[Click here for a 4.2 meg MPEG movie](#)

⁵¹ Ο *Sir Tom Stoppard* είναι Βρετανός θεατρικός συγγραφέας, ο οποίος έχει επίσης γράψει πλήθος σεναρίων για τον κινηματογράφο και την τηλεόραση. Θεωρείται ένας από τους ανθρώπους με τη μεγαλύτερη επιρροή στον κόσμο και από τους σημαντικότερους θεατρικούς συγγραφείς της εποχής μας. Ένα από τα γνωστότερα θεατρικά του έργα είναι το *Arcadia*, το οποίο γράφτηκε το 1993 και αναφέρεται στη σχέση μεταξύ παρόντος και παρελθόντος, τάξης και αταξίας, βεβαιότητας και αβεβαιότητας. Από πολλούς κριτικούς έχει θεωρηθεί το καλύτερο έργο στην Αγγλική γλώσσα, και το *Royal Institution of Great Britain* το ανακήρυξε, το 2006, ως ένα από τα καλύτερα έργα που έχουν γραφεί ποτέ, σχετικά με τις θετικές επιστήμες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

ΜΟΡΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

ΦΩΤΑΥΤΕΙΑ



ΚΑΙ

ΕΦΑΡΜΟΤΕΣ ΣΤΗ
ΡΑΔΙΟΑΣΤΡΟΝΟΜΙΑ

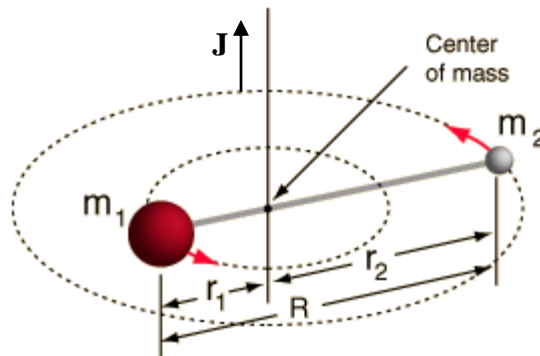
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

ΜΟΡΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ – ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΡΑΔΙΟΑΣΤΡΟΝΟΜΙΑ

Στο Κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε τα φάσματα των διατομικών, κυρίως, μορίων, βασιζόμενοι στις γνώσεις που αποκτήσαμε στο Κεφ. IV (§ 4.3: Το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου και § 4.4: Η στροφορμή του ατόμου του υδρογόνου) και στο Κεφ. II (§ 2.7: Αρμονικός ταλαντωτής και § 2.8: Μη αρμονικός ταλαντωτής). Θα δούμε ότι τα φάσματα των μορίων, εκτός από τις ηλεκτρονιακές διεγέρσεις και αποδιεγέρσεις που εξετάσαμε στην περίπτωση τού ατόμου του υδρογόνου, οφείλονται και στις περιστροφές και τις ταλαντώσεις τους. Θα συνεχίσουμε με την περιγραφή και την ερμηνεία των φυσικών φαινομένων φθορισμού, φωσφορισμού και βιοφωταύγειας, και θα τελειώσουμε με εφαρμογές της μοριακής φασματοσκοπίας στη Ραδιοαστρονομία και απεικονίσεις μακρινών γαλαξιών.

7.1 Μοριακές περιστροφές

Στο Σχ. 7.1 έχουμε παραστήσει, τελείως σχηματικά, ένα διατομικό άτομο, αποτελούμενο από δύο άτομα, με μάζες m_1 και m_2 , τα οποία απέχουν, αντιστοίχως, αποστάσεις r_1 και r_2 από το κέντρο μάζας του μορίου. Μπορούμε να μελετήσουμε την περιστροφική κίνηση του μορίου, χρησιμοποιώντας ένα σύστημα αναφοράς συνδεδεμένο με το σώμα του, και αποτελούμενο από τους κύριους άξονες αδρανείας του. Παίρνουμε ως άξονα Z, την ευθεία που συνδέει τα δύο άτομα, οπότε οι άξονες X και Y ορίζονται αυτομάτως ως κάθετοι στον Z και κάθετοι και μεταξύ τους. Επειδή οι πυρήνες των ατόμων έχουν πάρα πολύ μικρή ακτίνα, σε σχέση με την απόστασή τους, και επειδή η μάζα των ηλεκτρονίων είναι αμελητέα, σε σχέση με εκείνη των πυρήνων, η ροπή αδρανείας, I_z , του μορίου ως προς τον άξονα Z είναι εξαιρετικά μικρή. Έτσι, η στροφορμή, $I_z\omega$, ως προς τον άξονα Z, μπορεί να παραλειφθεί, σε σύγκριση με τις στροφορμές ως προς τους άλλους δύο άξονες. Μπορούμε, επομένως να θεωρήσουμε ότι η ολική στροφορμή, \mathbf{J} , είναι κάθετη στον άξονα του μορίου.



Σχήμα 7.1 Διατομικό μόριο, αποτελούμενο από δύο άτομα, με μάζες m_1 και m_2 , τα οποία απέχουν, αντιστοίχως, αποστάσεις r_1 και r_2 από το κέντρο μάζας του μορίου (Center of mass). Ο άξονας περιστροφής διέρχεται από το κέντρο μάζας και είναι κάθετος στην ευθεία που συνδέει τα δύο άτομα. Το διάνυσμα της στροφορμής, \mathbf{J} , κατευθύνεται κατά μήκος του άξονα περιστροφής.

Αν R είναι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο ατόμων που αποτελούν το μόριο (Σχ. 7.1), και μ η ανοιγμένη μάζα του μορίου (βλ. Εξ. 4.6)

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7.1)$$

η ροπή αδρανείας, γύρω από οποιονδήποτε κάθετο στον άξονα του μορίου, είναι ίση με

$$I = \mu R^2 \quad (7.2)$$

Η κινητική ενέργεια περιστροφής (*rotation*), E_r , δίνεται από τη γνωστή σχέση της κλασικής μηχανικής

$$E_r = \frac{J^2}{2I} \quad (7.3)$$

όπου J ⁵² η τιμή της στροφορμής του μορίου ως προς το κέντρο βάρους του. Το διάνυσμα της στροφορμής, \mathbf{J} , είναι κάθετο στην ευθεία που συνδέει τα δύο μόρια. Ο τελεστής της κινητικής ενέργειας περιστροφής θα είναι, φυσικά, ο

$$\hat{E}_r = \frac{\hat{J}^2}{2I} \quad (7.3\alpha)$$

Είδαμε (βλ. § 4.4.1) ότι οι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή του τετραγώνου του μέτρου της στροφορμής, \hat{J}^2 , ήταν οι σφαιρικές αρμονικές, $Y_{jm_j}(\theta, \varphi)$, με ιδιοτιμές $\hbar^2 j(j+1)$, όπου j ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής, με τιμές 0, 1, 2, 3... Επομένως, η E_r θα είναι κι αυτή κβαντισμένη, με ιδιοτιμές

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad (7.4)$$

Δίνοντας διαδοχικές τιμές στο j , μπορούμε να πάρουμε όλο το φάσμα των ενεργειακών σταθμών περιστροφής του μορίου. Εύκολα βρίσκουμε ότι οι διαδοχικές στάθμες απέχουν κατά:

$$\Delta E_r = \frac{\hbar^2}{2I} [(j+1)(j+2) - j(j+1)] = \frac{\hbar^2}{I} (j+1) \quad (7.5)$$

Συμβολίζοντας, όπως συνηθίζεται στη φασματοσκοπία, με B το πηλίκο

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (7.6)$$

το οποίο ονομάζεται και **σταθερά περιστροφής** (*rotational constant*), έχουμε

$$\Delta E_r = 2B (j+1) \quad (7.7)$$

Η αρτιότητα (*parity*) κάθε στάθμης είναι $(-1)^j$ (βλ. § 4.2.1.6), οπότε οι διαδοχικές στάθμες έχουν αντίθετη αρτιότητα. Ισχύει και εδώ ο κανόνας επιλογής που συναντήσαμε στην § 4.4.7, ότι δηλαδή επιτρέπονται μόνον οι μεταπτώσεις για τις οποίες ισχύει:

$$\Delta j = \pm 1$$

Οι συχνότητες, επομένως, που απορροφούνται ή εκπέμπονται κατά τη μετάβαση από μία στάθμη περιστροφής σε μια άλλη, δίνονται από τη σχέση

$$\nu = \frac{\Delta E_r}{h} = \frac{2B}{h} (j+1) \quad (7.8)$$

όπου το j αναφέρεται στην κατώτερη από τις δύο στάθμες, μεταξύ των οποίων γίνεται η

⁵² Συμβολίζουμε τη μοριακή στροφορμή με J , αντί του L , που χρησιμοποιείται για την τροχιακή στροφορμή, ακολουθώντας τον συμβολισμό των περισσότερων συγγραμμάτων.

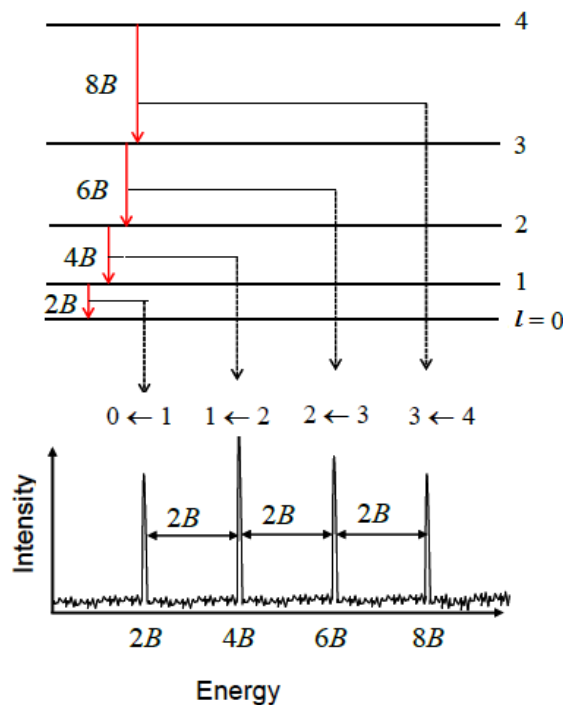
μετάπτωση. Έτσι το φάσμα περιστροφής των διατομικών μορίων, που εικονίζεται στο Σχ. 7.2, αποτελείται από μια σειρά γραμμών που ισαπέχουν, ως προς την ενέργεια, κατά μια ποσότητα ίση με

$$\Delta E = 2B \quad (7.9)$$

και, ως προς τη συχνότητα, ν , κατά

$$\Delta \nu = \frac{2B}{h} \quad (7.10)$$

Από την τιμή του $\Delta \nu$ βρίσκουμε το B και, επομένως, και το I , και από αυτό⁵³, γνωρίζοντας την τιμή της ανηγμένης μάζας, μ , υπολογίζουμε την απόσταση, R , μεταξύ των δύο πυρήνων του διατομικού μορίου.



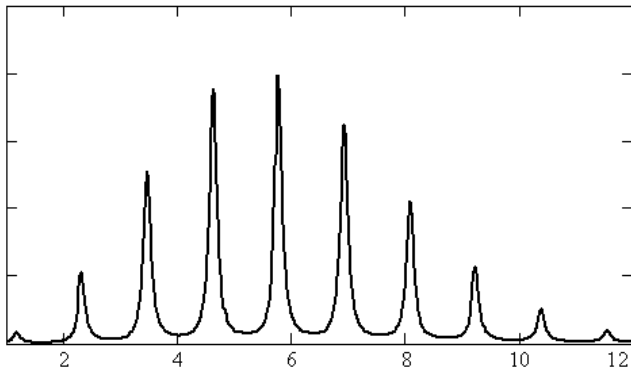
Σχήμα 7.2 Φάσμα περιστροφής διατομικού μορίου. Στο επάνω τμήμα της εικόνας έχουν σχεδιαστεί οι στάθμες περιστροφής, ενώ στο κάτω δίνεται το φάσμα που προκύπτει από τις εικονιζόμενες μεταπτώσεις. Οι διαδοχικές στάθμες περιστροφής αντιστοιχούν, διαδοχικά, στις ενέργειες $2B(j + 1)$, όπου το j αναφέρεται στην κατώτερη από τις δύο στάθμες, που λαμβάνουν μέρος στη μετάπτωση. Οι εικονιζόμενες μεταπτώσεις είναι, διαδοχικά, οι $j = 1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 3$. Οι φασματικές γραμμές ισαπέχουν, κατά απόσταση ίση με $2B$. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στην ενέργεια, E_i , και ο κατακόρυφος στην ένταση των παρατηρούμενων μεταπτώσεων.

Στο Σχ. 7.3 έχουμε ένα τυπικό φάσμα περιστροφής διατομικού μορίου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση πρόκειται για το φάσμα περιστροφής του αερίου μονοξειδίου του άνθρακα, CO, στη θερμοκρασία των 40 K. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στη συχνότητα, σε μονάδες 10^{11} Hz.

Βλέπουμε ότι οι φασματικές γραμμές, πράγματι, ισαπέχουν. Οι μεταπτώσεις από μία στάθμη περιστροφής σε μια άλλη διεγείρονται με την απορρόφηση, και αποδιεγείρονται με την εκπομπή, ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, δηλαδή φωτονίων. Υπεύθυνη για την εμφάνιση των φασμάτων περιστροφής είναι η ηλεκτρική διπολική ροπή του μορίου, η οποία αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό

⁵³ Σε πολλά συγγράμματα ή άρθρα φασματοσκοπίας, βρίσκουμε τη σταθερά της περιστροφής σε μονάδες αντιστρόφου μήκους ([reciprocal length](#)) με τη μορφή $\bar{B} = B/hc = h/8\pi^2cI$, που εκφράζεται σε cm^{-1} .

πεδίο του προσπίπτοντος ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Γι' αυτό και τα ομοπυρηνικά μόρια (π.χ. N_2 , H_2 , Cl_2), καθώς και τα εξαιρετικά συμμετρικά μόρια, π.χ. το CO_2 , που δεν έχουν διπολική ροπή, δεν παρουσιάζουν καθαρά φάσματα περιστροφής.



Σχήμα 7.3 Τυπικό φάσμα περιστροφής (εδώ του αερίου CO). Οι φασματικές γραμμές ισαπέχουν, κατά απόσταση ίση με $\Delta\nu = 2B/h$ (Εξ. 7.10). Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στη συχνότητα των φασματικών γραμμών, σε μονάδες 10^{11} Hz, και ο κατακόρυφος στην ένταση των παρατηρούμενων μεταπτώσεων.

Λόγω της πολύ μικρής ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των διαδοχικών σταθμών, τα φάσματα περιστροφής βρίσκονται στην περιοχή των μικροκυμάτων ή των υπερ-υπερύθρων (*far infrared*, *FIR*), σε αντίθεση με τα φάσματα ηλεκτρονιακών μεταβάσεων, ένα μεγάλο μέρος των οποίων βρίσκεται στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους φωτός, όπως είδαμε στην § 4.3.

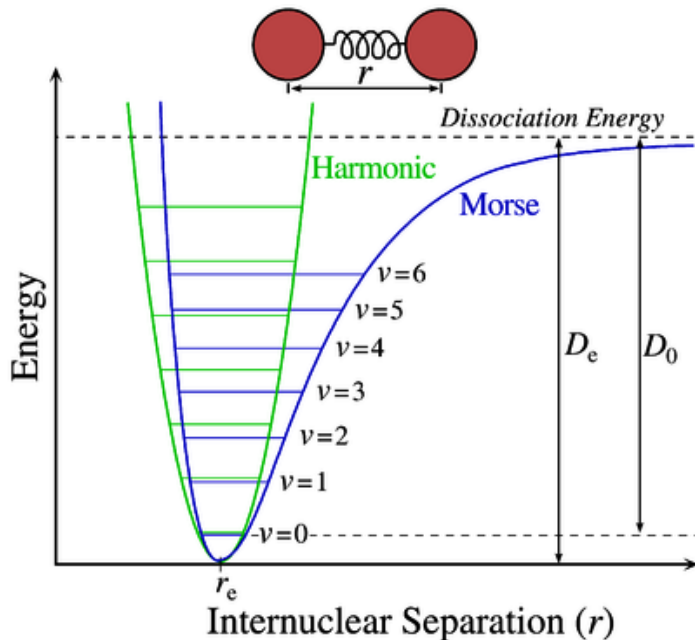
Φάσματα περιστροφής παρουσιάζουν και τα τριατομικά μόρια, όπως το HCN, αλλά και τα πολυατομικά μόρια. Και επειδή σε αυτά τα μόρια η ροπή αδρανείας είναι μεγαλύτερη από των διατομικών, τα φάσματά τους αντιστοιχούν σε ακόμη χαμηλότερες συχνότητες.

7.2 Μοριακές ταλαντώσεις

Στο Σχ. 2.18, του Κεφ. II, είχαμε απεικονίσει το ενεργό διαπυρηνικό δυναμικό ενός διατομικού μορίου (ονομαζόμενο και δυναμικό *Morse*) και τις ενεργειακές του στάθμες. Η μορφή του διαπυρηνικού δυναμικού οφείλεται στο γεγονός ότι, όταν η απόσταση μεταξύ δύο αντίθετα φορτισμένων ιόντων είναι μεγάλη, η δυναμική ενέργεια $V(r)$ είναι ελκτική, ενώ όταν η απόσταση μειώνεται πολύ, τα νέφη των ηλεκτρονίων αρχίζουν και αλληλο-επικαλύπτονται και η δύναμη, από κάποια απόσταση και κάτω, γίνεται απωστική. Η απόσταση ισορροπίας, r_e , μεταξύ των δύο πυρήνων, αντιστοιχεί στη χαμηλότερη δυναμική ενέργεια. Στο χαμηλότερο τμήμα της, η καμπύλη του δυναμικού έχει σχεδόν παραβολικό σχήμα, όπως στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή, γι' αυτό και οι χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες βρίσκονται στις ίδιες περίπου θέσεις με εκείνες του αρμονικού ταλαντωτή.

Στο Σχ. 7.4 απεικονίζουμε ξανά τη δυναμική ενέργεια του διατομικού μορίου, σε σχέση με τη δυναμική ενέργεια του αρμονικού ταλαντωτή. Με ν συμβολίζονται οι κβαντικοί αριθμοί ταλάντωσης. Βλέπουμε ότι, πράγματι, για πολύ χαμηλές τιμές του ν , οι ενεργειακές στάθμες του προβλήματος συμπίπτουν σχεδόν με εκείνες του αρμονικού ταλαντωτή. Η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης ταλάντωσης είναι ίση με $E_0 = (1/2)\hbar\omega_0$. Την ενέργεια που αντιστοιχεί στο χείλος του πηγαδιού τη συμβολίζουμε με D_e .

Όταν το σύστημα βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση, η ενέργεια, D_0 , που πρέπει να παραλάβει το μόριο, για να διαχωριστεί στα επιμέρους άτομά του, είναι ίση με $D_e - (1/2)\hbar\omega_0$ (βλ. Σχ. 7.4) και ονομάζεται *ενέργεια διασπάσεως* (*dissociation energy*). Για $E > D_e$, το ενεργειακό φάσμα γίνεται συνεχές, αφού δεν υπάρχει πλέον κανένας περιορισμός από τη μία πλευρά του φρέατος δυναμικού.



Σχήμα 7.4 Η δυναμική ενέργεια του διατομικού μορίου (δυναμικό Morse) με γαλάζιο, σε σχέση με τη δυναμική ενέργεια, σε πράσινο, του αρμονικού ταλαντωτή (Harmonic). Με v (v στο σχήμα) συμβολίζονται οι κβαντικοί αριθμοί ταλάντωσης, και έχουν χαραχθεί οι ενεργειακές στάθμες που αντιστοιχούν στις διάφορες τιμές του v . Για πολύ χαμηλές τιμές του v , οι ενεργειακές στάθμες τού προβλήματος συμπίπτουν σχεδόν με εκείνες του αρμονικού ταλαντωτή. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στην απόσταση r , μεταξύ των δύο πυρήνων των ατόμων (Internuclear Separation), και ο κατακόρυφος στην ενέργεια. Συμβολίζουμε με D_e την ενέργεια που αντιστοιχεί στο χείλος του πηγαδιού. Όταν το σύστημα βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση, με ενέργεια E_0 , η ενέργεια, D_0 , που πρέπει να παραλάβει το μόριο, για να διαχωριστεί, είναι ίση με $D_e - E_0$, και ονομάζεται *Ενέργεια διασπάσεως (Dissociation Energy)*.

