ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ενότητα 6
Περιστροφική Κίνηση

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

1. **ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**
   P.W. Atkins, J. De Paula
   (Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

2. **ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ**
   Στέφανος Τραχανάς
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012

3. **PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**
   D.A. McQuarrie, J.D. Simon
   University Science Books, Sausalito, California, 1997

4. **PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY,** 2nd Edition
   H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
   John Wiley & Sons, Inc., 2000

Τεχνικές και εφαρμογές

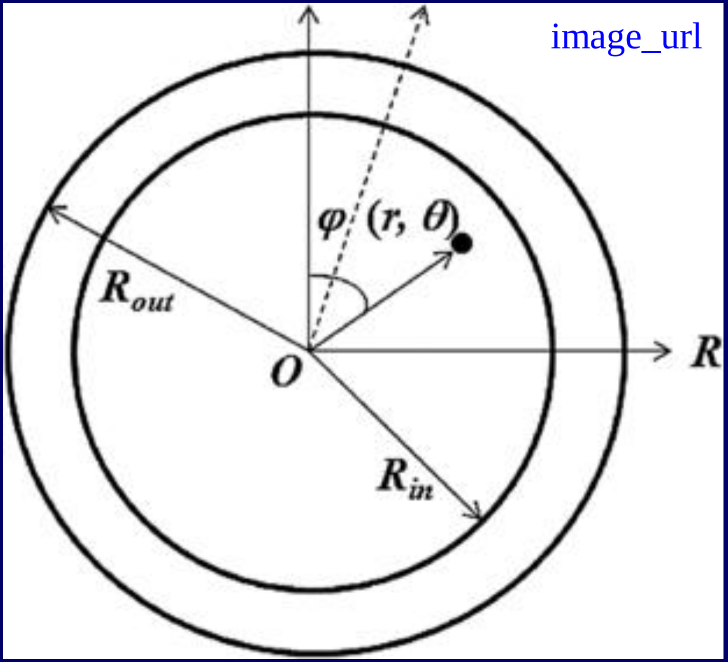
Περιστροφική κίνηση

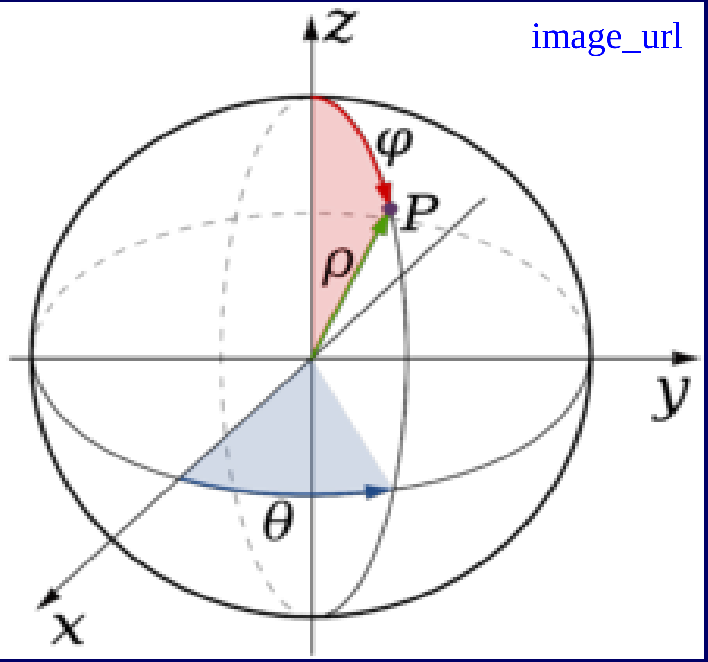
Εισαγωγή

Η μελέτη της περιστροφική κίνησης σωματιδίου θα γίνει σε δύο ενότητες.

Η πρώτη αναφέρεται σε περιστροφή στις 2 διαστάσεις, ενώ η δεύτερη σε περιστροφή στις 3 διαστάσεις.

- **Περιστροφή σωματιδίου σε δακτύλιο**
- **Περιστροφή σωματιδίου σε σφαιρική επιφάνεια**





Περιστροφή στις δύο διαστάσεις

Έστω σωματίδιο μάζας m, το οποίο κινείται σε κυκλική διαδρομή ακτίνας r στο επίπεδο xy.

Αν θέσουμε $V=0$ στο επίπεδο xy, τότε η συνολική ενέργεια θα είναι παντού ίση με την κινητική ενέργεια.

Σύμφωνα με την κλασική μηχανική, η στροφορμή, J_z, γύρω από τον άξονα z θα είναι ίση με:

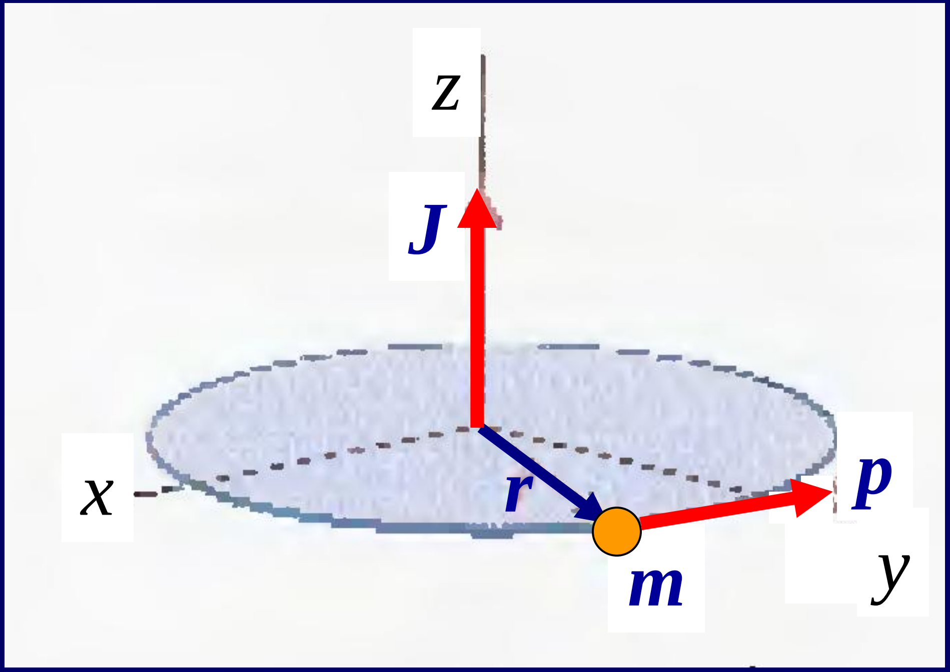
$$E = E_k = \frac{p^2}{2m}$$

$$J_z = \pm pr$$

$$E = \frac{J_z^2}{2\boxed{mr^2}} \Rightarrow E = \frac{J_z^2}{2I}$$

Ροπή αδράνειας, I

Θα δούμε ότι οι τιμές του J_z δεν είναι όλες επιτρεπτές και, επομένως, τόσο η στροφορμή όσο και η περιστροφική ενέργεια είναι **κβαντωμένες** ποσότητες.



Κβάντωση περιστροφής - Ποιοτική ανάλυση

Τα αντίθετα πρόσημα στην εξίσωση, αντιστοιχούν σε κίνηση του σωματιδίου στις δύο διευθύνσεις.

Σύμφωνα με την εξίσωση de Broglie:

$$J_z = \pm pr$$

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

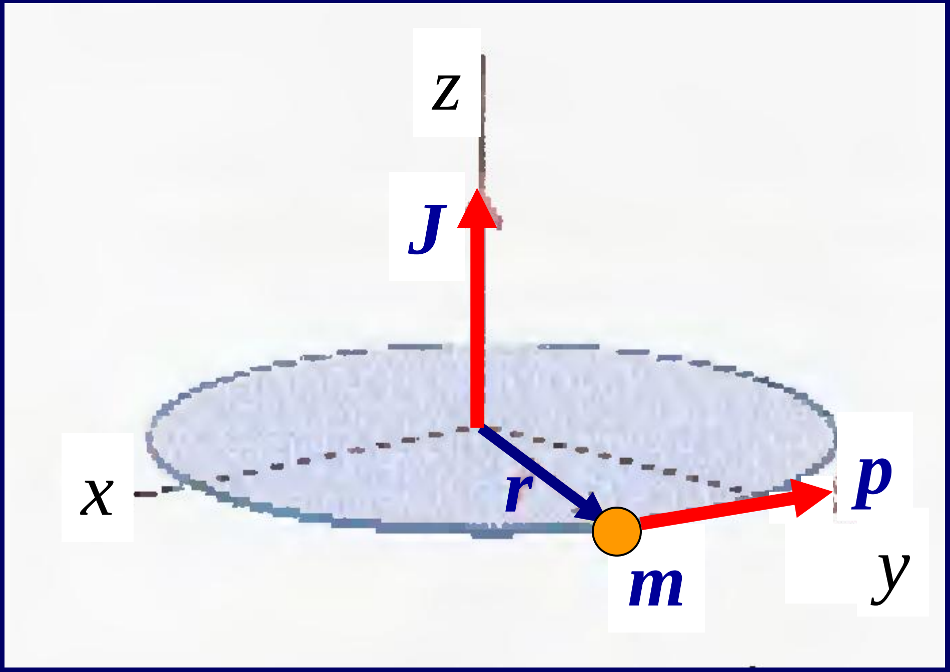
Συνδυάζοντας, προκύπτει ότι η στροφορμή γύρω από τον άξονα z είναι:

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

Η εξίσωση δείχνει ότι όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος, λ, τόσο μεγαλύτερη η στροφορμή, J_z.

