

# Σημειώσεις Ατομικής και Μοριακής Φυσικής

Ε. Φωκίτης

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### Ατομική και Μοριακή Φυσική

1. Εισαγωγή
2. Πολυηλεκτρονιακά άτομα: Ταυτόσημα σωματίδια ,συμμετρικές και αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις. Η αρχή του Pauli.
3. Θεωρία των Hartree και Fock
4. Η κβαντομηχανική εξήγηση του περιοδικού συστήματος
5. Το μοντέλο του διπλού πηγαδιού
6. Παραδείγματα απλών μορίων
7. Ατομικά και μοριακά φάσματα: ηλεκτρονιακές, περιστροφικές και δονητικές αποδιεγέρσεις
8. Σύζευξη τροχιακής στροφορμής και σπιν.
9. Φαινόμενο Zeeman, υπερλεπτή υφή.
10. Χρονοεξαρτούμενη θεωρία διαταραχών
11. Ρυθμοί μετάβασης και κανόνες επιλογής.
12. Αυθόρμητη και επαγόμενη εκπομπή. Εύρος γραμμής.
13. Ειδικά σύγχρονα θέματα.

**Διδακτικά βοηθήματα:**

1. Στ. Τραχανάς, ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ I  
Παν. Εκδόσεις Κρήτης, 2005, κυρίως Κεφάλαια 10 ως 13 (σελ. 413-
2. Σημειώσεις Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, ΕΜΠ 2002  
(Θα διανεμηθούν εντός του τρέχοντος εξαμήνου)
3. Τεύχος Εργαστηριακές Ασκήσεις Ατομικής και μοριακής Φυσικής
4. Σημειώσεις Φασματοσκοπίας από την ιστοσελίδα:  
<http://users.ntua.gr/fokitis/atom-molec-ntua--lab04.html> που μπορείτε να τη βρείτε και από:  
[http://www.physics.ntua.gr/gr/istoselides\\_mathimaton.htm](http://www.physics.ntua.gr/gr/istoselides_mathimaton.htm)

**Περιγραφή της διαδικασίας του μαθήματος**

1. Οι φοιτητές και φοιτήτριες θα μπορεί να αναλάβουν, να υλοποιήσουν και να παρουσιάσουν ένα project γύρω από την θεματολογία της Ατομικής και Μοριακής Φυσικής.

Η εργασία αυτή δεν είναι υποχρεωτική αλλά ωστόσο αποτελεί την αφορμή για αυτοαξιολόγησή σας ως προς την επίδοση στο μάθημα αλλά και ως προς το ενδιαφέρον που ο διδάσκων προκάλεσε κατά τη διάρκεια του εξαμήνου.

2. **Εργαστήριο ΑΜ φυσικής** (υποχρεωτικό). Περιλαμβάνει 4 ασκήσεις ανά φοιτητή. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις, και κατόπιν συμφωνίας με επιβλέποντα από την ομάδα των υπευθύνων ή άλλο μέλος ΔΕΠ, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και Πέμπτη άσκηση.

**Περιεχόμενο της ΑΜ φυσικής (ΑΤΜΟΦ).**

Με αφετηρία τη γνώση της Κβαντομηχανικής και δομής της ύλης, γίνεται μία περιήγηση γύρω από τον πραγματικό κόσμο των ατόμων και μορίων, και μελετάμε τις αλληλεπιδράσεις των με ηλεκτρομαγνητικές και άλλες ακτινοβολίες. Παράλληλα, μπαίνουμε ορισμένες περιπτώσεις σε λεπτομέρειες της δομής και της συμπεριφοράς των, και συχνά συγκρίνουμε θεωρία με αντίστοιχα πειράματα.

**Φάσματα στην ΑΤΜΟΦ**

Υπενθυμίζεται πως ότι γνωρίζουμε γύρω από άτομα και μόρια είναι αποτέλεσμα συλλογισμών των ερευνητών γύρω από παρατηρήσεις φαινομένων, που πολλές φορές (συνήθως) έχουν τη μορφή πειραμάτων. Υπάρχουν φαινόμενα που συμβαίνουν μόνα τους χωρίς την δική μας παρέμβαση (π.χ. Εκλειψη Ηλίου), και άλλα που τα προκαλούμε εμείς προκειμένου να διεξάγουμε ένα πείραμα. Υπάρχει και μία ενδιάμεση περίπτωση: Να συμβαίνει ένα φαινόμενο, π.χ. Εκλειψη Ηλίου, και εμείς να διεξάγουμε ένα πείραμα προκειμένου να κατανοήσουμε σε βάθος το φαινόμενο. Σε όλες τις περιπτώσεις χρειάζεται η αναλυτική σκέψη προκειμένου από τα πειραματικά δεδομένα ή εκείνα των απλών παρατηρήσεων

Για την κατανόηση φαινομένων της φύσης, πάντοτε ο άνθρωπος προσπαθούσε να τα αναλύσει. Για το λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί η *Μαθηματική Ανάλυση* αλλά και ο *Αναλυτικός Τρόπος Σκέψης*. Ωστόσο σαν επέκταση των δραστηριοτήτων του ανθρώπου για την κατανόηση και ανάλυση των φυσικών φαινομένων, αναπτύχθηκαν και οι φυσικοί αναλυτικοί μέθοδοι οι οποίοι προσπαθούν να αναλύσουν τα φαινόμενα με βάση τις διάφορες συχνότητες που περιλαμβάνουν. Συχνά τις φυσικές αυτές μεθόδους ονομάζουμε *Φασματοσκοπικές Μεθόδους*. Ένας μεγάλος κατάλογος ερευνητών διασήμων ή λιγότερο γνωστών ασχολήθηκε με φασματοσκοπικές μεθόδους. Αναφέρουμε μερικά ονόματα πιο κάτω, και τις αντίστοιχες δραστηριότητες.

Ερευνητής	Δραστηριότητα
Νεύτων	Ανάλυση λευκού φωτός με πρίσμα. Ανακάλυψη της μεθόδου των Δακτυλίων του Νεύτωνα
Fraunhoffer	Ανακάλυψη των ομώνυμων φασματικών γραμμών στο Ηλιακό φάσμα
Kirchhoff	Έκανε φασματοσκοπικές μελέτες σε διάφορα υλικά
Angstrom	Μελέτησε οπτικά φάσματα και προς τιμήν του ονομάστηκε η μονάδα μήκους, 1 Αγγστρομ= $10^{-8}$

	cm
Michelson	Ανακάλυψε το ομώνυμο συμβολόμετρο που συνέβαλε στην πειραματική θεμελίωση της Ειδ. Θεωρίας της σχετικότητας. Επίσης μελέτησε πειραματικά τη συμφωνία φασματικών γραμμών και επινόησε το Michelson's stellar interferometer
Fabry-Perot	Επινόησαν το ομώνυμο συμβολόμετρο. Εφαρμόζεται στα τελευταία χρόνια στην έρευνα για ανακάλυψη των Κυμάτων Βαρύτητας.
W.E. Lamb and R.C. Retherford	Επινόησαν την μέθοδο ατομικής φασματοσκοπίας με την βοήθεια μικροκυματικών μετρήσεων, και ανακάλυψαν το Lamb's shift που σήμανε την έναρξη της θεωρίας της Κβαντικής Ηλεκτροδυναμικής

# ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΤΟΥΣ 2002

## Εισαγωγή

Οι σημειώσεις αυτές γράφτηκαν για να καλύψουν τις ανάγκες ενός εξαμηνιαίου μαθήματος με τίτλο Ατομική και Μοριακή Φυσική. Το μάθημα αυτό απευθύνεται σε φοιτητές της κατεύθυνσης θεωρητικής ή πειραματικής Φυσικής και έτσι απαιτείται μία ισόρροπη κάλυψη των θεμάτων, τόσο της βασικής θεωρίας όσο και των αντιστοίχων πειραμάτων, καθώς και, ενδεχομένως, πρακτικών εφαρμογών της Ατομικής και Μοριακής Φυσικής.

Οι σημειώσεις αυτές είναι σχεδόν άχρηστες αν δεν συσχετισθούν ικανοποιητικά με άλλες *συνέργειες* που πρέπει να γίνουν κατά τη διάρκεια του εξαμήνου. Απαριθμούμε μερικές από αυτές:

- 1) **Πρακτική εξάσκηση από τον φοιτητή είτε με επίλυση υπολογιστικών θεμάτων ατομικής και μοριακής φυσικής**
- 2) **Πρακτική εξάσκηση με εκτέλεση πειραμάτων όπου ελέγχονται διάφοροι νόμοι της ατομικής και μοριακής φυσικής**
- 3) **Ανάπτυξη από τον φοιτητή ή ομάδα φοιτητών πρωτοβουλιών ώστε να κάνουν πειράματα που να έχουν σε ένα μεγάλο βαθμό την συμμετοχή των.**

Η ατομική και μοριακή φυσική είναι ένας κλάδος της φυσικής που αποτελεί ένα πεδίο εφαρμογής των αρχών της Κβαντομηχανικής, αλλά και της Στατιστικής Φυσικής. Είναι εκτίμηση του συγγραφέα ότι το μάθημα αυτό, μπορεί να εμπεδωθεί μόνο με την παρακολούθηση από τον φοιτητή κατάλληλων επιδείξεων, και εκτέλεση μίας σειράς εργαστηριακών ασκήσεων τις οποίες περιγράφουμε στο μάθημα αυτό. Ορισμένα εδάφια παρουσιάζονται μόνο σαν μία προσπάθεια διεύρυνσης των γνώσεων του φοιτητή και ενθάρυνσης της εμβάθυνσης με σκοπό περαιτέρω μελέτης σε μεταπτυχιακό επίπεδο. Τα εδάφια αυτά μπορούν να μην μελετηθούν σε πρώτη ανάγνωση και κατά κανόνα δεν αποτελούν «εξεταστέα ύλη». Αυτά εμφανίζονται με γριζωπό φόντο ή με αστερίσκο στον τίτλο του εδαφίου.

Όσον αφορά τα περιεχόμενα: Αρχικά γίνεται μία επανάληψη των κυριωτέρων φαινομένων από την κυματική και την ηλεκτρομαγνητική θεωρία ώστε να αναδειχθεί για μία ακόμη φορά η σχετική ορολογία, αλλά και να γίνει αντιληπτός καλύτερα ο παραλληλισμός των κυμάνσεων των κλασσικών φαινομένων με εκείνα που παρουσιάζονται στην ύλη. Ένα άλλος λόγος είναι ότι τα κλασσικά κυματικά φαινόμενα είναι σημαντικά για την σχεδίαση και κατασκευή φασματοσκοπικών οργάνων που χρησιμεύουν για την έρευνα στην Ατομική Φυσική.

### Ενδείξεις Κβαντικής Συμπεριφορά από τη Στατιστική της Θερμικής Ακτινοβολίας του Μέλανος Σώματος

Το αντικείμενο της Στατιστικής Φυσικής είναι η ανεύρεση εκείνων των βασικών αρχών (υποθέσεων) που καθορίζουν τον πιο πιθανό τρόπο κατανομής των σωματιδίων ενός συστήματος σε διάφορες επιτρεπτές καταστάσεις έτσι ώστε να μπορούμε να προχωρήσουμε στον υπολογισμό των μακροσκοπικών ποσοτήτων του συστήματος. Η σύγκριση θεωρητικού υπολογισμού με το πείραμα, μας οδηγεί στον να κρίνουμε την ορθότητα των αρχικών υποθέσεων και αν χρειασθεί να τις τροποποιήσουμε ως ότου υπάρξει σύμπτωση θεωρίας και πειράματος.

Ειδικότερα, μας ενδιαφέρουν συστήματα που έχουν φθάσει στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Σε αυτήν φθάνει ένα σύστημα μετά από έναν μικρό ή μεγάλο χρόνο αποκατάστασης.

### Ο Νόμος κατανομής Maxwell-Boltzmann

Αν περιορισθούμε σε συστήματα με σωματίδια ίδιου είδους, αλλά διακεκριμένα, μπορούμε να διατυπώσουμε τον νόμο της κατανομής Maxwell-Boltzmann

Εστω ένα σύστημα σωματιδίων πλήθους  $N$ . Με  $n(E)\delta E$  παριστάνουμε τον αριθμό των σωματιδίων που έχουν ενέργειες στο διάστημα  $(E, E+\delta E)$ . Τότε ο συνολικός αριθμός  $N$  γράφεται

$$\int n(E)dE = N$$

Αν  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία του συστήματος, τότε ο Νόμος κατανομής των Maxwell-Boltzmann δίνει την πιθανότητα ένα σωματίδιο του συστήματος να έχει ενέργεια στο διάστημα  $(E, E+\delta E)$

$$\frac{n(E)}{N} = \frac{1}{q} e^{-\beta E}$$

όπου  $\beta=1/kT$ ,  $q=\int e^{-\beta E} dE$

Με βάση την παραδοχή του Πλανκ, οι ενέργειες που μπορεί να πάρει ένας ταλαντωτής σε ένα μέλαν σώμα αποτελούν ένα διάκριτο φόνολο από τιμές  $1 h \nu, 2 h \nu, 3 h \nu, 4 h \nu, \dots, n h \nu$ , κλπ

Η πιθανότητα να έχει την τιμή ενέργειας  $n h \nu$ , δίνεται με βάση την κατανομή Μάξγουελ-Μπόλττμαν. Έτσι, η μέση τιμή της ενέργειας  $\langle \epsilon \rangle$ , προκύπτει με μεθόδους στατιστικών κατανομών.

Προκύπτουν οι σχέσεις (2.12),...(2.15)

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{(h\nu/kT)} - 1} \quad (2.15)$$

Προκειμένου να βρούμε την μέση ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, πρέπει να γνωρίζουμε την έκφραση  $N(\nu)d\nu$  που παριστάνει τον αριθμό των επιτρεπομένων συχνοτήτων (καταστάσεων) σε ένα διάστημα συχνοτήτων  $(\nu, \nu+d\nu)$ . Αυτή υπολογίζεται (θεωρία των Ραιλει- Τζίνς) ότι είναι

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi a^3 \nu^2 d\nu}{c^3}$$

οπου  $a$  η διάσταση της κυβικής κοιλότητας.

Με βασει τις δυο τελευταίες σχέσεις προκύπτει

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi a^3 \nu^2 d\nu}{c^3} \frac{h\nu}{e^{(h\nu/kT)} - 1}$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί και σαν συναρτηση του μηκους κύματος, αν θυμηθούμε ότι  $\lambda\nu = c$ ,  $d\lambda = -d\nu/c^2$

$$w(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi c}{\lambda^5} \frac{h d\lambda}{e^{(hc/k\lambda T)} - 1}$$

Με ολοκλήρωση της σχέσης αυτής μπορεί να βρεθεί έκφραση για την συνολικά εκπεμπόμενη ακτινοβολία σε όλο το φάσμα (Νόμος του Βιεν).

