

ΗΜΙΚΛΑΣΙΚΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ τῆς ἄλληλεπιδράσεως

ΗΜ ΠΕΔΙΟΥ

— ΥΛΗΣ (ΔΙΣΤΑΘΜΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ)

κλασικά

κβαντικά

\vec{E}, \vec{B} ἑξωτερικῆ, χρονικῶς μεταβαλλόμενῃ διαταραχῇ

σύστημα ἰδιοκατεστάσεων

ἴδια κβαντικὰ στο ἐπόμενο κεφάλαιο...

Ἄκόμα υποθέτουμε: ΗΜ πεδίο ἀρκετὰ πικρὸ ὥστε ὥστε ἢ ἀπορρόφηση ἢ ἢ ἐκπομπή ἑνὸς φωτονίου ἀπὸ το ὑπὸ μελέτῃ δισταθμικὸ σύστημα να μὴν μπορεῖ να ἐπηρεάσει ἀισθητὰ τὴν ἰσχύα τοῦ ἠλεκτρικοῦ κα μαγνητικοῦ πεδίου τοῦ κύματος

Ἄν μας ἐνδιαφέρει ἢ διακωφανοῦ τῆς πυκνότητος τοῦ ΗΜ πεδίου θα πρέπει να ἐξμεταφύνομε τὴν ἡμικλαστικὴ πρόβλεψη

ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ σημαίνει ΧΩΡΙΣ ΗΜ ΠΕΔΙΟ
ΔΙΑΤΑΡΑΓΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ >> ΜΕ ΗΜ ΠΕΔΙΟ

ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

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

π.χ. @ ἄτομο τοῦ Ὑδροχόου $U(\vec{r}) = (-e) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

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

π.χ. θωρακισμέν (screened) μορφή τῆς δυναμικῆς ἐνέργειας

$$U(\vec{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-k_0 r}$$

κεντρικὰ δυναμικὰ

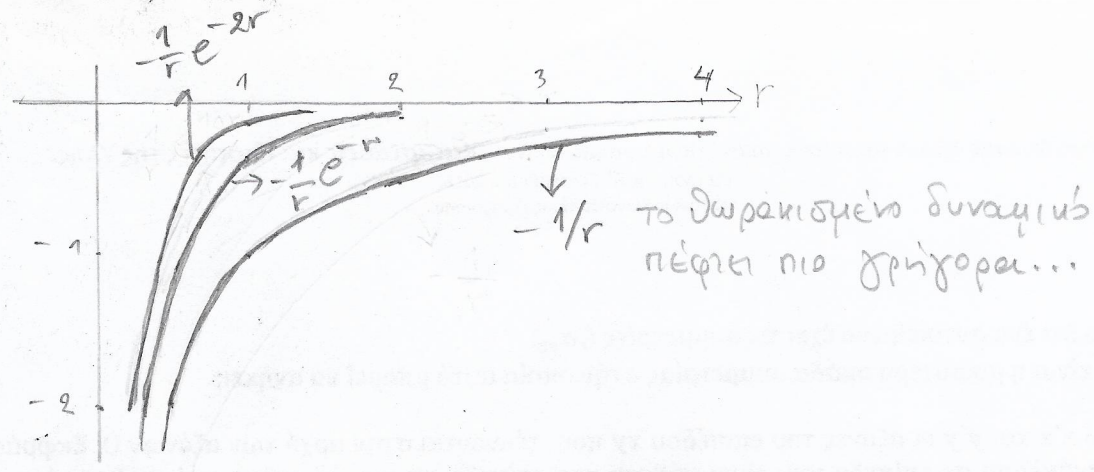
Γενικότερα το δυναμικὸ Coulomb ἔχει τὴ μορφή

$$V(\vec{r}) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} = V(r)$$

ἔως το θωρακισμένο δυναμικὸ Coulomb >> (ἄλλως καλεῖται Thomas-Fermi δυναμικὸ ἢ Yukawa δυναμικὸ)

$$V(\vec{r}) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-k_0 r} = V(r)$$

$k_0 :=$ τοχὺς τοῦ παρίστορα ἀπορρόφησης ἢ κυματῶνα Thomas-Fermi



$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi(\vec{r}, t) \quad \left\{ \begin{array}{l} i\hbar \Phi(\vec{r}) \frac{dT(t)}{dt} = T(t) \hat{H}_0 \Phi(\vec{r}) \\ \text{αν } T(t) = 0 \text{ ή } \Phi(\vec{r}) = 0 \text{ ικανοποιείται} \end{array} \right.$$

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

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

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

① $\hat{H}_0 \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r})$ \rightsquigarrow εξίσωση ιδιοτιμών, έν γενει διακριτές, θα υπάρχει κάποιος συλλογικός κβαντικός αριθμός k
 π.χ. στο άτομο του υδρογόνου $k = \{n, l, m_l\}$

