

Περιεχόμενα

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ	5
1.1	Βασικές έννοιες της Κβαντικής Μηχανικής	5
1.2	Εξίσωση του Schrödinger	7
1.2.1	Στατιστική ερμηνεία	8
1.2.2	Εσωτερικό γινόμενο, μέση τιμή	9
1.2.3	Συζυγής τελεστή	10
1.2.4	Ερμιτιανοί τελεστές	10
1.2.5	Ερμιτιανοί τελεστές: παραδείγματα	11
1.2.6	Μοναδιαίοι τελεστές	11
1.3	Εξίσωση ιδιοτιμών	11
1.3.1	Ιδιοενέργειες	12
1.3.2	Ορθοκανονική βάση	12
1.3.3	Αρχή του φιλτραρίσματος	13
1.3.4	Πρόβλημα	13
1.4	Πίνακες ως τελεστές	13
1.4.1	Πρόβλημα	15
1.4.2	Πρόβλημα	16
1.4.3	Πρόβλημα: Στροφορμή	17
1.5	Συνθήκες συνέχειας κυματοσυναρτήσεων	19
1.5.1	Παράδειγμα: απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού	19
1.5.2	Πρόβλημα: Απειρόβαθο πηγάδι	19
1.6	Τρισδιάστατο απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού	20
1.7	Συναρτήσεις τελεστών	22
1.8	Χρονική εξέλιξη	22
1.8.1	Χρονική εξέλιξη: εναλλακτικά	23
1.8.2	Χρονική εξέλιξη: παράδειγμα	24
1.9	Συνεχές φάσμα ιδιοτιμών – Συνάρτηση δ του Dirac	25
1.9.1	Αναπαραστάσεις της συνάρτησης δέλτα του Dirac	28
1.9.2	Ιδιότητες της συνάρτησης δέλτα	29
1.9.3	Απλές εφαρμογές της συνάρτησης δέλτα	31
1.10	Φορμαλισμός του Dirac	32
1.11	Αναπαραστάσεις θέσης και ορμής	33
1.11.1	Πρόβλημα: κατανομή ορμών	34
1.12	Αρχή της αβεβαιότητας	34

1.13	Μετατινόμενοι τελεστές	34
1.14	Διατηρήσιμα μεγέθη	35
1.15	Εξίσωση της συνέχειας	35
1.16	Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού	37
1.17	Τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού	39
2	ΕΠΙΛΥΣΙΜΑ ΠΡΟΤΥΠΑ	43
2.1	Αρμονικός ταλαντωτής	43
2.1.1	Αναλυτική λύση	43
2.1.2	Αλγεβρική λύση	45
2.1.3	Χρονική εξέλιξη	49
2.1.4	Σύμφωνες καταστάσεις	50
2.2	Τροχιακή στροφορμή	51
2.2.1	Στροφορμή: αλγεβρική λύση	54
2.2.2	Πίνακας των πρώτων σφαιρικών αρμονικών	55
2.3	Υπενθυμίσεις για το άτομο του Bohr	55
2.4	Λύση σε πρώτη προσέγγιση	56
3	ΣΤΡΟΦΟΡΜΗ	61
3.1	Φαινόμενο Zeeman	61
3.2	Σπιν	62
3.2.1	Σπιν $\frac{1}{2}$	62
3.2.2	Σπιν 1	63
3.2.3	Σπιν: φυσική σημασία	64
3.3	Πείραμα των Stern και Gerlach	64
3.4	Σπιν $\frac{1}{2}$: χρονική εξέλιξη	65
3.4.1	Στροφορμή: πρόβλημα	66
3.4.2	Στροφορμή: πρόβλημα	66
3.4.3	Πρόβλημα: σπιν σε μαγνητικό πεδίο	67
3.5	Άθροιση στροφορμών	68
3.5.1	Γενική θεωρία	69
3.5.2	Ιδιότητες	70
3.5.3	Υπολογισμός των συντελεστών των Clebsch και Gordan	72
3.6	Μια πολύ χρήσιμη εφαρμογή	74
3.6.1	Πρόβλημα: σπιν	75
3.6.2	Πρόβλημα: αλληλεπίδραση σπιν και τροχιάς	76
4	ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ	77
4.1	Χημικός δεσμός	77
4.2	Μόρια με ηλεκτρόνια τύπου s και p	79
4.3	Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών	81
4.3.1	Μηδενικά στοιχεία πίνακα σε υπολογισμούς LCAO	82
4.4	Υβριδισμός	84
4.5	Απεντοπισμός: βενζόλιο	87
4.6	Κβαντικό πρόβλημα στα στερεά	89

4.6.1	Δυνάμεις ανταλλαγής	90
4.6.2	Προσεγγίσεις	91
5	ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ	93
5.1	Ελεύθερα ηλεκτρόνια	93
5.2	Κρύσταλλοι	95
5.2.1	Αντίστροφο πλέγμα	97
5.2.2	Ιδιότητες του αντιστρόφου πλέγματος	100
5.3	(Πρώτη) ζώνη του Brillouin	100
5.4	Η επιφάνεια του Fermi	103
5.5	Μερικές δομές κρυστάλλων: παραδείγματα	104
5.5.1	Χημικοί δεσμοί	104
5.5.2	Στερεά από άτομα με εξωτερικά ηλεκτρόνια τύπου s	105
5.5.3	Στερεά με ένα είδος ατόμων με υβριδισμό τύπου sp	105
5.5.4	Στερεά με ένα είδος ατόμων με υβριδισμό τύπου sp^2	105
5.5.5	Στερεά με ένα είδος ατόμων με υβριδισμό τύπου sp^3	105
5.5.6	Στερεά με δύο είδη ατόμων	105
5.6	Περίθλαση ακτίνων X	106
5.7	Θεώρημα του Bloch	108
5.7.1	Πρώτη απόδειξη για το θεώρημα του Bloch	109
5.7.2	Δεύτερη απόδειξη για το θεώρημα του Bloch	110
5.7.3	Τρίτη απόδειξη για το θεώρημα του Bloch	111
5.7.4	Εξίσωση του Schrödinger σε πλέγμα	112
5.7.5	Μονοδιάστατη εξίσωση του Schrödinger	113
5.8	Γενικές παρατηρήσεις για το θεώρημα του Bloch	114
5.8.1	Συνοριακές συνθήκες	114
5.9	Το πρότυπο των Kronig και Penney	115
5.9.1	Πρώτη εξέταση του προτύπου	116
5.9.2	Εναλλακτική εξέταση του προτύπου	119
5.10	Ταχύτητα ενός ηλεκτρονίου του Bloch	120
5.11	Δυναμική ενός ηλεκτρονίου σε ηλεκτρικό πεδίο	121
5.12	Ενεργός μάζα	121
5.13	Οι οπές και η δυναμική τους	123
6	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ	125
6.1	Πυκνότητα καταστάσεων των ηλεκτρονίων	125
6.1.1	Πυκνότητα καταστάσεων: εναλλακτικά	127
6.2	Ηλεκτρόνια σε ασθενή περιοδική δυναμική ενέργεια	128
6.2.1	Σχεδόν εκφυλισμένες καταστάσεις	129
6.2.2	Κατασκευή της επιφάνειας του Fermi	131
6.3	Πρότυπο ισχυρής ζεύξης	133
6.3.1	Παράδειγμα 1: μονοδιάστατη αλυσίδα	134
6.3.2	Παράδειγμα 2: δισδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα	135
6.4	Θεωρία διαταραχών	138
6.5	Διαταραχές στην κρυσταλλική ορμή	139

Κεφάλαιο 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

1.1 Βασικές έννοιες της Κβαντικής Μηχανικής

Η κατάσταση ενός φυσικού συστήματος περιγράφεται όχι από τη θέση και την ορμή, αλλά από μια κυματοσυνάρτηση $\Psi(x, t)$. Τα φυσικά μεγέθη περιγράφονται από τελεστές, δηλαδή μετασχηματισμούς που ενεργούν πάνω στις κυματοσυναρτήσεις.

Παραδείγματα

(α) Τελεστής της ορμής:

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}.$$

(β) Τελεστής της (κινητικής) ενέργειας:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

Έστω ότι η κυματοσυνάρτηση είναι ένα μονοδιάστατο επίπεδο κύμα:

$$\Psi(x, t) = \exp \left[i \frac{px}{\hbar} - i \frac{Et}{\hbar} \right], \quad (1.1)$$

όπου, αντίθετα από τα $\hat{p}$ και $\hat{H}$, τα p και $E = \frac{p^2}{2m}$ δεν είναι τελεστές, αλλά αριθμητικές ποσότητες που αναπαριστούν τις τιμές της ορμής και της (κινητικής) ενέργειας.

Είναι εύκολο να αποδειχτούν οι σχέσεις:

$$\hat{p}\Psi(x, t) = (-i\hbar) \left(i \frac{p}{\hbar} \right) \Psi(x, t) = p\Psi(x, t)$$

και:

$$\hat{H}\Psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \Psi(x, t) = \frac{p^2}{2m} \Psi(x, t) = E\Psi(x, t).$$

Αυτές οι σχέσεις εικονογραφούν, σε μια απλή περίπτωση, τον τρόπο με τον οποίο κάποιες κυματοσυναρτήσεις και κατάλληλοι τελεστές περιγράφουν φυσικά μεγέθη. Όταν ο τελεστής της ορμής δράσει στην κυματοσυνάρτηση που δίνεται, η κυματοσυνάρτηση αναπαράγεται, πολλαπλασιασμένη επί την αριθμητική τιμή της ορμής για τις συσχετισμένες ιδιοσυναρτήσεις. Αντίστοιχα, όταν ο

τελεστής της (κινητικής) ενέργειας δράσει στην $\Psi(x, t)$, και πάλι αναπαράγεται η $\Psi(x, t)$, αυτή τη φορά πολλαπλασιασμένη με την αριθμητική τιμή $\frac{p^2}{2m}$ της κινητικής ενέργειας. Φυσικά τα παραδείγματα είναι ακραία, γιατί οι τυχαίες κυματοσυναρτήσεις δεν αναπαράγονται με τη δράση των τελεστών, όπως οι ειδικές περιπτώσεις που περιγράψαμε προηγουμένως. Θα δούμε αργότερα τί συμβαίνει στη γενική περίπτωση. Επί του παρόντος, περιγράψουμε έναν μηχανισμό, με τον οποίον μπορεί κανείς να «αλιεύσει» μέσα από τις συγκεκριμένες κυματοσυναρτήσεις, φυσικά μεγέθη όπως η ορμή και η κινητική ενέργεια.

Άμεσες γενικεύσεις είναι ο τελεστής της ορμής σε τρεις διαστάσεις:

$$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla} \rightarrow -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (1.2)$$

και της ενέργειας:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2. \quad (1.3)$$

(στο εξής θα παραλείπουμε πολλές φορές το καπελλάκι που σημαίνει τελεστής, όπως, ας πούμε στην περίπτωση του τελεστή της ορμής $\vec{p}$ αμέσως πριν, για λόγους απλότητας). Επίσης: $\hat{x}\Psi(x, t) = x\Psi(x, t)$. Ακόμα γενικότερα, ο τελεστής που αντιστοιχεί σ' ένα φυσικό μέγεθος $A(\vec{r}, \vec{p})$ δεν είναι άλλος από τον: $\hat{A}(\vec{r} \rightarrow \vec{r}, \vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla})$. Κλασικό παράδειγμα η Χαμιλτονιανή:

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \Rightarrow H = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}). \quad (1.4)$$

Παράδειγμα:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp\left[i\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - i\frac{Et}{\hbar}\right] = \exp\left[i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{\hbar} - i\frac{Et}{\hbar}\right], \quad (1.5)$$

οπότε:

$$\hat{\vec{p}}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)\exp\left[i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{\hbar} - i\frac{Et}{\hbar}\right] \quad (1.6)$$

$$= (\hat{x}p_x + \hat{y}p_y + \hat{z}p_z)\Psi(\vec{r}, t) = \vec{p}\Psi(\vec{r}, t). \quad (1.7)$$

Σημειώνουμε ότι $\frac{E}{\hbar} = \omega$, η σχέση που υπεισέρχεται στις ερμηνείες των Planck και Einstein. Εξ άλλου: $\frac{\vec{p}}{\hbar} = \vec{k} \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p}$, που είναι η σχέση του de Broglie, για τη σύνδεση σωματιδίων και των αντίστοιχων κυμάτων.

Οι τελεστές που χρησιμοποιούνται στην Κβαντική Μηχανική είναι γραμμικοί, δηλαδή ικανοποιούν τη σχέση:

$$\hat{A}[\lambda_1\Psi_1(x, t) + \lambda_2\Psi_2(x, t)] = \lambda_1\hat{A}\Psi_1(x, t) + \lambda_2\hat{A}\Psi_2(x, t), \quad \forall\Psi_1(x, t), \quad \forall\Psi_2(x, t). \quad (1.8)$$

Μπορεί να οριστεί ο αντίστροφος $\hat{A}^{-1}$ ενός τελεστή $\hat{A}$ μέσω των σχέσεων:

$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = I, \quad (1.9)$$

όπου I είναι ο ταυτοτικός τελεστής, $I\Psi = \Psi$, $\forall\Psi$.

Για δύο τελεστές $\hat{A}$ και $\hat{B}$ μπορεί να οριστεί ο μεταθέτης τους:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (1.10)$$

Ένα κλασικό παράδειγμα είναι ο μεταθέτης της θέσης $\hat{x}$ και της ορμής $\hat{p}$, ο οποίος ισούται με $i\hbar$. Απόδειξη: για τυχούσα συνάρτηση $\psi(x)$:

$$\hat{x}\hat{p}\psi(x) = x \left(-i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \right), \quad (1.11)$$

ενώ:

$$\hat{p}\hat{x}\psi(x) = -i\hbar \frac{\partial [x\psi(x)]}{\partial x} = -i\hbar x \frac{d\psi}{dx} - i\hbar \psi, \quad (1.12)$$

οπότε:

$$[\hat{x}, \hat{p}]\psi(x) = \hat{x}\hat{p}\psi(x) - \hat{p}\hat{x}\psi(x) \quad (1.13)$$

$$= x \left(-i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \right) - \left[-i\hbar x \frac{d\psi}{dx} - i\hbar \psi \right] = i\hbar \psi(x). \quad (1.14)$$

Η σχέση

$$[\hat{x}, \hat{p}]\psi(x) = i\hbar \psi(x), \quad (1.15)$$

που ισχύει για οποιαδήποτε συνάρτηση $\psi(x)$, συνεπάγεται ότι:

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (1.16)$$

Ιδιότητες μεταθετών:

$$[A, B] = -[B, A], \quad [A, B + C] = [A, B] + [A, C], \quad (1.17)$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C], \quad [BC, A] = [B, A]C + B[C, A]. \quad (1.18)$$

Οι σχέσεις αυτές συνεπάγονται, π.χ.:

$$[x, p^2] = [x, p]p + p[x, p] = 2i\hbar p, \quad [x^2, p] = [x, p]x + x[x, p] = 2i\hbar x, \quad (1.19)$$

και μπορεί κανείς να δείξει ότι γενικότερα:

$$[x, f(p)] = i\hbar \frac{df}{dp}, \quad [g(x), p] = i\hbar \frac{dg}{dx}, \quad (1.20)$$

καθώς και άλλες, γενικότερες ανάλογες σχέσεις.

1.2 Εξίσωση του Schrödinger

Βασική εξίσωση της Κβαντομηχανικής είναι η εξίσωση του Schrödinger. Η ολική ενέργεια ενός σωματιδίου, που κινείται σε χώρο με δυναμική ενέργεια $V(\vec{r})$ ισούται, σύμφωνα με την κλασική μηχανική, με:

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (1.21)$$

δηλαδή ισούται με το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής του ενέργειας. Σημειώνουμε ότι τυχόν δυνάμεις που ασκούνται στο σωματίδιο, περιγράφονται από τη δυναμική ενέργεια $V(\vec{r})$, μέσω της βασικής σχέσης:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V(\vec{r}). \quad (1.22)$$

Για παράδειγμα, ας θεωρήσουμε σωματίδιο μέσα στο πεδίο βαρύτητας, οπότε η δυναμική ενέργεια θα ισούται με $V(\vec{r}) = mgz$, όπου η συντεταγμένη z μετρείται από το έδαφος προς τα πάνω. Τότε:

$\vec{F} = -\vec{\nabla}V(\vec{r}) = -\vec{\nabla}(mgz) = -\hat{z}mg\frac{\partial z}{\partial z} = -mg\hat{z}$, που λέει ότι το βάρος δείχνει κατακόρυφα προς τα κάτω.

Το επόμενο βήμα είναι, με βάση την έκφραση (1.21), να σχηματίσει τον αντίστοιχο τελεστή, που λέγεται Χαμιλτονιανή, H , μέσω των αντικαταστάσεων:

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}, \quad \vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}. \quad (1.23)$$

Προκύπτει η έκφραση:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}). \quad (1.24)$$

Η Χαμιλτονιανή H είναι ένας διαφορικός τελεστής, αντίθετα με την ενέργεια E , που ήταν ένα βαθμωτό μέγεθος.

Η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει το πιο πάνω σύστημα δίνεται από τη λύση της εξίσωσης του Schrödinger:

$$H\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \Leftrightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (1.25)$$

Αυτή η εξίσωση λέγεται χρονικά εξαρτημένη εξίσωση του Schrödinger. Αν συμβεί η λύση να είναι της μορφής $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp(-\frac{iEt}{\hbar})$, μια αντικατάσταση στην εξίσωση (1.25) θα δώσει την εξίσωση:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \Leftrightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (1.26)$$

Αυτή η εξίσωση ονομάζεται χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger. Αυτές οι εξισώσεις, με τις κατάλληλες αρχικές και συνοριακές συνθήκες, προσδιορίζουν την κυματοσυνάρτηση $\Psi(\vec{r}, t)$, δηλαδή τη χρονική εξέλιξη του συστήματος. Η μορφή που είναι τεχνικά πιο δύσκολη στην επίλυση της είναι η χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger, (1.26).

Για μονοδιάστατο πρόβλημα χωρίς δυναμική ενέργεια η εξίσωση (1.25) γράφεται:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t} \quad (1.27)$$

και το επίπεδο κύμα (1.1) είναι λύση αυτής ακριβώς της εξίσωσης.

1.2.1 Στατιστική ερμηνεία

Η κυματοσυνάρτηση είναι βασικό αντικείμενο της Κβαντομηχανικής. **Φυσική ερμηνεία:** το τετράγωνο της απόλυτης τιμής της κυματοσυνάρτησης δίνει την πυκνότητα πιθανότητας να βρεθεί κάπου το σωματίδιο. Συγκεκριμένα: σε μία διάσταση (για απλότητα) η έκφραση

$$|\Psi(x, t)|^2 dx \quad (1.28)$$

δίνει την πιθανότητα το σωματίδιο να βρίσκεται μεταξύ των θέσεων x και $x + dx$ τη χρονική στιγμή t . Η πιθανότητα να βρούμε το σωματίδιο μεταξύ των θέσεων $x = a$ και $x = b$ τη χρονική στιγμή t δίνεται από το ολοκλήρωμα:

$$\Pi(a \leq x \leq b) = \int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx. \quad (1.29)$$

Φυσικά η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο σε οποιαδήποτε θέση μεταξύ $-\infty$ και $+\infty$ θα ισούται με ένα, οπότε πρέπει:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (1.30)$$

Αν το ολοκλήρωμα δεν ισούται με τη μονάδα, αλλά με κάποια πεπερασμένη θετική ποσότητα A , τότε η κυματοσυνάρτηση $\frac{1}{\sqrt{A}}\Psi(x, t)$ δίνει μονάδα για το σχετικό ολοκλήρωμα. Οι κυματοσυναρτήσεις που ικανοποιούν την εξίσωση (1.30) λέγονται **κανονικοποιημένες**, ενώ όσες δίνουν πεπερασμένο αποτέλεσμα διαφορετικό από ένα λέγονται **κανονικοποιήσιμες**. Αποδεκτές κυματοσυναρτήσεις είναι οι κανονικοποιημένες και οι κανονικοποιήσιμες. Δεν είναι όλες οι κυματοσυναρτήσεις αποδεκτές. Προφανές αντιπαράδειγμα είναι η κυματοσυνάρτηση (1.1), για την οποία $|\Psi(x, t)|^2 = 1$ οπότε το ολοκλήρωμα απειρίζεται. Μια τέτοια κυματοσυνάρτηση δεν έχει πιθανοκρατική ερμηνεία και δεν γίνεται αποδεκτή.

1.2.2 Εσωτερικό γινόμενο, μέση τιμή

Αν θεωρήσουμε δύο ανύσματα $\vec{A}$ και $\vec{B}$ σ' έναν N -διάστατο μιγαδικό γραμμικό χώρο (με μιγαδικούς αριθμούς ως συνιστώσες), το εσωτερικό τους γινόμενο μπορεί να οριστεί ως:

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = \sum_{k=1}^N A_k^* B_k, \quad (1.31)$$

που, βέβαια, ανάγεται στο συνηθισμένο εσωτερικό γινόμενο, όταν οι συνιστώσες των διανυσμάτων είναι πραγματικές και ο γραμμικός χώρος πραγματικός.

Για τις κυματοσυναρτήσεις $\psi(x)$ και $\phi(x)$, μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι οι «συνιστώσες» είναι οι συντεταγμένες x (δηλαδή τα x παίρνουν τη θέση του k) και το εσωτερικό γινόμενο μπορεί να οριστεί μέσω της:

$$(\psi, \phi) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \phi(x) dx, \quad (1.32)$$

γενικότερα:

$$(\psi, \phi) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d^3 r. \quad (1.33)$$

Από τον ορισμό έπεται ότι:

$$(\psi, \phi) = (\phi, \psi)^*, \text{ όπου } (x + iy)^* \equiv x - iy. \quad (1.34)$$

Παρατήρηση: αν c είναι τυχαίος μιγαδικός αριθμός, τότε:

$$(\psi, c\phi) = c(\psi, \phi), \quad (c\psi, \phi) = c^*(\psi, \phi). \quad (1.35)$$

Για μια κυματοσυνάρτηση $\psi(x)$ και έναν τελεστή A ορίζουμε ως μέση ή αναμενόμενη τιμή το ολοκλήρωμα:

$$\langle A \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) A \psi(x) dx, \quad \langle A \rangle \equiv \int \psi^*(\vec{r}) A \psi(\vec{r}) d^3 r, \quad (1.36)$$

όπου η δεύτερη έκφραση είναι γενίκευση της πρώτης. Η μέση τιμή $\langle A \rangle$ είναι η αναμενόμενη τιμή για το φυσικό μέγεθος A , όταν γίνεται η μέτρησή του, ενώ το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση $\psi(x)$, αντίστοιχα $\psi(\vec{r})$. Ένα παράδειγμα μέσης ή αναμενόμενης τιμής είναι η θέση: $\langle x \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx$. Η αβεβαιότητα μιας τέτοιας μέτρησης υπολογίζεται ως:

$$\Delta A \equiv \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad (1.37)$$

όπου:

$$\langle A^2 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) A^2 \psi(x) dx, \quad \langle A \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) A \psi(x) dx. \quad (1.38)$$

1.2.3 Συζυγής τελεστή

Ο συζυγής $A^\dagger$ ενός τελεστή είναι ο τελεστής, για τον οποίον ισχύει:

$$(\psi, A\phi) = (A^\dagger\psi, \phi), \quad \forall\psi, \forall\phi. \quad (1.39)$$

Το σύμβολο $\dagger$ της συζυγίας προφέρεται dagger. Από τον ορισμό προκύπτει ότι για **ερμιτιανούς τελεστές** ισχύει:

$$A = A^\dagger \quad (1.40)$$

Οι ερμιτιανοί τελεστές ονομάζονται και **αυτοσυζυγείς**.

Ιδιότητες συζυγών τελεστών:

(α)

$$(A^\dagger)^\dagger = A \quad (1.41)$$

Απόδειξη: θεωρούμε τις ισότητες:

$$(\psi, A^\dagger\phi) = ([A^\dagger]^\dagger\psi, \phi) = (\phi, [A^\dagger]^\dagger\psi)^* = (\psi, A^\dagger\phi) = (A^\dagger\phi, \psi)^* = (\phi, A\psi)^*. \quad (1.42)$$

Αφού ισχύουν για κάθε ψ και ϕ , προκύπτει η ιδιότητα (α).

(β)

$$[A + B]^\dagger = A^\dagger + B^\dagger \quad (1.43)$$

Απόδειξη:

$$([A + B]^\dagger\psi, \phi) = (\psi, [A + B]\phi) = (\psi, A\phi) + (\psi, B\phi) = (A^\dagger\psi, \phi) + (B^\dagger\psi, \phi) = ([A + B]^\dagger\psi, \phi). \quad (1.44)$$

(γ)

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \quad (1.45)$$

Απόδειξη:

$$([AB]^\dagger\psi, \phi) = (\psi, AB\phi) = (\psi, A[B\phi]) = (A^\dagger\psi, B\phi) = (B^\dagger A^\dagger\psi, \phi). \quad (1.46)$$

Παρόμοια:

$$(ABC)^\dagger = (A[BC])^\dagger = (BC)^\dagger A^\dagger = C^\dagger B^\dagger A^\dagger. \quad (1.47)$$

1.2.4 Ερμιτιανοί τελεστές

Τί εγγυάται ότι η μέση τιμή είναι πραγματικός αριθμός; Η ιδιότητα αυτή εξασφαλίζεται από την απαίτηση τα φυσικά μεγέθη να παριστάνονται στην Κβαντομηχανική από ερμιτιανούς τελεστές. Ένας τελεστής A είναι ερμιτιανός, αν ισχύει η σχέση:

$$(\psi, A\phi) = (A\psi, \phi) \Leftrightarrow \int \psi^*(A\phi)d^3r = \int (A\psi)^*\phi d^3r, \quad \forall\psi, \forall\phi. \quad (1.48)$$

Για τη μέση τιμή ερμιτιανού τελεστή ισχύει:

$$\langle A \rangle^* = \int [\psi^* A\psi]^* d^3r = \int [A\psi]^* \psi d^3r = \int \psi^* [A\psi] d^3r = \langle A \rangle, \quad (1.49)$$

δηλαδή οι μέσες τιμές των ερμιτιανών τελεστών είναι πραγματικοί αριθμοί.

1.2.5 Ερμιτεϊανοί τελεστές: παραδείγματα

(α) Για τον τελεστή της θέσης ισχύει:

$$(\psi, x\phi) = \int \psi^*(x)x\phi(x)dx = \int (x\psi(x))^*\phi(x)dx = (x\psi, \phi). \quad (1.50)$$

Άρα ο τελεστής της θέσης είναι ερμιτεϊανός, καθώς επίσης και όλες οι πραγματικές συναρτήσεις του, όπως, ας πούμε, η δυναμική ενέργεια $V(x)$.

(β) Για τον τελεστή της ορμής ισχύει:

$$(\psi, p_x\phi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \phi(x)dx = -i\hbar \left([\psi^*\phi]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \phi \left(\frac{d\psi^*}{dx}\right) dx \right). \quad (1.51)$$

Είναι ακόμη:

$$(p_x\psi, \phi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-i\hbar \frac{d\psi}{dx}\right)^* \phi dx = i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) \left(\frac{d\psi^*}{dx}\right) dx. \quad (1.52)$$

Άρα:

$$(\psi, x\phi) = (p_x\psi, \phi), \quad (1.53)$$

αφού $[\psi^*\phi]_{-\infty}^{+\infty} = 0$, επειδή για τετραγωνικά ολοκληρώσιμες συναρτήσεις: $\psi(\pm\infty) = \phi(\pm\infty) = 0$.

(γ) Έστω ότι οι A και B είναι ερμιτεϊανοί. Τότε ο $A + B$ είναι επίσης ερμιτεϊανός. Ο AB είναι ερμιτεϊανός, αν οι A και B μετατίθενται, δηλαδή έχουν μηδενικό μεταθέτη (γιατί;). Ο διανυσματικός τελεστής της στροφορμής ορίζεται ως:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad (1.54)$$

με συνιστώσες:

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x, \quad (1.55)$$

όπου, βέβαια, τα x, y, z , καθώς και τα p_x, p_y, p_z είναι τελεστές και όχι αριθμητικές ποσότητες, όπως στην κλασική μηχανική. Έχουμε δείξει ότι: $[x, p_x] = i\hbar$ και μπορεί ναδειχτεί γενικότερα ότι:

$$[x_k, p_l] = i\hbar\delta_{kl}, \quad k, l = x, y, z. \quad (1.56)$$

Άρα οι συνιστώσες της στροφορμής είναι ερμιτεϊανοί τελεστές, αφού πρόκειται για γινόμενα και διαφορές μετατιθέμενων ερμιτεϊανών τελεστών.

1.2.6 Μοναδιαίοι τελεστές

Έστω τώρα ο τελεστής U , που αντιστοιχεί σε περιστροφή του συστήματος συντεταγμένων. Πρέπει να ισχύει $(U\psi, U\phi) = (\psi, \phi)$, οπότε προκύπτει: $U^\dagger = U^{-1}$. Τελεστές, για τους οποίους ισχύει $U^\dagger = U^{-1}$ ονομάζονται μοναδιαίοι.

1.3 Εξίσωση ιδιοτιμών

Η εξίσωση $A\psi = a\psi$ ορίζει την ιδιοτιμή a και την ιδιοκατάσταση ψ . Οι ιδιοτιμές ενός ερμιτεϊανού τελεστή είναι πραγματικοί αριθμοί:

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi) = (\psi, a\psi) = a(\psi, \psi) = a, \quad (1.57)$$

και αφού η μέση τιμή είναι πραγματική, το ίδιο συμβαίνει και με την a . Αν $(\psi, \phi) = 0$, οι ψ και ϕ λέγονται ορθογώνιες μεταξύ τους. Έστω

$$A^\dagger = A, \quad A\psi = a\psi, \quad A\phi = b\phi. \quad (1.58)$$

$$(\psi, A\phi) = (A\psi, \phi) \Leftarrow (\psi, b\phi) = (a\psi, \phi) \Leftrightarrow (a - b)(\psi, \phi) = 0, \quad (1.59)$$

οπότε, αν $a \neq b$, θα ισχύει η: $(\psi, \phi) = 0$, δηλαδή **οι ιδιοσυναρτήσεις ερμιτιανού τελεστή που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ιδιοτιμές είναι ορθογώνιες μεταξύ τους**. Συνοπτικά, για ιδιοσυναρτήσεις ερμιτιανού τελεστή: $(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}$, όπου το σύμβολο δ_{mn} δέλτα του Kronecker ισούται με ένα, αν $m = n$ και με μηδέν, όταν $m \neq n$.

1.3.1 Ιδιοενέργειες

Έστω H η Χαμιλτονιανή ενός συστήματος. Η εξίσωση

$$H\psi = E\psi \quad (1.60)$$

ορίζει την ιδιοενέργεια E και την ιδιοκατάσταση, που την περιγράφει η ιδιοσυνάρτηση ψ . Η Χαμιλτονιανή είναι ερμιτιανός τελεστής και έτσι οι ιδιοενέργειες παίρνουν πραγματικές τιμές. Το σύνολο των ιδιοενεργειών μιάς Χαμιλτονιανής (που λέγεται φάσμα της Χαμιλτονιανής) μπορεί να περιλαμβάνει διακριτές ή συνεχείς τιμές ή και τα δύο. Το ίδιο ισχύει γενικά για τις ιδιοτιμές οποιουδήποτε ερμιτιανού τελεστή (είναι είτε διακριτές, είτε ανήκουν σε συνεχές διάστημα). Λέμε ότι το φάσμα του τελεστή είναι διακριτό, συνεχές ή μεικτό. Ένα πολύ γνωστό παράδειγμα μεικτού φάσματος είναι το άτομο του υδρογόνου: διαθέτει αφ' ενός τις διακριτές στάσιμες καταστάσεις, αφ' ετέρου τις καταστάσεις που αντιστοιχούν π.χ. στις ιοντισμένες καταστάσεις, με συνεχές φάσμα.

1.3.2 Ορθοκανονική βάση

Οι ιδιοσυναρτήσεις ερμιτιανού τελεστή αποτελούν ορθοκανονική βάση. Δηλαδή, αν συμβολίσουμε τις ιδιοσυναρτήσεις με ψ_n , τότε κάθε κυματοσυνάρτηση ψ μπορεί να αναπτυχθεί σε (μοναδικό) γραμμικό συνδυασμό:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \quad A\psi_n = a_n \psi_n. \quad (1.61)$$

Οι συντελεστές c_n δίνονται από τη σχέση:

$$c_n = (\psi_n, \psi). \quad (1.62)$$

Απόδειξη:

$$(\psi_n, \psi) = \sum_m (\psi_n, c_m \psi_m) = \sum_m c_m (\psi_n, \psi_m) = \sum_m c_m \delta_{mn} = c_n. \quad (1.63)$$

Η μέση τιμή του ερμιτιανού τελεστή A ως προς $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ ισούται με:

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi) = \sum_m \sum_n c_m^* (\psi_m, A\psi_n) c_n = \sum_m \sum_n c_m^* a_n \delta_{mn} c_n = \sum_n a_n |c_n|^2. \quad (1.64)$$

Το σύμβολο δ_{mn} (δέλτα του Kronecker) ισούται με ένα, αν οι ακέραιοι m και n είναι ίσοι και μηδέν όταν είναι διαφορετικοί. Συμπεραίνουμε ότι $|c_n|^2$ είναι η πιθανότητα Π_n να μετρήσουμε την ιδιοτιμή a_n . Αυτό προκύπτει από τη σύγκριση με τον τύπο της στατιστικής $\langle A \rangle = \sum_n \Pi_n a_n$, που βεβαιώνει ότι η μέση τιμή ενός μεγάλου A ισούται με το άθροισμα των δυνατών τιμών a_n που μπορεί να πάρει το μέγεθος, επί την πιθανότητα να βρεθεί το συγκεκριμένο αποτέλεσμα. Χρησιμοποιήθηκαν ακόμα οι ιδιότητες: $(c\psi, \phi) = c^*(\psi, \phi)$, $(\psi, c\phi) = c(\psi, \phi)$.

1.3.3 Αρχή του φιλτραρίσματος

Μετά από μέτρηση ιδιοτιμής a_n , το σύστημα περιέρχεται σε κατάσταση με κυματοσυνάρτηση την αντίστοιχη ψ_n . Δηλαδή η κατάσταση του συστήματος μεταπίπτει σε αυτήν που αντιστοιχεί στην κυματοσυνάρτηση ψ_n . Αυτό ισχύει αυστηρά για τον χρόνο που ακολουθεί αμέσως μετά τη μέτρηση. Αν περάσει κάποιο χρονικό διάστημα είναι πιθανόν να αρχίσουν να συνεισφέρουν στην κατάσταση του συστήματος και άλλες κυματοσυναρτήσεις. Αν η κυματοσυνάρτηση μπορεί να αναπτυχθεί στη βάση των ιδιοσυναρτήσεων ψ_n ενός ερμιτιανού τελεστή A , δηλαδή, αν

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \quad A\psi_n = a_n \psi_n, \quad (1.65)$$

τότε η μέση τιμή του αντίστοιχου μεγέθους δίνεται από τη σχέση:

$$\langle A \rangle = \sum_n a_n |c_n|^2. \quad (1.66)$$

Η αρχή του φιλτραρίσματος σημαίνει ότι αμέσως μετά από τη μέτρηση της ιδιοτιμής a_n για το μέγεθος A , το σύστημα περιέρχεται σε κατάσταση με κυματοσυνάρτηση ψ_n , δηλαδή η κυματοσυνάρτηση ψ μεταπίπτει στην ιδιοσυνάρτηση ψ_n . Αυτό λέγεται **κατάρρευση ή αναγωγή της κυματοσυνάρτησης**.

1.3.4 Πρόβλημα

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

Λύση: Αν $\psi = \sum_n c_n \psi_n$, τότε: $(\psi, \psi) = \sum_n |c_n|^2$ και η κανονικοποίηση ανάγεται στη σχέση: $\sum_n |c_n|^2 = 1$. Στην περίπτωσή μας: $N^2 + 4N^2 + N^2 = 1 \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{6}}$. Φυσικά, η σταθερά κανονικοποίησης θα μπορούσε να πολλαπλασιαστεί και με μια αυθαίρετη φάση $N \rightarrow Ne^{i\chi}$, αλλά θεωρούμε ότι αυτή η φάση είναι μηδέν και το N είναι πραγματικός και θετικός αριθμός, χωρίς βλάβη της γενικότητας. Πράγματι, η φάση $e^{i\chi}$ δεν μπορεί να προσδιοριστεί, οπότε μπορεί να υπάρξει ελευθερία στην εκλογή του N . Για τη μέση τιμή βρίσκουμε:

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi) = \frac{1}{6}(\psi_1 + 2\psi_2 + i\psi_3, -\psi_1 + i\psi_3) = 0. \quad (1.67)$$

Για την αβεβαιότητα θα χρειαστούμε το

$$\langle A^2 \rangle = (\psi, A^2\psi) = \frac{1}{6}(\psi_1 + 2\psi_2 + i\psi_3, \psi_1 + i\psi_3) = \frac{1}{3}. \quad (1.68)$$

Για την αβεβαιότητα προκύπτει τελικά:

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (1.69)$$

1.4 Πίνακες ως τελεστές

Έστω $\psi = \sum_m c_m \psi_m$, στην (ορθοκανονική) βάση κάποιων ιδιοσυναρτήσεων ψ_m . Θέλουμε να περιγράψουμε τη δράση ενός τελεστή A στην κυματοσυνάρτηση ψ , δηλαδή να προσδιορίσουμε τους

συντελεστές d_n για τους οποίους: $A\psi = \sum_n d_n \psi_n$. Από την τελευταία σχέση:

$$d_n = (\psi_n, A\psi) = \left(\psi_n, A \sum_m c_m \psi_m \right) = \sum_m (\psi_n, A\psi_m) c_m. \quad (1.70)$$

Άρα το πρόβλημά μας έχει αναχθεί στην εύρεση των στοιχείων $A_{nm} = (\psi_n, A\psi_m)$, που ορίζουν έναν πίνακα, που λέγεται αναπαράσταση του τελεστή A στη βάση των ψ_n . Αν θεωρήσουμε τα d_n και c_n ως τις συνιστώσες των διανυσμάτων $\vec{d}$ και $\vec{c}$, η σχέση $d_n = \sum_m A_{nm} c_m$ γράφεται συνοπτικά ως:

$$\vec{d} = A\vec{c}, \quad (1.71)$$

όπου A είναι ο πίνακας με στοιχεία τα A_{nm} και θεωρούμε ότι οι συνιστώσες των διανυσμάτων γράφονται ως στήλες. Σημειώνουμε ακόμα ότι:

$$(\psi, A\psi) = \left(\sum_m c_m \psi_m, A \sum_n c_n \psi_n \right) = \sum_m \sum_n c_m^* c_n (\psi_m, A\psi_n) = \sum_m \sum_n c_m^* A_{mn} c_n. \quad (1.72)$$

Η εξίσωση ιδιοτιμών $A\psi = a\psi$ παίρνει τη μορφή:

$$(A - aI)\vec{c} = \vec{0}, \quad (1.73)$$

όπου I είναι ο πίνακας μονάδα.

Η εξίσωση είναι εξίσωση ιδιοτιμών πίνακα. Η θεωρία πινάκων είναι ένας τρόπος θεμελίωσης της Κβαντομηχανικής ισοδύναμος προς τη διαφορική εξίσωση του Schrödinger. Οι αντιστοιχίες φαίνονται στον πίνακα.

	Schrödinger	Πίνακες
Κατάσταση:	Κυματοσυνάρτηση $\psi(\vec{r})$	Διάνυσμα $\vec{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}$ με $c_k \equiv (\psi_k, \psi)$.
Φυσικό μέγεθος:	Τελεστής A	Πίνακας $[A_{mn}]$, $A_{mn} \equiv (\psi_m, A\psi_n)$
Μέτρηση:	Μέση τιμή $\langle A \rangle = (\psi, A\psi)$	Μέση τιμή $\langle A \rangle = \vec{c}^\dagger A \vec{c}$, $\vec{c}^\dagger \equiv (c_1^*, \dots, c_n^*)$

Τα φυσικά μεγέθη παριστάνονται από ερμιτιανούς πίνακες. Πράγματι:

$$A_{mn} = (\psi_m, A^\dagger \psi_n) = (A\psi_m, \psi_n) = (\psi_n, A\psi_m)^* = A_{nm}^*. \quad (1.74)$$

Ένας πίνακας είναι ερμιτιανός, αν ισχύει:

$$A_{mn}^* = A_{nm}. \quad (1.75)$$

Τα στοιχεία A_{mn}^* ορίζουν τον $A^\dagger$, συζυγή πίνακα του A . Παραδείγματα: (α) ο πίνακας $\begin{bmatrix} 1 & i \\ -i & 2 \end{bmatrix}$

είναι ερμιτιανός (γιατί;), ενώ ο πίνακας $\begin{bmatrix} 2 & e^{i\theta} & i \\ e^{-i\theta} & 4 & \sin \theta \\ -i & \sin \theta & i \end{bmatrix}$ δεν είναι ερμιτιανός (γιατί;).

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

1.4.1 Πρόβλημα

Δίνεται ο πίνακας:

$$\Omega = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -1 \\ 0 & -1 & 3 \end{bmatrix}.$$

Είναι ερμιτιανός; Βρείτε τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματά του.

Λύση: Ο πίνακας είναι προφανώς ερμιτιανός, αφού $\Omega^\dagger = \Omega$. Ο προσδιορισμός των ιδιοτιμών λ απαιτεί τη λύση της εξίσωσης:

$$\det(\Omega - \lambda I) = 0 \Leftrightarrow \begin{vmatrix} 1 - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} - \lambda & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow \lambda_1 = \lambda_2 = 1, \lambda_3 = 2. \quad (1.76)$$

Για την ιδιοτιμή λ_m η εξίσωση ιδιοτιμών δίνει:

$$(\Omega - \lambda_m)\vec{u}_m = \vec{0} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 - \lambda_m & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} - \lambda_m & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} - \lambda_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{m1} \\ u_{m2} \\ u_{m3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (1.77)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε τον συμβολισμό $\vec{u}_m$ για το ιδιοδιάνυσμα $\begin{pmatrix} u_{m1} \\ u_{m2} \\ u_{m3} \end{pmatrix}$, που αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή λ_m .

Ειδικότερα για τη μη εκφυλισμένη ιδιοτιμή $\lambda_3 = 2$:

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -1 \\ 0 & -1 & 3 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_{31} \\ u_{32} \\ u_{33} \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} u_{31} \\ u_{32} \\ u_{33} \end{pmatrix} \Leftrightarrow u_{31} = 0, u_{32} = -u_{33}. \quad (1.78)$$

Άρα το αντίστοιχο κανονικοποιημένο ιδιοδιάνυσμα δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{u}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (1.79)$$

Για τη διπλά εκφυλισμένη ιδιοτιμή $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ περιμένουμε έναν δισδιάστατο υποχώρο. Σημειώνουμε ότι:

$$\Omega \begin{pmatrix} u_{11} \\ u_{12} \\ u_{13} \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} u_{11} \\ u_{12} \\ u_{13} \end{pmatrix} \Leftrightarrow u_{11} = b, u_{12} = u_{13} = c \quad (1.80)$$

και παρόμοια:

$$\Omega \begin{pmatrix} u_{21} \\ u_{22} \\ u_{23} \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} u_{21} \\ u_{22} \\ u_{23} \end{pmatrix} \Leftrightarrow u_{21} = d, u_{22} = u_{23} = f \quad (1.81)$$

Ένα γενικό κανονικοποιημένο ιδιοδιάνυσμα είναι είτε το:

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

είτε το παρόμοιο:

$$\frac{1}{\sqrt{d^2 + 2f^2}} \begin{pmatrix} d \\ f \\ f \end{pmatrix}.$$

Μια ορθοκανονική βάση στον δισδιάστατο υποχώρο με $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ είναι η $(\vec{u}_1, \vec{u}_2)$ με:

$$\vec{u}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{u}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Έχουμε επιλέξει τις σταθερές, ώστε τα δύο ιδιοδιανύσματα που θα προκύψουν να είναι ορθοκανονικά. Φυσικά θα μπορούσαν να γίνουν και άλλες παρόμοιες εκλογές. Ένα οποιοδήποτε ιδιοδιάνυσμα $\vec{u}$ στον δισδιάστατο υποχώρο μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\vec{u} = \frac{c_1 \vec{u}_1 + c_2 \vec{u}_2}{\sqrt{|c_1|^2 + |c_2|^2}}. \quad (1.82)$$

Σημειώνουμε σ' αυτό το σημείο ότι μπορούμε να ορίσουμε τους πίνακες

$$U^\dagger \equiv (\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3) = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{21} & u_{31} \\ u_{12} & u_{22} & u_{32} \\ u_{13} & u_{23} & u_{33} \end{bmatrix} \Rightarrow U \equiv \begin{bmatrix} u_{11}^* & u_{12}^* & u_{13}^* \\ u_{21}^* & u_{22}^* & u_{23}^* \\ u_{31}^* & u_{32}^* & u_{33}^* \end{bmatrix}. \quad (1.83)$$

Με αυτούς τους συμβολισμούς:

$$U \Omega U^\dagger = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}, \quad (1.84)$$

δηλαδή προκύπτει η διατύπωση της διαγωνοποίησης όπως εμφανίζεται στη Γραμμική Άλγεβρα. Ο διαγώνιος πίνακας έχει ως μη μηδενικά στοιχεία τις τρεις ιδιοτιμές.

1.4.2 Πρόβλημα

Σε κάποια βάση κάποιος τελεστής αναπαρίσταται από τον πίνακα:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Βρείτε τις δυνατές τιμές που μπορεί να δώσει μια μέτρηση του μεγέθους X . Βρείτε επίσης μια ορθοκανονική βάση με τις καταστάσεις, στις οποίες μπορεί να βρεθεί το αντίστοιχο φυσικό σύστημα αμέσως μετά από μία μέτρηση του X . Ποιά είναι η αναπαράσταση του X σ' αυτήν τη νέα βάση;

Λύση: Η εξίσωση ιδιοτιμών δίνει:

$$(2 - \lambda)[(1 - \lambda)^2 - 1] = 0 \Rightarrow (2 - \lambda)^2 \lambda = 0 \Rightarrow \lambda_1 = 0, \lambda_2 = 2, \lambda_3 = 2.$$

Μετά τη μέτρηση το σύστημα προσανατολίζεται κατά τις ιδιοκαταστάσεις. Πρέπει να λυθεί το πρόβλημα ιδιοτιμών

$$X \vec{u}_m = \lambda_m \vec{u}_m \Leftrightarrow X \begin{pmatrix} u_{m1} \\ u_{m2} \\ u_{m3} \end{pmatrix} = \lambda_m \begin{pmatrix} u_{m1} \\ u_{m2} \\ u_{m3} \end{pmatrix}.$$

Για τη μη εκφυλισμένη ιδιοτιμή $\lambda_1 = 0$, η εξίσωση ιδιοτιμών δίνει: $c_2 = 0$, $c_1 = -c_3$ και ένα κανονικοποιημένο ιδιοδιάνυσμα είναι το

$$\vec{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Για την διπλά εκφυλισμένη ιδιοτιμή $\lambda_2 = \lambda_3 = 2$ η εξίσωση των ιδιοτιμών δίνει: $c_1 + c_3 = 2c_1$, $2c_2 = 2c_2$, $c_1 + c_3 = 2c_3$. Η γενική μορφή του ιδιοδιανύσματος είναι η: $\frac{1}{\sqrt{c_2^2 + 2c_1^2}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_1 \end{pmatrix}$. Μια επιλογή βάσης για τον δισδιάστατο υποχώρο είναι η:

$$\vec{u}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{u}_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Το σύνολο $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$ είναι η ορθοκανονική βάση που ζητάμε: $\vec{u}_1 \perp \vec{u}_2$, $\vec{u}_2 \perp \vec{u}_3$, $\vec{u}_3 \perp \vec{u}_1$.

Η αναπαράσταση του τελεστή σε κάποια βάση δίνεται από την: $X_{mn} = (\psi_m, X\psi_n)$, άρα: $X_{11} = (\vec{u}_1, X\vec{u}_1) = 0$, $X_{12} = (\vec{u}_1, X\vec{u}_2) = 0, \dots$, δηλαδή, συνολικά, η αναπαράσταση του X στη βάση των ιδιοδιανυσμάτων 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.

1.4.3 Πρόβλημα: Στροφορμή

Θεωρήστε τους τελεστές:

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

(α) Ποιες είναι οι πιθανές τιμές κατά τη μέτρηση του L_z ; (β) Βρείτε τα $\langle L_x \rangle$, $\langle L_x^2 \rangle$ και ΔL_x για την κατάσταση με $L_z = 1$. (γ) Βρείτε τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα του L_x . (δ) Εάν σωματίδιο βρίσκεται στην κατάσταση με $L_z = -1$ και γίνει μέτρηση του L_x , ποια μπορεί να είναι τα αποτελέσματα και με ποια πιθανότητα θα εμφανιστεί το καθένα; (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;

Λύση: (α) Ο L_z είναι διαγώνιος, άρα οι πιθανές τιμές είναι 1, 0, -1.

(β) Η κατάσταση με $L_z = 1$ είναι το διάνυσμα $\hat{z}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, επομένως:

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

Επί πλέον:

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

Άρα:

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

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

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_{31} \\ u_{32} \\ u_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{31} \\ u_{32} \\ u_{33} \end{pmatrix} \Leftrightarrow (u_{31} = u_{33}, u_{33} = \frac{u_{32}}{\sqrt{2}}),$$

άρα το κανονικοποιημένο ιδιοδιάνυσμα είναι το: $\vec{u}_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$. Ομοίως, για $\lambda = -1, 0$

βρίσκουμε: $\vec{u}_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$, $\vec{u}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$. Έχουμε κάνει τις κατάλληλες επιλογές, ώστε:

$\vec{u}_1 \perp \vec{u}_2$.

(δ) Οι δυνατές τιμές που μπορεί να προκύψουν είναι οι ιδιοτιμές του L_x . Αν

$$\hat{z}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = c_1 \vec{u}_1 + c_2 \vec{u}_2 + c_3 \vec{u}_3,$$

η πιθανότητα να μετρηθεί $\lambda = +1$ είναι:

$$\Pi(+1) = |\hat{z}_3^\dagger \cdot \hat{v}_3|^2 = \left| (0 \ 0 \ 1) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{4},$$

γιατί θα χρειαστεί η προβολή του $\hat{z}_3$ πάνω στο $\hat{u}_3$. Ομοίως: $\Pi(0) = |\hat{z}_3^\dagger \cdot \hat{u}_2|^2 = \frac{1}{2}$ και $\Pi(-1) = |\hat{z}_3^\dagger \cdot \hat{u}_1|^2 = \frac{1}{4}$.

(ε) Σημειώνουμε ότι: $L_z^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$, με ιδιοτιμές $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0$, $\lambda_3 = 1$. Το ιδιοδιάνυσμα

για $\lambda_2 = 0$ είναι: $\hat{u}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ και η πιθανότητα να μετρηθεί η λ_2 ισούται με:

$$\Pi(\lambda_2 = 0) = |\langle \hat{v}_2 | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{4}.$$

Άρα: $\Pi(\lambda = 1) = 1 - \Pi(\lambda_2 = 0) = \frac{3}{4}$.

1.5 Συνθήκες συνέχειας κυματοσυναρτήσεων

Οι **κυματοσυναρτήσεις** σε σημεία ασυνέχειας της δυναμικής ενέργειας (π.χ. σε τμηματικά σταθερές δυναμικές ενέργειες) είναι πάντα **συνεχείς**. Επίσης οι **χωρικές παράγωγοι** της κυματοσυνάρτησης είναι **συνεχείς** σε σημεία ασυνέχειας της δυναμικής ενέργειας.

Εξαίρεση του δεύτερου κανόνα υπάρχει στην περίπτωση απειρισμού της δυναμικής ενέργειας. Τότε η χωρική παράγωγος είναι δυνατόν να μην είναι συνεχής, όμως η κυματοσυνάρτηση, αν και συνεχής, πρέπει να μηδενίζεται στην περιοχή απειρισμού της δυναμικής ενέργειας.

Παραδείγματα εφαρμογής των συνθηκών αυτών ακολουθούν στις επόμενες παραγράφους, που εξετάζουν τμηματικά σταθερές δυναμικές ενέργειες.

1.5.1 Παράδειγμα: απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού

Αναζητούμε τις ιδιοενέργειες και τις ιδιοκαταστάσεις για σωματίδιο μάζας m που κινείται στο απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού του σχήματος 1.1. Η κίνηση περιορίζεται στο διάστημα $0 < x < L$, οπότε $\psi(0) = \psi(L) = 0$, για λόγους συνέχειας της κυματοσυνάρτησης στα άκρα. Η εξίσωση $H\psi = E\psi$ παίρνει τη μορφή:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0 \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (1.85)$$

Η γενική λύση της εξίσωσης είναι:

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx. \quad (1.86)$$

Η απαίτηση $\psi(0) = 0$ συνεπάγεται ότι $B = 0$, ενώ η $\psi(L) = 0$ συνεπάγεται ότι $\sin kL = 0 \Rightarrow kL = n\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Αντικαθιστώντας το $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = n^2\pi^2$ βρίσκουμε τις ιδιοενέργειες και τις ιδιοσυναρτήσεις:

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad \psi_n(x) = N \sin \frac{n\pi x}{L}. \quad (1.87)$$

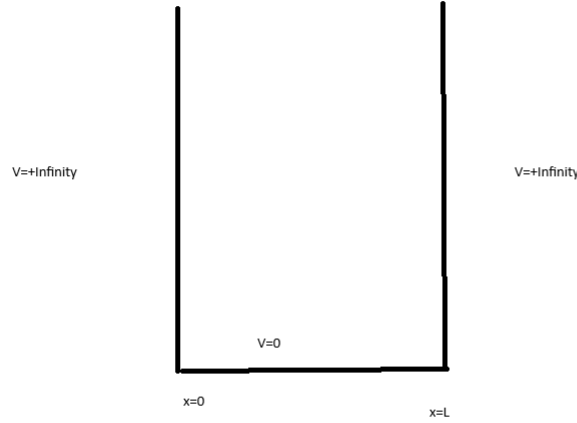
Η απαίτηση της κανονικοποίησης ($\psi(x)$, $\psi(x)$) = 1 συνεπάγεται ότι $N = \sqrt{\frac{2}{L}}$ και $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$. Έχοντας αυτές τις εκφράσεις για τις ιδιοσυναρτήσεις, μπορεί κανείς να υπολογίσει διάφορες εκφράσεις, με την προϋπόθεση ότι το σύστημα βρίσκεται σε ιδιοσυνάρτηση της ενέργειας:

$$\langle x \rangle_n = \int_0^L \psi_n^*(x) x \psi_n(x) dx, \quad \langle x^2 \rangle_n = \int_0^L \psi_n^*(x) x^2 \psi_n(x) dx, \quad \langle p^2 \rangle_n = \int_0^L \psi_n^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 \psi_n(x) dx, \quad (1.88)$$

και άλλες παρόμοιες.

1.5.2 Πρόβλημα: Απειρόβαθο πηγάδι

Σε μια ορισμένη στιγμή η κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου που βρίσκεται στο απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού του σχήματος 1.1 ισούται με $\psi(x) = Nx(L - x)$. Ποιά είναι η πιθανότητα εμφάνισης της ιδιοτιμής E_1 της θεμελιώδους κατάστασης σε μια μέτρηση ενέργειας αυτή τη χρονική στιγμή; Ποιά είναι η πιθανότητα εμφάνισης της ιδιοτιμής E_2 της πρώτης διεγερμένης στάθμης;



Σχήμα 1.1: Απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού.

Λύση: Η πιθανότητα εμφάνισης μιας ιδιοενέργειας E_n είναι $|c_n|^2$, όπου $c_n = (\psi_n, \psi) = \int_0^L \psi_n^*(x)\psi(x)dx$. Η κανονικοποίηση της $\psi(x)$ δίνει: $N^2 \int_0^L x^2(L-x)^2 dx = 1 \Rightarrow N = \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{30}{L}}$. Υπενθυμίζουμε επίσης ότι: $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$. Επομένως:

$$c_1 = \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{30}{L}} \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L x(L-x) \sin \frac{\pi x}{L} = \frac{4\sqrt{60}}{\pi^3} \Rightarrow \Pi_1 = c_1^2 = \frac{960}{\pi^6} = 0.998.$$

Για την πιθανότητα εμφάνισης της E_2 υπολογίζουμε ομοίως τον $c_2 = (\psi_2(x), \psi(x)) = 0$, οπότε και $\Pi_2 = 0$. Ο λόγος του μηδενισμού είναι η κατοπτρική αντισυμμετρία γύρω από το $x = \frac{L}{2}$.

1.6 Τρισδιάστατο απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού

Η λύση που είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο μπορεί να γενικευτεί σ' ένα τρισδιάστατο ορθογώνιο πηγάδι με ακλόνητα τοιχώματα και πλευρές L_1, L_2, L_3 . Η εξίσωση του Schrödinger γράφεται:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \Rightarrow \nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (1.89)$$

και είναι εύκολο να ελέγξει κανείς ότι οι (κανονικοποιημένες) ιδιοσυναρτήσεις και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές δίνονται από τις σχέσεις:

$$\psi_n(x_1, x_2, x_3) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin \frac{n_1 \pi x_1}{L_1} \sin \frac{n_2 \pi x_2}{L_2} \sin \frac{n_3 \pi x_3}{L_3}, \quad (1.90)$$

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right), \quad k_n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.91)$$

Η έκφραση της ενέργειας έχει πολύ ενδιαφέρουσες συνέπειες στην περίπτωση που τα σωματίδια είναι φερμιόνια (π.χ. ηλεκτρόνια) και υπακούουν την απαγορευτική αρχή του Pauli, ότι δεν γίνεται να συνυπάρχουν στην ίδια κβαντική κατάσταση περισσότερα από ένα φερμιόνια.

Ξεκινάμε από ένα απλό πρόβλημα: Πόση είναι η χαμηλότερη δυνατή ενέργεια ενός συνόλου 14 ηλεκτρονίων σε ένα κυβικό κουτί; Για να έχουμε κυβικό κουτί: $L_1 = L_2 = L_3 \equiv L$ και η έκφραση για την ενέργεια γίνεται:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \Rightarrow \frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E_{n_1 n_2 n_3} \equiv \epsilon_{n_1 n_2 n_3} = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2.$$

Τα πρώτα δύο ηλεκτρόνια θα επουικήσουν την κατάσταση (1,1,1), τα επόμενα 6 τις καταστάσεις (1,1,2), (1,2,1), (2,1,1), και τα επόμενα 6 τις καταστάσεις (1,2,2), (2,2,1), (2,1,2). Άρα η χαμηλότερη δυνατή (αδιάστατη) ενέργεια θα είναι: $\epsilon = 2 \times (1^2 + 1^2 + 1^2) + 6 \times (1^2 + 1^2 + 2^2) + 6 \times (1^2 + 2^2 + 2^2) = 96$.