### Φαινόμενο Κόμπτον

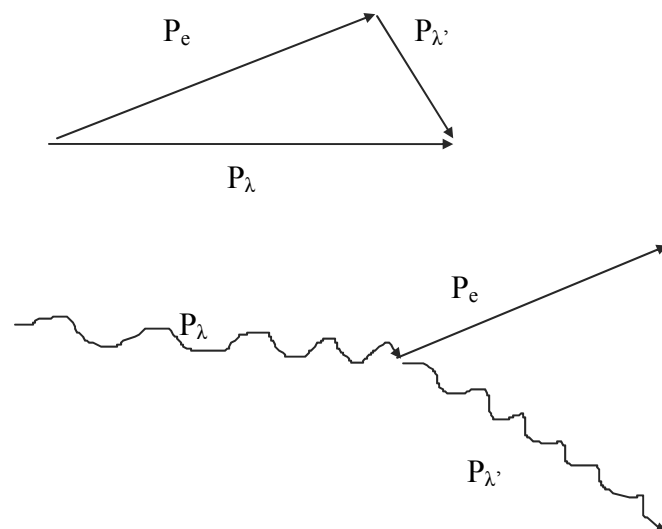
Ανακαλυφθηκε μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X. Αφορά τη σκέδαση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Από την αλληλεπίδραση αυτή, φαίνεται ότι οι ακτίνες X (φωτόνια) μεταφέρουν ορμή. Από το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, με βάση την ερμηνεία του από τον Einstein,  $E=h\nu$ , οπου  $\nu$  η συχνότητα της ακτίνας X. Μπορεί όμως το φωτόνιο να απορροφηθεί τελείως από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο? Η απάντηση είναι όχι, διότι θα παραβιαζόταν η ταυτόχρονη διατήρηση της ενέργειας και ορμής.

Με τη βοήθεια ενός κρύσταλλου (μονοκρυστάλλου) μπορούμε να γνωρίζουμε την ενέργεια της ακτίνας X που επιλέγουμε από μία πηγή ακτίνων X. Όταν επιλέγουμε μια γωνία σκέδασης  $\varphi$ , τότε με τον φασματογράφο των ακτίνων X (Κρύσταλλος K), μπορούμε να αποτυπώσουμε το φάσμα των ακτίνων σε φωτογραφικό φιλμ (Βλέπε φάσματα για  $\varphi = 0, 45, 90$  και  $130$  μοίρες). Παρατηρείται με άλλα λόγια ότι οι γωνίες  $\theta$  μετατοπίζονται ώστε οι ακτίνες X να έχουν διαφορετικό μήκος κύματος (μεγαλύτερο)  $\lambda$ , από το αρχικό  $\lambda_0$ .

Ο Κομπτον, ερμήνευσε το φαινόμενο ως εξής. Βρήκε ότι το δεύτερο μέγιστο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από τον στόχο ικανοποιεί τη σχέση

$$\lambda - \lambda_0 = \lambda_c(1 - \cos \varphi) \quad (K1)$$

Το  $\lambda_c(1=2.43 \times 10^{-12} \text{ m}$ , είναι γνωστό ως μήκος κύματος Κόμπτον (*Compton wavelength*).



Η ερμηνεία του φαινομένου έγκειται στο να γράψουμε την αρχή διατήρησης της ενέργειας

$$h\nu + E_0 = h\nu' + E \quad (K2)$$

Γράφουμε όμως και τη σχέση διατήρησης της ορμής

$$h^2\nu^2 + h^2\nu'^2 - 2h^2\nu\nu' \cos \theta = P_e^2 c^2$$

Τελικά προκύπτει

$$\frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) = \frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu} = \lambda' - \lambda$$

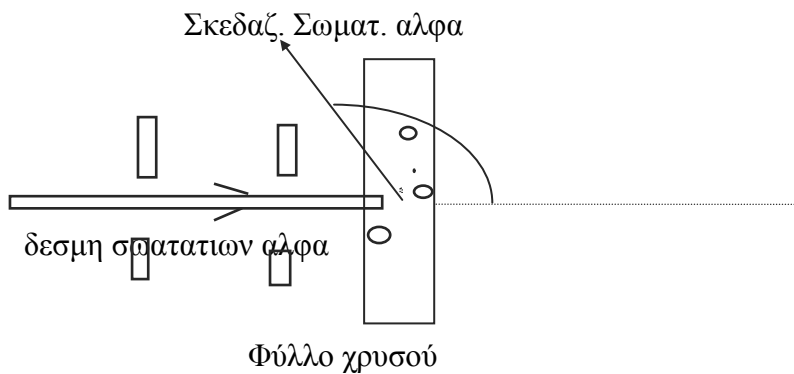
### Εσωτερική δομή των ατόμων -Σκέδαση Ραδερφορντ

Ενδιαφερόμαστε να απαντήσουμε στο εξής βασανιστικό ερώτημα : Ποιά είναι (αν υπάρχει) η εσωτερική δομή των “ατόμων” που ανακάλυψε ο Δημόκριτος σαν προϊόν Επιστημονικής και Φιλοσοφικής σκέψης;

Η απάντηση δεν μπορούσε να έλθει πριν προηγηθούν μεγάλα άλματα στην τεχνολογία αλλά και στην ανώτατη εκπαίδευση. Η απάντηση ήταν αποτέλεσμα επιστημονικής έρευνας που γινόταν σε πανεπιστημιακούς χώρους από τον Ερνεστ

Ραδερφοντ και συνεργάτες του. Οι συνθήκες , ωστόσο, ήταν καθε άλλο κοντά στις ιδανικές. Γίνονταν σε σκοτεινό χώρο διότι ήθελαν να παρατηρήσουν φαινόμενα φθορισμού που προκαλούσαν τα σωματίδια αλφα.

Ενας πυρήνας ,π.χ. Αμερικίου ( $Am^{241}$ ) μπορούσε να δώσει με αυθόρμητο τρόπο τα λεγόμενα σωματίδια αλφα, που σήμερα γνωρίζουμε ότι είναι πυρήνες του ατόμου του Ηλίου. Την τελευταία πληροφορία δεν ήξεραν τότε οι ερευνητές. Τα φορτισμένα σωματίδια αλφα, με φορτίο δύο φορές του ηλεκτρονίου αλλά αντιθετου προσήμου, προσέπιπταν πάνω σε λεπτά φύλλα από διάφορα μέταλλα, όπως του χρυσού. Με κατάλληλους ανιχνευτές, όπως φθορίζουσα ουσία, θειούχου Ψευδαργύρου ( $ZnS$ ), μπορούσαν να παρατηρήσουν το αποτέλεσμα της σκέδασης των σωματιδίων άλφα με τα “άτομα “ του χρυσού, όπως στο Σχήμα



Σε πειράματα τέτοιου είδους μια πολύ χρήσιμη ποσότητα είναι η λεγόμενη ενεργός διατομή της σκέδασης.

$$\sigma(\Omega) d\Omega = \frac{\text{αριθμ. Σωματιών που σκεδάζονται σε στερεά γωνία } d\Omega}{\text{προσπίπτουσα ένταση δέσμης}}$$

Για λόγους αζιμουθιακής συμμετρίας είναι  $\sigma(\theta, \varphi) = \sigma(\theta, \varphi + \Delta\varphi)$

Ολοκληρώνοντας εύκολα την ενεργό διατομή προκύπτει (αφού  $d\Omega = \sin \theta \, d\varphi d\theta$ ),



## Μηχανική Πινάκων

Οι Χάιζενμπεργκ και αργότερα οι Μπορν και Τζόρνταν θεώρησαν την Πινακική προσέγγιση στο πρόβλημα της κβαντικής συμπεριφοράς. Παρατηρήσιμα μεγέθη στην θεωρία πρέπει να είναι μόνο οι “συχνότητες φωτός”, “ένταση φωτός”, κλπ, και όχι η τροχιά (θέση) του σωματιδίου.

Ας αρχίσουμε από τις συχνότητες

$$\nu_{mn} = (E_n - E_m) / h \text{ σαν παρατηρήσιμες ποσότητες.}$$

Τότε τις ταξινομούμε ως ακολούθως

$$\begin{pmatrix} \nu_{11}=0 & \nu_{12} & \nu_{13} & \dots \\ \nu_{21} & \nu_{22}=0 & \nu_{23} & \dots \\ \nu_{31} & \nu_{32} & \nu_{33}=0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Κάνουμε τώρα τη σύμβαση ότι η θέση στην τέταρτη σειρά και δεύτερη στήλη, π.χ., αντιστοιχεί πάντα στη μετάπτωση από την τέταρτη στη δεύτερη κβαντική κατάσταση. Τότε, σε παρόμοια τετραγωνική διάταξη μπορούμε να βάλουμε τα πλάτη  $a_{nm}$  των “οιονεί ταλαντωτών” που σχετίζονται με τις διαφορές εκπεμπόμενες συχνότητες. Τα  $a_{nm}^2$  παριστάνουν την ένταση των εκπεμπόμενων συχνοτήτων.

Παρόμοιες συστοιχίες άλλων μεγεθών μπορούμε να βάλουμε αρκεί να αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις από  $m$  σε  $n$ .

Πως κάνουμε υπολογισμούς με αυτές τις συστοιχίες:

Ο πολλαπλασιασμός των  $a_{nk} = \exp(2 \pi i v_{nk} t)$  με  $a_{km} = \exp(2 \pi i v_{km} t)$ , τότε με τον συνδυαστικό κανόνα του Ritz παίρνουμε

$$\exp(2 \pi i v_{nk} t) \exp(2 \pi i v_{km} t) = \exp(2 \pi i (v_{nk} + v_{km}) t) = \exp(2 \pi i v_{nmt})$$

Αρα βρίσκουμε ταλαντωτικό παράγοντα που ανήκει στην ίδια συστοιχία. Αρα έχουμε μαθηματικό πίνακα

## Τελεστές στην Κυματομηχανική

Σε κίνηση ελεύθερου σωματιδίου, αυτή περιγράφεται από

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-i(Et - px)/\hbar} \quad (\alpha)$$

αφού όμως  $v = E/\hbar$ ,  $\kappa = 1/\lambda = p/\hbar$

αν διαφορίσουμε την Εξ. (α) ως προς  $x$  και  $t$ , έχουμε

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p \Psi \text{ και}$$

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E \Psi$$

Έτσι, όταν είναι γνωστή η κυματοσυνάρτηση  $\Psi$ , μπορούμε να παίρνουμε την ορμή (γραμμική) παραγωγίζοντας μια φορά ως προς  $x$ .

Έτσι, στη συνιστώσα  $x$ ,  $p_x$  αντιστοιχεί ένας τελεστής

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$$

Αντίστοιχα, ο τελεστής της ορμής θα είναι

$$\hat{E} = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$$

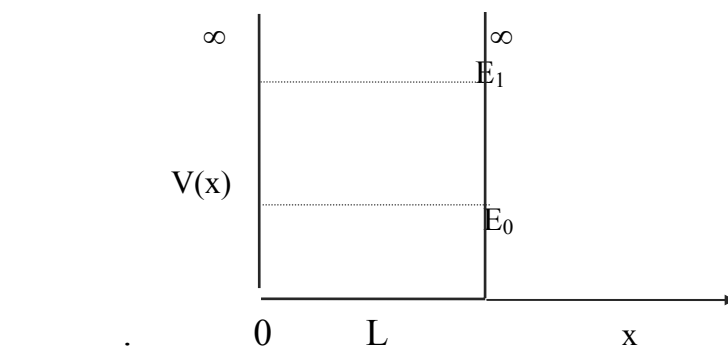
Ένα άλλο παράδειγμα τελεστών είναι με την βοήθεια πινάκων του Χάιζενμπεργκ

Άλλο είδος είναι οι διαφορικοί τελεστές. Τότε οι κανόνες αντιμετάθεσης των Μπορν - Τζόρνταν γράφονται

$$\hat{p}_q \hat{p}_q - \hat{p}_q \hat{p}_q = \frac{\hbar}{2\pi i} \left( \frac{\partial q}{\partial q} \psi - q \frac{\partial \psi}{\partial q} \right) = \frac{\hbar}{2\pi i} \psi$$

Αρα, οι δύο αυτοί τελεστές δεν αντιμετατίθενται.

Στη συνέχεια δόθηκε παράδειγμα επίλυσης της Εξίσωσης του Σροντιγκερ για ένα πηγάδι δυναμικού με τοιχώματα απείρου ύψους, όπως



Βρέθηκαν δηλαδή οι κυματοσυναρτήσεις και οι ιδιοτιμές της ενέργειας

### Αρχή της αβεβαιότητας του Χάιζενμπεργκ

Σύμφωνα με αυτή την αρχή, η θέση και η ορμή ενός σωματιδίου δεν μπορούν να προσδιορισθούν με ένα πείραμα ταυτόχρονα με μηδενικό σφάλμα, αλλά ισχύει η σχέση  $\Delta x \cdot \Delta p \geq h$  (x1)

Υπάρχει και αντίστοιχη σχέση για την αβεβαιότητα στην ενέργεια και το χρόνο

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h \text{ (x2)}$$

Η σχέση (x2) μπορεί να φανεί ότι είναι ευλογοφανής αν θεωρήσουμε την ανάλυση του εξής πειράματος, όπου ένα “σωματίδιο-κύμα” διέρχεται από μία “σχισμή” μικροσκοπικού αλλά πεπερασμένου πάχους D.



Το σωματίδιο με ορμή  $p$ , υφίσταται κατά την διάρκεια της μέτρησης (στατιστικά θεωρώντας την διέλευση από την σχισμή) αλληλεπίδραση με το εμπόδιο της σχισμής και έτσι, η ορμή μεταβάλλεται κατά  $\Delta p$

Είναι τότε για το σωματίδιο κύμα

$$\Delta p/p \approx \sin \alpha = \lambda/D = (h/p)/ \Delta x$$

Αρα προκύπτει η Εξ. (χ1)

### Η αρχή της αντιστοιχίας του Μπορ (1923)

Σύμφωνα με αυτήν, στην νέα μηχανική (άγνωστη ακόμη για τον Μπορ), πρέπει να καταλήξει στα ίδια αποτελέσματα όπως η κλασική μηχανική στο κλασικό όριο. Π.χ. στο άτομο το υδρογόνου αυτό συμβαίνει για κβαντικό αριθμό  $n \rightarrow \infty$ .

### Εκπομπή και απορρόφηση ακτινοβολίας

Από άλλη άποψη, η στατιστική ερμηνεία των κυματοσυναρτήσεων υποδηλώνει πως η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το άτομο μπορεί να υπολογισθεί με κβαντομηχανικές αρχές. Κλασικά, αυτή η ακτινοβολία προσδιορίζεται από την ηλεκτρική διπολική ροπή  $p$  (κεραία), η μάλλον από τον ρυθμό της χρονικής μεταβολής της. Σύμφωνα με την αρχή της αντιστοιχίας, αυτή η σχέση πρέπει να εξακολουθεί να ισχύει και στην κυματομηχανική. Αν λοιπόν είμαστε σύμφωνοι με την αναλογία με την κλασική ατομική φυσική, η διπολική ροπή δίνεται από

$$\vec{p} = e \int_{-\infty}^{\infty} \vec{r} \psi_n^* \psi_n dv$$

Το ολοκλήρωμα αναπαριστά τη θέση του “ ηλεκτρικού κεντροειδούς του ηλεκτρονικού νέφους”.

