

ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΥΛΗΣ
με έμφαση στην Φυσική Στερεάς Κατάστασης

ΔΜΠΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Διδάσκοντας:

Λεωνίδα Τσέτσερης

Γραφείο: 311, Τηλέφωνο: 210-772-3046

e-mail: leont@mail.ntua.gr

Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ – ΕΜΠ

Σύνοψη

Το μάθημα θα έχει δύο μέρη:

- 1) Ανασκόπηση βασικών εννοιών κβαντομηχανικής
- 2) Θεωρητική Φυσική Στερεάς Κατάστασης

Σύνοψη: Ανασκόπηση Κβαντομηχανικής

«Κβαντομηχανική II», Σ. Τραχανάς
(Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης)

Θεμελιώδεις Αρχές (κεφάλαιο 1)

Μαθηματικά Εργαλεία της Κβαντομηχανικής (κεφάλαιο 2)

Φορμαλισμός Dirac (κεφάλαιο 4)

Αρμονικός Ταλαντωτής (κεφάλαιο 5)

Στροφορμή – Άτομο Υδρογόνου (κεφάλαιο 6)

Spin (κεφάλαιο 7)

Θεωρία διαταραχών (κεφάλαιο 9)

“Principles of Quantum Mechanics”, R. Shankar

“Introductory Quantum Mechanics”, R. L. Liboff

Σύνοψη: Φυσική Στερεάς Κατάστασης

Γενικές Ιδιότητες Στερεών Σωμάτων

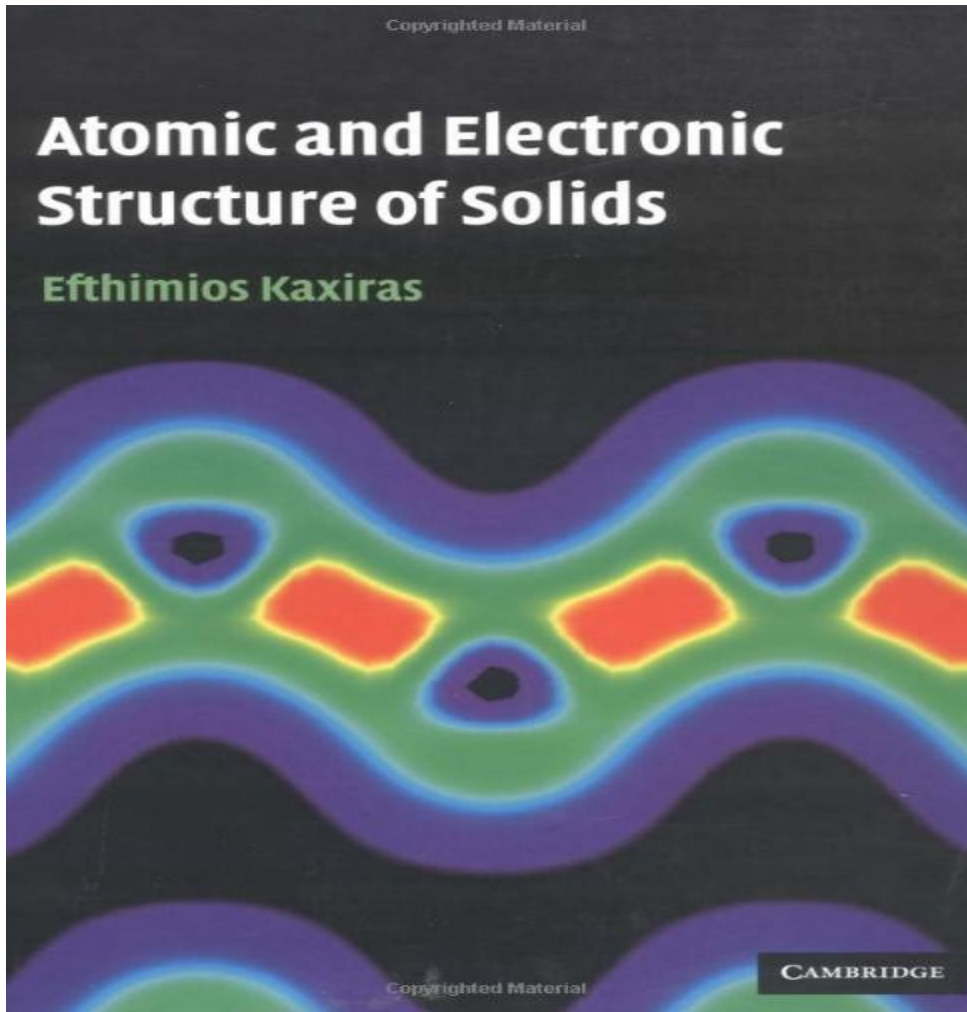
Λύση του Κβαντομηχανικού Προβλήματος στο Στερεό

Συμμετρίες

Ενεργειακές Ζώνες Κρυστάλλων

Εφαρμογές των Ενεργειακών Ζωνών

Συγγράμματα: Φυσική Στερεάς Κατάστασης



«Φυσική Στερεάς
Κατάστασης I-II»,
Ε. Οικονόμου
(Πανεπιστημιακές
Εκδόσεις Κρήτης)

“Atomic and Electronic
Structures of Solids”,
E. Kaxiras
(Cambridge)

1) 4 tests, περίπου κάθε 2^η εβδομάδα (σύνολο 6 μονάδες)

2) Τελικό Γραπτό Διαγώνισμα (4 μονάδες)

Πληροφορίες σχετικές με το μάθημα θα αναρτώνται στην ιστοσελίδα του μαθήματος στο mycourses.ntua.gr

Εάν κάποια «2^η» εβδομάδα δεν είναι δυνατή η διεξαγωγή του test, τότε αυτό θα μεταφέρεται την επόμενη (σχετική ανακοίνωση θα ανεβαίνει εγκαίρως στο mycourses)

Ώρες Διδασκαλίας – Αίθουσες


**1) Δευτέρα 9:45-13:15, Αίθουσα Σεμιναρίων, 3ος όροφος,
Κτήριο Φυσικής**

**2) Πέμπτη 12:45-14:15, Αίθουσα 001 (τα δώρα της Πέμπτης
δεν θα γίνονται κάθε εβδομάδα, θα υπάρχει ανακοίνωση)**

**Τα τεστ θα διαρκούν μία ώρα και θα υπάρχει
εγκαίρως ανακοίνωση για την Αίθουσα, την ημέρα
και την ώρα.**

Ιστοσελίδα μαθήματος

Πληροφορίες σχετικά με το μάθημα θα αναρτώνται στην ιστοσελίδα του μαθήματος στο helios.ntua.gr (ίσως και στο mycourses.ntua.gr)



The screenshot shows a web browser window with the URL mycourses.ntua.gr/document/document.php. The page header includes the NTUA logo and the text "mycourses .ntua.gr". The main content area is titled "Φυσική Ι (Μηχανική)" and contains a section for "Εγγραφα" (Documents). A table lists a document titled "FusiknI_SHMMY.pdf" with a size of 24.36KB and a date of 24.10.2011. The document description is "Ανακοίνωση για την έναρξη μαθημάτων του Χειμερινού Εξαμήνου 2011-2012".

Εργαλεία ▾ Προβολή : Φοιτητή | Διαχειριστή Εξοδος

Φυσική Ι (Μηχανική)

Εγγραφα

Πάνω | Αναζήτηση

Όνομα	Μέγεθος	Ημερομηνία
 FusiknI_SHMMY.pdf Ανακοίνωση για την έναρξη μαθημάτων του Χειμερινού Εξαμήνου 2011-2012	24.36KB	24.10.2011

Το ημερολόγιο μου

Τα μαθήματά μου

Κβαντική Θεωρία της ύλης με έμφαση στην Φυσ. Στερεάς Κατάστασης

Φυσική Ι (Μηχανική)

+ Δημιουργία ενός μαθήματος

Ανοικτά Μαθήματα

- Πολιτικών Μηχανικών
- Μηχανολόγων Μηχανικών
- Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών

1ο Εξάμηνο

Ηλεκτρολογικό Σχέδιο

Κοινωνιολογία της Επιστήμης και της Τεχνολογίας

Μαθηματική Ανάλυση (Συναρτήσεις μιας Μεταβλητής)

Προγραμματισμός Ηλεκτρονικών Υπολογιστών

2ο Εξάμηνο

Λογική Σχεδίαση Ψηφιακών Συστημάτων

Μαθηματική Ανάλυση (Συναρτήσεις Πολλών Μεταβλητών -

Εκτός εξεταστέας ύλης***

Οι διαφάνειες με αστερίσκους στους υπέρτιτλους
είναι εκτός της εξεταστέας ύλης

Βασικές έννοιες Κλασσικής Μηχανικής***

Η φυσική κατάσταση ενός ιδεατού σημειακού σώματος περιγράφεται στα πλαίσια της Κλασσικής Μηχανικής από την θέση και την ταχύτητα

Προσδιορισμός θέσης, 2^{ος} νόμος του Νεύτωνα: $m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{dV}{dx}$

Λαγκραντζιανή δυναμική: Υπάρχει μία συνάρτηση $L(x, \dot{x}, t)$ τέτοια ώστε το ολοκλήρωμα $S[x(t)] = \int_{t_i}^{t_f} L(x, \dot{x}, t) dt$ (η λεγόμενη δράση) να λαμβάνει ελάχιστη τιμή για την κλασσική τροχιά $x_{cl}(t)$.

Χρησιμοποιώντας λογισμό μεταβολών προκύπτουν οι διαφορικές εξισώσεις Euler-Langrange: $\frac{\partial L}{\partial x(t)} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}(t)} = 0$ για την $x_{cl}(t)$.

Βασικές έννοιες Κλασικής Μηχανικής***

Για σύστημα με n συντεταγμένες έχουμε n εξισώσεις Euler-Langrange:

$$\frac{\partial L}{\partial x_i(t)} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i(t)} = 0, i=1, \dots, n$$

Για $L=T-V$, όπου T και V η κινητική και η δυναμική ενέργεια του σώματος, προκύπτει ο 2ος νόμος του Νεύτωνα .

Χαμιλτονιανός φορμαλισμός: Για κάθε συντεταγμένη x_i ορίζουμε μία (γενικευμένη) ορμή $p_i = \partial L / \partial \dot{x}_i$ και την Χαμιλτονιανή $H(\{x_i\}, \{p_i\}, t)$

$$H(\{x_i\}, \{p_i\}, t) \equiv \sum_i p_i \dot{x}_i - L(\{x_i\}, \{\dot{x}_i\}, t).$$

Το σύστημα $2n$ εξισώσεων $\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{x}_i, \frac{\partial H}{\partial x_i} = \dot{p}_i$

είναι ισοδύναμο με το σύστημα των εξισώσεων Euler - Langrange.

Βασικές έννοιες Κβαντομηχανικής

Στην κβαντομηχανική η φυσική κατάσταση ενός σώματος περιγράφεται όχι από θέση-ορμή, αλλά από μια κυματοσυνάρτηση $\Psi(\{x_i\}, t)$.

Τα φυσικά μεγέθη σχετίζονται με τελεστές, δηλαδή μετασχηματισμούς, που επενεργούν πάνω στις κυματοσυναρτήσεις.

Παραδείγματα: Τελεστής θέσης: x (πολλαπλασιάζει την Ψ με x).

Τελεστής ορμής: $-i\hbar \frac{d}{dx}$ (παραγωγίζει την Ψ με ένα $-i\hbar$ μπροστά).

Σε 3 διαστάσεις είναι $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$

Για ένα φυσικό μέγεθος $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ ο τελεστής προκύπτει με την αντικατάσταση $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}, \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$.

Γραμμικοί τελεστές: $A[\psi_1(x) + \psi_2(x)] = A\psi_1(x) + A\psi_2(x), \forall \psi_1, \psi_2$

Αντίστροφος A^{-1} τελεστής A :

$A^{-1}A = AA^{-1} = I$, όπου I ο ταυτοτικός τελεστής ($I\psi = \psi, \forall \psi$).

Μεταθέτης

Αν A και B είναι δύο τελεστές, τότε για τυχούσα κυματοσυνάρτηση ψ δεν ισχύει απαραίτητα ότι $A(B\psi) = B(A\psi)$.

Ισοδύναμα, δεν ισχύει εν γένει ότι $AB = BA$, δηλαδή

οι κβαντομηχανικοί τελεστές δεν μετατίθενται απαραίτητα.

Ορισμός Μεταθέτη: $[A, B] \equiv AB - BA$

Παράδειγμα:

$$[x, p] = i\hbar$$

Απόδειξη: Για τυχούσα $\psi(x)$ έχουμε $(xp)\psi = x\left(-i\hbar\frac{d\psi}{dx}\right)$.

Είναι ακόμη $(px)\psi = -i\hbar\frac{d(x\psi)}{dx} = -i\hbar x\frac{d\psi}{dx} - i\hbar\psi$.

Άρα $(xp - px)\psi = i\hbar\psi \Leftrightarrow [x, p] = i\hbar$.

Ιδιότητες μεταθετών: $[A, B] = -[B, A]$, $[A, B+C] = [A, B] + [A, C]$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C], [A, A_1 \cdots A_i \cdots A_n] = \sum_{i=1}^n A_1 \cdots A_{i-1} [A, A_i] A_{i+1} \cdots A_n$$

Βασικές έννοιες Κβαντομηχανικής

Η βασική εξίσωση της Κβαντομηχανικής είναι η εξίσωση Schroedinger

Αν H είναι η Χαμιλτονιανή ενός συστήματος, τότε ισχύει

$$\mathbf{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \text{ όπου } \mathbf{H} \text{ είναι ο τελεστής που αντιστοιχεί στην } H.$$

Για $H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$ και με την αντικατάσταση $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$ προκύπτει

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \text{ και η εξίσωση } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \text{ (1).}$$

Η διαφορική εξίσωση (1) μαζί με κατάλληλες συνοριακές συνθήκες προσδιορίζει την κυματοσυνάρτηση $\psi(\mathbf{r}, t)$, δηλαδή την χρονική εξέλιξη του συστήματος.

Στατιστική ερμηνεία

Ποια είναι όμως η χρησιμότητα της κυματοσυνάρτησης $\psi(\mathbf{r})$;

Το τετράγωνο της απόλυτης τιμής της $\psi(\mathbf{r})$ μας δίνει την πυκνότητα πιθανότητας

Π.χ., σε 1 διάσταση, για $P(x) = |\psi(x)|^2$ το γινόμενο $P(x)dx$ μας δίνει την πιθανότητα να βρούμε το σωματίδιο μεταξύ x και $x+dx$.

Η πιθανότητα να βρούμε το σωματίδιο μεταξύ a και b δίνεται από το

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b |\psi(x)|^2 dx$$

Κανονικοποίηση: $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$, άρα πιθανές κυματοσυναρτήσεις

είναι οι τετραγωνικά ολοκληρώσιμες συναρτήσεις με $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx < \infty$.

Αν $N = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx$ τότε η $\tilde{\psi} = \psi / \sqrt{N}$ είναι κανονικοποιημένη.

Εσωτερικό γινόμενο – Μέση τιμή

Για δύο κυματοσυναρτήσεις $\psi(x)$ και $\varphi(x)$ ορίζουμε το **εσωτερικό γινόμενο** ως το ολοκλήρωμα $(\psi, \varphi) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \varphi(x) dx$.

Μιγαδικός συζυγής: αν $z = x + iy$ ($x, y \in \mathfrak{R}$), τότε $z^* \equiv x - iy$

Από τον ορισμό έχουμε: $(\psi, \varphi) = (\varphi, \psi)^*$.

Για μία κυματοσυναρτηση $\psi(x)$ και έναν τελεστή A ορίζουμε ως **μέση τιμή** το ολοκλήρωμα $\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) A \psi(x) dx$.

Η μέση τιμή $\langle A \rangle$ είναι και η **αναμενόμενη τιμή** για το φυσικό μέγεθος A όταν γίνεται μέτρησή του ενώ το σύστημα είναι στην κατάσταση $\psi(x)$.

Η **αβεβαιότητα** μιας τέτοιας μέτρησης υπολογίζεται ως $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ όπου $\langle A^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* A^2 \psi dx$ και $\langle A \rangle$ η μέση τιμή.

Ερμιτιανοί τελεστές

Τι όμως εγγυάται ότι η μέση τιμή $\langle A \rangle$ είναι ένας πραγματικός αριθμός;

Η ιδιότητα αυτή εξασφαλίζεται με την απαίτηση ότι τα φυσικά μεγέθη παριστάνονται στην Κβαντομηχανική με **ερμιτιανούς τελεστές**.

Ένας τελεστής είναι ερμιτιανός αν ισχύει $\int \psi^* (A\phi) dr = \int (A\psi)^* \phi dr$ ή αλλιώς $(\psi, A\phi) = (A\psi, \phi)$ για κάθε κυματοσυναρτήσεις ψ και ϕ .

Για την μέση τιμή ερμιτιανού τελεστή ισχύει

$$\langle A \rangle^* = \int [\psi^* (A\psi)]^* dr = \int (A\psi)^* \psi dr = \int \psi^* (A\psi) dr = \langle A \rangle.$$

Δηλαδή οι **μέσες τιμές** ερμιτιανών τελεστών είναι **πραγματικοί αριθμοί**.

Συζυγής τελεστή

Ο **συζυγής** ενός τελεστή A είναι ο τελεστής A^\dagger για τον οποίο ισχύει

$$(\psi, A\varphi) = (A^\dagger\psi, \varphi) \text{ για τυχούσες κυματοσυναρτήσεις } \psi \text{ και } \varphi.$$

Το σύμβολο \dagger προφέρεται dagger, δηλαδή λέμε, π.χ., A-dagger.

Από τον ορισμό προκύπτει ότι για **ερμιτιανούς** τελεστές είναι $A = A^\dagger$.

Οι ερμιτιανοί τελεστές ονομάζονται και **αυτοσυζυγείς**.

Ιδιότητες συζυγών τελεστών: $(A^\dagger)^\dagger = A, (A+B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger, (AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$.

Απόδειξη: 1) $(A^\dagger)^\dagger = A$. Είναι $(\psi, A^\dagger\varphi) = ([A^\dagger]^\dagger\psi, \varphi) = (\varphi, [A^\dagger]^\dagger\psi)^*$ και

$$\begin{aligned} (\psi, A^\dagger\varphi) &= (A^\dagger\varphi, \psi)^* \\ &= (\varphi, A\psi)^*. \end{aligned}$$

Επειδή οι σχέσεις αυτές ισχύουν $\forall \psi, \varphi$,

$$\text{βρίσκουμε } (A^\dagger)^\dagger = A.$$

$$2) (A+B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger.$$

$$\begin{aligned} \text{Είναι } ([A+B]^\dagger\psi, \varphi) &= (\psi, [A+B]\varphi) = (\psi, A\varphi) + (\psi, B\varphi) \\ &= (A^\dagger\psi, \varphi) + (B^\dagger\psi, \varphi) = ([A^\dagger + B^\dagger]\psi, \varphi). \end{aligned}$$

$$3) (AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger.$$

$$\begin{aligned} \text{Είναι } ([AB]^\dagger\psi, \varphi) &= (\psi, AB\varphi) = (\psi, A[B\varphi]) = \\ &= (A^\dagger\psi, B\varphi) = (B^\dagger A^\dagger\psi, \varphi). \end{aligned}$$

$$4) (ABC)^\dagger = ;$$

$$(ABC)^\dagger = (A[BC])^\dagger = (BC)^\dagger A^\dagger = C^\dagger B^\dagger A^\dagger.$$

Μοναδιαίοι τελεστές

Έστω τώρα U ο τελεστής που αντιστοιχεί σε **περιστροφή** του συστήματος συντεταγμένων.

Επειδή θα πρέπει να ισχύει ότι $(U\psi, U\varphi) = (\psi, \varphi)$

προκύπτει ότι για τον U είναι $U^\dagger = U^{-1}$.

Τελεστές για τους οποίους ισχύει $U^\dagger = U^{-1}$ ονομάζονται **μοναδιαίοι**.

Ερμιτιανοί τελεστές: Παραδείγματα

1) Για τον τελεστή x της θέσης έχουμε

$$(\psi, x\varphi) = \int \psi^*(x) x \varphi(x) dx = \int (x\psi(x))^* \varphi(x) dx = (x\psi, \varphi),$$

$$\text{αφού } (z_1 z_2)^* = z_1^* z_2^*, \text{ για } z_1, z_2 \in \mathbb{C}.$$

Άρα ο τελεστής της θέσης είναι ερμιτιανός, και προφανώς το ίδιο ισχύει για κάθε πραγματική συνάρτηση $V(x)$ (δηλαδή δυναμικό).

2) Για τον τελεστή της ορμής έχουμε

$$(\psi, p_x \varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \varphi(x) dx = -i\hbar \left([\psi^* \varphi]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \varphi \left(\frac{d\psi^*}{dx} \right) dx \right)$$

Είναι ακόμη:

$$(p_x \psi, \varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(-i\hbar \frac{d\psi}{dx} \right)^* \varphi dx = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) \left(\frac{d\psi^*}{dx} \right) dx.$$

Άρα $(\psi, p_x \varphi) \Leftrightarrow (p_x \psi, \varphi)$, αφού $[\psi^* \varphi]_{-\infty}^{\infty} = 0$ επειδή

για τετραγωνικά ολοκληρώσιμες συναρτήσεις είναι $\psi(\pm\infty) = \varphi(\pm\infty) = 0$.

Ερμιτιανοί τελεστές: παράδειγμα

Δείξαμε ότι ισχύει γενικά $(A+B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger$ (1) και $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$. (2)

Έστω τώρα ότι οι τελεστές A και B είναι ερμιτιανοί, δηλαδή $A^\dagger = A$ και $B^\dagger = B$.

Από την (1) προκύπτει ότι και ο τελεστής $A+B$ είναι ερμιτιανός.

Επίσης, βάσει της (2), το γινόμενο τους AB είναι ερμιτιανός τελεστής αν οι τελεστές μετατίθενται, δηλαδή εάν $AB=BA$, καθώς τότε: $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger = BA = AB$.

Παράδειγμα: Ο (διανυσματικός) τελεστής της στροφορμής ορίζεται ως $L = r \times p$, δηλαδή για τις συνιστώσες έχουμε

$$L_z = xp_y - yp_x, L_x = yp_z - zp_y, L_y = zp_x - xp_z.$$

Έχουμε δείξει ότι $[x, p_x] = i\hbar$. Γενικότερα ισχύει

$$[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij},$$

δηλαδή οι διαφορετικές συνιστώσες θέσης και ορμής μετατίθενται.

Άρα, οι συνιστώσες της L είναι ερμιτιανοί τελεστές, αφού πρόκειται για γινόμενα και αθροίσματα μετατιθέμενων ερμιτιανών τελεστών.

Εξίσωση Ιδιοτιμών

Η εξίσωση $A\psi = a\psi$ ορίζει την ιδιοτιμή a και την ιδιοκατάσταση ψ .

Οι ιδιοτιμές ενός ερμιτιανού τελεστή είναι πραγματικοί αριθμοί:

Είναι $\langle A \rangle = (\psi, A\psi) = (\psi, a\psi) = a(\psi, \psi) = a$
και εφόσον η μέση τιμή είναι πραγματική, το ίδιο και η a .

Αν $(\psi, \varphi) = 0$ τότε οι ψ και φ είναι **ορθογώνιες** μεταξύ τους.

Οι ιδιοσυναρτήσεις ερμιτιανού τελεστή που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ιδιοτιμές είναι **ορθογώνιες** μεταξύ τους.

Έστω $A^\dagger = A$ και $A\psi = a\psi$ και $A\varphi = b\varphi$. Τότε $(\psi, A\varphi) = (A\psi, \varphi)$
 $\Leftrightarrow (\psi, b\varphi) = (a\psi, \varphi) \Leftrightarrow (a-b)(\psi, \varphi) = 0 \stackrel{a \neq b}{\Leftrightarrow} (\psi, \varphi) = 0$

Άρα για ιδιοσυναρτήσεις ερμιτιανού τελεστή έχουμε $(\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}$

όπου $\delta_{nn} = 1$ και $\delta_{nm} = 0$ για $n \neq m$ είναι το δέλτα του Kronecker.

Ιδιοενέργειες

Έστω H η Χαμιλτονιανή ενός συστήματος.

Η εξίσωση $H\psi = E\psi$ ορίζει την **ιδιοενέργεια** E και την **ιδιοκατάσταση** (ή **ιδιοσυνάρτηση**) ψ .

Η Χαμιλτονιανή είναι ένας ερμιτιανός τελεστής και έτσι οι ιδιοενέργειες λαμβάνουν πραγματικές τιμές.

Το σύνολο των **ιδιοενεργειών** μιας Χαμιλτονιανής μπορεί να περιλαμβάνει **διακριτές ή συνεχείς** τιμές, ή και τα δύο.

Το ίδιο ισχύει εν γένει για τις ιδιοτιμές οποιουδήποτε ερμιτιανού τελεστή (είτε είναι διακριτές, είτε ανήκουν σε συνεχές διάστημα).

Λέμε ότι το φάσμα του τελεστή (μεγέθους) είναι, αντίστοιχα, **διακριτό ή συνεχές** (ή **μικτό**).

Ορθοκανονική Βάση

Οι ιδιοσυναρτήσεις ερμιτιανού τελεστή αποτελούν **ορθοκανονική πλήρη βάση**. Αυτό σημαίνει ότι αν ψ_n είναι οι ιδιοσυναρτήσεις τότε

για κάθε κυματοσυνάρτηση ψ υπάρχει μια ομάδα συντελεστών c_n τέτοια ώστε να ισχύει $\psi = \sum_n c_n \psi_n$.

Οι συντελεστές c_n προκύπτουν ως $c_n = (\psi_n, \psi)$, δηλαδή από την προβολή του ψ πάνω στα διανύσματα ψ_n .

$$\text{Όντως: } (\psi_n, \psi) = \sum_m (\psi_n, c_m \psi_m) = \sum_m c_m (\psi_n, \psi_m) = \sum_m c_m \delta_{nm} = c_n.$$

Η μέση τιμή ερμιτιανού τελεστή A ως προς $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ είναι

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi) = \sum_n \sum_m c_m^* \overbrace{(\psi_m, A\psi_n)}^{a_n \delta_{nm}} c_n = \sum_n a_n |c_n|^2$$

$|c_n|^2$ είναι η πιθανότητα να μετρήσουμε την ιδιοτιμή a_n

Αρχή του Φιλτραρίσματος

Η μέση τιμή ενός ερμιτιανού τελεστή A ως προς $\psi = \sum_n c_n \psi_n$

$$\text{είναι } \langle A \rangle = \sum_n a_n |c_n|^2$$

$|c_n|^2$ είναι η πιθανότητα να μετρήσουμε την ιδιοτιμή a_n →

Μετά από μέτρηση ιδιοτιμής a_n το σύστημα περιέρχεται σε κατάσταση με κυματοσυνάρτηση ψ_n .

ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Σας δίδεται η κατάσταση υπέρθεσης $\psi = N(\psi_1 + 2\psi_2 + \psi_3)$, όπου ψ_1, ψ_2, ψ_3 κανονικοποιημένες ιδιοσυναρτήσεις κάποιου φυσικού μεγέθους A με ιδιοτιμές $a_1 = -1, a_2 = 0, a_3 = 1$. Αφού βρείτε τον συντελεστή κανονικοποίησης N , υπολογίστε τη μέση τιμή $\langle A \rangle$ και την αβεβαιότητα ΔA του μεγέθους A .

ΛΥΣΗ :

$$\text{Είναι } (\psi, \psi) = 1 \Leftrightarrow N^2(1+4+1) = 1 \Rightarrow N = 1/\sqrt{6}.$$

Γενικά αν $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ τότε $(\psi, \psi) = \sum_n |c_n|^2$, κανονικοποίηση: $\sum_n |c_n|^2 = 1$

Για την μέση τιμή βρίσκουμε $\langle A \rangle = (\psi, A\psi) = \frac{1}{6}(\psi_1 + 2\psi_2 + \psi_3, -\psi_1 + \psi_3) = 0$.

Για την αβεβαιότητα χρειάζεται να υπολογίσουμε το $\langle A^2 \rangle = (\psi, A^2\psi) \Rightarrow$

$$\Rightarrow \langle A^2 \rangle = \frac{1}{6}(\psi_1 + 2\psi_2 + \psi_3, \psi_1 + \psi_3) = \frac{1}{3}.$$

Τελικά για την αβεβαιότητα έχουμε $(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \frac{1}{3} \Rightarrow \Delta A = \sqrt{\frac{1}{3}}$.

Πίνακες ως Τελεστές

Έστω ότι $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ στην βάση κάποιων ιδιοσυναρτήσεων $\{\psi_n\}$.

Πως μπορούμε να περιγράψουμε την δράση ενός τελεστή A πάνω στην κυματοσυνάρτηση ψ ; Χρειάζεται να βρούμε τους συντελεστές d_n για τους οποίους $A\psi = \sum_n d_n \psi_n$.

$$\text{Είναι } d_n = (\psi_n, A\psi) = \left(\psi_n, A \sum_m c_m \psi_m \right) = \sum_m (\psi_n, A\psi_m) c_m$$

Δηλαδή χρειαζόμαστε τα στοιχεία $A_{nm} = (\psi_n, A\psi_m)$ που ορίζουν έναν πίνακα, την **αναπαράσταση του A στην βάση των ψ_n** .

Αν \mathbf{d} , \mathbf{c} διανύσματα με συντεταγμένες $\{d_n\}$, $\{c_n\}$, τότε η $d_n = \sum_m A_{nm} c_m$

γράφεται και ως $\mathbf{d} = \mathbf{A}\mathbf{c}$ (\mathbf{A} είναι ο πίνακας με στοιχεία A_{nm}),

όπου το $\mathbf{A}\mathbf{c}$ κατασκευάζεται με τον γνωστό πολλαπλασιασμό πινάκων.

Πίνακες ως Τελεστές

Τα φυσικά μεγέθη περιγράφονται από τις αναμενόμενες τιμές $(\psi, A\psi)$.

Αν έχουμε μια πλήρη, ορθοκανονική βάση συναρτήσεων ψ_n τότε

$$(\psi, A\psi) = \left(\sum_m c_m \psi_m, A \sum_n c_n \psi_n \right) = \sum_m \sum_n c_m^* c_n (\psi_m, A\psi_n)$$

Οι μέσες τιμές $(\psi, A\psi)$ προσδιορίζονται από τα στοιχεία $A_{nm} = (\psi_m, A\psi_n)$ που ορίζουν έναν **πίνακα**, την **αναπαράσταση του A στην βάση** των ψ_n .

Η εξίσωση ιδιοτιμών $A\psi = a\psi$ λαμβάνει τότε την μορφή

$(A - aI)c = 0$ (1), όπου I είναι ο μοναδιαίος πίνακας και c το διάνυσμα των συντελεστών c_n . Η (1) είναι μία **εξίσωση ιδιοτιμών πίνακα**.

Η θεωρία πινάκων είναι ένας ισοδύναμος προς την διαφορική εξίσωση του Schroedinger τρόπος θεμελίωσης της Κβαντομηχανικής.

Πίνακες – Τελεστές

Τελεστές

Πίνακες

Κατάσταση

Κυματοσυνάρτηση $\psi(\mathbf{r})$

Διάνυσμα $\mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}$ με $c_i \equiv (\psi_i, \psi)$

Φυσικό μέγεθος

Τελεστής A

Πίνακας $A = [A_{ij}]$, $A_{ij} \equiv (\psi_i, A\psi_j)$

Μέτρηση

Μέση τιμή $\langle A \rangle \equiv (\psi, A\psi)$

Μέση τιμή $\langle A \rangle \equiv \mathbf{c}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{c}$, $\mathbf{c}^\dagger \stackrel{\text{def}}{=} (c_1, \dots, c_n)$

Πίνακες ως Τελεστές

Τα φυσικά μεγέθη περιγράφονται από **ερμιτιανούς πίνακες** :

Ένας πίνακας A είναι ερμιτιανός αν ισχύει $A_{mn}^* = A_{nm}$

Τα στοιχεία A_{mn}^* ορίζουν τον συζυγή A^\dagger πίνακα του A .

Άρα ένας πίνακας A είναι ερμιτιανός εφόσον $A^\dagger = A$.

Παραδείγματα: Είναι ο πίνακας $\begin{bmatrix} 1 & i \\ -i & 2 \end{bmatrix}$ ερμιτιανός; Ναι

Παραδείγματα: Είναι ο πίνακας $\begin{bmatrix} 2 & e^{i\theta} & i \\ e^{-i\theta} & 4 & \sin \theta \\ -i & \sin \theta & i \end{bmatrix}$ ερμιτιανός; Όχι

Η αναπαράσταση με πίνακες ισχύει και για άπειρες ή συνεχείς ιδιοτιμές.

Πρόβλημα: Ιδιοτιμές πίνακα

Δίνεται ο πίνακας $\Omega = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -1 \\ 0 & -1 & 3 \end{bmatrix}$. Δείξτε ότι ο Ω είναι ερμιτιανός και βρείτε τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματά του.

Ο πίνακας είναι προφανώς ερμιτιανός, αφού $\Omega^\dagger = \Omega$.

Ο προσδιορισμός των ιδιοτιμών λ απαιτεί την λύση της εξίσωσης

$$\det(\Omega - \lambda I) = 0 \Leftrightarrow \begin{vmatrix} 1-\lambda & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}-\lambda & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2}-\lambda \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow \dots \Leftrightarrow \lambda_1 = \lambda_2 = 1, \lambda_3 = 2.$$

Για $\lambda = 2$ η εξίσωση ιδιοτιμών δίνει $\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -1 \\ 0 & -1 & 3 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_{13} \\ a_{23} \\ a_{33} \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} a_{13} \\ a_{23} \\ a_{33} \end{pmatrix}$.

Πρόβλημα: Ιδιοτιμές Πίνακα

$$\Omega \begin{pmatrix} a_{13} \\ a_{23} \\ a_{33} \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} a_{13} \\ a_{23} \\ a_{33} \end{pmatrix} \Leftrightarrow \dots \Leftrightarrow a_{13} = 0, a_{23} = -a_{33}.$$

$$\text{Κανονικοποιημένο ιδιοδιάνυσμα: } \mathbf{v}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\text{Για } \lambda=1 \text{ έχουμε } \Omega \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ a_{31} \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ a_{31} \end{pmatrix} \Leftrightarrow \dots \Leftrightarrow a_{11} = b, a_{21} = a_{31} = c.$$

Η γενική μορφή των ιδιοδιανυσμάτων στο διπλά εκφυλισμένο υπόχωρο $\lambda=1$ είναι

$$\frac{1}{\sqrt{b^2+2c^2}} \begin{pmatrix} b \\ c \\ c \end{pmatrix}.$$

$$\text{Μία ορθοκανονική βάση είναι } \eta (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \text{ με } \mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

$$\text{Ιδιοδιάνυσμα στον 2D-χώρο } \lambda=1: \mathbf{v} = (a_1 \mathbf{v}_1 + a_2 \mathbf{v}_2) / \sqrt{a_1^2 + a_2^2}$$

Πρόβλημα: Βάση – Αναπαράσταση Πίνακα

Δίνεται ο τελεστής $X = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ σε κάποια βάση. Βρείτε τις δυνατές τιμές

που μπορεί να δώσει μέτρηση του μεγέθους X . Βρείτε επίσης μία ορθοκανονική βάση με τις καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα φυσικό σύστημα αμέσως μετά από μία μέτρηση του X . Ποια είναι η αναπαράσταση του X σε αυτήν τη νέα βάση;

$$(\alpha) \text{ Η εξίσωση ιδιοτιμών δίνει } (2 - \omega)[(1 - \omega)^2 - 1] = (2 - \omega)^2 \omega = 0.$$

Επομένως, οι δυνατές μετρήσεις είναι $\omega_1 = 0, \omega_2 = 2, \omega_3 = 2$.

(β) Οι δυνατές καταστάσεις μετά από μία μέτρηση είναι οι ιδιοκαταστάσεις.

Η εξίσωση ιδιοτιμών $Xc = \omega c$ δίνει για $\omega = \omega_1$ τις σχέσεις $c_2 = 0, c_1 = -c_3$.

Άρα, το κανονικοποιημένο ιδιοδιάνυσμα με ιδιοτιμή ω_1 είναι το $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$

Πρόβλημα: Βάση – Αναπαράσταση Πίνακα

Δίνεται ο τελεστής $X = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ σε κάποια βάση. Βρείτε επίσης μία

ορθοκανονική βάση με τις καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα φυσικό σύστημα αμέσως μετά από μία μέτρηση του X . Ποια είναι η αναπαράσταση του X σε αυτήν τη νέα βάση;

Για τη διπλά εκφυλισμένη ιδιοτιμή $\omega=2$ η εξίσωση ιδιοτιμών δίνει

$c_1 + c_3 = 2c_1$, $2c_2 = 2c_2$, $c_1 + c_3 = 2c_3$. Η γενική μορφή του ιδιοδιανύσματος είναι

$\mathbf{c}_{2,3} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_1 \end{bmatrix}$. Μία επιλογή βάσης για το διπλά εκφυλισμένο υπόχωρο είναι η

$$\mathbf{c}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \text{και} \quad \mathbf{c}_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Η βάση των $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{c}_3$ είναι η ορθοκανονική βάση που ζητάμε ($\mathbf{c}_1 \perp \mathbf{c}_2, \mathbf{c}_1 \perp \mathbf{c}_3, \mathbf{c}_2 \perp \mathbf{c}_3$)

Πρόβλημα: Βάση – Αναπαράσταση Πίνακα

Δίνεται ο τελεστής $X = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ σε κάποια βάση. Βρείτε επίσης μία

ορθοκανονική βάση με τις καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα φυσικό σύστημα αμέσως μετά από μία μέτρηση του X . Ποια είναι η αναπαράσταση του X σε αυτήν τη νέα βάση;

Η αναπαράσταση ενός τελεστή σε κάποια βάση δίνεται από τη σχέση

$$X_{nm} = (\psi_m, X\psi_n). \text{ Επομένως, είναι } X_{11} = \mathbf{c}_1^\dagger X \mathbf{c}_1 = 0, X_{12} = \mathbf{c}_2^\dagger X \mathbf{c}_1 = 0, \text{ κ.ό.κ.}$$

και συνολικά η αναπαράσταση του X στη βάση των ιδιοδιανυσμάτων

$$\text{είναι η } X = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

Δηλαδή η αναπαράσταση τελεστή στη βάση των ιδιοκαταστάσεων οδηγεί σε διαγώνιο πίνακα με τις τιμές της διαγωνίου να δίνονται από τις ιδιοτιμές.

Πρόβλημα: Στροφορμή

Έστω οι τελεστές $L_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$, $L_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$, $L_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$.

(α) Ποιες είναι οι πιθανές τιμές κατά την μέτρηση του L_z ; (β) Βρείτε τα $\langle L_x \rangle$, $\langle L_x^2 \rangle$ και ΔL_x για την κατάσταση με $L_z = 1$.

(α) Ο L_z είναι διαγώνιος και άρα οι πιθανές τιμές είναι $l_z = 1, 0, -1$.

(β) Είναι $\langle L_x \rangle = (1 \ 0 \ 0) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 \ 0 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$.

Είναι ακόμη $\langle L_x^2 \rangle = (1 \ 0 \ 0) \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}$.

Άρα $\Delta L_x = \sqrt{\langle L_x^2 \rangle - \langle L_x \rangle^2} = 1/\sqrt{2}$.

Πρόβλημα: Στροφορμή

Έστω οι τελεστές $L_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$, $L_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$, $L_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$.

(γ) Βρείτε τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα του L_x .

(γ) Η εξίσωση ιδιοτιμών $\det(L_x - \lambda I) = 0$ δίνει $\lambda = -1, 0, 1$.

Για $\lambda = 1$ έχουμε $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_{13} \\ a_{23} \\ a_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{13} \\ a_{23} \\ a_{33} \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{cases} a_{23}/\sqrt{2} = a_{13} \\ (a_{13} + a_{33})/\sqrt{2} = a_{23} \\ a_{23}/\sqrt{2} = a_{33} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a_{13} = a_{33} \\ a_{33} = \frac{a_{23}}{\sqrt{2}} \end{cases}$

Άρα το κανονικοποιημένο ιδιοδιάνυσμα είναι το $\mathbf{v}_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$.

Ομοίως για $\lambda = -1, 0$ βρίσκουμε $\mathbf{v}_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$ και $\mathbf{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$, αντίστοιχα.

Πρόβλημα: Στροφορμή

Έστω οι τελεστές $L_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$, $L_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$, $L_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$.

(δ) Εάν σωματίδιο είναι στην κατάσταση με $L_z = -1$ και γίνει μέτρηση του L_x , ποιες μπορεί να είναι οι μετρήσεις και ποια η πιθανότητα για κάθε αποτέλεσμα;

(δ) Εν γένει οι δυνατές τιμές σε μία μέτρηση θα είναι οι ιδιοτιμές του L_x .

Αν $\mathbf{z}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ η ιδιοκατάσταση $L_z = -1$ τότε η πιθανότητα να μετρηθεί $\lambda = 1$ είναι

(χρειαζόμαστε την προβολή του \mathbf{z}_3 στο \mathbf{v}_3)

$$P(+1) = |\mathbf{z}_3^\dagger \cdot \mathbf{v}_3|^2 = \left| \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/\sqrt{8} \\ 1/2 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{4}.$$

Ομοίως βρίσκουμε $P(0) = |\mathbf{z}_3^\dagger \cdot \mathbf{v}_2|^2 = 1/2$ και $P(-1) = 1/4$.

Πρόβλημα: Στροφορμή

(ε) Έστω ότι το σωματίδιο είναι στην κατάσταση $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$. Αν γίνει μέτρηση του L_z^2 ποια είναι η πιθανότητα να βρεθεί αποτέλεσμα +1;

(ε) Είναι $L_z^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ με ιδιοτιμές $\omega_{1,3}=1$ και $\omega_2=0$.

Το ιδιοδιάνυσμα για $\omega_2=0$ είναι το $\mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. Η πιθανότητα να μετρηθεί η ω_2 είναι

$$P(\omega=0) = |\langle \mathbf{v}_2 | \psi \rangle|^2 = 1/4.$$

$$\text{Άρα } P(\omega=1) = 1 - P(\omega=0) = 3/4.$$

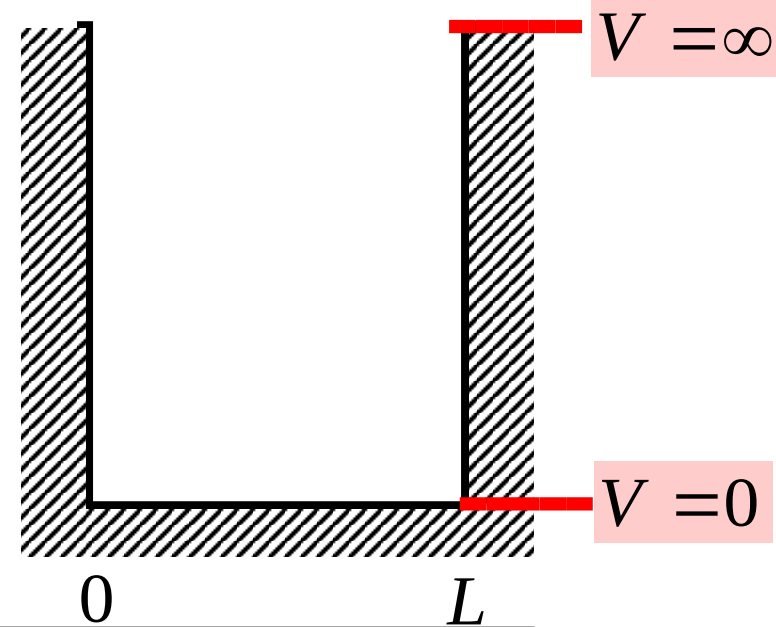
Παράδειγμα: Απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού

Αναζητούμε τις ιδιοενέργειες και ιδιοκαταστάσεις για το απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού του σχήματος.

Έχουμε την Χαμιλτονιανή

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

όπου $V(x) = 0$ για $0 < x < L$ και $V(x) = \infty$ για $x \notin [0, L]$



Η κίνηση περιορίζεται στο διάστημα $[0, L]$, άρα $\psi(0) = \psi(L) = 0$

Η εξίσωση ιδιοενεργειών λαμβάνει την μορφή $\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$ (1).

και για $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ έχουμε $\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0$ (2).

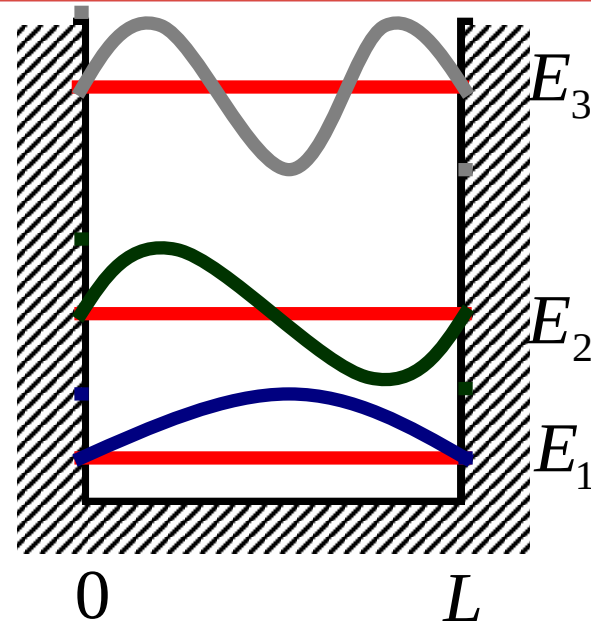
Παράδειγμα: Απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού

$$\text{Έχουμε } \frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0 \quad (2).$$

Η γενική λύση της (2) είναι η

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

$$\text{Είναι } \psi(0) = 0 \Rightarrow B = 0.$$



Από την $\psi(L) = 0$ βρίσκουμε $A \sin kL = 0 \Rightarrow kL = n\pi$, με $n = 1, 2, 3, \dots$

Αντικαθιστώντας από την $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ βρίσκουμε τις **ιδιοενέργειες**

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \text{ και τις ιδιοσυναρτήσεις } \psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L}.$$

$$\text{Είναι } A = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{ από την συνθήκη κανονικοποίησης } \int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1.$$

Πρόβλημα: Απειρόβαθο πηγάδι

Σε μια ορισμένη στιγμή η κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου που βρίσκεται σε ένα απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού πλάτους L είναι $\psi(x) = Nx(L-x)$. Ποια είναι η πιθανότητα εμφάνισης της ιδιοτιμής E_1 της θεμελιώδους στάθμης σε μια μέτρηση της ενέργειας την στιγμή αυτή; Ποια η αντίστοιχη πιθανότητα να μετρηθεί η E_2 της πρώτης διεγερμένης στάθμης;

Η πιθανότητα εμφάνισης μιας ιδιοενέργειας E_n είναι $|c_n|^2$, όπου

$c_n = \int \psi_n^* \psi dx$, με $\psi_n(x)$ ιδιοσυναρτήσεις του απειρόβαθου πηγαδιού.

Κανονικοποίηση της $\psi(x)$ δίνει $1 = N^2 \int_0^L x^2(L-x)^2 dx \Rightarrow N = \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{30}{L}}$.

Είναι ακόμη $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$.

Επομένως:

$$c_1 = \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{30}{L}} \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L x(L-x) \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \dots = \frac{4\sqrt{60}}{\pi^3}$$

$$\text{και } P_1 = c_1^2 = \frac{960}{\pi^6} = 0,998.$$

Πρόβλημα: Απειρόβαθο πηγάδι

Σε μια ορισμένη στιγμή η κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου που βρίσκεται σε ένα απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού πλάτους L είναι $\psi(x) = Nx(L-x)$. Ποια είναι η πιθανότητα εμφάνισης της ιδιοτιμής E_1 της θεμελιώδους στάθμης σε μια μέτρηση της ενέργειας την στιγμή αυτή; Ποια η αντίστοιχη πιθανότητα να μετρηθεί η E_2 της πρώτης διεγερμένης στάθμης;

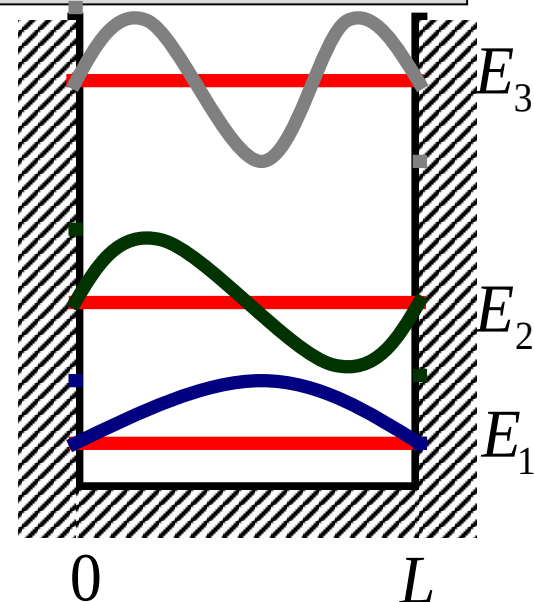
$$c_1 = \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{30}{L}} \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L x(L-x) \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \dots = \frac{4\sqrt{60}}{\pi^3}$$

$$\text{και } P_1 = c_1^2 = \frac{960}{\pi^6} = 0,998.$$

Για την πιθανότητα μέτρησης της E_2 υπολογίζουμε τον c_2 και βρίσκουμε

$$c_2 \sim \int_0^L x(L-x) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx = 0 \text{ και φυσικά } P_2 = 0$$

λόγω κατοπτρικής (αντι)συμμετρίας γύρω από το $x = \frac{L}{2}$.



Συναρτήσεις τελεστών

Έστω A τελεστής με ιδιοτιμές a_n και ιδιοσυναρτήσεις $\psi_n : A\psi_n = a_n\psi_n$.

Τότε: $A^2\psi_n = A(A\psi_n) = A(a_n\psi_n) = a_n(A\psi_n) = a_n^2\psi_n$. Γενικότερα:

$$A^k\psi_n = a_n^k\psi_n, \forall k \in \mathbb{Z}.$$

Σημείωση: $A^0 \stackrel{\text{def}}{=} I =$ ταυτοτικός τελεστής.

Δηλαδή οι δυνάμεις του A έχουν τις ίδιες ιδιοσυναρτήσεις με τον A και ιδιοτιμές τις αντίστοιχες δυνάμεις των ιδιοτιμών του A .

Έστω ότι μία συνάρτηση $f(x)$ έχει (συγκλίνον) ανάπτυγμα Taylor, δηλαδή:

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k, \text{ όπου } c_k = \frac{1}{k!} \left[\frac{d^k f}{dx^k} \right]_{x=0}$$

Τότε ορίζουμε με την ίδια δυναμοσειρά την συνάρτηση $f(A)$ του τελεστή A :

$$f(A) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=0}^{\infty} c_k A^k, c_k = \frac{1}{k!} \left[\frac{d^k f}{dx^k} \right]_{x=0}.$$

Είναι τότε:

$$f(A)\psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} c_k (A^k\psi_n) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k (a_n^k\psi_n) = \left(\sum_{k=0}^{\infty} c_k a_n^k \right) \psi_n = f(a_n)\psi_n.$$

Δηλαδή ο τελεστής $f(A)$ έχει ιδιοσυναρτήσεις ψ_n και ιδιοτιμές $f(a_n)$.

Χρονική Εξέλιξη

Έστω ότι φυσικό σύστημα περιγράφεται από την χρονοανεξάρτητη Χαμιλτονιανή H .
Τότε έχουμε από την εξίσωση Schroedinger:

$$H \psi = i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \Rightarrow -\frac{i H}{\hbar} \psi = \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (1)$$

Ο τελεστής $U(\delta t) = e^{-iH\delta t/\hbar}$ ορίζεται μέσω του αναπτύγματος του εκθετικού:

$$U(\delta t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{-i H \delta t}{\hbar} \right)^n$$

Τι δίνει η δράση του $U(\delta t)$ πάνω σε $\psi(t)$ που ικανοποιεί την (1); Είναι:

$$U(\delta t) \psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{n!} \left(\frac{-i\delta t}{\hbar} \right)^n H^n \psi(t) \right]. \quad (2)$$

Η (1) όμως δίνει:

$$\frac{-iH}{\hbar} \psi = \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

$$\left(\frac{-iH}{\hbar} \right)^2 \psi = \left(\frac{-iH}{\hbar} \right) \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}, \text{ και γενικά } \left(\frac{-iH}{\hbar} \right)^n \psi = \frac{\partial^n \psi}{\partial t^n}, \forall n \in \mathbb{N}.$$

Έτσι η δράση του $U(\delta t)$ πάνω σε $\psi(t)$ δίνει:

$$U(\delta t) \psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{n!} \frac{\partial^n \psi}{\partial t^n} (\delta t)^n \right] = \psi(t + \delta t), \quad (3)$$

από το ανάπτυγμα Taylor της $\psi(t)$ κατά δt γύρω από το t .

Χρονική Εξέλιξη

Ο τελεστής $U(\delta t) = e^{-iH\delta t/\hbar}$ ορίζεται ως

$$U(\delta t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{-i H \delta t}{\hbar} \right)^n$$

και η δράση του πάνω σε $\psi(t)$ δίνει:

$$U(\delta t) \psi(t) = \psi(t + \delta t). \quad (3)$$

Επειδή η δράση του $U(\delta t)$ πάνω σε $\psi(t)$ εξελίσσει χρονικά το σύστημα κατά δt , ο $U(\delta t)$ καλείται **τελεστής χρονικής εξέλιξης**.