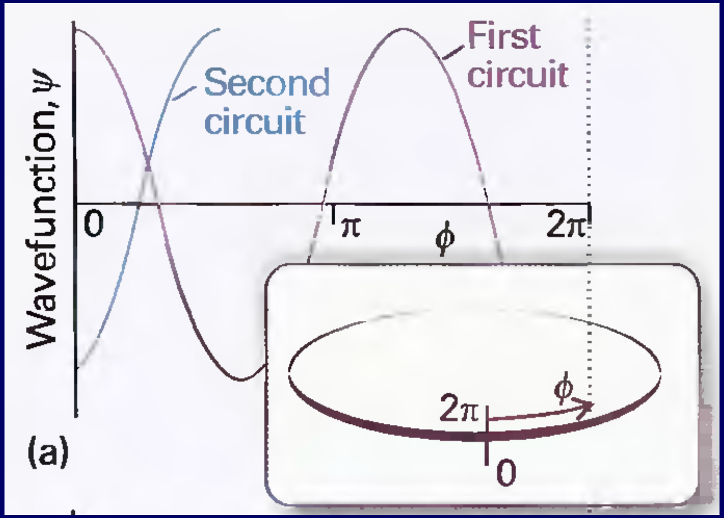
Είναι προφανές πως αν δείξουμε ότι το λ περιορίζεται σε ορισμένες διακριτές τιμές, το ίδιο θα ισχύει για τη στροφορμή.

Στην περίπτωση αυτή, και τα δύο μεγέθη θα είναι κβαντωμένα.



Κβάντωση της περιστροφής

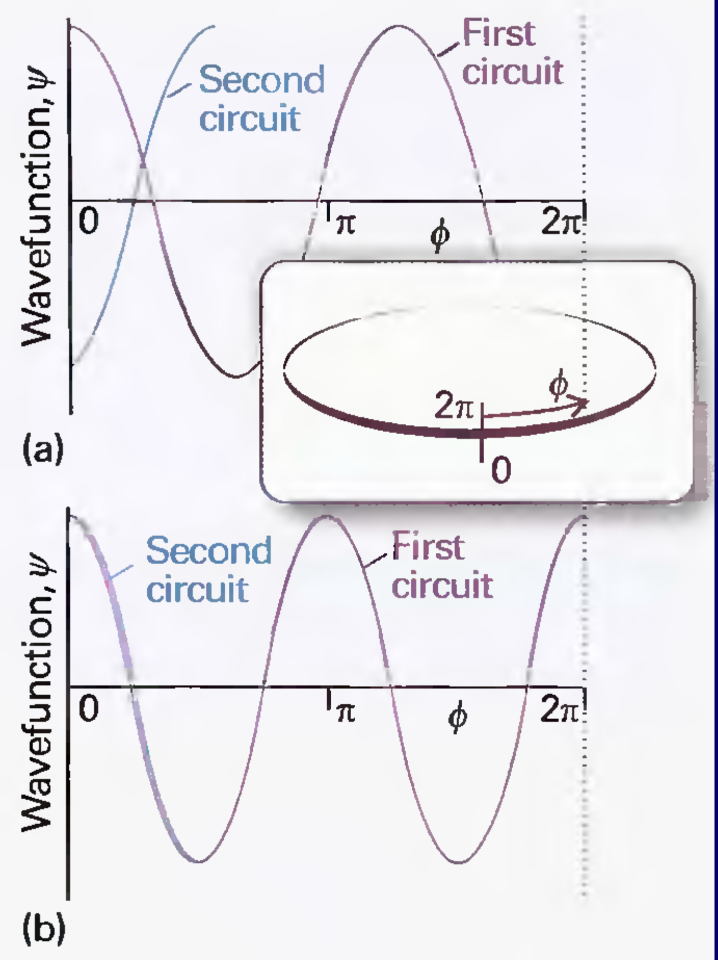
Ας υποθέσουμε ότι το μήκος κύματος, λ, μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή. Στην περίπτωση αυτή, η κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από την αζιμουθιακή γωνία, φ, όπως φαίνεται στο σχήμα.



Στη γενική περίπτωση, όταν το φ αυξάνει πέρα από το 2π, η κυματοσυνάρτηση θα έχει διαφορετική τιμή σε κάθε σημείο, κάτι το οποίο δεν είναι αποδεκτό.

Κβάντωση της περιστροφής

Ας υποθέσουμε ότι το μήκος κύματος, λ, μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή. Στην περίπτωση αυτή, η κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από την αζιμουθιακή γωνία, φ, όπως φαίνεται στο σχήμα.



Στη γενική περίπτωση, όταν το φ αυξάνει πέρα από το 2π, η κυματοσυνάρτηση θα έχει διαφορετική τιμή σε κάθε σημείο, κάτι το οποίο δεν είναι αποδεκτό.

Αποδεκτή λύση λαμβάνεται μόνο όταν η κυματοσυνάρτηση αναπαράγει τον εαυτό της σε διαδοχικούς κύκλους.

Επειδή μόνο ορισμένες κυματοσυναρτήσεις ικανοποιούν αυτή τη συνθήκη, συμπεραίνεται ότι:

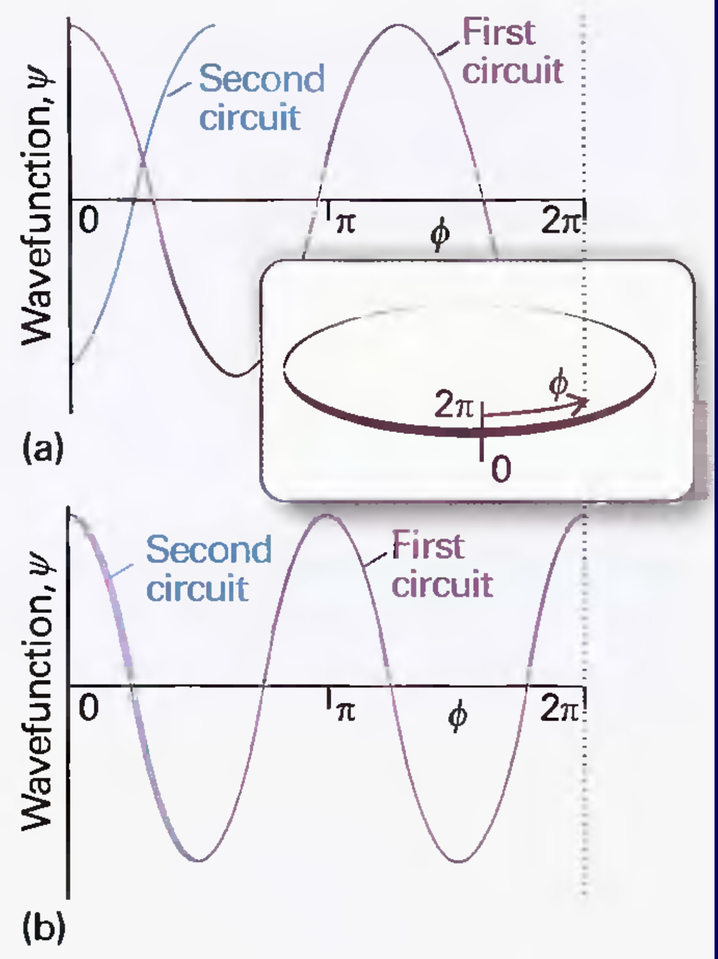
- **Μόνο ορισμένες τιμές στροφορμής είναι αποδεκτές**
- **Υπάρχουν μόνο ορισμένες αποδεκτές ενέργειες περιστροφής**

Κβάντωση της περιστροφής

Επομένως, τόσο η στροφορμή όσο και η ενέργεια περιστροφής είναι **κβαντωμένα** μεγέθη.

Τα επιτρεπτά μήκη κύματος δίνονται από τη σχέση:

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$$



Με m_l συμβολίζεται ο κβαντικός αριθμός της περιστροφικής κίνησης, ο οποίος είναι **ακέραιος** συμπεριλαμβανομένου του **0**.