$\hat{H}_0 \Phi_k(\vec{r}) = E_k \Phi_k(\vec{r})$ $E_k := \hbar \Omega_k$
 $\Phi_k(\vec{r})$ έστω ορθοκανονικές ιδιοσυναρτήσεις

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

σταθερά κανονικοποίησης

Συνολικό αποτέλεσμα $\Psi_k(\vec{r}, t) = \mathcal{N} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \Phi_k(\vec{r})$

προβείσαμε $\Phi_k(\vec{r})$ ορθοκανονικές

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

$dV := d^3r$
 στοιχειώδη όγκος

ΑΤΟΜΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ

ηλεκτρόνιο 1897 J.J. Thomson

κυβικό πρότυπο (1902), πρότυπο σταθιδωφωγού (1904), πρότυπο Κρόνου (1904)

πρότυπο Rutherford (1911) → πρότυπο Bohr (1913)
 κλασική του εξέλιξη

ΑΤΟΜΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ Rutherford

πειράματα Rutherford ⇒ τα ηλεκτρόνια περιφέρονται γύρω από έναν μικρό, πυκνό, θετικά φορτισμένο πυρήνα

ατομικό πρότυπο Rutherford: 'ιδιότροπος, κλασικό, «ήλιανό» ή «πλανητικό» σύστημα

$$F_{ηλ} = F_k \Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{Ze^2}{m_e 4\pi\epsilon_0 r}} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{Ze^2}{m_e \epsilon_0 16\pi^3 \nu^3}}$$

$$\Rightarrow E_{κιν} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_{δυν} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-2Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \Rightarrow E_{ολ} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

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

Αντιφάσεις

① εξίσωση Larmor $P = \frac{q^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}$

↓
 ισχύς που εκπέμπεται από μη σχετιστικό σημειακό φορτίο που επιταχύνεται

a: επιτάχυνση (εδώ E κεντρομόλος επιτάχυνση)

q: φορτίο (εδώ q = -e)

⇒ έκπομπη ΗΜ ακτινοβολίας ⇒ $E_{ολ} \downarrow \Rightarrow |E_{ολ}| \uparrow \Rightarrow r \downarrow$
 $E_{ολ} < 0 \Rightarrow v \uparrow \Rightarrow u \uparrow$



Το ηλεκτρόνιο χάνει ενέργεια καταγράφοντας μια σπειροειδή κίνηση δδοένα μικρότερης ακτίνας r ↓ μεγαλύτερης ταχύτητας u ↑ μεγαλύτερης συχνότητας ν ↑

... κατακλύσσονται μορφα στον πυρήνα
 Δηλαδή το πρότυπο Rutherford είναι ένα καταστροφικό πρότυπο

Ⓠ $\nu \downarrow$ $\nu \uparrow$ $\nu \uparrow$
συνεχώς συνεχώς συνεχώς.

↓
Πώς μπορεί αυτό να συμβιβαστεί με τα πειραματικά δεδομένα, τα οποία, ήδη από το τέλος του 19ου αιώνα, έδειχναν ότι τα άτομα εκπέμπουν φως σε διακριτές και όχι συνεχείς συχρότητες;

Ατομικό Πρότυπο Bohr

κατάφερε να εξηγήσει τον πειραματικό νόμο Rydberg

• για το άτομο του υδρογόνου $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

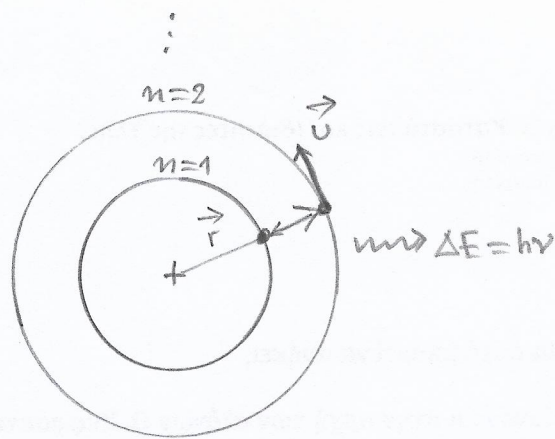
↓
σταθερά Rydberg
 $\approx 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

$n_i \in \mathbb{N}^*$
 $n_1 < n_2$

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

• για υδρογονοειδή άτομα $\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$
 $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}$

• σε μακρινά ηλεκτρόνια πολυηλεκτρονικών ατόμων όπου το ενεργό πυρηνικό φορτίο μπορεί να θεωρηθεί ε=0 από όλα τα πυρηνικά φορτία, εκτός από ένα, θεωρούνται από το υπόλοιπο ηλεκτρόνια



ΥΠΟΘΕΣΕΙΣ

① Το ηλεκτρόνιο κινείται σε κυκλική τροχιά λόγω $F_{ηλ} = F_K$ και υπακούει στους νόμους της κλασικής μηχανικής, δηλ. ισχύουν οι εφ. που γράψαμε προηγουμένως για τα $F_{ηλ} = F_K, E_{κιν}, E_{δυν}, E_{αλ}, v, r$