7.2.1 Φάσματα ταλάντωσης διατομικών μορίων

Σύμφωνα με την κλασική εικόνα, οι δύο πυρήνες ταλαντώνονται μεταξύ των σημείων στα οποία η τιμή της ενέργειας τέμνει την καμπύλη του δυναμικού ενώ, σύμφωνα με την κβαντική εικόνα (θεωρώντας ότι, για μικρές τιμές του v , οι ενεργειακές στάθμες του διατομικού μορίου συμπίπτουν με εκείνες του αρμονικού ταλαντωτή), οι τιμές της ενέργειας ταλάντωσης δίνονται προσεγγιστικά από την έκφραση (Εξ. 2.101):

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 \quad \text{με} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi\nu_0 \quad (7.11)$$

Το μ είναι η ανηγμένη μάζα του μορίου, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Οι συχνότητες των ταλαντώσεων

βρίσκονται, εν γένει, στην περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Όπως οι μεταπτώσεις στα φάσματα περιστροφής, έτσι και οι μεταπτώσεις στα φάσματα ταλάντωσης, διεγείρονται με την απορρόφηση και αποδιεγείρονται με την εκπομπή φωτονίων. Υπεύθυνη για την εμφάνιση των φασμάτων ταλάντωσης είναι και πάλι η ηλεκτρική διπολική ροπή του μορίου, η οποία αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο του προσπίπτοντος ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Για να συμβεί, επομένως, μετάβαση με απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας, θα πρέπει το μόριο να έχει μόνιμη διπολική ροπή, να είναι δηλαδή ετεροπυρηνικό. Ισχύει και εδώ ο ίδιος κανόνας επιλογής, ότι επιτρέπονται δηλαδή μόνον οι μεταπτώσεις για τις οποίες:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (7.12)$$

Και, επειδή οι ενεργειακές στάθμες του αρμονικού ταλαντωτή απέχουν όλες μεταξύ τους την ίδια απόσταση, ίση με $h\nu = \hbar\omega_0$, όλες οι φασματικές γραμμές θα συνέπιπταν (υποθέτοντας πάντα ότι οι ενεργειακές στάθμες συμπίπτουν με εκείνες του αρμονικού ταλαντωτή, βλ. Σχ. 7.4), και το φάσμα ταλάντωσης θα αποτελείτο από μία και μόνη γραμμή, στη συχνότητα $\hbar\omega_0$. Στην πραγματικότητα όμως, (εκτός του ότι οι στάθμες δεν ισαπέχουν ακριβώς, λόγω της μη αρμονικότητας των ταλαντώσεων) δεν μπορούμε ποτέ να έχουμε καθαρά φάσματα ταλάντωσης, γιατί

μαζί με τις μεταβάσεις μοριακών ταλαντώσεων συμβαίνουν και μεταβάσεις μοριακών περιστροφών, όπως εξηγείται στην αμέσως επόμενη Παράγραφο.

7.2.2 Φάσματα ταλάντωσης - περιστροφής διατομικών μορίων

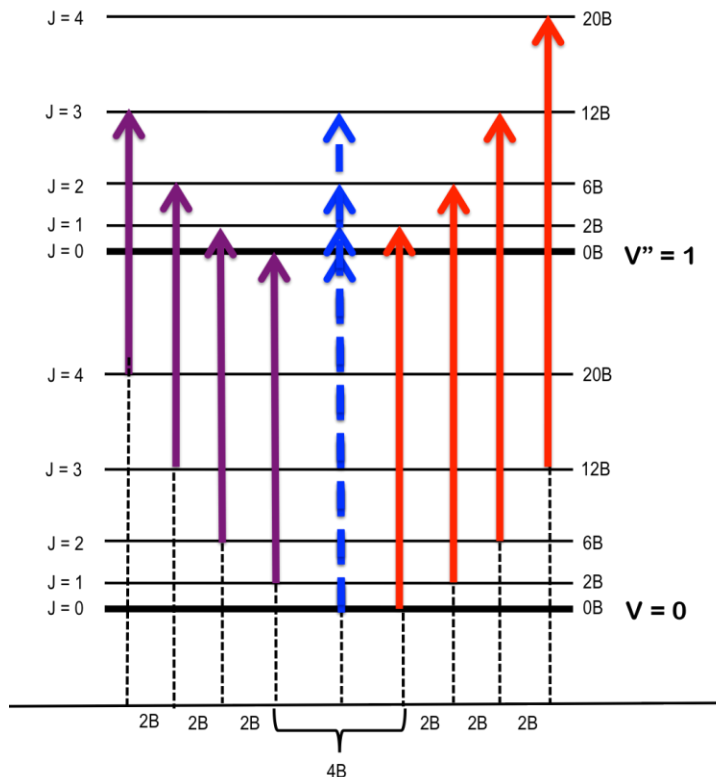
Η συνολική ενέργεια του μορίου, που οφείλεται στην περιστροφή και την ταλάντωση, εκφράζεται με τον συνδυασμό των Εξ. (7.4 και 7.11):

$$E = E_r + E_v = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 \quad (7.13)$$

Η ποσότητα $\hbar^2/2I$ ($\sim 10^{-4}$ eV) είναι, εν γένει, πολύ μικρότερη από το $\hbar \omega_0$ ($\sim 10^{-1}$ eV) και μπορούμε, επομένως, να θεωρήσουμε ότι σε κάθε στάθμη ταλάντωσης αντιστοιχούν πολλές στάθμες περιστροφής, όπως φαίνεται στο Σχ. 7.5. Λαμβάνοντας υπόψη τους κανόνες επιλογής, $\Delta j = \pm 1$ και $\Delta \nu = \pm 1$, βρίσκουμε, χωρίς καμία δυσκολία, ότι το φάσμα ταλάντωσης-περιστροφής (*vibration-rotation*) θα πρέπει να αποτελείται από γραμμές ισαπέχουσες, με συχνότητες:

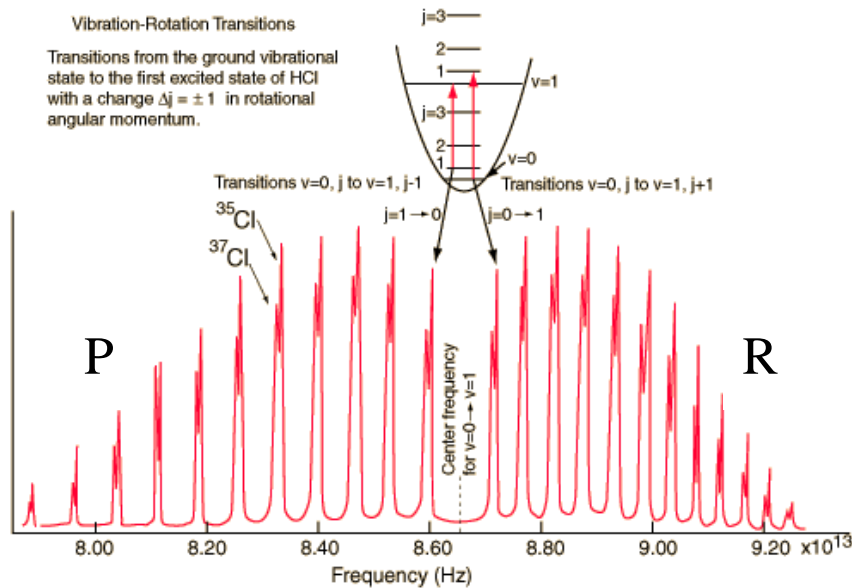
$$\nu_{v,r} = \nu_0 \pm \frac{2B}{h} (j+1) \quad \text{όπου} \quad \nu_0 = \omega_0/2\pi \quad (7.14)$$

Στο σχήμα αυτό εικονίζονται δύο στάθμες ταλάντωσης, οι $\nu = 0$ και $\nu' = 1$, στην κάθε μία από τις οποίες περιέχονται 5 στάθμες περιστροφής, οι $j = 0, 1, 2, 3$, και 4. Μεταπτώσεις έχουμε μόνον ανάμεσα σε στάθμες που αντιστοιχούν σε $\Delta j = \pm 1$ και $\Delta \nu = \pm 1$. Η κεντρική μετάπτωση, με διακεκομμένη γαλάζια γραμμή, είναι απαγορευμένη, γιατί αντιστοιχεί σε $\Delta j = 0$.



Σχήμα 7.5 Εικονίζονται, τελείως σχηματικά, δύο στάθμες ταλάντωσης, οι $\nu = 0$ και $\nu' = 1$, στην κάθε μία από τις οποίες περιέχονται 5 στάθμες περιστροφής, οι $j = 0, 1, 2, 3$ και 4. Όπως βλέπουμε, οι αποστάσεις μεταξύ σταθμών περιστροφής, $\Delta E_r = 2B (j + 1)$, είναι πολύ μικρότερες από τις αποστάσεις μεταξύ σταθμών ταλάντωσης, ΔE_v . Μεταπτώσεις έχουμε ανάμεσα στις στάθμες που αντιστοιχούν σε $\Delta j = \pm 1$ και $\Delta \nu = \pm 1$. Η κεντρική μετάπτωση, με **γαλάζιο**, είναι απαγορευμένη, γιατί αντιστοιχεί σε $\Delta j = 0$. Στα αριστερά της, με **ιώδες**, εικονίζονται οι μεταπτώσεις από $\nu = 0, j$, σε $\nu = 1, j - 1$, και αποτελούν τον ονομαζόμενο κλάδο **P** του φάσματος. Στα δεξιά, με **κόκκινο**, εικονίζονται οι μεταπτώσεις, από $\nu = 0, j$, σε $\nu = 1, j + 1$, που αποτελούν τον κλάδο **R** του φάσματος. Ο κεντρικός κλάδος, που συνήθως απουσιάζει, είναι ο κλάδος **Q**.

Στο Σχ. 7.6 έχουμε το φάσμα ταλάντωσης - περιστροφής του αερίου HCl.



Σχήμα 7.6 Φάσμα ταλάντωσης–περιστροφής αερίου HCl. Στο επάνω μέρος εικονίζονται οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις από $v = 0$ σε $v = 1$ και $\Delta j = \pm 1$, ενώ στο κάτω μέρος έχουμε το φάσμα που προκύπτει κατά τις μεταβάσεις αυτές. Στα αριστερά, ο κλάδος **P**, αντιστοιχεί στις μεταβάσεις από j σε $j - 1$ και, στα δεξιά, ο κλάδος **R**, αντιστοιχεί στις μεταβάσεις από j σε $j + 1$. Η φασματική γραμμή, που θα αντιστοιχούσε στην καθαρή μετάπτωση ταλάντωσης από $v = 0$ σε $v = 1$, απουσιάζει, εφόσον θα απαιτούσε $\Delta j = 0$. Οι φασματικές γραμμές έχουν όλες διπλή κορυφή, γιατί το αέριο HCl, που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το πείραμα, περιείχε δύο ισότοπα του Cl, το ^{35}Cl και το ^{37}Cl , που αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές της ροπής αδρανείας, I , άρα και του B .
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/imgmol/hclspec2.gif>

Όταν ο οριζόντιος άξονας του φάσματος είναι βαθμολογημένος σε μονάδες συχνότητας, ν , (Hz), οι αποστάσεις μεταξύ των γραμμών του ίδιου κλάδου είναι ίσες με $2B/h$ (Εξ. 7.10). Οι δύο κλάδοι εκτείνονται από τις δύο πλευρές της κεντρικής συχνότητας, ν_0 , η οποία όμως απουσιάζει, λόγω της απαγορευμένης μετάβασης $\Delta j = 0$. Ο κλάδος P είναι κατοπτρικός του κλάδου R.

Από την παραπάνω περιγραφή, αντιλαμβανόμαστε γιατί δεν μπορούμε να έχουμε καθαρά φάσματα ταλάντωσης, δοθέντος ότι θα περιέχονται μέσα σε αυτά και οι μεταβάσεις σε διαφορετικές στάθμες περιστροφής, με $\Delta j = \pm 1$. Έχουμε, επομένως, υποχρεωτικά, μικτά φάσματα ταλάντωσης –περιστροφής.

Συγκρίνοντας το Σχ. 7.3 με το Σχ. 7.6 και την Εξ. (7.7) με την (7.14), παρατηρούμε ότι το φάσμα ταλάντωσης–περιστροφής, σε σχέση με το καθαρό φάσμα περιστροφής, έχει μετατοπιστεί κατά μια συχνότητα ν_0 , και έχει επομένως μεταφερθεί από την περιοχή των μικροκυμάτων [10^9 Hz (100 cm) – 10^{12} Hz (0,1 cm)] στην περιοχή των υπερύθρων [10^{12} Hz (700 nm) – 10^{15} Hz (0,1 cm)] και έχει, επιπλέον, διπλασιαστεί (κλάδοι P και R).

7.2.3 Εφαρμογές φασμάτων ταλάντωσης – περιστροφής

Η φασματοσκοπία περιστροφής χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τη διερεύνηση θεμελιωδών χαρακτηριστικών της Μοριακής Φυσικής. Είναι ένα μοναδικό και ακριβές εργαλείο για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής αερίων μορίων, ιδιαίτερα στην οργανική χημεία. Παρέχει, εξάλλου, πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή των μορίων και την κατανόηση της φύσης των ασθενών μοριακών αλληλεπιδράσεων (δυνάμεις [van der Waals](#), υδρογονικοί δεσμοί [hydrogen bond](#)).

Στη ραδιοαστρονομία ([radio astronomy](#)), η τεχνική αυτή έχει παίξει πολύ σημαντικό ρόλο στην εξερεύνηση της χημικής σύστασης του διαστρικού περιβάλλοντος ([interstellar medium](#)) και συνίσταται στη σύγκριση φασμάτων περιστροφής που έχουν μετρηθεί στο εργαστήριο, με φάσματα που λαμβάνονται από το διάστημα, με τη χρησιμοποίηση ραδιοτηλεσκοπίων ([radio telescope](#)). Στο τέλος

αυτού του Κεφαλαίου θα δώσουμε ένα χαρακτηριστικό, και πολύ ενδιαφέρον, παράδειγμα από την εφαρμογή της μοριακής φασματοσκοπίας στη ραδιοαστρονομία.

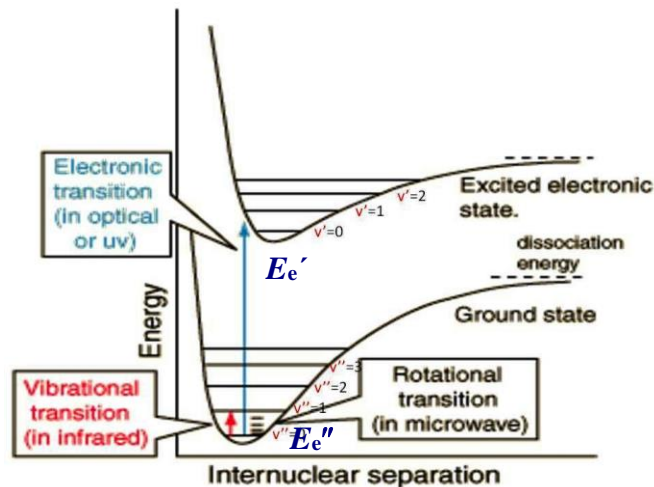
7.3 Ηλεκτρονικές διεγέρσεις και αποδιεγέρσεις μορίων

Στο Σχ. 7.7 έχουμε απεικονίσει ένα διατομικό μόριο σε δύο διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις: τη θεμελιώδη, με ενέργεια, E_e'' , και μία διεγερμένη, με ενέργεια E_e' . Το πρώτο πράγμα που παρατηρούμε είναι ότι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο ατόμων, στη διεγερμένη κατάσταση, έχει μεταβληθεί, κάτι που είναι φυσικό γιατί, όταν τα ηλεκτρόνια έχουν ανέλθει σε υψηλότερη στάθμη, άρα έχουν απομακρυνθεί από τον πυρήνα, η απωστική ενέργεια μεταξύ των δύο ατόμων αυξάνει, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται μεταξύ τους. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο σταθμών (1 – 10 eV) αντιστοιχεί στην ορατή και την υπεριώδη ακτινοβολία, όπως είδαμε στο Κεφ. 4, όταν μελετήσαμε το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου. Μέσα στο πηγάδι δυναμικού του μορίου έχουμε σχεδιάσει τις στάθμες ταλάντωσης και τις στάθμες περιστροφής. Οι ενεργειακές αποστάσεις μεταξύ των σταθμών ταλάντωσης είναι στην περιοχή των υπερέθρων, όπως είδαμε στην § 7.2, όταν μελετήσαμε τις μοριακές ταλαντώσεις, ενώ οι ενεργειακές αποστάσεις μεταξύ των σταθμών περιστροφής είναι στην περιοχή των μικροκυμάτων, όπως είδαμε στην § 7.1, μελετώντας τις μοριακές περιστροφές.

Όπως βλέπουμε στο Σχ. 7.7, σε κάθε ηλεκτρονική κατάσταση αντιστοιχούν πολλές στάθμες ταλάντωσης και, σε κάθε μία από αυτές, περιέχονται πολλές στάθμες περιστροφής. Σε πρώτη προσέγγιση, μπορούμε να γράψουμε την ολική ενέργεια του διατομικού μορίου με τη μορφή

$$E_{\text{total}} = E_e + E_v + E_r = E_e + \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad (7.15)$$

όπου E_e η ενέργεια των ηλεκτρονικών καταστάσεων στο βάθος των πηγαδιών. Ο πρώτος όρος είναι η ενέργεια της ηλεκτρονικής κατάστασης, ο δεύτερος είναι η ενέργεια της κατάστασης ταλάντωσης και ο τρίτος της κατάστασης περιστροφής.



Σχήμα 7.7 Δύο διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις διατομικού μορίου: η θεμελιώδης (**Ground state**), με ενέργεια, E_e'' και μία διεγερμένη (**Excited electronic state**), με ενέργεια E_e' . Η απόσταση ισορροπίας (**Internuclear separation**) μεταξύ των δύο ατόμων είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της διεγερμένης στάθμης. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο σταθμών, $E_e' - E_e''$, αντιστοιχεί στην ορατή (**optical**) και την υπεριώδη (**uv**) ακτινοβολία. Μέσα στο πηγάδι δυναμικού του μορίου έχουμε σχεδιάσει τις στάθμες ταλάντωσης (**Vibrational**), με ενεργειακές, μεταξύ τους, αποστάσεις στην περιοχή των υπερέθρων (**infrared**), και μερικές στάθμες περιστροφής (**Rotational**), με ενεργειακές αποστάσεις στην περιοχή των μικροκυμάτων (**microwave**).

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/molec.html>

Σε μια ηλεκτρονιακή μετάβαση μεταβάλλονται, εν γένει, και οι τρεις ενέργειες. Η σταθερά k , άρα και η συχνότητα, $\omega_0 = k/\mu$ (Εξ. 7.11), αλλά και η ροπή αδρανείας, $I = \mu r^2$ (Εξ. 7.2), μεταβάλλονται, εφόσον αυξάνει η απόσταση ισορροπίας, r_e , (βλ. Σχ. 7.7) μεταξύ των δύο πυρήνων. Μεταβάλλονται, επομένως, και οι ενεργειακές καταστάσεις ταλάντωσης και περιστροφής, E_v και E_r , αντιστοίχως. Όταν λοιπόν το μόριο μεταβαίνει από την ηλεκτρονιακή κατάσταση με ενέργεια E_e'' στην κατάσταση E_e' , η ολική μεταβολή της ενέργειας του μορίου κατά τη μετάβαση θα είναι ίση με το άθροισμα των τριών ενεργειακών μεταβολών:

$$\Delta E_{\text{total}} = E' - E'' = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (7.16)$$

όπου

$$\Delta E_e = E_e' - E_e''$$

$$\Delta E_v = E_{v'} - E_{v''} = \left(v' + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega' - \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega''$$

$$\Delta E_r = E_{r'} - E_{r''} = \frac{\hbar^2}{2I'} j'(j'+1) - \frac{\hbar^2}{2I''} j''(j''+1)$$

Για ένα συγκεκριμένο ζεύγος ηλεκτρονιακών καταστάσεων, η Εξ. (7.16) είναι παρόμοια με εκείνη που είχαμε για το φάσμα ταλάντωσης-περιστροφής, όμως με δύο σημαντικές διαφορές. Πρώτον, επειδή οι μεταβάσεις γίνονται μεταξύ δύο διαφορετικών ηλεκτρονιακών καταστάσεων, το ω_0' θα είναι διαφορετικό από το ω_0'' , και το I' διαφορετικό από το I'' , δοθέντος ότι οι δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις έχουν διαφορετικές αποστάσεις ισορροπίας, r_e (βλ. Σχ. 7.7). Δεύτερον, όλες οι συχνότητες των μεταβάσεων έχουν μεταφερθεί από το υπέρυθρο στο ορατό και στο υπεριώδες, με την προσθήκη του σημαντικού όρου $\Delta E_e = E_e' - E_e''$. Έτσι, λοιπόν, όταν χρησιμοποιούμε ορατό και υπεριώδες φως για να μελετήσουμε τα μοριακά φάσματα, αντί να έχουμε μόνο μία γραμμή για κάθε ηλεκτρονιακή μετάβαση, όπως στην περίπτωση ενός ατόμου, έχουμε μια σειρά από ταινίες. Όταν η διακριτική ικανότητα της μεθόδου είναι χαμηλή, τα φάσματα αποτελούνται από σειρές ταινιών, ενώ όταν έχουμε υψηλή διακριτική ικανότητα, κάθε ταινία περιέχει πολλές επιμέρους φασματικές γραμμές (λεπτή υφή). Κάθε ταινία αντιστοιχεί σε μια δεδομένη τιμή των ζευγών v'' και v' , ενώ η λεπτή υφή της οφείλεται σε όλες τις δυνατές τιμές ζευγών j'' και j' .