Γενικότερα μπορούμε να ρωτήσουμε: πόσες τριάδες ακεραίων υπάρχουν ώστε η ενέργεια E να μην ξεπερνάει μια δεδομένη τιμή E_F που λέγεται **ενέργεια του Fermi**; Κατασκευάζουμε ένα πλέγμα στον τρισδιάστατο χώρο με κορυφές που αντιστοιχούν σε όλες τις δυνατές τριάδες ακεραίων και το πρόβλημα ανάγεται στο ερώτημα πόσες τριάδες θετικών ακεραίων βρίσκονται μέσα σε μια σφαίρα ακτίνας $R = \sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E_F}$. Αυτός ο αριθμός δίνεται από το ένα όγδοο της σφαίρας με ακτίνα R :

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E_F} \right)^3. \quad (1.92)$$

Αν λάβουμε υπόψη και το σπιν, αυτή η ποσότητα πρέπει να διπλασιαστεί, οπότε, τελικά:

$$N = \frac{\pi}{3} L^3 \left(\frac{2mE_F}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \Rightarrow n \equiv \frac{N}{L^3} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{2mE_F}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \Rightarrow E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad (1.93)$$

και έχουμε καταλήξει σε μια έκφραση της ενέργειας Fermi συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας των ηλεκτρονίων n .

Η συνολική ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί ολοκληρώνοντας το $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \vec{n}^2$ στην τρισδιάστατη σφαίρα και παίρνοντας το διπλάσιο (λόγω σπιν) του ενός ογδού (λόγω θετικότητας) του αποτελέσματος:

$$E_{o\lambda} = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \int d^3 n \vec{n}^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8mL^2} 4\pi \int_0^R dnn^4 = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10mL^2} R^5. \quad (1.94)$$

Αλλά είναι προφανές ότι $N = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{\pi}{3} R^3$, οπότε:

$$E_{o\lambda} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10mL^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{5/3} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10mL^2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{5/3} n^{5/3} (L^3)^{5/3} \quad (1.95)$$

$$\Rightarrow E_{o\lambda} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{5/3} L^3 = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{5/3} \frac{N^{5/3}}{L^5} L^3 = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10m} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{5/3} \frac{1}{(L^3)^{2/3}}. \quad (1.96)$$

Το τελευταίο μπορεί να γραφτεί και με τη μορφή:

$$E_{o\lambda} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10m} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{5/3} V^{-2/3} \quad (1.97)$$

και αυτό το αποτέλεσμα, για μεγάλη N , είναι ανεξάρτητο του σχήματος της κοιλότητας. Μπορούμε να υπολογίσουμε την πίεση του εκφυλισμού και την ελαστικότητα όγκου (bulk modulus) ως εξής:

$$p_{\epsilon\kappa\phi} = -\frac{\partial E_{o\lambda}}{\partial V} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{15m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{5/3}, \quad B = V \frac{\partial p_{\epsilon\kappa\phi}}{\partial V} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{9m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{5/3}. \quad (1.98)$$

Αριθμητικά, για τον χαλκό, $n = 8.47 \times 10^{28} m^{-3} \Rightarrow B = 6.4 \times 10^{10} N/m^2$ και είναι κοντά στην πειραματική τιμή.

1.7 Συναρτήσεις τελεστών

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

$$A^2\psi_n = A(A\psi_n) = A(a_n\psi_n) = a_n(A\psi_n) = a_n^2\psi_n \quad (1.99)$$

και γενικότερα:

$$A^k\psi_n = a_n^k\psi_n, \quad \forall k \in \mathbb{Z}. \quad (1.100)$$

Σημειώνουμε ότι $A^0 \equiv I$, δηλαδή ο ταυτοτικός τελεστής. Έστω τώρα ότι μια συνάρτηση $f(x)$ έχει (συγκλίνον) ανάπτυγμα του Taylor, δηλαδή:

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k, \quad c_k = \frac{1}{k!} \left[\frac{d^k f}{dx^k} \right]_{x=0}. \quad (1.101)$$

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

$$f(A) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k A^k, \quad c_k = \frac{1}{k!} \left[\frac{d^k f}{dx^k} \right]_{x=0}. \quad (1.102)$$

Τότε:

$$f(A)\psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} c_k (A^k\psi_n) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k (a_n^k\psi_n) = \left(\sum_{k=0}^{\infty} c_k a_n^k \right) \psi_n = f(a_n)\psi_n. \quad (1.103)$$

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

1.8 Χρονική εξέλιξη

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

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \Rightarrow -\frac{iH}{\hbar} \psi = \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (1.104)$$

Ο τελεστής $U(\delta t) = \exp\left(-\frac{iH\delta t}{\hbar}\right)$ ορίζεται μέσω του αναπτύγματος του εκθετικού:

$$U(\delta t) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{iH\delta t}{\hbar} \right)^n. \quad (1.105)$$

Τι δίνει η δράση του $U(\delta t)$ πάνω στην $\psi(t)$ που ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger;

$$U(\delta t)\psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i\delta t}{\hbar}\right)^n H^n \psi(t). \quad (1.106)$$

Όμως η (1.104) δίνει:

$$\left(-\frac{iH}{\hbar}\right)^2 \psi = -\frac{iH}{\hbar} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}, \dots, \left(-\frac{iH}{\hbar}\right)^n \psi = \frac{\partial^n \psi}{\partial t^n}, \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (1.107)$$

Έτσι το αποτέλεσμα της δράσης του $U(\delta t)$ στην $\psi(t)$ είναι:

$$U(\delta t)\psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n \psi}{\partial t^n} (\delta t)^n = \psi(t + \delta t), \quad (1.108)$$

λόγω του αναπτύγματος του Taylor. Επειδή ο τελεστής $U(\delta t)$ στην $\psi(t)$ εξελίσσει το σύστημα κατά δt , ονομάζεται **τελεστής χρονικής εξέλιξης**. Αφού ο $U(\delta t)$ εξαρτάται μόνο από τη Χαμιλτονιανή, έχει τις ίδιες ιδιοσυναρτήσεις με τη Χαμιλτονιανή και ιδιοτιμές:

$$U(\delta t)\psi_n = \exp\left(-\frac{iE_n\delta t}{\hbar}\right) \psi_n. \quad (1.109)$$

Παρατηρούμε ότι ισχύει:

$$|U(\delta t)\psi_n(t)|^2 = |\psi_n(t)|^2 \Rightarrow |\psi_n(t + \delta t)|^2 = |\psi_n(t)|^2. \quad (1.110)$$

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

Αν τη χρονική στιγμή $t = t_0$ η κυματοσυνάρτηση δίνεται ως γραμμικός συνδυασμός των ιδιοσυναρτήσεων ψ_n της Χαμιλτονιανής, δηλαδή:

$$\psi(x, t_0) = \sum_n c_n \psi_n(x), \quad (1.111)$$

τότε, αν $\delta t = t - t_0$, θα ισχύει:

$$\psi(x, t) = U(\delta t)\psi(x, t_0) = U(\delta t) \sum_n c_n \psi_n(x) = \sum_n c_n U(\delta t)\psi_n(x) \quad (1.112)$$

$$\Rightarrow \psi(x, t) = \sum_n c_n \exp\left(-\frac{iE_n\delta t}{\hbar}\right) \psi_n(x). \quad (1.113)$$

Δηλαδή η χρονική εξέλιξη αναμειγνύει εν γένει συνεισφορές από διαφορετικές ιδιοσυναρτήσεις της Χαμιλτονιανής.

1.8.1 Χρονική εξέλιξη: εναλλακτικά

Αν η H δεν έχει εξάρτηση από το χρόνο, η εξίσωση του Schrödinger μπορεί να λυθεί και με χωρισμό των μεταβλητών. Έστω, δηλαδή, ότι $\Psi(x, t) = \psi(x)T(t)$. Τότε:

$$H\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \Rightarrow H[\psi(x)T(t)] = i\hbar \frac{\partial [\psi(x)T(t)]}{\partial t} \Rightarrow \frac{H\psi(x)}{\psi(x)} = i\hbar \frac{\partial T(t)}{T(t)}. \quad (1.114)$$

Αφού το αριστερό μέλος εξαρτάται μόνο από τη μεταβλητή x , ενώ το δεξιό μέλος μόνο από τον χρόνο t , αυτή η εξίσωση μπορεί να ισχύει μόνο αν κάθε μέρος είναι ίσο με μια σταθερά E :

$$\frac{H\psi(x)}{\psi(x)} = E = i\hbar \frac{\partial T(t)}{T(t)} \Rightarrow [H\psi(x) = E\psi(x), \quad i\hbar \frac{\partial T}{\partial t} = ET]. \quad (1.115)$$

Η E είναι κάποια ιδιοσυνάρτηση ενέργειας E_n , ενώ το χωρικό κομμάτι $\psi(x)$ είναι κάποια ιδιοσυνάρτηση $\psi_n(x)$ της H . Η χρονική εξίσωση λύνεται εύκολα:

$$i\hbar \frac{\partial T}{\partial t} = E_n T \Rightarrow T(t) = C \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right), \quad (1.116)$$

όπου το C είναι σταθερά ολοκλήρωσης. Συνδυάζοντας τα παραπάνω προκύπτουν ως (γραμμικώς ανεξάρτητες) λύσεις της χρονοεξαρτημένης εξίσωσης του Schrödinger οι

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right). \quad (1.117)$$

Η γενική λύση της χρονοεξαρτημένης εξίσωσης του Schrödinger είναι ο γραμμικός συνδυασμός:

$$\Psi(x, t) = \sum c_n \psi_n(x) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right). \quad (1.118)$$

Προκύπτει η σχέση

$$\Psi(x, 0) = \sum c_n \psi_n(x). \quad (1.119)$$

Λειτουργεί και αντίστροφα: αν είναι γνωστό το ανάπτυγμα της $\Psi(x, 0)$ στη βάση των ιδιοσυναρτήσεων, δηλαδή αν είναι γνωστοί οι συντελεστές c_n , τότε το ανάπτυγμα της $\Psi(x, t)$ δίνεται από τη σχέση (1.118).

1.8.2 Χρονική εξέλιξη: παράδειγμα

Τη χρονική στιγμή $t = 0$, ένα σωματίδιο μάζας m βρίσκεται σε απειρόβαθο πηγάδι και περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση:

$$\Psi(x, 0) = A \sin^3(k_1 x), \quad k_1^2 = \frac{2mE_1}{\hbar^2}, \quad (1.120)$$

όπου η E_1 είναι η ιδιοενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του πηγαδιού. (α) Τη χρονική στιγμή $t = 0$ γίνεται μέτρηση της ενέργειας. Ποιά είναι τα δυνατά αποτελέσματα της μέτρησης και ποιές οι αντίστοιχες πιθανότητες; (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; (γ) Ποια είναι η κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου την στιγμή $t > 0$; (δ) Αν το σωματίδιο περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση $\psi = \frac{3\psi_1(x) \exp(-\frac{iE_1 t}{\hbar}) + 4\psi_2(x) \exp(-\frac{iE_2 t}{\hbar})}{5}$ ποιά είναι η μέση τιμή της θέσης του σωματιδίου για $t > 0$;

Λύση: (α) Χρειάζεται το ανάπτυγμα: $\Psi(x, 0) = \sum_n c_n \psi_n(x)$, $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$, $c_n = (\psi_n, \Psi(x, 0))$. Άρα:

$$c_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L \left[\sin \frac{n\pi x}{L} A \sin^3 \frac{\pi x}{L} \right] dx. \quad (1.121)$$

(Υπενθυμίζουμε ότι $k_1 = \frac{\pi}{L}$). Μπορεί κανείς να συνεχίσει τον υπολογισμό απ' ευθείας. Όμως είναι πιο απλό να εκμεταλλευτεί κανείς τη σχέση $\sin^3 \theta = \frac{3 \sin \theta - \sin(3\theta)}{4}$ και να βρει:

$$\Psi(x, 0) = A \sqrt{\frac{L}{32}} [3\psi_1(x) - \psi_3(x)]. \quad (1.122)$$

Από την τελευταία σχέση μπορεί κανείς, επιβάλλοντας την απαίτηση της κανονικοποίησης, να προσδιορίσει τη σταθερά A :

$$(\Psi(x, 0), \Psi(x, 0)) = 1 \Rightarrow (9 + 1)A^2 \frac{L}{32} = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{320}{L}}.$$

Άρα η αρχική κυματοσυνάρτηση γράφεται:

$$\Psi(x, 0) = \frac{3\psi_1(x) - \psi_3(x)}{\sqrt{10}}, \quad (1.123)$$

και η πιθανότητα να βρεθεί η E_1 είναι $\frac{1}{10}$, ενώ η πιθανότητα να βρεθεί η E_3 είναι $\frac{9}{10}$.

(β) Η μέση τιμή θα ισούται με:

$$N \langle H \rangle = N(\Pi_1 E_1 + \Pi_3 E_3) = \frac{9N}{10} E_1 + \frac{N}{10} E_3 = \frac{9N}{10} E_1 + \frac{N}{10} (9E_1) = \frac{9N}{5} E_1. \quad (1.124)$$

(γ)

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{9}{10}} \exp\left(-\frac{iE_1 t}{\hbar}\right) \psi_1 - \sqrt{\frac{1}{10}} \exp\left(-\frac{iE_3 t}{\hbar}\right) \psi_3. \quad (1.125)$$

(δ) Τα επί μέρους εσωτερικά γινόμενα δίνουν:

$$(\psi_1(x), x\psi_1(x)) = \frac{L}{2}, \quad (\psi_2(x), x\psi_2(x)) = \frac{L}{2},$$

$$(\psi_1(x), x\psi_2(x)) = -\frac{16L}{9\pi^2} \exp\left(-\frac{i(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right), \quad (\psi_2(x), x\psi_1(x)) = -\frac{16L}{9\pi^2} \exp\left(+\frac{i(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right),$$

οπότε:

$$\langle x \rangle_t = \frac{L}{2} - \frac{128L \cos\left[\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right]}{75\pi^2}. \quad (1.126)$$

Σημειώνουμε ότι, για την $\Psi(x, 0) = \frac{3\psi_1(x) - \psi_3(x)}{\sqrt{10}}$, προκύπτει: $\langle x \rangle_t = \frac{9}{10} \frac{L}{2} + \frac{1}{10} \frac{L}{2} = \frac{L}{2}$.

1.9 Συνεχές φάσμα ιδιοτιμών – Συνάρτηση δ του Dirac

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: $(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}$.

Τα παραπάνω ΔΕΝ ισχύουν για τελεστές με συνεχές φάσμα ιδιοτιμών.

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

Στην περίπτωση συνεχούς φάσματος, η «κανονικοποίηση» παίρνει τη μορφή: $(\psi_a, \psi_b) = \delta(a, b)$, όπου a και b οι συνεχείς ιδιοτιμές που αντιστοιχούν στις ιδιοσυναρτήσεις ψ_a και ψ_b . Αν $\psi(x) = \int c_a \psi_a(x) da$, τότε:

$$c(a) = (\psi_a, \psi) = \int (\psi_a, \psi_b) c(b) db = \int \delta(a, b) c(b) db.$$

Τί είναι το $\delta(a, b)$;

Τα προβλήματα σκέδασης πρέπει κατ' αρχήν, όπως είπαμε, να αντιμετωπίζονται χρησιμοποιώντας κυματοπακέτα για την αναπαράσταση των προσπιπόντων, των ανακλωμένων και των διερχομένων σωματιδίων. Όμως τα κυματοπακέτα, όπως είδαμε, είναι υπερθέσεις άπειρων κυμάτων συγκεκριμένου μήκους κύματος και ενέργειας, οπότε ο χειρισμός τους είναι τεχνικά δύσκολος. Πάντως

πολλές φορές τα προσπίπτοντα σωματίδια έχουν αρκετά καλά καθορισμένη ορμή και ενέργεια, οπότε είναι μια καλή προσέγγιση να θεωρήσει κανείς ένα επίπεδο κύμα αντί για κυματοπακέτο. Βεβαίως αυτό συνεπάγεται ότι πρέπει να περιγραφούν μέσα στο φορμαλισμό οι μαθηματικές ιδιαιτερότητες που προκύπτουν από ένα κύμα όπως το επίπεδο, που εκτείνεται σ' όλον το χώρο και διαρκεί για άπειρο χρόνο.

Όπως εξηγήσαμε, οι κυματοσυναρτήσεις που εμπλέκονται σε προβλήματα σκέδασης έχουν συγκεκριμένη ενέργεια, αρκετές φορές και ορμή. Το κρίσιμο στοιχείο είναι ότι είναι ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής, η οποία έχει συνεχές φάσμα ιδιοτιμών, αφού η ενέργεια μπορεί να παίρνει τιμές σε συνεχή διαστήματα (ανάλογα πράγματα μπορούν να ειπωθούν για τις ιδιοτιμές του τελεστή της ορμής). Στην περίπτωση ενός ελεύθερου σωματιδίου που κινείται σε μία διάσταση, πρέπει να ικανοποιείται η εξίσωση του Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi,$$

οι λύσεις της οποίας είναι της μορφής

$$\psi = N \exp \left[-\frac{iEt}{\hbar} \pm \frac{ipx}{\hbar} \right], \quad E = \frac{p^2}{2m}.$$

Ένα κρίσιμο θέμα είναι οι ιδιότητες ορθοκανονικότητας αυτών των κυματοσυναρτήσεων: ενώ το εσωτερικό γινόμενο δύο διαφορετικών κυματοσυναρτήσεων αυτού του είδους (δηλαδή με διαφορετικές ορμές p και ενέργειες E) είναι μηδέν, όπως θα έπρεπε (αφού πρόκειται για ιδιοσυναρτήσεις ερμιτιανού τελεστή με διαφορετικές ιδιοτιμές), το εσωτερικό γινόμενο μιας τέτοιας κυματοσυναρτήσεως με τον εαυτό της είναι άπειρο, όπως εξηγήσαμε στην αρχή του κεφαλαίου, πράγμα που ακυρώνει τη δυνατότητα κανονικοποίησης και την ερμηνεία με βάση τις πιθανότητες. Χρειάζεται κάποιος ειδικός μαθηματικός φορμαλισμός για να αντιμετωπιστούν τέτοιες καταστάσεις.

Θα περιγράψουμε στη συνέχεια μια κατασκευή η οποία μάλιστα δημιουργήθηκε με το σκοπό να βοηθήσει στο χειρισμό τέτοιων ιδιοσυναρτήσεων. Θα ξεκινήσουμε από ένα πολύ απλό πρόβλημα: Έστω ότι μέρος ενός μονοδιάστατου φυσικού συστήματος είναι μια χορδή με γραμμική πυκνότητα $\mu(x)$. Η μάζα της χορδής, που εκτείνεται από $x = 0$ μέχρι $x = L$ ισούται, προφανώς, με $\int_0^L \mu(x) dx$. Έστω τώρα ότι, σε κάποια μικρή περιοχή της χορδής, με μήκος a και κέντρο το σημείο x_0 , υπάρχει, εκτός από το υλικό της χορδής, και κάποιο πρόσθετο υλικό, με ολική μάζα m , σταθερή γραμμική πυκνότητα m/a στο διάστημα $(x_0 - \frac{a}{2}, x_0 + \frac{a}{2})$ και μηδενική γραμμική πυκνότητα έξω από το διάστημα αυτό. Μπορούμε να ορίσουμε αυτήν τη γραμμική πυκνότητα $\lambda(x)$ μέσω της σχέσης:

$$\lambda(x) = \begin{cases} \frac{m}{a}, & x \in (x_0 - \frac{a}{2}, x_0 + \frac{a}{2}) \\ 0, & x \notin (x_0 - \frac{a}{2}, x_0 + \frac{a}{2}) \end{cases}, \quad (1.127)$$

οπότε η ολική μάζα της χορδής ισούται, προφανώς, με:

$$M = m + \int_0^L \mu(x) dx = \int_{x_0 - \frac{a}{2}}^{x_0 + \frac{a}{2}} \frac{m}{a} dx + \int_0^L \mu(x) dx = \int_0^L \lambda(x) dx + \int_0^L \mu(x) dx.$$

Η παράσταση $\lambda(x) + \mu(x)$ μπορεί να θεωρηθεί ως μια νέα γραμμική πυκνότητα μάζας για τη χορδή. Ειδικότερα η παράσταση $\lambda(x)$ παριστάνει τη γραμμική πυκνότητα του πρόσθετου υλικού που έχει εναποτεθεί πάνω στη χορδή.

Το ερώτημα είναι τι ακριβώς συμβαίνει καθώς το a τείνει στο μηδέν. Το σύστημα που προκύπτει μπορεί κανείς να το θεωρήσει ως μια χορδή, πάνω στην οποία υπάρχει στη θέση x_0 μια σημειακή μάζα m . Αν θέλουμε να αναπαράστησουμε αυτή τη μάζα ως το ολοκλήρωμα της γραμμικής πυκνότητας $\lambda(x)$, θα αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα ότι αυτή η γραμμική πυκνότητα απειρίζεται καθώς το a τείνει στο μηδέν.

Εκείνο που επιδιώκουμε είναι να ορίσουμε μια συνάρτηση $\delta(x - x_0)$ με τις ιδιότητες:

$$\int_0^L m\delta(x - x_0) dx = m \quad \Rightarrow \quad \int_0^L \delta(x - x_0) dx = 1, \quad 0 < x_0 < L$$

και

$$\delta(x - x_0) = 0, \quad \text{για } x \neq x_0.$$

Μια δυνατότητα είναι να εκφραστεί μαθηματικά η φυσική διαδικασία συρρίκνωσης του διαστήματος με τη συνάρτηση $\lambda(x)$, που περιγράψαμε προηγουμένως. Συγκεκριμένα μπορεί κανείς να ορίσει μιαν ακολουθία γραμμικών πυκνοτήτων ως εξής:

$$\delta_n(x - x_0) = \begin{cases} \frac{n}{a}, & x \in (x_0 - \frac{a}{2n}, x_0 + \frac{a}{2n}) \\ 0, & x \notin (x_0 - \frac{a}{2n}, x_0 + \frac{a}{2n}) \end{cases}. \quad (1.128)$$

Γι' αυτές τις συναρτήσεις είναι εύκολο να διαπιστώσουμε ότι:

$$\int_0^L \delta_n(x - x_0) dx = \int_{x_0 - \frac{a}{2n}}^{x_0 + \frac{a}{2n}} \frac{n}{a} dx = 1.$$

Από την ισότητα αυτή προκύπτει ότι και:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \int_0^L \delta_n(x - x_0) dx = 1. \quad (1.129)$$

Αφού οι συναρτήσεις αυτές μηδενίζονται έξω από ένα διάστημα που περιβάλλει το x_0 , το οποίο γίνεται όλο και πιο μικρό και έχουν το σωστό ολοκλήρωμα, θα έπρεπε κάποιος να θεωρήσει ότι η συνάρτηση $\delta(x - x_0)$ που αναζητούμε και που λέγεται **συνάρτηση δέλτα του Dirac**, δεν είναι παρά το όριο των $\delta_n(x - x_0)$ καθώς το n τείνει στο άπειρο. Όμως αυτό είναι **λάθος**, γιατί απλούστατα αυτό το όριο δεν υπάρχει! Δηλαδή μπορεί να ισχύει η σχέση (1.129), αλλά το σύμβολο του ορίου δεν μπορεί να μεταφερθεί μέσα στο ολοκλήρωμα. Μ' άλλα λόγια οι διαδικασίες της ολοκλήρωσης και του ορίου **δεν μετατίθενται** σ' αυτήν την περίπτωση.

Το σωστό είναι να θεωρήσει κανείς την «συνάρτηση» αυτή ως απεικόνιση από ένα χώρο συναρτήσεων σ' ένα χώρο αριθμών, π.χ. η συνάρτηση 1 απεικονίζεται στον αριθμό $\int_0^L 1 \cdot \delta(x - x_0) dx = 1$, $x_0 \in (0, L)$. Ισχύει και γενικότερα:

$$\int_0^L f(x) \cdot \delta(x - x_0) dx = f(x_0), \quad x_0 \in (0, L),$$

δηλαδή η συνάρτηση $f(x)$ απεικονίζεται στον αριθμό $f(x_0)$. Αυτές οι ισότητες είναι σωστό να εκφραστούν ως όρια των διαδοχικών ολοκληρωμάτων που εμπλέκουν τις $\delta_n(x - x_0)$. Όμως δεν είναι σωστό να κάνει κανείς το βήμα να θεωρήσει την παράσταση δέλτα ως συνάρτηση. Στην πραγματικότητα δεν είναι συνηθισμένη συνάρτηση, αλλά μια γενικευμένη μορφή συνάρτησης, που λέγεται κατανομή. Υπάρχει ολόκληρος μαθηματικός κλάδος, η **θεωρία των κατανομών**, που πραγματεύεται την συνάρτηση δέλτα και άλλες παρόμοιες συναρτήσεις.

Παρ' όλ' αυτά είναι βολικό να χρησιμοποιεί κανείς την συνάρτηση δέλτα ως συνάρτηση και να εφαρμόζει τον συνηθισμένο απειροστικό λογισμό. Οι σχέσεις που παίρνει μ' αυτόν τον τρόπο ισχύουν, γιατί είναι τα όρια αντίστοιχων σχέσεων που ισχύουν για τις $\delta_n(x - x_0)$. Ένα πρόχειρο παράδειγμα είναι ότι, αφού οι $\delta_n(x - x_0)$ είναι άρτιες γύρω από το σημείο x_0 , δηλαδή $\delta_n(x_0 - x) = \delta_n(x - x_0)$, θα είναι ομοίως άρτια και η $\delta(x - x_0)$. Παρόμοια, αν $\nu > 0$:

$$\delta_n(\nu(x - x_0)) \quad (1.130)$$

$$= \left\{ \begin{array}{ll} \frac{n}{\nu a}, & -\frac{\nu a}{2n} < \nu(x - x_0) < +\frac{\nu a}{2n} \\ 0, & \nu(x - x_0) \notin \left(-\frac{\nu a}{2n}, +\frac{\nu a}{2n}\right) \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{n}{\nu a}, & -\frac{a}{2n} < x - x_0 < +\frac{a}{2n} \\ 0, & x - x_0 \notin \left(-\frac{a}{2n}, +\frac{a}{2n}\right) \end{array} \right\} = \frac{1}{\nu} \delta_n(x - x_0), \quad (1.131)$$

οπότε συμπεραίνουμε ότι και:

$$\delta(\nu(x - x_0)) = \frac{1}{\nu} \delta(x - x_0), \quad \nu > 0.$$

Μετά την κατανόηση των προηγούμενων καταλήγουμε στις εξής ιδιότητες για τη συνάρτηση δέλτα: Ιδιότητα ορισμού:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0). \quad (1.132)$$

Επίσης:

$$f(x) \equiv 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \quad (1.133)$$

Αυτό ισχύει εάν ολοκληρώσουμε σε οποιοδήποτε διάστημα (α, β) που περιέχει το x_0 :

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0), \quad \alpha < x_0 < \beta. \quad (1.134)$$

Αντίθετα, αν το x_0 δεν περιέχεται στο διάστημα (α, β) , προκύπτει:

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x) \delta(x - x_0) dx = 0, \quad x_0 \notin (\alpha, \beta). \quad (1.135)$$

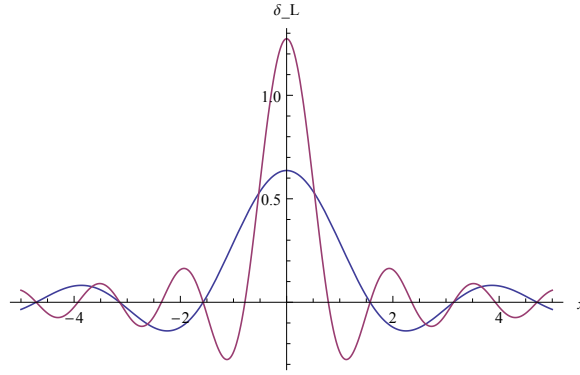
1.9.1 Αναπαραστάσεις της συνάρτησης δέλτα του Dirac

Αναπαραστήσαμε την πορεία προς την συνάρτηση δέλτα χρησιμοποιώντας την ακολουθία των συναρτήσεων $\delta_n(x - x_0)$, που ήταν τμηματικά σταθερές συναρτήσεις. Αυτό δεν είναι υποχρεωτικό. Μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει διάφορες μορφές συναρτήσεων, που δίνουν στο όριο τα ολοκληρώματα που πρέπει. Αυτές συνιστούν τις λεγόμενες αναπαραστάσεις της συνάρτησης δέλτα του Dirac.

Δύο πολύ γνωστές αναπαραστάσεις περιγράφονται στη συνέχεια. Για απλότητα θέτουμε κατ' αρχάς $x_0 = 0$. Η πρώτη αναπαράσταση ορίζεται μέσω της σχέσης:

$$\delta(x) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin xL}{\pi x} = \lim_{L \rightarrow \infty} \delta_L(x) \quad (1.136)$$

Η γραφική παράσταση της συνάρτησης $\delta_L(x)$ φαίνεται στο σχήμα 1.2. Για μια σχετικά μικρή τιμή της παραμέτρου L η συνάρτηση έχει σχετικά χαμηλό ύψος και είναι αρκετά εκτεταμένη. Για την κάπως μεγαλύτερη τιμή του L το ύψος γίνεται σημαντικά μεγαλύτερο και η συνάρτηση είναι περισσότερο εντοπισμένη περί το $x = 0$. Παρατηρούμε ότι:



Σχήμα 1.2: Γραφική παράσταση της συνάρτησης $\delta_L(x) \equiv \frac{\sin xL}{\pi x}$ για δύο διαφορετικές τιμές του L .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin xL}{\pi x} dx = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin xL}{x} dx = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin y}{y} dy = \frac{2}{\pi} \frac{\pi}{2} = 1,$$

όπου χρησιμοποιήσαμε το ολοκλήρωμα του Dirichlet: $\int_0^{+\infty} \frac{\sin y}{y} dy = \frac{\pi}{2}$. Η συνάρτηση $\frac{\sin xL}{\pi x}$ μηδενίζεται ανά διαστήματα ίσα με $2\pi/L$, που είναι και το εύρος της κεντρικής περιοχής περί το $x = 0$. Η ποσότητα $2\pi/L$ μηδενίζεται για $L \rightarrow \infty$. Κοντά στην αρχή των αξόνων:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin xL}{\pi x} = \frac{L}{\pi},$$

άρα η συνάρτηση απειρίζεται στη θέση $x = 0$ καθώς $L \rightarrow \infty$.

Μια δεύτερη αναπαράσταση της δέλτα, σχετιζόμενη με την προηγούμενη, είναι η:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk \quad (1.137)$$

Για το όριο της προκύπτουν διαδοχικά οι σχέσεις:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-L}^L e^{ikx} dk = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \frac{1}{x} \int_{-xL}^{xL} e^{iy} dy \quad (1.138)$$

$$= \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2i\pi x} (e^{ixL} - e^{-ixL}) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin(xL)}{\pi x} \equiv \delta(x). \quad (1.139)$$

Η αναπαράσταση που μόλις περιγράψαμε μπορεί να γενικευτεί ως εξής:

$$\delta(x - x_0) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin(x - x_0)L}{\pi(x - x_0)} \equiv \lim_{L \rightarrow \infty} \delta_L(x - x_0), \quad \delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x_0)} dk. \quad (1.140)$$

1.9.2 Ιδιότητες της συνάρτησης δέλτα

$$(\alpha) \quad x\delta(x) = 0$$

$$(\beta) \quad \delta(\alpha x) = \frac{1}{|\alpha|} \delta(x)$$

$$(\gamma) \quad \delta(-x) = \delta(x)$$

$$(\delta) \quad \delta(x^2 - \alpha^2) = \frac{1}{2|\alpha|} [\delta(x - \alpha) + \delta(x + \alpha)]$$

$$(\epsilon) \quad \delta(f(x)) = \sum_k \frac{\delta(x - x_k)}{\left| \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=x_k} \right|}, \quad f(x_k) = 0$$

και άλλες πολλές ιδιότητες.

Απόδειξη

(α)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [x\delta(x)]f(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)[xf(x)] dx = 0f(0) = 0, \quad \forall f$$

(β) Έστω $\alpha > 0$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\alpha x)f(x) dx = \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(y)f\left(\frac{y}{\alpha}\right) dy = \frac{1}{\alpha} f(0) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)f(x) dx$$

Για $\alpha < 0$: $\alpha = -|\alpha|$, $y = \alpha x$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\alpha x)f(x) dx = \frac{1}{\alpha} \int_{+\infty}^{-\infty} \delta(y)f\left(\frac{y}{\alpha}\right) dy = \frac{-1}{|\alpha|} \int_{+\infty}^{-\infty} \delta(y)f\left(\frac{y}{\alpha}\right) dy \quad (1.141)$$

$$= \frac{1}{|\alpha|} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(y)f\left(\frac{y}{\alpha}\right) dy = \frac{f(0)}{|\alpha|} = \frac{1}{|\alpha|} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)f(x) dx \quad (1.142)$$

(γ) Αποδεικνύεται από την (β) με $\alpha = -1$.

(δ+ε) Αναπτύσσουμε την $f(x)$ γύρω από μια ρίζα της:

$$f(x) = f(x_k) + f'(x_k)(x - x_k)$$

$$f(x_k) = 0 \Rightarrow f(x) = f'(x_k)(x - x_k), \quad \text{για } x \in (x_k - \epsilon, x_k + \epsilon)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(f(x))\phi(x) dx = \sum_k \int_{x_k - \epsilon}^{x_k + \epsilon} \delta(f'(x_k)(x - x_k))\phi(x) dx \quad (1.143)$$

$$= \sum_k \frac{1}{|f'(x_k)|} \int_{x_k - \epsilon}^{x_k + \epsilon} \delta(x - x_k)\phi(x) dx = \sum_k \frac{\phi(x_k)}{|f'(x_k)|} = \sum_k \frac{1}{|f'(x_k)|} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_k)\phi(x) dx \quad (1.144)$$

$$\delta(f(x)) = \sum_k \frac{\delta(x - x_k)}{|f'(x_k)|}$$

Εφαρμογή για:

$$f(x) = x^2 - \alpha^2 \Rightarrow f'(x) = 2x, \quad x_1 = -\alpha \text{ και } x_2 = \alpha.$$

1.9.3 Απλές εφαρμογές της συνάρτησης δέλτα

Ας θεωρήσουμε τις ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής του ελεύθερου σωματιδίου:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = E\psi \Rightarrow \psi_p(x) = N e^{ipx/\hbar}, \quad E = \frac{p^2}{2m}.$$

Αυτές οι ιδιοκαταστάσεις χαρακτηρίζονται από την τιμή p της ορμής:

$$\hat{p}\psi_p(x) = p\psi_p(x). \quad (1.145)$$

Αν θεωρήσουμε το εσωτερικό γινόμενο δύο τέτοιων ιδιοκαταστάσεων με ορμές p_1 και p_2 , θα προκύψει:

$$\begin{aligned} (\psi_{p_1}, \psi_{p_2}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} N_1^* N_2 e^{-ip_1 x/\hbar} e^{ip_2 x/\hbar} dx = N_1^* N_2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(p_2 - p_1)x/\hbar} dx \\ &= N_1^* N_2 2\pi \delta\left(\frac{p_2}{\hbar} - \frac{p_1}{\hbar}\right) = 2\pi\hbar N_1^* N_2 \delta(p_2 - p_1), \end{aligned}$$

όπου χρησιμοποιήσαμε την αναπαράσταση (1.137) και την πρώτη από τις ιδιότητες της συνάρτησης δέλτα. Το εσωτερικό γινόμενο μηδενίζεται, εκτός αν $p_1 = p_2$, δηλαδή αν αναφερόμαστε στην ίδια κυματοσυνάρτηση. Αν $N_1 = N_2 = N$, το οποίο επιλέγουμε να είναι θετικός αριθμός, τότε:

$$(\psi_{p_1}, \psi_{p_2}) = 2\pi\hbar N^2 \delta(p_2 - p_1).$$

Συνήθως επιλέγει κανείς: $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$, οπότε, τελικά:

$$(\psi_{p_1}, \psi_{p_2}) = \delta(p_2 - p_1), \quad \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}. \quad (1.146)$$

Γενικότερα η σχέση ορθοκανονικότητας έχει τη μορφή:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x) \Psi_{a'}(x) dx = \delta(a - a'), \quad (1.147)$$

όπου τα a και a' συμβολίζουν τις ιδιοτιμές κάποιου ερμιτεϊανού τελεστή (στο παράδειγμά μας της ορμής p).

Θεωρούμε έναν τελεστή $\hat{A}$ με συνεχές φάσμα ιδιοτιμών a και ιδιοσυναρτήσεις αντίστοιχα $\Psi_a(x)$, δηλαδή:

$$\hat{A}\Psi_a(x) = a\Psi_a(x). \quad (1.148)$$

Υποθέτουμε ότι ο $\hat{A}$ έχει ένα πλήρες σύνολο ιδιοσυναρτήσεων τότε οποιαδήποτε συνάρτηση $\Psi(x)$ γράφεται ως εξής:

$$\Psi(x) = \int c(a) \Psi_a(x) da \quad (1.149)$$

Εκφράζοντας την ορθοκανονικότητα των Ψ_a μέσω της συνάρτησης δέλτα του Dirac βρίσκουμε τη σχέση προσδιορισμού των $c(a)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{a'}^*(x) \Psi(x) dx = \int_a c(a) \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{a'}^*(x) \Psi_a(x) dx da = \int_a c(a) \delta(a - a') da = c(a') \quad (1.150)$$

$$c(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x) \Psi(x) dx \quad (1.151)$$

1.10 Φορμαλισμός του Dirac

Το εσωτερικό γινόμενο δύο διανυσμάτων $\vec{a} \cdot \vec{b}$ μπορεί να θεωρηθεί ως γινόμενο πινάκων, αν το $\vec{a}$ ($\vec{b}$) το θεωρήσουμε διάνυσμα γραμμής (στήλης). Σε αυτήν την περίπτωση γράφουμε $\vec{a}^\dagger \vec{b}$, π.χ. $\vec{a}^\dagger = [a_x^*, a_y^*, a_z^*]$ και $\vec{b} = \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{bmatrix}$. Το συζυγές λοιπόν του $\vec{a}$ δρα από αριστερά. Παρομοίως μπορούμε να διακρίνουμε δύο διαφορετικά γενικευμένα διανύσματα στο εσωτερικό γινόμενο κυματοσυναρτήσεων. Γράφουμε

$$(\psi, \phi) = \langle \psi | \phi \rangle, \quad (1.152)$$

χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό του ket $|\psi\rangle$ για το δεξιό μέρος του γινομένου και το σύμβολο bra $\langle \psi|$ για το αριστερό. Είναι, λοιπόν:

$$(|\psi\rangle)^\dagger = \langle \psi|. \quad (1.153)$$

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

Η εξίσωση ιδιοτιμών γράφεται

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle \quad (1.154)$$

και

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad c_n = \langle n | \psi \rangle. \quad (1.155)$$

Ακόμη:

$$A|\psi\rangle = \sum_n c_n a_n |n\rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle a_n |n\rangle = \left(\sum_n a_n |n\rangle \langle n| \right) |\psi\rangle, \quad (1.156)$$

δηλαδή:

$$A = \sum_n a_n |n\rangle \langle n|. \quad (1.157)$$

Ο τελεστής

$$P_n = |n\rangle \langle n| \quad (1.158)$$

είναι ένας προβολικός τελεστής και προβάλλει από μία κυματοσυνάρτηση $|\psi\rangle$ την συνιστώσα της $|n\rangle$:

$$P_n |\psi\rangle = |n\rangle \langle n | \psi \rangle = c_n |n\rangle. \quad (1.159)$$

Η πληρότητα της βάσης περιγράφεται από την σχέση

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = I. \quad (1.160)$$

Για τους προβολικούς τελεστές ισχύει

$$P_n^2 = P_n, \quad P_m P_n = 0, \text{ για } m \neq n. \quad (1.161)$$

1.11 Αναπαραστάσεις θέσης και ορμής

Έως τώρα θεμελιώσαμε την Κβαντομηχανική με βάση την στατιστική ερμηνεία της κυματοσυνάρτησης $\psi(x)$ ως πυκνότητας 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 κυματοσυνάρτηση $\psi(p)$, τέτοια, ώστε η παράσταση $|\psi(p)|^2 dp$ 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 ket για ιδιοκαταστάσεις θέσης και ορμής, αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα bra είναι, βέβαια, τα $\langle x|$ και $\langle p|$. Τότε:

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \quad \text{και} \quad \psi(p) = \langle p|\psi\rangle. \quad (1.162)$$

Πώς προκύπτει η $\psi(p)$ από την $\psi(x)$ (ή αντίστροφα); Απάντηση:

$$\psi(p) = \langle p|\psi\rangle = c(p) = (\psi_p, \psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx = \tilde{\psi}(p), \quad (1.163)$$

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 :

$$\hat{x}\psi(x') = \langle x'|\hat{x}|\psi\rangle = x' \langle x'|\psi\rangle = x' \psi(x'). \quad (1.164)$$

Πως προκύπτει ο τελεστής της ορμής; Ζητούμε τα επίπεδα κύματα να είναι ιδιοσυναρτήσεις της ορμής. Στην αναπαράσταση της ορμής ο τελεστής $\hat{p}$ της ορμής είναι απλά το βαθμωτό μέγεθος p :

$$\hat{p}\psi(p) = \langle p|\hat{p}|\psi\rangle = p \langle p|\psi\rangle = p\psi(p). \quad (1.165)$$

Πως προκύπτει ο τελεστής της θέσης; Ισχύει ασφαλώς η μεταθετική σχέση $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$. Στην αναπαράσταση της θέσης:

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \quad (1.166)$$

Στην αναπαράσταση της ορμής:

$$\hat{p} = p, \quad \hat{x} = +i\hbar \frac{\partial}{\partial p}. \quad (1.167)$$

Ποια είναι η προτιμότερη αναπαράσταση (θέσης ή ορμής); Η μορφή της Χαμιλτονιανής είναι πιο απλή στην αναπαράσταση θέσης.

Αναπαράσταση θέσης:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x). \quad (1.168)$$

Αναπαράσταση ορμής:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right). \quad (1.169)$$

1.11.1 Πρόβλημα: κατανομή ορμών

Η κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου έχει, σε μια ορισμένη στιγμή, τη μορφή $\psi(x) = Ne^{-\gamma|x|}$, $\gamma > 0$. Υπολογίστε την πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των ορμών και δείξτε ότι το κλάσμα των ορμών που είναι μικρότερες (κατ' απόλυτη τιμή) από $\hbar\gamma$ ισούται με: $\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}$.

Λύση: $N = \sqrt{\gamma}$.

$$c(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\gamma} e^{-\gamma|x|} e^{-ikx} dx = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi\hbar}} \left[\int_{-\infty}^0 e^{\gamma x} e^{-ikx} dx + \int_0^{+\infty} e^{-\gamma x} e^{-ikx} dx \right] \quad (1.170)$$

$$= \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi\hbar}} \frac{2\gamma}{\gamma^2 + k^2}. \quad (1.171)$$

Επομένως για την πυκνότητα πιθανότητας στον χώρο των ορμών βρίσκουμε:

$$\rho(p) = |c(p)|^2 = \frac{\gamma}{2\pi\hbar} \frac{4\gamma^2}{(\gamma^2 + k^2)^2} = \frac{2\gamma^3}{\pi\hbar} \frac{1}{(\gamma^2 + k^2)^2}. \quad (1.172)$$

Η ολική πιθανότητα να έχουμε μέτρηση της ορμής κάτω από το $\hbar\gamma$ ισούται με:

$$\int_{-\hbar\gamma}^{+\hbar\gamma} \rho(p) dp = \dots = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \simeq 0.82 \quad (1.173)$$

Υπενθύμιση: $\int \frac{dx}{x^2+1} = \frac{1}{2} \left[\frac{x}{x^2+1} + \arctan x \right]$.

1.12 Αρχή της αβεβαιότητας

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

Δηλαδή για

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad \Delta B = \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2} \quad (1.174)$$

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|. \quad (1.175)$$

Έχουμε δείξει ότι: $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$. Άρα: $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2} |i\hbar| \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$. Αυτή ήταν και η πρώτη διατύπωση της αρχής της αβεβαιότητας (ή της απροσδιοριστίας) του Heisenberg.

Γενικότερα λέει ότι είναι αδύνατη η ταυτόχρονη μέτρηση δύο φυσικών μεγεθών **που δεν μετατίθενται**. Με αυτή την έννοια τα μεγέθη είναι **ασυμβίβαστα**.

1.13 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 . Τότε, για τυχούσα $\psi = \sum_n c_n \psi_n$:

$$AB\psi = A \sum_n c_n B\psi_n = \sum_n b_n c_n A\psi_n = \sum_n b_n a_n c_n \psi_n = BA\psi \Leftrightarrow [A, B] = 0. \quad (1.176)$$

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, που είναι τα επίπεδα κύματα $\psi_p(x) e^{ipx/\hbar}$, είναι ιδιοσυναρτήσεις και της H_0 . Όμως $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$, οπότε η θέση και η ορμή δεν έχουν κοινές ιδιοσυναρτήσεις.

1.14 Διατηρήσιμα μεγέθη

Για τη χρονική εξέλιξη μέσης τιμής ισχύει η σχέση:

$$i\hbar \frac{d \langle A \rangle}{dt} = \langle [A, H] \rangle, \quad (1.177)$$

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

Απόδειξη:

$$i\hbar \frac{d \langle A \rangle}{dt} = i\hbar \frac{d}{dt} (\psi, A\psi) = i\hbar \left(\frac{d\psi}{dt}, A\psi \right) + i\hbar \left(\psi, A \frac{d\psi}{dt} \right). \quad (1.178)$$

Η εξίσωση του Schrödinger συνεπάγεται: $\frac{d\psi}{dt} = \frac{H\psi}{i\hbar}$, επομένως:

$$i\hbar \frac{d \langle A \rangle}{dt} = i\hbar \frac{d}{dt} (\psi, A\psi) = i\hbar \left(\frac{H\psi}{i\hbar}, A\psi \right) + i\hbar \left(\psi, A \frac{H\psi}{i\hbar} \right) \quad (1.179)$$

$$= i\hbar \left(\psi, \frac{H}{-i\hbar} A\psi \right) + i\hbar \left(\psi, A \frac{H\psi}{i\hbar} \right) = (\psi, [A, H]\psi) = \langle [A, H] \rangle. \quad (1.180)$$

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

Πολύ ενδιαφέρουσες εφαρμογές είναι οι ακόλουθες: αν

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x), \quad (1.181)$$

τότε:

$$i\hbar \frac{d \langle \hat{x} \rangle}{dt} = \langle [\hat{x}, H] \rangle = \langle \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) \right] \rangle = \frac{i\hbar \langle \hat{p} \rangle}{m}, \quad (1.182)$$

οπότε:

$$m \frac{d \langle \hat{x} \rangle}{dt} = \langle \hat{p} \rangle \quad (1.183)$$

$$i\hbar \frac{d \langle \hat{p} \rangle}{dt} = \langle [\hat{p}, H] \rangle = \langle \left[\hat{p}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) \right] \rangle = -i\hbar \langle \frac{dV}{dx} \rangle, \quad (1.184)$$

οπότε:

$$\frac{d \langle \hat{p} \rangle}{dt} = - \langle \frac{dV}{dx} \rangle. \quad (1.185)$$

Ο συνδυασμός των δύο δίνει:

$$m \frac{d^2 \langle \hat{x} \rangle}{dt^2} = - \langle \frac{dV}{dx} \rangle = \langle F(x) \rangle, \quad (1.186)$$

που είναι μια μεταγραφή του νόμου του Νεύτωνα σε κβαντικό επίπεδο, αφού $-\frac{dV}{dx} = F(x)$. Αυτές οι σχέσεις λέγονται **θεώρημα του Ehrenfest**.

1.15 Εξίσωση της συνέχειας

Στον ηλεκτρομαγνητισμό υπάρχει η εξίσωση της συνέχειας:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0, \quad (1.187)$$

που εκφράζει τη τοπική διατήρηση φορτίου, αφού από το θεώρημα του Gauss:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho d^3r = \int_V (-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}) d^3r = - \oint_{S(V)} \vec{J} \cdot d\vec{S}. \quad (1.188)$$

Η σχέση δείχνει ότι όσο φορτίο χάνεται από έναν όγκο V ισούται με το φορτίο που περνάει από το σύνορο $S(V)$ που ορίζει τον όγκο. Το ολικό φορτίο στο σύμπαν: $Q(t) = \int \rho(\vec{r}, t) d^3r$ είναι σταθερό, δηλαδή ανεξάρτητο του χρόνου.

Κβαντομηχανική εξίσωση της συνέχειας:

Και στην Κβαντομηχανική υπάρχει μία ποσότητα η οποία διατηρείται συνολικά, η ολική πιθανότητα $\int \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d^3r$ και αυτή η ποσότητα θα μπορούσε να πάρει τη θέση της πυκνότητας φορτίου:

$$\rho(\vec{r}, t) \equiv \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t). \quad (1.189)$$

Πρέπει να κατασκευάσουμε ένα μέγεθος που θα πάρει τη θέση της πυκνότητας ρεύματος $\vec{J}(\vec{r}, t)$, ώστε να ισχύει μια παρόμοια εξίσωση της συνέχειας. Ξεκινάμε από την παρατήρηση:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = f \partial \Psi^*(\vec{r}, t) \partial t \Psi(\vec{r}, t) + \Psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{-i\hbar} (H \Psi^*) \Psi + \frac{1}{i\hbar} \Psi^* (H \Psi). \quad (1.190)$$

Αν

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) : \quad (1.191)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2im} [(\nabla^2 \Psi^*) \Psi - \Psi^* (\nabla^2 \Psi)]. \quad (1.192)$$

Αν ορίσουμε:

$$\vec{J} \equiv \frac{\hbar}{2im} [-(\vec{\nabla} \Psi^*) \Psi + \Psi^* (\vec{\nabla} \Psi)], \quad (1.193)$$

και χρησιμοποιήσουμε την:

$$-\vec{\nabla} [(\vec{\nabla} \Psi^*) \Psi - \Psi^* (\vec{\nabla} \Psi)] = -(\nabla^2 \Psi^*) \Psi + \Psi^* (\nabla^2 \Psi), \quad (1.194)$$

θα καταλήξουμε στην Κβαντομηχανική εξίσωση της συνέχειας:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (1.195)$$

για την Κβαντομηχανική, όπου οι ποσότητες ρ και $\vec{J}$ δίνονται από τις εκφράσεις (1.189) και (1.193). Το μέγεθος $\vec{J}$ της (1.193) λέγεται **ρεύμα πυκνότητας πιθανότητας**.

Για ένα επίπεδο κύμα της μορφής $\psi(x) = N e^{ikx}$ βρίσκουμε:

$$J_x = \frac{\hbar}{2im} \left[\left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \Psi - \Psi^* \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right] = \frac{\hbar k}{m} |N|^2, \quad \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v. \quad (1.196)$$

Αν θέσουμε $k \rightarrow -k$, δηλαδή θεωρήσουμε κύμα που να πηγαίνει προς τα αριστερά, αντί προς τα δεξιά, προκύπτει ότι:

$$J_x = -\frac{\hbar k}{m} |N|^2 = -\frac{p}{m} = -v, \quad (1.197)$$

δηλαδή και το ρεύμα έχει φορά προς τα αριστερά, όπως θα έπρεπε.

Για μια πραγματική συνάρτηση $\psi(x)$:

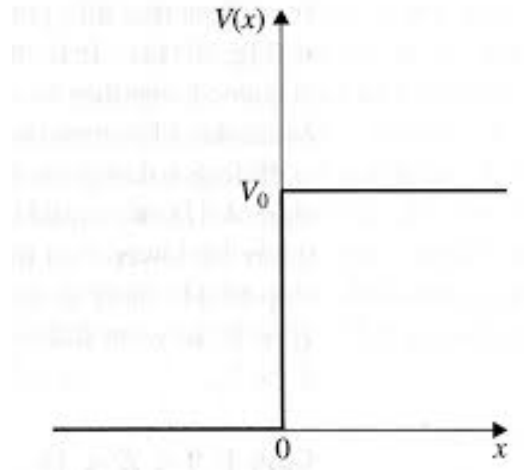
$$J_x = \frac{\hbar}{2im} \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \Psi - \Psi \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \right] = 0. \quad (1.198)$$

1.16 Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού

Θεωρούμε σκέδαση από ένα (μονοδιάστατο) σκαλοπάτι δυναμικής ενέργειας, που δίνεται από την έκφραση:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x > 0 \end{cases} \quad (1.199)$$

Το σωματίδιο έχει μάζα m και ενέργεια $E > 0$. Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις: (α) $E > V_0$, (β) $E < V_0$. Χωρίζουμε το πεδίο ορισμού στις δύο περιοχές: την περιοχή I, όπου $x < 0$ και την περιοχή II, όπου $x > 0$.



Σχήμα 1.3: Τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού

(α) $E > V_0$: Η εξίσωση του Schrödinger για την περιοχή I γράφεται:

$$\psi_I'' + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi_I = 0 \quad (1.200)$$

και η λύση της είναι:

$$\psi_I = e^{ik_I x} + A e^{-ik_I x}, \quad k_I = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (1.201)$$

Ο πρώτος προσθετέος εκφράζει την προσπίπτουσα δέσμη σωματιδίων, της οποίας το πλάτος έχει επιλεγεί ίσο με τη μονάδα, ενώ ο δεύτερος την ανακλώμενη δέσμη, με πλάτος A . Για την περιοχή II η εξίσωση γράφεται:

$$\psi_{II}'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi_{II} = 0 \quad (1.202)$$

και η λύση της είναι:

$$\psi_{II} = B e^{ik_{II} x} + C e^{-ik_{II} x}, \quad k_{II} = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}. \quad (1.203)$$

Δεν περιμένουμε να υπάρχει ανακλώμενη δέσμη σ' αυτήν την περιοχή, οπότε το πλάτος C πρέπει να τεθεί ίσο με το μηδέν και απομένει μόνον η διερχόμενη δέσμη, με πλάτος B . Πρέπει στη συνέχεια

να επιβληθούν συνθήκες συνέχειας στη θέση $x = 0$, τόσο για την κυματοσυνάρτηση, όσο και για την παράγωγό της οπότε:

$$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0), \quad \psi'_I(x=0) = \psi'_{II}(x=0). \quad (1.204)$$

Οι συνθήκες συνεπάγονται τις σχέσεις:

$$1 + A = B, \quad ik_I - ik_IA = ik_{II}B. \quad (1.205)$$

Η λύση του συστήματος είναι:

$$A = \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}}, \quad B = \frac{2k_I}{k_I + k_{II}}. \quad (1.206)$$

Μπορεί κανείς να υπολογίσει τα ρεύματα πυκνότητας πιθανότητας της προσπίπτουσας, της ανακλώμενης και της διερχόμενης δέσμης, χρησιμοποιώντας τον ορισμό (1.193). Προκύπτουν τα εξής:

$$|J_{\pi\rho}| = \frac{\hbar k_I}{m}, \quad |J_{\alpha\nu}| = |A|^2 \frac{\hbar k_I}{m}, \quad J_\delta = |B|^2 \frac{\hbar k_{II}}{m}. \quad (1.207)$$

Πολύ βασικές ποσότητες σε καταστάσεις σκέδασης είναι οι συντελεστές ανάκλασης R και διέλευσης T :

$$R \equiv \frac{|J_{\alpha\nu}|}{|J_{\pi\rho}|} = |A|^2, \quad T \equiv \frac{|J_\delta|}{|J_{\pi\rho}|} = |B|^2 \frac{k_{II}}{k_I}. \quad (1.208)$$

Είναι εύκολο να διαπιστώσει κανείς ότι:

$$R + T = |A|^2 + |B|^2 \frac{k_{II}}{k_I} = \left(\frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} \right)^2 + \frac{k_{II}}{k_I} \left(\frac{2k_I}{k_I + k_{II}} \right)^2 = 1, \quad (1.209)$$

πράγμα που θα έπρεπε να αναμένεται: η αρχική δέσμη κατά ένα μέρος ανακλάται, ενώ το υπόλοιπο μέρος διέρχεται.

(β) $E < V_0$: Η εξίσωση του Schrödinger για την περιοχή I δεν αλλάζει:

$$\psi''_I + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi_I = 0 \quad (1.210)$$

και η λύση της είναι:

$$\psi_I = e^{ik_I x} + A e^{-ik_I x}, \quad k_I = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (1.211)$$

Για την περιοχή II η εξίσωση γράφεται:

$$\psi''_{II} - \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \psi_{II} = 0 \quad (1.212)$$

και η λύση της είναι:

$$\psi_{II} = B e^{-\kappa x} + C e^{+\kappa x}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (1.213)$$

Η συνεισφορά $C e^{+\kappa x}$ απειρίζεται στο όριο $x \rightarrow +\infty$, οπότε υποχρεωτικά πρέπει να τεθεί: $C = 0$. Και πάλι πρέπει να επιβληθούν οι συνθήκες συνέχειας στη θέση $x = 0$, για την κυματοσυνάρτηση και για την παράγωγό της οπότε:

$$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0), \quad \psi'_I(x=0) = \psi'_{II}(x=0). \quad (1.214)$$

Οι συνθήκες συνεπάγονται τις σχέσεις:

$$1 + A = B, \quad ik_I - ik_I A = -\kappa B. \quad (1.215)$$

Η λύση του συστήματος είναι:

$$A = \frac{k_I - i\kappa}{k_I + i\kappa}, \quad B = \frac{2k_I}{k_I + i\kappa}. \quad (1.216)$$

Και σ' αυτήν την περίπτωση μπορεί κανείς να υπολογίσει τα ρεύματα πυκνότητας πιθανότητας της προσπίπτουσας, της ανακλώμενης και της διερχόμενης δέσμης:

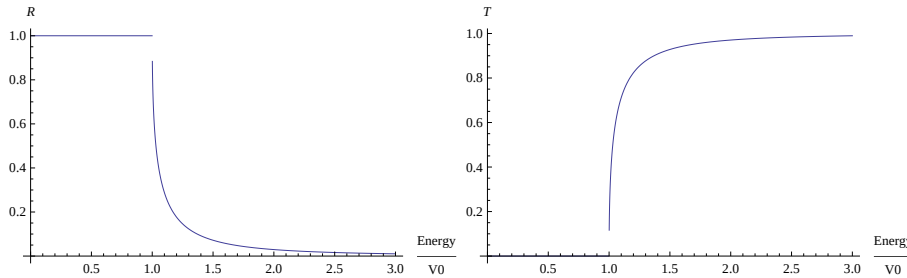
$$|J_{\pi\rho}| = \frac{\hbar k_I}{m}, \quad |J_{\alpha\nu}| = |A|^2 \frac{\hbar k_I}{m} = \frac{\hbar k_I}{m}, \quad J_\delta = 0. \quad (1.217)$$

Συντελεστές ανάκλασης $R = 1$ και διέλευσης $T = 0$. Βλέπουμε ότι η δέσμη ανακλάται εξ ολοκλήρου για $E < V_0$, όπως ακριβώς προτείνει και η διαίσθησή μας. Μπορούμε να σχεδιάσουμε τα R και T , που είναι απλά για $E < V_0$, ενώ για $E > V_0$:

$$R = \left(\frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} \right)^2 = \frac{k_I^2 + k_{II}^2 - 2k_I k_{II}}{k_I^2 + k_{II}^2 + 2k_I k_{II}} = \frac{\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} - 2\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2} \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}}{\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} + 2\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2} \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}} \quad (1.218)$$

$$= \frac{2E - V_0 - 2\sqrt{E(E-V_0)}}{2E - V_0 + 2\sqrt{E(E-V_0)}} = \frac{2 - \frac{V_0}{E} - 2\sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}}{2 - \frac{V_0}{E} + 2\sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}}. \quad (1.219)$$

Επί πλέον: $T = 1 - R$. Τα διαγράμματα φαίνονται στο σχήμα 1.4. Παρατηρούμε ότι, ενώ στην κλασσική περίπτωση η ανακλαστικότητα μηδενίζεται για $E = V_0$, στην κβαντική μηχανική είναι δυνατόν να έχουμε ανάκλαση, ακόμα και αν η ενέργεια είναι αρκετή για να υπάρξει διέλευση.