Ποιες είναι οι ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές του $U(\delta t)$;

Άφου $U(\delta t) = f(H)$, από τα προηγούμενα ξέρουμε ότι

ο $U(\delta t)$ έχει τις ίδιες ιδιοσυναρτήσεις ψ_n με την Χαμιλτονιανή

και ιδιοτιμές

$$U(\delta t) \psi_n = u_n \psi_n, u_n = e^{-i E_n \delta t / \hbar}.$$

Παρατηρούμε ότι ισχύει:

$$|U(\delta t) \psi_n(t)|^2 = |\psi_n(t)|^2 \Rightarrow |\psi_n(t + \delta t)|^2 = |\psi_n(t)|^2.$$

Επειδή για τις ιδιοσυναρτήσεις ψ_n η πυκνότητα πιθανότητας παραμένει σταθερή με τον χρόνο, οι καταστάσεις αυτές καλούνται **στάσιμες**.

Χρονική Εξέλιξη

Ο τελεστής $U(\delta t) = e^{-iH\delta t/\hbar}$ ορίζεται ως

$$U(\delta t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{-i H \delta t}{\hbar} \right)^n$$

και η δράση του πάνω σε $\psi(t)$ δίνει:

$$U(\delta t) \psi(t) = \psi(t + \delta t). \quad (3)$$

Επειδή η δράση του $U(\delta t)$ πάνω σε $\psi(t)$ εξελίσσει χρονικά το σύστημα κατά δt , ο $U(\delta t)$ καλείται **τελεστής χρονικής εξέλιξης**.

Γενικότερα, αν την χρονική στιγμή $t = t_0$ η κυματοσυνάρτηση δίνεται ως γραμμικός συνδυασμός των ιδιοσυναρτήσεων ψ_n της Χαμιλτονιανής [δηλαδή $\psi(x, t_0) = \sum c_n \psi_n(x)$], τότε είναι για $\delta t = t - t_0$

$$\psi(x, t) = U(\delta t) \psi(x, t_0) = U(\delta t) \sum_{(n)} c_n \psi_n(x) = \sum_n c_n U(\delta t) \psi_n(x) \Rightarrow$$

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-\frac{i E_n \delta t}{\hbar}} \psi_n(x).$$

Άρα, η χρονική εξέλιξη αναμιγνύει εν γένει συνεισφορές από διαφορετικές ιδιοσυναρτήσεις της Χαμιλτονιανής.

Χρονική Εξέλιξη: 2^{ος} τρόπος

Η εξίσωση Schroedinger $H\psi = i\hbar\partial\psi/\partial t$ μπορεί να λυθεί και με χωρισμό μεταβλητών αν η H δεν έχει εξάρτηση από τον χρόνο.

Έστω δηλαδή ότι $\psi(x,t) = \Psi(x) T(t)$. Τότε:

$$H\psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \Rightarrow H\Psi(x)T(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\Psi(x)T(t)] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [H\Psi(x)]T(t) = i\hbar \Psi(x) \frac{\partial T(t)}{\partial t} \Rightarrow \frac{H\Psi(x)}{\Psi(x)} = i\hbar \frac{\partial_t T(t)}{T(t)}. (1)$$

Στα παραπάνω χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι η H δεν έχει εξάρτηση από τον χρόνο, άρα επιδρά μόνο πάνω στο $\Psi(x)$ μέρος, με άλλα λόγια, δεν “βλέπει” το χρονικό κομμάτι $T(t)$.

Επειδή το αριστερό μέρος της (1) εμφανίζει ως ανεξάρτητη μεταβλητή μόνο την θέση x , ενώ το δεξιό μόνο τον χρόνο t , η (1) μπορεί να ισχύει μόνο αν κάθε μέρος είναι ίσο με μία σταθερά E :

$$\frac{H\Psi(x)}{\Psi(x)} = E = i\hbar \frac{\partial_t T(t)}{T(t)} \Rightarrow H\Psi(x) = E\Psi(x), (2) \quad i\hbar \frac{\partial T}{\partial t} = ET(t). (3)$$

Χρονική Εξέλιξη: 2^{ος} τρόπος

$$\frac{H \Psi(x)}{\Psi(x)} = E = i \hbar \frac{\partial_t T(t)}{T(t)} \Rightarrow H \Psi(x) = E \Psi(x), (2) \quad i \hbar \frac{\partial T}{\partial t} = E T(t). (3)$$

Η (2) είναι η γνωστή εξίσωση ιδιοτιμών για την Χαμιλτονιανή, άρα η σταθερά E είναι κάποια ιδιοενέργεια E_n , ενώ το χωρικό κομμάτι $\Psi(x)$ είναι κάποια ιδιοσυνάρτηση $\psi_n(x)$ της H .

Η (3) τότε δίνει:

$$i \hbar \frac{dT}{dt} = E_n T(t) \Rightarrow T(t) = C e^{-\frac{i E_n t}{\hbar}}, (4)$$

όπου C σταθερά.

Συνδυάζοντας τα παραπάνω προκύπτουν ως (γραμμικώς ανεξάρτητες) λύσεις της χρονοεξαρτημένης εξ. Schroedinger οι

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-\frac{i E_n t}{\hbar}}. (5)$$

Η γενική λύση της χρονοεξαρτημένης εξ. Schroedinger είναι ο γραμμικός συνδυασμός

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

όπου η σχέση

$$\psi(x, 0) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

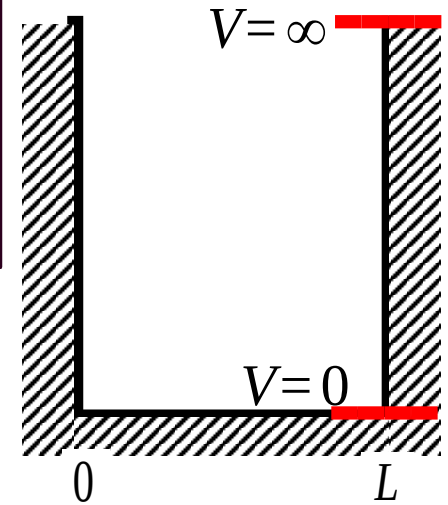
δίνει τις αρχικές συνθήκες για την ζητούμενη κυματοσυνάρτηση $\psi(x, t)$.

Χρονική Εξέλιξη: Παράδειγμα

Έστω απειρόβαθο πηγάδι ορισμένο στο διάστημα $[0, L]$ και με πυθμένα δυναμικού στο $V = 0$. Την χρονική στιγμή $t = 0$, σωματίδιο μάζας m που βρίσκεται μέσα στο πηγάδι έχει κυματοσυνάρτηση

$$\psi(x, 0) = A \sin^3(k_1 x), \text{ όπου } k_1^2 = 2mE_1/\hbar^2$$

και E_1 η ιδιοενέργεια της βασικής κατάστασης του πηγαδιού.



(α) Την χρονική στιγμή $t = 0$ γίνεται μέτρηση της ενέργειας. Ποιες είναι οι δυνατές τιμές της μέτρησης; Ποιες είναι οι αντίστοιχες πιθανότητες να μετρηθεί η κάθε τιμή;

ΛΥΣΗ: (α) Καταρχήν, για να υπολογίσουμε πιθανότητες πρέπει να κανονικοποιήσουμε την $\psi(x, 0)$, δηλαδή να βρούμε το A από την απαίτηση

$$\int_0^L |\psi(x, 0)|^2 dx = 1.$$

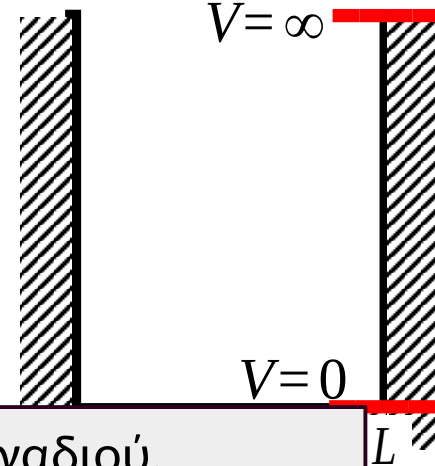
Μετά πρέπει να αναλύσουμε την $\psi(x, 0) = \sum c_n \psi_n$ στην βάση των ιδιοσυναρτήσεων $\psi_n(x)$ του πηγαδιού, δηλαδή να βρούμε τα $c_n = (\psi_n, \psi(x, 0))$ υπολογίζοντας τα σχετικά ολοκληρώματα.

Χρονική Εξέλιξη: Παράδειγμα

Έστω απειρόβαθο πηγάδι ορισμένο στο διάστημα $[0, L]$ και με πυθμένα δυναμικού στο $V = 0$. Την χρονική στιγμή $t = 0$, σωματίδιο μάζας m που βρίσκεται μέσα στο πηγάδι έχει κυματοσυνάρτηση

$$\psi(x, 0) = A \sin^3(k_1 x), \text{ όπου } k_1^2 = 2mE_1/\hbar^2$$

και E_1 η ιδιοενέργεια της βασικής κατάστασης του πηγαδιού.



(α) Την στιγμή $t = 0$ γίνεται μέτρηση της ενέργειας. Ποιες είναι οι δυνατές τιμές της μέτρησης και οι αντίστοιχες πιθανότητες;

Στην περίπτωση αυτή όμως μπορούμε να βρούμε πιο γρήγορα το ανάπτυγμα της $\psi(x, 0)$ στην βάση των ψ_n χρησιμοποιώντας την σχέση

$$\sin(3\theta) = 3\sin(\theta) - 4\sin^3(\theta) \Rightarrow \sin^3(\theta) = [3\sin(\theta) - \sin(3\theta)]/4, (1)$$

και το γεγονός ότι $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x)$, (2) όπου $k_n = \frac{n\pi}{L} = nk_1, n = 1, 2, \dots$

Από τις (1) και (2) και για $\theta = k_1 x$ βρίσκουμε

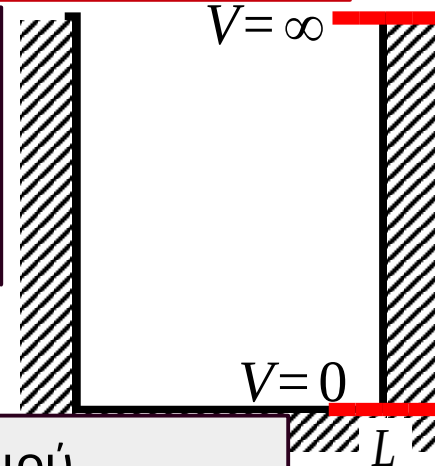
$$\psi(x, 0) = B [3\psi_1(x) - \psi_3(x)], B = A \sqrt{L/32}.$$

Χρονική Εξέλιξη: Παράδειγμα

Έστω απειρόβαθο πηγάδι ορισμένο στο διάστημα $[0, L]$ και με πυθμένα δυναμικού στο $V = 0$. Την χρονική στιγμή $t = 0$, σωματίδιο μάζας m που βρίσκεται μέσα στο πηγάδι έχει κυματοσυνάρτηση

$$\psi(x, 0) = A \sin^3(k_1 x), \text{ όπου } k_1^2 = 2mE_1/\hbar^2$$

και E_1 η ιδιοενέργεια της βασικής κατάστασης του πηγαδιού.



(α) Την στιγμή $t = 0$ γίνεται μέτρηση της ενέργειας. Ποιες είναι οι δυνατές τιμές της μέτρησης και οι αντίστοιχες πιθανότητες;

Από τις σχέσεις $\psi(x, 0) = B [3\psi_1(x) - \psi_3(x)]$ και $(\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}$ βρίσκουμε

$$(\psi(x, 0), \psi(x, 0)) = 1 \Rightarrow B^2 [9(\psi_1, \psi_1) + (\psi_3, \psi_3)] = 1 \Rightarrow B = \sqrt{\frac{1}{10}}.$$

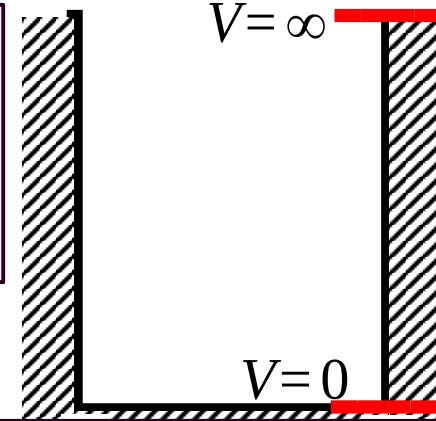
Οι δυνατές τιμές μέτρησης της ενέργειας είναι E_1 και $E_3 = 9E_1$

και οι αντίστοιχες πιθανότητες $P_1 = |c_1|^2 = \left(\frac{3}{\sqrt{10}}\right)^2 = \frac{9}{10}$, $P_3 = |c_3|^2 = \frac{1}{10}$.

Χρονική Εξέλιξη: Παράδειγμα

Έστω απειρόβαθο πηγάδι ορισμένο στο διάστημα $[0, L]$ και με πυθμένα δυναμικού στο $V = 0$. Την χρονική στιγμή $t = 0$, σωματίδιο μάζας m που βρίσκεται μέσα στο πηγάδι έχει κυματοσυνάρτηση

$$\psi(x, 0) = (3\psi_1 - \psi_3) / \sqrt{10}.$$



(β) Την στιγμή $t = 0$ γίνεται μέτρηση της ενέργειας πάνω σε μία συλλογή N σωματιδίων (με $N \gg 1$) που όλα βρίσκονται στην παραπάνω κυματοσυνάρτηση. Ποιο είναι το συνολικό αποτέλεσμα;

Το αποτέλεσμα της παραπάνω πολλαπλής μέτρησης είναι η μέση τιμή της ενέργειας επί τον αριθμό των σωματιδίων, δηλαδή

$$N \langle H \rangle = N (E_1 P_1 + E_3 P_3) = \frac{9N}{10} E_1 + \frac{N}{10} 9 E_1 = \frac{9N}{5} E_1.$$

(γ) Ποια είναι η κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου την στιγμή $t > 0$;

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{9}{10}} e^{-\frac{i E_1 t}{\hbar}} \psi_1 - \sqrt{\frac{1}{10}} e^{-\frac{9i E_1 t}{\hbar}} \psi_3.$$

Συνεχές Φάσμα***

Έχουμε δει ότι ιδιοσυναρτήσεις που αντιστοιχούν σε διακριτό φάσμα είναι τετραγωνικά ολοκληρώσιμες, δηλαδή ισχύει $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx < \infty$.

Ισχύει επίσης η ορθοκανονικότητα: $(\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}$, (1)
όπου δ_{nm} είναι το δέλτα του Kronecker.

Τα παραπάνω ΔΕΝ ισχύουν για τελεστές με συνεχές φάσμα ιδιοτιμών.

Παράδειγμα τελεστή με συνεχές φάσμα είναι η ορμή $-i\hbar \nabla$ με ιδιοσυναρτήσεις τα επίπεδα κύματα $\psi(\mathbf{r}) = N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

Στην περίπτωση συνεχούς φάσματος η (1) λαμβάνει την μορφή:

$$(\psi_a, \psi_{a'}) = \delta(a, a'),$$

όπου a, a' συνεχείς ιδιοτιμές για τις ιδιοσυναρτήσεις $\psi_a, \psi_{a'}$.

Αν $\psi(x) = \int c(a) \psi_a(x) da$, τότε $c(a) = (\psi_a, \psi) = \int (\psi_a, \psi_{a'}) c(a') da' \Rightarrow$

$$\Rightarrow c(a) = \int \delta(a, a') c(a') da'.$$

Τι μπορεί να είναι αυτό το $\delta(a, a')$;

$$c(a) = \int \delta(a, a') c(a') da'. \quad (1)$$

Τι μπορεί να είναι αυτό το $\delta(a, a')$;

Η (1) δίνει $c(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(0, x) c(x) dx$. Έστω $f(x+a) \equiv c(x)$. Είναι τότε

$$f(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(0, x) f(x+a) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(0, y-a) f(y) dy.$$

Άρα ισχύει
 $\delta(a, x) = \delta(x-a)$.

Γενικευμένη συνάρτηση για την οποία ισχύει
 $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a) \varphi(x) dx = \varphi(a)$ για τυχούσα $\varphi(x)$.

Μετασχηματισμός Fourier: $f(k) = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ikx} dx \right] / \sqrt{2\pi}$

Αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier:

$$f(x') = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(k) e^{ikx'} dk \right] / \sqrt{2\pi}$$

$$\text{Δηλαδή } f(x') = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \overbrace{\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x'-x)} dk \right]}^{\delta(x'-x)} dx$$

Συνάρτηση δέλτα του Dirac***

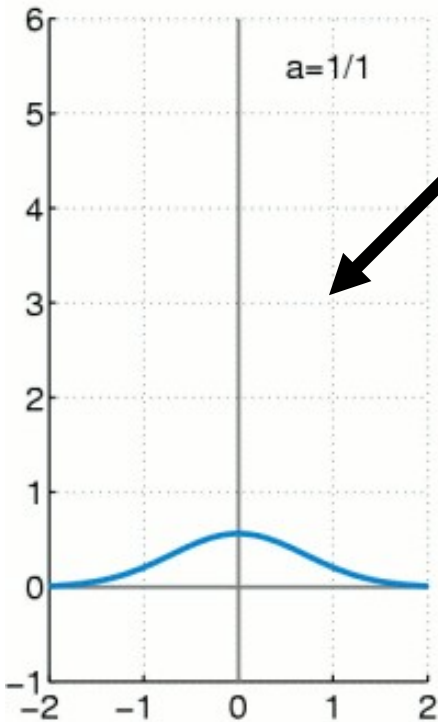
$$c(a) = \int \delta(a, a') c(a') da'. (1)$$

Τι μπορεί να είναι αυτό το $\delta(a, a')$;

Γενικευμένη συνάρτηση για την οποία ισχύει

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a) \varphi(x) dx = \varphi(a)$$
 για τυχούσα συνάρτηση $\varphi(x)$.

Η συνάρτηση δέλτα μπορεί να οριστεί ως το όριο συναρτήσεων.



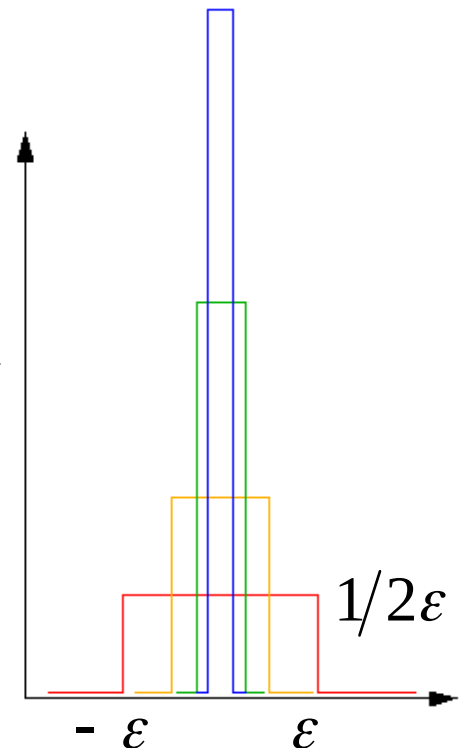
(Wikipedia)

$$\delta(x) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-x^2/a^2} \text{ για } a \rightarrow 0.$$

Άλλες αναπαραστάσεις
 συνάρτησης δέλτα:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx = 2\pi \delta(k).$$

$$\left[\delta(k) = 2 \frac{\sin(kL)}{k}, \text{ για } L \rightarrow +\infty \right]$$



Συνάρτηση δέλτα του Dirac***

Για δύο γενικευμένες συναρτήσεις ισχύει ότι

$$g_1(x) = g_2(x) \Leftrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(x) \varphi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} g_2(x) \varphi(x) dx \text{ για τυχούσα } \varphi(x).$$

Με βάση το παραπάνω προκύπτουν οι κάτωθι ιδιότητες για την $\delta(x - x_0)$:

$$x \delta(x) = 0, (1)$$

$$\delta(\lambda x) = \frac{1}{|\lambda|} \delta(x). (2)$$

$$\text{Γενικότερα } \delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|} \delta(x - x_i), (3)$$

όπου x_i είναι ρίζες της $f(x)$, δηλαδή $f(x_i) = 0$.

$$\text{Παράδειγμα: } \delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x - a) + \delta(x + a)].$$

Συνάρτηση δέλτα του Dirac***

58

$$\text{Παράδειγμα: } \delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x - a) + \delta(x + a)].$$

Απόδειξη:

Έστω ότι $a > 0, \varepsilon \rightarrow 0^+$.

Θα υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα $I = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x^2 - a^2) f(x) dx = I_1 + I_2 + I_3$, όπου

$$I_1 = \int_{-\infty}^{-a+\varepsilon} \delta(x^2 - a^2) f(x) dx, I_2 = \int_{-a+\varepsilon}^{a-\varepsilon} \delta(x^2 - a^2) f(x) dx, I_3 = \int_{a-\varepsilon}^{\infty} \delta(x^2 - a^2) f(x) dx.$$

Για τον υπολογισμό του I_1 κάνουμε την αλλαγή μεταβλητής $y = x^2 - a^2 \Rightarrow$

$$dy = 2x dx \Rightarrow dx = \frac{dy}{2x}, \text{ όπου } x = -\sqrt{y+a^2}. \text{ Με αντικατάσταση βρίσκουμε:}$$

$$I_1 = \int_{+\infty}^{-\varepsilon(2a+\varepsilon)=-\theta} \delta(y) f(-\sqrt{y+a^2}) \left(\frac{-1}{2\sqrt{y+a^2}} \right) dy \Rightarrow$$

$$\Rightarrow I_1 = - \int_{-\theta}^{+\infty} \delta(y) f(-\sqrt{y+a^2}) \left(\frac{-1}{2\sqrt{y+a^2}} \right) dy = \frac{f(-a)}{2a}.$$

Συνάρτηση δέλτα του Dirac***

59

$$\text{Παράδειγμα: } \delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x - a) + \delta(x + a)].$$

Απόδειξη:

Έστω ότι $a > 0$.

Θα υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα $I = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x^2 - a^2) f(x) dx = I_1 + I_2 + I_3$, όπου

$$I_1 = \int_{-\infty}^{-a+\varepsilon} \delta(x^2 - a^2) f(x) dx, I_2 = \int_{-a+\varepsilon}^{a-\varepsilon} \delta(x^2 - a^2) f(x) dx, I_3 = \int_{a-\varepsilon}^{\infty} \delta(x^2 - a^2) f(x) dx.$$

Για τον υπολογισμό του I_3 κάνουμε την αλλαγή μεταβλητής $y = x^2 - a^2 \Rightarrow$

$$dy = 2x dx \Rightarrow dx = \frac{dy}{2x}, \text{ όπου } x = +\sqrt{y+a^2}. \text{ Με αντικατάσταση βρίσκουμε:}$$

$$I_3 = \int_{-\theta}^{\infty} \delta(y) f(\sqrt{y+a^2}) \left(\frac{1}{2\sqrt{y+a^2}} \right) dy = \frac{f(a)}{2a}.$$

Με την αλλαγή μεταβλητής $y = x^2 - a$ το I_2 αποκτά όρια αρνητικά με ολοκληρωτέα συνάρτηση της μορφής $\delta(y) g(y)$. Άρα $I_2 = 0$ (γιατί;)

Συνάρτηση δέλτα του Dirac***

$$\text{Παράδειγμα: } \delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x - a) + \delta(x + a)]. \quad (1)$$

Απόδειξη:

$$\text{Βρήκαμε λοιπόν για } a > 0 \text{ ότι } I = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x^2 - a^2) f(x) dx = \frac{1}{2a} [f(a) + f(-a)]. \quad (2)$$

Είναι όμως και

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\delta(x - a) + \delta(x + a)] f(x) dx = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) f(x) dx + \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x + a) f(x) dx \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2|a|} \int_{-\infty}^{\infty} [\delta(x - a) + \delta(x + a)] f(x) dx = \frac{1}{2|a|} [f(a) + f(-a)]. \quad (3)$$

Αφού οι (2) και (3) ισχύουν για τυχούσα $f(x)$, βρίσκουμε το ζητούμενο (1).

Με παρόμοιο τρόπο γίνεται η απόδειξη για την περίπτωση $a < 0$.

Πρόβλημα ιδιοτιμών θέσης***

Το πρόβλημα ιδιοτιμών για τον τελεστή θέσης παίρνει την μορφή:

$$x \psi_a(x) = a \psi_a(x) \Leftrightarrow (x - a) \psi_a(x) = 0.$$

$$\text{Ισχύει ότι: } x \delta(x) = 0, \text{ ή } (x - a) \delta(x - a) = 0.$$

Άρα ιδιοσυνάρτηση της θέσης είναι η $\psi_a(x) = N \delta(x - a)$.

Για το εσωτερικό γινόμενο δύο ιδιοσυναρτήσεων έχουμε

$$(\psi_a, \psi_{a'}) = N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - a) \delta(x - a') dx = N^2 \delta(a - a').$$

Επειδή όμως για συνεχές φάσμα

$$(\psi_a, \psi_{a'}) = \delta(a - a') \text{ βρίσκουμε } N = \pm 1.$$

Η $\psi_a(x) = \delta(x - a)$ δεν είναι τετραγωνικά ολοκληρώσιμη:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\delta(x - a)|^2 dx = \delta(x - a)|_{x=a} = \delta(0) = +\infty.$$

Σε 3 διαστάσεις [για $\mathbf{r}_0 = (a, b, c)$]: $\psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = N^3 \delta(x - a) \delta(y - b) \delta(z - c)$.

Πρόβλημα ιδιοτιμών ορμής***

Εξίσωση ιδιοτιμών για τον τελεστή της ορμής: $-i\hbar \frac{d\psi_p(x)}{dx} = p\psi_p(x).$ (1)

Λύση της (1) είναι τα επίπεδα κύματα $\psi_p(x) = N e^{ipx/\hbar}.$

Η συνθήκη ορθοκανονικότητας δίνει: $(\psi_p, \psi_{p'}) = \delta(p - p') \Leftrightarrow$

$$N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(p'-p)x/\hbar} dx = \delta(p - p').$$

$$\text{Αλλά } \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x'-x)} dk = \delta(x' - x).$$

Επομένως για $q = (p' - p)/\hbar$ βρίσκουμε $N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iqx} dx = N^2 2\pi \delta(q) = \delta(p - p') \Leftrightarrow$

$$\Leftrightarrow N^2 2\pi \hbar \delta(p' - p) = \delta(p - p') \Leftrightarrow N = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}.$$

$$\text{Άρα } \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}.$$

$$\text{Σε 3 διαστάσεις } \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_x x/\hbar} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_y y/\hbar} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_z z/\hbar} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

$$\text{όπου } \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}.$$

Φορμαλισμός Dirac

Το εσωτερικό γινόμενο δύο διανυσμάτων $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ μπορεί να θεωρηθεί ως γινόμενο πινάκων αν το \mathbf{a} (\mathbf{b}) το θεωρήσουμε διάνυσμα γραμμής (στήλης).

Σε αυτήν την περίπτωση γράφουμε $\mathbf{a}^\dagger \mathbf{b}$, π.χ. $\mathbf{a}^\dagger = [a_x, a_y, a_z]$ και $\mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{bmatrix}$.

Το συζυγές λοιπόν του \mathbf{a} δρα από αριστερά.

Παρομοίως μπορούμε να διακρίνουμε δύο διαφορετικά γενικευμένα διανύσματα στο εσωτερικό γινόμενο κυματοσυναρτήσεων.

Γράφουμε $(\psi, \varphi) \equiv \langle \psi | \varphi \rangle$ χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό του **ket** $|\varphi\rangle$ για το δεξιό μέρος του γινομένου και το σύμβολο **bra** $\langle \psi |$ για το αριστερό.

Είναι λοιπόν $(|\psi\rangle)^\dagger = \langle \psi |$.

Για την μέση τιμή $\langle A \rangle$ γράφουμε $\langle \psi | A | \psi \rangle$ και αντίστοιχα για τα στοιχεία $\langle \psi | A | \varphi \rangle$.

Φορμαλισμός Dirac

Η εξίσωση ιδιοτιμών γράφεται $A|n\rangle = a_n|n\rangle$ και $|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$ με $c_n = \langle n|\psi\rangle$.

$$\text{Είναι ακόμη } A|\psi\rangle = \sum_n c_n a_n|n\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle a_n|n\rangle = \left(\sum_n a_n|n\rangle\langle n| \right) |\psi\rangle,$$

$$\text{δηλαδή } A = \sum_n a_n|n\rangle\langle n|.$$

Ο τελεστής $P_n = |n\rangle\langle n|$ είναι ένας **προβολικός τελεστής**, προβάλλει από μία κυμασυνάρτηση $|\psi\rangle$ την $|n\rangle$ συνιστώσα: $P_n|\psi\rangle = |n\rangle\langle n||\psi\rangle = c_n|n\rangle$.

Η **πληρότητα της βάσης** περιγράφεται από την σχέση $1 = \sum_n |n\rangle\langle n|$.

Για τους προβολικούς τελεστές ισχύει $P_n^2 = P_n$ και $P_m P_n = 0$ για $m \neq n$.

ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΘΕΣΗΣ – ΟΡΜΗΣ

Έως τώρα θεμελιώσαμε την Κβαντομηχανική με βάση την **στατιστική ερμηνεία** της κυματοσυνάρτησης $\psi(x)$ ως πυκνότητα πιθανότητας στον χώρο των θέσεων.

Θα μπορούσε κάποιος να ρωτήσει γιατί δεν περιγράφουμε τη φυσική κατάσταση ενός συστήματος με μία πυκνότητα πιθανότητας ως προς άλλο φυσικό μέγεθος, π.χ. την ορμή.

Δηλαδή γιατί δεν αναζητούμε μια $\psi(p)$ τέτοια ώστε το $|\psi(p)|^2 dp$ να δίνει την πιθανότητα το σωματίδιο να έχει ορμή μεταξύ p και $p+dp$;

Η χρήση του συμβολισμού bra-ket μας δίνει έναν κομψό τρόπο για το πως είναι δυνατό να βρούμε τις $\psi(x)$ και $\psi(p)$ για ένα φυσικό σύστημα.

Έστω $|\psi\rangle$ το ket για μια φυσική κατάσταση. Έστω ακόμη $|x\rangle$ και $|p\rangle$ τα kets για ιδιοκαταστάσεις θέσης και ορμής, αντίστοιχα.

Τότε είναι $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ και $\psi(p) = \langle p|\psi\rangle$.

ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΘΕΣΗΣ

Τότε είναι $\psi(x) = \langle x|\psi \rangle$ και $\psi(p) = \langle p|\psi \rangle$.

Πως προκύπτει η $\psi(p)$ από την $\psi(x)$ (ή ανάποδα);

$$\text{Είναι } \psi(p) = \langle p|\psi \rangle = c(p) = (\psi_p, \psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx} \psi(x) dx = \tilde{\psi}(p),$$

όπου $\tilde{\psi}(p)$ είναι ο μετασχηματισμός Fourier της $\psi(x)$.

Πως προκύπτουν οι μορφές των τελεστών σε μια συγκεκριμένη αναπαράσταση;

Στην αναπαράσταση θέσης ο τελεστής x της θέσης είναι απλά το βαθμωτό μέγεθος x : $x\psi(x) = \langle x|x|\psi \rangle = x\langle x|\psi \rangle = x\psi(x)$.

Πως προκύπτει ο τελεστής της ορμής;

Ζητούμε τα επίπεδα κύματα να είναι ιδιοσυναρτήσεις της ορμής.

ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΟΡΜΗΣ

Στην αναπαράσταση ορμής ο τελεστής \mathbf{p} της ορμής είναι απλά το βαθμωτό μέγεθος p : $p\psi(p) = \langle p | \mathbf{p} | \psi \rangle = p \langle p | \psi \rangle = p\psi(p)$.

Πως προκύπτει ο τελεστής της θέσης;

Ισχύει ασφαλώς η μεταθετική σχέση $[\mathbf{x}, \mathbf{p}] = i\hbar$. (1)

Στην αναπαράσταση θέσης είναι $\mathbf{x} = x$ και $\mathbf{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$.

Επειδή η (1) είναι συμμετρική ως προς \mathbf{x} και \mathbf{p} , έχουμε ότι

στην αναπαράσταση ορμής είναι $\mathbf{p} = p$ και $\mathbf{x} = i\hbar \frac{d}{dp}$.

Ποια είναι η προτιμητέα αναπαράσταση (θέσης ή ορμής);

Η μορφή της Χαμιλτονιανής είναι πιο απλή στην αναπαράσταση θέσης:

Αναπαράσταση θέσης: $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$, ορμής $H = \frac{p^2}{2m} + V\left(i\hbar \frac{d}{dp}\right)$

Πρόβλημα: Κατανομή Ορμών

Η κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου έχει, σε μια ορισμένη στιγμή, τη μορφή $\psi(x) = Ne^{-\gamma|x|}$. Υπολογίστε την πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των ορμών και δείξτε ότι στο 82% των περιπτώσεων οι μετρούμενες ορμές θα είναι μικρότερες (κατ' απόλυτη τιμή) από $\hbar\gamma$.

Από την συνθήκη κανονικοποίησης
$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\gamma|x|} dx = N^2 \left[\int_{-\infty}^0 e^{2\gamma x} dx + \int_0^{\infty} e^{-2\gamma x} dx \right] = 1$$

$$\Rightarrow N = \sqrt{\gamma}.$$

Το πλάτος πιθανότητας στον χώρο των ορμών θα δίνεται από το

$$c(p) \equiv \langle p | \psi \rangle = \langle p | \overbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \langle x| dx}^1 | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p^*(x) \psi(x) dx,$$

όπου $\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ikx}$ με $k \equiv p/\hbar$.

Είναι λοιπόν $c(p) = \frac{\sqrt{\gamma}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{-\gamma|x|} dx \Rightarrow$

$$c(p) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi\hbar}} \left[\int_{-\infty}^0 e^{-ikx + \gamma x} dx + \int_0^{\infty} e^{-ikx - \gamma x} dx \right] = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi\hbar} \frac{2\gamma}{\gamma^2 + k^2}}.$$

Πρόβλημα: Κατανομή Ορμών

Η κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου έχει, σε μια ορισμένη στιγμή, τη μορφή $\psi(x) = Ne^{-\gamma|x|}$. Υπολογίστε την πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των ορμών και δείξτε ότι στο 82% των περιπτώσεων οι μετρούμενες ορμές θα είναι μικρότερες (κατ' απόλυτη τιμή) από $\hbar\gamma$.

$$c(p) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi\hbar}} \left[\int_{-\infty}^0 e^{-ikx + \gamma x} dx + \int_0^{\infty} e^{-ikx - \gamma x} dx \right] = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi\hbar} \frac{2\gamma}{\gamma^2 + k^2}}.$$

Επομένως για την πυκνότητα πιθανότητας στον χώρο των ορμών έχουμε

$$P(p) \equiv |c(p)|^2 = \frac{2\gamma^3}{\pi\hbar} \frac{1}{(\gamma^2 + k^2)^2}.$$

Η ολική πιθανότητα για να έχουμε μέτρηση ορμής κάτω από το $\hbar\gamma$ είναι

$$P(|p| \leq \hbar\gamma) \equiv \int_{-\hbar\gamma}^{\hbar\gamma} P(p) dp = \int_{-\gamma}^{\gamma} \frac{2\gamma^3}{\pi\hbar} \frac{1}{(\gamma^2 + k^2)^2} \hbar dk = \dots = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \approx 0,82. (\acute{o}.\epsilon.\delta.)$$

$$\left(\text{Είναι } \int \frac{dx}{(1+x^2)^2} = \frac{1}{2} \left[\frac{x}{1+x^2} + \tan^{-1} x \right] \right).$$

Μετατιθέμενοι Τελεστές

Δύο κβαντομηχανικοί τελεστές (πίνακες) μπορούν να **διαγωνοποιηθούν ταυτόχρονα** τότε και μόνον τότε όταν μετατίθενται, δηλαδή όταν $[A, B] = 0$.

Έστω ότι οι A και B μπορούν να διαγωνοποιηθούν ταυτόχρονα, δηλαδή έχουν κοινά ιδιοδιανύσματα (ιδιοσυναρτήσεις) ψ_n . Είναι τότε:

Για τυχούσα $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ έχουμε

$$AB\psi = A \sum_n c_n B\psi_n = \sum_n b_n c_n A\psi_n = \sum_n b_n a_n c_n \psi_n = BA\psi \Leftrightarrow [A, B] = 0$$

Παράδειγμα: Ο τελεστής της ορμής $-i\hbar \frac{d}{dx}$ μετατίθεται με τον τελεστή της ελεύθερης Χαμιλτονιανής $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$. Άρα οι ιδιοσυναρτήσεις της ορμής (τα επίπεδα κύματα $\psi_p(x) = e^{ipx/\hbar}$) είναι ιδιοσυναρτήσεις και της H_0 .

Είναι $[x, p] = i\hbar$, άρα θέση και ορμή δεν έχουν κοινές ιδιοσυναρτήσεις.

Αρχή Αβεβαιότητας

Το γινόμενο των αβεβαιοτήτων δύο φυσικών μεγεθών δεν μπορεί να γίνει μικρότερο από το ήμισυ της απόλυτης μέσης τιμής του μεταθέτη τους.

Δηλαδή για $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ και $\Delta B = \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2}$ ισχύει

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle| \quad (1).$$

Έχουμε δει ότι είναι $[x, p] = i\hbar$. Άρα $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ (2).

Η (2) αποτελεί την πολύ γνωστή
σχέση αβεβαιότητας (ή απροσδιοριστίας) του Heisenberg.

Είναι αδύνατη η ταυτόχρονη μέτρηση δύο φυσικών μεγεθών που δεν μετατίθενται. Με αυτή την έννοια τα μεγέθη είναι ασυμβίβαστα.

Διατηρήσιμα μεγέθη

Χρονική εξέλιξη μέσης τιμής: $i\hbar \frac{d\langle A \rangle}{dt} = \langle [A, H] \rangle$,

αν το μέγεθος A δεν εξαρτάται από τον χρόνο, δηλαδή είναι $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$

Απόδειξη: Είναι $i\hbar \frac{d\langle A \rangle}{dt} = i\hbar \frac{d}{dt} (\psi, A\psi) = i\hbar \left(\frac{d\psi}{dt}, A\psi \right) + i\hbar \left(\psi, A \frac{d\psi}{dt} \right)$.

Από την εξίσωση Schroedinger $H\psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt} \Rightarrow \frac{d\psi}{dt} = \frac{H\psi}{i\hbar}$

Επομένως βρίσκουμε $i\hbar \frac{d\langle A \rangle}{dt} = i\hbar \left(\frac{H\psi}{i\hbar}, A\psi \right) + i\hbar \left(\psi, A \frac{H\psi}{i\hbar} \right) \Rightarrow$

$\Rightarrow i\hbar \frac{d\langle A \rangle}{dt} = i\hbar \left(\psi, \frac{H}{-i\hbar} A\psi \right) + i\hbar \left(\psi, A \frac{H\psi}{i\hbar} \right) = (\psi, [A, H]\psi) = \langle [A, H] \rangle$

Αν $[A, H] = 0$ τότε $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0$ και το μέγεθος **διατηρείται** (είναι **αναλλοίωτο**).

Εξίσωση συνέχειας

Στον Ηλεκτρομαγνητισμό υπάρχει η λεγόμενη **εξίσωση συνέχειας**

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (1)$$

που εκφράζει τη τοπική διατήρηση φορτίου, αφού

από το νόμο του Gauss έχουμε $\frac{d}{dt} \int_V \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int_V (-\nabla \cdot \mathbf{j}) d\mathbf{r} = -\oint_{S_V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$,

όπου \mathbf{j} είναι η πυκνότητα ρεύματος φορτίου.

Ότι φορτίο χάνεται από έναν όγκο ισούται με το φορτίο που περνάει από το σύνορο που ορίζει τον όγκο.

Αυτή η τοπική διατήρηση φορτίου συνδέεται με την συνολική διατήρηση φορτίου στο σύμπαν:

$$Q(t) = \int_{\text{σύμπαν}} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \text{σταθερό} = \text{ανεξάρτητο χρόνου}$$

Κβαντομηχανική εξίσωση συνέχειας

Και στην Κβαντομηχανική υπάρχει μία ποσότητα η οποία διατηρείται συνολικά, η ολική πιθανότητα $\int \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) dr$.

Για $P(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t)$ αναρωτιόμαστε εάν υπάρχει μέγεθος \mathbf{j}

$$\text{τέτοιο ώστε } \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (1).$$

$$\text{Είναι: } \frac{\partial P}{\partial t} = \dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi} = \frac{1}{-i\hbar} (H\psi^*) \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* (H\psi).$$

$$\text{Για } H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \text{ προκύπτει } \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\hbar}{2mi} [(\nabla^2 \psi^*) \psi - \psi^* (\nabla^2 \psi)] \quad (2).$$

Αν ορίσουμε $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\nabla \psi) - (\nabla \psi^*) \psi]$ τότε προκύπτει η (1), αφού

$$\nabla \cdot [\psi^* (\nabla \psi) - (\nabla \psi^*) \psi] = (\nabla \psi^*) \cdot (\nabla \psi) + \psi^* \nabla^2 \psi - (\nabla \psi) \cdot (\nabla \psi^*) - \psi \nabla^2 \psi^*$$

Το μέγεθος $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ ονομάζεται **ρεύμα πυκνότητας πιθανότητας**.

Ρεύμα πυκνότητας πιθανότητας

Ρεύμα πυκνότητας πιθανότητας: $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\nabla \psi) - (\nabla \psi^*) \psi]$

Για επίπεδο κύμα είναι $\psi(x) = Ae^{ikx}$ και βρίσκουμε

$$j_x(x, t) \equiv \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\nabla_x \psi) - (\nabla_x \psi^*) \psi] = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (ik\psi) - (-ik\psi^*) \psi] \Rightarrow$$

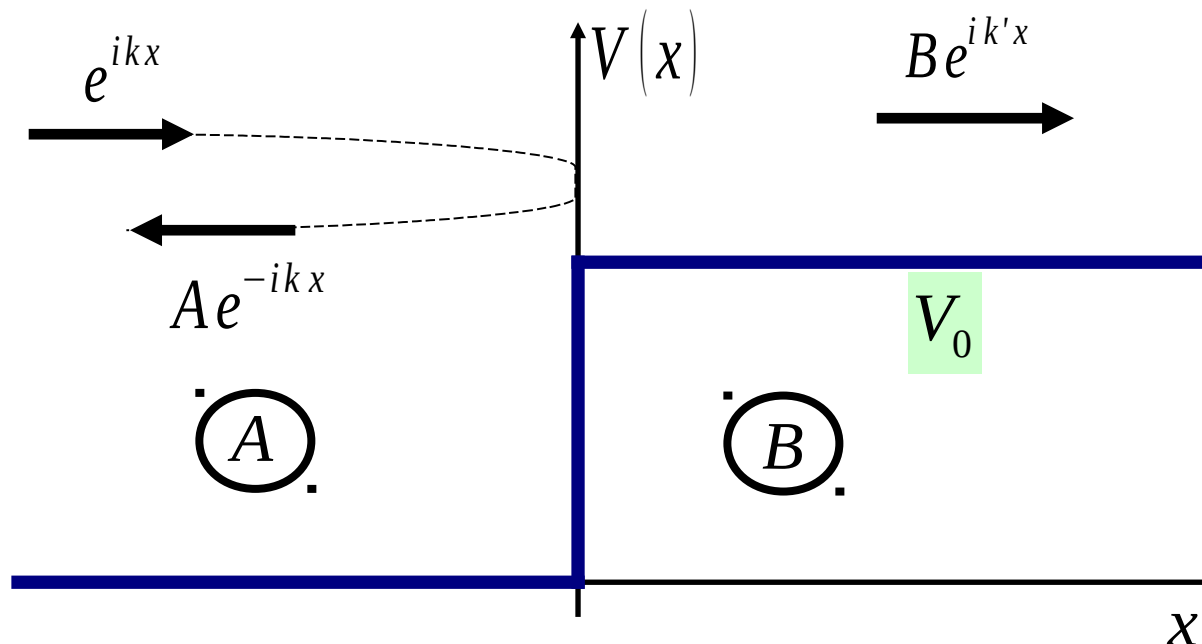
$$\Rightarrow j_x(x, t) = \frac{\hbar k |A|^2}{m} = |A|^2 v,$$

όπου $v \equiv \frac{\hbar k}{m}$ είναι η ταχύτητα.

Για πραγματική συνάρτηση $\psi(x)$ βρίσκουμε

$$j_x(x, t) \equiv \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\nabla_x \psi) - (\nabla_x \psi^*) \psi] = \frac{\hbar}{2mi} [\psi (\nabla_x \psi) - (\nabla_x \psi) \psi] = 0.$$

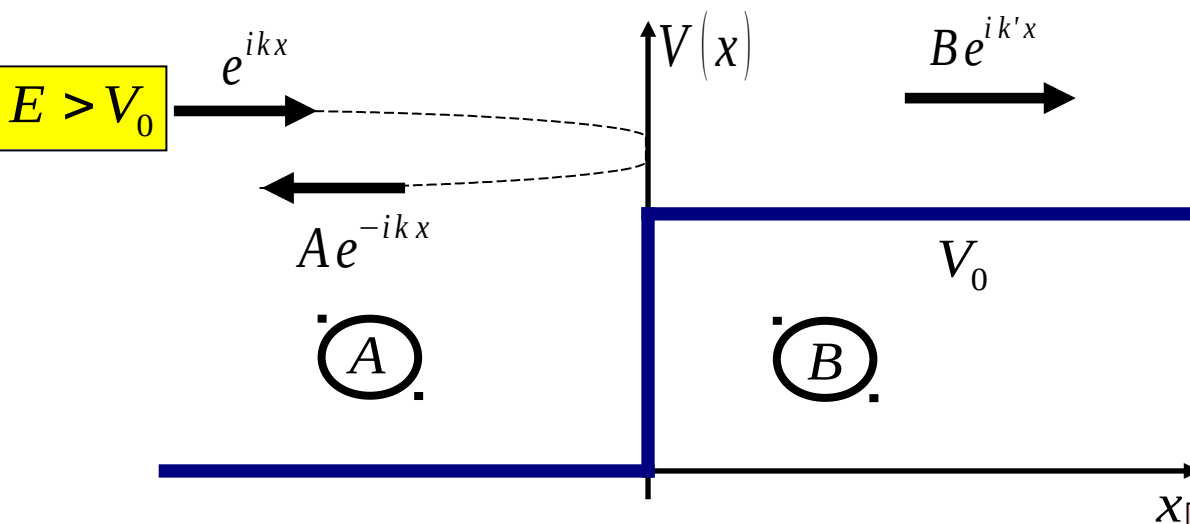
Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού



Σε **κάθε** περιοχή σταθερού δυναμικού οι λύσεις της εξίσωσης Schroedinger είναι **επίπεδα κύματα** της μορφής e^{ikx} με κυματόνυσμα k που εξαρτάται από την στάθμη του δυναμικού.

$$\frac{p^2}{2m} + V(x) = E \Rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \tilde{V} = E \Rightarrow k = \sqrt{2m(E - \tilde{V})}/\hbar, \text{ με } \tilde{V} = 0 \text{ ή } V_0.$$

Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού



Περιοχή A: Εξίσωση

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi = 0$$

Λύση: $(k = \sqrt{2mE}/\hbar)$

$$\psi_A(x) = e^{ikx} + Ae^{-ikx}.$$

Περιοχή B: Εξίσωση $\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_0] \psi = 0.$

Λύση: $(k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar)$

$$\psi_B(x) = Be^{ik'x}.$$

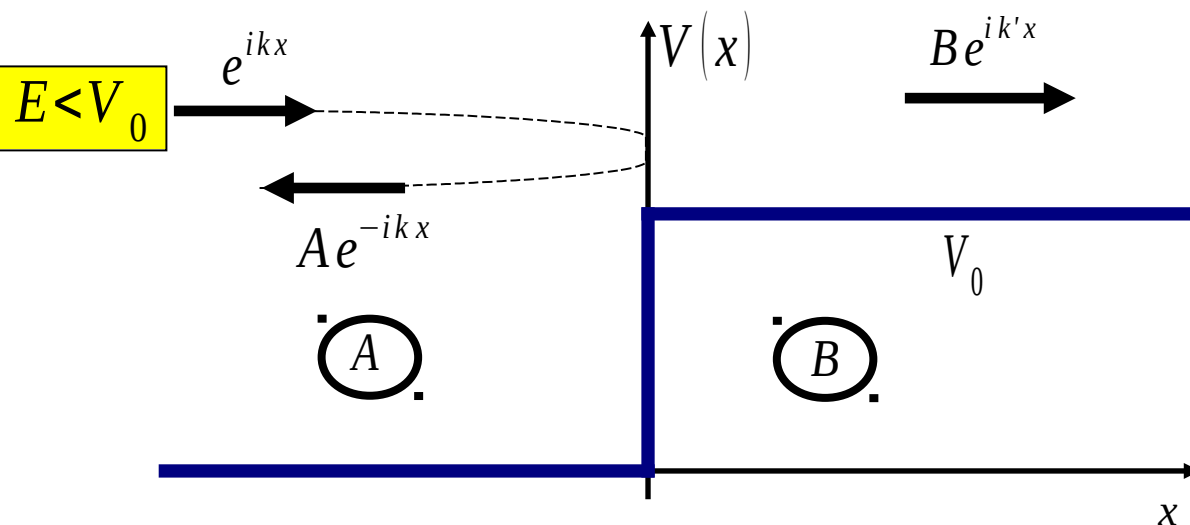
Η λύση για το συνολικό δυναμικό προκύπτει από την απαίτηση η λύση να είναι **συνεχής και διαφορίσιμη** στο σκαλοπάτι ($x=0$):

$$\psi_A(x=0) = \psi_B(x=0), \psi'_A(x=0) = \psi'_B(x=0), \text{ και τελικά}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 + A = B \\ k(1 - A) = k'B \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$A = \frac{k - k'}{k + k'}, \quad B = \frac{2k}{k + k'}.$$

Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού



Περιοχή A: Εξίσωση

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi = 0$$

Λύση: $(k = \sqrt{2mE}/\hbar)$

$$\psi_A(x) = e^{ikx} + Ae^{-ikx}.$$

$$k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar = i\gamma$$

$$\psi_B(x) = Be^{-\gamma x}.$$

Περιοχή B:

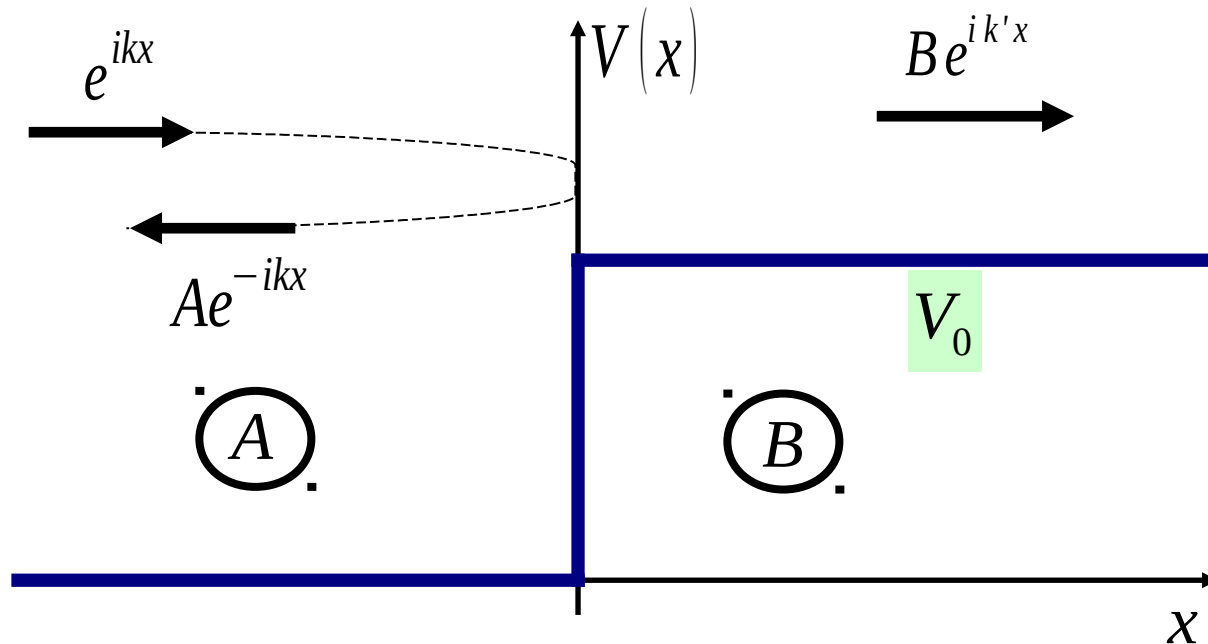
Εξίσωση $\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_0] \psi = 0.$

Η λύση για το συνολικό δυναμικό προκύπτει από την απαίτηση η λύση να είναι συνεχής και διαφορίσιμη στο σκαλοπάτι ($x=0$):

$$\psi_A(x=0) = \psi_B(x=0), \psi'_A(x=0) = \psi'_B(x=0), \text{ και τελικά}$$

$$A = \frac{k - i\gamma}{k + i\gamma}, \quad B = \frac{2k}{k + i\gamma}$$

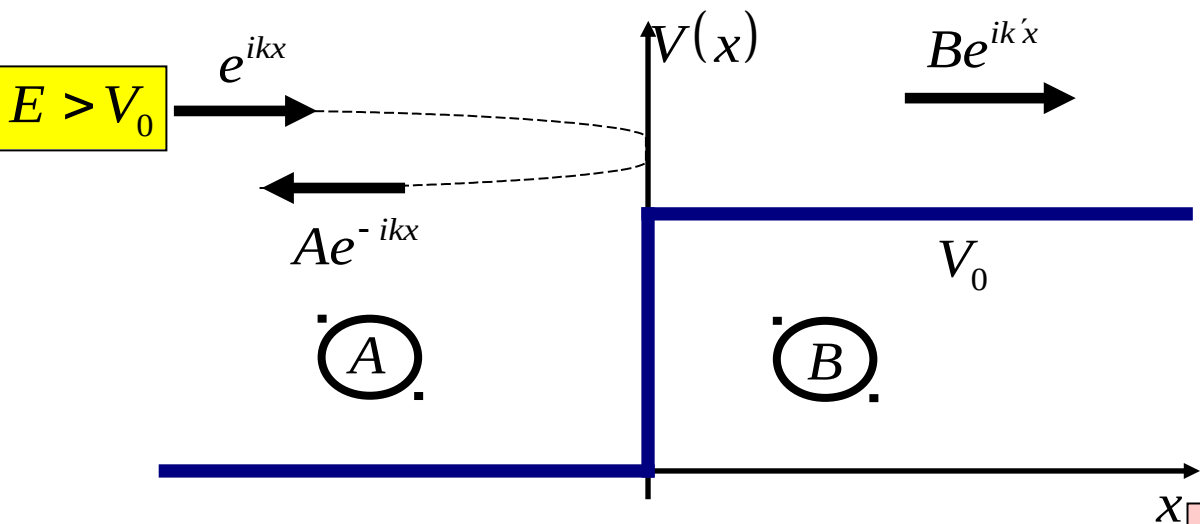
Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού



Ο συντελεστής ανακλαστικότητας ορίζεται ως $R = \frac{|j_{\text{ανακλώμενο}}|}{|j_{\text{προσπίπτον}}|}$.

