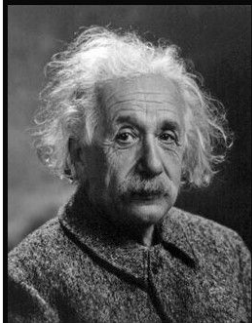


Μικροσκοπικά συστήματα και κβάντωση





Quantum mechanics is certainly imposing. But an inner voice tells me that it is not yet the real thing. The theory says a lot, but does not really bring us any closer to the secret of the old one. I, at any rate, am convinced that He does not throw dice.

(Albert Einstein)

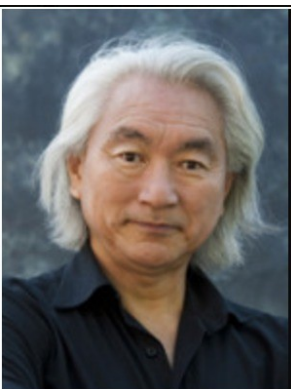
izquotes.com



If you think you understand quantum mechanics, you don't understand quantum mechanics.

— *Richard P. Feynman* —

AZ QUOTES



Common sense has no place in Quantum Mechanics.

— *Michio Kaku* —

AZ QUOTES



Quantum mechanics has explained all of chemistry and most of physics.

— *Paul Dirac* —

AZ QUOTES

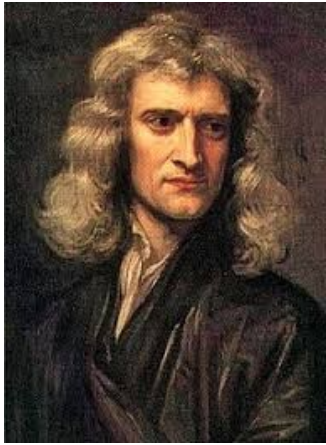


Although quantum mechanics has been around for nearly 70 years, it is still not generally understood or appreciated, even by those that use it to do calculations.

— *Stephen Hawking* —

AZ QUOTES

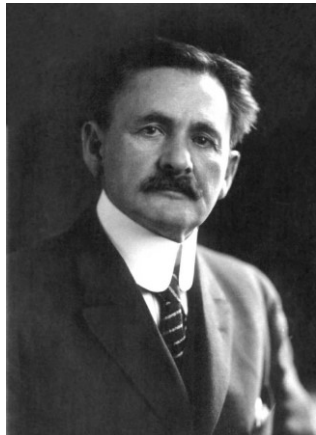




Isaac Newton
(1643-1727)

Η κλασική φυσική στηρίζεται σε τρεις «προφανείς» υποθέσεις:

- Ένα σωματίδιο ταξιδεύει σε μια τροχιά, δηλαδή μια διαδρομή με καλά καθορισμένη θέση και ορμή για κάθε χρονική στιγμή
- Κάθε τύπος κίνησης (μεταφορά, δόνηση, περιστροφή) μπορεί να διεγερθεί σε μια κατάσταση αυθαίρετης ενέργειας
- Τα κύματα και τα σωματίδια είναι διακριτές οντότητες



"... it seems probable that most of the grand underlying principles have been firmly established ... An eminent physicist remarked that the future truths of physical science are to be looked for in the sixth place of decimals."

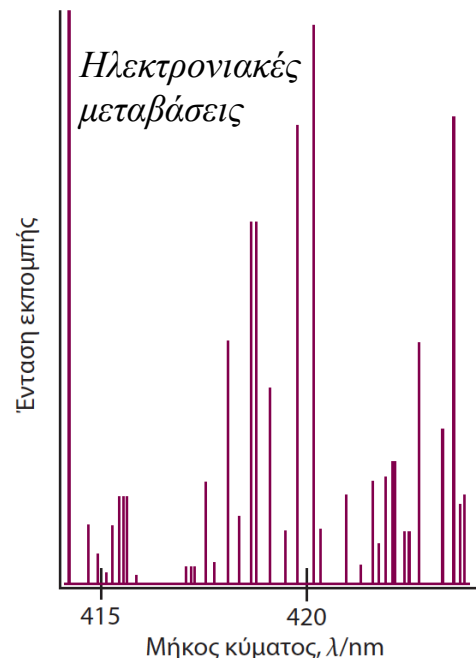
Albert A. Michelson, 1894 (λίγα χρόνια πριν από τη διατύπωση της θεωρίας της σχετικότητας και την έλευση της κβαντικής μηχανικής)



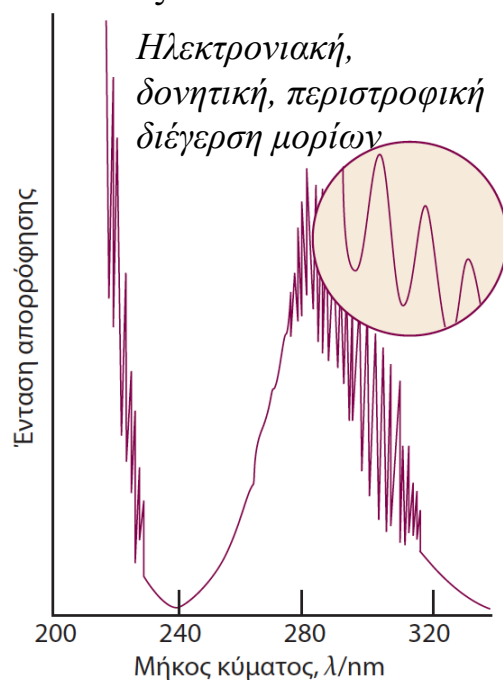
Ατομικά και μοριακά φάσματα

Φάσμα είναι η καταγραφή της έντασης της Η/Μ ακτινοβολίας που απορροφάται, εκπέμπεται ή σκεδάζεται από μια ουσία ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας

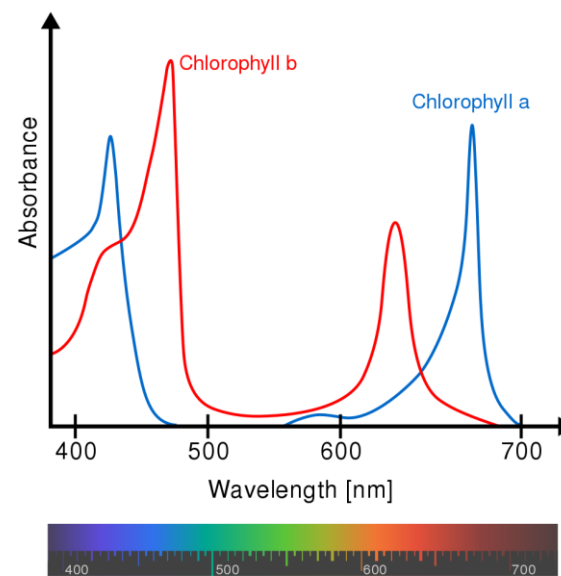
Ατομικό φάσμα εκπομπής διεγερμένων ατόμων σιδήρου



Μοριακό φάσμα απορρόφησης διοξειδίου του θείου



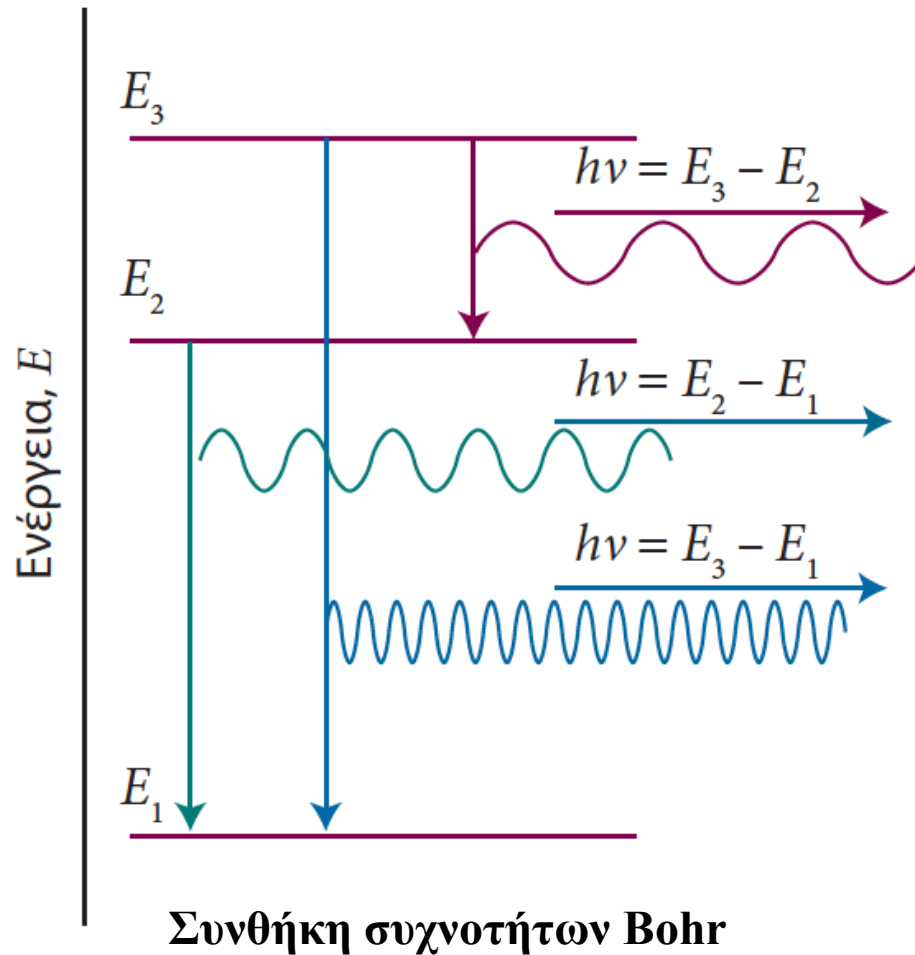
Φάσμα απορρόφησης χλωροφύλλης α και β



Η ακτινοβολία φαίνεται να απορροφάται και να εκπέμπεται σε μια σειρά από διακριτές συχνότητες → η ενέργεια των ατόμων / μορίων παίρνει διακριτές τιμές.



Φασματοσκοπικές μεταβάσεις ανάμεσα στα διακριτά ενεργειακά επίπεδα του μορίου



$$\Delta E = h\nu$$



Κυματωματιδιακός δυϊσμός

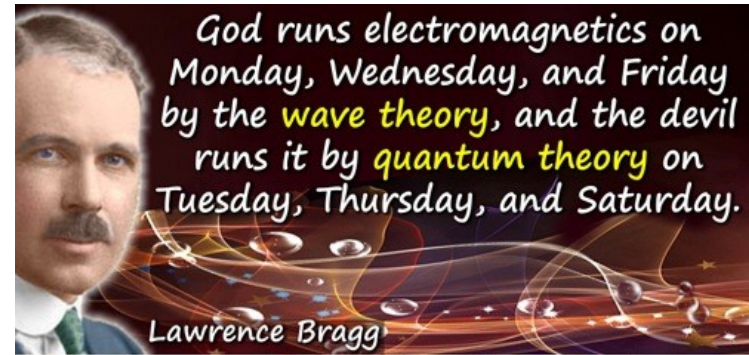
Η Η/Μ ακτινοβολία που κλασικά αντιμετωπίζεται ως κύμα παρουσιάζει **σωματιδιακά χαρακτηριστικά**, ενώ σωματίδια όπως π.χ. τα ηλεκτρόνια εμφανίζουν **κυματικές ιδιότητες**.

Ο σωματιδιακός χαρακτήρας του φωτός επαληθεύτηκε μέσω του **φωτοηλεκτρικού φαινομένου**, δηλαδή την αποβολή ηλεκτρονίων από μέταλλα όταν αυτά εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία

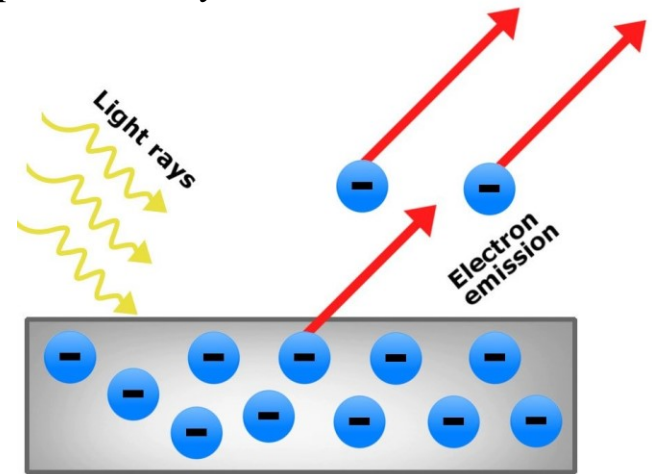
Πειραματικά δεδομένα

- Δεν εκπέμπονται ηλεκτρόνια αν η συχνότητα της ακτινοβολίας δεν υπερβεί κάποια τιμή κατωφλίου που εξαρτάται από το μέταλλο.
- Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξάνει γραμμικά με τη συχνότητα της ακτινοβολίας.
- Ακόμα και για μικρές εντάσεις ακτινοβολίας, η εκπομπή ηλεκτρονίων γίνεται ακαριαία.

Η κλασική φυσική προβλέπει ότι η κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται μόνο από την **ένταση της ακτινοβολίας**



<http://www.todayinsci.com>



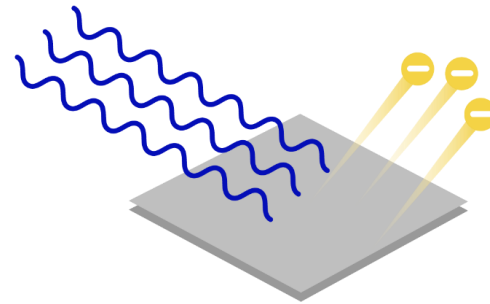
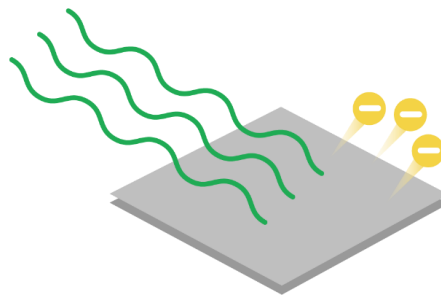
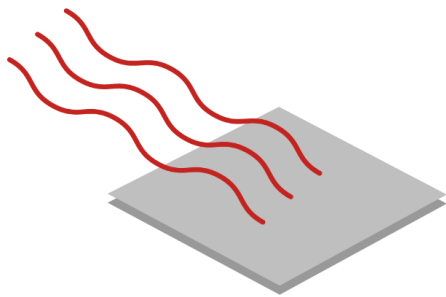
Κβαντομηχανική εξήγηση

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \Phi$$

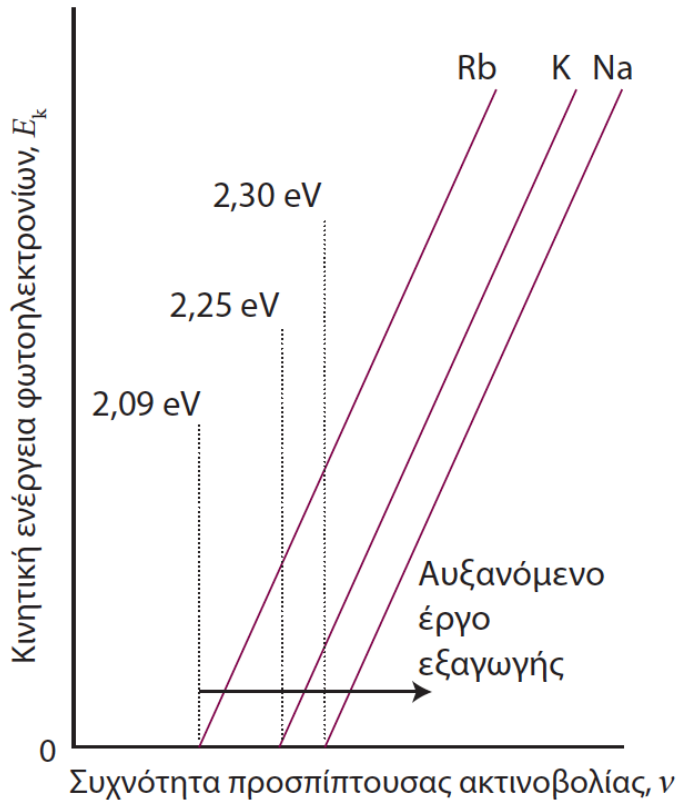
όπου Φ το έργο εξαγωγής του μετάλλου



Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο



<https://www.khanacademy.org/science/physics/quantum-physics/photons/a/photoelectric-effect>