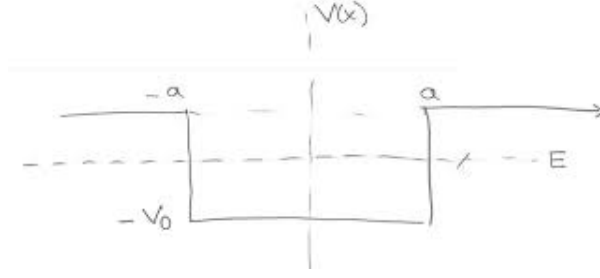


Σχήμα 1.4: Συντελεστές ανάκλασης και διέλευσης για τετραγωνικό σκαλοπάτι δυναμικού συναρτήσει της ενέργειας.

1.17 Τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού

Θεωρούμε το πεπερασμένο τετραγωνικό πηγάδι του σχήματος 1.5.

(1) Θεωρούμε πρώτα αρνητικές ενέργειες, γιατί θέλουμε να εξετάσουμε πιθανές δέσμιες καταστάσεις, και εισάγουμε τους συμβολισμούς: $k \equiv \sqrt{\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}}$, $\kappa \equiv \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Χωρίζουμε το πεδίο ορισμού σε τρεις περιοχές, την I, όπου $x < -a$, την II, όπου $-a < x < +a$, και την III, όπου $x > +a$.



Σχήμα 1.5: Τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού.

Διακρίνουμε δύο τύπους λύσεων:

(α) Τις άρτιες λύσεις:

$$\psi_I = Ae^{\kappa x}, \quad \psi_{II} = B \cos kx, \quad \psi_{III} = Ae^{-\kappa x} \quad (1.220)$$

και

(β) τις περιττές λύσεις:

$$\psi_I = Ae^{\kappa x}, \quad \psi_{II} = B \sin kx, \quad \psi_{III} = -Ae^{-\kappa x}. \quad (1.221)$$

(α) Εφαρμόζουμε τις συνοριακές συνθήκες πρώτα στις άρτιες λύσεις:

$$\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a) \Rightarrow B \cos ka = Ae^{-\kappa a}, \quad \psi'_{II}(a) = \psi'_{III}(a) \Rightarrow -kB \sin ka = -\kappa Ae^{-\kappa a}. \quad (1.222)$$

Από αυτές τις εξισώσεις προκύπτει η εξίσωση που δίνει τις ιδιοενέργειες:

$$\tan ka = \frac{\kappa}{k}. \quad (1.223)$$

Αυτή η εξίσωση μπορεί να λυθεί αριθμητικά ή γραφικά.

(β) Για τις περιττές λύσεις βρίσκουμε ομοίως την εξίσωση:

$$\cot ka = -\frac{\kappa}{k}. \quad (1.224)$$

Και εδώ χρειάζεται γραφική ή αριθμητική λύση.

Για να προχωρήσουμε στη γραφική λύση, κάνουμε μια αλλαγή μεταβλητών:

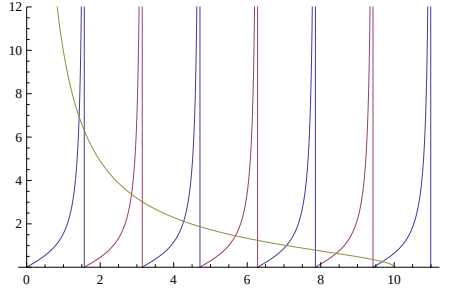
$$k = \frac{z}{a} \Rightarrow \frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2} = \frac{z^2}{a^2} \Leftrightarrow \kappa^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - \frac{z^2}{a^2}. \quad (1.225)$$

Αν ορίσουμε $z_0 \equiv \sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2}}$ η εξίσωση για τις άρτιες λύσεις γίνεται:

$$\tan z = \sqrt{\frac{\kappa^2 a^2}{k^2 a^2}} = \sqrt{\frac{z_0^2 - z^2}{z^2}}, \quad (1.226)$$

ενώ η εξίσωση για τις περιττές λύσεις δίνει:

$$-\cot z = \sqrt{\frac{z_0^2 - z^2}{z^2}}. \quad (1.227)$$



Σχήμα 1.6: Γραφική λύση.

Οι λύσεις των εξισώσεων βρίσκονται από διαγράμματα, όπως το 1.6, όπου έχουν επιλεγεί τυπικές τιμές για τις παραμέτρους. Παριστάνονται οι συναρτήσεις $\tan z$, $-\cot z$ και $\sqrt{\frac{z_0^2 - z^2}{z^2}}$, οπότε μπορούν να εντοπιστούν οι τομές τους. Οι περιττές ρίζες (μπλε γραμμές) αντιστοιχούν σε άρτιες λύσεις, ενώ οι άρτιες ρίζες (μωβ γραμμές) αντιστοιχούν σε περιττές λύσεις. Παρατηρούμε ακόμα ότι η έκφραση $\sqrt{\frac{z_0^2 - z^2}{z^2}}$ (η χαλί γραμμή) έχει πραγματικές τιμές μόνο για $z \leq z_0$, οπότε οι δυνατές τομές και οι αντίστοιχες λύσεις και οι δέσμιες καταστάσεις, είναι πεπερασμένες ως προς τον αριθμό. Ειδικότερα, αν το V_0 , συνεπώς και το z_0 , επιλεγεί πολύ μικρό, είναι ενδεχόμενο να υπάρχει μόνο η πρώτη ρίζα αριστερά, που θα είναι άρτια. Αυτή η ιδιότητα δεν επιβιώνει σ' ένα τρισδιάστατο πηγάδι, όπου, για να υπάρχει έστω και μία δέσμια κατάσταση, πρέπει το πηγάδι να είναι αρκετά βαθύ και πλατύ.

(2) Θεωρούμε στη συνέχεια θετικές ενέργειες, δηλαδή καταστάσεις σκέδασης. Σε αυτήν την περίπτωση:

$$\psi_I = e^{ikx} + Ae^{-ikx}, \quad \psi_{II} = B_+ e^{i\kappa x} + B_- e^{-i\kappa x}, \quad \psi_{III} = Ce^{ikx}, \quad (1.228)$$

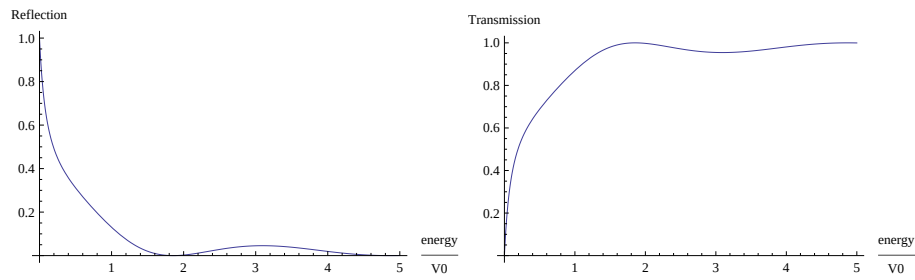
όπου έχουμε ορίσει:

$$k \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad \kappa \equiv \sqrt{\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}}. \quad (1.229)$$

Και πάλι εφαρμόζουμε τις συνοριακές συνθήκες και υπολογίζουμε τους συντελεστές ανάκλασης και διάβασης. Χωρίς να μπούμε στις λεπτομέρειες της διαδικασίας δίνουμε τα αποτελέσματα:

$$R = \frac{V_0^2 \sin^2 2\kappa a}{V_0^2 \sin^2 2\kappa a + 4E(E + V_0)}, \quad T = 1 - R = \frac{4E(E + V_0)}{V_0^2 \sin^2 2\kappa a + 4E(E + V_0)}. \quad (1.230)$$

Οι λύσεις αυτές απεικονίζονται στο σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7: Συντελεστές ανάκλασης και διέλευσης για τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού συναρτήσει της ενέργειας.

Κεφάλαιο 2

ΕΠΙΛΥΣΙΜΑ ΠΡΟΤΥΠΑ

2.1 Αρμονικός ταλαντωτής

Ο αρμονικός ταλαντωτής περιγράφεται από τη Χαμιλτονιανή:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (2.1)$$

Είναι σημαντικός αφ' ενός γιατί είναι ένα από τα λιγοστά επιλύσιμα κβαντικά συστήματα, αφ' ετέρου γιατί μπορεί να χρησιμεύσει ως προσέγγιση πιο πολύπλοκων συστημάτων. Για παράδειγμα, αν θεωρήσουμε τυχαία δυναμική ενέργεια $V(y)$, γύρω από κάποιο σημείο ισορροπίας y_0 μπορούμε να αναπτύξουμε κατά Taylor:

$$V(y) = V(y_0) + V'(y_0)(y - y_0) + \frac{1}{2}V''(y_0)(y - y_0)^2 + \dots \quad (2.2)$$

Όμως η σταθερά $V(y_0)$ δεν παίζει ρόλο στους υπολογισμούς (γιατί;), ενώ $V'(y_0) = 0$, αφού το y_0 είναι σημείο ισορροπίας. Τότε, θέτοντας $x = y - y_0$, η δυναμική ενέργεια προσεγγίζεται, κοντά στο σημείο ισορροπίας, από την έκφραση:

$$V = \frac{1}{2}V''(y_0)x^2 + \dots = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \dots, \quad \omega \equiv \sqrt{\frac{V''(y_0)}{m}}. \quad (2.3)$$

Οι όροι που συμβολίζονται με τις τελείες γεννούν τις λεγόμενες αναρμονικότητες.

2.1.1 Αναλυτική λύση

Η εξίσωση του Schrödinger γράφεται:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\psi = E\psi. \quad (2.4)$$

Θα χρησιμοποιήσουμε το φυσικό σύστημα μονάδων: $\hbar = m = \omega = 1$, οπότε η εξίσωση απλοποιείται στην:

$$\psi'' + (2E - x^2)\psi = 0. \quad (2.5)$$

Για $x \rightarrow +\infty$ η εξίσωση γίνεται $\psi'' - x^2\psi \simeq 0$, που έχει προσεγγιστική λύση την: $x^m e^{-x^2/2}$. Δηλαδή η λύση της εξίσωσης θα είναι το εκθετικό επί κάποιο πολυώνυμο $H(x)$:

$$\psi(x) = e^{-x^2/2} H(x). \quad (2.6)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (2.5) βρίσκουμε ότι τα πολυώνυμα $H(x)$ πρέπει να ικανοποιούν την εξίσωση:

$$H'' - 2xH' + (2E - 1)H = 0. \quad (2.7)$$

Η εξίσωση μπορεί να λυθεί με τη μέθοδο των σειρών, του Frobenius. Αντικαθιστούμε την έκφραση

$$H(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \quad (2.8)$$

στην (2.7) καταλήγουμε στη σχέση:

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n [n(n-1)x^{n-2} - 2nx^n + (2E-1)x^n] = 0. \quad (2.9)$$

Στο πρώτο άθροισμα, $\sum_{n=0}^{\infty} c_n n(n-1)x^{n-2}$, κάνουμε την αλλαγή μεταβλητής: $k = n - 2$ και βρίσκουμε:

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n n(n-1)x^{n-2} = \sum_{k=-2}^{\infty} c_{k+2}(k+2)(k+1)x^k.$$

Το γινόμενο $(k+2)(k+1)$ μηδενίζεται για $k = -2$ και $k = -1$, οπότε:

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n n(n-1)x^{n-2} = \sum_{k=0}^{\infty} c_{k+2}(k+2)(k+1)x^k = \sum_{n=0}^{\infty} c_{n+2}(n+2)(n+1)x^n,$$

όπου, στην τελευταία σχέση, εκμεταλλευτήκαμε το γεγονός ότι το k , όπως και το n , είναι βουβός δείκτης άθροισης. Τελικά, λοιπόν, η εξίσωση (2.7) συνεπάγεται:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n [c_{n+2}(n+2)(n+1) - 2nc_n + (2E-1)c_n] = 0 \Rightarrow c_{n+2}(n+2)(n+1) - 2nc_n + (2E-1)c_n = 0, \quad (2.10)$$

$$c_{n+2} = c_n \frac{2n+1-2E}{(n+2)(n+1)}. \quad (2.11)$$

Όμως η σειρά δεν μπορεί να εκτείνεται μέχρι το άπειρο, γιατί μπορεί κανείς να δείξει ότι, σ' αυτήν την περίπτωση αποκλίνει όπως το εκθετικό e^{+x^2} . Η μόνη διέξοδος είναι να τερματίζεται για κάποια τιμή του n :

$$2n+1-2E=0 \Rightarrow E_n = n + \frac{1}{2} \rightarrow \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (2.12)$$

Στο τελευταίο βήμα αποκαταστήσαμε τις συνηθισμένες μονάδες. Οι ιδιοενέργειες ισαπέχουν και απέχουν $\hbar\omega$ κάθε μία από τις διπλανές της.

Πολυώνυμα του Hermite και κυματοσυναρτήσεις

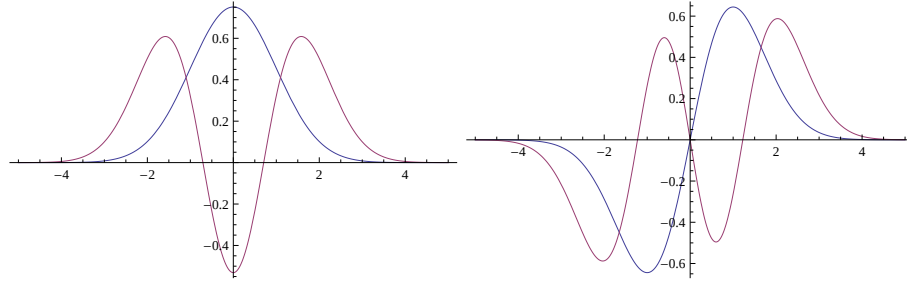
Οι σειρές ανάγονται σε πολυώνυμα που λέγονται πολυώνυμα του Hermite. Παραθέτουμε τα πρώτα:

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = -2(1-2x^2), \quad H_3(x) = -12\left(x - \frac{2}{3}x^3\right). \quad (2.13)$$

Καταγράφουμε επίσης τις συνολικές κυματοσυναρτήσεις (με τις αρχικές διστάσεις):

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar 2^{2n}(n!)^2} \right)^{1/4} \exp\left[-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right] H_n\left[\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x\right]. \quad (2.14)$$

Στο σχήμα 2.1 απεικονίζονται οι τρεις πρώτες κυματοσυναρτήσεις σε ατομικές μονάδες. Οι ψ_0 και ψ_2 που απεικονίζονται αριστερά είναι άρτιες, ενώ οι ψ_1 και ψ_3 που απεικονίζονται δεξιά είναι περιττές. Επί πλέον οι κυματοσυναρτήσεις ψ_n έχουν n κόμβους (μηδενισμούς): 0 η ψ_0 , έναν η ψ_1 2 η ψ_2 , τρεις η ψ_3 κ.ο.κ.



Σχήμα 2.1: (α) Άρτιες κυματοσυναρτήσεις ψ_0 και ψ_2 . (β) Περιττές κυματοσυναρτήσεις ψ_1 και ψ_3 .

2.1.2 Αλγεβρική λύση

Ατομικές μονάδες

Συχνά κατά την 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.

Παραδείγματος χάριν, ο κατάλληλος συνδυασμός των $\hbar$, m , ω , με διαστάσεις μήκους είναι ο $\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$, αφού:

$$[\hbar] = [E][T] = \frac{[M][L]^2}{[T]^2}[T] = \frac{[M][L]^2}{[T]}, \quad [\omega] = \frac{1}{[T]}, \quad [m] = [M],$$

οπότε:

$$\sqrt{\frac{[M][L]^2}{[T]}} \frac{1}{[M] \frac{1}{[T]}} = [L],$$

δηλαδή πράγματι, αυτός είναι ο κατάλληλος συνδυασμός με μονάδες μήκους.

Η Χαμιλτονιανή του αρμονικού ταλαντωτή γράφεται, σε ατομικές μονάδες, με τη μορφή: $H = \frac{x^2 + p^2}{2}$. Εμπνεόμενοι από την ταυτότητα: $c^2 + d^2 = (c - id)(c + id)$, μπορούμε να επιχειρήσουμε παραγοντοποίηση της Χαμιλτονιανής, της μορφής $\frac{(x-ip)(x+ip)}{2}$: επαναφέροντας και τις συνήθεις μονάδες, ορίζουμε δύο τελεστές, τους

$$a = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega x + ip), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega x - ip). \quad (2.15)$$

Ονομάζονται τελεστές δημιουργίας ($a^\dagger$) και καταστροφής (a).

Παρατήρηση: το σύστημα (2.15) μπορεί να λυθεί και να δώσει τους τελεστές θέσης και ορμής συναρτήσει των ($a^\dagger$) και (a):

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a), \quad p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(a^\dagger - a).$$

Αναρωτιόμαστε τί συμβαίνει με το γινόμενο των ($a^\dagger$) και (a):

$$N \equiv a^\dagger a,$$

(που λέγεται **τελεστής αρίθμησης**) και κατά πόσο έχουμε πετύχει να παραγοντοποιήσουμε την Χαμιλτονιανή. Κάνοντας τις πράξεις καταλήγουμε στην ισότητα:

$$N \equiv a^\dagger a = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) - \frac{1}{2} = \frac{1}{\hbar\omega} H - \frac{1}{2}. \quad (2.16)$$

Η δεύτερη ισότητα προέκυψε από την πρώτη αντικαθιστώντας τα $a^\dagger$ και a από την (2.15). Η (2.16) γράφεται εναλλακτικά με τη μορφή:

$$H = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right). \quad (2.17)$$

Είναι προφανές ότι τα N και H μετατίθενται, επομένως μπορούν να διαγωνοποιηθούν ταυτόχρονα:

$$N\psi_n(x) = n\psi_n(x) \Leftrightarrow H\psi_n(x) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \psi_n(x) \equiv E_n\psi_n(x), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.18)$$

Είναι βολικό να γράφει κανείς αυτή τη σχέση χρησιμοποιώντας τον στενογραφικό συμβολισμό του Dirac:

$$N|n\rangle = n|n\rangle \Leftrightarrow H|n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle \equiv E_n|n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.19)$$

Στη συνέχεια αυτής της παραγράφου θα γράφουμε τις διάφορες σχέσεις και με τους δύο συμβολισμούς, για λόγους εξοικείωσης. Ο τελεστής N μετρά τα «κβάντα» διέγερσης του ταλαντωτή: η κατάσταση $n = 0$ (καθόλου κβάντα διέγερσης) αντιστοιχεί στη θεμελιώδη στάθμη του ταλαντωτή, η κατάσταση $n = 1$ (ένα κβάντο διέγερσης) αντιστοιχεί στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση, η κατάσταση $n = 2$ στη δεύτερη διεγερμένη κοκ.

Κεντρική σημασία έχουν οι σχέσεις μετάθεσης των a και $a^\dagger$. Μπορεί ν' αποδειχτεί πολύ εύκολα ότι:

$$[a, a] = 0, \quad [a^\dagger, a^\dagger] = 0, \quad [a, a^\dagger] = 1. \quad (2.20)$$

Από αυτές έπονται οι ιδιότητες μετάθεσης του N :

$$[N, a] = [a^\dagger a, a] = a^\dagger [a, a] + [a^\dagger, a]a = 0 - a \Rightarrow [N, a] = -a.$$

Παρόμοια (ή παίρνοντας τον συζυγή και των δύο μελών):

$$[N, a^\dagger] = +a^\dagger.$$

Άρα:

$$(Na - aN)\psi_n(x) = -a\psi_n(x) \Rightarrow N(a\psi_n(x)) = (n-1)(a\psi_n(x))$$

και

$$(Na^\dagger - a^\dagger N)\psi_n(x) = a^\dagger\psi_n(x) \Rightarrow N(a^\dagger\psi_n(x)) = (n+1)(a^\dagger\psi_n(x)),$$

κατά Dirac:

$$(Na - aN)|n\rangle = -a|n\rangle \Rightarrow N(a|n\rangle) = (n-1)(a|n\rangle)$$

και

$$(Na^\dagger - a^\dagger N)|n\rangle = a^\dagger|n\rangle \Rightarrow N(a^\dagger|n\rangle) = (n+1)(a^\dagger|n\rangle).$$

δηλαδή οι τελεστές δημιουργίας (καταστροφής) μετατρέπουν την κατάσταση $|n\rangle \leftrightarrow \psi_n(x)$ στην $|n+1\rangle \leftrightarrow \psi_{n+1}(x)$ (την $|n-1\rangle \leftrightarrow \psi_{n-1}(x)$). Αν η κατάσταση $a\psi_n(x)$ έχει $n-1$ κβάντα, πρέπει να είναι πολλαπλάσια της $\psi_{n+1}(x)$ (γιατί αποδεικνύεται ότι δεν υπάρχει εκφυλισμός στον αρμονικό ταλαντωτή). Λεπτομερέστερα:

$$a\psi_n(x) = C\psi_{n-1}(x) \Rightarrow (a\psi_n(x), a\psi_n(x)) = |C|^2 \Rightarrow n = |C|^2 \Rightarrow C = \sqrt{n},$$

ή, κατά τον Dirac:

$$a|n\rangle = C|n-1\rangle \Rightarrow \langle n|a^\dagger a|n\rangle = |C|^2 \Rightarrow n = |C|^2 \Rightarrow C = \sqrt{n}.$$

Έχουμε υποθέσει ότι το C είναι θετικός πραγματικός αριθμός. Παρόμοια δουλεύουμε για την κατάσταση $a^\dagger|n\rangle \leftrightarrow a^\dagger\psi_n(x)$. Τελικά:

$$a\psi_n(x) = \sqrt{n}\psi_{n-1}(x) \leftrightarrow a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad a^\dagger\psi_n(x) = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}(x) \leftrightarrow a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (2.21)$$

Αν εφαρμόσουμε τον τελεστή καταστροφής πολλές φορές:

$$a^2|n\rangle = \sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle, \quad a^3|n\rangle = \sqrt{n(n-1)(n-2)}|n-3\rangle, \dots,$$

δηλαδή μεταφερόμαστε σε όλο και μικρότερες ιδιοτιμές του τελεστή αριθμησης N . Όμως

$$n = (\psi_n(x), a^\dagger a\psi_n(x)) = (a\psi_n(x), a\psi_n(x)) \geq 0 \leftrightarrow n = \langle n|N|n\rangle = (\langle n|a^\dagger)(a|n\rangle) \geq 0,$$

δηλαδή:

$$n \geq 0. \quad (2.22)$$

Δηλαδή υπάρχει κάτω όριο, δηλαδή η κατάβαση πρέπει να σταματάει στο $n = 0$:

$$a\psi_0(x) = 0 \leftrightarrow a|0\rangle = 0.$$

Οι ιδιοτιμές του N είναι μη αρνητικοί ακέραιοι:

$$|0\rangle \rightarrow E_0 = \frac{\hbar\omega}{2},$$

$$|1\rangle = a^\dagger|0\rangle \rightarrow E_1 = 3\frac{\hbar\omega}{2},$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}a^\dagger|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger)^2|0\rangle \rightarrow E_2 = 5\frac{\hbar\omega}{2},$$

γενικά:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|0\rangle \rightarrow E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega.$$

Από τις

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

προκύπτουν οι:

$$\langle n'|a|n\rangle = \sqrt{n}\delta_{n',n-1}, \quad \langle n'|a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}$$

και από αυτές βρίσκουμε τις αναπαράστάσεις της θέσης και της ορμής:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a) \Rightarrow \langle n'|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}\delta_{n',n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}),$$

$$p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(a^\dagger - a) \Rightarrow \langle n'|p|n\rangle = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(\sqrt{n}\delta_{n',n-1} - \sqrt{n+1}\delta_{n',n+1}).$$

Παρατήρηση: τα a , $a^\dagger$, x , p δεν μετατίθενται με τον N , οπότε η αναπαράστασή τους δεν είναι διαγώνια στη βάση των $|n\rangle$, στην οποία ο N **είναι** διαγώνιος.

Έχουν ενδιαφέρον οι αναμενόμενες τιμές των x^2 και p^2 στη θεμελιώδη κατάσταση:

$$x^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}(a^2 + a^{\dagger 2} + aa^\dagger + a^\dagger a)$$

$$\Rightarrow \langle 0|x^2|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle 0|aa^\dagger|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}$$

και παρόμοια:

$$p^2 = -\frac{m\omega\hbar}{2}(a^2 + a^{\dagger 2} - aa^{\dagger} - a^{\dagger}a) \Rightarrow \langle 0|p^2|0 \rangle = \frac{m\omega\hbar}{2}.$$

Από αυτές τις αναμενόμενες τιμές μπορούμε να υπολογίσουμε τις αναμενόμενες τιμές της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας του αρμονικού ταλαντωτή. Πράγματι:

$$\langle 0 \left| \frac{p^2}{2m} \right| 0 \rangle = \frac{\hbar\omega}{4}, \quad \langle 0 \left| \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right| 0 \rangle = \frac{\hbar\omega}{4}.$$

Επίσης μπορούμε να υπολογίσουμε τις αβεβαιότητες και το γινόμενο του Heisenberg:

$$(\langle (\Delta x)_{n=0} \rangle)^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}, \quad (\langle (\Delta p)_{n=0} \rangle)^2 = \frac{m\omega\hbar}{2},$$

$$\langle (\Delta x)_{n=0} \rangle^2 \langle (\Delta p)_{n=0} \rangle^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} \frac{m\omega\hbar}{2} = \frac{\hbar^2}{4}.$$

Βλέπουμε αμέσως ότι, στην θεμελιώδη κατάσταση, το γινόμενο του Heisenberg έχει την ελάχιστη δυνατή τιμή. Μπορεί κανείς να δείξει ότι γενικά,

$$\langle (\Delta x)_n \rangle \langle (\Delta p)_n \rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar,$$

δηλαδή στις διεγερμένες στάθμες το γινόμενο είναι αυστηρά μεγαλύτερο από την ελάχιστη τιμή του.

Ξεκινώντας από την $a|0 \rangle = 0$ μπορούμε να βρούμε την αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση στο χώρο των θέσεων:

$$a\psi_0(x) = 0 \Rightarrow \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + i \frac{\hat{p}}{m\omega} \right) \psi_0(x) = 0.$$

Χρησιμοποιώντας και τον συμβολισμό: $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$, καταλήγουμε διαδοχικά στις:

$$\left(x + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x) = 0 \Rightarrow \left(x + x_0^2 \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x) = 0$$

$$\Rightarrow \psi_0(x) = \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{x_0}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \right],$$

όπου η σταθερά που πολλαπλασιάζει το εκθετικό προκύπτει από την απαίτηση της κανονικοποίησης. Εξ άλλου:

$$\psi_1(x) = a^{\dagger} \psi_0(x) = \frac{1}{x_0 \sqrt{2}} \left(x - x_0^2 \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x).$$

Παρόμοια:

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2!}} (a^{\dagger})^2 \psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left(\frac{1}{x_0 \sqrt{2}} \right)^2 \left(x - x_0^2 \frac{d}{dx} \right)^2 \psi_0(x)$$

και γενικά:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{2^n n!}} \frac{1}{x_0^{n+1/2}} \left(x - x_0^2 \frac{d}{dx} \right)^n \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \right].$$

2.1.3 Χρονική εξέλιξη

Όπως έχουμε ήδη δείξει στην παράγραφο 1.14:

$$\frac{d \langle p \rangle}{dt} = - \langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle = -m\omega^2 \langle x \rangle, \quad \frac{d \langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m},$$

άρα:

$$\begin{aligned} \frac{d \langle a \rangle}{dt} &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left[\frac{d \langle x \rangle}{dt} + \frac{i}{m\omega} \frac{d \langle p \rangle}{dt} \right] = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left[\frac{\langle p \rangle}{m} + \frac{i}{m\omega} (-m\omega^2 \langle x \rangle) \right] \\ &= -i\omega \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\langle x \rangle + \frac{i}{m\omega} \langle p \rangle \right) = -i\omega \langle a \rangle, \end{aligned}$$

συνολικά:

$$\frac{d \langle a \rangle}{dt} = -i\omega \langle a \rangle, \quad \frac{d \langle a^\dagger \rangle}{dt} = +i\omega \langle a^\dagger \rangle. \quad (2.23)$$

Οι λύσεις των διαφορικών εξισώσεων είναι, προφανώς, οι:

$$\langle a(t) \rangle = \langle a(0) \rangle e^{-i\omega t}, \quad \langle a^\dagger(t) \rangle = \langle a^\dagger(0) \rangle e^{+i\omega t}. \quad (2.24)$$

Αυτές οι λύσεις δείχνουν ρητά ότι ο $N = a^\dagger a$ και η H είναι χρονικά ανεξάρτητα. Επίσης οι εξισώσεις (2.24) μπορούν να γραφτούν και με τη μορφή:

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle + \frac{i \langle p(t) \rangle}{m\omega} &= x(0)e^{-i\omega t} + \frac{ip(0)}{m\omega} e^{-i\omega t}, \\ \langle x(t) \rangle - \frac{i \langle p(t) \rangle}{m\omega} &= x(0)e^{+i\omega t} - \frac{ip(0)}{m\omega} e^{+i\omega t}, \end{aligned}$$

οπότε:

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle &= \langle x(0) \rangle \cos \omega t + \frac{\langle p(0) \rangle}{m\omega} \sin \omega t, \\ \langle p(t) \rangle &= \langle p(0) \rangle \cos \omega t - m\omega \langle x(0) \rangle \sin \omega t, \end{aligned}$$

που μοιάζουν πάρα πολύ με τις κλασικές εξισώσεις κίνησης.

Παρ' όλ' αυτά, για τις ιδιοσυναρτήσεις $|n\rangle$ της ενέργειας:

$$(\langle n|x(0)|n\rangle = 0, \quad \langle n|p(0)|n\rangle = 0) \Rightarrow (\langle n|x(t)|n\rangle = 0, \quad \langle n|p(t)|n\rangle = 0)$$

δηλαδή δεν αναπαράγεται σε κβαντικό επίπεδο η περιοδική κίνηση του ταλαντωτή. Διαπιστώνουμε ότι οι καταστάσεις $|n\rangle$ δεν αντιστοιχούν σε κλασικές καταστάσεις.

Για να δούμε κάποιας μορφής ταλάντωση, ένας τρόπος είναι να θεωρήσουμε την υπέρθεση

$$|\psi\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle.$$

Τότε:

$$\begin{aligned} \langle \psi|x(t)|\psi \rangle &= (c_0^* \langle 0| + c_1^* \langle 1|) \left(x(0) \cos \omega t + \frac{p(0)}{m\omega} \sin \omega t \right) (c_0|0\rangle + c_1|1\rangle) \\ &= c_0^* c_1 \langle 0| \left(x(0) \cos \omega t + \frac{p(0)}{m\omega} \sin \omega t \right) |1\rangle + c_0 c_1^* \langle 1| \left(x(0) \cos \omega t + \frac{p(0)}{m\omega} \sin \omega t \right) |0\rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} [(c_0^* c_1 + c_0 c_1^*) \cos \omega t + (-c_0^* c_1 + c_0 c_1^*) i \sin \omega t], \end{aligned}$$

όπου έχουμε εκφράσει τα $x(0)$ και $p(0)$ συναρτήσει των a και $a^\dagger$.

2.1.4 Σύμφωνες καταστάσεις

Οι καταστάσεις που αντιστοιχούν στις κλασικές καταστάσεις είναι οι λεγόμενες σύμφωνες καταστάσεις $|\lambda\rangle$, οι οποίες ταλαντεύονται με συχνότητα ω και μάλιστα χωρίς να απλώνουν στο χώρο. Αποδεικνύεται ότι μπορούν να οριστούν μέσω της ιδιότητας:

$$a|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle, \quad (2.25)$$

όπου το λ είναι γενικά μιγαδικός αριθμός. Έχουν μια σειρά από ενδιαφέρουσες ιδιότητες:

(α) Το ανάπτυγμα $|\lambda\rangle = \sum_n c(n)|n\rangle$ συνεπάγεται ότι, για κάποια σταθερά λ , η πιθανότητα να ανιχνεύσει κανείς μια κατάσταση $|n\rangle$ δίνεται από την έκφραση: $|c(n)|^2 = \frac{|\lambda|^{2n}}{n!} e^{-|\lambda|^2}$. Αυτή η κατανομή πιθανότητας λέγεται κατανομή Poisson και αναφέρεται σε σπάνια γεγονότα. Μπορεί να προκύψει από τη διωνυμική κατανομή $\Pi(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$ στο όριο $\{N \rightarrow \infty, p \rightarrow 0, Np = \lambda\}$.

(β) Το ανάπτυγμα έχει αναλυτικά ως εξής: $|\lambda\rangle = \exp(-|\lambda|^2/2) e^{\lambda a^\dagger} |0\rangle$.

(γ) Ικανοποιεί την αρχή της αβεβαιότητας με το ελάχιστο δυνατό γινόμενο του Heisenberg. (Από τις καταστάσεις $|n\rangle$ μόνο η $|0\rangle$ έχει ελάχιστο γινόμενο του Heisenberg. Για τις υπόλοιπες η ανισότητα είναι αυστηρή.)

(δ) Μπορεί να προκύψει από μεταφορά του κέντρου του ταλαντωτή κατά μία πεπερασμένη απόσταση. Δηλαδή, αν εφαρμόσουμε τον τελεστή μετάθεσης $e^{-ipL/\hbar}$ στην θεμελιώδη κατάσταση ενός ταλαντωτή, θα πάρουμε μια σύμφωνη κατάσταση.

(ε) Ο τελεστής $a^\dagger$ δεν έχει ιδιοκαταστάσεις.

Θα δείξουμε κάποιες επί πλέον ιδιότητες των σύμφωνων καταστάσεων. Ξεκινάμε με την κυματοσυνάρτηση στην εικόνα του Heisenberg, όπου η σύμφωνη κατάσταση είναι ιδιοκατάσταση του τελεστή καταστροφής:

$$a_H(t)|\alpha\rangle_H = \alpha(t)|\alpha\rangle_H. \quad (2.26)$$

Αλλά:

$$a_H(t) = \exp\left(+\frac{iHt}{\hbar}\right) a_H(0) \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) = \exp\left(+\frac{iHt}{\hbar}\right) a_S \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right).$$

Αλλά

$$\begin{aligned} [H, a_S] &= \left[\hbar\omega \left(a_S^\dagger a_S + \frac{1}{2} \right), a_S \right] = -\hbar\omega a_S \Rightarrow [H, [H, a_S]] = (\hbar\omega)^2 a_S \\ &\Rightarrow [H, [H, [H, a_S]]] = -(\hbar\omega)^3 a_S \Rightarrow \dots, \end{aligned}$$

οπότε:

$$\begin{aligned} a_H(t) &= a_S + \frac{it}{\hbar} [H, a_S] + \frac{1}{2!} \left(\frac{it}{\hbar} \right)^2 [H, [H, a_S]] + \frac{1}{3!} \left(\frac{it}{\hbar} \right)^3 [H, [H, [H, a_S]]] + \dots \\ &= a_S - \frac{it}{\hbar} \hbar\omega a_S + \frac{1}{2!} \left(\frac{it}{\hbar} \right)^2 (\hbar\omega)^2 a_S - \frac{1}{3!} \left(\frac{it}{\hbar} \right)^3 (\hbar\omega)^3 a_S + \dots = e^{-i\omega t} a_S = e^{-i\omega t} a_H(0). \end{aligned}$$

Η τελευταία σχέση, μαζί με την (2.26), προσδιορίζει τη χρονική εξάρτηση:

$$\alpha(t) = e^{-i\omega t} \alpha(0). \quad (2.27)$$

Στην εικόνα του Schrödinger:

$$a_H(t) = \exp\left(+\frac{iHt}{\hbar}\right) a_S \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right), \quad |\alpha\rangle_H = \exp\left(+\frac{iHt}{\hbar}\right) |\alpha(t)\rangle_S, \quad (2.28)$$

προκύπτει προφανώς η ίδια ιδιοτιμή:

$$a_S|\alpha(t)\rangle_S = e^{-i\omega t}a(0)|\alpha(t)\rangle_S. \quad (2.29)$$

Μπορεί κανείς να πολλαπλασιάσει από αριστερά την (2.29) με το $\langle x'|$ και να πάρει:

$$\langle x'|a_S|\alpha(t)\rangle_S = e^{-i\omega t}\langle x'|\alpha(0)|\alpha(t)\rangle_S \quad (2.30)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\langle x'|(m\omega x + ip)|\alpha(t)\rangle_S = e^{-i\omega t}\alpha(0)\langle x'|\alpha(t)\rangle_S \quad (2.31)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\left(m\omega x' + \hbar\frac{d}{dx'}\right)\psi_\alpha(x',t) = e^{-i\omega t}\alpha(0)\psi_\alpha(x',t) \quad (2.32)$$

$$\Rightarrow \psi_\alpha(x,t) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}\left(x - \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\text{Re}(\alpha(t))\right)^2\right] \quad (2.33)$$

$$+ \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}\text{Im}(\alpha(t))x + i\theta(t)\Big], \quad (2.34)$$

$$\theta(t) = -\frac{\omega t}{2} + \frac{|\alpha(0)|^2 \sin(2\omega t - 2\phi)}{2}, \quad \alpha(0) = |\alpha(0)|e^{i\phi}. \quad (2.35)$$

Στη συνέχεια μπορεί κανείς να υπολογίσει τις αναμενόμενες τιμές της θέσης και της ορμής:

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\text{Re}(\alpha(t)) = |\alpha(0)|\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\cos(\omega t - \phi), \quad (2.36)$$

$$\langle p \rangle = \sqrt{2m\hbar\omega}\text{Im}(\alpha(t)) = -|\alpha(0)|\sqrt{2m\hbar\omega}\sin(\omega t - \phi). \quad (2.37)$$

Σημειώνουμε και την πυκνότητα πιθανότητας:

$$|\psi_\alpha(x,t)|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}(x - \langle x \rangle)^2\right], \quad (2.38)$$

που είναι γκαουσιανή περί τη μέση τιμή.

2.2 Τροχιακή στροφορμή

Ο κβαντομηχανικός τελεστής της στροφορμής δίνεται από τις σχέσεις:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad (2.39)$$

όπου $\vec{r}$ είναι ο τελεστής της θέσης και $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ ο τελεστής της ορμής. Ο $\vec{L}$ έχει συνιστώσες:

$$L_x = yp_z - zp_y = i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right), \quad L_y = zp_x - xp_z = i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right), \quad (2.40)$$

$$L_z = xp_y - yp_x = i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right). \quad (2.41)$$

Η φυσική διάσταση της στροφορμής είναι η ίδια με του $\hbar$.

Υπολογίζουμε τον μεταθέτη των L_x και L_y . Υπολογίζουμε:

$$L_x L_y = p_x y p_z z - x y p_z p_z - z^2 p_x p_y + x p_y z p_z, \quad L_y L_x = p_x y z p_z - x y p_z p_z - z^2 p_x p_y + x p_y p_z z,$$

οπότε:

$$[L_x, L_y] = xp_y[p_z, z] + xp_y[z, p_z] = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z, \quad (2.42)$$

όπου, π.χ., $\partial_y \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ κλπ. Δηλαδή:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z. \quad (2.43)$$

Παρομοίως μπορούμε να δείξουμε ότι:

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y. \quad (2.44)$$

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

Όμως:

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0, \quad L^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. \quad (2.45)$$

Πράγματι: $[L_x^2, L_x] = 0$, $[L_y^2, L_x] = [L_y, L_x]L_y + L_y[L_y, L_x] = -i\hbar(L_y L_z + L_z L_y)$ και παρόμοια: $[L_z^2, L_x] = +i\hbar(L_y L_z + L_z L_y)$.

Επομένως μπορούμε να επιλέξουμε τα μεγέθη L^2 και L_z για να περιγράψουμε τις καταστάσεις συγκεκριμένης στροφορμής. Σε σφαιρικές συντεταγμένες αποδεικνύεται ότι:

$$L_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad L_y = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.46)$$

και

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (2.47)$$

Με βάση τους τελεστές αυτούς μπορούμε να επιλύσουμε τα προβλήματα ιδιοτιμών:

$$L^2 |l, m\rangle = \hbar^2 C(l) |l, m\rangle, \quad L_z |l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle, \quad (2.48)$$

όπου τα l και m είναι οι κβαντικοί αριθμοί που σχετίζονται με τα μεγέθη L^2 και L_z . Το πρόβλημα ιδιοτιμών $L_z \Phi_m(\phi) = m\hbar \Phi_m(\phi) \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial \Phi_m(\phi)}{\partial \phi} \Phi_m(\phi) = e^{im\phi}$, με ιδιοτιμές $m\hbar$. Η συνθήκη $\Phi_m(\phi + 2\pi) = \Phi_m(\phi)$ συνεπάγεται ότι ο m πρέπει να είναι ακέραιος αριθμός. Γράφουμε τις κοινές ιδιοσυναρτήσεις $|l, m\rangle$ με τη μορφή:

$$|l, m\rangle \rightarrow Y_{lm}(\theta, \phi) = P_{lm}(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (2.49)$$

Αυτές οι συναρτήσεις λέγονται σφαιρικές αρμονικές. Αντικαθιστώντας στην

$$L^2 Y_{lm} = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) Y_{lm} = \lambda \hbar^2 Y_{lm} \quad (2.50)$$

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

$$P_{lm}'' - \frac{2\xi}{1-\xi^2} P_{lm}' + \left[\frac{\lambda}{1-\xi^2} - \frac{m^2}{(1-\xi^2)^2} \right] P_{lm} = 0. \quad (2.51)$$

Με την αλλαγή μεταβλητής:

$$P_{lm}(\xi) = (1-\xi^2)^{|m|/2} P_l(\xi) \quad (2.52)$$

προκύπτει για το $P_l(\xi)$ η εξίσωση:

$$(1-\xi^2)P_l'' - 2(|m|+1)\xi P_l' - [\lambda - |m|(|m|+1)]P_l = 0. \quad (2.53)$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να λυθεί με τη μέθοδο των σειρών του Frobenius, όμως θα προτιμήσουμε μια απλούστερη, αλγεβρική, λύση.

Ορίζουμε τους τελεστές:

$$L_+ \equiv L_x + iL_y, \quad L_- \equiv L_x - iL_y, \quad L_+^\dagger = L_-, \quad L_-^\dagger = L_+, \quad (2.54)$$

άρα και:

$$[L_z, L_+] = \hbar L_+, \quad [L_z, L_-] = -\hbar L_-. \quad (2.55)$$

Μπορεί κανείς να δει εύκολα ότι:

$$L_+ L_- = L_x^2 + L_y^2 - i[L_x, L_y] = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z \Rightarrow L^2 = L_+ L_- + L_z^2 - \hbar L_z. \quad (2.56)$$

Παρόμοια:

$$L_- L_+ = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z. \quad (2.57)$$

Από τις σχέσεις μετάθεσης:

$$\begin{aligned} [L_z, L_+]|l, m\rangle &= \hbar L_+|l, m\rangle \Rightarrow L_z(L_+|l, m\rangle) = (m+1)\hbar(L_+|l, m\rangle) \\ &\Rightarrow L_+|l, m\rangle = \hbar C(l, m)|l, m+1\rangle. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Ομοίως μπορεί ναδειχθεί ότι:

$$L_-|l, m\rangle = \hbar D(l, m)|l, m-1\rangle. \quad (2.59)$$

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» $|l, m-1\rangle$.

Τότε:

$$\begin{aligned} \hbar^2 |C(l, m)|^2 &= \|L_+|l, m\rangle\|^2 = \langle l, m|L_- L_+|l, m\rangle = \langle l, m|L^2 - L_z^2 - \hbar L_z|l, m\rangle \\ &= \hbar^2(l(l+1) - m(m+1)), \end{aligned} \quad (2.60)$$

δηλαδή:

$$L_+|l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}|l, m+1\rangle. \quad (2.61)$$

Και το δεύτερο μέλος πρέπει να είναι θετικά ορισμένο, οπότε το m είναι φραγμένο, με άνω όριο την τιμή $m = l$. Πράγματι, για $m = l$ προκύπτει ότι:

$$|C(l, l)|^2 = 0 \Leftrightarrow L_+|l, l\rangle = 0. \quad (2.62)$$

Παρομοίως αποδεικνύεται ότι:

$$L_-|l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}|l, m-1\rangle, \quad (2.63)$$

και ότι

$$L_-|l, -l\rangle = 0. \quad (2.64)$$

Συμπεραίνουμε ότι ο αριθμός l πρέπει να είναι ακέραιος αριθμός και ότι το m παίρνει τις τιμές

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l. \quad (2.65)$$

Με τη βοήθεια των τελεστών L_+ και L_- , μπορούμε να κατασκευάσουμε όλες τις ιδιοσυναρτήσεις αν γνωρίζουμε μία από αυτές, π.χ. την $Y_l(\theta, \phi)$.

Αναζητούμε την

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

Από την (2.46) και τον ορισμό των L_+ και L_- βρίσκουμε τις εκφράσεις τους σε σφαιρικές συντεταγμένες:

$$L_+ = e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad L_- = e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right). \quad (2.66)$$

Όπως εξηγήσαμε, πρέπει

$$L_+ Y_{ll}(\theta, \phi) = 0 \Rightarrow e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) (\Theta_l(\theta) e^{il\phi}) \Leftrightarrow \frac{\partial \Theta_l}{\partial \theta} - \frac{l}{\tan \theta} \Theta_l = 0.$$

Η αλλαγή μεταβλητών

$$u = \sin \theta \Rightarrow du = \cos \theta d\theta$$

$$\frac{d\Theta_l}{du} = \frac{d\Theta_l}{\cos \theta d\theta} = \frac{l\Theta_l}{\cos \theta \tan \theta} = \frac{l}{u} \Theta_l.$$

Η λύση της εξίσωσης είναι:

$$\Theta_l(u) = u^l \Rightarrow \Theta_l(\theta) = \sin^l \theta,$$

επομένως:

$$Y_{ll}(\theta, \phi) = N_l \sin^l \theta e^{il\phi}.$$

Η συνθήκη της κανονικοποίησης δίνει:

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

οπότε:

$$Y_{ll}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\sqrt{(2l+1)!}}{2^l l!} \sin^l \theta e^{il\phi}. \quad (2.67)$$

Δρώντας με τον τελεστή $L_- = e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$ σε κατάλληλο αριθμό επαναλήψεων βρίσκουμε όλες τις:

$$Y_{l,m-1}(\theta, \phi) = \frac{L_- Y_{l,m}(\theta, \phi)}{\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}}. \quad (2.68)$$

2.2.1 Στροφορμή: αλγεβρική λύση

Υπολογίστε την μέση τιμή $\langle L_x \rangle$ και την αβεβαιότητα ΔL_x για μια ιδιοκατάσταση $|l, m\rangle$.

Λύση Υπενθυμίζουμε τις σχέσεις: $L_+ = L_x + iL_y$ και $L_- = L_x - iL_y$, οπότε: $L_x = \frac{L_+ + L_-}{2}$. Επομένως:

$$\langle L_x \rangle = \langle l, m | L_x | l, m \rangle = \langle l, m | \frac{L_+ + L_-}{2} | l, m \rangle = 0.$$

Επί πλέον:

$$\begin{aligned} \langle L_x^2 \rangle &= \langle l, m | L_x | l, m \rangle \langle l, m | L_x | l, m \rangle = \langle l, m | \frac{(L_+ + L_-)^2}{4} | l, m \rangle \\ &= \frac{1}{4} \langle l, m | L_+^2 + L_-^2 + L_+ L_- + L_- L_+ | l, m \rangle \\ &= \frac{1}{4} \langle l, m | L_+ L_- + L_- L_+ | l, m \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4} \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} < l, m | L_+ | l, m-1 > \\
&+ \frac{1}{4} \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} < l, m | L_- | l, m+1 > \\
&= \frac{1}{4} \hbar^2 [l(l+1) - m(m-1) + l(l+1) - m(m+1)] \\
&\Rightarrow \Delta L_x = \sqrt{\langle L_x^2 \rangle - \langle L_x \rangle^2} = \hbar \sqrt{\frac{l(l+1) - m^2}{2}}.
\end{aligned}$$

2.2.2 Πίνακας των πρώτων σφαιρικών αρμονικών

Στον πίνακα δίνεται μια αναπαράσταση των σφαιρικών αρμονικών για $l = 0, 1$ και 2 . Η τρίτη στήλη είναι η αναπαράσταση με μιγαδικούς αριθμούς και οι καταστάσεις αυτές μπορούν να συμβολιστούν ως: $p_1, p_0, p_{-1}, , d_2, d_1, d_0, d_{-1}, d_{-2}, \dots$. Στην τέταρτη στήλη η εξάρτηση από τις γωνίες παριστάνεται συναρτήσει των συντεταγμένων x, y, z , π.χ., αντί για $\cos \theta$ αναγράφεται το πηλίκο $\frac{z}{r}$. Εκτός από τη μιγαδική αναπαράσταση που αναφέραμε, μπορεί κανείς να θεωρήσει χωριστά το πραγματικό και το φανταστικό μέρος αυτών των παραστάσεων και να σχηματίσει την εκδοχή τους με πραγματικούς αριθμούς, που συνήθως χρησιμοποιούνται στη Στερεά Κατάσταση και ονομάζονται $s, p_x, p_y, p_z, \dots$. Για παράδειγμα:

$$s = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad p_x = \sqrt{\frac{1}{2}}(p_{-1} - p_1), \quad p_y = \sqrt{\frac{1}{2}}(p_{-1} + p_1), \quad p_z = p_0, \quad (2.69)$$

$$d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{1}{2}}(d_{-2} + d_2), \quad d_{yz} = i\sqrt{\frac{1}{2}}(d_{-1} + d_1), \quad d_{z^2} = d_0, \quad (2.70)$$

$$d_{xz} = \sqrt{\frac{1}{2}}(d_{-1} - d_1), \quad d_{xy} = i\sqrt{\frac{1}{2}}d_{-2} - d_2. \quad (2.71)$$

Οι εκφράσεις των μιγαδικών κυματοσυναρτήσεων συναρτήσει των πραγματικών φαίνονται στην πέμπτη στήλη.

l	m	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$	αναπαράσταση x, y, z	καταστάσεις s, p, d, f
0	0	$s = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	1	s
1	0	$p_0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	$\frac{z}{r}$	p_z
1	± 1	$p_{\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\mp \frac{x \pm iy}{r}$	$p_x \pm ip_y$
2	0	$d_0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$	d_{z^2}
2	± 1	$d_{\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	$\mp \frac{(x \pm iy)z}{r^2}$	$d_{xz} \pm id_{yz}$
2	± 2	$d_{\pm 2} = \mp \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	$\frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$	$d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$

2.3 Υπενθυμίσεις για το άτομο του Bohr

Υπενθυμίζουμε τις βασικές σχέσεις για το άτομο του Bohr:

$$m_e v r = n \hbar, \quad \frac{k Z e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}, \quad (2.72)$$

όπου το k είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τις μονάδες. Θα μπορούσαμε, για παράδειγμα, να θέσουμε $k = 1$ ή $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$. Οι δύο εξισώσεις μπορούν να λυθούν ως προς v και r :

$$v = \frac{k Z e^2}{\hbar n}, \quad r = \frac{n^2 \hbar^2}{K Z m_e e^2}. \quad (2.73)$$

Πολύ χρήσιμες ποσότητες είναι η σταθερά λεπτής υφής α και η ακτίνα του Bohr a_0 :

$$\alpha \equiv \frac{ke^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{km_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \approx 0.5 \text{ \AA}. \quad (2.74)$$

Παρατηρούμε ότι

$$\alpha a_0 = \frac{\hbar}{m_e c}.$$

Η τελευταία έκφραση είναι το μήκος κύματος Compton του ηλεκτρονίου (διά 2π), το οποίον, επομένως, προκύπτει πολύ μικρότερο από την ακτίνα του Bohr. Συναρτήσει των α και a_0 τα v και r γράφονται απλούστερα:

$$v = \frac{Z\alpha c}{n}, \quad r = \frac{\hbar}{m_e c Z \alpha} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2. \quad (2.75)$$

Από τις σχέσεις αυτές εύκολα προκύπτει η ενέργεια:

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{kZe^2}{r} = -\frac{1}{2} m_e \frac{(Z\alpha c)^2}{n^2} = -13.6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2}. \quad (2.76)$$

Χρησιμοποιήσαμε το απλό πρότυπο του Bohr για το άτομο, γιατί είναι εύκολο να βρούμε τα αποτελέσματα, τα οποία είναι ακριβώς ίσα με εκείνα που προκύπτουν από τη λύση της εξίσωσης του Schrödinger.

2.4 Λύση σε πρώτη προσέγγιση

Η Λαπλασιανή σε σφαιρικές συντεταγμένες παίρνει τη μορφή:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right], \quad (2.77)$$

οπότε η χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger θα γραφτεί:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \\ & + \frac{1}{2\mu r^2} (-\hbar^2) \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \\ & + V(r) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E \psi_{nlm}(r, \theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.78)$$

Η ποσότητα μ είναι η ανηγμένη μάζα¹ ($\mu = \frac{m_e + m_\pi}{m_e + m_\pi}$). Θεωρούμε ότι το δυναμικό που δρα είναι **σφαιρικά συμμετρικό**, δηλαδή εξαρτάται μόνο από την ακτινική συνιστώσα r και όχι από τις γωνίες θ και ϕ . Υπενθυμίζουμε ότι η έκφραση της τροχιακής στροφορμής είναι:

$$\vec{L}^2 = (-\hbar^2) \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right], \quad (2.79)$$

¹ Θεωρούμε σύστημα δύο σωματιδίων που περιγράφεται από τη Χαμιλτονιανή:

$$H = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2).$$

Βολεύει να κάνουμε την αλλαγή μεταβλητών: $\vec{r} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, $\vec{R} \equiv \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M}$, $\vec{P} \equiv \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = M \dot{\vec{R}}$, $\vec{p} \equiv \mu(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{M}$, όπου $M \equiv m_1 + m_2$, $\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Μπορούμε εύκολα να επαληθεύσουμε ότι: $[r_k, p_l] = i\hbar \delta_{kl}$, $[R_k, P_l] = i\hbar \delta_{kl}$, δηλαδή ότι οι $\vec{p}$, $\vec{P}$ είναι οι συζυγείς μεταβλητές των $\vec{r}$, $\vec{R}$ αντίστοιχα. Οι σχέσεις για τις ορμές αντιστρέφονται και δίνουν: $\vec{p}_1 = \vec{p} + \frac{m_1}{M} \vec{P}$, $\vec{p}_2 = -\vec{p} + \frac{m_2}{M} \vec{P}$ και η Χαμιλτονιανή γράφεται:

$$H = \frac{(\vec{p} + \frac{m_1}{M} \vec{P})^2}{2m} + \frac{(-\vec{p} + \frac{m_2}{M} \vec{P})^2}{2m} + V(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\hat{P}^2}{2M} + V(\vec{r}, \vec{R}).$$

οπότε η εξίσωση παίρνει την απλούστερη μορφή:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) + V(r) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E \psi_{nlm}(r, \theta, \phi). \quad (2.80)$$

Παρατηρούμε ότι τα ανωτέρω είναι η κβαντική έκδοση των εξής γεγονότων της κλασικής Μηχανικής: η σχέση

$$\vec{L}^2 = (\vec{r} \times \vec{p})^2 = (rp \sin \alpha)^2 = r^2 p^2 - r^2 p^2 \cos^2 \alpha = r^2 p^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2,$$

όπου έχουμε συμβολίσει με α τη γωνία που σχηματίζουν τα διανύσματα $\vec{r}$ και $\vec{p}$, συνεπάγεται τη σχέση:

$$\frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{(\hat{r} \cdot \vec{p})^2}{2\mu} \Rightarrow \frac{p^2}{2\mu} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2},$$

όπου η p_r είναι η ακτινική ορμή, δηλαδή η προβολή της ορμής στην κατεύθυνση του $\vec{r}$. Δηλαδή ο κινητικός όρος μπορεί να αναλυθεί στον «ακτινικό» κινητικό όρο $\frac{p_r^2}{2\mu}$ και σε μιά ποσότητα που εξαρτάται μόνο από το r και όχι από ορμές, που λέγεται **φυγοκεντρικό δυναμικό**. Η εξίσωση (2.80) είναι η κβαντική μεταγραφή αυτής της έκφρασης.

Υπενθυμίζουμε ότι οι σφαιρικές αρμονικές ικανοποιούν τη σχέση:

$$\vec{L}^2 Y_{lm} = l(l+1) \hbar^2 Y_{lm}, \quad (2.81)$$

οπότε ο χωρισμός μεταβλητών $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$ δίνει για το ακτινικό κομμάτι $R_{nl}(r)$ την εξίσωση:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_{n,l}}{\partial r} \right) + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R_{n,l} = E R_{n,l}. \quad (2.82)$$

Χρησιμοποιούμε τους συμβολισμούς: $\rho = \frac{2Zr}{na'_0} = 2\kappa r$, $\kappa \equiv \frac{Z}{na'_0}$, $a'_0 = a_0 \left(1 + \frac{m_e}{m_\pi} \right)$ και γράφουμε τη λύση της ακτινικής εξίσωσης με τη μορφή:

$$R_{nl}(\rho) = A_{nl} \rho^l F_{nl}(\rho) \exp \left[-\frac{\rho}{2} \right],$$

όπου η $F(\rho)$ ικανοποιεί τη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d^2 F_{nl}}{d\rho^2} + \left(\frac{2l+1}{\rho} - 1 \right) \frac{dF_{nl}}{d\rho} + \frac{\lambda - l - 1}{\rho} F_{nl} = 0, \quad \lambda \equiv Z\alpha \left(\frac{\mu c^2}{2|E|} \right)^{1/2} \quad (2.83)$$

$$F_{nl}(\rho) = \sum_{n_r=0}^{\infty} a_{n_r} \rho^{n_r} \quad (2.84)$$

Η σταθερά A_{nl} έχει εισαχθεί για λόγους κανονικοποίησης. Αντικαθιστώντας τη σειρά στη διαφορική εξίσωση, σύμφωνα με τη μέθοδο του Frobenius, βρίσκουμε την αναδρομική σχέση:

$$a_{n_r+1} = \frac{n_r + l + 1 - \lambda}{(n_r + 1)(2l + n_r + 1)} a_{n_r}.$$

Αν η Χαμιλτονιανή είναι αναλλοίωτη σε μεταθέσεις, δηλαδή $V(\vec{r}, \vec{R}) = V(\vec{r})$, η αντικατάσταση: $\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \exp \left[\frac{i\vec{P} \cdot \vec{R}}{\hbar} \right] \chi(\vec{r})$ θα μετατρέψει την εξίσωση Schrödinger στην :

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \right] \chi(\vec{r}) = \left[E_{o\lambda} - \frac{\vec{P}^2}{2m} \right] \chi(\vec{r}).$$

Παρατηρούμε ότι, για μεγάλα n_r , $a_{n_r+1} \simeq \frac{1}{(n_r+1)} a_{n_r}$. Η τελευταία σχέση ισχύει και για την εκθετική σειρά e^ρ , όπου $a_{n_r+1} = \frac{1}{(n_r+1)!}$. Άρα, ασυμπτωτικά η σειρά συμπεριφέρεται ως e^ρ και η κυματοσυνάρτηση $R_{nl}(\rho) = A_{nl} \rho^l F_{nl}(\rho) \exp[-\frac{\rho}{2}] \rightarrow A_{nl} \rho^l e^\rho \exp[-\frac{\rho}{2}]$, δηλαδή απειρίζεται και δεν έχει φυσικό νόημα. Συμπεραίνουμε ότι η σειρά στη σχέση (2.84) πρέπει να τερματίζεται κάπου, αλλιώς θα έχουμε απειρισμούς: για κάποιο n_r πρέπει $\lambda = n_r + l + 1 \equiv n$, όπου το n είναι ένας θετικός ακέραιος, που ονομάζεται **κύριος κβαντικός αριθμός**, ενώ το $n_r \geq 0$ λέγεται **ακτινικός κβαντικός αριθμός**.