Οι κανόνες επιλογής για τις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις είναι σχετικά πολύπλοκοι και δεν θα συζητηθούν. Ο κανόνας επιλογής, $\Delta v = \pm 1$, για τις μεταβάσεις ταλάντωσης δεν ισχύει εδώ, αφού οι στάθμες ταλάντωσης δεν βρίσκονται μέσα στο ίδιο πηγάδι δυναμικού· μπορούν, πράγματι, να παρατηρηθούν και μεταβάσεις με $\Delta v = 5$ ή και 6. Όσο για τις ενεργειακές στάθμες περιστροφής, επειδή οι ιδιοσυναρτήσεις είναι οι ίδιες σφαιρικές αρμονικές, Y_{jm} , και στις δύο καταστάσεις, ο κανόνας επιλογής $\Delta j = \pm 1$ εξακολουθεί να ισχύει.

Συνόψιση Για να συνοψίσουμε όσα είπαμε μέχρι τώρα σχετικά με τα μοριακά φάσματα, η φασματοσκοπία περιστροφής ([Rotational spectroscopy](#)) συνίσταται στη μέτρηση των ενεργειών μεταβάσεων μεταξύ κβαντικών καταστάσεων περιστροφής των μορίων, στην αέριο φάση. Τα φάσματα των πολικών ([polar](#)) μορίων μπορούν να μετρηθούν, είτε ως φάσματα απορρόφησης ([absorption](#)) είτε ως φάσματα εκπομπής ([emission](#)), με φασματοσκοπία μικροκυμάτων ([microwave spectroscopy](#)[Ⓐ]) ή με μικροσκοπία υπερ-υπερύθρων ([far infrared spectroscopy](#)). Οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις αντιστοιχούν σε ενέργεια της τάξης του 1 eV, οι μεταβάσεις ταλάντωσης σε 0,1 eV περίπου, ενώ της περιστροφής σε 0,001 eV. Τα φάσματα περιστροφής των μη πολικών μορίων δεν μπορούν να παρατηρηθούν με αυτές τις μεθόδους, αλλά μόνο με φασματοσκοπία *Raman* ([Raman spectroscopy](#)), όπως θα δούμε πιο κάτω. Η φασματοσκοπία περιστροφής αναφέρεται και ως **καθαρή**

φασματοσκοπία περιστροφής, για να διακριθεί από την **φασματοσκοπία περιστροφής-ταλάντωσης** ([rotational-vibrational spectroscopy](#)), κατά την οποία οι μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων περιστροφής συμβαίνουν ταυτόχρονα με τις μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων ταλάντωσης, και παρατηρούνται στην περιοχή των υπερύθρων (IR), αλλά και από τη **φασματοσκοπία περιστροφής-ταλάντωσης-ηλεκτρονιακών μεταβάσεων** ([vibronic spectroscopy](#)), κατά την οποία συμβαίνουν ταυτόχρονα μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων περιστροφής, ταλάντωσης και ηλεκτρονίων.

7.4 Φαινόμενο Raman

7.4.1 Περιγραφή του φαινομένου Raman

Άμεσα συνδεδεμένο με τις μεταβάσεις ταλάντωσης και περιστροφής των μορίων είναι το φαινόμενο *Raman*, το οποίο συνίσταται στο εξής: Έστω ότι φωτίζουμε ένα δείγμα με μονοχρωματική ακτινοβολία, συχνότητας ν_0 . Παρατηρώντας τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε γωνία 90° ως προς την προσπίπτουσα, βλέπουμε ότι περιέχει, εκτός από την αρχική συχνότητα, ν_0 , τις συχνότητες $\nu_0 - \nu_0$ και $\nu_0 + \nu_0$, όπου ν_0 η χαρακτηριστική συχνότητα ταλάντωσης του μορίου (βλ. § 7.2.1).

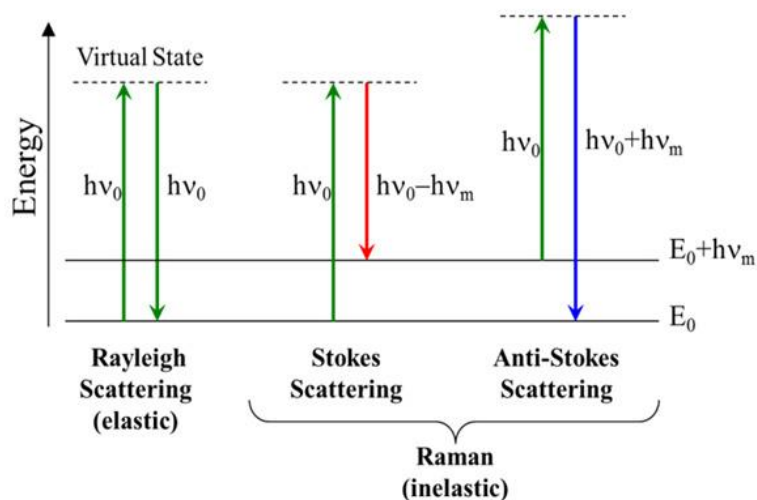
Η βασική ιδέα του φαινομένου *Raman* είναι ότι, όταν ένα υλικό βρίσκεται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, το ηλεκτρονιακό του νέφος τίθεται σε ταλάντωση, με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται σε αυτό μία επαγόμενη πόλωση, η οποία είναι ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου. Ο συντελεστής αναλογίας, που συμβολίζεται συνήθως με α , ονομάζεται πολωσιμότητα ([polarizability](#)) και εξαρτάται από το είδος του υλικού. Η επαγόμενη, παλλόμενη ηλεκτρική πόλωση ακτινοβολεί και πάλι την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια, με τη μορφή σκεδαζόμενου φωτός. Αν το υλικό σύστημα δεν εκτελεί καμία εσωτερική κίνηση, (για παράδειγμα ταλαντώσεις), η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει την ίδια ακριβώς συχνότητα με την προσπίπτουσα, και είναι αυτή που δημιουργεί τη σκέδαση *Rayleigh*. Στην αντίθετη περίπτωση, η εσωτερική αυτή κίνηση θα έχει επίπτωση και στην επαγόμενη πόλωση, με αποτέλεσμα η σκεδαζόμενη ακτινοβολία να περιέχει, εκτός από την συχνότητα της ελαστικής σκέδασης *Rayleigh*, και νέες συχνότητες, που αντιστοιχούν στις πλευρικές ζώνες *Anti-Stokes* και *Stokes* της μη-ελαστικής σκέδασης.

Μπορούμε να περιγράψουμε και να ερμηνεύσουμε, φαινομενολογικά, το φαινόμενο, με τη βοήθεια του διαγράμματος *Jablonski* τού Σχ. 7.8. Έστω ότι ένα μόριο βρίσκεται σε μια κατάσταση ταλάντωσης, που αντιστοιχεί σε έναν κβαντικό αριθμό v . Τα περισσότερα μόρια θα βρίσκονται αρχικά στη θεμελιώδη κατάσταση, με ενέργεια E_0 , αλλά, εξαιτίας της θερμικής κίνησης, μερικά από αυτά μπορεί να βρίσκονται σε μια διεγερμένη κατάσταση, με ενέργεια $E_0 + h\nu_0$. Ένα προσπίπτον φωτόνιο, συχνότητας ν_0 , διεγείρει το μόριο, που μεταβαίνει σε μια διεγερμένη “εικονική” (*Virtual State*)⁵⁴, μεταβατική κατάσταση, η οποία δεν αντιστοιχεί σε καμία πραγματική ενεργειακή κατάσταση του μορίου. Η κατάσταση αυτή είναι εξαιρετικά ασταθής, και θα αποδιεγερθεί αμέσως, με έναν από τους ακόλουθους τρεις διαφορετικούς τρόπους:

1. Το μόριο επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση, εκπέμποντας ένα φωτόνιο, που έχει την ίδια συχνότητα με εκείνην του αρχικού φωτονίου, ν_0 . Η διαδικασία αυτή, αντιστοιχεί σε ελαστική σκέδαση, την αποκαλούμενη σκέδαση *Rayleigh*, (από το όνομα του Βρετανού φυσικού [Lord Rayleigh](#), που την ερμήνευσε), την οποία αναφέραμε προηγουμένως.

⁵⁴ Η έννοια της *εικονικής κατάστασης* είναι αρκετά ασαφής, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Δεν πρόκειται για μια στάσιμη κατάσταση του συστήματος, δεν προκύπτει δηλαδή ως λύση της χρονικά ανεξάρτητης εξίσωσης του *Schrödinger* και επομένως δεν αντιστοιχεί σε μια σαφώς καθορισμένη τιμή της ενέργειας. Μπορεί να παρασταθεί ως μια πολύ βραχύβια, μη παρατηρήσιμη, κβαντική κατάσταση, ή ως μια ενδιάμεση κατάσταση, που μερικές φορές περιγράφεται ως “φανταστική”. Αν ληφθεί υπόψη ο πάρα πολύ σύντομος χρόνος ζωής των εικονικών καταστάσεων ($\tau < 10^{-14}$ s), η ύπαρξή τους είναι σε συμφωνία με την αρχή της αβεβαιότητας.

2. Το μόριο αποδιεγείρεται μεταβαίνοντας σε μια χαμηλότερη ενεργειακή ιδιοκατάσταση ταλάντωσης που, λόγω του κανόνα επιλογής $\Delta v = \pm 1$, θα βρίσκεται ακριβώς από πάνω ή από κάτω από την αρχική στάθμη. Στην περίπτωση αυτή, η σκέδαση είναι ανελαστική, και ονομάζεται σκέδαση *Raman*, ή φαινόμενο *Raman* (από το όνομα του Ινδού Φυσικού *C. V. Raman*, ο οποίος το ανακάλυψε το 1928 και βραβεύτηκε με το Βραβείο *Nobel* Φυσικής το 1930). Αν το σύστημα βρίσκεται αρχικά στη θεμελιώδη στάθμη, με ενέργεια E_0 , και μεταβεί, ύστερα από την ανελαστική σκέδαση, στην αμέσως ανώτερη διεγερμένη στάθμη, με ενέργεια $E_0 + h\nu_m$, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία θα έχει συχνότητα $\nu_0 - \nu_m$, και αντιστοιχεί στη σκέδαση *Stokes*.
3. Αν το σύστημα βρισκόταν αρχικά στην πρώτη διεγερμένη στάθμη, με ενέργεια $E_0 + h\nu_m$, μπορεί να μεταβεί, ύστερα από την ανελαστική σκέδαση, στην αμέσως κατώτερη (θεμελιώδη) στάθμη, με ενέργεια E_0 . Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία θα έχει τότε συχνότητα $\nu_0 + \nu_m$, και αντιστοιχεί στη σκέδαση *Anti-Stokes*.



Σχήμα 7.8 Το διάγραμμα *Jablonski*, που απεικονίζει, τελείως σχηματικά, τις κβαντικές μεταβάσεις για τη δημιουργία της ελαστικής σκέδασης *Rayleigh* και της ανελαστικής σκέδασης *Raman*. Με την απορρόφηση της ακτινοβολίας με συχνότητα ν_0 , το σύστημα μεταβαίνει σε μια “εικονική κατάσταση” (*Virtual State*), από την οποία αποδιεγείρεται, είτε προς την αρχική στάθμη (σκέδαση *Rayleigh*), είτε προς μια στάθμη χαμηλότερη από την αρχική, δημιουργώντας τη γραμμή *Stokes* ή, τέλος, προς μια στάθμη υψηλότερη από την αρχική, δημιουργώντας τη γραμμή *Anti-Stokes*.

Οι γραμμές *Stokes* και *Anti-Stokes* είναι επομένως μετατοπισμένες (*Raman shift*) σε σχέση με την προσπίπτουσα συχνότητα, ν_0 , κατά μια ποσότητα ίση με τη χαρακτηριστική συχνότητα ταλάντωσης του δείγματος, ν_m , όπως έχει παρασταθεί στο Σχ. 7.9⁵⁵.

7.4.2 Φασματοσκοπία *Raman*⁵⁶

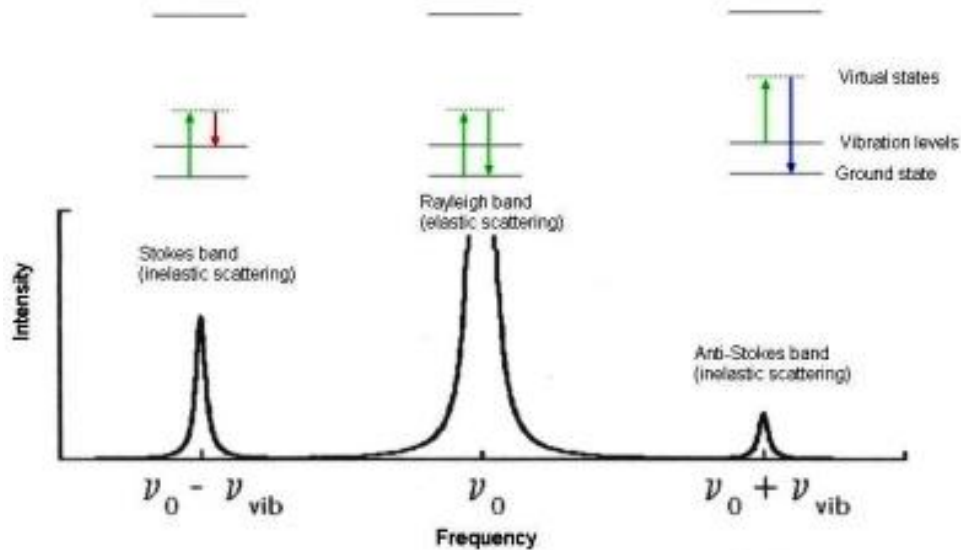
Τα άτομα ενός μορίου μπορούν να βρεθούν, όπως είδαμε στην § 7.2, σε πολλές στάθμες ταλάντωσης, οι οποίες αντιστοιχούν, φυσικά, σε διαφορετικές συχνότητες, ν_0 . Γι’ αυτό και τα

⁵⁵ Παρατηρήστε ότι, στο Σχ. 7.8, η συχνότητα ταλάντωσης αναφέρεται ως ν_m , ενώ στο Σχ. 7.9 αναφέρεται ως ν_{vib} . Προφανώς και στα δύο σχήματα πρόκειται για την ίδια συχνότητα, αλλά τα σχήματα προέρχονται από διαφορετικές δημοσιεύσεις.

⁵⁶ Για μια πλήρη και αυστηρή ανάπτυξη του φαινομένου και της φασματοσκοπίας *Raman*, παραπέμπουμε στο πολύ κατατοπιστικό σύγγραμμα: *Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman», του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών»*, του Ιωάννη Ράπτη, Καθηγητή του Τομέα Φυσικής Ε.Μ.Π.

http://mycourses.ntua.gr/courses/SEMF1065/document/Raman_YRaptis.pdf

φάσματα *Raman* θα αποτελούνται, εν γένει, από περισσότερες από μία γραμμές *Stokes* και *Anti-Stokes*. Επειδή, στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, υπάρχει πολύ μεγαλύτερη πιθανότητα το σκεδαζόμενο φωτόνιο να αντιστοιχεί στη σκέδαση *Stokes* από ό,τι στην *Anti-Stokes*, και έτσι οι γραμμές *Stokes* του φάσματος είναι πολύ πιο έντονες από τις γραμμές *Anti-Stokes*. Γι' αυτόν τον λόγο, στις περισσότερες μετρήσεις φασματοσκοπίας *Raman*, λαμβάνεται υπόψη μόνον η σκέδαση *Stokes*.



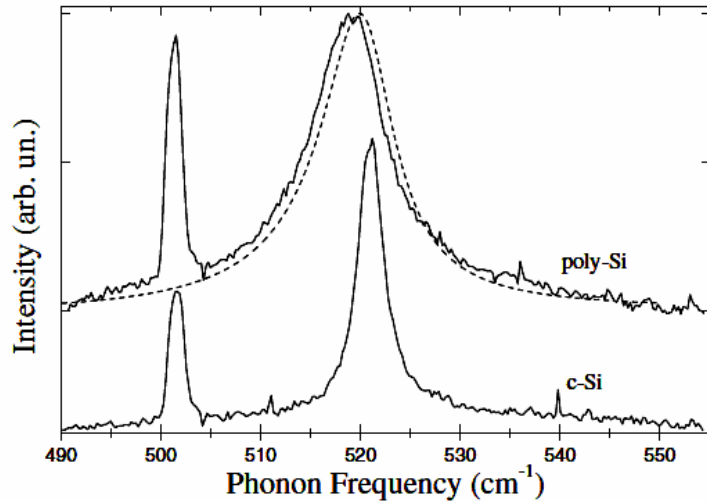
Σχήμα 7.9 Σχηματική παράσταση της σκέδασης *Raman*. Αν το φωτόνιο σκεδαστεί ελαστικά, δημιουργεί τη σκέδαση *Rayleigh* (κεντρική φασματική γραμμή). Αν σκεδαστεί ανελαστικά, θα δημιουργήσει τις γραμμές *Stokes* και *Anti-Stokes*, που κείνται συμμετρικά της γραμμής *Rayleigh* (ν_0), και απέχουν από αυτήν συχνότητα ίση με ν_{vib} .

7.4.2.1 Τα χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας *Raman* και αντιπροσωπευτικά φάσματα

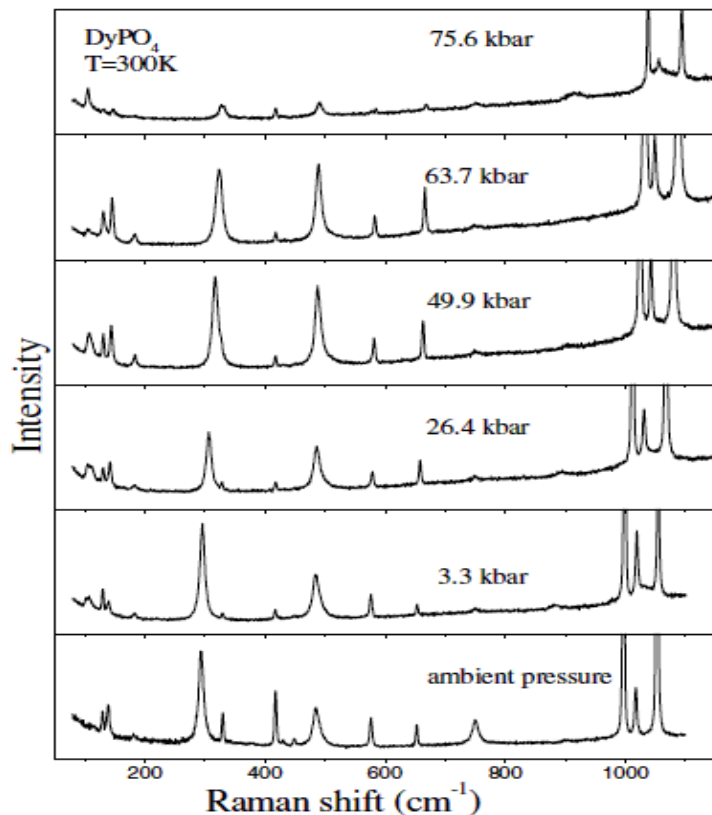
Σε αντίθεση με τις συνηθισμένες μεθόδους φασματοσκοπίας, η φασματοσκοπία *Raman* βασίζεται στη σκέδαση του ηλεκτρομαγνητικού κύματος και όχι στην απορρόφησή του. Η σκέδαση δεν οφείλεται στην ταλάντωση της διπολικής ροπής του μορίου, αλλά στην επαγωγή διπολικής ροπής σε αυτό, αρκεί η πολωσιμότητά του ([polarizability](#)) να μην είναι ισοτροπική. Πράγματι, στα άτομα, η πολωσιμότητα των οποίων είναι, προφανώς, ισοτροπική, εμφανίζεται μόνον η σκέδαση *Rayleigh*, ενώ τα μόρια εκείνα που έχουν ανισοτροπική πολωσιμότητα (ανάλογα με τις συντεταγμένες ταλάντωσης και περιστροφής τους), εμφανίζουν και σκέδαση *Raman*, ακόμη και αν τα ίδια τα μόρια είναι συμμετρικά. Έτσι, μόρια που είναι ανενεργά στη φασματοσκοπία υπέρυθρων (ταλάντωσης–περιστροφής) επειδή δεν διαθέτουν διπολική ροπή, είναι ενεργά στη φασματοσκοπία *Raman*, αρκεί να χαρακτηρίζονται από μη ισοτροπική πολωσιμότητα.