Κβαντομηχανική εξήγηση

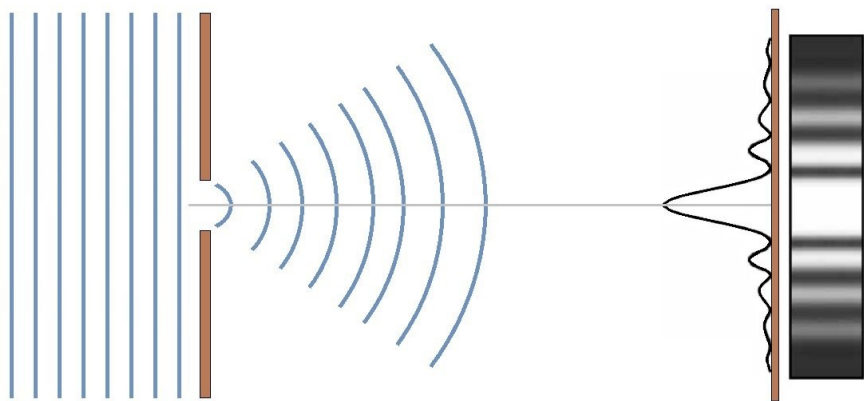
$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \Phi$$

όπου Φ το έργο εξαγωγής του μετάλλου

- Αν η ενέργεια του φωτονίου $h\nu > \Phi$ τότε λαμβάνει χώρα φωτοεκπομπή
- Η κβαντική εξίσωση προβλέπει πως η κινητική ενέργεια αυξάνεται γραμμικά με τη συχνότητα
- Κατά τη σύγκρουση φωτονίου – ηλεκτρονίου, υπάρχει μεταφορά ενέργειας χωρίς καθυστέρηση

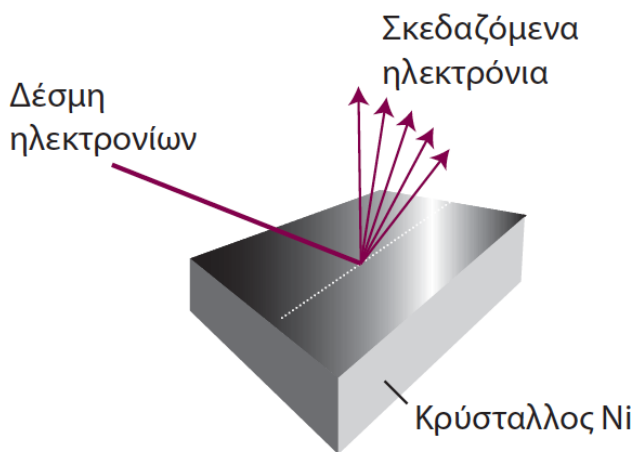


Περίθλαση κύματος από οπή



- Περίθλαση ονομάζουμε την εκτροπή ενός κύματος από την ευθύγραμμη πορεία του όταν αυτό συναντήσει κάποια οπή ή εμπόδιο
- Σχηματισμός μεγίστων και ελαχίστων έντασης λόγω διαδοχικής ενισχυτικής και καταστρεπτικής συμβολής των κυμάτων

Πείραμα Davisson-Germer



Η σκεδαζόμενη δέσμη ηλεκτρονίων από τον κρύσταλλο νικελίου παρουσίαζε κατά την ανίχνευσή της μεταβολή έντασης χαρακτηριστική πειράματος περίθλασης!

Τα ηλεκτρόνια (σωματίδια) παρουσιάζουν **κυματική συμπεριφορά** κατά την αλληλεπίδραση με το κρυσταλλικό πλέγμα!



Louis de Broglie
(1892-1987)

Σε κάθε σωματίδιο που κινείται με ορμή $p = mv$, αντιστοιχεί ένα μήκος κύματος λ που δίνεται από τη σχέση

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

- λ ηλεκτρονίου που επιταχύνεται μέσω διαφοράς δυναμικού $\Delta V = 40 \text{ kV} \rightarrow 6.1 \times 10^{-12} \text{ m}$
- λ μιας μπάλας τένις μάζας 57g και ταχύτητας 80 km/h $\rightarrow 5.2 \times 10^{-34} \text{ m}$



Example 9.1*Estimating the de Broglie wavelength of electrons*

The wave character of the electron is the key to imaging small samples by electron microscopy (see *In the laboratory* 9.1). Consider an electron microscope in which electrons are accelerated from rest through a potential difference of 15.0 kV. Calculate the wavelength of the electrons.

Strategy To use the de Broglie relation, we need to establish a relation between the kinetic energy E_k and the linear momentum p . With $p = mv$ and $E_k = \frac{1}{2}mv^2$, it follows that $E_k = \frac{1}{2}m(p/m)^2 = p^2/2m$, and therefore $p = (2mE_k)^{1/2}$. The kinetic energy acquired by an electron accelerated from rest by falling through a potential difference V is eV , where $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C is the magnitude of its charge, so we can write $E_k = eV$ and, after using $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg for the mass of the electron, $p = (2m_e eV)^{1/2}$.

Solution By using $p = (2m_e eV)^{1/2}$ in de Broglie's relation we obtain

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e eV)^{1/2}}$$

At this stage, all we need do is to substitute the data and use the relations $1 \text{ C V} = 1 \text{ J}$ and $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{\{2 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (1.50 \times 10^4 \text{ V})\}^{1/2}} \\ &= 1.00 \times 10^{-11} \text{ m} = 10.0 \text{ pm} \end{aligned}$$



Εικόνα TEM φυτικού κυττάρου



Ανάλυση TEM: $\sim 1 \text{ nm}$

Ανάλυση οπτικής μικροσκοπίας: $\sim 300 \text{ nm}$



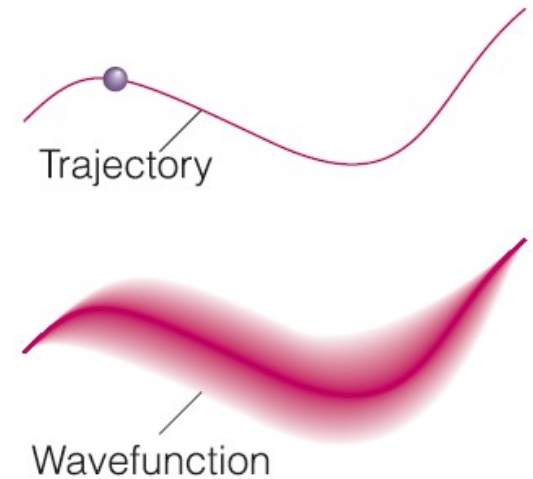
Η εξίσωση Schrödinger

- Σύμφωνα με τον κυματοσωματιδιακό δυϊσμό της ύλης, ένα σωματίδιο δεν κινείται κατά μήκος μιας καθορισμένης τροχιάς, αλλά **κατανέμεται στο χώρο ως ένα κύμα**
- Για να περιγράψουμε ένα φυσικό σύστημα χρειαζόμαστε να υπολογίσουμε μία κυματοσυνάρτηση ψ , η οποία δίνεται από **την εξίσωση του Schrödinger**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi = E \psi \quad (1 \text{ D χρονοανεξάρτητη εξίσωση})$$

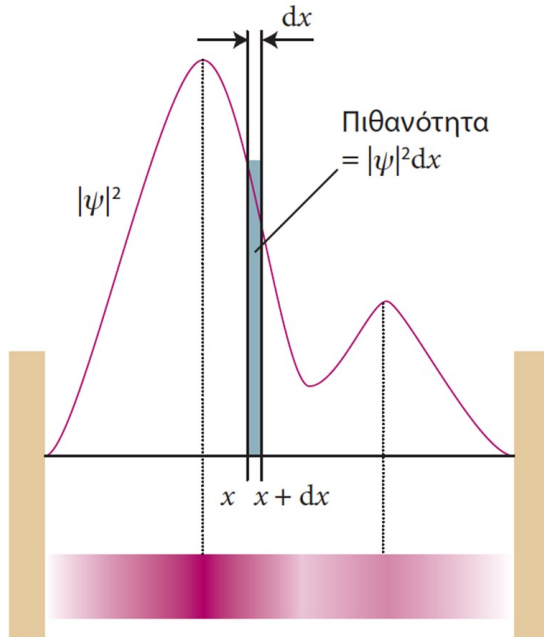
όπου $V(x)$ η δυναμική ενέργεια του σωματιδίου με μάζα m στη θέση x , E η ολική του ενέργεια και \hbar (h bar) η επαυξημένη σταθερά Planck ($h/2\pi$)

- Η εξίσωση Schrödinger μπορεί να επεκταθεί στις 3 διαστάσεις, και σε διαφορετικές συντεταγμένες όπως για παράδειγμα σε σφαιρικές
- Η εξίσωση Schrödinger υποκαθιστά κατά κάποιο τρόπο την εξίσωση κίνησης του Νεύτωνα $F = ma$ όταν μιλάμε για τη συμπεριφορά πολύ μικρών σωματιδίων

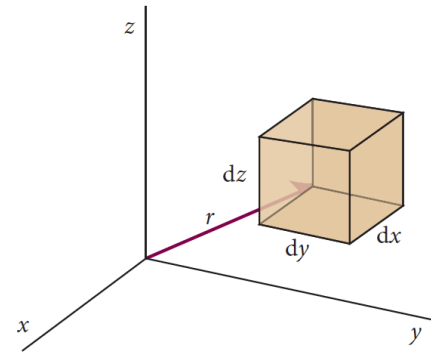


Η ερμηνεία της κυματοσυνάρτησης από τον Born

Μονοδιάστατη περίπτωση



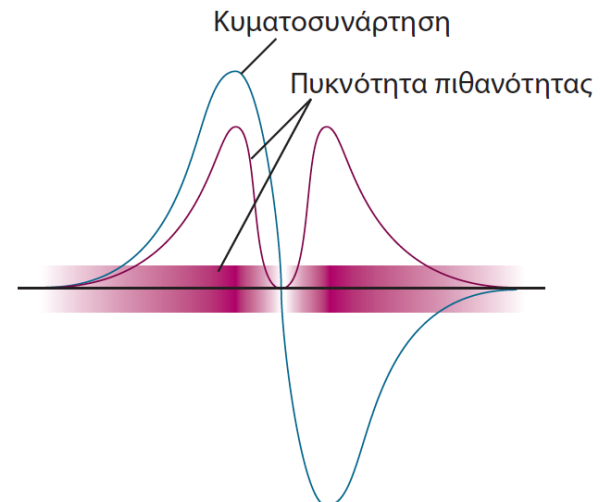
Αν η τιμή της κυματοσυνάρτησης σε κάποιο σημείο x είναι ψ , τότε η **πιθανότητα** να βρεθεί το σωματίδιο μεταξύ x και $x+dx$ είναι ανάλογη του **τετραγώνου του μέτρου της ψ** , ($|\psi|^2$)



Στις 3 διαστάσεις η **πυκνότητα πιθανότητας** $|\psi|^2$ έχει διαστάσεις 1/όγκος και μετατρέπεται σε καθαρή πιθανότητα αν πολλαπλασιαστεί με κάποιο όγκο



Η πυκνότητα πιθανότητας $|\psi|^2$ είναι όπως η πυκνότητα μάζας ρ : για να υπολογίσω τη μάζα m πολλαπλασιάζω την πυκνότητα ρ με τον αντίστοιχο όγκο V



Αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg

Είναι αδύνατον να προσδιορίσουμε ταυτόχρονα με αυθαίρετη ακρίβεια την ορμή και τη θέση ενός σωματιδίου

Precisely determined momentum

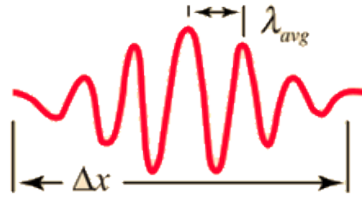
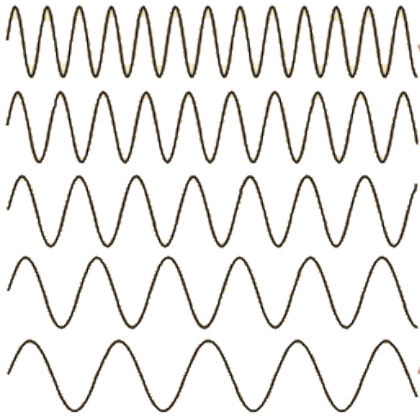


A sine wave of wavelength λ implies that the momentum is precisely known. But the wavefunction and the probability of finding the particle $\Psi^*\Psi$ is spread over all of space!

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

p precise
x unknown

Adding several waves of different wavelength together will produce an interference pattern which begins to localize the wave.

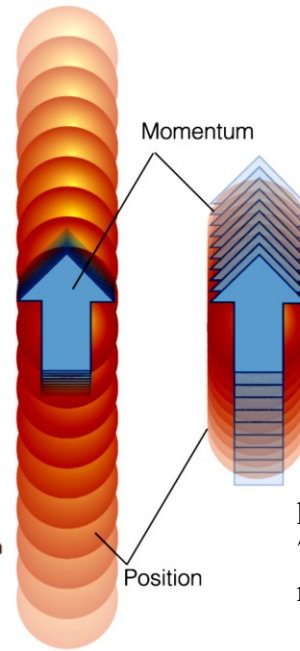


But that process spreads the momentum values and makes it more uncertain. This is an inherent and inescapable increase in the uncertainty Δp when Δx is decreased.

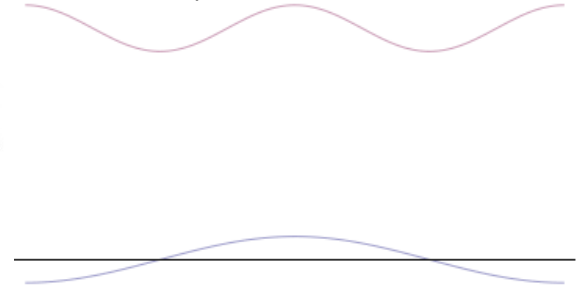
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/uncer.html>

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Δx , Δp οι αβεβαιότητες θέσης και ορμής αντίστοιχα



Σχηματισμός εντοπισμένου κυματοπακέτου



https://chem.libretexts.org/@api/deki/files/123117/Sequential_superposition_of_plane_waves.gif?revision=1

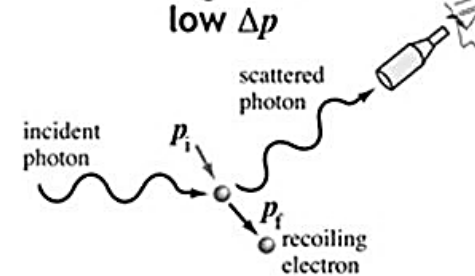
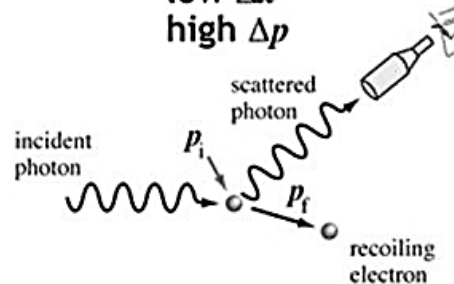
Το μικροσκόπιο του Heisenberg

Φωτόνιο υψηλής συχνότητας

Φωτόνιο χαμηλής συχνότητας

low Δx
high Δp

high Δx
low Δp



Example 9.3*Using the uncertainty principle*

To gain some appreciation of the biological importance—or lack of it—of the uncertainty principle, estimate the minimum uncertainty in the position of each of the following, given that their speeds are known to within $1.0 \mu\text{m s}^{-1}$: (a) an electron in a hydrogen atom and (b) a mobile *E. coli* cell of mass 1.0 pg that can swim in a liquid or glide over surfaces by flexing tail-like structures, known as flagella. Comment on the importance of including quantum mechanical effects in the description of the motion of the electron and the cell.