Τώρα, μπορεί εύκολα ναδειχθεί ότι το ολοκλήρωμα αυτό μηδενίζεται για όλες τις

καταστάσεις ενός ατόμου. Έτσι, η χρονική παράγωγος της διπολικής ροπής μηδενίζεται και συνεπώς η εκπεμπόμενη ακτινοβολία. Συνεπώς, μία στάσιμη κατάσταση δεν ακτινοβολεί. Αυτό εξηγεί την “ακατανόητη από πρώτη άποψη αρχή της θεωρίας του Μπορ”, ότι το ηλεκτρόνιο, που περιφέρεται γύρω από τον πυρήνα, δεν ακτινοβολεί (αντίθετα με τους νόμους της κλασικής φυσικής).

Σε αναλογία με την πυκνότητα πιθανότητας, μπορούμε να σχηματίσουμε, σε τελείως τυπική άποψη, την “πυκνότητα μετάπτωσης”  $\psi_m^* \psi_n$ , που αντιστοιχεί σε μετάπτωση από μία κατάσταση  $n$  σε μία άλλη  $m$ . Αντιστοιχεί από φυσική άποψη στα γνωστά “φαινόμενα διακροτημάτων”, που συμβαίνουν όταν δύο γειτονικές συχνότητες υπερτίθενται η μία πάνω στην άλλη. Ο ρυθμός των διακροτημάτων εδώ δίνεται από τον παράγοντα.

$$\exp [ -(i/\hbar) (E_n - E_m) ]$$

της πυκνότητας μετάπτωσης όπως εύκολα προκύπτει.

Και η συχνότητα διακροτήματος βρίσκεται από τη διαφορά ενεργειών των δύο καταστάσεων:

$$\nu_{mn} = \frac{E_n - E_m}{h}$$

Για περισσότερη εμβάθυνση, ιδετε την Atomic and Nuclear Physics (Max Bron, Dover Edition, page 149). Προκύπτει εκεί ότι

$$I = \frac{4 e^2}{3c^2} \frac{..}{r_{nm}^2} = \frac{4 e^2}{3c^2} (2 \pi \nu_{mn})^2 / r_{nm}^2$$

Έτσι, προκύπτει η εκπεμπόμενη ακτινοβολία με καθαρά εφαρμογή της αρχής της αντιστοιχίας, με τους κανόνες της κλασικής ηλεκτροδυναμικής. Άρα, προκύπτει αυτόματα ότι στο φάσμα μόνο εκείνες οι γραμμές θα υπάρχουν που αντιστοιχούν σε συχνότητα που είναι σε συμφωνία με την συχνότητα διακροτημάτων ανάμεσα σε δύο καταστάσεις του ατόμου.

### Ο Νόμος της κατανομής Μπόλτζμαν

Αν ένα υλικό είναι σε θερμική ισορροπία, μπορεί να δοθεί μία απλή θεωρητική σχέση για στον σχετικό αριθμό ατόμων ή μορίων σε έκαστη κβαντική κατάσταση. Παράδειγμα τέτοιου συστήματος περιγραφόμενο από το Νόμο του Μπόλτζμαν είναι Ατμοί νατρίου που θερμαίνονται σε λύχνο του Μπούνσεν οπότε εκπέμπεται η διάσημη γραμμή Ντε (Sodium D line) .

Εξάγεται στη Στατιστική Μηχανική η σχέση

για τον μέσο αριθμό  $N_i$  σε μία κβαντική κατάσταση στην οποία η ατομική ή μοριακή ενέργεια είναι  $\epsilon_i$ .

$$N_i = C \exp(-\epsilon_i/kT)$$

Αναφορά : Βλέπετε 5 ο Τόμο Φυσικής Μπέρκελεϋ και Travena (Stat. Mechanics)

Προκύπτει τότε

$$N = \sum_i N_i = C \sum_i \exp(-\epsilon_i/kT)$$

Απαλείφοντας το C μεταξύ των δύο ανωτέρω σχέσεων παίρνουμε

$$N_i = \frac{N \exp(-\epsilon_i/kT)}{\sum_i \exp(-\epsilon_i/kT)}$$

Σε ορισμένες περιπτώσεις έχουμε ωστόσο το φαινόμενο του “εκφυλισμού”, δηλαδή μία ομάδα από καταστάσεις να έχουν την ίδια ενέργεια. Ας πάρουμε έτσι όλες τις πολλαπλές καταστάσεις μαζί ώστε να μην έχουμε δύο διαφορετικές καταστάσεις με διαφορετικές ενέργειες. Ας απαριθμηθούν αυτές οι πολλαπλές καταστάσεις, και έστω η ενέργεια πολλαπλής κατάστασης με αριθμό κατάστασης  $\tau$  να είναι  $\epsilon_\tau$  και ο αριθμός των θεμελιωδών καταστάσεων είναι  $w_\tau$ . Ο αριθμός αυτός καλείται *στατιστικό βάρος* της κατάστασης. Έτσι, για τον αριθμό  $N_\tau$  θα έχουμε

$$N_\tau = C w_\tau \exp(-\epsilon_\tau/kT)$$

Ο τύπος αυτός δίνει την *συνάρτηση Μπόλτζμαν για κβαντικά συστήματα*.

#### Παράδειγμα της γραμμής D του νατρίου

Ας πάρουμε τις 2 ανώτερες στάθμες σαν μία μοναδική σύνθετη στάθμη. Όπως προκύπτει (ίδε Ρίχτμαιερ), αυτή η στάθμη έχει 6 θεμελιώδεις καταστάσεις, έτσι ώστε  $w=6$ , ενώ η κανονική στάθμη έχει  $w=2$ .

Οι δύο στάθμες έχουν απόσταση  $h\nu = 3.36 \times 10^{-12}$  erg. Βάζοντας έτσι, δείκτες 1 και 0, αντίστοιχα παίρνουμε για την φλόγα Μπούνσεν στους 1800 βαθμούς Κελσίου

$$N_1 = C 6 \exp(-\epsilon_1/kT) \quad \text{και} \quad N_0 = C 2 \exp(-\epsilon_0/kT)$$

$$\text{Άρα,} \quad N_1/N_0 = 3 \exp[-(\epsilon_1 - \epsilon_0)/kT] = \dots 2.3 \times 10^{-5}$$

Έτσι, μόνο ένα πολύ μικρό μέρος των ατόμων Νατρίου διεγείρονται κατά τον τρόπο αυτό σε δεδομένη χρονική περίοδο.

#### Σύνοψη των βασικών αποτελεσμάτων της θεωρίας

### α. Πιθανότητες μετάπτωσης και Μέσος χρόνος ζωής

Υπάρχει μία πιθανότητα που έχει ένα άτομο που βρίσκεται σε μία κατάσταση  $i$  να υποστεί αυθόρμητη μετάπτωση σε ένα διάστημα  $dt$  προς μία άλλη κατάσταση  $j$ , με εκπομπή φωτονίου ενέργειας  $E_i - E_j$  και συχνότητας  $(E_i - E_j)/h$ . Αυτή η πιθανότητα συμβολίζεται με  $A_{ij} dt$ . Αν έχουμε ένα πολύ μεγάλο δείγμα ιδίων ατόμων  $N$  που βρίσκονται στην κατάσταση  $i$ , τότε ανά δευτερόλεπτο (ή ανά μονάδα χρόνου), το πλήθος των ατόμων που θα μεταπέσουν στην κατάσταση  $j$  θα είναι  $N A_{ij}$ . Έτσι, αν  $N$  άτομα παραμένουν στον χρόνο  $t$  στην κατάσταση  $i$ , τότε κατά ένα χρονικό διάστημα  $dt$  θα φύγουν  $-dN$  από αυτήν την κατάσταση με αυθόρμητη μετάπτωση, και θα είναι

$$dN = -N \gamma dt \quad \gamma = \sum (j) a A_{ij}$$

Ολοκληρώνοντας,

$$N = N_0 e^{-\gamma t}$$

- μέσος χρόνος παραμονής ενός ατόμου στην κατάσταση  $i$  συμβολίζεται με  $\tau_n$ . Για τον προσδιορισμό του, ας θεωρήσουμε τον αριθμό των ατόμων  $N_0$  που μόλις έχουν εισέλθει σε αυτή την κατάσταση. Τότε σε κάθε  $dt$ , το πλήθος των ατόμων που θα φύγει από την κατάσταση αυτή μετά από παραμονή σε αυτήν επί χρόνο  $t$  θα είναι,  $N \gamma dt$ , και αντικαθιστώντας από την προηγούμενη εξίσωση το  $N$ ,

$$\tau_n = (1/N_0) \int_0^{\infty} t (N_0 e^{-\gamma t}) \gamma dt$$

$$= -t e^{-\gamma t} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-\gamma t} dt \quad (\text{ολοκλήρωση κατά μέρη})$$

Αλλά,  $t e^{-\gamma t} \rightarrow 0$ , καθώς  $t \rightarrow \infty$ , και

$$\int_0^{\infty} e^{-\gamma t} dt = 1/\gamma$$

Έτσι,

$$\tau_n = 1/\gamma = [\sum (j) a A_{ij}]^{-1}$$

Και η απορρόφηση (ευτυχώς) μπορεί να μελετηθεί με τους ίδιους συντελεστές. Αν  $\nu_{nj}$  είναι η συχνότητα ενός φωτονίου που εκπέμπεται κατά τη διάρκεια αυθόρμητης εκπομπής, και έστω ότι το άτομο βρίσκεται σε ένα “λουτρό” ισοτροπικής ακτινοβολίας φασματικής πυκνότητας  $u_{nj}$  στην περιοχή συχνοτήτων  $\nu_{nj}$ , δηλαδή υπάρχει  $u_{nj} d\nu$  έργια ανά κυβικό εκατοστό στην περιοχή συχνοτήτων  $d\nu$ . Τότε προκύπτει ότι κατά τη διάρκεια  $dt$  υπάρχει πιθανότητα  $B_{nj} u_{nj} dt$  ότι ένα άτομο θα μεταπηδήσει στην κατάσταση  $j$ , όπου



$$B_{nj} = \frac{A_{nj}}{8\pi h \nu_{nj}}$$

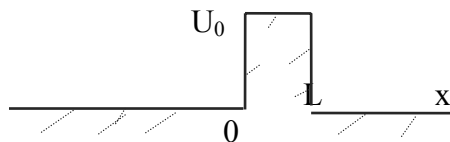
Αν  $E_j > E_i$ , τότε ένα κβάντο ακτινοβολούμενης ενέργειας εξαφανίζεται και η μετάπτωση αντιστοιχεί σε απορρόφηση. Στην αντίθετη περίπτωση, η ενέργεια  $h \nu_{nj}$  εκπέμπεται και η διαδικασία λέγεται “επαγόμενη εκπομπή”. Η τελευταία δυνατότητα υπάρχει και στην κλασική θεωρία. Η ολική πιθανότητα στην τελευταία περίπτωση είναι

$$(A_{nj} + B_{nj} u_{nj}) dt$$

**Πρόβλημα** Ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε ένα πηγάδι δυναμικού απείρου βάθους, εύρους 0.3 nm. Να βρείτε την κυματοσυνάρτηση της 4ης και της 6ης διεγερμένης κατάστασης. Πόση είναι η ενέργεια μετάπτωσης από την 6η διεγερμένη κατάσταση στην θεμελιώδη; Βρείτε το μήκος κύματος του αντιστοίχου φωτονίου. Αν η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου σε ένα τέτοιο δυναμικό είναι επαλληλία στάσιμων καταστάσεων των τριών πρώτων ενεργειακών σταθμών με ίσους συντελεστές πιθανότητας, τότε να γράψετε την χρονική εξάρτηση της κυματοσυνάρτησης.

Επίσης, να βρείτε την χρονική εξάρτηση της πυκνότητας πιθανότητας αν η κυματοσυνάρτηση είναι επαλληλία των ιδιοσυναρτήσεων δύο πρώτων ενεργειακών σταθμών με ίσο συντελεστή αναλογίας.

**Στις εφαρμογές** τις εξίσωσης του Σροντ. μπορείτε να δείτε και το κβαντομηχανικό φαινόμενο σύρραγας, όπως φαίνεται στο Σχήμα.



Αν ένα σωματίδιο με ενέργεια  $E < U_0$ , ενώ ταυτόχρονα θέλουμε να δούμε την πιθανότητα να διεισδύσει εξ αριστερών προς τα δεξιά, τότε αυτό προσδιορίζεται με τον συντελεστή διέλευσης, δηλαδή

$T \equiv |\psi_{\gamma}|^2 / |\psi_{\alpha}|^2$ , όπου  $\alpha$  αντιστοιχεί στην κυματοσυνάρτηση αριστερά και  $\gamma$  στα δεξιά του φραγμού.

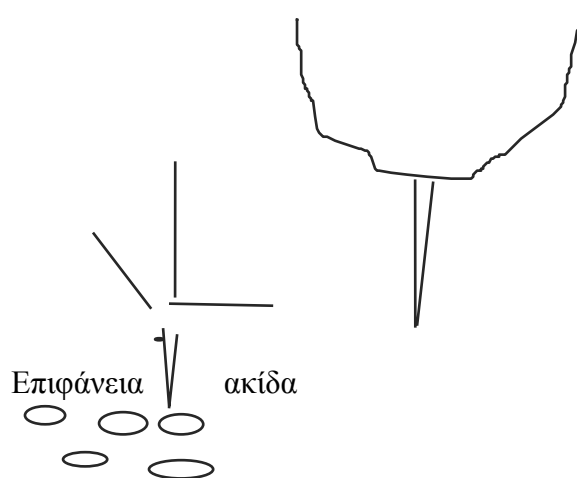
Προκύπτει, μετά πολλές πράξεις

$$T = A e^{-2KL}, \quad A = 16 \frac{E}{U_0} \left( 1 - \frac{E}{U_0} \right) \quad (\Sigma 1) \quad K = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}$$

Βλέπουμε ότι η πιθανότητα ελαττώνεται ταχύτατα με τη αύξηση του πάχους του φράγματος. Επίσης, θα μικραίνει αρκετά όσο η διαφορά ενέργειας  $U_0 - E$  είναι μεγαλύτερη.

Το φαινόμενο σήραγγας που είδαμε παραπάνω βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της φυσικής, ηλεκτρονικής και ιατρικής.

A) Δίοδος Σήραγγας, β) Επαφή Josephson, γ) Σαρωτικό μικροσκόπιο σήραγγας.



Η ακίδα σαρώνει κατά την μορφολογία της επιφάνειας. Το νέφος των ηλεκτρονίων δημιουργεί μια πυκνότητα πιθανότητας και άρα ένα ρεύμα που μεταβάλλεται με την μορφολογία. Η ακίδα φέρεται πολύ κοντά (1 nm) στη επιφάνεια. Όπως φαίνεται και από την εξίσωση, η πιθανότητα διέλευσης, και άρα και το ρεύμα σήραγγας, εξαρτάται κατά κρίσιμο τρόπο από το πλάτος του φράγματος (την απόσταση μεταξύ της επιφάνειας και το άκρο της ακίδας). Η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια κατά μήκος μίας ευθείας, και το ύψος της μεταβάλλεται ώστε να διατηρείται σταθερό το ρεύμα. Η θέση της ακίδας καταγράφεται και τελικώς προκύπτει το “προφίλ” της επιφάνειας με μεγάλη ακρίβεια της τάξης μεγέθους ατόμων.!