Εδώ θα πρέπει να προσθέσουμε ότι, με τον ίδιο τρόπο που οι διεγέρσεις και αποδιεγέρσεις περιστροφής συνοδεύουν τις διεγέρσεις και αποδιεγέρσεις ταλάντωσης στη φασματοσκοπία υπέρυθρων (§ 7.2.2), παρατηρείται και στα φάσματα *Raman* η λεπτή υφή που οφείλεται στις μεταβάσεις περιστροφής (όταν η διακριτική τους ικανότητα είναι μεγάλη). Είναι σημαντικό το γεγονός ότι οι μετατοπίσεις συχνότητας, που παρατηρούνται στα φάσματα *Raman* μιας ουσίας, είναι ακριβώς οι ίδιες, μέσα στα όρια το πειραματικών σφαλμάτων, με τις συχνότητες που μετρούνται στα φάσματα περιστροφής–ταλάντωσης της ίδιας ουσίας, στην περιοχή δηλαδή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, όπως θα έπρεπε άλλωστε να περιμένει κανείς.

Στο Σχ. 7.10 απεικονίζονται τα φάσματα *Raman* του κρυσταλλικού και του πολυκρυσταλλικού πυριτίου, ενώ στο Σχ. 7.11 βλέπουμε τα φάσματα *Raman* του υλικού DyPO_4 , υπό μεταβλητή υδροστατική πίεση. Οι ερμηνείες των φασμάτων δίνονται στις λεζάντες των εικόνων και ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στον κυματαριθμό, ν^* , που ορίζεται αμέσως πιο κάτω.



Σχήμα 7.10 Φάσματα *Raman* του κρυσταλλικού πυριτίου (c-Si) και του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (poly-Si). Η διαφορά εύρους και η διαφορετική συχνότητα μέγιστου οφείλεται στο πεπερασμένο μέγεθος των κρυστάλλων του πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Ο οριζόντιος άξονας δίνει τη μετατόπιση *Raman* σε μονάδες cm^{-1} και ο κατακόρυφος την ένταση των γραμμών *Stokes* σε αυθαίρετες μονάδες. [Η στενή ζώνη περί τα 502 cm^{-1} είναι μια γραμμή εκπομπής από λυχνία βαθμονόμησης].



Σχήμα 7.11 Φάσματα *Raman* (ζώνη *Stokes*) του υλικού DyPO_4 , υπό μεταβλητή υδροστατική πίεση. Η συμπίεση του υλικού έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση της συχνότητας των πλεγματικών του ταλαντώσεων, λόγω της ισχυρότερης αλληλεπίδρασης των ατόμων καθώς πλησιάζουν μεταξύ τους. Σε μεγάλες πιέσεις, μεταβάλλεται η κρυσταλλική φάση του υλικού, γεγονός που αποτυπώνεται στην απότομη μεταβολή των ζωνών σκέδασης (στα 75.6 kbar).

(A.G. Kontos, E. Stavrou, V. Malamos, Y.S. Raptis[†] and C. Raptis, *Physica Status Solidi*, **244**, 386–391, 2007

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.200672521/abstract>)

Το μέγεθος ν^* (ή $\tilde{\nu}$), που ονομάζεται **κυματαριθμός**, ορίζεται από τη σχέση $\nu^* = \nu/c = 1/\lambda$, όπου c η ταχύτητα του φωτός και λ το μήκος κύματος. Το ν^* αντιστοιχεί στον αριθμό μηκών κύματος που χωράνε σε ένα cm, και εκφράζεται σε μονάδες cm^{-1} .

Η μετατόπιση της συχνότητας (άρα και του μήκους κύματος) της ακτινοβολίας κατά τη σκέδαση *Raman* (*Raman shift*) είναι προφανώς ανεξάρτητη από το μήκος κύματος του προσπίπτοντας φωτός. Βρίσκουμε την ίδια μετατόπιση *Raman*, είτε χρησιμοποιούμε λέιζερ HeNe ($\lambda = 632 \text{ nm}$, ερυθρό φως), είτε λέιζερ ιόντων Ar ($\lambda = 488$ και 514 nm , γαλαζοπράσινο φως). Κάθε χημική ουσία δίνει, λοιπόν, το δικό της χαρακτηριστικό φάσμα *Raman*, ένα είδος “αποτυπώματος” θα λέγαμε, το οποίο

μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό της προσδιορισμό. Επιπλέον, το φάσμα ενός είδους ελάχιστα επηρεάζεται από την ανάμιξή του με άλλα είδη, μπορεί επομένως κανείς, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας *Raman*, να αναλύσει ποιοτικά (και, εν μέρει, ποσοτικά) μείγματα διαφορετικών ουσιών.

7.4.2.2 Τα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας *Raman*

Τα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας *Raman* έναντι της φασματοσκοπίας *IR* και μικροκυμάτων, είναι τα ακόλουθα:

- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί, όχι μόνο στα αέρια, αλλά και στα υγρά και στα στερεά, σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία υπερύθρων, όπου η έντονη διάχυση της ακτινοβολίας δυσχεραίνει κατά πολύ τον ποσοτικό προσδιορισμό
- Τα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια, όπως τα O_2 , N_2 , Cl_2 , κτλ., τα οποία δεν δίνουν φάσματα υπερύθρων επειδή δεν έχουν μόνιμη διπολική ροπή, εμφανίζουν φάσματα *Raman*, διότι οι ταλαντώσεις τους συνοδεύονται από μια μεταβολή της πολωσιμότητάς τους (όταν δεν είναι ιστροπική). Συνέπεια της μεταβολής της πολωσιμότητας είναι η μεταβολή της επαγόμενης διπολικής ροπής στη συχνότητα ταλάντωσης. Έτσι, τα φάσματα ταλάντωσης–περιστροφής στα μη πολικά μόρια μπορούν να παρατηρηθούν μόνο με τη φασματοσκοπία *Raman*
- Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας *Raman* είναι ότι ανιχνεύει συχνότητες σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, που διαφέρουν ελάχιστα από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Έτσι, με την κατάλληλη επιλογή της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί κανείς να φέρει τις σκεδαζόμενες φασματικές γραμμές σε μια κατάλληλη περιοχή συχνοτήτων, συνήθως στην οπτική περιοχή, ώστε να μπορούν εύκολα να παρατηρηθούν και να μετρηθούν. Η μέτρηση των αντίστοιχων φασμάτων υπερύθρων είναι πολύ δυσκολότερη.

7.4.2.3 Εφαρμογές της φασματοσκοπίας *Raman*

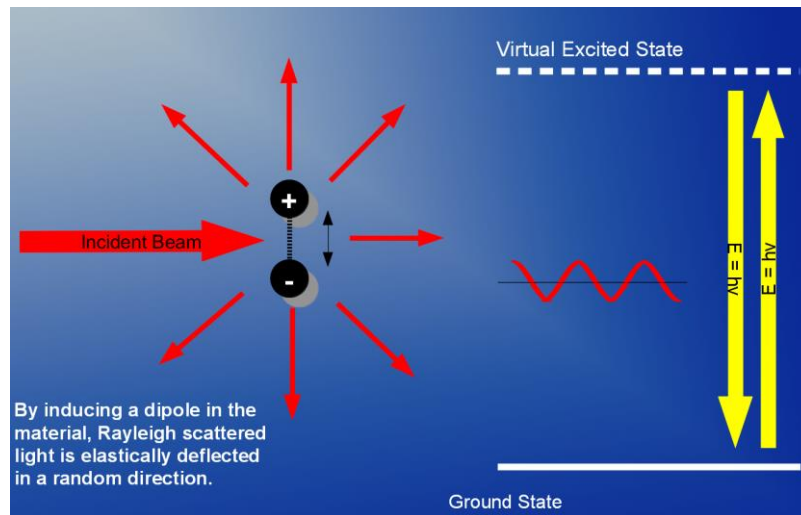
Χαρακτηριστικές εφαρμογές της φασματοσκοπίας *Raman* περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό της δομής των μορίων, τη διερεύνηση βιολογικών συστημάτων, όπως είναι τα πολυπεπίδια και οι πρωτεΐνες σε υδατικά διαλύματα, τον προσδιορισμό των συστατικών ρύπανσης του περιβάλλοντος, και διαφόρων άλλων ουσιών, τον χαρακτηρισμό χημικών φάσεων, αλλά και τη χημική ανάλυση υλικών. Η ταυτοποίηση μιας άγνωστης ουσίας επιτυγχάνεται με τη σύγκριση του φάσματος της ουσίας αυτής με μια βάση δεδομένων φασμάτων *Raman*.

7.4.2.4 Διατάξεις φασματοσκοπίας *Raman*

Τα απολύτως απαραίτητα όργανα, σε ένα πείραμα σκέδασης *Raman*, είναι μια μονοχρωματική πηγή φωτός, για τη διέγερση του δείγματος, και ένα μέσον οπτικής ανάλυσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών (συχνότητα, ένταση, εύρος) των σκεδαζόμενων φασματικών γραμμών. Το γεγονός, που έπαιξε σημαντικό ρόλο στην αλματώδη εξέλιξη της φασματοσκοπίας *Raman*, ήταν η ανάπτυξη των πηγών λείζερ (βλ. § 2.11.4) κατά τη δεκαετία του 1960, που αποτελούν πλέον τη μοναδική μονοχρωματική φωτεινή πηγή για την εφαρμογή αυτής της φασματοσκοπίας.

7.4.3 Σκέδαση *Rayleigh*

Η σκέδαση *Rayleigh* είναι, όπως είδαμε, η ελαστική σκέδαση του φωτός ή, γενικότερα, της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, από σωματίδια (άτομα ή μόρια) που έχουν διαστάσεις πολύ μικρότερες από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Παρατηρείται όταν το φως διασχίζει διαφανή στερεά και υγρά και, κυρίως, αέρια. Η σκέδαση *Rayleigh*, όπως και η σκέδαση *Raman*, οφείλεται στην ηλεκτρική πολωσιμότητα των σωματιδίων. Όπως αναφέραμε και στην § 7.4.1, αν το υλικό σύστημα δεν εκτελεί καμία εσωτερική κίνηση, (αν για παράδειγμα το σύστημά μας αποτελείται από άτομα σε αέριο κατάσταση), η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει την ίδια ακριβώς συχνότητα με την προσπίπτουσα και αντιστοιχεί στη σκέδαση *Rayleigh* (Σχ. 7.12).



Σχήμα 7.12 Επάγοντας ένα ηλεκτρικό δίπολο στο ακτινοβολούμενο σωματίδιο, το φως σκεδάζεται ελαστικά προς όλες τις κατευθύνσεις, δημιουργώντας τη σκέδαση *Rayleigh*.

Η ένταση της σκέδασης *Rayleigh* είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της προσπίπτουσας συχνότητας, ν_0 , και γι' αυτόν τον λόγο, η σκέδαση *Rayleigh* είναι υπεύθυνη για το γαλανό χρώμα του ουρανού και για το κιτρινο-πορτοκαλί χρώμα του ήλιου. Πράγματι, το φως που έρχεται από τον ήλιο σκεδάζεται πάνω στα μόρια και τα σωματίδια της ατμόσφαιρας και, επειδή το γαλάζιο σκεδάζεται πολύ περισσότερο από τα υπόλοιπα χρώματα, το διασπειρόμενο φως είναι κυρίως γαλάζιο, και δίνει το χαρακτηριστικό γαλανό χρώμα στον ουρανό, όπως βλέπουμε στο Σχ. 7.13. Για τον ίδιο ακριβώς λόγο, το χρώμα που βλέπουμε, όταν κοιτάμε τον ήλιο απ' ευθείας, είναι κίτρινο ή πορτοκαλί.



Σχήμα 7.13 Η σκέδαση *Rayleigh* είναι υπεύθυνη για το γαλάζιο χρώμα του ουρανού και το κιτρινο-πορτοκαλί χρώμα του ήλιου.

<https://www.boundless.com/physics/textbooks/boundless-physics-textbook/wave-optics-26/further-topics-176/scattering-of-light-by-the-atmosphere-644-1628/>

Και, την ώρα της ανατολής και της δύσης (Σχ. 7.14), όπου το φως του ήλιου διανύει παχύτερα και πυκνότερα τμήματα της ατμόσφαιρας, το χρώμα του ήλιου γίνεται σχεδόν κόκκινο. Αυτό συμβαίνει γιατί το κόκκινο έχει το μεγαλύτερο μήκος κύματος από όλα τα άλλα χρώματα, και σκεδάζεται, επομένως, πολύ λιγότερο.



Σχήμα 7.14 Την ώρα της δύσης, ο ήλιος φαίνεται κόκκινος.

<http://www.lifeinmotionmed.com/wp-content/uploads/2012/08/>

Αντιθέτως, από το διάστημα, όπου δεν υπάρχει ατμόσφαιρα και, επομένως, το φως δεν σκεδάζεται, ο ουρανός φαίνεται μαύρος και ο ήλιος άσπρος, όπως βλέπουμε στις επόμενες εικόνες και στο *video* που ακολουθεί.



Από το διάστημα, όπου δεν υπάρχει ατμόσφαιρα, ο ουρανός φαίνεται μαύρος και ο ήλιος άσπρος.

http://www.boston.com/bigpicture/2008/11/the_international_space_statio.html



<http://pics-about-space.com/star-sun?p=1>



<http://www.shutterstock.com/video/clip-12934796-stock-footage-beautiful-earth-and-shining-sun-seen-from-space.html>

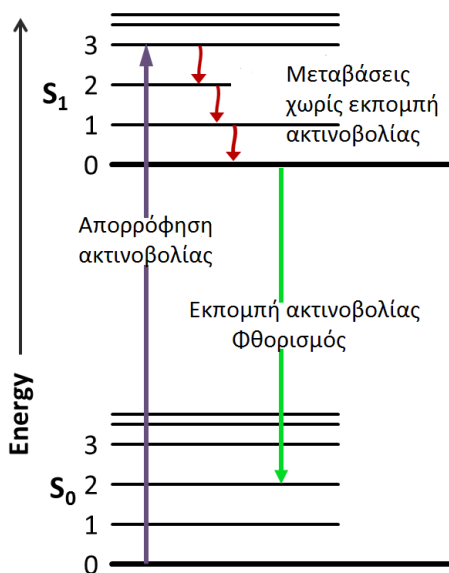
7.5 Φωταύγεια: Φθορισμός – Φωσφορισμός – Βιοφωταύγεια

Ο **φθορισμός** (*fluorescence*), ο **φωσφορισμός** (*phosphorescence*) και η **βιοφωταύγεια** (*bioluminescence*) ανήκουν στη γενική κατηγορία της **φωταύγειας** (*luminescence*), κατά την οποία ορισμένα μόρια εκπέμπουν φως, όταν διεγερθούν σε ανώτερη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Η διεγερση μπορεί να προκληθεί, είτε από την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, είτε από κάποιο μηχανικό αίτιο, π.χ. τριβή ή, τέλος, από κάποιο χημικό μηχανισμό. Η δημιουργία φωταύγειας, από τη διεγερση ενός μορίου με την απορρόφηση υπεριώδους ή ορατού φωτός, περιλαμβάνει δύο ξεχωριστές περιπτώσεις, ανάλογα με τη διαδικασία εκπομπής της ακτινοβολίας. Στον φθορισμό τα μόρια απορροφούν φως μιας συγκεκριμένης συχνότητας και, ακολούθως, εκπέμπουν φως χαμηλότερης συχνότητας, ύστερα από ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Στον φωσφορισμό, η διαδικασία είναι, κατά κάποιο τρόπο, παρόμοια με του φθορισμού, αλλά με πολύ μεγαλύτερο χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας διαρκεί μόνον 10^{-15} s. Αν το φωτόνιο εκπεμφθεί αμέσως μετά τη διεγερση, μέσα σε περίπου 10^{-9} s, το φαινόμενο ονομάζεται φθορισμός, ενώ αν η εκπομπή καθυστερήσει πέραν των 10^{-8} s, έχουμε το φαινόμενο του φωσφορισμού. Θα εξετάσουμε χωριστά τα δύο αυτά φαινόμενα.

7.5.1 Φθορισμός

Το διάγραμμα *Jablonski* του Σχ. 7.15 δείχνει τη διαδικασία που οδηγεί στο φαινόμενο του φθορισμού. Θεωρούμε ένα σύστημα, το οποίο αποτελείται από άτομα ή μόρια μέσα σε κάποιο αέριο, υγρό ή στερεό περιβάλλον. Έστω ότι το σύστημα βρίσκεται, αρχικά, στη θεμελιώδη κατάσταση ηλεκτρονιακής διεγερσης, S_0 . Αν σε αυτό προσπέσει ένα φωτόνιο, η ενέργεια τού οποίου αντιστοιχεί στη διαφορά ενεργείας δύο ενεργειακών καταστάσεων τού συστήματος, το φωτόνιο θα απορροφηθεί, και το σύστημα θα διεγερθεί προς κάποια ανώτερη στάθμη, S_1 . Ακολούθως αποδιεγείρεται, μεταβαίνοντας σε χαμηλότερες στάθμες ταλάντωσης, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, ώσπου να φθάσει στη χαμηλότερη στάθμη ταλάντωσης της S_1 . Από αυτήν, μεταπίπτει τελικά στη βασική ή σε μια διεγερμένη κατάσταση ταλάντωσης της S_0 , εκπέμποντας ένα φωτόνιο με χαμηλότερη ενέργεια, άρα μικρότερη συχνότητα, από εκείνην του αρχικού φωτονίου. Το σύμβολο S σημαίνει ότι πρόκειται για αντισυμμετρικές καταστάσεις του σπιν, ήτοι με σπιν αντιπαράλληλα (*Singlet*, βλ. § 6.2.1).

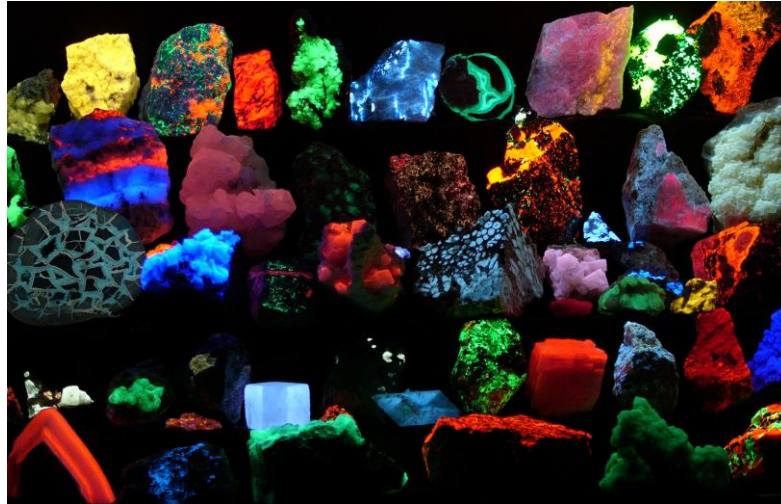


Σχήμα 7.15 Η απορρόφηση ενός φωτονίου, συχνότητας ν , διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου ή του μορίου, από τη θεμελιώδη του κατάσταση, S_0 , που αντιστοιχεί σε κβαντικούς αριθμούς $n = 0$ και $v = 0$, (όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός της ηλεκτρονιακής στάθμης και v ο κβαντικός αριθμός ταλάντωσης) σε μια ανώτερη ηλεκτρονιακή στάθμη, S_1 , με $n = 1$ και $v = 3$ (**κυανό βέλος**). Το σύστημα αποδιεγείρεται αρχικά, μεταβαίνοντας, σταδιακά, σε χαμηλότερες στάθμες ταλάντωσης (**ερυθρά βέλη**), χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας και, όταν φθάσει στη χαμηλότερη στάθμη ταλάντωσης, με $v = 0$, μεταπίπτει σε κάποια στάθμη ταλάντωσης της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης, S_0 (**πράσινο βέλος**), εκπέμποντας ακτινοβολία, η ενέργεια της οποίας είναι μικρότερη από εκείνην του φωτονίου που απορροφήθηκε. Οι τιμές του n δεν αναφέρονται στο σχήμα, και οι αριθμοί 0, 1, 2, 3, που αναγράφονται δίπλα στις στάθμες ταλάντωσης, αντιστοιχούν στις τιμές του v . Το σύμβολο S σημαίνει ότι πρόκειται για απλές καταστάσεις, με σπιν αντιπαράλληλα (*Singlet*, βλ. § 6.2.1).

