ΗΜΙΚΛΑΣΙΚΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ της αλληλεπιδράσεως
ΗΜ ΠΕΔΙΟΥ — ΥΛΗΣ (ΠΟΛΥΣΤΑΘΜΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ)

κλασικά

$\vec{E}, \vec{B}$ εξωτερική, χρονικώς μεταβαλλόμενη διαταραχή

κβαντικά

σύστημα ιδιοκαταστάσεων

ΘΑ ΔΟΥΜΕ

ΔΣ (ΔΙΣΤΑΘΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ) έως ΠΣ

ΤΣ (ΤΡΙΣΤΑΘΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ) (ΠΟΛΥΣΤΑΘΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ)

όλα κβαντικά στο επόμενο κεφάλαιο...

Ακόμα υποθέτουμε: ΗΜ πεδίο αρκετά πυκνό ούτως ώστε ή απορρόφηση ή ή εκπομπή ενός φωτονίου από το υπό μελέτη δισταθμικό σύστημα να μην μπορεί να επηρεάσει αισθητά τα πλάτη του ηλεκτρικού κ μαγνητικού πεδίου του κύματος

Αν μας ενδιαφέρει η διακύμανση της πυκνότητας του ΗΜ πεδίου θα πρέπει να εγκαταλείψουμε την ημικλασική προσέγγιση

ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ σημαίνει ΧΩΡΙΣ ΗΜ ΠΕΔΙΟ

ΔΙΑΤΑΡΑΓΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ » ΜΕ ΗΜ ΠΕΔΙΟ

ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ (εκτός ΗΜ πεδίου)

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

π.χ. @ άτομο του Υδρογόνου $U(\vec{r}) = (-e)\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{r} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

π.χ. @ πολυηλεκτρονικό άτομο $U(\vec{r}) = (-e)\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze}{r} = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

π.χ. θωρακισμένη (screened) μορφή της δυναμικής ενέργειας $U(\vec{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} e^{-k_0 r}$

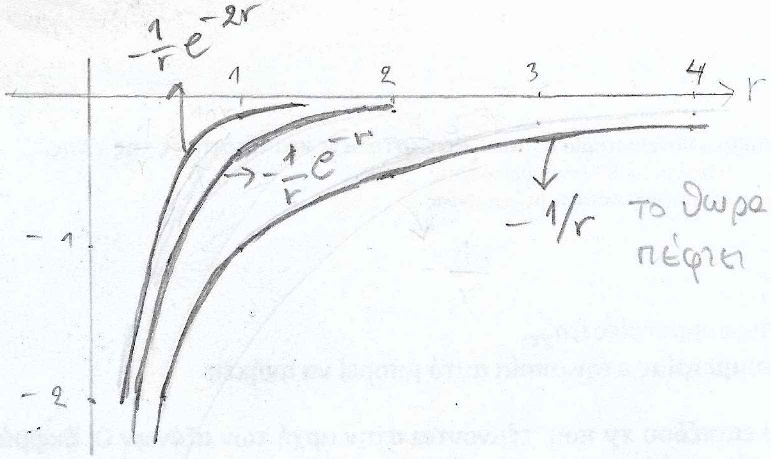
Γενικότερα το δυναμικό Coulomb έχει τη μορφή $V(\vec{r}) = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 r} = V(r)$

ενώ το θωρακισμένο δυναμικό Coulomb » $V(\vec{r}) = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 r} e^{-k_0 r} = V(r)$

(αλλιώς καλείται Thomas-Fermi δυναμικό ή Yukawa δυναμικό)

κεντρικά δυναμικά

$k_0 :=$ ισχύς του παράγοντα αποσβέσεως ή κυματάνυσμα Thomas-Fermi



το θωρακισμένο δυναμικό πέφτει πιο γρήγορα...

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec r,t)}{\partial t} = \hat H_0 \Psi(\vec r,t)$$

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

$$i\hbar\, \Phi(\vec r)\frac{dT(t)}{dt} = T(t)\,\hat H_0\Phi(\vec r)$$

αν $T(t)=0$ ή $\Phi(\vec r)=0$ ικανοποιείται

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) $\hat H_0\Phi(\vec r) = E\Phi(\vec r)$ εξίσωση ιδιοτιμών, εν γένει διακριτές, θα υπάρχει κάποιος συλλογικός κβαντικός αριθμός k $\Rightarrow$