**Ερώτηση** Πως θα γίνονταν η αντικραδασμική στήριξη της ακίδας και του δείγματος ώστε να μην έχουμε εξωτερικούς θορύβους στις λεπτές αυτές κινήσεις?

## Εφαρμογή Εκπομπή σωματιδίων άλφα από πυρήνες

### Απαγορευτική αρχή του Pauli:

Το ηλεκτρόνιο περιγράφεται από αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση. Ας τα δούμε αυτά αναλυτικά

Ο κβαντικός αριθμός της ιδιοστροφορμής του σπιν έχει δύο τιμές,  $m_s = +1/2$ , και  $-1/2$ . Αν τώρα, έχουμε δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο άτομο, είναι δυνατόν να βρίσκονται αυτά στην ίδια ιδιοκατάσταση; Η εξίσωση Schrodinger δεν δίνει από μόνη της την απάντηση. Αυτή δόθηκε το 1925 από τον Wolfgang Pauli. Ο τελευταίος διατύπωσε την υπόθεση, βασιζόμενος σε πειραματικά δεδομένα ότι, *Δεν επιτρέπεται σε ένα άτομο να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια με ταυτόσημες τιμές για το σύνολο των κβαντικών αριθμών τους, δηλαδή των  $(n, l, m_l, m_s)$ .*

Η συνολική κυματοσυνάρτηση ενός συστήματος δύο ηλεκτρονίων θα μπορούσε να γραφεί, αν αμελήσουμε την αλληλεπίδραση των δύο ηλεκτρονίων ως γινόμενο των δύο κυματοσυναρτήσεων. Εκαστη κυματοσυνάρτηση θα εξαρτάται από το διάνυσμα θέσης και το σπιν. Έτσι, γράφουμε

$$\Psi = \Psi_{\alpha}(1) \Psi_{\beta}(2)$$

όπου τα  $\alpha$  και  $\beta$  αναφέρονται στα σύνολα των κβαντικών αριθμών και το (1) και (2) υποδεικνύουν τις συντεταγμένες του σωματιδίου 1 και 2 αντίστοιχα. Ωστόσο, είναι δυνατόν να εναλλάξουμε τα δύο σωματίδια ώστε το υπ αριθμό 1 να πάρει το σύνολο των κβαντικών αριθμών  $\beta$  να πάρει το σύνολο των κβαντικών αριθμών  $\alpha$ , και αντιστρόφως. Επειδή τα δύο σωματίδια είναι πανομοιότυπα, η αλλαγή αυτή δεν θα πρέπει να έχει επίπτωση στα παρατηρήσιμα μεγέθη, όπως είναι η πυκνότητα πιθανότητας. Προκύπτει όμως ότι αυτή, εκφραζόμενη ως

$$\Psi_{\Gamma}^* \Psi_{\Gamma} = \Psi_{\alpha}^*(1) \Psi_{\beta}^*(2) \Psi_{\alpha}(1) \Psi_{\beta}(2)$$

δεν είναι αναλλοίωτοι στην εναλλαγή των δύο ηλεκτρονίων, και άρα δεν περιγράφει ορθά το σύστημα.

Το σύστημα μπορεί να περιγραφεί με “αντισυμμετρική συνάρτηση”, όπως η

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\alpha}(1) \Psi_{\beta}(2) - \Psi_{\beta}(1) \Psi_{\alpha}(2)]$$

Πράγματι, από αυτήν την έκφραση προκύπτει ότι η πιθανότητα τα δύο ηλεκτρόνια να βρίσκονται στην ίδια κβαντική κατάσταση είναι μηδέν! Αυτό προκύπτει βάζοντας  $\alpha=\beta$ . Δηλαδή βρίσκουμε πιθανότητα μηδέν, σύμφωνη με την απαγορευτική αρχή του Πάουλι. Αντίθετα, δεν προκύπτει το ίδιο με συμμετρική κυματοσυνάρτηση. Αντίθετα, όπως δείχνει το πείραμα, τα φωτόνια, μεσόνια, συστήματα από άτομα ηλίου κλπ πρέπει να περιγράφονται από συμμετρικές κυματοσυναρτήσεις.

### Ασκήσεις

1) Επαληθεύστε ότι η  $\Phi(\varphi) = \exp(i m \varphi)$ , είναι λύση της εξίσωσης

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi$$

Μετά τη λύση, ας βάλουμε και τις συνοριακές συνθήκες. Αυτές λένε ότι η πυκνότητα πιθανότητας πρέπει να είναι συνεχής, άρα  $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$ .

Τότε προκύπτει ότι  $m = m_z = 0, +1, +2, +3,$

Αργότερα μπορεί να φανεί ότι το  $m_z$  έχει κάποιους περιορισμούς στη μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει αυτό εξαρτώνται από το μέτρο της τροχιακής στροφορμής

(που περιγράφεται από έναν αντίστοιχο τελεστή,  $\hat{L}^2$ ),

### **Παρατηρήσεις της ύλης κοντά σε ατομικό επίπεδο**

**Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο σάρωσης (ίδτε και στην αναφορά**

**<http://www.thebritishmuseum.ac.uk/science/text/techniques/sr-tech-sem-t.html>**)

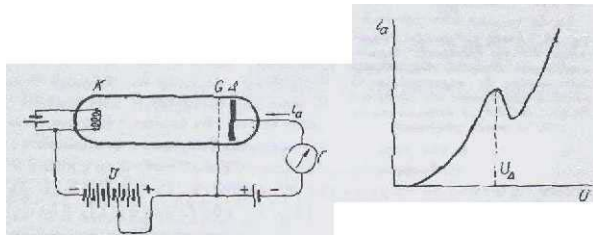
## **Εξαγωγή του Τύπου του Πλανκ από τον Αϊνστάιν- Συντελεστές A και B του Αϊνστάιν .**

Το θέμα αυτό καλύπτεται ικανοποιητικά από το βιβλίο των Haken-Wolf, Atomic and Quantum Physics. Παραθέτουμε εδώ εν συντομία την προσέγγιση των σε αυτό το θέμα.

Ας θεωρήσουμε ένα ατομικό σύστημα με δύο επιτρεπόμενες, για απλότητα, ενεργειακές στάθμες,  $E_1$  και  $E_2$ . Το «άτομο» αυτό αλληλεπιδρά, σύμφωνα με τον Αϊνστάιν, με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με τρεις τρόπους :

- *Απορρόφηση* ενός κβάντου φωτός που μεταφέρει το άτομο από την ενεργειακή κατάσταση  $E_1$  στην  $E_2$ . Στην διεργασία αυτή, απομακρύνεται από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ένα κβάντο ενέργειας  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ .
- *Εκπομπή* ακτινοβολίας που συμβαίνει *αυθόρμητα*, κατά την οποία εκπέμπεται ένα κβάντο ενέργειας ίσης με την διαφορά των ενεργειακών σταθμών, δηλαδή  $\Delta E$ , και αυτή η ενέργεια προστίθεται στο πεδίο ακτινοβολίας
- Ακριβώς όπως τα κβάντα απορροφούνται από το άτομο, μπορεί ένα από τα κβάντα να *επάγει εκπομπή* από το άτομο όταν αυτό είναι στην ανώτερη ενεργειακή στάθμη  $E_2$ . Για να συμβεί αυτό, είναι απαραίτητη η ύπαρξη πρωτογενών κβάντων φωτός (αντίστοιχης ενέργειας) στο πεδίο ακτινοβολίας.

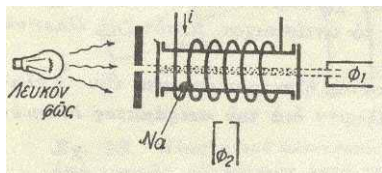
## **Φαινόμενα Απορρόφησης δια κρούσεως Σχήμα..**



Σχήμα Kef1\_fig1\_1.

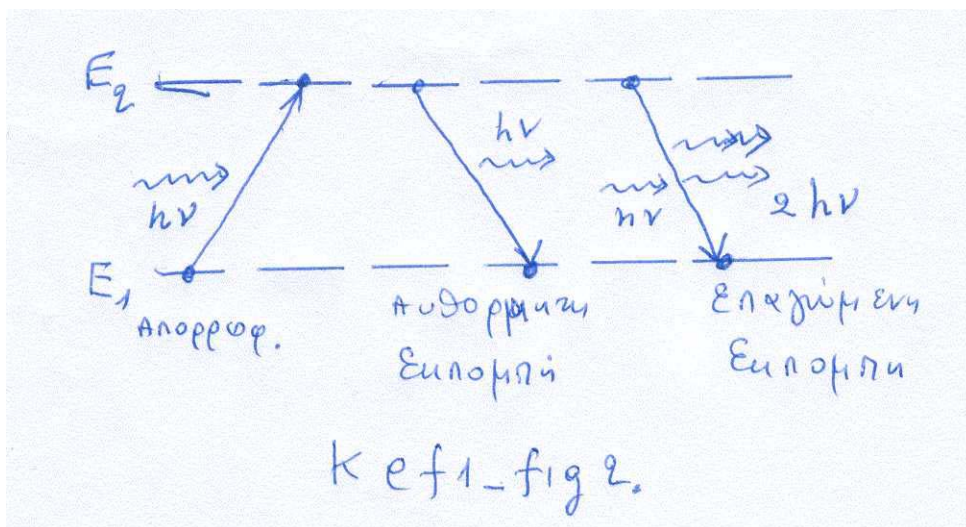
Εχουμε όμως και τα φαινόμενα διέγερσης λόγω απορρόφησης όπως φαίνεται στο Σχήμα Kef1\_fig1\_1,

Σχήμα...



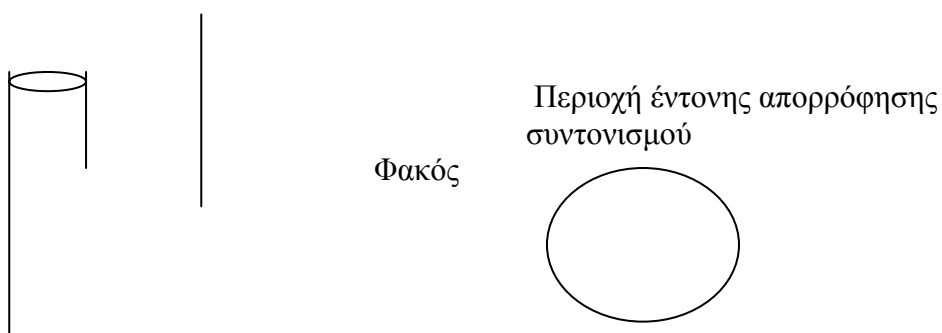
Kef1\_fig1\_2

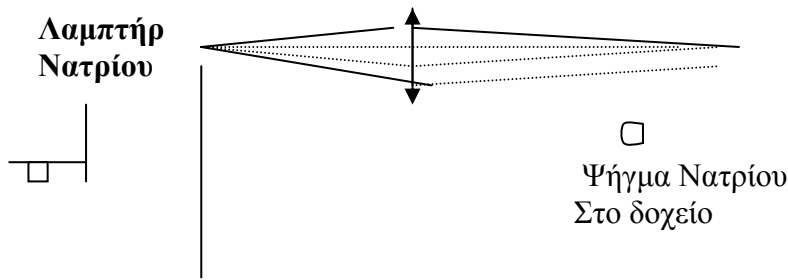
Οι τρεις διαδικασίες αυτές φαίνονται παραστατικά στο Σχ.. Kef1\_fig2.



Σχήμα Kef1\_fig2.

Τέλος έχουμε και τα φαινόμενα φθορισμού και φθορισμού συντονισμού, όπως εικονίζονται στο Σχήμα. Kef1\_fig3.





. Kef1\_fig3

Το φαινόμενο της απορρόφησης, και ειδικότερα το φθορισμού συντονισμού παρουσιάζει πολύ μεγάλο θεωρητικό και πρακτικό ενδιαφέρον. Το τελευταίο φαινόμενο περιγράφεται με λεπτομέρειες στο βιβλίο του Heitler, “Quantum Theory of

Radiation” σελίδες 196-204 εκδόσεις Dover, Στην περίπτωση διέγερσης με μία αιχμηρή φασματική γραμμή, το αποτέλεσμα εκφράζεται από την ποσότητα,  $\Gamma(E_0)$ ,

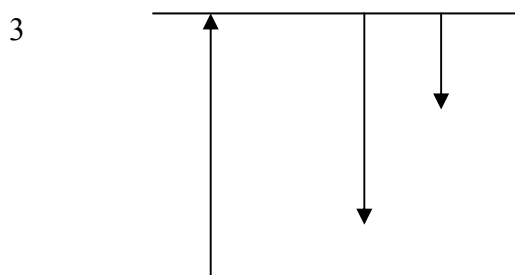
$$\Gamma(E_0) = \frac{\gamma}{k_1 e c} \frac{|H(k_1)|^2 \bar{I}_0}{(k_1 - k_0)^2 + \hbar^2 \gamma^2 / 4}$$

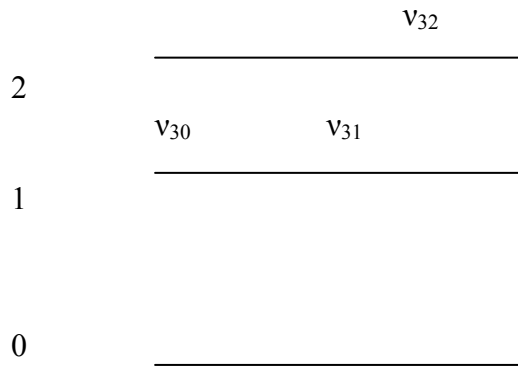
Η σχέση αυτή είναι η ολική πιθανότητα για φθορισμό συντονισμού ανά μονάδα χρόνου. Το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί και στην περίπτωση της διέγερσης από μία συνεχή κατανομή της συχνότητας της προσπίπτουσας στο άτομο ακτινοβολίας. Παρουσιάζουμε μόνο το συμπέρασμα της ανάλυσης του Heitler (σελ. 203):

*Ο φθορισμός συντονισμού παριστάνει μία μοναχική σύμφωνη διαδικασία αν το άτομο δεν αλλοιώνει την κατάστασή του κατά τη διαδικασία. Σε διέγερση από αιχμηρή γραμμή, η εκπεμπόμενη γραμμή έχει την ίδια αιχμηρότητα όπως η προσπίπτουσα. Η ενέργεια του ατόμου δεν προσδιορίζεται από τη διαδικασία αυτή. Αντίθετα, μόνο (με κάποια ανελαστική διαδικασία) προσδιορίζεται η κβαντική κατάσταση ενός ατόμου, η διαδικασία αυτή συμπεριφέρεται σαν μία ανεξάρτητη απορρόφηση και εκπομπή ενός κβάντου φωτός. Η εκπεμπόμενη γραμμή έχει τότε το φυσικό εύρος.*

Κατά τον φθορισμό, ένα άτομο διεγερόμενο με μία ορισμένη συχνότητα, επανεκπέμπει μία συχνότητα μικρότερη. Η διέγερση του μπορεί να γίνει με την απορρόφηση ενός φωτονίου συχνότητας  $\nu_{30}$ , και ο φθορισμός με την εκπομπή συχνότητας  $\nu_{31}$ , ή  $\nu_{32}$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα **Kef1\_fig4**.

Σχήμα...