② Αλλά, ότι για τις άπειρες τροχίες που δοκίμασαν δυνατές στην κλασική μηχανική, το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινείται μόνο σε τροχίες :

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

↓
(σήμερα ονομάζεται)
κύριος κβαντικός αριθμός
principal quantum number

③ Στις κβαντισμένες αυτές στάσιμες τροχίες (stationary orbits) το ηλεκτρόνιο ΔΕΝ ακτινοβολεί (δεν ισχύει η εφ. Larmor για το p)

Σε αυτές τις τροχίες, σε καθορισμένες αποστάσεις από τον πυρήνα, το ηλεκτρόνιο έχει καθορισμένη, σταθερή ενέργεια.

Λέμε ότι το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε διακριτούς ενεργειακούς αβλούς (energy shells) ή ενεργειακά επίπεδα (energy levels)

④ ΗM ακτινοβολία εκπέμπεται ή απορροφάται όταν το ηλεκτρόνιο αλλάξει κβαντισμένη τροχιά

και η συχνότητα της εκπεμπόμενης ή απορροφούμενης ακτινοβολίας είναι

$$h\nu = |E_i - E_f|$$

↓ ↓
 initial final

$$m_e v r_n = n \hbar$$

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

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

$$r_1 \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} := a_0 \quad \text{aktive Bohr}$$

$$r_2 = 4 r_1 = 4 a_0$$

$$r_3 = 9 r_1 = 9 a_0$$

$$E_{0, n} = E_n = - \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r_n} = - \frac{Z e^2 Z e^2 m_e}{8 \pi \epsilon_0 4 \pi \epsilon_0 \hbar^2 n^2} \Rightarrow E_n = - \frac{m_e Z^2 e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$R_E := \frac{m_e e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV}$$

R_E Rydberg ~ 13.6
Ενέργεια
 $\approx 13.6 \text{ eV}$

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

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

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

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

ΠΡΟΤΥΠΟ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

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

στο άτομο του υδρογόνου $E_{nlm} = E_n$
 σε πολυηλεκτρονικά άτομα $E_{nlm} = E_{nl}$
 υπό μαγνητικό πεδίο E_{nlm} αίρεται

δ' εκφυλισμός
(φαινόμενο Zeeman)

- $n :=$ κύριος κβαντικός αριθμός
- ορίζει το φλοιό (shell)

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

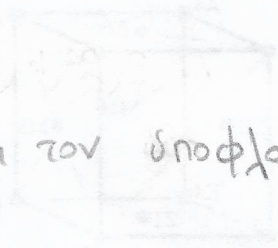
$$K, L, M, \dots$$

⊗ προσδιορίζει τη μέση απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα

ενώ στο άτομ. πρότυπο Bohr ο n προσδιορίζει την ακτίνα της κυκλικής τροχιάς

- $l :=$ δευτερεύων κβαντικός αριθμός
secondary quantum number

ή κβαντικός αριθμός τροχιακής στροφής
orbital angular momentum quantum number



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

- ορίζει τον υποφλοιό (subshell)

$$\begin{matrix} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ s & p & d & f \end{matrix}$$

⊗ προσδιορίζει τη μορφή της πυκνότητας πιθανότητας εξέτασις του ηλεκτρονίου στο χώρο

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

- $m :=$ μαγνητικός κβαντικός αριθμός

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

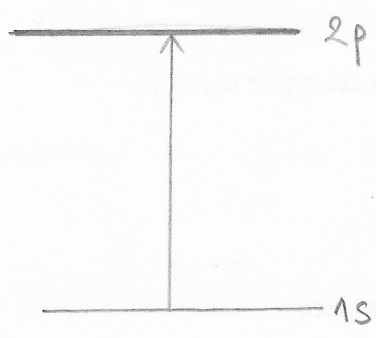
$(2l+1)$ τιμές

ο συνολικός αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ενός υποφλοίου
energy states

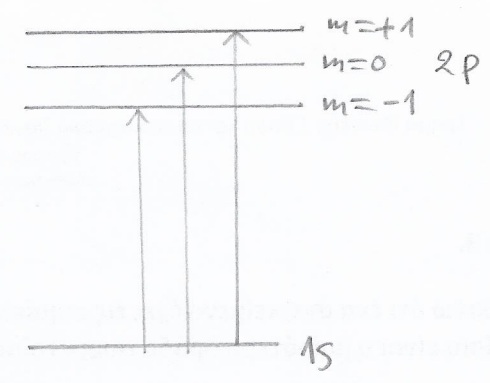
π.χ. για $l=3 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \Rightarrow 7$ ενεργειακές καταστάσεις σε υποφλοιό f

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

- $m_s = \pm \frac{1}{2}$ για το σπιν



φαινόμενο
Zeeman



χωρις μαγνητικό πεδίο

με μαγνητικό πεδίο