Ο συντελεστής διέλευσης ορίζεται ως $T = \frac{|j_{\text{διερχόμενο}}|}{|j_{\text{προσπίπτον}}|}$.

Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού



Περιοχή A: Εξίσωση

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi = 0$$

Λύση: $(k = \sqrt{2mE}/\hbar)$

$$\psi_A(x) = e^{ikx} + Ae^{-ikx}.$$

Περιοχή B: Εξίσωση $\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_0] \psi = 0.$

Λύση: $(k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar)$

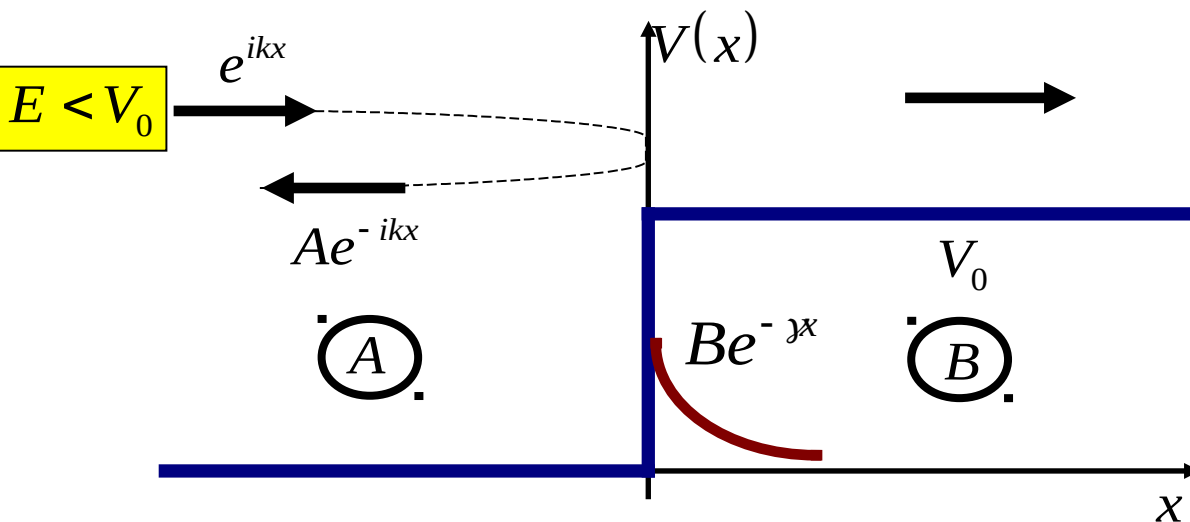
$$\psi_B(x) = Be^{ik'x}.$$

$$\psi_A(x=0) = \psi_B(x=0), \psi'_A(x=0) = \psi'_B(x=0) \Rightarrow A = \frac{k - k'}{k + k'}, B = \frac{2k}{k + k'}.$$

$$|j_{\text{προσπίπτον}}| = \frac{\hbar k}{m}, |j_{\text{ανακλώμενο}}| = |A|^2 \frac{\hbar k}{m}, |j_{\text{διερχόμενο}}| = |B|^2 \frac{\hbar k'}{m}$$

Άρα συντελεστής ανάκλασης $R = |A|^2$ και διέλευσης $T = \frac{k'}{k} |B|^2$ με $R + T = 1.$

Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού



Περιοχή A: Εξίσωση

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi = 0$$

Λύση: $(k = \sqrt{2mE}/\hbar)$

$$\psi_A(x) = e^{ikx} + Ae^{-ikx}.$$

$$k' = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar = i\gamma$$

$$\psi_B(x) = Be^{-\gamma x}.$$

Περιοχή B:

Εξίσωση $\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_0] \psi = 0.$

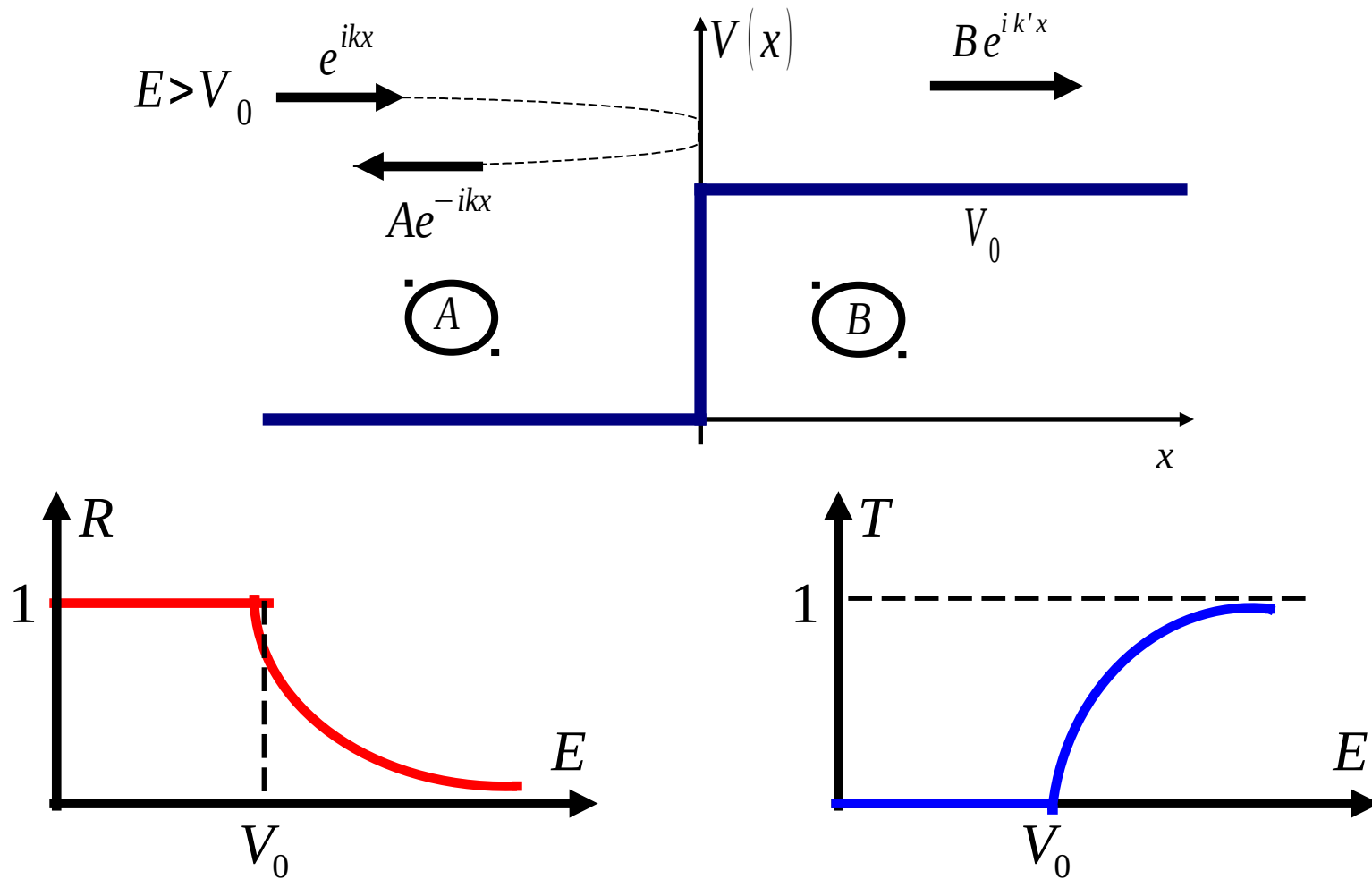
$$\psi_A(x=0) = \psi_B(x=0), \psi'_A(x=0) = \psi'_B(x=0) \Rightarrow$$

$$A = \frac{k - i\gamma}{k + i\gamma}, B = \frac{2k}{k + i\gamma}.$$

$$|j_{\text{προσπίπτον}}| = \frac{\hbar k}{m}, |j_{\text{ανακλώμενο}}| = |A|^2 \frac{\hbar k}{m} = \frac{\hbar k}{m}, |j_{\text{διερχόμενο}}| = 0.$$

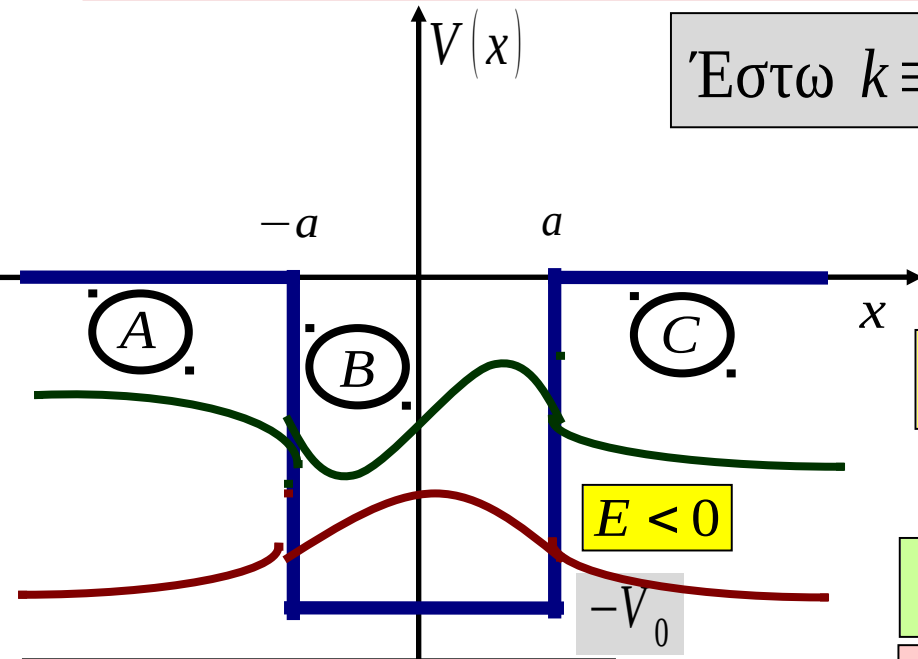
Άρα συντελεστής ανάκλασης $R=1$ και διέλευσης $T=0$ με $R+T=1$.

Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού



Ενώ στην κλασσική περίπτωση η ανακλαστικότητα μηδενίζεται για $E > V_0$, στην κβαντική μηχανική είναι δυνατόν να έχουμε ανάκλαση.

Τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού



Έστω $k \equiv \sqrt{2m(E+V_0)/\hbar^2}$ και $\gamma \equiv \sqrt{-2mE/\hbar^2}$.

Διακρίνουμε δύο τύπους λύσεων :

1) Άρτιες λύσεις

$$\psi_A = A e^{\gamma x}, \psi_B = B \cos kx, \psi_C = A e^{-\gamma x}$$

2) Περιττές λύσεις

$$\psi_A = A e^{\gamma x}, \psi_B = B \sin kx, \psi_C = -A e^{-\gamma x}.$$

Συνοριακές Συνθήκες
(άρτιες λύσεις)

$$\psi_B(a) = \psi_C(a) \Rightarrow B \cos ka = A e^{-\gamma a}. \quad (1)$$

$$\psi'_B(a) = \psi'_C(a) \Rightarrow -B k \sin ka = -\gamma A e^{-\gamma a}. \quad (2)$$

Από τις (1) και (2) προκύπτει η εξίσωση που δίνει τις **ιδιοενέργειες** :

$$\tan ka = \frac{\gamma}{k} \quad (3).$$

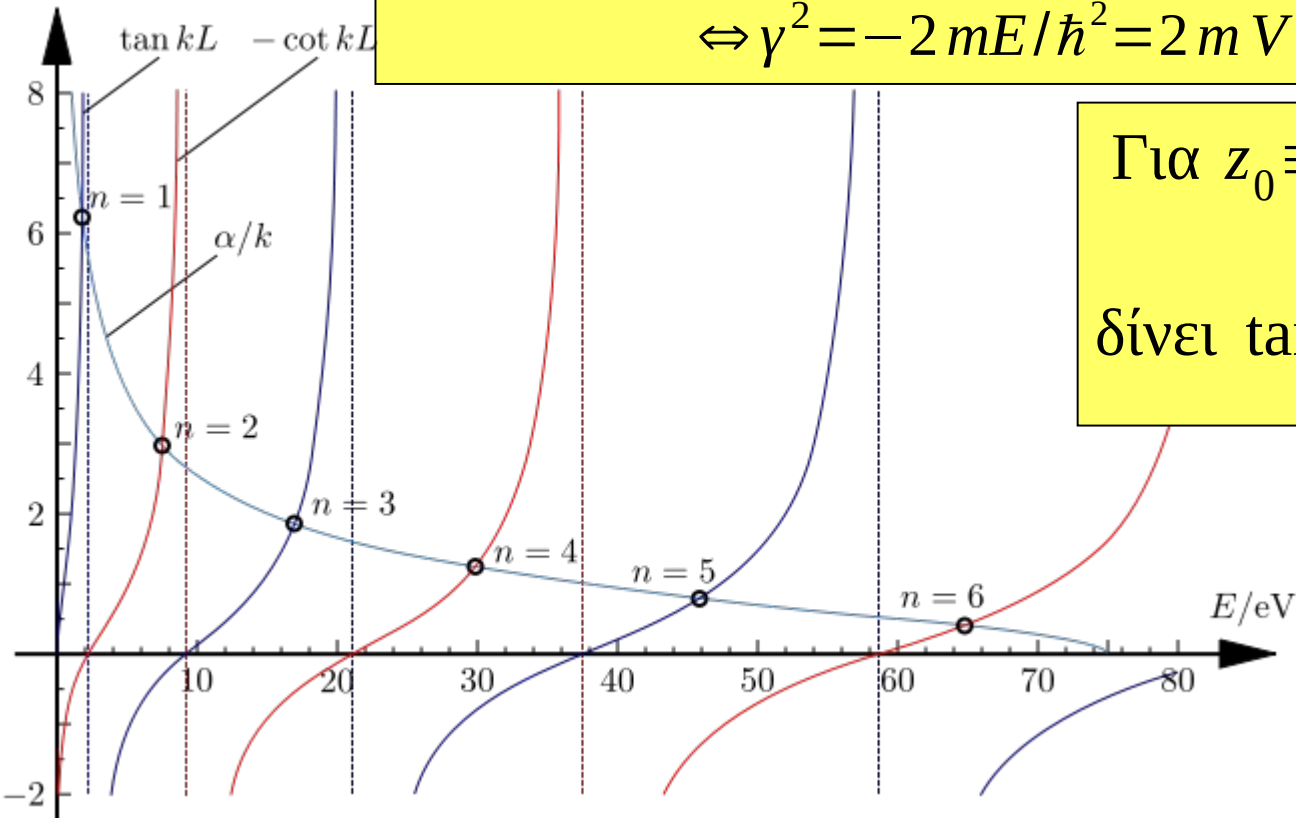
Η εξίσωση (3) μπορεί να λυθεί αριθμητικά ή γραφικά.

Για τις περιττές λύσεις βρίσκουμε την εξίσωση: $\cot ka = -\gamma/k$ (4).

Τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού

Οι εξισώσεις ιδιοτιμών $\tan ka = \frac{\gamma}{k}$ (3), $\cot ka = -\frac{\gamma}{k}$ (4), $k = \sqrt{\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}}$.

Για $z = ka$ είναι $k = z/a \Leftrightarrow k^2 = z^2/a^2 \Leftrightarrow 2m(V_0 + E)/\hbar^2 = z^2/a^2$
 $\Leftrightarrow \gamma^2 = -2mE/\hbar^2 = 2mV_0/\hbar^2 - z^2/a^2$



Για $z_0 \equiv \sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2}$ η (3)
 δίνει $\tan z = \sqrt{\frac{\gamma^2 a^2}{k^2 a^2}} = \sqrt{\frac{z_0^2 - z^2}{z^2}}$

Ο αριθμός των διακριτών λύσεων είναι $N = \left[\frac{2z_0}{\pi} \right] + 1$.

Τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού

Σε αυτήν την περίπτωση

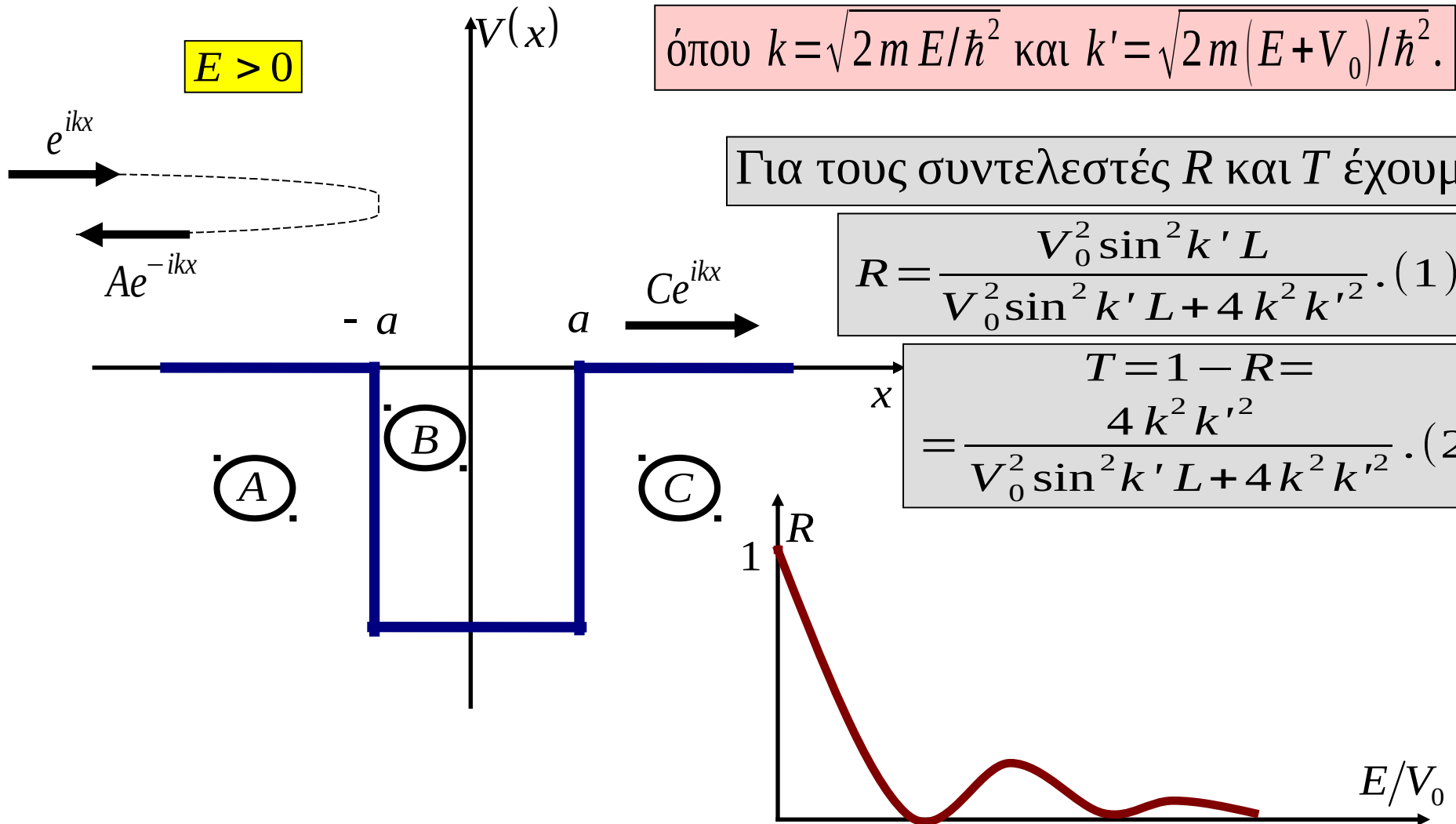
$$\psi_A = e^{ikx} + Ae^{-ikx}, \psi_B = B_+ e^{ik'x} + B_- e^{-ik'x}, \psi_C = Ce^{ikx}$$

όπου $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ και $k' = \sqrt{2m(E+V_0)/\hbar^2}$.

Για τους συντελεστές R και T έχουμε

$$R = \frac{V_0^2 \sin^2 k' L}{V_0^2 \sin^2 k' L + 4k^2 k'^2} \cdot (1)$$

$$T = 1 - R = \frac{4k^2 k'^2}{V_0^2 \sin^2 k' L + 4k^2 k'^2} \cdot (2)$$



Ατομικές Μονάδες

Συχνά στην επίλυση προβλημάτων κβαντομηχανικής χρησιμοποιούμε τις λεγόμενες ατομικές (ή φυσικές) μονάδες $\hbar = m = \omega = 1$ για να απλουστεύσουμε τους σχετικούς τύπους.

Εάν θέλουμε μπορούμε πάντα να επαναφέρουμε τις ποσότητες \hbar , m , ω στα τελικά αποτελέσματα φτιάχνοντας από αυτές τις κατάλληλες διαστάσεις για συγκεκριμένα μεγέθη.

Π.χ, ο κατάλληλος συνδυασμός των \hbar , m και ω με διαστάσεις μήκους είναι ο $\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ (αφού $\left(\frac{[\hbar]}{[L]}\right)^2 / [m] = [\hbar\omega] \Rightarrow [L] = \left[\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\right]$).

Αρμονικός Ταλαντωτής

Δυναμική ενέργεια αρμονικού ταλαντωτή:

$$F = -\frac{dV_{osc}}{dx} = -kx \Rightarrow V_{osc}(x) = \frac{1}{2} kx^2$$

Η μορφή $V_{osc}(x) = \frac{1}{2} kx^2$ αποτελεί μία **καλή προσέγγιση** γύρω από κάθε **σημείο ισορροπίας** ενός φυσικού συστήματος.

Για τυχούσα $V(x) = V(0) + V'(0)x + \frac{1}{2} V''(0)x^2 + \dots$

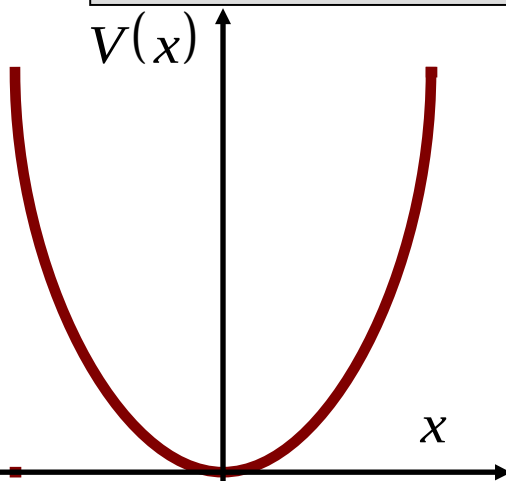
Επειδή σε σημείο ισορροπίας είναι $V'(0) = 0$,
προκύπτει ότι $V(x) \approx +\frac{1}{2} V''(0)x^2$.

Υψηλότεροι όροι στο ανάπτυγμα Taylor γεννούν αναρμονικότητα.

Αρμονικός Ταλαντωτής

$$\text{Χαμιλτονιανή: } H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

$$\text{Εξίσωση Schroedinger: } \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right) \psi = E\psi \quad (1)$$



Η μορφή της (1) απλοποιείται στο λεγόμενο φυσικό σύστημα μονάδων ($\hbar = m = \omega = 1$):

$$\psi'' + (2E - x^2)\psi = 0. \quad (2)$$

Ποια είναι η ασυμπτωτική συμπεριφορά;

Για $x \rightarrow +\infty$ η (2) δίνει $\psi'' - x^2\psi = 0$ και αναζητούμε λύση $\psi(x) = x^m e^{-x^2/2}$.

$$\text{Είναι } \psi' = (-x^{m+1} + mx^{m-1}) e^{-x^2/2} \underset{x \rightarrow \infty}{\approx} -x^{m+1} e^{-x^2/2} \Rightarrow$$

$$\psi'' = [x^{m+2} + (m+1)x^m] e^{-x^2/2} \underset{x \rightarrow \infty}{\approx} x^2\psi, \text{ ό.έ.δ}$$

Αρμονικός Ταλαντωτής

Αναζητούμε λύση του αρμονικού ταλαντωτή: $\psi(x) = e^{-x^2/2} H(x)$.

Αντικαθιστώντας στην $\psi'' + (2E - x^2)\psi = 0$ βρίσκουμε την

$$\text{εξίσωση για } H(x): H'' - 2xH' + (2E - 1)H = 0. (3)$$

βαθμός -2

βαθμός 0

βαθμός 0

Η (3) είναι μία **διβάθμια** συνήθης διαφορική εξίσωση, άρα και **ακριβώς επιλύσιμη** μέσω μιας δυναμοσειράς $H(x)$.

Αντικατάσταση της $H(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n x^n$ στην (3) δίνει

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n [n(n-1)x^{n-2} - 2nx^n + (2E-1)x^n] = 0 \Leftrightarrow$$

Αρμονικός Ταλαντωτής

$$\text{Έχουμε λοιπόν } \sum_{n=0}^{\infty} C_n \left[n(n-1)x^{n-2} - 2nx^n + (2E-1)x^n \right] = 0. \quad (1)$$

Στο πρώτο άθροισμα $\sum_{n=0}^{\infty} C_n n(n-1)x^{n-2}$ κάνουμε αλλαγή μεταβλητής $k \stackrel{\text{def}}{=} n-2$

$$\text{και έτσι βρίσκουμε } \sum_{n=0}^{\infty} C_n n(n-1)x^{n-2} = \sum_{k=-2}^{\infty} C_{k+2}(k+2)(k+1)x^k.$$

Επειδή $(k+2)(k+1)=0$ για $k=-2, -1$, βρίσκουμε $\sum_{n=0}^{\infty} C_n n(n-1)x^{n-2} = \sum_{k=0}^{\infty} C_{k+2}(k+2)(k+1)x^k.$

Το k όμως, όπως και το n , είναι βουβος δείκτης άθροισης, άρα

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n n(n-1)x^{n-2} = \sum_{n=0}^{\infty} C_{n+2}(n+2)(n+1)x^n.$$

$$\text{Έτσι η (1) δίνει } \sum_{n=0}^{\infty} x^n \left[(n+2)(n+1)C_{n+2} - 2nC_n + (2E-1)C_n \right] = 0$$

και για να ισχύει αυτό $\forall x$, πρέπει

$$(n+2)(n+1)C_{n+2} - 2nC_n + (2E-1)C_n = 0.$$

Αρμονικός Ταλαντωτής

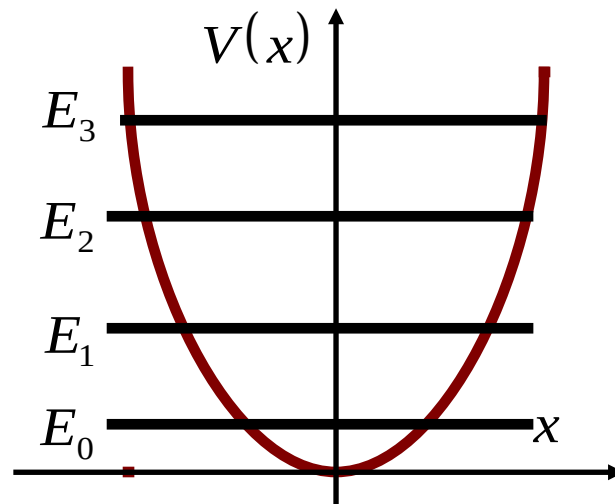
$$C_{n+2} = C_n \frac{2n+1-2E}{(n+2)(n+1)} \quad (4).$$

Συνθήκη τερματισμού
δυναμοσειράς $2n+1-2E=0$.

Η δυναμοσειρά πρέπει να τερματίζεται για να μην χαλάει η ασυμπτωτική συμπεριφορά $e^{-x^2/2}$.

$$\text{Ιδιοτιμές ενέργειας } E_n = \frac{1}{2} + n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n=0,1,2,\dots$$

Οι ιδιοενέργειες είναι ισαπέχουσες με βήμα $\hbar \omega$.



Πολυώνυμα Hermite – Κυματοσυναρτήσεις

Η $C_{n+2} = C_n \frac{2n+1-2E}{(n+2)(n+1)}$ είναι μία **αναδρομική σχέση** που καθορίζει πλήρως την δυναμοσειρά για δεδομένο $E_n = n+1/2$.

Τα πολυώνυμα που προκύπτουν ονομάζονται **πολυώνυμα Hermite**.

Μερικά πολυώνυμα Hermite:

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x$$

$$H_2(x) = -2(1 - 2x^2)$$

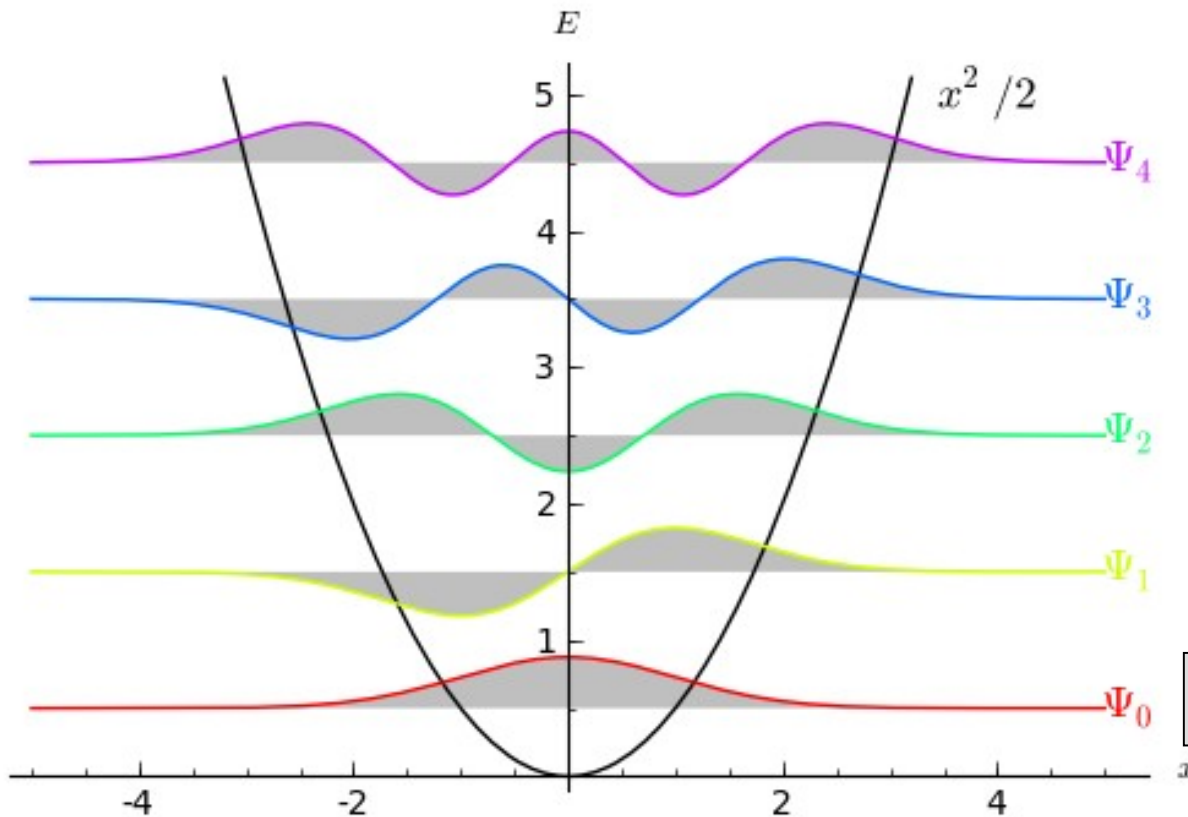
$$H_3(x) = -12\left(x - \frac{2}{3}x^3\right)$$

Οι κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις (με τις σωστές διαστάσεις):

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar 2^{2n} (n!)^2} \right)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right] H_n \left[\left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} x \right]$$

Πολυώνυμα Hermite – Κυματοσυναρτήσεις

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar 2^{2n} (n!)^2} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right] H_n \left[\left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} x \right]$$



4 κόμβοι

3 κόμβοι

2 κόμβοι

1 κόμβος

Κανέναν κόμβος

Αλγεβρική λύση

Η Χαμιλτονιανή του αρμονικού ταλαντωτή μπορεί να γραφτεί:

$$H = \frac{1}{2} (x^2 + p^2) = \frac{x-ip}{\sqrt{2}} \frac{x+ip}{\sqrt{2}} - i \frac{xp - px}{2} = N + \frac{1}{2},$$

όπου $N = a^\dagger a$, $a = \frac{x+ip}{\sqrt{2}}$ και $a^\dagger = \frac{x-ip}{\sqrt{2}}$ ο συζυγής του a .

Για τον μεταθέτη $[a, a^\dagger]$ βρίσκουμε: $[a, a^\dagger] = \frac{1}{2} [x+ip, x-ip] \Rightarrow$

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2} (-i[x, p] + i[p, x]) = \frac{1}{2} [-i\hbar + i(-\hbar)] = 1 \quad (1).$$

Είναι ακόμη $[N, a^\dagger] = [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger a a^\dagger - a^\dagger a^\dagger a = a^\dagger [a, a^\dagger] = a^\dagger, (2)$

και $[N, a] = [a^\dagger a, a] = a^\dagger a a - a a^\dagger a = -[a, a^\dagger] a = -a. (3)$

Αλγεβρική λύση

$$\text{Είναι ακόμη } [N, a^\dagger] = [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger a a^\dagger - a^\dagger a^\dagger a = a^\dagger [a, a^\dagger] = a^\dagger, \quad (2)$$

$$\text{και } [N, a] = [a^\dagger a, a] = a^\dagger a a - a a^\dagger a = -[a, a^\dagger] a = -a. \quad (3)$$

$$\text{Από την (2) προκύπτει } [H, a^\dagger] |n\rangle = a^\dagger |n\rangle \Leftrightarrow H a^\dagger |n\rangle - a^\dagger E_n |n\rangle = a^\dagger |n\rangle$$

$$\Leftrightarrow H a^\dagger |n\rangle = (E_n + 1) (a^\dagger |n\rangle) \quad (4). \quad \text{Η (4) δείχνει ότι } a^\dagger |n\rangle = C |n+1\rangle.$$

Δηλαδή ο τελεστής a^\dagger είναι ένας τελεστής αναβίβασης που μας πάει από την κατάσταση $|n\rangle$ στην $|n+1\rangle$.

Παρομοίως προκύπτει ότι ο τελεστής a είναι ένας τελεστής καταβίβασης που μας πάει από την κατάσταση $|n\rangle$ στην $|n-1\rangle$.

Από την (4) βρίσκουμε τις ιδιοενέργειες $E_n = n + E_0$, όπου E_0 είναι η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης.

$$\text{Με βάση τα παραπάνω έχουμε } E_0 = \frac{1}{2}, \quad E_n = n + \frac{1}{2} \quad \text{και} \quad N |n\rangle = n |n\rangle$$

Αλγεβρική λύση

Για την βασική κατάσταση είναι $\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-x^2/2}$.

$$\text{Έχουμε λοιπόν } a\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(x+ip) \left[\frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-x^2/2} \right] = \frac{1}{\sqrt[4]{4\pi}} \left(x + \frac{d}{dx} \right) [e^{-x^2/2}] =$$

$$\Rightarrow a\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{4\pi}} [x e^{-x^2/2} + (-x) e^{-x^2/2}] = 0 \quad \text{Αλλιώς: } a|0\rangle = 0$$

Οι κυματοσυναρτήσεις υψηλότερων σταθμών μπορούν να προκύψουν από την δράση του τελεστή αναβίβασης a^\dagger πάνω στην $|0\rangle$: $a^\dagger|n\rangle = c_n|n+1\rangle$.

Προσδιορισμός του c_n : $a^\dagger|n\rangle = c_n|n+1\rangle \Rightarrow |c_n|^2 = \|a^\dagger|n\rangle\|^2 = (a^\dagger|n\rangle)^\dagger (a^\dagger|n\rangle)$.

Άρα $|c_n|^2 = (\langle n|a)(a^\dagger|n\rangle) = \langle n|a a^\dagger|n\rangle$. Είναι όμως $[a, a^\dagger] = 1 \Rightarrow a a^\dagger = a^\dagger a + 1$.

Είναι ακόμη $N|n\rangle = a^\dagger a|n\rangle = n|n\rangle$. Επομένως τελικά $|c_n|^2 = n+1 \Rightarrow c_n = \sqrt{n+1}$.

Αλγεβρική λύση

$$\text{Επομένως τελικά } a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle.$$

$$\text{Με παρόμοιο τρόπο προκύπτει ότι } a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle.$$

Ξεκινώντας από την βασική κατάσταση $\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-x^2/2}$ βρίσκουμε

$$\psi_1(x) = a^\dagger \psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (x - ip) \left[\frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-x^2/2} \right] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt[4]{4\pi}} \left(x - \frac{d}{dx} \right) \left[e^{-x^2/2} \right] = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{\pi}}} x e^{-x^2/2} = \psi_1(x).$$

$$\text{Γενικότερα: } \psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n \psi_0(x).$$

Αβεβαιότητα

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + ip), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - ip), \quad \text{άρα } x = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger), \quad p = \frac{i}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a)$$

Χρησιμοποιώντας τους τελεστές a και a^\dagger μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε τις αβεβαιότητες Δx και Δp για ιδιοκατάσταση $|n\rangle$.

$$\text{Είναι } \langle x \rangle = \langle n|x|n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle n|a|n \rangle + \langle n|a^\dagger|n \rangle) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n} \langle n|n-1 \rangle + \sqrt{n+1} \langle n|n+1 \rangle = 0.$$

$$\text{Είναι ακόμη } \langle x^2 \rangle = \langle n|x^2|n \rangle = \frac{1}{2} \langle n|[a^2 + (a^\dagger)^2 + aa^\dagger + a^\dagger a]|n \rangle = \dots = n + \frac{1}{2}.$$

$$\text{Όποτε } \Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{n + \frac{1}{2}}.$$

$$\text{Μπορούμε να δείξουμε ότι } \Delta p = \sqrt{n + \frac{1}{2}}.$$

(Τροχιακή) Στροφορμή

Ο κβαντομηχανικός τελεστής της στροφορμής δίνεται από την σχέση

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \text{ όπου } \mathbf{r} \text{ ο τελεστής θέσης και } \mathbf{p} = -i\hbar \nabla \text{ ο τελεστής ορμής.}$$

Ο \mathbf{L} είναι διανυσματικός τελεστής με συνιστώσες

$$L_x = yp_z - zp_y = i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_y = zp_x - xp_z = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$L_z = xp_y - yp_x = i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η στροφορμή έχει φυσική διάσταση ίδια με το \hbar .

Δηλαδή σε εκφράσεις στροφορμής στο σύστημα ατομικών μονάδων θα πρέπει να πολλαπλασιάσουμε με \hbar για να πάρουμε τις σωστές διαστάσεις.

Στροφορμή: Μεταθετικές Ιδιότητες

Από τις σχέσεις $L_x = i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)$, $L_y = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)$ βρίσκουμε

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= L_x L_y - L_y L_x = -\hbar^2 \left[z x \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} - x y \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z y \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + y \frac{\partial}{\partial x} \right] - \\ &- \left[x \frac{\partial}{\partial y} + z x \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - x y \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + z y \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \right] = i\hbar \left[i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] = i\hbar L_z. \end{aligned}$$

Με παρόμοιο τρόπο προκύπτει ότι $[L_y, L_z] = i\hbar L_x$ και $[L_z, L_x] = i\hbar L_y$

Οι μεταθετικές σχέσεις μπορούν να γραφτούν ως $\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L}$.

Οι τρεις συνιστώσες της στροφορμής δεν μετατίθενται μεταξύ τους, άρα είναι αδύνατο να προσδιοριστούν ταυτόχρονα σε μία μέτρηση.

Είναι όμως $[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0$, όπου $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$.

(είναι $[L_x, L_x^2] = 0$, $[L_x, L_y^2] = [L_x, L_y] L_y + L_y [L_x, L_y] = i\hbar (L_z L_y + L_y L_z) = -[L_x, L_z^2]$)

Στροφορμή: Πρόβλημα ιδιοτιμών

Είναι όμως $[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0$, όπου $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$.

Επομένως μπορούμε να επιλέξουμε τα μεγέθη L^2 και L_z για να περιγράψουμε τις καταστάσεις συγκεκριμένης στροφορμής.

Σε σφαιρικές συντεταγμένες ($x = r \cos \varphi \sin \theta$, $y = r \sin \varphi \sin \theta$, $z = r \cos \theta$) είναι

(για $\hbar = 1$)

$$L_x = i \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad L_y = i \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad L_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

$$\text{και } L^2 = - \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

Με βάση τους παραπάνω τελεστές μπορούμε να επιλύσουμε τα προβλήματα ιδιοτιμών $L_z |l, m\rangle = m |l, m\rangle$ και $L^2 |l, m\rangle = C(l) |l, m\rangle$,

όπου l, m οι κβαντικοί αριθμοί που σχετίζονται με τα μεγέθη L^2 και L_z .

Στροφορμή: Πρόβλημα ιδιοτιμών

Το πρόβλημα ιδιοτιμών $L_z \Phi_m(\varphi) = -i \frac{\partial \Phi_m}{\partial \varphi} = m \Phi_m$ έχει ως λύσεις

τις ιδιοσυναρτήσεις $\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$ με ιδιοτιμές m
($m \hbar$ με τις σωστές φυσικές διαστάσεις στροφορμής για L_z).

Επειδή πρέπει να ισχύει $\Phi_m(\varphi + 2\pi) = \Phi_m(\varphi) \Leftrightarrow m = \text{ακέραιος}$

Ποιες μπορεί να είναι οι κοινές ιδιοσυναρτήσεις $|l, m\rangle$ των L^2, L_z ;

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{Σφαιρικές Αρμονικές})$$

$$\text{Αντικαθιστώντας στην } L^2 Y_{lm} = - \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y_{lm} = \lambda Y_{lm}$$

και με την αντικατάσταση $\xi = \cos \theta$ παίρνουμε την διαφορική εξίσωση

$$P''_{lm} - \frac{2\xi}{1-\xi^2} P'_{lm} + \left[\frac{\lambda}{1-\xi^2} - \frac{m^2}{(1-\xi^2)^2} \right] P_{lm} = 0 \quad (1).$$

$$\text{Με την αλλαγή} \\ P_{lm}(\xi) = (1-\xi^2)^{|m|/2} P_l(\xi)$$

$$\text{βρίσκουμε την εξίσωση } (1-\xi^2) P''_l - 2(|m|+1)\xi P'_l - [\lambda - |m|(|m|+1)] P_l = 0 \quad (2).$$

Στροφορμή: Αλγεβρική Λύση

Η εξίσωση $(1 - \xi^2) P''_l - 2(|m| + 1)\xi P'_l - [\lambda - |m|(|m| + 1)] P_l = 0$ (2) είναι **διβάθμια**

και άρα μπορεί να επιλυθεί με την μέθοδο της δυναμοσειράς.

Θα αναζητήσουμε έναν απλούστερο τρόπο κατασκευής ιδιοσυναρτήσεων.

Ορίζουμε τους τελεστές $L_+ = L_x + iL_y$, $L_- = L_x - iL_y$ με $L_+^\dagger = L_-$ και $L_-^\dagger = L_+$.

$$\text{Είναι } L_+ L_- \stackrel{\hbar=1}{=} L_x^2 + L_y^2 - i[L_x, L_y] = L_x^2 + L_y^2 + L_z$$

$$\text{Άρα } L^2 = L_+ L_- + L_z^2 - L_z.$$

Έχουμε τις εξής μεταθετικές σχέσεις: $[L_z, L_+] = iL_y + L_x = L_+$, $[L_z, L_-] = -L_-$.

Βρίσκουμε τότε: $[L_z, L_+] |l, m\rangle = L_+ |l, m\rangle \Rightarrow L_z (L_+ |l, m\rangle) = (m+1) (L_+ |l, m\rangle)$.

Άρα $L_+ |l, m\rangle = C(l, m) |l, m+1\rangle$ Μπορεί ναδειχτεί ότι $L_- |l, m\rangle = D(l, m) |l, m-1\rangle$

Δηλαδή ο τελεστής L_+ είναι ένας **τελεστής αναβίβασης** που μας πάει από μία ιδιοσυνάρτηση $|l, m\rangle$ στην επόμενη $|l, m+1\rangle$,

ενώ ο τελεστής L_- είναι ένας **τελεστής καταβίβασης** που μας πάει από μία ιδιοσυνάρτηση $|l, m\rangle$ στην προηγούμενη $|l, m-1\rangle$.

Στροφορμή: Αλγεβρική Λύση

Έστω ότι $L^2|l, m\rangle = l(l+1)|l, m\rangle$. Τότε $|C(l, m)|^2 = \|L_+|l, m\rangle\|^2 = \langle l, m|L_-L_+|l, m\rangle$

$$\text{Αλλά είναι } L_-L_+ = (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) = L_x^2 + L_y^2 + i[L_x, L_y] = L^2 - L_z^2 - L_z$$

Άρα $|C(l, m)|^2 = \langle l, m|L^2 - L_z^2 - L_z|l, m\rangle = l(l+1) - m(m+1)$ (3) και το m πρέπει να είναι φραγμένο (αλλιώς $\exists m$ με $|C(l, m)|^2 < 0$, άτοπο). Αυτό συμβαίνει όταν $m_{\max} = l$

γιατί όντως για $m=l$ προκύπτει ότι $|C(l, l)|^2 = 0 \Leftrightarrow L_+|l, l\rangle = 0$ (4).

Με παρόμοια βήματα παίρνουμε $L_-|l, m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}|l, m-1\rangle$ (5).

Από την (5) και για $m=-l$ προκύπτει ότι $L_-|l, -l\rangle = 0$ (6).

Από τις (4) και (6) συμπεραίνουμε αφενός ότι ο κβαντικός αριθμός l πρέπει να είναι ένας ακέραιος αριθμός,

αφετέρου ότι ο m λαμβάνει τιμές $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$.

Με βάση τα παραπάνω, μπορούμε να κατασκευάσουμε όλες τις ιδιοσυναρτήσεις αν γνωρίζουμε μία από αυτές, π.χ. την $Y_{ll}(\theta, \varphi)$.

Στροφορμή: Αλγεβρική Λύση

Αναζητούμε την $Y_{ll}(\theta, \varphi) = P_{ll}(\cos \theta) e^{il\varphi} = \Theta_l(\theta) e^{il\varphi}$.

$$\text{Είναι } L_+ Y_{ll}(\theta, \varphi) = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) (\Theta_l(\theta) e^{il\varphi}) = 0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \Theta_l}{\partial \theta} - \frac{l}{\tan \theta} \Theta_l = 0 \quad (1).$$

Με $u = \sin \theta \Rightarrow du = \cos \theta d\theta$ η (1) δίνει

$$\frac{d\Theta_l}{du} = \frac{d\Theta_l}{\cos \theta d\theta} = \frac{l\Theta_l}{\cos \theta \tan \theta} = \frac{l}{u} \Theta_l \quad (2).$$

Λύση της (2): $\Theta_l(u) = u^l \Leftrightarrow \Theta_l(\theta) = \sin^l \theta$. Επομένως: $Y_{ll} = N_l \sin^l \theta e^{il\varphi}$.

Από την συνθήκη κανονικοποίησης $\int |Y_{lm}|^2 d\Omega = 1$ βρίσκουμε τελικά

$$N_l = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sqrt{(2l+1)!}}{2^l l!}$$

Γνωρίζουμε ότι $L_- = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$.

Με διαδοχική δράση του L_- βρίσκουμε όλες τις $Y_{l,m-1} = \frac{L_- Y_{l,m}}{\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}}$.

Πρόβλημα: Στροφορμή – Αλγεβρική Λύση

Υπολογίστε την μέση τιμή $\langle L_x \rangle$ και την αβεβαιότητα ΔL_x για μία ιδιοκατάσταση $|lm\rangle$.

$$\text{Είναι } L_+ = L_x + iL_y, \quad L_- = L_x - iL_y, \quad \text{άρα } L_x = \frac{L_+ + L_-}{2}.$$

$$\text{Επομένως } \langle L_x \rangle = \langle lm | L_x | lm \rangle = \langle lm | L_x | lm \rangle = \langle lm | \frac{L_+ + L_-}{2} | lm \rangle = 0.$$

$$\text{Είναι ακόμη } \langle L_x^2 \rangle = \langle lm | \left(\frac{L_+ + L_-}{2} \right)^2 | lm \rangle = \frac{1}{4} \langle lm | L_+^2 + L_+ L_- + L_- L_+ + L_-^2 | lm \rangle =$$

$$= \frac{1}{4} (\langle lm | L_+ L_- | lm \rangle + \langle lm | L_- L_+ | lm \rangle) = \frac{1}{4} (\sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \langle lm | L_+ | l, m-1 \rangle + \\ + \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \langle lm | L_- | l, m+1 \rangle) = \frac{1}{4} [l(l+1) - m(m-1) + l(l+1) - m(m+1)] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sqrt{\langle L_x^2 \rangle} = \Delta L_x = \sqrt{\frac{l(l+1) - m^2}{2}}$$

Πρόβλημα: Στροφορμή

Υπολογίστε τη μέση τιμή του L_x^4 στην κατάσταση μέγιστης προβολής Y_l^l .

$$\text{Είναι } \langle L_x^4 \rangle = \langle Y_l^l | L_x^4 | Y_l^l \rangle = \langle L_x^2 Y_l^l | L_x^2 Y_l^l \rangle.$$

$$\text{Είναι όμως } L_x Y_l^l = \frac{1}{2} (L_+ + L_-) Y_l^l = \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - l(l-1)} Y_l^{l-1} = \sqrt{\frac{l}{2}} Y_l^{l-1}.$$

$$\text{Επομένως } L_x^2 Y_l^l = L_x (L_x Y_l^l) = \frac{1}{2} (L_+ + L_-) \sqrt{\frac{l}{2}} Y_l^{l-1} =$$

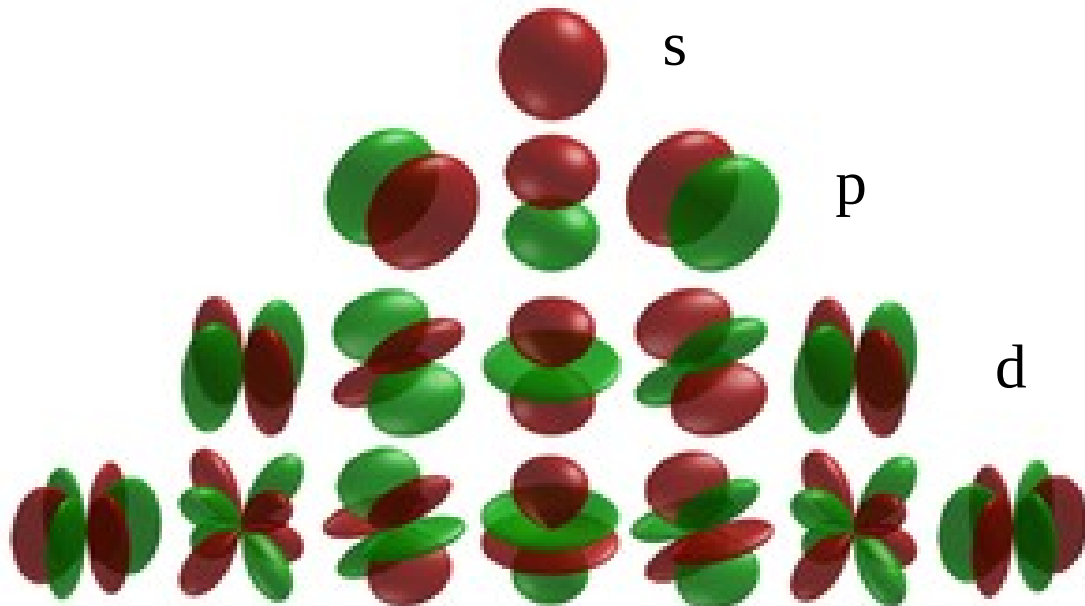
$$= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{l}{2}} \left[\sqrt{l(l+1) - (l-1)l} Y_l^l + \sqrt{l(l+1) - (l-1)(l-2)} Y_l^{l-2} \right] \Rightarrow$$

$$L_x^2 Y_l^l = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{l}{2}} \left[\sqrt{2l} Y_l^l + \sqrt{2(2l-1)} Y_l^{l-2} \right] = \frac{1}{2} \left[l Y_l^l + \sqrt{l(2l-1)} Y_l^{l-2} \right].$$

$$\text{Τελικά: } \langle L_x^4 \rangle = \langle L_x^2 Y_l^l | L_x^2 Y_l^l \rangle = \frac{1}{4} \left[l^2 + l(2l-1) \right] = \frac{3l^2 - l}{4}.$$

Σφαιρικές Αρμονικές

l	m	$Y_{lm}(\theta, \phi)$	x, y, z representation	s, p, d, f orbitals
0	0	$(\frac{1}{4\pi})^{1/2}$	1	s
1	0	$(\frac{3}{4\pi})^{1/2} \cos \theta$	z/r	p_z
1	± 1	$\mp (\frac{3}{8\pi})^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$x/r \sim Y_{1-1} - Y_{1+1}$ $y/r \sim Y_{1+1} + Y_{1-1}$	p_x p_y
2	0	$(\frac{5}{16\pi})^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$(3z^2 - r^2)/r^2$	$d_{3z^2-r^2}$
2	± 1	$\mp (\frac{15}{8\pi})^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	$(xz)/r^2$ $(yz)/r^2$	d_{xz} d_{yz}
2	± 2	$(\frac{15}{32\pi})^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	$(xy)/r^2$ $(x^2 - y^2)/r^2$	d_{xy} $d_{x^2-y^2}$
3	0	$(\frac{7}{16\pi})^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	$(5z^3 - zr^2)/r^3$	$f_{5z^3-zr^2}$
3	± 1	$(\frac{21}{64\pi})^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$(5xz^2 - xr^2)/r^3$ $(5yz^2 - yr^2)/r^3$	$f_{5xz^2-xr^2}$ $f_{5yz^2-yr^2}$
3	± 2	$(\frac{105}{384\pi})^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$	$(zx^2 - zy^2)/r^3$ $(xyz)/r^3$	$f_{zx^2-zy^2}$ f_{xyz}
3	± 3	$(\frac{35}{64\pi})^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$	$(3yx^2 - y^3)/r^3$ $(3xy^2 - x^3)/r^3$	$f_{3yx^2-y^3}$ $f_{3xy^2-x^3}$



f

Κεντρικό Δυναμικό

Η εξίσωση Schroedinger σε 3 διαστάσεις έχει την μορφή

$$H\psi = E\psi \Leftrightarrow \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1).$$

Για κεντρικό δυναμικό είναι $V(\mathbf{r}) = V(r)$ και η (1) γράφεται

σε σφαιρικές συντεταγμένες (με $\hbar = m = 1$)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \frac{1}{r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] + V(r) \right\} \psi(r) = E\psi(r) \quad (1)$$

$$\text{Ή αλλιώς } \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2} \right] + V(r) \right\} \psi(r) = E\psi(r)$$

Είναι προφανώς $[H, L^2] = [H, L_z] = 0$ και άρα για τις ιδιοσυναρτήσεις

μπορούμε να γράψουμε $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Αντικαθιστώντας στην (1) βρίσκουμε μία εξίσωση για την $R(r)$.

$$\frac{1}{r}(rR)'' + 2 \left[E - V(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] R = 0 \quad y(r)=rR(r) \Leftrightarrow y'' + 2 \left[E - V(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] y = 0 \quad (2).$$

Κατάλληλες συνοριακές συνθήκες: $y(0)=0$, $y(\infty)=0$.