Solution From $\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar$, the uncertainty in position is

(a) for the electron, with mass $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$:

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{1.054 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.0 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1})} = 58 \text{ m}$$

(b) for the *E. coli* cell (using $1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$):

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{1.054 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2 \times (1.0 \times 10^{-15} \text{ kg}) \times (1.0 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1})} = 5.3 \times 10^{-14} \text{ m}$$

- (a) Η έννοια της τροχιάς με την έννοια ότι το σωματίδιο έχει ταυτόχρονα συγκεκριμένη θέση και ορμή **δεν υφίσταται!**
- (b) Ο βαθμός αβεβαιότητας είναι **εντελώς αμελητέος** για όλες τις πρακτικές εφαρμογές στην περίπτωση ενός βακτηρίου ($\Delta x \sim 0.05\%$ της διαμέτρου του ατόμου H)



WAVE PARTICLE DUALITY

All the animations and explanations on
www.toutestquantique.fr

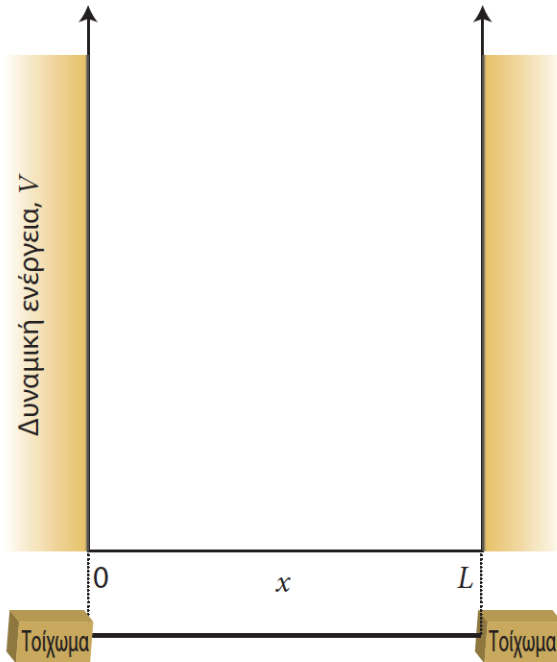


ATOMS

All the animations and explanations on
www.toutestquantique.fr



Εφαρμογή 1: Σωματίδιο σε μονοδιάστατο κουτί



Εξίσωση Schrödinger

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

όμως $V(x) = 0$
για $0 < x < L$

$$\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

Λύση της διαφορικής εξίσωσης (επαληθεύστε)

$$\psi = C\sin kx + D\cos kx \quad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

(C, D σταθερές)

Η δυναμική ενέργεια του σωματιδίου είναι 0 μεταξύ $x=0$ και $x=L$ και απειρίζεται μόλις ακουμπήσει στα τοιχώματα. Το σωματίδιο δεν μπορεί να διαφύγει εφόσον βρίσκεται σε ένα απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού



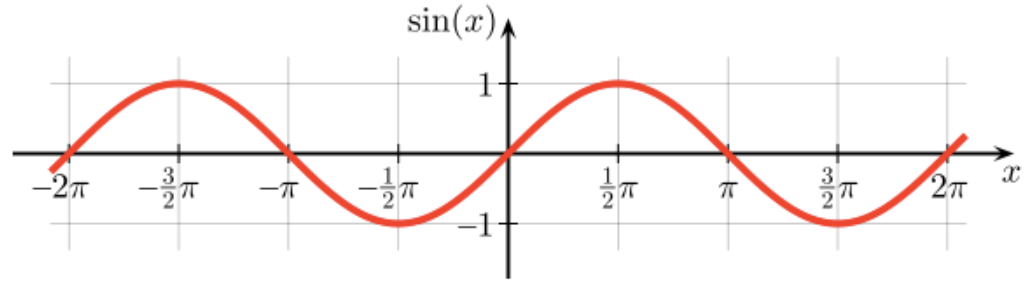
Συνοριακές συνθήκες: $\psi(0) = 0$ καθώς και $\psi(L) = 0$, εφόσον η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο στα άκρα είναι μηδενική



Εφαρμογή 1: Σωματίδιο σε μονοδιάστατο κουτί

$$\begin{cases} \psi(x) = C\sin kx + D\cos kx & \psi(0) = C * 0 + D = 0 \rightarrow D = 0 \\ \psi(0) = \psi(L) = 0 & \psi(L) = C\sin kL = 0 \rightarrow kL = n\pi, \quad n = 1,2,3 \dots \end{cases}$$

- Η περίπτωση $n = 0$ απορρίπτεται διότι τότε $\psi(x) = 0$ για όλα τα x , ωστόσο το σωματίδιο πρέπει να βρίσκεται κάπου στο χώρο.
- Οι αρνητικές τιμές του n απλά αλλάζουν το πρόσημο του $\sin(kL)$ και δεν παράγουν νέες κυματοσυναρτήσεις.



Συνεπώς, $k = n\pi/L$ ($n = 1,2,3..$) και άρα

$$\psi_n = C\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

$$\int_0^L \psi^2 dx = C^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = C^2 \times \frac{L}{2} = 1 \quad \rightarrow \quad C = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \text{for } 0 \leq x \leq L$$

Ενεργειακά επίπεδα

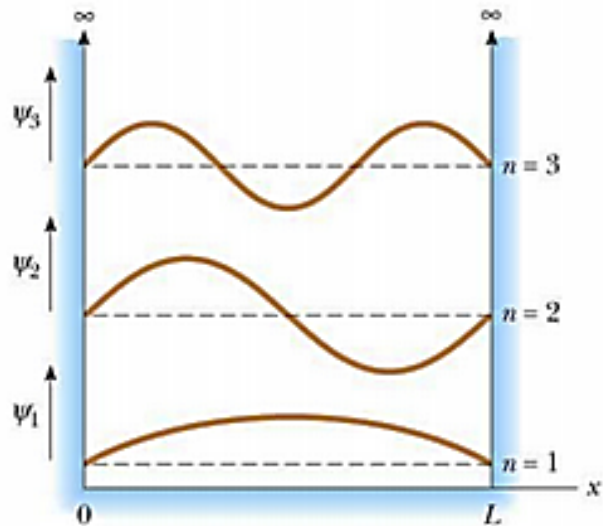
Κυματοσυναρτήσεις

Προσδιορισμός C μέσω της **συνθήκης κανονικοποίησης** η οποία διασφαλίζει πως αν ψάξω όλο το διαθέσιμο χώρο κίνησης του σωματιδίου, η πιθανότητα να το βρω θα είναι **ιση με τη μονάδα (100%)**

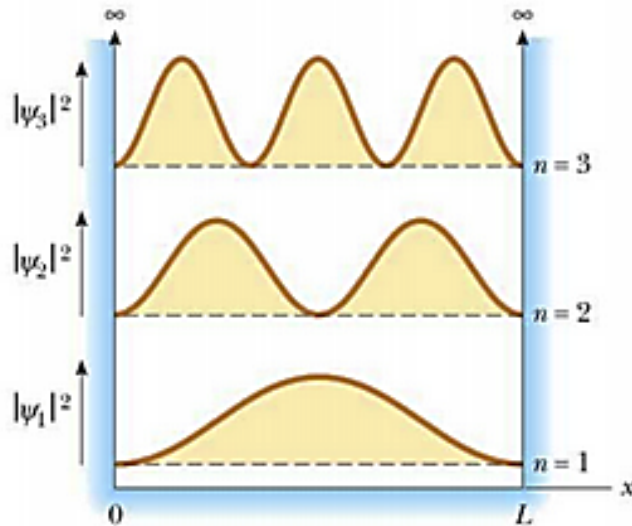


Εφαρμογή 1: Σωματίδιο σε μονοδιάστατο κουτί

Κυματοσυναρτήσεις



Πυκνότητα πιθανότητας



http://www.unistudyguides.com/wiki/Quantum_Mechanics

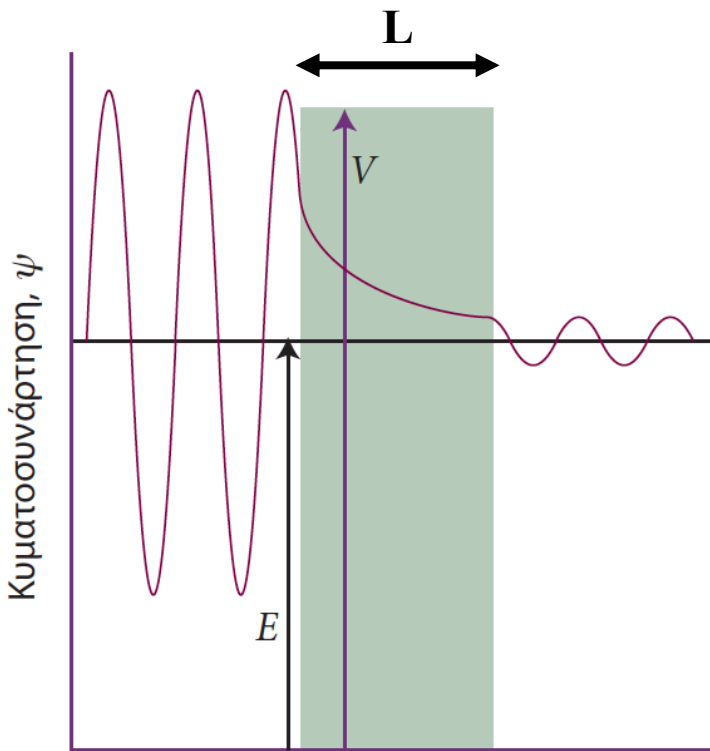
Διαφορά μεταξύ διαδοχικών επιπέδων

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (n+1)^2 \frac{h^2}{8mL^2} - n^2 \frac{h^2}{8mL^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2}$$

- Η εξίσωση Schrodinger έχει λύση που ικανοποιεί τις συνθήκες του προβλήματος μόνο όταν η ενέργεια του σωματιδίου είναι κβαντισμένη, παίρνει δηλαδή μια **διακριτή ακολουθία τιμών**
- Η ελάχιστη δυνατή ενέργεια του σωματιδίου είναι **μη μηδενική** και γίνεται μεγαλύτερη όσο το εύρος του πηγαδιού (L) μειώνεται. Η ακινησία των παγιδευμένων κβαντικών σωματιδίων είναι αδύνατη και όσο πιο παγιδευμένα είναι τόσο περισσότερο κινούνται!



Εφαρμογή 2: Το φαινόμενο σήραγγας



- Ένα σωματίδιο που έρχεται από τα αριστερά συναντά μια περιοχή με πεπερασμένη δυναμική ενέργεια $V > E$ (φράγμα δυναμικού), όπου E η ενέργεια του σωματιδίου
- Σύμφωνα με την κλασσική φυσική, το σωματίδιο δεν μπορεί να διασχίσει το φράγμα και να βρεθεί στην άλλη μεριά
- Κβαντομηχανικά όμως, η κυματοσυνάρτηση υφίσταται μια εκθετική απόσβεση πλάτους εντός του φράγματος, χωρίς ωστόσο να μηδενίζεται
- Αν το φράγμα δεν είναι πολύ πλατύ, υπάρχει πεπερασμένη πιθανότητα το σωματίδιο να διασχίσει μια κλασσικά απαγορευμένη περιοχή (φαινόμενο σήραγγας)

Συντελεστής διέλευσης
σωματιδίων

$$T = \left\{ 1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16\varepsilon(1 - \varepsilon)} \right\}^{-1}$$

με $\varepsilon = E/V$

$$\kappa \hbar = \{2m(V - E)\}^{1/2}$$

για $\kappa L \gg 1$ (σχετικά ευρύ
και υψηλό φράγμα)



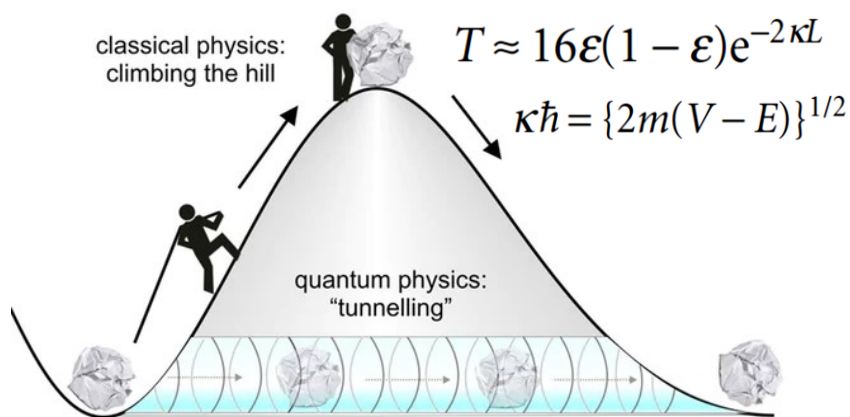
$$T \approx 16\varepsilon(1 - \varepsilon)e^{-2\kappa L}$$



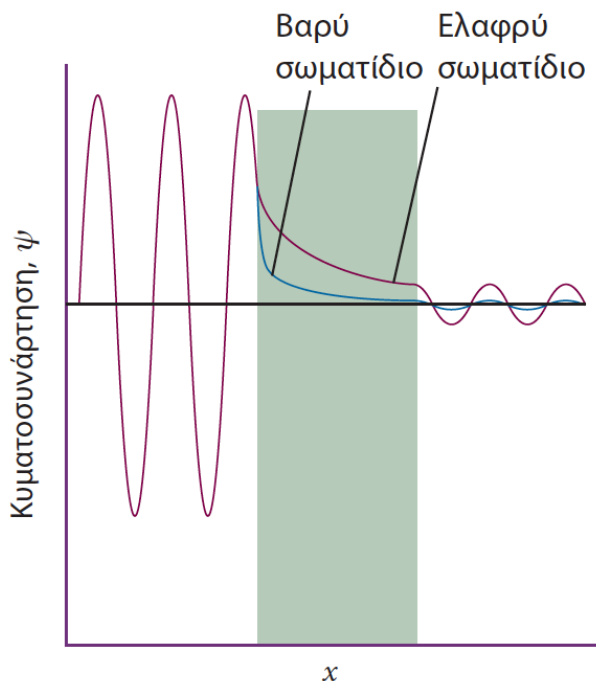
Το φαινόμενο σήραγγας είναι ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς e ανάμεσα σε πρωτεΐνες που εμπλέκονται π.χ. στην οξειδωτική φωσφορυλίωση



Εφαρμογή 2: Το φαινόμενο σήραγγας

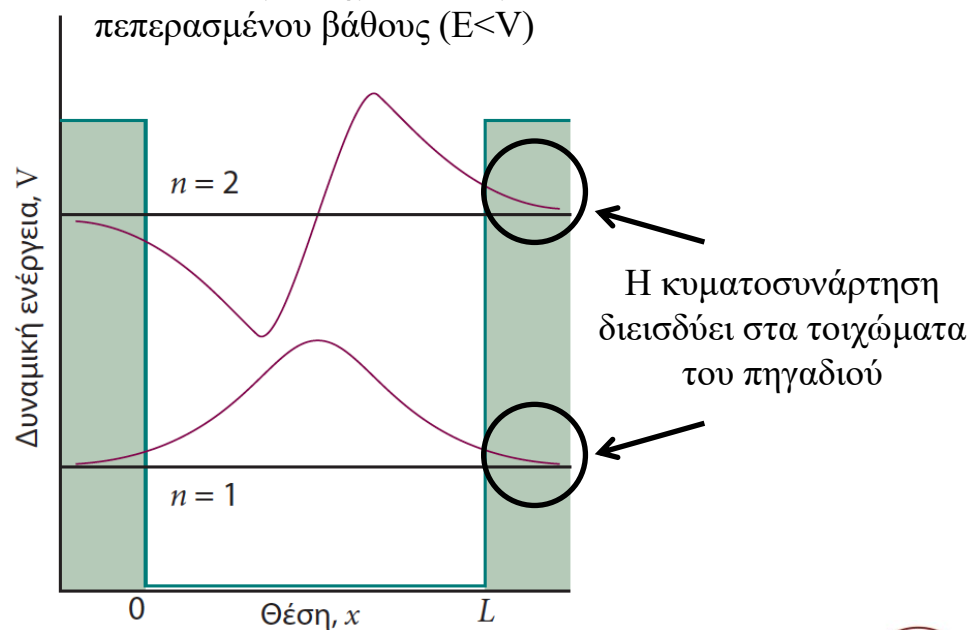


<https://newatlas.com/time-electron-quantum-tunneling/50784/>



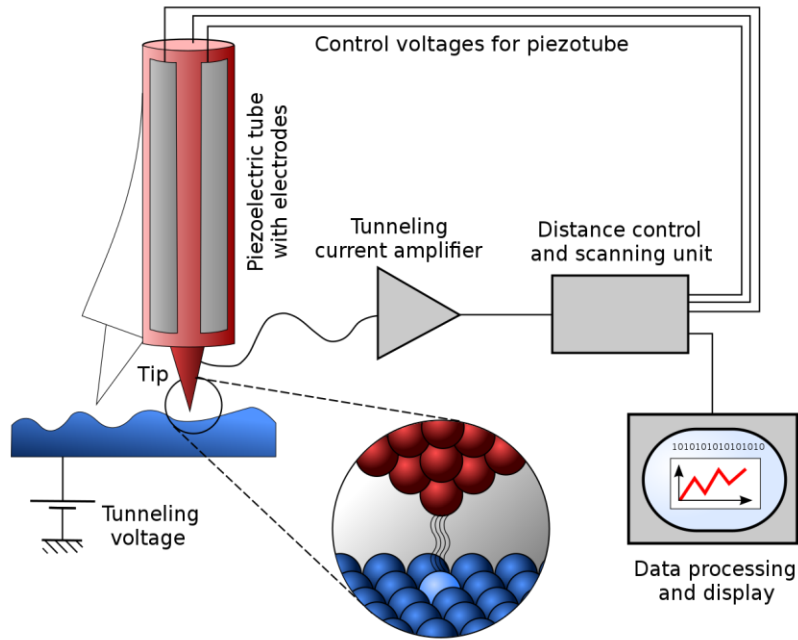
- Η πιθανότητα διέλευσης είναι εκθετικά ευαίσθητη στις μεταβολές του πλάτους του φράγματος L , της ενέργειας E και της μάζας m του σωματιδίου
- Το φαινόμενο σήραγγας είναι σημαντικό για τα ηλεκτρόνια και τα μόνια ($207 m_e$) και σε κάποιο βαθμό για τα πρωτόνια ($1840 m_e$) – για βαρύτερα σωματίδια η σημασία του είναι μικρή

Κυματοσυναρτήσεις των 2 πρώτων καταστάσεων για πηγάδι δυναμικού πεπερασμένου βάθους ($E < V$)