<https://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence>

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του απορροφημένου και του ακτινοβολούμενου φωτονίου έχει δαπανηθεί μέσα στο σύστημα, και η τιμή της εξαρτάται από τη συγκεκριμένη ουσία και το περιβάλλον της. Για αυτόν τον λόγο, οι ενέργειες και οι σχετικές εντάσεις του φθορισμού μιας ουσίας μάς δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη δομή της και το περιβάλλον της.

Το πιο εντυπωσιακό παράδειγμα φθορισμού συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία αντιστοιχεί στο υπεριώδες, και είναι επομένως αόρατη για το ανθρώπινο μάτι, ενώ η εκπεμπόμενη βρίσκεται στην ορατή περιοχή του φάσματος, δίνοντας στο φθορίζον αντικείμενο ένα χαρακτηριστικό χρώμα, που μπορούμε να δούμε μόνον όταν αυτό βρίσκεται στο σκοτάδι και εκτίθεται στην υπεριώδη ακτινοβολία. Πολλά ορυκτά ακτινοβολούν με εντυπωσιακά χρώματα, όταν φωτιστούν με υπεριώδες, όπως βλέπουμε στην επόμενη εικόνα.



Εντυπωσιακή φωτογραφία από ορυκτά και πετρώματα, που φωτίζονται με υπεριώδες φως, στο σκοτάδι. <http://geology.com/articles/fluorescent-minerals/>

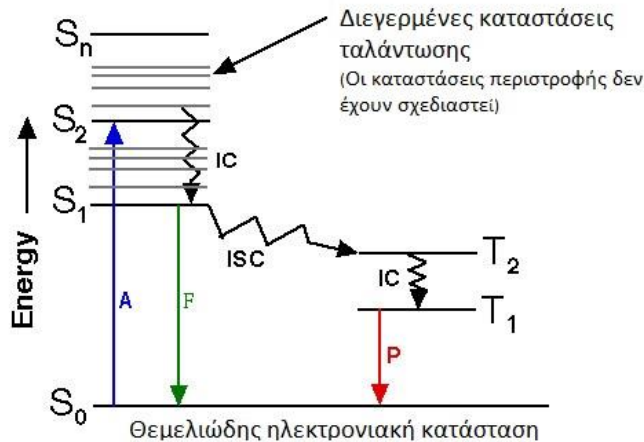
Το φαινόμενο του φθορισμού είχε παρατηρηθεί από τον 17^ο αιώνα, αλλά εκείνος που το περιέγραψε για πρώτη φορά ήταν ο Βρετανός *Sir George G. Stokes* (1852), από τον οποίο πήρε και το όνομά της η μετατόπιση της συχνότητας, ως *μετατόπιση Stokes* (*Stokes shift*). Ο φθορισμός έχει πολλές πρακτικές εφαρμογές στην ορυκτολογία, τη γεωλογία, τη φασματοσκοπία φθορισμού, τις λάμπες φθορισμού (*fluorescent lamps*), τα χρώματα (*dyes*), τους βιολογικούς ανιχνευτές και τους ανιχνευτές κοσμικής ακτινοβολίας. Ορισμένα λευκαντικά προϊόντα για τα ρούχα χρησιμοποιούν επίσης το φαινόμενο του φθορισμού, απορροφώντας ηλιακό φως υψηλής συχνότητας και επανεκπέμποντάς το σε χαμηλότερες συχνότητες, στην ορατή περιοχή του φάσματος, κάνοντας τα ρούχα να φαίνονται πιο λαμπερά. Φθορισμός εμφανίζεται πολύ συχνά και στη φύση, όπως στα ορυκτά, που είδαμε πιο πάνω, αλλά και σε διάφορα είδη του ζωικού και του φυτικού βασιλείου.

7.5.2 Φωσφορισμός

Σε αντίθεση με τον φθορισμό, όπου η ακτινοβολία σταματάει αμέσως μόλις διακοπεί η διέγερση του υλικού, η εκπομπή του φωτός από μια φωσφορίζουσα ουσία μπορεί να διαρκέσει για πολύ χρόνο μετά τη αφαίρεση της διεγείρουσας πηγής, ακόμη και αρκετές ώρες, ανάλογα με το υλικό και το περιβάλλον του, όπως βλέπουμε στο Σχ. 7.16.

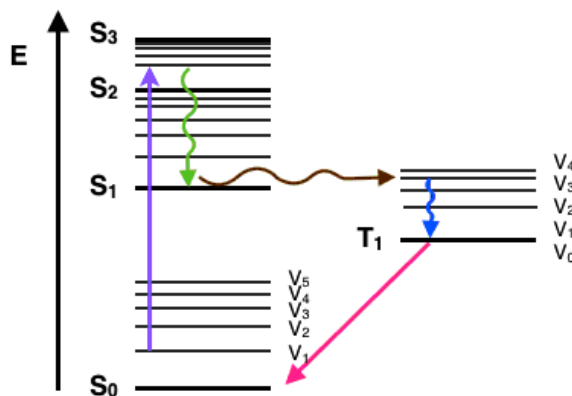
Η σημαντική διαφορά στον μηχανισμό μεταξύ φθορισμού και φωσφορισμού είναι ότι, ενώ στον φθορισμό το άτομο αποδιεγείρεται προς τη θεμελιώδη κατάσταση, S_0 , αμέσως μόλις φθάσει στην κατώτατη στάθμη ταλάντωσης της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης, S_1 , στην περίπτωση του φωσφορισμού το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από την αντισυμμετρική κατάσταση του σπιν (*singlet state*, S) σε συμμετρική κατάσταση (*triplet state*, T, βλ. § 6.2.1), μέσω μιας ασυνήθιστης διαδικασίας αντιστροφής του σπιν. Η κατάσταση αυτή είναι μετασταθής (*metastable*), γι' αυτό και το

ηλεκτρόνιο παραμένει σε αυτήν επί κάποιο χρονικό διάστημα, μέχρι να δημιουργηθούν οι συνθήκες για να εκτελέσει μια “απαγορευμένη” μετάβαση προς την S_0 . (Τέτοιου τύπου μεταβάσεις, αν και “απαγορευμένες”, έχουν πιθανότητα να συμβούν, αλλά για την πραγματοποίησή τους απαιτείται σημαντικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα).



Σχήμα 7.16 Στον φθορισμό (F), το ηλεκτρόνιο αφού, με την απορρόφηση ενός φωτονίου (A), μεταφερθεί από τη θεμελιώδη στάθμη, S_0 , σε κάποια διεγερμένη, S_1 ή S_2 , ανάλογα με την ενέργεια που έχει απορροφήσει, μεταβαίνει ακολούθως, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (*internal conversion, IC*), στην κατώτατη στάθμη ταλάντωσης της S_1 και αποδιεγείρεται προς την S_0 , εκπέμποντας την ακτινοβολία φθορισμού (F), μέσα σε ελάχιστο χρόνο ($\sim 10^{-8}$ s). Στον φωσφορισμό (P), μέσω μιας σχετικά ασυνήθιστης διαδικασίας (*intersystem crossing, ISC*) το ηλεκτρόνιο, αντιστρέφοντας το σπιν του, μεταβαίνει σε μια μετασταθή τριπλή κατάσταση, T, (*triplet state*), στην οποία παραμένει παγιδευμένο για κάποιο χρονικό διάστημα. Επιστρέφοντας, τελικά, στη θεμελιώδη κατάσταση, S_0 , εκπέμπει την ακτινοβολία φωσφορισμού (P). Οι καταστάσεις ταλάντωσης της S_0 , καθώς και όλες οι καταστάσεις περιστροφής, δεν έχουν σχεδιαστεί στο σχήμα, για απεικονιστικούς λόγους.

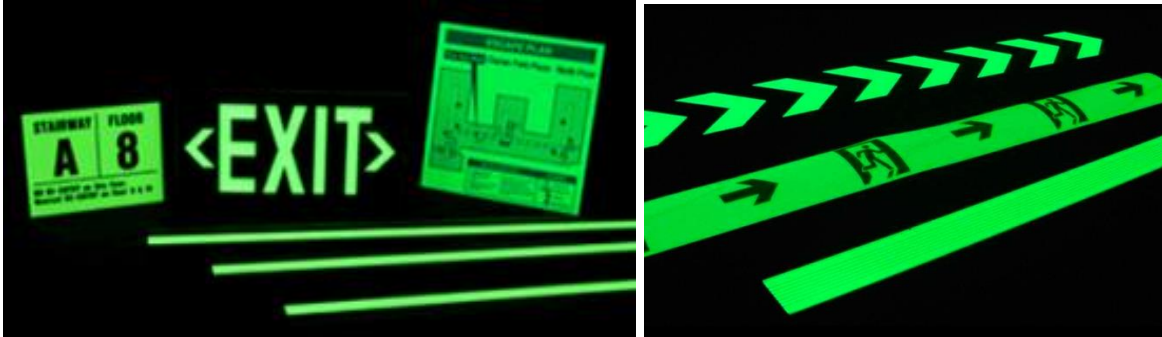
http://cnx.org/contents/uieDnVBC@17.2:35X_Wn8v@1/Fluorescence-Characterization-



Σχήμα 7.17 Εναλλακτική απεικόνιση του φαινομένου του φωσφορισμού. **Απορρόφηση φωτονίου, αποδιέγερση σε κατώτερες στάθμες ταλάντωσης, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, μετάβαση σε μια μετασταθή κατάσταση, T_1 , αποδιέγερση σε κατώτερες στάθμες ταλάντωσης, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας και, τέλος, μετάπτωση στη θεμελιώδη κατάσταση, με εκπομπή ακτινοβολίας φωσφορισμού.** Τα V_1, V_2, \dots συμβολίζουν τις στάθμες ταλάντωσης. Οι καταστάσεις S είναι απλές καταστάσεις (*singlets*) και οι T είναι τριπλές καταστάσεις (*triplets*) τού σπιν⁵⁷.

⁵⁷ Υπενθυμίζουμε (βλ. § 6.2.1) ότι, στην Κβαντομηχανική, η *απλή κατάσταση* (*singlet*) ενός συστήματος αντιστοιχεί σε δύο σπιν αντιπαράλληλα και έχει κβαντικό αριθμό του σπιν ίσο με 0, οπότε υπάρχει μόνο μία επιτρεπόμενη τιμή της συνιστώσας τού σπιν, η $s = 0$. Αντιθέτως, η *τριπλή κατάσταση* (*triplet*) έχει κβαντικό αριθμό τού σπιν ίσο με 1, οπότε υπάρχουν τρεις επιτρεπόμενες τιμές της συνιστώσας τού σπιν, οι $s = -1, 0$ και $+1$.

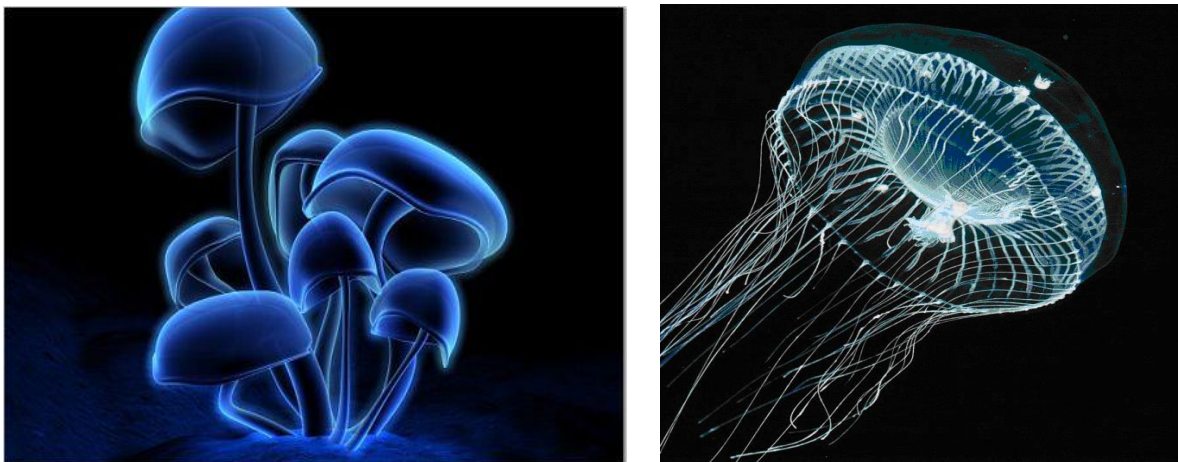
Οι πιο συνηθισμένες φωσφορίζουσες χρωστικές ουσίες είναι ο θειούχος ψευδάργυρος ([zinc sulfide](#)), ο οποίος χρησιμοποιείται από τη δεκαετία του 1930, και το αργιλικό στρόντιο ([strontium aluminate](#)), το οποίο εκπέμπει 10 φορές ισχυρότερη ακτινοβολία. Χρωστικές με βάση το τελευταίο, χρησιμοποιούνται συχνά σε πινακίδες φωτεινών ενδείξεων, διαδρόμους και εξόδους διαφυγής (για παράδειγμα στα αεροπλάνα), κτλ.



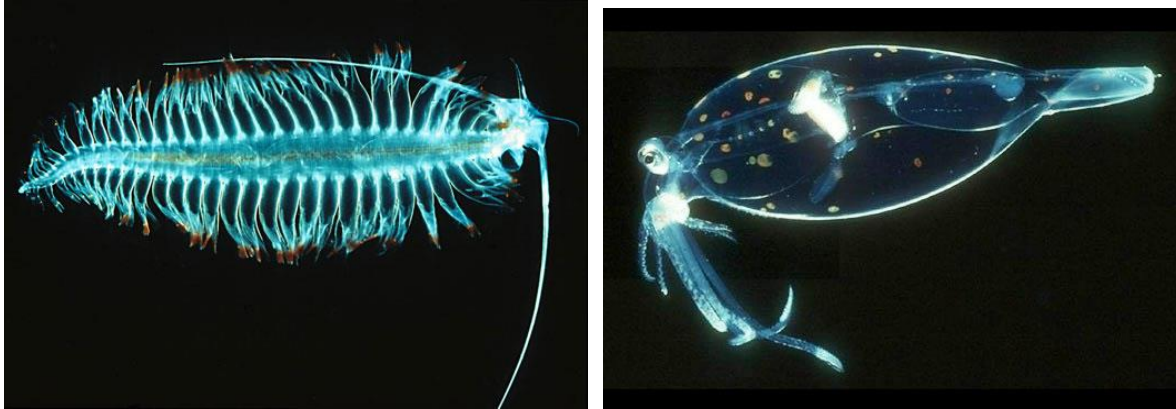
Σχήμα 7.18 Χρήση χρωστικών με βάση φωσφορίζουσες ουσίες, για τη δημιουργία φωτεινών ενδείξεων εξόδων διαφυγής. <http://firefoxfiresolutions.com/photoluminescence-setting-a-new-standard-in-safety/>.

7.5.3 Βιοφωταύγεια

Βιοφωταύγεια ([bioluminescence](#)) ονομάζεται η φωτεινή ακτινοβολία που εκπέμπεται από ορισμένους ζωντανούς οργανισμούς. Η διέγερση των μορίων στη βιοφωταύγεια δεν οφείλεται στην απορρόφηση φωτονίων, όπως στον φθορισμό και τον φωσφορισμό, αλλά σε φωταύγεια χημικής προέλευσης ([chemiluminescence](#)). Η χημική αντίδραση, που είναι υπεύθυνη γι' αυτή τη διαδικασία, είναι η οξείδωση της χρωστικής λουσιφερίνη ([luciferin](#)), που καταλύεται από το ένζυμο λουσιφεράση ([luciferase](#)). Παρατηρείται, κυρίως, σε θαλάσσιους οργανισμούς (μέδουσες, μανιτάρια της θάλασσας, κ.τ.λ., Σχ. 7.19) και μικρο-οργανισμούς, όπως το πλαγκτόν ([dinoflagellates](#)) και διάφορα βακτήρια (Σχ. 7.20 και 7.21).



Σχήμα 7.19 Θαλάσσιοι οργανισμοί που εμφανίζουν έντονη βιο-φωταύγεια: μανιτάρια της θάλασσας (<http://www.tripme.co.nz/forums/showthread.php?4576-New-Species-of-fungi-underwater-mushroom-glowing!>) και μέδουσες <http://voices.nationalgeographic.com/files/2012/04/Aequorea-600x879.jpg>.

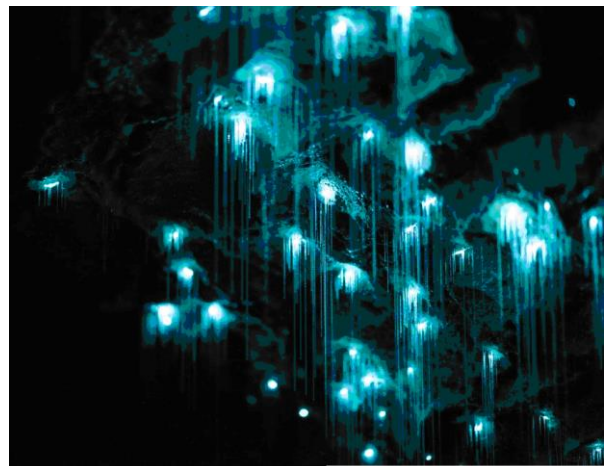


Σχήμα 7.20 Το θαλάσσιο σκουλήκι *tomopteris* και ένα διαφανές καλαμάρι.
<http://discovermagazine.com/galleries/zen-photo/b/bioluminescence-2>



Σχήμα 7.21 Πλαγκτόν και βακτήρια που λαμπυρίζουν: (αριστερά) στην παραλία *Jervis Bay, New South Wales*, Αυστραλία και (δεξιά) σε παραλία στις Μαλβίδες (σαν να έπεσαν τα αστέρια στη θάλασσα).

Στην ξηρά, τα συνηθέστερα είδη που εκπέμπουν βιοφωταύγεια, είναι οι γνωστές μας πυγολαμπίδες ([fireflies](#), Σχ. 7.22) και διάφορα αραχνοειδή ([arachnids](#), Σχ. 7.23)



Σχήμα 7.22 Οι γνωστή μας πυγολαμπίδα και αραχνοειδή που λαμπυρίζουν μέσα στα σπήλαια.
<http://www.quantum-immortal.net/physics/images/firefly.bmp>



Σχήμα 7.23 Τα αραχνοειδή ([bioluminescent critters](#)), που κρέμονται από την οροφή των σπηλαίων *Waitomo Glowworm Caves* με φωτεινά νήματα, είναι τα *Arachnocampa luminosa*, ένα είδος που απαντά μόνο στη Νέα Ζηλανδία. <http://media.mnn.com/assets/images/2014/11/waitomo-arachnocampa-luminosa-larvae.jpg> και <http://www.thisiscoolossal.com/2015/06/long-exposure-photographs-of-a-new-zealand-cave-illuminated-by-glowing-worms/>

Μερικές μορφές βιοφωταύγειας είναι λαμπερότερες (ή διεγείρονται μόνο) τη νύχτα, Το έντομο *Orfelia fultoni* φαίνεται να έχει ένα ενδογενές βιολογικό ρολόι και, ακόμη και στο απόλυτο σκοτάδι, ανάβει και σβήνει συγκεκριμένες ώρες, ακολουθώντας έναν *κιρκάσιο ρυθμό* ([circadian rhythm](#)).

Η βιοφωταύγεια χρησιμεύει, στους θαλάσσιους κυρίως οργανισμούς, για να αμυνθούν ή να αποτρέψουν τους εισβολείς, για να προσελκύσουν θηράματα ή συντρόφους του αντίθετου φύλου, όπως και για να επικοινωνήσουν ή να προειδοποιήσουν τους ομοειδείς τους για επερχόμενη απειλή.

7.5.4 Εφαρμογές της φωταύγειας

Συστήματα και διατάξεις, που βασίζονται στη *λουσιφεράση*, χρησιμοποιούνται στη γενετική εμβιομηχανική ([genetic engineering](#)) και στη βιοϊατρική έρευνα. Η χημιοφωταύγεια χρησιμοποιείται, μεταξύ άλλων, για την ανίχνευση ιχνών αίματος, με τη χρήση λουμινόλης⁵⁸ και υπεροξειδίου του υδρογόνου, με στόχο τη διαλεύκανση εγκλημάτων.