π.χ. στο άτομο του Υδρογόνου $k=\{n, l, m_\ell\}$

$$\hat H_0\Phi_k(\vec r) = E_k\Phi_k(\vec r) \qquad E_k := \hbar\Omega_k$$

$\Phi_k(\vec r)$ έστω ορθοκανονικές ιδιοσυναρτήσεις

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

σταθερά κανονικοποιήσεως

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

υποθέσαμε $\Phi_k(\vec r)$ ορθοκανονικές

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

$dV := d^3r$ στοιχειώδης όγκος

ΑΤΟΜΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ

ηλεκτρόνιο 1897 J.J. Thomson

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

πρότυπο Rutherford (1911) $\xrightarrow[\text{εξέλιξη}]{\text{παλαιοκβαντική του}}$ πρότυπο Bohr (1913)

ΑΤΟΜΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ Rutherford

πείραμα Rutherford $\Rightarrow$ Τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από έναν μικρό, πυκνό, θετικά φορτισμένο πυρήνα

ατομικό πρότυπο Rutherford: ιδιότυπο, κλασικό, «ηλιακό» ή «πλανητικό» σύστημα

$$F_{ηλ} = F_K \Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{m_e u^2}{r} \Rightarrow u = \sqrt{\frac{Ze^2}{m_e 4\pi\varepsilon_0 r}} \Rightarrow \nu = \sqrt{\frac{Ze^2}{m_e \varepsilon_0 16\pi^3 r^3}}$$

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

$$\Rightarrow E_{KIN} = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E_{ΔΥΝ} = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{-2Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

$$\Rightarrow E_{ολ} = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

Αντιφάσεις

(1) εξίσωση Larmor $P = \frac{q^2 a^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3}$

α: επιτάχυνση (εδώ $\exists$ κεντρομόλος επιτάχυνση)

q: φορτίο (εδώ $q = -e$)

$\downarrow$

ισχύς που εκπέμπεται από μη σχετικιστικό σημειακό φορτίο που επιταχύνεται

$\Rightarrow$ εκπομπή ΗΜ ακτινοβολίας $\Rightarrow E_{ολ}\downarrow \Rightarrow |E_{ολ}|\uparrow \Rightarrow r\downarrow$

$E_{ολ} < 0$

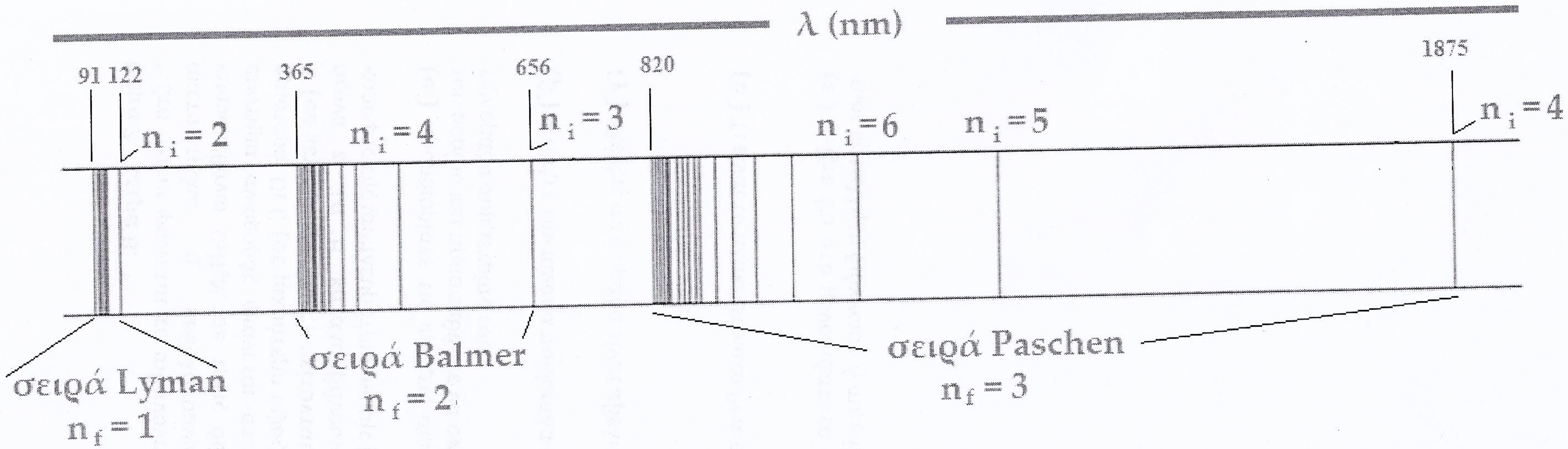
$\Rightarrow \nu\uparrow$

$\Rightarrow u\uparrow$

Το ηλεκτρόνιο χάνει ενέργεια
καταγράφοντας μια σπειροειδή κίνηση
ολοένα μικρότερης ακτίνας $r\downarrow$
μεγαλύτερης ταχύτητας $u\uparrow$
μεγαλύτερης συχνότητας $\nu\uparrow$