#### Kef1\_fig4

Για την εξαγωγή του τύπου του Πλανκ, θεωρούμε, σύμφωνα με την μέθοδο που ακολούθησε ο Αινστάιν ένα σύστημα από  $N$  άτομα. Θεωρούμε ότι στις στάθμες  $E_1$  και  $E_2$  υπάρχουν  $N_1$  και  $N_2$  άτομα, αντίστοιχα, και ότι το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το περιβάλλον του. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων και του πεδίου ακτινοβολίας επιτρέπονται μόνο μέσω της ανταλλαγής διάκριτων κβάντα ενέργειας  $\Delta E = h\nu = E_2 - E_1$ .

Έτσι, έχουμε τον εξής ισολογισμό τους πληθυσμούς:

-Κατά την απορρόφηση από 1 στο 2, ο αριθμός των διεργασιών σε χρόνο  $dt$  είναι ανάλογος του βαθμού κατάληψης  $N_1$ , και της ενεργειακής πυκνότητας ακτινοβολίας  $u(\nu)$ :

$$dN_{12} = B_{12} u(\nu) N_1 dt \quad (1)$$

όπου η σταθερά αναλογίας  $B_{12}$  είναι γνωστή ως ο συντελεστής Αινστάιν, και αποτελεί μέτρο της πιθανότητας μετάπτωσης ανά μονάδα χρόνου και πυκνότητας ακτινοβολίας. Αντίστοιχα, οι μεταπτώσεις από τη στάθμη 2 στην 1, προκύπτουν από δύο συνιστώσες διαδικασίες όπως αναφέραμε πιο πάνω, και ποσοτικά περιγράφονται ως

$$dN_{21}' = A_{21} N_2 dt \quad (2)$$

δηλαδή ο ρυθμός αυθόρμητων μεταπτώσεων, όπου το  $A_{21}$  είναι ο συντελεστής του Αινστάιν που εκφράζει την πιθανότητα αυθόρμητης μετάπτωσης ανά μονάδα χρόνου. (Βλέπουμε ότι ο ρυθμός μεταπτώσεων δεν εξαρτάται από το  $u(\nu)$ ),

και

$$dN_{21}'' = B_{21} u(\nu) N_2 dt \quad (3)$$

όπου ο συντελεστής  $B_{21}$  είναι ο τρίτος εκ των συντελεστών του Αινστάιν που εκφράζει την πιθανότητα επαγομένης μετάπτωσης ανά μονάδα χρόνου και πυκνότητας ακτινοβολίας.

Στην κατάσταση ισορροπίας, θα ισχύει.

$$dN_{12} = dN_{21}' + dN_{21}'' \quad (4)$$



και συνεπώς, λόγω των (1), (2) και (3)

$$N_2 / N_1 = \frac{B_{12} u(\nu)}{A_{21} + B_{21} u(\nu)} \quad (5)$$

Επειδή το σύστημα είναι σε θερμική ισορροπία,

$$N_2 / N_1 = \exp(-E_2 / kT) / \exp(-E_1 / kT) \quad (6)$$

Και από αυτές τις σχέσεις προκύπτει

$$\frac{B_{12} u(\nu)}{A_{21} + B_{21} u(\nu)} = \exp(-E_2 / kT) / \exp(-E_1 / kT) \quad (7)$$

και

$$u(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} e^{h\nu/kT} - B_{21}} \quad (5)$$

Στην οριακή περίπτωση όπου  $T \rightarrow \infty$ , ο παρονομαστής στην Εξ. (7) τείνει στο μηδέν, και άρα

$$B_{12} = B_{21}$$

και

$$u(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} (e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (8)$$

Μετά από κάποιες περαιτέρω πράξεις προκύπτει,  $A_{21} / B_{12} = (8\pi h\nu^3) / c^3$ , και τελικά

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{(e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (9)$$

### Κλασικοί ταλαντωτές

Στην περίπτωση αυτή επανεξετάζουμε την συμπεριφορά φορτίων που είναι δέσμια λόγω εσωτερικών δυνάμεων σε ακλόνητες θέσεις, όπως είναι τα θετικά και αρνητικά ιόντα σε μία διάταξη κρυσταλλικού πλέγματος. Η κλασική φυσική κατενόησε τη

δομή ατόμων, μορίων, και κρυστάλλων με τη βοήθεια «περίπου ελαστικών δυνάμεων». Στην περίπτωση ταλαντώσεων αυτού του είδους μπορούμε να έχουμε και *απόσβεση*, δηλαδή έναν όρο της μορφής  $R\dot{x}$ , για να λάβουμε υπόψη την μεταφορά ενέργειας, αφού αλλιώς δεν θα ήταν δυνατή η εκπομπή ακτινοβολίας. Η εξίσωση κίνησης των φορτίων στη περίπτωση της απουσίας διεγείρουσας δύναμης είναι

$$M \ddot{x} + R \dot{x} + G x = 0$$

Η ολοκλήρωση δίνει αρμονική ταλάντωση με πλάτος ελαττώνόμενο με το χρόνο. Ως γνωστό, ο χρόνος  $\tau$ , εντός του οποίου το πλάτος ελαττώνεται στο  $1/e$  της αρχικής τιμής δίνεται από,  $\tau = 1/\gamma = M/R$ . Ο παράγοντας ποιότητας  $Q$  δίνεται από

$$Q = 2\pi \frac{\text{Αποθηκευμένη ενέργεια στον ταλαντωτή}}{\text{Ενέργεια δαπανώμενη ανά περίοδο}}$$

Αποδεικνύεται ότι

Αν το ημι-εύρος της καμπύλης συντονισμού είναι  $\Delta\nu_h$ , τότε

$$Q = 2\pi\nu_0\tau = \nu_0 / \Delta\nu_h$$

Εκαστο ακτινοβολόν άτομο, αν βρίσκεται απομονωμένο, έχει ένα τυπικό εύρος γραμμής γύρω στα  $10^{-4}$  Ανσγκστρομ όταν  $\lambda = 10^4$  Ανσγκστρομ. Μόνο υπό συνθήκες ισχυρής σύζευξης μεταξύ γειτονικών ατόμων, όπως σε ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής πίεσης ή σε ακτινοβολούνται στερεά, που οι μεμονωμένοι ταλαντωτές χάνουν την ταυτότητά τους και «συγκολλούνται σε ένα συνεχές μέσο». Σε αυτό, οι ταλαντωτές του «συνεχούς» έχουν παραστατικά το ακόλουθο διάγραμμα απόκρισης

Σχήμα Kef1\_fig4a Συχνότητα συντονισμού διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ ατόμων

Στη συνέχεια, μπορούμε να εξετάσουμε τη εκπομπή φωτός από δίπολα με απόσβεση. Προκύπτει τότε η σχέση για τη σταθερά  $\gamma_0$

$$\gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2}{M c \lambda_0^2} \quad (\text{Σχέση 3.19}) \text{ του Carbyny}$$

Και τελικά,  $\Delta\lambda_h = (4/3)\gamma_0 = 1.18 \times 10^{-4}$  Angstrom,

Μπορούμε τώρα να δούμε την κλασσική προσέγγιση της απορρόφησης.

## Επίδραση της Κίνησης του Πυρήνα

Η φασματοσκοπικά μετρούμενη ποσότητα της σταθεράς  $R_H$ , διαφέρει από την θεωρητική τιμή που προβλέπει το μοντέλο του Μπορ κατά περίπου  $60 \text{ cm}^{-1}$ . Αυτό οφείλεται κυρίως στην επίδραση της κίνησης του πυρήνα. Αν θεωρήσουμε σαν  $r$  την απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα, και  $m$  την «αναλλοίωτη μάζα» του,  $\mu$ ,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

τότε, η τιμή του  $R$ ,  $R_\infty$ , για απείρου βάρους πυρήνα, και η αντίστοιχη,  $R_H$ , συνδέονται με

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1 + m_0/M}$$

Μιονικό – άτομο – Ατομα Rydberg

Οι διορθώσεις για Δευτέριο, και Τρίτιο είναι

Ατομο	H( <sup>1</sup> H)	D( <sup>2</sup> H)	T( <sup>3</sup> H)	He <sup>+</sup>	Li <sup>2+</sup>
A	1	2	3	4	7
-ΔΕ • 10 <sup>4</sup> /E	5.45	2.75	1.82	1.36	0.78
-ΔΕ/E %	0.0545	0.0275	0.0182	0.0136	0.0078

Παρατηρούμε ότι οι ενεργειακές διορθώσεις ελαττώνονται σημαντικά όσο αυξάνει η μάζα του πυρήνα, πράγμα που αναμένεται από τον ορισμό της «αναλλοίωτου μάζας». Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα ισότοπα του υδρογόνου έχουν αρκετά διαφορετικά μήκη κύματος της σειράς Μπάλμερ σε σχέση με το μονο-ισοτοπικό υδρογόνο. Το φυσικό υδρογόνο περιέχει κατά ένα μικρό ποσοστό και ισότοπα αυτού. Έτσι, αυτά μπορεί να ανιχνευτούν από τα φάσματα υψηλής διακριτικής ικανότητας. Έτσι, το 1931, ο *Urey* ανακάλυψε φασματικές γραμμές, οι οποίες σύμφωνα με τον αντίστοιχο αριθμό των Rydberg, ανήκαν στο Δευτέριο (D).

## Τα φάσματα των Υδρογονοειδών ατόμων

Απλούστερη περίπτωση υδρογονοειδούς ατόμου είναι το απλά ιονισμένο άτομο του ηλίου. Επονται τα  $Li^{2+}$ ,  $Be^{3+}$  κ.α. Για το  $He^+$ , οι αστρονόμοι βρήκαν την σειρά Fowler,

$$\bar{\nu}_F = 4R_{He} \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Οι φασματικές γραμμές του ηλίου, απλά ιονισμένου, που αντιστοιχούν στη σειρά Μπάλμερ του υδρογόνου, λέγονται γραμμές Πίκερινγ. Τα δύο σύνολα τιμών μηκών κύματος είναι

He <sup>+</sup> λαμδα σε Αγγστρομ	H λαμδα σε Αγγστρομ
6560.1	6562.6 (H <sub>α</sub> )

5411.6	
4859.3	4861.3 (H <sub>β</sub> )
4561.6	
4338.7	4340.5 (H <sub>γ</sub> )
4199.9	
4100.0	4101.7 (H <sub>δ</sub> )

### Τα φάσματα των Αλκαλικών Ατόμων

Ιστορικά, τα φάσματα αυτά παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά από τους Kayser και Runge το 1890, αλλά και σχεδόν ταυτόχρονα από τον Rydberg (1890). Η σειρά αυτή των φασματικών γραμμών φαίνεται να προκύπτει ως εξής : Ένα ηλεκτρόνιο, που ονομάζεται ακτινοβολούν ηλεκτρόνιο, κινείται στο πεδίο γύρω από τον πυρήνα και τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια, και προκαλεί το φάσμα με την ακτινοβολία του. Η άποψη αυτή δικαιολογείται από το γεγονός ότι στα αλκάλια, σύμφωνα με το πείραμα, ένα ηλεκτρόνιο είναι πολύ χαλαρότερα δέσιμο παρά τα υπόλοιπα, και γιαυτό είναι κυρίως υπεύθυνο για την χημική συμπεριφορά του ατόμου του αντίστοιχου αλκαλίου. Από την άλλη πλευρά, τα υπόλοιπα Z-1 ηλεκτρόνια σχηματίζουν τους λεγόμενους κλειστούς φλοιούς, γύρω από τους οποίους το απομονωμένο ηλεκτρόνιο, δηλαδή το ακτινοβολούν, περιστρέφεται. Το πεδίο στο οποίο περιστρέφεται το ηλεκτρόνιο είναι κεντρικά συμμετρικό, και έτσι το πεδίο εξαρτάται μόνο από την απόσταση από τον πυρήνα. Το πεδίο Κουλόμπ «θωρακίζεται» από τα υπόλοιπα Z-1 ηλεκτρόνια, και αυτές οι αποκλίσεις από το πεδίο Κουλόμπ είναι εκείνες που προκαλούν τη διαφορά, στο φάσμα των αλκαλίων, από το αντίστοιχο του υδρογόνου.

Το ακτινοβολούν ηλεκτρόνιο κινείται, γενικώς, σε μία έλλειψη που εκτελεί μετάπτωση. Η κανονική έλλειψη εκτελείται σε μορφή τροχιάς σε αμιγές πεδίο Κουλόμπ. Κάθε απόκλιση από αυτό προσδιορίζομενη από την μεταβλητότητα της μάζας του ατόμου του υδρογόνου, συνεπάγεται «μετάπτωση». Κβαντίζουμε αυτή την κίνηση όπως και στην περίπτωση υδρογόνου, και έτσι παίρνουμε τους κβαντικούς αριθμούς n και l. Οι φασματικοί όροι, μετά γενική συμφωνία που χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα, συμβολίζονται με έναν αριθμό και ένα γράμμα. Ο αριθμός δίνει το n, ενώ το γράμμα αντιστοιχεί στον αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό k, με τον ακόλουθο συμβολισμό

$$k=1 \ 2 \ 3 \ 4 \ \dots$$

$$s \ p \ d \ f \ \dots$$

Έτσι, το 4d συμβολίζει όρο με n=4, k=3. Επειδή η μεταπτωτική κίνηση είναι καθαρά περιοδική, η αρχή της αντιστοιχίας οδηγεί στο ότι  $\Delta k = \pm 1$ . Οι μόνες μεταπτώσεις που συμβαίνουν είναι, συνεπώς, εκείνες από όρο s σε όρο p, από όρο p σε όρο d, κλπ. Για να διακρίνονται από άλλες, οι πλέον σπουδαίες φασματικές γραμμές του Νατρίου έχουν πάρει τα εξής ονόματα:

$$np \rightarrow n_0s \ (\text{κύρια σειρά})$$

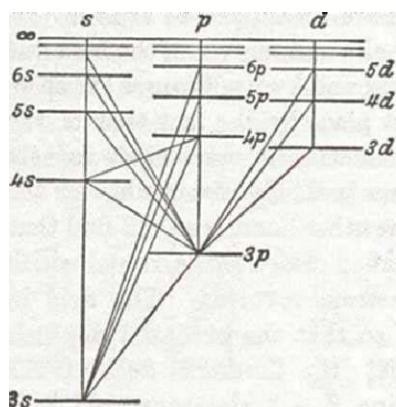
$$ns \rightarrow n_0p \ (\text{αιχμηρή σειρά})$$

$$nd \rightarrow n_0p \ (\text{διάχυτη σειρά})$$

$$nf \rightarrow n_0d \ (\text{θεμελιώδης σειρά})$$

Εδώ, n<sub>0</sub> υποδηλώνει τον κβαντικό αριθμό χαμηλότερης ενέργειας. Το διάγραμμα φασματικών όρων του Νατρίου φαίνεται στο Σχήμα Kef1\_fig1e.

Kefl\_fig1e.



**Σχήμα** Kefl\_fig1e. Διάγραμμα φασματικών όρων ατόμου Νατρίου.

Οι πλάγιες γραμμές υποδηλώνουν επιτρεπόμενες μεταπτώσεις. Με τη βοήθεια του σχηματισμού αυτών των όρων, που βασίζονται στη θεωρία, κατάφεραν οι φασματοσκόποι να φέρουν κάποια τάξη στο χάος των φασματικών γραμμών που προέκυψαν πειραματικά.