Προφανώς $n \geq l + 1$, ενώ η σχέση $\lambda = n$, μαζί με τον ορισμό του λ στην εξίσωση (2.83), συνεπάγεται:

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}.$$

Προκύπτει επίσης ότι

$$F_{nl}(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho),$$

όπου σχετικά με τα συναρτημένα πολυώνυμα του Laguerre $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ ισχύουν τα ακόλουθα: Ορίζονται κατ' αρχάς τα πρωταρχικά πολυώνυμα του Laguerre μέσω της σχέσης του Rodrigues

$$L_p(\rho) = e^\rho \frac{d^p}{d\rho^p} (\rho^p e^{-\rho})$$

και στη συνέχεια τα συναρτημένα ως:

$$L_p^q(\rho) \equiv (-1)^q \frac{d^q}{d\rho^q} [L_{p+q}(\rho)].$$

Η κανονικοποίηση των συναρτημένων πολυωνύμων Laguerre δίνεται από τη σχέση:

$$\int_0^{+\infty} d\rho e^{-\rho} \rho^q L_p^q L_{p'}^q = \frac{[(p+q)!]^3}{p!} \delta_{pp'}. \quad (2.85)$$

Συνολικά η κυματοσυνάρτηση ισούται με:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = (2\kappa)^{3/2} A_{nl} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (2.86)$$

Η σταθερά κανονικοποίησης A_{nl} προκύπτει:

$$A_{nl} = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}. \quad (2.87)$$

Η κανονικοποίηση της ακτινικής κυματοσυνάρτησης, με τη βοήθεια της (2.85) και της (2.87) είναι:

$$\int_0^{+\infty} dr r^2 |R_{nl}|^2 = 1,$$

οπότε:

$$\int_0^{+\infty} dr r^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) \psi_{n'l'm'}(r, \theta, \phi) = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Ο κύριος κβαντικός αριθμός n μπορεί να πάρει τις τιμές από 1 μέχρι $+\infty$, με δεδομένο τον n ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής l μπορεί να πάρει τις τιμές από 0 μέχρι $n-1$, και τέλος, για δεδομένο l , ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m μπορεί να παίρνει τις $2l+1$ τιμές από $-l$ μέχρι $+l$. Τελικά, για δεδομένη τιμή του n , ο εκφυλισμός, αγνοώντας το σπιν, θα ισούται με: $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$. Αυτή η τιμή γίνεται $2n^2$, αν ληφθεί υπ' όψιν και το σπιν. Δίνουμε στη συνέχεια μερικές από τις πρώτες ακτινικές κυματοσυναρτήσεις για το άτομο του υδρογόνου.

Για $n = 1$, $l = 0$:

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a'_0}, \quad a'_0 = a_0 \left(1 + \frac{m_e}{m_\pi}\right).$$

Για $n = 2$, $l = 0$:

$$R_{20}(r) = \frac{2}{(2a'_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a'_0}\right) e^{-r/(2a'_0)}.$$

Για $n = 2$, $l = 1$:

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}(2a'_0)^{3/2}} \frac{r}{a'_0} e^{-r/(2a'_0)}.$$

Στη θέση $r = 0$ οι R_{10} και R_{20} έχουν μη μηδενική τιμή, ενώ η R_{21} μηδενίζεται. Είναι γενικότερο χαρακτηριστικό των καταστάσεων με $l > 0$ να έχουν μηδενική κυματοσυνάρτηση στην αρχή των αξόνων, λόγω της ύπαρξης του φυγοκεντρικού δυναμικού.

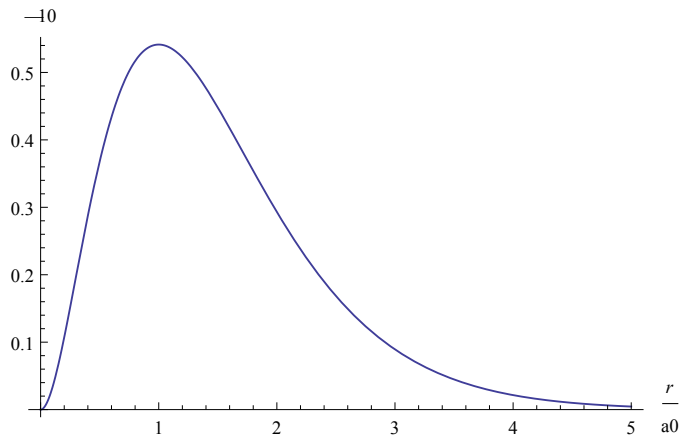
Οι πυκνότητες πιθανότητας το ηλεκτρόνιο να βρεθεί περί τη θέση r , αθροισμένες σ' όλες τις γωνίες θ και ϕ , θα δίνονται από τις σχέσεις: $r^2 R_{nl}^2(r)$. Αυτή η ποσότητα έχει μονάδες αντιστρόφου μήκους, οπότε, για να σχηματίσουμε μια αδιάστατη ποσότητα πολλαπλασιάζουμε με το a'_0 και παίρνουμε τις εκφράσεις:

$$\Pi_{10} \equiv a'_0 r^2 R_{10}^2 = a'_0 r^2 \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a'_0} = 4 \left(\frac{r}{a'_0}\right)^2 e^{-2r/a'_0},$$

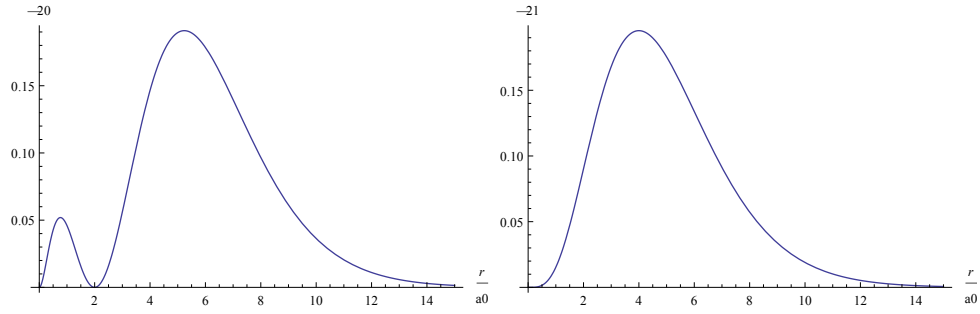
$$\begin{aligned} \Pi_{20} &\equiv a'_0 r^2 R_{20}^2 = a'_0 r^2 \frac{4}{(2a'_0)^3} \left(1 - \frac{r}{2a'_0}\right)^2 e^{-r/a'_0} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a'_0}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a'_0}\right)^2 e^{-r/a'_0}, \end{aligned}$$

$$\Pi_{21} \equiv a'_0 r^2 R_{21}^2 = a'_0 r^2 \frac{1}{3(2a'_0)^3} \left(\frac{r}{a'_0}\right)^2 e^{-r/a'_0} = \frac{1}{24} \left(\frac{r}{a'_0}\right)^4 e^{-r/a'_0}.$$

Στο σχήμα παριστάνουμε τις τρεις πυκνότητες πιθανότητας. Η Π_{10} γίνεται μέγιστη στην ακτίνα του Bohr, η Π_{20} έχει δύο μέγιστα, ένα μικρό περί το a'_0 και το κυρίαρχο περίπου στο $6a'_0$, ενώ η Π_{21} παίρνει τη μέγιστη τιμή της για $r \approx 4a'_0$. Επίσης η τελευταία είναι κοντά στο μηδέν για μεγαλύτερη περιοχή του r συγκριτικά με τις άλλες δύο.



Σχήμα 2.2: Αδιάστατη ακτινική πυκνότητα πιθανότητας Π_{10} .



Σχήμα 2.3: Αδιάστατες ακτινικές πυκνότητες πιθανότητας Π_{20} και Π_{21} .

Κεφάλαιο 3

ΣΤΡΟΦΟΡΜΗ

3.1 Φαινόμενο Zeeman

Θεωρούμε άτομο του υδρογόνου μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ κατά τον άξονα, έστω, των z , δηλαδή $\vec{B} = B\hat{z}$. Η δυναμική ενέργεια ενός μαγνητικού διπόλου με μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ στο μαγνητικό πεδίο που περιγράψαμε θα είναι, κατά τα γνωστά: $H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$. Ας εξετάσουμε τις θεωρητικές προβλέψεις με την υπόθεση ότι η μόνη πηγή μαγνητικής ροπής είναι η τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου. Αν θεωρήσουμε ότι η μαγνητική ροπή οφείλεται αποκλειστικά στην κίνηση του ηλεκτρονίου περί τον πυρήνα, θα σχετίζεται μόνο με την τροχιακή στροφορμή $\vec{L}$ μέσω της $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$, όπου το $e > 0$ είναι το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο και M η μάζα του ηλεκτρονίου. Σε κβαντικό επίπεδο ο σχετικός όρος της Χαμιλτονιανής θα γραφτεί ως:

$$H_B = -\mu_z B = +\frac{eB}{2m_e} L_z.$$

Υπενθυμίζουμε σύντομα ότι στην απλούστερη περίπτωση θεωρίας διαταραχών, είναι γνωστό το φάσμα της αδιατάρακτης Χαμιλτονιανής H_0 :

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (3.1)$$

και, με βάση αυτό, μπορούμε να υπολογίσουμε την πρώτης τάξης διόρθωση στην Χαμιλτονιανή $H = H_0 + V$, για την οποία: $H\psi = E\psi$, βάσει της σχέσης:

$$\Delta E^{(1)} = (\psi_0, V\psi_0). \quad (3.2)$$

Η διορθωμένη ενέργεια θα είναι, δηλαδή η:

$$E_0 + \Delta E^{(1)} = E_0 + (\psi_0, V\psi_0). \quad (3.3)$$

Στη περίπτωση που μελετάμε η ενέργεια αναμένεται να αλλάξει κατά

$$\Delta E_{nlm}^{(1)} = (\psi_{nlm}, H_B \psi_{nlm}) = \frac{eB}{2m_e} (\psi_{nlm}, L_z \psi_{nlm}) = \frac{eB\hbar}{2m_e} m, \quad m = -l, \dots, +l.$$

Δηλαδή κάθε στάθμη αναμένεται, λόγω της παρουσίας του μαγνητικού πεδίου, να διαχωριστεί σε $2l + 1$ υποστάθμες, δηλαδή σε περιττό αριθμό υποσταθμών. Αυτό ήταν το (ομαλό) φαινόμενο Zeeman. Όμως πειραματικά (πείραμα των Stern και Gerlach) διαπιστώθηκε διαχωρισμός **και σε**

άρτιο αριθμό υποσταθμών. Αυτό το αποτέλεσμα υπαγόρευσε την ανάγκη εισαγωγής ενός νέου είδους στροφορμής, όπου ο κβαντικός αριθμός του s να παίρνει και ημιπεριττές τιμές, ώστε το $2s + 1$ να μπορεί να είναι και άρτιο. Περιοριζόμαστε σε σχετικά μικρά μαγνητικά πεδία, τα οποία σχετίζονται με ενέργειες μικρές συγκριτικά με την ενέργεια της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς. (Σημειώνουμε ότι το αντίθετο όριο του πολύ μεγάλου μαγνητικού πεδίου γεννάει ένα παρόμοιο (αλλά όχι ίδιο) φαινόμενο, που λέγεται φαινόμενο των Paschen και Back). Σ' αυτήν την περίπτωση θα θεωρήσουμε το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ως διαταραχή.

3.2 Σπιν

Είδαμε ότι οι μεταθετικές ιδιότητες, π.χ. η $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$ (και οι κυκλικές εναλλαγές της), οδηγούν στον ορισμό τελεστών αναβίβασης L_+ και καταβίβασης L_- . 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 δοθούν τελεστές S_x, S_y, S_z που ικανοποιούν τις:

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, [S_y, S_z] = i\hbar S_x, [S_z, S_x] = i\hbar S_y, \quad (3.4)$$

τότε οι $S_+ \equiv S_x + iS_y$ και $S_- \equiv S_x - iS_y$ δρουν πάνω στις κοινές ιδιοσυναρτήσεις $|s, m_s\rangle$ των $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ και S_z (υπενθυμίζουμε ότι $S^2|s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2|s, m_s\rangle$, $S_z|s, m_s\rangle = m_s\hbar|s, m_s\rangle$) με τον εξής τρόπο:

$$\begin{aligned} S_+|s, m_s\rangle &= \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)}|s, m_s+1\rangle, \\ S_-|s, m_s\rangle &= \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)}|s, m_s-1\rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Η απόδειξη είναι η ίδια, όπως και στην περίπτωση της τροχιακής στροφορμής. Όπως ακριβώς στην περίπτωση της τροχιακής στροφορμής, ο αριθμός m_s μπορεί να πάρει τις τιμές: $-s, -s+1, \dots, s-1, s$. Συνολικά ο αριθμός των δυνατών τιμών είναι $2s+1$, που πρέπει να είναι ακέραιος. Άρα το s μπορεί να παίρνει ακέραιες $(0, 1, 2, \dots)$ ή ημιπεριττές $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots)$ τιμές.

3.2.1 Σπιν $\frac{1}{2}$

Για $s = \frac{1}{2}$ υπάρχουν δύο ιδιοδιανύσματα, τα

$$\left|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle \equiv |+\rangle \text{ και } \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \equiv |-\rangle, \quad (3.6)$$

που ορίζουν έναν δισδιάστατο διανυσματικό χώρο. Για μια τυχαία κατάσταση σ' αυτόν το χώρο:

$$|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle. \quad (3.7)$$

Μπορούμε να αντιστοιχίσουμε το $|+\rangle$ στη στήλη $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ και το $|-\rangle$ στη στήλη $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Άρα για μια τυχαία κατάσταση βρίσκουμε:

$$|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle \rightarrow a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Αναπαράσταση τελεστών:

Κατ' αρχάς:

$$S_+|+>=0, S_+|->=\hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)-\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}+1\right)}|+>=\hbar|+>. \quad (3.9)$$

Άρα:

$$S_+ \rightarrow \begin{pmatrix} \langle +|S_+|+ \rangle & \langle +|S_+|- \rangle \\ \langle -|S_+|+ \rangle & \langle -|S_+|- \rangle \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Μπορούμε επίσης να δείξουμε ότι:

$$S_+ \rightarrow \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

άρα, τελικά:

$$S_x \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, S_y \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, S_z \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Αυτοί οι πίνακες μπορούν να εκφραστούν ως:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}, \quad (3.13)$$

όπου οι

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

λέγονται πίνακες του Pauli.

Γενικότερα μπορούμε να υπολογίσουμε τη μέση τιμή της προβολής του σπιν πάνω σε μια τυχαία κατεύθυνση $\hat{n}$ μέσω του τελεστή:

$$S_n = \hat{n} \cdot \vec{S} = n_x S_x + n_y S_y + n_z S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε τις μέσες τιμές $\langle \vec{S} \rangle$ σε μια τυχαία κατάσταση $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$:

$$\langle S_x \rangle = (a^* \ b^*) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} (a^* b + ab^*), \quad (3.16)$$

$$\langle S_y \rangle = \frac{i\hbar}{2} (ab^* - a^* b), \quad \langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (a^* a - b^* b). \quad (3.17)$$

3.2.2 Σπιν 1

Αν $s=1$, το m_s μπορεί να πάρει τις τιμές $+1, 0, -1$, με αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα τα $|+>, |0>, |->$, που μπορούν να αντιστοιχιστούν στις στήλες

$$|+> \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, |0> \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, |-> \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Η αναπαράσταση των τελεστών του σπιν θα προκύψει με τον ίδιο τρόπο, όπως στην περίπτωση $s = \frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} S_+|+> &= 0, \quad S_+|0> = \hbar\sqrt{1(1+1)-0(0+1)}|+> = \hbar\sqrt{2}|+>, \\ S_+|-> &= \hbar\sqrt{1(1+1)-(-1)(-1+1)}|0> = \hbar\sqrt{2}|0>, \end{aligned} \quad (3.18)$$

οπότε:

$$S_+ \rightarrow \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Ομοίως δείχνει κανείς ότι

$$S_- \rightarrow \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z \rightarrow \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

ενώ οι πίνακες S_x και S_y δίνονται από τις σχέσεις:

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2}, \quad S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}.$$

3.2.3 Σπιν: φυσική σημασία

Το σπιν δεν είναι ιδιοπεριστροφή ή κάποιο άλλο κλασσικό μέγεθος.

Το σπιν είναι ένας κατεξοχήν κβαντικός βαθμός ελευθερίας και δεν φέρει κάποια χωρική εξάρτηση (εξάρτηση από x, y, z). Αν $\psi(\vec{r})$ είναι το χωρικό κομμάτι της κυματοσυνάρτησης ενός ηλεκτρονίου και το $X = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ περιγράφει την κατάσταση του ως προς το σπιν, η ολική κυματοσυνάρτηση δίνεται από το τανυστικό γινόμενο

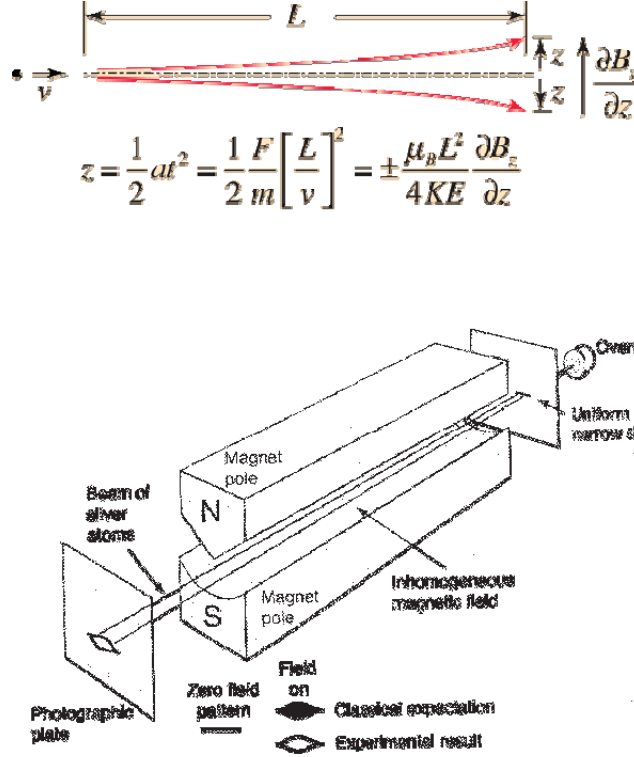
$$\Psi = \psi(\vec{r})X \Leftrightarrow |\Psi> = |\psi> |X>, \quad (3.21)$$

που δηλώνει μία απλή παράθεση από ket. Η πυκνότητα πιθανότητας για το σωματίδιο να βρίσκεται στην θέση $\vec{r}$ με προβολή m_s , δίνεται από την έκφραση:

$$\rho(\vec{r}, m_s) = |\langle \vec{r} | \psi \rangle|^2 |X(m_s)|^2. \quad (3.22)$$

3.3 Πείραμα των Stern και Gerlach

Το σπιν, ως στροφορμή, συζεύγνυται με ένα μαγνητικό πεδίο μέσω της ενέργειας αλληλεπίδρασης $U = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$, όπου: $\vec{\mu}_s = \gamma_s \vec{S}$ και το $\gamma_s = g \frac{e}{2m_e}$ είναι ο γυρομαγνητικός λόγος του σπιν. Για $\vec{B} = B\hat{z}$ βρίσκουμε: $U = -\gamma_s S_z B$. Στο πείραμα των Stern και 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 σπιν $\frac{1}{2}$.



Σχήμα 3.1: Η συσκευή των Stern και Gerlach

3.4 Σπιν $\frac{1}{2}$: χρονική εξέλιξη

Θα θέλαμε να προσδιορίσουμε την χρονική εξέλιξη μιας κατάστασης $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, όταν το σπιν βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο $\vec{B} = B\hat{n}$. Η Χαμιλτονιανή του συστήματος είναι

$$H = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\gamma_s \vec{S} \cdot \vec{B} = -\gamma_s B \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \cdot \hat{n} = -\epsilon \sigma_n, \quad (3.23)$$

$$\epsilon = \frac{\gamma \hbar B}{2}, \quad \sigma_n \equiv \vec{\sigma} \cdot \hat{n} = \begin{pmatrix} n_z & n_x - i n_y \\ n_x + i n_y & -n_z \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Είναι απλό να δεί κανείς ότι $\sigma_n^2 = I$, οπότε και $\sigma_n^{2k} = I$, $\sigma_n^{2k+1} = \sigma_n$, $\forall k \in \mathbb{N}$. Άρα ο τελεστής χρονικής εξέλιξης θα ισούται με:

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\omega t \sigma_n)^k}{k!} \quad (3.25)$$

$$= 1 + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (\omega t)^{2k}}{(2k)!} + i\sigma_n \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (\omega t)^{2k+1}}{(2k+1)!} \quad (3.26)$$

$$= \cos \omega t + i\sigma_n \sin \omega t = \begin{pmatrix} \cos \omega t + i n_z \sin \omega t & (n_y + i n_x) \sin \omega t \\ (-n_y + i n_x) \sin \omega t & \cos \omega t + i n_z \sin \omega t \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Έστω, για παράδειγμα, ότι $\hat{n} = \hat{x}$ και ότι $X(t=0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. Τότε:

$$X(t) = U(t)X(0) = \begin{pmatrix} \cos \omega t & i \sin \omega t \\ i \sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ i \sin \omega t \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Δηλαδή η κατάσταση των σπιν εκτελεί μία ταλάντωση που περιοδικά την φέρνει σε μία κατάσταση «πάνω» ή μία κατάσταση «κάτω». Η αρχή αυτής της άσκησης είναι η ίδια με την αρχή του Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού NMR και της Μαγνητικής Τομογραφίας.

3.4.1 Στροφορμή: πρόβλημα

Υπολογίστε τη μέση τιμή του L_x^4 στην κατάσταση μέγιστης προβολής Y_{ll} .

Λύση

$$\langle L_x^4 \rangle = \langle Y_{ll} | L_x^4 | Y_{ll} \rangle = \langle L_x^2 | Y_{ll} | L_x^2 | Y_{ll} \rangle. \quad (3.29)$$

Όμως:

$$L_x Y_{ll} = \frac{1}{2}(L_+ + L_-)Y_{ll} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{l(l+1) - l(l-1)}Y_{l,l-1} = \hbar\sqrt{\frac{l}{2}}Y_{l,l-1}, \quad (3.30)$$

επομένως:

$$L_x^2 Y_{ll} = \frac{1}{2}(L_+ + L_-)(L_x Y_{ll}) = \hbar\sqrt{\frac{l}{2}}\frac{1}{2}(L_+ + L_-)Y_{l,l-1} \quad (3.31)$$

$$= \hbar^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{l}{2}} [\sqrt{l(l+1) - (l-1)l}Y_{ll} + \sqrt{l(l+1) - (l-1)(l-2)}Y_{l,l-2}] \quad (3.32)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} \sqrt{\frac{l}{2}} [lY_{ll} + \sqrt{l(2l-1)}Y_{l,l-2}]. \quad (3.33)$$

Τελικά:

$$\langle L_x^4 \rangle = \langle L_x^2 | Y_{ll} | L_x^2 | Y_{ll} \rangle = \frac{\hbar^4}{4} [l^2 + l(2l-1)] = \frac{(3l^2 - l)\hbar^4}{4}. \quad (3.34)$$

3.4.2 Στροφορμή: πρόβλημα

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 ιδιοκαταστάσεις του ηλεκτρονίου; (β) Έστω τώρα ότι η σφαίρα τοποθετείται μέσα σε μαγνητικό πεδίο $\vec{B} = B\hat{z}$. Ποιές είναι οι ιδιοκαταστάσεις και οι ιδιοενέργειες; (γ) Ηλεκτρόνιο του συστήματος του προηγούμενου ερωτήματος βρίσκεται στην κατάσταση $\psi(\theta, \phi) = N \sin^2 \theta \cos 2\phi$. Ποιά είναι η πιθανότητα να βρει μια μέτρηση της θέσης το ηλεκτρόνιο στο βόρειο ημισφαίριο; (δ) Αν γίνει μέτρηση ενέργειας, ποιά είναι τα πιθανά αποτελέσματα και ποιες οι αντίστοιχες πιθανότητες;

Λύση (α) Η Χαμιλτονιανή ελεύθερου σωματιδίου με μάζα M σε τρεις διαστάσεις (χωρίς δυναμική ενέργεια) είναι:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2Mr^2}. \quad (3.35)$$

Επομένως, αν το r είναι σταθερό και ίσο με a , τότε:

$$H_0 = \frac{L^2}{2m_e a^2}, \quad (3.36)$$

όπου m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου. Οι ιδιοσυναρτήσεις είναι οι σφαιρικές αρμονικές Y_{lm} και οι ιδιοενέργειες θα είναι ίσες με:

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e a^2}. \quad (3.37)$$

Επισημαίνουμε ότι υπάρχει εκφυλισμός ως προς m , τάξης $2l+1$.

(β) Τώρα:

$$H = H_0 + U, \quad U = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B B L_z}{\hbar}, \quad (3.38)$$

που είναι ο όρος του Zeeman και $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e}$ είναι μονάδα μαγνητικής ροπής που λέγεται μαγνητόνη του Bohr. Οι ιδιοσυναρτήσεις θα είναι και πάλι οι σφαιρικές αρμονικές Y_{lm} , ενώ οι ιδιοενέργειες είναι ίσες με:

$$E_{l,m} = E_l + \mu_B B m. \quad (3.39)$$

Είναι φανερό ότι ο εκφυλισμός ως προς m αίρεται.

(γ) Η ζητούμενη πιθανότητα είναι:

$$\Pi\left(0 < \theta < \frac{\pi}{2}\right) = N^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} |\psi|^2 \sin \theta d\theta. \quad (3.40)$$

Αν θέσουμε $x = \cos \theta$, η πιθανότητα γίνεται:

$$\Pi\left(0 < \theta < \frac{\pi}{2}\right) = N^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 (1-x^2)^2 dx. \quad (3.41)$$

Πρέπει ακόμα να εξετάσουμε την κανονικοποίηση της κυματοσυνάρτησης. Η απαίτηση $\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta |\psi|^2 = 1$ δίνει:

$$N^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi (\sin^2 \theta \cos 2\phi)^2 \sin \theta d\theta = 1 \Rightarrow N^2 = \frac{16\pi}{15}. \quad (3.42)$$

Άρα:

$$\Pi\left(0 < \theta < \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2}. \quad (3.43)$$

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

$$\psi(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} a_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad a_{lm} = \langle Y_{lm} | \psi \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^* \psi \sin \theta d\theta. \quad (3.44)$$

Στην προκείμενη περίπτωση:

$$\psi = A(Y_{2,2} + Y_{2,-2}), \quad (3.45)$$

δηλαδή μετριοούνται οι $E_{2,\pm 2}$ με πιθανότητα 0.5 η κάθε μία.

3.4.3 Πρόβλημα: σπιν σε μαγνητικό πεδίο

Σωματίδιο με σπιν $\frac{1}{2}$ και γυρομαγνητικό λόγο γ βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο $\vec{B} = B\hat{z}$. 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 τη στιγμή $t = 0$, ποια είναι τα πιθανά αποτελέσματα και ποιες οι αντίστοιχες πιθανότητες; (β) Ποια είναι η κατάσταση $|X(t)\rangle$ τη χρονική στιγμή $t > 0$;

Λύση (α) Κατ' αρχάς πρέπει να κανονικοποιήσουμε την $|X(0)\rangle$:

$$\langle X(0) | X(0) \rangle = 1 \Rightarrow N^2(|1+2i|^2 + 2^2) = 1 \Rightarrow N = \frac{1}{3},$$

άρα: $|X(0)\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1+2i}{3} \\ \frac{2}{3} \end{pmatrix}$. Οι ιδιοκαταστάσεις της Χαμιλτονιανής είναι οι

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.46)$$

με ιδιοενέργειες $\mp \frac{\gamma\hbar B}{2}$. Και βέβαια:

$$|X(0)\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle, \quad a = \frac{1+2i}{3}, \quad b = \frac{2}{3}. \quad (3.47)$$

Άρα, τη στιγμή $t = 0$, μπορούμε να μετρήσουμε ενέργεια $E_+ = -\frac{\gamma\hbar B}{2}$ με πιθανότητα $|a|^2 = \frac{5}{9}$ και ενέργεια $E_- = +\frac{\gamma\hbar B}{2}$ με πιθανότητα $|b|^2 = \frac{4}{9}$.

(β) Η κατάσταση τη χρονική στιγμή $t > 0$ είναι η

$$|X(t)\rangle = ae^{-iE_+t/\hbar}|+\rangle + be^{-iE_-t/\hbar}|-\rangle. \quad (3.48)$$

3.5 Άθροιση στροφορμών

Ξεκινάμε με το απλό παράδειγμα άθροισης δύο σπιν $\frac{1}{2}$:

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \Rightarrow S_z = S_{1z} + S_{2z}, \quad (3.49)$$

όπου

$$[\vec{S}_1, \vec{S}_2] = 0, \quad [S_{Ak}, S_{Al}] = i\hbar\epsilon_{klm}S_{Am}, \quad k, l, m = 1, 2, 3, \quad A = 1, 2, \quad (3.50)$$

$$[S_k, S_l] = i\hbar\epsilon_{klm}S_m. \quad (3.51)$$

Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές των $\vec{S}^2$ και S_z :

$$\vec{S}^2|s, M\rangle = s(s+1)\hbar^2|s, M\rangle, \quad S_z|s, M\rangle = M\hbar|s, M\rangle. \quad (3.52)$$

Ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές των S_{1z} και S_{2z} :

$$S_{1z}|m_1, m_2\rangle = m_1\hbar|m_1, m_2\rangle, \quad S_{2z}|m_1, m_2\rangle = m_2\hbar|m_1, m_2\rangle. \quad (3.53)$$

Αν $|m_1, m_2\rangle = |+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \equiv |++\rangle$, τότε το μόνο δυνατό M είναι το $m_1 + m_2 = 1$, που ανήκει στο $s = 1$:

$$|s = 1, M = +1\rangle = |++\rangle. \quad (3.54)$$

Δρούμε με το

$$S_- \equiv S_{1-} + S_{2-} \quad (3.55)$$

και στα δύο μέλη της ισότητας (3.54):

$$S_-|s = 1, M = +1\rangle = S_{1-}|m_1 = +\frac{1}{2}, m_2 = +\frac{1}{2}\rangle + S_{2-}|m_1 = +\frac{1}{2}, m_2 = +\frac{1}{2}\rangle \quad (3.56)$$

$$\sqrt{2}\hbar|s = 1, M = 0\rangle = |m_1 = +\frac{1}{2}, m_2 = -\frac{1}{2}\rangle + |m_1 = -\frac{1}{2}, m_2 = +\frac{1}{2}\rangle, \quad (3.57)$$

τελικά:

$$|s = 1, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+-\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-+\rangle. \quad (3.58)$$

Συνεχίζουμε την ίδια πορεία, οπότε προκύπτει:

$$|s = 1, M = -1 \rangle = | - - \rangle. \quad (3.59)$$

Μ' αυτή τη διαδικασία προσδιορίσαμε όλες τις καταστάσεις της πολλαπλότητας με $s = 1$, αυτές που αντιστοιχούν σε $M = -1, 0, +1$. Δεν μπορούμε να εξερευνήσουμε άλλη τιμή του s , γιατί η δράση των $S_{\pm}$ δεν μπορεί να αλλάξει την ολική στροφορμή, αλλά μόνο την τρίτη προβολή. Για να προσδιορίσουμε την $|s = 0, M = 0 \rangle$ χρησιμοποιούμε την ιδιότητά της ότι είναι ορθογώνια προς την $|s = 1, M = 0 \rangle$: $\langle s = 1, M = 0 | s = 0, M = 0 \rangle = 0$. Αν αντικαταστήσουμε τις εκφράσεις: $\langle s = 1, M = 0 | = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle + - | + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle - + |$ και $|s = 0, M = 0 \rangle = c_1 | + - \rangle + c_2 | - + \rangle$ προκύπτει η ισότητα:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \langle + - | + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle - + | \right) (c_1 | + - \rangle + c_2 | - + \rangle) = 0 \Rightarrow c_2 = -c_1. \quad (3.60)$$

Επιλέγοντας τα c_1 και c_2 να είναι πραγματικά (και βέβαια να ικανοποιούν την $c_1^2 + c_2^2 = 1$) βρίσκουμε ότι: $c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, οπότε:

$$|s = 0, M = 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} | + - \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} | - + \rangle. \quad (3.61)$$

Οι συντελεστές, π.χ., $\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$, που εμφανίζονται στις προηγούμενες σχέσεις, είναι οι πρώτες εμφανίσεις των λεγόμενων συντελεστών των Clebsch και Gordan.

3.5.1 Γενική θεωρία

Γενικά θέλουμε να επεξεργαστούμε την άθροιση δύο στροφορμών, που μετατίθενται μεταξύ τους, των $\vec{J}_1$ και $\vec{J}_2$:

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \quad (3.62)$$

Τα $\vec{J}_1^2$ και $\vec{J}_2^2$ μετατίθενται με δύο σύνολα τελεστών, τα

$$\{J_{1z}, J_{2z}\} \quad (3.63)$$

και

$$\{\vec{J}^2, J_z\}. \quad (3.64)$$

Όμως τα δύο αυτά σύνολα δεν μετατίθενται μεταξύ τους. Ένα παράδειγμα είναι ο μεταθέτης του $\vec{J}^2$ με τον J_{1z} :

$$[\vec{J}^2, J_{1z}] = [\vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2, J_{1z}] = 2[\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2, J_{1z}] \quad (3.65)$$

$$= 2J_{2x}[J_{1x}, J_{1z}] + 2J_{2y}[J_{1y}, J_{1z}] = -2i\hbar J_{2x}J_{1y} + 2i\hbar J_{2y}J_{1x} \neq 0. \quad (3.66)$$

Μπορούμε να επιλέξουμε βάσεις που να είναι ταυτόχρονα ιδιοδιανύσματα:

είτε των

$$\{\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z}\}, \quad (3.67)$$

που θα τη συμβολίζουμε ως:

$$|(J_1 J_2) m_1 m_2 \rangle \equiv |m_1 m_2 \rangle, \quad (3.68)$$

είτε των

$$\{\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, \vec{J}^2, J_z\}, \quad (3.69)$$

που θα τη συμβολίζουμε ως:

$$|(J_1 J_2) JM \rangle \equiv |JM \rangle. \quad (3.70)$$

Για την πρώτη βάση:

$$J_{1z}|J_1, J_2, m_1, m_2 \rangle = m_1 \hbar |J_1, J_2, m_1, m_2 \rangle, \quad (3.71)$$

$$J_{2z}|J_1, J_2, m_1, m_2 \rangle = m_2 \hbar |J_1, J_2, m_1, m_2 \rangle, \quad (3.72)$$

ενώ για τη δεύτερη:

$$\vec{J}^2|J_1, J_2, J, m \rangle = J(J+1)\hbar^2|J_1, J_2, J, m \rangle, \quad (3.73)$$

$$J_z|J_1, J_2, J, M \rangle = M\hbar|J_1, J_2, J, M \rangle. \quad (3.74)$$

Θεωρούμε τον μοναδιαίο μετασχηματισμό που συσχετίζει τις δύο βάσεις:

$$|J, M \rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{+j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{+j_2} |m_1, m_2 \rangle \langle m_1, m_2 | J, M \rangle. \quad (3.75)$$

Φυσικά και:

$$|m_1, m_2 \rangle = \sum_{J=|J_1-J_2|}^{J_1+J_2} \sum_{M=-J}^{+J} |J, M \rangle \langle J, M | m_1, m_2 \rangle. \quad (3.76)$$

Θα δικαιολογήσουμε στη συνέχεια γιατί το άθροισμα ως προς J έχει τα όρια που αναγράφονται, καθώς και διάφορες άλλες ιδιότητες. Οι παραστάσεις

$$\langle m_1, m_2 | J, M \rangle, \quad \langle J, M | m_1, m_2 \rangle \quad (3.77)$$

ονομάζονται συντελεστές των Clebsch και Gordan. Τα δύο αναπτύγματα της κάθε βάσης συναρτήσει της άλλης μπορούν να θεωρηθούν ως εκφράσεις των «αναλύσεων της μονάδας»:

$$\sum_{m_1=-J_1}^{+J_1} \sum_{m_2=-J_2}^{+J_2} |m_1, m_2 \rangle \langle m_1, m_2| = 1, \quad \sum_{J=|J_1-J_2|}^{J_1+J_2} \sum_{M=-J}^{+J} |J, M \rangle \langle J, M| = 1. \quad (3.78)$$

3.5.2 Ιδιότητες

(α) Η σχέση

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \quad (3.79)$$

συνεπάγεται τις:

$$J_z = J_{1z} + J_{2z} \Rightarrow J_z |Jm \rangle = (J_{1z} + J_{2z}) |Jm \rangle \quad (3.80)$$

$$\Rightarrow \langle m_1 m_2 | J_z | JM \rangle = \langle m_1 m_2 | J_{1z} | JM \rangle + \langle m_1 m_2 | J_{2z} | JM \rangle \quad (3.81)$$

$$\Rightarrow M\hbar = m_1\hbar + m_2\hbar \Rightarrow M = m_1 + m_2. \quad (3.82)$$

(β) Ισχύει η ανισότητα:

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2. \quad (3.83)$$

Πολύ εύκολα μπορεί κανείς να υπολογίσει τον αριθμό των στοιχείων της βάσης $|J, M \rangle$, αν το J υπακούει αυτήν την ανισότητα. Πράγματι, για δεδομένο J , υπάρχουν $2J+1$ ανεξάρτητες καταστάσεις, οπότε οι συνολικές καταστάσεις είναι (χωρίς βλάβη της γενικότητας υποθέτουμε ότι $J_1 \geq J_2 \Rightarrow |J_1 - J_2| = J_1 - J_2$):

$$\sum_{J_1-J_2}^{J_1+J_2} (2J+1) = \sum_{J=1}^{J_1+J_2} (2J+1) - \sum_{J=1}^{J_1-J_2-1} (2J+1) \quad (3.84)$$

$$= 2 \left[\frac{(J_1 + J_2)(J_1 + J_2 + 1)}{2} \right] + (J_1 + J_2) \quad (3.85)$$

$$- 2 \left[\frac{(J_1 - J_2 - 1)((J_1 - J_2 - 1) + 1)}{2} \right] - (J_1 - J_2 - 1) \quad (3.86)$$

$$= (2J_1 + 1)(2J_2 + 1). \quad (3.87)$$

Αυτός είναι προφανώς και ο αριθμός των στοιχείων της βάσης $|m_1 m_2\rangle$, οπότε φαίνεται ότι τα όρια $J_1 - J_2$, $J_1 + J_2$ της άθροισης στα J είναι σωστά.

(γ) Οι συντελεστές των Clebsch και Gordan επιλέγονται να είναι πραγματικοί αριθμοί, οπότε:

$$\langle m_1, m_2 | J, M \rangle = \langle J, M | m_1, m_2 \rangle. \quad (3.88)$$

(δ) Ισχύουν οι ισότητες:

$$\sum_{m_1=-J_1}^{+J_1} \sum_{m_2=-J_2}^{+J_2} \langle m_1, m_2 | J', M' \rangle \langle m_1, m_2 | J, M \rangle = \delta_{J' J} \delta_{M' M}, \quad (3.89)$$

$$\sum_{J=|J_1-J_2|}^{J_1+J_2} \sum_{M=-J}^{+J} \langle m_1, m_2 | J, M \rangle \langle m'_1, m'_2 | J, M \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}. \quad (3.90)$$

Ειδικότερα, αν $J = J'$ και $M = M'$, προκύπτει η **σχέση κανονικοποίησης**:

$$\sum_{m_1=-J_1}^{+J_1} \sum_{m_2=-J_2}^{+J_2} |\langle m_1, m_2 | J, m \rangle|^2 = 1. \quad (3.91)$$

(ε) Οι σχέσεις

$$J_{\pm} = J_{1\pm} + J_{2\pm} \quad (3.92)$$

συνεπάγονται:

$$J_{\pm} |J, M\rangle = (J_{1\pm} + J_{2\pm}) \sum_{m'_1, m'_2} |m'_1, m'_2\rangle \langle m'_1, m'_2 | J, M \rangle \quad (3.93)$$

$$\Rightarrow \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)} |J, M \pm 1\rangle \quad (3.94)$$

$$= \sum_{m'_1, m'_2} \left[\sqrt{(J_1 \mp m_1)(J_1 \pm m_1 + 1)} |m'_1 \pm 1, m'_2\rangle \right. \quad (3.95)$$

$$\left. + \sqrt{(J_2 \mp m_2)(J_2 \pm m_2 + 1)} |m'_1, m'_2 \pm 1\rangle \right] \langle m'_1, m'_2 | J, M \rangle, \quad (3.96)$$

η οποία τελικά καταλήγει στην:

$$\sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)} \langle m_1, m_2 | J, M \pm 1 \rangle \quad (3.97)$$

$$= \left[\sqrt{(J_1 \mp m_1)(J_1 \pm m_1 + 1)} \langle m_1 \mp 1, m_2 | J, M \rangle \right. \quad (3.98)$$

$$\left. + \sqrt{(J_2 \mp m_2)(J_2 \pm m_2 + 1)} \langle m_1, m_2 \pm 1 | J, M \rangle \right]. \quad (3.99)$$

Φυσικά πρέπει να ισχύει: $m_1 + m_2 = M \pm 1$, και όχι $m_1 + m_2 = M$, γιατί οι ιδιοτιμές έχουν μετακινηθεί κατά ένα.

Αυτές οι ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των συντελεστών των Clebsch και Gordan. Παρ' όλ' αυτά είναι πρακτικότερο να χρησιμοποιήσει κανείς ένα απλούστερο σχήμα, που ακολουθεί παράλληλη πορεία με την άθροιση των δύο σπιν $\frac{1}{2}$, με την οποία ξεκινήσαμε την όλη συζήτηση. Ο αλγόριθμος περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

3.5.3 Υπολογισμός των συντελεστών των Clebsch και Gordan

Θα εξηγήσουμε τη μέθοδο μ' ένα παράδειγμα. Έστω ότι θέλουμε να αθροίσουμε δύο στροφορμές ίσες με ένα: $J^{(1)} = 1, J^{(2)} = 1$.

(α) Οι δυνατές τιμές της ολικής στροφορμής θα είναι οι $|J_1 - J_2| = 0, 1$ και $J_1 + J_2 = 2$. Το μέγιστο $m = +2$ αντιστοιχεί στο άθροισμα των μέγιστων $m_1 = +1$ και $m_2 = +1$.

(β) Αυτή η τιμή του m αντιστοιχεί στο μέγιστο J , δηλαδή στο $J = 2$. Άρα το πρώτο βήμα είναι:

$$|2, +2\rangle = | +1, +1\rangle. \quad (3.100)$$

Το ket στο αριστερό μέλος αντιστοιχεί στο $J = 2$ (επίτηδες δεν έχουμε βάλει πρόσημο) και $m = +2$, ενώ το ket στο δεξιό μέλος αντιστοιχεί στα $m_1 = +1, m_2 = +1$ (και έχουμε βάλει τα πρόσημα, εν μέρει για να τονίσουμε ότι πρόκειται για τιμές της τρίτης προβολής, που δέχεται και πρόσημο).

(γ) Ξεκινάμε να κατασκευάσουμε την μη αναγώγιμη αναπαράσταση που αντιστοιχεί στο $J = 2$. Αυτό γίνεται μέσω της δράσης του τελεστή $J_- = J_-^{(1)} + J_-^{(2)}$. Π.χ.

$$J_- |2, +2\rangle = (J_-^{(1)} + J_-^{(2)}) | +1, +1\rangle \quad (3.101)$$

$$\Rightarrow |2, +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |0, +1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} | +1, 0\rangle. \quad (3.102)$$

Παρατηρούμε ότι η τιμή του $m = +1$ ισούται πάντα με το άθροισμα των τιμών των m_1 και m_2 : $(+1) + 0$ είτε $0 + (+1)$. Συνεχίζουμε δρώντας στα δύο μέλη της (3.102) με τον ίδιο τελεστή:

$$J_- |2, +1\rangle = (J_-^{(1)} + J_-^{(2)}) \left[\frac{1}{\sqrt{2}} |0, +1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} | +1, 0\rangle \right], \quad (3.103)$$

δηλαδή:

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} [| +1, -1\rangle + 2|0, 0\rangle + | -1, +1\rangle]. \quad (3.104)$$

Συνεχίζουμε δρώντας στην τελευταία ισότητα, με αποτέλεσμα:

$$|2, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|0, -1\rangle + | -1, 0\rangle]. \quad (3.105)$$

Σ' αυτό το σημείο θα αναφέρουμε μια ισότητα που ισχύει για τους συντελεστές των Clebsch και Gordan:

$$\langle J, M | m_1, m_2 \rangle = (-1)^{J_1+J_2-J} \langle J, -M | -m_1, -m_2 \rangle. \quad (3.106)$$

Αυτή η ισότητα θα μας επέτρεπε να βρούμε την τελευταία ισότητα ξεκινώντας από την (3.102). Δρώντας μια τελευταία φορά:

$$|2, -2\rangle = | -1, -1\rangle. \quad (3.107)$$

(δ) Οι καταστάσεις που μόλις προσδιορίσαμε έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό: την κοινή τιμή της ολικής στροφορμής $J = 2$. Είναι φυσικό, γιατί η δράση των J_- , $J_-^{(1)}$, $J_-^{(2)}$ δεν μπορεί να αλλάξει την ολική στροφορμή. Για να μεταβούμε στην αμέσως μικρότερη τιμή της στροφορμής, δηλαδή στην $J = 1$, εκμεταλλευόμαστε το γεγονός ότι αυτή πρέπει να είναι ορθογώνια προς τις καταστάσεις με $J = 2$. Θεωρούμε το εσωτερικό γινόμενο $\langle 2, +1 | 1, +1 \rangle$, το οποίο θα απαιτήσουμε να μηδενιστεί. Το $|1, +1\rangle$ μπορεί να γραφτεί ως υπέρθεση των $| +1, 0\rangle$ και $|0, +1\rangle$, αφού τα m_1, m_2 πρέπει να δίνουν άθροισμα το $M = +1$. Άρα:

$$|1, +1\rangle = a | +1, 0\rangle + b |0, +1\rangle \quad (3.108)$$

και η συνθήκη ορθογωνιότητας δίνει:

$$\langle 2, +1|1, +1 \rangle = 0 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle 0, +1| + \langle 0, +1|)(a|+1, 0 \rangle + b|0, +1 \rangle) = 0 \quad (3.109)$$

$$\Rightarrow b = -a = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (3.110)$$

Τελικά:

$$|1, +1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1, 0 \rangle - |0, +1 \rangle) \quad (3.111)$$

(ε) Στη συνέχεια, η δράση των τελεστών J_- θα δώσει τις υπόλοιπες καταστάσεις της μη αναγώγιμης αναπαράστασης με $J = 1$. Οι πράξεις ακολουθούν.

$$J_-|1, +1 \rangle = (J_-^{(1)} + J_-^{(2)})\frac{1}{\sqrt{2}}(|+1, 0 \rangle - |0, +1 \rangle) \quad (3.112)$$

$$\Rightarrow |1, 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1, -1 \rangle - |-1, +1 \rangle) \quad (3.113)$$

και

$$J_-|1, 0 \rangle = (J_-^{(1)} + J_-^{(2)})\frac{1}{\sqrt{2}}(|+1, -1 \rangle - |-1, +1 \rangle) \quad (3.114)$$

$$\Rightarrow |1, -1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0, -1 \rangle - |-1, 0 \rangle). \quad (3.115)$$

(στ) Τέλος, για να προσδιορίσουμε την πολλαπλότητα με $J = 0$, γράφουμε:

$$|J = 0, m = 0 \rangle = c|+1, -1 \rangle + d|0, 0 \rangle + f|-1, +1 \rangle \quad (3.116)$$

και απαιτούμε δύο συνθήκες ορθογωνιότητας τις:

$$\langle J = 2, m = 0|J = 0, m = 0 \rangle = 0 \quad (3.117)$$

και:

$$\langle J = 1, m = 0|J = 0, m = 0 \rangle = 0. \quad (3.118)$$

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, έχουμε θεωρήσει την ίδια τιμή του m και στους δύο παράγοντες του εσωτερικού γινομένου. Αν είχαμε θεωρήσει διαφορετική τιμή, το εσωτερικό γινόμενο θα μηδενιζόταν για άλλους λόγους, οπότε δεν θα παίρναμε την πληροφορία που ζητάμε. Αντικαθιστώντας στις δύο σχέσεις ορθογωνιότητας θα βρούμε:

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(\langle +1, -1| + 2\langle 0, 0| + \langle -1, +1|)(c|+1, -1 \rangle + d|0, 0 \rangle + f|-1, +1 \rangle) = 0 \quad (3.119)$$

$$+d|0, 0 \rangle + f|-1, +1 \rangle) = 0 \quad (3.120)$$

$$\Rightarrow c + 2d + f = 0, \quad (3.121)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle +1, -1| - \langle -1, +1|)(c|+1, -1 \rangle + d|0, 0 \rangle + f|-1, +1 \rangle) = 0 \quad (3.122)$$

$$\Rightarrow c - f = 0. \quad (3.123)$$

Αυτές οι δύο εξισώσεις, μαζί με την

$$c^2 + d^2 + f^2 = 1 \quad (3.124)$$

(έχουμε υποθέσει ότι οι συντελεστές είναι πραγματικοί αριθμοί) δίνουν τη λύση:

$$|J = 0, m = 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|+1, -1 \rangle - |0, 0 \rangle + |-1, +1 \rangle). \quad (3.125)$$

3.6 Μια πολύ χρήσιμη εφαρμογή

Θα βρούμε το ανάπτυγμα σε καταστάσεις $|m_1, m_2\rangle$ στην περίπτωση που αθροίζονται οι στροφορμές $J_1 = l$ (ακέραιος, παριστάνει τροχιακή στροφορμή) και $J_2 = \frac{1}{2}$ (παριστάνει σπιν). Είναι πολύ συχνή περίπτωση κατά την ανάλυση ατόμων, όπου πρέπει να προστεθεί η τροχιακή στροφορμή και το σπιν, ώστε να προκύψει η ολική στροφορμή και η τρίτη προβολή της. Η ολική στροφορμή μπορεί να πάρει μόνο δύο τιμές: την $J_1 + J_2 = l + \frac{1}{2}$ και την $J_1 - J_2 = l - \frac{1}{2}$. (Δεν θεωρούμε την απλή ειδική περίπτωση $l = 0$, στην οποία μόνο η πρώτη περίπτωση εμφανίζεται). Κατά τα γνωστά:

$$|J = l + \frac{1}{2}, M = l + \frac{1}{2}\rangle = |l, +\frac{1}{2}\rangle \quad (3.126)$$

$$\Rightarrow J_- |J = l + \frac{1}{2}, M = l + \frac{1}{2}\rangle = (J_-^{(1)} + J_-^{(2)}) |l, +\frac{1}{2}\rangle \quad (3.127)$$

$$\Rightarrow J_- |J = l + \frac{1}{2}, M = l + \frac{1}{2}\rangle = (L_- + S_-) |l, +\frac{1}{2}\rangle \quad (3.128)$$

Το τελικό αποτέλεσμα είναι το εξής:

$$\begin{aligned} & \left| J = l + \frac{1}{2}, M = m + \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} \left| m_l = m, m_s = +\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} \left| m_l = m+1, m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.129)$$

$$\begin{aligned} & \left| J = l - \frac{1}{2}, M = m + \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} \left| m_l = m, m_s = +\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} \left| m_l = m+1, m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.130)$$

Στο χώρο των θέσεων τα αριστερά μέλη δίνονται από τις εκφράσεις:

$$\mathcal{Y}_l^{J=l+\frac{1}{2}, M=m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_l^m(\theta, \phi) X_+ + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_l^{m+1}(\theta, \phi) X_- \quad (3.131)$$

$$\mathcal{Y}_l^{J=l-\frac{1}{2}, M=m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_l^m(\theta, \phi) X_+ - \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_l^{m+1}(\theta, \phi) X_- \quad (3.132)$$

Αν λάβουμε υπόψη τις εκφράσεις

$$X_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad X_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.133)$$

αυτές οι σχέσεις μπορούν να πάρουν και τη μορφή:

$$\mathcal{Y}_l^{J=l+\frac{1}{2}, M=m+\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_l^m(\theta, \phi) \\ \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_l^{m+1}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (3.134)$$

$$\mathcal{Y}_l^{J=l-\frac{1}{2}, M=m+\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_l^m(\theta, \phi) \\ -\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_l^{m+1}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (3.135)$$

Αυτές είναι οι σχέσεις που εκφράζουν τις στροφορμές στη βάση $|J, M\rangle$ και αυτό είναι απαραίτητο, π.χ., όταν αναλύει κανείς τη ζεύξη σπιν και τροχιάς, γιατί, σ' αυτήν την περίπτωση, η τροχιακή

στροφορμή και το σπιν δεν διατηρούνται χωριστά, ενώ διατηρείται η ολική στροφορμή. Οι ιδιοκαταστάσεις των $\vec{J}^2$ και J_z είναι εξαιρετικά χρήσιμες και ονομάζονται **σπινοριακές σφαιρικές αρμονικές**. Αφού αυτές οι καταστάσεις είναι ιδιοσυναρτήσεις των $\vec{J}^2$, $\vec{L}^2$, $\vec{S}^2$ και J_z , θα είναι και ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή $\vec{L} \cdot \vec{S}$, που είναι ο βασικός τελεστής που εμφανίζεται στην αλληλεπίδραση σπιν και τροχιάς. Οι ιδιοτιμές μπορούν να προσδιοριστούν απλά:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2), \quad (3.136)$$

άρα οι ιδιοτιμές είναι ίσες με:

$$\frac{\hbar^2}{2} \left(J(J+1) - L(L+1) - \frac{3}{4} \right), \quad (3.137)$$

δηλαδή παίρνουν τις τιμές $\frac{\hbar^2}{2}$ για $J = l + \frac{1}{2}$ και $-\frac{(l+1)\hbar^2}{2}$ για $J = l - \frac{1}{2}$.

3.6.1 Πρόβλημα: σπιν

Η αλληλεπίδραση υπέρλεπτης υφής μεταξύ του ηλεκτρονίου και του πρωτονίου ενός ατόμου του υδρογόνου περιγράφεται από τη Χαμιλτονιανή $H_{v\pi} = \lambda \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e$. Οι μαγνητικές ροπές των δύο σωματιδίων είναι ίσες με $a\vec{S}_p$ και $b\vec{S}_e$. Έστω ότι ένα άτομο του υδρογόνου βρίσκεται σε ομογενές μαγνητικό πεδίο $\vec{B} = B\hat{z}$ και το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το τροχιακό $1s$. Έστω ακόμη ότι γι' αυτό το σύστημα λαμβάνουμε υπόψη μόνο τις αλληλεπιδράσεις που περιγράφηκαν παραπάνω, δηλαδή αγνοούμε την αλληλεπίδραση του Coulomb. (α) Βρείτε τις ιδιοενέργειες του συστήματος και σχεδιάστε τις ως συνάρτηση του B . (β) Ποιές είναι οι ιδιοκαταστάσεις (στον χώρο των σπιν) του συστήματος, όταν $B = 0$ και ποιες στην περίπτωση $\lambda = 0$;

Λύση Υπενθυμίζουμε ότι: $S_x = \frac{S_+ + S_-}{2}$, $S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}$, οπότε η Χαμιλτονιανή γράφεται με τη μορφή:

$$H = (a\vec{S}_p + b\vec{S}_e) \cdot \vec{B} + \lambda \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e = (aS_{pz} + bS_{ez})B + \lambda \left[S_{pz}S_{ez} + \frac{1}{2}(S_{p+}S_{e-} + S_{p-}S_{e+}) \right]. \quad (3.138)$$

Υπενθυμίζουμε τις σχέσεις: $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} \rightarrow \frac{1}{2}\vec{\sigma}$, όπου στο δεύτερο βήμα χρησιμοποιήσαμε ατομικές μονάδες, όπου: $\hbar = 1$. Αν χρησιμοποιήσουμε τη βάση των κυματοσυναρτήσεων:

$$|\psi_1\rangle = |++\rangle, |\psi_2\rangle = |+-\rangle, |\psi_3\rangle = |-+\rangle, |\psi_4\rangle = |--\rangle, \quad (3.139)$$

θα βρούμε την αναπαράσταση της Χαμιλτονιανής με πίνακα ως εξής:

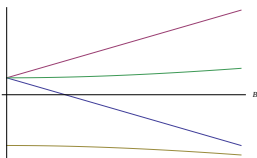
$$H \rightarrow \begin{bmatrix} \frac{(a+b)B}{2} + \frac{\lambda}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{(a-b)B}{2} - \frac{\lambda}{4} & \frac{\lambda}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\lambda}{2} & -\frac{(a-b)B}{2} - \frac{\lambda}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{(a+b)B}{2} + \frac{\lambda}{4} \end{bmatrix}. \quad (3.140)$$

Οι ιδιοτιμές ενέργειας είναι οι εξής:

$$-\frac{(a+b)B}{2} + \frac{\lambda}{4}, \frac{(a+b)B}{2} + \frac{\lambda}{4}, \frac{1}{4} \left[-\lambda - 2\sqrt{(a-b)^2 B^2 + \lambda^2} \right], \frac{1}{4} \left[-\lambda + 2\sqrt{(a-b)^2 B^2 + \lambda^2} \right] \quad (3.141)$$

Η γραφική παράσταση απεικονίζεται στο σχήμα 3.6.1.

(β) Για $B = 0$ οι ιδιοκαταστάσεις είναι αυτές της ολικής στροφορμής $\vec{S}_p + \vec{S}_e$. Για $\lambda = 0$ οι ιδιοκαταστάσεις είναι οι $|\psi_k\rangle$.



Σχήμα 3.2: Ιδιοτιμές ενέργειας συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου.

3.6.2 Πρόβλημα: αλληλεπίδραση σπιν και τροχιάς

Σε ηλεκτρόνιο τροχιακού d ασκείται επί πλέον η αλληλεπίδραση σπιν και τροχιάς $V = \Delta \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{\hbar^2}$. Δείξτε ότι η στάθμη E_d διασπάται σε δύο νέες στάθμες και βρείτε τις ενέργειές τους.

Λύση Υπενθυμίζουμε ότι: $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$, οπότε, αν $|JM\rangle$ είναι οι (κοινές) ιδιοκαταστάσεις των J^2 και J_z , όπου $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, τότε οι $|JM\rangle$ είναι ιδιοκαταστάσεις και της $H_0 + V$ με ιδιοενέργειες

$$E_J = E_d + \frac{1}{2}\Delta[J(J+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (3.142)$$

Με $l = 2$ και $s = \frac{1}{2}$ βρίσκουμε τα πιθανά $J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ και

$$E_{J1} = E_d + \Delta, \quad E_{J2} = E_d - \frac{3}{2}\Delta. \quad (3.143)$$

Κεφάλαιο 4

ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

4.1 Χημικός δεσμός

Θα ξεκινήσουμε από το απλούστερο άτομο, δηλαδή το άτομο του υδρογόνου και θα μελετήσουμε πώς είναι δυνατόν να σχηματιστεί μόριο υδρογόνου από τα δύο άτομα όταν πλησιάσουν. Θεωρούμε ότι τα ηλεκτρόνια και των δύο βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση ψ_{100} . Συγκεκριμένα η (χωρική) κυματοσυνάρτηση του ατόμου A, με διάνυσμα θέσης $\vec{R}_A$, θα ισούται με

$$s^A \equiv \psi_{100}(\vec{r} - \vec{R}_A)$$

και παρόμοια, για το άλλο άτομο B:

$$s^B \equiv \psi_{100}(\vec{r} - \vec{R}_B).$$

Φυσικά τα σπιν πρέπει να είναι αντίθετα, δηλαδή στην κατάσταση singlet, που είναι αντισυμμετρική, μια και το χωρικό κομμάτι $s^A s^B$ είναι συμμετρικό, αλλά η ολική κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι αντισυμμετρική.