... καταπίπτοντας μοιραία στον πυρήνα

Δηλαδή το πρότυπο Rutherford είναι ένα καταστροφικό πρότυπο


λ (nm)
91
122
365
656
820
1875
n i = 2
n i = 4
n i = 3
n i = 6
n i = 5
n i = 4
σειρά Lyman
n f = 1
σειρά Balmer
n f = 2
σειρά Paschen
n f = 3

(?) $r \downarrow$ $v \uparrow$ $u \uparrow$

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 συχνότητες;

ΑΤΟΜΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ Bohr

κατάφερε να εξηγήσει τον πειραματικό τύπο Rydberg

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

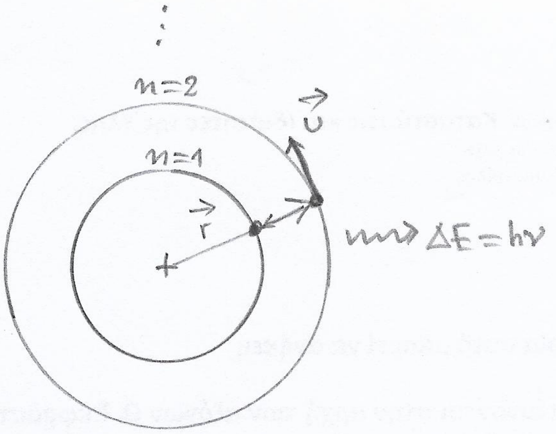
σταθερά Rydberg $\simeq 1.097 \times 10^7\ m^{-1}$ $n_i \in \mathbb{N}^*$, $n_1 < n_2$

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

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

He^+, Li^{2+}, Be^{3+}

- σε μακρινά ηλεκτρόνια πολυηλεκτρονικών ατόμων όπου το ενεργό πυρηνικό φορτίο μπορεί να θεωρηθεί e>0 αφού όλα τα πυρηνικά φορτία, εκτός από ένα, θωρακίζονται από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια



<u>ΥΠΟΘΕΣΕΙΣ</u>

① Το ηλεκτρόνιο κινείται σε κυκλική τροχιά λόγω $F_{ηλ} = F_κ$ και υπακούει στους νόμους της κλασικής μηχανικής, δηλ. ισχύουν οι εξ. που γράψαμε προηγουμένως για τα $F_{ηλ} = F_κ$, $E_{κιν}$, $E_{δυν}$, $E_{ολ}$, $υ$, $ν$

② Αλλά, αντί για τις άπειρες τροχιές που θα ήταν δυνατές στην κλασική μηχανική, το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινείται μόνο σε τροχιές:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \qquad L = rp = m_e υ r = \underbrace{n}_{\substack{\text{(σήμερα ονομάζεται)}\\ \text{κύριος κβαντικός αριθμός}\\ \text{principal quantum number}}}\hbar \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

③ Στις επιτρεπόμενες αυτές στάσιμες τροχιές (stationary orbits) το ηλεκτρόνιο <u>ΔΕΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΕΙ</u> (δεν ισχύει η εξ. Larmor για το P)

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

④ ΗΜ ακτινοβολία εκπέμπεται ή απορροφάται όταν το ηλεκτρόνιο αλλάζει επιτρεπόμενη τροχιά και η συχνότητα της εκπεμπόμενης ή απορροφούμενης ακτινοβολίας είναι

$$h\nu = |\underbrace{E_i}_{\text{initial}} - \underbrace{E_f}_{\text{final}}|$$

$m_e v r_n = n\hbar$

$$m_e\sqrt{\frac{Ze^2}{m_e 4\pi\varepsilon_0 r}}\; r = n\hbar \Rightarrow m_e^2 r^2 \frac{Ze^2}{m_e 4\pi\varepsilon_0 r} = n^2\hbar^2 \Rightarrow \boxed{r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{Ze^2 m_e}\, n^2}$$

$$a_0 := \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \simeq 0.529\cdot 10^{-10}\,m$$