Σε ορισμένα Πανεπιστήμια και εταιρίες γίνονται έντονες ερευνητικές προσπάθειες, με σκοπό τη χρησιμοποίηση της βιοφωταύγειας για τη δημιουργία φυτών που ακτινοβολούν, χωρίς απορρόφηση ενέργειας. Θα μπορούσαν έτσι να φωτίζονται δρόμοι και πάρκα, με τη χρήση φωτεινών δέντρων, δημιουργημένων με γενετική τροποποίηση. Το πρώτο φυτό αυτού του τύπου δημιουργήθηκε τη δεκαετία του 1980 (<http://www.nature.com/news/glowing-plants-spark-debate-1.13131>), με την εισαγωγή, στο DNA ενός φυτού καπνού, κάποιου γονιδίου που κωδικοποιεί το ένζυμο λουσιφεράση της πυγολαμπίδας και, όταν ψεκάζεται με λουσιφερίνη, λάμπει για κάποιο σύντομο χρονικό διάστημα. Το 2010, η ομάδα του *A. Krichevsky*, επίσης με γενετική τροποποίηση ενός φυτού καπνού και χρησιμοποιώντας γονίδια από θαλάσσια βακτήρια, δημιούργησε ένα φυτό που λάμπει από μόνο του, πολύ όμως ασθενικά.

⁵⁸ Ο σίδηρος του αίματος δρα ως καταλύτης και αντιδρά με την ψεκαζόμενη λουμινόλη και το υπεροξείδιο του υδρογόνου, παράγοντας κυανό φως για 30 s περίπου, όπως βλέπουμε συχνά σε αστυνομικές τηλεοπτικές σειρές.

Αυτό το πρώτο αυτοφωτιζόμενο φυτό, δημιουργήθηκε από τον μοριακό βιολόγο *Alexander Krachevsky*, (<http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0015461>), της βιοτεχνολογικής εταιρίας *Bioglow* (<http://bioglowtech.com/about.html>), ύστερα από πολλά χρόνια έρευνας, με τη σύζευξη DNA προερχόμενου από θαλάσσια ακτινοβολούντα βακτήρια με το γονιδίωμα του χλωροπλάστη ενός φυτού. Το φυτό που προέκυψε ονομάστηκε “*Starlight Avatar™*”, και απεικονίζεται στα Σχ. 7.24, όταν βρίσκεται στο φως (αριστερά) και όταν είναι στο σκοτάδι (δεξιά). Όπως βλέπουμε, το αποτέλεσμα είναι πραγματικά εντυπωσιακό.



Σχήμα 7.24 Το πρώτο αυτοφωτιζόμενο φυτό, το οποίο δημιουργήθηκε το 2010 και έχει ονομαστεί “*Starlight Avatar™*”, αριστερά όταν φωτίζεται και, δεξιά, όταν βρίσκεται στο σκοτάδι .

Προς το παρόν, η τεχνολογία της δημιουργίας φωτεινών δέντρων δεν έχει προχωρήσει σημαντικά (η φωτογραφία, που απεικονίζεται στο Σχ. 7.24 δεξιά, έχει ληφθεί με μεγάλο χρόνο έκθεσης) έχει όμως γίνει μια σχετική πρόοδος. Για προσπάθειες επιστημόνων και ερασιτεχνών για την εξεύρεση τρόπων αυτοφωτισμού δρόμων και πάρκων, παραπέμπουμε στα [glow-in-the-dark sidewalks, roads fit for Tron](#)) και <http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0015461>.

Με αντίστοιχη τεχνολογία, έχει κατασκευαστεί στην Πολωνία αυτοφωτιζόμενος ποδηλατόδρομος, που λαμπυρίζει στο σκοτάδι, όπως φαίνεται στη φωτογραφία του Σχ. 7.25.



Σχήμα 7.25 Στην Πολωνία έχει κατασκευαστεί αυτοφωτιζόμενος ποδηλατόδρομος, που λαμπυρίζει στο σκοτάδι.

Το αυτοφωτιζόμενο δέντρο, που εικονίζεται στο Σχ. 7.26, δεν είναι πραγματικό, αλλά το προϊόν της φαντασίας τού, διεθνώς γνωστού, Ολλανδού καλλιτέχνη, ιδεολόγου και τεχνολόγου, *Daan Roosegaarde* (<https://www.studioroosegaarde.net/info/about-daan/>), από τη σελίδα: <http://www.headlinesciencenow.com/2015/01/12/bioluminescent-trees-possible/#sthash.zfAAJYZ0.sqhO7F5I.dpbs>, που έχει τίτλο: "*Are Bioluminescent Trees Possible?*"



Σχήμα 7.26 Το δέντρο αυτό, που ακτινοβολεί στο σκοτάδι, δεν είναι πραγματικό, αλλά το προϊόν φαντασίας του Ολλανδού καλλιτέχνη *Daan Roosegaarde*.

7.6 Εφαρμογές της μοριακής φασματοσκοπίας στη Ραδιοαστρονομία

Μία από τις πολλές εφαρμογές της μοριακής φασματοσκοπίας στη Ραδιοαστρονομία αναφέρεται στη μελέτη γαλαξιών, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερέθρων.



Σχήμα 7.27 Ο σπειροειδής γαλαξίας M51 εμφανίζει κόμβους σχηματισμού αστέρων, συγκεντρωμένους κυρίως στους σπειροειδείς βραχίονες, σε αντίθεση με τον *Arp 220* (Σχ. 7.28), όπου οι αντίστοιχοι κόμβοι βρίσκονται διασκορπισμένοι σε ολόκληρο το σύστημα.

<https://astrobites.org/2013/11/05/astrophysical-classics-the-observed-relation-between-star-formation-and-gas-in-galaxies/> Image credits: NASA/Hubble.



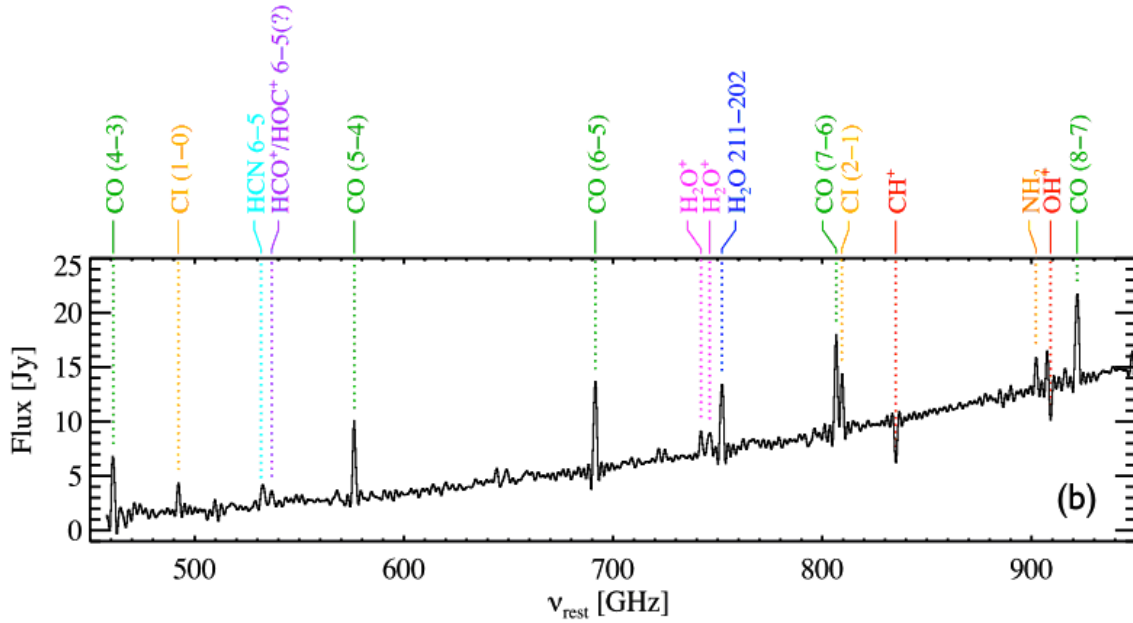
Σχήμα 7.28 Ο γαλαξίας Arp 220, όπως απεικονίστηκε με την *Wide Field Planetary Camera* του τηλεσκοπίου *Hubble Space Telescope*. NASA, ESA, and C. Wilson (McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada). <http://hubblesite.org/newscenter/newsdesk/archive/releases/2006/26/image/a>

Ο γαλαξίας Arp 220 (Arp = *Atlas of Peculiar Galaxies*) είναι ένας εξαιρετικά λαμπερός (στην περιοχή των υπερύθρων) και πολύ μεγάλης μαζικής πυκνότητας, γαλαξίας, που βρίσκεται στον αστερισμό του “Οφι” (*Serpens*)⁵⁹, στο βόρειο ημισφαίριο του ουράνιου θόλου, σε απόσταση 250 εκατομμυρίων ετών φωτός από τη Γη. Η μεγαλύτερη ένταση της ακτινοβολίας του αντιστοιχεί στην περιοχή των υπερ-υπερύθρων (*Far infrared, FIR*) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ($\lambda = 15 - 1000 \mu\text{m}$). Όπως απεικονίζεται στις φωτογραφίες που έχουν ληφθεί με το *Hubble Space Telescope* (HST) (Σχ. 7.28), ο Arp 220 δίνει την εντύπωση ενός μοναδικού γαλαξία με ιδιόμορφη μορφολογία, και είναι το αποτέλεσμα μιας δυναμικής συγχώνευσης δύο σπειροειδών γαλαξιών, η οποία, όπως πιστεύεται, συνέβη πριν από 700 περίπου εκατομμύρια χρόνια. Το μεγαλύτερο αστρικό σύμπλεγμα του Arp 220 –με μάζα περίπου 10 εκατομμύρια φορές τη μάζα του ήλιου μας– έχει διπλάσια μάζα από οποιοδήποτε αστρικό σύμπλεγμα του δικού μας Γαλαξία. Το φάσμα *SPIRE-FTS* [*Fourier Transform Spectrometer for the Herschel sub-millimetre Spectral and Photometric Imaging Receiver (SPIRE)*] του Arp 220, στην περιοχή από 200 έως 700 μm (1500 ως 427 GHz), δείχνει, μεταξύ άλλων, περιστροφικές αποδιεγέρσεις των μορίων CO, H₂O, HCN και HF, καθώς και των ιόντων OH⁺, H₂O⁺. Τα Σχ. 7.29 και 7.30 απεικονίζουν τις φασματικές γραμμές του γαλαξία Arp 220, μαζί με τις επεξηγήσεις τους, (<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/743/1/94/meta>), όπως δημοσιεύτηκαν από τους Rangwala, et. al.

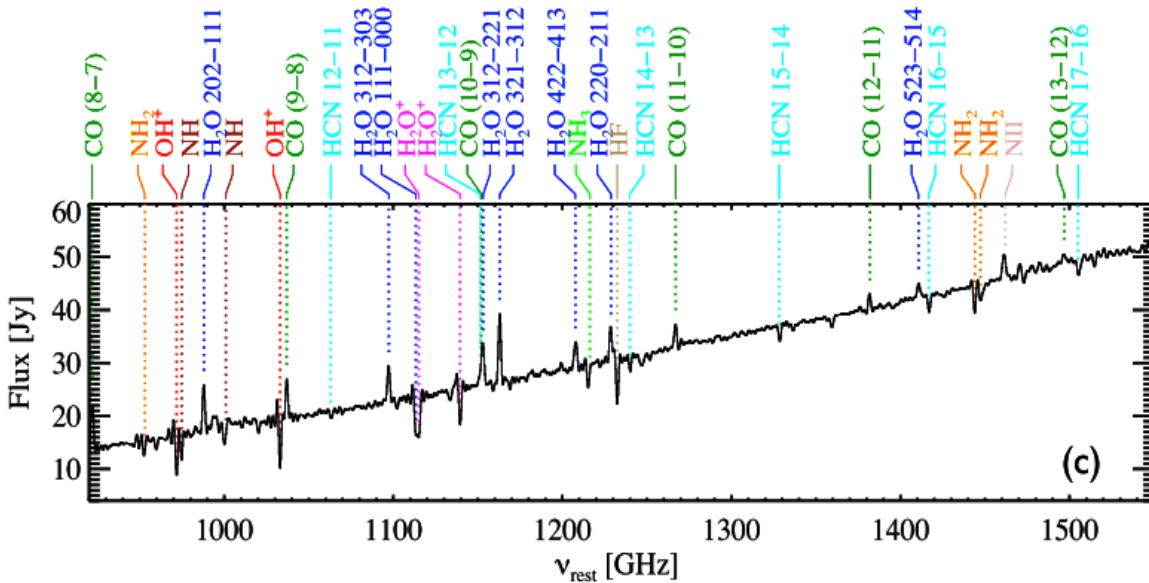
Η ένδειξη, για παράδειγμα, της περιστροφικής μετάβασης CO(5-4), αντιστοιχεί στην αποδιέγερση του μορίου CO, από τη στάθμη $j' = 5$ στη στάθμη $j'' = 4$. Σύμφωνα με τη σύμβαση της μοριακής φασματοσκοπίας, ο συμβολισμός αυτός δίνει το είδος του μορίου (CO στην περίπτωσή μας), που ακολουθείται από το $(j' - j'')$, όπου j' είναι ο κβαντικός αριθμός περιστροφής της ανώτερης ενεργειακής κατάστασης και j'' ο κβαντικός αριθμός περιστροφής της χαμηλότερης

⁵⁹ Ο αστερισμός “Οφις” βρίσκεται στο βόρειο ημισφαίριο του ουράνιου θόλου και αποτελεί έναν από τους 48 αστερισμούς που είχε καταγράψει ο Ελληνο-αιγύπτιος μαθηματικός, γεωγράφος, αστρονόμος, αστρολόγος, συγγραφέας και ποιητής, Κλαύδιος Πτολεμαίος, τον 2^ο αιώνα μ.Χ. (<http://www.hellinon.net/ANEOMENA/PtolemeosKlavdios.htm>).

ενεργειακής κατάστασης. Ο συμβολισμός αυτός χρησιμοποιείται, είτε πρόκειται για εκπομπή ακτινοβολίας (αποδιέγερση), είτε για απορρόφηση (διέγερση).



Σχήμα 7.29 Το φάσμα *Herschel SPIRE-FTS* του γαλαξία *Arp 220*, που απεικονίζει τα μοριακά χαρακτηριστικά του, στην περιοχή από 450 ως 950 GHz. (Image courtesy of N. Rangwala, et al.)

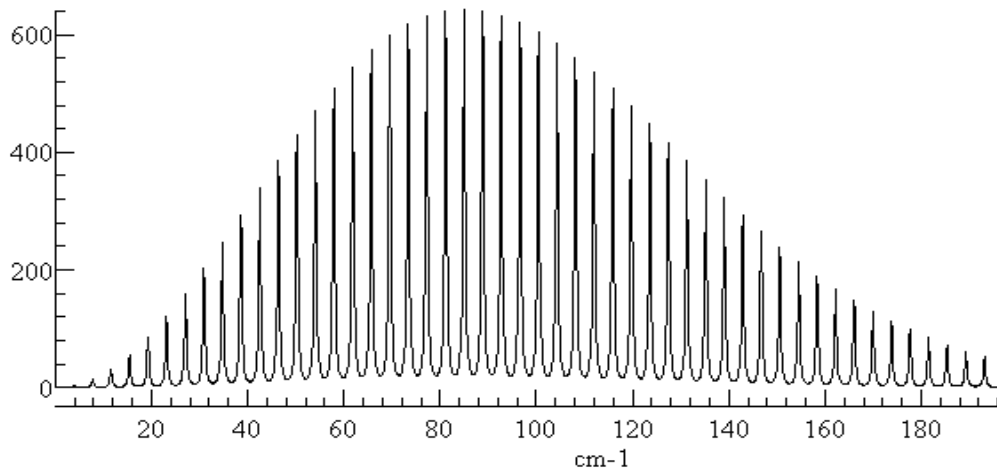


Σχήμα 7.30 Το φάσμα *Herschel SPIRE-FTS* του γαλαξία *Arp 220*, που απεικονίζει τα μοριακά χαρακτηριστικά του στην περιοχή από 950 έως 1550 GHz. (Image courtesy of N. Rangwala, et al.)

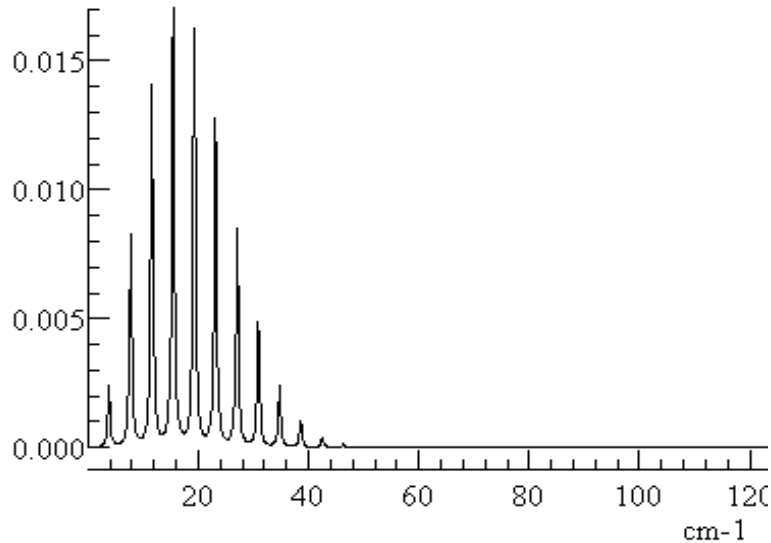
Θα επικεντρωθούμε εδώ στις μοριακές μεταβάσεις του CO. Οι *Rangwala, et al.* ανέλυσαν την κατανομή των πληθυσμών των καταστάσεων περιστροφής, που παρατηρήθηκαν. Η μαθηματική τους ανάλυση δείχνει την συνύπαρξη δύο περιοχών, οι συνιστώσες των οποίων έχουν τελείως διαφορετικές θερμοκρασίες. Η μία συνιστώσα (Σχ. 7.29) αντιστοιχεί σε ψυχρό μοριακό αέριο, σε θερμοκρασία των 50 K, όπου στο φάσμα του CO υπερισχύουν οι χαμηλές τιμές του j (από $4 \rightarrow 3$ ως $8 \rightarrow 7$). Η άλλη συνιστώσα (Σχ. 7.30) αντιστοιχεί σε θερμό μοριακό αέριο, στη θερμοκρασία των 1350 K, όπου υπερισχύουν οι υψηλές τιμές του j (από $8 \rightarrow 7$ έως $13 \rightarrow 12$). Παρόλο που το

θερμό αέριο είναι η κυριότερη πηγή της ακτινοβολίας που προέρχεται από το CO, αντιστοιχεί μόνο στο 10% της μάζας του CO.

Τα Σχ. 7.31 και 7.32 απεικονίζουν φάσματα καθαρής περιστροφής του CO, υπολογισμένα με προσομοίωση, υποθέτοντας θερμοκρασίες 1350 K και 50 K, αντιστοίχως. Η σύγκριση των φασμάτων αυτών αποκαλύπτει σαφέστατα την εξάρτηση των φασμάτων περιστροφής από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 7.31 Το φάσμα περιστροφής του CO στους 1350 K (προσομοίωση). Εδώ οι μονάδες της συχνότητας είναι σε cm^{-1} , που αντιστοιχούν στον κυματαριθμό $\nu^* = \nu/c$ ή, αλλιώς, στο $1/\lambda$, όπου λ το μήκος κύματος.

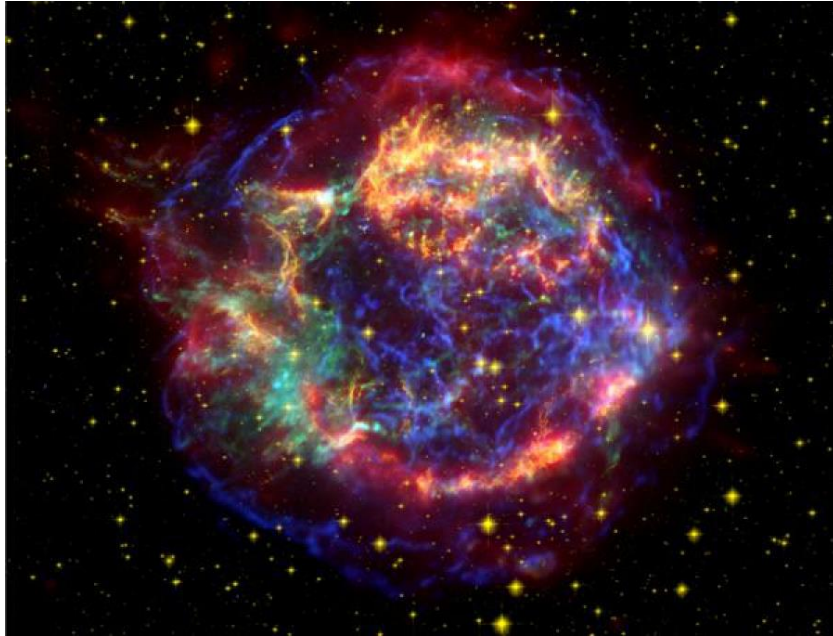


Σχήμα 7.32 Το φάσμα περιστροφής του CO στους 50 K (προσομοίωση). Οι μονάδες της συχνότητας είναι σε cm^{-1} , που αντιστοιχούν και πάλι στον κυματαριθμό ν^* .