Η τιμή $m_l = 0$ αντιστοιχεί σε $\lambda = \infty$, δηλαδή σε κύμα άπειρου μήκους κύματος και σταθερού ύψους για κάθε τιμή του φ.

Οι επιτρεπτές τιμές της στροφορμής δίνονται από τη σχέση:

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

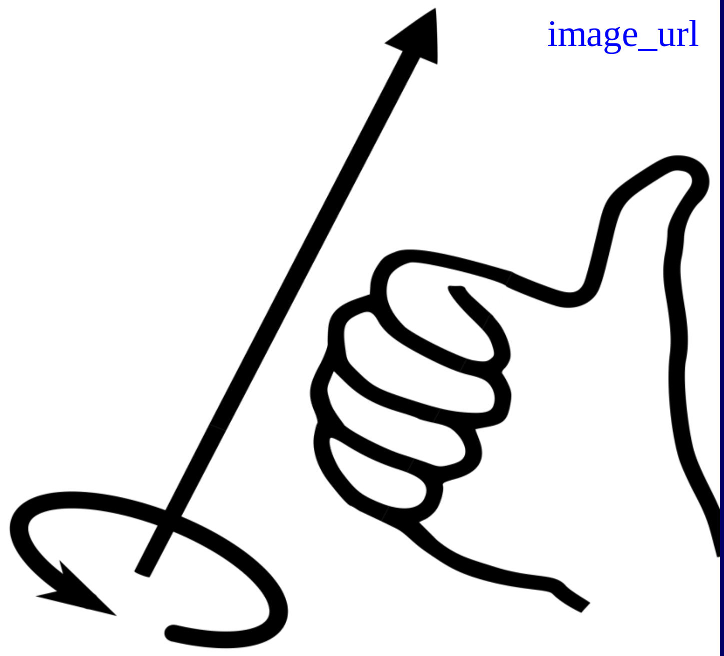
$$\boxed{J_z = \hbar m_l \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ \ldots}$$

Κβάντωση της περιστροφής

Οι θετικές τιμές του m_l αντιστοιχούν σε περιστροφή κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού (στη διεύθυνση του z).

Οι επιτρεπτές τιμές της περιστροφικής ενέργειας δίνονται από τη σχέση:

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



Όπως θα δούμε στη συνέχεια, οι αντίστοιχες κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις δίνονται από τη σχέση:

$$\boxed{\psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{i m_l \phi}}{(2\pi)^{1/2}}}$$

$$\boxed{J_z = \hbar m_l \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ \dots}$$

Κβάντωση της περιστροφής – Ακριβής λύση

Σε πιο πολύπλοκα προβλήματα, η προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε (συνδυασμός κλασικής φυσικής και σχέσης De Broglie) δε μπορεί να εφαρμοστεί και απαιτείται η **ακριβής επίλυση** της εξίσωσης **Schrödinger**.

Στη συνέχεια, θα επιλύσουμε την εξίσωση Schrödinger για την περιστροφική κίνησης σε δύο διαστάσεις.

Η Χαμιλτονιανή για σωματίδιο μάζας m, το οποίο κινείται σε επίπεδο όπου $V=0$ είναι:

$$\mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$$

Η εξίσωση Schrödinger δίνεται από τη διπλανή σχέση, όπου η κυματοσυνάρτηση ψ είναι συνάρτηση της γωνίας φ:

$$\mathrm{H}\psi = E\psi$$

Γενικά, είναι πιο βολικό να χρησιμοποιείται σύστημα συντεταγμένων, το οποίο να αντανακλά την πλήρη συμμετρία του συστήματος.

Στην προκειμένη περίπτωση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι **πολικές συντεταγμένες**:

$$x = r\cos\phi$$

$$y = r\sin\phi$$

Κβάντωση της περιστροφής

$$\mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\boxed{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}}\right)$$

$$\mathrm{H}\psi = E\psi$$

$$\boxed{\begin{aligned} x &= r\cos\phi \\ y &= r\sin\phi \end{aligned}}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Επειδή η ακτίνα περιστροφής είναι σταθερή, οι παράγωγοι ως προς *r* μπορούν να παραλειφθούν.
Η Χαμιλτονιανή του συστήματος γίνεται:

$$\mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2}{d\phi^2}$$

Επομένως, η εξίσωση Schrödinger για το περιστρεφόμενο σωματίδιο στις 2 διαστάσεις είναι:

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2}\psi}$$

Κβάντωση της περιστροφής

Οι κανονικοποιημένες γενικές λύσεις της εξίσωσης αυτής είναι:

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2}\psi \qquad \psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \qquad m_l = \pm\frac{(2IE)^{1/2}}{\hbar}$$

Μπορούμε τώρα να επιλέξουμε τις αποδεκτές λύσεις εφαρμόζοντας την κυκλική συνοριακή συνθήκη ότι η κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι μονότιμη.

$$\boxed{\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)}$$

$$e^{i\pi} = -1$$

$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = \frac{e^{im_l(\phi+2\pi)}}{(2\pi)^{1/2}} = \frac{e^{im_l\phi}e^{2\pi i m_l}}{(2\pi)^{1/2}} = \psi_{m_l}(\phi)e^{2\pi i m_l} = (-1)^{2m_l}\psi_{m_l}(\phi)$$

Για να ισχύει η περιοριστική συνθήκη θα πρέπει:

$$(-1)^{2m_l} = 1$$

Άρα, η ποσότητα $2m_l$ θα πρέπει να είναι άρτιος, ακέραιος αριθμός (συμπεριλαμβανομένου του 0).

$$\boxed{m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ \ldots}$$

Σύνοψη

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2}\psi \qquad \psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \qquad m_l = \frac{(2IE)^{1/2}}{\hbar}$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ \ldots$$

Η ενέργεια σωματιδίου που περιστρέφεται σε δύο διαστάσεις είναι κβαντωμένη, και οι επιτρεπτές τιμές είναι:

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

Το γεγονός ότι το m_l είναι υψωμένο στο τετράγωνο δείχνει ότι η ενέργεια δεν εξαρτάται από τη διεύθυνση της κίνησης.

Έτσι, ενέργειες με δεδομένη τιμή του $|m_l|$ είναι διπλά εκφυλισμένες, με εξαίρεση το $m_l = 0$ που αντιστοιχεί σε απλά εκφυλισμένη κατάσταση.

Η στροφορμή είναι επίσης κβαντωμένη.

$$J_z = \hbar m_l$$

Το μέτρο της στροφορμής αυξάνει με αύξηση των κομβικών σημείων στο πραγματικό και το φανταστικό μέρος της κυματοσυνάρτησης.

Σύνοψη

$$E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \qquad J_z = \hbar m_l \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ \dots$$

Το μήκος κύματος ελαττώνεται βηματικά με αύξηση του $|m_l|$.

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$$

Καθώς ελαττώνεται το μήκος κύματος, το μέτρο της στροφορμής αυξάνει με βήμα $\hbar$.

Σύνοψη

Ο τελεστής της στροφορμής περί τον άξονα *z* είναι:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

(καρτεσιανές συντεταγμένες)

ή

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

(πολικές συντεταγμένες)

Η θέση του σωματιδίου όταν αυτό βρίσκεται σε κατάσταση καθορισμένης στροφορμής υπολογίζεται από την πυκνότητα πιθανότητας:

$$\psi^*_{ml}\psi_{ml} = \left[\left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} e^{-im_l\phi} \right] \left[\left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} e^{im_l\phi} \right] = \frac{1}{2\pi}$$

Επειδή η ποσότητα αυτή είναι ανεξάρτητη του φ, η πιθανότητα να εντοπιστεί το σωματίδιο σε κάποιο σημείο πάνω στο δακτύλιο είναι ανεξάρτητη του φ.

Η στροφορμή και η γωνία (θέση) δε μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα με αυθαίρετη ακρίβεια (αρχή της απροσδιοριστίας)

Περιστροφή στις τρεις διαστάσεις

Έστω σωματίδιο μάζας m, το οποίο κινείται στην επιφάνεια σφαίρας ακτίνας r.

Η κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου θα πρέπει να είναι μονότιμη και, επομένως, θα πρέπει να επαναλαμβάνεται τόσο για διαδρομή κατά μήκος του ισημερινού όσο και διαμέσου των πόλων της σφαίρας.