Ας δούμε, σαν εφαρμογή της θεωρίας του Μπορ, την προέλευση των φασμάτων ακτίνων X (Barkla, 1908). Υπάρχει μία ομοιότητα στην εμφάνιση των ακτίνων X σε όλα τα διάφορα άτομα, ενώ τα οπτικά φάσματα των διαφορετικών ατόμων έχουν αρκετές διαφορές μεταξύ των. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ακτίνες -X οφείλονται σε μεταπτώσεις στο εσωτερικό του ατόμου, ενώ στα οπτικά φάσματα, (όπως συμβαίνει και με την χημική συμπεριφορά) η εξωτερική περιοχή των ατόμων παίζει σημαντικό ρόλο.

Οι φασματικές γραμμές που προκύπτουν πειραματικά συμβολίζονται με  $K_\alpha, K_\beta, \dots$ , με  $L_\alpha, L_\beta, \dots$ , με  $M_\alpha, M_\beta, \dots$ , μπορούν να διαταχθούν σε σύστημα όρων, αν κάνουμε χρήση των σχέσεων διαφορών:

$$K_\beta = K_\alpha + L_\alpha$$

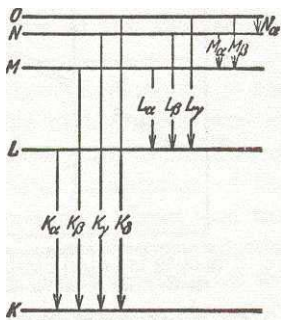
$$K_\gamma = K_\alpha + L_\beta = K_\beta + M_\alpha$$

Που αντιστοιχούν στους συνδυαστικούς κανόνες του Ritz. Οι σχέσεις αυτές έχουν ελεγχθεί πειραματικά με εξαιρετικά μεγάλη ακρίβεια.

Η ερμηνεία των φασμάτων ακτίνων-X έγινε το 1917 από τον Kossel. Π.χ. η διέγερση της γραμμής-K, σύμφωνα με τον Kossel, γίνεται ως εξής: Με κάποια διαδικασία, π.χ. με σύγκρουση ή απορρόφηση φωτός, ένα ηλεκτρόνιο εκτινάσσεται από τον φλοιό K. Για να γίνει αυτό, απαιτείται ένα ορισμένο ελάχιστο ενέργειας. Όλες οι ενέργειες που υπερβαίνουν αυτό το ελάχιστο, μπορούν να απορροφηθούν. Για το λόγο αυτό, βρίσκουμε μία αιχμηρή ακμή στην απορρόφηση. Μήκη κύματος μικρότερα από εκείνα της ακμής απορροφούνται. Γραμμές απορρόφησης σαν εκείνες που παρατηρούνται στην ορατή περιοχή, δεν βρίσκονται στην περιοχή ακτίνων-X.

Αν τώρα, με την πιο πάνω διαδικασία, έχει δημιουργηθεί ένα «κενό» ηλεκτρονίου στη στοιβάδα K, είναι δυνατόν να γίνει μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από τους φλοιούς L ή M, με εκπομπή φωτονίου (βλέπε σχήμα Kefl\_fig1f).

Kefl\_fig1f



Σχήμα Kefl\_fig1f

Με τον τρόπο αυτόν εμφανίζονται στο φάσμα εκπομπής οι γραμμές  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $K_\gamma$ , ... Αντίστοιχα αποτελέσματα ακτίνων-Χ προκύπτουν για εκείνες που προκύπτουν μετά την εκδίωξη ηλεκτρονίων από τη στοιβάδα L.

Από μετρήσεις του Moseley (1913) προέκυψε πως οι συχνότητες των γραμμών  $K_\alpha$  για τα διάφορα στοιχεία ακολουθούν τον εξής νόμο

## Πείραμα Φρανκ-Χερτζ

(ίδτετε <http://www.uoregon.edu/~jlong/fa00/237/spectroscopy/Spectroscopy.pdf>)

## Κεφαலைο 1 , Βιβλιογραφία

### Michelson's original measurement

- Michelson A. A., Pease F. G., 1921, ApJ, 53, 249
  - The original intensity interferometer measurement
  - Hanbury Brown R., Twiss R. Q., 1958, Proc. R. Soc., A248, 222
- The Narrabri intensity interferometer
- Hanbury Brown R., Davis J., Allen L. R., 1967, MNRAS, 137, 375
- Intensity interferometer results
- Hanbury Brown R., Davis J., Allen L. R., 1974, MNRAS, 167, 121

The prototype interferometer

Davis J., Tango W. J., 1985, PASA, 6, 34

[http://www.cus.cam.ac.uk/~rnt20/interferometry/ast\\_opt\\_int/page1.html](http://www.cus.cam.ac.uk/~rnt20/interferometry/ast_opt_int/page1.html)

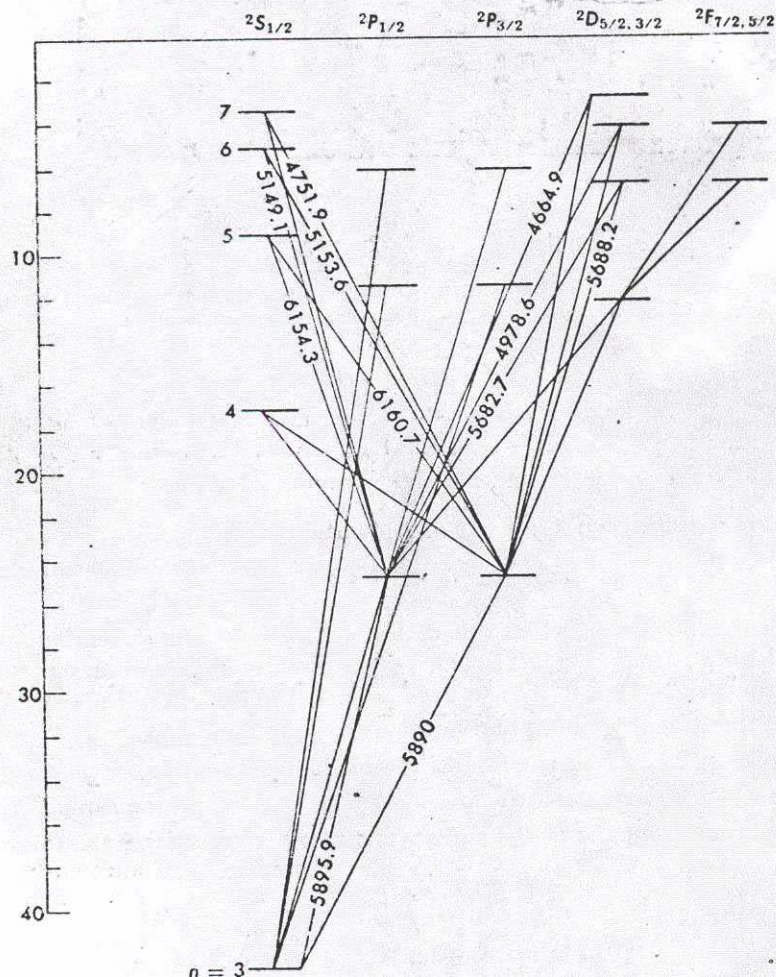
[http://www.cus.cam.ac.uk/~rnt20/interferometry/ast\\_opt\\_int/page2.html](http://www.cus.cam.ac.uk/~rnt20/interferometry/ast_opt_int/page2.html)

### 3.1 Τα φάσματα των αλκαλίων

Στην περίπτωση αυτή, το ακτινοβολών ηλεκτρόνιο κινείται σε μία έλλειψη η οποία κάνει μια μεταπτωτική κίνηση διότι το «προασπιζόμενο δυναμικό» έχει κάποιες ελαφρές αποκλίσεις από ένα καθαρό δυναμικό Κουλόμπ. Σε όχι τόσο καλή διακριτική ικανότητα, οι φασματικοί όροι των αλκαλίων φαίνονται στο διάγραμμα

Kef1\_fig6

Green	5682.7–5688.2 Å
	5149.1–5153.6 Å
	4978.6–4982.9 Å
Blue	4748.0–4751.9 Å
	4664.9–4668.6 Å
Blue-Violet	4494.3–4497.7 Å



Σχήμα Kefl\_fig6

Επειδή οι κυματοσυναρτήσεις του ατόμου του υδρογόνου είναι αναλυτικά γνωστές, η λεπτή υφή μπορεί να υπολογιστεί.

Χρησιμοποιούμε τη μη σχετικιστική εξίσωση Σρόντινγκερ για το άτομο του Η

$$V_{l,s} = \left( \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m_0^2} \right) \cdot (1/r^3) (\vec{s} \cdot \vec{l})$$

(Σχέση Α)

, που μας δίνει τις ενεργειακές στάθμες  $E_{n,l}$ . Για το άτομο του Η, τόσο η σχετικιστική διόρθωση όσο και εκείνη που οφείλεται στην αλληλεπίδραση λεπτής υφής είναι μικρές σε σύγκριση με τις ενέργειες  $E_{n,l}$ , αλλά οι δύο τους είναι συγκρίσιμες σε μέγεθος. **Δυστυχώς η ακριβής απόδειξη αυτής της σχέσης**



$$E_{FS} = - \left( E_n \alpha^2 / n \right) \left( 1 / j + 1 / 2 - 3 / 4 n \right)$$

μπορεί να γίνει μόνο με την Εξίσωση του Ντιράκ, η οποία περιέχει εξ αρχής την θεωρία της Σχετικότητας.

Μπορούμε να υπολογίσουμε τις δύο διορθώσεις ξεχωριστά και μπορούμε να γράψουμε

$$E_{n,l,j} = E_{n,l} + E_{σχετ} + E_{l,s}$$

Το άθροισμα των δύο πρώτων όρων υπολογίστηκε από τον Ντιράκ και το αποτέλεσμα ήταν

όπου

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi \hbar \epsilon_0 c} \quad (\text{ή} \quad \frac{\mu_0 c}{4\pi \hbar} e^2)$$

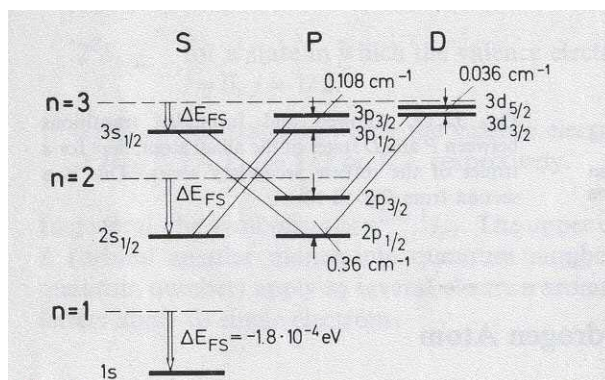
η οποία είναι η λεγόμενη σταθερά λεπτής υφής του Σόμμερφελντ.

Η ενεργειακή μετατόπιση σε σύγκριση με προηγούμενους υπολογισμούς χωρίς αυτήν είναι της τάξης του  $\alpha^2$ , δηλαδή,  $(1/137)^2$ , και έτσι είναι δύσκολο να μετρηθεί. Ωστόσο, μετρήσεις υπήρξαν όπως θα δούμε πάρα κάτω. Οι υπολογισμοί του Ντιράκ φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 12.20 των Haken-Wolf, Springer Verlag).

Ειδικότερα, η ενεργειακή μετατόπιση σε ηλεκτρονιοβόλτ δίνεται από την έκφραση

$$\Delta E = \alpha^2 13.6 \text{ eV}$$

Σχήμα Fig\_fine\_1



**Μία παρατήρηση :** Οι καταστάσεις Νατρίου (εξωτερικό ηλεκτρόνιο) αναμένουμε να έχουν:

Στάθμη s ( $l=0$ ) απλή

Στάθμες p-, d-,... ( $l=1,2,\dots$ ) διπλές.

Αυτό πράγματι συμβαίνει . Αυτά δεν μπορούν να εξηγηθούν με τη θεωρία του Μπορ, που μπορεί να φιλοξενήσει τις έννοιες των κβαντικών αριθμών  $n, l$ , και  $m$ . Με την απαίτηση αυτών των πειραματικών δεδομένων, οι Uhlenbeck και Goussmit (1925) πρότειναν μία τολμηρή υπόθεση. Αν το ηλεκτρόνιο υποθεθεί ότι έχει μία δομή πεπερασμένου όγκου, τότε όπως οποιοδήποτε παρόμοιο αντικείμενο θα έχει περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας επί πλέον των 3 μεταβατικών ( οι τελευταίοι εξηγούν τη τροχιακή στροφορμή). Λόγω της συνεπαγόμενης «εσωτερικής στροφορμής», προκύπτει ότι το ηλεκτρόνιο μπορεί να έχει και «εσωτερική μαγνητική ροπή» αφού φέρει και ηλεκτρικό φορτίο. Το μέγεθος αυτών των νέων φυσικών ποσοτήτων μόνο με πειραματική διαδικασία θα μπορούσε να προκύψει με αξιοπιστία. Πιστεύοντας , όμως, ότι η κβαντικές ιδέες ισχύουν σε όλες τις εκφράσεις του μικροκόσμου, αναμένουμε ότι και η εσωτερική στροφορμή του ηλεκτρονίου θα είναι κβαντισμένη. Το ίδιο πρέπει να ισχύει και για την προβολή της σε μία ειδικά επιλεγμένη διεύθυνση (π.χ. ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στο οποίο υπόκειται το άτομο). Αν λοιπόν  $s$  είναι η στροφορμή (στροφορμή του σπιν σε μονάδες  $h/2\pi$ ) τότε πρέπει σύμφωνα με τους κανόνες της κβάντωσης να έχουμε  $2s+1$  επιτρεπόμενες τιμές της προβολής του σπιν, όπως συμβαίνει και στην τροχιακή στροφορμή. Αυτή η επέκταση, όχι μόνο δικαιολογείται από το πείραμα, αλλά και μπορεί να προκύψει και θεωρητικά (βλ. Σελίδα 144 Μ. Μπορν). Η παρουσίαση μπορεί να γίνει και με το «εποπτικό διανυσματικό μοντέλο», αλλά και με την Κυματομηχανική Περιγραφή (σελ. 187 Μ. Μπορν)

## Ορος σχετικιστικής διόρθωσης

Από την έκφραση

$$m(v) = \frac{M}{\sqrt{1-(v/c)^2}} = m \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{v}{c} \right)^2 + \dots \right)$$

προκύπτει σε πρώτη προσέγγιση η σχέση

$$\frac{\Delta m}{m} \approx \frac{1}{2} \left( \frac{v}{c} \right)^2 = \frac{1}{2} \alpha^2$$

Για  $\alpha=1/137$  το κλάσμα αυτό ισούται περίπου με  $2 \times 10^{-5}$ , οπότε αναμένεται να υπάρχει τόση ποσοστιαία μετακίνηση των ενεργειακών γραμμών του ατόμου.,

εφόσον η μάζα είναι ανάλογη της ενέργειας όπως είναι γνωστό για το άτομο του Μπόρ.