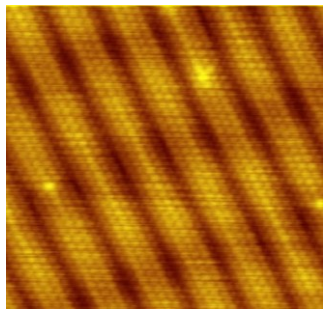


Εφαρμογή 2: Το φαινόμενο σήραγγας

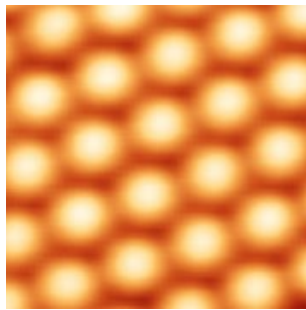
Σαρωτική μικροσκοπία σήραγγας



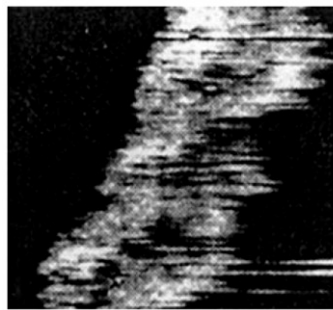
- Μία ακίδα από λευκόχρυσο-ρόδιο ή tungsten σαρώνει την επιφάνεια ενός αγωγικού στερεού
- Όταν η κορυφή της ακίδας έλθει πολύ κοντά στην επιφάνεια (0.4-0.7 nm), ηλεκτρόνια μεταπηδάνε στην ακίδα μέσω φαινομένου σήραγγας, όπου το ρόλο του φράγματος παίζει ο κενός χώρος
- Το ρεύμα ηλεκτρονίων (<1 nA), ενισχύεται και καταγράφεται σε κάθε σημείο έτσι ώστε να σχηματιστεί η εικόνα της επιφάνειας
- Υπάρχουν 2 τρόποι σχηματισμού εικόνας:
α) κρατώντας σταθερό το ύψος της ακίδας και β) αλλάζοντας συνεχώς το ύψος της ακίδας ώστε το ρεύμα να παραμένει σταθερό



Επιφάνεια χρυσού
(10 X 10 nm²)



Άτομα silicon
carbide

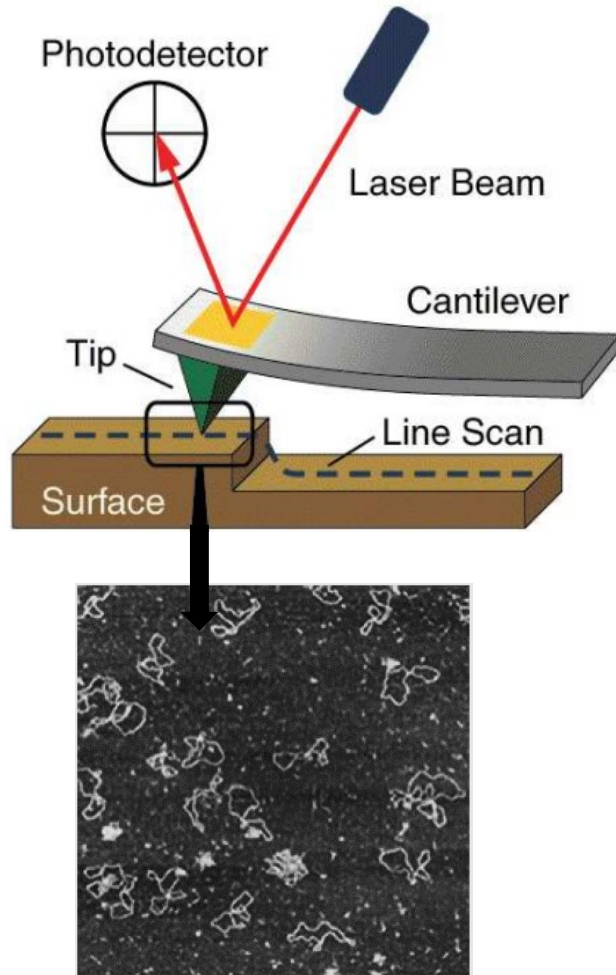


Ελικοειδής δομή
DNA



Εφαρμογή 2: Το φαινόμενο σήραγγας

Μικροσκοπία ατομικής δύναμης

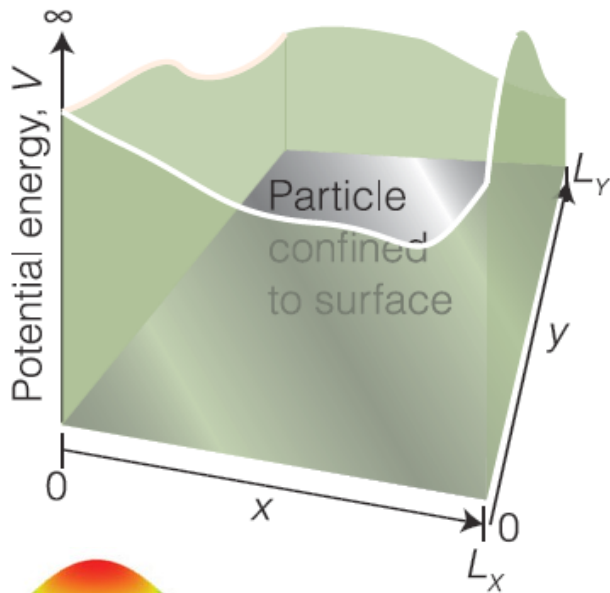


Πλασμιδιακό DNA
βακτηρίων

- Η αιχμή της ακίδας ($D \sim 20 \text{ nm}$) τοποθετείται στην άκρη ενός μοχλοβραχίονα που μπορεί να ταλαντεύεται ενώ είναι στερεωμένος στο άλλο άκρο, όπως ένας βατήρας καταδύσεων
- Καθώς η ακίδα έλκεται ή απωθείται από την επιφάνεια που σαρώνει ο μοχλοβραχίονας αυτός, αποκλίνει (δυνάμεις: 10^{-11} έως 10^{-6} N)
- Το μέγεθος της απόκλισης καταγράφεται από μια δέσμη λέιζερ η οποία ανακλάται σε αμβλεία γωνία από το άκρο του μοχλοβραχίονα
- Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με τη θέση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δείγματος μας δίνει τη μορφολογία της επιφάνειας με χωρική ανάλυση $< 1 \text{ nm}$
- Υπάρχουν 2 τρόποι λειτουργίας: α) η ακίδα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια και οι ασκούμενες δυνάμεις είναι σταθερές, β) η ακίδα ταλαντώνεται χωρίς να αγγίζει την επιφάνεια ώστε να μετρηθεί η αλλαγή του πλάτους της ταλάντωσης εξαιτίας των ασκούμενων δυνάμεων
- Η μικροσκοπία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μη αγωγίμες επιφάνειες ή υγρά



Εφαρμογή 3: Κίνηση σε δύο διαστάσεις



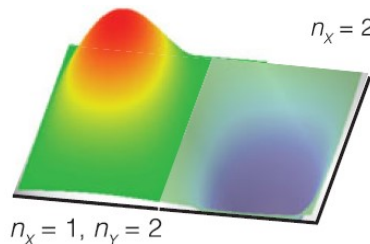
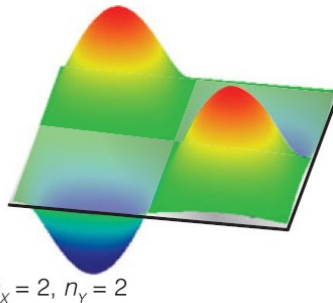
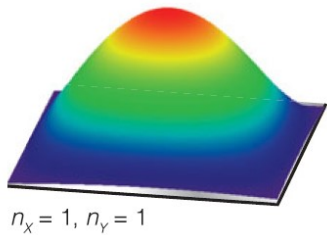
Το κβαντικό σωματίδιο είναι ελεύθερο να κινηθεί σε μια **επιφάνεια** με διαστάσεις L_x και L_y η οποία περιορίζεται από τείχη άπειρης δυναμικής ενέργειας (παρόμοια με την Εφαρμογή 1)

Κυματοσυναρτήσεις

$$\begin{aligned}\psi_{n_x, n_y}(x, y) &= X_{n_x}(x) Y_{n_y}(y) \\ &= \left(\frac{4}{L_x L_y} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n_x \pi x}{L_x} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi y}{L_y} \right)\end{aligned}$$

Επιτρεπόμενες ενέργειες

$$\begin{aligned}E_{n_x, n_y} &= E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{n_x^2 h^2}{8mL_x^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mL_y^2} \\ &= \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m}\end{aligned}$$



Εφαρμογή 3: Κίνηση σε δύο διαστάσεις

Για τετράγωνη επιφάνεια ($L_x = L_y = L$), οι επιτρεπόμενες ενέργειες θα δίνονται από τη σχέση

$$E_{n_x, n_y} = (n_x^2 + n_y^2) \frac{h^2}{8mL^2}$$



Η παραπάνω σχέση δείχνει πως δύο διαφορετικές κυματοσυναρτήσεις μπορούν να αντιστοιχίζονται στην ίδια ακριβώς ενέργεια!

Παράδειγμα

$$\left. \begin{aligned} \psi_{1,2}(x,y) &= \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \\ \psi_{2,1}(x,y) &= \frac{2}{L} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) \end{aligned} \right\} \rightarrow E_{1,2} = E_{2,1} = 5h^2/8mL^2$$

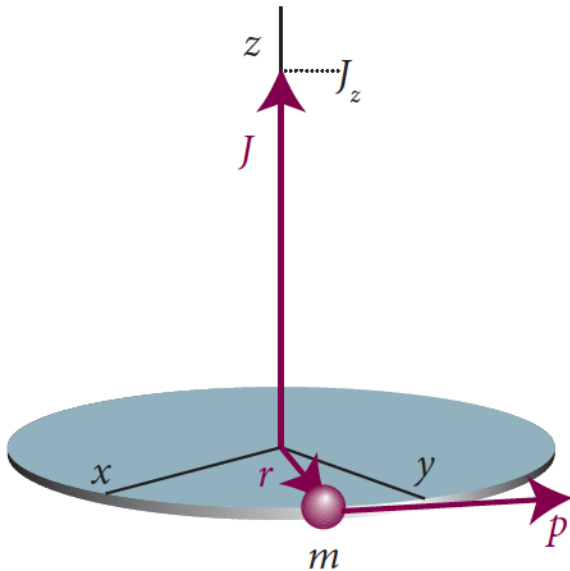


Διαφορετικές καταστάσεις με την ίδια ενέργεια ονομάζονται **εκφυλισμένες καταστάσεις**. Ο εκφυλισμός των καταστάσεων συναντάται πολύ συχνά στα άτομα όπως θα δούμε και αργότερα.



Εφαρμογή 4: Το σωματίδιο σε δακτύλιο

Το σωματίδιο σε δακτύλιο



Σωματίδιο μάζας m το οποίο κινείται σε κυκλική τροχιά στο επίπεδο xy με μηδενική δυναμική ενέργεια

Κλασσική μηχανική

$$E = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{m^2 u^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

$$J_z = \pm p r$$

$$E = \frac{J_z^2}{2m r^2} = \frac{J_z^2}{2I}$$

E : Ολική ενέργεια

p : Ορμή

J_z : Στροφορμή

r : Ακτίνα τροχιάς

I : Ροπή αδράνειας

Η κλασσική μηχανική επιτρέπει όλες τις τιμές της στροφορμής J_z και της ολικής ενέργειας περιστροφής E . Τα δεδομένα ωστόσο αλλάζουν ριζικά όταν λάβουμε υπόψιν την **κυματική φύση** του σωματιδίου.

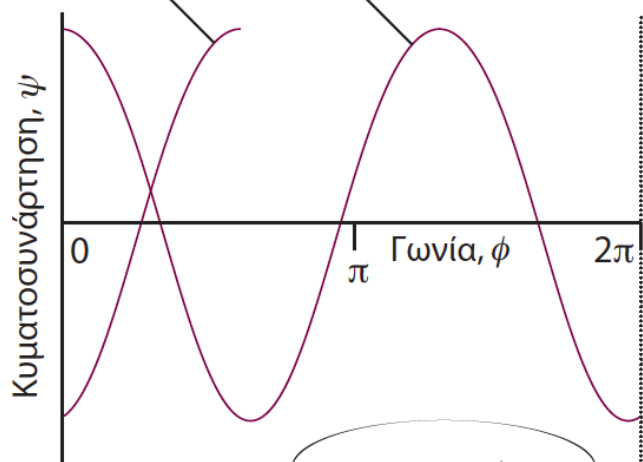
Σχέση de Broglie: $\mathbf{p} = \mathbf{h} / \lambda$ οπότε τελικά

$$J_z = \pm \frac{h r}{\lambda}$$

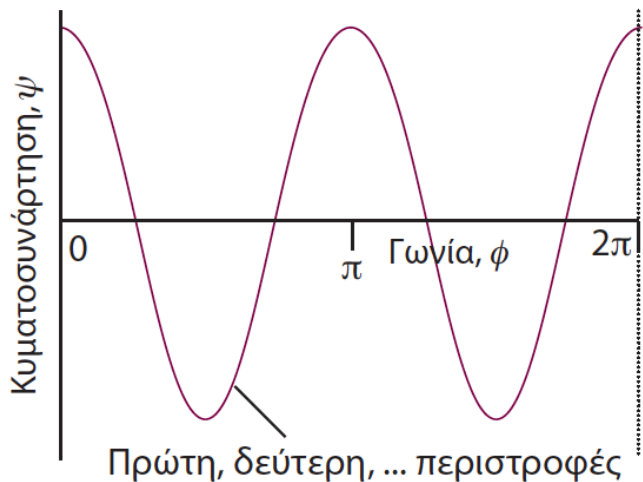
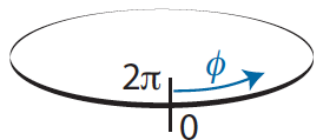


Εφαρμογή 4: Το σωματίδιο σε δακτύλιο

Δεύτερη περιστροφή Πρώτη περιστροφή



$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda}$$



- Αν υποθέσουμε πως το λ έχει αυθαίρετες τιμές, η κυματοσυνάρτηση θα αποκτά διαφορετική τιμή σε κάθε σημείο από αυτή που είχε στην προηγούμενη περιστροφή.
- Αυτό όμως είναι απορριπτό εφόσον η κυματοσυνάρτηση θα πρέπει να είναι **μονότιμη** σε κάθε σημείο του χώρου.
- Επιπλέον, σε διαδοχικές περιστροφές **συμβάλλει αναιρετικά** με τον εαυτό της και παύει να υφίσταται.
- Όταν η περιφέρεια της κυκλικής τροχιάς είναι **ακέραιο πολλαπλάσιο** του μήκους κύματος λ , τότε η κυματοσυνάρτηση είναι μονότιμη και αναπαράγει τον εαυτό της σε διαδοχικές περιστροφές.

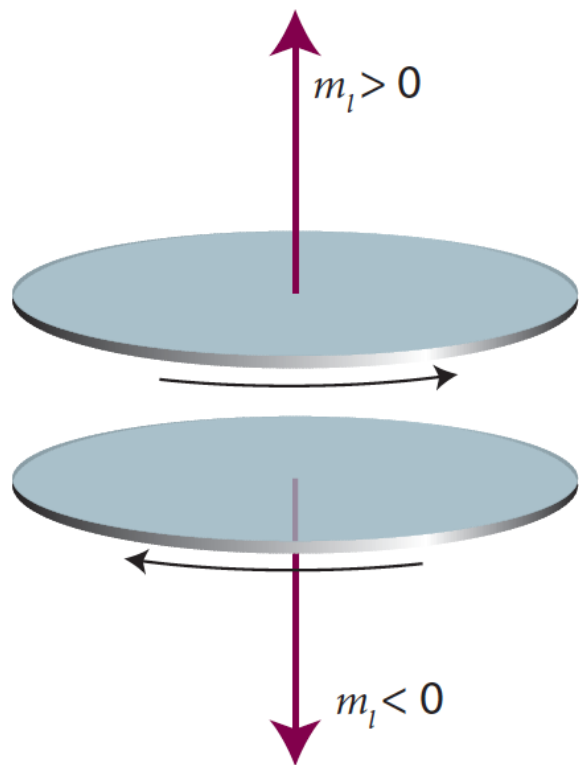
$$m_l \lambda = 2\pi r \rightarrow \lambda = \frac{2\pi r}{m_l} \quad \text{όπου } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda} = \frac{m_l hr}{2\pi r} = \frac{m_l h}{2\pi} \rightarrow J_z = m_l \hbar$$

Η στροφορμή είναι
κβαντισμένη ποσότητα!