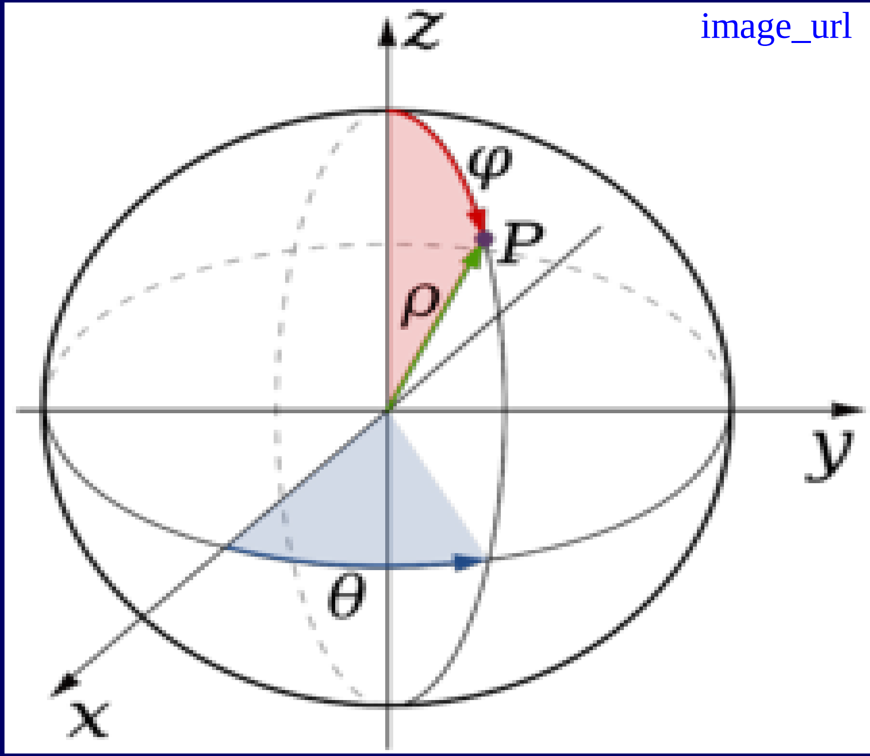
Επομένως, για την περιγραφή της στροφορμής απαιτείται η χρήση δύο κβαντικών αριθμών.

Η χαμιλτονιανή του συστήματος για την κίνησης σε τρεις διαστάσεις είναι:

∇^2 Λαπλασιανός τελεστής

$$\mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boxed{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}+V$$

Για κίνηση σε επιφάνεια σφαίρας, μπορούμε να θέσουμε $V=0$.



Περιστροφή στις τρεις διαστάσεις

Η εξίσωση Schrödinger για το περιστρεφόμενο σωματίδιο θα είναι:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi$$

Η εξίσωση μπορεί να επιλυθεί με τη μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών, εκφράζοντας την κυματοσυνάρτηση (σταθερό r) ως:

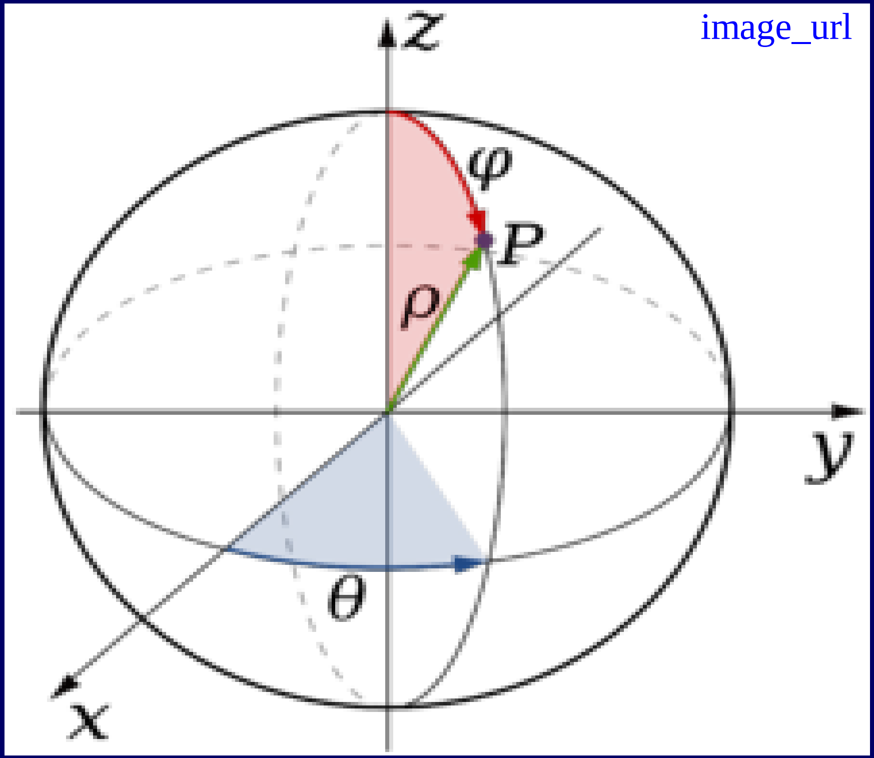
$$\psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Η χαμιλτονιανή του συστήματος για την κίνησης σε τρεις διαστάσεις είναι:

∇^2 Λαπλασιανός τελεστής

$$\mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boxed{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}+V$$

Για κίνηση σε επιφάνεια σφαίρας, μπορούμε να θέσουμε $V=0$.



Περιστροφή στις τρεις διαστάσεις

Η εξίσωση Schrödinger για το περιστρεφόμενο σωματίδιο θα είναι:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi$$

Η εξίσωση μπορεί να επιλυθεί με τη μέθοδο των **χωριζομένων μεταβλητών**, εκφράζοντας την κυματοσυνάρτηση (**σταθερό *r***) ως:

$$\psi(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

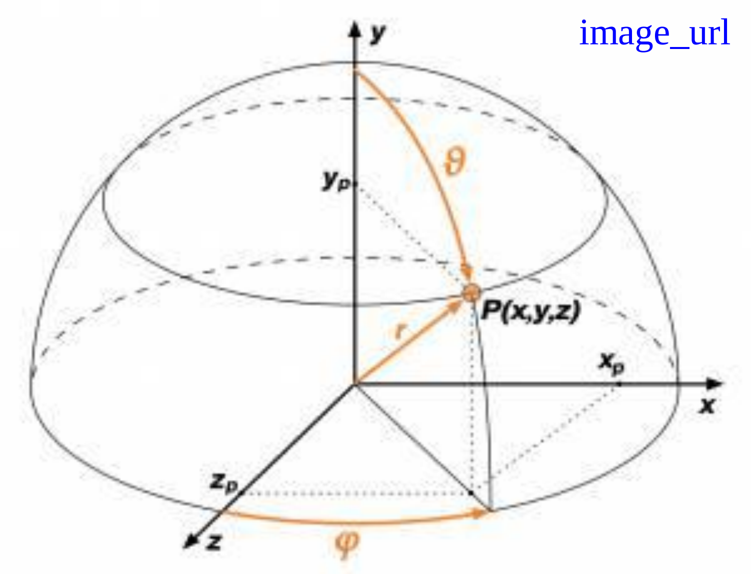
$$\frac{1}{r^2}\Lambda^2\psi = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi$$

Σε σφαιρικές συντεταγμένες:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\boxed{\Lambda^2}$$

Λεζαντριανός τελεστής

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$



Επειδή η ακτίνα είναι σταθερή, οι παράγωγοι της Λαπλασιανής ως προς ***r*** απαλείφονται

Περιστροφή στις τρεις διαστάσεις

Επειδή: $I = mr^2$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi$$

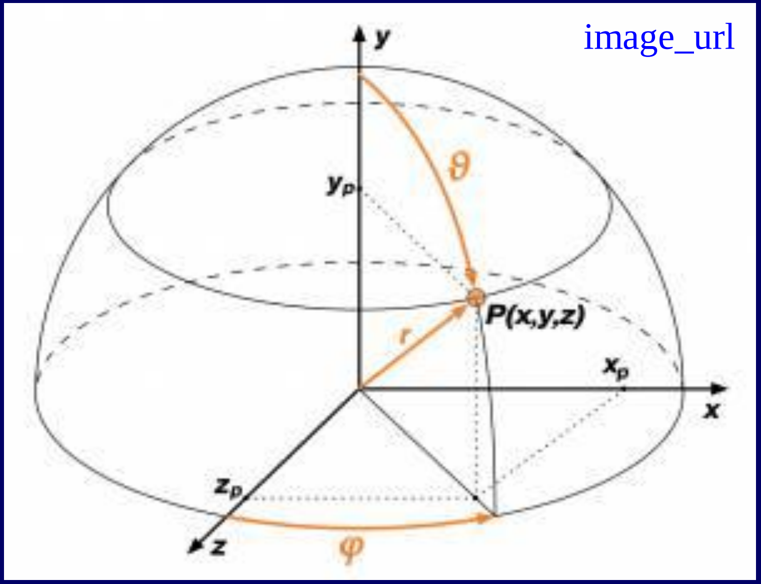
$$\boxed{\Lambda^2\psi = -\varepsilon\psi \qquad \varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2}}$$

$$\boxed{\psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)}$$

$$\frac{1}{r^2}\Lambda^2\psi = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi$$

- Αντικαθιστούμε το Λ^2 με το ίσο του
- Θέτουμε $\psi=\Theta\cdot\Phi$
- Διαιρούμε με $\Theta\cdot\Phi$
- Πολλαπλασιάζουμε με $\sin^2\theta$

$$\boxed{\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}}$$



Περιστροφή στις τρεις διαστάσεις

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}+\varepsilon\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}$$

Το αριστερό μέλος είναι συνάρτηση μόνο της γωνίας θ, το δε δεξιό μέλος μόνο της γωνίας φ.