## Υπολογισμός της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς

Έχουμε,  $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = (1/2) (\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2)$ , όπου  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$  η ολική στροφορμή του ατόμου. Απο αυτήν φαίνεται πως η διαταραχή (σχέση A) γίνεται διαγώνια αν ως βάση στον υποχώρο εκφυλισμού επιλεγούν οι κοινές ιδιοσυναρτήσεις των μεγεθών

$\mathbf{j}^2$ ,  $\mathbf{l}^2$ , και  $\mathbf{s}^2$  και  $j_z$ , αντί των  $\mathbf{l}^2$ ,  $l_z$ ,  $\mathbf{s}^2$  και  $s_z$  που χαρακτηρίζουν την παλαιά βάση (αυτά φαίνονται αναλυτικότερα στο εδάφιο της σύνθεσης των στροφορμών). Αν λάβουμε υπόψη τις ιδιοτιμές του ως άνω τελεστή, προκύπτει

$$\langle V_{l,s} \rangle = \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}$$

Για την ολοκλήρωση του υπολογισμού απομένει και η εύρεση του  $\langle r^{-3} \rangle$ .

Αποδεικνύεται ότι αυτός δίνει

$$\langle r^{-3} \rangle = \frac{1}{a_0^3} \frac{1}{n^3 l(l+1) (l+1/2)}$$

(ίδτε για την εξαγωγή του τύπου αυτού στο "KBANTOMΗΧΑΝΙΚΗ ΙΙΙ", στεφανος Τραχανάς, ΠΑΝΕΠΙΣΤ. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ).

## Εργαστηριακή άσκηση- Το Ατομο του Νατρίου

Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιείται το γνωστό φάσμα του ατόμου του υδρογόνου ή του ηλίου για βαθμονόμηση του φασματοσκοπίου, και με βάση αυτή προκύπτει το φάσμα του ατόμου του Νατρίου, καθώς και η λεπτή υφή του φάσματος.

### Πειραματική διάταξη και διαδικασία μέτρησης

Χρησιμοποιείται ένα φράγμα ανάκλασης 1800 ή 3600 γραμμών / mm, λάμπα υδρογόνου ή η ηλίου για βαθμονόμηση, καιγωνιόμετρο με 2 βραχίονες για την ανάλυση του φάσματος σε συνδυασμό με το οπτικό φράγμα.

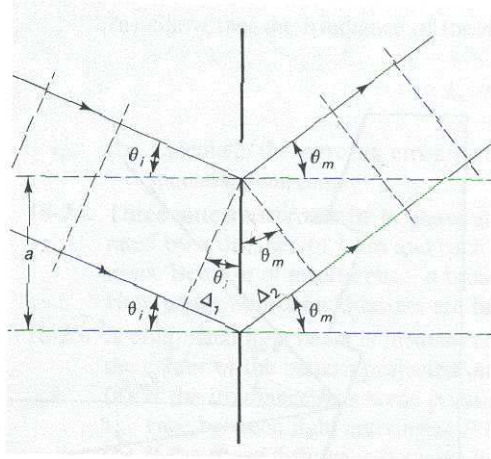
Για τον προσδιορισμό των μηκών κύματος φασματικών γραμμών του Νατρίου ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στον Β Τόμο Εργαστηριακών ασκήσεων του Τομέα Φυσικής («Οπτική Φασματοσκοπία»), ενώ για το προσδιορισμό της λεπτής υφής, ακολουθείται η εξής μέθοδος:

Μετά τη βαθμονόμηση του φασματομέτρου με τη βοήθεια της λυχνίας, π.χ. υδρογόνου, προσδιορίζουμε την γωνιακή θέση εκείνης εκ των δύο φασματικών γραμμών της διπλής γραμμής D του νατρίου, η οποία αντιστοιχεί σε μικρότερο μήκος κύματος. Μα άλλα λόγια, θέτουμε το σταυρόνημα ώστε να συμπίπτει με αυτήν. Στη συνέχεια προσδιορίζουμε κατόπιν αργής μετακίνησης του τηλεσκοπίου εξόδου, με τη βοήθεια του μικρομετρικού κοχλίου, την γωνιακή

θέση κατά την οποία το σταυρόνημα συμπίπτει με την δεύτερη (δηλαδή μεγαλύτερου μήκους κύματος) εκ των γραμμών D.

### Θεωρία του Φράγματος ανάκλασης

Μία απεικόνιση της πορείας των ακτίνων σε ένα φράγμα ανάκλασης φαίνεται στο Σχήμα Kef2\_fig4\_1.



Σχήμα Kef2\_fig4\_1.

Σύμφωνα με τη θεωρία της πολλαπλής συμβολής, για μία γραμμή όπως εκείνη της διπλής γραμμής του νατρίου που η μία του ζεύγους έχει μήκος κύματος,  $\lambda=589.0 \text{ nm}$ , θα ικανοποιεί τη σχέση ενισχυτικής συμβολής για την γωνία ανάκλασης,  $\theta_m$ , που αντιστοιχεί στους κροσσούς m-τάξης, όπου m ακέραιος,

$$m\lambda = a (\sin\theta_i + \sin\theta_m)$$

Στην εξίσωση αυτή, το  $\theta_i$  καθορίζεται από τον προσανατολισμό του φράγματος ως προς την προσπίπτουσα δέσμη και λέγεται γωνία πρόσπτωσης. Σε αντίθεση με την περίπτωση του φράγματος διάδοσης, εδώ η γωνία αυτή πρέπει οπωσδήποτε να είναι διάφορη του μηδενός. Διαφορίζοντας την ως άνω σχέση, και αφαιρώντας τις αναμενόμενες τιμές  $\theta_2$  και  $\theta_1$  των δύο γραμμών της D-γραμμής, προκύπτει εύκολα η σχέση

$$\Delta\theta \equiv \theta_2 - \theta_1 \approx 0.7\text{nm} * N / \cos\theta_m$$

όπου  $\theta_m$  η μέση τιμή της γωνίας ανάκλασης από το φράγμα των δύο μελών της γραμμής D, ενώ 0.7nm η διαφορά των σε μήκος κύματος, και N το πλήθος γραμμών ανά mm στο φράγμα. Για  $N=1800\text{gr/mm}$ , και για διάφορες επιλεγόμενες γωνίες  $\theta_m$  προκύπτουν για τις τιμές της  $\Delta\theta$  τα αποτελέσματα του πίνακα I

$\theta_m$ (μοίρες)	$\cos\theta_m$	$\Delta\theta$ (μοίρες)
20	.93	0.08
60	.495	.143
80	.166	.43

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι πρέπει η γωνία  $\theta_m$  να είναι όσο πιο κοντά στις 90 μοίρες αν θέλουμε να έχουμε μεγάλη διακριτική ικανότητα σε γωνία, και άρα να προσδιοριστεί με ακρίβεια η απόσταση σε μήκη κύματος των δύο γραμμών.

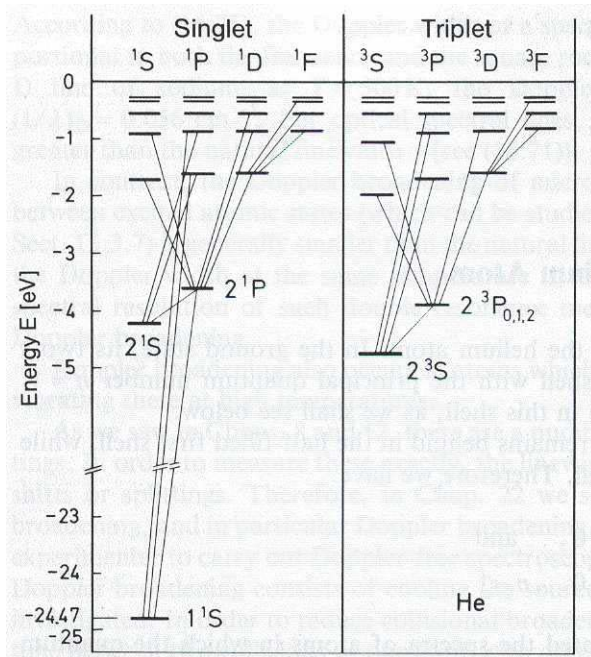
### **Ατομικά Τροχιακά**

Με την εισαγωγή των κβαντικών αριθμών  $n, l$  και  $m$ , έχουμε αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις  $\psi(r, \theta, \phi, t)_{n,l,m}$ . Αυτές είναι γνωστές και σαν *ατομικά τροχιακά*. Για τέτοιες ιδιοσυναρτήσεις ενός-ηλεκτρονίου οι δεσμοί (αν παρουσιάζονται σαν δεσμικές επιφάνειες, οι οποίες, για συστήματα (αν  $l=m=0$ ) με σφαιρική συμμετρία παίρνουν τη μορφή σφαιρών, επιπέδων και κώνων. Ο αριθμός  $n$  ισούται με το πλήθος των δεσμικών επιφανειών συν ένα. Ο κβαντικός αριθμός γωνιακής στροφορμής,  $l$ , ισούται με τον αριθμό των μη σφαιρικών δεσμικών επιφανειών. Ο μαγνητικός αριθμός,  $m$ , δίνει τον χαρακτηρισμό και προσανατολισμό των μη σφαιρικών δεσμών. Έχει επικρατήσει, επίσης, η αριθμητική τιμή του  $n$  να ακολουθείται με την αντίστοιχη τιμή του  $l$ , όπου όμως η τελευταία παριστάνεται αλφαβητικά, με την αντιστοιχία  $l=0 \rightarrow s, l=2 \rightarrow p$  κλπ, όπως θα δούμε και παρακάτω. Έτσι, το  $2s$  είναι ένα σφαιρικά συμμετρικό τροχιακό με μία δεσμική επιφάνεια,  $1s$  είναι τροχιακό χωρίς δεσμική επιφάνεια κλπ.

## **3.2 Ατομα με δύο Ηλεκτρόνια στην Εξωτερική Στοιβάδα (Ατομα του He και Hg).**

Στο εδάφιο αυτό δίνονται τα βασικά στοιχεία από δύο ενδιαφέρουσες περιπτώσεις ατομικών συστημάτων και οι αντίστοιχες φασματοσκοπικές μέθοδοι. Προτείνονται δύο αντίστοιχες εργαστηριακές ασκήσεις.

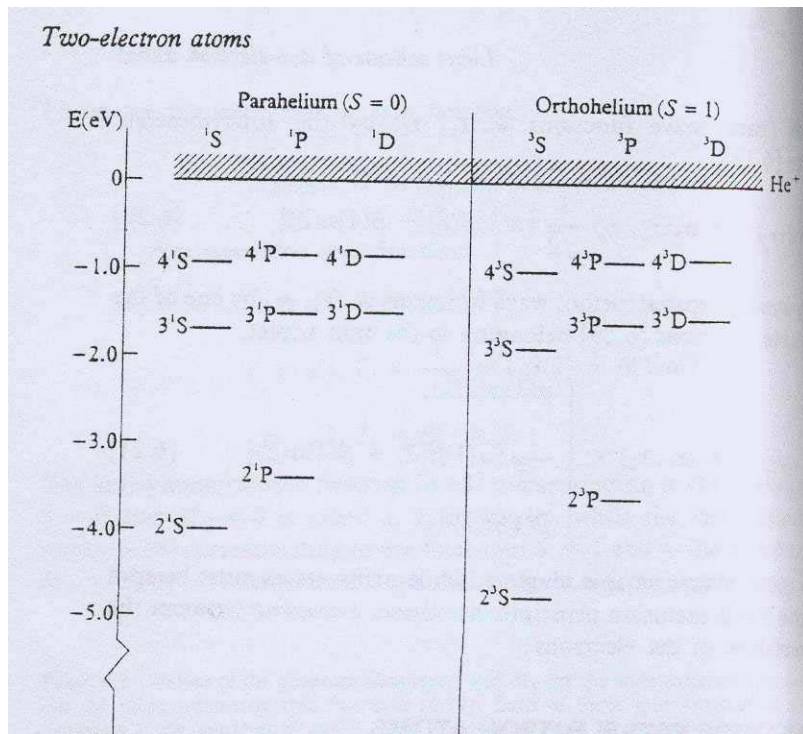
Το εδάφιο αυτό περιγράφεται αναλυτικά στο βιβλίο των Bransden –Joachan. Αποδεικνύεται ότι οι ακτινοβόλες μεταπτώσεις μεταξύ μονών (singlet) και τριπλών (triplet) καταστάσεων (γνωστές ως γραμμές δια-συνδυασμού – intercombination lines) απαγορεύονται στην προσέγγιση του ηλεκτρικού διπόλου., εφ' όσον αμελούνται οι αλληλεπιδράσεις τροχιά-σπιν. Αυτή είναι η περίπτωση ατόμων και μορίων με επαρκώς χαμηλό ατομικό αριθμό  $Z$ . Έτσι, το ενεργειακό φάσμα των ατόμων, ή ιόντων δύο ηλεκτρονίων (στην εξωτερική στοιβάδα) με  $Z \leq 40$  αποτελείται από δύο περίπου ανεξάρτητα συστήματα ενεργειακών σταθμών. Το ένα αποτελείται από para (μονές) καταστάσεις, και το άλλο από τις άλλες ortho (τριπλές) καταστάσεις. Έτσι, στο Σχήμα Kef3\_fig5a φαίνονται οι πρώτες (χαμηλότερες) ενεργειακές στάθμες του ηλίου.



**Σχήμα** Kef3\_fig5a (Kef1\_fig8a)

Αυτές χωρίζονται σε μονές ( $S=0$ ) και τριπλές ( $S=1$ ). Λόγω του ότι οι γραμμές δια-συνδυασμού είναι στην πράξη απύσες στο φάσμα του ηλίου (εμφανίζονται μόνο σε αρκετά ειδικές συνθήκες), οι φασματοσκόποι μιλούσαν για πολύ καιρό για δύο διαφορετικά είδη ηλίου, *παραήλιο* (parahelium) και *ορθοήλιο* (orthohelium). Αυτό δεν συμβαίνει στην πραγματικότητα. Παρόλα αυτά, η ορολογία εξακολουθεί και χρησιμοποιείται και σήμερα διότι κάνει πιο παραστατική την διαφορετικές φασματικές εκδηλώσεις του ίδιου ατόμου!

Εστω  $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ , είναι το άθροισμα των τελεστών των τροχιακών στροφορμών των ηλεκτρονίων. Χρησιμοποιώντας ατομικές μονάδες ( $\hbar/2\pi \equiv 1$ ), συμβολίζουμε με  $L(L+1)$  τις ιδιοτιμές του τελεστή  $\mathbf{L}^2$  και με  $M_L$  εκείνες του τελεστή  $L_z$ . Οι τιμές που μπορεί να πάρει ο τελευταίος είναι  $M_L = -L, -L+1, \dots, +L$ , όπως φαίνεται από το Σχήμα Kef3\_fig5b.