Οι συνθήκες αυτές σχετίζονται με το ότι η $y=rR$ είναι μία ακτινική πυκνότητα πιθανότητας, εφόσον το στοιχείο πιθανότητας στις 3 διαστάσεις είναι το γινόμενο $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega$.

Η (2) δεν είναι εν γένει μία ακριβώς επιλύσιμη διαφορική εξίσωση.

Μπορεί όμως να επιλυθεί για ένα σημαντικό δυναμικό, το δυναμικό Coulomb.

$$\text{Για } V(r) = -\frac{e^2}{r} \text{ η (2) παίρνει την μορφή } y'' + \left[2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] y = 0 \quad (3).$$

Οι τυχόν δέσμιες καταστάσεις θα έχουν $E < 0$. Έστω ότι $2E = -\gamma^2$. Τότε

$$\text{για } r \rightarrow \infty \text{ η (3) δίνει } y'' - \gamma^2 y = 0 \Rightarrow y(r) = e^{-\gamma r}.$$

Η ασυμπτωτική συμπεριφορά δίνει για την κυματοσυνάρτηση $y(r) = e^{-\gamma r} F(r)$.

Δυναμικό Coulomb

Αντικαθιστώντας την $y(r) = e^{-\gamma r} F(r)$ στην $y'' + \left[-\gamma^2 + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] y = 0$

$$\text{παίρνουμε } F'' - 2\gamma F' + \left(\frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) F = 0. (4)$$

Η (4) είναι μία διβάθμια διαφορική εξίσωση και θα επιλυθεί με δυναμοσειρά.

Έστω r^s ο χαμηλότερος όρος στην δυναμοσειρά $F(r) = r^s \sum_n C_n r^n$.

Για $r \rightarrow 0$ η (4) γίνεται $s(s-1)r^{s-2} - 2\gamma sr^{s-1} + \frac{2}{r}r^s - \frac{l(l+1)}{r^2}r^s$ που δίνει

$$s(s-1) = l(l+1) \Leftrightarrow s = l+1 \text{ ή } s = -l.$$

Η λύση r^{-l} απορρίπτεται γιατί δεν δίνει μηδενισμό της πυκνότητας πιθανότητας για $r \rightarrow 0$.

Άρα $F(r) \sim r^{l+1}$ για $r \rightarrow 0$, επομένως $F(r) = r^{l+1} \sum_{n=0}^{\infty} C_n r^n$.

Θέτοντας $F(r) = r^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} C_k r^k$ στην $F'' - 2\gamma F' + \left(\frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) F = 0$ παίρνουμε

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+l+1)(k+l) C_k r^{k+l-1} - 2\gamma \sum_{k=0}^{\infty} (k+l+1) C_k r^{k+l} +$$

$$+ 2 \sum_{k=0}^{\infty} C_k r^{k+l} - l(l+1) \sum_{k=0}^{\infty} C_k r^{k+l-1} = 0 \Leftrightarrow$$

$$\stackrel{k-1 \stackrel{\text{def}}{=} m}{\Leftrightarrow} \left[\sum_{m=-1}^{\infty} (m+l+2)(m+l+1) C_{m+1} r^{m+l} \right] - 2\gamma \left[\sum_{k=0}^{\infty} (k+l+1) C_k r^{k+l} \right] +$$

$$+ 2 \left[\sum_{k=0}^{\infty} C_k r^{k+l} \right] - l(l+1) \left[\sum_{m=-1}^{\infty} C_{m+1} r^{m+l} \right] = 0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_{k+1}}{C_k} = \frac{2 - 2\gamma(k+l+1)}{(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)} \quad (5).$$

Δυναμικό Coulomb: Ιδιοενέργειες

$$\frac{C_{k+1}}{C_k} = \frac{2 - 2\gamma(k+l+1)}{(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)} \quad (5).$$

Συνθήκη τερματισμού: $2 - 2\gamma n = 0$, όπου $n = k + l + 1$ ο κύριος κβαντικός αριθμός που λαμβάνει τιμές $n = 1, 2, \dots$

Από την (6) βρίσκουμε $\gamma = \frac{1}{n} \Leftrightarrow \sqrt{-2E} = \frac{1}{n} \Leftrightarrow E_n = -\frac{1}{2n^2} \quad (7).$

Αντικαθιστώντας τις σωστές διαστάσεις στην (7) βρίσκουμε για τις ιδιοτιμές του ατόμου του υδρογόνου $E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$, $n = 1, 2, \dots \quad (8).$

ή αλλιώς $E_n = -\frac{Ry}{n^2}$, όπου $Ry = Rydberg = 13.6 \text{ eV}$

Για άτομο με ατομικό αριθμό Z βρίσκουμε $E_n = -Z^2 \frac{Ry}{n^2}$.

Για συγκεκριμένο n το l λαμβάνει τις τιμές $l = 0, 1, \dots, n - 1$.

Θέτοντας $F(r) = r^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} C_k r^k$ στην $F'' - 2\gamma F' + \left(\frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) F = 0$ παίρνουμε

$$\text{την αναδρομική σχέση } \frac{C_{k+1}}{C_k} = \frac{2 - 2\gamma(k+l+1)}{(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)} \quad (5)$$

που ορίζει τα λεγόμενα συναφή πολυώνυμα Laguerre $L_{n-l-1}^{2l+1}(2r)$.

Ο συνδυασμός του ακτινικού και του γωνιακού μέρους μας δίνει τις ολικές κυματοσυναρτήσεις $\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$.

n	ℓ	m _ℓ	Ψ _{n ℓ m_ℓ} (r, θ, φ)
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 $\frac{1}{8\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.0529 \text{ nm} = \text{first Bohr radius}$$

Μπορεί ναδειχτεί ότι

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_0 n^2}, \text{ άρα } \langle r \rangle \sim a_0 n^2,$$

$$\text{όπου } a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

είναι η ακτίνα του Bohr.

Δυναμικό Coulomb: Εκφυλισμός

Ιδιοτιμές του ατόμου του υδρογόνου $E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$, $n=1,2,\dots$ (8).

Οι ιδιοενέργειες δεν εξαρτώνται από τα l και m , δηλαδή για συγκεκριμένο n οι διάφορες κυματοσυναρτήσεις με επιτρεπτές Y_{lm} έχουν την ίδια ενέργεια.

Για κάθε l υπάρχουν $2l+1$ τιμές των m ,
ενώ για κάθε n υπάρχουν n τιμές των l .

Κάθε n ενεργειακή στάθμη έχει εκφυλισμό $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$.

Ο εκφυλισμός ως προς m σχετίζεται με την
σφαιρική συμμετρία του δυναμικού.

Ο εκφυλισμός ως προς l σχετίζεται με την ειδική μορφή του
δυναμικού Coulomb (διατηρεί αναλλοίωτο το διάνυσμα $\mathbf{M} = \mathbf{v} \times \mathbf{L} + \frac{\mathbf{r}}{r}$).

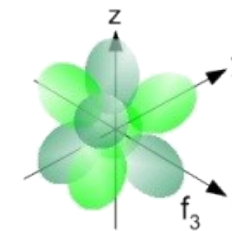
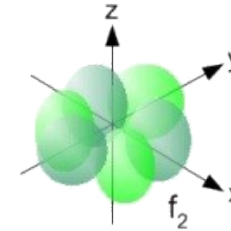
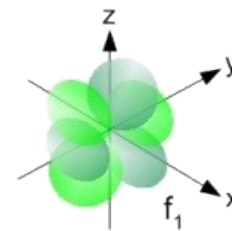
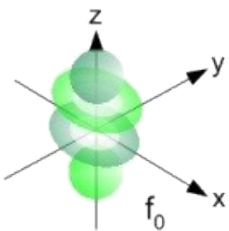
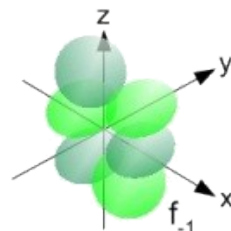
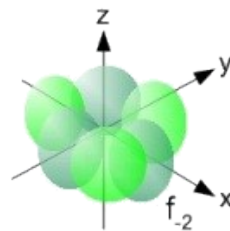
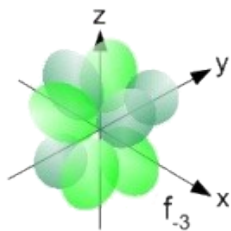
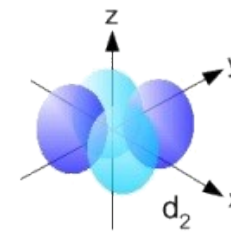
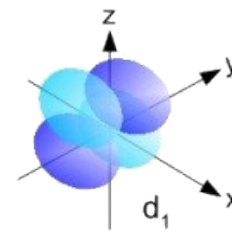
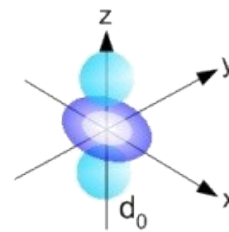
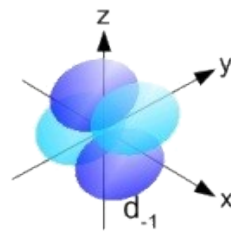
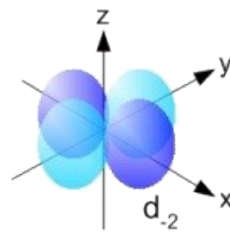
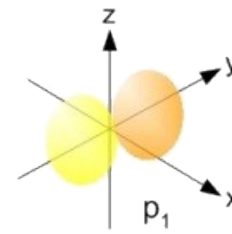
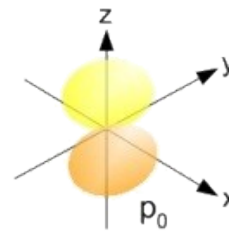
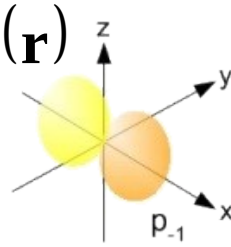
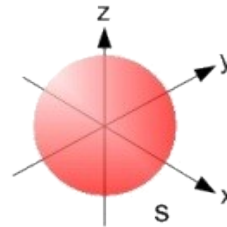
Συμμετρία κατοπτρισμού (Parity)

Για κεντρικό δυναμικό προφανώς ισχύει η συμμετρία $V(-\mathbf{r})=V(\mathbf{r})$.

Σε σφαιρικές συντεταγμένες η μετατροπή $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ επιτυγχάνεται με τις μετατροπές $r \rightarrow r$, $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$.

Μπορεί να αποδειχτεί ότι

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi).$$



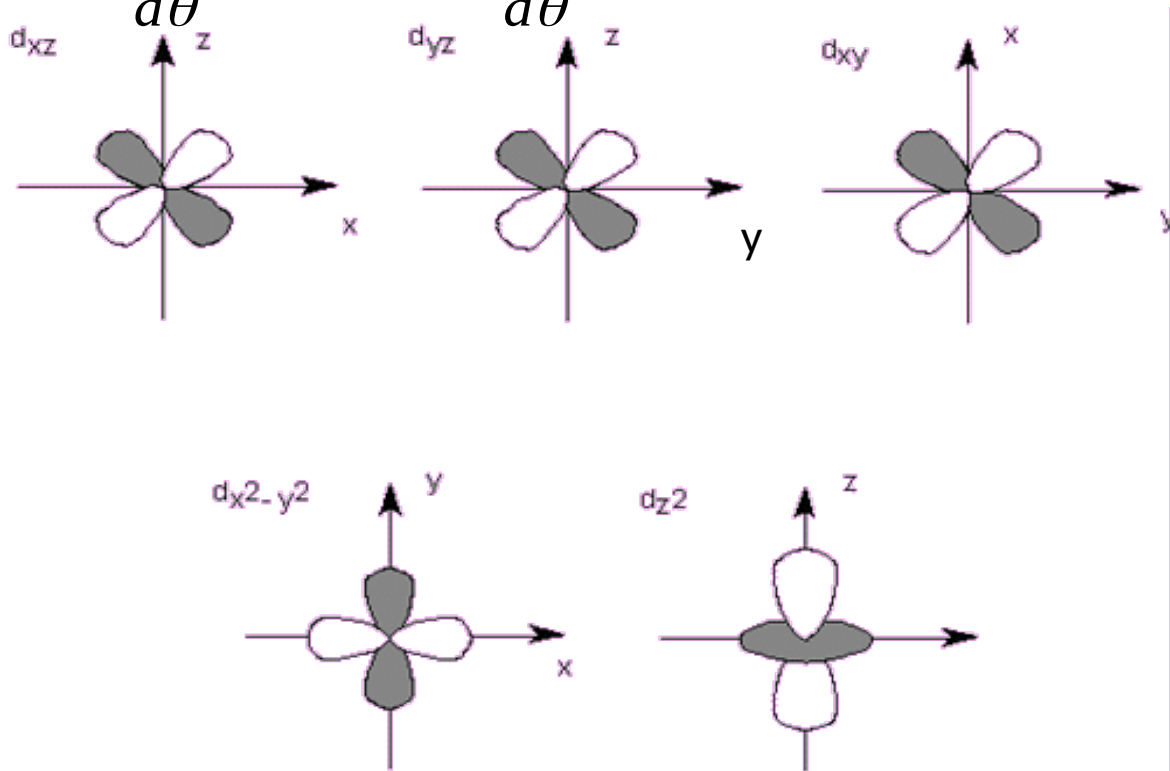
Οι ιδιοσυναρτήσεις $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ είναι άρτιες (περιττές) για άρτιο (περιττό) l .

Σφαιρικές αρμονικές (τυπολόγιο: παράδειγμα)

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}, \quad Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}, \quad Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1).$$

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi. \quad \frac{d \sin \theta}{d\theta} = \cos \theta, \quad \frac{d \cos \theta}{d\theta} = -\sin \theta.$$



Φαινόμενο Zeeman

Μπορεί να αποδειχθεί ότι αν ένα φορτίο περιστρέφεται με στροφορμή L τότε αποκτά μαγνητική διπολική ροπή μ

και συνακόλουθα αλληλεπιδρά με μαγνητικό πεδίο B

με ενέργεια αλληλεπίδρασης $U_{\text{μαγν}} = -\mu \cdot B. (1)$

Ειδικά στην περίπτωση ηλεκτρονίου η μαγνητική ροπή είναι $\mu = -\mu_B L/\hbar$,

όπου L είναι η στροφορμή του ηλεκτρονίου και (σε SI μονάδες)

$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c}$ η λεγόμενη μαγνητόνη του Bohr με m_e την μάζα του ηλεκτρονίου.

Αν είναι $B = B\hat{z}$ με B σταθερά, τότε $U_{\text{μαγν}} = \mu_B B L_z/\hbar. (2)$

Αν προστεθεί ο όρος (2) στην Χαμιλτονιανή ενός ατόμου υδρογόνου, τότε

η κατάσταση $|n, l, m\rangle$ αποκτά ενέργεια $E = E_n + m \mu_B B$, δηλαδή αίρεται

ο m -εκφυλισμός των ατομικών ιδιοενεργειών $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$ και προκύπτουν

$2l+1$ διακριτές στάθμες, κάτι που είναι γνωστό ως φαινόμενο Zeeman.

Ηλεκτρόνιο είναι υποχρεωμένο να κινείται πάνω σε σφαίρα ακτίνας a , χωρίς να δέχεται κάποια άλλη δύναμη. (α) Ποια είναι η Χαμιλτονιανή του προβλήματος; Ποιες οι ιδιοενέργειες και οι ιδιοκατάστασεις του ηλεκτρονίου; (β) Έστω τώρα ότι η σφαίρα τοποθετείται μέσα σε μαγνητικό πεδίο $\vec{B} = B\hat{z}$. Ποιες είναι οι ιδιοκαταστάσεις και οι ιδιοενέργειες.

(α) Η Χαμιλτονιανή ελεύθερου σωματιδίου σε 3 διαστάσεις [$V(\vec{r})=0$] είναι

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2Mr^2}. \text{ Επομένως, αν } r = \text{σταθερό} = a \text{ τότε}$$

$$H_0 = L^2 / (2m_e a^2), \quad m_e \text{ η μάζα του ηλεκτρονίου.} \quad \text{Ιδιοσυναρτήσεις: } Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$\text{ιδιοενέργειες: } E_l = \hbar^2 l(l+1) / (2m_e a^2) \text{ (εκφυλισμός ως προς } m \text{).}$$

(β) Είναι τώρα $H = H_0 + U$, με $U = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = \mu_B B L_z / \hbar$ ο όρος Zeeman.

και μ_B η λεγόμενη μαγνητόνη του Bohr.

$$\text{Ιδιοσυναρτήσεις: } Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$\text{ιδιοενέργειες: } E_{l,m} = E_l + \mu_B B m.$$

(γ) Ηλεκτρόνιο e^- του συστήματος του ερωτήματος (β) βρίσκεται στην κατάσταση $\psi(\theta, \varphi) = N \sin^2 \theta \cos 2\varphi$. Ποια είναι η πιθανότητα να βρει μέτρηση της θέσης το e^- στο βόρειο ημισφαίριο; (δ) Αν γίνει μέτρηση ενέργειας, ποιες οι πιθανές μετρήσεις και ποιες οι αντίστοιχες πιθανότητες;

(γ) Η ζητούμενη πιθανότητα είναι $P(0 < \theta < \pi/2) =$

$$= N^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} |\psi|^2 \sin \theta d\theta \stackrel{\xi = \cos \theta}{=} N^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 2\varphi d\varphi \int_0^1 (1 - \xi^2)^2 d\xi =$$

$$= \frac{N^2}{2} \int_0^{2\pi} \cos^2 2\varphi d\varphi \int_{-1}^1 (1 - \xi^2)^2 d\xi = \frac{N^2}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} |\psi|^2 \sin \theta d\theta = \frac{1}{2}.$$

(δ) Πρέπει να βρούμε το ανάπτυγμα της ψ στις ιδιοσυναρτήσεις Y_{lm}

$$\psi(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{|m| \leq l} a_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad \text{όπου } a_{lm} = \langle Y_{lm} | \psi \rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} Y_{lm}^* \psi \sin \theta d\theta$$

Εδώ $\psi = A(Y_2^2 + Y_2^{-2})$, δηλαδή μετρούνται οι $E_{2,\pm 2}$ με 50% πιθανότητα.

Είδαμε ότι οι μεταθετικές ιδιότητες $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$ (και κυκλική εναλλαγή οδηγούν στον ορισμό τελεστών αναβίβασης L_+ και καταβίβασης $L_- = L_+^\dagger$).

Στην πραγματικότητα η ύπαρξη τέτοιων τελεστών έχει να κάνει μόνο με τις μεταθετικές ιδιότητες και όχι με την δράση των διαφορικών τελεστών-συνιστωσών της τροχιακής στροφορμής. Δηλαδή:

Αν οι τελεστές S_x, S_y, S_z είναι τέτοιοι ώστε

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, [S_z, S_x] = i\hbar S_y, [S_y, S_z] = i\hbar S_x,$$

τότε οι $S_+ = S_x + iS_y, S_- = S_x - iS_y$ δρουν πάνω στις κοινές ιδιοσυναρτήσεις $|s\mu\rangle$ των S_z ($S_z|s\mu\rangle = \mu|s\mu\rangle$) και $S^2 \equiv S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ ($S^2|s\mu\rangle = s(s+1)|s\mu\rangle$) ως

$$S_+|s\mu\rangle = \sqrt{s(s+1) - \mu(\mu+1)}|s, \mu+1\rangle, S_-|s\mu\rangle = \sqrt{s(s+1) - \mu(\mu-1)}|s, \mu-1\rangle$$

Η απόδειξη είναι ίδια όπως και στην περίπτωση της τροχιακής στροφορμής.

Λέμε ότι οι μεταθετικές σχέσεις ορίζουν μία **άλγεβρα** (άλγεβρα *Lie*).

$$S_+ |s\mu\rangle = \sqrt{s(s+1) - \mu(\mu+1)} |s, \mu+1\rangle, \quad S_- |s\mu\rangle = \sqrt{s(s+1) - \mu(\mu-1)} |s, \mu-1\rangle$$

Με βάση τις παραπάνω σχέσεις η 'προβολή' μ είναι πεπερασμένη μόνο αν λαμβάνει τις τιμές $-s, -s+1, \dots, s-1, s$. Επομένως

ο αριθμός $2s$ οφείλει να είναι ακέραιος, άρα ο κβαντικός αριθμός

s λαμβάνει ακέραιες $(0, 1, \dots)$ ή ημιακέραιες $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots)$ τιμές.

Για $s=1/2$ υπάρχουν δύο ιδιοδιανύσματα $|1/2, 1/2\rangle \equiv |+\rangle$ και $|1/2, -1/2\rangle \equiv |-\rangle$

τα οποία ορίζουν έναν διδιάστατο διανυσματικό χώρο.

Για τυχαία κατάσταση στον χώρο αυτόν έχουμε $|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$.

Ο χώρος αυτός είναι ομοιόμορφος προς τον χώρο διδιάστατων διανυσμάτων

και άρα μπορούμε να αντιστοιχίσουμε $|+\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ και $|-\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Μπορούμε να αντιστοιχίσουμε $|+\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ και $|-\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Για τυχαία κατάσταση έχουμε $|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle \rightarrow a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$.

Ποια είναι η αναπαράσταση των τελεστών σε αυτόν τον χώρο;

Είναι $S_+|+\rangle = 0$, $S_+|-\rangle = \sqrt{1/2(1/2+1) - (-1/2)(-1/2+1)}|+\rangle = |+\rangle$.

$|+\rangle$ $|-\rangle$

Άρα $S_+ \equiv \langle \pm | S_+ | \pm \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$.

Μπορούμε να δείξουμε ότι $S_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$,

και $S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

Πίνακες του Pauli σ : $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$ με $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

Θέλουμε να υπολογίσουμε τις μέσες τιμές $\langle S_i \rangle$ πάνω σε κατάσταση $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$.

$$\text{Είναι } \langle S_x \rangle = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} (a^* b + ab^*), \quad \langle S_y \rangle = \frac{i\hbar}{2} (ab^* - a^* b)$$

$$\text{και } \langle S_z \rangle = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} (|a|^2 - |b|^2).$$

Γενικότερα μπορούμε να υπολογίσουμε την μέση τιμή της προβολής του spin πάνω σε τυχαία κατεύθυνση \hat{n} μέσω του τελεστή

$$S_n \equiv \hat{n} \cdot \vec{S} = n_x S_x + n_y S_y + n_z S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} n_z & n_x - i n_y \\ n_x + i n_y & -n_z \end{pmatrix}.$$

Στην περίπτωση που $s=1$ έχουμε τις 3 τιμές $m_s = -1, 0, 1$.

Έχουμε έναν 3-διάστατο χώρο με βάση τα $|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Ποια είναι η αναπαράσταση των τελεστών του *spin*;

Θα προκύψει με τον ίδιο τρόπο όπως και στην περίπτωση $s=1/2$.

Είναι: $S_+|+\rangle = 0$, $S_+|0\rangle = \sqrt{1(1+1) - 0(0+1)}|+\rangle = \sqrt{2}|+\rangle$, $S_+|-\rangle = \sqrt{2}|0\rangle$. Άρα

$|+\rangle$ $|0\rangle$ $|-\rangle$

$$S_+ = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$\langle + |$
 $\langle 0 |$
 $\langle - |$

Είναι ακόμη $S_- = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}$, $S_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

ενώ οι πίνακες S_x και S_y προκύπτουν από τις $S_x = \frac{S_+ + S_-}{2}$, $S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}$.

Τι είναι όμως το spin;

Το spin δεν είναι ιδιοπεριστροφή, ή κάποιο άλλο κλασσικό μέγεθος.

Το spin είναι ένας κατεξοχήν κβαντικός βαθμός ελευθερίας, δεν φέρει κάποια χωρική εξάρτηση (εξάρτηση από x, y, z).

Αν $\psi(\mathbf{r})$ είναι το χωρικό κομμάτι της κυματοσυνάρτησης ενός ηλεκτρονίου και $X = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ είναι το διάνυσμα της κατάστασης ως προς spin, τότε

η ολική κυματοσυνάρτηση Ψ δίνεται από το τανυστικό γινόμενο

$\Psi = \psi X$, ή αλλιώς $|\Psi\rangle = |\psi\rangle |X\rangle$, που δηλώνει μία απλή παράθεση από ket

και όχι κάποιο από τα γνωστά μας γινόμενα διανυσμάτων.

Το τανυστικό γινόμενο μπορεί να μας δώσει μία πυκνότητα πιθανότητας

$P(\mathbf{r}, \mu) = |\langle \mathbf{r} | \psi \rangle|^2 |X(\mu)|^2$ για το σωματίδιο να βρίσκεται στην θέση r με $m_s = \mu$.

Πείραμα Stern-Gerlach

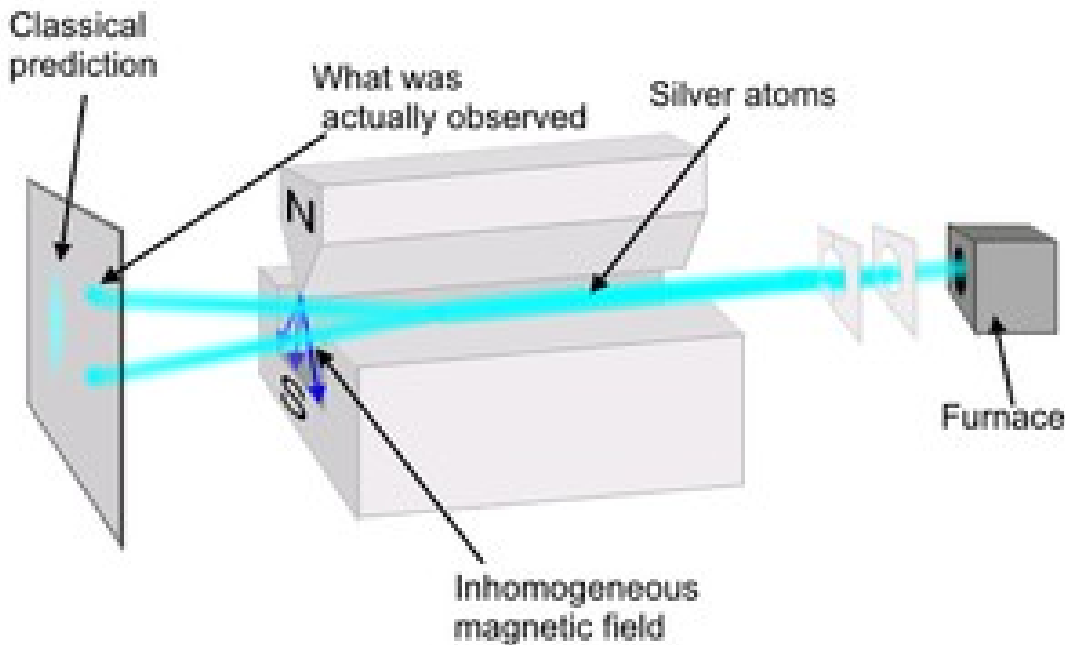
Το spin ως στροφορμή συζεύγνυται με ένα μαγνητικό πεδίο μέσω της ενέργειας αλληλεπίδρασης $U = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$, όπου

$$\vec{\mu}_s = \gamma_s \vec{S}, \text{ και } \gamma_s = g \frac{e}{2m_e c} \text{ ο γυρομαγνητικός λόγος του spin.}$$

Για $\vec{B} = B \hat{z}$ βρίσκουμε $U = -\gamma_s S_z B$.

Στο πείραμα Stern-Gerlach δέσμη ατόμων με $l=0$ περνούν από μη ομογενές μαγνητικό πεδίο και ανιχνεύονται από την άλλη πλευρά.

Η ανίχνευση δύο κηλίδων απέδειξε την ύπαρξη spin 1/2.



Spin 1/2: Χρονική Εξέλιξη

Θα θέλαμε να προσδιορίσουμε την χρονική εξέλιξη μιας κατάστασης $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ όταν το spin βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο $\vec{B} = B \hat{n}$.

Η Χαμιλτονιανή του συστήματος είναι $H = -\varepsilon \sigma_n$, με $\varepsilon = \gamma \hbar B/2$ και

$$\sigma_n = \hat{n} \cdot \vec{\sigma} = \begin{bmatrix} n_z & n_x - i n_y \\ n_x + i n_y & -n_z \end{bmatrix}. \quad \text{Είναι } \sigma_n^2 = \begin{bmatrix} n_z^2 + n_x^2 + n_y^2 & 0 \\ 0 & n_z^2 + n_x^2 + n_y^2 \end{bmatrix} = \mathbf{1}$$

$$\text{Άρα } \sigma_n^{2k} = \mathbf{1} \text{ και } \sigma_n^{2k+1} = \sigma_n, \quad \forall k \in \mathbb{N}.$$

Επομένως για τον τελεστή χρονικής εξέλιξης $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$ βρίσκουμε ($\omega \equiv \varepsilon/\hbar$)

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\omega t \sigma_n)^k}{k!} = \mathbf{1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (\omega t)^{2k}}{(2k)!} + i\sigma_n \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (\omega t)^{2k+1}}{(2k+1)!} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U(t) = \cos \omega t + i\sigma_n \sin \omega t = \begin{bmatrix} \cos \omega t + i n_z \sin \omega t & (n_y + i n_x) \sin \omega t \\ (i n_x - n_y) \sin \omega t & \cos \omega t - i n_z \sin \omega t \end{bmatrix}.$$

Spin 1/2: Χρονική Εξέλιξη

$$\text{Είναι } U(t) = \begin{bmatrix} \cos \omega t + i n_z \sin \omega t & (n_y + i n_x) \sin \omega t \\ (i n_x - n_y) \sin \omega t & \cos \omega t - i n_z \sin \omega t \end{bmatrix}$$

Έστω για παράδειγμα ότι $\hat{n} = \hat{x}$ και ότι $X(t=0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$.

$$\text{Τότε είναι } X(t) = U(t) X(0) = \begin{bmatrix} \cos \omega t & i \sin \omega t \\ i \sin \omega t & \cos \omega t \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ i \sin \omega t \end{pmatrix}.$$

Δηλαδή η κατάσταση των spin εκτελεί μία ταλάντωση που περιοδικά την φέρνει σε μία κατάσταση 'πάνω' ή μία κατάσταση 'κάτω' .

Πρόβλημα: spin σε μαγνητικό πεδίο

Σωματίδιο με spin $\frac{1}{2}$ και γυρομαγνητικό λόγο γ βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B} = B \hat{z}$. Την στιγμή $t=0$ το σωματίδιο είναι στην κατάσταση $|X(0)\rangle = N \begin{pmatrix} 1+2i \\ 2 \end{pmatrix}$. (α) Αν γίνει μέτρηση της ενέργειας την στιγμή $t=0$, ποιες είναι οι δυνατές τιμές της μέτρησης και οι αντίστοιχες πιθανότητες; (β) Ποια είναι η κατάσταση $|X(t)\rangle$ την χρονική στιγμή $t>0$;

ΛΥΣΗ: (α) Καταρχήν μπορούμε να κανονικοποιήσουμε την $|X(0)\rangle$

επιλέγοντας $N = \frac{1}{3} \left(= \frac{1}{\sqrt{|1+2i|^2 + 2^2}} \right)$.

Η Χαμιλτονιανή του σωματιδίου είναι $H = -\gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = -\gamma B S_z$.

Επομένως, οι ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής είναι οι $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

με ιδιοενέργειες $\mp \gamma \hbar B/2$.

Έτσι βρίσκουμε $|X(0)\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$, όπου $a = \frac{1+2i}{3}$ και $b = \frac{2}{3}$.

Πρόβλημα: spin σε μαγνητικό πεδίο

Σωματίδιο με spin $\frac{1}{2}$ και γυρομαγνητικό λόγο γ βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B} = B\hat{z}$. Την στιγμή $t=0$ το σωματίδιο είναι στην κατάσταση $|X(0)\rangle = N \begin{pmatrix} 1+2i \\ 2 \end{pmatrix}$. (α) Αν γίνει μέτρηση της ενέργειας την στιγμή $t=0$, ποιες είναι οι δυνατές τιμές της μέτρησης και οι αντίστοιχες πιθανότητες; (β) Ποια είναι η κατάσταση $|X(t)\rangle$ την χρονική στιγμή $t>0$;

Ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής: $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ με ιδιοενέργειες $\mp \gamma \hbar B/2$.

Είναι $|X(0)\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$, όπου $a = \frac{1+2i}{3}$ και $b = \frac{2}{3}$.

Άρα, την στιγμή $t=0$ μπορούμε να μετρήσουμε ενέργεια $E_{\uparrow} = -\gamma \hbar B/2$

με πιθανότητα $|a|^2 = \frac{5}{9}$ και ενέργεια $E_{\downarrow} = \gamma \hbar B/2$ με πιθανότητα $|b|^2 = \frac{4}{9}$.

(β) Η κατάσταση την στιγμή t είναι η $|X(t)\rangle = a e^{-iE_{\uparrow}t/\hbar} |\uparrow\rangle + b e^{-iE_{\downarrow}t/\hbar} |\downarrow\rangle$.

Πρόσθεση Στροφορμών***

Έστω L και S τελεστές στροφορμής, δηλαδή τελεστές που ικανοποιούν τις μεταθετικές σχέσεις $[L_i, L_j] = i\varepsilon_{ijk} L_k$, $[S_i, S_j] = i\varepsilon_{ijk} S_k$, όπου

ε_{ijk} το σύμβολο Levi-Civita, $\varepsilon_{123} = \varepsilon_{312} = \varepsilon_{231} = +1$, $\varepsilon_{321} = \varepsilon_{132} = \varepsilon_{213} = -1$, και $\varepsilon_{ijk} = 0$ αν $i=j$ ή $j=k$ ή $i=k$.

Με τους τελεστές L και S μπορούμε να ορίσουμε το άθροισμα $J = L + S$

ο οποίος είναι και αυτός ένας τελεστής στροφορμής. Πράγματι είναι

$$[J_i, J_j] = [L_i + S_i, L_j + S_j] = \overbrace{[L_i, L_j]}^{i\varepsilon_{ijk} L_k} + \overbrace{[L_i, S_j]}^0 + \overbrace{[S_i, L_j]}^0 + \overbrace{[S_i, S_j]}^{i\varepsilon_{ijk} S_k} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [J_i, J_j] = i\varepsilon_{ijk} (L_k + S_k) = i\varepsilon_{ijk} J_k \text{ ό.ε.δ.}$$

Έστω $|lm_l\rangle |sm_s\rangle$ το τανυστικό γινόμενο καταστάσεων L και S . Τότε

$$J_z |lm_l\rangle |sm_s\rangle = (L_z + S_z) |lm_l\rangle |sm_s\rangle = (m_l + m_s) |lm_l\rangle |sm_s\rangle.$$

Ποιες είναι οι δυνατές τιμές των j (με $j(j+1)$ ιδιοτιμή του J^2);

Ποιες είναι οι δυνατές τιμές των j (με $j(j+1)$ ιδιοτιμή του J^2);

Η μέγιστη τιμή είναι η $j=l+s$. Όντως, έχουμε

$$J^2 = |\mathbf{L} + \mathbf{S}|^2 = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L^2 + S^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+ \quad (1).$$

Για την $X = |l, l\rangle |s, s\rangle$ έχουμε $J^2 X = [l(l+1) + s(s+1) + 2ls] X \Rightarrow$

$$J^2 X = [l(l+1) + ls + s(s+1) + ls] X = [l(l+s+1) + s(l+s+1)] X = [(l+s)(l+s+1)] X$$

Δηλαδή η X είναι ιδιοκατάσταση του J^2 με ιδιοτιμή $j=l+s$.

Αυτή είναι και η μέγιστη τιμή του j , αφού $m_j^{\max} = l+s$.

Ποια είναι η ελάχιστη τιμή j_{\min} ;

Προφανώς οι ιδιοκαταστάσεις $|j, m_j\rangle$ των J^2 και J_z δημιουργούν τον ίδιο χώρο που δημιουργούν τα διανύσματα $|l, m_l\rangle |s, m_s\rangle$;

Το πλήθος των καταστάσεων $|l, m_l\rangle |s, m_s\rangle$ είναι $(2l+1)(2s+1)$.

Για κάθε j θα υπάρχουν $2j+1$ καταστάσεις. Άρα είναι

$$\sum_{j=j_{\min}}^{l+s} (2j+1) = \sum_{j=0}^{l+s} (2j+1) - \sum_{j=0}^{j_{\min}-1} (2j+1) = 2 \frac{(l+s)(l+s+1)}{2} + l+s+1 -$$

$$- \left(2 \frac{j_{\min}(j_{\min}-1)}{2} + j_{\min} \right) = (l+s+1)^2 - j_{\min}^2 = (2l+1)(2s+1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow j_{\min} = \sqrt{l^2 + s^2 + 1 + 2ls + 2l + 2s - 4ls - 1 - 2l - 2s} = |l-s|.$$

Άρα η ολική στροφορμή j λαμβάνει τιμές $j = |l-s|, \dots, l+s$.

Πως μπορούμε να προσδιορίσουμε τις ιδιοκαταστάσεις $|j, m_j\rangle$ συναρτήσει των καταστάσεων $|l, m_l\rangle |s, m_s\rangle$;

Ας εξετάσουμε τι συμβαίνει κατά την πρόσθεση δύο spins με $s=1/2$.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι $|j=1, m_j=1\rangle = |1/2, 1/2\rangle |1/2, 1/2\rangle$

Με δράση του $J_- = S_{1-} + S_{2-}$ βρίσκουμε τις άλλες καταστάσεις $|1, m_j\rangle$.

Είναι: $J_- |1, 1\rangle = (S_{1-} + S_{2-}) |1/2, 1/2\rangle |1/2, 1/2\rangle \Leftrightarrow \sqrt{1(1+1)-1(1-1)} |1, 0\rangle =$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)} [|1/2, -1/2\rangle |1/2, 1/2\rangle + |1/2, 1/2\rangle |1/2, -1/2\rangle] \Leftrightarrow$$

$$|j=1, m_j=0\rangle = \frac{[|1/2, -1/2\rangle |1/2, 1/2\rangle + |1/2, 1/2\rangle |1/2, -1/2\rangle]}{\sqrt{2}}.$$

Εύκολα βρίσκουμε επίσης ότι $|j=1, m_j=-1\rangle = |1/2, -1/2\rangle |1/2, -1/2\rangle$.

Έχουμε λοιπόν τις καταστάσεις για τον υπόχωρο με $j=1$.

Αναζητούμε τις καταστάσεις για τον υπόχωρο με $j=0$.

Για την 'μέγιστη' τιμή $m_j=0$ η κατάσταση πρέπει να είναι κάποιος γραμμικός συνδυασμός των $|1/2, -1/2\rangle|1/2, 1/2\rangle$ και $|1/2, 1/2\rangle|1/2, -1/2\rangle$.

$$\text{Δηλαδή: } |0,0\rangle = a|1/2, -1/2\rangle|1/2, 1/2\rangle + b|1/2, 1/2\rangle|1/2, -1/2\rangle.$$

$$\text{Πρέπει όμως να ισχύει και ότι } \langle 1,0|0,0\rangle = 0 \Leftrightarrow$$

$$a+b=0 \Leftrightarrow b=-a, \text{ και αν κατά σύμβαση πάρουμε ότι } a, b \in \mathbb{R}$$

και κανονικοποιήσουμε, βρίσκουμε τελικά ότι

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1/2, -1/2\rangle|1/2, 1/2\rangle - |1/2, 1/2\rangle|1/2, -1/2\rangle].$$

Κατάσταση
singlet

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1/2, -1/2\rangle|1/2, 1/2\rangle + |1/2, 1/2\rangle|1/2, -1/2\rangle].$$

Καταστάσεις
triplet

$$|1, \pm 1\rangle = |1/2, \pm 1/2\rangle|1/2, \pm 1/2\rangle$$

Γενικός τρόπος προσδιορισμού των $|j, m_j\rangle$ από τα $|j_1, m_{j_1}\rangle |j_2, m_{j_2}\rangle$ κατά την πρόσθεση στροφορμών $J = J_1 + J_2$.

1) Ξεκινάμε με την $|j_{\max} = j_1 + j_2, m_{j_{\max}} = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_1\rangle |j_2, j_2\rangle$.

2) Με δράση του $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ δημιουργούμε τις καταστάσεις του υποχώρου $j = j_1 + j_2$.

3) Αναζητούμε την κατάσταση $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ ως τον γραμμικό συνδυασμό $a|j_1, j_1 - 1\rangle |j_2, j_2\rangle + b|j_1, j_1\rangle |j_2, j_2 - 1\rangle$ που είναι ορθογώνια προς την $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$.

4) Με δράση του $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ πάνω στην $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ δημιουργούμε τις καταστάσεις του υποχώρου $j = j_1 + j_2 - 1$.

5) Επαναλαμβάνουμε τα 1-4) για τους χώρους $j = |j_1 - j_2|, \dots, j_1 + j_2 - 2$.

Συντελεστές Glebsch-Gordan***

Γενικά ισχύει ότι $|jm\rangle = \sum_{m_2} \sum_{m_1} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle$, όπου

$$|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \text{ και}$$

οι $C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{jm} \stackrel{\text{def}}{=} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle$ είναι οι συντελεστές Glebsch-Gordan.

Ιδιότητες των συντελεστών Glebsch-Gordan:

$$1) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle \neq 0 \text{ μόνο για } |j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2.$$

$$2) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle \neq 0 \text{ μόνο για } m = m_1 + m_2.$$

3) Οι $C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{jm} \stackrel{\text{def}}{=} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle$ είναι πραγματικοί αριθμοί.

$$4) \text{ Ο } C_{j_1 j_1, j_2 (j-1)}^{jj} \text{ είναι θετικός αριθμός.}$$

$$5) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - j} \langle j_1 (-m_1), j_2 (-m_2) | j(-m)\rangle$$

Πρόβλημα: Spin

Η αλληλεπίδραση υπέρλεπτης υφής μεταξύ του ηλεκτρονίου και του πρωτονίου ενός ατόμου υδρογόνου περιγράφεται από την Χαμιλτονιανή

$H_{\text{hf}} = \lambda \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ όπου \mathbf{S}_1 και \mathbf{S}_2 είναι τα σπινς του πρωτονίου και του ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Οι μαγνητικές ροπές των δύο σωματιδίων είναι $a\mathbf{S}_1$ και $b\mathbf{S}_2$. Έστω ότι ένα άτομο υδρογόνου βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B} = (0,0,B)$ και το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το τροχιακό $1s$.

Έστω ακόμη ότι για αυτό το σύστημα υδρογόνου-πρωτονίου λαμβάνουμε υπόψη μόνο τις παραπάνω αλληλεπιδράσεις (αγνοούμε την αλληλεπίδραση Coulomb). α) Βρείτε τις ιδιοενέργειες του συστήματος και σχεδιάστε τις ως συνάρτηση του B . β) Ποιες είναι οι ιδιοκαταστάσεις (στον χώρο των σπινς) του συστήματος όταν $B = 0$ και ποιες στην περίπτωση που $\lambda = 0$;

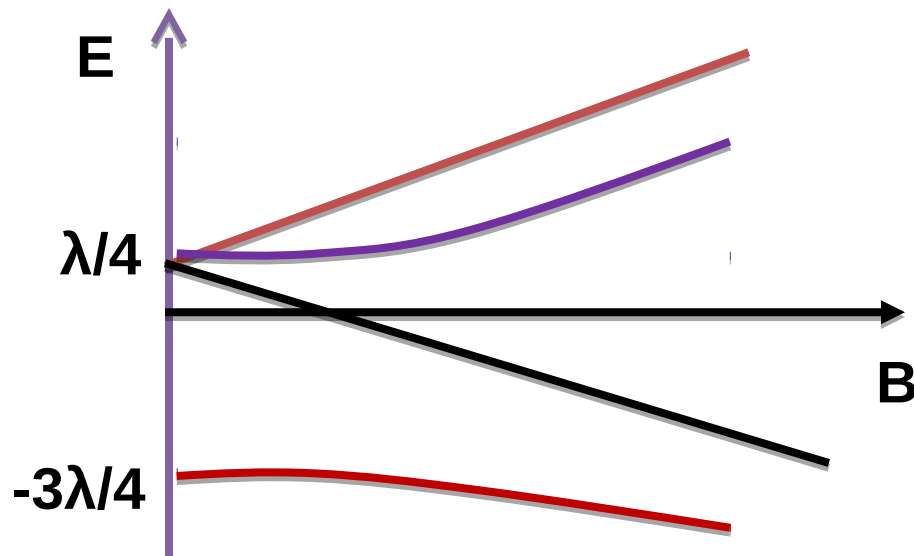
$$\text{Είναι: } S_+ = S_x + iS_y, S_- = S_x - iS_y \Rightarrow S_x = (S_+ + S_-)/2, S_y = (S_+ - S_-)/2i$$

$$H = (aS_1 + bS_2) \cdot B + \lambda S_1 \cdot S_2 = (aS_{1z} + bS_{2z})B + \lambda \left[S_{1z} S_{2z} + \frac{1}{2} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) \right]$$

$$\text{Βάση κυματοσυναρτήσεων: } |\psi_1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |\psi_2\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle, |\psi_3\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle, |\psi_4\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

Πρόβλημα: Spin

$$H = \begin{pmatrix} \frac{(a+b)B}{2} + \frac{\lambda}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{(a-b)B}{2} - \frac{\lambda}{4} & \frac{\lambda}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\lambda}{2} & -\frac{(a-b)B}{2} - \frac{\lambda}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{(a+b)B}{2} + \frac{\lambda}{4} \end{pmatrix}$$



Για $B = 0$ οι ιδιοκαταστάσεις είναι αυτές της ολικής στροφορμής $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$

Για $\lambda = 0$ οι ιδιοκαταστάσεις είναι οι $|\psi_i\rangle$

Πρόβλημα: Αρμονικός ταλαντωτής

(α) Επαληθεύστε ότι η $\psi_0(x) = N e^{-x^2/2}$ είναι ιδιοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης αρμονικού ταλαντωτή και βρείτε το N .

$$\text{Είναι όντως: } H_0 \psi_0 = \frac{N}{2} \left(x^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) e^{-x^2/2} = \frac{x^2 \psi_0}{2} + \frac{N}{2} \frac{d}{dx} (x e^{-x^2/2}) = \frac{1}{2} \psi_0(x),$$

δηλαδή η ψ_0 είναι όντως ιδιοσυνάρτηση της H με ιδιοενέργεια $E = 1/2$.

Από την συνθήκη κανονικοποίησης βρίσκουμε

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0|^2 dx = N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = N^2 \sqrt{\pi} = 1 \Rightarrow N = \pi^{-1/4}.$$

(β) Βρείτε την ιδιοσυνάρτηση $\psi_1(x)$ της πρώτης διεγερμένης στάθμης.

Από την αλγεβρική μέθοδο βρίσκουμε: $a^\dagger \psi_0 = \sqrt{0+1} \psi_1 \Rightarrow$

$$\psi_1(x) = a^\dagger \psi_0(x) = \sqrt{\frac{1}{2}} (x - i p) \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2} = \sqrt{\frac{1}{2}} \left(x - \frac{d}{dx} \right) \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2} = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{\pi}}} x e^{-x^2/2}.$$

Πρόβλημα: Αρμονικός ταλαντωτής

(γ) Έστω ότι στην $H_0 = \frac{1}{2}(x^2 + p^2)$ προστίθεται ο όρος $\Delta H = bx$.

Βρείτε τις ιδιοενέργειες και ιδιοσυναρτήσεις της $H = H_0 + \Delta H$.

$$\text{Είναι: } H = \frac{1}{2}(x^2 + p^2) + bx = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}(x^2 + 2bx + b^2 - b^2) = \frac{1}{2}(\tilde{p}^2 + \tilde{x}^2) - \frac{b^2}{2},$$

$$\text{όπου } \tilde{x} \stackrel{\text{def}}{=} x + b, \tilde{p} = -i\hbar \frac{d}{d\tilde{x}} = -i\hbar \frac{d}{dx} = p.$$

Επομένως, η Χαμιλτονιανή H αντιστοιχεί σε μετατοπισμένο αρμονικό ταλαντωτή

με σημείο ισορροπίας το $x_0 = -b$,

$$\text{ιδιοενέργειες } E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

$$\text{και ιδιοσυναρτήσεις } \psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/2} H_n(x-x_0).$$

Πρόβλημα: Αρμονικός ταλαντωτής

Την χρονική στιγμή $t=0$ μονοδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής βρίσκεται στην κατάσταση $\psi(x,0) = Ne^{-x^2/2}(1+\sqrt{2}x)$. (α) Αν την στιγμή $t=0$ γίνει μέτρηση της ενέργειας του σωματιδίου, ποιες είναι οι δυνατές τιμές της μέτρησης και οι αντίστοιχες πιθανότητες; (β) Βρείτε την $\psi(x,t)$.

Κανονικοποιημένες ιδιοσυναρτήσεις κβαντικού αρμονικού ταλαντωτή:

$$\psi_0(x) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4} e^{-x^2/2} \overbrace{H_0[x]}^1 = \frac{e^{-x^2/2}}{\pi^{1/4}}, \quad \psi_1(x) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/4} e^{-x^2/2} \overbrace{H_1[x]}^{2x} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}} x e^{-x^2/2}$$

$$(α) \text{ Άρα } \psi(x,0) = C[\psi_0(x) + \psi_1(x)] \text{ όπου } C = 1/\sqrt{2}.$$

Επομένως μέτρηση της ενέργειας μπορεί να δώσει είτε $\hbar\omega/2$, είτε $3\hbar\omega/2$, και τις δύο τιμές με 50% πιθανότητα.

$$(β) \psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e^{-i\omega t/2} \psi_0(x) + e^{-3i\omega t/2} \psi_1(x) \right].$$

Σε ηλεκτρόνιο τροχιακού d ασκείται επιπλέον η αλληλεπίδραση $spin$ -τροχιάς ($spin$ -orbit coupling) $V_{so} = \Delta \vec{L} \cdot \vec{S} / \hbar^2$. (α) Δείξτε ότι η στάθμη E_d διασπάται σε δύο νέες στάθμες και βρείτε τις ενέργειές τους.