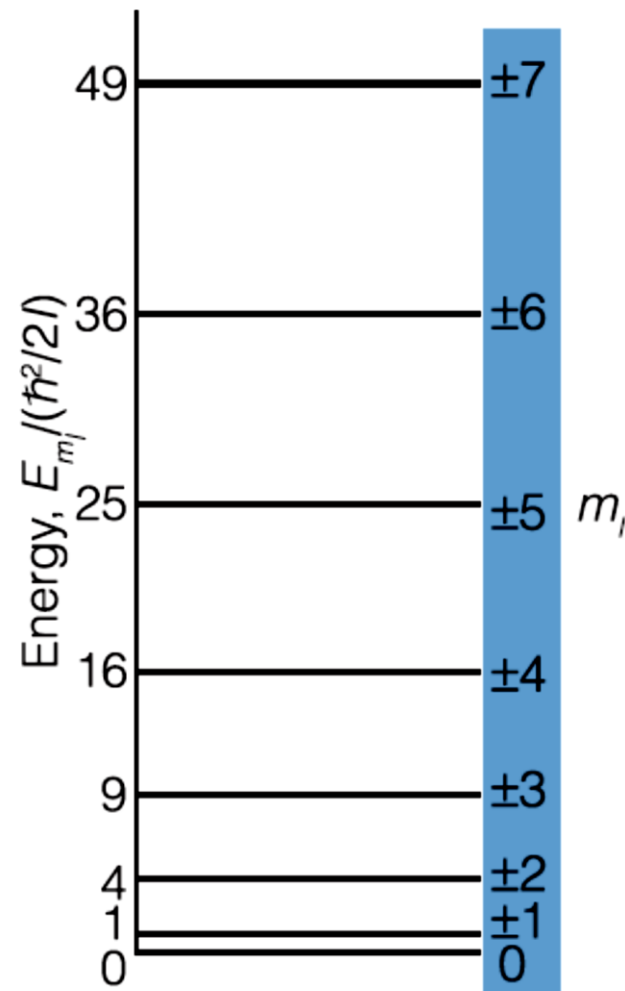


Εφαρμογή 4: Το σωματίδιο σε δακτύλιο



Ενεργειακά επίπεδα

$$E = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$$



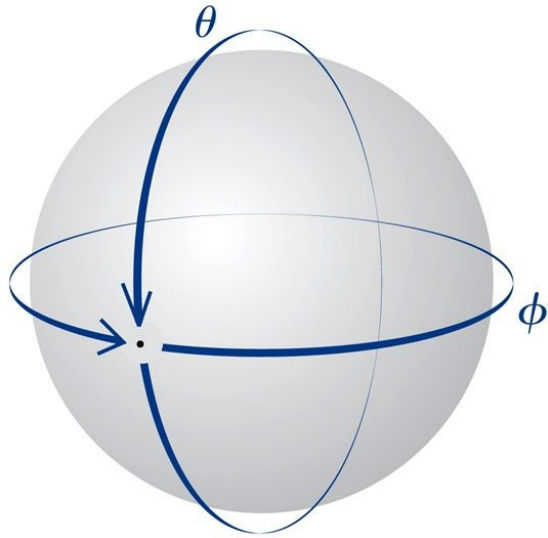
Το πρόσημο του m_l σχετίζεται με τη φορά της κίνησης του σωματιδίου



Κάθε ενεργειακό επίπεδο εκτός από το $m_l = 0$ θα είναι **διπλά εκφυλισμένο** γιατί το σωματίδιο μπορεί να κινείται με τη φορά του ρολογιού ή αντίθετα από αυτή με ακριβώς την ίδια ενέργεια!



Εφαρμογή 5: Το σωματίδιο πάνω σε σφαίρα



Το σωματίδιο που κινείται πάνω στην επιφάνεια μιας σφαίρας θα πρέπει να ικανοποιεί 2 κυκλικές συνοριακές συνθήκες (θ, ϕ), πράγμα το οποίο οδηγεί σε 2 κβαντικούς αριθμούς για τη στροφορμή (l, m_l)

Ενεργειακά επίπεδα

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

όμως $E = \frac{J^2}{2I}$ συνεπώς $J = \{l(l+1)\}^{1/2} \hbar$

Κβαντικός αριθμός τροχιακής στροφορμής

$l = 0, 1, 2, \dots$ Μέτρο στροφορμής

$$J_z = m_l \hbar \quad m_l = l, l-1, \dots, -l$$

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός

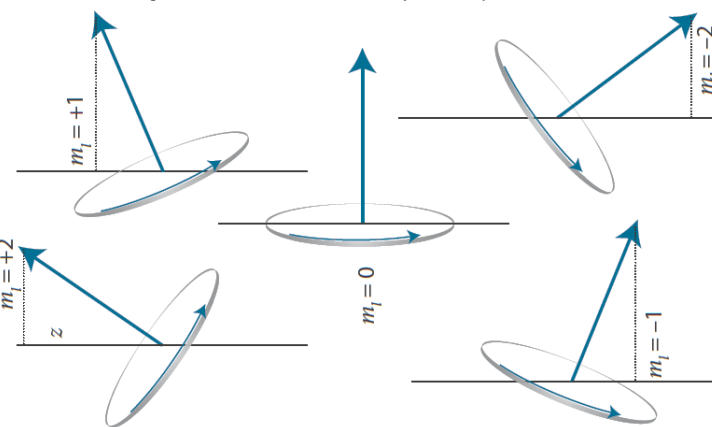
Προβολή στροφορμής



Το ενεργειακό επίπεδο l είναι $(2l+1)$ φορές εκφυλισμένο!



Επιτρεπόμενοι προσανατολισμοί για $l=2$

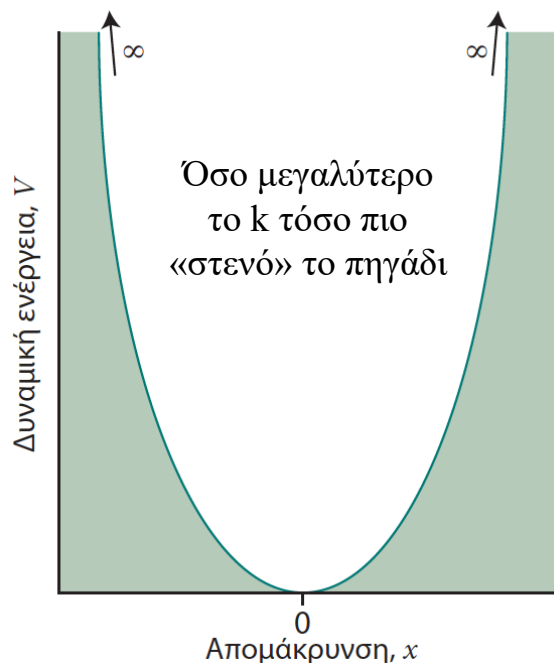


Εφαρμογή 6: Ο αρμονικός ταλαντωτής



Νόμος
Hooke $F = -k_f x$

Δυναμική
ενέργεια $V = \frac{1}{2} k_f x^2$



Εξίσωση
Schrödinger
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k_f x^2 \psi = E \psi$$

Η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης με την παραδοχή ότι $\psi(\pm\infty) = 0$, δηλαδή ότι ο ταλαντωτής δε μπορεί να βρεθεί σε άπειρη απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας δίνει:

Τα ενεργειακά επίπεδα του αρμονικού ταλαντωτή

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad \text{με} \quad \omega = \left(\frac{k_f}{m}\right)^{1/2} \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Απόσταση γειτονικών
επιπέδων

$$E_{v+1} - E_v = \hbar \omega$$

Ενέργεια μηδενικού
σημείου

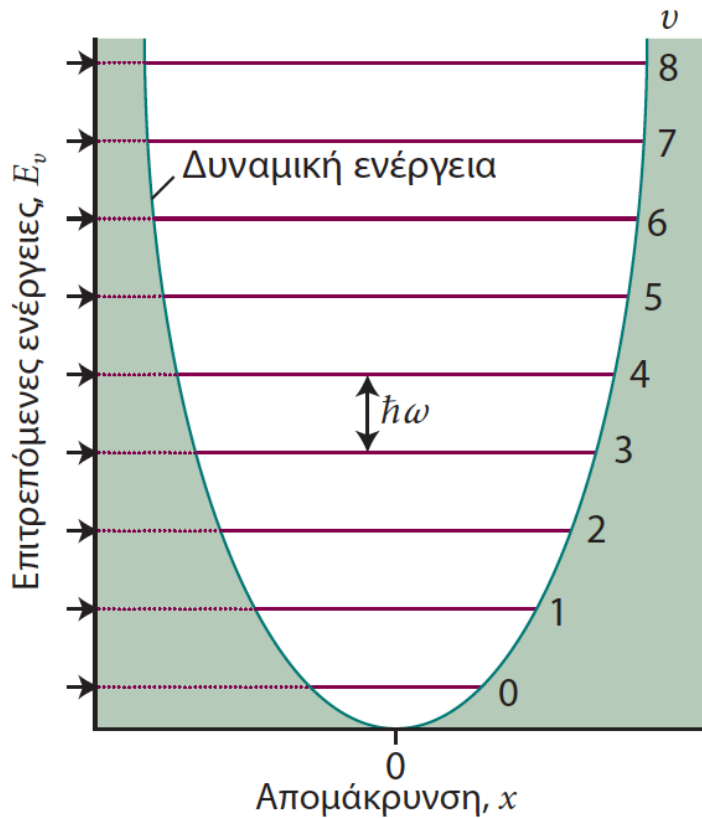
$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

Λόγω αρχής απροσδιοριστίας το σωματίδιο πάλλεται ακατάπαυστα γύρω από τη θέση ισορροπίας του όταν $v = 0$ σε αντίθεση με την κλασική μηχανική που επιτρέπει την ακινησία του



Εφαρμογή 6: Ο αρμονικός ταλαντωτής

Ενεργειακά επίπεδα
αρμονικού ταλαντωτή



Οι κυματοσυναρτήσεις του αρμονικού ταλαντωτή

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2} \quad y = \frac{x}{\alpha} \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk_f} \right)^{1/4}$$

Πολυώνυμα Hermite

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Για τη θεμελιώδη
στάθμη $v = 0$

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-y^2/2} = N_0 e^{-x^2/2\alpha^2}$$

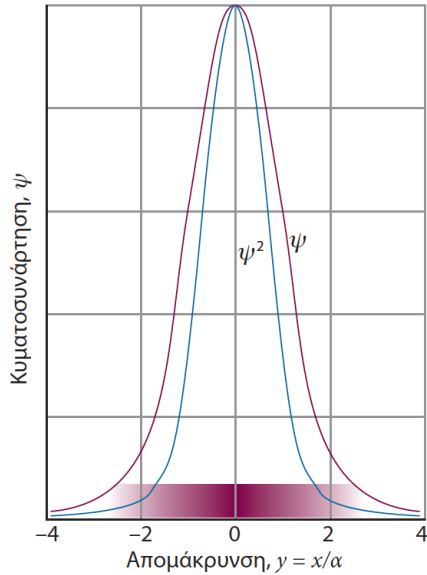
με αντίστοιχη
πυκνότητα
πιθανότητας

$$\psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-x^2/\alpha^2}$$

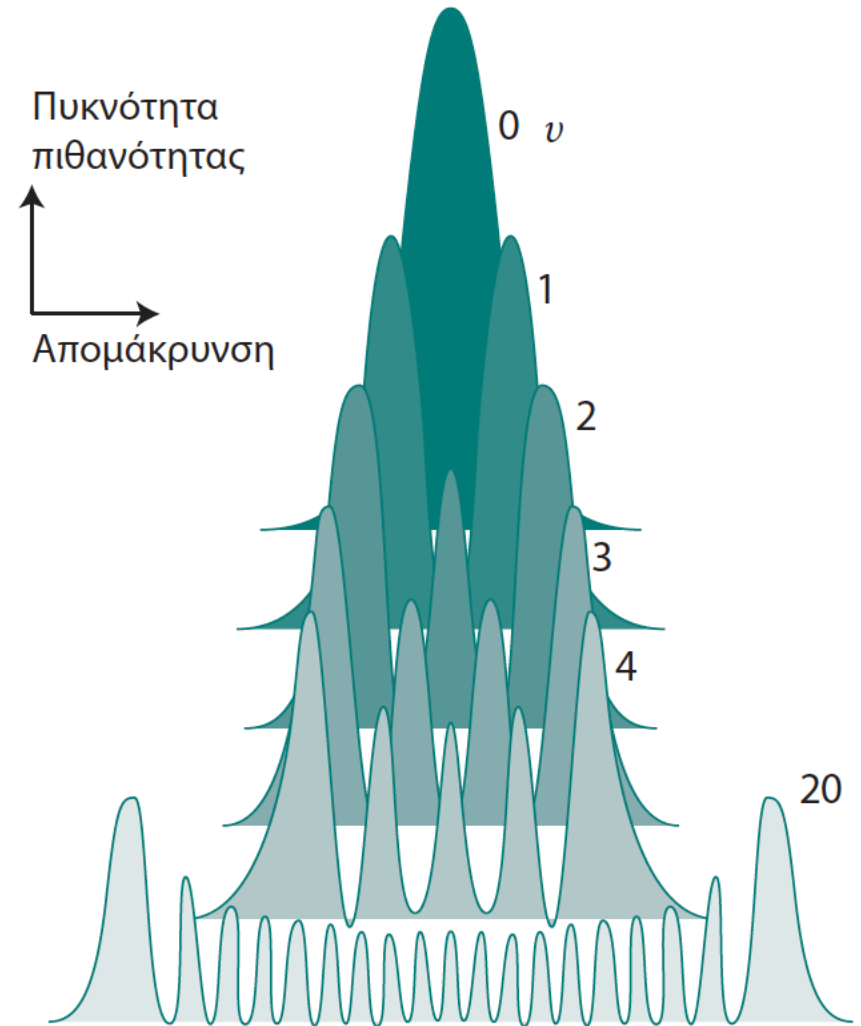
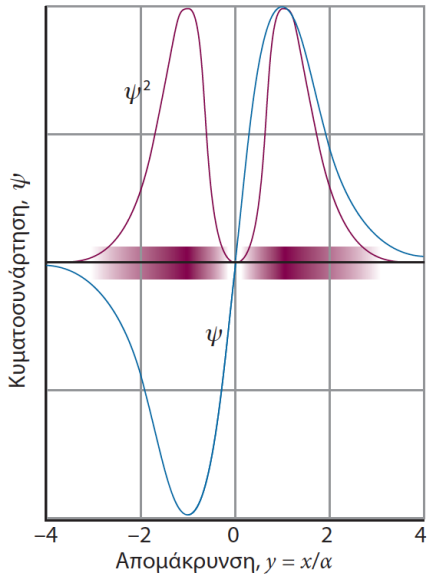


Εφαρμογή 6: Ο αρμονικός ταλαντωτής

Θεμελιώδης κατάσταση ($v = 0$)



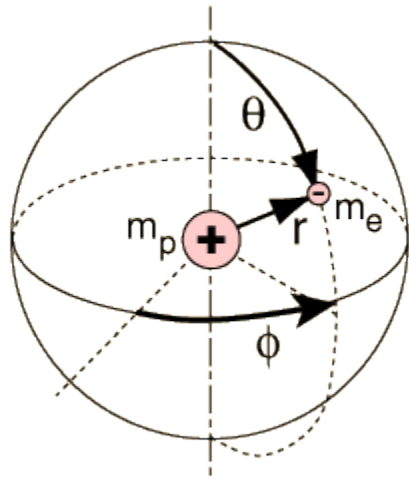
1^η διεγερμένη κατάσταση ($v = 1$)



Οι περιοχές μεγάλης πιθανότητας μετατοπίζονται προς τα σημεία αναστροφής της κλασικής κίνησης καθώς το v αυξάνει



Το άτομο του υδρογόνου: σφαιρικά συμμετρικές λύσεις



Εξίσωση Schrödinger (1D)

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



Εξίσωση Schrödinger
(σφαιρικές συντεταγμένες)

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

Τελεστής Λαπλασιανής για σφαιρικές συντεταγμένες

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

- Στην περίπτωση σφαιρικά συμμετρικών λύσεων της μορφής $\psi(r)$ χρησιμοποιούμε μόνο τον πρώτο όρο της Λαπλασιανής.
- Στο σύστημα μονάδων cgs, ο όρος του δυναμικού της αλληλεπίδρασης μεταξύ ηλεκτρονίου και πρωτονίου είναι $V(r) = -e^2 / r$, όπου e το φορτίο του ηλεκτρονίου.
- Για να απλοποιήσουμε τις πράξεις, μπορούμε να θέσουμε $\hbar = m = e = 1$ και να αποκαταστήσουμε τις διαστάσεις στο τέλος των υπολογισμών.