Η εξίσωση επαληθεύεται μόνο όταν και τα δύο μέλη της είναι ίσα με την ίδια σταθερά, έστω m_l^2.

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m_l^2$$

Η πρώτη εξίσωση είναι η ίδια με αυτή που συναντήσαμε στην περιστροφή σε δύο διαστάσεις.

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}+\varepsilon\sin^2\theta=m_l^2$$

Η δεύτερη εξίσωση έχει πολύ πιο περίπλοκη λύση, αλλά οι λύσεις της είναι διαθέσιμες σε πίνακες.

Η κυκλική οριακή συνθήκη για το Θ έχει σαν αποτέλεσμα την ανάγκη εισαγωγής ενός δεύτερου κβαντικού αριθμού, l, ο οποίος προσδιορίζει τις επιτρεπτές λύσεις, αλλά και το εύρος των τιμών του m_l.

Περιστροφή στις τρεις διαστάσεις

Η λύση της εξίσωσης Schrödinger δείχνει ότι οι αποδεκτές κυματοσυναρτήσεις καθορίζονται από δύο κβαντικούς αριθμούς, l και m_l .

Κβαντικός αριθμός τροχιακής στροφορμής

$$l = 0, 1, 2, \ ...$$

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός

$$m_l = l,\ l-1, l-2, ..., -l \qquad 2l+1 \ \text{τιμές}$$

Οι κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις συμβολίζονται συνήθως ως $Y_{l,ml}(\theta,\varphi)$ και ονομάζονται σφαιρικές αρμονικές.

Οι σφαιρικές αρμονικές

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
	±1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)$
	±1	$\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
	±1	$\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\cos\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
	±3	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\phi}$

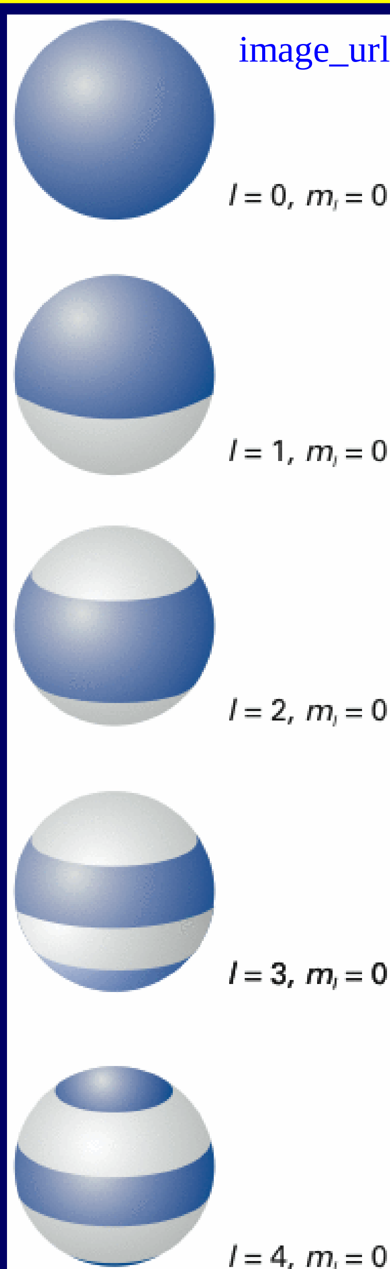
image_url

Περιστροφή στις τρεις διαστάσεις

Στο σχήμα δίνεται έμφαση στον τρόπο με τον οποίο ο αριθμός των κόμβων (θέσεις όπου ψ=0) αυξάνει με αύξηση του l .

Οι ανοιχτές και σκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν σε διαφορετικά πρόσημα του ψ

Το γεγονός ότι δεν υπάρχουν κόμβοι γύρω από τον άξονα z για l=0 υποδηλώνει ότι δεν υπάρχουν συνιστώσες της τροχιακής στροφορμής στον άξονα αυτό.



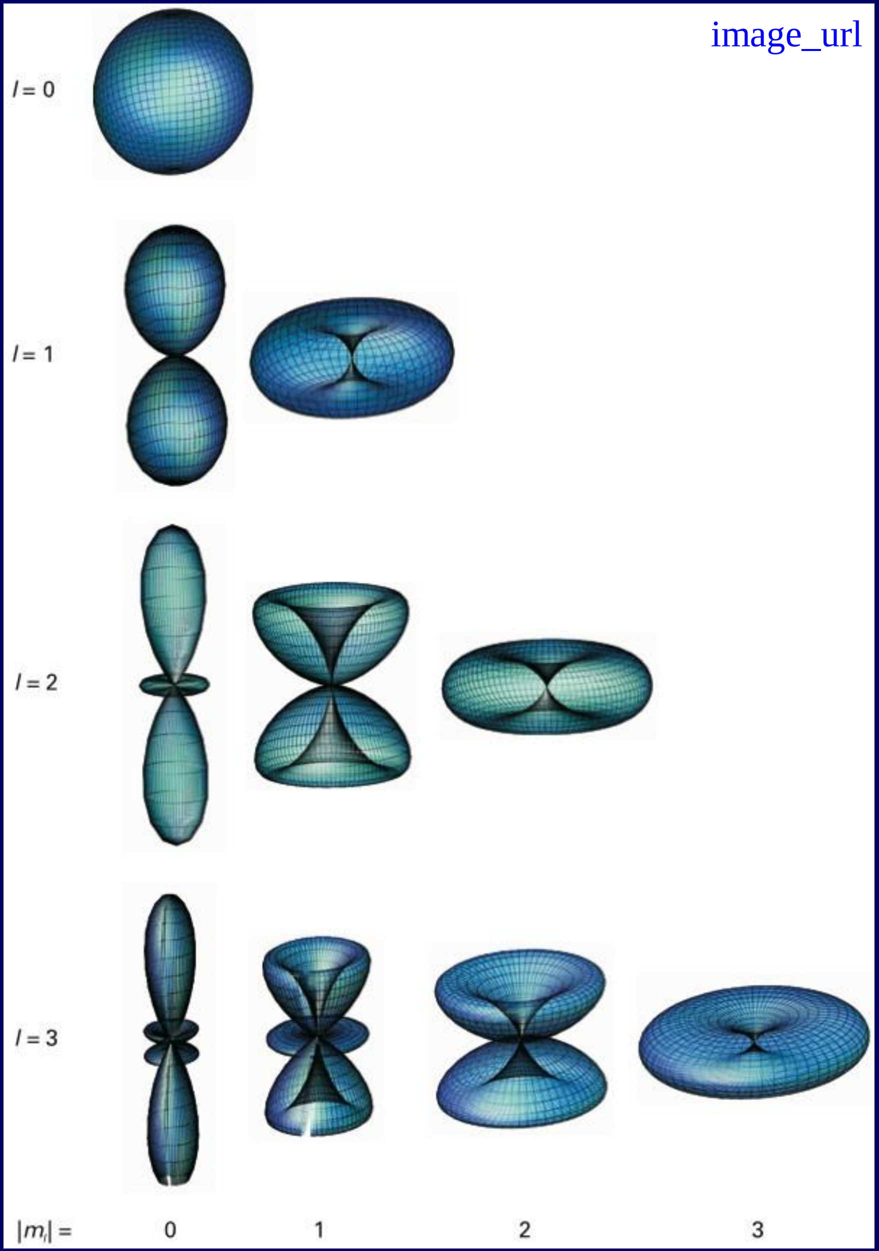
Αναπαράσταση των σφαιρικών αρμονικών για l=0-4 και m_l=0

Οι σφαιρικές αρμονικές

image_url

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
	±1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)$
	±1	$\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
	±1	$\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\cos\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
	±3	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\phi}$

Περιστροφή στις τρεις διαστάσεις



Στο σχήμα φαίνεται η κατανομή του σωματιδίου για δεδομένη τροχιακή στροφορμή.

Η τιμή του $\left|Y_{l,m_l}\right|^2$ για κάθε τιμή των θ και φ είναι ανάλογη της απόστασης της επιφάνειας από την αρχή των αξόνων.

Για δεδομένη τιμή του l, η πιο πιθανή θέση του σωματιδίου μετατοπίζεται προς το επίπεδο xy με αύξηση του $|m_l|$.