Είναι $\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(J^2 - S^2 - L^2)$ και αν $|jm\rangle$ είναι οι ιδιοκαταστάσεις των J^2 και J_z (όπου $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) τότε

οι $|jm\rangle$ είναι ιδιοκαταστάσεις της $H_0 + V_{so}$ με ιδιοενέργειες

$$E_j = E_d + \frac{1}{2} \Delta [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)].$$

Με $s = 1/2$ και $l = 2$ βρίσκουμε τα πιθανά $j = 3/2, 5/2$ και

$$E_{j_1} = E_d + \Delta, E_{j_2} = E_d - 3\Delta/2.$$

Προαπαιτούμενα

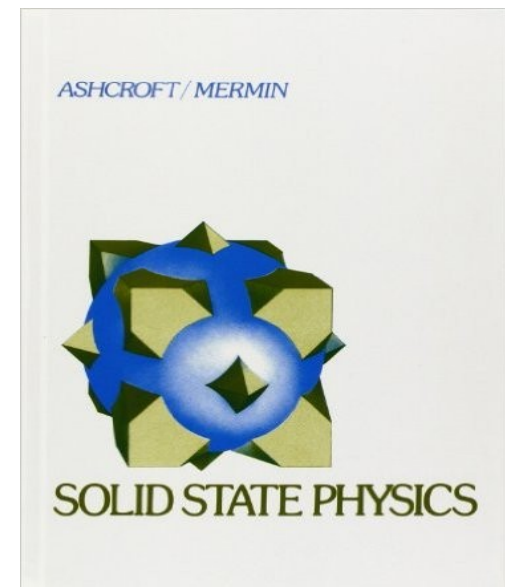
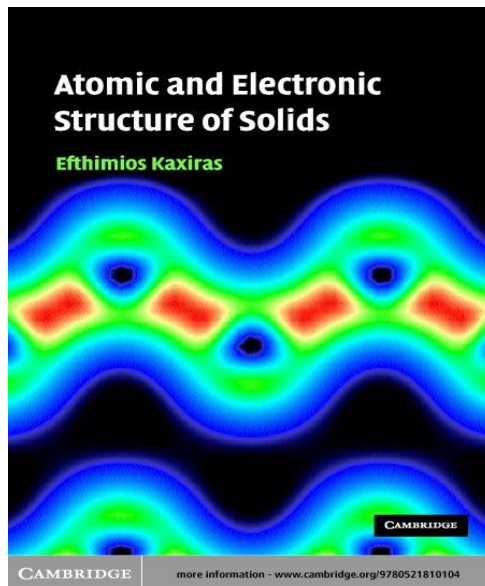
Κβαντομηχανική,
Στατιστική Φυσική,
Ηλεκτρομαγνητισμός

Συγγράμματα

Ε. Ν. Οικονόμου, «Φυσική Στερεάς Κατάστασης», Τόμοι Ι–ΙΙ,
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

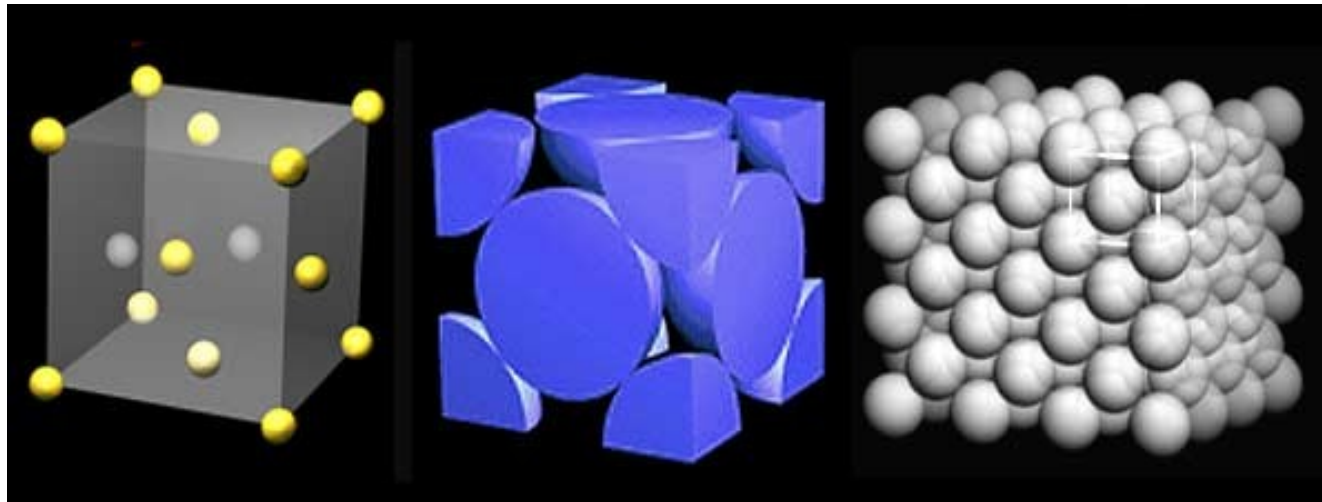
Ε. Kaxiras, "Atomic and Electronic
Structure of Solids", Cambridge University
Press

Aschcroft/Mermin, "Solid
State Physics"



Κρύσταλλοι

Κρυσταλλικότητα ↔ Περιοδικότητα



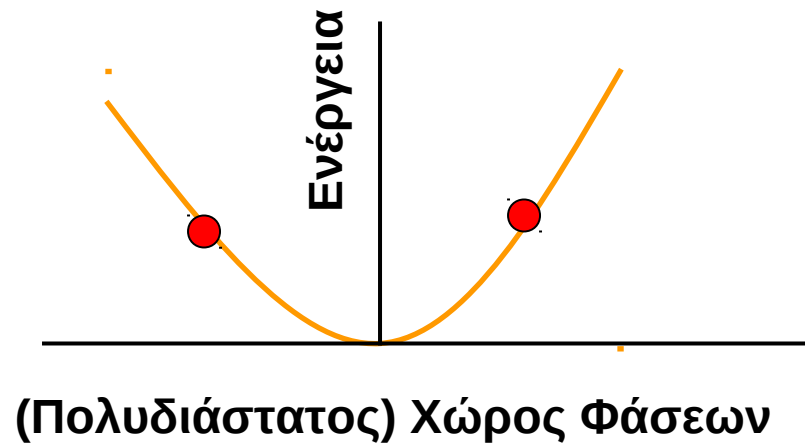
Η μικρή κυψελίδα επιτρέπει υπολογιστικές μελέτες, ανάλυση με ακτίνες Χ, κ.ά.

Φαινόμενα που σχετίζονται με πεπερασμένο μέγεθος, επιφάνειες, διεπιφάνειες, ατέλειες, νανοδομές, κβαντικός εντοπισμός.

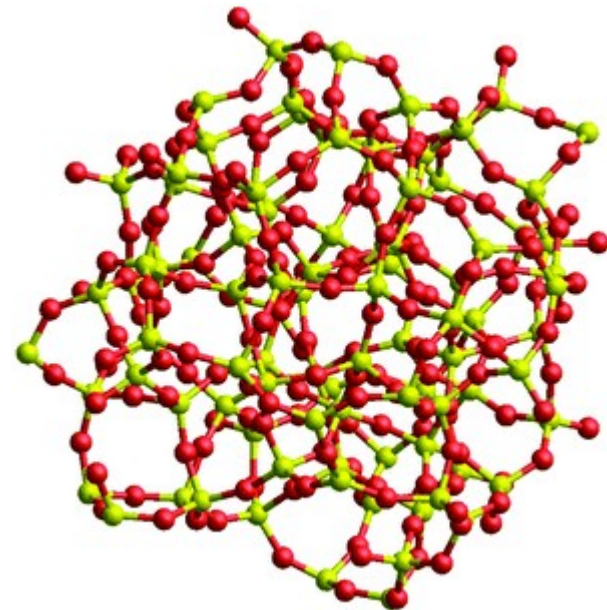
Διαφορετικές δομές με αλλαγή των T , P , συγκέντρωση, κ.ά.
Παράδειγμα: Pu κρυσταλλώνεται στις φάσεις α , β , γ , δ , ϵ και θ

Κρύσταλλος: Η πιο σταθερή δομή;

Κρύσταλλοι: Απόλυτο ελάχιστο της ενέργειας;



Άλλες μετασταθείς δομές:
Άμορφα υλικά, γυαλιά.



ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΣΕ ΣΤΕΡΕΟ

Εξίσωση Schroedinger: $H\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i)$ (1).

$$H = \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2}_A - \underbrace{\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|}}_B + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \frac{e^2}{|r_j - r_i|}}_C + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{IJ, I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}}_D$$

A : Κινητική ενέργεια, B : Ιοντικό δυναμικό,
C : Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων, D : Ενέργεια Madelung.

Προσέγγιση Born-Oppenheimer: Δεν λαμβάνουμε υπόψιν τους ιοντικούς βαθμούς ελευθερίας $\{\vec{R}_i\}$ στην κυματοσυνάρτηση.

Οι πυρήνες κινούνται με πολύ μικρότερες ταχύτητες σε σχέση με τα ηλεκτρόνια επειδή είναι πολύ βαρύτεροι από αυτά.

Για τα ηλεκτρόνια οι πυρήνες είναι "παγωμένοι" (αδιαβατική προσέγγιση).

Καλή προσέγγιση, αλλά όχι πάντοτε ακριβής.

$$\text{Εξίσωση Schroedinger: } H\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i) \quad (1).$$

$$H = \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2}_A - \underbrace{\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|}}_B + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \frac{e^2}{|r_j - r_i|}}_C + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{IJ, I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}}_D$$

Αρχή του Pauli: Αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης κάτω από εναλλαγή δύο σωματιδίων (συμπεριλαμβανομένου του spin)

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) X(S_1, \dots, S_i, \dots, S_j, \dots, S_N) = \\ -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) X(S_1, \dots, S_j, \dots, S_i, \dots, S_N) \end{aligned}$$

Απαγορευτική Αρχή Pauli: δύο φερμιόνια (π.χ. ηλεκτρόνια) δεν μπορούν να καταλάβουν την ίδια κατάσταση.

Η Αρχή Pauli είναι υπεύθυνη για τις λεγόμενες αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής (exchange interaction), ενώ οι δυνάμεις Coulomb για τις ηλεκτρονικές συσχετίσεις (electron correlation).

ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΣΕ ΣΤΕΡΕΟ

Εξίσωση Schroedinger + Εξίσωση Poisson + Αρχή Pauli

Οι αλληλεπίδρασεις Coulomb και ανταλλαγής καθιστούν την δυναμική ηλεκτρονίων σε στερεά ένα πρόβλημα πολλών σωματιδίων.

Απαιτούνται προσεγγίσεις για την επίλυση του προβλήματος.

Η πιο απλή προσέγγιση είναι η αναγωγή του προβλήματος σε μονοσωματιδιακές (single-particle) εξισώσεις κίνησης.

$$\text{Προσέγγιση Hartree: } \Psi^H(\{\vec{r}_i\}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\dots\varphi_N(\vec{r}_N)$$

Μονοσωματιδιακές Εξισώσεις

Παρόλο που η κβαντομηχανική περιγραφή των ηλεκτρονίων σε στερεά είναι καταρχήν ένα πρόβλημα πολλών σωματιδίων, υπάρχουν μονοσωματιδιακές προσεγγίσεις που δίνουν (συχνά) ικανοποιητικές απαντήσεις. Για παράδειγμα:

$$\left[-\nabla^2 + V^{\text{eff}} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \text{ όπου}$$

$$V^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2,$$

Εξισώσεις Hartree

$$\text{ή } V^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

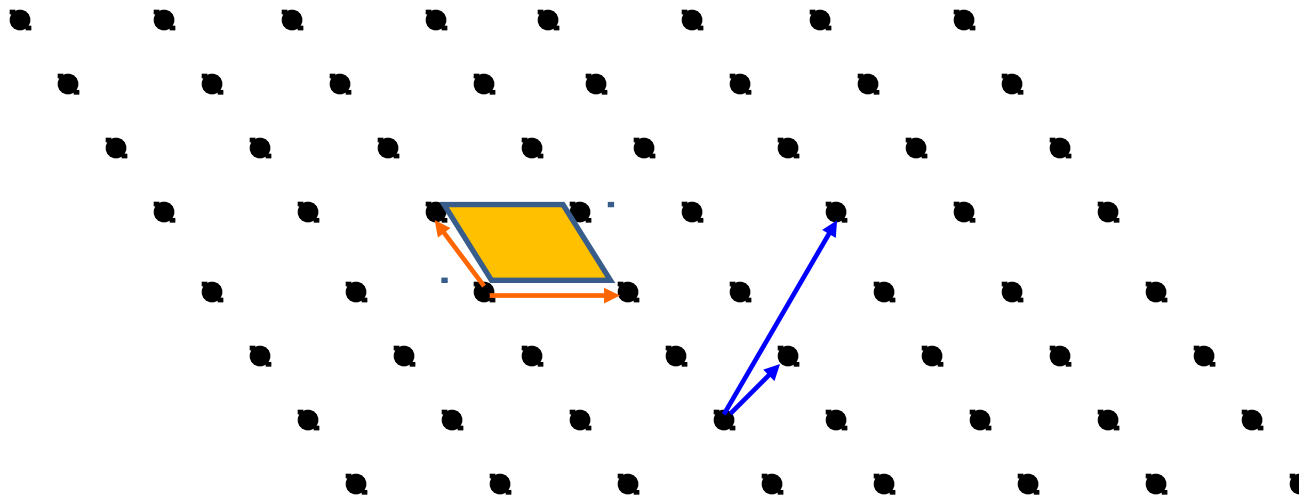
Εξισώσεις Kohn-Sham

Στα επόμενα μαθήματα θα παρουσιάσουμε τις τεχνικές που επιτρέπουν την επίλυση των (αυτοσυνεπών) μονοσωματιδιακών εξισώσεων κίνησης σε κρυσταλλικά στερεά.

Πραγματικός (Ευθύς) Χώρος: Περιλαμβάνει σημεία με διανύσματα θέσης της μορφής

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \text{ όπου } n_1, n_2, n_3 \text{ είναι ακέραιοι αριθμοί.}$$

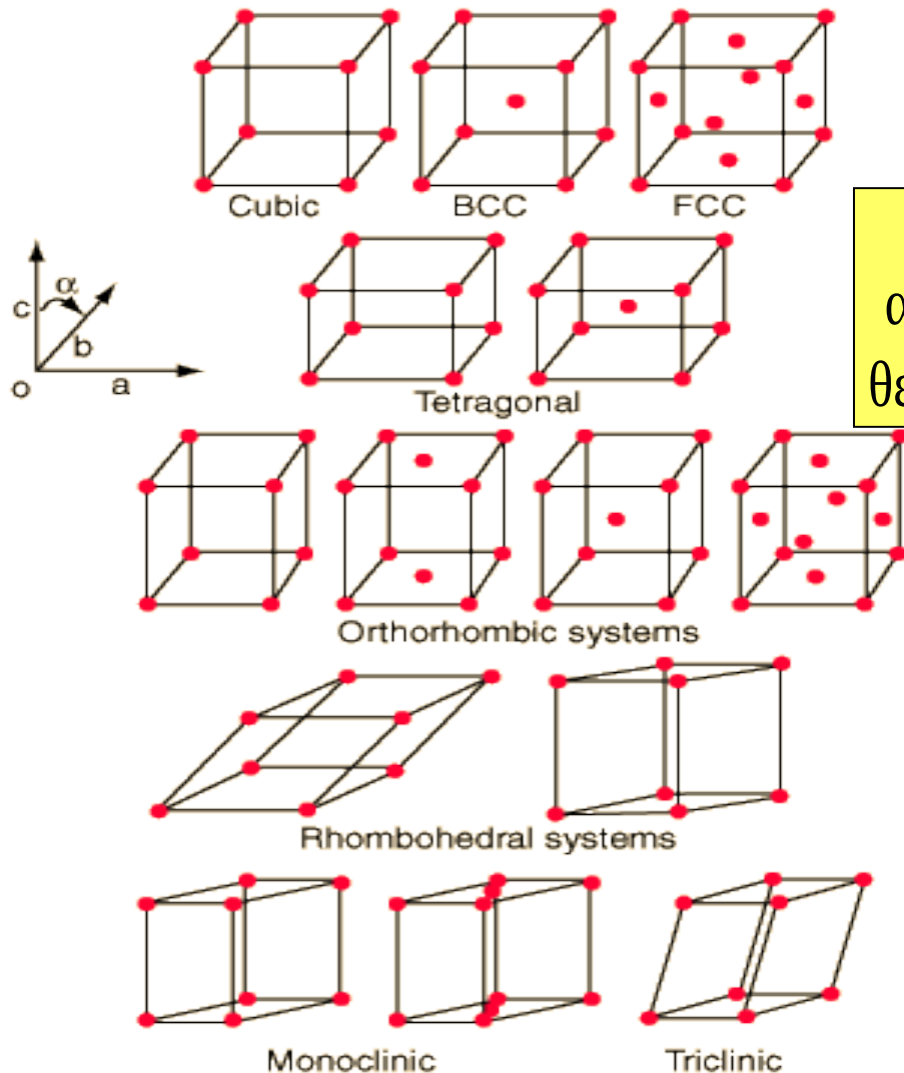
Λέμε ότι τα διανύσματα \vec{R} ορίζουν ένα πλέγμα Bravais με βάση τα $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ που ορίζουν την (μοναδιαία) κυψελίδα.



Η επιλογή της μοναδιαίας κυψελίδας δεν είναι μοναδική.

$$\text{Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας: } \Omega_{PUC} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$$

3D: 14 Bravais Πλέγματα

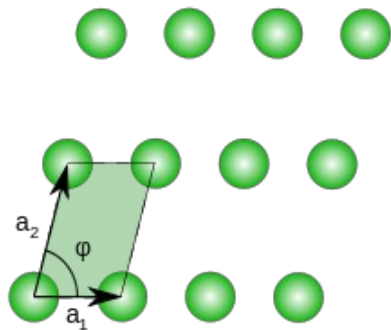


Όλα τα κρυσταλλικά στερεά κρυσταλλώνονται σε ένα από τα 14 λεγόμενα πλέγματα Bravais .

Τα πλέγματα Bravais χαρακτηρίζονται από διανύσματα πλέγματος (lattice vectors) θεμελιώδους κυψελίδας (primitive unit cell) .

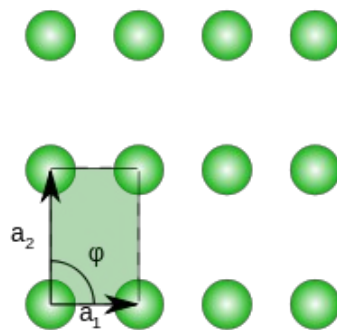
Κάποια σύνθετα πλέγματα είναι πιο βολικό να τα περιγράψουμε με μία συμβατική μοναδιαία κυψελίδα (conventional unit cell) με κάποια βάση .

2D: 7 Bravais Πλέγματα



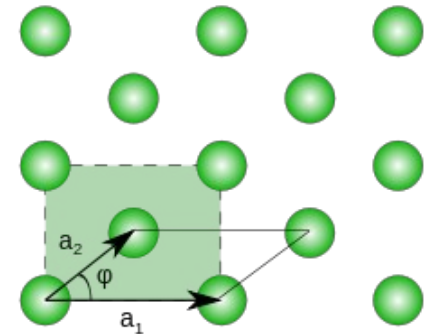
$$|a_1| \neq |a_2|, \varphi \neq 90^\circ$$

1



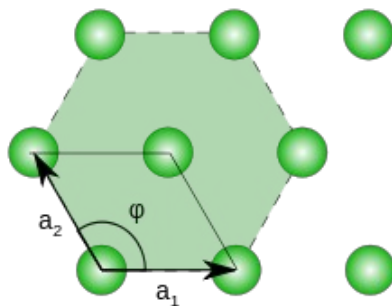
$$|a_1| \neq |a_2|, \varphi = 90^\circ$$

2



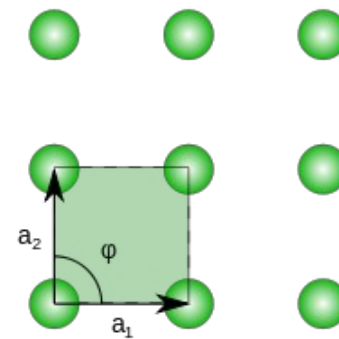
$$|a_1| \neq |a_2|, \varphi \neq 90^\circ$$

3



$$|a_1| = |a_2|, \varphi = 120^\circ$$

4



$$|a_1| = |a_2|, \varphi = 90^\circ$$

5

«Πυκνότητα» πλέγματος: 2D

Απλό τετραγωνικό με σταθερά πλέγματος a .

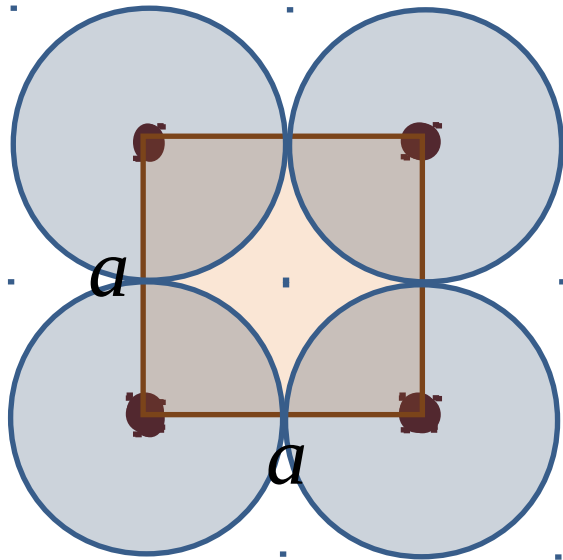
Έστω ότι κάθε άτομο αντιπροσωπεύεται από κύκλο ακτίνας $r = a/2$.

Κάθε κύκλος έχει το ένα τέταρτο μέσα στην κυψελίδα, άρα αυτή περιέχει $4 \times \frac{1}{4} = 1$ άτομο.

Εμβαδό τεταρτημορίων μέσα μέσα στην κυψελίδα: $E_{\alpha} = \pi r^2 = \pi \frac{a^2}{4}$.

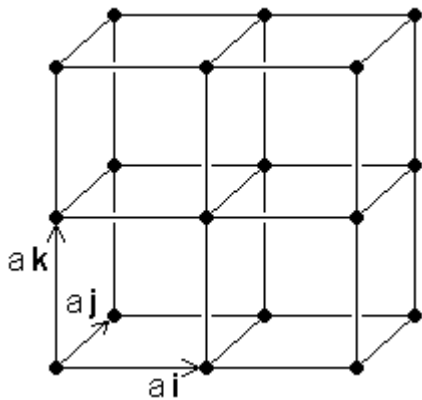
Εμβαδό κυψελίδας: $E_{\kappa} = a^2$.

Παράγοντας πληρότητας (πυκνότητας) διάταξης $\lambda \equiv \frac{E_{\alpha}}{E_{\kappa}} = \frac{\pi}{4}$.



Παραδείγματα Πλεγμάτων Bravais

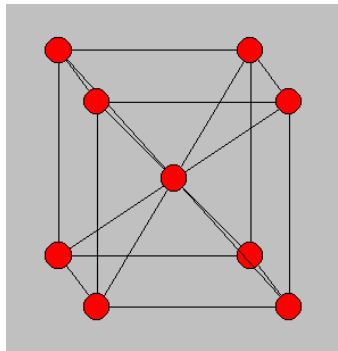
Απλό κυβικό
(Simple cubic, SC)



Lattice vectors:
 $\vec{a}_1 = a \hat{x}$, $\vec{a}_2 = a \hat{y}$,
 $\vec{a}_3 = a \hat{z}$

Βάση ενός ατόμου
1 άτομο σε κάθε κυβική
κυψελίδα

Χωροκεντρωμένο κυβικό
(Body - centered cubic, BCC)



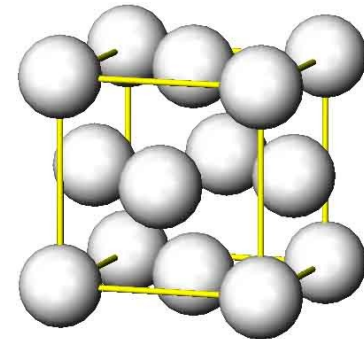
Lattice vectors of primitive

$$\text{unit cell: } \vec{a}_1 = -\frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} + \frac{a}{2} \hat{z},$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} \hat{x} - \frac{a}{2} \hat{y} + \frac{a}{2} \hat{z}, \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} - \frac{a}{2} \hat{z}$$

2 άτομα ανά συμβατική
(conventional) κυβική
κυψελίδα.

Εδροκεντρωμένο κυβικό
(Face - centered cubic, FCC)



Lattice vectors of primitive

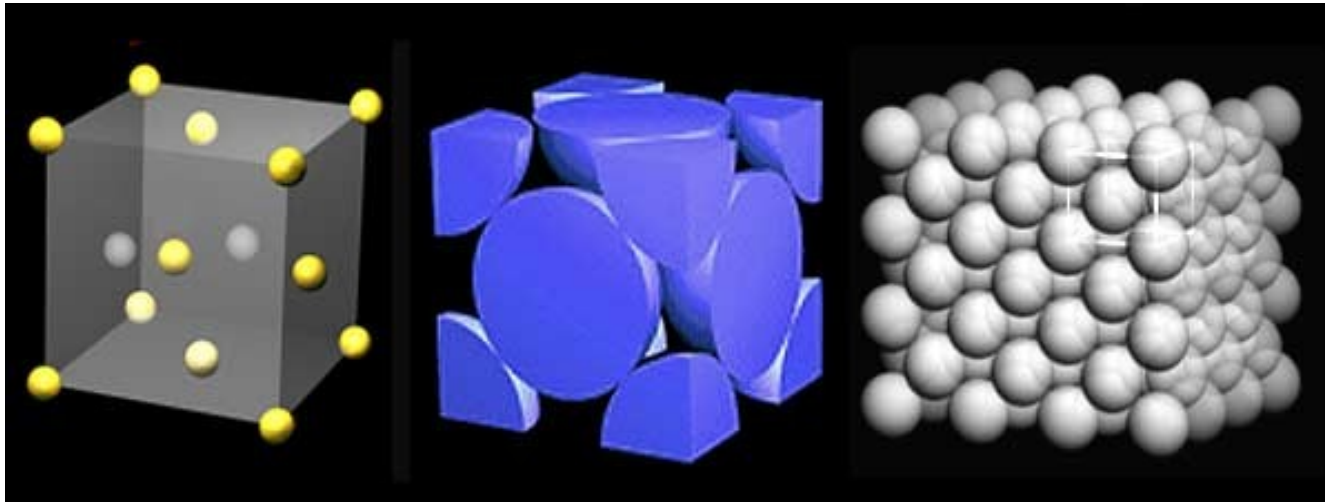
$$\text{unit cell: } \vec{a}_1 = \frac{a}{2} \hat{y} + \frac{a}{2} \hat{z},$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{z}, \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y}.$$

4 άτομα ανά συμβατική
(conventional) κυβική
κυψελίδα.

Δομές πυκνής διάταξης

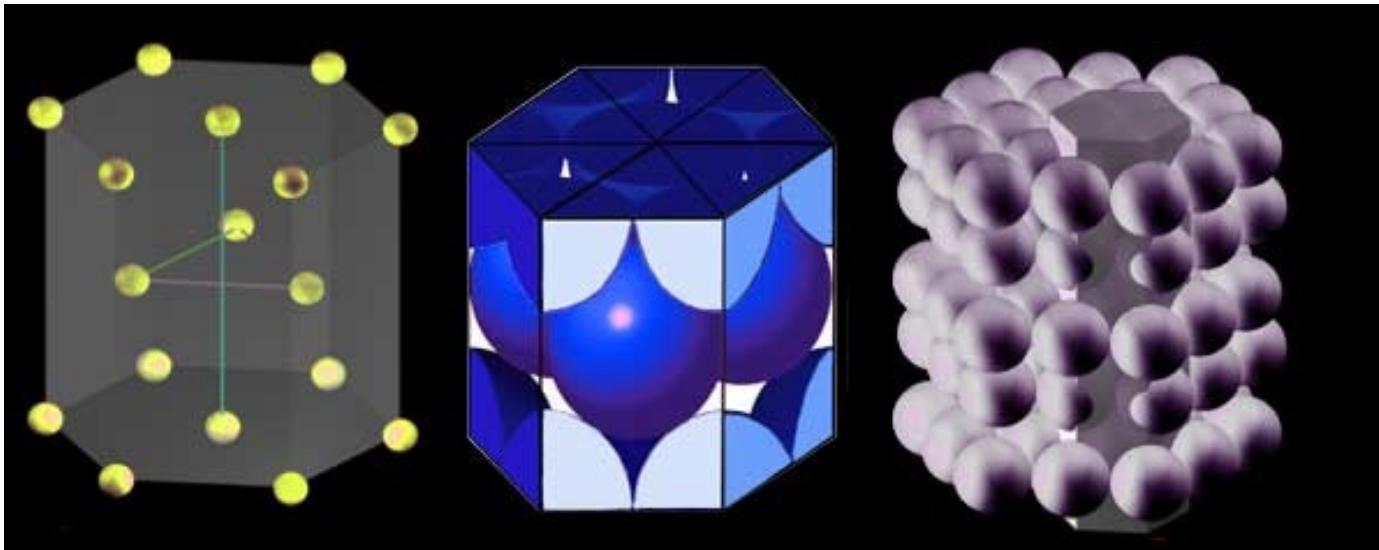
FCC



Ni, Cu, κ.ά.

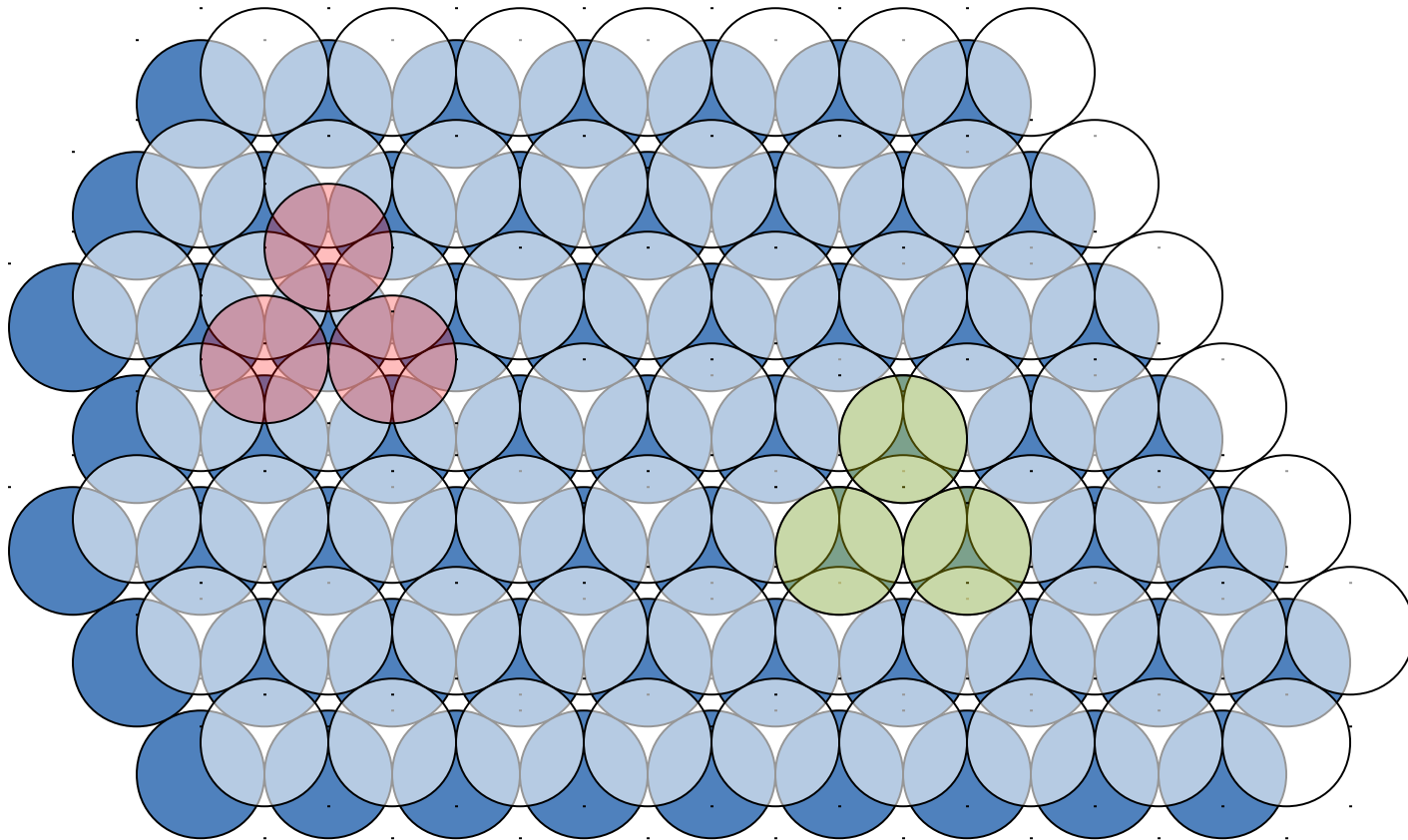
Δομές πυκνής διάταξης

Εξαγωνική πυκνής διάταξης (HCP)



Co, Sc, Ti, Be, Mg, κ.ά.

HCP-FCC



 = FCC (ABCABCABC)

 = HCP (ABABABAB)

Περίληψη τύπων χημικών δεσμών

Van der Waals δεσμός: διακύμανση διπόλου, ασθενής, ασταθής στερεά

Ομοιοπολικός δεσμός: υβριδισμός, ημιαγωγοί ή μονωτές

Μεταλλικός δεσμός: «μοίρασμα» των ηλεκτρονίων, μέταλλα

Ιοντικός δεσμός: μεταφορά φορτίου μεταξύ ατόμων διαφορετικού τύπου, I-VII, II-VI, III-V

Δεσμός Υδρογόνου: ιδιαίτερο γνώρισμα του υδρογόνου, κρίσιμος ο ρόλος του για την σταθερότητα και λειτουργία βιολογικών συστημάτων

Στερεά από s-άτομα

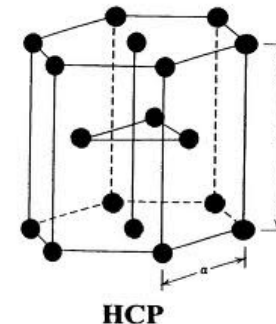
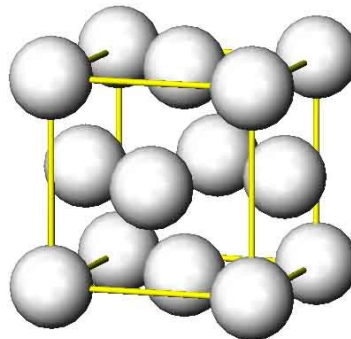
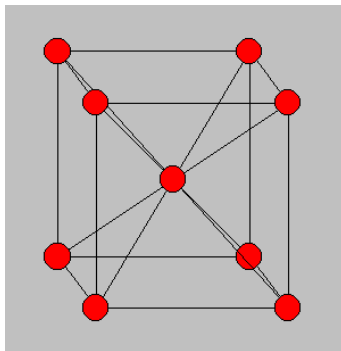
s-άτομα με 1 ηλεκτρόνιο σθένους, αλκάλια, Li, Na, K, Rb, Cs

s-άτομα με 2 ηλεκτρόνια σθένους, Be, Mg, Ca, Sr, Ba

Εκτεταμένα τροχιακά σθένους, «χάνουν» τα ηλεκτρόνιά τους

Το στερεό σταθεροποιείται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ελεύθερων ηλεκτρονίων και του θετικού ιοντικού υπόβαθρου.

BCC ή FCC, HCP δομές



Χημικός δεσμός

Έστω δύο άτομα υδρογόνου των οποίων οι πυρήνες είναι σε θέσεις \vec{r}_1 και \vec{r}_2 .

Αν $\varphi_1(\vec{r} - \vec{r}_1)$ και $\varphi_2(\vec{r} - \vec{r}_2)$ είναι τα αντίστοιχα 1s τροχιακά

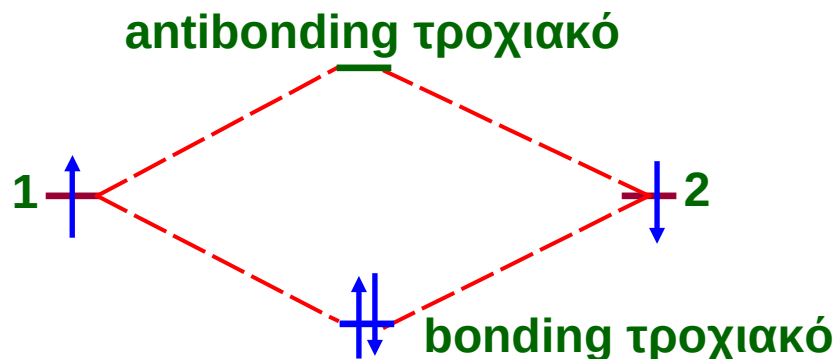
τότε στην βάση των $\varphi_1(\vec{r} - \vec{r}_1)$ και $\varphi_2(\vec{r} - \vec{r}_2)$ η Χαμιλτονιανή του συστήματος (για ένα ηλεκτρόνιο) παίρνει προσεγγιστικά την μορφή.

$$H = T + V_1 + V_2 \approx \begin{bmatrix} E_s & \Delta^* \\ \Delta & E_s \end{bmatrix}, \text{ όπου } T = -\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e}, V_1 = -\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|}, V_2 = -\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|},$$

$$(T + V_1)\varphi_1 = E_s\varphi_1, (T + V_2)\varphi_2 = E_s\varphi_2, \langle \varphi_1 | V_2 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | V_1 | \varphi_2 \rangle \approx 0, \\ \Delta \equiv \langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle.$$

Οι ιδιοενέργειες είναι τώρα

$$E = E_s \pm |\Delta|.$$



Χημικός δεσμός: μόριο υδρογόνου

$$H = T + V_1 + V_2 \approx \begin{bmatrix} E_s & \Delta^* \\ \Delta & E_s \end{bmatrix} \text{ με } T \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e}, V_1 \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|}, V_2 \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|},$$

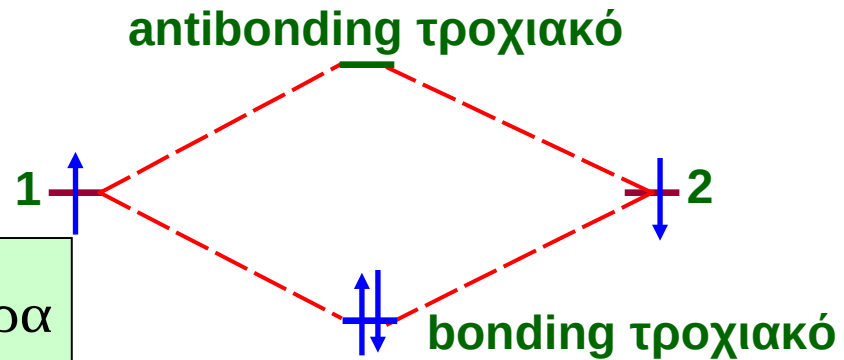
Είναι $\Delta \in \mathbb{R}$ και $\Delta < 0$, ενώ οι ιδιοενέργειες είναι $E = E_s \pm \Delta$.

Ποιες είναι οι κυματοσυναρτήσεις;

Η εξίσωση ιδιοτιμών $H \mathbf{c} = E \mathbf{c}$ δίνει

για το δεσμικό τροχιακό με $E = E_s + \Delta$

$$\begin{bmatrix} E_s & \Delta \\ \Delta & E_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = (E_s + \Delta) \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \Rightarrow c_1 = c_2, \text{ άρα}$$



η κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση είναι η $\Psi_b(\mathbf{r}) = \frac{\varphi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + \varphi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)}{\sqrt{2+2S}}$,

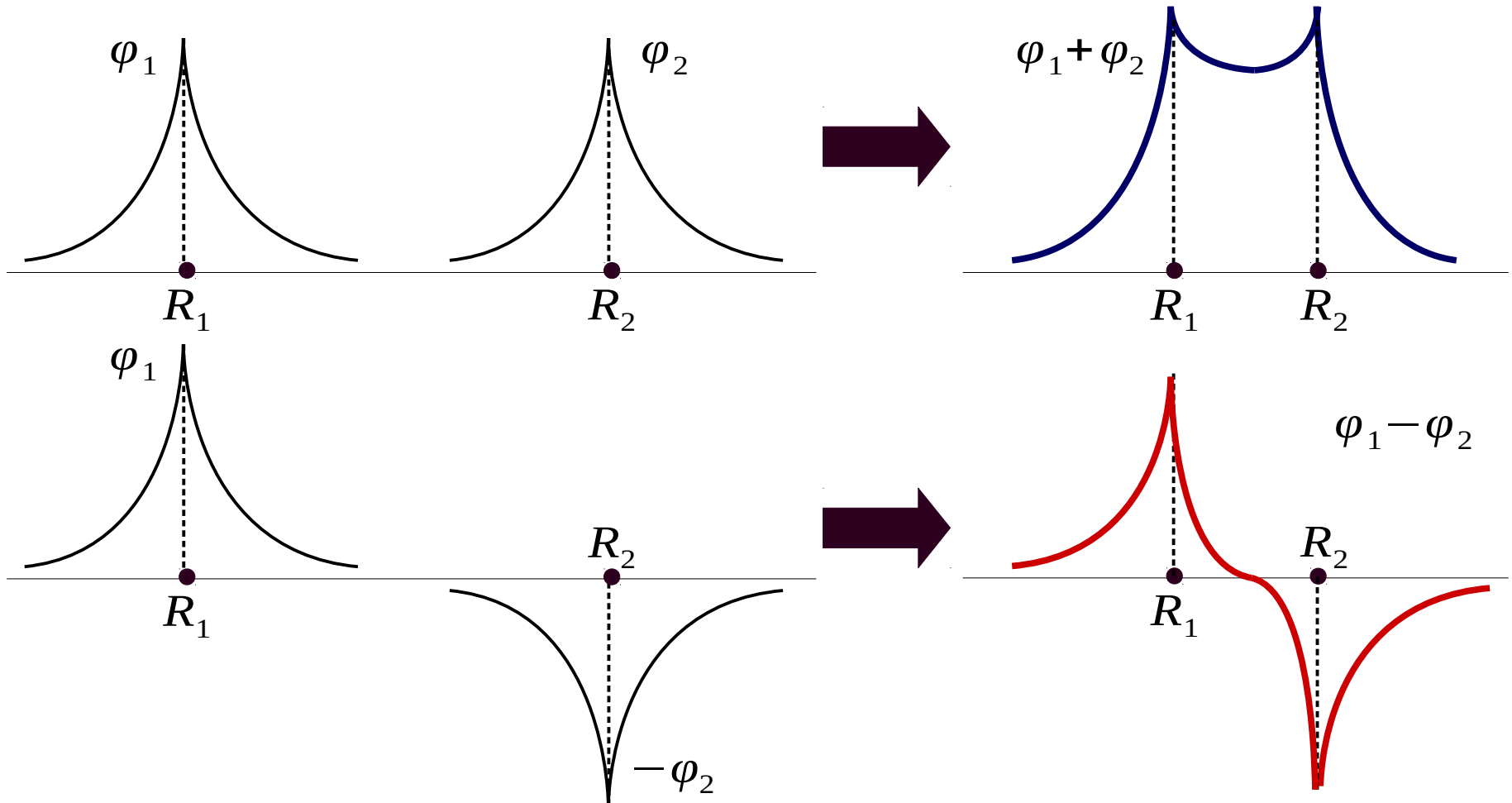
όπου $S \stackrel{\text{def}}{=}} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle \in \mathbb{R}$ αφού $\varphi_1 \in \mathbb{R}, \varphi_2 \in \mathbb{R}$.

Ομοίως, για το αντιδεσμικό τροχιακό είναι $\Psi_a(\mathbf{r}) = \frac{\varphi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) - \varphi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)}{\sqrt{2-2S}}$.

Χημικός δεσμός: μόριο υδρογόνου

$$\Psi_b(\mathbf{r}) = \frac{\varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r})}{\sqrt{2+2S}} \quad \text{και} \quad \Psi_a(\mathbf{r}) = \frac{\varphi_1(\mathbf{r}) - \varphi_2(\mathbf{r})}{\sqrt{2-2S}}, \quad S \stackrel{\text{def}}{=} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle \in \mathbb{R}.$$

Μπορούμε να αναπαραστήσουμε τις συναρτήσεις $\Psi_{a,b}$ δείχνοντας τις τιμές τους κατά μήκος του άξονα του μορίου.

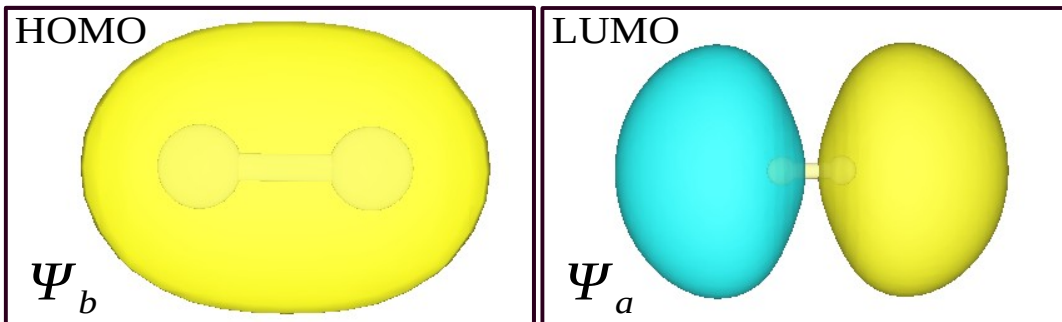


Χημικός δεσμός: μόριο υδρογόνου

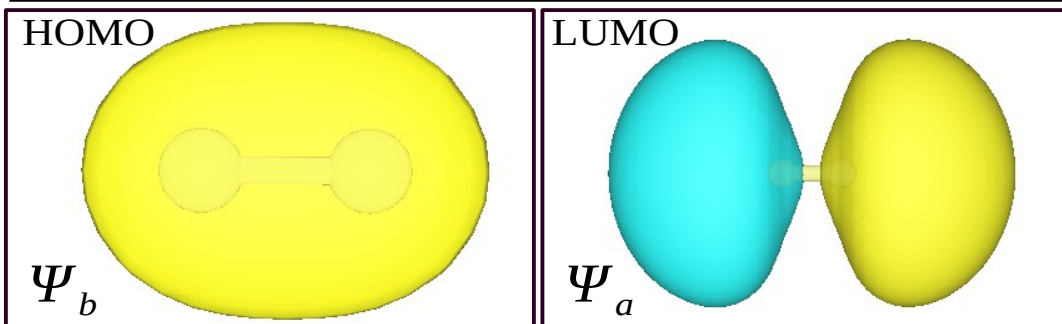
$$\Psi_b(\mathbf{r}) = \frac{\varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r})}{\sqrt{2+2S}} \quad \text{και} \quad \Psi_a(\mathbf{r}) = \frac{\varphi_1(\mathbf{r}) - \varphi_2(\mathbf{r})}{\sqrt{2-2S}}, \quad S \stackrel{\text{def}}{=} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle \in \mathbb{R}.$$

Εναλλακτικά, μπορούμε (και αυτό θα κάνουμε συνήθως) να αναπαραστήσουμε ισοϋψείς των $\Psi_{a,b}$.

Αποτελέσματα DFT για τα $\Psi_{b,a}$



Αποτελέσματα Hartree-Fock για τα $\Psi_{b,a}$



Για το υψηλότερο (ενεργειακά) κατειλημμένο μοριακό τροχιακό, δηλαδή στα Αγγλικά το Highest Occupied Molecular Orbital,

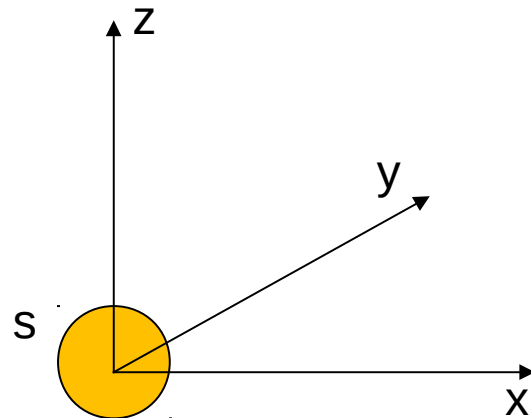
οι Χημικοί χρησιμοποιούν το ακρωνύμιο HOMO,

ενώ για το χαμηλότερο κενό μοριακό τροχιακό,

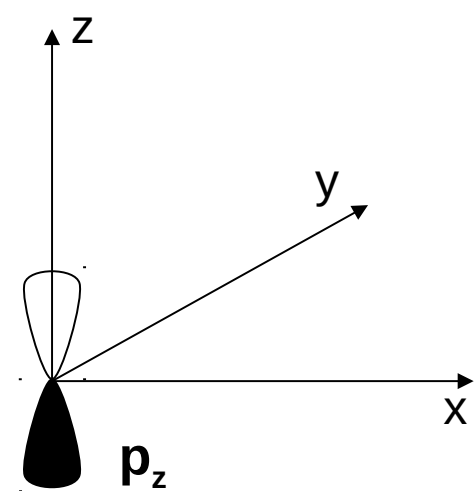
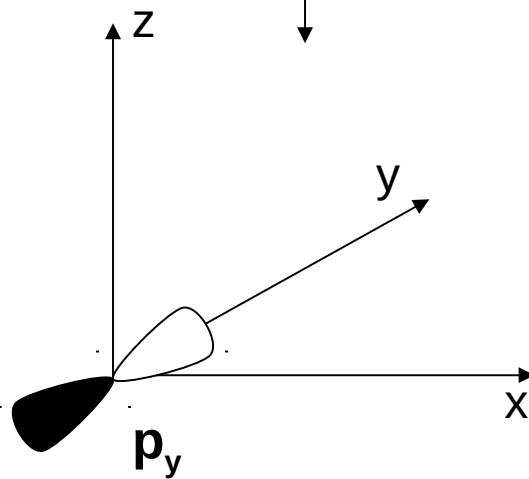
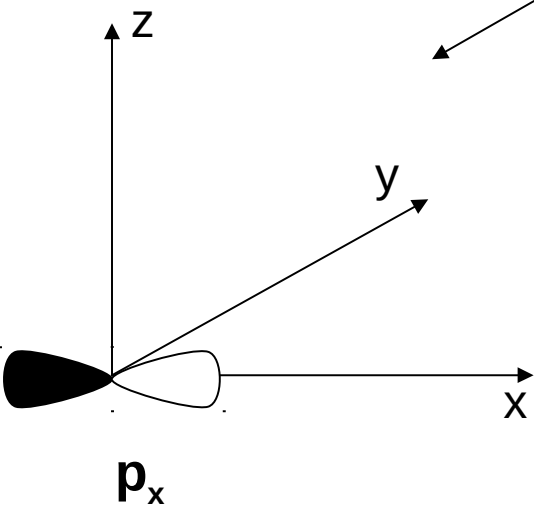
δηλαδή στα Αγγλικά το Lowest Unoccupied Molecular Orbital,

χρησιμοποιείται ο όρος LUMO.