Γενικότερα για υδρογονοειδή άτομα (π.χ. He⁺, Li²⁺, Be³⁺) με ατομικό αριθμό Z θα ισχύουν αντίστοιχα οι σχέσεις

Ενεργειακά επίπεδα

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2} = -\frac{13.6Z^2}{n^2} eV$$

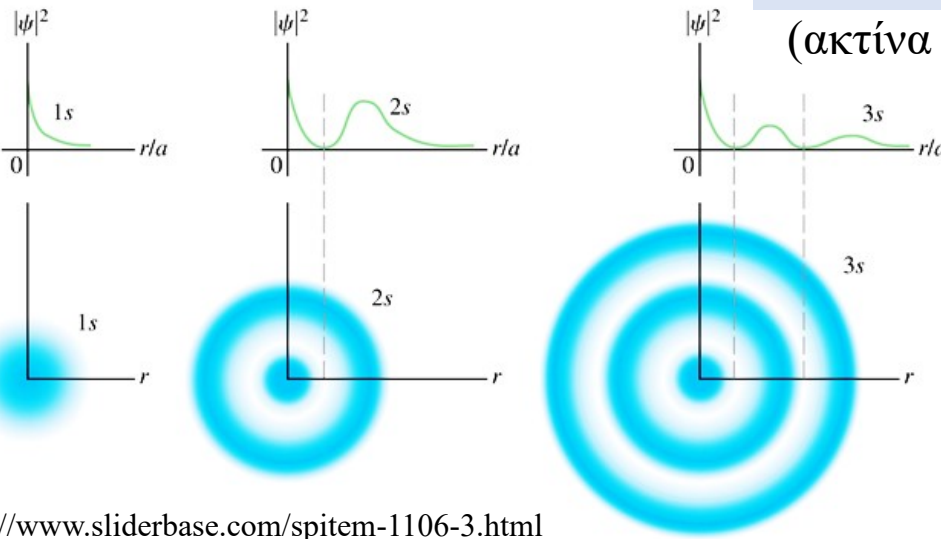
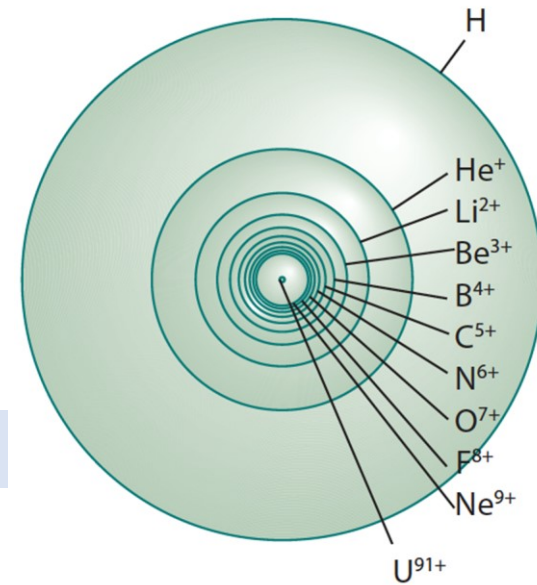
Κυματοσυναρτήσεις (n=1, n=2)

$$\psi_1(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}\alpha_0^{3/2}} e^{-Zr/\alpha_0}$$

$$\psi_2(r) = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{2\pi}\alpha_0^{3/2}} \left(1 - \frac{Zr}{2\alpha_0}\right) e^{-Zr/2\alpha_0}$$

$\alpha_0 \approx 52.9 \text{ pm}$
(ακτίνα Bohr)

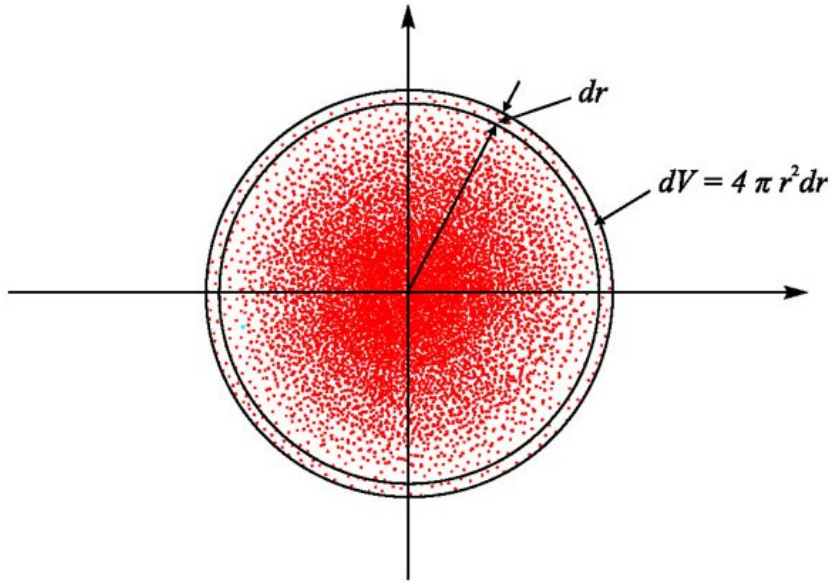
Πιθανή ακτίνα για ορισμένα μονοηλεκτρονιακά άτομα και ιόντα



Αναπαράσταση της πυκνότητας πιθανότητας για σφαιρικά συμμετρικές λύσεις (s states) με $n = 1, n = 2, n = 3$



Υπολογισμός της πιθανότερης ακτίνας στο άτομο υδρογόνου



- Η πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο μέσα σε έναν **σφαιρικό φλοιό** με πάχος μεταξύ r και $r+dr$ θα δίνεται από το μέτρο της κυματοσυνάρτησης ψ στο τετράγωνο επί το στοιχειώδη όγκο του φλοιού $dV = 4\pi r^2 dr$, δηλαδή από το $|\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr$.
- Το γινόμενο $P(r) = |\psi(r)|^2 4\pi r^2$ ονομάζεται **ακτινική πυκνότητα πιθανότητας** (μονάδα: πιθανότητα ανά μονάδα μήκους).

Για τη θεμελιώδη κατάσταση στο άτομο του υδρογόνου

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

$$P(r) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} (4\pi r^2) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

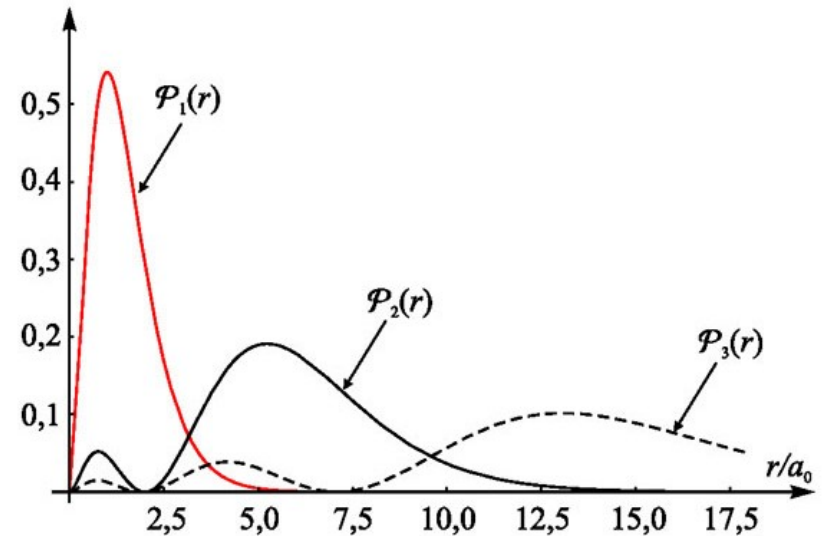
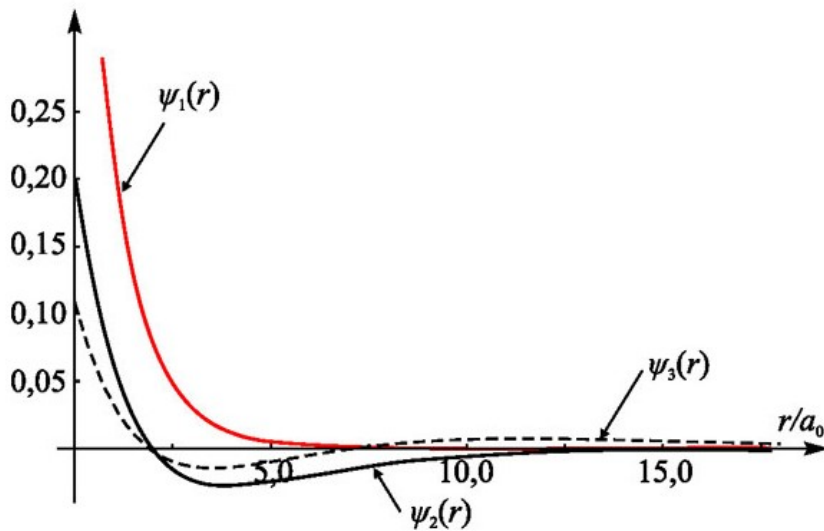
Για να βρούμε το μέγιστο της συνάρτησης $P(r)$, παραγωγίζουμε ως προς r και εξισώνουμε με το μηδέν:

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left[2r e^{-2r/a_0} + r^2 \left(-\frac{2}{a_0} e^{-2r/a_0} \right) \right] = 0$$

$$2r - \frac{2r^2}{a_0} = 0 \rightarrow r = a_0$$



- Η πιο πιθανή θέση να βρούμε το ηλεκτρόνιο ανά μονάδα όγκου είναι για $r = 0$.
- Η μέση απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα είναι $\langle r \rangle = 3a_0/2$.
- Η πιο πιθανή απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα είναι $r = a_0$.



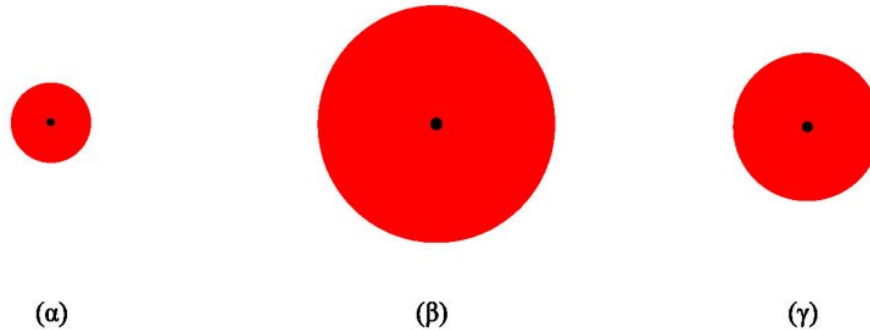
Για υδρογονειδή άτομα, η πιο πιθανή απόσταση του ηλεκτρονίου είναι η $r = a_0 / Z$

	H	He ⁺	Li ²⁺	Be ³⁺	B ⁴⁺	C ⁵⁺	N ⁶⁺	O ⁷⁺	F ⁸⁺	Ne ⁹⁺
r^*/pm	52.9	26.5	17.6	13.2	10.6	8.82	7.56	6.61	5.88	5.29

Σ. Τραχανάς, Κβαντομηχανική Ι, ΠΕΚ 2005



Πώς το άτομο του υδρογόνου «επιλέγει» το μέγεθός του;



ΣΧΗΜΑ 8.5: Πώς το ηλεκτρόνιο επιλέγει τη θεμελιώδη του κατάσταση στο άτομο του υδρογόνου.

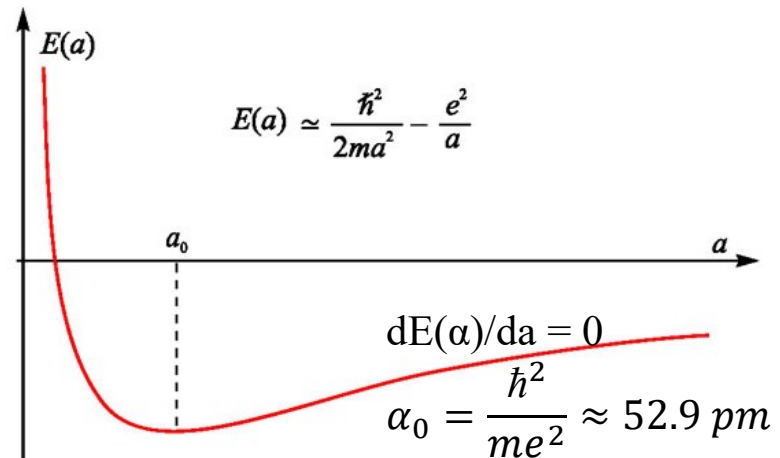
Σενάριο (α): Προσπαθώντας να «αξιοποιήσει» την έλξη του πυρήνα –δηλαδή να ελαχιστοποιήσει τη δυναμική του ενέργεια– το ηλεκτρόνιο «φτιάχνει» μια πολύ εντοπισμένη κυματοσυνάρτηση, οπότε όμως αυξάνεται υπερβολικά η κινητική του ενέργεια λόγω αρχής της αβεβαιότητας.

Σενάριο (β): Προκειμένου να αποφύγει τον υπερβολικό εντοπισμό και να μειώσει έτσι την κινητική του ενέργεια, το ηλεκτρόνιο «ανοίγει» πολύ την κυματοσυνάρτησή του, οπότε όμως εξανεμίζεται το ενεργειακό του όφελος από την έλξη του πυρήνα.

Σενάριο (γ): Το άτομο επιτυγχάνει τελικά την κατάσταση ελάχιστης ολικής ενέργειας εξισορροπώντας τις ανταγωνιστικές απαιτήσεις κινητικού και δυναμικού όρου. Σε αυτή την κατάσταση η κυματοσυνάρτησή του δεν είναι ούτε πολύ «σφικτή» ούτε πολύ «χαλαρή»: έχει ένα βέλτιστο μέγεθος.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \longrightarrow \Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar$$

$$\Delta x \approx a \Rightarrow \Delta p \approx \hbar/a \Rightarrow E_K \approx \hbar^2/2 m a^2$$



Το άτομο του υδρογόνου – Το σύνολο των λύσεων

n	l	m_l		$\Psi_{n l m_l}(r, \theta, \phi)$
1	0	0	1s	$\frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \left[2 - \frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0}$
2	1	0	2p	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	2p	$\frac{1}{8\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
n	l	m_l		$\Psi_{n l m_l}(r, \theta, \phi)$
3	0	0	3s	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi} a_0^{3/2}} \left[27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2}\right] e^{-r/3a_0}$
3	1	0	3p	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \left[6 - \frac{r}{a_0}\right] \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	3p	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \left[6 - \frac{r}{a_0}\right] \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	2	0	3d	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$

Οι κβαντικοί αριθμοί n , l , m_l προκύπτουν από την επίλυση της πλήρους εξίσωσης του Schrödinger για σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων

Κβαντικός αριθμός

Φυσικό νόημα

Κύριος κβαντικός αριθμός (n)

Ορίζει την ενέργεια του ηλεκτρονίου

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2}$$

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

Κβαντικός αριθμός στροφορμής (l)

Ορίζει το μέτρο του διανύσματος της στροφορμής

$$|l| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

Κβαντικός αριθμός προβολής στροφορμής (m_l)

Ορίζει την προβολή της στροφορμής στον άξονα z

$$l_z = \hbar m_l$$

$m_l = -l, \dots, +l$
($2l+1$ τιμές)



Η σύνδεση με τη Χημεία

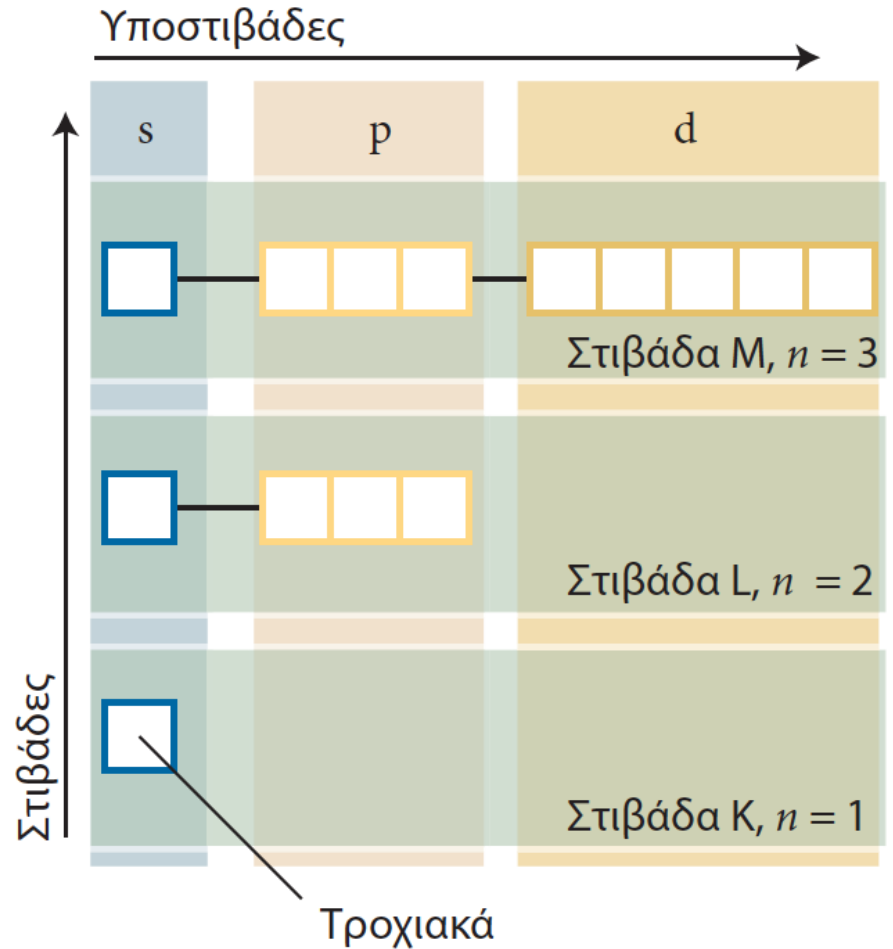
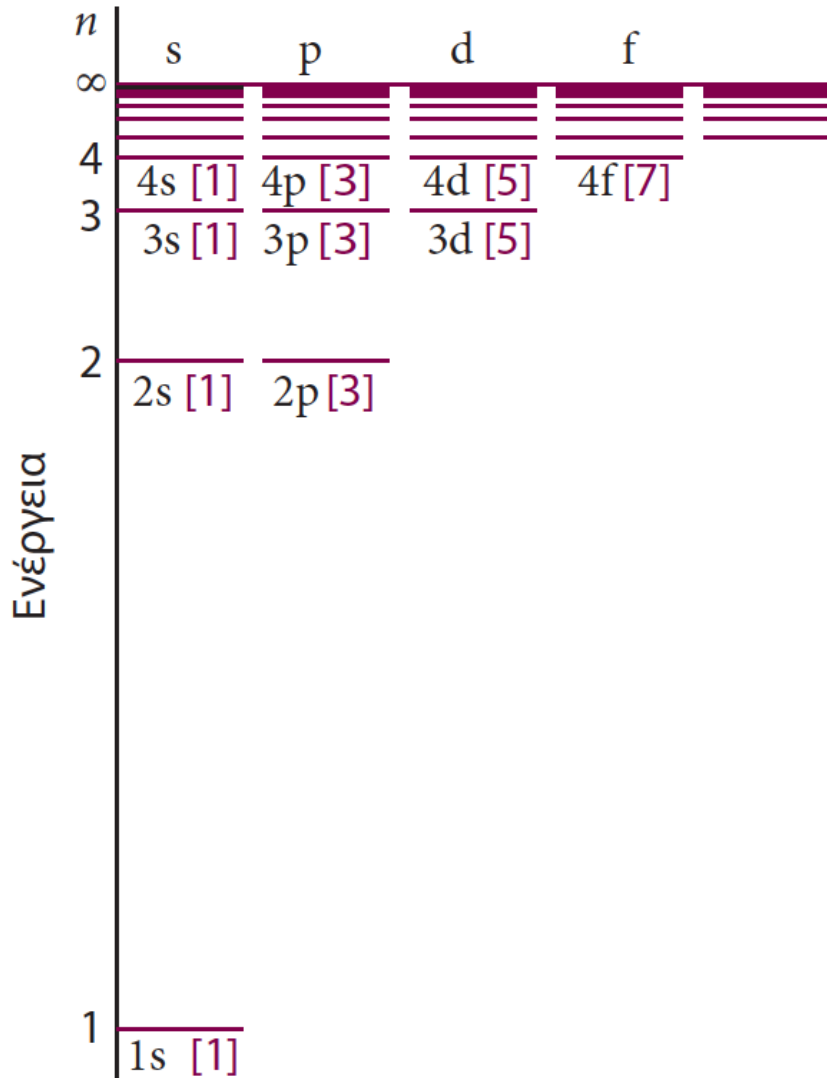
$n =$	1	2	3	4 ...	Καθορισμός στιβάδων
	K	L	M	N ...	