Αναπαράσταση των κυματοσυναρτήσεων για $l = 0, 1, 2, 3$

Περιστροφή στις τρεις διαστάσεις

$$l = 0, 1, 2, \ \ldots$$

$$m_l = l, \ l-1, l-2, \ldots, -l$$

Από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger προκύπτει ότι η ενέργεια E του σωματιδίου περιορίζεται στις τιμές:

$$E = l\left(l+1\right)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad l = 0, 1, 2, \ \ldots$$

Επομένως, η ενέργεια είναι κβαντωμένη, και είναι ανεξάρτητη του m_l .

Επειδή υπάρχουν $2l+1$ διαφορετικές κυματοσυναρτήσεις (μία για κάθε m_l) οι οποίες αντιστοιχούν στην ίδια ενέργεια, προκύπτει ότι ένα επίπεδο με κβαντικό αριθμό l είναι ($2l+1$)-φορές εκφυλισμένο.

Οι σφαιρικές αρμονικές

image_url

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
	±1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)$
	±1	$\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
	±1	$\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\cos\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
	±3	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\phi}$

Τροχιακή στροφορμή

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

Σύμφωνα με την Κλασική Φυσική, η ενέργεια E ενός περιστρεφόμενου σωματιδίου σχετίζεται με την στροφορμή του, J, μέσω της εξίσωσης:

$$E = \frac{J^2}{2I}$$

Επομένως,

$$\boxed{J} = \left[l(l+1)\right]^{1/2}\hbar$$

Μέτρο τροχιακής στροφορμής

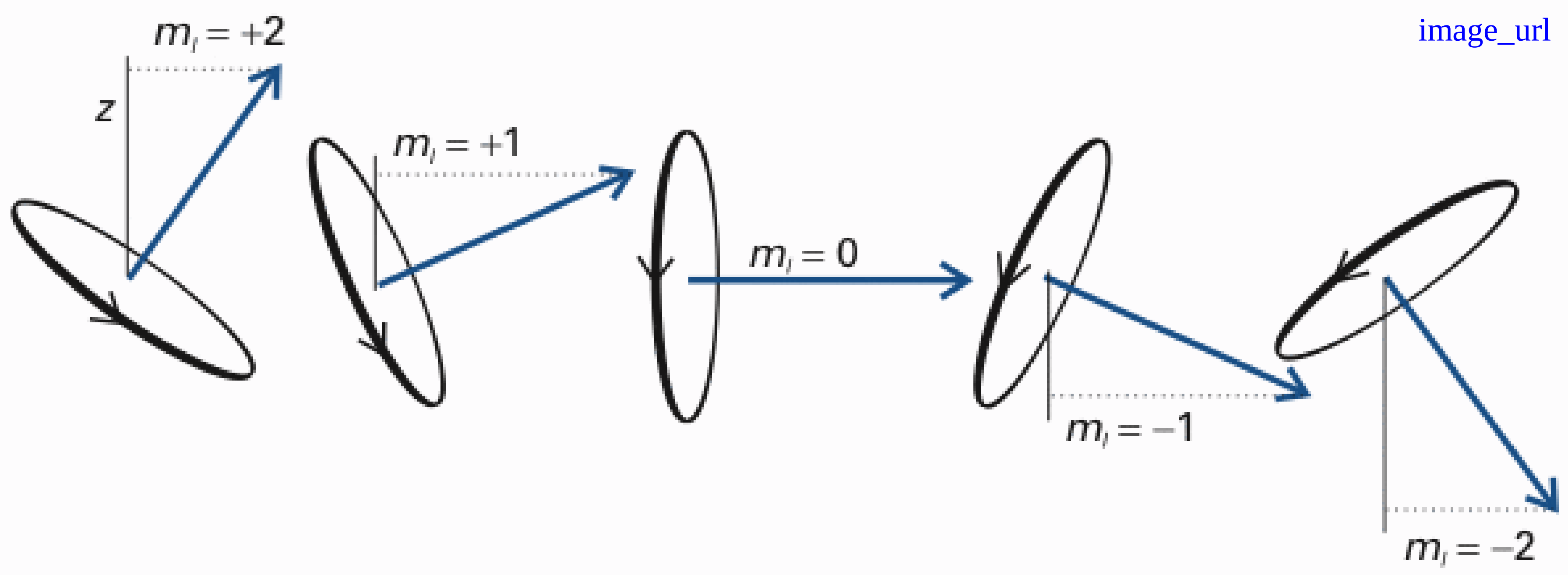
Όταν συζητήσαμε την περιστροφή σε δύο διαστάσεις είδαμε ότι η τροχιακή στροφορμή γύρω από τον άξονα z είναι κβαντωμένη και παίρνει τιμές:

$$J_z = m_l\hbar \qquad m_l = l,\ l-1, l-2, \ldots, -l$$

Συμπεραίνεται ότι για δεδομένη τιμή του l, η συνιστώσα της στροφορμής στον άξονα z μπορεί να λάβει μόνο ορισμένες τιμές, $2l+1$ τον αριθμό.

Αν παραστήσουμε τη στροφορμή με άνυσμα με μήκος ανάλογο του μέτρου της, τότε θα πρέπει η συνιστώσα του στον άξονα z να έχει μέγεθος m_l .

Χωρική κβάντωση



Καταλήγουμε στο εντυπωσιακό συμπέρασμα πως ο προσανατολισμός ενός περιστρεφόμενου σωματιδίου είναι επίσης κβαντωμένος.

Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν πως, πράγματι, ένα περιστρεφόμενο μικροσκοπικό σωματίδιο δεν μπορεί να πάρει οποιοδήποτε προσανατολισμό, π.χ., σε σχέση με ένα εξωτερικό πεδίο.

$$J = \left[l \left(l+1 \right) \right]^{1/2} \hbar \qquad J_z = m_l \hbar \qquad m_l = l,\ l-1, l-2, \ldots, -l$$

Χωρική κβάντωση

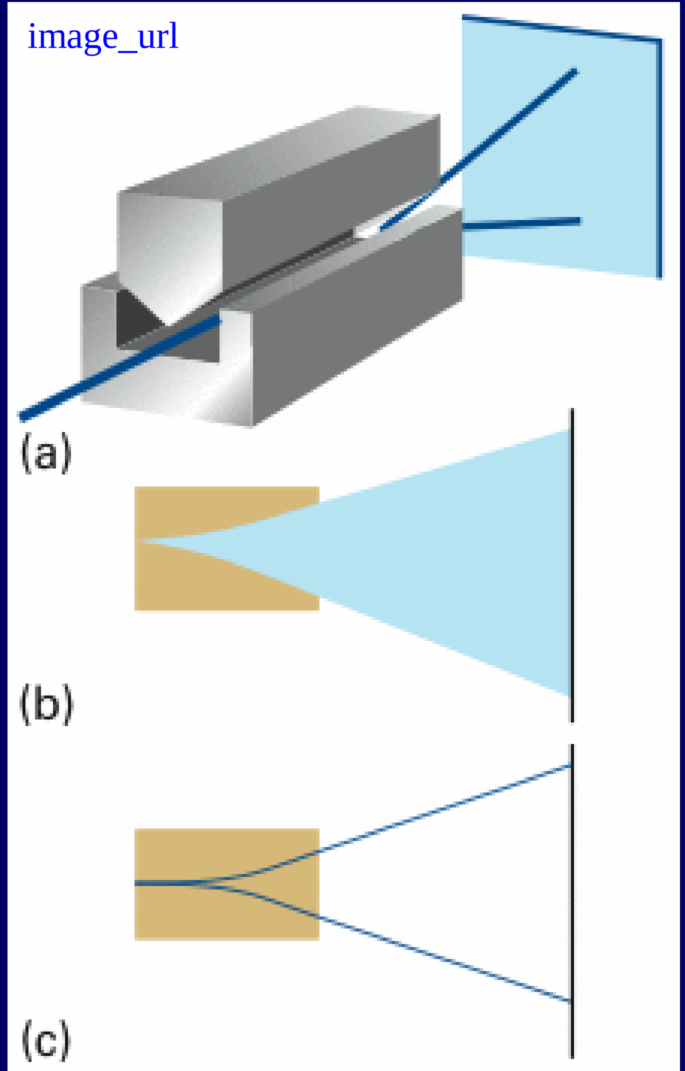
Το κβαντομηχανικό αποτέλεσμα της χωρικής κβάντωσης επιβεβαιώθηκε από ένα πείραμα που πρώτοι διεξήγαγαν οι Stern και Gerlach το 1921.

Στο πείραμα αυτό, μια δέσμη ιόντων αργύρου κατευθύνεται μέσα από ένα ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο.

Κάθε περιστρεφόμενο φορτισμένο σωματίδιο συμπεριφέρονται σα μαγνήτης που αλληλεπιδρά με το εφαρμοζόμενο πεδίο.