ακτίνα Bohr

$r_1 \simeq 0.529\cdot 10^{-10}\,m := a_0$ ακτίνα Bohr

$r_2 = 4r_1 = 4a_0$

$r_3 = 9r_1 = 9a_0$

...

$$E_{o\lambda,n} = E_n = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{Ze^2\, Ze^2 m_e}{8\pi\varepsilon_0\, 4\pi\varepsilon_0\hbar^2 n^2} \Rightarrow \boxed{E_n = -\underbrace{\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}}_{R_E \text{ Rydberg ενέργειας } \simeq 13.6\,eV}\frac{1}{n^2}}$$

$$R_E := \frac{m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \simeq 13.6\,eV$$

Rydberg ενέργειας

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

$E_1 \simeq -13.6\,eV$

$E_2 \simeq -3.4\,eV$

$E_3 \simeq -1.5\,eV$

ΠΡΟΤΥΠΟ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

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

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

- $n :=$ κύριος κβαντικός αριθμός $n = 1, 2, 3, \ldots$

⊗ ορίζει το φλοιό (shell)   K, L, M, …

⊗ προσδιορίζει τη μέση απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα ενώ στο άτομ. πρότυπο Bohr, ο n προσδιορίζει την ακτίνα της κυκλικής τροχιάς

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

$l = 0, 1, 2, 3, \ldots, n-1$
$\downarrow\ \downarrow\ \downarrow\ \downarrow$
s p d f

⊗ ορίζει τον υποφλοιό (subshell)

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

ο n καθορίζει τον αριθμό (n−1) των υποφλοιών ενός φλοιού

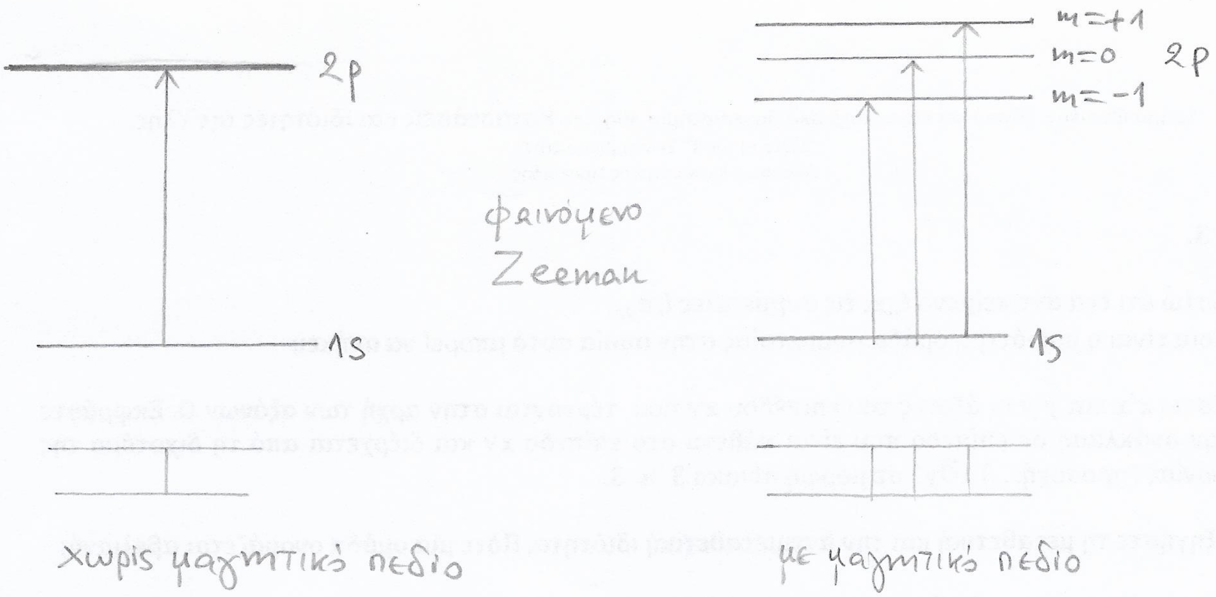
- $m :=$ μαγνητικός κβαντικός αριθμός

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

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

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

- $m_s = \pm \frac{1}{2}$ για το σπιν


2p
1s
m=+1
m=0
m=-1
2p
1s
φαινόμενο
Zeeman
χωρίς μαγνητικό πεδίο
με μαγνητικό πεδίο