Το άτομο του Υδρογόνου Ι

[Καταστάσεις με σφαιρική συμμετρία]

Ι. Γενικά: Η εξίσωση Schrödinger σε 3D

Εξίσωση Schrödinger

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V\right)\psi = 0$$

Όπου

$$V = V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$ (Καρτεσιανές συντεταγμένες)

ή

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}$$

(Σφαιρικές συντεταγμένες)

- Για δυναμικά, όπως το $V = -e^2/r$, που εξαρτώνται μόνο από το r (<u>κεντρικά δυναμικά</u>), η χρήση του σφαιρικού συστήματος συν/νων είναι επιβεβλημένη

ΙΙ. Αναζήτηση σφαιρικά συμμετρικών λύσεων $\left[\psi = \psi(r)\right]$

Για $\psi = \psi(r) \Rightarrow \nabla^2\psi(r) \equiv \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\cdot\psi = \frac{1}{r}(r\psi)''$

$$\Rightarrow (r\psi)'' + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V(r)\right)r\psi = 0$$

$$r\psi = y \Rightarrow \boxed{y'' + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V(r)\right)y = 0}$$

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: Η βοηθητική κυματοσυνάρτηση $y = r\psi$ ικανοποιεί μια μονοδιάστατη εξίσωση Schrödinger με το r στη θέση του x.

ΣΥΝΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ: Για <u>δέσμιες καταστάσεις</u> (στις οποίες το σωματίδιο δεν μπορεί να διαφύγει στο άπειρο) η ακτινική εξίσωση Schrödinger θα πρέπει να λυθεί σε συνδυασμό με τις συνοριακές συνθήκες:

$$y(0) = 0,\ y(\infty) = 0$$

ΙΙΙ. Λύση της ακτινικής εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του Υδρογόνου

Ατομικό σύστημα μονάδων (A.U.) $\hbar = m = e = 1$

$$\Rightarrow y'' + \left(2E + \frac{2}{r}\right)y = 0 \overset{(r\to\infty)}{\Rightarrow} y''_\infty + \underbrace{2E}_{-\gamma^2}y_\infty = 0 \Rightarrow y_\infty = e^{\pm\gamma r}$$

$$\Rightarrow y(r) = e^{-\gamma r}F(r)$$

Εξασφαλίζει τον μηδενισμό της $y(r)$ στο ∞

Πολυώνυμο που εξασφαλίζει τον κατάλληλο αριθμό κόμβων

$$\left. y'' + \left(\underbrace{2E}_{-\gamma^2} + \frac{2}{r}\right)y\right|_{y=e^{-\gamma r}F} = 0 \Rightarrow F'' - 2\gamma F' + \frac{2}{r}F = 0$$

$F = F_n(r)$ πολυώνυμο βαθμού n που αρχίζει πάντα με την πρώτη δύναμη (r) ώστε να ικανοποιείται η $y(0) = 0$

α) $n = 1 \Rightarrow F = F_1(r) = r \Rightarrow 0 - 2\gamma\cdot 1 + 2 = 0 \Rightarrow \gamma = 1 \Rightarrow E = E_1 = -1/2$

β) $n = 2 \Rightarrow F = F_2(r) = r + ar^2 \Rightarrow 2a - 2\gamma\cdot(1 + 2ar) + 2(1 + ar) = 0 \Rightarrow \gamma = 1/2,\ E_2 = -1/4,\ a = -1/2$

ΓΕΝΙΚΑ: $F = F_n(r) \Rightarrow \gamma = 1/n \Rightarrow \boxed{E_n = -1/2n^2}$ $\boxed{\psi_n(r) = e^{-r/n}F_n(r)/r}$

IV. Αποκατάσταση των διαστάσεων

$E_n \to \varepsilon E_n,\ \psi_n(r) \to a^{-3/2}\psi_n(r/a)$

a, ε: Ατομικές μονάδες μήκους και ενέργειας

$\frac{e^2}{a} = \frac{\hbar^2}{ma^2} \Rightarrow a = \frac{\hbar^2}{me^2} = a_0 =$ ακτίνα Bohr

$\varepsilon = \left(e^2/a\right)_{a=a_0} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 27{,}2\,eV \equiv 1$ Hartree

$E_n\begin{pmatrix}\text{συνήθεις}\\ \text{μονάδες}\end{pmatrix} = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{13{,}6}{n^2}$ eV

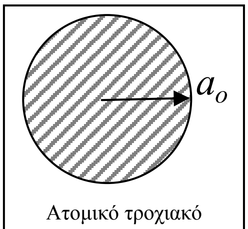
$E_n(\text{Schrödinger}) = E_n(\text{Bohr})$ | Σύμπτωση!

ΜΕΛΕΤΗ: *Σ. Τραχανάς, Κβαντομηχανική Ι, Σελ. 323-342.*

V. Η θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου

$$\psi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r} = \frac{1}{\sqrt{\pi}a_0^{3/2}}e^{-r/a_0}$$

Η κυματοσυνάρτηση σβήνει στο 1/e της «αρχικής» τιμής της για $r = a_0 \Rightarrow$ το χαρακτηριστικό μέγεθος του ατόμου είναι περίπου $a = a_0$



Ατομικό τροχιακό θεμελιώδους κατάστασης

$$E_1 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -13{,}6\text{ eV} \Rightarrow W_I = 13{,}6\,\text{eV}$$

Συμπέρασμα: Η σύγχρονη Κβαντομηχανική (εξίσωση Schrödinger) προβλέπει σωστά τόσο το <u>μέγεθος</u> όσο και το <u>έργο ιονισμού</u> του ατόμου του Υδρογόνου.