Στερεά με βάση sp -άτομα



Τα p τροχιακά είναι κατευθυντικά

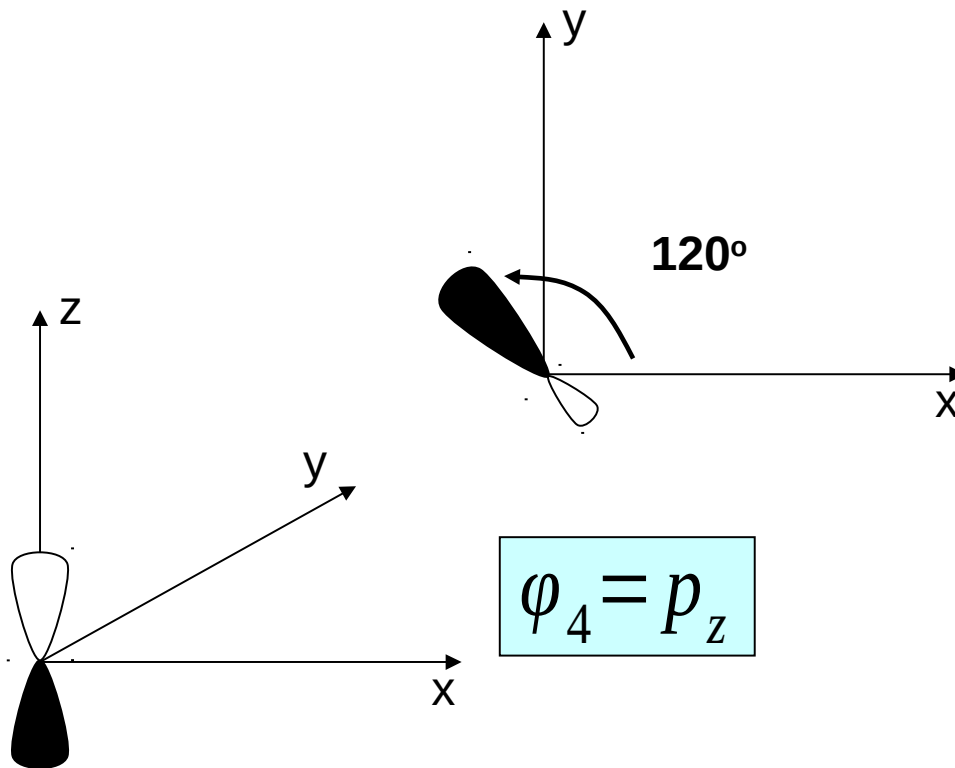
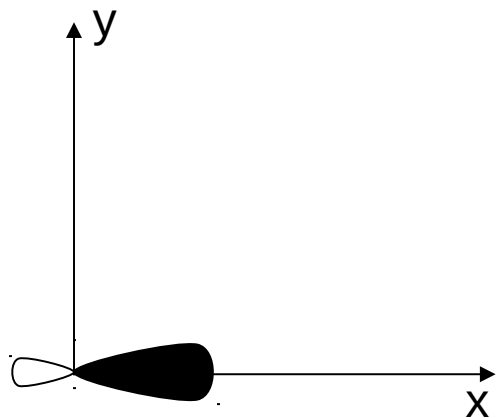


sp^2 ΣΤΕΡΕΟ

sp^2 υβριδισμένα τροχιακά:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_x$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$$



$$\varphi_4 = p_z$$

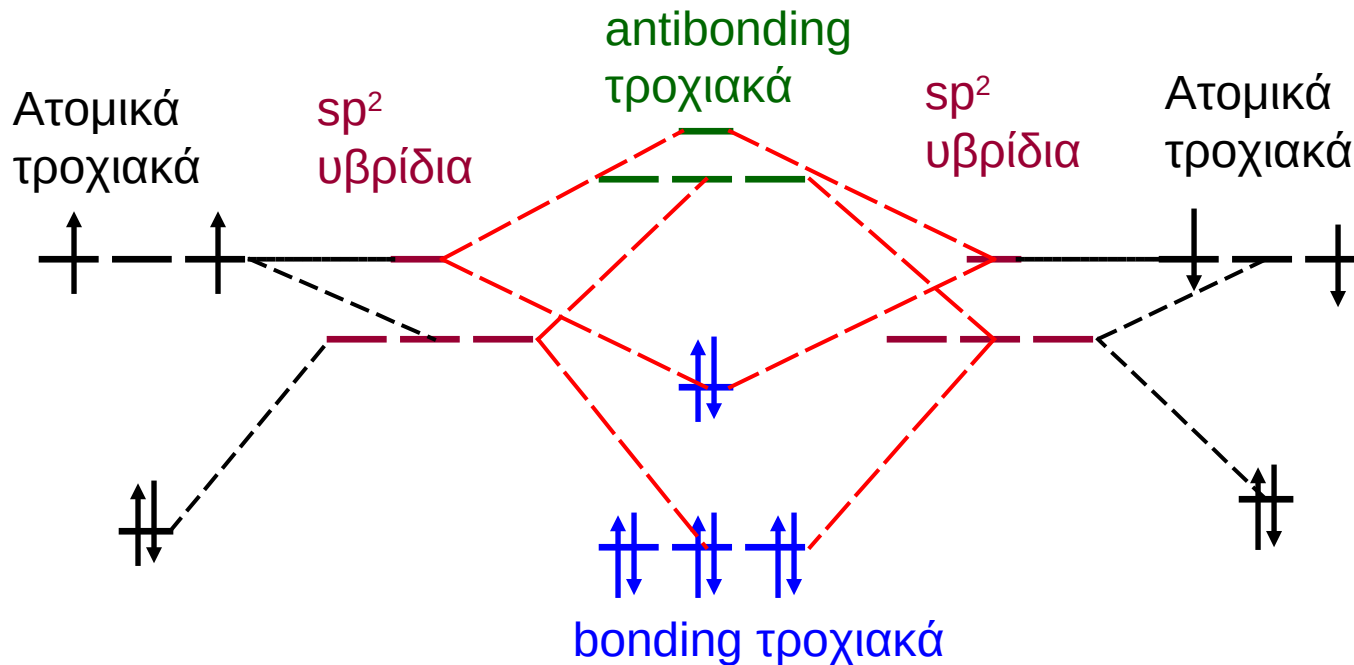
sp^2 ΣΤΕΡΕΟ

Άτομα με sp^2 υβρίδια στις κορυφές τριγώνων

Bonding-antibonding καταστάσεις

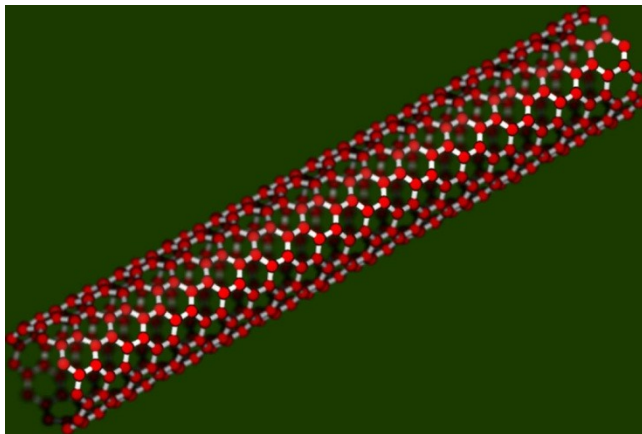
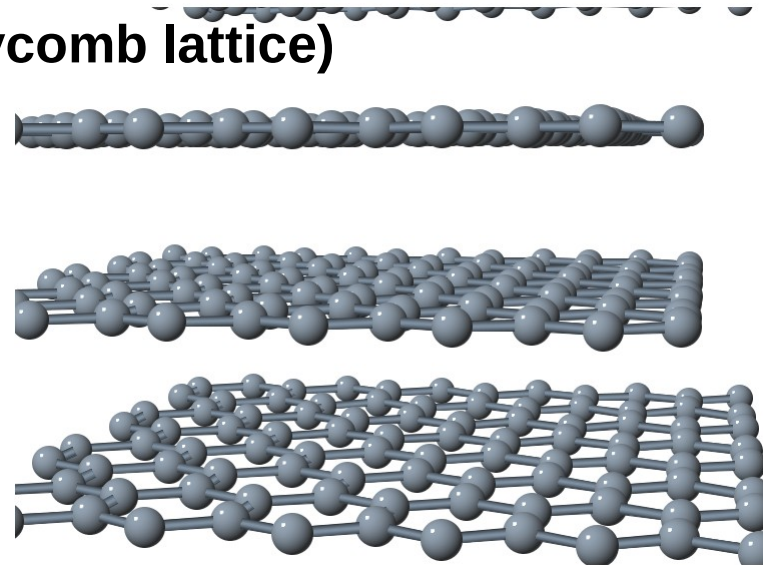
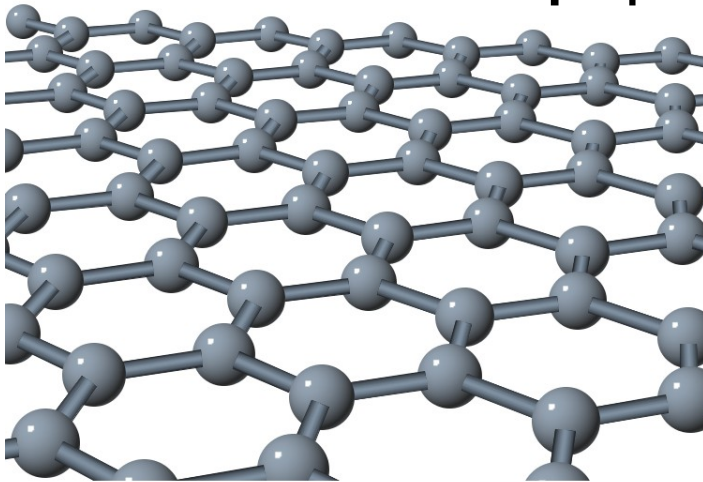
Bonding: χωρικά συμμετρικές (μονομελείς καταστάσεις spin)

Antibonding: χωρικά αντισυμμετρικές (τριμελείς καταστάσεις spin)

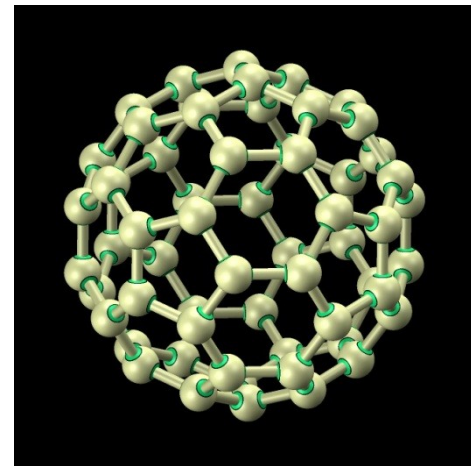


sp^2 δομές

Γραφίτης (honeycomb lattice)



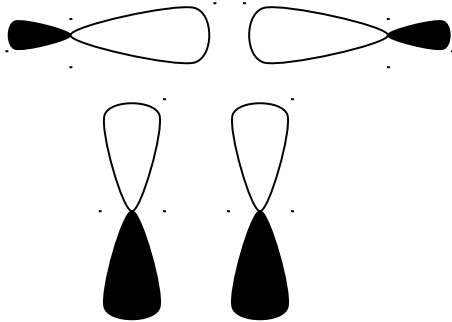
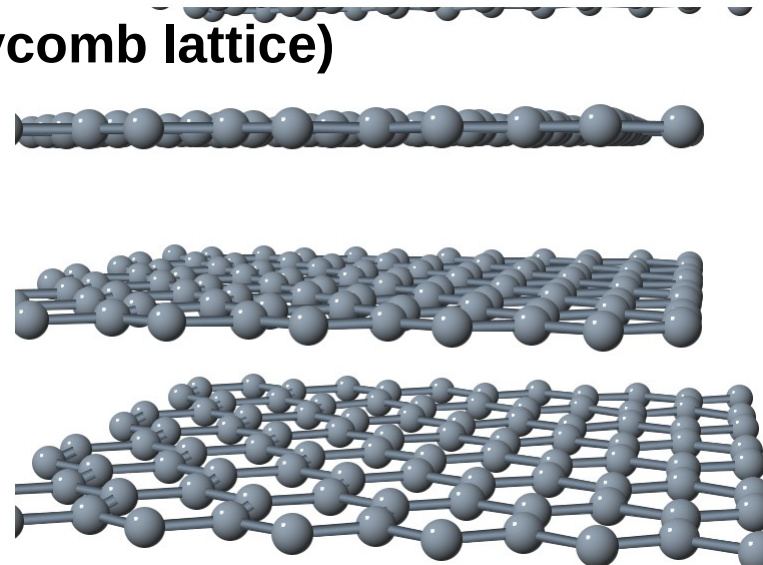
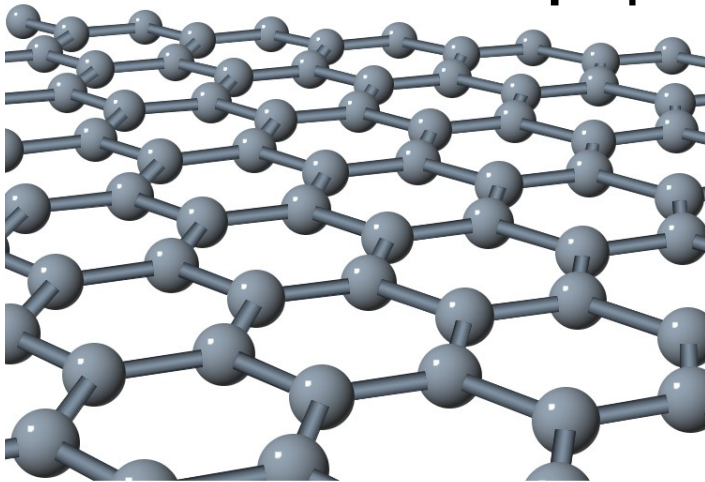
Νανοσωλήνες



C_{60} bucky-balls (πεντάγωνα, καμπυλότητα)

σ, π, π* δεσμοί

Γραφίτης (honeycomb lattice)



Ισχυρός σ δεσμός – Συνοχή μέσα στα sp^2 επίπεδα: πολύ ισχυρή

Τα p_z τροχιακά σχηματίζουν πλευρικούς π δεσμούς οι οποίοι είναι ισχυροί για τον άνθρακα (όχι πάντως τόσο ισχυροί όσο οι σ δεσμοί)

Μήκος δεσμών μέσα στα επίπεδα: 1.4 Angstroms

Συνοχή μεταξύ των επιπέδων: ασθενής (25 meV/ανά άτομο)

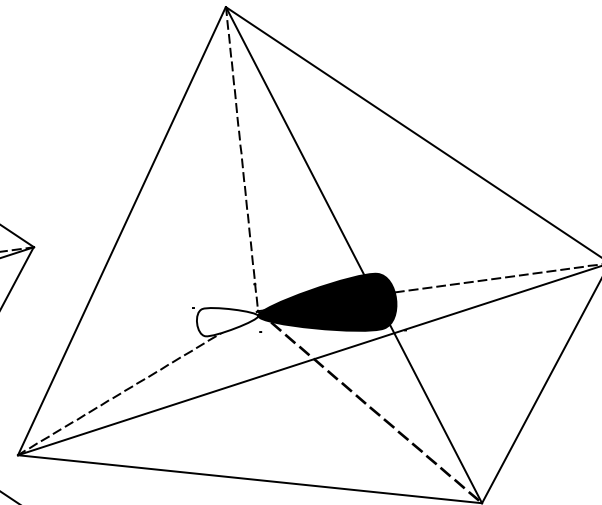
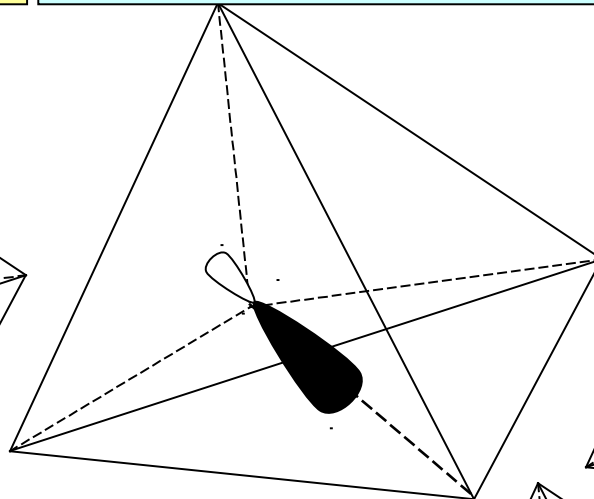
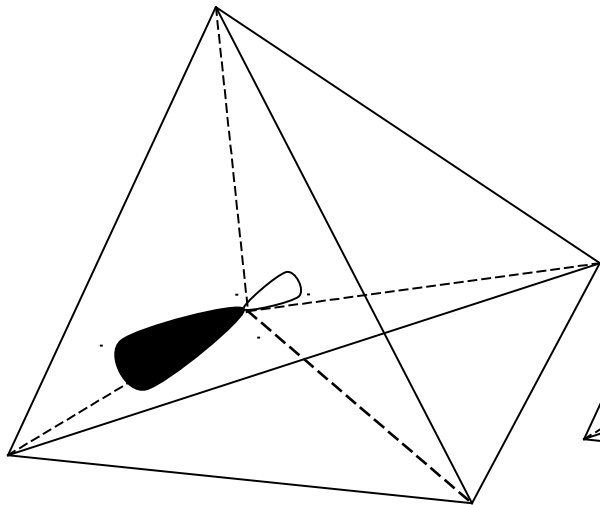
Απόσταση μεταξύ των επιπέδων: 3.35 Angstroms

Τα υβριδισμένα τροχιακά «δείχνουν» σε κατευθύνσεις που έχουν τις μέγιστες δυνατές γωνίες μεταξύ τους

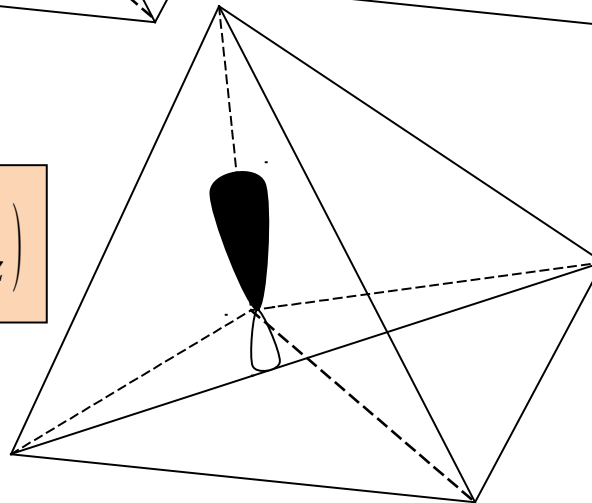
$$\varphi_1 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y - p_z)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y - p_z)$$



$$\varphi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y + p_z)$$



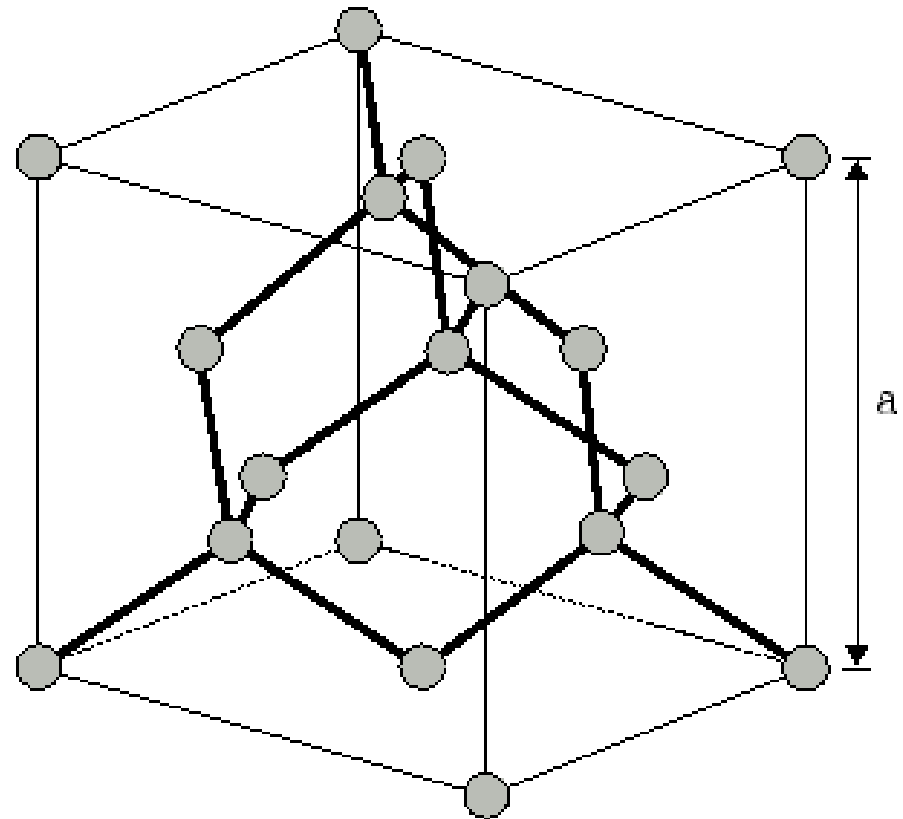
Κρυσταλλική δομή διαμαντιού

Ο υβριδισμός sp^3 είναι συμβατός με την λεγόμενη δομή διαμαντιού, η οποία είναι ένα FCC πλέγμα με δύο άτομα στην θεμελιώδη κυψελίδα, ένα στο $(0,0,0)$ και ένα στο $a(1/4,1/4,1/4)$, με a την διάσταση του κύβου

Στοιχεία με την δομή του διαμαντιού: C, Si, Ge (στοιχεία IV)

Η δομή του διαμαντιού είναι μια «ανοιχτή» δομή

Δεν υπάρχει δομή «γραφίτη» για το Si ή το Ge



Γραφίτης έναντι Διαμαντιού

Άνθρακας: ειδική περίπτωση για την οποία οι π δεσμοί είναι σχεδόν τόσο ισχυροί όσο οι σ δεσμοί

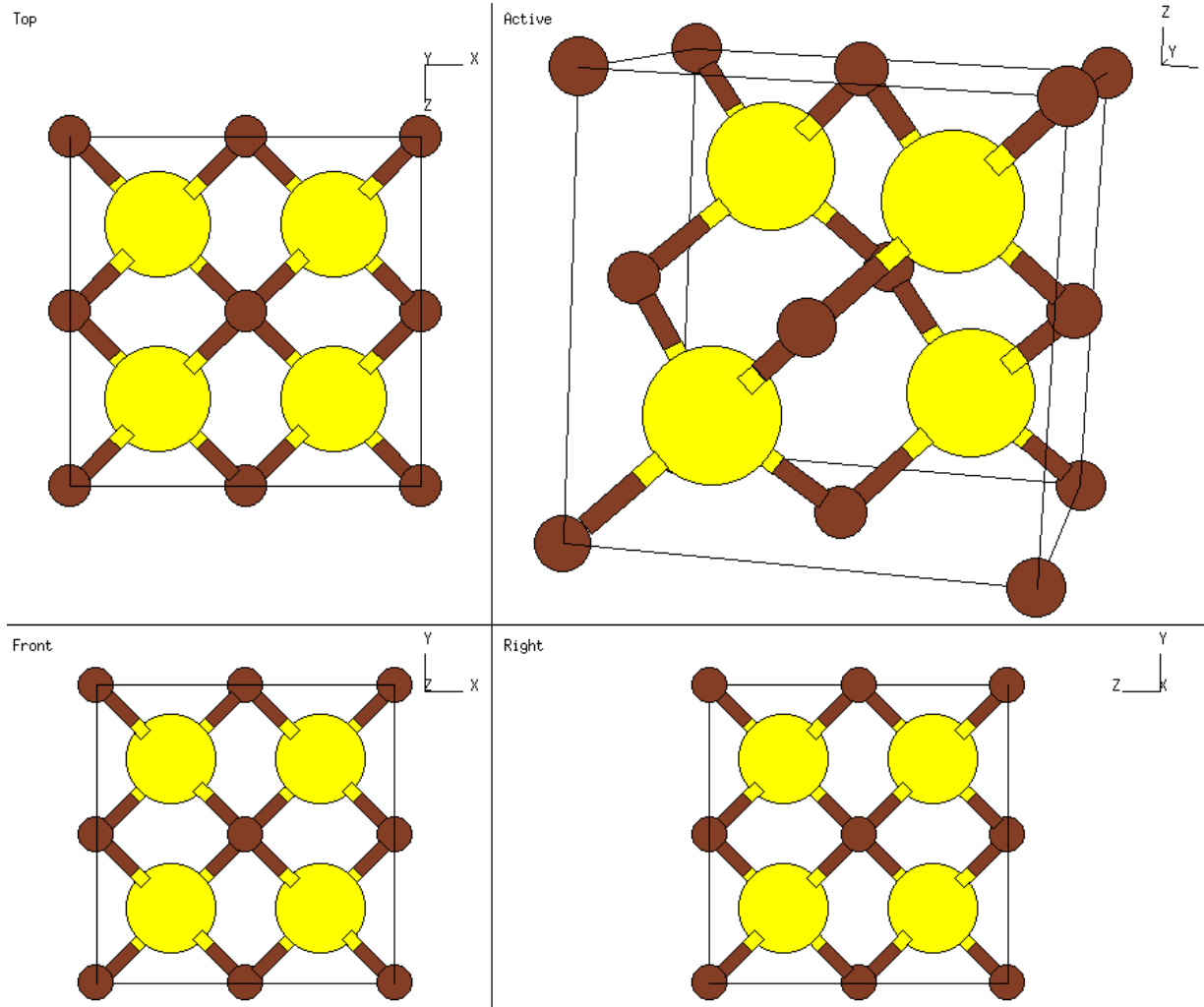
Ο Άνθρακας κρυσταλλώνεται και ως γραφίτης και ως διαμάντι

Ο γραφίτης είναι η πιο ευσταθής δομή

Η θερμοκρασία τήξεως του αδάμαντα είναι εξαιρετικά υψηλή

“Diamonds are forever”

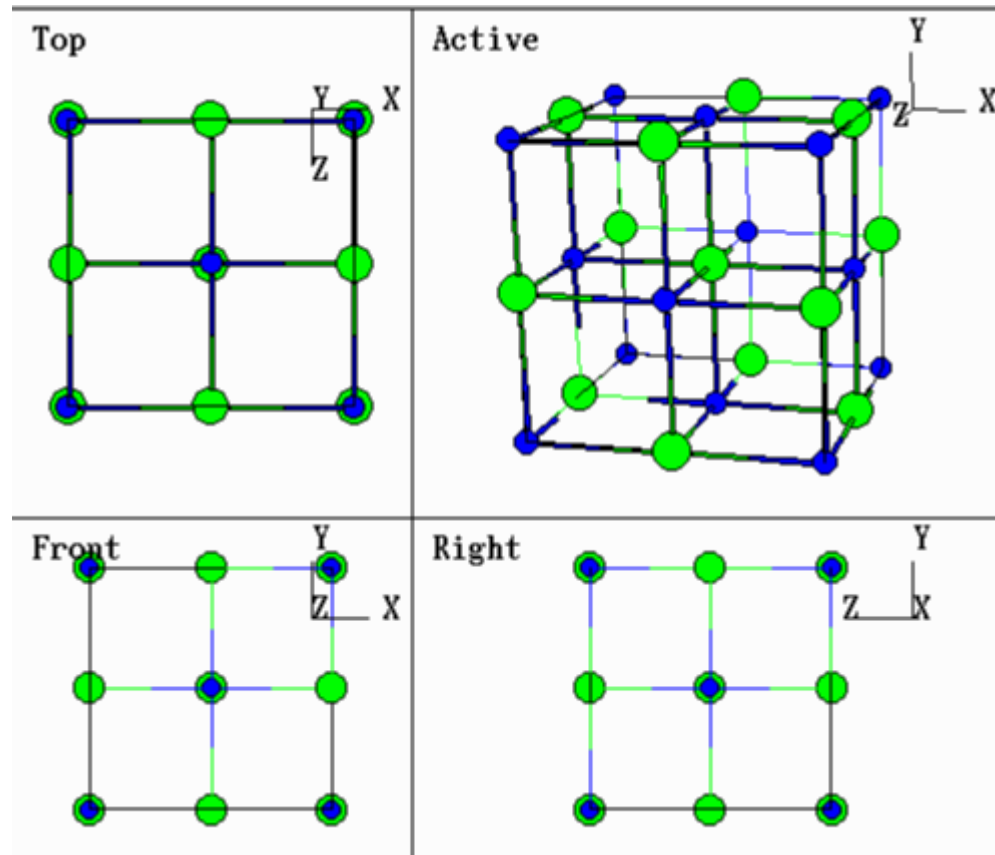
Στερεά με δύο τύπους ατόμων: Zincblende



Παραδείγματα: AlAs, BN, CdS, GaAs, HgTe, MnSe, SiC, ZnSe, ZnTe

Στερεά με δύο τύπους ατόμων: Rocksalt

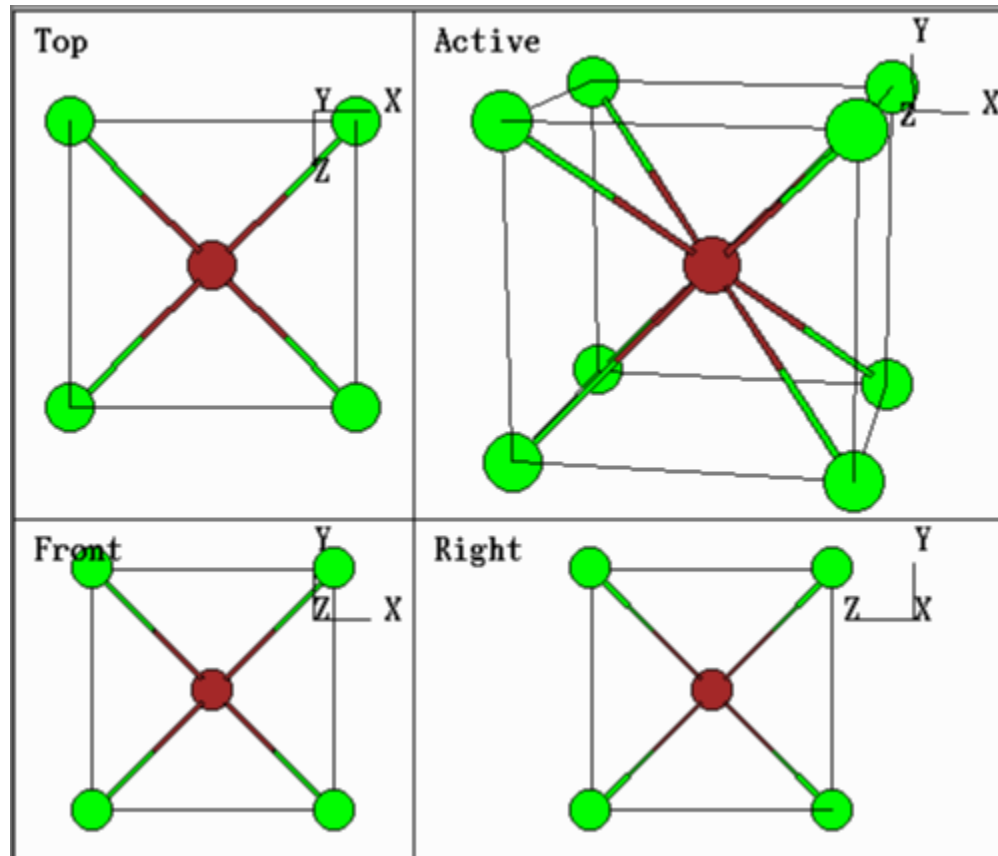
Μεταφορά ηλεκτρονίων δημιουργεί τον **ιοντικό δεσμό**



Παραδείγματα: NaCl, AgCl, CaO, CeSe, DyAs, GdN, KBr, LiCl, LiF

Στερεά με δύο τύπους ατόμων: CsCl

Μεταφορά ηλεκτρονίων δημιουργεί *ιοντικό δεσμό*

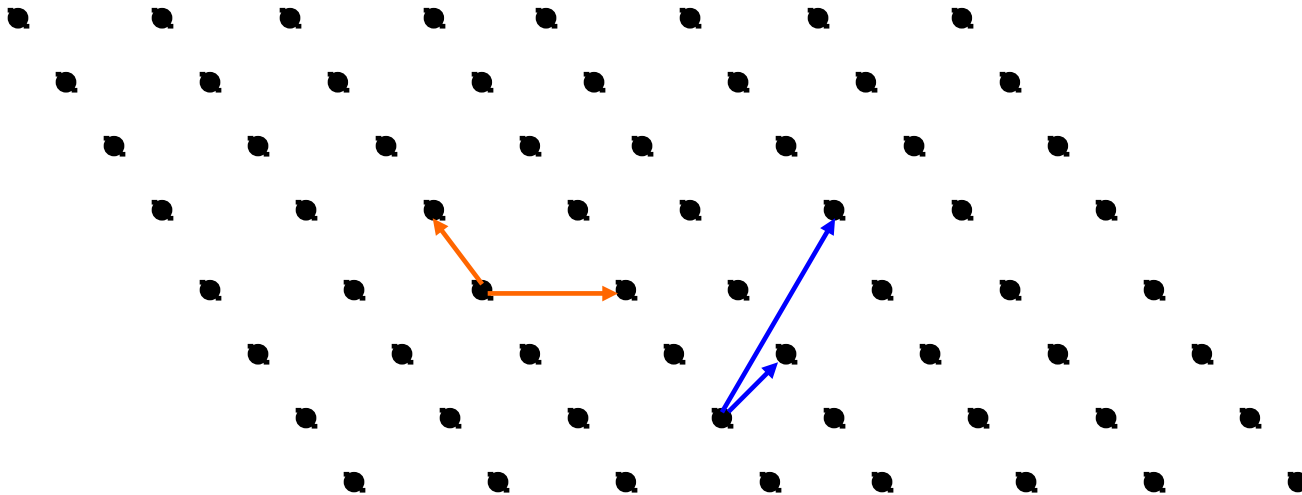


Παραδείγματα: CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, MgCe, RuAl, SrTi

Κρύσταλλος = Περιοδικότητα

Πραγματικός (Ευθύς) Χώρος: Περιλαμβάνει σημεία με διανύσματα θέσης της μορφής

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$



Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας: $\Omega_{PUC} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$

Αντίστροφος χώρος (k-space)

Χρησιμοποιώντας τα διανύσματα πλέγματος $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ενός κρυστάλλου μπορούμε να ορίσουμε τα διανύσματα $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ του αντίστροφου χώρου.

RECIPROCAL SPACE

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\text{Είναι } \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Ο αντίστροφος του αντίστροφου είναι ο ευθύς χώρος

Ο αντίστροφος χώρος είναι ένα πλέγμα Bravais με διανύσματα θέσης

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$$

$$\text{Ισχύει } \vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi l, \text{ όπου } l \text{ ακέραιος.}$$

Για να βρούμε το αντίστροφο πλέγμα δουλεύουμε με τα διανύσματα πλέγματος $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ της θεμελιώδους μοναδιαίας κυψελίδας.

Αντίστροφος χώρος: Παραδείγματα

RECIPROCAL SPACE

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

Για απλό κυβικό πλέγμα είναι: $a_1 = a\hat{x}, a_2 = a\hat{y}, a_3 = a\hat{z}$.

Επομένως τα διανύσματα βάσης του αντίστροφου χώρου είναι

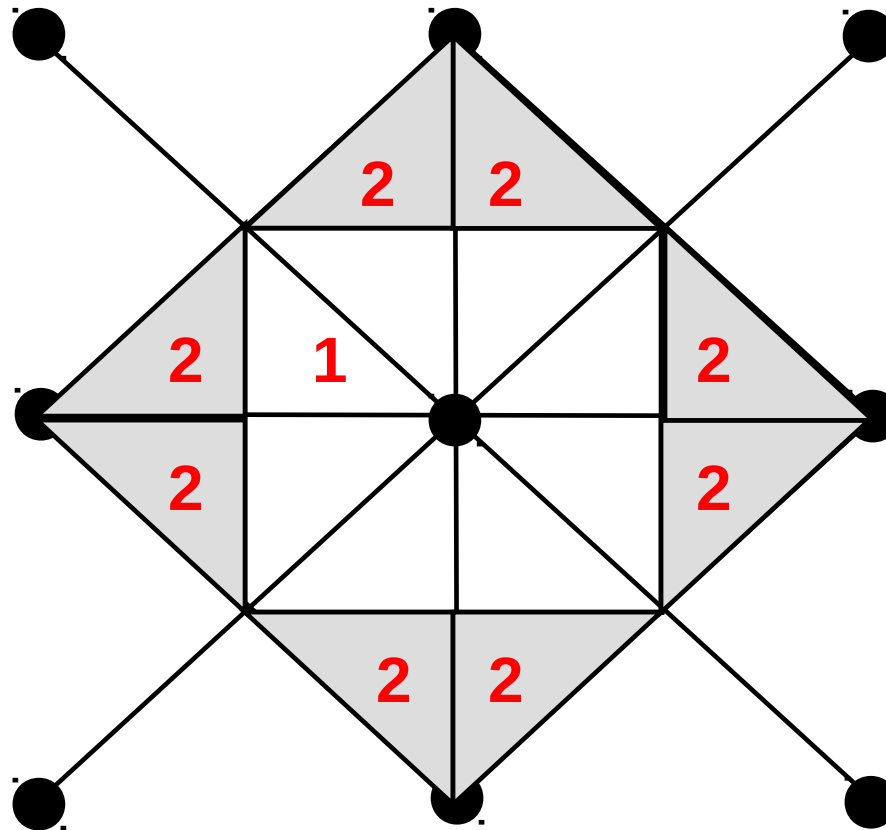
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{2\pi a^2 \hat{x}}{\vec{a}_1 \cdot (a^2 \hat{x})} = \frac{2\pi}{a} \hat{x}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z}.$$

Δηλαδή το αντίστροφο ενός απλού κυβικού είναι επίσης απλό κυβικό πλέγμα.

Μπορούμε να δείξουμε ότι το αντίστροφο πλέγμα ενός BCC πλέγματος είναι ένα FCC πλέγμα, ενώ το αντίστροφο ενός FCC είναι ένα BCC.

Brillouin Zones

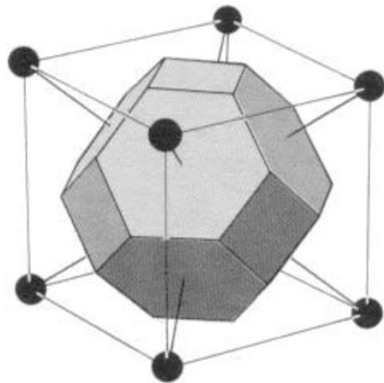
Ζώνες BRILLOUIN: η n -οστή BZ περιλαμβάνει τα σημεία στα οποία μπορεί κανείς να φτάσει από το κέντρο των αξόνων διασχίζοντας ακριβώς $n-1$ επίπεδα Bragg (τα μεσοκάθετα επίπεδα μεταξύ σημείων του αντίστροφου χώρου).



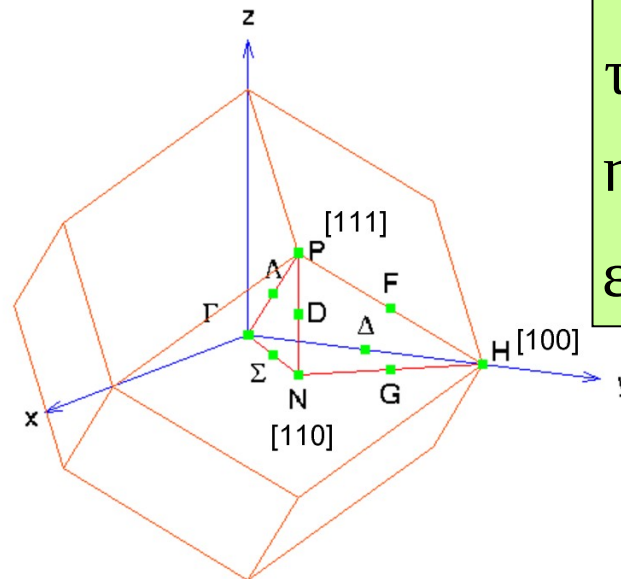
Wigner - Seitz Πολύεδρα (Cells)

Το αντίστοιχο προς την 1^η ζώνη Brillouin στον ευθύ χώρο είναι η κυψελίδα Wigner-Seitz (το πολύεδρο που σχηματίζεται από μεσοκάθετα επίπεδα γύρω από κάποιο άτομο του πλέγματος).

Wigner-Seitz cell & Brillouin zone of a body centered cubic (bcc) crystal, e.g., Fe, Na, Mo, Ta, W ...



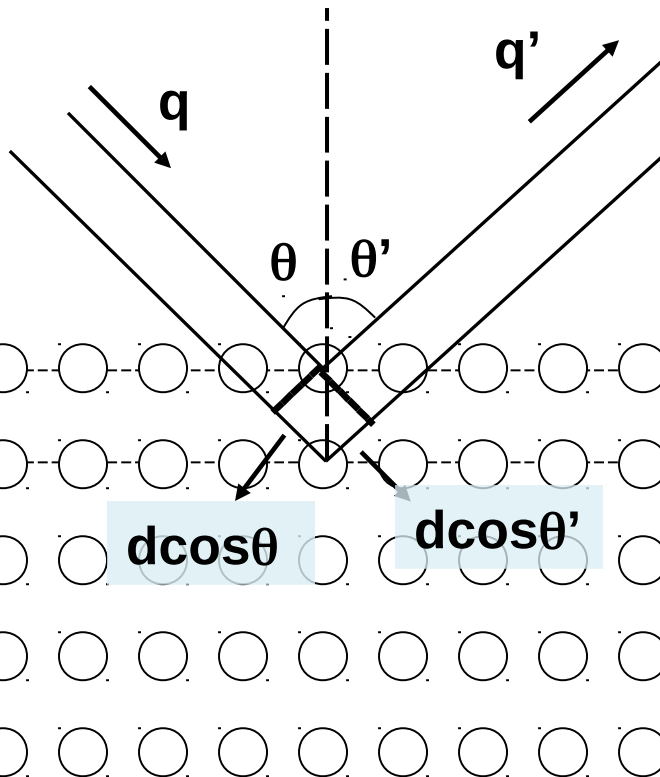
Wigner Seitz Cell



Brillouin Zone

Επειδή το αντίστροφο του BCC είναι το FCC, η WS κυψελίδα του ενός είναι η 1^η BZ του άλλου.

Επίπεδα Bragg



Πως προσδιορίζεται ο τύπος του πλέγματος;

Πειράματα ανάκλασης ακτίνων X

Έστω \vec{q} και \vec{q}' τα κυματανύσματα προσπίπτοντος και ανακλώμενου κύματος.

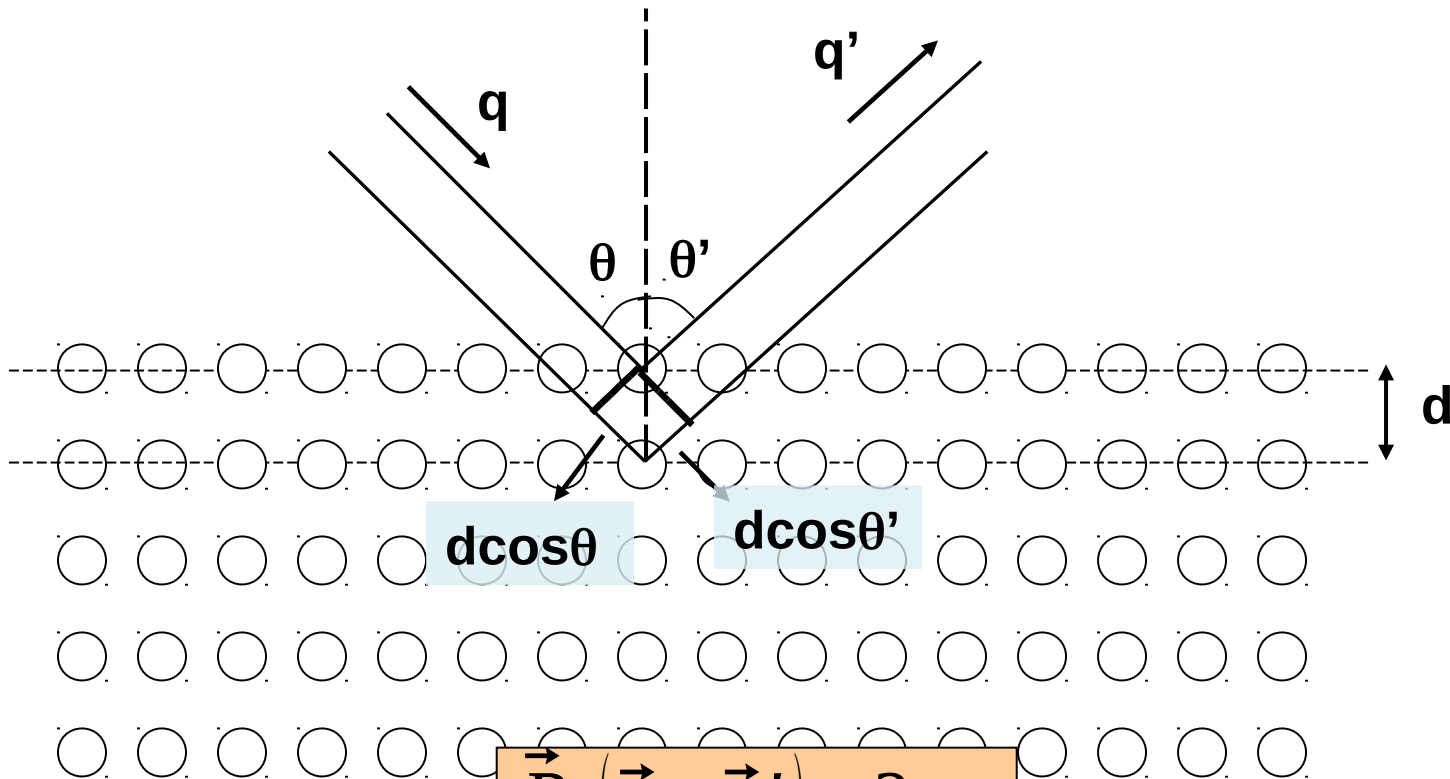
Διαφορά οπτικού δρόμου: $d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot \hat{q} - \vec{d} \cdot \hat{q}'$

όπου $q = 2\pi/\lambda$.

Constructive interference:

$$\vec{d} \cdot \vec{q} - \vec{d} \cdot \vec{q}' = 2\pi n, \text{ ή αλλιώς } \vec{R} \cdot (\vec{q} - \vec{q}') = 2\pi n$$

Επίπεδα Bragg



$$\vec{R} \cdot (\vec{q} - \vec{q}') = 2\pi n$$

$$\text{Άρα: } \vec{q} - \vec{q}' = \vec{G} \Rightarrow q^2 + q'^2 - 2\vec{q} \cdot (\vec{q} - \vec{G}) = |\vec{G}|^2$$

$$\text{ή αλλιώς } \mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{G}} = \frac{1}{2} |\mathbf{G}|$$

Επίπεδο Bragg

Σκέδαση σωματιδίων επιτρέπει τον προσδιορισμό των επιπέδων Bragg και του αντίστροφου πλέγματος.

Θεώρημα Bloch

Για ένα περιοδικό δυναμικό $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$ ισχύει το θεώρημα Bloch για τις κυματοσυναρτήσεις.

Δύο μορφές του θεωρήματος Bloch:

$$1^{\text{η}} \text{ μορφή: } \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Μετακίνηση από μία θεμελιώδη κυψελίδα στην επόμενη προσδίδει μία φάση $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ στην $\psi_{\vec{k}}$.

$$2^{\text{η}} \text{ μορφή: } \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Οι κυματοσυναρτήσεις είναι διαμορφωμένα επίπεδα κύματα.

Είδαμε ότι ο τελεστής $U(\Delta t) = e^{-iH\Delta t}$ μετατοπίζει μια κυματοσυνάρτηση χρονικά από χρόνο t σε χρόνο $t + \Delta t$.

Υπάρχει ανάλογος τελεστής $U(\Delta x)$ για χωρικές μετατοπίσεις;

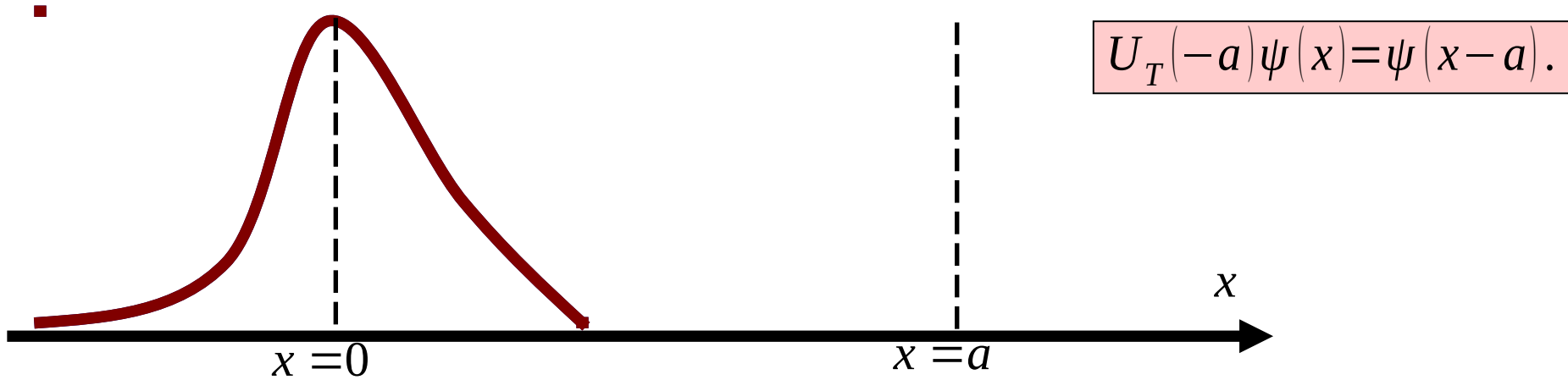
Η απάντηση είναι καταφατική, $U_T(a) = e^{iap/\hbar}$, με $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$

$$\text{Έχουμε: } U_T(a)\psi(x) = e^{iap/\hbar}\psi(x) = \left[1 + iap/\hbar + \frac{(iap/\hbar)^2}{2!} + \frac{(iap/\hbar)^3}{3!} + \dots \right] \psi(x) =$$

$$= \left[1 + a \frac{d}{dx} + \frac{(ad/dx)^2}{2!} + \frac{(ad/dx)^3}{3!} + \dots \right] \psi(x) = \psi(x) + a\psi'(x) + \frac{a^2\psi''(x)}{2} + \dots \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U_T(a)\psi(x) = \psi(x+a).$$

ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ – ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ



Έστω $T_{\mathbf{R}}$ ο τελεστής μετατόπισης: $T_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$

Για κρύσταλλο και τυχούσα κυματοσυνάρτηση $\psi(\mathbf{r})$ έχουμε

$$[H, T_{\mathbf{R}}]\psi(\mathbf{r}) = H[T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})] - T_{\mathbf{R}}[H\psi(\mathbf{r})] = H\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - T_{\mathbf{R}}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\right] =$$

$$= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})\right] - \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r} - \mathbf{R}}^2\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + V(\mathbf{r} - \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})\right]$$

Όμως, $\nabla_{\mathbf{r}}^2\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{r} - \mathbf{R}}^2\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ και $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ για κρυσταλλικό δυναμικό.

Άρα τελικά $[H, T_{\mathbf{R}}] = 0$ για Χαμιλτονιανή περιοδικού κρυστάλλου.

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Κοινές
ιδιοσυναρτήσεις

ΤΕΛΕΣΤΗΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad [T_{\mathbf{R}}, H] = 0$$

$$T_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = c_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Η Χαμιλτονιανή H κρυστάλλου έχει τη συμμετρία μετατόπισης,
 άρα $[T_{\mathbf{R}}, H] = 0$

Ιδιοσυναρτήσεις του $T_{\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{p}/\hbar}$ είναι τα επίπεδα κύματα $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$
 με ιδιοτιμές $c_{\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$, όπου $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

Γενικότερα, όλες οι συναρτήσεις $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ είναι ιδιοσυναρτήσεις
 του $T_{\mathbf{R}}$ με κοινές ιδιοτιμές $c_{\mathbf{R}} = e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \underbrace{e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}}_1 = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$.

Η κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί ως $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$

Η κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί ως $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$

Αν ορίσουμε $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, τότε

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{όπου } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \overbrace{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}}^1 e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

που αποδεικνύει το θεώρημα Bloch.

Είναι ακόμη:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

που αποδεικνύει και την δεύτερη μορφή του θεωρήματος.

$$\text{Είναι } \nabla_r \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] = i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_r u_{\mathbf{k}} = i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{\nabla_r}{i} + \mathbf{k} \right) u_{\mathbf{k}}$$

Δεύτερη δράση
του del δίνει:

$$\begin{aligned} \text{Είναι } \nabla_r \cdot \left\{ \nabla_r \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] \right\} &= i \nabla_r \cdot \left\{ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{\nabla_r}{i} + \mathbf{k} \right) u_{\mathbf{k}} \right\} = \\ &= i i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{\nabla_r}{i} + \mathbf{k} \right) \cdot \left(\frac{\nabla_r}{i} + \mathbf{k} \right) u_{\mathbf{k}} = -e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{\nabla_r}{i} + \mathbf{k} \right)^2 u_{\mathbf{k}} \end{aligned}$$

$$\text{Θέτοντας } \psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}} \text{ στην εξίσωση } \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \text{ παίρνουμε}$$

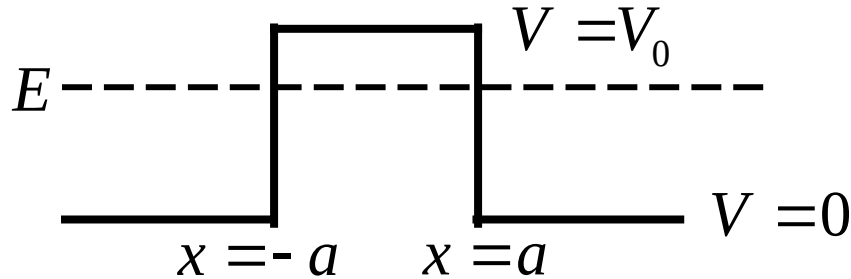
$$H(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1) \quad \text{με } H(\mathbf{k}) \equiv \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\nabla_r}{i} + \mathbf{k} \right)^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k})^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}).$$

Το πλεονέκτημα της (1) είναι ότι αρκεί να λυθεί στην μοναδιαία κυψελίδα.

Για κάθε όμως $u_{\mathbf{k}}$ η ενεργός Χαμιλτονιανή $H(\mathbf{k})$ εξαρτάται από το \mathbf{k} .

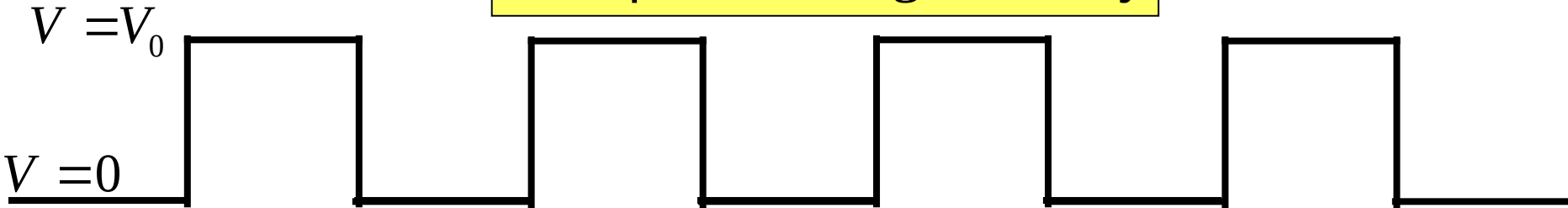
Δυναμικό Kronig - Penney

Η πιο απλή προσέγγιση κρυσταλλικού δυναμικού είναι το περιοδικό δυναμικό Kronig - Penney, μία αλληλουχία από φράγματα δυναμικού.

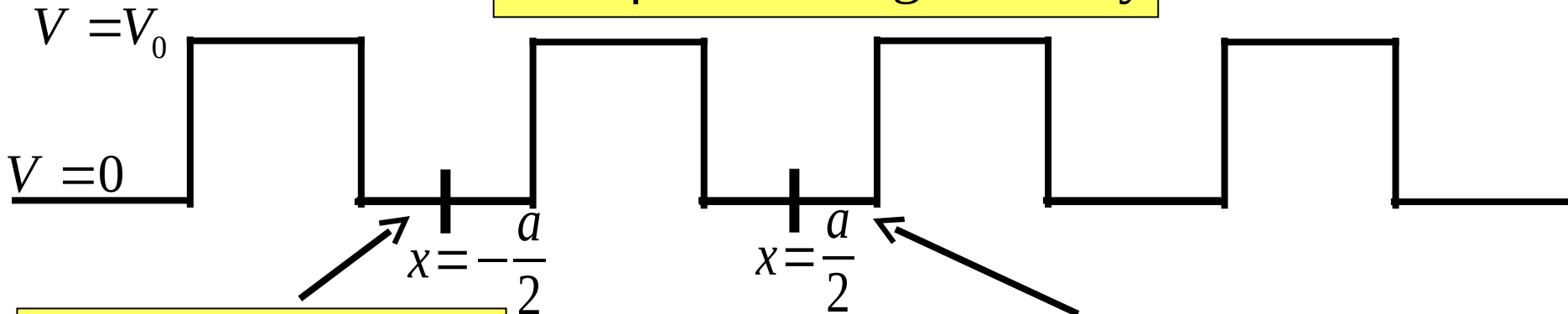


Φράγμα δυναμικού

Δυναμικό Kronig - Penney



Δυναμικό Kronig - Penney



1η λύση: κύμα που έρχεται από αριστερά

$$\psi_l(x) = e^{iKx} + re^{-iKx}$$

όπου $E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$.

$$\psi_l(x) = te^{iKx}$$

2η λύση για κύμα που έρχεται από δεξιά: $\psi_r(x) = \begin{cases} te^{-iKx}, & x \leq -a/2 \\ e^{-iKx} + re^{iKx}, & x \geq a/2 \end{cases}$

Η γενική λύση θα είναι $\psi(x) = A\psi_l(x) + B\psi_r(x)$.