$l =$	0	1	2	3	4	5	6 ...	Καθορισμός υποστιβάδων
	s	p	d	f	g	h	i ...	

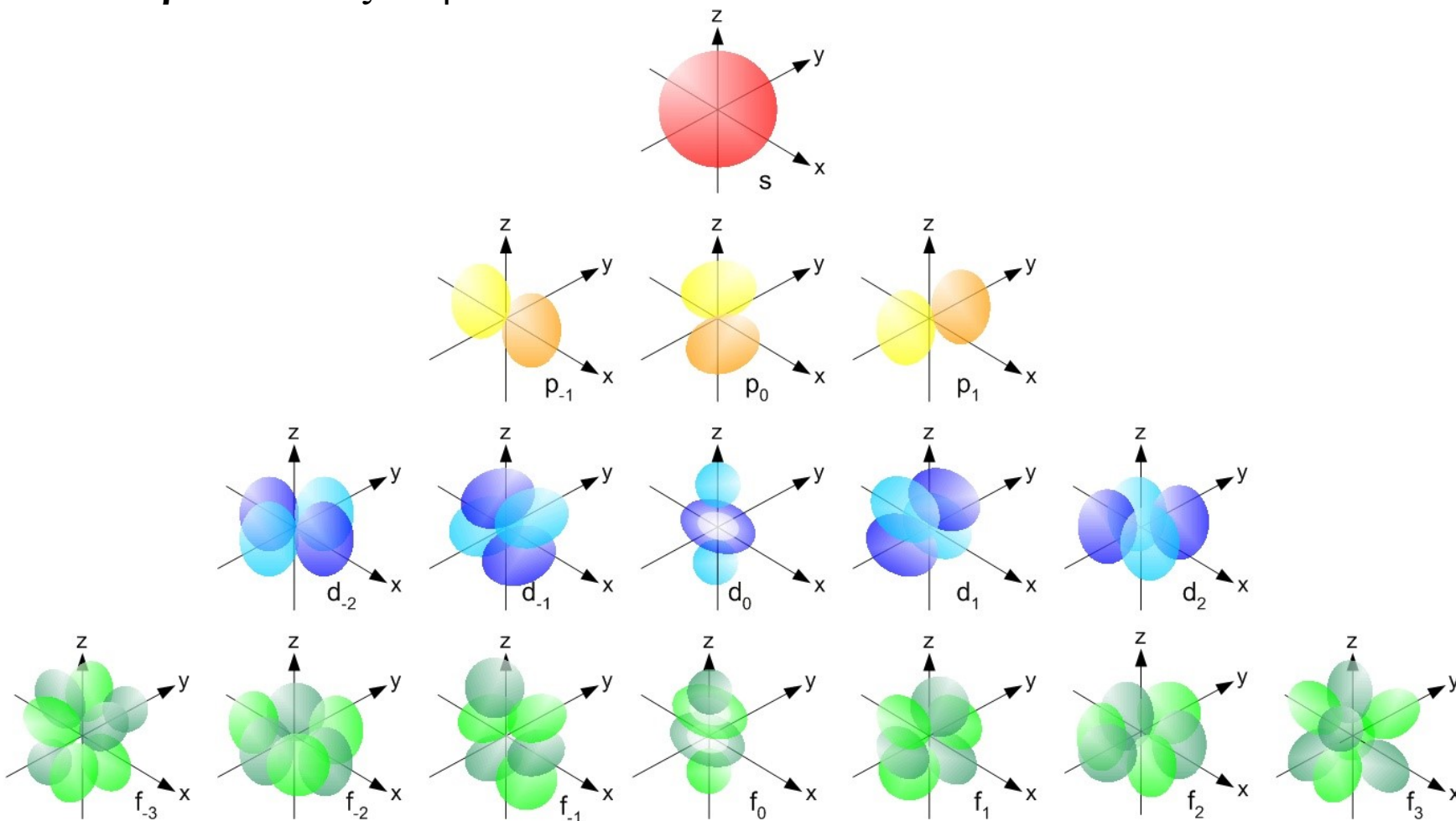
- Για $n = 1$, υπάρχει μία μόνο υποστιβάδα, η $l = 0$ (1s τροχιακό) με $m_l = 0$.
- Για $n = 2$, υπάρχουν δύο υποστιβάδες: η $l = 0$ με $m_l = 0$ (2s τροχιακό) και η $l = 1$ με $m_l = -1, 0, +1$ (τρία 2p τροχιακά).
- Για $n = 2$, προκύπτουν τέσσερα τροχιακά με την ίδια ενέργεια. Γενικά, το πλήθος των διαφορετικών καταστάσεων με την ίδια ενέργεια (εκφυλισμός) είναι ίσο με n^2 .
- Για $n = 3$, θα υπάρχουν εννέα τροχιακά: το 3s, τρία τροχιακά 3p, πέντε τροχιακά 3d κ.ο.κ.



Ενεργειακά επίπεδα του ατόμου του υδρογόνου και υποστιβάδες



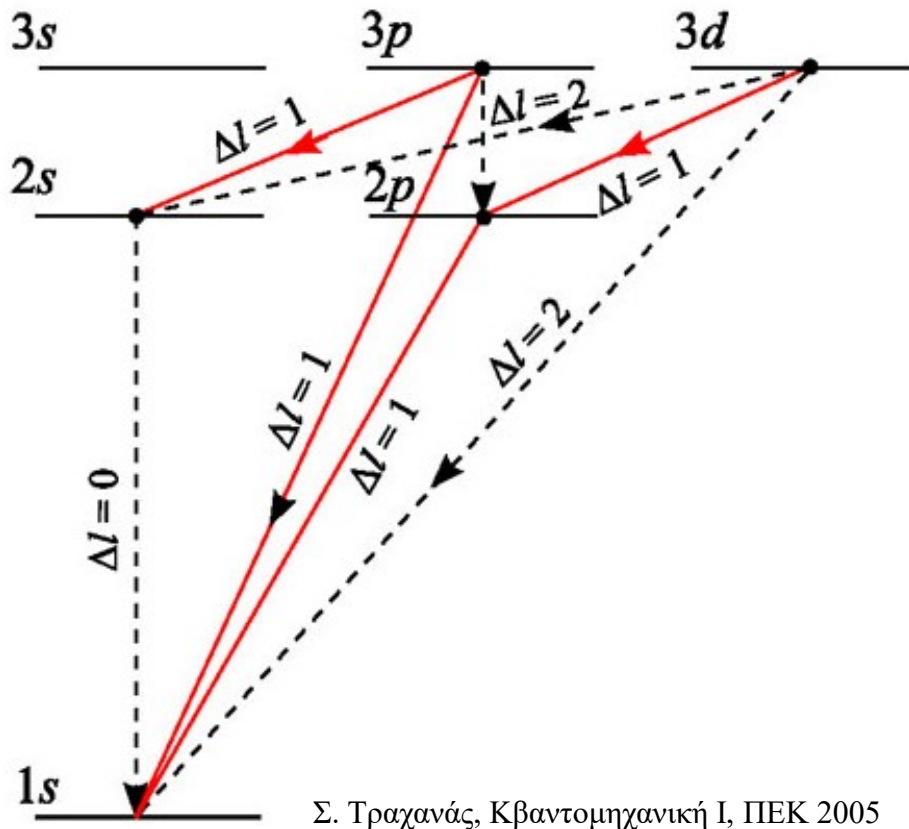
3D αναπαραστάσεις των ατομικών τροχιακών του υδρογόνου μέσω των συνοριακών τους επιφανειών



Οι συνοριακές επιφάνειες των τροχιακών περικλείουν τον όγκο για τον οποίο υπάρχει 90% πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου



Φασματοσκοπικές μεταβάσεις και κανόνες επιλογής



Και οι μεταβάσεις που παραβιάζουν τον κανόνα **δεν είναι απόλυτα απαγορευμένες** (π.χ. η $\Delta l = 2$) εφόσον μπορούν να συμβούν αλλά με πιθανότητα η οποία είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη!

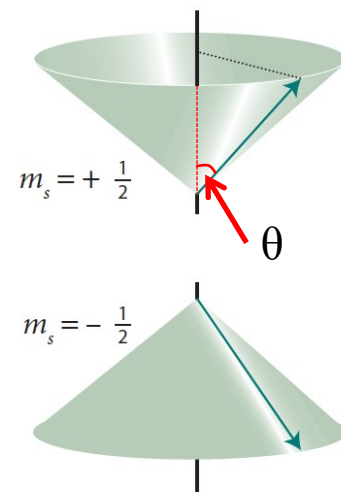
- Εύκολα θα μπορούσε να σκεφτεί κάποιος ότι όλες οι πιθανές μεταβάσεις μεταξύ τροχιακών είναι επιτρεπτές.
- Ωστόσο αυτό δεν ισχύει διότι το φωτόνιο είναι φορέας εγγενούς στροφορμής (spin) η οποία αντιστοιχεί σε $s = 1$.
- Για παράδειγμα, ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό d ($l = 2$) δε μπορεί να μεταβεί σε τροχιακό s ($l = 0$) διότι η αποβολή του φωτονίου δεν μπορεί να απάγει αρκετή στροφορμή.
- Αντίστοιχα, ένα ηλεκτρόνιο σε ένα τροχιακό s δε μπορεί να μεταβεί σε άλλο τροχιακό s επειδή δε θα υπήρχε μεταβολή στη στροφορμή του ηλεκτρονίου.
- Συνεπώς οι γνωστοί κανόνες επιλογής για τα υδρογονοειδή άτομα εκφράζουν τη διατήρηση της στροφορμής και είναι $\Delta l = \pm 1$ και αντίστοιχα $\Delta m_l = 0, \pm 1$.



Το spin: η εσωτερική κβαντική στροφορμή των σωματιδίων

Πίνακας 8.3 Ιδιότητες της στροφορμής ενός ηλεκτρονίου

Κβαντικός αριθμός	Σύμβολο†	Τιμές	Καθορίζει
Τροχιακής στροφορμής	l	$0, 1, 2, \dots^\ddagger$	Μέτρο, $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$
Μαγνητικός	m_l	$l, l-1, \dots, -l$	Συνιστώσα στον άξονα z, $m_l\hbar$
Σπιν	s	$\frac{1}{2}$	Μέτρο, $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$
Μαγνητικός σπιν	m_s	$\pm\frac{1}{2}$	Συνιστώσα στον άξονα z, $m_s\hbar$



$$\cos\theta = (1/2) / (\sqrt{3}/2)$$

$$\theta \approx 55^\circ$$

Γιατί το spin του ηλεκτρονίου δεν μπορεί να οφείλεται σε περιστροφή γύρω από τον άξονά του;

Για να προκύψει τιμή στροφορμής $\hbar/2$ με ιδιοπεριστροφή, θα πρέπει η ταχύτητα περιφοράς του ηλεκτρονίου στον ισημερινό να υπερβαίνει την ταχύτητα του φωτός!

$$I\omega = mr^2\omega = mur = \hbar/2 \approx \hbar$$

$u \approx \hbar/mr$, για $r \approx 10^{-17}$ cm (πειραματικό άνω όριο ακτίνας ηλεκτρονίου) προκύπτει $u \approx 10^{17}$ cm/s $\approx 10^6$ c.

- Ενώ η τροχιακή στροφορμή μπορεί να μεταβάλλεται, το spin είναι ένα πάγιο χαρακτηριστικό του κάθε σωματιδίου όπως η μάζα και το φορτίο του.
- Αυτή η αδυναμία μεταβολής είναι αδύνατο να εξηγηθεί στα πλαίσια της κλασσικής εικόνας ενός ηλεκτρονίου που περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του.

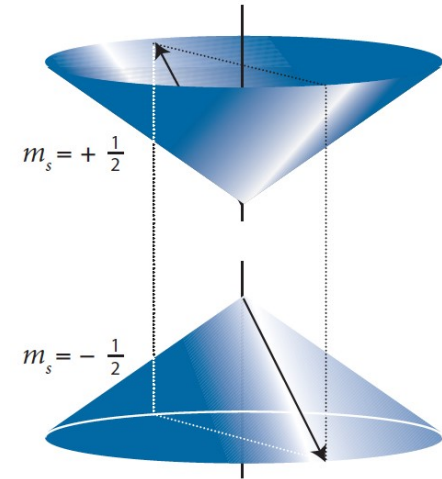
Η απαγορευτική αρχή του Pauli για τα ηλεκτρόνια (πολυηλεκτρονιακά άτομα)

Δεν είναι δυνατόν περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια να καταλαμβάνουν ένα δεδομένο τροχιακό, και αν δύο ηλεκτρόνια όντως καταλαμβάνουν το ίδιο τροχιακό, τότε τα spin τους πρέπει να είσαι **συζευγμένα** ($\uparrow\downarrow$).

Εναλλακτικά:

Δύο ηλεκτρόνια σε ένα άτομο είναι αδύνατον να έχουν την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών n, l, m_l, m_s . Θα διαφέρουν **τουλάχιστον σε έναν** κβαντικό αριθμό.

Ηλεκτρόνια με συζευγμένα spin



Όπου κι αν βρίσκεται το ένα διάνυσμα στον κώνο του, το δεύτερο δείχνει προς την αντίθετη κατεύθυνση ώστε η συνισταμένη τους να είναι μηδέν.

Κατηγορίες σωματιδίων

Φερμιόνια

- Ημιακέραιο spin
- Υπόκεινται στην αρχή του Pauli
- Π.χ. ηλεκτρόνια, πρωτόνια, νετρόνια,

Μποζόνια

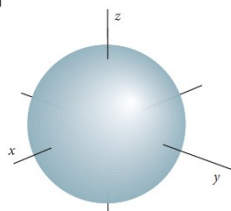
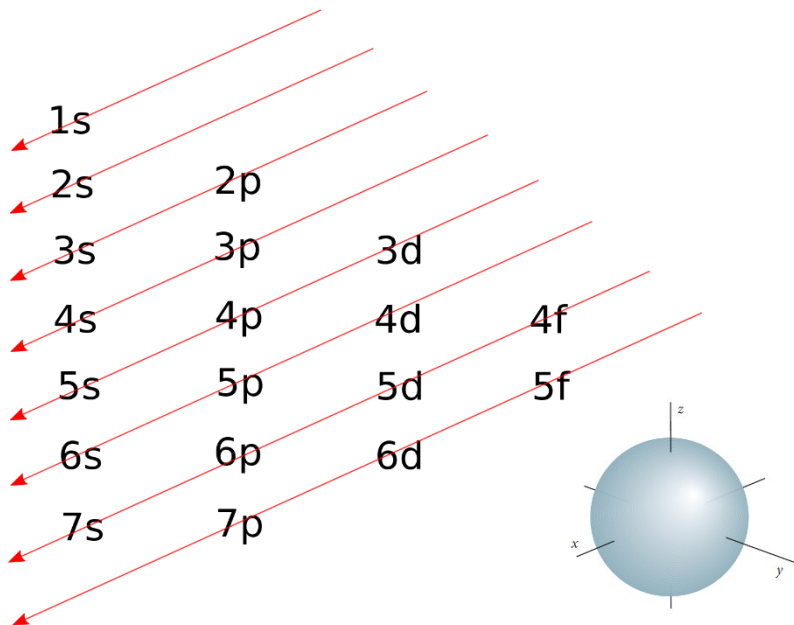
- Ακέραιο spin
- ΔΕΝ υπόκεινται στην αρχή του Pauli
- Π.χ. φωτόνια, γλοιόνια, βαρυτόνια

- Αν δεν ίσχυε η απαγορευτική αρχή για τα φερμιόνια όλη η ύλη θα **κατέρρεε σε μια «σταγόνα» άπειρης πυκνότητας** υπό την επίδραση αμοιβαίων έλξεων.
- Τα μποζόνια δημιουργούν τα μακροσκοπικά **πεδία δυνάμεων** (π.χ. Η/Μ πεδίο, βαρυτικό πεδίο κτλ).