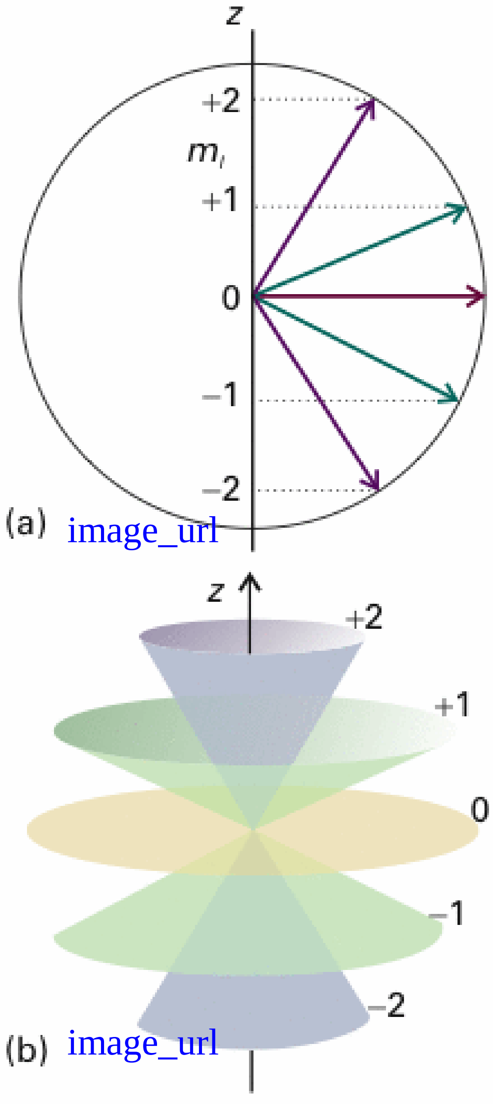
Σύμφωνα με την κλασική μηχανική, ο προσανατολισμός της στροφορμής μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή και, επομένως, αναμένεται η εμφάνιση μιας ευρείας ζώνης.

Σύμφωνα με την κβαντική μηχανική, η στροφορμή είναι κβαντωμένη και τα σωματίδια διαχωρίζονται σε λεπτές ζώνες.



(a) Ο μαγνήτης παρέχει ένα ανομοιογενές πεδίο
(b) το κλασικά αναμενόμενο αποτέλεσμα
(c) το παρατηρούμενο αποτέλεσμα για άτομα Ag

Χωρική κβάντωση



Η αναπαράσταση αυτή δεν είναι ακριβής διότι, σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας, αν η συνιστώσα στον άξονα z είναι επακριβώς γνωστή, δεν μπορούμε να έχουμε καμιά βεβαιότητα για τις δύο άλλες συνιστώσες.

Για μια πιο σωστή αναπαράσταση, χρησιμοποιούνται κώνοι αντί για διανύσματα.

Κάθε κώνος έχει ορισμένη προβολή (σε μονάδες m_l) στον άξονα z, η οποία αναπαριστά την ακριβή τιμή του l_z.

Όμως, οι προβολές των l_x και l_y είναι μη-προσδιορίσιμες.

$$J = \left[l(l+1) \right]^{1/2} \hbar$$

$$J_z = m_l \hbar$$

$$m_l = l,\ l-1, l-2, ..., -l$$

Η ιδιότητα του spin

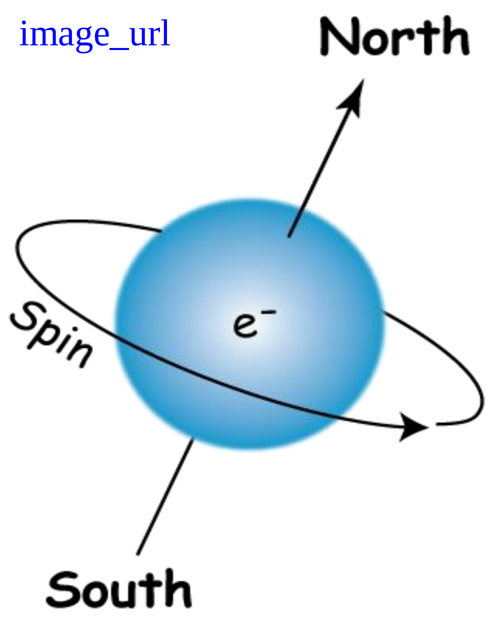
Λίγο πριν από την ανάπτυξη της Κβαντομηχνικής, οι S. Goudsmit και G. Uhlenbeck διατύπωσαν την υπόθεση ότι το ηλεκτρόνιο, εκτός από τροχιακή στροφορμή, έχει και στροφορμή από αυτοστροφή (spin).

Η νέα αυτή ιδιότητα έχει μερικά ασυνήθη χαρακτηριστικά και δεν έχει κλασικό ανάλογο.

Η εξήγηση για την ύπαρξη του spin δόθηκε όταν ο Dirac συνδύασε την *Κβαντική Μηχανική* με τη *Θεωρία της Σχετικότητας* και θεμελίωσε τη θεωρία της *Ρελατιβιστικής Κβαντομηχανικής*.

Το spin του ηλεκτρονίου γύρω από τον άξονά του δε χρειάζεται να ικανοποιεί τις ίδιες συνοριακές συνθήκες με αυτές ενός σωματιδίου που περιστρέφεται γύρω από κεντρικό σημείο.

Επομένως, ο κβαντικός αριθμός spin υπόκειται σε διαφορετικούς περιορισμούς.



Η ιδιότητα του spin

Για να ξεχωρίσουμε την στροφορμή spin από την τροχιακή στροφορμή, χρησιμοποιούμε τον *κβαντικό αριθμό spin*, s, και τον *μαγνητικό αριθμό spin*, m_s για την προβολή του στον άξονα z.

Το μέτρο της στροφορμής spin είναι:

$$S=\left[s\left(s+1\right)\right]^{1/2}\hbar$$

Η συνιστώσα της στροφορμής spin στον άξονα z είναι:

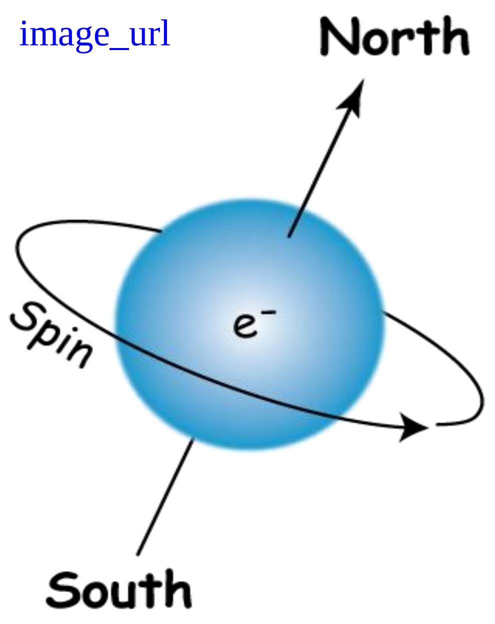
$$S_z=m_s\hbar$$

Η τελευταία, λαμβάνει $2s+1$ τιμές:

$$m_s=s,\ s-1,\ ...,\ -s$$

Η ιδιότητα του spin δεν πρέπει να θεωρείται σαν πραγματική κίνηση αυτοστροφής, αν και αυτή η εικόνα βοηθά στην κατανόησή της.

Το spin πρέπει να αντιμετωπίζεται σαν μια εγγενής ιδιότητα ενός σωματιδίου, όπως η μάζα και το φορτίο.



Η ιδιότητα του spin

Για το ηλεκτρόνιο προκύπτει ότι υπάρχει μόνο μια επιτρεπτή τιμή για τον κβαντικό αριθμό spin, η s=1/2.

Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε στροφορμή spin ίση με:

$$S=\hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}=\hbar\sqrt{\frac{3}{4}}\Rightarrow \boxed{S=0.866\hbar}$$

$$S=\left[s\left(s+1\right)\right]^{1/2}\hbar$$

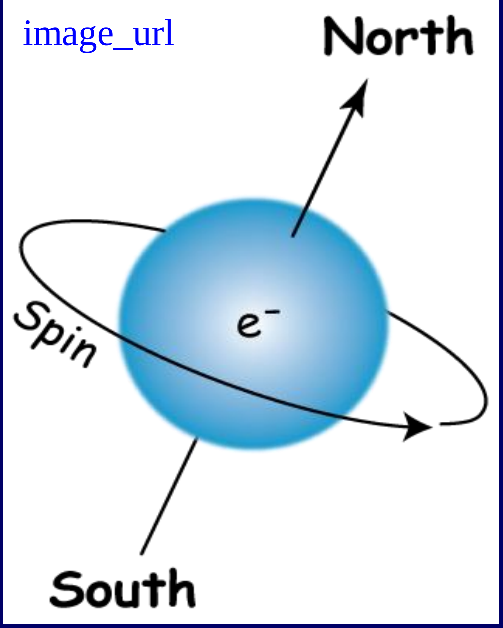
$$S_z=m_s\hbar$$

$$m_s=s,\ s-1,\ ...,\ -s$$

Αυτή τη τιμή της αυτοστροφής spin είναι εγγενής ιδιότητα του ηλεκτρονίου, όπως η μάζα ηρεμίας του και το φορτίο του.