Από το θεώρημα Bloch όμως θα πρέπει να ισχύει

$$\psi(x+a) = e^{ika} \psi(x) \text{ και } \psi'(x+a) = e^{ika} \psi'(x).$$

$$\psi(x) = A\psi_l(x) + B\psi_r(x), \quad \psi(x+a) = e^{ika} \psi(x) \quad \text{και} \quad \psi'(x+a) = e^{ika} \psi'(x).$$

Οι συνοριακές συνθήκες δίνουν δύο εξισώσεις για τα A και B .

Η απαίτηση το 2×2 σύστημα να έχει μη-τετριμμένες λύσεις

$$A \neq 0 \quad \text{και} \quad B \neq 0 \quad \text{οδηγεί στη συνθήκη} \quad \cos ka = \frac{t^2 - r^2}{2t} e^{iKa} + \frac{1}{2t} e^{-iKa} \quad (1).$$

Αν θέσουμε $t = |t|e^{i\delta}$ τότε μπορούμε να δείξουμε ότι

$$|t|^2 + |r|^2 = 1 \quad \text{και} \quad r = \pm i|r|e^{i\delta}.$$

$$\text{Αντικαθιστώντας στην (1) τελικά βρίσκουμε:} \quad \frac{\cos(Ka + \delta)}{|t|} = \cos ka \quad (2).$$

Η λύση της (2) μας δίνει τη σχέση διασποράς $E = E(k)$.

Επειδή $|t| \leq 1$ προκύπτει από την (2) ότι υπάρχουν μη-επιτρεπτές ενέργειες, αυτές για τις οποίες $\cos(Ka + \delta) \geq |t|$, δηλαδή $Ka + \delta \approx n\pi$.

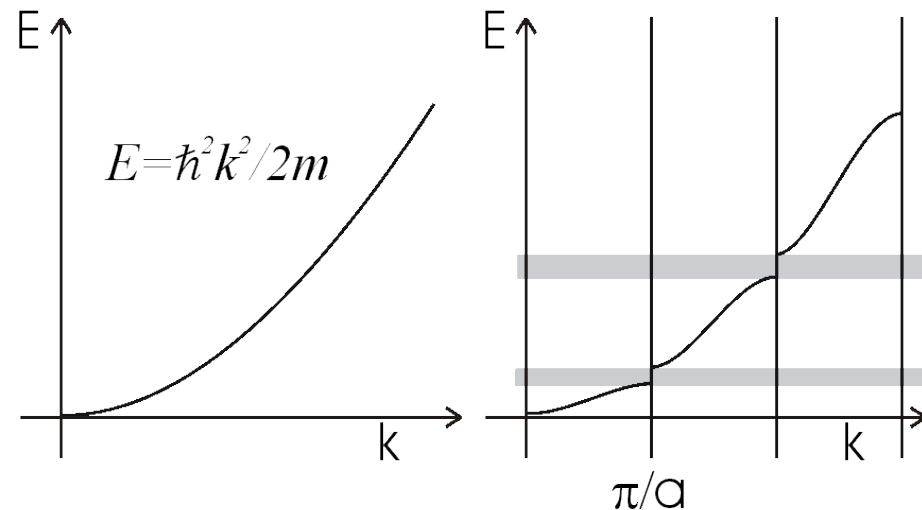
Αντικαθιστώντας στην (1) τελικά βρίσκουμε: $\frac{\cos(Ka + \delta)}{|t|} = \cos ka$ (2).

Η λύση της (2) μας δίνει τη σχέση διασποράς $E = E(k)$.

Επειδή $|t| \leq 1$ προκύπτει από την (2) ότι υπάρχουν μη-επιτρεπτές ενέργειες, αυτές για τις οποίες $\cos(Ka + \delta) \geq |t|$, δηλαδή $Ka + \delta \approx n\pi$.

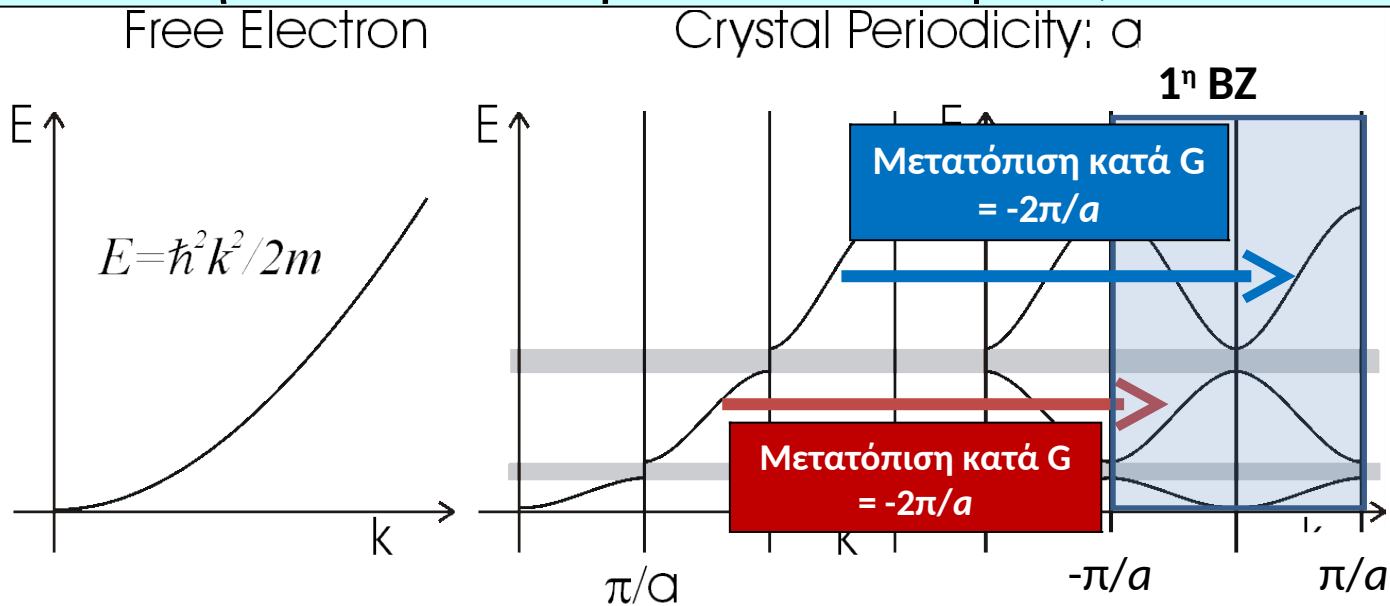
Free Electron

Crystal Periodicity: a



Για $|t| \approx 1$ έχουμε την περίπτωση σχεδόν ελεύθερων ηλεκτρονίων και $E \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ με μικρά ενεργειακά χάσματα στις περιοχές $ka \approx n\pi$.

Ένα μονοδιάστατο πλέγμα με περιodicότητα a έχει αντίστροφο πλέγμα με περιodicότητα $2\pi/a$ και η $1^{\text{η}}$ BZ είναι μεταξύ $-\pi/a$ και π/a .



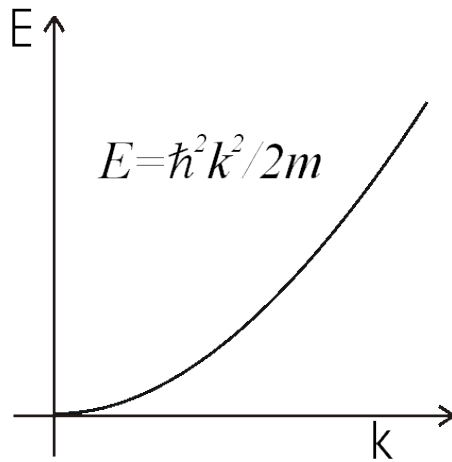
Μπορούμε να περιοριστούμε στην $1^{\text{η}}$ BZ και να χρησιμοποιήσουμε έναν δείκτη n για διαφορετικούς κλάδους διασποράς.

Αυτό μπορούμε να το κάνουμε διότι οι συναρτήσεις $\psi_{\mathbf{k}}$ και $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ έχουν τον ίδιο παράγοντα φάσης $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ στο θεώρημα Bloch.

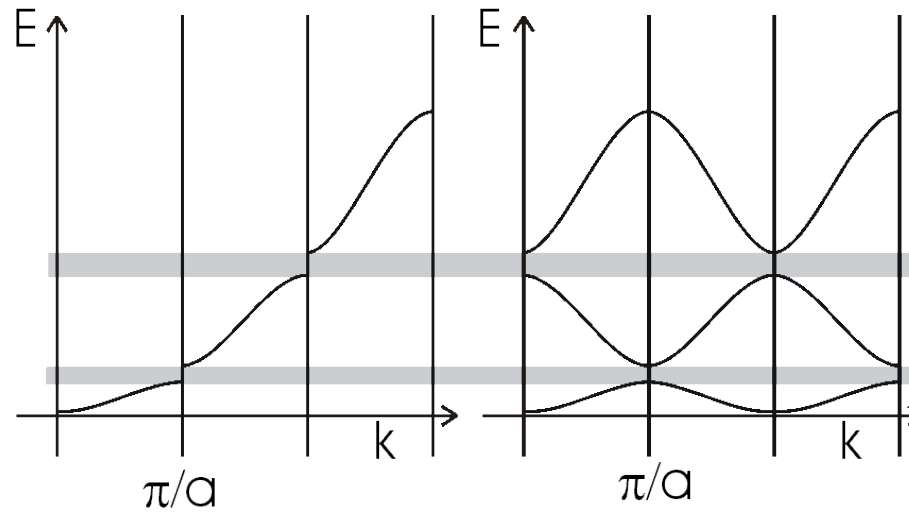
Γράφουμε λοιπόν: $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^n$ και $\psi_{\mathbf{k}} = \psi_{\mathbf{k}}^n$.

Ενεργειακά χάσματα και σε άλλα συστήματα

Free Electron



Crystal Periodicity: a



Περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες

Έστω ότι ένα κρυσταλλικό στερεό αποτελείται από N_1, N_2, N_3 κυψελίδες στις x, y, z κατευθύνσεις.

ΕΦΑΡΜΟΖΟΥΜΕ BORN- VON KARMAN ΣΥΝΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j)$$

Είναι όμως $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{i\mathbf{k} \cdot (N_j \mathbf{a}_j)} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, άρα $e^{i\mathbf{k} \cdot (N_j \mathbf{a}_j)} = 1$.

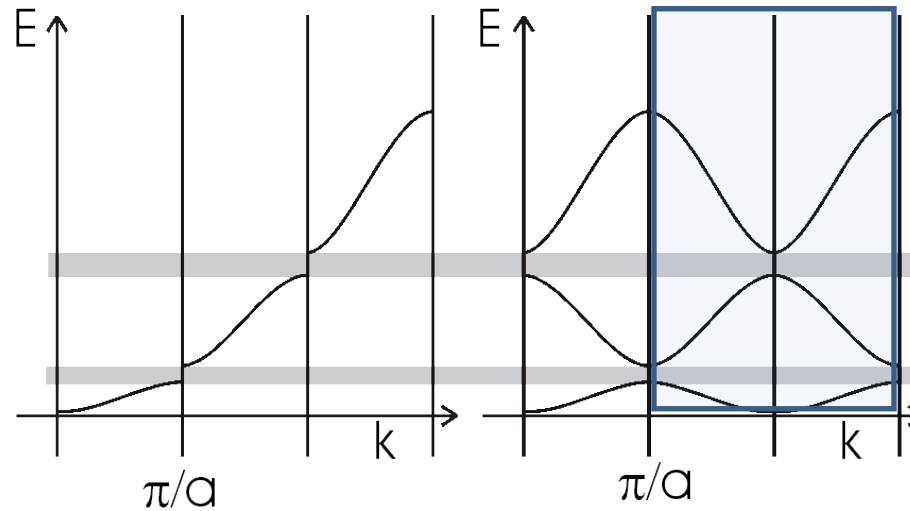
Επομένως για τις συνιστώσες του \mathbf{k} είναι $k_j = \frac{2\pi}{a_j} \frac{n_j}{N_j}$.

όπου $n_j = 0, 1, \dots, N_j - 1$.

Επομένως η 1^η BZ περιέχει $N = N_1 N_2 N_3$ καταστάσεις που μπορούν να καταληφθούν από $2N$ ηλεκτρόνια (αν συνυπολογίσουμε το spin των ηλεκτρονίων).

Σύστημα σχεδόν Ελεύθερων Ηλεκτρονίων

Crystal Periodicity: a



Αν υπάρχουν n ηλεκτρόνια ανά κυψελίδα, τότε χρειάζονται nN καταστάσεις, δηλαδή $n/2$ ενεργειακές ζώνες.

Αν το n είναι άρτιος αριθμός τότε υπάρχει ενδεχόμενο το στερεό να έχει ενεργειακό χάσμα (ημιαγωγός ή μονωτής).

Προσεγγιστικές μέθοδοι επίλυσης

Όπως έχουμε αναφέρει, εν γένει η διαφορική εξίσωση του Schroedinger δεν είναι ακριβώς επιλύσιμη, παρά μόνο στην περίπτωση που είναι διβάθμια.

Τα περισσότερα όμως προβλήματα δεν αντιστοιχούν σε διβάθμιες διαφορικές εξισώσεις και γι'αυτό χρειαζόμαστε άλλες μεθόδους εκτός από αυτή της επίλυσης με δυναμοσειρές.

Η εξίσωση Schroedinger μπορεί να επιλυθεί αριθμητικά στον υπολογιστή

ή με κάποια **προσεγγιστική μέθοδο:**

- 1) Μέθοδος των μεταβολών (Variational method)
- 2) Ημικλασσική μέθοδος (WKB method)
- 3) Θεωρία διαταραχών (χρονο-ανεξάρτητες και χρονο-εξαρτημένες)

Στα επόμενα θα μελετήσουμε την Θεωρία Διαταραχών (Time-independent and time-dependent perturbation theory).

Θεωρία Διαταραχών***

Έστω H_0 μία Χαμιλτονιανή για την οποία γνωρίζουμε τις ιδιοτιμές E_n^0 και τις ιδιοκαταστάσεις $|n^{(0)}\rangle$.

Έστω ακόμη ότι στην H_0 προστίθεται μία διαταραχή \tilde{V} , δηλαδή ένας όρος δυναμικού που συνιστά μια μικρή τροποποίηση της H_0 .

Για παράδειγμα, θα μπορούσε να είναι $\tilde{V} = \lambda V$ όπου λ είναι ένας μικρός (αδιάστατος) αριθμός.

Θα θέλαμε να προσδιορίσουμε, έστω προσεγγιστικά, τις ιδιοενέργειες \tilde{E}_n και τις ιδιοκαταστάσεις $|\tilde{n}\rangle$ της Χαμιλτονιανής $H = H_0 + \tilde{V}$.

Οι τροποποιημένες ιδιοσυναρτήσεις μπορούν να αναπτυχθούν με ανάπτυγμα Taylor γύρω από τις αδιατάρακτες $|n\rangle \equiv |n^{(0)}\rangle$:

$$|\tilde{n}\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle \dots$$

όπου $|\tilde{n}^{(0)}\rangle = |n^{(0)}\rangle$ η προσέγγιση μηδενικής τάξης,

$|\tilde{n}^{(1)}\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle$ η προσέγγιση πρώτης τάξης, κ.ό.κ.

Αντικαθιστούμε την $|\tilde{n}\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle \dots$ στην $H|\tilde{n}\rangle = \tilde{E}_n |\tilde{n}\rangle$

και παίρνουμε για $\tilde{E}_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots$

την εξίσωση $(H_0 + \lambda V)|\tilde{n}\rangle = \tilde{E}_n |\tilde{n}\rangle \Leftrightarrow$

$$(H_0 |n^{(0)}\rangle) + \lambda (H_0 |n^{(1)}\rangle + V |n^{(0)}\rangle) + \dots = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle + \lambda (E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} |n^{(1)}\rangle) + \dots$$

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτουν οι διαδοχικές προσεγγίσεις

$$\text{Μηδενική τάξη: } H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \quad (0)$$

$$\text{Πρώτη τάξη: } H_0 |n^{(1)}\rangle + V |n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} |n^{(1)}\rangle \quad (1)$$

$$\text{Δεύτερη τάξη: } H_0 |n^{(2)}\rangle + V |n^{(1)}\rangle = E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)} |n^{(2)}\rangle \quad (2)$$

Παίρνοντας το εσωτερικό γινόμενο της (1) με το $\langle n^{(0)}|$ βρίσκουμε

$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$ και τώρα η (1) δίνει μία διαφορική εξίσωση για την $|n^{(1)}\rangle$.

Θεωρία Διαταραχών***

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \quad (3), \quad (H_0 - E_n^{(0)}) | n^{(1)} \rangle = (E_n^{(1)} - V) | n^{(0)} \rangle. \quad (4)$$

$$\text{Μπορούμε ακόμη να δείξουμε ότι } E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(1)} \rangle, \quad (5)$$

$$\text{και } (H_0 - E_n^{(0)}) | n^{(2)} \rangle = E_n^{(2)} | n^{(0)} \rangle + (E_n^{(1)} - V) | n^{(1)} \rangle. \quad (6)$$

Επομένως, γνώση της $|n^{(k)}\rangle$ μας επιτρέπει τον προσδιορισμό της $E_n^{(k+1)}$

και κατόπιν την κατασκευή της $|n^{(k+1)}\rangle$, κ.ό.κ.

Η (4) λύνεται με την εύρεση των συντελεστών του αναπτύγματος

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_{nm}^{(1)} |m^{(0)}\rangle, \text{ το οποίο αν το αντικαταστήσουμε στην (4)}$$

και πάρουμε το εσωτερικό γινόμενο με $\langle k^{(0)} |$ (όπου $k \neq n$) βρίσκουμε

$$(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle k^{(0)} | n^{(1)} \rangle = - \langle k^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \Rightarrow c_{nm}^{(1)} = \frac{V_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},$$

$$\text{όπου } V_{nm} \equiv \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle.$$

Θεωρία Διαταραχών***

Έχουμε λοιπόν τα εξής αποτελέσματα για την χρονο-ανεξάρτητη θεωρία διαταραχών (χωρίς εκφυλισμούς):

Προσέγγιση μηδενικής τάξης: $\tilde{E}_n = E_n^{(0)}, |\tilde{n}\rangle = |n^{(0)}\rangle$.

Προσέγγιση πρώτης τάξης: $\tilde{E}_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$, όπου $E_n^{(1)} = V_{nn} \equiv \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle$

και $|\tilde{n}\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle$, όπου $|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle$, $V_{mn} \equiv \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle$.

Προσέγγιση δεύτερης τάξης: $\tilde{E}_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}$,

όπου $E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$ και μία πιο πολύπλοκη σχέση για την $|n^{(2)}\rangle$.

Είναι προφανές ότι οι παραπάνω σχέσεις δεν μπορούν να εφαρμοστούν στην περίπτωση εκφυλισμού για την οποία ισχύει ότι $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ για κάποιο $m \neq n$.

Θεωρία Διαταραχών: Παράδειγμα***

Θέλουμε να περιγράψουμε την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου $E = E \hat{x}$ στις ιδιοενέργειες ενός αρμονικού ταλαντωτή $\left(H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2 \right)$.

Το ηλεκτρικό πεδίο εισάγει έναν όρο δυναμικού $-qEx$ στην Χαμιλτονιανή. Για ασθενές πεδίο ο όρος αυτός μπορεί να θεωρηθεί διαταραχή.

Η διόρθωση πρώτης τάξης για την στάθμη n του ταλαντωτή είναι

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle = -qE \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x)|^2 dx. \quad (1)$$

Για τον αρμονικό ταλαντωτή είναι $\psi_n(-x) = \pm \psi_n(x)$. Επομένως $E_n^{(1)} = 0$.

Για τις διορθώσεις δεύτερης τάξης για $n=0$ είναι

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|V_{m0}|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} = (qE)^2 \sum_{m \neq 0} \frac{|x_{m0}|^2}{1/2 - (m + 1/2)} = -(qE)^2 \sum_{m \neq 0} \frac{|x_{m0}|^2}{m}.$$

Θεωρία Διαταραχών: Παράδειγμα***

$$E_0^{(2)} = -(qE)^2 \sum_{m \neq 0} \frac{|x_{m0}|^2}{m}. \quad (2)$$

Είναι όμως $x = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger)$.

Άρα $x_{m0} = \langle m|x|0 \rangle = \frac{\langle m|a^\dagger|0 \rangle}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m1}$.

Έτσι η (2) δίνει $E_0^{(2)} = -\frac{(qE)^2}{2}$.

Ομοίως για τις διεγερμένες στάθμες μπορούμε να υπολογίσουμε το άθροισμα

$$\sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \text{ βάσει των } x_{n+1,n} = \sqrt{\frac{n+1}{2}}, x_{n-1,n} = \sqrt{\frac{n}{2}}. \text{ Τελικά } E_n^{(2)} = -\frac{(qE)^2}{2}.$$

Από τα παραπάνω βρίσκουμε τις διορθωμένες ενέργειες $\tilde{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{(qE)^2}{2}$.

Αρμονικός Ταλαντωτής σε Ηλεκτρικό Πεδίο***

Θέλουμε να περιγράψουμε την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου $E = E \hat{x}$ στις ιδιοενέργειες ενός αρμονικού ταλαντωτή $\left(H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right)$.

Το ηλεκτρικό πεδίο εισάγει έναν όρο δυναμικού $-qEx$ στην Χαμιλτονιανή.

Η Χαμιλτονιανή του προβλήματος είναι $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} - qEx \Rightarrow$

$$\Rightarrow H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (x - x_0)^2 - \frac{m\omega^2 x_0^2}{2} \quad (3), \text{ όπου } x_0 \equiv \frac{qE}{m\omega^2}.$$

Η (3) είναι Χαμιλτονιανή (μετατοπισμένου ταλαντωτή και $E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{m\omega^2 x_0^2}{2}$).

Οι ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος είναι:

$$\psi_n(x) = N e^{-(x-x_0)^2/2} H_n(x-x_0), \text{ όπου } N \text{ σταθερά κανονικοποίησης,}$$

και $H_n(x)$ τα πολυώνυμα Hermite.

Θεωρία Διαταραχών

Έστω H_0 μία Χαμιλτονιανή για την οποία γνωρίζουμε τις ιδιοτιμές E_n^0 και τις ιδιοκαταστάσεις $|n^{(0)}\rangle$.

Έστω ακόμη ότι στην H_0 προστίθεται μία "διαταραχή" $\lambda\tilde{V}$.

Έχουμε λοιπόν τα εξής αποτελέσματα για την χρονοανεξάρτητη θεωρία διαταραχών (χωρίς εκφυλισμούς):

Προσέγγιση μηδενικής τάξης: $\tilde{E}_n = E_n^{(0)}$, $|\tilde{n}\rangle = |n^{(0)}\rangle$.

Προσέγγιση πρώτης τάξης: $\tilde{E}_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$, όπου $E_n^{(1)} = V_{nn} \equiv \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle$,

και $|\tilde{n}\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle$, όπου $|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle$, $V_{mn} \equiv \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle$

Προσέγγιση δεύτερης τάξης: $\tilde{E}_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}$,

όπου $E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$, και μία πιο πολύπλοκη σχέση για την $|n^{(2)}\rangle$.

Έχουμε δείξει ότι
$$\left[\frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Σε 1-διάσταση: $H(k) u_{\mathbf{k}}(x) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(x)$ με $H(k) = \frac{1}{2m_e} (p + \hbar k)^2 + V(x). \quad (2)$

Άρα, μεταβολή $k \rightarrow k + q$ δίνει: $H(k+q) = H(k) + \frac{\hbar q (p + \hbar k)}{m_e} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e}.$

Για μικρό q η θεωρία διαταραχών 1^{ης} και 2^{ης} τάξης δίνει: $\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}}^n =$

$$\langle u_{\mathbf{k}}^n | \frac{\hbar q \tilde{p}}{m_e} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} | u_{\mathbf{k}}^n \rangle + \sum_{n'} \frac{|\langle u_{\mathbf{k}}^n | \frac{\hbar q \tilde{p}}{m_e} | u_{\mathbf{k}}^{n'} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}}^n - E_{\mathbf{k}}^{n'}} = \frac{\hbar q p_{nn}^k}{m_e} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 q^2}{m_e^2} \sum_{n'} \frac{|p_{nn'}^k|^2}{E_{\mathbf{k}}^n - E_{\mathbf{k}}^{n'}},$$

όπου $\tilde{p} \stackrel{\text{def}}{=} p + \hbar k = \hbar \left(-i \frac{d}{dx} + k \right)$ και $p_{nn'}^k \stackrel{\text{def}}{=} \langle u_{\mathbf{k}}^{n'} | \tilde{p} | u_{\mathbf{k}}^n \rangle = \langle \psi_{\mathbf{k}}^{n'} | p | \psi_{\mathbf{k}}^n \rangle,$

αφού $p \psi_{\mathbf{k}}^n(x) = -i \hbar \frac{d}{dx} (e^{ikx} u_{\mathbf{k}}^n(x)) = e^{ikx} (p + \hbar k) u_{\mathbf{k}}^n(x) = e^{ikx} \tilde{p} u_{\mathbf{k}}^n(x).$

Θεωρία Διαταραχών k.p

Έχουμε δείξει ότι
$$\left[\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar \nabla_r}{i} + \hbar \mathbf{k} \right)^2 + V(r) \right] u_{\mathbf{k}}(r) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(r) \quad (1).$$

Σε 3 διαστάσεις βρίσκουμε τα εξής:

Μικρή μεταβολή $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$ μπορεί να θεωρηθεί ως διαταραχή για τις καταστάσεις $\psi_{\mathbf{k}}^n = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^n$. Μπορεί ναδειχτεί ότι

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(n)} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} + \frac{\hbar}{m_e} \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}^{(nn)}(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2}{m_e^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}^{(nn')}(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n')}} \quad (2).$$

όπου $\mathbf{p}^{(nn')}(\mathbf{k}) \stackrel{\text{def}}{=} -i\hbar \langle \psi_{\mathbf{k}}^{n'} | \nabla | \psi_{\mathbf{k}}^n \rangle$.

Η σχέση (2) επιτρέπει τον προσδιορισμό ενεργειακών ιδιοτιμών σε κάποιο \mathbf{k} αν είναι γνωστές οι $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ σε γειτονικό \mathbf{k}' .

Θεωρία Διαταραχών k.p

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(n)} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} + \frac{\hbar}{m_e} \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}^{(nn)}(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2}{m_e} \sum_{n' \neq n} \frac{|\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}^{(nn')}(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n')}} \quad (2).$$

Από την σχέση (2) προκύπτει ακόμη ότι

$$\frac{\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(n)}}{\partial \mathbf{q}} = \frac{\mathbf{p}^{(nn)}(\mathbf{k})}{m_e},$$

που αντιστοιχεί στην ταχύτητα ομάδας του ηλεκτρονίου.

Η δεύτερη παράγωγος ορίζει τον λεγόμενο τανυστή μάζας

$$\frac{1}{\bar{m}_{ij}^{(n)}(\mathbf{k})} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}}{\partial \mathbf{k}_i \partial \mathbf{k}_j} = \frac{1}{m_e} \delta_{ij} + \frac{1}{m_e^2} \sum_{n' \neq n} \frac{p_i^{(nn')} p_j^{(n'n)} + p_j^{(nn')} p_i^{(n'n)}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n')}}.$$

Τανυστής Μάζας

Μάζα ελεύθερου
σωματιδίου

$$E^0 = \frac{\hbar^2}{2m} |k|^2 \Rightarrow m = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E^0}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (1).$$

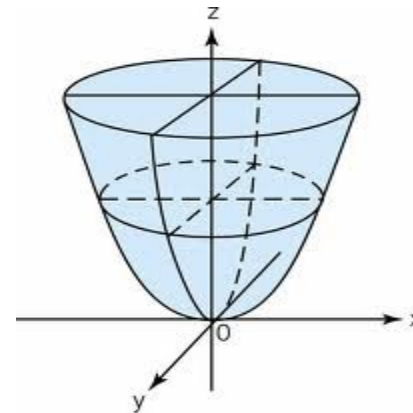
$$\frac{1}{\bar{m}_{ij}^{(n)}(\mathbf{k})} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{1}{m_e} \delta_{ij} + \frac{1}{m_e^2} \sum_{n' \neq n} \frac{p_i^{(nn')} p_j^{(n'n)} + p_j^{(nn')} p_i^{(n'n)}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n')}}.$$

Ο τανυστής μάζας επιτρέπει να γράψουμε τη σχέση διασποράς

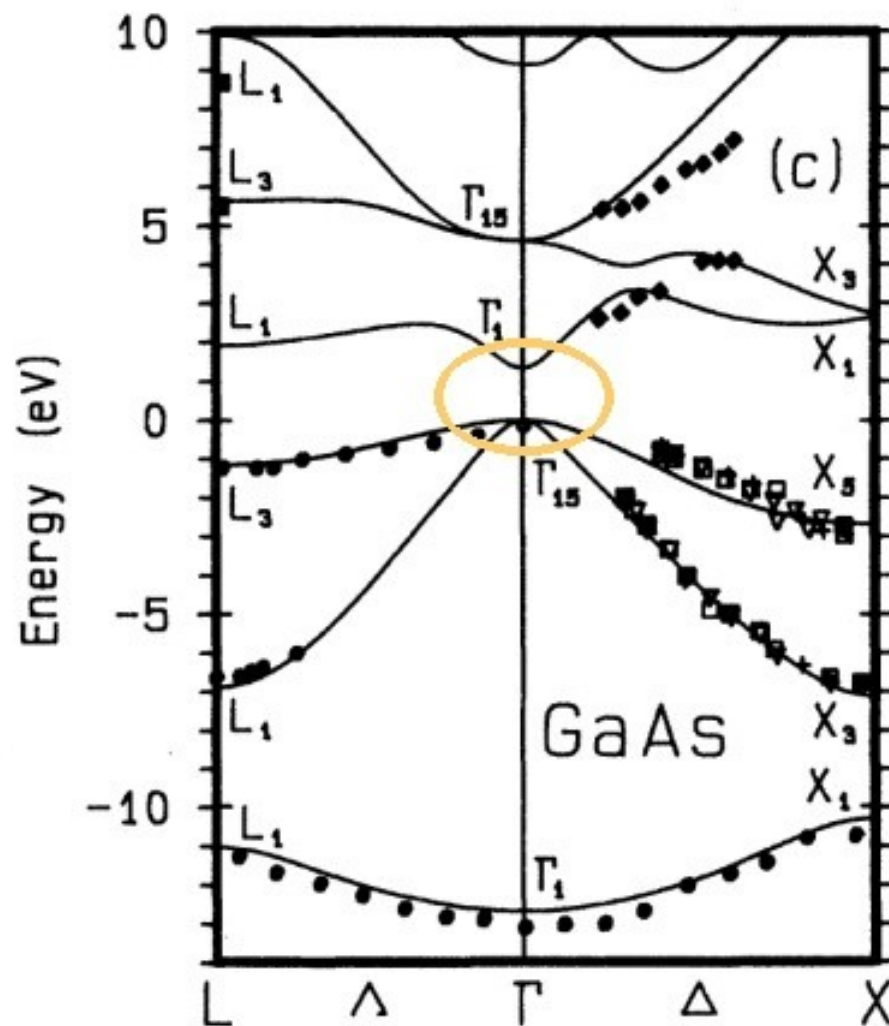
γύρω από ένα \mathbf{k} που είναι τοπικό ακρότατο σε μία ενεργειακή ζώνη

$$\omega_s \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^n = \varepsilon_{\mathbf{k}}^n + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} q_i \frac{1}{\bar{m}_{ij}^{(n)}(\mathbf{k})} q_j,$$

που είναι γενίκευση της (1).



Σχέσεις διασποράς GaAs



Φυσική σημασία του \mathbf{k}

Το \mathbf{k} ΔΕΝ είναι ορμή (ιδιοτιμή)

$$-i\hbar \nabla \psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = -i\hbar \nabla \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) \right) = \hbar \mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (-i\hbar) \nabla u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$$

Το \mathbf{k} μπορεί να ερμηνευθεί ως η λεγόμενη κρυσταλλική ορμή

Όπως είπαμε, η μέση ταχύτητα των ηλεκτρονίων δεν προσδιορίζεται από το \mathbf{k} , αλλά από την παράγωγο των σχέσεων διασποράς.

Ας ελέγξουμε την χρονική εξέλιξη της μέσης ταχύτητας:

$$\langle \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}}{\hbar} \xrightarrow{\text{παραγώγιση αλυσίδας}} \frac{d \langle \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \rangle}{dt} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \right) \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}$$

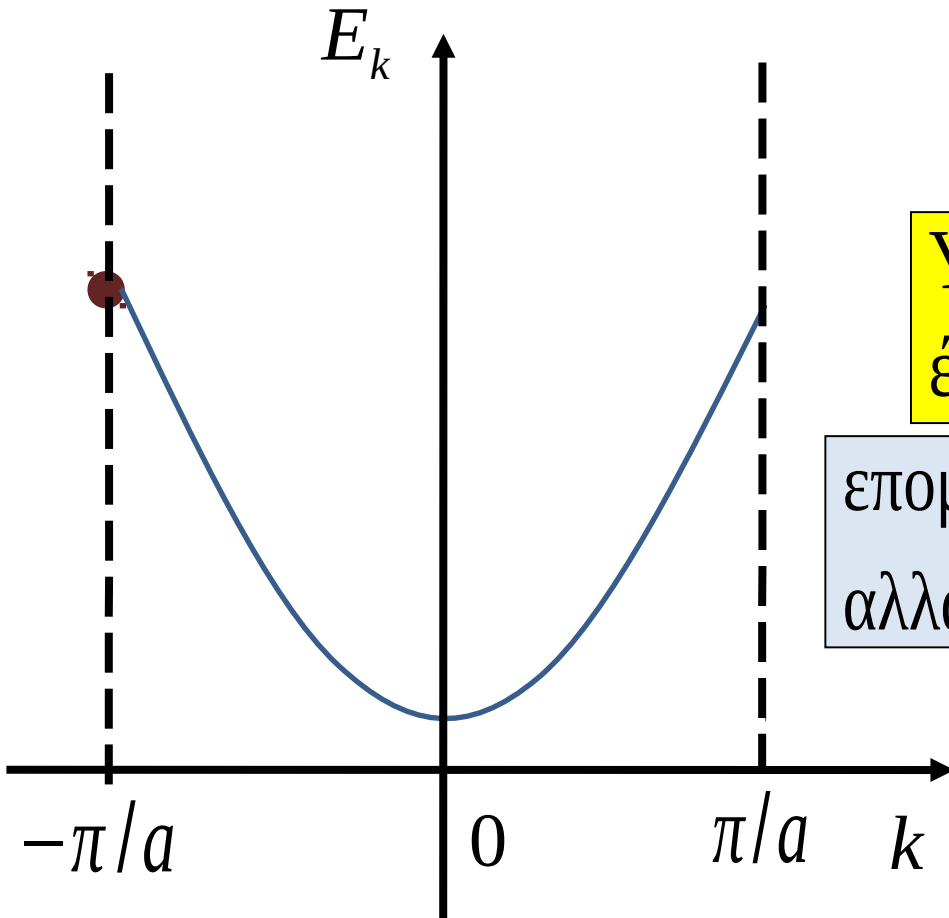
$$\underbrace{\frac{d \langle \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \rangle^i}{dt}}_{\text{«Επιτάχυνση»}} = \sum_j \left(\frac{\hbar^2}{\hbar} \frac{dk_j}{dt} \right) \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}}{\partial k_i \partial k_j} \right] = \sum_j \underbrace{\left(\hbar \frac{dk_j}{dt} \right)}_{\text{Δύναμη}} \underbrace{\left(\frac{1}{\bar{m}_{ij}(\mathbf{k})} \right)}_{\text{Τανυστής μάζας}}$$

«Επιτάχυνση»

Δύναμη

Τανυστής
μάζας

Μπορούμε λοιπόν να γράψουμε $\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}$.



$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}.$$

Υπό τη δράση ηλεκτρικού πεδίου έχουμε $\hbar \dot{k} = eE$,

επομένως ηλεκτρόνιο με αρχικό k_0 αλλάζει k έως ότου φτάσει στα όρια

της 1^{ης} BZ, οπότε εμφανίζεται από την άλλη πλευρά της ζώνης.

$$\text{Ολικό ρεύμα: } I = \sum_{k \in \text{BZ}} e v_e = \frac{e}{\hbar} \sum_{k \in \text{BZ}} \nabla_k \varepsilon_k = 0, \text{ αφού } \nabla_k \varepsilon_k|_k = -\nabla_k \varepsilon_k|_{-k}$$

Μία πλήρως κατειλημμένη ζώνη δεν συνεισφέρει στην αγωγιμότητα.

Περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες

Έστω ότι ένα κρυσταλλικό στερεό αποτελείται από N_1, N_2, N_3 κυψελίδες στις x, y, z κατευθύνσεις.

ΕΦΑΡΜΟΖΟΥΜΕ BORN- VON KARMAN ΣΥΝΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j)$$

Είναι όμως $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{i\mathbf{k} \cdot (N_j \mathbf{a}_j)} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, άρα $e^{i\mathbf{k} \cdot (N_j \mathbf{a}_j)} = 1$.

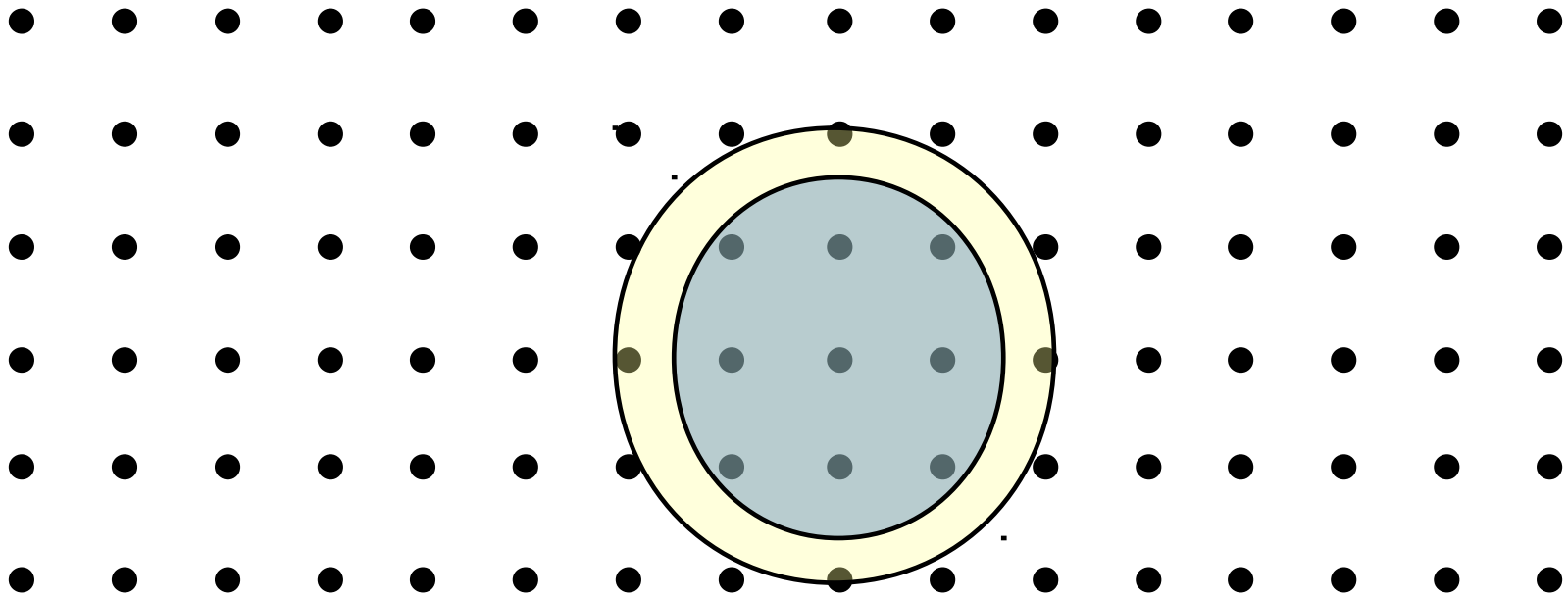
Επομένως για τις συνιστώσες του \mathbf{k} είναι $k_j = \frac{2\pi}{a_j} \frac{n_j}{N_j}$.

Πυκνότητα καταστάσεων στον αντίστροφο χώρο:

1 κατάσταση ανά $(2\pi)^3/V$, όπου $V = \prod_{i=1}^3 N_i a_i$ ο όγκος του στερεού.

Πυκνότητα καταστάσεων στον αντίστροφο χώρο :

1 κατάσταση ανά $\frac{V}{(2\pi)^3}$, όπου V ο όγκος του στερεού.



Πυκνότητα ως προς την ενέργεια (ανά μονάδα όγκου)

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon_k \in [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]} d\mathbf{k}$$

Density of states (DOS)

Για ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$.

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}} \in [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]} 2 = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon_{\mathbf{k}} \in [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]} d\mathbf{k} = \frac{1}{\pi^2} k^2 dk$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 |k|^2}{2m_e} \Rightarrow kdk = \frac{m_e}{\hbar^2} d\varepsilon, \quad \text{για } \varepsilon_{\mathbf{k}} \in [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$$

Free electron DOS in 3D: $g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$

Πιο γενική περίπτωση:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{n, \mathbf{k}} 2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) d\mathbf{k}$$

Density of states (DOS)

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{n,k} 2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^{(n)}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^{(n)}) d\mathbf{k}$$

Ιδιότητα συνάρτησης δέλτα:

$$\delta(f(x)) = \sum_i |f'(x_0^i)|^{-1} \delta(x - x_0^i), \text{ όπου } f(x_0^i) = 0.$$

Επομένως, σε μία διάσταση έχουμε:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{2\pi} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) dk = \frac{1}{\pi} \sum_i \left| \frac{d\varepsilon_k}{dk} \right|^{-1}, \text{ όπου } \varepsilon_k = \varepsilon.$$

Σε τρεις διαστάσεις
έχουμε:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \oint_{\varepsilon_k^{(n)} = \varepsilon} \frac{1}{|\nabla_k \varepsilon_k^{(n)}|} dS_k$$

Density of states (DOS)

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{n, \mathbf{k}} 2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) d\mathbf{k}$$

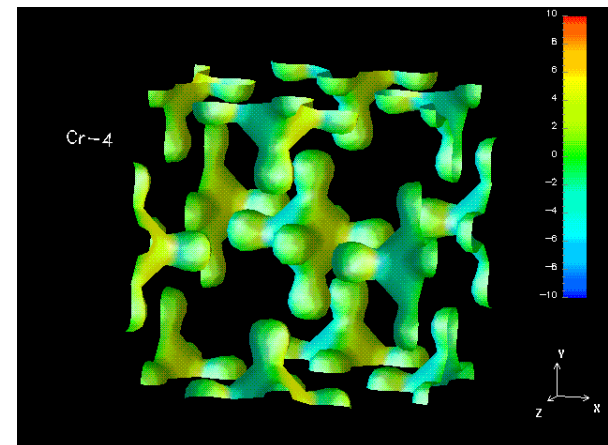
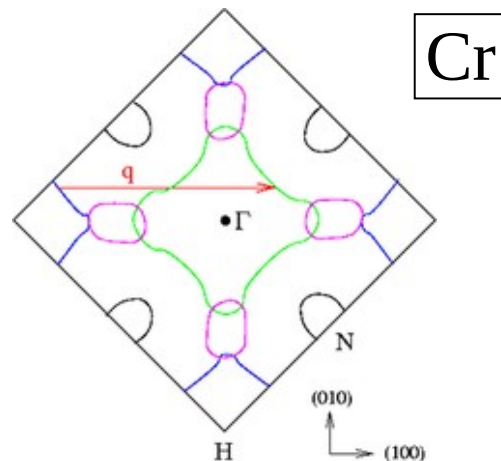
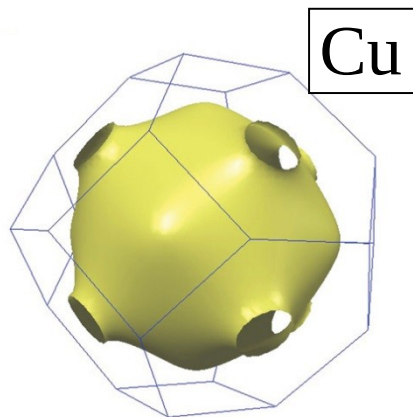
Ιδιότητα συνάρτησης δέλτα:

$$\delta(f(x)) = \sum_i |f'(x_0^i)|^{-1} \delta(x - x_0^i), \text{ όπου } f(x_0^i) = 0.$$

Σε τρεις διαστάσεις έχουμε :

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} = \varepsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}|} dS_{\mathbf{k}}$$

Π.χ, χρειάζεται να ολοκληρώσουμε πάνω σε επιφάνειες Fermi.



$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \oint_{\varepsilon_k^{(n)} = \varepsilon} \frac{1}{|\nabla_k \varepsilon_k^{(n)}|} dS_k$$

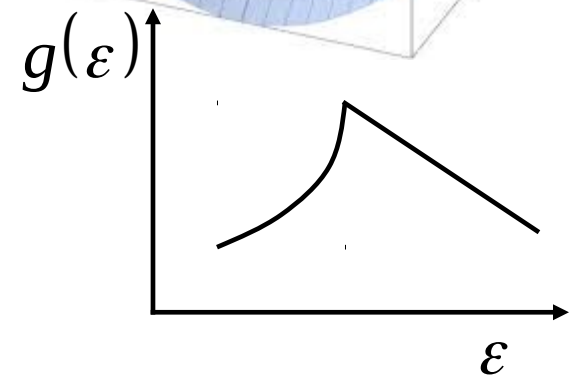
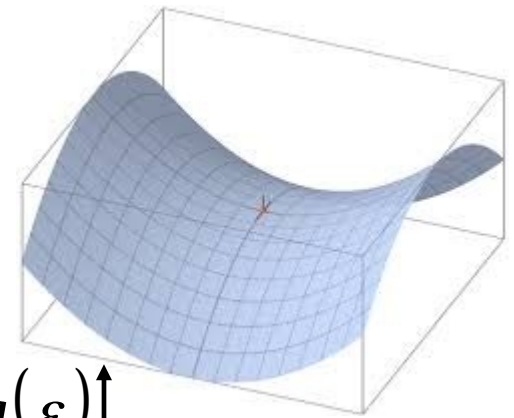
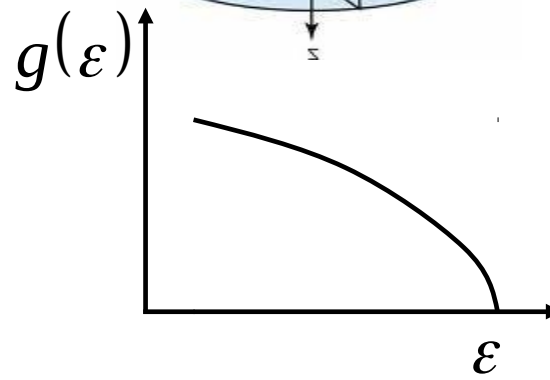
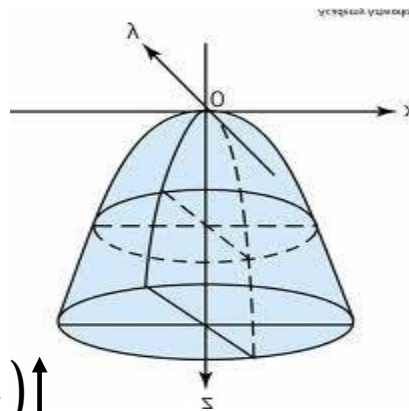
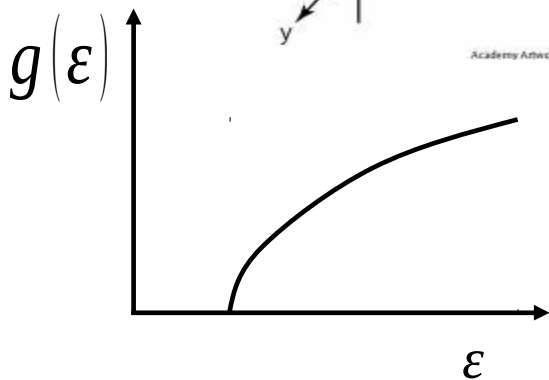
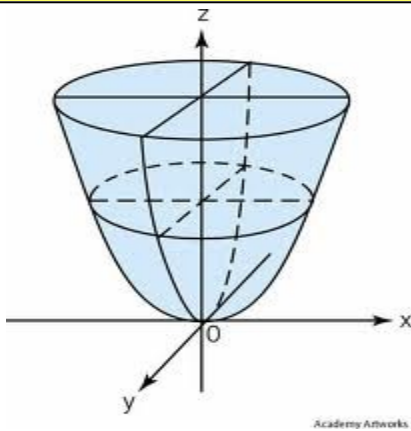
Ανωμαλίες van Hove (ειδικά σημεία)

$$\nabla_k \varepsilon_k^{(n)} \Big|_{\mathbf{k}_0} = 0$$

Ανάπτυγμα (Taylor) γύρω από τις ανωμαλίες van Hove:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{k_0} + \sum_{i=1}^d \alpha_i (k_i - k_{0,i})^2$$

Θα ελέγξουμε την συμπεριφορά του DOS κοντά σε αυτά τα σημεία.



Χρήση της Πυκνότητας Καταστάσεων: Ενέργεια Fermi

Η ενέργεια Fermi E_F (αλλιώς, επίπεδο Fermi) είναι η ενέργεια της ανώτερης κατειλημμένης ενεργειακής στάθμης σε ένα στερεό.

Σημείωση: Στην περίπτωση μορίου καλούμε την ανώτερη κατειλημμένη στάθμη το Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO).

Έστω ότι ένα 3D στερεό έχει N ηλεκτρόνια σε όγκο V και $n \equiv N/V$.

