

Σελ. 507: Μέθοδος Διαταραχών $\Rightarrow$ για (MH) ελεγχόμενες καταστάσεις

• Διόρθωση 1^{ης} τάξης στην Ενέργεια:

$$\delta E = (\psi, (\delta H) \psi) = \langle \delta H \rangle$$

$$H = H_0 + \delta V, \quad H_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

$$E_n^{(1)} = \int dV [\psi_n^{(0)}]^* \delta V \psi_n^{(0)}$$

* SOS * $\rightarrow dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \leftarrow$ * SOS * } εφαρμογές
βιντεοπαίξιμο

$$0 < r < \infty$$

$$0 < \theta < \pi$$

$$0 < \varphi < 2\pi$$

* SOS * $\rightarrow \int_0^\pi \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin(2\theta) d\theta = -\frac{1}{4} [\cos 2\theta]_0^\pi = 0$

$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = [-\cos \theta]_0^\pi \cdot 2\pi = (-2)2\pi = -4\pi$ * SOS *

Σελ. 513 : ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ή ΠΑΡΑΜΕΤΩΝ

ΒΗΜΑΤΑ:

ΠΡΑΞΕΙΣ:

1^ο : Επιλογή καταχωρήσεων
Έστω $\Psi(\vec{r}, \lambda)$, λ : ελεύθερη παράμετρος

2^ο : Καθορισμός της $\Psi(\vec{r}, \lambda)$

3^ο : Έρευνα μέσης τιμής της ενέργειας
 $\langle E \rangle = \langle H \rangle = \langle V \rangle + \langle T \rangle = E(\lambda)$

4^ο : Ελαχιστοποίηση της $\langle E \rangle$ ως προς την παράμετρο λ
[λ_{min} : η τιμή που ελαχιστοποιεί την E]

5^ο : Εμβατότητα = $E(\lambda_{min})$

Καταχωρήσεις Θεμελιώδους Στάθμης: $\Psi(\vec{r}, \lambda_{min})$

ΤΑΥΤΟΣΗΜΑ ΣΟΜΑΤΙΔΙΑ :

- 6εμα κατάσταση $\int (2s+1)$ φερμιόνια
- φερμιόνια : • βωμάδια με spin $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ κτλ.
- αντιβερμεικές στικές κατασκευές
- γαλίων δα στην ίδια κατάσταση
- μποζόνια : • βωμάτια με spin $1, 2, 3$ κτλ.
- βερμεικές στικές κατασκευές

$$\Psi(x_1, \mu_1, x_2, \mu_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \right)^2 \sin\left(\frac{n x_1}{L}\right) \sin\left(\frac{n x_2}{L}\right) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)]$$

ΟΛΙΚΗ ΚΥΜΑΤΟΣ. = (ΧΩΡΙΚΗ ΚΥΜΑΤΟΣ.) $\otimes$ (ΚΥΜΑΤΟΣ. SPIN)

αντιβερμεική $\begin{cases} \text{βερμεική} & \times \text{ αντιβ. (S=0)} \\ \text{αντιβερμεική} & \times \text{ βερμεική (S=1)} \end{cases}$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a(r_1) \Psi_b(r_2) + \Psi_b(r_1) \Psi_a(r_2))$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_a(r_1) \Psi_b(r_2) - \Psi_b(r_1) \Psi_a(r_2))$$

Αρμονικός Ταλαντωτής : $V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} \cdot e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