Αν τα δύο άτομα βρίσκονται μακριά το ένα από το άλλο και δεν αλληλεπιδρούν, οι εξισώσεις που τα διέπουν είναι οι:

$$H_0^A s^A = E_0 s^A, \quad H_0^B s^B = E_0 s^B, \quad (4.1)$$

ή, αλλιώς:

$$\langle s^A | H_0 | s^A \rangle = E_0, \quad \langle s^A | H_0 | s^B \rangle = 0, \quad \langle s^B | H_0 | s^A \rangle = 0, \quad \langle s^B | H_0 | s^B \rangle = E_0. \quad (4.2)$$

Οι ιδιοτιμές E_0 είναι, βέβαια, οι ίδιες, αφού η μόνη διαφορά των δύο ατόμων σ' αυτήν την περίπτωση είναι η θέση τους και δεν υπάρχει πουθενά εξωτερικό πεδίο, αλλά μόνο το πεδίο Coulomb της κάθε μιας. Μπορούμε να γράψουμε όλες τις εξισώσεις με τη χρήση πινάκων ως εξής:

$$H \rightarrow \begin{bmatrix} \langle s^A | H_0 | s^A \rangle & \langle s^A | H_0 | s^B \rangle \\ \langle s^B | H_0 | s^A \rangle & \langle s^B | H_0 | s^B \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{bmatrix}. \quad (4.3)$$

Δηλαδή η αναπαράσταση της Χαμιλτονιανής σ' αυτήν την περίπτωση είναι διαγώνιος πίνακας.

Αν, τώρα, τα δύο άτομα πλησιάσουν και αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους, θα αναδυθούν και μη διαγώνιοι όροι, δηλαδή η αναπαράσταση της Χαμιλτονιανής θα γίνει:

$$H \rightarrow \begin{bmatrix} \langle s^A | H | s^A \rangle & \langle s^A | H | s^B \rangle \\ \langle s^B | H | s^A \rangle & \langle s^B | H | s^B \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_0 & \Delta \\ \Delta & E_0 \end{bmatrix}. \quad (4.4)$$

Οι (αρνητικές) ποσότητες Δ μπορούν να επιλεγούν πραγματικές και κωδικοποιούν την αλληλεπίδραση των δύο ατόμων, δηλαδή εξαρτώνται άμεσα από την ισχύ της αλληλεπίδρασης.

Αν θεωρήσουμε από την εξίσωση

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.5)$$

και γράψουμε την κυματοσυνάρτηση Ψ ως υπέρθεση των s^A και s^B , η εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως:

$$H(c_A s^A + c_B s^B) = E(c_A s^A + c_B s^B). \quad (4.6)$$

πολλαπλασιάζοντας από αριστερά με s^A και s^B , καταλήγουμε σε σύστημα δύο εξισώσεων:

$$(H_{AA} - E)c^A + H_{AB}c^B = 0, \quad H_{BA}c^A + (H_{BB} - E)c^B = 0, \quad (4.7)$$

όπου:

$$H_{AA} = (s^A, H s^A) = E_0, \quad H_{AB} = (s^A, H s^B) = \Delta, \quad (4.8)$$

$$H_{BA} = (s^B, H s^A) = \Delta, \quad H_{BB} = (s^B, H s^B) = E_0. \quad (4.9)$$

Διαγωνοποιώντας τον πίνακα προκύπτουν τα (κανονικοποιημένα) ιδιοδιανύσματα και οι ιδιοτιμές:

$$H\vec{c} = E\vec{c} \Rightarrow \begin{bmatrix} E_0 & \Delta \\ \Delta & E_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c^A \\ c^B \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c^A \\ c^B \end{bmatrix}. \quad (4.10)$$

Υπάρχουν δύο λύσεις, η συμμετρική (δεσμική) και η αντισυμμετρική (αντιδεσμική) περίπτωση:

$$E = E_S = E_0 - |\Delta|, \quad \vec{c}_S = \begin{bmatrix} c_S^A \\ c_S^B \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (4.11)$$

$$E = E_A = E_0 + |\Delta|, \quad \vec{c}_A = \begin{bmatrix} c_A^A \\ c_A^B \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}. \quad (4.12)$$

Οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις είναι:

$$\Psi_S = \frac{s^A + s^B}{\sqrt{2 + 2S}}, \quad \Psi_A = \frac{s^A - s^B}{\sqrt{2 - 2S}}, \quad S = \langle s^A | s^B \rangle = \langle s^B | s^A \rangle \in \mathbb{R}. \quad (4.13)$$

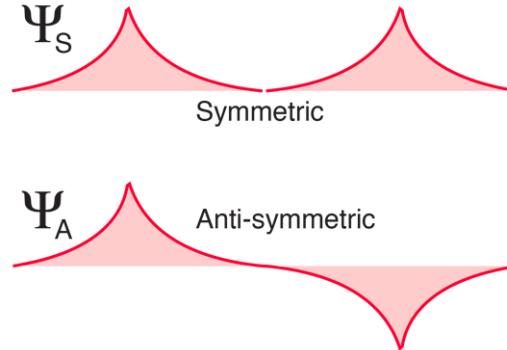
Παρατήρηση: οι s^A και s^B δεν είναι ορθοκανονικές συναρτήσεις, αν υπάρχουν μη διαγώνιοι όροι. Οι ορθοκανονικές συναρτήσεις είναι πια οι Ψ_S και Ψ_A , ενώ οι s^A και s^B έχουν μη μηδενικό εσωτερικό γινόμενο, που το συμβολίζουμε με S .

Ας εξηγήσουμε την ορολογία. Η συμμετρική (δεσμική) κυματοσυνάρτηση, για δύο άτομα υδρογόνου που βρίσκονται μακριά, φαίνεται στο σχήμα 4.1, όπως, άλλωστε, και η αντισυμμετρική (αντιδεσμική). Η αντίστοιχη εικόνα, όταν τα δύο άτομα έρθουν κοντά, απεικονίζεται στο σχήμα 4.2. Όπως εξηγήσαμε, η συμμετρική κυματοσυνάρτηση αντιστοιχεί στην χαμηλότερη από τις δύο ενέργειες, την $E = E_\delta = E_0 - |\Delta|$, άρα ευνοείται ενεργειακά και μπορεί να σχηματίσει δέσμια κατάσταση, ενώ η αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση αντιστοιχεί στην υψηλότερη από τις δύο ενέργειες, την $E_\alpha = E_0 + |\Delta|$, άρα δεν ευνοείται ενεργειακά και δεν μπορεί να σχηματίσει δέσμια κατάσταση. Στο ίδιο σχήμα φαίνονται οι πυκνότητες πιθανότητας των δύο κυματοσυναρτήσεων.

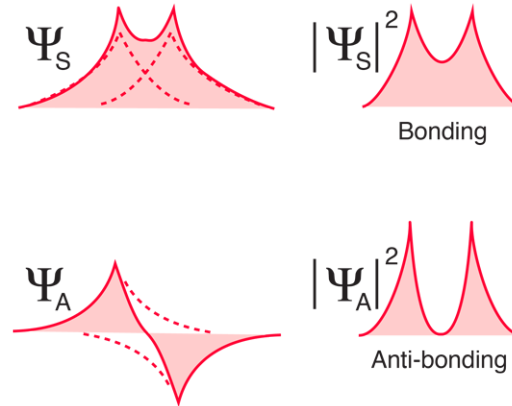
Εκτός από το μέγεθος της ενέργειας μπορούμε να δώσουμε και μια διαισθητική εξήγηση για αυτές τις ιδιότητες των κυματοσυναρτήσεων. Μπορεί κανείς να υπολογίσει τη δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης για τις δύο περιπτώσεις, η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 4.3. Για τη συμμετρική κυματοσυνάρτηση η δυναμική ενέργεια έχει ελάχιστο, που αντιστοιχεί στο λεγόμενο μήκος δεσμού.

Στο κάτω μέρος υπάρχει μια αναπαράσταση της πυκνότητας πιθανότητας για τα ηλεκτρόνια, η οποία δείχνει ότι το ηλεκτρονικό νέφος εντοπίζεται κυρίως μεταξύ των δύο πυρήνων. Το αρνητικό φορτίο των ηλεκτρονίων υπερνικά την άπωση των πυρήνων και το όλο σύστημα είναι ευσταθές. Αντίθετα, για την αντισυμμετρική περίπτωση η δυναμική ενέργεια δεν έχει σημείο ισορροπίας, οπότε το σύστημα είναι ασταθές.

Ο μηχανισμός σχηματισμού χημικών δεσμών απεικονίζεται γραφικά στα σχήματα 4.4 και 4.5.



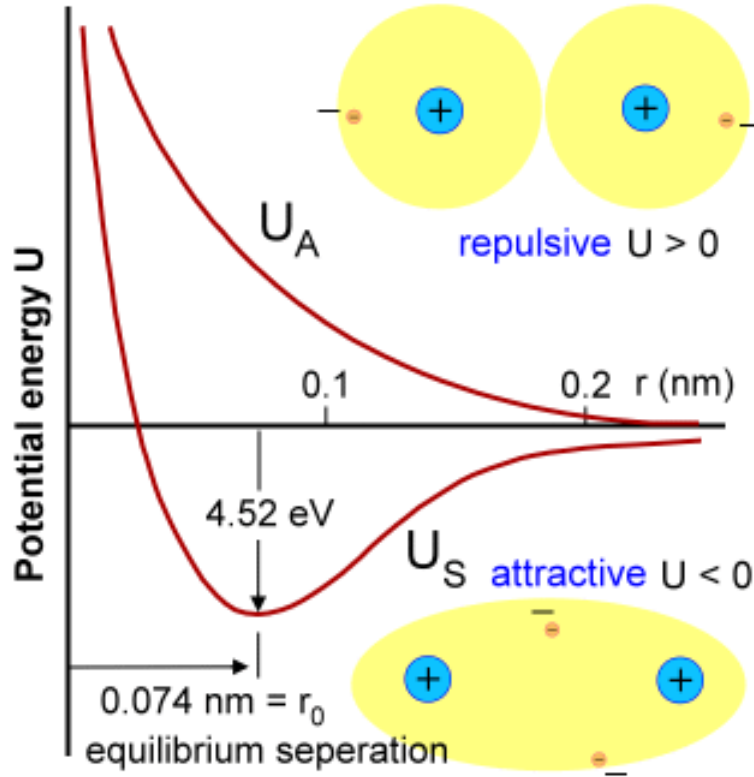
Σχήμα 4.1: Κυματοσυναρτήσεις για δύο απομακρυσμένα άτομα του υδρογόνου: (α) συμμετρική (πάνω), (β) αντισυμμετρική (κάτω).



Σχήμα 4.2: Κυματοσυναρτήσεις για το μόριο του υδρογόνου: (α) συμμετρική (πάνω), (β) αντισυμμετρική (κάτω).

4.2 Μόρια με ηλεκτρόνια τύπου s και p

Έστω ότι συμβολίζουμε τα διάφορα ιόντα με τα γράμματα $A, B, \dots$. Οι μονοσωματιδιακές κυματοσυναρτήσεις θα είναι συναρτήσεις των διανυσμάτων $\vec{r} - \vec{R}_A$, όπου με $\vec{r}$ έχουμε συμβολίσει τη θέση



Σχήμα 4.3: Δυναμική ενέργεια και πιθανότητες για δύο άτομα υδρογόνου για δύο περιπτώσεις: (α) συμμετρική (κάτω), (β) αντισυμμετρική (πάνω).

του ηλεκτρονικού νέφους, το οποίο εξετάζουμε, και με $\vec{R}_A$ το διάνυσμα θέσης του ατόμου A . Οι αρχικές κυματοσυναρτήσεις για το άτομο A θα συμβολίζονται ως:

$$s^A \equiv \psi_{100}(\vec{r} - \vec{R}_A), \quad (4.14)$$

και

$$p_x^A \equiv p_x(\vec{r} - \vec{R}_A), \quad p_y^A \equiv p_y(\vec{r} - \vec{R}_A), \quad p_z^A \equiv p_z(\vec{r} - \vec{R}_A) \quad (4.15)$$

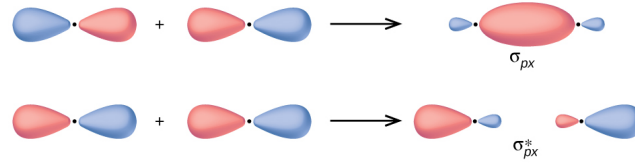
και παρόμοια για τα υπόλοιπα άτομα. Σημειώνουμε ότι χρησιμοποιούμε τη λεγόμενη «πραγματική» μορφή των σφαιρικών αρμονικών. Ειδικότερα, για $l = 1$, χρησιμοποιούμε την πραγματική μορφή των σφαιρικών αρμονικών:

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_1^{-1} - Y_1^1) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi, \quad (4.16)$$

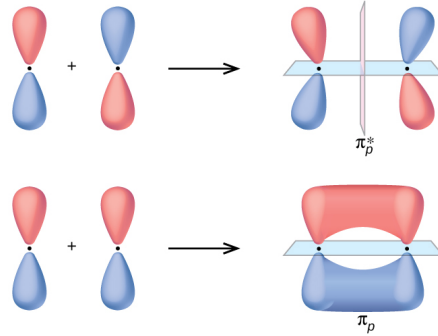
$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = i \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_1^{-1} + Y_1^1) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi, \quad (4.17)$$

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta. \quad (4.18)$$

Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι αυτές οι παραστάσεις αποτελούνται από δύο ετερόσημους λοβούς: επί παραδείγματι το $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$ είναι θετικό για $x > 0$ και αρνητικό για $x < 0$. Αυτό το γεγονός θα



Σχήμα 4.4: Μοριακά τροχιακά σ_{p_x} (δεσμικό) και $\sigma_{p_x}^*$ (αντιδεσμικό). Το θαλασσί χρώμα δείχνει αρνητικό πρόσημο της κυματοσυνάρτησης, ενώ το κεραμιδί θετικό πρόσημο.



Σχήμα 4.5: Μοριακά τροχιακά π_p (δεσμικό) και π_p^* (αντιδεσμικό).

είναι σημαντικό στη συνέχεια. Για να κατασκευάσουμε τις κυματοσυναρτήσεις θα συμπεριλάβουμε και το ακτινικό μέρος:

$$p_x = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi, \quad p_y = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi, \quad p_z = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta. \quad (4.19)$$

Σημειώνουμε ότι έχουμε χρησιμοποιήσει ως παράδειγμα ο κύριος κβαντικός αριθμός να ισούται με μονάδα για τις κυματοσυναρτήσεις s και με 2 για τις κυματοσυναρτήσεις p_x , p_y και p_z , αλλά θα μπορούσε κανείς να θεωρήσει και μεγαλύτερες τιμές.

4.3 Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών

Κάθε κβαντομηχανικό πρόβλημα μπορεί να λυθεί με την διαγωνοποίηση της Χαμιλτονιανής εκφρασμένης ως πίνακα σε κάποια (πλήρη) βάση. Στην περίπτωση των μορίων (αλλά και πιο εκτεταμένων συστημάτων) ως τέτοια βάση μπορεί να επιλεγεί αυτή των τροχιακών του κάθε ατόμου. Ειδικότερα, για την περιγραφή πολλών βασικών ιδιοτήτων ενός μορίου, π.χ. των χημικών τους ιδιοτήτων, είναι ικανοποιητική προσέγγιση να περιορίσουμε την βάση στο υποσύνολο των τροχιακών σθένους του κάθε ατόμου. Αυτό μας το επιτρέπει η ορθογωνιότητα των ατομικών τροχιακών, αλλά και το γεγονός ότι ατομικά τροχιακά με διαφορετικούς κύριους κβαντικούς αριθμούς έχουν πολύ διαφορετικά μεγέθη. Έτσι, αν σε ένα μόριο υπάρχουν N τροχιακά σθένους ϕ_k , $k = 1, \dots, N$ τότε ο πίνακας H της Χαμιλτονιανής θα είναι ένας πίνακας $N \times N$ και τα μοριακά τροχιακά $\Psi_{(j)}$ θα προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί $\Psi_{(j)} = \sum_{k=1}^N c_k^{(j)} \phi_k$, όπου $c^{(j)}$ είναι το ιδιοδιάνυσμα j του πίνακα H . Πρόκειται για την μέθοδο του γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών, αγγλιστί, Linear Combination of Atomic Orbitals, αχρώνυμιο LCAO.

Έτσι, αν σε ένα μόριο υπάρχουν N τροχιακά σθένους ϕ_k , $k = 1, \dots, N$, τότε ο πίνακας H της Χαμιλτονιανής θα είναι ένας πίνακας $N \times N$.

Παράδειγμα 1: Στο μόριο H_2 υπάρχει ένα τροχιακό σθένους σε κάθε άτομο, επομένως $N = 2$ και ο Χαμιλτονιανός πίνακας είναι 2×2 .

Παράδειγμα 2: Ένα άτομο άνθρακα έχει ηλεκτρονιακή δομή $[He]2s^2 2p^2$, ενώ το H έχει δομή $1s^1$. Η διάσταση της Χαμιλτονιανής του μεθανίου CH_4 είναι 8×8 (4 τροχιακά του άνθρακα και 4×1 των υδρογόνων, σύνολο 8).

Παράδειγμα 3: Το φουλερένιο C_{60} είναι μία μπάλλα ποδοσφαίρου με 60 άτομα άνθρακα. Τροχιακά: $60 \text{ άτομα} \times 4 \text{ τροχιακά ανά άτομο} = 240$, άρα η Χαμιλτονιανή έχει διάσταση 240×240 .

Σε υπολογισμούς LCAO συχνά οι πίνακες είναι μεγάλοι, όμως στην πράξη έχουν πολλά μηδενικά στοιχεία. Ο λόγος είναι διπλός:

(1) Στοιχεία της μήτρας μεταξύ ατόμων που βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση θεωρούνται προσεγγιστικά μηδέν. Συνήθως εφαρμόζεται η προσέγγιση πρώτου πλησιέστερου γείτονα.

(2) Συγκεκριμένα στοιχεία της μήτρας μπορεί να μηδενίζονται λόγω συμμετριών.

4.3.1 Μηδενικά στοιχεία πίνακα σε υπολογισμούς LCAO

Ας εξηγήσουμε λίγο πιο λεπτομερειακά τον λόγο (2) ανωτέρω. Τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής ας υποθέσουμε ότι υπολογίζουμε το στοιχείο πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ των τροχιακών ϕ_1 και ϕ_2 των ατόμων 1 και 2 αντίστοιχα. Τα άτομα διέπονται από τις δυναμικές ενέργειες V_1 και V_2 , οπότε τα τροχιακά ικανοποιούν τις εξισώσεις:

$$(T + V_1)\phi_1 = E_1\phi_1, (T + V_2)\phi_2 = E_2\phi_2. \quad (4.20)$$

Το T είναι ο κινητικός όρος. Τότε το στοιχείο πίνακα που ζητάμε, το

$$H_{12} = \langle \phi_1 | T + V_1 + V_2 | \phi_2 \rangle \quad (4.21)$$

ισούται, διαδοχικά, με:

$$H_{12} \simeq E_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_1 | V_1 | \phi_2 \rangle \simeq \langle \phi_1 | V_1 | \phi_2 \rangle, \quad (4.22)$$

όπου η τελευταία ισότητα προήλθε από το γεγονός ότι η επικάλυψη τροχιακών διαφορετικών ατόμων είναι αμελητέα: $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \simeq 0$. Τελικά:

$$H_{12} \simeq \langle \phi_1 | V_1 | \phi_2 \rangle = \int \phi_1(\vec{r}) V_1(\vec{r}) \phi_2(\vec{r}) d^3r. \quad (4.23)$$

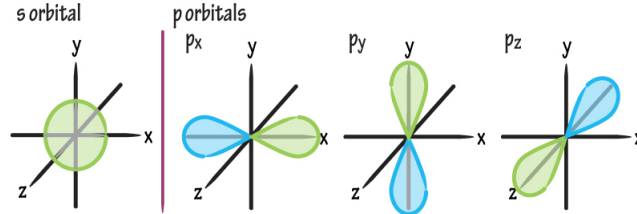
Το τελευταίο ολοκλήρωμα σε ορισμένες περιπτώσεις μηδενίζεται ταυτοτικά λόγω συμμετρίας, όπως θα δούμε στα επόμενα παραδείγματα. Για απλότητα υποθέτουμε ότι οι δυναμικές ενέργειες είναι σφαιρικά συμμετρικές.

(α) Μπορούμε να δούμε ότι το ολοκλήρωμα, π.χ.,

$$\langle \phi_s(\vec{r}) | H(r) | \phi_{p_x}(\vec{r}) \rangle = \int \phi_s^*(\vec{r}) H(r) \phi_{p_x}(\vec{r}) d^3r \quad (4.24)$$

μηδενίζεται, γιατί υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού (και αντισυμμετρίας) για την συνάρτηση στη διεύθυνση x και πρόκειται για το ολοκλήρωμα περιττής συνάρτησης μεταξύ συμμετρικών ορίων. Παρόμοια, το

$$\langle \phi_s(\vec{r}) | H(r) | \phi_{p_y}(\vec{r}) \rangle \quad (4.25)$$



Σχήμα 4.6: Τροχιακά s , p_x , p_y , p_z . Το πρασινωπό χρώμα δηλώνει θετικό πρόσημο της (πραγματικής) κυματοσυνάρτησης, ενώ το θαλασσί αρνητικό.

μηδενίζεται, γιατί υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού για την συνάρτηση στη διεύθυνση y .

(β) Έστω τώρα ότι έχουμε ένα άτομο στην αρχή των αξόνων και ένα σε θέση $a\hat{x}$, οπότε πρέπει να θεωρήσουμε το ολοκλήρωμα

$$\langle \phi_s(\vec{r} - a\hat{x}) | H(r) | \phi_{p_y}(\vec{r}) \rangle = \int \phi_s^*(\vec{r} - a\hat{x}) H(r) \phi_{p_y}(\vec{r}) d^3r. \quad (4.26)$$

Αυτό έχει ένα επίπεδο κατοπτρισμού και αντισυμμετρίας στην διεύθυνση y .

(γ) Μη μηδενικά στοιχεία περιλαμβάνουν:

- το

$$V_{ss} = \int \phi_s^*(\vec{r} - a\hat{x}) V(r) \phi_s(\vec{r}) d^3r < 0, \quad (4.27)$$

επειδή $V(r) < 0$, αφού αντιπροσωπεύει δυναμική ενέργεια.

- το

$$V_{sp} = \int \phi_s^*(\vec{r} - a\hat{x}) V(r) \phi_{p_x}(\vec{r}) d^3r < 0, \quad (4.28)$$

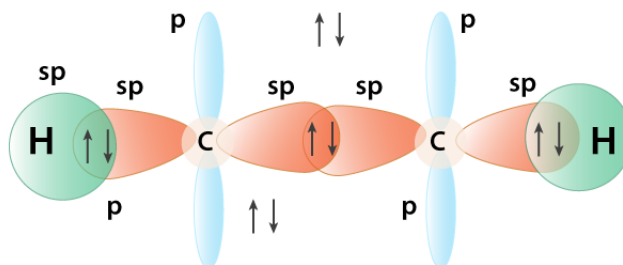
- το

$$V_{pp\sigma} = \int \phi_{p_x}^*(\vec{r} - a\hat{x}) V(r) \phi_{p_x}(\vec{r}) d^3r > 0. \quad (4.29)$$

Πρόκειται για δεσμό, τον λεγόμενο δεσμό σ , στον οποίο συμμετέχουν δύο τροχιακά p_x . Τα αρνητικά πρόσημα του ενός τροχιακού πολλαπλασιάζονται με τα θετικά του άλλου και την αρνητική δυναμική ενέργεια, οπότε δίνουν τελικά θετική συνεισφορά.

- το

$$V_{pp\pi} = \int \phi_{p_y}^*(\vec{r} - a\hat{x}) V(r) \phi_{p_y}(\vec{r}) d^3r < 0. \quad (4.30)$$

Hybridization of C_2H_2 

Σχήμα 4.7: Ακετυλένιο

Πρόκειται για δεσμό, τον λεγόμενο δεσμό π , στον οποίο συμμετέχουν δύο τροχιακά p_y . Τα τυ-
χόν αρνητικά πρόσημα των τροχιακών πολλαπλασιάζονται μεταξύ τους και δίνουν τελικά θετική
συνεισφορά. Η αρνητική δυναμική ενέργεια δίνει το τελικό αρνητικό πρόσημο.

4.4 Υβριδισμός

Στην προηγούμενη παράγραφο χειριστήκαμε δύο άτομα με μία κυματοσυνάρτηση και ένα ηλεκτρόνιο
το καθένα. Γενικότερα θα μπορούσαν να υπάρχουν περισσότερες κυματοσυναρτήσεις του κάθε α-
τόμου που να συνεισφέρουν, ή ακόμα και περισσότερα από δύο άτομα. Θα περιοριστούμε σε συ-
νεισφορές περισσότερων κυματοσυναρτήσεων, που αναφέρονται στο κάθε άτομο. Η προσπάθεια θα
είναι να επιλέξουμε κάποιους γραμμικούς συνδυασμούς κυματοσυναρτήσεων, δηλαδή μια κατάλληλη
νέα βάση, ώστε τα στοιχεία πίνακα στη νέα βάση να είναι όσο το δυνατόν πιο απλά. Ποιοί είναι οι
κατάλληλοι γραμμικοί συνδυασμοί έχει να κάνει με το φυσικό σύστημα που εξετάζουμε κάθε φορά.

Η απλούστερη περίπτωση είναι το ακετυλένιο, C_2H_2 . Οι κατάλληλοι συνδυασμοί σ' αυτήν την
περίπτωση είναι για κάθε άτομο οι

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |p_x\rangle), \quad |\psi_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_x\rangle), \quad |\psi_c\rangle = |p_y\rangle, \quad |\psi_d\rangle = |p_z\rangle. \quad (4.31)$$

Δηλαδή οι κυματοσυναρτήσεις $|p_y\rangle$ και $|p_z\rangle$ παραμένουν ως έχουν, με τα ονόματα $|\psi_c\rangle$ και
 $|\psi_d\rangle$, ενώ, στη θέση των $|s\rangle$ και $|p_x\rangle$, εμφανίζονται οι γραμμικοί τους συνδυασμοί $|\psi_a\rangle$
και $|\psi_b\rangle$. Αυτή η επιλογή αποδεικνύεται ότι δίνει τη χαμηλότερη ενέργεια για το συγκεκριμένο
μόριο. Η δέσμια κατάσταση που προκύπτει απεικονίζεται στο σχήμα 4.4. Εκείνο που συμβαίνει
είναι ότι, από τις υβριδισμένες κυματοσυναρτήσεις, οι μία+μία ($|\psi_a^A\rangle \downarrow$, $|\psi_a^B\rangle \uparrow$), με σπιν κάτω
και πάνω αντίστοιχα, θα ενωθούν με υδρογόνα, ενώ οι άλλες μία+μία ($|\psi_b^A\rangle \uparrow$, $|\psi_b^B\rangle \downarrow$), με σπιν
πάνω και κάτω αντίστοιχα, θα συνδεθούν μεταξύ τους αξονικά (ισχυρός αξονικός δεσμός σ). Εξ
άλλου, οι δύο+δύο ανυβριδιστες ($|\psi_c^A\rangle \uparrow$, $|\psi_c^B\rangle \downarrow$ και $|\psi_d^A\rangle \uparrow$, $|\psi_d^B\rangle \downarrow$) θα ενωθούν πλευρικά
(ασθενείς πλευρικοί δεσμοί π), φτιάχνοντας έναν τριπλό δεσμό και σχηματίζοντας ένα γραμμικό
μόριο. Αυτού του τύπου ο υβριδισμός, όπου μόνο μία από τις κυματοσυναρτήσεις p συνδυάζεται με
την κυματοσυνάρτηση s , λέγεται sp^1 .

Ένας άλλου τύπου υβριδισμός είναι ο λεγόμενος sp^2 , κατά τον οποίο δύο από τις κυματοσυναρτήσεις p συνδυάζονται με την κυματοσυνάρτηση s , ενώ η τρίτη μένει ανυβριδιστή, συγκεκριμένα, για κάποιο άτομο, έστω A:

$$|\psi_a^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s^A\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|p_x^A\rangle, \quad |\psi_b^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s^A\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x^A\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y^A\rangle, \quad (4.32)$$

$$|\psi_c^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s^A\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x^A\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y^A\rangle, \quad |\psi_d^A\rangle = |p_z^A\rangle \quad (4.33)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις $|\psi_a^A\rangle$, $|\psi_b^A\rangle$ και $|\psi_c^A\rangle$ βρίσκονται στο επίπεδο xy και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120° . Η $|\psi_d^A\rangle$ κατευθύνεται στον άξονα των z και είναι κάθετη στις προηγούμενες.

Θεωρούμε επίσης ένα άτομο B με αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις τις:

$$|\psi_a^B\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s^B\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|p_x^B\rangle, \quad |\psi_b^B\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s^B\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x^B\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y^B\rangle, \quad (4.34)$$

$$|\psi_c^B\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|s^B\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x^B\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y^B\rangle, \quad |\psi_d^B\rangle = |p_z^B\rangle, \quad (4.35)$$

οι οποίες βρίσκονται επίσης στο επίπεδο xy , αλλά έχουν αντίθετο προσανατολισμό από τις κυματοσυναρτήσεις του ατόμου A: αν, π.χ., η $|\psi_a^A\rangle$ δείχνει στην κατεύθυνση $+\hat{x}$, η $|\psi_a^B\rangle$ θα δείχνει στην κατεύθυνση $-\hat{x}$. Ας υποθέσουμε ότι βάζουμε τα δύο άτομα τοένα απέναντι στο άλλο, σε απόσταση που επιτρέπει σημαντική επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων, π.χ., $|\psi_a^A\rangle$ και $|\psi_b^B\rangle$.

Σύμφωνα με όσα είπαμε στην παράγραφο 4.1, αυτή η διάταξη δεν είναι η θεμελιώδης του συστήματος. Η θεμελιώδης κατάσταση είναι ο συμμετρικός συνδυασμός

$$|\chi_a^S\rangle = \frac{|\psi_a^A\rangle + |\psi_b^B\rangle}{2}, \quad (4.36)$$

που είναι η δεσμική κυματοσυνάρτηση. Υπάρχει επίσης η αντιδεσμική κυματοσυνάρτηση:

$$|\chi_a^A\rangle = \frac{|\psi_a^A\rangle - |\psi_b^B\rangle}{2}, \quad (4.37)$$

που δεν οδηγεί σε δέσμια κατάσταση. Εκείνο που ξέρουμε είναι ότι η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης θα είναι χαμηλότερη από τις ενέργειες των $|\psi_a^A\rangle$ και $|\psi_b^B\rangle$, κατά μια ποσότητα που εξαρτάται από την επικάλυψή τους (υπενθυμίζουμε τη σχέση $E_s = E_0 - |\Delta|$). Μπορεί κανείς να τοποθετήσει δύο ηλεκτρόνια (ένα από κάθε μια από τις $|\psi_a^A\rangle$ και $|\psi_b^B\rangle$), στην συμμετρική, δεσμική, κυματοσυνάρτηση, αρκεί να έχουν αντίθετο σπιν. Έχουμε ελαχιστοποιήσει τη σχετική ενέργεια και η σύνδεση λέγεται δεσμός σ. Όπως πριν, σχηματίσαμε τον συμμετρικό, δεσμικό, συνδυασμό.

Μπορούμε στη συνέχεια να θεωρήσουμε ένα άτομο A', στην κατεύθυνση $\frac{1}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y}$ ως προς το άτομο B και στην ίδια απόσταση που απείχε το A από το B. Τότε οι κυματοσυναρτήσεις $|\psi_b^{A'}\rangle$ και $|\psi_b^B\rangle$ θα είναι ευθυγραμμισμένες και θα δείχνουν σε αντίθετες κατευθύνσεις. Και πάλι υπάρχουν οι δύο κυματοσυναρτήσεις:

$$|\chi_b^S\rangle = \frac{|\psi_b^{A'}\rangle + |\psi_b^B\rangle}{2}, \quad |\chi_b^A\rangle = \frac{|\psi_b^{A'}\rangle - |\psi_b^B\rangle}{2}. \quad (4.38)$$

Μπορούμε να τοποθετήσουμε εκεί δύο ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν και να κατασκευάσουμε έναν καινούργιο δεσμό σ, αυτή τη φορά μεταξύ των ατόμων B και A'.

Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία μ' ένα άτομο A'', στην κατεύθυνση $\frac{1}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y}$ ως προς το άτομο B και στην ίδια απόσταση που απείχαν τα A και A' από το B. Τότε οι κυματοσυναρτήσεις $|\psi_c^{A''}\rangle$

και $|\psi_c^B\rangle$ θα είναι ευθυγραμμισμένες και θα δείχνουν σε αντίθετες κατευθύνσεις. Όπως πριν, μπορούμε να σχηματίσουμε τον συμμετρικό και τον αντισυμμετρικό συνδυασμό

$$|\chi_c^S\rangle = \frac{|\psi_c^{A''}\rangle + |\psi_c^B\rangle}{2}, \quad |\chi_c^A\rangle = \frac{|\psi_c^{A''}\rangle - |\psi_c^B\rangle}{2}. \quad (4.39)$$

να τοποθετήσουμε εκεί δύο ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν και να κατασκευάσουμε έναν καινούργιο δεσμό σ , αυτή τη φορά μεταξύ των ατόμων B και A''.

Περисσεύουν οι κυματοσυναρτήσεις $|\psi_d^A\rangle = |p_z^A\rangle$ και $|\psi_d^B\rangle = |p_z^B\rangle$ (και οι αντίστοιχες με τα άτομα A' και A''), που δεν έχουν υποστεί υβριδισμό. Αυτές θα φιλοξενήσουν το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους των ατόμων του άνθρακα. Και πάλι πρέπει κανείς να θεωρήσει τον συμμετρικό συνδυασμό και να τοποθετήσει εκεί τα ηλεκτρόνια που περισσεύουν, όμως το ενεργειακό κέρδος δεν είναι τόσο μεγάλο, όπως πριν, γιατί η επικάλυψη αυτών των κυματοσυναρτήσεων (που είναι παράλληλες στον άξονα των z) είναι σημαντικά μικρότερη. Αυτού του είδους η ζεύξη λέγεται δεσμός π .

Ας συνοψίσουμε: ο άνθρακας έχει $Z = 6$ και ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^2$. Τα ηλεκτρόνια του φλοιού $n = 2$ έχουν πολύ κοντινές ενέργειες, ανεξάρτητα αν ανήκουν στον υποφλοιό $2s$ ή τον υποφλοιό $2p$. Αυτό σημαίνει ότι τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του φλοιού $n = 2$ έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν υβριδικές καταστάσεις και το θέμα είναι πώς ακριβώς τα 4+4 ηλεκτρόνια (των ατόμων A και B) θα εποικίσουν αυτές τις καταστάσεις. Ας αρχίσουμε από την απλούστερη περίπτωση, τις καταστάσεις $|p_z^A\rangle$ και $|p_z^B\rangle$, που μένουν ανυβριδιστες, με τα νέα ονόματα $|\psi_d^A\rangle$ και $|\psi_d^B\rangle$. Φυσικά μπορούν να σχηματιστούν ο συμμετρικός και ο αντισυμμετρικός συνδυασμός:

$$|\chi_d^S\rangle = \frac{|\psi_d^A\rangle + |\psi_d^B\rangle}{2}, \quad |\chi_d^A\rangle = \frac{|\psi_d^A\rangle - |\psi_d^B\rangle}{2}. \quad (4.40)$$

και τα 1+1 ηλεκτρόνια των καταστάσεων $|p_z^A\rangle$ και $|p_z^B\rangle$ θα τοποθετηθούν (με αντίθετα σπιν, φυσικά) στην $|\chi_d^S\rangle$. Οι υπόλοιπες καταστάσεις υβριδίζονται και σχηματίζουν τις καταστάσεις $|\chi_a^S\rangle$, $|\chi_b^S\rangle$ και $|\chi_c^S\rangle$, οι οποίες πρέπει να φιλοξενήσουν από 1+1 ηλεκτρόνια με αντίθετα σπιν, οπότε αυτές είναι οι καταστάσεις που θα εποικίσουν τα 3+3 ηλεκτρόνια που απομένουν.

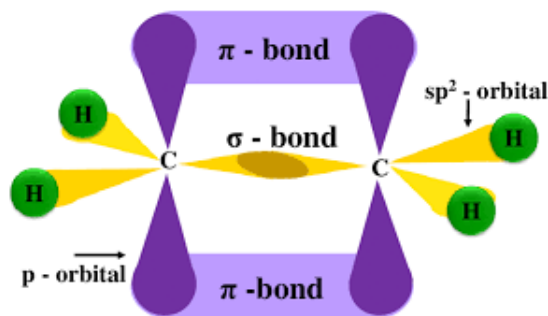
Τα διανύσματα που ενώνουν τα άτομα A, A' και A'' μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χτιστεί ένα πλέγμα ατόμων A, όπως επίσης ένα πλέγμα ατόμων B. Ένα τέτοιο πλέγμα είναι η δομή του γραφίτη, που αποτελείται από επάλληλα επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους αρκετά περισσότερο από τις πλεγματικές σταθερές των επιπέδων.

Ένα ακόμα παράδειγμα μερικού υβριδισμού sp^2 είναι το μόριο του αιθυλενίου (C_2H_4), όπως φαίνεται στο σχετικό σχήμα. Περιγράφει τη συμπεριφορά των 4+4 κυματοσυναρτήσεων ως εξής: από τις τρεις + τρεις **υβριδισμένες** κυματοσυναρτήσεις, οι δύο+δύο θα ενωθούν με υδρογόνα, οι τρίτες θα συνδεθούν μεταξύ τους αξονικά (ισχυρός αξονικός δεσμός σ) και οι μία+μία **ανυβριδιστες** θα ενωθούν πλευρικά (ασθενής πλευρικός δεσμός π), φτιάχνοντας έναν διπλό δεσμό και σχηματίζοντας ένα επίπεδο μόριο.

Τέλος θα περιγράψουμε τον πλήρη υβριδισμό sp^3 , όπου, λόγου χάριν για το άτομο A:

$$|\psi_a^A\rangle = \frac{1}{2}(|s^A\rangle + |p_x^A\rangle + |p_y^A\rangle + |p_z^A\rangle), \quad |\psi_b^A\rangle = \frac{1}{2}(|s^A\rangle + |p_x^A\rangle - |p_y^A\rangle - |p_z^A\rangle), \quad (4.41)$$

$$|\psi_c^A\rangle = \frac{1}{2}(|s^A\rangle - |p_x^A\rangle - |p_y^A\rangle + |p_z^A\rangle), \quad |\psi_d^A\rangle = \frac{1}{2}(|s^A\rangle - |p_x^A\rangle + |p_y^A\rangle - |p_z^A\rangle). \quad (4.42)$$



Σχήμα 4.8: Αιθυλένιο

Γεωμετρικά οι διάφοροι συνδυασμοί αντιστοιχούν στα διανύσματα με αρχή το κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου και βέλος στις τέσσερις κορυφές. Σ' αυτήν την περίπτωση η κατάσταση $|s^A >$ συνδυάζεται και με τις τρεις καταστάσεις $|p_x^A >$, $|p_y^A >$ και $|p_z^A >$, εξ ου και το όνομα sp^3 . Αν, λοιπόν, θεωρήσουμε δύο άτομα A και B, μπορούμε να σχηματίσουμε τους συμμετρικούς και αντι-συμμετρικούς συνδυασμούς:

$$|\chi_a^S > = \frac{|\psi_a^A > + |\psi_a^B >}{2}, \quad |\chi_a^A > = \frac{|\psi_a^A > - |\psi_a^B >}{2}, \quad (4.43)$$

και τα ηλεκτρόνια θα τοποθετηθούν στους συμμετρικούς συνδυασμούς, που αντιστοιχούν σε χαμηλότερη ενέργεια.

Παρόμοια με τον συνδυασμό $|\chi_a^S >$ μπορούν να οριστούν οι συνδυασμοί $|\chi_b^S >$, $|\chi_c^S >$ και $|\chi_d^S >$, που επίσης θα μπορούν να φιλοξενήσουν ηλεκτρόνια. Μια πολύ γνωστή περίπτωση μορίου που περιγράφεται μ' αυτόν τον υβριδισμό είναι το μεθάνιο, CH_4 . Όμως και ο άνθρακας, εκτός από την κρυστάλλωση που δίνει τον γραφίτη, κρυσταλλώνεται και στη μορφή του διαμαντιού, που προκύπτει από τον sp^3 . Σ' αυτήν την περίπτωση τα 4+4 ηλεκτρόνια των δύο ατόμων A και B (από τους φλοιούς 2s και 2p) θα τοποθετηθούν, με αντίθετα σπιν, στις συμμετρικές κυματοσυναρτήσεις $|\chi_a^S >$, $|\chi_b^S >$, $|\chi_c^S >$ και $|\chi_d^S >$.

4.5 Απεντοπισμός: βενζόλιο

Στην περίπτωση του βενζολίου προκύπτει ένα νέο φαινόμενο. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο επίπεδο του δακτυλίου σχηματίζουν δεσμούς σ, ενώ τα υπόλοιπα έξι είναι σε κατεύθυνση κάθετη στο επίπεδο και σχηματίζουν τρεις δεσμούς π. Το ερώτημα είναι μεταξύ ποιών ατόμων άνθρακα σχηματίζονται αυτοί οι δεσμοί π. Προκύπτει ότι υπάρχει ενεργειακό κέρδος, αν θεωρήσει κανείς ότι η πραγματική δομή είναι μια υπέρθεση των δύο πιθανών δομών που θα σκεφτόταν κανείς αρχικά. Αυτό υποδεικνύει τον σημαντικό ρόλο του απεντοπισμού.

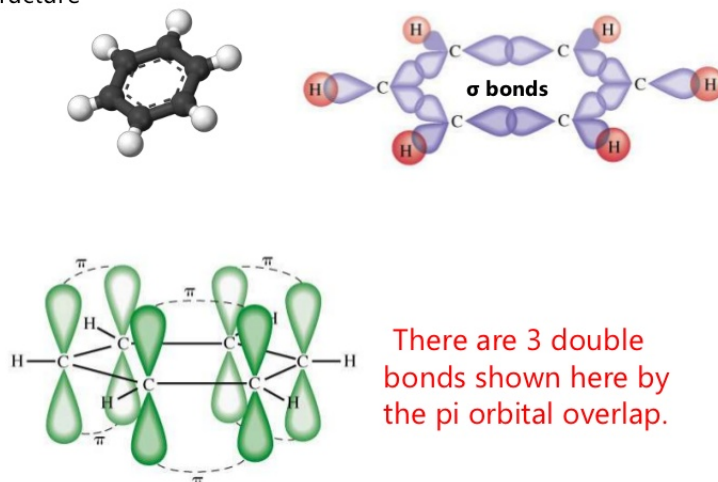
Τα προηγούμενα μπορούν να διαπιστωθούν πιο φορμαλιστικά (LCAO) ως εξής: η κυματοσυναρτηση μπορεί να παρασταθεί ως:

$$\psi = \sum_{n=1}^6 c_n \psi_n,$$

όπου ψ_n κυματοσυναρτήσεις που είναι εντοπισμένες περί το κάθε ένα άτομο άνθρακα. Η εξίσωση

Delocalized Electrons – classic example Benzene

Benzene has the formula C_6H_6 and consists of a six carbon ring structure



Σχήμα 4.9: Βενζόλιο: απεντοπισμός

$H\psi = E\psi$ γράφεται:

$$\sum_{n=1}^6 H_{nm}c_m = Ec_n, \quad n = 1, \dots, 6.$$

Υποθέτουμε, εύλογα, ότι

$$H_{nn} \approx \mathcal{E}_0, \quad H_{n,n\pm 1} = -\Delta, \quad H_{mn} = 0 \quad (m \neq n \pm 1),$$

οπότε:

$$(E - \mathcal{E}_0)c_n + \Delta(c_{n+1} + c_{n-1}) = 0. \quad (4.44)$$

Για τη λύση ψάχνουμε έκφραση της μορφής: $c_n = Ne^{in\theta}$, μια και τα $|c_n|^2$ πρέπει να είναι ίσα. Η αντικατάσταση δίνει: $E = \mathcal{E}_0 - 2\Delta \cos \theta$. Φυσικά $c_{n+6} = c_n \Rightarrow \theta = \theta_k = k\frac{\pi}{3}$, οπότε:

$$E = \mathcal{E}_0 - 2\Delta \cos \left(k\frac{\pi}{3}\right), \quad k = 0, \dots, 5. \quad (4.45)$$

Ο πίνακας που ακολουθεί περιέχει τις ιδιοτιμές ενέργειας και ιδιοκαταστάσεις για τις δυνατές τιμές του k . Η σταθερά κανονικοποίησης ισούται παντού με $N = \frac{1}{\sqrt{6}}$, και χρησιμοποιήθηκαν οι συμβολισμοί: $\Theta \equiv \exp\left(\frac{i\pi}{3}\right)$, $\bar{\Theta} \equiv \exp\left(-\frac{i\pi}{3}\right)$.

k	E	$\sqrt{6}\Psi$
0	$\mathcal{E}_0 - 2\Delta$	$\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6$
1	$\mathcal{E}_0 - \Delta$	$\Theta\psi_1 - \bar{\Theta}\psi_2 - \psi_3 - \Theta\psi_4 + \bar{\Theta}\psi_5 + \psi_6$
2	$\mathcal{E}_0 + \Delta$	$-\bar{\Theta}\psi_1 - \Theta\psi_2 + \psi_3 - \bar{\Theta}\psi_4 - \Theta\psi_5 + \psi_6$
3	$\mathcal{E}_0 + 2\Delta$	$-\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 + \psi_4 - \psi_5 + \psi_6$
4	$\mathcal{E}_0 + \Delta$	$-\Theta\psi_1 - \bar{\Theta}\psi_2 + \psi_3 - \Theta\psi_4 - \bar{\Theta}\psi_5 + \psi_6$
5	$\mathcal{E}_0 - \Delta$	$\bar{\Theta}\psi_1 - \Theta\psi_2 - \psi_3 - \bar{\Theta}\psi_4 + \Theta\psi_5 + \psi_6$

(4.46)

Προκύπτει μια κατάσταση με $E = \mathcal{E}_0 - 2\Delta$, δύο με $E = \mathcal{E}_0 - \Delta$, δύο με $E = \mathcal{E}_0 + \Delta$ και μία με $E = \mathcal{E}_0 + 2\Delta$. Τα έξι ηλεκτρόνια p θα τοποθετηθούν στις πρώτες τρεις στάθμες (ανά δύο), οπότε θα έχουν ενέργεια $E_{v\beta\rho} = 2(\mathcal{E}_0 - 2\Delta) + 4(\mathcal{E}_0 - \Delta)$, ενώ η ενέργεια χωρίς τον υβριδισμό ήταν: $E_{\alpha\rho\chi} = 3 \times 2(\mathcal{E}_0 - \Delta)$. Το τελευταίο γιατί τα ηλεκτρόνια θα εποίκιζαν τη χαμηλότερη στάθμη $\mathcal{E}_0 - \Delta$ ενός διπλού πηγαδιού. Άρα έχουμε κέρδος

$$E_{\alpha\rho\chi} - E_{v\beta\rho} = 2\Delta.$$

Το αποτέλεσμα είναι ότι έχει μεγάλη διαμαγνητική επιδεκτικότητα, αφού τα απεντοπισμένα ηλεκτρόνια λειτουργούν ως βρόχος ρεύματος, που παράγει μαγνητική ροπή. Επίσης, ενώ κάνει αντιδράσεις αντικατάστασης, δεν κάνει αντιδράσεις προσθήκης, γιατί οι τελευταίες θα κατέστρεφαν τη δυνατότητα απεντοπισμού και επομένως θα ήταν ενεργειακά ασύμφορες.

4.6 Κβαντικό πρόβλημα στα στερεά

Για τα στερεά, όπως και για οποιοδήποτε άλλο φυσικό σύστημα, ένα βασικό ζητούμενο είναι η λύση της (χρονοανεξάρτητης) εξίσωσης του Schrödinger. Η σχετική Χαμιλτονιανή γράφεται με τη μορφή:

$$H = - \sum_n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_n}^2 - \sum_{n,N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_n|} + \sum_{m \neq n} \frac{e^2}{|\vec{r}_m - \vec{r}_n|} + \sum_{M \neq N} \frac{Z_M Z_N e^2}{|\vec{R}_M - \vec{R}_N|}. \quad (4.47)$$

Τα διανύσματα $\vec{R}_M$ και $\vec{R}_N$ αντιπροσωπεύουν τις θέσεις των πυρήνων, τα διανύσματα $\vec{r}_m$ και $\vec{r}_n$ τις θέσεις των ηλεκτρονίων, τα Z_M και Z_N είναι οι ατομικοί αριθμοί των ατόμων του πλέγματος, η m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και το e είναι το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο. Ο τελεστής $\nabla_{\vec{r}_n}^2$ δρά, όπως δείχνει και ο συμβολισμός του, μόνο στις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων. Ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ο δεύτερος στις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με τους πυρήνες, ο τρίτος στις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ τους και ο τέταρτος στις αλληλεπιδράσεις των πυρήνων μεταξύ τους. Κατ' αρχήν θα έπρεπε να υπάρχει και ένας όρος της μορφής $-\sum_N \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_{\vec{R}_N}^2$, που θα εξέφραζε την κινητική ενέργεια των πυρήνων. Όμως οι μάζες m_N των πυρήνων είναι πολύ μεγαλύτερες από τις μάζες των ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα αυτοί να κινούνται με πολύ μικρότερες ταχύτητες απ' ό,τι τα ηλεκτρόνια. Μια προσέγγιση (αρκετά καλή) είναι ότι οι πυρήνες είναι ακίνητοι και οι αντίστοιχοι κινητικοί όροι παραλείπονται. Η προσέγγιση λέγεται προσέγγιση των **Born και Oppenheimer**.

Ένα στοιχείο απαραίτητο για των κβαντική μελέτη ενός στερεού είναι ότι η κυματοσυνάρτηση είναι υποχρεωτικά αντισυμμετρική, αν εναλλάξει κανείς τις συντεταγμένες (και το σπιν) δύο οποιωνδήποτε σωματιδίων:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_N) X(S_1, \dots, S_m, \dots, S_n, \dots, S_N) \quad (4.48)$$

$$= -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_N) X(S_1, \dots, S_n, \dots, S_m, \dots, S_N). \quad (4.49)$$

Αυτή η ιδιότητα συνεπάγεται την απαγορευτική αρχή του Pauli, σύμφωνα με την οποία δύο φερμιόνια δεν μπορούν να καταλάβουν την ίδια κατάσταση. Φερμιόνια είναι τα σωματίδια με ημιπεριττό σπιν, όπως τα ηλεκτρόνια, που έχουν σπιν $\frac{1}{2}$. Αν περιγράφονται από την κυματοσυνάρτηση που αναφέραμε προηγουμένως, και υποθέσουμε ότι τα ηλεκτρόνια με αριθμούς m και n καταλαμβάνουν την ίδια κατάσταση, δηλαδή $\vec{r}_m = \vec{r}_n$ και $S_m = S_n$, συμπεραίνουμε ότι:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_N) X(S_1, \dots, S_m, \dots, S_m, \dots, S_N) \quad (4.50)$$

$$= -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_N)X(S_1, \dots, S_m, \dots, S_m, \dots, S_N), \quad (4.51)$$

δηλαδή:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_N)X(S_1, \dots, S_m, \dots, S_m, \dots, S_N) = 0, \quad (4.52)$$

που δείχνει ότι η πιθανότητα να συμβεί κάτι τέτοιο είναι μηδενική, σε απόλυτη συμφωνία με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Τα ηλεκτρόνια, λοιπόν, που βρίσκονται σ' ένα στερεό περιγράφονται από αντισυμμετρικές συναρτήσεις και υπακούουν την απαγορευτική αρχή του Pauli.

4.6.1 Δυνάμεις ανταλλαγής

Ας θεωρήσουμε τώρα, για απλότητα, δύο ηλεκτρόνια που αλληλεπιδρούν μέσω ενός μονοδιάστατου δυναμικού $V(x_1, x_2) = V(x_2, x_1) = \frac{K}{|x_1 - x_2|}$. Ένας τρόπος για να κατασκευάσει κανείς τις κυματοσυναρτήσεις του συστήματος είναι να ξεκινήσει από τις κυματοσυναρτήσεις $\psi_m(1)$, $\psi_n(2)$ που χαρακτηρίζουν το σύστημα όταν $V(x_1, x_2) = V(x_2, x_1) = 0$. Οι 1 και 2 οι συντεταγμένες (χωρικές, σπιν ή ο,τιδήποτε άλλο) των δύο σωματιδίων. Οι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος πρέπει να είναι αντισυμμετρικές, βλέπε τη σχέση (4.49). Ένας αντισυμμετρικός συνδυασμός είναι ο:

$$\Psi_{mn}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)]. \quad (4.53)$$

Έχουμε υποθέσει ότι οι $\psi_m(1), \psi_n(2)$ απαρτίζουν ορθοκανονική βάση και ο παράγοντας $\frac{1}{\sqrt{2}}$ έχει τεθεί για λόγους κανονικοποίησης. Ο όρος αλληλεπίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$(\Psi_{mn}(1, 2), V(1, 2)\Psi_{mn}(1, 2)) \quad (4.54)$$

$$= ([\psi_m(1)\psi_n(2)], V(1, 2) [\psi_m(1)\psi_n(2)]) - ([\psi_m(1)\psi_n(2)], V(1, 2) [\psi_n(1)\psi_m(2)]). \quad (4.55)$$

Ας υποθέσουμε τώρα, για απλότητα, ότι το κομμάτι του σπιν των κυματοσυναρτήσεων είναι συμμετρικό (π.χ. τα δύο σπιν είναι παράλληλα). Τότε το χωρικό κομμάτι πρέπει να είναι αντισυμμετρικό. Αν εκφράσουμε το τελευταίο αποτέλεσμα μέσω ολοκληρωμάτων, θα πάρουμε:

$$(\Psi_{mn}(1, 2), V(1, 2)\Psi_{mn}(1, 2)) \quad (4.56)$$

$$= \int dx_1 \int dx_2 [\psi_m^*(x_1)\psi_n^*(x_2)] V(x_1, x_2) [\psi_m(x_1)\psi_n(x_2)] \quad (4.57)$$

$$- \int dx_1 \int dx_2 [\psi_m^*(x_1)\psi_n^*(x_2)] V(x_1, x_2) [\psi_m(x_2)\psi_n(x_1)] \quad (4.58)$$

$$= \int dx_1 \int dx_2 [\psi_m^*(x_1)\psi_m(x_1)] V(x_1, x_2) [\psi_n^*(x_2)\psi_n(x_2)] \quad (4.59)$$

$$- \int dx_1 \int dx_2 [\psi_m^*(x_1)\psi_n(x_1)] V(x_1, x_2) [\psi_n^*(x_2)\psi_m(x_2)]. \quad (4.60)$$

Αν δεν υπήρχε η απαίτηση της αντισυμμετρικότητας, θα είχαμε χρησιμοποιήσει τις απλούστερες εκφράσεις

$$\Psi_{mn}(1, 2) = \psi_m(1)\psi_n(2) \quad (4.61)$$

για τις κυματοσυναρτήσεις του συστήματος και ο όρος αλληλεπίδρασης θα ήταν ίσος με

$$\int dx_1 \int dx_2 [\psi_m^*(x_1)\psi_m(x_1)] V(x_1, x_2) [\psi_n^*(x_2)\psi_n(x_2)], \quad (4.62)$$

δηλαδή με τον πρώτο όρο. Η απαίτηση της αντισυμμετρικότητας έχει εισαγάγει έναν καινούργιο όρο, τον

$$- \int dx_1 \int dx_2 [\psi_m^*(x_1)\psi_n(x_1)] V(x_1, x_2) [\psi_n^*(x_2)\psi_m(x_2)], \quad (4.63)$$

που λέγεται όρος ανταλλαγής. Δηλαδή, εκτός από τις πιθανές αλληλεπιδράσεις τύπου Coulomb, η αντισυμμετρικότητα, που επιβάλλει την αρχή του Pauli, εισάγει νέου τύπου αλληλεπιδράσεις. Ο συνδυασμός αυτών των δύο μετατρέπει το κβαντικό πρόβλημα της στερεάς κατάστασης σε πρόβλημα πολλών σωμάτων.

4.6.2 Προσεγγίσεις

Απαιτούνται προσεγγίσεις για την επίλυση ενός προβλήματος πολλών σωμάτων. Ο στόχος είναι να αναχθεί το πρόβλημα στη λύση μονοσωματιδιακών εξισώσεων.

Μια πολύ γνωστή πορεία είναι η προσέγγιση του Hartree, όπου δοκιμάζεται μια κυματοσυνάρτηση της μορφής:

$$\Psi^H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N). \quad (4.64)$$

Οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις που προκύπτουν είναι της μορφής:

$$[-\nabla^2 + V_{\epsilon\nu}]\phi_k(\vec{r}_k) = E_k\phi_k(\vec{r}_k), \quad (4.65)$$

όπου:

$$V_{\epsilon\nu} = V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r', \quad n(\vec{r}) = \sum_k |\phi_k(\vec{r})|^2, \quad (4.66)$$

για την προσέγγιση του Hartree, ή

$$V_{\epsilon\nu}]\phi_k(\vec{r}_k) = V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (4.67)$$

για την προσέγγιση των Kohn και Sham.

Κεφάλαιο 5

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

5.1 Ελεύθερα ηλεκτρόνια

Πόση είναι η χαμηλότερη δυνατή ενέργεια ενός συνόλου 14 ηλεκτρονίων σε ένα κυβικό κουτί; Βασική αρχή είναι, βέβαια, η απαγορευτική αρχή του Pauli, σύμφωνα με την οποία δύο και περισσότερα ηλεκτρόνια (και γενικότερα σωματίδια με σπιν 1/2) δεν είναι δυνατόν να βρίσκονται στην ίδια κβαντική κατάσταση. Ξεκινάμε από την έκφραση της ενέργειας ελεύθερου σωματιδίου σ' έναν κύβο.

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \Rightarrow \frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E_{n_1 n_2 n_3} \equiv \epsilon_{n_1 n_2 n_3} = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \equiv \vec{n}^2.$$

Τα n_1 , n_2 και n_3 είναι φυσικοί αριθμοί. Τα πρώτα δύο ηλεκτρόνια θα εποικήσουν την κατάσταση (1,1,1), τα επόμενα 6 τις καταστάσεις (1,1,2), (1,2,1), (2,1,1), και τα επόμενα 6 τις καταστάσεις (1,2,2), (2,2,1), (2,1,2). Άρα η χαμηλότερη δυνατή ενέργεια θα είναι: $\epsilon = 2 \times (1^2 + 1^2 + 1^2) + 6 \times (1^2 + 1^2 + 2^2) + 6 \times (1^2 + 2^2 + 2^2) = 96$.