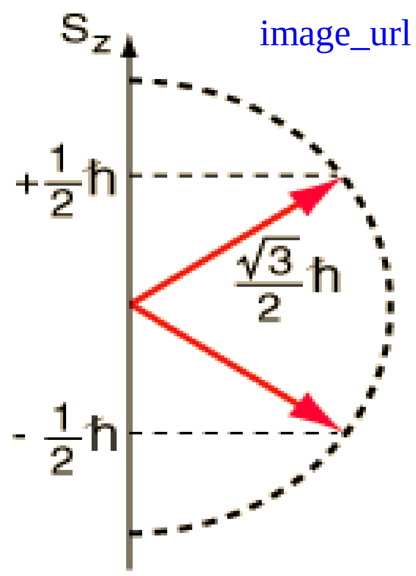
Κάθε ηλεκτρόνιο έχει ακριβώς την ίδια τιμή στροφορμής spin, η οποία δε μπορεί να μεταβληθεί.

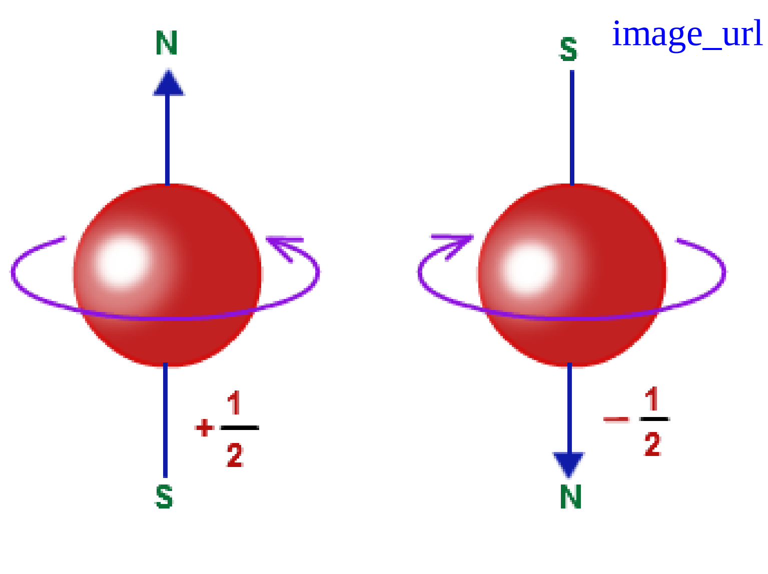
Ο προσανατολισμός του spin ως προς τον άξονα αναφοράς z ορίζεται από το μαγνητικό αριθμό του spin, m_s, ο οποίος για το ηλεκτρόνιο παίρνει μόνο δύο τιμές, +1/2 και -1/2.



Η ιδιότητα του spin

Οι τιμές των συνιστωσών του spin στον άξονα των z είναι $+1/2\hbar$ και $-1/2\hbar$.

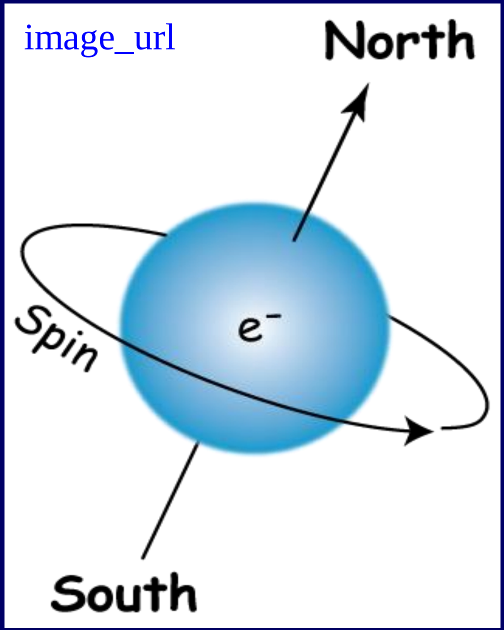




$$S = \left[s\left(s+1\right)\right]^{1/2}\hbar$$

$$S_z = m_s\hbar$$

$$m_s = s,\ s-1, \ldots, -s$$



Ο προσανατολισμός του spin ως προς τον άξονα αναφοράς z ορίζεται από το μαγνητικό αριθμό του spin, m_s, ο οποίος για το ηλεκτρόνιο παίρνει μόνο δύο τιμές, +1/2 και -1/2.

Η ιδιότητα του spin

Όπως το ηλεκτρόνιο, έτσι και άλλα στοιχειώδη σωματίδια έχουν το χαρακτηριστικό τους spin.

Για παράδειγμα, τα πρωτόνια και τα νετρόνια έχουν επίσης spin ½ (s=1/2), και στροφορμή spin ίση με 0.866 ħ.

Επειδή τα πρωτόνια και τα νετρόνια έχουν μάζα πολύ μεγαλύτερη από αυτή του ηλεκτρονίου αλλά την ίδια αυτοστροφορμή, μπορούμε να φανταστούμε ότι “περιστρέφονται” πολύ πιο αργά σε σχέση με το ηλεκτρόνιο.

Ορισμένα στοιχειώδη σωματίδια, όπως τα μεσόνια και τα φωτόνια, έχουν s=1 και, επομένως, το μέτρο της στροφορμής spin είναι $2^{1/2}$ ħ.

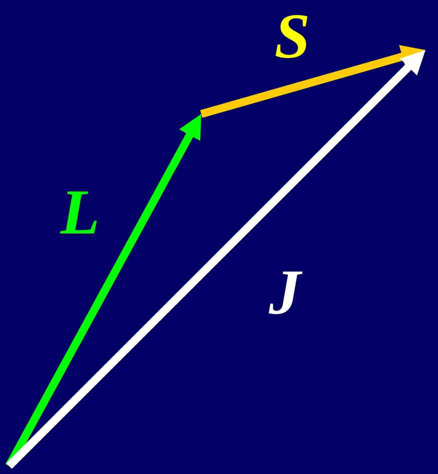
Τα σωματίδια που χαρακτηρίζονται από ημιακέραιες τιμές spin ονομάζονται φερμιόνια (fermions).

Τα σωματίδια που χαρακτηρίζονται από ακέραιες τιμές spin (συμπεριλαμβανομένου του 0) ονομάζονται μποζόνια (bosons).

Ένα θεμελιώδες χαρακτηριστικό του κόσμου στον οποίο ζούμε είναι ότι τα στοιχειώδη σωματίδια που συνιστούν την ύλη είναι φερμιόνια, ενώ εκείνα τα οποία είναι υπεύθυνα για τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ φερμιονίων είναι μποζόνια.

Ολική στροφορμή

Η ολική στροφορμή, J, είναι η συνισταμένη της τροχιακής στροφορμής, L, και του ολικού spin, S.



Η ολική στροφορμή είναι επίσης κβαντωμένη. Ο προσανατολισμός και η συνιστώσα της στον άξονα z καθορίζονται από τον κβαντικό αριθμό m_j .

$$J = \left[j\left(j+1 \right) \right]^{1/2} \hbar$$

$$j = l+s,\, l+s-1,\, \ldots,\, \left| l-s \right|$$

$$J_z = m_j \hbar$$

$$m_j = j,\; j-1,\, \ldots,\, -j$$

Ολική στροφορμή – Σύνοψη

Κβαντικός αριθμός	Σύμβολο	Τιμές	Καθορίζει
Τροχιακής στροφορμής	l	$0, 1, 2, \ldots$	Μέγεθος, $\left[l\left(l+1\right)\right]^{1/2}\hbar$
Μαγνητικός	m_l	$l, l\text{-}1, \ldots, \text{-}l$	z-συνιστώσα, $m_l\hbar$
Spin	s	$1/2$	Μέγεθος, $\left[s\left(s+1\right)\right]^{1/2}\hbar$
Μαγνητικού spin	m_s	$\pm 1/2$	z-συνιστώσα, $m_s\hbar$
Ολικός	j	$l+s, l+s\text{-}1, \ldots \lvert l\text{-}s \rvert$	Μέγεθος, $\left[j\left(j+1\right)\right]^{1/2}\hbar$
Ολικός μαγνητικός	m_j	$j, j\text{-}1, \ldots, \text{-}j$	z-συνιστώσα, $m_j\hbar$

Αναφορές

Σε όσες εικόνες δεν αναφέρεται η προέλευσή τους προέρχονται από το βιβλίο
ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ
P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΣΠΑ 2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Φυσικοχημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2172/

Σημείωμα αδειοδότησης