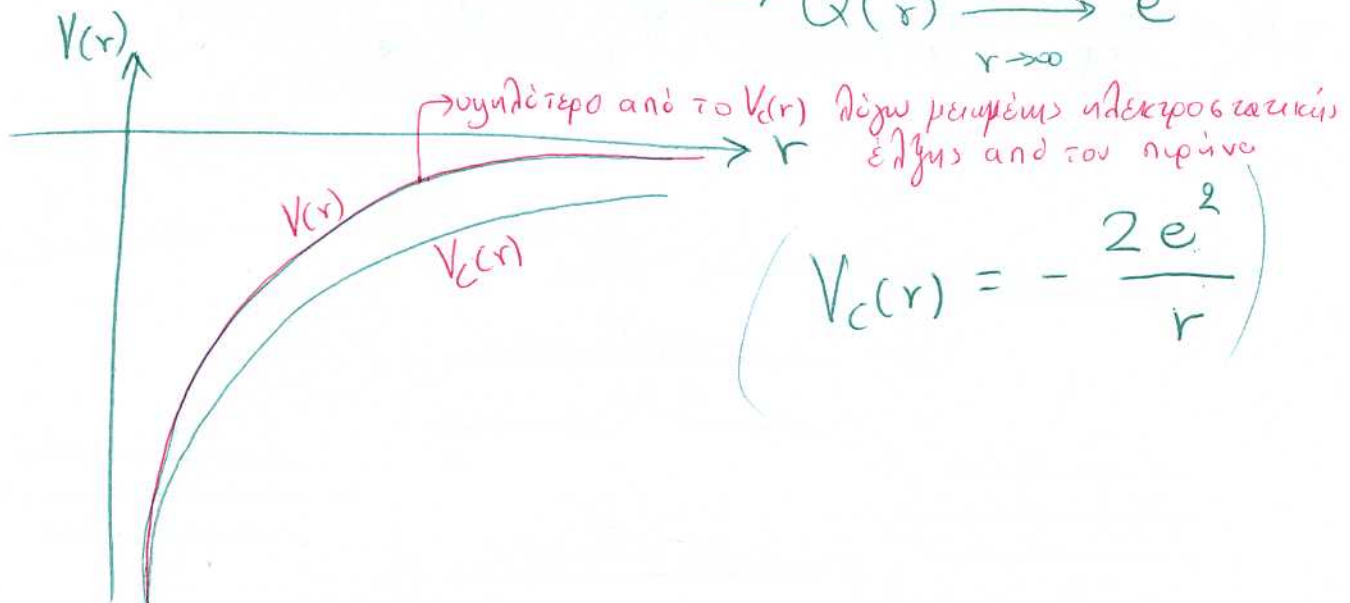
$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Γενικά : $\Psi_{\text{θερ}}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi_0(x_1) \Psi_0(x_2) \dots \Psi_0(x_N)$

ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ <ΘΟΡΑΚΙΣΤΗΣ>

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

$Q(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 2e$
 $Q(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e$



Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων:

6.2.498

H : 1s

spin
1/2

W
13,6 eV

→ αυξάνει λόγω αύξησης του ^{ενέργειας} φορτίου του πυρήνα
 → το μεγαλύτερο όλων των ατόμων
 24,6 eV

He : (1s)²

0

Li : (1s)² 2s

1/2

5,4 eV

Be : (1s)² (2s)²

0

9,3 eV

B : (1s)² (2s)² 2p

1/2

8,3 eV

C : (1s)² (2s)² (2p)²

1

11,3 eV

N : (1s)² (2s)² (2p)³

3/2

14,5 eV

O : (1s)² (2s)² (2p)⁴

1

13,6 eV

• αναφορά στα 2 ηλεκτρόνια
 2e⁻ στο ίδιο τροχιακό.
 με ↑ spin
 • ↑ ηλεκτρονίων αντισέμε
 • ↓ των ίδιων αντισέμε