Η απάντηση, λοιπόν, στο ερώτημα: πόσα ηλεκτρόνια υπάρχουν με ενέργεια μικρότερη ή ίση με $1^2 + 2^2 + 3^2$ είναι: 14. Γενικότερα μπορούμε να ρωτήσουμε: πόσες τριάδες ακεραίων υπάρχουν ώστε η ενέργεια E να μην ξεπερνάει μια δεδομένη τιμή E_F που λέγεται ενέργεια του Fermi; Κατασκευάζουμε ένα πλέγμα στον τρισδιάστατο χώρο με κορυφές που αντιστοιχούν σε όλες τις δυνατές τριάδες ακεραίων και το πρόβλημα ανάγεται στο ερώτημα πόσες τριάδες θετικών ακεραίων βρίσκονται μέσα σε μια σφαίρα ακτίνας $a = \sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E_F}$. (Στο εισαγωγικό παράδειγμα, πόσες τριάδες έχουν άθροισμα τετραγώνων που δεν ξεπερνάει το 9). Αυτός ο αριθμός δίνεται από το ένα όγδοο της σφαίρας με ακτίνα a :

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} a^3 = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E_F} \right)^3. \quad (5.1)$$

Αν λάβουμε υπόψη και το σπιν, αυτή η ποσότητα πρέπει να διπλασιαστεί, οπότε, τελικά:

$$N = \frac{\pi}{3} L^3 \left(\frac{2mE_F}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \Rightarrow G \equiv \frac{N}{L^3} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{2mE_F}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \Rightarrow E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{3G}{\pi} \right)^{2/3} \quad (5.2)$$

και έχουμε καταλήξει σε μια έκφραση της ενέργειας Fermi συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας των ηλεκτρονίων G . Η σχέση αυτή μπορεί να γραφτεί απλούστερα, με τη μορφή:

$$G = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad k_F \equiv \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}}. \quad (5.3)$$

Η συνολική ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί ολοκληρώνοντας το $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \bar{n}^2$ στην τρισδιάστατη σφαίρα και παίρνοντας το διπλάσιο (λόγω σπιν) του ενός ογδού (λόγω θετικότητας) του αποτελέσματος:

$$E_{o\lambda} = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \int d^3 n \bar{n}^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8mL^2} 4\pi \int_0^a dnn^4 = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10mL^2} a^5. \quad (5.4)$$

(Στο παράδειγμα η συνολική ενέργεια είναι 96). Αλλά είναι προφανές ότι $N = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} a^3 = \frac{\pi}{3} a^3$, οπότε:

$$E_{o\lambda} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10mL^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{5/3} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10mL^2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{5/3} G^{5/3} (L^3)^{5/3} \quad (5.5)$$

$$\Rightarrow E_{o\lambda} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10m} \left(\frac{3G}{\pi} \right)^{5/3} L^3 = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{5/3} \frac{N^{5/3}}{L^5} L^3 = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10m} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{5/3} \frac{1}{(L^3)^{2/3}}. \quad (5.6)$$

Το τελευταίο μπορεί να γραφτεί και με τη μορφή:

$$E_{o\lambda} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{10m} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{5/3} V^{-2/3} \quad (5.7)$$

και αυτό το αποτέλεσμα, για μεγάλα N , είναι ανεξάρτητο του σχήματος της κοιλότητας. Η σχέση (5.2) συνεπάγεται τη σχέση:

$$E_F = \frac{3^{2/3} \pi^{4/3} \hbar^2 N^{2/3}}{2mV^{2/3}}, \quad (5.8)$$

οπότε, διαιρώντας, προκύπτει η σχέση:

$$\frac{E_{o\lambda}}{E_F} = \frac{3N}{5}. \quad (5.9)$$

Μπορούμε να υπολογίσουμε την πίεση του εκφυλισμού και την ελαστικότητα όγκου (bulk modulus) στο απόλυτο μηδέν ως εξής:

$$p_{\epsilon\kappa\phi} = - \left(\frac{\partial E_{o\lambda}}{\partial V} \right)_N = \frac{\pi^3 \hbar^2}{15m} \left(\frac{3G}{\pi} \right)^{5/3}, \quad B = V \frac{\partial p_{\epsilon\kappa\phi}}{\partial V} = \frac{\pi^3 \hbar^2}{9m} \left(\frac{3G}{\pi} \right)^{5/3}. \quad (5.10)$$

Αριθμητικά, για τον χαλκό, $G = 8.47 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \Rightarrow B = 6.4 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ και είναι κοντά στην πειραματική τιμή.

Ένα ενδιαφέρον μέγεθος που έχει εισαχθεί εδώ, αλλά θα μας απασχολήσει επανειλημμένα στη συνέχεια, είναι η πυκνότητα καταστάσεων ανά μονάδα όγκου. Αυτή η ποσότητα γενικά εξαρτάται από την ενέργεια. Η πυκνότητα καταστάσεων $g(E)$ ανά μονάδα όγκου για την ενέργεια E είναι ίση με το άθροισμα των καταστάσεων που έχουν ενέργεια στο διάστημα $(E, E + dE)$. Σημειώνουμε ότι η ποσότητα G του παραδείγματος είναι το ολοκλήρωμα της $g(E)$ από $E = 0$ μέχρι $E = E_F$. Ως εισαγωγή θα θεωρήσουμε μια κυματοσυνάρτηση που ισοϋται με $\psi(x) = N \sin(kx + \delta)$ από το 0 μέχρι το L και για τα υπόλοιπα x ορίζεται με βάση **περιοδικές οριακές συνθήκες**. Πρέπει να ισχύει η σχέση: $\psi(L) = \psi(0) \Rightarrow k = n \frac{2\pi}{L}$. Οι διαδοχικές καταστάσεις απέχουν κατά $\frac{2\pi}{L}$, δηλαδή υπάρχει μία κατάσταση ανά διάστημα $\frac{L}{2\pi}$. Το αποτέλεσμα αυτό γενικεύεται, αρχικά, σε τρισδιάστατο πηγάδι με πλευρές L_1, L_2, L_3 , στο ότι θα υπάρχει μία κατάσταση ανά $\frac{L_1 L_2 L_3}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$ ή δύο καταστάσεις ανά $\frac{V}{(2\pi)^3}$, αν ληφθεί υπόψη και το σπιν. Και το ίδιο αποτέλεσμα ισχύει για όγκο οποιουδήποτε σχήματος.

Οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται από τον κυματαριθμό $\vec{k}$ και, λαμβάνοντας υπόψη και το σπιν, για στερεό όγκο V , ο αριθμός των καταστάσεων για το διάστημα $(E, E + dE)$ **και ανά μονάδα**

όγκου θα είναι ίσος με:

$$g(E)dE = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, E_{\vec{k}} \in (E, E+dE)} 2 \frac{V}{(2\pi)^3} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\vec{k}, E_{\vec{k}} \in (E, E+dE)} d^3k. \quad (5.11)$$

Αν περιοριστούμε στο πρότυπο των ελεύθερων ηλεκτρονίων, όπου η ενέργεια εξαρτάται μόνο από το μέτρο του $\vec{k}$ και όχι από τον προσανατολισμό του ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$), ο υπολογισμός απλοποιείται:

$$g(E)dE = \frac{2}{8\pi^3} \int_k^{k+dk} 4\pi k^2 dk \simeq \frac{1}{\pi^2} k^2 dk. \quad (5.12)$$

Εξ άλλου η σχέση $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ συνεπάγεται τη σχέση: $kdk = \frac{m}{\hbar^2} dE$, οπότε:

$$g(E)dE = \frac{1}{\pi^2} k(kdk) = \frac{1}{\pi^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{m}{\hbar^2} dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE, \quad (5.13)$$

οπότε:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} = \frac{3}{2} \frac{G}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}. \quad (5.14)$$

Μπορούμε να επαναλάβουμε κάποιους από τους προηγούμενους υπολογισμούς χρησιμοποιώντας την πυκνότητα καταστάσεων. Αριθμητική πυκνότητα:

$$G = \int_0^{k_F} \frac{1}{\pi^2} k^2 dk = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3. \quad (5.15)$$

Ολική ενέργεια ανά μονάδα όγκου:

$$\frac{E_{o\lambda}}{V} = \int_0^{E_F} E g(E) dE = \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{1}{\pi^2} k^2 dk = \frac{\hbar^2}{2m\pi^2} \frac{k_F^5}{5} = \frac{\hbar^2}{10m\pi^2} k_F^3 \frac{2mE_F}{\hbar^2} \quad (5.16)$$

$$= \frac{1}{5\pi^2} k_F^3 E_F \Rightarrow \frac{E_{o\lambda}}{V} = \frac{1}{5\pi^2} (3\pi^2 G) = \frac{3}{5} G \Rightarrow \frac{E_{o\lambda}}{E_F} = \frac{3}{5} N. \quad (5.17)$$

5.2 Κρύσταλλοι

Ας εξετάσουμε τη γεωμετρία των κρυστάλλων, που σχετίζονται με τα κρυσταλλικά στερεά. Ένας κρύσταλλος ορίζεται με την άπειρη επανάληψη μιας ομάδας ατόμων που λέγεται βάση και την τοποθέτησή της σε σημεία που ορίζονται από το λεγόμενο κρυσταλλικό πλέγμα. Το πλέγμα αποτελείται από διακριτά σημεία, που δίνονται από την έκφραση:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (5.18)$$

όπου οι n_1, n_2, n_3 είναι ακέραιοι αριθμοί και τα $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, που λέγονται διανύσματα πλέγματος (lattice vectors) είναι διανύσματα μετατόπισης, που λέγονται **θεμελιώδη**, αν οποιοδήποτε σημείο $\vec{R}$ μπορεί να κατασκευαστεί από αυτά με ακέραιους συντελεστές. Για παράδειγμα, αν το $\vec{a}_1$ είναι θεμελιώδες διάνυσμα, το $\vec{b}_1 = 2\vec{a}_1$ δεν θα είναι, γιατί τα σημεία που προκύπτουν από περιττά πολλαπλάσια του $\vec{a}_1$, δεν μπορούν να εκφραστούν μέσω των $\vec{b}_1$ και ακέραιων συντελεστών. Τα θεμελιώδη διανύσματα ορίζουν τη λεγόμενη **θεμελιώδη κυψελίδα**, που έχει όγκο $|\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)|$. (Στις δύο διαστάσεις το αντίστοιχο μέγεθος είναι το εμβαδόν $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$). **Θεμελιώδης λέγεται μια κυψελίδα που έχει σημεία του πλέγματος μόνο στις κορυφές της.** Τα θεμελιώδη διανύσματα δεν είναι μοναδικά, γιατί, για παράδειγμα, σένα δισδιάστατο πλέγμα, που ορίζεται

αρχικά από τα μοναδιαία διανύσματα $\hat{x}$ και $\hat{y}$, θα μπορούσε κανείς να επιλέξει ως θεμελιώδη διανύσματα, $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$, τα $(\hat{x}, \hat{y})$, $(\hat{x}, 2\hat{x} + \hat{y})$, $(\hat{x} - 2\hat{y}, \hat{y})$, ή κάποιο άλλο ζευγάρι, που δίνει εμβαδόν $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| = 1$. (Βέβαια, αν το εμβαδόν που προκύπτει δεν ισούται με εκείνο των θεμελιωδών διανυσμάτων, η επιλογή είναι προβληματική.) Είναι ασφαλές κριτήριο η απαίτηση ο όγκος (ή το εμβαδόν, στις δύο διαστάσεις) μιας κυψελίδας να είναι ο ελάχιστος δυνατός, ώστε να βεβαιωθεί κανείς ότι είναι θεμελιώδης κυψελίδα. Το πλέγμα

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (5.19)$$

ονομάζεται πλέγμα του Bravais και στο κάθε σημείο του αντιστοιχεί μια βάση (δηλαδή μια ομάδα ατόμων). Υπάρχουν 14 κρυσταλλικά συστήματα του Bravais, που απεικονίζονται στο σχήμα 5.1. Ο συνδυασμός του πλέγματος του Bravais με τη βάση συνιστούν τη λεγόμενη κρυσταλλική δομή. Οι θέσεις των επί μέρους ατόμων ως προς το πλέγμα μπορούν να προσδιοριστούν με τη βοήθεια των διανυσμάτων $\vec{\rho}^a$. Δηλαδή η θέση του ατόμου a ως προς την αρχή των αξόνων θα είναι η $\vec{R} + \vec{\rho}^a$.

Τα θεμελιώδη διανύσματα του πλέγματος fcc (εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα) είναι τα

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

και φαίνονται στο σχήμα 5.2. Το a είναι η ακμή του κύβου (πλεγματική σταθερά) και ο κύβος είναι η **συμβατική μοναδιαία κυψελίδα**. Όπως η θεμελιώδης κυψελίδα είναι εκείνη που ακμές της είναι τα θεμελιώδη διανύσματα, έτσι και η μοναδιαία κυψελίδα είναι εκείνη που ακμές της είναι τα διανύσματα κατά τις ακμές του κύβου. Είναι περισσότερο συμμετρική από την θεμελιώδη και έχει όγκο το τετραπλάσιο εκείνης. Η μοναδιαία κυψελίδα είναι συχνά απλούστερη για την περιγραφή του πλέγματος.

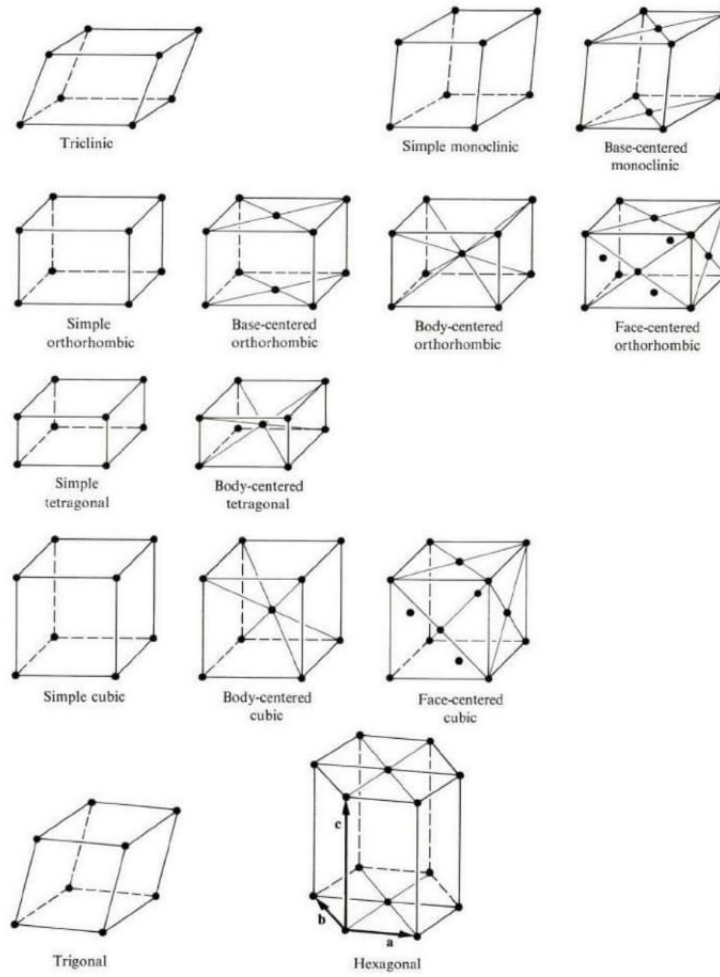
Ένα πλέγμα που εμφανίζεται επίσης συχνά είναι το χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (bcc), του οποίου τα θεμελιώδη διανύσματα είναι τα

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

και φαίνονται στο σχήμα 5.2.

Θα μπορούσε κανείς να αναρωτηθεί κατά πόσο υπάρχουν περιοδικές δομές που δεν είναι πλέγματα του Bravais. Πράγματι υπάρχουν και ένα δισδιάστατο παράδειγμα απεικονίζεται στο σχήμα 5.3. Δεν υπάρχουν δύο διανύσματα, των οποίων οι γραμμικοί συνδυασμοί να αντιστοιχούν σε όλα τα δυνατά σημεία του πλέγματος. Αυτή η δομή είναι ένα παράδειγμα κατασκευής μιας κρυσταλλικής δομής. Μπορεί κανείς να δει ότι, αν περιοριστεί στα τρία από τα έξι σημεία κάθε εξαγώνου (ένα παρά ένα) καταλήγει σ' ένα τρίγωνο πλέγμα του Bravais, και η βάση είναι τα άτομα σε δύο διαδοχικές κορυφές του εξαγώνου.

Ένας εναλλακτικός τρόπος ορισμού κυψελίδας είναι με τον σχεδιασμό μεσοκάθετων επιπέδων στα ενθύγραμμα τμήματα που ενώνουν κάποιο σημείο του πλέγματος με τα γειτονικά του. Η κυψελίδα



Bravais lattices grouped into the 7 crystal systems.

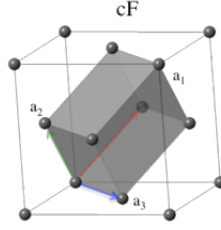
Σχήμα 5.1: Κρυσταλλικά συστήματα Bravais

ελάχιστου όγκου που σχηματίζεται έτσι είναι γνωστή ως κυψελίδα των Wigner και Seitz. Αυτή η κυψελίδα έχει την πλήρη συμμετρία του πλέγματος του Bravais. Ένα παράδειγμα σε δύο διαστάσεις απεικονίζεται στο σχήμα 5.5.

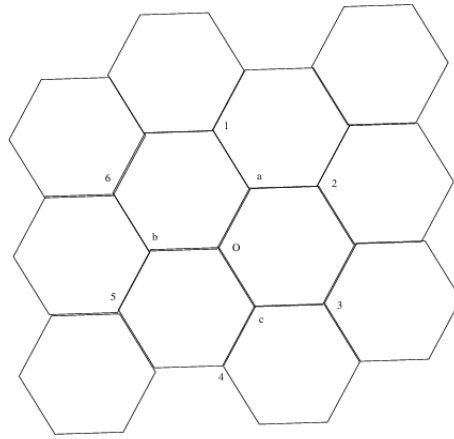
5.2.1 Αντίστροφο πλέγμα

Για τη μελέτη της περιθλάσης ηλεκτρονίων και ακτίνων X σε κρυστάλλους, είναι εξαιρετικά χρήσιμο το λεγόμενο αντίστροφο πλέγμα. Αν τα $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ είναι τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης του αρχικού πλέγματος, τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης του αντίστροφου πλέγματος ορίζονται ως εξής:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}. \quad (5.20)$$



Σχήμα 5.2: Θεμελιώδη διανύσματα στο εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα.



Σχήμα 5.3: Εξαγωνικό πλέγμα (όχι Bravais).

Είναι εύκολο να διαπιστώσει κανείς ότι:

$$\vec{a}_m \cdot \vec{b}_n = 2\pi\delta_{mn}, \quad |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = \frac{(2\pi)^3}{|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|}. \quad (5.21)$$

Το αντίστροφο του αντίστροφου πλέγματος είναι το αρχικό πλέγμα.

Παραδείγματα αντίστροφου πλέγματος:

(α) Για κυβικό πλέγμα:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y}, \quad \vec{a}_3 = a\hat{z} \quad (5.22)$$

οπότε:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z}. \quad (5.23)$$

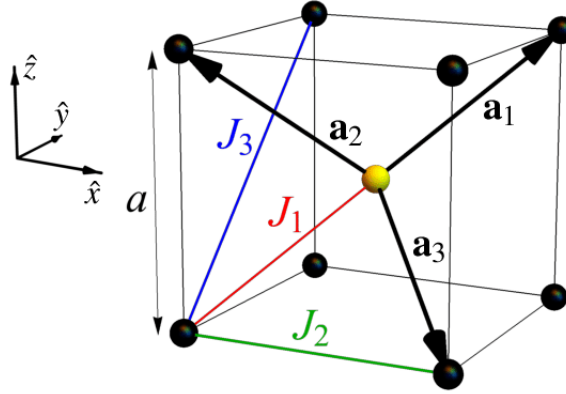
(β) Για εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (5.24)$$

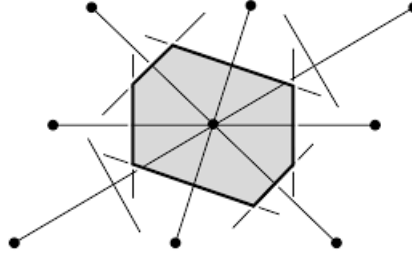
$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{a^2}{4}(\hat{z} + \hat{y} - \hat{x}), \quad \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = 2 \times \frac{a}{2} \times \frac{a^2}{4} = \frac{a^3}{4}, \quad (5.25)$$

οπότε, τελικά:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\frac{a^2}{4}(\hat{z} + \hat{y} - \hat{x})}{\frac{a^3}{4}} = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \quad (5.26)$$



Σχήμα 5.4: Θεμελιώδη διανύσματα στο χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα.



Σχήμα 5.5: Δισδιάστατη κυψελίδα των Wigner και Seitz.

και παρόμοια:

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z} - \hat{y}), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}). \quad (5.27)$$

Τα $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ σχηματίζουν ένα πλέγμα bcc, όπως φαίνεται αν υπενθυμίσουμε τα θεμελιώδη διανύσματα του bcc:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z} - \hat{y}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}).$$

Δηλαδή το αντίστροφο πλέγμα ενός πλέγματος fcc θα είναι ένα πλέγμα bcc. Ισχύει και το αντίστροφο: το αντίστροφο πλέγμα ενός πλέγματος bcc θα είναι ένα πλέγμα fcc.

Και τώρα θα δώσουμε έναν ουσιαστικό λόγο εισαγωγής της έννοιας του αντίστροφου πλέγματος. Για να μελετήσει κανείς κρυστάλλους, μια βασική μέθοδος είναι η περίθλαση με ακτίνες X. (Ο λόγος είναι ότι πρέπει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας να είναι περίπου ίσο με την τυπική απόσταση των ατόμων στο πλέγμα, που είναι περίπου $10^{-10}m$. Τέτοια μήκη κύματος αντιστοιχούν ακριβώς στις ακτίνες X.)

Για να αναλύσει κανείς τα αποτελέσματα είναι πολύ χρήσιμες οι σειρές του Fourier για συναρτήσεις περιοδικές, με περίοδο την πλεγματική σταθερά. Υπενθυμίζουμε τις σειρές του Fourier σε μία διάσταση. Έστω μία συνάρτηση με περίοδο τη σταθερά L , δηλαδή: $f(x+L) = f(x)$, $\forall x$. Τότε υπάρχει το ανάπτυγμα:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{f}_n \exp\left(in \frac{2\pi}{L} x\right), \quad \tilde{f}_n = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) \exp\left(in \frac{2\pi}{L} x\right) dx. \quad (5.28)$$

Η περιοδικότητα είναι προφανής:

$$f(x+L) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{f}_n \exp\left(in\frac{2\pi}{L}(x+L)\right) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{f}_n \exp\left(in\frac{2\pi}{L}x\right) = f(x), \quad (5.29)$$

αφού $\exp\left(in\frac{2\pi}{L}L\right) = 1$.

Το αντίστροφο πλέγμα είναι ακριβώς η προσπάθεια να γενικευτούν αυτές οι σχέσεις σε τρισδιάστατο περιοδικό πλέγμα. Πράγματι, τα σημεία του αντίστροφου πλέγματος προσδιορίζονται από τα διανύσματα:

$$\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3, \quad (5.30)$$

οπότε, για τυχαίο διάνυσμα $\vec{R}$ του αρχικού πλέγματος:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = (2\pi)(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3), \quad e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1. \quad (5.31)$$

Η σχέση (5.30) μπορεί να θεωρηθεί και ως ο ορισμός του αντίστροφου πλέγματος. Ισχύει, για κάθε συνάρτηση $f(\vec{r})$, περιοδική στο πλέγμα του Bravais, η σχέση:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{f}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (5.32)$$

όπου τα $\tilde{f}(\vec{G}) = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} d^3G f(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ είναι οι συνιστώσες της σειράς του Fourier. Είναι απλό να δει κανείς ότι η $f(\vec{r})$ που προκύπτει έτσι είναι πράγματι περιοδική:

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{f}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{G}} \tilde{f}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = f(\vec{r}), \quad (5.33)$$

γιατί $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$. Στην μονοδιάστατη περίπτωση τα x αντιστοιχούν στα $\vec{r}$ και τα $n\frac{2\pi}{L}$ στα διανύσματα $\vec{G}$ του αντιστρόφου πλέγματος.

5.2.2 Ιδιότητες του αντιστρόφου πλέγματος

(1) Κάθε $\vec{G}$ είναι κάθετο σε μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων του αρχικού κρυσταλλικού πλέγματος.

(2) Το $|\vec{G}_0|$, που είναι το μικρότερο στη διεύθυνσή του είναι αντιστρόφως ανάλογο της απόστασης d μεταξύ δύο διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων, που είναι κάθετα σε αυτό: $d = \frac{2\pi}{|\vec{G}_0|}$.

(3) Η πυκνότητα των πλεγματικών σημείων σ' ένα πλεγματικό επίπεδο είναι αντιστρόφως ανάλογη του μέτρου $\vec{G}_0$ του μικρότερου διανύσματος που είναι κάθετο σ' αυτό.

(4) Ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας του αντιστρόφου πλέγματος ισούται με: $\frac{(2\pi)^3}{v}$, όπου v είναι ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας του αρχικού πλέγματος.

(5) Το αντίστροφο πλέγμα του αντιστρόφου πλέγματος είναι το αρχικό (ευθύ) πλέγμα.

(6) Το ευθύ και το αντίστροφο πλέγμα έχουν τις ίδιες συμμετρίες, κατά συνέπεια ανήκουν πάντα στο ίδιο κρυσταλλικό σύστημα.

5.3 (Πρώτη) ζώνη του Brillouin

Η κυψελίδα των Wigner και Seitz του αντίστροφου πλέγματος είναι γνωστή με το όνομα πρώτη ζώνη του Brillouin. Σύμφωνα με τα όσα έχουμε εξηγήσει, για παράδειγμα, η πρώτη ζώνη του

Brillouin για το χωροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος bcc είναι η κυψελίδα των Wigner και Seitz για το εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα fcc.

Για να προσδιορίσουμε την εξίσωση καθενός από τα επίπεδα που ορίζουν την πρώτη ζώνη του Brillouin, αρκεί να θυμηθούμε ότι αυτή, ως κυψελίδα των Wigner και Seitz στο αντίστροφο πλέγμα, ορίζεται από τα μεσοκάθετα επίπεδα των ευθυγράμμων τμημάτων, που ενώνουν ένα σημείο του αντίστροφου πλέγματος με τα γειτονικά του σημεία (εννοούμε, βέβαια, μόνο τους πρώτους γείτονες). Αν τα σημεία του επιπέδου στον αντίστροφο χώρο, που είναι μεσοκάθετο στο διάνυσμα $\vec{G}$ του αντίστροφου πλέγματος, προσδιορίζονται μέσω του διανύσματος $\vec{k}$, πρέπει να ικανοποιείται η εξίσωση:

$$\vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|} = \frac{1}{2} \vec{G} \cdot \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|} = \frac{1}{2} |\vec{G}| \Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{G} = \frac{1}{2} |\vec{G}|^2, \quad (5.34)$$

δηλαδή η προβολή του $\vec{k}$ στην κατεύθυνση του $\vec{G}$ να συμπίπτει με το μισό του μήκους $|\vec{G}|$ του διανύσματος του αντιστρόφου πλέγματος.

Για παράδειγμα, μπορούμε να υπολογίσουμε την ζώνη του Brillouin για δισδιάστατο πλέγμα, με θεμελιώδη ανύσματα τα

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = b \cos \phi \hat{x} + b \sin \phi \hat{y}, \quad (5.35)$$

όπου τα a , b , ϕ είναι γνωστές ποσότητες. (Παρατήρηση σ' αυτό το σημείο: δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουμε τις σχέσεις (5.20), που δίνουν τα αντίστροφα διανύσματα βάσει εξωτερικών γινομένων, γιατί δεν υπάρχει η τρίτη διάσταση. Γ' αυτό θα χρησιμοποιήσουμε τις ιδιότητες (5.21 για τα εσωτερικά γινόμενα για να βρούμε τα αντίστροφα διανύσματα.) Τα θεμελιώδη ανύσματα $\vec{b}_1$ και $\vec{b}_2$ του αντιστρόφου πλέγματος πρέπει να ικανοποιούν τις σχέσεις:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (5.36)$$

όπου δ_{ij} είναι το δέλτα του Kronecker. Αν

$$\vec{b}_1 = c_{1x}\hat{x} + c_{1y}\hat{y}, \quad \vec{b}_2 = c_{2x}\hat{x} + c_{2y}\hat{y}, \quad (5.37)$$

οι σχέσεις (5.36) γράφονται:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = ac_{1x} = 2\pi, \quad \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = b \cos \phi c_{2x} + b \sin \phi c_{2y} = 2\pi, \quad (5.38)$$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = ac_{2x} = 0, \quad \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = b \cos \phi c_{1x} + b \sin \phi c_{1y} = 0 \quad (5.39)$$

και η λύση του συστήματος δίνει:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} - \frac{2\pi \cos \phi}{a \sin \phi} \hat{y}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b \sin \phi} \hat{y}. \quad (5.40)$$

Τα διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος εκφράζονται ως:

$$\vec{G} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 = g_1 \frac{2\pi}{a} \hat{x} + \left(-\frac{2\pi \cos \phi}{a \sin \phi} g_1 + \frac{2\pi}{b \sin \phi} g_2 \right) \hat{y}. \quad (5.41)$$

Αν

$$\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y}, \quad (5.42)$$

η σχέση (5.34) δίνει:

$$k_x G_x + k_y G_y = \frac{1}{2} [G_x^2 + G_y^2] \quad (5.43)$$

$$\Rightarrow k_x g_1 \frac{2\pi}{a} + k_y \left(-\frac{2\pi \cos \phi}{a \sin \phi} g_1 + \frac{2\pi}{b \sin \phi} g_2 \right) = \frac{1}{2} \left[\left(g_1 \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \left(-\frac{2\pi \cos \phi}{a \sin \phi} g_1 + \frac{2\pi}{b \sin \phi} g_2 \right)^2 \right]. \quad (5.44)$$

Έστω $b = a = 1$, $\phi = \frac{\pi}{2}$ (τετραγωνικό πλέγμα). Οι εξισώσεις απλοποιούνται στις:

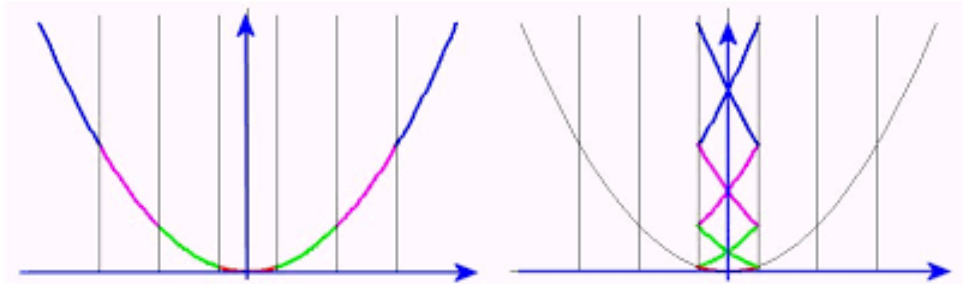
$$k_x g_1 + k_y g_2 = \pi(g_1^2 + g_2^2). \quad (5.45)$$

Θέλουμε τα **ελάχιστου μήκους διανύσματα** $\vec{G}$, άρα επιλέγουμε είτε $(g_1 = \pm 1, g_2 = 0)$, είτε $(g_1 = 0, g_2 = \pm 1)$. Η πρώτη επιλογή δίνει $k_x = \pm \pi$, k_y απροσδιόριστο, ενώ η δεύτερη δίνει: $k_y = \pm \pi$, k_x απροσδιόριστο. Αυτές οι τέσσερις γραμμές είναι τα σύνορα της πρώτης ζώνης του Brillouin για το τετραγωνικό πλέγμα.

Ας θεωρήσουμε πρώτα την περίπτωση της **ελεύθερης κίνησης** των ηλεκτρονίων μέσα στον χώρο ενός **μονοδιάστατου** αγωγού:

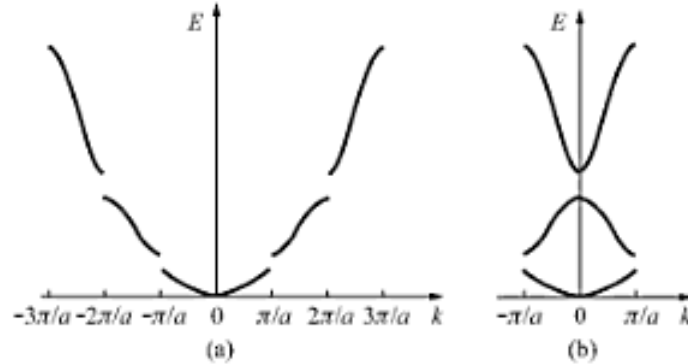
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Leftrightarrow k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (5.46)$$

Σ' αυτήν την απλή περίπτωση είναι εύκολο να εξηγήσει κανείς το σχήμα της εκτεταμένης ζώνης και της ανηγμένης ζώνης. Στο σχήμα 5.6, αριστερά, μπορεί κανείς να δει τη σχέση διασποράς $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Ο κατακόρυφος άξονας παριστάνει την ενέργεια E και ο οριζόντιος άξονας τον κυματαριθμό k . Έχουν επίσης χαραχτεί βοηθητικές κατακόρυφες γραμμές στα σημεία $\pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}, \dots$. Το δεξιό σχήμα, της ανηγμένης ζώνης, είναι μια μέθοδος να απεικονιστούν τα πάντα στο διάστημα από $-\frac{\pi}{a}$ μέχρι $+\frac{\pi}{a}$ (πρώτη ζώνη του Brillouin). Η διαδικασία είναι η εξής: (α) Το τμήμα του διαγράμματος αριστερά, που βρίσκεται στο διάστημα $(-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a})$ (κόκκινο κομμάτι) μεταφέρεται αυτούσιο στο δεξιό διάγραμμα. (β) Το τμήμα του διαγράμματος αριστερά, που βρίσκεται στο διάστημα $(\frac{\pi}{a}, +\frac{2\pi}{a})$ (δεξιό πράσινο κομμάτι του αριστερού διαγράμματος) μεταφέρεται στο διάστημα $(-\frac{\pi}{a}, 0)$ του δεξιού διαγράμματος, δηλαδή μετατοπίζεται κατά $-\frac{2\pi}{a}$, που αντιστοιχεί σε διάνυσμα $\vec{G}$ του αντίστροφου πλέγματος. Όπως έχουμε πει, σημεία που διαφέρουν κατά ακέραια πολλαπλάσια διανυσμάτων του αντίστροφου πλέγματος είναι ισοδύναμα. Εξ άλλου το τμήμα του αριστερού διαγράμματος, που βρίσκεται στο διάστημα $(-\frac{2\pi}{a}, -\frac{\pi}{a})$ (αριστερό πράσινο κομμάτι του αριστερού διαγράμματος) μεταφέρεται στο διάστημα $(0, +\frac{\pi}{a})$ του δεξιού διαγράμματος, δηλαδή μετατοπίζεται κατά $+\frac{2\pi}{a}$. Η διαδικασία συνεχίζεται με τον ίδιο τρόπο με τα ροζ και τα μπλε τμήματα, οπότε όλη η πληροφορία περιέχεται στην πρώτη ζώνη του Brillouin. Βεβαίως, αφού τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα, το τέλος της κάθε γραμμής στο δεξιό διάγραμμα ταυτίζεται με την αρχή της επόμενης.



Σχήμα 5.6: Σχήμα εκτεταμένης ζώνης (αριστερά) και ανηγμένης ζώνης (δεξιά) για ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Μπορούμε τώρα να εξετάσουμε πώς γίνεται ένα αντίστοιχο σχήμα στην περίπτωση που υπάρχει και δυναμικό, η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 5.7. Η διαδικασία είναι ακριβώς η ίδια, όμως τώρα υπάρχουν κενά μεταξύ του τέλους κάθε γραμμής και της αρχής της επομένης. Τα διαστήματα αυτά αντιστοιχούν στα λεγόμενα ενεργειακά χάσματα, αφού δεν υπάρχουν καταστάσεις με ενέργειες σ' αυτά τα διαστήματα. Είναι μια εμφάνιση της ιδέας των ενεργειακών ζωνών και των ενεργειακών χάσμάτων, που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διάκριση αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών.



Σχήμα 5.7: Σχήμα εκτεταμένης ζώνης (αριστερά) και ανηγμένης ζώνης (δεξιά) για ηλεκτρόνια σε περιοδικό δυναμικό.

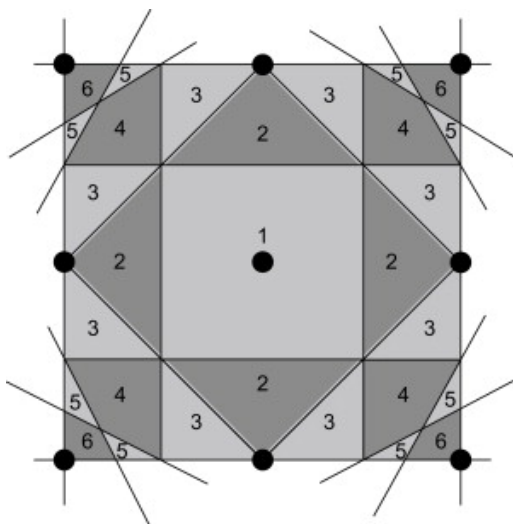
Οι ζώνες του Brillouin, για δισδιάστατο κυβικό (αντίστροφο) πλέγμα, απεικονίζονται στο σχήμα 5.8. Η κατασκευή τους περιλαμβάνει την σχεδίαση επιπέδων του Bragg στον αντίστροφο χώρο (των κυματαριθμών), που είναι τα μεσοκάθετα επίπεδα μεταξύ γειτονικών σημείων του αντίστροφου πλέγματος. Για την περίπτωσή μας, τα τέσσερα επίπεδα (στο σχήμα γραμμές, αφού αναφερόμαστε σε δύο διαστάσεις) που είναι πιο κοντινά στο κεντρικό σημείο, ορίζουν την πρώτη ζώνη του Brillouin, που σημειώνεται με τον αριθμό 1. Δηλαδή η πρώτη ζώνη του Brillouin δεν είναι τίποτ' άλλο από την κυψελίδα των Wigner και Seitz στο αντίστροφο πλέγμα. Ο χώρος μεταξύ αυτών των γραμμών και των αμέσως πιο απομακρυσμένων οριοθετεί τη δεύτερη ζώνη του Brillouin (αριθμός 2) και ούτω καθεξής.

5.4 Η επιφάνεια του Fermi

Η θεμελιώδης κατάσταση των N **ελεύθερων** ηλεκτρονίων κατασκευάζεται όταν έχουν καταληφθεί όλες οι καταστάσεις ηλεκτρονίου $E \left(= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) \leq E_F$, όπου η ενέργεια του Fermi E_F καθορίζεται από τη συνθήκη ο συνολικός αριθμός των σταθμών ενός ηλεκτρονίου με ενέργειες όχι μεγαλύτερες από E_F να είναι ίσος με τον ολικό αριθμό των ηλεκτρονίων.

Η θεμελιώδης κατάσταση των N **ηλεκτρονίων του Bloch** κατασκευάζεται με παρόμοιο τρόπο, με τη διαφορά ότι οι μονοηλεκτρονικές στάθμες $E_n(\vec{k})$ καθορίζονται από τους χβαντικούς αριθμούς n και $\vec{k}$, και όχι μόνο από τον τελευταίο. Η $E_n(\vec{k})$ δεν έχει την απλή μορφή της ενέργειας των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Αν απαιτούμε να μετρηθεί η κάθε ενεργειακή στάθμη μόνο μια φορά, τότε τα $\vec{k}$ πρέπει να περιορίζονται στην πρώτη ζώνη του Brillouin.

(α) Αν ένας αριθμός ενεργειακών ζωνών είναι πλήρως κατειλημμένος και το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής ζώνης και της αμέσως υψηλότερης κενής ζώνης



Σχήμα 5.8: Ζώνες του Brillouin

είναι πολύ μεγαλύτερο από το kT , το στερεό είναι μονωτής. Αν το χάσμα είναι συγκρίσιμο με το kT , τότε το στερεό είναι ενδογενής ημιαγωγός. Ο αριθμός των ενεργειακών σταθμών σε μία ζώνη είναι ίσος με τον αριθμό των θεμελιωδών κυψελίδων. Κάθε στάθμη μπορεί να καταληφθεί το πολύ από δύο ηλεκτρόνια (λόγω σπιν). Συνεπώς στερεό με πλήρεις ζώνες προκύπτει μόνο όταν ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά θεμελιώδη κυψελίδα είναι ζυγός.

(β) Ορισμένες ζώνες μπορεί να μην είναι πλήρεις. Τότε η ενέργεια της υψηλότερης κατειλημμένης ζώνης βρίσκεται σε μία ή περισσότερες ζώνες. Σ' αυτήν την περίπτωση εμφανίζεται μεταλλική συμπεριφορά του υλικού.

5.5 Μερικές δομές κρυστάλλων: παραδείγματα

5.5.1 Χημικοί δεσμοί

Οι συνηθισμένοι χημικοί δεσμοί στα στερεά είναι οι ακόλουθοι:

(α) Δεσμός του van der Waals (πρόκειται για ζεύξη που προέρχεται από την αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου, που είναι πολύ ασθενής και δίνει ασταθή στερεά) και δεσμός υδρογόνου (ιδιαίτερο γνώρισμα του υδρογόνου, κρίσιμος ο ρόλος του για την σταθερότητα και λειτουργία βιολογικών συστημάτων). Είναι μονωτές και έχουν χαμηλό σημείο τήξης.

(β) Ομοιοπολικός δεσμός (ψηλό σημείο τήξης, σκληρά, μονωτές: C , SiO_2) Έχουν περιγραφεί στην παράγραφο 4.1. και πρόκειται για υβριδισμό (παράγραφος 4.4) σε ημιαγωγούς και μονωτές.

(γ) Ιοντικός δεσμός (ψηλό σημείο τήξης, σκληρά, αλλά εύθραυστα: $NaCl$, MgO) : Πρόκειται για μεταφορά φορτίου μεταξύ ατόμων διαφορετικού τύπου.

(δ) Μεταλλικός δεσμός (Fe , Mg) : πρόκειται για μοίρασμα ηλεκτρονίων και συναντιέται στα μέταλλα. Καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, με ποικίλα σημεία τήξης και σκληρότητες.

5.5.2 Στερεά από άτομα με εξωτερικά ηλεκτρόνια τύπου s .

Πρόκειται για άτομα είτε με ένα ηλεκτρόνιο σθένους s , όπως τα αλκάλια Li , K , Na , Rb , Cs , είτε για άτομα με δύο ηλεκτρόνια σθένους s , όπως τα Be , Mg , Ca , Sr , Ba .

Εκτεταμένα τροχιακά σθένους, «χάνουν» τα ηλεκτρόνά τους και το στερεό σταθεροποιείται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ελεύθερων ηλεκτρονίων και του θετικού ιοντικού υπόβαθρου. Κρυσταλλικές δομές: bcc , fcc , hcp .

5.5.3 Στερεά με ένα είδος ατόμων με υβριδισμό τύπου sp .

Οι καταστάσεις p είναι κατευθυντικές. Το κλασικό παράδειγμα είναι το γραμμικό μόριο της ασετυλίνης, που έχουμε ήδη συναντήσει. Αλκίνια με μεγαλύτερο μοριακό βάρος τείνουν να είναι στερεά.

5.5.4 Στερεά με ένα είδος ατόμων με υβριδισμό τύπου sp^2 .

Πρόκειται για άτομα που προκύπτουν μέσω υβριδικών καταστάσεων στις κορυφές τριγώνων, όπου σχηματίζουν δεσμικές καταστάσεις με αντίθετα σπιν. Παραδείγματα: γραφίτης, ναοσωλήνες, φουλερένια. Π.χ. στον γραφίτη υπάρχει πολύ ισχυρή ζεύξη (δεσμός σ) και εκ παραλλήλου πλευρικοί δεσμοί π μεταξύ των τροχιακών p_z . Η συνοχή μεταξύ των επιπέδων είναι ασθενική.

5.5.5 Στερεά με ένα είδος ατόμων με υβριδισμό τύπου sp^3 .

Κρυσταλλική δομή διαμαντιού (στοιχεία C , Si , Ge). Δεν υπάρχει δομή σαν του γραφίτη για το Si ή το Ge .

5.5.6 Στερεά με δύο είδη ατόμων

Τρεις συνηθισμένες δομές απεικονίζονται στο σχήμα 5.9 και περιγράφονται σύντομα στη συνέχεια.

(α) Δομή θειούχου ψευδαργύρου ή σφαλερίτη ZnS (Zincblende)

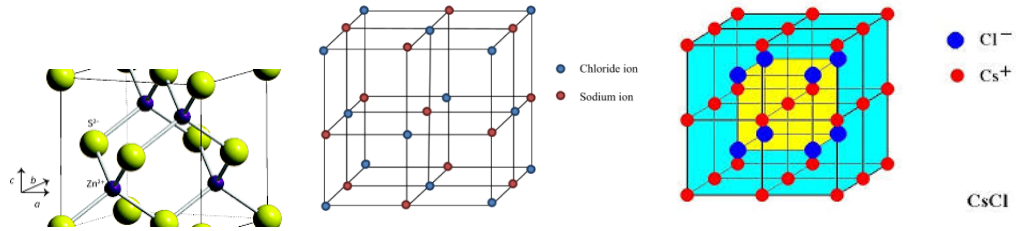
Είναι μία πολύ συνηθισμένη κρυσταλλική δομή, που εμφανίζεται συχνά σε ημιαγωγούς. Παραδείγματα είναι οι κρύσταλλοι ZnS , $AlAs$, BN , CdS , $GaAs$, $HgTe$, $MnSe$, SiC , $ZnSe$, $ZnTe$. Στον ZnS τα άτομα του θείου βρίσκονται σε πλέγμα fcc , ενώ τα άτομα του ψευδαργύρου καταλαμβάνουν τα μισά από τα κενά, έτσι ώστε κάθε άτομο του ψευδαργύρου περιβάλλεται από τέσσερα άτομα του θείου και αντίστροφα. Μοιάζει πολύ με τη δομή του διαμαντιού, όπου τα άτομα του C αντικαθίστανται από άτομα Zn και S εναλλάξ.

(β) Δομή χλωριούχου νατρίου $NaCl$

Πρόκειται για δύο πλέγματα fcc με βάση που αποτελείται από ένα ιόν Na^+ και ένα ιόν Cl^- . Το καθένα έχει έξι πρώτους γείτονες. Παραδείγματα είναι οι κρύσταλλοι $NaCl$, $AgCl$, CaO , $CeSe$, $DyAs$, GdN , KBr , $LiCl$, LiF .

(γ) Δομή χλωριούχου καϊσίου $CsCl$

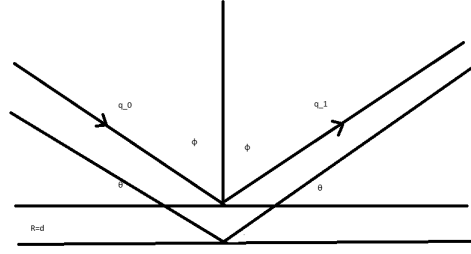
Είναι ένα κυβικό πλέγμα με βάση δύο ιόντα. Παραδείγματα είναι οι κρύσταλλοι $CsCl$, $CsBr$, CsI , $RbCl$, $AlCo$, $AgZn$, $BeCu$, $MgCe$, $RuAl$.



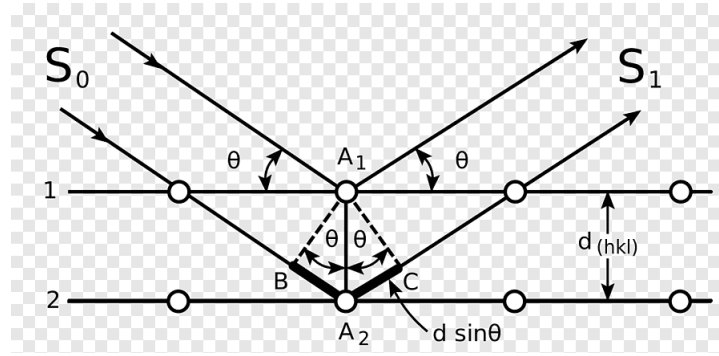
Σχήμα 5.9: (α) Δομή σφαλερίτη (ZnS , *zincblende*), (β) Δομή χλωριούχου νατρίου ($NaCl$), (γ) Δομή χλωριούχου καυσίου ($CsCl$).

5.6 Περίθλαση ακτίνων X

Έστω ότι ακτίνες X με κυματάνυσμα $\vec{q}_0$, $|\vec{q}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$, προσπίπτουν σε (κυβικό) κρύσταλλο με πλεγ-
ματική σταθερά d και σκεδάζονται προς ακτίνες X με κυματάνυσμα $\vec{q}_1$. Έστω επίσης ότι η γωνία
πρόσπτωσης, καθώς και η γωνία ανάκλασης είναι ίσες με $\phi = \frac{\pi}{2} - \theta$, αν θ είναι η γωνία των
κυματανυσμάτων με τα επίπεδα σκέδασης και ϕ η γωνία που σχηματίζουν με την κάθετο σε αυτά.



Σχήμα 5.10: Γεωμετρία της περίθλασης



Σχήμα 5.11: Περίθλαση του Bragg.

Τότε η διαφορά δρόμου θα ισούται με: $2R \sin \theta$. Θεωρούμε τώρα τα κυματανύσματα $\vec{q}_0$ (προσπίπτον), $\vec{q}_1$ (ανακλώμενο), και το διάνυσμα $\vec{R}$ του αρχικού πλέγματος, που ορίζει την κάθετο προς το επίπεδο, η οποία έχει μήκος $R = d$. Τότε:

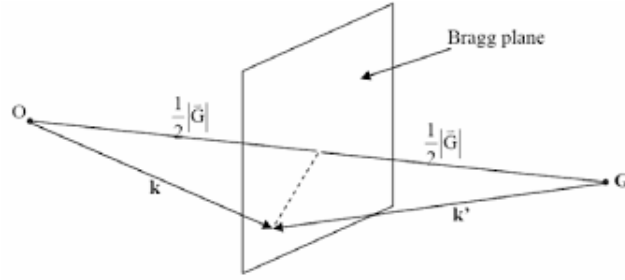
$$\vec{q}_0 \cdot \vec{R} = qR \cos \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) = qR \sin \theta, \quad \vec{q}_1 \cdot \vec{R} = qR \cos \left(\frac{\pi}{2} + \theta \right) = -qR \sin \theta,$$

αφού τα $\vec{q}_0$ και $\vec{q}_1$ σχηματίζουν με το $\vec{R}$ γωνίες $\frac{\pi}{2} - \theta$ και $\frac{\pi}{2} + \theta$ αντίστοιχα. Επίσης, για ελαστική σκέδαση:

$$|\vec{q}_0| = |\vec{q}_1| \equiv q = \frac{2\pi}{\lambda},$$

όπου λ είναι, βέβαια, το μήκος κύματος. Η διαφορά δρόμου μπορεί να γραφτεί με τη μορφή:

$$qR \sin \theta + qR \sin \theta = \frac{1}{q} \vec{q}_0 \cdot \vec{R} - \frac{1}{q} \vec{q}_1 \cdot \vec{R} = \frac{1}{q} (\vec{q}_0 - \vec{q}_1) \cdot \vec{R}. \quad (5.47)$$



Σχήμα 5.12: Γεωμετρική ερμηνεία της συνθήκης του Laue.

Η συμβολή θα είναι ενισχυτική όταν η διαφορά δρόμου είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος:

$$\frac{1}{q}(\vec{q}_0 - \vec{q}_1) \cdot \vec{R} = n\lambda \Rightarrow \frac{\lambda}{2\pi}(\vec{q}_0 - \vec{q}_1) \cdot \vec{R} = n\lambda \Rightarrow (\vec{q}_0 - \vec{q}_1) \cdot \vec{R} = n2\pi. \quad (5.48)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση (5.30), αφού το εσωτερικό γινόμενο είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του 2π , το $\vec{q}_0 - \vec{q}_1$ θα είναι διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος:

$$\vec{q}_0 - \vec{q}_1 = \vec{G}, \quad (5.49)$$

η ενισχυτική συμβολή προκύπτει όταν

$$\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi n. \quad (5.50)$$

Τετραγωνισμός της σχέσης

$$\vec{q}_1 = \vec{q}_0 - \vec{G} \quad (5.51)$$

δίνει:

$$\vec{q}_1^2 = \vec{q}_0^2 + \vec{G}^2 - 2\vec{G} \cdot \vec{q}_0 \Rightarrow \vec{q}_0 \cdot \hat{G} = \frac{1}{2}|\vec{G}|, \quad \hat{G} \equiv \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|}. \quad (5.52)$$

Η σχέση (5.52), που ονομάζεται **συνθήκη του Laue**, είναι ο ακριβής ορισμός των επιπέδων του Bragg: για δεδομένο $\vec{G}$, τα **επίπεδα του Bragg** είναι το σύνολο των σημείων, στα οποία καταλήγουν τα ανύσματα $\vec{q}_0$, που ικανοποιούν τη σχέση (5.52). Η περίθλαση των ακτίνων X επιτρέπει τον προσδιορισμό των επιπέδων του Bragg και του αντίστροφου πλέγματος. Στο σχήμα 5.12 μπορεί να βρει κανείς μια γεωμετρική ερμηνεία της συνθήκης του Laue. Είναι εμφανές ότι το επίπεδο του Bragg διχοτομεί το διάνυσμα $\vec{G}$ του αντιστρόφου πλέγματος.

5.7 Θεώρημα του Bloch

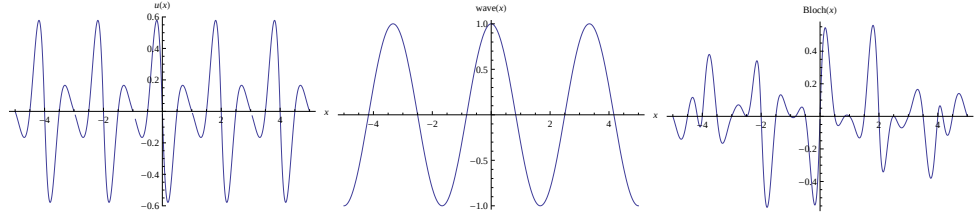
Το θεώρημα του Bloch παίζει κεντρικότατο ρόλο στη μελέτη της κίνησης ηλεκτρονίων μέσα στα στερεά. Εμφανίζεται με δύο ισοδύναμες διατυπώσεις:

Πρώτη διατύπωση: Μετακίνηση από μία θεμελιώδη κυψελίδα στην επόμενη προσδίδει μία φάση $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ στην κυματοσυνάρτηση $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, δηλαδή:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.53)$$

Δεύτερη διατύπωση: Οι κυματοσυναρτήσεις είναι διαμορφωμένα επίπεδα κύματα, δηλαδή:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.54)$$



Σχήμα 5.13: Συνάρτηση $u_k(x)$ (αριστερά), ένα επίπεδο κύμα (μέση) και το γινόμενό τους, η συνάρτηση του Bloch (δεξιά).

5.7.1 Πρώτη απόδειξη για το θεώρημα του Bloch

Από τη στιγμή που όλες οι κυψελίδες του πλέγματος είναι ισοδύναμες, η πυκνότητα πιθανότητας είναι η ίδια σε αντίστοιχα σημεία, δηλαδή σημεία που απέχουν έναν ακέραιο αριθμό διανυσμάτων $\vec{R}$, που χαρακτηρίζουν την περιοδικότητα του κρυστάλλου. Συμπεραίνουμε ότι:

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})|^2 = |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2,$$

οπότε οι κυματοσυναρτήσεις μπορεί να διαφέρουν το πολύ κατά έναν πολλαπλασιαστικό παράγοντα με μέτρο μονάδα, έστω τον $e^{i\phi(\vec{R})}$, δηλαδή πρέπει να ισχύει η ισότητα:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\phi(\vec{R})}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Ας θεωρήσουμε τη μετατόπιση κατά δύο διανύσματα $\vec{R}_1$ και $\vec{R}_2$ από δύο οπτικές γωνίες:

(α) Αν θεωρήσουμε την ολική μετατόπιση $\vec{R}_1 + \vec{R}_2$ ως ενιαία μετατόπιση, τότε:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_1 + \vec{R}_2) = e^{i\phi(\vec{R}_1 + \vec{R}_2)}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

(β) Εξ άλλου, αν θεωρήσουμε χωριστά τις δύο μετατοπίσεις, η σχέση που προκύπτει είναι η:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_1 + \vec{R}_2) = e^{i\phi(\vec{R}_1)}e^{i\phi(\vec{R}_2)}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα καταλήγουμε στην:

$$\phi(\vec{R}_1 + \vec{R}_2) = \phi(\vec{R}_1) + \phi(\vec{R}_2),$$

δηλαδή η συνάρτηση $\phi(\vec{R})$ είναι γραμμική ως προς το $\vec{R}$.

Το τελευταίο με τη σειρά του σημαίνει ότι:

$$\phi(\vec{R}) = A R_x + B R_y + C R_z + D,$$

όπου οι συντελεστές A , B , C και D είναι ανεξάρτητοι από το $\vec{R}$. Ο συντελεστής D απλά συνεισφέρει μια σταθερή φάση και μπορεί να αγνοηθεί. Οι υπόλοιποι όροι μπορούν να γραφτούν με τη μορφή: $\phi(\vec{R}) = \vec{k} \cdot \vec{R}$, δηλαδή, τελικά:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

που είναι η εξίσωση (5.53).

Προφανώς, αν ισχύει η (5.54), θα ισχύει και η (5.53). Ισχύει και το αντίστροφο: αν ισχύει η (5.54), μπορούμε να ορίσουμε την $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, έτσι ώστε: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$. Θα αποδείξουμε ότι η $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ είναι επί πλέον περιοδική: Η $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$ συνεπάγεται ότι:

$$e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})}u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

απ' όπου συμπεραίνουμε ότι:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

δηλαδή ότι η $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ είναι περιοδική. Τελικά, δηλαδή, οι δύο διατυπώσεις είναι ισοδύναμες.