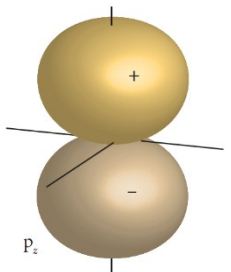


Η αρχή της δόμησης στα πολυηλεκτρονιακά άτομα

Σειρά κατάληψης τροχιακών



Τροχιακό s



Τροχιακό p

Table 9.2* Effective nuclear charge, $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$

Element	Z	Orbital	Z_{eff}
He	2	1s	1.6875
C	6	1s	5.6727
		2s	3.2166
		2p	3.1358

- Σε αντίθεση με τα υδρογονοειδή άτομα, οι υποστιβάδες μιας δεδομένης στιβάδας (n) δεν είναι εκφυλισμένες δηλαδή δεν έχουν την ίδια ενέργεια.
- Το ηλεκτρόνιο, εκτός από την έλξη του πυρήνα δέχεται και τις απωστικές δυνάμεις των άλλων ηλεκτρονίων.
- Ως αποτέλεσμα, «αισθάνεται» μειωμένη πυρηνική έλξη και είναι σα να «βλέπει» ένα μικρότερο πυρηνικό φορτίο και αντίστοιχο Z με τιμή $Z_{\text{effective}} = Z - \sigma$, όπου σ , η σταθερά θωράκισης.
- Τα ηλεκτρόνια που κατά μέσο όρο είναι πιο μακριά από τον πυρήνα, αντιλαμβάνονται περισσότερη «θωράκιση» και άρα υφίστανται μικρότερη έλξη σε σχέση με αυτά που βρίσκονται πιο κοντά.
- Ένα ηλεκτρόνιο στα τροχιακά s είναι πιο πιθανό να βρεθεί κοντά στον πυρήνα σε σχέση με ένα ηλεκτρόνιο p, άρα αντιλαμβάνεται λιγότερη θωράκιση και περισσότερη έλξη.
- Εφόσον η δυναμική ενέργεια είναι αρνητική, το τροχιακό 2s θα έχει χαμηλότερη ενέργεια από το αντίστοιχο 2p.



Ενέργεια
ιονισμού (eV)

Ο μικρός περιοδικός πίνακας

$Z = 1$, H υδρογόνο 13,6 $1s^1$	Σχηματίζεται γεμίζοντας διαδοχικά τις προηγούμενες στάθμες σύμφωνα με την αρχή του Pauli και λαμβάνοντας υπ' όψιν τη "χωρητικότητα" της κάθε μιας. [Δύο για τις στάθμες s και έξι για τις στάθμες p .] Η τρίτη γραμμή κλείνει στη στάθμη $3p$ διότι η $3d$ είναι ενεργειακά πολύ ψηλότερα και θεωρείται ότι ανήκει σε επόμενη στιβάδα.						$Z = 2$, He ήλιο 24,6 $1s^2$
$Z = 3$, Li λίθιο 5,4 $1s^2 2s^1$	$Z = 4$, Be βυρήλλιο 9,3 $1s^2 2s^2$	$Z = 5$, B βόριο 8,3 $1s^2 2s^2 2p^1$	$Z = 6$, C άνθρακας 11,3 $1s^2 2s^2 2p^2$	$Z = 7$, N άζωτο 14,5 $1s^2 2s^2 2p^3$	$Z = 8$, O οξυγόνο 13,6 $1s^2 2s^2 2p^4$	$Z = 9$, F φθόριο 17,4 $1s^2 2s^2 2p^5$	$Z = 10$, Ne νέον 21,6 $1s^2 2s^2 2p^6$
$Z = 11$, Na νάτριο 5,1 [Ne] $3s^1$	$Z = 12$, Mg μαγνήσιο 7,6 [Ne] $3s^2$	$Z = 13$, Al αργίλιο 6,0 [Ne] $3s^2 3p^1$	$Z = 14$, Si πυρίτιο 8,1 [Ne] $3s^2 3p^2$	$Z = 15$, P φωσφόρος 10,5 [Ne] $3s^2 3p^3$	$Z = 16$, S θείο 10,4 [Ne] $3s^2 3p^4$	$Z = 17$, Cl χλώριο 13,0 [Ne] $3s^2 3p^5$	$Z = 18$, Ar αργό 15,8 [Ne] $3s^2 3p^6$

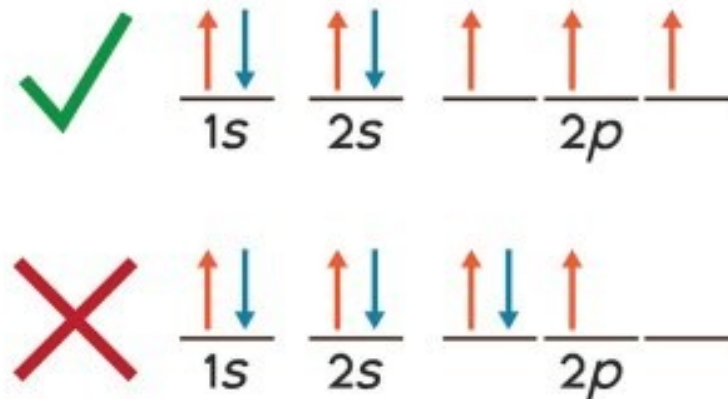
Σ. Τραχανάς, Στοιχειώδης κβαντική φυσική, ΠΕΚ 2012



Ο κανόνας μέγιστης πολλαπλότητας του Hund

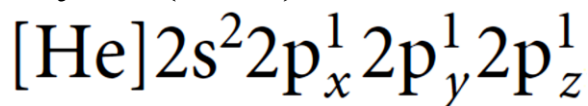


Ένα άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση υιοθετεί τη διάταξη με τον **μέγιστο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων**

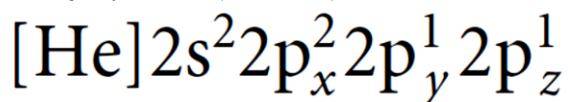


Παραδείγματα

Άζωτο ($Z = 7$)



Οξυγόνο ($Z = 8$)



Και η (ποιοτική) εξήγηση...

Τα ηλεκτρόνια με παράλληλο spin έχουν την τάση να μένουν αρκετά μακριά μεταξύ τους και άρα αλληλοαπωθούνται λιγότερο. Επομένως η διάταξη αυτή ευνοεί την ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ πυρήνα – ηλεκτρονίου συρρικνώνοντας ελαφρώς το άτομο και χαμηλώνοντας τελικά την ενέργεια.



Ατομικές ακτίνες

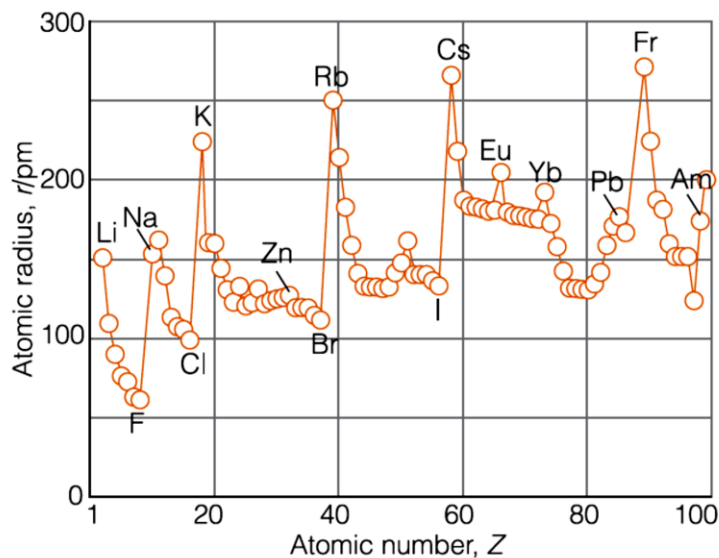


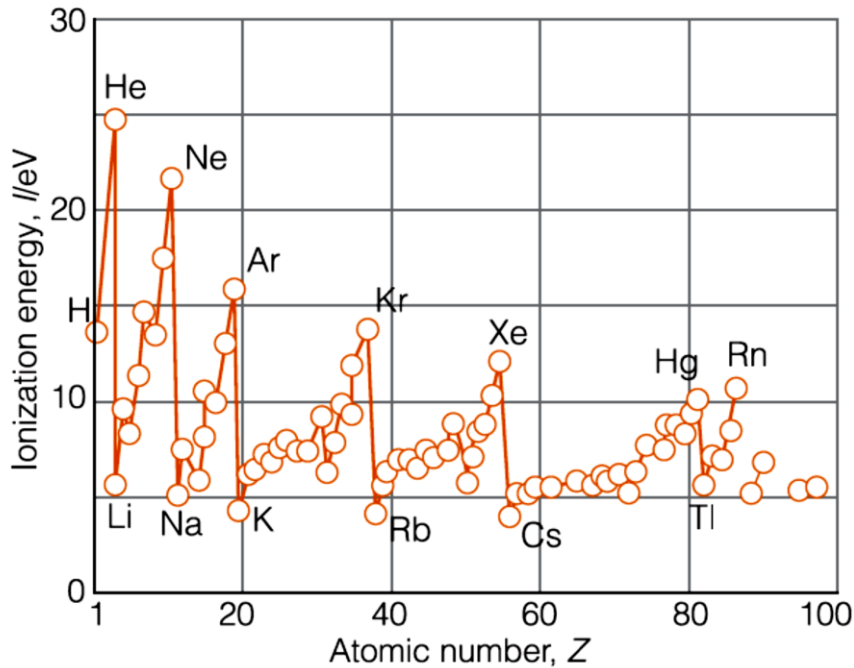
Table 9.1 Atomic radii of main-group elements, r/pm

Li	Be	B	C	N	O	F
157	112	88	77	74	66	64
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
191	160	143	118	110	104	99
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
235	197	153	122	121	117	114
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
250	215	167	158	141	137	133
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	
272	224	171	175	182	167	

- Η ατομική ακτίνα ενός στοιχείου ισούται με το μισό της απόστασης ανάμεσα στα κέντρα γειτονικών ατόμων σε ένα στερεό, ή σε ομοατομικά μόρια (π.χ., H_2)
- Όσο αυξάνεται το πυρηνικό φορτίο, τόσο περισσότερο τα ηλεκτρόνια πλησιάζουν τον πυρήνα λόγω ηλεκτρικής έλξης Coulomb, άρα αναμένεται μείωση της ατομικής ακτίνας κατά μήκος μια περιόδου στον περιοδικό πίνακα (αριστερά προς δεξιά)
- Βεβαίως, η αύξηση του πυρηνικού φορτίου αντισταθμίζεται μερικώς από την αύξηση των ηλεκτρονίων (φαινόμενο θωράκισης), ωστόσο τελικά κυριαρχεί και η ακτίνα μειώνεται
- Η αύξηση της ατομικής ακτίνας σε μία ομάδα (από πάνω προς τα κάτω) δικαιολογείται από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια σθένους καταλαμβάνουν πιο «μακρινές» στιβάδες



Ενέργεια ιοντισμού



Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ελεύθερο άτομο, που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση, ονομάζεται ενέργεια πρώτου ιοντισμού

Οι παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας ιοντισμού είναι

- 1. Η ατομική ακτίνα:** Όσο μεγαλύτερη είναι η ατομική ακτίνα, τόσο ελαττώνεται η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίου με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού
- 2. Το φορτίο του πυρήνα (Z):** Όσο μεγαλύτερο είναι το Z τόσο μεγαλύτερη είναι η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας, οπότε η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται
- 3. Το φαινόμενο θωράκισης:** Όσο μεγαλύτερη η θωράκιση του ηλεκτρονίου, τόσο μικρότερη η έλξη από τον πυρήνα με αποτέλεσμα η ενέργεια ιοντισμού να μειώνεται



Πως θα μπορούσαμε να εξηγήσουμε το παραπάνω διάγραμμα; Γιατί τα ευγενή αέρια παρουσιάζουν μεγάλες ενέργειες ιοντισμού;

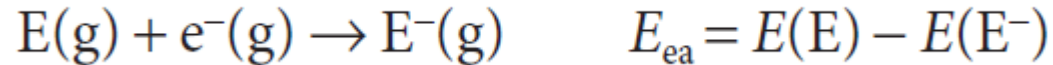


Η ενέργεια ιοντισμού ενός στοιχείου καθορίζει την ικανότητά του όσον αφορά στο σχηματισμό δεσμών



Ηλεκτρονιοσυγγένεια

Ηλεκτρονιοσυγγένεια στοιχείου E_{ea} είναι η μεταβολή της ενέργειας που παρατηρείται κατά την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου από άτομο που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση



- Η ηλεκτρονιοσυγγένεια είναι θετική εφόσον το ανιόν έχει χαμηλότερη ενέργεια από το ουδέτερο άτομο (εξώθερμη διεργασία, $\Delta H < 0$)
- Η ηλεκτρονιοσυγγένεια είναι αρνητική εφόσον το ανιόν έχει υψηλότερη ενέργεια από το ουδέτερο άτομο (ενδόθερμη διεργασία, $\Delta H > 0$)
- Οι ηλεκτρονιοσυγγένειες γενικά δεν μεταβάλλονται τόσο συστηματικά στον περιοδικό πίνακα όσο οι ενέργειες ιοντισμού

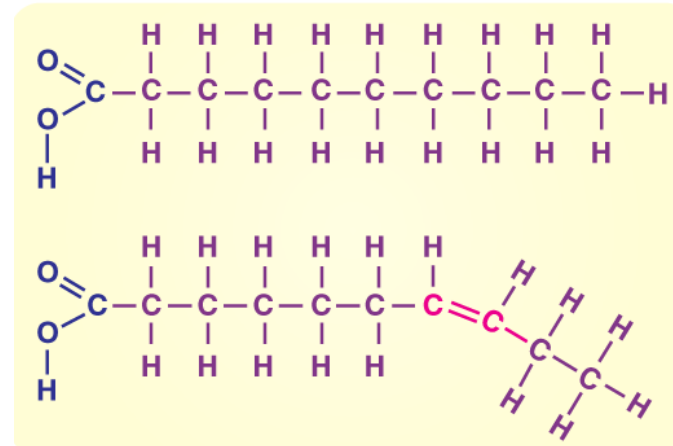


Table 9.4 Electron affinities of main-group elements, E_{ea}/eV^*

H							He
+0.75							<0 [†]
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
+0.62	-0.19	+0.28	+1.26	-0.07	+1.46	+3.40	-0.30 [†]
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
+0.55	-0.22	+0.46	+1.38	+0.46	+2.08	+3.62	-0.36 [†]
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
+0.50	-1.99	+0.3	+1.20	+0.81	+2.02	+3.37	-0.47 [†]
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
+0.49	+1.51	+0.3	+1.20	+1.50	+1.97	+3.06	-0.42 [†]
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
+0.47	-0.48	+0.2	+0.36	+0.95	+1.90	+2.80	-0.42 [†]

*1 eV = 96.485 kJ mol⁻¹.[†]Calculated.

Κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα



- Οι πιο υψηλές ηλεκτρονιοσυγγένειες βρίσκονται κοντά στο F, εφόσον στα αλογόνα το επιπλέον ηλεκτρόνιο δέχεται **ισχυρή έλξη από τον πυρήνα**
- Στα ευγενή αέρια οι ηλεκτρονιοσυγγένειες είναι **αρνητικές**, διότι το επιπλέον ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει ένα τροχιακό έξω από το συμπληρωμένο φλοιό σθένους με αποτέλεσμα να μην έλκεται ισχυρά από τον πυρήνα και να απωθείται από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια
- Ο άνθρακας έχει ενδιάμεσες τιμές ενέργειας ιοντισμού και ηλεκτρονιοσυγγένειας και άρα μπορεί να σχηματίσει δεσμούς ενδιάμεσης ισχύος (π.χ. C-C) που είναι αρκετά σταθεροί για την επιβίωση των οργανισμών, επιτρέποντας ταυτόχρονα τη διάσπαση και την αναδιάταξή τους κατά τις διαδικασίες του **καταβολισμού και του αναβολισμού** αντίστοιχα