Οι *Rangwala, et. al.* αναζήτησαν διάφορους μηχανισμούς, που θα μπορούσαν να είναι υπεύθυνοι για τη θέρμανση της περιοχής του θερμού αερίου CO. Η ανάλυσή τους αποκλείει τη διέγερση από ακτινοβολία UV, ακτίνες X, και κοσμική ακτινοβολία. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η θέρμανση θα πρέπει να είναι το αποτέλεσμα μεταφοράς μηχανικής ενέργειας, που προέρχεται από εκρήξεις

υπερκαινοφανών αστέρων⁶⁰ (*supernova*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Supernova>) και ισχυρούς αστρικούς ανέμους⁶¹ (*stellar winds*, <http://astronomy.swin.edu.au/cosmos/S/stellar+winds>).

Θα συνεχίσουμε και θα τελειώσουμε το Κεφάλαιο αυτό, αλλά και ολόκληρο το σύγγραμμα, με μερικές εντυπωσιακές εικόνες από υπερκαινοφανείς αστέρες και νεφελώματα.



Ο νεφελοειδής Α της Κασσιόπης αποτελείται από τα αέρια κατάλοιπα μιας έκρηξης καινοφανούς αστέρα, το φως της οποίας έφτασε στη Γη πριν από περίπου 300 χρόνια. https://en.wikipedia.org/wiki/Cassiopeia_A.

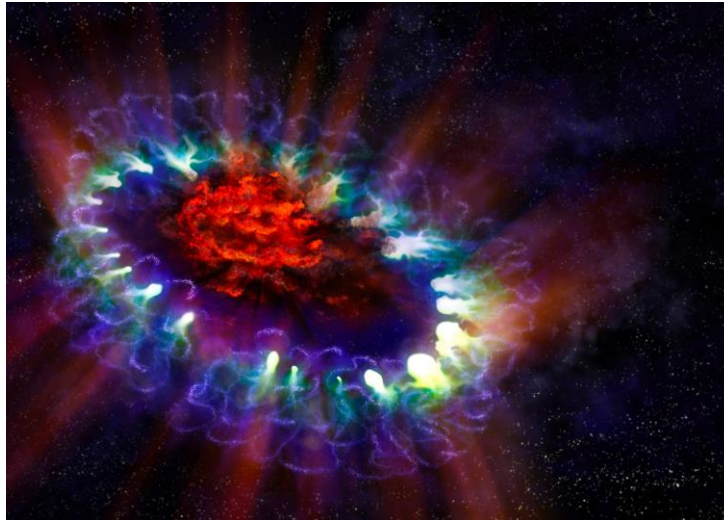
Καλλιτεχνικές απεικονίσεις εκρήξεων καινοφανών αστέρων



<http://inspirationseek.com/supernova/>

⁶⁰ Σύμφωνα με μια πρόσφατη ανακάλυψη, η έκρηξη ενός καινοφανούς αστέρα μπορεί να παραγάγει ποσότητα κοσμικής σκόνης, ικανή να δημιουργήσει χιλιάδες αστρικά σώματα σαν τη Γη μας.

⁶¹ Οι αστρικοί άνεμοι συνίστανται στη ροή υλικών (πρωτονίων, ηλεκτρονίων και ατόμων βαρέων μετάλλων) που εκτινάσσονται από τα άστρα, σε μια συνεχή ροή, και με ταχύτητες μεταξύ 20 και 2.000 km/s.



https://www.nasa.gov/mission_pages/GLAST/news/supernova-cosmic-rays.html

Και θα τελειώσουμε με το πιο όμορφο από όλα τα νεφελώματα, το [NGC 6302](#) που, λόγω του σχήματός του, έχει ονομαστεί “Νεφέλωμα της πεταλούδας”. Αυτή η εκπληκτικά λεπτομερής φωτογραφία καταγράφηκε στις 27 Ιουλίου 2009, με τη νέα φωτογραφική μηχανή *Wide Field Camera 3 (WFC3)*, που τοποθετήθηκε, τον Μάιο του 2009, στο αναβαθμισμένο διαστημικό τηλεσκόπιο *Hubble* ([newly upgraded Hubble Space Telescope](#)).



Το “Νεφέλωμα της πεταλούδας” (*Butterfly Nebula*, from Astronomy Picture of the Day, NASA, ESA, and SM4 ERO team, <http://apod.nasa.gov/apod/ap090910.html>).

Το κεντρικό άστρο αυτού του θαυμαστού νεφελώματος είναι ένα αστέρι που πεθαίνει (*Dying star*), το οποίο είχε κάποτε μάζα πενταπλάσια από εκείνην του ήλιου. Η θερμοκρασία του είναι γύρω στους 250.000 °C, και λάμπει πολύ έντονα στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Το ίδιο το άστρο δεν φαίνεται, γιατί είναι κρυμμένο πίσω από έναν πολύ πυκνό δακτύλιο κοσμικής σκόνης, ο οποίος σχηματίζει το “σώμα” της πεταλούδας που βλέπουμε στο κέντρο της εικόνας. Και αυτά που μοιάζουν με “φτερά” της πεταλούδας είναι στρόβιλοι ιονισμένων αερίων, θερμοκρασίας 20.000 °C, που εκσφενδονίζονται στο διάστημα με ταχύτητες 900.000 χιλιομέτρων την ώρα. Τα αέρια αυτά απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία που εκπέμπει το κεντρικό αστέρι και την επανεκπέμπουν ως ορατό φως, λόγω του φαινομένου του φθορισμού, που μελετήσαμε στην § 7.5.1. Το νεφέλωμα της πεταλούδας ανήκει στον Γαλαξία μας, και βρίσκεται σε απόσταση 4.000 ετών φωτός από τη Γη, στον αστερισμό του Σκορπιού ([Scorpius](#)). Η “πεταλούδα” εκτείνεται σε ακτίνα μεγαλύτερη από 2.000 έτη φωτός, όση είναι περίπου η μισή απόσταση του Ήλιου από τον κοντινότερό μας απλανή αστέρα, τον Άλφα Κενταύρου (*Alpha Centauri*). Για μια αναλυτική και πολύ παραστατική περιγραφή του Νεφελώματος της Πεταλούδας, βλ. https://en.wikipedia.org/wiki/NGC_6302.

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Καμιά άλλη θεωρία δεν προκάλεσε τέτοια κατάπληξη αλλά και τέτοια σύγχυση στον επιστημονικό κόσμο, όσο η κβαντική, γιατί καμιά θεωρία δεν ανέτρεψε τόσο οριστικά τις καθιερωμένες έννοιες της κλασικής φυσικής και την καθημερινή μας αντίληψη για την πραγματικότητα. Το εκπληκτικό χαρακτηριστικό της κβαντικής θεωρίας είναι ότι, παρόλο που με την κοινή μας λογική δεν είμαστε σε θέση να την καταλάβουμε, μπορούμε να εφαρμόσουμε τους κανόνες της, ώστε να προσδιορίσουμε τη συμπεριφορά και τις ιδιότητες της ύλης με απίστευτη ακρίβεια, πολλές φορές με ακρίβεια ακόμη μεγαλύτερη από αυτήν που επιτυγχάνεται πειραματικά.

Για τους επιστήμονες και τους τεχνολόγους, η κβαντική θεωρία υπήρξε το κλειδί για την πρόοδο σε όλα τα πεδία της έρευνας, από τη γενετική μέχρι την υπεραγωγιμότητα και την αστροφυσική. Όπως γράφει και ο *Paul Dirac*, στο βιβλίο του *The Principles of Quantum Mechanics* (1958), η Κλασική Φυσική αναπτύχθηκε συνεχώς από την εποχή του Νεύτωνα, και εφαρμόστηκε σε μια ευρεία κλίμακα δυναμικών συστημάτων, συμπεριλαμβανομένης της αλληλεπίδρασης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με την ύλη. Οι υποκείμενες ιδέες και οι νόμοι που κυβερνούν την εφαρμογή τους σχηματίζουν ένα απλό και κομψό σχήμα, που θα νόμιζε κανείς ότι δεν θα μπορούσε ποτέ να τροποποιηθεί σημαντικά, χωρίς να χαθούν όλα τα ελκυστικά χαρακτηριστικά του. Παρ' όλα αυτά, δημιουργήθηκε τελικά μια καινούργια Φυσική, η Κβαντική Φυσική, που είναι καταλληλότερη για την περιγραφή των φαινομένων στην ατομική κλίμακα και που, από ορισμένες απόψεις, είναι πιο κομψή και πιο ικανοποιητική από την κλασική θεωρία. Και αυτό που την κάνει ακόμη πιο ελκυστική είναι ότι η νέα αυτή θεωρία έχει έναν πολύ βαθύτερο χαρακτήρα και δεν έρχεται καθόλου σε αντίθεση με κανένα από τα χαρακτηριστικά της κλασικής θεωρίας, με αποτέλεσμα το παλαιό σχήμα να μπορεί να ενσωματωθεί ολοκληρωτικά μέσα στο νέο.

Το παράδοξο όμως με την Κβαντομηχανική είναι ότι κανείς δεν την καταλαβαίνει. Η φράση, που αποδίδεται στον διάσημο φυσικό *Richard Feynman*: “Αν νομίζετε ότι καταλαβαίνετε την Κβαντομηχανική, τότε δεν την καταλαβαίνετε”⁶², εξακολουθεί να αληθεύει. Όμως η επιστήμη αυτή, που αναπτύχθηκε στην αρχή του 20^{ου} αιώνα, χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστούν, με απίστευτη ακρίβεια, η συμπεριφορά του φωτός και της ύλης, η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τους ημιαγωγούς, οι ιδιότητες των ατόμων και των μορίων και η απορρόφηση του φωτός από αυτά, καθώς και μια σειρά από ανεξήγητα τότε φαινόμενα, όπως η υπεραγωγιμότητα και η υπερρευστότητα, αλλά και οι ιδιότητες και η συμπεριφορά των αστερών του σύμπαντος.

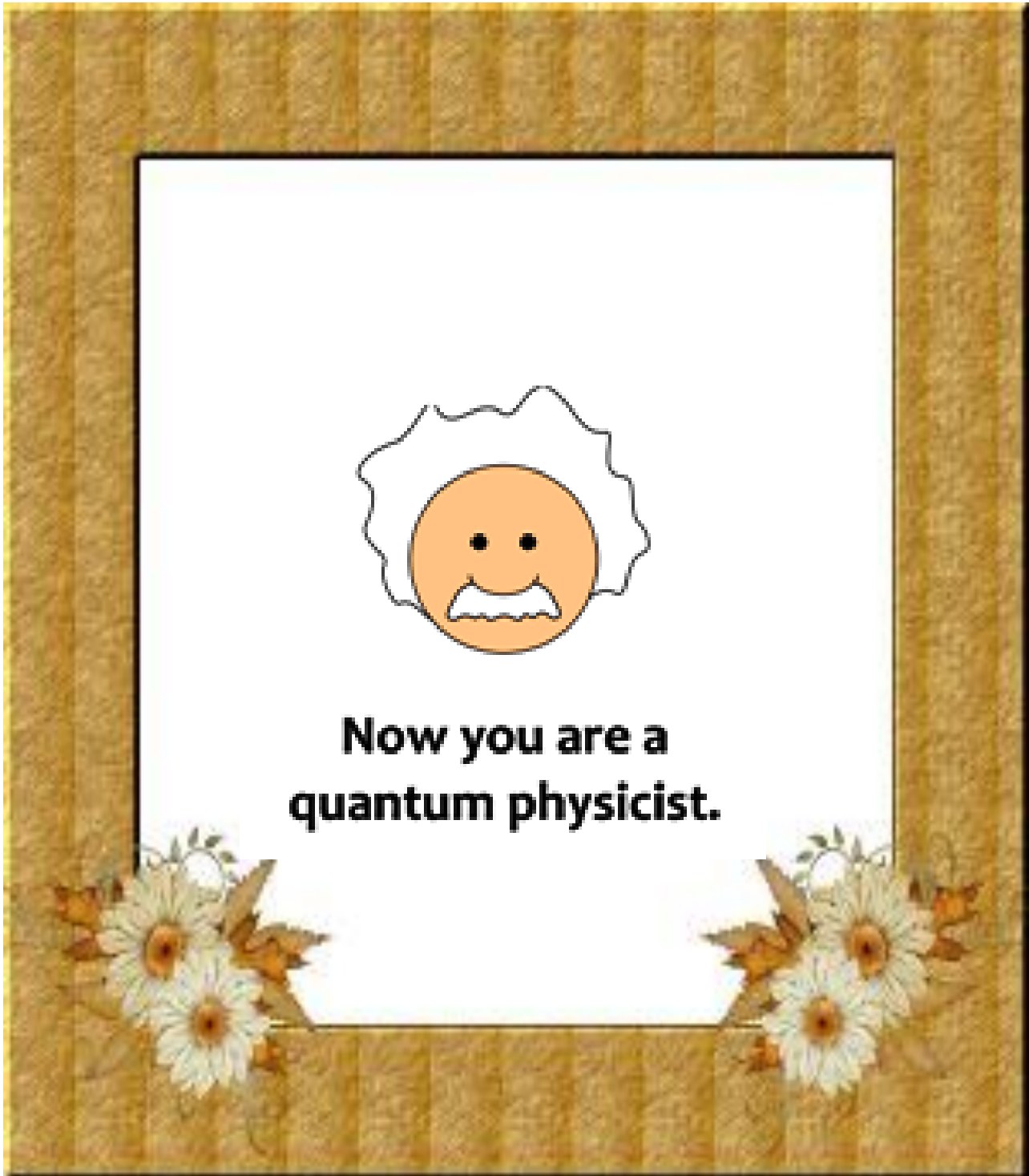
Οι περισσότερες σύγχρονες τεχνολογικές ανακαλύψεις βασίζονται στην κβαντική θεωρία και στα κβαντικά φαινόμενα. Παραδείγματα τέτοιων ανακαλύψεων είναι ο λέιζερ, το τρανζίστορ και τα ολοκληρωμένα κυκλώματα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, η μαγνητική τομογραφία, οι σύγχρονοι ηλεκτρονικοί υπολογιστές και, φυσικά, η τεχνολογία της πληροφορικής.

Ο *David Gross*⁶³, Βραβείο *Nobel* Φυσικής 2004, είπε ότι τα 80 χρόνια που πέρασαν από τη γέννηση της Κβαντικής Μηχανικής δεν είναι αρκετά ώστε να αφομοιωθούν οι νέες έννοιες: “Είμαστε ακόμη πάρα πολύ νέοι. Θα πρέπει να περιμένουμε μέχρι το 2200, τότε που η Κβαντομηχανική θα διδάσκεται στα νηπιαγωγεία”!

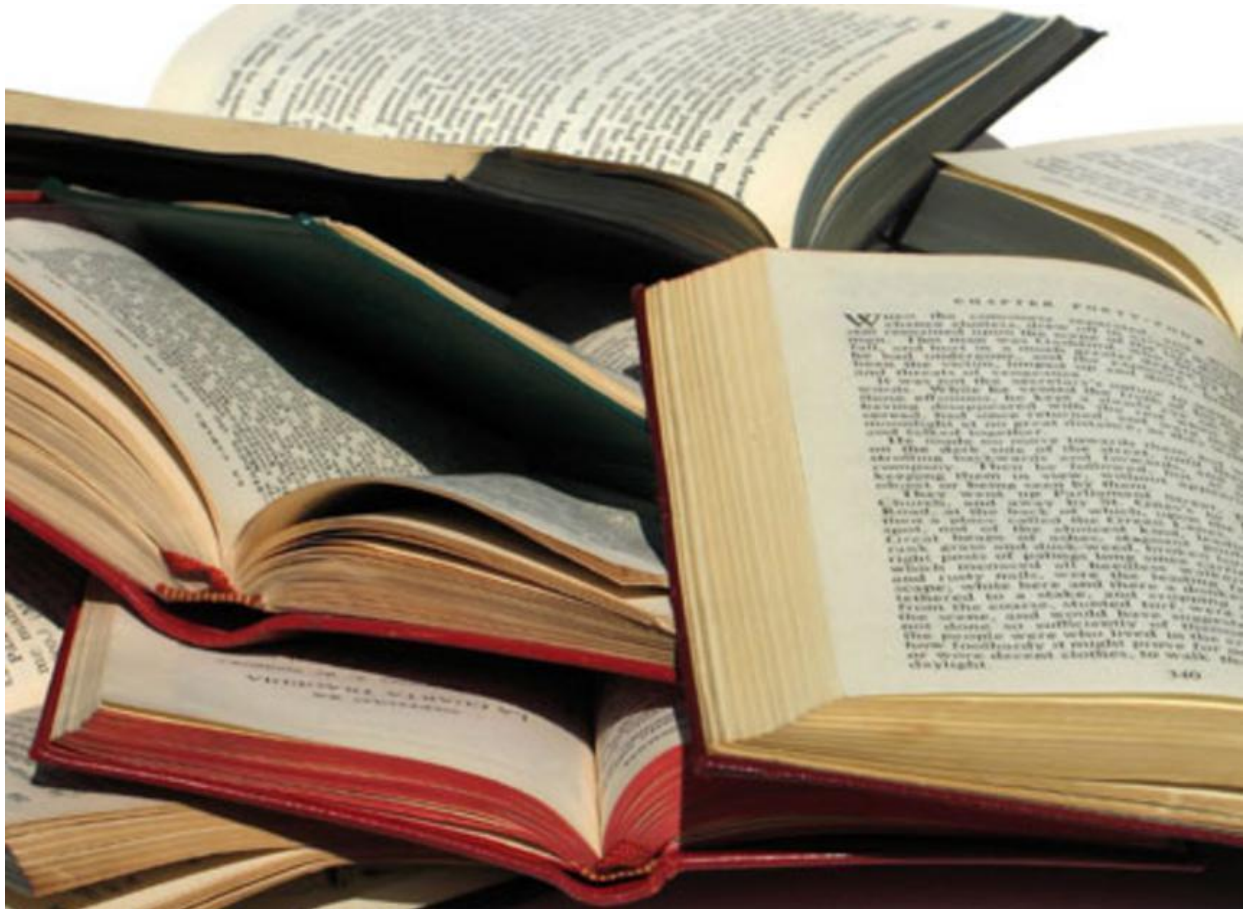
⁶² https://en.wikiquote.org/wiki/Talk:Richard_Feynman.

⁶³ Ο [David Gross](#) έδωσε μια διάλεξη στο Ε.Μ. Πολυτεχνείο, τον Οκτώβριο του 2015.

Congratulations



ΒΙΒΛΙΟΤΡΑΦΙΑ



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Οι βιβλιογραφικές αναφορές 1 – 17 έχουν αναγραφεί κατά σειρά επιπέδου δυσκολίας των συγγραμμάτων, ξεκινώντας από τα πιο απλά. Η χρονολογία εκτύπωσης που αναφέρεται στο τέλος κάθε βιβλιογραφικής παραπομπής είναι, εν γένει, η χρονολογία της τελευταίας έκδοσης. Τα βιβλία με αριθμό αναφοράς 14 – 18 δίνονται κυρίως για λόγους ιστορικούς· η χρονολογία της 1^{ης} έκδοσής τους είναι πολύ παλαιότερη από την αναφερόμενη και ο σύνδεσμος (*link*), που δίνεται για κάθε βιβλίο, περιέχει μόνο μια επιλογή από τις σελίδες τού συγγράμματος. Τα 19 και 20, τέλος, αναφέρονται στην οπτική και τους λέιζερ.