Το άτομο του Υδρογόνου ΙΙ

[Το σύνολο των λύσεων]

Οι κβαντικοί αριθμοί n,ℓ,m και η σημασία τους

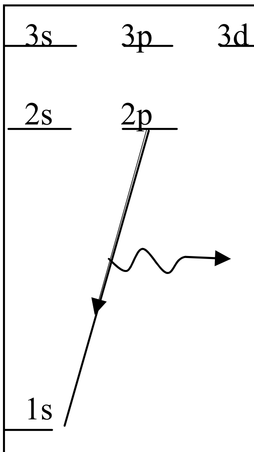
Κβαντικός αριθμός: Σύμβολο	Κβαντικός αριθμός: Όνομα	Φυσικό νόημα		Μορφή κυματοσυναρτήσεων
n	Κύριος κβαντικός αριθμός	$E_\eta=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$ $n=1,2,\ldots\infty$	Ορίζει την <u>ενέργεια</u> του ηλεκτρονίου	$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)=R_{n\ell}(r)\underbrace{Y_\ell^m(\theta,\varphi)}$ Σφαιρικές αρμονικές
ℓ	Κβαντικός αριθμός στροφορμής [ή μεγέθους της στροφορμής]	$\lvert\vec{\ell}\rvert=\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$ $\ell=0,1,\ldots(n-1)$	Ορίζει το <u>μέτρο</u> του διανύσματος της <u>στροφορμής</u>	$Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\underbrace{P_\ell^m(\cos\theta)}e^{im\varphi}$ Συναφή πολυώνυμα Legendre ($\xi=\cos\theta$) βαθμού $\ell-\lvert m\rvert$
m	Κβαντικός αριθμός προβολής της στροφορμής Ή μαγνητικός κβαντικός αριθμός	$\ell_z=\hbar m$ $m=\underbrace{-\ell,\ldots,+\ell}_{2\ell+1}$	Ορίζει την <u>προβολή</u> της <u>στροφορμής</u> σε (κάποιον) άξονα Ζ.	➢ Για $\ell=0\Rightarrow m=0\Rightarrow P_0^0=$ σταθερά $\Rightarrow Y_0^0=$ σταθερά **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ:** Οι λύσεις με $\ell=0$ δεν έχουν γωνιακή εξάρτηση κι επομένως συμπίπτουν με τις σφαιρικά συμμετρικές λύσεις του προηγούμενου μαθήματος.

- Για κάθε δεδομένο n ο κβαντικός αριθμός ℓ παίρνει όλες τις ακέραιες τιμές από μηδέν έως $n-1$, ενώ για κάθε δεδομένο ℓ ο κβαντικός αριθμός m παίρνει όλες τις ακέραιες τιμές από $-\ell$ έως $+\ell$ (Σύνολο: $2\ell+1$)
- Το πλήθος των διαφορετικών καταστάσεων με την ίδια ενέργεια E_n ($\equiv$*<u>εκφυλισμός</u>*) είναι ίσο με $d_n=n^2$.
- ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥ ℓ

	$\ell=0$	$\ell=1$	$\ell=2$	$\ell=3$
Νέο σύμβολο →	s	p	d	f

- ΒΑΣΙΚΟ ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: Η στροφορμή στην Κβαντομηχανική είναι μια κβαντωμένη ποσότητα. Τόσο το μήκος του διανύσματος $\vec{\ell}$ όσο και η προβολή του σε κάποιον άξονα μπορούν να πάρουν μόνο μια διακριτή ακολουθία τιμών.

Το ενεργειακό διάγραμμα

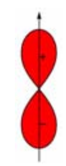
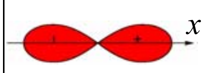


Κανόνας επιλογής
$\Delta\ell=1$

Επιτρέπονται μόνο οι κβαντικές μεταβάσεις για τις οποίες ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής αλλάζει κατά μία μονάδα.

ΜΕΛΕΤΗ: *Σ. Τραχανάς, Κβαντομηχανική Ι, Σελ. 380-382, 398-407.*

Τροχιακά s και τροχιακά p

Κυματοσυναρτήσεις	*Τροχιακά*	*Συμπέρασμα*
$\psi_{1s}=Ne^{-r}$		Όλα τα τροχιακά s είναι <u>σφαιρικά συμμετρικά</u> ενώ τα τροχιακά p έχουν <u>αξονική κατευθυντικότητα</u> κατά μήκος του αντίστοιχου άξονα.
$\psi_{2s}=N\left(1-\frac{r}{2}\right)e^{-r/2}$		
$\psi_{2p_z}=Nre^{-r/2}\underbrace{\cos\theta}_{z/r}$		
$\psi_{2p_x}=Nre^{-r/2}\frac{x}{r}$		
$\psi_{2p_y}=Nre^{-r/2}\frac{y}{r}$