5.7.2 Δεύτερη απόδειξη για το θεώρημα του Bloch

Ορίζουμε τον τελεστή μετατόπισης $T_{\vec{R}}$ ως εξής:

$$T_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \Rightarrow T_{\vec{R}}H(\vec{r})f(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R})f(\vec{r} + \vec{R}), \quad (5.55)$$

για κάθε διάνυσμα $\vec{R}$ του πλέγματος του Bravais. Η Χαμιλτονιανή είναι περιοδική:

$$H(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r}) \Rightarrow H(\vec{r} + \vec{R})f(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})f(\vec{r} + \vec{R}), \quad (5.56)$$

δηλαδή:

$$T_{\vec{R}}H(\vec{r})f(\vec{r}) = H(\vec{r})f(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})T_{\vec{R}}f(\vec{r}), \quad (5.57)$$

συνεπώς οι τελεστές $T_{\vec{R}}$ και $H(\vec{r})$ μετατίθενται:

$$T_{\vec{R}}H(\vec{r}) = H(\vec{r})T_{\vec{R}} \Leftrightarrow [T_{\vec{R}}, H(\vec{r})] = 0. \quad (5.58)$$

Είναι εύκολο να δει κανείς ότι για δύο μετατοπίσεις, κατά $\vec{R}$ και κατά $\vec{R}'$, ισχύουν οι σχέσεις:

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}} = T_{\vec{R}+\vec{R}'}. \quad (5.59)$$

Αφού οι τελεστές μετατίθενται, θα υπάρχουν και κοινές ιδιοσυναρτήσεις ψ :

$$H\psi = E\psi, \quad T_{\vec{R}}\psi = c(\vec{R})\psi. \quad (5.60)$$

Για τις ιδιοτιμές του τελεστή μετατόπισης ισχύουν τα εξής:

$$T_{\vec{R}'}(T_{\vec{R}}\psi) = T_{\vec{R}'}(c(\vec{R})\psi) = c(\vec{R})T_{\vec{R}'}\psi = c(\vec{R})c(\vec{R}')T_{\vec{R}'}\psi, \quad (5.61)$$

καθώς και:

$$T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}}\psi = T_{\vec{R}'+\vec{R}}\psi = c(\vec{R}'+\vec{R})\psi, \quad (5.62)$$

$$c(\vec{R}'+\vec{R}) = c(\vec{R})c(\vec{R}'). \quad (5.63)$$

Αν $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, και $\vec{a}_3$ είναι τα θεμελιώδη διανύσματα του πλέγματος του Bravais και $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, και $\vec{b}_3$ είναι τα θεμελιώδη διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος, τότε:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad \vec{k} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3. \quad (5.64)$$

Εκφράζουμε τα $c(\vec{a}_m)$ με τη μορφή: $c(\vec{a}_m) = e^{i2\pi x_m}$, αφού το μέτρο των $c(\vec{a}_m)$ ισούται με τη μονάδα (γιατί:). Άρα:

$$c(\vec{R}) = [c(\vec{a}_1)]^{n_1} [c(\vec{a}_2)]^{n_2} [c(\vec{a}_3)]^{n_3} = e^{i2\pi(n_1x_1+n_2x_2+n_3x_3)} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}. \quad (5.65)$$

Έχουμε λάβει υπόψη ότι $\vec{b}_m \cdot \vec{a}_n = 2\pi\delta_{mn}$. Τελικά:

$$T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = c(\vec{R})\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r}). \quad (5.66)$$

Επομένως ολοκληρώθηκε η δεύτερη απόδειξη του θεωρήματος του Bloch.

5.7.3 Τρίτη απόδειξη για το θεώρημα του Bloch

Οποιαδήποτε συνάρτηση ικανοποιεί τις περιοδικές οριακές συνθήκες των Born και von Karman: $\psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \psi(r)$, μπορεί να διατυπωθεί με τον εξής τρόπο:

$$\psi(r) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}, \quad \vec{q} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad (5.67)$$

όπου τα m_i είναι ακέραιοι.

Η δυναμική ενέργεια $U(\vec{r})$ είναι περιοδική στο πλέγμα:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}, \quad (5.68)$$

όπου το $\vec{K}$ είναι διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος. Ο συντελεστής Fourier της $U(\vec{r})$ είναι:

$$U_{\vec{K}} = \frac{1}{v} \int_{\kappa\nu\psi} d^3r U(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}}, \quad v = \frac{V}{N}. \quad (5.69)$$

Επιλέγουμε τη μέση τιμή της δυναμικής ενέργειας στη θεμελιώδη κυψελίδα να είναι μηδέν:

$$\frac{1}{v} \int_{\kappa\nu\psi\epsilon\lambda} d^3r U(\vec{r}) = 0, \quad (5.70)$$

συνεπώς:

$$U_{\vec{K}=\vec{0}} = U_0 = 0. \quad (5.71)$$

Επί πλέον η δυναμική ενέργεια είναι πραγματική ποσότητα, οπότε:

$$U_{-\vec{K}} = U_{\vec{K}}^*. \quad (5.72)$$

Αν το κυματόνυσμα $\vec{q}$ μπορεί να έχει μόνο τις τιμές: $\vec{k}$, $\vec{k} - \vec{K}$, $\vec{k} - \vec{K}'$, $\vec{k} - \vec{K}''$, κλπ, η κυματοσυνάρτηση παίρνει τη μορφή:

$$\psi_{\vec{k}}(r) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K}) \cdot \vec{r}}, \quad (5.73)$$

συνεπώς:

$$\psi_{\vec{k}}(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(r), \quad u_{\vec{k}}(r) \equiv \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}}. \quad (5.74)$$

Για το κάθε $\vec{k}$ η λύση είναι υπέρθεση επίπεδων κυμάτων με κυματόνυμα το $\vec{k}$ και διανύσματα που διαφέρουν από αυτό κατά κάποιο διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος. Η εξίσωση (5.73) μπορεί να ξαναγραφτεί με τη μορφή:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K}) \cdot \vec{r}}, \quad (5.75)$$

αφού το διάνυσμα $\vec{p}$ μπορεί να πάρει μόνο τις τιμές $\vec{k}$, $\vec{k} - \vec{K}_1$, $\vec{k} - \vec{K}_2$, ... Άρα:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.76)$$

Δηλαδή μπορούμε να ταυτοποιήσουμε την περιοδική συνάρτηση του θεωρήματος του Bloch:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}}. \quad (5.77)$$

Επομένως ολοκληρώθηκε και η τρίτη απόδειξη του θεωρήματος του Bloch.

Η εξίσωση του Schrödinger παίρνει τη μορφή:

$$\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - E \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q}-\vec{K}'} \right] = 0, \quad (5.78)$$

οπότε:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - E \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q}-\vec{K}'} = 0. \quad (5.79)$$

Τότε η παραπάνω εξίσωση γράφεται:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{K})^2 - E \right) c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0. \quad (5.80)$$

(Σημειώνουμε τη λεπτομέρεια ότι μπορούμε να επιλέξουμε τα διανύσματα $\vec{k}$ και $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}$, έτσι ώστε να βρίσκονται μέσα στην πρώτη ζώνη του Brillouin, που θα οριστεί στην συνέχεια.)

5.7.4 Εξίσωση του Schrödinger σε πλέγμα

Ας θεωρήσουμε και πάλι την έκφραση:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (5.81)$$

εμπλουτισμένη, ως προς τον συμβολισμό, με τον δείκτη n . Το διάνυσμα $\vec{k}$ λέγεται κρυσταλλική ορμή. Οι δείκτες n περιλαμβάνουν τις τιμές άλλων κβαντικών αριθμών, ανεξάρτητων από τη μετάθεση. Η κυματοσυνάρτηση $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ μπορεί να εκφραστεί μέσω του μετασχηματισμού του Fourier:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{u}_{n\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (5.82)$$

Μπορεί κανείς να διαπιστώσει ότι:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{u}_{n\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = e^{i2\pi n} \sum_{\vec{G}} \tilde{u}_{n\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (5.83)$$

που επιβεβαιώνει την περιοδικότητα της συνάρτησης $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$. Εξ άλλου:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \right] = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (5.84)$$

που συμφωνεί με την διατύπωση του θεωρήματος του Bloch ότι τυχόν μετατόπιση κατά ένα θεμελιώδες διάνυσμα $\vec{R}$ συνεπάγεται επί πλέον φάση ίση με $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$.

Η δράση της βαθμίδας στην $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ δίνει:

$$\vec{\nabla} [e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})] = i e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-i\vec{\nabla} + \vec{k} \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (5.85)$$

ενώ η διπλή δράση δίνει:

$$\vec{\nabla}^2 \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \vec{\nabla} [\vec{\nabla} [e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})]] = -e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-i\vec{\nabla} + \vec{k} \right]^2 u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.86)$$

Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, η εξίσωση

$$H \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.87)$$

δίνει:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.88)$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{n\vec{k}}(\vec{r})] + V(\vec{r})[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{n\vec{k}}(\vec{r})] = E_{n\vec{k}}[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{n\vec{k}}(\vec{r})] \quad (5.89)$$

$$\Rightarrow +\frac{\hbar^2}{2m}\left[-i\vec{\nabla} + \vec{k}\right]^2 u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r})u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}}u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.90)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την τελεστική σχέση: $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, η διαφορική εξίσωση για την συνάρτηση $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ γράφεται:

$$\frac{(\vec{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m}u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r})u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}}u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.91)$$

Παρατηρούμε ότι η κρυσταλλική ορμή $\hbar\vec{k}$ πρέπει να προστεθεί στη συνηθισμένη ορμή, ώστε να σχηματιστεί ο συνολικός τελεστής της ορμής για την κυματοσυνάρτηση $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$.

5.7.5 Μονοδιάσταση εξίσωση του Schrödinger

Σε μία διάσταση η μοναδιαία κυβελίδα εκτείνεται στο διάστημα:

$$\left(-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}\right)$$

και

$$K = mb = m\frac{2\pi}{a}.$$

Η εξίσωση (5.80) γράφεται:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(k - nb)^2 - E\right)c_{k-nb} + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} U_{(m-n)b}c_{k-nb} = 0, \quad (5.92)$$

όπου τα m και n είναι ακέραιοι αριθμοί. Για $n = 0$ προκύπτει:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E\right)c_k + U_0c_k + U_{-1}c_{k+b} + U_1c_{k-b} + U_{-2}c_{k+2b} + U_2c_{k-2b} + \dots = 0 \quad (5.93)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E\right)c_k + U_1[c_{k+b} + c_{k-b}] + U_2[c_{k+2b} + c_{k-2b}] + \dots = 0, \quad (5.94)$$

όπου έχουμε απλοποιήσει τον συμβολισμό: $U_{(m-n)b} \equiv U_{m-n}$. Επίσης: $U_0 = 0$, $U_{-s} = U_{+s}$.

Εξ άλλου, για $n = 1$:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(k - b)^2 - E\right)c_{k-b} + U_1[c_k + c_{k-2b}] + U_2[c_{k+b} + c_{k-3b}] + U_3[c_{k+2b} + c_{k-4b}] + \dots = 0 \quad (5.95)$$

Σε μορφή πίνακα:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \frac{\hbar^2}{2m}(k+2b)^2 - E & U_1 & U_2 & U_3 & U_4 & \dots \\ \dots & U_1 & \frac{\hbar^2}{2m}(k+b)^2 - E & U_1 & U_2 & U_3 & \dots \\ \dots & U_2 & U_1 & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E & U_1 & U_2 & \dots \\ \dots & U_3 & U_2 & U_1 & \frac{\hbar^2}{2m}(k-b)^2 - E & U_1 & \dots \\ \dots & U_4 & U_3 & U_2 & U_1 & \frac{\hbar^2}{2m}(k-2b)^2 - E & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (5.96)$$

$$\begin{bmatrix} \dots \\ c_{k+2b} \\ c_{k+b} \\ c_k \\ c_{k-b} \\ c_{k-2b} \\ \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.97)$$

Κάθε γραμμή είναι η εξίσωση για διαφορετικό n .

5.8 Γενικές παρατηρήσεις για το θεώρημα του Bloch

(1) Το κυματόνισμα $\vec{k}$ δίνει την ορμή του ηλεκτρονίου στη θεωρία του Sommerfeld:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \Rightarrow \vec{p}\psi(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi(\vec{r}). \quad (5.98)$$

Όμως για το ηλεκτρόνιο του Bloch το $\vec{k}$ δεν δίνει την ορμή του ηλεκτρονίου:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \Rightarrow \vec{p}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) - i\hbar e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\nabla} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (5.99)$$

δηλαδή η $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ δεν είναι ιδιοκατάσταση της ορμής. Η ποσότητα $\hbar\vec{k}$ λέγεται κρυσταλλική ορμή του ηλεκτρονίου του Bloch. Όπως η ορμή $\vec{p}$ χαρακτηρίζει τη συμμετρία μετατόπισης στον κενό χώρο, η κρυσταλλική ορμή χαρακτηρίζει τη συμμετρία μετατόπισης του περιοδικού κρυστάλλου.

(2) Το κυματόνισμα $\vec{k}$ μπορεί να περιοριστεί στην πρώτη ζώνη του Brillouin: $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$.

(3) Ο δείκτης ζώνης n εμφανίζεται στο θεώρημα του Bloch, γιατί υπάρχουν άπειρες λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger για κάθε κυματόνισμα $\vec{k}$.

(4)

$$\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad E_{n,\vec{k}+\vec{K}} = E_{n,\vec{k}} \quad E_{n,-\vec{k}} = E_{n,\vec{k}}. \quad (5.100)$$

Το σύνολο των ενεργειακών σταθμών $E_{n,\vec{k}}$ των ηλεκτρονίων για κάθε n ονομάζεται ενεργειακή ζώνη.

(5) Ένα ηλεκτρόνιο του Bloch, το οποίο βρίσκεται στη ζώνη με δείκτη n και έχει κυματόνισμα $\vec{k}$, έχει μη μηδενική μέση ταχύτητα:

$$v_{n,\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{n,\vec{k}}. \quad (5.101)$$

Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι υπάρχουν στάσιμες καταστάσεις, στις οποίες το ηλεκτρόνιο σε περιοδικό δυναμικό κινείται χωρίς να μειώνεται η μέση ταχύτητά του, παρά την αλληλεπίδρασή του με τα σταθερά ιόντα του πλέγματος.

5.8.1 Συνοριακές συνθήκες

Έστω ότι ένα στερεό αποτελείται από N_1 , N_2 , N_3 κυψελίδες στις τρεις διευθύνσεις. Υποθέτουμε ότι ικανοποιούνται οι περιοδικές συνθήκες των Born και Von Karman:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_m \vec{a}_m). \quad (5.102)$$

Όμως:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_m \vec{a}_m) = e^{i\vec{k}\cdot(N_m \vec{a}_m)} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \Rightarrow e^{i\vec{k}\cdot(N_m \vec{a}_m)} = 1 \Rightarrow k_m = \frac{2\pi}{a_m} \frac{n_m}{N_m}, \quad n_m = 0, \dots, N_m - 1. \quad (5.103)$$

Δηλαδή η πρώτη ζώνη του Brillouin περιέχει $N \equiv N_1 N_2 N_3$ καταστάσεις, που μπορούν να καταληφθούν από $2N$ ηλεκτρόνια (ο παράγοντας 2 οφείλεται στο σπιν).

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα υλικό με $2N$ δυνητικές θέσεις ηλεκτρονίων. Αν υπάρχουν N ηλεκτρόνια σθένους, δηλαδή ηλεκτρόνια που βρίσκονται στις έξω στοιβάδες των ατόμων (τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων δεν συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα), η ενεργειακή ζώνη θα είναι μισογεμάτη, οπότε, αν εφαρμοστεί έστω και μικρό ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια θα τειθούν σε κίνηση και θα έχουμε ρεύμα. Αυτό θα συμβεί γιατί υπάρχουν $2N - N = N$ κενές θέσεις, οπότε τα ηλεκτρόνια έχουν χώρο για να κινηθούν. Το υλικό θα είναι **αγωγός**. Αν υπάρχουν $2N$ ηλεκτρόνια σθένους, αντί για N που υπήρχαν στην προηγούμενη περίπτωση, η ζώνη θα είναι γεμάτη, οπότε, αν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να τειθούν σε κίνηση, γιατί οι διαθέσιμες θέσεις ηλεκτρονίων είναι $2N - 2N = 0$, οπότε τα ηλεκτρόνια δεν έχουν χώρο για να κινηθούν. Η μόνη περίπτωση να κινηθεί το ηλεκτρόνιο είναι να μεταπηδήσει στην αμέσως επόμενη ενεργειακή ζώνη. Συνήθως αυτό είναι δύσκολο, γιατί το ενεργειακό χάσμα είναι μεγάλο. Το υλικό σ' αυτήν την περίπτωση θα είναι **μονωτής**. Υπάρχει και η περίπτωση το ενεργειακό χάσμα να είναι σχετικά μικρό, οπότε είναι δυνατόν ηλεκτρόνια λόγω, π.χ., θερμικής διέγερσης, να μεταβούν στην ανώτερη ενεργειακή ζώνη (ζώνη αγωγιμότητας), όπου υπάρχουν διαθέσιμες θέσεις για την κίνησή του. Τότε μπορεί να εμφανιστεί ασθενική αγωγιμότητα και το υλικό είναι (ενδογενής) **ημιαγωγός**. Υπάρχει τέλος και η κατηγορία των ημιαγωγών με προσμείξεις, όπου δημιουργούνται πρόσθετες στάθμες, είτε κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας (στάθμες δότη, ημιαγωγός τύπου n) είτε κοντά στη ζώνη σθένους (στάθμες δέκτη, ημιαγωγός τύπου p). Όμως δεν είναι του παρόντος ν' ασχοληθεί κανείς με τους ημιαγωγούς προσμείξεων περαιτέρω.

5.9 Το πρότυπο των Kronig και Penney

Για να γίνει κατανοητή η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα στα στερεά, είναι πολύ χρήσιμο να εξετάσουμε ένα επιλύσιμο μονοδιάστατο πρότυπο που περιέχει μια απλή μορφή δυναμικής ενέργειας, το οποίο επινόησαν οι Kronig και Penney.

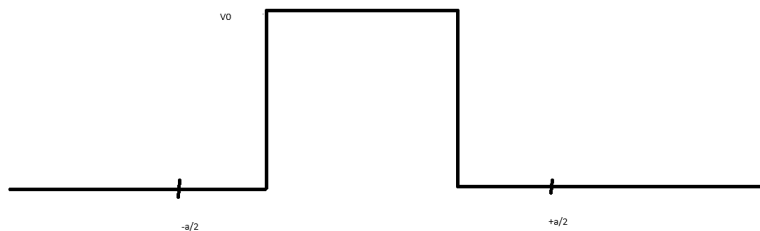
Θεωρούμε την κίνηση ενός ηλεκτρονίου σε περιοδικό δυναμικό του σχήματος, που μπορεί να περιγραφεί από τις σχέσεις:

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{για } -b < x < 0 \\ 0, & \text{για } 0 < x < a-b \end{cases}, \quad V(x \pm na) = V(x). \quad (5.104)$$

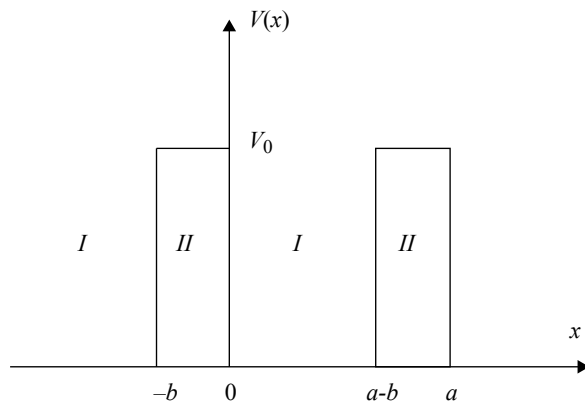
Το $V_0 > 0$ είναι θετική σταθερά, ενώ το n είναι ακέραιος.

Ονομάζουμε II , $II_{\pm 1}$, $II_{\pm 2}, \dots$ τις περιοχές $-b < x < 0$, $-b \pm a < x < 0 \pm a$, $-b \pm 2a < x < 0 \pm 2a$, $\dots$, στις οποίες $V(x) = V_0$ και I , $I_{\pm 1}$, $I_{\pm 2}, \dots$ τις περιοχές $0 < x < a-b$, $0 \pm a < x < a-b \pm a$, $0 \pm 2a < x < a-b \pm 2a$, $\dots$, στις οποίες $V(x) = 0$.

Πρόκειται για τμηματικά σταθερό δυναμικό, που αποτελείται από φραγμούς δυναμικού με ύψος V_0 στις περιοχές II , $II_{\pm 1}$, $II_{\pm 2}, \dots$ ενώ οι περιοχές I , $I_{\pm 1}$, $I_{\pm 2}, \dots$ έχουν μηδενική τιμή δυναμικού.



Σχήμα 5.14: Φραγμός δυναμικού, που, επαναλαμβανόμενος, γεννά το πρότυπο των Kronig και Penney.



Σχήμα 5.15: Το δυναμικό του προτύπου Kronig-Penney.

5.9.1 Πρώτη εξέταση του προτύπου

Εξετάζουμε πρώτα την περίπτωση όπου ισχύει $E < V_0$ για την ενέργεια E του ηλεκτρονίου. Στις περιοχές I και II οι λύσεις είναι:

$$\psi_I = Ae^{ik_I x} + Be^{-ik_I x}, \quad k_I \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad (5.105)$$

$$\psi_{II} = Ce^{k_{II} x} + De^{-k_{II} x}, \quad k_{II} \equiv \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (5.106)$$

Όμως υπάρχει θεώρημα (του Bloch), το οποίο θα εξετάσουμε στη γενικότητά του στην επόμενη παράγραφο, και το οποίο μας εξασφαλίζει ότι οι κυματοσυναρτήσεις σε περιοδικό δυναμικό με περίοδο

α δίνονται από εκφράσεις του τύπου:

$$\psi(x) = e^{ikx} u_k(x), \quad u_k(x \pm a) = u_k(x), \quad (5.107)$$

όπου το k είναι πραγματικός αριθμός με μονάδες αντιστρόφου μήκους. Εφαρμόζοντάς το στις ψ_I και ψ_{II} βρίσκουμε:

$$e^{ikx} u_I(x) = Ae^{ik_I x} + Be^{-ik_I x}, \quad (5.108)$$

$$e^{ikx} u_{II}(x) = Ce^{k_{II} x} + De^{-k_{II} x}, \quad (5.109)$$

οπότε:

$$u_I(x) = Ae^{i(k_I - k)x} + Be^{-i(k_I + k)x}, \quad (5.110)$$

$$u_{II}(x) = Ce^{(k_{II} - ik)x} + De^{-(k_{II} + ik)x}. \quad (5.111)$$

Η συνέχεια της κυματοσυνάρτησης ψ και της παραγώγου της ψ' στο σημείο $x = 0$ δίνει τις εξισώσεις $u_{II}(0) = u_I(0)$ και $u'_{II}(0) = u'_I(0)$, που καταλήγουν στις σχέσεις (5.112) και (5.113):

$$C + D = A + B \quad (5.112)$$

$$k_{II}C - k_{II}D = ik_I A - ik_I B. \quad (5.113)$$

Η περιοδικότητα της $u_{II}(x)$ δίνει: $u_{II}(-b) = u_{II}(a - b)$, $u'_{II}(-b) = u'_{II}(a - b)$.

Εξ άλλου η συνέχεια της κυματοσυνάρτησης και της πρώτης παραγώγου της, άρα και των $u(x)$, συνεπάγεται τις σχέσεις: $u_{II}(a - b) = u_I(a - b)$ και $u'_{II}(a - b) = u'_I(a - b)$, οπότε, συνδυάζοντας, προκύπτουν οι $u_{II}(-b) = u_I(a - b)$, $u'_{II}(-b) = u'_I(a - b)$, που καταλήγουν στις (5.114) και (5.115):

$$Ce^{(k_{II} - ik)(-b)} + De^{-(k_{II} + ik)(-b)} = Ae^{-i(k_I - k)(a - b)} + Be^{i(k_I + k)(a - b)}, \quad (5.114)$$

$$\begin{aligned} & (k_{II} - ik)Ce^{(k_{II} - ik)(-b)} - (k_{II} - ik)De^{-(k_{II} + ik)(-b)} \\ &= i(k_I - k)Ae^{i(k_I - k)(a - b)} - i(k_I + k)Be^{i(k_I + k)(a - b)}. \end{aligned} \quad (5.115)$$

Προκύπτει, λοιπόν, ένα ομογενές σύστημα ως προς τα A, B, C, D , που αποτελείται από τις εξισώσεις (5.112), (5.113), (5.114) και (5.115). Για να έχει μη τετριμμένη λύση, πρέπει να μηδενίζεται η ορίζουσα του πίνακα των συντελεστών των αγνώστων:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ ik_I & -ik_I & -k_{II} & k_{II} \\ e^{-ik_I(a-b)} & e^{ik_I(a-b)} & -e^{-k_{II}b} & -e^{k_{II}b} \\ ik_{II-}e^{-ik_{II-}(a-b)} & -ik_{II+}e^{ik_{II+}(a-b)} & -k_{II-}e^{-k_{II-}b} & k_{II-}e^{k_{II-}b} \end{vmatrix} = 0.$$

Έχουμε χρησιμοποιήσει τους συμβολισμούς: $k_I + k \equiv k_{I+}$, $k_I - k \equiv k_{I-}$, $k_{II-} \equiv k_{II} - ik$. Μετά τις πράξεις:

$$\cos[ka] = \cos[k_I(a - b)] \cosh[k_{II}b] + \frac{k_{II}^2 - k_I^2}{2k_I k_{II}} \sin[k_I(a - b)] \sinh[k_{II}b], \quad E < V_0. \quad (5.116)$$

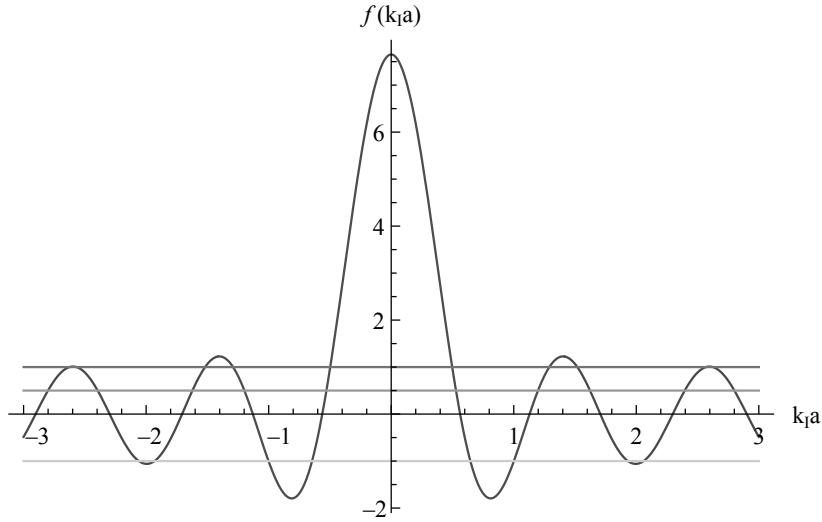
Για την περίπτωση όπου η ενέργεια είναι μεγαλύτερη από το δυναμικό παντού, $E > V_0$, με παρόμοια βήματα καταλήγουμε στη σχέση:

$$\cos[ka] = \cos[k_I(a - b)] \cos[k_{II}b] - \frac{k_I^2 + k_{II}^2}{2k_I k_{II}} \sin[k_I(a - b)] \sin[k_{II}b], \quad E > V_0, \quad (5.117)$$

όπου: $k_I \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $k_{II} \equiv \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}$. Συνδυάζοντας τα δύο δεξιά μέλη των εξισώσεων (5.116) και (5.117) θα προκύψει μια νέα συνάρτηση, η $f(k_I a)$, που ισούται με το κατάλληλο δεξιά μέλος ανάλογα με την τιμή της ενέργειας:

$$f(k_I a) = \begin{cases} \cos[k_I(a-b)] \cosh[k_{II}b] + \frac{k_{II}^2 - k_I^2}{2k_I k_{II}} \sin[k_I(a-b)] \sinh[k_{II}b], & \text{για } E < V_0 \\ \cos[k_I(a-b)] \cos[k_{II}b] - \frac{k_I^2 + k_{II}^2}{2k_I k_{II}} \sin[k_I(a-b)] \sin[k_{II}b], & \text{για } E > V_0. \end{cases} \quad (5.118)$$

Στο Σχήμα 5.16 έχει σχεδιαστεί η $f(k_I a)$ συναρτήσε του $k_I a$ για ενδεικτικές τιμές των παραμέτρων m , a , b .



Σχήμα 5.16: Η συνάρτηση $f(E)$ συναρτήσε της ενέργειας E για ενδεικτικές τιμές των παραμέτρων. Εμφανίζονται επίσης οι οριζόντιες γραμμές στα σημεία ± 1 , που οριοθετούν την ταινία με τις δυνατές τιμές του αριστερού μέλους $\cos[ka]$ των εξισώσεων (5.116) και (5.117).

Αφού η $f(k_I a)$ πρέπει να ισούται με συνημίτονο, οι τιμές της που θα δίνουν μη τετριμμένη λύση θα βρίσκονται στο διάστημα $[-1, +1]$. Στο ίδιο σχήμα 5.16 χαράζουμε τις δύο οριζόντιες γραμμές στα σημεία $+1$ και -1 , οπότε σχηματίζεται μια οριζόντια ταινία. Τα τμήματα της γραφικής παράστασης της $f(E)$ που βρίσκονται μέσα στην ταινία αντιστοιχούν σε διάφορους κλάδους λύσεων που σχετίζονται με τις λεγόμενες επιτρεπτές ενεργειακές ζώνες. Δηλαδή κάθε τιμή του k αντιστοιχεί σε κάποια τιμή του k_I (για κάθε κλάδο), άρα και σε κάποια ενέργεια, αφού $E = \frac{\hbar^2 k_I^2}{2m}$. Οι ενεργειακές ζώνες είναι κεφαλαιώδους σημασίας στη μελέτη των μετάλλων και των ημιαγωγών.

Στις εξισώσεις (5.116) και (5.117) το $\cos[ka]$, δεν αλλάζει αν κάνουμε το μετασχηματισμό $k \rightarrow k + \frac{2\pi}{a}$, δηλαδή οι εξισώσεις έχουν μια περιοδικότητα στον κυματριθμό k , με περίοδο $\frac{2\pi}{a}$. Παρατηρούμε ότι, αν το k πάρει τις τιμές μεταξύ $-\frac{\pi}{a}$ και $+\frac{\pi}{a}$, θα καλύψει όλες τις τιμές του $\cos ka$ από -1 μέχρι $+1$. Το διάστημα μεταβολής του k από $-\frac{\pi}{a}$ μέχρι $+\frac{\pi}{a}$ ονομάζεται **πρώτη ζώνη του Brillouin** γι' αυτήν την απλή περίπτωση.

5.9.2 Εναλλακτική εξέταση του προτύπου

Θεωρούμε, όπως στο σχήμα 5.14 ένα φραγμό δυναμικού, η επανάληψη του οποίου δημιουργεί το δυναμικό των Kronig και Penney. Στην περιοχή της θέσης $x = -\frac{a}{2}$ θεωρούμε το κομμάτι της λύσης που έρχεται από αριστερά:

$$\psi_l^{(1)}(x) = e^{ik_I x} + Re^{-ik_I x}, \quad x \leq -\frac{a}{2} \quad (5.119)$$

ενώ στην περιοχή της θέσης $x = +\frac{a}{2}$ το κομμάτι της που διέρχεται από τον φραγμό:

$$\psi_l^{(2)}(x) = Te^{ik_I x}, \quad x \geq +\frac{a}{2}. \quad (5.120)$$

Αντίστοιχα θεωρούμε τα δύο κομμάτια της λύσης που έρχεται από δεξιά στις ίδιες περιοχές (1) και (2):

$$\psi_r^{(1)}(x) = Te^{-ik_I x}, \quad x \leq -\frac{a}{2}, \quad (5.121)$$

$$\psi_r^{(2)}(x) = e^{-ik_I x} + Re^{+ik_I x}, \quad x \geq +\frac{a}{2}. \quad (5.122)$$

$$\Psi(x) = A\psi_l(x) + B\psi_r(x) = \begin{cases} A[e^{ik_I x} + Re^{-ik_I x}] + B[Te^{-ik_I x}], & x \leq -\frac{a}{2} \\ A[Te^{ik_I x}] + B[e^{-ik_I x} + Re^{+ik_I x}], & x \geq +\frac{a}{2}. \end{cases} \quad (5.123)$$

Από το θεώρημα του Bloch πρέπει να ισχύει:

$$\Psi\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika}\Psi\left(-\frac{a}{2}\right) \quad (5.124)$$

$$\Rightarrow A[Te^{ik_I \frac{a}{2}}] + B[e^{-ik_I \frac{a}{2}} + Re^{+ik_I \frac{a}{2}}] = e^{ika}[A[e^{-ik_I \frac{a}{2}} + Re^{ik_I \frac{a}{2}}] + B[Te^{ik_I \frac{a}{2}}]] \quad (5.125)$$

$$\Rightarrow [Te^{ik_I \frac{a}{2}} - e^{i(k - \frac{k_I}{2})a} - Re^{i(k + \frac{k_I}{2})a}]A + [e^{-ik_I \frac{a}{2}} + Re^{+ik_I \frac{a}{2}} - Te^{i(k + \frac{k_I}{2})a}]B = 0. \quad (5.126)$$

Και πάλιν από το θεώρημα του Bloch πρέπει να ισχύει:

$$\Psi'\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika}\Psi'\left(-\frac{a}{2}\right) \quad (5.127)$$

$$\Rightarrow A[Te^{ik_I \frac{a}{2}}] + B[-e^{-ik_I \frac{a}{2}} + Re^{+ik_I \frac{a}{2}}] = e^{ika}[A[e^{-ik_I \frac{a}{2}} - Re^{ik_I \frac{a}{2}}] + B[-Te^{ik_I \frac{a}{2}}]] \quad (5.128)$$

$$\Rightarrow [Te^{ik_I \frac{a}{2}} - e^{i(k - \frac{k_I}{2})a} + Re^{i(k + \frac{k_I}{2})a}]A + [-e^{-ik_I \frac{a}{2}} + Re^{+ik_I \frac{a}{2}} + Te^{i(k + \frac{k_I}{2})a}]B = 0. \quad (5.129)$$

Η απαίτηση για μη τετριμμένη λύση του συστήματος των (5.126) και (5.129) συνεπάγεται το μηδενισμό της ορίζουσας των συντελεστών, ο οποίος δίνει:

$$\cos ka = \frac{T^2 - R^2}{2T}e^{ik_I a} + \frac{1}{2T}e^{-ik_I a}. \quad (5.130)$$

Μπορεί κανείς να γράψει $T = |T|e^{i\delta}$ και να δείξει ότι:

$$|R|^2 + |T|^2 = 1, \quad R = \pm i|R|e^{i\delta}, \quad (5.131)$$

οπότε:

$$\frac{\cos(k_I a + \delta)}{|T|} = \cos ka. \quad (5.132)$$

Η λύση της (5.132) δίνει τη σχέση διασποράς $E = E(k)$. Παρατηρούμε ότι το γεγονός ότι $|T| \leq 1$ συνεπάγεται ότι υπάρχουν μη επιτρεπτές ενέργειες, οι οποίες δίνουν στο αριστερό μέλος της (5.132) τιμή μεγαλύτερη από τη μονάδα.

5.10 Ταχύτητα ενός ηλεκτρονίου του Bloch

Η ταχύτητα ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στην κατάσταση $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{v}(\vec{r}) = \frac{1}{m} \int \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{p} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = \frac{1}{m} \int \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) (-i\hbar \vec{\nabla}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3r. \quad (5.133)$$

Η αντικατάσταση

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp i\vec{k} \cdot \vec{r}$$

συνεπάγεται ότι έκφραση για την ταχύτητα γράφεται:

$$\vec{v}(\vec{r}) = -\frac{i\hbar}{m} \int u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) (\vec{\nabla} + i\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3r. \quad (5.134)$$

Επίσης η αντικατάσταση συνεπάγεται ότι η $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ πρέπει να ικανοποιεί τη σχέση:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla} + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \Leftrightarrow H(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (5.135)$$

όπου

$$H(\vec{k}) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla} + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}). \quad (5.136)$$

Δρώντας από αριστερά και στα δύο μέλη της εξίσωσης (5.91) με τον τελεστή $\vec{\nabla}_{\vec{k}}$ (προσέξτε ότι είναι **διαφορετικός** από τον τελεστή $\vec{\nabla}$, γιατί δρά στα $\vec{k}$ και όχι στα $\vec{r}$), θα πάρουμε, διαδοχικά:

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} [H(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r})] = \vec{\nabla}_{\vec{k}} [E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r})] \quad (5.137)$$

$$\Rightarrow -\frac{i\hbar^2}{m} (\vec{\nabla} + i\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) + H(\vec{k}) \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = [\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})] u_{\vec{k}}(\vec{r}) + E(\vec{k}) \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.138)$$

$$\Rightarrow [H(\vec{k}) - E(\vec{k})] \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) + \left[-\frac{i\hbar^2}{m} (\vec{\nabla} + i\vec{k}) - \vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (5.139)$$

$$\Rightarrow (\vec{\nabla} + i\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{m}{i\hbar^2} [H(\vec{k}) - E(\vec{k})] \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) - \frac{m}{i\hbar^2} [\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})] u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (5.140)$$

Αντικαθιστώντας την τελευταία έκφραση στην εξίσωση (5.134) βρίσκουμε:

$$\vec{v}(\vec{r}) = -\frac{i\hbar}{m} \int u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \left[\frac{m}{i\hbar^2} [H(\vec{k}) - E(\vec{k})] \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) - \frac{m}{i\hbar^2} [\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})] u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right] d^3r \quad (5.141)$$

$$= -\frac{1}{\hbar} \int u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) [H(\vec{k}) - E(\vec{k})] \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{\hbar} [\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})] \int u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3r. \quad (5.142)$$

Όμως ο τελεστής $H(\vec{k}) - E(\vec{k})$ είναι ερμιτιανός και μπορεί να «μεταφερθεί», έτσι ώστε να δράσει στην $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ αριστερά και να δώσει μηδέν. Επί πλέον η $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ είναι κανονικοποιημένη, οπότε:

$$\vec{v}(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar} [\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})] = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega(\vec{k}), \quad (5.143)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε την κυκλική συχνότητα: $\omega(\vec{k}) \equiv \frac{E(\vec{k})}{\hbar}$. Η τελευταία έκφραση ταυτίζεται με τη γρομαδική ταχύτητα κύματος σ' ένα μέσο με διασπορά.

5.11 Δυναμική ενός ηλεκτρονίου σε ηλεκτρικό πεδίο

Θεωρούμε ηλεκτρόνιο του Bloch υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου $\vec{E}(\vec{r})$, σχετική μικρής έντασης, ώστε να προκαλεί μεταβολές του $\vec{k}$ μόνο μέσα στην ίδια ζώνη του Brillouin. Ο ρυθμός απορρόφησης ενέργειας από το ηλεκτρόνιο θα ισούται με:

$$\frac{dU(\vec{k})}{dt} = e\vec{E}(\vec{r}) \cdot \vec{v}(\vec{r}) \equiv \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{v}(\vec{r}). \quad (5.144)$$

Χρησιμοποιήσαμε το σύμβολο για την ενέργεια, για να μη συγχέεται με το παρόμοιο σύμβολο για το ηλεκτρικό πεδίο. Όπως εξηγήσαμε στην αμέσως προηγούμενη παράγραφο:

$$\vec{v}(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar} \left[\vec{\nabla}_{\vec{k}} U(\vec{k}) \right], \quad (5.145)$$

συνεπώς:

$$\frac{dU(\vec{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar} \left[\vec{\nabla}_{\vec{k}} U(\vec{k}) \right] \cdot \vec{F}(\vec{r}), \quad (5.146)$$

Εξ άλλου:

$$\frac{dU(\vec{k})}{dt} = \vec{\nabla}_{\vec{k}} U(\vec{k}) \cdot \frac{d\vec{k}}{dt}. \quad (5.147)$$

Οι δύο τελευταίες σχέσεις συνεπάγονται:

$$\vec{F}(\vec{r}) = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}. \quad (5.148)$$

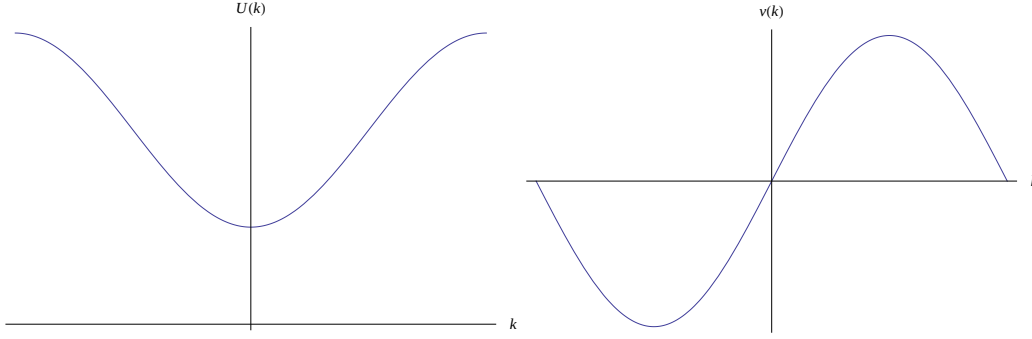
Η τελευταία σχέση λέγεται **θεώρημα της επιτάχυνσης** και είναι πολύ σημαντική για τη δυναμική ενός ηλεκτρονίου του Bloch. Δίνει την εντύπωση ότι η ορμή του ηλεκτρονίου ισούται με $\hbar\vec{k}$, πράγμα που είναι σίγουρα αληθινό για ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Αν υποθέσουμε ότι η δύναμη $\vec{F}(\vec{r})$ είναι σταθερή, το μέτρο του κυματανύσματος του ηλεκτρονίου θα μεγαλώνει με σταθερό ρυθμό. Όταν φτάσει στο όριο της ζώνης του Brillouin θα ανακλαστεί κατά Bragg και θα βρεθεί σε ισοδύναμη θέση, στην απέναντι πλευρά της ζώνης. (Δεν θα μεταβεί σε επόμενη ζώνη, αν το ηλεκτρικό πεδίο είναι πολύ μικρό, όπως υποθέσαμε). Δηλαδή το ηλεκτρόνιο θ' αρχίσει να αυξάνει το κυματάνυσμά του κινούμενο από το ένα όριο της ζώνης στο αντίθετό του και θα εκτελεί περιοδική κίνηση στον πραγματικό χώρο. Στο σχήμα 5.17 μπορεί κανείς να δει αριστερά την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου του Bloch που κινείται υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η ταχύτητά του σε μία διάσταση δίνεται από τη σχέση: $v(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar} \frac{dU(\vec{k})}{dk}$, είναι δηλαδή ανάλογη της κλίσης της πρώτης καμπύλης, άρα παίρνει διαδοχικά θετικές και αρνητικές τιμές, οπότε το ηλεκτρόνιο ταλαντώνεται περιοδικά. Τέτοια κίνηση δεν παρατηρείται, γιατί το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά και με τις ταλαντώσεις του πλέγματος, οπότε το ηλεκτρόνιο δεν ()(προλαβαίνει» να διασχίσει ολόκληρη τη ζώνη μέχρι το τέλος.

5.12 Ενεργός μάζα

Συνεχίζουμε με το ηλεκτρόνιο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου και υπολογίζουμε την επιτάχυνσή του:

$$\vec{v}(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar} \left[\vec{\nabla}_{\vec{k}} U(\vec{k}) \right] \Rightarrow v_i(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial U(\vec{k})}{\partial k_i} \Rightarrow \frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial U(\vec{k})}{\partial k_i} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial}{\partial k_j} \left(\frac{\partial U(\vec{k})}{\partial k_i} \right) \frac{dk_j}{dt} \quad (5.149)$$



Σχήμα 5.17: Ενέργεια (αριστερά) και ταχύτητα (δεξιά) ηλεκτρονίου του Bloch σε ηλεκτρικό πεδίο.

$$\Rightarrow \frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial}{\partial k_j} \left(\frac{\partial U(\vec{k})}{\partial k_i} \right) \frac{d(\hbar k_j)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \left(\frac{\partial^2 U(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right) F_j. \quad (5.150)$$

Είναι χρήσιμο να ορίσουμε τον λεγόμενο τανυστή της ενεργού μάζας m^*

$$(m^*)^{-1}_{ij} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 U(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (5.151)$$

Με βάση αυτόν τον ορισμό η εξίσωση (5.150) γράφεται:

$$\frac{dv_i}{dt} = \sum_j (m^*)^{-1}_{ij} F_j \Rightarrow F_j = \sum_i m^*_{ij} \frac{dv_i}{dt}, \quad (5.152)$$

οπότε παίρνει τη μορφή του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα.

Δύο παραδείγματα θα διαφωτίσουν την έννοια της ενεργού μάζας.

(α) Έστω ότι αναφερόμαστε σε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τότε:

$$U(\vec{k}) = \frac{1}{2m} [\hbar^2 k_1^2 + \hbar^2 k_2^2 + \hbar^2 k_3^2], \quad (5.153)$$

οπότε:

$$\left. \frac{1}{m^*} \right|_{11} = \frac{1}{m}, \quad \left. \frac{1}{m^*} \right|_{22} = \frac{1}{m}, \quad \left. \frac{1}{m^*} \right|_{33} = \frac{1}{m}, \quad (5.154)$$

ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία μηδενίζονται. Προκύπτει ότι η ενεργός μάζα ταυτίζεται με την φυσική μάζα του ηλεκτρονίου.

(β) Ας θεωρήσουμε τώρα ηλεκτρόνιο του Bloch, για το οποίο η σχέση διασποράς κοντά σε ακρότατο δίνεται από τη σχέση:

$$U(\vec{k}) = a_1 k_1^2 + a_2 k_2^2 + a_3 k_3^2. \quad (5.155)$$

Τότε τα μη μηδενικά στοιχεία του τανυστή είναι:

$$(m^*)_{11} = \frac{\hbar^2}{2a_1}, \quad (m^*)_{22} = \frac{\hbar^2}{2a_2}, \quad (m^*)_{33} = \frac{\hbar^2}{2a_3}. \quad (5.156)$$

Σ' αυτήν την περίπτωση η επιτάχυνση είναι ανισότροπη, δηλαδή εξαρτάται από την κατεύθυνση της δύναμης. Επί πλέον, κανείς δεν εξασφαλίζει τη θετικότητα των a_1 , a_2 , a_3 , οπότε καθόλου δεν αποκλείεται η ενεργός μάζα σε ορισμένες περιπτώσεις να προκύψει αρνητική!

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα απλό μονοδιάστατο πρότυπο, που βοηθάει στην κατανόηση της έννοιας της ενεργού μάζας. Κατ' αρχάς γράφουμε την εξίσωση κίνησης ενός ηλεκτρονίου του Bloch που υπόκειται σε μια εξωτερική δύναμη, την $F_{\epsilon\xi}$, καθώς και στη δύναμη $F_{\pi\lambda\epsilon\gamma}$, που οφείλεται στο περιοδικό δυναμικό του πλέγματος:

$$m \frac{dv}{dt} = F_{o\lambda} = F_{\epsilon\xi} + F_{\pi\lambda\epsilon\gamma}. \quad (5.157)$$

Εξ άλλου ο ορισμός της ενεργού μάζας συνεπάγεται ότι:

$$m^* \frac{dv}{dt} = F_{\epsilon\xi}, \quad (5.158)$$

οπότε ο συνδυασμός των δύο σχέσεων δίνει:

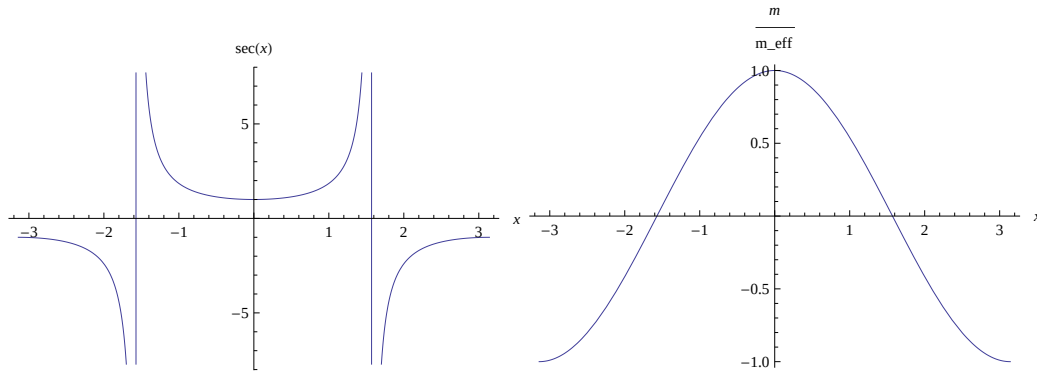
$$m^* = m \frac{F_{\epsilon\xi}}{F_{\epsilon\xi} + F_{\pi\lambda\epsilon\gamma}}. \quad (5.159)$$

Η διαφορά των δύο μαζών οφείλεται στην παρουσία της δύναμης $F_{\pi\lambda\epsilon\gamma}$, που οφείλεται στο περιοδικό δυναμικό του πλέγματος. Αν $F_{\pi\lambda\epsilon\gamma} = 0$, οι δύο μάζες είναι ίσες.

Όπως αναφέραμε ήδη, η ενεργός μάζα m^* μπορεί να είναι αρνητική: $m^* = -|m^*|$. Αυτό συμβαίνει σε σημεία μεγίστου της σχέσης διασποράς. Σ' αυτήν την περίπτωση, το ηλεκτρόνιο, με φορτίο $-|e|$ συμπεριφέρεται μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο ως θετικό φορτίο $|e|$ με θετική μάζα $|m^*|$. Πράγματι, η εξίσωση κίνησης γράφεται:

$$-|m^*| \frac{d\vec{v}}{dt} = -|e| \vec{E} \Leftrightarrow |m^*| \frac{d\vec{v}}{dt} = |e| \vec{E}. \quad (5.160)$$

Στο σχήμα 5.18 απεικονίζονται η ενεργός μάζα m^* και το πηλίκο και $\frac{m}{m^*}$ για το παράδειγμα του σχήματος 5.17.



Σχήμα 5.18: Ενεργός μάζα m^* (αριστερά) και $\frac{m}{m^*}$ (δεξιά) ηλεκτρονίου του Bloch σε ηλεκτρικό πεδίο.

5.13 Οι οπές και η δυναμική τους

Θεωρούμε την περίπτωση μιας κενής κατάστασης του Bloch σε μια ζώνη ενέργειας που έχει όλες τις άλλες καταστάσεις κατειλημμένες. Αυτή η κατάσταση λέγεται οπή. Είναι κεντρική έννοια στη μελέτη των ημιαγωγών.

Μια πλήρης ζώνη δεν δημιουργεί ρεύμα, γιατί κάθε ταχύτητα αναιρείται από την αντίθετή της:

$$\vec{J} = -\frac{|e|}{V} \sum_{\vec{k}} \vec{v}(\vec{k}) = \vec{0}. \quad (5.161)$$

Αν υπάρχει μία κενή κατάσταση $\vec{k}_1$, η πυκνότητα ρεύματος της ζώνης θα ισούται με:

$$\vec{J}_1 = -\frac{|e|}{V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}_1} \vec{v}(\vec{k}), \quad (5.162)$$

όπου V είναι ο όγκος του συστήματος των ηλεκτρονίων. Συνδυάζοντας τις δύο προηγούμενες εξισώσεις προκύπτει ότι:

$$\vec{J}_1 = \frac{|e|}{V} \vec{v}(\vec{k}_1), \quad (5.163)$$

δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος μιας σχεδόν πλήρους ζώνης με μια οπή ισούται με την πυκνότητα ρεύματος μιας σχεδόν κενής ζώνης με ένα ηλεκτρόνιο ορμής $\hbar \vec{k}_1$ και (θετικού!) φορτίου $|e|$.

Σ' ό,τι αφορά τη δυναμική του σωματιδίου αυτού, θεωρούμε κατ' αρχάς ένα ηλεκτρόνιο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, που ασκεί στο ηλεκτρόνιο δύναμη: $F_j = -|e|E_j$. Αντικαθιστούμε τη δύναμη στην εξίσωση (5.150)

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \left(\frac{\partial^2 U(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right) F_j \quad (5.164)$$

και βρίσκουμε:

$$\frac{dv_i}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_j \left(\frac{\partial^2 U(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right) |e|E_j. \quad (5.165)$$

Για να αποδώσουμε αυτήν την κίνηση σε οπές, δηλαδή σωματίδια θετικού φορτίου, η ενεργός μάζα θα είναι:

$$((m_h^*)^{-1})_{ij} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_j \left(\frac{\partial^2 U(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right). \quad (5.166)$$

Αν ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε κατάσταση με ενέργεια στην περιοχή του μεγίστου της σχέσης διασποράς:

$$E(\vec{k}) = E_0 - ak^2, \quad a > 0, \quad (5.167)$$

η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου είναι ίση με $-\frac{\hbar^2}{2a} < 0$, ενώ για την περίπτωση οπής:

$$\frac{1}{m_h^*} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{2a} \Rightarrow m_h^* = \frac{2a}{\hbar^2} > 0. \quad (5.168)$$

Αν γράψουμε τη σχέση διασποράς με τη μορφή $E(\vec{k}) = E_0 - \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$, θα βρούμε: $m_h^* = m^*$ και η εξίσωση (5.165) γράφεται:

$$\frac{dv_i}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 U(\vec{k})}{\partial k^2} |e|E_j = \frac{1}{m^*} |e|E_j, \quad (5.169)$$

που συμπίπτει με την εξίσωση (5.160).

Κεφάλαιο 6

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ

6.1 Πυκνότητα καταστάσεων των ηλεκτρονίων

(Α) Στην περίπτωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων (πρότυπο του Sommerfeld), ο αριθμός $s(\vec{k})$ των καταστάσεων του ηλεκτρονίου ανά μονάδα όγκου στον χώρο των $\vec{k}$ ορίζεται ως εξής: $Vs(\vec{k})d^3k$ είναι ο αριθμός των καταστάσεων με ορμές μεταξύ $\vec{k}$ και $\vec{k} + d\vec{k}$. Επειδή σε μια κατάσταση $\vec{k}$ αντιστοιχεί μια κυψελίδα του αντίστροφου χώρου με όγκο $\frac{(2\pi)^3}{V}$, έπεται ότι:

$$Vs(\vec{k})d^3k = \frac{d^3k}{\frac{(2\pi)^3}{V}} \Rightarrow Vs(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \Rightarrow s(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3}. \quad (6.1)$$

Η έκφραση $s(\vec{k})$ είναι χρήσιμη στον υπολογισμό αθροισμάτων:

$$\sum_{\vec{k}} Q(\vec{k}) \rightarrow \int d^3k Q(\vec{k}) Vs(\vec{k}). \quad (6.2)$$

Η ισότητα είναι ακριβής στο όριο: $V \rightarrow \infty$.

Ορίζουμε την πυκνότητα $g(E)$ καταστάσεων ως τον αριθμό των καταστάσεων ανά μονάδα όγκου και ενέργειας: συγκεκριμένα η παράσταση $Vg(E)dE$ ισούται με τον αριθμό των καταστάσεων με ενέργειες μεταξύ E και $E + dE$. Για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (πρότυπο του Sommerfeld) ισχύει η σχέση: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Αν θεωρήσουμε σφαιρικό φλοιό με ακτίνες k και $k + dk$, που αντιστοιχούν σε ενέργειες E και $E + dE$, ο αριθμός των καταστάσεων σ' αυτόν τον απειροστό όγκο $d\Omega(\vec{k})$ θα είναι ίσος με $\frac{d\Omega(\vec{k})}{\frac{(2\pi)^3}{V}}$, όπου, όπως είπαμε και προηγουμένως, η έκφραση $\frac{(2\pi)^3}{V}$ ισούται με τον «όγκο» που καταλαμβάνει μια κατάσταση στον αντίστροφο χώρο, τον χώρο των $\vec{k}$. Συνεπώς:

$$Vg(E)dE = \frac{d\Omega(\vec{k})}{\frac{(2\pi)^3}{V}}. \quad (6.3)$$

Όμως:

$$d\Omega(\vec{k}) = 4\pi k^2 dk = 4\pi \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right) d \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right) = 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE, \quad (6.4)$$

οπότε:

$$Vg(E)dE = V \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE. \quad (6.5)$$

Δηλαδή ο αριθμός των καταστάσεων ανά μονάδα όγκου και ενέργειας χωρίς να υπολογίσουμε το σπιν είναι:

$$g(E) = \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (6.6)$$

Αν ληφθεί υπόψη και το σπιν, ο αριθμός των καταστάσεων ανά μονάδα όγκου και ενέργειας γίνεται:

$$g(E) = \frac{2}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (6.7)$$

(B) Θεωρούμε τώρα τα ηλεκτρόνια σ' ένα πλέγμα με περιοδική δυναμική ενέργεια.

Κατ' αναλογία με τα προηγούμενα, $Vg_n(E)dE$ είναι ο αριθμός των καταστάσεων στην n -οστή ζώνη ενέργειας με ενέργειες μεταξύ E και $E + dE$. Όμως, σ' αυτήν την περίπτωση, η ενέργεια δεν έχει την απλή μορφή $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ του προτύπου του Sommerfeld. Και πάλι ισχύει:

$$Vg_n(E)dE = d\Omega_n(\vec{k}) \frac{V}{(2\pi)^3}, \quad (6.8)$$

όμως τώρα ο $d\Omega_n(\vec{k})$ είναι ο όγκος (στον αντίστροφο χώρο) μεταξύ των επιφανειών σταθερής ενέργειας $g_n(E)$ και $S_n(E + dE)$:

$$d\Omega_n(\vec{k}) = \int_{S_n(E)} d^3k. \quad (6.9)$$

Η ολοκλήρωση γίνεται στην επιφάνεια σταθερής ενέργειας $S_n(E)$, και: $d^3k = dS dk_\perp$. Η ολοκλήρωση στο dS θα γίνει, ενώ το διαφορικό $dk_\perp$ θα παραμείνει ανολοκλήρωτο. Εκφράζουμε το διαφορικό $dk_\perp$ συναρτήσει του dE :

$$dE = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \cdot d\vec{k} = |\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})| dk_\perp \Rightarrow dk_\perp = \frac{dE}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|}. \quad (6.10)$$

Έπεται ότι

$$Vg_n(E)dE = \frac{V}{(2\pi)^3} \left[\int_{S_n(E)} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|} \right] dE. \quad (6.11)$$

Αν λάβουμε υπόψη και το σπιν, ο συνολικός αριθμός των καταστάσεων των ηλεκτρονίων του Bloch ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα ενέργειας στη n -οστή ζώνη θα είναι ίσος με:

$$2g_n(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \left[\int_{S_n(E)} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|} \right]. \quad (6.12)$$

Η συνολική πυκνότητα καταστάσεων είναι ίση με:

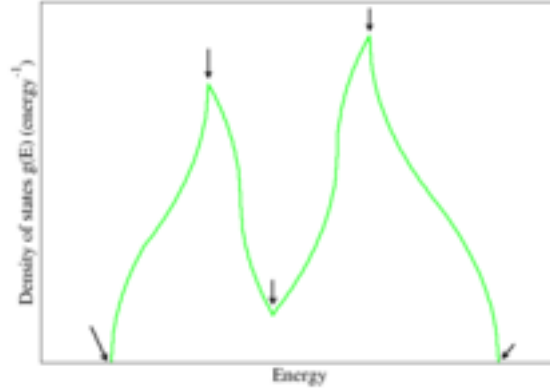
$$2g(E) = \sum_n 2g_n(E). \quad (6.13)$$

Τί γνωρίζουμε για τη πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων των ηλεκτρονίων;

(α) Η $E_n(\vec{k})$ είναι περιοδική συνάρτηση στο αντίστροφο πλέγμα και έχει άνω και κάτω όρια για κάθε n .

(β) Η $E_n(\vec{k})$ είναι παραγωγίσιμη παντού, άρα πρέπει να υπάρχουν τιμές του $\vec{k}$ σε κάθε θεμελιώδη κυψελίδα του αντιστρόφου πλέγματος, όπου $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) = \vec{0}$. Αυτές οι τιμές είναι τοπικά μέγιστα ή ελάχιστα. Η ύπαρξη άνω και κάτω ορίων για κάθε n συνεπάγεται την ύπαρξη ενός μεγίστου και ενός ελαχίστου της $E_n(\vec{k})$ σε κάθε θεμελιώδη κυψελίδα του αντιστρόφου πλέγματος.