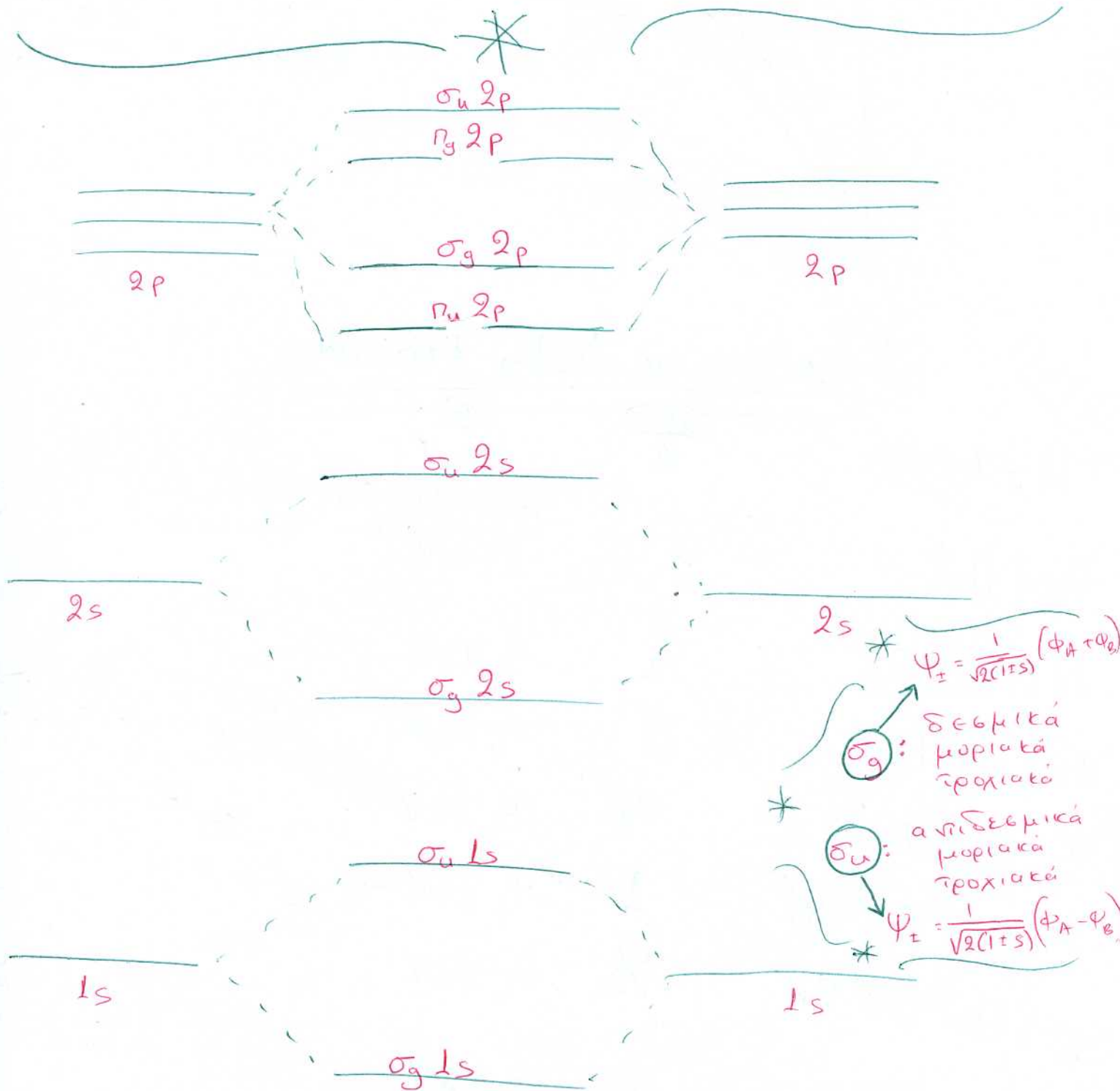
με το Be κλείνει η υποστιβάδα 2s
 & το επόμενο e⁻ (στο B) θα πρέπει
 να καταλαμβάνει στην 2p υποστιβάδα
 η οποία είναι ελαφρώς υπερυψω-
 μένη. 2s ↑↑ 2p ↑↑

Δύο ↓ ηλεκτρονίων
 άρα ↓ $\frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$
 άρα ↑ $|r_1 - r_2|$
 (S=1: αντίθετα κινούμενα)
 [αντίθετα χαρακτηριστικά χημικής κατάστασης]

Av S=0
 => συμπλεκτική χημική κατάσταση

$H = \cancel{T_{np}} + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e}$

↳ θεωρείται ακίνητος



$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\phi_A \pm \phi_B)$

σ_g : δεσμικά μοριακά τροχιακά

σ_u : αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά

$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\phi_A - \phi_B)$

μόριο A

Μοριακά Τροχιακά:

μόριο B

ΜΕΘΟΔΟΣ HÜCKEL:

↳ (εύρεση μοριακών τροχιακών)

Προβεχίσεις:

1) $S_{ij} = 0$ για $i \neq j$

$S_{ij} = 1$ για $i = j$

→ οφείτουμε επικάλυψης

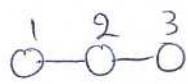
2) $H_{ii} = a$ → διαχώνια βροχία χαμηλότερα

3) $H_{ij} = b$ για γειτονικά άτομα

$H_{ij} = 0$ για μη γειτονικά άτομα

} μη διαχώνια βροχία χαμηλότερα

π.χ.