1. Hugh D. Young, *Φυσική*, Τόμος Β', *Ηλεκτρομαγνητισμός, Οπτική, Σύγχρονη Φυσική*, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα 1994.
2. Sears and Zemansky, *Πανεπιστημιακή Φυσική με Σύγχρονη Φυσική*, Τόμος Γ', H.D. Young and R.A. Freedman, *Θερμοδυναμική, Σύγχρονη Φυσική*, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα 2012.
3. Raymond A. Serway – Clement J. Moses – Kurt A. Moyer, *Σύγχρονη Φυσική*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2000.
4. Kenneth Krane, *Modern Physics*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1996.
5. Στέφανος Τραχανάς, *Στοιχειώδης Κβαντική Φυσική*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2012. http://www.cup.gr/ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ-ΚΒΑΝΤΙΚΗ-ΦΥΣΙΚΗ_p-279849.aspx?LangId=1
6. M. Alonso and E.J. Finn, *Quantum and Statistical Physics*, Fundamental University Physics, Vol. 3, Addison-Wesley Publ. Co, 1968. <http://www.slideshare.net/PedroPrez19/alonso-finn-university-physics-vol3-fundamental-quantum-and-statistical-physics>
7. Στέφανος Τραχανάς, *Κβαντομηχανική I και Κβαντομηχανική II*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2005. <http://www.cup.gr/Previews/978-960-524-206-0-Preview.pdf>.
8. Θ.Ι. Αλεξόπουλος, Η.Κ. Κατσούφης, *Κυματική, Κβαντομηχανική, Στατιστική φυσική, Παραδείγματα και προβλήματα*, σελ. 147 – 377, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα 2013.
9. Eugen Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, 1998. <https://www.amazon.com/Quantum-Mechanics-Eugen-Merzbacher/dp/0471887021>
10. Franz Mandl, *Quantum Mechanics*, John Wiley and Sons, 1992.
11. Leonard I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York 1968. [http://www.fulviofrisone.com/attachments/article/480/Schiff%20L.I.%20Quantum%20mechanics%20\(MGH,%201949\)\(T\)\(417s\).pdf](http://www.fulviofrisone.com/attachments/article/480/Schiff%20L.I.%20Quantum%20mechanics%20(MGH,%201949)(T)(417s).pdf)
12. Albert Messiah, *Mécanique quantique, Tomes 1 et 2*, Dunod, Paris 2003.
13. Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, Matthew Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Volume 3: *Quantum Mechanics*, The New Millennium Edition. http://www.feynmanlectures.caltech.edu/III_toc.html.
14. Paul A. M. Dirac, *Principles of Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford 1958. <http://www.fulviofrisone.com/attachments/article/447/Principles%20of%20Quantum%20Mechanics%20-%20Dirac.pdf>.
15. Paul A.M. Dirac, *Lectures on Quantum Mechanics*, Dover Publications Inc., New York 2001. <http://crypto.fmf.ktu.lt/lt/telekonf/archyvas/Kvantika/2001%20-%20Paul%20Adrien%20Maurice%20Dirac%20-%20Lectures%20on%20Quantum%20Mechanics.pdf>.
16. Enrico Fermi, *Notes on Quantum Mechanics*, The University of Chicago Press, Chicago 1995. https://www.amazon.com/Notes-Quantum-Mechanics-Enrico-Fermi/dp/0226243818#reader_0226243818.
17. Werner Heisenberg, *The Physical Principles of the Quantum Theory*, Dover Publications Inc., 2013. https://www.amazon.com/Physical-Principles-Quantum-Theory/dp/0486601137#reader_B00BX1D0F8.
18. Erwin Schrödinger, *Collected Papers on Wave Mechanics*, AMS Chelsea Publishing, 2003. https://www.amazon.com/Collected-Papers-Mechanics-Chelsea-Publishing/dp/0821835246#reader_0821835246.
19. M. Young, *Οπτική και Λείζερ*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2008
20. Α.Α. Σεραφετινίδης, *Εισαγωγή στην Οπτοηλεκτρονική*, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1989.

EYPETHPIO



ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ

Όπως συνηθίζεται, προηγούνται οι λέξεις με λατινικούς χαρακτήρες, οι οποίες και αναγράφονται με πλάγιους χαρακτήρες (*italics*). Δίπλα σε κάθε λήμμα αναφέρεται ο αντίστοιχος Αγγλικός όρος, σε παρένθεση. Το σύμβολο “υ”, μετά τον αριθμό της σελίδας, δηλώνει υποσημείωση.

B

Bohr, Niels, 3, 4, 66, 94, 98, 99, 106

C

Compton, φαινόμενο (*Compton effect*), 2, 6 – 7

D

De Broglie, μήκος κύματος κατά (*de Broglie wavelength*), 3, 9, 39, 44

Dirac, Paul, 3, 34υ, 61υ, 109, 115, 118, 138, 139υ

E

Ehrenfest, θεώρημα (*Ehrenfest theorem*), 27 – 28

F

Fermi, Enrico, 138, 139 – 141

Fermi – Dirac, κατανομή (*Fermi – Dirac distribution*), 138

G

Gauss, κατανομή (*Gaussian distribution*), 15, 59 – 60, 63

H

Hamilton, εξισώσεις (*Hamilton equations*), 114 – 115

Hamilton, συνάρτηση (*Hamiltonian function*), 114

Hamiltonian, τελεστής (*Hamiltonian operator*), 20 – 22, 30, 33, 120 – 122, 127

J

Jablonski, διαγράμματα (*Jablonski diagrams*), 153, 154, 161

K

Kronecker, σύμβολο του (*Kronecker symbol*), 31, 53, 92, 117

L

Laplacian (Λαπλασιανή), 21, 88

Legendre, συσχετισμένα πολυώνυμα (*associated Legendre polynomials*), 92 – 93

R

Raman, φαινόμενο (*Raman effect*), 153 – 154

Raman, φασματοσκοπία (*Raman spectroscopy*), 154 – 157

Ramsauer–Townsend, φαινόμενο (*Ramsauer–Townsend effect*), 46

Rayleigh, σκέδαση (*Rayleigh scattering*), 157 – 161

Russel-Saunders, σύζευξη (*Russel-Saunders coupling*), βλ. σύζευξη LS

Schrödinger, Erwin, 3, 14, 34

Schrödinger, Εξίσωση (*Schrödinger equation*), 5, 18 – 21, 36, 40, 44 – 48, 50 – 60, 68, 69, 76, 82, 86 – 100, 120 – 127, 132 – 134

Zeeman, ανώμαλο φαινόμενο (*anomalous Zeeman effect*), 108 – 110

Zeeman, φαινόμενο (*Zeeman effect*), 4, 91, 105, 108

A

- Ακτίνα του Bohr (*Bohr radius*), 94
Ακτινική εξίσωση (*radial equation*), 94 – 96
Αναμενομένη τιμή (*expectation value*), 25 – 28, 32, 34, 52, 60 – 61, 66, 106, 122, 125 – 127
Ανηγμένη μάζα (*reduced mass*), 87, 146, 148
Αντιμεταθέτης (*commutator*), 23 – 24, 123 – 130
Αντιστροφή πληθυσμού (*population inversion*), 73 – 74
Αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση (*antisymmetric wavefunction*), 55, 59, 63, 134 – 138
Ανώμαλο φαινόμενο Zeeman (*anomalous Zeeman effect*), 108 – 110
Απαγορευμένες μεταβάσεις (*forbidden transitions*), 70, 149, 150, 163
Απαγορευμένη περιοχή (*forbidden region*), 39 – 45, 56, 58, 63 – 64, 69
Απαγορευτική αρχή του Pauli (*Pauli exclusion principle*), 136 – 138
Απλές καταστάσεις (*singlet states*), 136, 161 – 163
Απορρόφηση ακτινοβολίας (*radiation absorption*), 71
Αρμονικός ταλαντωτής (*harmonic oscillator*), 58 – 67, 70 – 71
 γραμμικός (*linear harmonic oscillator*), 57 – 67
 τριδιάστατος (*three dimensional harmonic oscillator*), 81 – 84
 φάσμα αρμονικού ταλαντωτή, 71
Άρση εκφυλισμού (*degeneracy lifting*)
 ως προς l , 104 – 105
 ως προς m , 105 – 108
Αρτιότητα (*parity*) ιδιοσυναρτήσεων, 68 – 69, 93, 97, 145
Αρχές της Κβαντικής Μηχανικής (*principles of quantum mechanics*), 113 – 130
Αρχή της αβεβαιότητας (*uncertainty principle*), 2, 13, 15 – 18, 23, 42 – 43, 52, 128 – 130
Αρχή της αντιστοιχίας (*correspondence principle*), 66 – 67
Αρχή της συμπληρωματικότητας (*complementarity principle*), 4
Αρχή της μη διάκρισης (*indistinguishability principle*), 133 – 136
Αστέρες νετρονίων (*neutron stars*), 142
Άτομο του υδρογόνου (*hydrogen atom*), 85 – 112
 φάσμα του (*spectrum of Hydrogen atom*), 100 – 101
Αυθόρμητη εκπομπή (*spontaneous emission*), 71

B

- Βαθμίδα (*gradient, grad*), 20 – 21
Βαθμίδα (σκαλοπάτι) δυναμικού (*potential step*), 37 – 43
Βαθμοί ελευθερίας (*degrees of freedom*), 77, 84, 114, 115, 121 – 122
Βαθμός εκφυλισμού (*degeneracy degree*), 78 – 80, 83 – 85, 100 – 105, 119, 121 – 122
Βαθμωτό μέγεθος (*scalar*), 21
Βάθος διείσδυσης (*penetration depth*), 43
Βιοφωταύγεια (*bioluminescence*), 164 – 168

Γ

- Γαλαξίες (*galaxies*), 168 – 174
Γενικευμένες μεταβλητές (*generalized variables*), 24, 115, 116
Γενικευμένες συντεταγμένες (*generalized coordinates*), 114, 116, 121 – 122
Γυρομαγνητικός λόγος (*gyromagnetic ratio*), 111
Γωνιακή εξίσωση (*angular equation*), 89 – 93

Δ

- Διατομικό μόριο (*diatomic molecule*), 67, 68, 144 – 153
Δίδυμη γένεση (*pair production*), 8
Διεγέρσεις ηλεκτρονίων (*electron excitations*), 70 – 74, 100 – 101, 151 – 153
Διπολική ροπή (*dipolar moment*), 146 – 148, 155

Δυϊσμός κύματος-σωματιδίου (*wave-particle duality*), 3, 9
Δυναμικές μεταβλητές (*dynamical variables*), 22, 25 – 28, 32, 66, 115, 118, 120 – 123, 128 – 129

E

Εκπομπή ακτινοβολίας (*radiation absorption*), 70 – 74
Εκφυλισμένες ιδιοτιμές (*degenerate eigenvalues*), 25, 78 – 80, 83, 84, 93, 98 – 99, 102 – 107
Εκφυλισμός (*degeneracy*), 78 – 80, 83 – 85, 100, 105
Ενέργεια διαστάσεως (*dissociation energy*), 67, 147 – 148
Εξαναγκασμένη (ή υποκινημένη) εκπομπή (*stimulated emission*), 71 – 74
Εξαϋλωση (*annihilation*), 7
Εξίσωση *Schrödinger* (*Schrödinger equation*), βλ. *Schrödinger*
 ανεξάρτητη του χρόνου (*time independent*), 28 – 31
 εξαρτημένη από τον χρόνο (*time dependent*), 31 – 34
Έργο εξαγωγής (*work function*), 5, 70
Ερμιτιανός τελεστής (*Hermitian operator*), 117 – 118, 121 – 122, 128

Θ

Θεμελιώδη αιτήματα της Κβαντομηχανικής (*fundamental postulates of quantum mechanics*), 121 – 122
Θεώρημα *Ehrenfest* (*Ehrenfest theorem*), 27 – 28

I

Ιδιοκαταστάσεις (*eigenstates*), 27, 33, 53, 54, 64, 69, 82 – 83, 118 – 119, 122, 13, 125, 126, 128, 154
 δέσμιες (*bound states*), 64, 67, 68, 69, 98 – 99, 107
Ιδιοσυνάρτηση (*eigenfunction*), 24 – 25, 116 – 117
Ιδιοσυναρτήσεις (*eigenfunctions*), 24 – 25, 116 – 117
 ορθογώνιες (*orthogonal eigenfunctions*), 31, 52 – 53, 116
 ορθοκανονικές (*orthonormal eigenfunctions*), 31 – 33, 52 – 53, 116, 121, 123
 γενικές ιδιότητες των (*general properties*), 54, 59, 69 – 70
Ιδιοτιμή (*eigenvalue*), 24 – 25, 27, 29, 31 – 36, 48, 51, 57, 60 – 68, 82, 116 – 119, 125

K

Καινοφανείς αστέρες (*supernovae*), 142, 172
Κανόνες επιλογής (*selection rules*), 70 – 71, 107, 132, 145, 148 – 149, 152, 154
Κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση, (*normalized wave function*) 26, 33, 52, 91 – 92, 115 – 119, 121
Κανονικοποίηση (*normalization*) 15, 30, 31, 37, 52 – 54, 61, 63, 77, 79, 80, 90, 92, 126, 135
Κανονικοποίηση σε κουτί (*box normalization*) 30, 31, 37
Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων (*Cartesian coordinate system*) 14, 21 – 22, 88, 114 – 115
Κατανομή *Gauss* (*Gauss distribution*) 15, 59 – 60, 63
Κατάρρευση της κυματοσυνάρτησης (*wave function collapse*) 119, 125
Κβαντικοί αριθμοί (*quantum numbers*) 49, 50 – 51, 63, 65, 66, 77 – 78, 83 – 85, 91, 98, 101 – 104, 106 – 110, 132, 145, 147 – 148, 161, 169
Κβαντικός αριθμός του σπιν (*spin quantum number*) 108, 132
Κύμα πιθανότητας (*probability wave*) 14
Κυματαριθμός (*wave number*) 9, 16, 17, 155
Κυματοπακέτο (*wave packet*) 16 – 18
Κυματοσυνάρτηση (*wave function*) 14 – 15, 18 – 19, 24 – 29
 ορισμός, 18 – 19, 114
 γενικές ιδιότητες, 30 – 31, 59, 69 – 70, 126 – 128

Λ

Λαπλασιανή (*Laplacian*), 21, 88
Λέιζερ (*laser*), 73 – 74

M

Μαγνητική ροπή (*magnetic moment*), 105 – 107, 108, 111
Μαγνητικός κβαντικός αριθμός (*magnetic quantum number*), 85, 91, 106 – 108

Μαγνητόνη του *Bohr* (*Bohr magneton*), 106
Μέση τιμή (*mean value*), βλ. Αναμενόμενη τιμή
Μη αρμονικός ταλαντωτής (*anharmonic oscillator*), 67 – 68, 147
Μη συμβατά μεγέθη (*incompatible observables*), 122
Μήκος κύματος *de Broglie*, βλ. *De Broglie*
Μοριακά φάσματα (*molecular spectra*), 143 – 161
Μοριακές περιστροφές (*molecular rotations*), 144 – 147

N

Νεφελώματα (*nebulae*), 172 – 174

O

Οπτική άντληση (*optical pumping*), 73
Οπτική ενίσχυση (*optical amplification*), 73 – 74
Οπτικώς ενεργά υλικά (*active laser medium*), 73

Π

Πανομοιότυπα σωματίδια (*identical particles*), 133 – 138
Παρατηρήσιμα μεγέθη (*observables*), 3, **25**, 29, 33, 115 – 118, 121 – 122, 128
Πηγάδι δυναμικού απείρου ύψους (*infinite potential well*), 48 – 56
 διδιάστατο (*two dimensional*), 79 – 81
 τριδιάστατο (*three dimensional*), 76 – 79
Πηγάδι δυναμικού πεπερασμένου ύψους (*finite potential well*), 56 – 58, 68
Πολικά διαγράμματα (*polar graphs*), 93 – 94
Πολωσιμότητα (*polarizability*), 153 – 157
Πυκνότητα πιθανότητας (*probability density*), 15, 29, 30, 59, 63, 65, 66 – 68, 81, 83, 96, 119, 128

P

Ραδιοαστρονομία, εφαρμογές στην (*applications in radio astronomy*), 168 – 174

Σ

Σκαλοπάτι (βαθμίδα) δυναμικού (*potential step*), 37 – 43
Σκέδαση *anti-Stokes* (*anti-Stokes scattering*), 153 – 154
Σκέδαση *Raman* (*Raman scattering*), 153 – 157
Σκέδαση *Rayleigh* (*Rayleigh scattering*), 157 – 161
Σκέδαση *Stokes* (*Stokes scattering*), 153 – 154
Σπιν του ηλεκτρονίου (*electron spin*), 13υπ, 101, 103, **108 – 110**, 132, 135 – 138, 142, 161 – 163
Σταθερά περιστροφής (*rotational constant*), 146
Σταθερά της κίνησης (*constant of the motion*), 125 – 127
Σταθερό δυναμικό (*constant potential*), 36 – 37
Στάσιμες καταστάσεις (*stationary states*), 28 – 32, 36, 53 – 58
Στροφορμή (*angular momentum*), 101 – 112
 κβάντωση των ιδιοτιμών της (*quantization of eigenvalues*), 104
 χωρική κβάντωση της (*spatial quantization*), 103
Συγχρόνως μετρήσιμες δυναμικές μεταβλητές (*simultaneously measurable dynamic variables*), 123, 129
Σύζευξη LS (*LS coupling*), 111
Συμβατότητα (*compatibility*), 123
Συμβατά μεγέθη (*compatible observables*) (*compatible dynamic variables*), 123 – 125, 128
Συμβολή ηλεκτρονίων (*electron interference*), 12 – 13
Συμμετρία ιδιοσυναρτήσεων (*symmetry of eigenfunctions*), 68 – 69, 74
Συμμετρική κυματοσυνάρτηση (*symmetrical wave function*), 55, 59, 63 – 65, 68, 134 – 138
Σύμφωνο φως (*coherent light*), 73 – 74
Συντελεστής ανάκλασης (*reflection coefficient*), 39 – 40
Συντελεστής διέλευσης (*transmission coefficient*), 39, 45 – 47
Σφαιρικές αρμονικές (*spherical harmonics*), 92 – 94, 97, 101 – 102, 128

Σφαιρικές συντεταγμένες (*spherical coordinates*), 21, 88 – 89, 91
Σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων (*spherical coordinates system*), 21, 88 – 91, 96

T

Ταλαντώσεις μορίων (*molecular oscillations*), 147 – 151
Ταυτόχρονη μέτρηση δυναμικών μεταβλητών (*simultaneous measurement of dynamic variables*), 13, 122 – 124, 125, 128 – 129
Τελεστές (*operators*), 3, 16 – 20, 21 – 30, 51, 55, 64, 113 – 130, 145
 γραμμικοί (*linear operators*), 22 – 23, 116, 118, 121
 διαφορικοί (*differential operators*), 22
 Ερμιτιανοί (*Hermitian operators*), 117 – 118, 121 – 122, 128
Τελεστής *Hamilton* (*Hamiltonian*), 20 – 22, 30, 33, 120 – 122, 127
Τριπλές καταστάσεις (*triplet states*), 136, 161 – 163

Υ

Υδρογόνο, άτομο του (*hydrogen atom*), 85 – 112
Υλικά κύματα (*matter waves*), 8 – 10
Υποφλοιοί (*subshells*), 99, 104, 105, 132 – 140

Φ

Φαινόμενο *Compton* (*Compton effect*), 100 – 101, 101 – 104, 107 – 109
Φαινόμενο *Raman* (*Raman effect*), 153 – 157
Φαινόμενο *Ramsauer–Townsend* (*Ramsauer–Townsend effect*), 46
Φαινόμενο *Zeeman* (*Zeeman effect*), 4, 91, 105, 108
 ανώμαλο (*anomalous Zeeman effect*), 108 – 110
Φαινόμενο σήραγγας (*tunnel effect*), 47 – 48
Φάσμα αρμονικού ταλαντωτή (*harmonic oscillator spectrum*), 71
Φάσμα ατόμου του υδρογόνου (*hydrogen atom spectrum*), 100 – 101
Φάσματα περιστροφής (*rotational spectra*), 144 – 147
Φάσματα ταλάντωσης - περιστροφής (*vibration-rotation spectra*), 149 – 151
Φάσματα ταλάντωσης (*vibration spectra*), 149 – 151
Φασματοσκοπία *Raman* (*Raman spectroscopy*), 154 – 157
Φασματοσκοπία περιστροφής-ταλάντωσης-ηλεκτρονιακών μεταβάσεων, (*vibronic spectroscopy*), 151 – 153
Φθορισμός (*fluorescence*), 161 – 162
Φλοιοί (*shells*), 99, 104, 132, 140
Φράγμα δυναμικού (*potential barrier*), 43 – 48
Φωσφορισμός (*phosphorescence*), 162 – 164
Φωταύγεια (*luminescence*), 161 – 168
Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (*photoelectric effect*), 2, 5 – 6, 8, 70
Φωτοηλεκτρόνια (*photoelectrons*), 5
Φωτόνια (*photons*), 4 – 5, 9, 12, 71, 74, 135, 153, 155, 161

X

Χαμιλτονιανή (*Hamiltonian*), 20 – 22, 30, 33, 120 – 122, 127