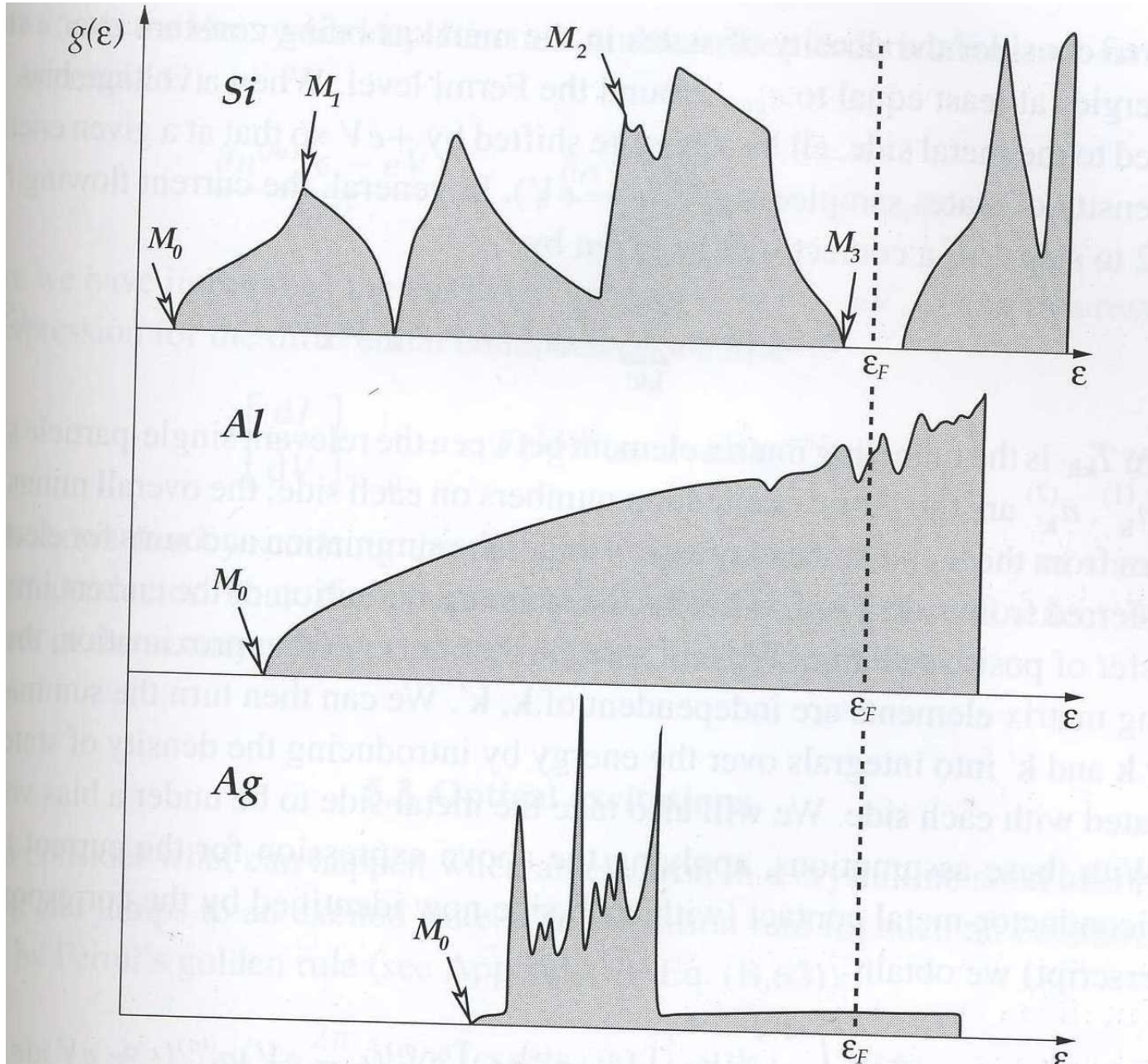
Έστω ακόμη ότι τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως ελεύθερα.

$$\text{Τότε έχουμε: } \frac{N}{V} = \int_0^{E_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{E_F} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E_F^{3/2}}{3/2}$$

$$\text{Άρα: } E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

Για την ολική ενέργεια έχουμε

$$E_{tot} = V \int_0^{E_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = V \int_0^{E_F} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = V \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E_F^{5/2}}{5\pi^2} = \frac{3}{5} N E_F.$$



ΣΥΜΜΕΤΡΙΕΣ

ΟΡΙΣΜΟΣ ΟΜΑΔΑΣ

Έστω κάποια «πράξη» ορισμένη πάνω στα στοιχεία ενός συνόλου $\{A, B, C, \dots\}$, $C = AB$

- 1) **Closure:** Για κάθε δύο στοιχεία A και B, το $C = AB$ είναι επίσης στοιχείο του συνόλου.
- 2) **Προσεταιριστική ιδιότητα:** $(AB)C = A(BC)$, για κάθε A, B, C
- 3) **Μοναδιαίο Στοιχείο:** Υπάρχει ένα στοιχείο E για το οποίο $AE = EA = A$ για κάθε A
- 4) **Αντίστροφο στοιχείο:** Για κάθε A υπάρχει στοιχείο που το συμβολίζουμε με A^{-1} και για το οποίο $AA^{-1} = A^{-1}A = E$

ΑΒΕΛΙΑΝΗ ΟΜΑΔΑ

- 5) **Αντιμεταθετική ιδιότητα:** Για κάθε A και B είναι $AB = BA$

ΣΥΜΜΕΤΡΙΕΣ

ΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΟΜΑΔΑΣ

Υποσύνολο ομάδας που αποτελεί το ίδιο μία ομάδα

ΟΜΑΔΕΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ

Μετασχηματισμοί συμμετρίας:

1) Μεταθέσεις

→ Ομάδες μετάθεσης T
(14 Bravais πλέγματα)

$$T \in S$$

2) Περιστροφές

4) Screw axes

5) Glide planes

Ομάδες σημείου P
(32)

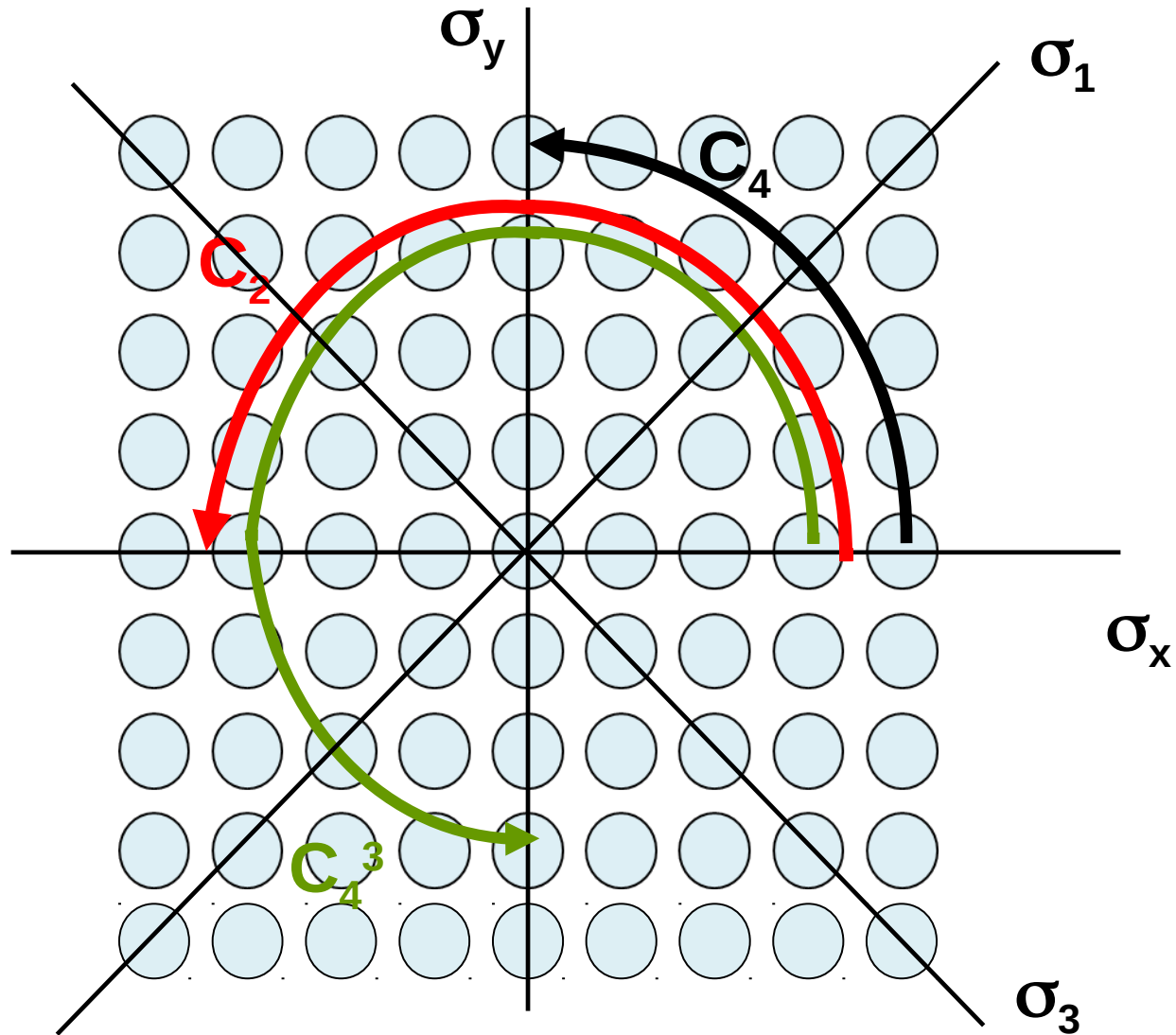
$$P \in S \longrightarrow$$

$$P \notin S \longrightarrow$$

Ομάδες Χώρου
S (230)

Συμμορφικές
ομάδες χώρου

Μη-συμμορφικές ομάδες
χώρου



Παράδειγμα: 2D Τετραγωνικό Πλέγμα

MULTIPLICATION TABLE

E :	$(x, y) \rightarrow (x, y)$	E	C_4	C_2	C_4^3	σ_x	.	.	σ_3
C_4 :	$(x, y) \rightarrow (-y, x)$	C_4	C_2	C_4^3	E	.	.	.	
C_2 :	$(x, y) \rightarrow (-x, -y)$	C_2	C_4^3	E	C_4
C_4^3 :	$(x, y) \rightarrow (y, -x)$	C_4^3	E	C_4	C_2
σ_x :	$(x, y) \rightarrow (x, -y)$.	σ_3	.	.	E	.	.	.
σ_y :	$(x, y) \rightarrow (-x, y)$.	σ_1	.	.	C_2	.	.	.
σ_1 :	$(x, y) \rightarrow (y, x)$.	σ_x
σ_3 :	$(x, y) \rightarrow (-y, -x)$	σ_3	σ_y	E



: Cyclic Subgroup of rotations

$\{U|t\}$, όπου U περιστροφή, κατοπτρισμός, ή αντιστροφή

Το t συμβολίζει μετάθεση, μπορεί να είναι $t \neq \mathbf{R}$

Ορισμός: $\{U|t\} r \equiv U r + t$. Είναι $\{U|\mathbf{0}\} \in P$.

$$\text{Είναι } \{U_1|t_1\}\{U_2|t_2\} r = \{U_1|t_1\} \left(\overbrace{U_2 r + t_2}^{r'} \right) = U_1 U_2 r + U_1 t_2 + t_1$$

$$\text{Έχουμε } \{U^{-1}| -U^{-1}t\}\{U|t\} r = U^{-1} U r + U^{-1}t - U^{-1}t = r$$

$$\text{Ομοίως } \{U|t\}\{U^{-1}| -U^{-1}t\} r = r. \quad \text{Άρα } \{U|t\}^{-1} = \{U^{-1}| -U^{-1}t\}.$$

$$\text{Έχουμε ακόμη: } (\{U_1|t_1\}\{U_2|t_2\})^{-1} = \{U_2|t_2\}^{-1} \{U_1|t_1\}^{-1}.$$

Έστω τελεστής $O_{\{U|t\}}$ για τον οποίο $O_{\{U|t\}} f(\mathbf{r}) \equiv f(\{U|t\}^{-1} \mathbf{r}) = g(\mathbf{r})$.

Αν U είναι συμμετρία του πλέγματος τότε μπορεί να αποδειχτεί ότι για τις καταστάσεις με κυματανύσματα \mathbf{k} και $U\mathbf{k}$ ισχύουν οι σχέσεις:

$$(1) \quad \varepsilon_{U\mathbf{k}}^{(n)} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)},$$

$$(2) \quad \psi_{U\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = O_{\{U|t\}} \psi_{\mathbf{k}}^{(n)}$$

Επομένως, αν προσδιορίσουμε την ιδιοσυνάρτηση $\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}$ και την ιδιοενέργεια $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}$ για τον n -κλάδο διασποράς και κυματάνυσμα \mathbf{k} ,

μπορούμε να βρούμε για το κυματάνυσμα $\mathbf{k}' = U\mathbf{k}$

την ιδιοενέργεια $\varepsilon_{\mathbf{k}'}^{(n)} = \varepsilon_{U\mathbf{k}}^{(n)} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}$

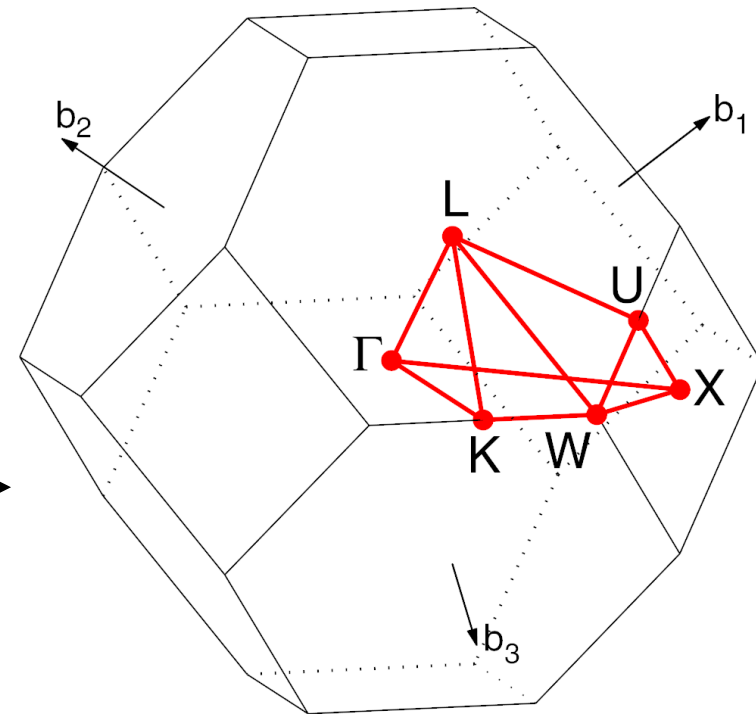
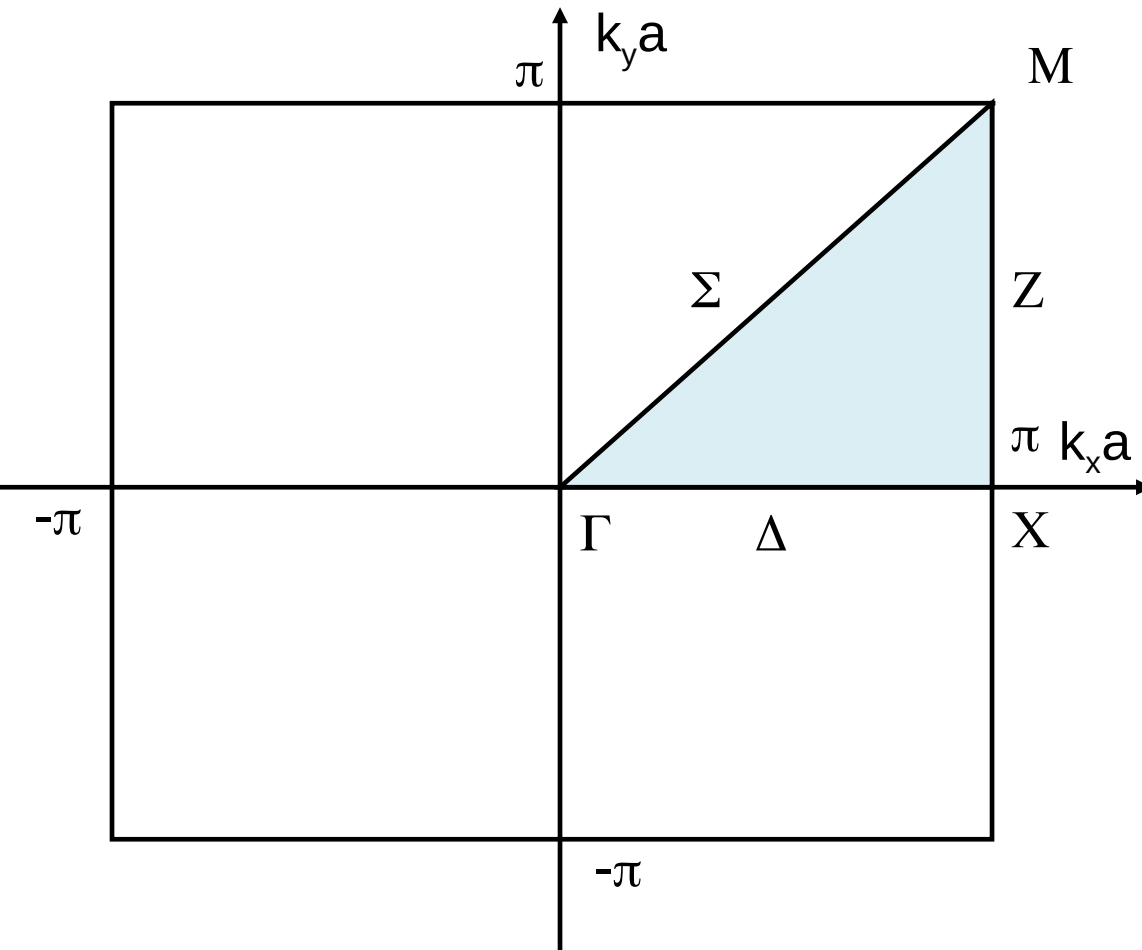
και την ιδιοκατάσταση $\psi_{\mathbf{k}'}^{(n)}(\mathbf{r}) = \psi_{U\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = O_{\{U|t\}} \psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r})$

με την δράση των τελεστών U και $O_{\{U|t\}}$, δηλαδή δεν χρειάζεται

να λύσουμε την διαφορική εξίσωση $H(\mathbf{k}') u_{\mathbf{k}'}^{(n)} = \varepsilon_{\mathbf{k}'}^{(n)} u_{\mathbf{k}'}^{(n)}$.

$$(1) \quad \varepsilon_{Uk}^{(n)} = \varepsilon_k^{(n)}, \quad (2) \quad \psi_{Uk}^{(n)}(\mathbf{r}) = \mathcal{O}_{\{U|t\}} \psi_k^{(n)}$$

Star of k: All other k-points $k' = Uk$



FCC path: Γ -X-W-K- Γ -L-U-W-L-K|U-X

Tight-binding (TB) Approximation

Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO)

Έστω τα "ατομικά" τροχιακά: $\phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)$, όπου l είναι η τροχιακή στροφορμή.

Σχηματίζουμε το άθροισμα Bloch:

$$\chi_{li}^k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}')$$

όπου ο δείκτης $\mathbf{R}'(\mathbf{t}_i)$ δηλώνει σημεία του πλέγματος (της βάσης).

και N είναι ο αριθμός μοναδιαίων κυψελίδων στο στερεό.

$$\text{Είναι } \chi_{li}^k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i + \underbrace{\mathbf{R} - \mathbf{R}'}_{-\mathbf{R}''}) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'' + \mathbf{R})} \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}'') = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}''} \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}'') \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \chi_{li}^k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \chi_{li}^k(\mathbf{r}), \text{ δηλαδή η } \chi_{li}^k(\mathbf{r}) \text{ υπακούει το θεώρημα Bloch.}$$

Tight-binding (TB) Approximation

Ξεκινούμε από "ατομικά" τροχιακά: $\phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)$

Έστω ότι στη μοναδιαία κυψελίδα υπάρχουν N_b άτομα με N_l τροχιακά σθένους.

Σχηματίζουμε το άθροισμα Bloch:

$$\chi_{li}^k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}')$$

όπου ο δείκτης $\mathbf{R}'(\mathbf{t}_i)$ δηλώνει σημεία του πλέγματος (της βάσης).

Εκφράζουμε τις κυματοσυναρτήσεις στην βάση των χ :

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_{l,i} c_{kli}^{(n)} \chi_{li}^k(\mathbf{r})$$

Tight-binding (TB) Approximation

Σχηματίζουμε το άθροισμα Bloch:

$$\chi_{li}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \varphi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}')$$

όπου ο δείκτης $\mathbf{R}'(\mathbf{t}_i)$ δηλώνει σημεία του πλέγματος (της βάσης).

Εκφράζουμε τις κυματοσυναρτήσεις στην βάση των χ :

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_{l,i} c_{kli}^{(n)} \chi_{li}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Το πρόβλημα εύρεσης ιδιοτιμών αλλάζει σε εξίσωση πίνακα:

$$H\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) \Rightarrow \sum_{l,i} \left[\langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | H | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} \langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle \right] c_{kli}^{(n)} = 0$$

SECULAR EQUATION

Οι πίνακες $\mathbf{H}_{mj,li}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | H | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle$ και $\mathbf{O}_{mj,li}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle$ έχουν διάσταση $N_l N_b \times N_l N_b$.

$$H\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) \Rightarrow \sum_{l,i} \left[\langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | H | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle - \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle \right] c_{\mathbf{k}li}^{(n)} = 0$$

**Ολοκληρώματα
αλληλεπικάλυψης**

$$\langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle$$

$$\text{Είναι } \langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}'', \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j - \mathbf{R}') | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}'') \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}''}$$

$$\text{Αλλά } \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j - \mathbf{R}') | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}'') \rangle = \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - (\mathbf{R}'' - \mathbf{R}')) \rangle$$

$$\text{Θέτοντας } \mathbf{R}'' - \mathbf{R}' = \mathbf{R} \text{ βρίσκουμε } \langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle =$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{R}} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}},$$

$$\text{αφού } \sum_{\mathbf{R}'} a_{\mathbf{R}} = N a_{\mathbf{R}}.$$

$$\text{Ομοίως: } \langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | H | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | H | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle$$

$$\langle \chi_{mj}^{\mathbf{k}} | H | \chi_{li}^{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | H | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle$$

**ΟΡΘΟΓΩΝΙΑ
ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ**

$$\langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle \approx \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\mathbf{R})$$

$$\langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | H | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle \approx \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\mathbf{R}) \varepsilon_l$$

On-site energies

$$\langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | H | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle \approx \delta(\|\mathbf{t}_j - \mathbf{t}_i - \mathbf{R} - \mathbf{d}_{nn}\|) V_{lm,ij}$$

Hopping integrals

Προσέγγιση Ισχυρής Δέσμωσης: Αγνοούμε τα hopping integrals πέρα από κάποια απόσταση.

LCAO: συμμετρίες και μηδενικά στοιχεία

Συγκεκριμένα στοιχεία της Χαμιλτονιανής LCAO μήτρας μπορεί να μηδενίζονται λόγω συμμετριών. Γιατί;

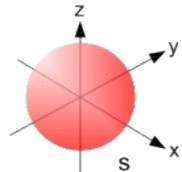
Τα στοιχεία αυτά είναι της μορφής $H_{ij} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) H \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

και τα $\varphi_i(\mathbf{r})$, H , $\varphi_j(\mathbf{r})$ έχουν εν γένει συμμετρίες.

Καταρχάς, υπενθυμίζουμε ότι το γωνιακό μέρος των ατομικών τροχιακών μπορεί να γραφτεί ως μία από τις πραγματικές σφαιρικές αρμονικές

του σχήματος.

Είναι λοιπόν $\varphi_i \in \mathbb{R} \forall i$.



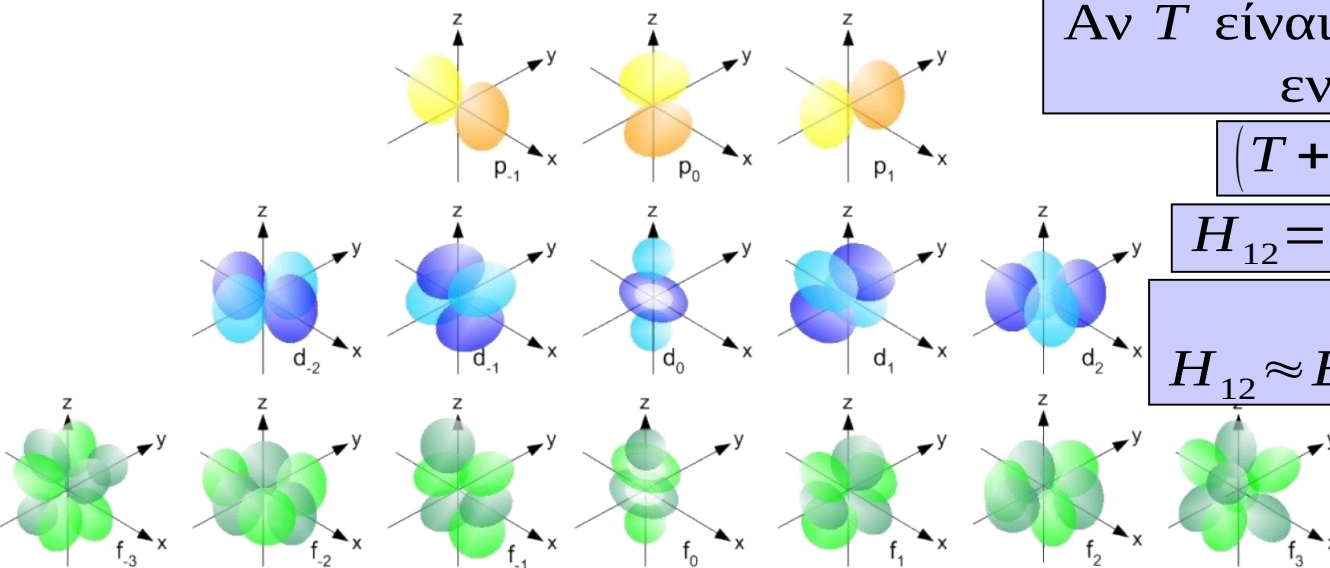
Έστω ότι υπολογίζουμε το στοιχείο H_{12} μεταξύ τροχιακών φ_1 και φ_2 ατόμων 1 και 2 με δυναμικά V_1 και V_2 .

Αν T είναι ο τελεστής κινητικής ενέργειας, τότε

$$(T + V_i) \varphi_i = E_i \varphi_i \text{ και}$$

$$H_{12} = \langle \varphi_1 | T + V_1 + V_2 | \varphi_2 \rangle \Rightarrow$$

$$H_{12} \approx E_2 \overbrace{\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle}^{\approx 0} + \langle \varphi_1 | V_1 | \varphi_2 \rangle.$$

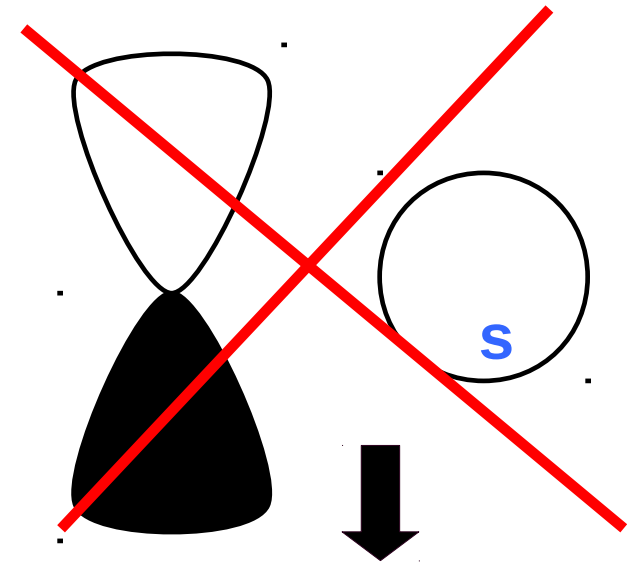
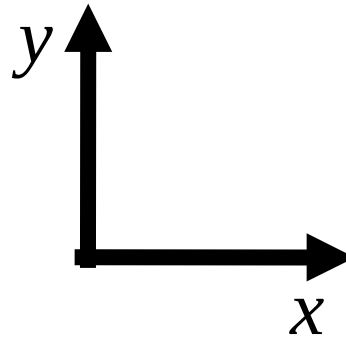
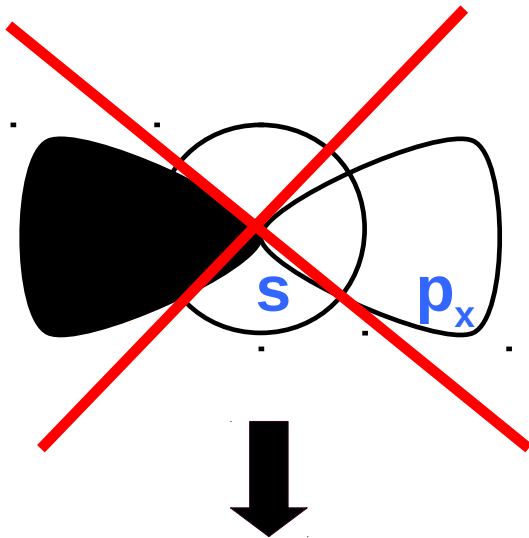


$$\text{Είναι λοιπόν } H_{12} \approx \langle \varphi_1 | V_1 | \varphi_2 \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int \overbrace{\varphi_1(\mathbf{r}) V_1(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r})}^{f(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

και το ολοκλήρωμα αυτό σε ορισμένες περιπτώσεις μηδενίζεται ταυτοτικά λόγω συμμετρίας, όπως θα δούμε στα επόμενα παραδείγματα.

Έστω ότι έχουμε ένα άτομο στην αρχή των αξόνων και ένα σε θέση $a \hat{x}$.

Είναι, π.χ., $\langle \varphi_s(\mathbf{r}) | H | \varphi_{p_x}(\mathbf{r}) \rangle = 0$ και $\langle \varphi_s(\mathbf{r}) | H | \varphi_{p_y}(\mathbf{r}) \rangle = 0$ γιατί και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού για την συνάρτηση $f(\mathbf{r})$.

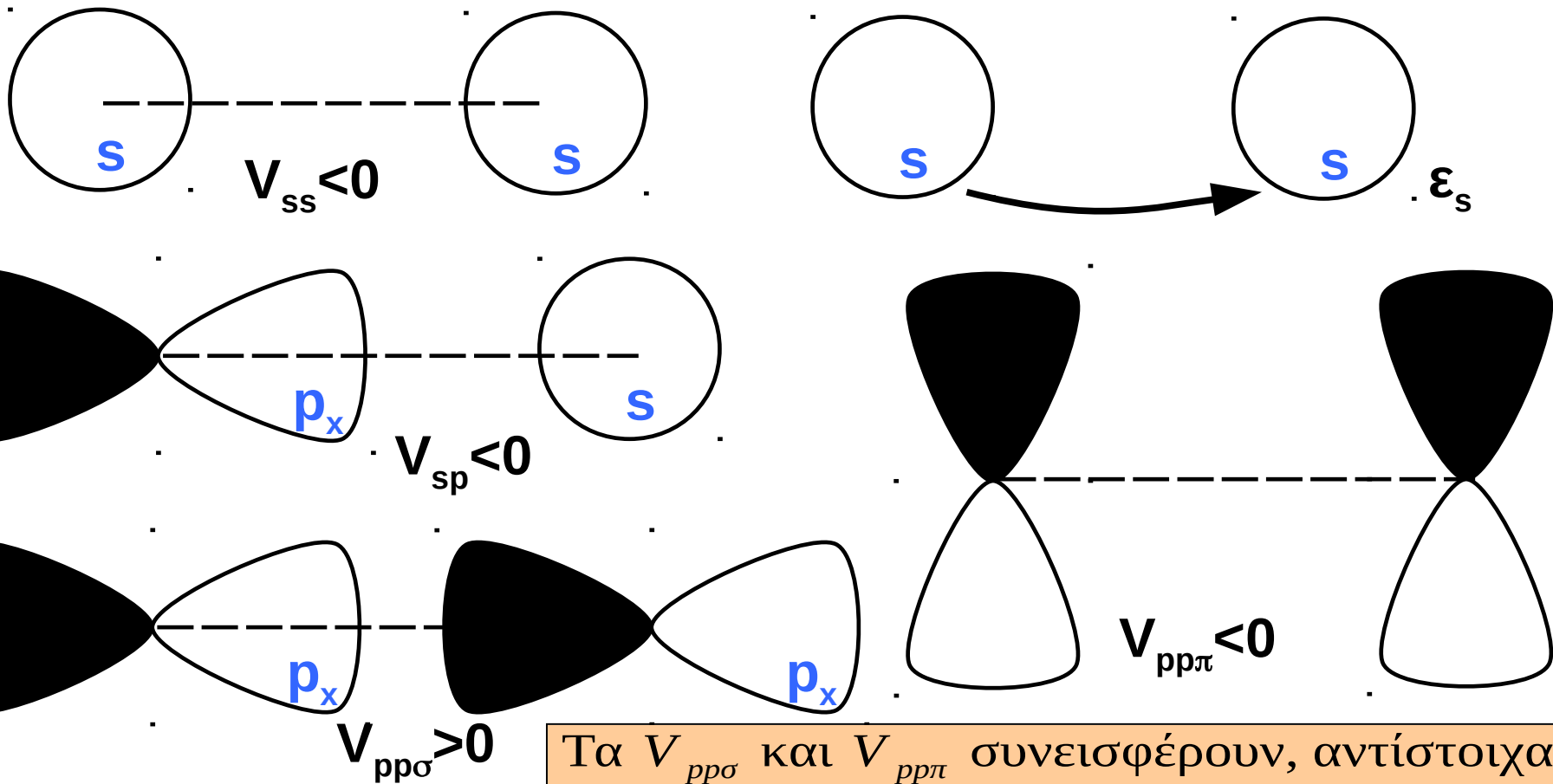


Στο ολοκλήρωμα $\langle \varphi_s(\mathbf{r}) | H | \varphi_{p_x}(\mathbf{r}) \rangle$ ισχύει $\int_{x>0} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\int_{x<0} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Στο $\langle \varphi_s(\mathbf{r} - a \hat{x}) | H | \varphi_{p_y}(\mathbf{r}) \rangle$ ισχύει $\int_{y>0} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\int_{y<0} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

LCAO: συμμετρίες και μηδενικά στοιχεία

Παραδείγματα μη-μηδενικών στοιχείων $\langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle$:



Τα $V_{pp\sigma}$ και $V_{pp\pi}$ συνεισφέρουν, αντίστοιχα, στην δημιουργία σ και π δεσμού.

Τα πρόσημα των στοιχείων προκύπτουν αν αναλογιστούμε ότι στο $\langle \varphi_1 | V_2 | \varphi_2 \rangle$ είναι $V_2 < 0$, όπως και ότι και τα μέρη των τροχιακών με μέγιστη επικάλυψη έχουν συγκεκριμένα πρόσημα.

Ατομικό τροχιακό : $\phi_l(x - na)$

Κατασκευάζουμε το
άθροισμα Bloch:

$$\chi_l^k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} \phi_l(x - na)$$

Επικάλυψη

$$\langle \phi_l(x) | \phi_l(x - na) \rangle \approx \delta_{n0}$$

On-site energies

$$\langle \phi_l(x) | H | \phi_l(x - na) \rangle \approx \varepsilon_l \delta_{n0}$$

Hopping integrals

$$\langle \phi_l(x) | H | \phi_l(x - na) \rangle \approx t_l \delta_{n,\pm 1}$$

TB Παράδειγμα: 1D αλυσίδα

$$\chi_l^k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} \phi_l(x - na)$$

LCAO:

$$\psi_k(x) = c_k \chi_l^k(x)$$

Από τις γενικές σχέσεις $\sum_{l,i} \left[\langle \chi_{mi}^k | H | \chi_{li}^k \rangle - \varepsilon_k^{(n)} \langle \chi_{mi}^k | \chi_{li}^k \rangle \right] c_{kli}^{(n)} = 0$

$$\langle \chi_{mj}^k | \chi_{li}^k \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle$$

OrthogonalTB: $\langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij} \delta_{\mathbf{R},0} \Rightarrow \langle \chi_{mj}^k | \chi_{li}^k \rangle = \delta_{lm} \delta_{ij}$.

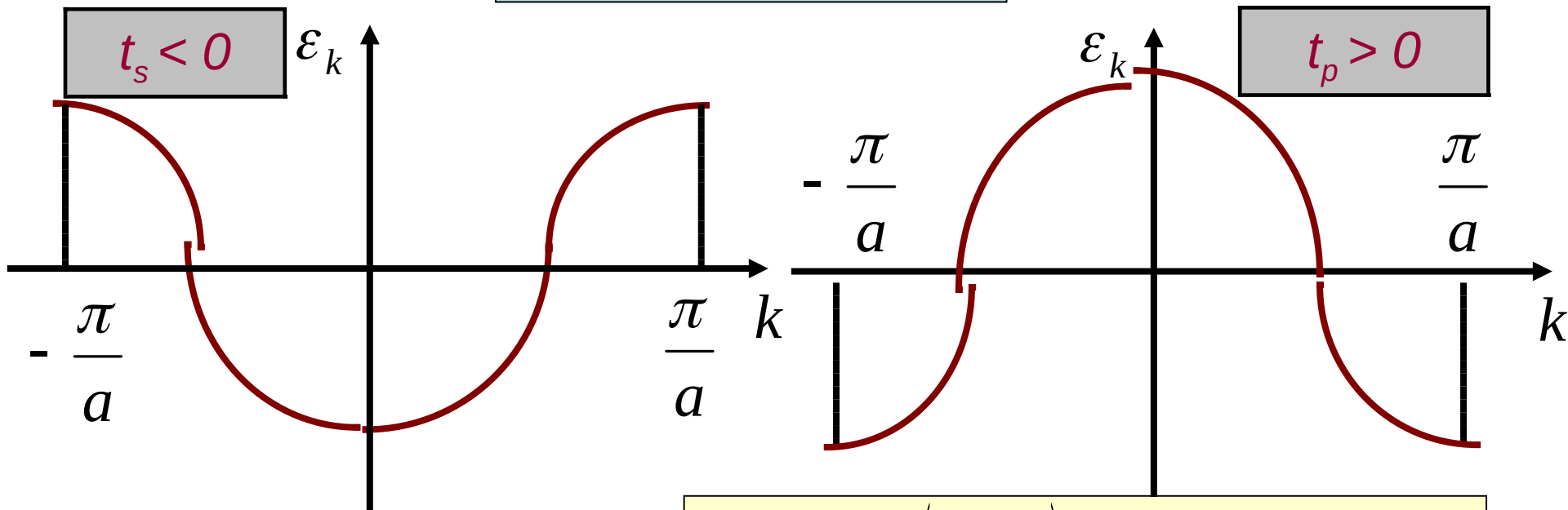
Από την γενική σχέση $\langle \chi_{mj}^k | H | \chi_{li}^k \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | H | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle$

βρίσκουμε εδώ $\left[\langle \chi_l^k | H | \chi_l^k \rangle - \varepsilon_k \langle \chi_l^k | \chi_l^k \rangle \right] c_k = 0$, ή τελικά

$$\sum_n e^{ikna} \left[\varepsilon_l \delta_{n0} + t_l \delta_{n,\pm 1} \right] = \varepsilon_k \sum_n e^{ikna} \delta_{n0}$$

$$\varepsilon_k = \varepsilon_l + 2t_l \cos(ka)$$

$$\varepsilon_k = \varepsilon_l + 2t_l \cos(ka)$$



Ενεργός μάζα στο σημείο Γ :

$$m_{eff}^{k=0} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k^2} \right)^{-1} \Big|_{k=0} = -\frac{1}{2t_l a^2 \hbar^2}.$$

$$2D: \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_l + 2t_l [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$$

$$3D: \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_l + 2t_l [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

TB: Επιλογή των παραμέτρων

Διαφορετικές TB μέθοδοι: empirical, semi-empirical, *ab initio*, etc

empirical, semi-empirical: Προσαρμογή παραμέτρων ούτως ώστε να αναπαράγουν αποτελέσματα μεθόδων υψηλότερης ακρίβειας

Ab initio: Τα τροχιακά και οι TB παράμετροι ανανεώνονται στα πλαίσια ενός αυτό-συνεπούς σχήματος (π.χ. DFT)

TB Παράδειγμα: 2D τετραγωνικό με s, p τροχιακά

Overlap

$$\langle \phi_m(\mathbf{r}) | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle \approx \delta_{lm} \delta(\mathbf{R}) \Rightarrow \langle \chi_m^k | \chi_l^k \rangle = \delta_{lm}$$

$$\langle \phi_m(\mathbf{r}) | H | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle \neq 0 \text{ μόνο για } \mathbf{R} = \pm a\mathbf{x}, \pm a\mathbf{y}, \mathbf{0}$$

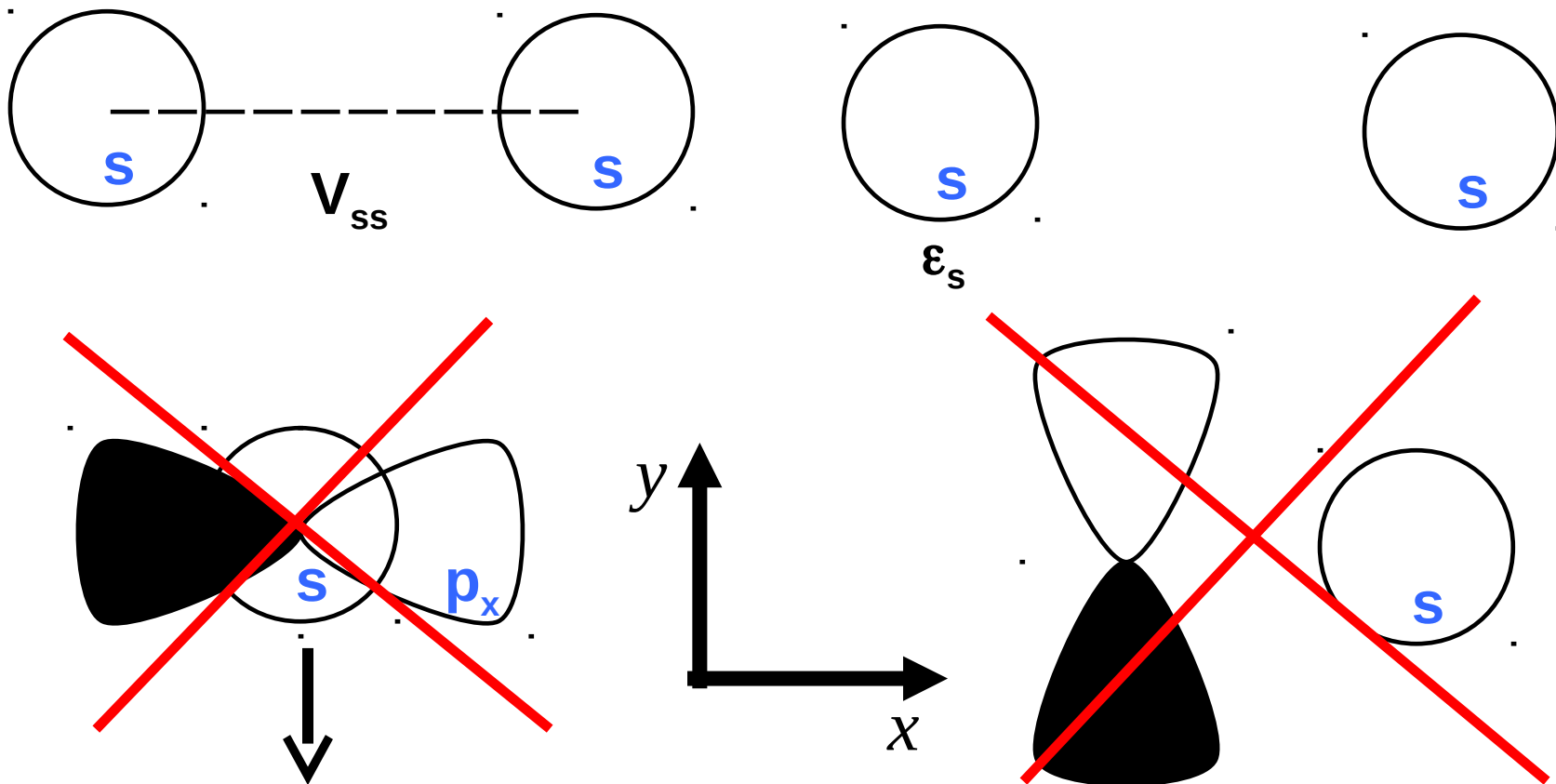
On-site energies and hopping integrals

Στο $\langle \chi_m^k | H | \chi_l^k \rangle$ έχουμε μημηδενικούς όρους μόνο για $\mathbf{R} = \pm a\mathbf{x}, \pm a\mathbf{y}, \mathbf{0}$

Πρέπει να κατασκευάσουμε την Χαμιλτονιανή χρησιμοποιώντας την γενική σχέση

$$\langle \chi_{mj}^k | H | \chi_{li}^k \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j) | H | \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle$$

ΤΒ Παράδειγμα: 2D τετραγωνικό με s, p τροχιακά

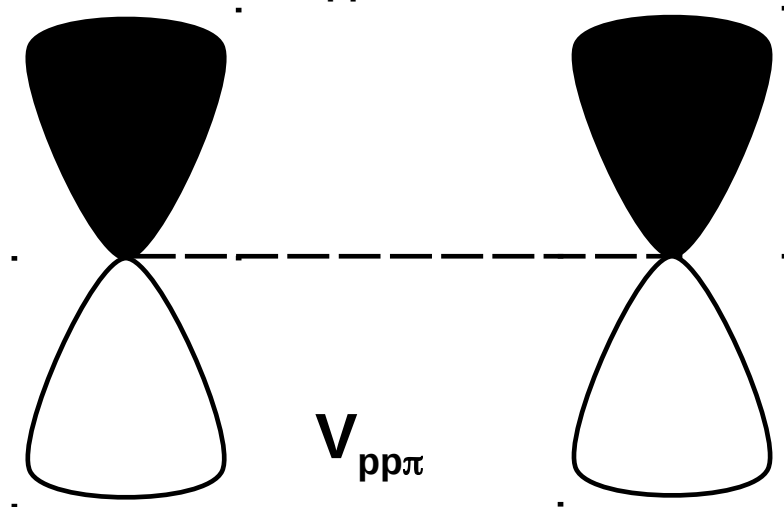
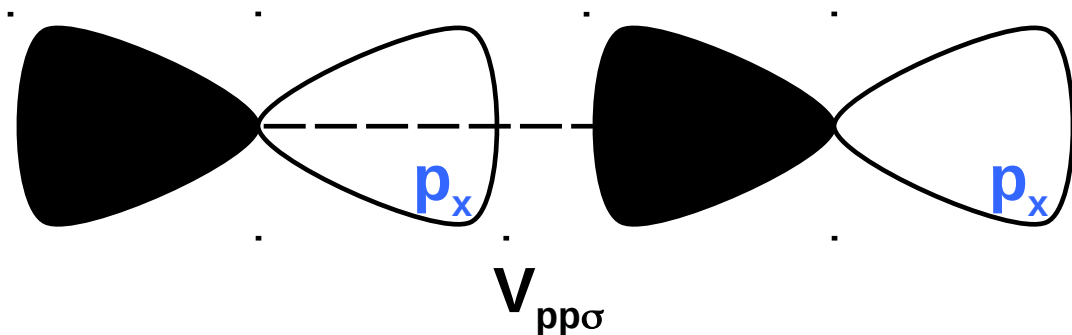
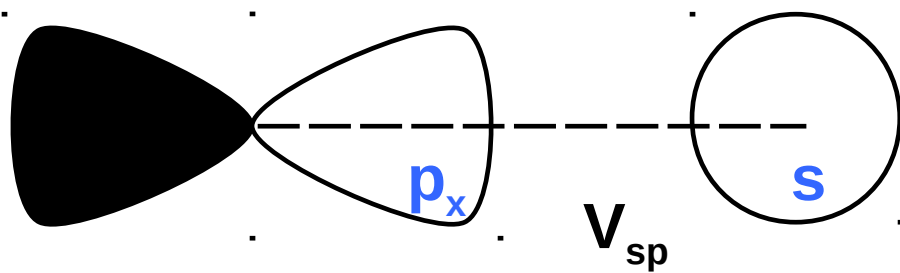


Στο ολοκλήρωμα $\langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_{p_x}(\mathbf{r}) \rangle$

$$\text{ισχύει } \int_{x>0} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \int_{x<0} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Στο $\langle \phi_s(\mathbf{r} - a\hat{x}) | H | \phi_{p_y}(\mathbf{r}) \rangle$

$$\text{ισχύει } \int_{y>0} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \int_{y<0} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

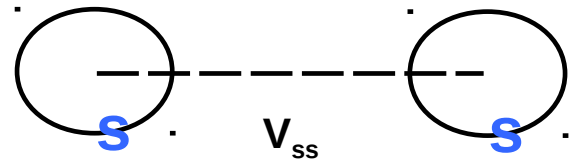
TB Παράδειγμα: 2D τετραγωνικό με s, p τροχιακά

TB Παράδειγμα: 2D τετραγωνικό με s, p τροχιακά

$$\varepsilon_s = \langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_s(\mathbf{r}) \rangle$$

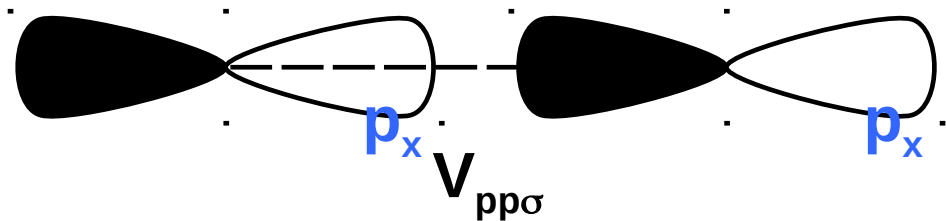
$$\varepsilon_{p_i} = \langle \phi_{p_i}(\mathbf{r}) | H | \phi_{p_i}(\mathbf{r}) \rangle$$

$$V_{ss} = \langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_s(\mathbf{r} \pm a\hat{\mathbf{x}}) \rangle$$

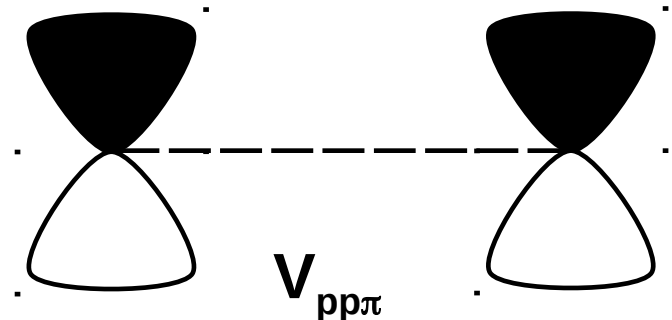


$$V_{sp} = \langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_{p_x}(\mathbf{r} - a\hat{\mathbf{x}}) \rangle = - \langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_{p_x}(\mathbf{r} + a\hat{\mathbf{x}}) \rangle$$

$$V_{pp\sigma} = \langle \phi_{p_x}(\mathbf{r}) | H | \phi_{p_x}(\mathbf{r} \pm a\hat{\mathbf{x}}) \rangle$$



$$V_{pp\pi} = \langle \phi_{p_y}(\mathbf{r}) | H | \phi_{p_y}(\mathbf{r} \pm a\hat{\mathbf{x}}) \rangle$$



ΤΒ Παράδειγμα: 2D τετραγωνικό με s, p τροχιακά

$$\begin{aligned} \langle \chi_s^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \chi_s^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_s(\mathbf{r}) \rangle + \\ &+ \langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_s(\mathbf{r} - a\hat{\mathbf{x}}) \rangle e^{ik_x a} + \langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_s(\mathbf{r} + a\hat{\mathbf{x}}) \rangle e^{-ik_x a} \\ &+ \langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_s(\mathbf{r} - a\hat{\mathbf{y}}) \rangle e^{ik_y a} + \langle \phi_s(\mathbf{r}) | H | \phi_s(\mathbf{r} + a\hat{\mathbf{y}}) \rangle e^{-ik_y a} \end{aligned}$$

$$\langle \chi_s^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \chi_s^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_s + 2V_{ss} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \equiv A(k_x, k_y).$$

$$\langle \chi_s^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \chi_{p_x}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = 2iV_{sp} \sin(k_x a) \equiv B(k_x), \quad \langle \chi_s^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \chi_{p_y}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = B(k_y)$$

$$\langle \chi_{p_z}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \chi_{p_z}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_p + 2V_{pp\pi} [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \equiv E(k_x, k_y)$$

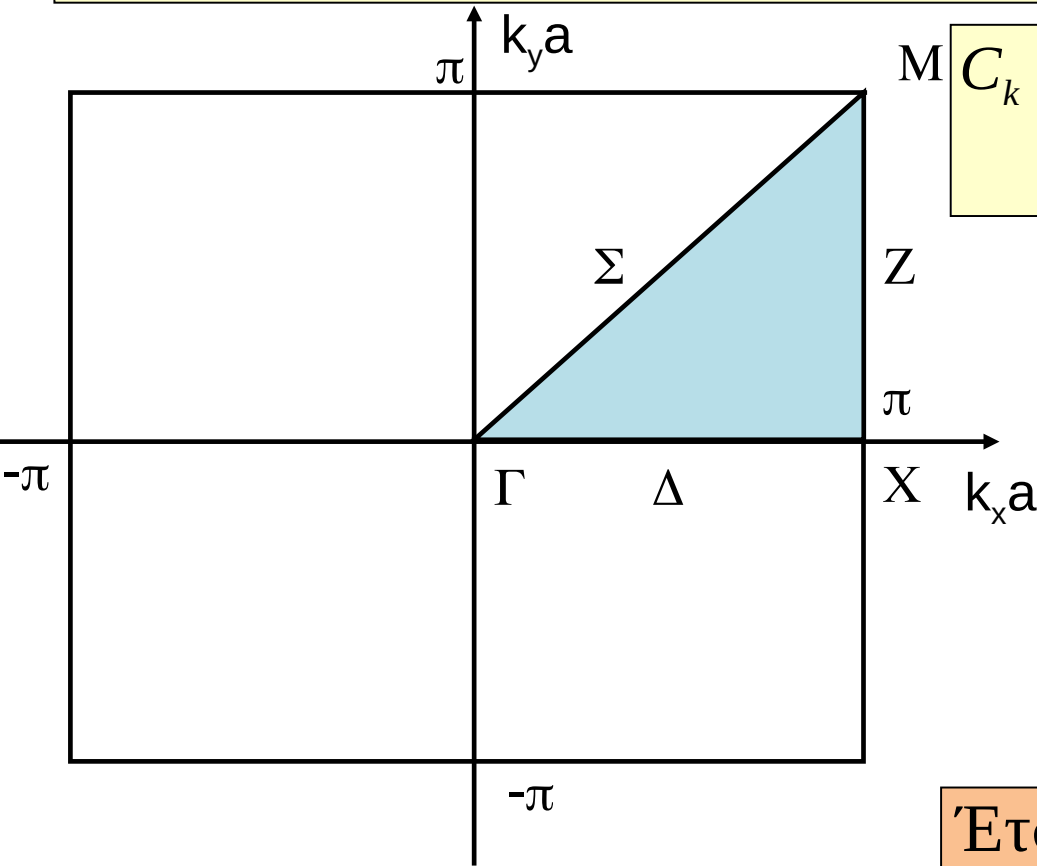
$$\langle \chi_{p_x}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \chi_{p_x}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_p + 2V_{pp\sigma} \cos(k_x a) + 2V_{pp\pi} \cos(k_y a) \equiv C(k_x, k_y)$$

$$\langle \chi_{p_y}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | H | \chi_{p_y}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_p + 2V_{pp\sigma} \cos(k_y a) + 2V_{pp\pi} \cos(k_x a) \equiv D(k_x, k_y)$$

ΤΒ Παράδειγμα: 2D τετραγωνικό με s, p τροχιακά

$$\varepsilon_{\Gamma}^{(1)} = \varepsilon_s + 4V_{ss}, \quad \varepsilon_{\Gamma}^{(2)} = \varepsilon_p + 4V_{pp}, \quad \varepsilon_{\Gamma}^{(3)} = \varepsilon_p + 2V_{pp\pi} + 2V_{pp\sigma}$$

Για το σημείο Δ έχουμε $(k_x, k_y) = (k, 0)$ και για $A_k \equiv A(k, 0), B_k \equiv B(k),$



M $C_k \equiv C(k, 0), D_k \equiv D(k, 0), E_k \equiv E(k, 0)$
βρίσκουμε την Χαμιλτονιανή

$$H^{\Delta} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |s\rangle & |p_x\rangle & |p_y\rangle & |p_z\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} A_k & B_k & 0 & 0 \\ B_k^* & C_k & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D_k & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_k \end{matrix} \end{matrix}$$

Έτσι βρίσκουμε τις ιδιοενέργειες

$$\varepsilon_k^{1,2} = \frac{1}{2} \left[(A_k + C_k) \pm \sqrt{(A_k - C_k)^2 + 4|B_k|^2} \right],$$

$$\varepsilon_k^3 = D_k, \quad \varepsilon_k^4 = E_k$$