} ενεργειακή διάσπαση

$\det \begin{pmatrix} a-E & b & 0 \\ b & a-E & b \\ 0 & b & a-E \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow E = \dots$

Συνολικό Spin = $-\frac{1}{2}$

$E_{\text{Hück.}} = \dots$

• Γραμμικό Μόριο

$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n \Psi_n$

$E_k = a + 2b \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), k = 1, 2, \dots, N$
 $c_n^k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{k n \pi}{N+1}\right)$

• Κυκλικό Μόριο

$\Psi = \sum_{n=1}^N c_n^k \Psi_n$

$E_k = a + 2b \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right), k = 0, 1, 2, \dots, N$
 $c_n^k = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i \frac{2\pi n (n-1) k}{N}}$

Μεθοδοφορία Εύρεσης της κατανομή των ψ :

1) Εύρεση ενεργειών $\Rightarrow \det \left(\begin{matrix} \end{matrix} \right) = 0 \rightarrow E = \begin{matrix} \end{matrix}$

2) Για κάθε ενέργεια υπολογίζουμε τα $c_1, c_2, c_3, \dots \Rightarrow$

$$\det \left(\begin{matrix} \end{matrix} \right) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \rightarrow \begin{matrix} c_1(c_2) \\ c_3(c_2) \\ \vdots \end{matrix} \begin{pmatrix} c_1(c_3) \\ c_2(c_3) \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_2(c_1) \\ c_3(c_1) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

3) $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots$

$\hookrightarrow$ με αντικατάσταση των $c_1, c_2, c_3, \dots$

4) Χαρακτηριστική της κατανομή των $\Rightarrow$

$$\int \psi^2 dz = 1 \Rightarrow c_{\text{εξαρτ.}}^2 \left[\left(\frac{c_1(c_2)}{c_2} \right)^2 + \left(\frac{c_2}{c_2} \right)^2 + \left(\frac{c_3(c_2)}{c_2} \right)^2 \right] = 1 \Rightarrow c_2 = \dots$$

dx $c_{\text{εξαρ.}} = c_2$

Μοντέλο Απλού Μονοδιάστατου Στερεώ:

$$E_k = a + 2b \cos \left(\frac{k\pi}{N+1} \right), \quad k = 1, 2, 3, \dots, N$$

Για $N \rightarrow \infty$, $\cos \left(\frac{k\pi}{N+1} \right) \rightarrow 1$, $E_k = a + 2b$
 $\rightarrow -1$, $E_k = a - 2b$

• ιονίζον
 $> 2 \text{ eV}$
 • ημιαγωγοί
 $< 2 \text{ eV}$

$$E_{k+1} - E_k = a + 2b \cos \left[\frac{(k+1)\pi}{N+1} \right] - a - 2b \cos \left[\frac{k\pi}{N+1} \right] \rightarrow 0$$

Ενεργειακή
 χάσμα

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2k_B T}}$$

Χρηθώ διεγερμένων
 e^- με γνωστή
 θερμοκρασία.

ΔΥΑΤΟΜΙΚΑ ΜΟΡΙΑ:

Περιγραφή:

- Μοντέλο Στερεού Στροφέα $\left(\begin{array}{c} \text{O} \text{---} R \text{---} \text{O} \\ A, m_1 \quad B, m_2 \end{array} \right)$

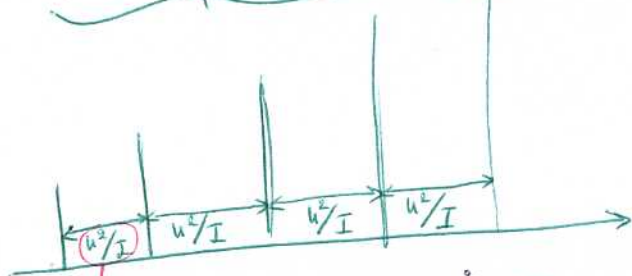
$R = \text{σταθερό}$

$$H = \frac{L^2}{2I} \rightarrow E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Εκφυλισμός: $(2J+1)$

$$I = \mu R^2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Φάσμα Απορρόφησης:



μετρήεται από το πείραμα $\rightarrow \frac{h^2}{I} \rightarrow I = \mu R^2 \rightarrow R$

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad \left. \vphantom{E_J} \right\} \quad \bar{\nu}_J = \frac{\hbar^2}{2I h c} \cdot J(J+1)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc \bar{\nu}$$

$\bar{\nu}$ $\downarrow$
κυματάνκισμα

$$\bar{\nu}_J = \frac{h}{8 \pi^2 c I} J(J+1)$$

$\downarrow \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$

$\parallel$
 B

$$\Delta \bar{\nu} = 2B$$