Όταν η βαθμίδα $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$ μηδενίζεται, η υπό ολοκλήρωση ποσότητα στην (6.12) απειρίζεται. Στις τρεις διαστάσεις αυτοί οι απειρισμοί είναι ολοκληρώσιμοι, και δίνουν πεπερασμένες τιμές για την $g_n(E)$. Παρ' όλ' αυτά δίνουν απειρισμούς στην κλίση της $g_n(E)$, οι οποίοι ονομάζονται κρίσιμα σημεία του van Hove και παρουσιάζονται για τιμές της ενέργειας, για τις οποίες η $S_n(E)$ περιέχει σημεία, όπου οι βαθμίδες $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$ μηδενίζονται. Μια τυπική εικόνα φαίνεται στο σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1: Απειρισμοί του van Hove στην πυκνότητα καταστάσεων $g_n(E)$.

6.1.1 Πυκνότητα καταστάσεων: εναλλακτικά

Για τη γενικότερη περίπτωση των ηλεκτρονίων σε κρύσταλλο, πρέπει να υπολογίσουμε την έκφραση:

$$g(E) = \frac{1}{V} \sum_{n, \vec{k}} 2\delta(E - E_{n\vec{k}}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(E - E_{n\vec{k}}) d^3k. \quad (6.14)$$

Για να πάρουμε μια ιδέα πώς μπορούμε να προχωρήσουμε τον υπολογισμό θα θεωρήσουμε το αντίστοιχο ολοκλήρωμα σε μία διάσταση:

$$\int \delta(f(x)) dx = \int \sum_i \frac{1}{|f'(x_0^i)|} \delta(x - x_0^i) dx = \sum_i \frac{1}{|f'(x_0^i)|}, \quad \text{όπου } f(x_0^i) = 0. \quad (6.15)$$

$$\frac{2}{2\pi} \int \delta(E - E_{nk}) dk = \frac{1}{\pi} \oint \frac{1}{\left| \frac{d(E - E_{nk})}{dk} \right|} dk \delta(k - k_0) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\left| \frac{d(E_{nk})}{dk} \right|_{k_0}}, \quad E_{nk_0} = E. \quad (6.16)$$

Ανάλογα με τα προηγούμενα, στις τρεις διαστάσεις προκύπτει η έκφραση:

$$g(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \oint_{E_{n\vec{k}}=E} \frac{1}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{n\vec{k}}|} dS_{\vec{k}}. \quad (6.17)$$

Η συνάρτηση δέλτα στις τρεις διαστάσεις μετατρέπει το τρισδιάστατο ολοκλήρωμα της εξίσωσης (6.14) σε δισδιάστατο ολοκλήρωμα πάνω σε μια επιφάνεια, για την οποία ισχύει: $E_{n\vec{k}} = E$, που θα μπορούσε να είναι μια επιφάνεια του Fermi. Υπάρχει το ενδεχόμενο να μηδενίζεται ο παρονομαστής και αυτά τα κρίσιμα σημεία λέγονται ανωμαλίες του van Hove.

6.2 Ηλεκτρόνια σε ασθενή περιοδική δυναμική ενέργεια

Θεωρούμε ασθενή περιοδική δυναμική ενέργεια: $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$. Τα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του Fermi βρίσκονται σε καταστάσεις με μήκος κύματος συγκρίσιμο με τις ενδοπλεγματικές αποστάσεις, οπότε αναμένονται ισχυρά φαινόμενα περίθλασης.

Θεωρούμε ότι η $U(\vec{r})$ είναι μια μικρή διαταραχή στις καταστάσεις του ελεύθερου ηλεκτρονίου, δηλαδή:

$$E(\vec{k}) = E^{(0)}(\vec{k}) + \langle \vec{k} | U(\vec{r}) | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{k}'} \frac{|\langle \vec{k} | U(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle|^2}{E^{(0)}(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k}')}, \quad (6.18)$$

$$E^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad |\vec{k}\rangle = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (6.19)$$

Παρατηρούμε ότι:

$$\langle \vec{k} | U(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle = \int U(\vec{r}) e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{r}}, \quad (6.20)$$

δηλαδή το στοιχείο πίνακα εξαρτάται μόνο από το $\vec{K} \equiv \vec{k}' - \vec{k}$ και θα το συμβολίζουμε με $U_{\vec{K}}$. Λόγω της περιοδικότητας της $U(\vec{r})$, ξέρουμε ότι πρέπει $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$, δηλαδή το $U_{\vec{K}}$ είναι διαφορετικό από το μηδέν, μόνο όταν το $\vec{K}$ ισούται με κάποιο διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος, άρα:

$$E(\vec{k}) = E^{(0)}(\vec{k}) + U_{\vec{0}} + \sum_{\vec{K} \neq \vec{0}} \frac{|U_{\vec{K}}|^2}{E^{(0)}(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K})}. \quad (6.21)$$

Για να είναι ικανοποιητικό αυτό το ανάπτυγμα της ενέργειας, πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω συνθήκες:

(α) Το $U_{\vec{K}}$ να τείνει στο μηδέν, καθώς αυξάνεται το $|\vec{K}|$.

(β) Δεν υπάρχει εκφυλισμός του τύπου $E^{(0)}(\vec{k}) = E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K})$, ώστε να μη μηδενίζονται οι παρονομαστές. Αυτή η συνθήκη εκφυλισμού είναι ισοδύναμη με την $|\vec{k}| = |\vec{k} - \vec{K}|$, που σημαίνει ότι το $\vec{k}$ βρίσκεται ακριβώς στα όρια της ζώνης του Brillouin. Ζητούμε λύσεις, όχι ακριβώς πάνω στα όρια της ζώνης, αλλά κοντά σ' αυτά.

Η περιοδικότητα του πλέγματος συνδέει μόνο κύματα που διαφέρουν κατά $\vec{K}$:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}}. \quad (6.22)$$

Από την εξίσωση του Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right\} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6.23)$$

προκύπτουν γραμμικές εξισώσεις για τους συντελεστές $c_{\vec{k}-\vec{K}}$:

$$[E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K}) - E(\vec{k})] c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0, \quad (6.24)$$

για κάθε τιμή του $\vec{K}$.

Η εξίσωση για το ανάπτυγμα της ενέργειας στη θεωρία διαταραχών προκύπτει από αυτές τις γραμμικές εξισώσεις, εάν θεωρήσουμε ότι όλα τα $c_{\vec{k}-\vec{K}}$ είναι μικρά, εκτός από το $c_{\vec{k}}$, που αντιστοιχεί στην τιμή $\vec{K}' = \vec{0}$. Τότε:

$$[E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K}) - E(\vec{k})] c_{\vec{k}-\vec{K}} + U_{-\vec{K}} c_{\vec{k}} \simeq 0 \Rightarrow c_{\vec{k}-\vec{K}} \simeq \frac{U_{-\vec{K}} c_{\vec{k}}}{E(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K})}. \quad (6.25)$$

Η υπόθεση αυτή ισχύει μακριά από τα όρια της ζώνης. Όταν το $\vec{k}$ βρίσκεται κοντά σε όριο ζώνης, όπως το επίπεδο Bragg που διχοτομεί το διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος $\vec{K}$, ο συντελεστής $e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}}$ παίζει σημαντικό ρόλο.

6.2.1 Σχεδόν εκφυλισμένες καταστάσεις

Ας θεωρήσουμε ότι δύο ενεργειακές στάθμες των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, ενώ βρίσκονται πολύ μακριά απ' όλες τις άλλες:

$$E^{(0)}(\vec{k}) \simeq E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K}), \quad |E^{(0)}(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K}')| \gg U_{\vec{K}}, \quad \vec{K}' \neq \vec{0}, \vec{K}. \quad (6.26)$$

Τότε προσεγγίζουμε το πρόβλημα αγνοώντας όλους τους άλλους όρους, εκτός από αυτούς που περιέχουν τα $c_{\vec{k}}$ και $c_{\vec{k}-\vec{K}}$ και η (6.24):

$$[E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K}) - E^{(0)}(\vec{k})]c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0$$

δίνει δύο εξισώσεις:

$$\vec{K} \rightarrow \vec{0}, \quad \vec{K}' \rightarrow (\vec{0}, \vec{K}) : [E(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k})]c_{\vec{k}} = \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}',\vec{k}-\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = U_{\vec{0}}c_{\vec{k}} + U_{\vec{K}}c_{\vec{k}-\vec{K}} \quad (6.27)$$

$$\vec{K}' \rightarrow (\vec{K}, \vec{0}) : [E(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K})]c_{\vec{k}-\vec{K}} = \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = U_{\vec{0}}c_{\vec{k}-\vec{K}} + U_{-\vec{K}}c_{\vec{k}} \quad (6.28)$$

Αλλά μπορούμε να επιλέξουμε $U_{\vec{0}} = 0$, οπότε:

$$[E(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k})]c_{\vec{k}} = U_{\vec{K}}c_{\vec{k}-\vec{K}}, \quad (6.29)$$

$$[E(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K})]c_{\vec{k}-\vec{K}} = U_{-\vec{K}}c_{\vec{k}}. \quad (6.30)$$

Το σύστημα των δύο εξισώσεων έχει λύση όταν η ορίζουσα των συντελεστών μηδενίζεται (υπενθυμίζεται ότι $U_{-\vec{K}} = U_{\vec{K}}^*$):

$$\begin{vmatrix} E(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k}) & -U_{\vec{K}} \\ -U_{\vec{K}}^* & E(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K}) \end{vmatrix} = 0, \quad (6.31)$$

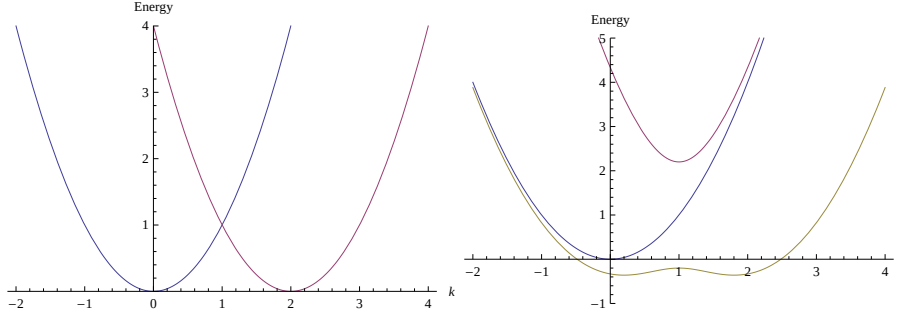
οπότε:

$$E(\vec{k}) = \frac{E^{(0)}(\vec{k}) + E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E^{(0)}(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K})}{2}\right)^2 + |U_{\vec{K}}|^2} \quad (6.32)$$

Οι δύο τιμές της $E(\vec{k})$ δείχνουν την επίδραση του δυναμικού στις ενέργειες $E^{(0)}(\vec{k})$ και $E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K})$ του ελεύθερου ηλεκτρονίου, όταν το $\vec{k}$ βρίσκεται κοντά στο επίπεδο του Bragg, (π.χ. $\vec{k} = \frac{\vec{K}}{2}$), που καθορίζεται από το $\vec{K}$. Για σημεία που βρίσκονται στο επίπεδο του Bragg ισχύει: $E^{(0)}(\vec{k}) = E^{(0)}(\vec{k} - \vec{K})$ και

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E^{(0)}(\vec{k}) \pm |U_{\vec{K}}|, \quad (6.33)$$

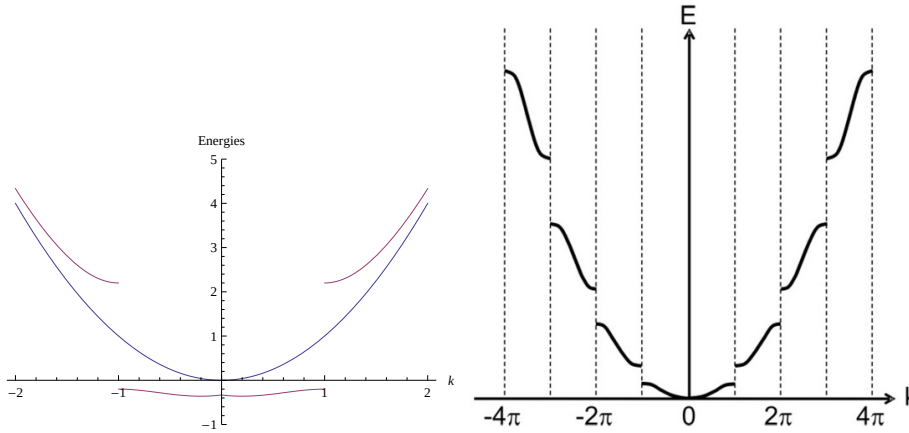
για $\vec{k}$ πάνω σ' ένα επίπεδο του Bragg, π.χ. $\vec{k} = \frac{\vec{K}}{2}$. Οι δύο καταστάσεις $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ και $e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}}$ συνδυάζονται σε δύο άλλες καταστάσεις ψ_+ και ψ_- με ενέργειες $E_{\pm}(\vec{k})$. Στο σχήμα 6.2, αριστερά, απεικονίζεται η ενέργεια ηλεκτρονίων με $U_{\vec{K}} = 0$, με κέντρα που απέχουν κατά μία πλεγματική σταθερά $\vec{K}$ του αντιστρόφου πλέγματος. Παρατηρούμε ότι οι δύο χαμπύλες τέμνονται για $k = \frac{K}{2}$ και



Σχήμα 6.2: (α) Ενέργειες ελεύθερων ηλεκτρονίων σε μία διάσταση με κέντρο το $k = 0$ και το $k = \frac{K}{2}$, $K = 2$. Έχουν επιλεγεί μονάδες, ώστε η ενέργεια, π.χ., ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου, να δίνεται από την έκφραση k^2 . (β) Ενέργειες ηλεκτρονίων, για $U_K = 1.2$.

εμφανίζεται διπλός εκφυλισμός. Ο εκφυλισμός αίρεται στο δεξιό σχήμα και η ελάχιστη απόσταση των δύο καμπυλών, της μωβ και της χακί καμπύλης, βρίσκεται στο σημείο $k = \frac{K}{2}$ και ισούται με $2|U_K|$. Απεικονίζεται ακόμα η ενέργεια του ελεύθερου ηλεκτρονίου (μπλε γραμμή) για σύγκριση.

Στο σχήμα 6.3 αριστερά απεικονίζονται τα τμήματα των καμπυλών του προηγούμενου σχήματος, με κέντρο το μηδέν, που επιτρέπεται να καταληφθούν από ηλεκτρόνια, ώστε να είναι εμφανή τα χάσματα ενέργειας $2|U_K|$ στα σημεία $k = \pm \frac{K}{2} = \pm 1$. Και πάλι απεικονίζεται και η ενέργεια του ελεύθερου ηλεκτρονίου. Στο δεξιό μέρος απεικονίζεται γενίκευση του αριστερού μέρους, για την περίπτωση περισσότερων σταθμών, όπου, στα σημεία $\pm \frac{K}{2} = \pm \pi$, $\pm K = \pm 2\pi$, $\pm \frac{3K}{2} = \pm 3\pi, \dots$ παρουσιάζονται ενεργειακά χάσματα μεγέθους $2|U_K|$, $2|U_{2K}|$, $2|U_{3K}|, \dots$



Σχήμα 6.3: (α) Ενέργειες ηλεκτρονίων σε μία διάσταση με κέντρο το $k = 0$. (β) Ενέργειες ηλεκτρονίων σε μία διάσταση, για περισσότερες στάθμες.

Για κάθε $\vec{k}$ μπορούμε τώρα να βρούμε τα $c_{\vec{k}}$ και $c_{\vec{k}-\vec{K}}$. Για ευκολία θα δούμε τι συμβαίνει σε μία διάσταση. Οι εξισώσεις για τους συντελεστές $c_{\vec{k}}$ απλοποιούνται στις:

$$[E(k) - E^{(0)}(k)]c_k = U_K c_{k-K}, \quad (6.34)$$

$$[E(k) - E^{(0)}(k - K)]c_{k-K} = U_{-K} c_k. \quad (6.35)$$

Θεωρούμε μόνο τη μία από τις δύο εξισώσεις (αφού είναι γραμμικά εξαρτημένες) π.χ. την πρώτη, στη θέση: $k = \frac{K}{2}$:

$$\left[E_{\pm} \left(\frac{K}{2} \right) - E^{(0)} \left(\frac{K}{2} \right) \right] c_{\frac{K}{2}} = U_K c_{-\frac{K}{2}}, \quad U_K < 0. \quad (6.36)$$

Σ' αυτή τη θέση (επίπεδο του Bragg) η εξίσωση απλοποιείται κι άλλο:

$$\left[\left(E^{(0)} \left(\frac{K}{2} \right) \pm |U_{\vec{K}}| \right) - E^{(0)} \left(\frac{K}{2} \right) \right] c_{\frac{K}{2}} = U_K c_{-\frac{K}{2}} \Rightarrow \pm |U_{\vec{K}}| c_{\frac{K}{2}} = -|U_K| c_{-\frac{K}{2}}. \quad (6.37)$$

Για τη λύση με $+$: $c_{\frac{K}{2}} = -c_{-\frac{K}{2}}$, ενώ, για τη λύση με $-$: $c_{\frac{K}{2}} = +c_{-\frac{K}{2}}$. Τότε:

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{i\frac{K}{2}r} + e^{-i\frac{K}{2}r} \right) = \sqrt{2} \cos \frac{Kr}{2} \Rightarrow |\psi_-|^2 = 2 \cos^2 \frac{Kr}{2}, \quad (6.38)$$

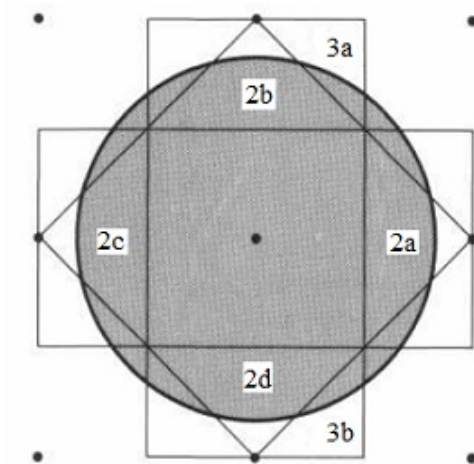
$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{i\frac{K}{2}r} - e^{-i\frac{K}{2}r} \right) = \sqrt{2}i \sin \frac{Kr}{2} \Rightarrow |\psi_+|^2 = 2 \sin^2 \frac{Kr}{2}. \quad (6.39)$$

Η $|\psi_-|^2$ είναι **μεγάλη** κοντά στο $r = 0$ καθώς και σε κάθε σημείο του γραμμικού πλέγματος. Αντίθετα, η $|\psi_+|^2$ είναι **μικρή** κοντά στο $r = 0$ καθώς και σε κάθε σημείο του γραμμικού πλέγματος.

6.2.2 Κατασκευή της επιφάνειας του Fermi

Θεωρούμε ηλεκτρόνια είτε ελεύθερα, είτε με αλληλεπιδράσεις πολύ ασθενικές, ώστε να μπορούν να αγνοηθούν. Αυτά τα (ουσιαστικά ελεύθερα) ηλεκτρόνια γεμίζουν, στο απόλυτο μηδέν, όλες τις καταστάσεις με ενέργειες μέχρι την στάθμη E_F του Fermi. Θα δούμε πώς αναπαρίσταται αυτή η κατάσταση **στις δύο διαστάσεις**. Η επιφάνεια του Fermi είναι ένας κύκλος στο αντίστροφο πλέγμα, με ακτίνα k_F , τέτοια ώστε να ισχύει η ισότητα: $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$. (Όλ' αυτά έχουν εξηγηθεί με κάποιες λεπτομέρειες στην παράγραφο 1.6.) Έχουμε επιλέξει αυτή την τιμή έτσι ώστε σημεία του κύκλου να περιλαμβάνονται στις τρεις πρώτες ζώνες του Brillouin, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.4. Υπενθυμίζουμε ότι στην πρώτη ζώνη του Brillouin ανήκουν τα σημεία που μπορούν να προσπελαστούν από την αρχή του αντίστροφου πλέγματος χωρίς να διαπεραστεί κανένα επίπεδο του Bragg, τα οποία επισημαίνονται με γραμμές στο σχήμα. Είναι το κεντρικό τετράγωνο. Ολόκληρη η πρώτη ζώνη του Brillouin είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνια. Παρόμοια, στη δεύτερη ζώνη του Brillouin ανήκουν τα σημεία που μπορούν να προσεγγιστούν από τα σημεία της πρώτης, διαπερνώντας ένα (μόνο) επίπεδο του Bragg. Στο σχήμα φέρουν τις σημάνσεις $2a$, $2b$, $2c$, $2d$. Είναι φανερό ότι ένα μέρος της περιοχής του Fermi εκτείνεται και σε μέρος της δεύτερης ζώνης του Brillouin. Τέλος, στην τρίτη ζώνη του Brillouin ανήκουν τα σημεία που μπορούν να προσεγγιστούν από τα σημεία της δεύτερης, διαπερνώντας ένα (μόνο) επίπεδο του Bragg (όσα, δηλαδή, δεν πηγαίνουν πίσω προς την πρώτη ζώνη του Brillouin). Στο σχήμα φέρουν τις σημάνσεις $3a$, $3b$, $3c$, $3d$. Είναι φανερό ότι ένα μέρος της περιοχής του Fermi εκτείνεται και σε μέρος της τρίτης ζώνης του Brillouin.

Στο πάνω μέρος του σχήματος 6.5 απεικονίζονται οι τρεις ζώνες του Brillouin στο σχήμα ανηγμένης ζώνης. Για την πρώτη ζώνη δεν χρειάζεται να κάνουμε τίποτα. Για τη δεύτερη ζώνη, μεταθέτουμε την περιοχή $2a$ κατά ένα θεμελιώδες διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος, αριστερά στον οριζόντιο άξονα, έτσι ώστε να βρεθεί, από τη θέση του στο σχήμα 6.4, στη θέση που δείχνει το σχήμα 6.5. Παρόμοιες μεταθέσεις θα γίνουν για τα μέρη $2b$, $2c$, $2d$. Στο κάτω μέρος του σχήματος 6.5 έχουν μεταφερθεί από το σχήμα 6.4, οι γραμμοσκιασμένες περιοχές που ανήκουν στη δεύτερη ζώνη του Brillouin. Μια παρόμοια διαδικασία μεταθέσεων θα μεταφέρει την τρίτη ζώνη του



Σχήμα 6.4: Επιφάνεια του Fermi (γραμμοσκιασμένη περιοχή) και ζώνες του Brillouin που καταλαμβάνονται.

Brillouin στο τετράγωνο που φαίνεται στο σχήμα 6.5 (προσοχή: πρόκειται για οκτώ υποπεριοχές, ανεξάρτητα αν έχουν σημειωθεί μόνο οι δύο). Και σ' αυτήν την περίπτωση μεταφέρονται επίσης οι γραμμοσκιασμένες περιοχές του σχήματος 6.4 στο σχήμα 6.5.

Στις τρεις διαστάσεις η κατασκευή είναι πολύ πιο περίπλοκη. Όμως το πιο ενδιαφέρον είναι να περιγραφούν μερικά χαρακτηριστικά που θα βοηθήσουν στη χάραξη μιας επιφάνειας του Fermi, στην περίπτωση που δεν έχουμε ελεύθερα ηλεκτρόνια, αλλά υπάρχουν αλληλεπιδράσεις, οι οποίες θα παραμορφώσουν την επιφάνεια του Fermi.

(α) Στα όρια της ζώνης του Brillouin δημιουργούνται ενεργειακά χάσματα, λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με το περιοδικό δυναμικό.

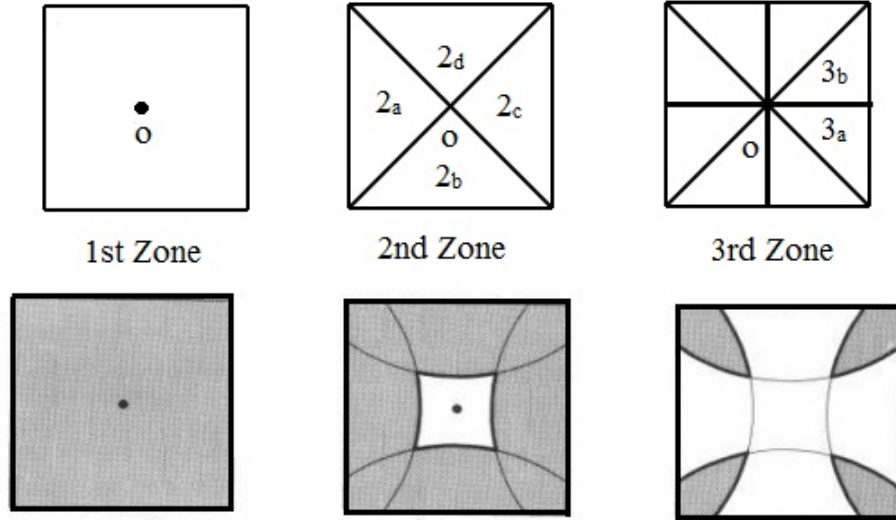
(β) Η επιφάνεια του Fermi τέμνει κάθετα τα όρια της ζώνης του Brillouin.

(γ) Οι απότομες κορυφές που τυχόν σχηματίζονται στην ανηγμένη ζώνη, εξομαλύνονται από το δυναμικό του κρυστάλλου.

Επομένως μπορεί κανείς να ξεκινήσει με την επιφάνεια του Fermi για ελεύθερα ηλεκτρόνια και στη συνέχεια να ομαλοποιήσει το αποτέλεσμα και να πάρει αποτελέσματα για ασθενικά αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια. Ένα διάγραμμα που διευκρινίζει τη διαδικασία είναι το 6.6.

Στο αριστερό μέρος σχεδιάζουμε την σφαίρα του Fermi για ελεύθερα ηλεκτρόνια, με κέντρο το $\vec{k} = \vec{0}$. Έχουμε περιλάβει και το επίπεδο του Bragg, στη θέση $\frac{K}{2}$. Στο δεξιό μέρος δείχνουμε την ελαφρά παραμόρφωση που υφίσταται η επιφάνεια του Fermi λόγω του επιπέδου του Bragg, στη θέση $\frac{K}{2}$: το σύνορο (η περιφέρεια κύκλου) παραμορφώνεται, ώστε να τέμνει κάθετα το επίπεδο του Bragg.

Στο σχήμα 6.7 απεικονίζεται μια περιοχή του Fermi με μικρότερη έκταση, ώστε η αναγωγή στην πρώτη ζώνη του Brillouin να είναι απλούστερη. Τμήματα της περιοχής βρίσκονται μόνο στην πρώτη και στη δεύτερη ζώνη του Brillouin. Στην πρώτη εικόνα απεικονίζεται ολόκληρη η περιοχή του Fermi για ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στη δεύτερη εικόνα μπορεί κανείς να δει την παραμόρφωση στην επιφάνεια του Fermi που επέρχεται λόγω μιας ασθενικής αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με το πλέγμα: η επιφάνεια του Fermi είναι πια κάθετη στα όρια της ζώνης. Στην τρίτη και στην τέταρτη εικόνα φίνονται οι περιοχές του Fermi στο σχήμα των ανηγμένων ζωνών.



Σχήμα 6.5: (α) Κατασκευή των ζωνών του Brillouin στο σχήμα ανηγμένης ζώνης. (β) Κατειλημμένες περιοχές των ανηγμένων ζωνών.

6.3 Πρότυπο ισχυρής ζεύξης

Αρχίζει κανείς με τις ατομικές κυματοσυναρτήσεις $\phi_l(\vec{r} - \vec{\rho}_i)$, όπου l είναι η τροχιακή στροφορμή (μπορεί να πάρει τους δείκτες $s, p, d, f, \dots$, (δηλαδή τις αντίστοιχες πραγματικές κυματοσυναρτήσεις) και το $\vec{\rho}_i$ καθορίζει τις θέσεις των ατόμων της βάσης. Στη συνέχεια σχηματίζουμε το άθροισμα:

$$\chi_{li}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_l(\vec{r} - \vec{\rho}_i - \vec{R}), \quad (6.40)$$

όπου το $\vec{R}$ συμβολίζει τα σημεία του πλέγματος και N είναι ο αριθμός των μοναδιαίων κυψελίδων στον κρύσταλλο. Η έκφραση $\chi_{li}^{\vec{k}}(\vec{r})$ υπακούει στο θεώρημα του Bloch. Εκφράζουμε τις κυματοσυναρτήσεις στη βάση των $\chi_{li}^{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r}) = \sum_{l,i} b_{\vec{k},l,i}^{(n)} \chi_{li}^{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (6.41)$$

Το πρόβλημα της εύρεσης των ιδιοτιμών

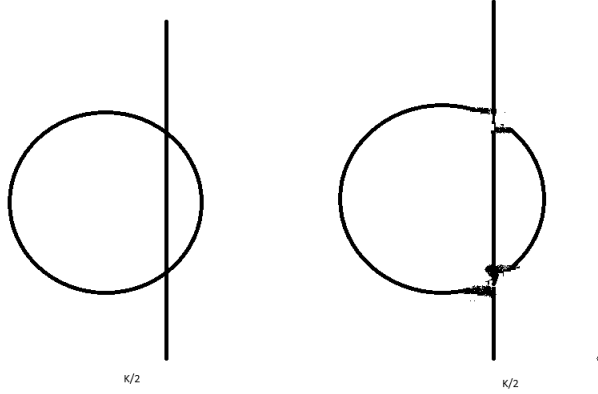
$$H \psi_{\vec{k}}^{(n)} = \epsilon_{\vec{k}}^{(n)} \psi_{\vec{k}}^{(n)} \quad (6.42)$$

μετατρέπεται σε πρόβλημα πινάκων:

$$\sum_{l,i} \left[\langle \chi_{mj}^{\vec{k}} | H | \chi_{li}^{\vec{k}} \rangle - \epsilon_{\vec{k}}^{(n)} \langle \chi_{mj}^{\vec{k}} | \chi_{li}^{\vec{k}} \rangle \right] b_{\vec{k},l,i}^{(n)} = 0. \quad (6.43)$$

Οι πίνακες έχουν διαστάσεις $N_l N_b \times N_l N_b$, όπου N_l η διάσταση $2l+1$ του υποχώρου της στροφορμής l και N_b ο αριθμός των ατόμων βάσης ανά κυψελίδα. Εμφανίζονται τα ολοκληρώματα επικάλυψης:

$$\langle \chi_{mj}^{\vec{k}} | \chi_{li}^{\vec{k}} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi_m(\vec{r} - \vec{\rho}_j) | \phi_l(\vec{r} - \vec{\rho}_i - \vec{R}) \rangle. \quad (6.44)$$



Σχήμα 6.6: (α) Σφαίρα (κύκλος σε δύο διαστάσεις) του Fermi για ελεύθερα ηλεκτρόνια με κέντρο το $\vec{k} = \vec{0}$. (β) Παραμορφώσεις της επιφάνειας του Fermi όταν υπάρχει (ασθενική) δυναμική ενέργεια.

Επίσης:

$$\langle \chi_{mj}^{\vec{k}} | H | \chi_{li}^{\vec{k}} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi_m(\vec{r} - \vec{\rho}_j) | H | \phi_l(\vec{r} - \vec{\rho}_i - \vec{R}) \rangle. \quad (6.45)$$

Ερχόμαστε στις προσεγγίσεις:

$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{\rho}_j) | \phi_l(\vec{r} - \vec{\rho}_i - \vec{R}) \rangle \simeq \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\vec{R}), \quad (6.46)$$

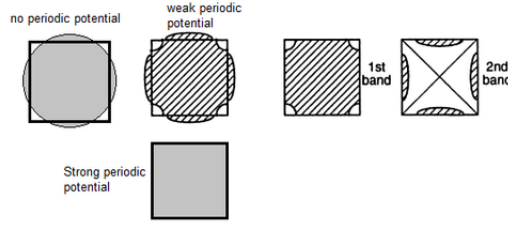
$$\langle \phi_m(\vec{r} - \vec{\rho}_j) | H | \phi_l(\vec{r} - \vec{\rho}_i - \vec{R}) \rangle \simeq \delta_{lm} \delta_{ij} \delta(\vec{R}) \epsilon_l + \delta([\vec{\rho}_j - \vec{\rho}_i - \vec{R}]) - \vec{d}_{nn}) V_{lm,ij}. \quad (6.47)$$

Το $\vec{d}_{nn}$ είναι η διανυσματική απόσταση των πρώτων γειτόνων που θεωρούμε. Το $\vec{R}$ μπορεί είτε να μηδενίζεται (αν έχουμε πρώτους γείτονες στην ίδια κυψελίδα), είτε να είναι κάποιο θεμελιώδες διάνυσμα του πλέγματος. Άλλη μία σημαντική προσέγγιση είναι ότι τα τελευταία στοιχεία πίνακα θεωρούμε ότι μηδενίζονται από μια απόσταση και μετά: αυτό προκύπτει από την υπόθεση της ισχυρής ζεύξης.

6.3.1 Παράδειγμα 1: μονοδιάστατη αλυσίδα

Θεωρούμε περιοδική αλυσίδα που έχει μόνο ένα είδος ατόμων, στις θέσεις na μιας μονοδιάστατης αλυσίδας απεριόριστης αριστερά και δεξιά με πλεγματική σταθερά a . Άρα δεν έχει νόημα να εισαγάγουμε τα διανύσματα $\vec{\rho}_i$, που δείχνουν τη βάση. Επίσης το κυματόνυσμα μεταπίπτει σ' έναν βαθμωτό κυματικό αριθμό k , το διάνυσμα $\vec{r}$ στη συντεταγμένη x και τα διανύσματα $\vec{R}'$ στα na . Τότε η βάση κυματοσυναρτήσεων χρυστάλλου γράφεται:

$$\chi_l^k(x = na) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \phi_l(x - na). \quad (6.48)$$



Σχήμα 6.7: (α) Ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η επιφάνεια του Fermi είναι κύκλος. (β) Σχεδόν ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στα άκρα της πρώτης ζώνης του Brillouin η επιφάνεια του Fermi έχει παραμορφωθεί, ώστε να είναι κάθετη στην ζώνη. (γ) Το τμήμα της επιφάνειας του Fermi που βρίσκεται στην πρώτη ζώνη του Brillouin. (δ) Το υπόλοιπο της σφαίρας του Fermi μεταφερόμενο μέσα στην πρώτη ζώνη του Brillouin.

Θα θεωρήσουμε κυματοσυναρτήσεις με στροφορμή είτε μηδέν ($l = 0, s$) είτε ένα ($l = 1, p$). Για την προσέγγιση ισχυρής ζεύξης με αλληλεπιδράσεις που περιορίζονται το πολύ στους πρώτους γείτονες:

$$\langle \phi_l(x) | \phi_l(x - na) \rangle = \delta_{n0}, \quad \langle \phi_l(x) | H | \phi_l(x - na) \rangle = \epsilon_l \delta_{n0} + v_l \delta_{n,\pm 1}. \quad (6.49)$$

Εκφράζουμε τις κυματοσυναρτήσεις στη βάση των κυματοσυναρτήσεων κρυστάλλου:

$$\psi_k(x) = b_k \chi_l^k(x), \quad (6.50)$$

οπότε η εξίσωση (6.43) μεταπίπτει στην:

$$[\langle \chi_l^k(x) | H | \chi_l^k(x) \rangle - \epsilon^{(k)} \langle \chi_l^k(x) | \chi_l^k(x) \rangle] b_k = 0 \quad (6.51)$$

$$\Rightarrow \sum_n e^{ikna} \langle \phi_l(x) | H | \phi_l(x - na) \rangle = \epsilon^{(k)} \sum_n e^{ikna} \langle \phi_l(x) | \phi_l(x - na) \rangle \quad (6.52)$$

$$\Rightarrow \sum_n e^{ikna} [\epsilon_l \delta_{n0} + v_l \delta_{n,\pm 1}] = \epsilon^{(k)} \sum_n e^{ikna} \delta_{n0} \quad (6.53)$$

$$\Rightarrow \epsilon_l^{(k)} = \epsilon_l + 2v_l \cos(ka). \quad (6.54)$$

Αποδεικνύεται ότι $v_s < 0$, ενώ $v_p > 0$. Τα αποτελέσματα γενικεύονται σε δύο και τρεις διαστάσεις για τετραγωνικά ή κυβικά πλέγματα:

$$\epsilon_l^{(k)} = \epsilon_l + 2v_l [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)], \quad \epsilon_l^{(k)} = \epsilon_l + 2v_l [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]. \quad (6.55)$$

6.3.2 Παράδειγμα 2: δισδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα

Θεωρούμε τέσσερις καταστάσεις, τις s, p_x, p_y, p_z . Οι επικαλύψεις σ' αυτήν την περίπτωση είναι ίσες με:

$$\langle \phi_m(\vec{r}) | \phi_l(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \delta_{lm} \delta(\vec{R}) \quad (6.56)$$

$$\Rightarrow \langle \chi_m^{\vec{k}} | \chi_m^{\vec{k}} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi_m(\vec{r}) | \phi_l(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \delta_{lm} \delta(\vec{R}) = \delta_{lm}, \quad (6.57)$$

ενώ τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής είναι:

$$\langle \chi_m^{\vec{k}} | H | \chi_m^{\vec{k}} \rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi_m(\vec{r}) | H | \phi_l(\vec{r} - \vec{R}) \rangle, \quad (6.58)$$

που μηδενίζεται, εκτός αν $\vec{R} = [\pm a\hat{x}, \pm a\hat{y}, 0]$. Υπάρχουν διάφορα στοιχεία πίνακα, που προκύπτουν από τους πιθανούς συνδυασμούς των ϕ_m και ϕ_l στα διάφορα σημεία. Γενικά αυτά μπορεί κανείς να τα βρει (για κυβικό πλέγμα) στη δημοσίευση:

J. C. Slater; G. F. Koster (1954). "Simplified LCAO method for the Periodic Potential Problem". Physical Review. 94 (6): 1498 – 1524.

Τα αποτελέσματα μπορεί κανείς να τα βρει εύκολα στην Wikipedia στο λήμμα «Tight binding». Εδώ θα παραθέσουμε τα αποτελέσματα που μας αφορούν:

$$\begin{aligned}\epsilon_s &= \langle \phi_s(\vec{r}) | H | \phi_s(\vec{r}) \rangle \\ \epsilon_p &= \langle \phi_{p_x}(\vec{r}) | H | \phi_{p_x}(\vec{r}) \rangle = \langle \phi_{p_y}(\vec{r}) | H | \phi_{p_y}(\vec{r}) \rangle = \langle \phi_{p_z}(\vec{r}) | H | \phi_{p_z}(\vec{r}) \rangle \\ V_{ss} &= \langle \phi_s(\vec{r}) | H | \phi_s(\vec{r} \pm a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_s(\vec{r}) | H | \phi_s(\vec{r} \pm a\hat{y}) \rangle \\ V_{sp} &= \langle \phi_s(\vec{r}) | H | \phi_{p_x}(\vec{r} - a\hat{x}) \rangle = - \langle \phi_s(\vec{r}) | H | \phi_{p_x}(\vec{r} + a\hat{x}) \rangle \\ V_{sp} &= \langle \phi_s(\vec{r}) | H | \phi_{p_y}(\vec{r} - a\hat{y}) \rangle = - \langle \phi_s(\vec{r}) | H | \phi_{p_y}(\vec{r} + a\hat{y}) \rangle \\ V_{pp\sigma} &= \langle \phi_{p_x}(\vec{r}) | H | \phi_{p_x}(\vec{r} \pm a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_{p_y}(\vec{r}) | H | \phi_{p_y}(\vec{r} \pm a\hat{y}) \rangle \\ V_{pp\pi} &= \langle \phi_{p_y}(\vec{r}) | H | \phi_{p_y}(\vec{r} \pm a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_{p_x}(\vec{r}) | H | \phi_{p_x}(\vec{r} \pm a\hat{y}) \rangle \\ V_{pp\pi} &= \langle \phi_{p_z}(\vec{r}) | H | \phi_{p_z}(\vec{r} \pm a\hat{x}) \rangle = \langle \phi_{p_z}(\vec{r}) | H | \phi_{p_z}(\vec{r} \pm a\hat{y}) \rangle\end{aligned}$$

Επίσης μπορεί κανείς να δείξει ότι, αν η Χαμιλτονιανή είναι σφαιρικά συμμετρική:

$$\begin{aligned}\langle \phi_s(\vec{r}) | H | \phi_{p_\alpha}(\vec{r}) \rangle &= 0, \alpha = x, y, z \\ \langle \phi_s(\vec{r}) | H | \phi_\alpha(\vec{r} \pm a\hat{x}) \rangle &= 0, \alpha = y, z \\ \langle \phi_{p_\alpha}(\vec{r}) | H | \phi_{p_\beta}(\vec{r} \pm a\hat{x}) \rangle &= 0, \alpha, \beta = x, y, z, \alpha \neq \beta \\ \langle \phi_{p_\alpha}(\vec{r}) | H | \phi_{p_\beta}(\vec{r}) \rangle &= 0, \alpha, \beta = x, y, z, \alpha \neq \beta\end{aligned}$$

Χρησιμοποιώντας τις ισότητες αυτές βρίσκουμε:

$$\begin{aligned}\langle \chi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \chi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle &= \langle \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \\ &+ \langle \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r} - a\hat{x}) \rangle e^{i\vec{k} \cdot a\hat{x}} + \langle \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r} + a\hat{x}) \rangle e^{-i\vec{k} \cdot a\hat{x}} \\ &+ \langle \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r} - a\hat{y}) \rangle e^{i\vec{k} \cdot a\hat{y}} + \langle \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \phi_s^{\vec{k}}(\vec{r} + a\hat{y}) \rangle e^{-i\vec{k} \cdot a\hat{y}} \\ &= \epsilon_s + 2V_{ss}[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]\end{aligned}$$

και παρόμοια:

$$\begin{aligned}\langle \chi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \chi_{p_x}^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle &= 2iV_{sp} \sin(k_x a), \quad \langle \chi_s^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \chi_{p_y}^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = 2iV_{sp} \sin(k_y a) \\ \langle \chi_{p_x}^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \chi_{p_x}^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle &= \epsilon_p + 2V_{pp\sigma} \cos(k_x a) + 2V_{pp\pi} \cos(k_y a) \\ \langle \chi_{p_y}^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \chi_{p_y}^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle &= \epsilon_p + 2V_{pp\pi} \cos(k_x a) + 2V_{pp\sigma} \cos(k_y a) \\ \langle \chi_{p_z}^{\vec{k}}(\vec{r}) | H | \chi_{p_z}^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle &= \epsilon_p + 2V_{pp\pi}[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]\end{aligned}$$

Με βάση τα προηγούμενα μπορούμε να υπολογίσουμε την Χαμιλτονιανή σε μορφή πίνακα για δεδομένο $\vec{k}$. Σε μορφή πίνακα, όπου η αρίθμηση των γραμμών και των στηλών ακολουθεί τη σειρά p_x, p_y, p_z, s , η Χαμιλτονιανή δίνεται από την έκφραση:

$$\begin{bmatrix} \epsilon_p + 2V_{pp\sigma}c_x + 2V_{pp\pi}c_y & 0 & 0 & -2iV_{sp}s_x \\ 0 & \epsilon_p + 2V_{pp\pi}c_x + 2V_{pp\sigma}c_y & 0 & -2iV_{sp}s_y \\ 0 & 0 & \epsilon_p + 2V_{pp\pi}[c_x + c_y] & 0 \\ 2iV_{sp}s_x & 2iV_{sp}s_y & 0 & \epsilon_s + 2V_{ss}[c_x + c_y] \end{bmatrix},$$

όπου:

$$c_x \equiv \cos(k_x a), \quad c_y \equiv \cos(k_y a), \quad s_x \equiv \sin(k_x a), \quad s_y \equiv \sin(k_y a).$$

Συνήθως επιλέγουμε σημεία μέσα στην ανηγμένη ζώνη του Brillouin, που έχουν μεγάλου βαθμού συμμετρία. Ένα πρώτο παράδειγμα είναι το σημείο $[k_x = 0, k_y = 0]$, στο οποίο ο πίνακας της Χαμιλτονιανής μεταπίπτει στον:

$$\begin{bmatrix} \epsilon_p + 2V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_p + 2V_{pp\pi} + 2V_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_p + 4V_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_s + 4V_{ss} \end{bmatrix}.$$

Προκύπτουν τέσσερις τιμές για την ενέργεια, που είναι άμεσα ορατές.

Στο σημείο $[k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = \frac{\pi}{a}]$ η Χαμιλτονιανή γίνεται:

$$\begin{bmatrix} \epsilon_p - 2V_{pp\sigma} - 2V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_p - 2V_{pp\pi} - 2V_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_p - 4V_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_s - 4V_{ss} \end{bmatrix}.$$

Είναι και πάλι έκδηλες οι τέσσερις (διαφορετικές από πριν) ιδιοτιμές της ενέργειας.

Υπάρχει ακόμα το σημείο $[k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = 0]$, όπου:

$$H \rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_p - 2V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_p - 2V_{pp\pi} + 2V_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_s \end{bmatrix},$$

που δίνει τις αντίστοιχες ιδιοτιμές ενέργειας.

Τέλος έχουν ενδιαφέρον τα σημεία: $[k_x = s\frac{\pi}{a}, k_y = s\frac{\pi}{a}]$, όπου $0 < s < 1$, καθώς και τα σημεία: $[k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = s\frac{\pi}{a}]$ και $[k_x = s\frac{\pi}{a}, k_y = 0]$. Στο τελευταίο, για παράδειγμα: $c_x = \cos(s\pi)$, $c_y = 1$, $s_x = \sin(s\pi)$, $s_y = 0$, οπότε:

$$H \rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_p + 2V_{pp\sigma} \cos(s\pi) + 2V_{pp\pi} & 0 & 0 & -2iV_{sp} \sin(s\pi) \\ 0 & \epsilon_p + 2V_{pp\pi} \cos(s\pi) + 2V_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_p + 2V_{pp\pi}[\cos(s\pi) + 1] & 0 \\ 2iV_{sp} \sin(s\pi) & 0 & 0 & \epsilon_s + 2V_{ss}[\cos(s\pi) + 1] \end{bmatrix}.$$

Τα στοιχεία «22» και «33» του πίνακα δίνουν δύο από τις τέσσερις ιδιοτιμές της ενέργειας. Για τις άλλες δύο πρέπει να διαγωνοποιηθεί ο πίνακας 2×2 , που περιλαμβάνει την πρώτη και την τέταρτη γραμμή και στήλη.

6.4 Θεωρία διαταραχών

Οι εξισώσεις του Schrödinger που αναφέρονται σε στερεό σώμα είναι συνήθως αδύνατον να επιλυθούν ακριβώς. Καταφεύγει κανείς είτε σε αριθμητική λύση σε υπολογιστή, είτε σε προσεγγιστικές μεθόδους, που μπορεί να περιλαμβάνουν:

- (α) Θεωρία μεταβολών
 - (β) Ημικλασική προσέγγιση (WKB)
 - (γ) Θεωρία διαταραχών
- Θα εξετάσουμε αναλυτικά την τελευταία.

Θεωρούμε μια Χαμιλτονιανή H_0 , της οποίας ξέρουμε τις ιδιοτιμές ενέργειας και τις αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις:

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle. \quad (6.59)$$

Θεωρούμε ακόμη ότι υπάρχει ένας όρος που συνεισφέρει στην ολική Χαμιλτονιανή, ο λV , δηλαδή η ολική Χαμιλτονιανή έχει τη μορφή:

$$H = H_0 + \lambda V. \quad (6.60)$$

Το λ είναι μικρός θετικός αριθμός. Το πρόβλημα που θα αντιμετωπιστεί με τη θεωρία διαταραχών είναι ο προσδιορισμός των ιδιοτιμών και ιδιοσυναρτήσεων της H :

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (6.61)$$

Στην πορεία μας αυτή θα χρησιμοποιήσουμε τη γνώση που έχουμε για τις $E_n^{(0)}$ και $|n^{(0)}\rangle$. Θα υποθέσουμε ότι οι ιδιοκαταστάσεις $|n^{(0)}\rangle$ δεν είναι εκφυλισμένες, δηλαδή δεν υπάρχει περίπτωση δύο διαφορετικές ιδιοσυναρτήσεις να αντιστοιχούν στην ίδια ενέργεια. Θα προχωρήσουμε στη λύση του προβλήματος ιδιοτιμών $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ αναπτύσσοντας τις E_n και $|n\rangle$ σε δυνάμεις του λ :

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (6.62)$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \quad (6.63)$$

Η ιδέα είναι ότι, για $\lambda \rightarrow 0$, η E_n μεταπίπτει στην $E_n^{(0)}$, ενώ η $|n\rangle$ στην $|n^{(0)}\rangle$. Αντικαθιστώντας τα αναπτύγματα στην εξίσωση (6.60) και ταυτοποιώντας τις ίσες δυνάμεις του λ δεξιά και αριστερά προκύπτουν για την ενέργεια οι σχέσεις:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (6.64)$$

όπου:

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \equiv V_{nn}, \quad E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (6.65)$$

και για την ιδιοσυνάρτηση:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle, \quad V_{mn} \equiv \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle. \quad (6.66)$$

Οι σχέσεις αυτές λένε πώς ακριβώς τροποποιούνται οι αδιατάραχτες ενέργειες $E_n^{(0)}$ και καταστάσεις $|n^{(0)}\rangle$, λόγω της δράσης της διαταραχής. Οι όροι είναι κατ' αρχήν άπειροι, αλλά περιορίζεται κανείς στους έναν ή δύο πρώτους, με τη λογική ότι η διαταραχή είναι μικρή, οπότε οι μεγαλύτερες δυνάμεις των V_{mn} μπορούν να αμεληθούν συγκρινόμενες με τις πρώτες. (Για την ιδιοσυνάρτηση

περιοριστήκαμε στη διόρθωση $|n^{(1)}\rangle$, γιατί η επόμενη διόρθωση είναι υπερβολικά περίπλοκη.) Οι όροι τάξης λ λέγονται θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης, οι όροι τάξης λ^2 λέγονται θεωρία διαταραχών δεύτερης τάξης κλπ. Στις τελικές εκφράσεις θέτουμε το λ ίσο με τη μονάδα: ο ρόλος του έχει ουσιαστικά λήξει μετά την ταυτοποίηση των δυνάμεών του στο δεξιό και το αριστερό μέλος της $H|n\rangle = E_n|n\rangle$.

6.5 Διαταραχές στην κρυσταλλική ορμή

Όπως εξηγήσαμε, λόγω του θεωρήματος του Bloch, η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου σε περιοδικό δυναμικό είναι της μορφής:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}), \quad (6.67)$$

όπου η $u_{n\vec{k}}^{(0)}(\vec{r})$ ικανοποιεί την εξίσωση (5.91):

$$\frac{(\vec{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} u_{n\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) + V(\vec{r}) u_{n\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}}^{(0)} u_{n\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}). \quad (6.68)$$

Για λόγους απλότητας, ας θεωρήσουμε πρώτα την μονοδιάστατη περίπτωση:

$$\frac{(p + \hbar k)^2}{2m} u_{nk}^{(0)}(x) + V(x) u_{nk}^{(0)}(x) = E_{nk}^{(0)} u_{nk}^{(0)}(x). \quad (6.69)$$

Η Χαμιλτονιανή που αντιστοιχεί στη μεταβλητή $k + q$ στη θέση της k δίνεται από την έκφραση:

$$H(k + q) = \frac{(p + \hbar k + \hbar q)^2}{2m} + V(x) = \left[\frac{(p + \hbar k)^2}{2m} + V(x) \right] + \left[\frac{\hbar q(p + \hbar k)}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right] \quad (6.70)$$

$$\equiv H_0 + V, \quad V \equiv \frac{\hbar q(p + \hbar k)}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \quad (6.71)$$

Χρησιμοποιώντας τη θεωρία διαταραχών μέχρι τη δεύτερη τάξη:

$$E_{n,k+q} \simeq E_{nk}^{(0)} + \langle u_{nk}^{(0)}(x) | V | u_{nk}^{(0)}(x) \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_{mk}^{(0)}(x) | V | u_{nk}^{(0)}(x) \rangle|^2}{E_{nk}^{(0)} - E_{mk}^{(0)}} \quad (6.72)$$

$$= E_{nk}^{(0)} + \langle u_{nk}^{(0)}(x) | \left(\frac{\hbar q(p + \hbar k)}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right) | u_{nk}^{(0)}(x) \rangle \quad (6.73)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_{mk}^{(0)}(x) | \left(\frac{\hbar q(p + \hbar k)}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right) | u_{nk}^{(0)}(x) \rangle|^2}{E_{nk}^{(0)} - E_{mk}^{(0)}}. \quad (6.74)$$

Πρέπει να τονίσουμε ότι

$$p \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx},$$

δηλαδή είναι διαφορικός τελεστής, αντίθετα με τον q . Σημειώνουμε, λοιπόν, ότι:

$$\langle u_{mk}^{(0)}(x) | \left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right) | u_{nk}^{(0)}(x) \rangle = 0,$$

αφού $m \neq n$, και χρησιμοποιούμε τον συμβολισμό:

$$p_{mn} \equiv \langle u_{mk}^{(0)}(x) | (p + \hbar k) | u_{nk}^{(0)}(x) \rangle = \langle u_{mk}^{(0)}(x) | p | u_{nk}^{(0)}(x) \rangle,$$

οπότε:

$$E_{n,k+q} \simeq E_{nk}^{(0)} + \frac{\hbar q}{m} p_{nn} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\hbar^2 q^2}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{|p_{mn}|^2}{E_{nk}^{(0)} - E_{mk}^{(0)}}. \quad (6.75)$$

Με παρόμοια βήματα, σε τρεις διαστάσεις:

$$E_{n,\vec{k}+\vec{q}} \simeq E_{n\vec{k}}^{(0)} + \frac{\hbar}{m} \vec{q} \cdot \vec{p}_{nn} + \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{p}_{mn}|^2}{E_{n\vec{k}}^{(0)} - E_{m\vec{k}}^{(0)}}. \quad (6.76)$$

Η σχέση (6.76) επιτρέπει τον υπολογισμό των ενεργειών σε κυματαριθμό $\vec{k} + \vec{q}$, αν είναι γνωστές οι ενέργειες σε κοντινό κυματαριθμό $\vec{k}$. Από τη σχέση αυτή προκύπτει, για την πρώτη παράγωγο της ενέργειας ως προς τον κυματαριθμό:

$$\frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{n\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \lim_{\vec{q} \rightarrow \vec{0}} \frac{\partial E_{n,\vec{k}+\vec{q}}}{\partial \vec{q}} = \frac{\vec{p}_{nn}}{m}, \quad (6.77)$$

όπου:

$$\frac{\partial E_{n,\vec{k}+\vec{q}}}{\partial \vec{q}} \equiv \left(\frac{\partial E_{n,\vec{k}+\vec{q}}}{\partial q_x}, \frac{\partial E_{n,\vec{k}+\vec{q}}}{\partial q_y}, \frac{\partial E_{n,\vec{k}+\vec{q}}}{\partial q_z} \right), \quad (6.78)$$

που αντιστοιχεί στην ταχύτητα ομάδας (ομαδική ταχύτητα) του ηλεκτρονίου. Για τον υπολογισμό της δεύτερης παραγωγής σημειώνουμε τις ιδιότητες:

$$|\vec{q} \cdot \vec{p}_{mn}|^2 = (\vec{q} \cdot \vec{p}_{mn})(\vec{q} \cdot \vec{p}_{mn}),$$

οπότε προκύπτει η δεύτερη παράγωγος, που ορίζει τον λεγόμενο τανυστή μάζας:

$$\frac{1}{\bar{m}_{ij}^{(r)}(\vec{k})} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{r,\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{1}{m} \delta_{ij} + \frac{1}{m^2} \sum_{s \neq r} \frac{p_i^{rs} p_j^{sr} + p_j^{rs} p_i^{sr}}{E_{r\vec{k}}^{(0)} - E_{s\vec{k}}^{(0)}}. \quad (6.79)$$

Η ονομασία «τανυστής μάζας» μπορεί να γίνει κατανοητή, αν παραθέσουμε τη σχέση διασποράς για ελεύθερο ηλεκτρόνιο:

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad (6.80)$$

οπότε:

$$\frac{1}{\bar{m}_{ij}^{(r)}(\vec{k})} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial k_i} \left(\frac{\partial E}{\partial k_j} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial k_i} \left(\frac{\hbar^2 k_j}{m} \right) = \frac{1}{m} \delta_{ij}. \quad (6.81)$$

Δηλαδή, για ελεύθερα ηλεκτρόνια, ο τανυστής μάζας καταλήγει στη γνωστή μάζα. Με χρήση του τανυστή μάζας μπορούμε να γράψουμε σχετικά απλά τη σχέση διασποράς γύρω από ένα τοπικό ακρότατο μιας ενεργειακής ζώνης:

$$\begin{aligned} E_{r,\vec{k}+\vec{q}} &\simeq E_{r\vec{k}}^{(0)} + \frac{\hbar}{m} \vec{q} \cdot \vec{p}_{rr} + \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{s \neq r} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{p}_{sr}|^2}{E_{r\vec{k}}^{(0)} - E_{s\vec{k}}^{(0)}} \\ &\rightarrow E_{r\vec{k}}^{(0)} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} q_i \frac{1}{\bar{m}_{ij}^{(r)}(\vec{k})} q_j, \end{aligned} \quad (6.82)$$

που γενικεύει τη σχέση για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Η απόδειξη είναι απλή: αντικαθιστώντας τη σχέση (6.79) στην (6.82) θα καταλήξουμε στην (6.76) χωρίς τον γραμμικό όρο στο $\vec{q}$, αφού βρισκόμαστε σε τοπικό ακρότατο.

Σημειώνουμε για ακόμα μια φορά ότι η κρυσταλλική ορμή $\vec{k}$ δεν είναι στην πραγματικότητα ορμή: η μέση ταχύτητα των ηλεκτρονίων δεν προκύπτει από το $\vec{k}$, αλλά από τις παραγώγους του τύπου $\frac{dE}{dk}$ των σχέσεων διασποράς.

Συγκεκριμένα:

$$\langle \vec{v}_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{n\vec{k}} \Rightarrow \frac{d \langle \vec{v}_{\vec{k}} \rangle}{dt} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \right) \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{n\vec{k}} \quad (6.83)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_j \left(\frac{dk_j}{dt} \frac{\partial}{\partial k_j} \right) \frac{\partial E_{n\vec{k}}}{\partial k_i} = \sum_j \left(\frac{\hbar^2}{\hbar} \frac{dk_j}{dt} \right) \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{n\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j} \right] = \sum_j \left(\hbar \frac{dk_j}{dt} \right) \frac{1}{\bar{m}_{ij}^{(n)}(\vec{k})}. \quad (6.84)$$

Η σχέση αυτή εξισώνει την επιτάχυνση στο αριστερό μέλος με το αντίστροφο της μάζας επί μια ποσότητα (στην παρένθεση) που μπορεί να ερμηνευτεί ως δύναμη. Δηλαδή:

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}. \quad (6.85)$$

Ηλεκτρόνιο με κάποιον αρχικό κυματαριθμό (άρα και ορμή) υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου επιταχύνεται μέχρι να φτάσει στα όρια της πρώτης ζώνης του Brillouin, οπότε εμφανίζεται από την άλλη πλευρά της ζώνης.

Ολικό ρεύμα:

$$I = \sum_{k \in BZ} e v_e = \frac{e}{\hbar} \sum_{k \in BZ} \nabla_k E_k = 0, \quad (6.86)$$

αφού

$$\nabla_k E_k|_k = -\nabla_k E_k|_{-k}, \quad (6.87)$$

και μια πλήρως κατειλημμένη ζώνη δεν συνεισφέρει στην αγωγιμότητα.