Σχήμα Kef3\_fig5b

Συνηθίζεται ο συμβολισμός των σταθμών (που λέγονται και φασματικοί όροι) να γίνεται ως

$$^{2S+1}L$$

όπου ένα κωδικό γράμμα σχετίζεται με την τιμή του κβαντικού αριθμού ολικής τροχιακής στροφορμής  $L$ , σύμφωνα με την αντιστοιχία:

$$\begin{array}{cccccc}
 L=0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\
 \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\
 S & P & D & F & G & H \\
 \text{Κλπ}
 \end{array}$$

## Κεφάλαιο 4

## Βασικές διαδικασίες που προκαλούν την διαπλάτυνση των φασματικών γραμμών.

Μία φασματική γραμμή είναι αρκετά κατανοητή έννοια μια και γίνεται παραστατική όταν κάνουμε μέτρηση της με ένα φασματόμετρο (Βλ. *Εργαστηριακή άσκηση με τίτλο «Οπτική Φασματοσκοπία»*) ή αποτυπώνεται ως γραμμή στο φιλμ ενός οπτικού φασματογράφου. Από την Κβαντομηχανική γνωρίζουμε όμως πως έκαστη φασματική γραμμή οφείλεται σε μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από μία ενεργειακή κατάσταση ( και ιδιοτιμή ενέργειας) σε μία άλλη. Οι φασματικές γραμμές διακρίνονται από το «εύρος των στο διάστημα των συχνοτήτων» που οφείλεται σε διάφορα αίτια. Εδώ απαριθμούμε τα κυριότερα αίτια: α) φυσικού εύρους φασματικής γραμμής, β) Εύρος της γραμμής λόγω θερμικής κίνησης και γ) Εύρος λόγω πίεσης.

### Θεωρία του φυσικού εύρους φασματικής γραμμής.

(*ιδετε Heitler, page 181*)

Φυσικό εύρος της φασματικής γραμμής είναι εκείνο που θα αντιστοιχούσε σε ένα άτομο που θα ήταν τελείως απομονωμένο από παρουσία γειτονικής ύλης ή διαφόρων πεδίων. Στην πράξη αυτή η έννοια είναι αρκετά δύσκολη , αλλά ωστόσο στα τελευταία χρόνια έχει γίνει αρκετή πρόοδος με την ανάπτυξη των *Παγίδων Penning (Penning Traps)*. Στις συνθήκες αυτές, το φάσμα των συχνοτήτων που περιγράφουν μία συγκεκριμένη φασματική γραμμή προσεγγίζει την λεγόμενη Λορεντζιανή συνάρτηση

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}$$

Οπου  $\nu = E/h$ , και  $E$  η εκπεμπόμενη ενέργεια κατά τη μετάπτωση. Σχετίζεται δε το εύρος αυτό με την αρχή της αβεβαιότητας που δεν επιτρέπει την απόλυτα καθορισμένη τιμή του  $E$ . Θα μας απασχολήσουν περισσότερο τα υπόλοιπα αίτια διεύρυνσης των φασματικών γραμμών.

### Διαπλάτυνση λόγω φαινομένου Doppler

Είναι γνωστό από την κυματική ότι μία φωτεινή μονοχρωματική πηγή όταν κινείται ως προς έναν «ακίνητο» παρατηρητή, δίνει διαφορετική συχνότητα  $\nu'$  όταν μετρείται από αυτόν, σε σχέση δηλαδή με την συχνότητα που θα έδινε η ίδια πηγή αν ήταν ακίνητη ως προς τον παρατηρητή. Εν γένει όμως , εξαιτίας της άτακτης θερμικής κίνησης μερικά από τα άτομα θα κινούνται προς τον παρατηρητή και μερικά άλλα θα απομακρύνονται από αυτόν. Συνεπώς η φασματική γραμμή, που θα είναι η επαλληλία γραμμών που εκπέμπονται από πολλά άτομα, θα διευρυνθεί εξαιτίας του φαινομένου Doppler. Για ένα άτομο που κινείται προς τον παρατηρητή με ταχύτητα  $v$ , η μετατόπιση Doppler δίνεται από τη σχέση  $\Delta\omega/\omega = v/c$ . Για να εκτιμήσουμε το πόσο η γραμμή πλαταίνει κατά Doppler, θα πρέπει να ξέρουμε την στατιστική κατανομή ταχυτήτων. Αν δεχθούμε (είναι μία πολύ καλή παραδοχή) ότι αυτή δίνεται από την *κατανομή*



ταχυτήτων κατά Maxwell, είναι δυνατόν να προσδιορίσουμε την διαπλάτυνση κατά Doppler. Παρακάτω υπολογίζουμε την διαπλάτυνση με έναν απλό τρόπο:

Η μέση κινητική ενέργεια των ατόμων είναι, όπως προκύπτει από την κινητική θεωρία των αερίων,  $E_{\text{κιν}} = \frac{1}{2} M v_0^2 = (3/2)kT$ . Οι μέσες ταχύτητες στις τρεις διαφορετικές διευθύνσεις είναι ίσες και συνεπώς έχουμε

$$v_0 = v_{03} = (kT/AM_p)^{1/2}$$

όπου A ο ατομικός αριθμός, και  $M_p$  η μάζα του πρωτονίου.

Το πλάτος, συνεπώς, της γραμμής δίνεται από τη σχέση

$$(\Delta\omega/\omega)_D \approx \frac{1}{c} \sqrt{(kT/AM_p)}$$

και συνεπώς από τη σχέση

$$(\Delta\omega/\omega)_D \approx (0.52 \times 10^{-5}) \sqrt{(1/A) (T/293^0\text{K})}$$

### Διαπλάτυνση λόγω κρούσεων

Κάθε στάθμη χαρακτηρίζεται με τον χρόνο ζωής της. Η συχνότητες εκπομπής,  $\nu_{ij}$ , έχουν ένα φυσικό εύρος που προφανώς σχετίζεται με τον χρόνο ζωής εκάστης από τις δύο αντίστοιχες στάθμες,  $E_i$ , και  $E_j$ . Από φυσική σκοπιά, όπως ήδη έχουμε αναφερθεί, για ένα εντελώς απομονωμένο άτομο, μία στάθμη έχει έναν χαρακτηριστικό χρόνο ζωής,  $\tau_\phi$ , που τον ονομάζουμε φυσικό χρόνο ζωής. Λόγω όμως των κρούσεων με άλλα άτομα, αυτός ο χρόνος ζωής τείνει να γίνει μικρότερος, και μάλιστα τόσο μικρότερος όσο ο ρυθμός κρούσεων μεταξύ των ατόμων του αερίου μεγαλώνει. Αν  $\tau_c$  είναι ο μέσος χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών κρούσεων, και άρα το  $1/\tau_c$  είναι ο μέσος ρυθμός κρούσεων, τότε το  $\tau_c$  είναι ο ενεργός χρόνος ζωής των ατομικών σταθμών, και σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας, εκφραζόμενη με την κυκλική συχνότητα μίας στάθμης,

$$\Delta\omega = 1/\tau$$

Μπορούμε στην περίπτωση μας να γράψουμε

$$(\Delta\omega)_{\text{κρουσ.}} \sim 1/\tau_{\text{κρουσ.}}$$

Στη συνέχεια, μπορούμε να θεωρήσουμε λεπτομέρειες για την θερμοδυναμική κατάσταση του αερίου, (ατομικό βάρος, πίεση και θερμοκρασία) και να εκφράσουμε το,  $\tau_{\text{κρουσ.}}$  με βάση τις παραμέτρους αυτές.

Προκύπτει λοιπόν ότι ο αριθμός ατόμων n, ανά μονάδα όγκου, σε πίεση p, και απόλυτη θερμοκρασία T είναι

$$n = n_0 (p/1\text{atm}) (T/273^0)^{-1}$$

όπου όπως εύκολα προκύπτει,  $n_0 = 2.7 \times 10^{19}$  άτομα /  $\text{cm}^3$ .

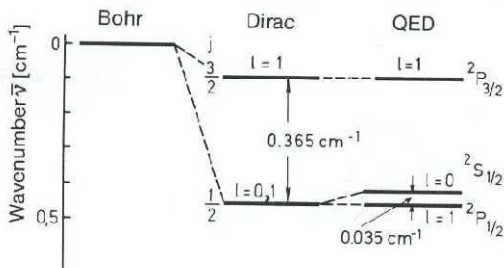
Παίρνοντας τώρα μία εύλογη τιμή για την ακτίνα ενός ατόμου την λεγόμενη ακτίνα Bohr,  $r$  ίση με,  $r \sim 0.5 \times 10^{-8} \text{cm}$ , υπολογίζοντας την πιθανότητα να συμβούν κρούσεις μεταξύ ατόμων (Βλέπετε Κβαντική Φυσική Μπέρκλεϋ, Τόμος 4, σελ. 141), προκύπτει η σχέση,  $1/\tau_{\text{κρουσ.}} \sim 4\pi^2 n v$ . Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις, προκύπτει

$$(\Delta\omega)_{\text{κρουσ.}} \sim 1/\tau_{\text{κρουσ.}} (2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}) \times (p/1\text{atm}) [ (1/A) (273^0 \text{ K/T}) ]^{1/2}$$

Αν συγκρίνουμε τις διαπλάτυνσεις λόγω των δύο τελευταίων αιτιών, Doppler και πίεσης δηλαδή, βρίσκουμε πως εν γένει είναι πολύ μεγαλύτερες από το φυσικό εύρος ζώνης,  $\delta\omega_{\text{φυσ}}$  ενός δηλαδή απομονωμένου ατόμου.

## Μετατόπιση Lamp

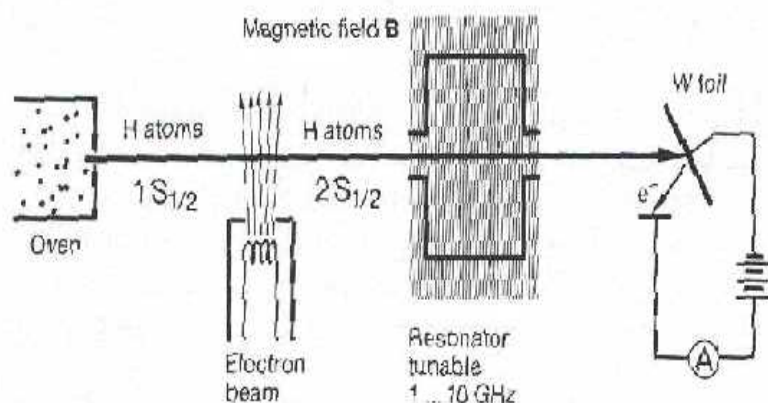
Στη διάρκεια των ετών 1947-1952, οι Lamb και Retherford έδειξαν ότι ακόμη και η σχετικιστική θεωρία του Ντιράκ δεν περιέγραφε πλήρως το άτομο του Η. Χρησιμοποίησαν μεθόδους φασματοσκοπίας υψηλών συχνοτήτων και φασματοσκοπίας μικροκυμάτων για την μέτρηση των μικρών ενεργειακών μετατοπίσεων και διαχωρισμών στο φάσμα του ατομικού Η. Με άλλα λόγια, χρησιμοποίησαν την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από άτομα Η με τη βοήθεια δεκτών υψηλής συχνότητας ή σωλήνων klystron. Μπόρεσαν με τον τρόπο αυτό να μετρήσουν διαφορές μεταξύ ενεργειακών όρων με το ίδιο  $j$ , δηλαδή διαφορές της τάξης των  $0.03\text{cm}^{-1}$ . Τα πειραματικά δεδομένα φαίνονται στο Σχήμα Fig\_fine\_2



Σχήμα Fig\_fine\_2

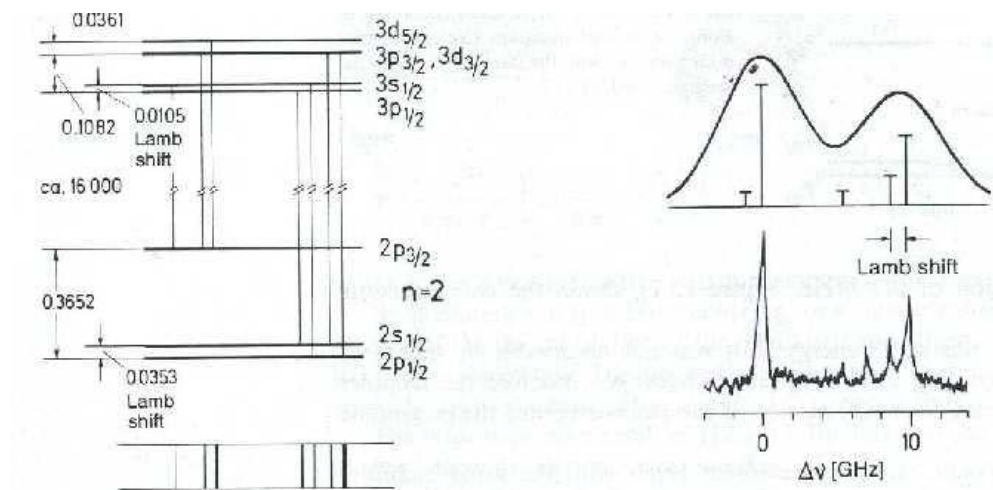
Όπως και η λεπτή υφή, αυτή η μικρή ενεργειακή μετατόπιση δεν ήταν δυνατόν να παρατηρηθεί με οπτική φασματοσκοπία σαν διαχωρισμό της γραμμής  $H_\alpha$  του υδρογόνου, λόγω του ότι η διαπλάτυνση Ντόπλερ από την θερμική κίνηση των ατόμων υπερέβαινε το μέγεθος του διαχωρισμού λόγω λεπτής υφής.

Το πείραμα των Lamb και Retherford φαίνεται παραστατικά στο Σχήμα Fig\_fine\_3



**Σχήμα Fig\_fine\_3**

Μία δέσμη ατόμων Η παράγεται από μόρια  $H_2$  σε θερμοκρασία  $2500^0$  C. Ένας μικρός αριθμός ατόμων διεγείρονται στη μετασταθή κατάσταση  $2^2S_{1/2}$  μέσω βομβαρδισμού με δέσμη ηλεκτρονίων. Τα άτομα αυτά, μολονότι είναι σε μία μετασταθή κατάσταση, μπορεί να μεταβούν στην κατάσταση  $2^2P_{3/2}$  με απορρόφηση μικροκυμάτων στην περιοχή των 1000 Mhz. Μέσα στη συντονιζόμενη μικροκυματική κοιλότητα (βλ. Σχήμα). Η απορρόφηση αυτή ενέργειας συνοδεύεται στη συνέχεια από εκπομπή φωτός της γραμμής  $H_\alpha$  (ή για την ακρίβεια της πολλαπλής γραμμής  $H_\alpha$ ) και να επανέλθει στην θεμελιώδη κατάσταση. Το διάγραμμα φαίνεται



παραστατικά στο Σχήμα..., ενώ στο Σχήμα.. φαίνεται το πειραματικό φάσμα.

**Σχήμα Fig\_fine\_4**

# Κεφάλαιο 5

[http://courses.ncsu.edu/classes-a/ch/ch433\\_info/lecture7/sld018.htm](http://courses.ncsu.edu/classes-a/ch/ch433_info/lecture7/sld018.htm)

(Μαθηματικά της θεωρίας διαταραχών-παραδείγματα)

[http://www-sccm.stanford.edu/~bryson/MA220C\\_ch1.pdf](http://www-sccm.stanford.edu/~bryson/MA220C_ch1.pdf)

Δι-φωτονικές μεταπτώσεις σε υδρογονοειδή άτομα

[http://fizika.hfd.hr/fizika\\_a/av00/a9p115.pdf](http://fizika.hfd.hr/fizika_a/av00/a9p115.pdf)

Χρονικά εξαρτώμενη θεωρία διαταραχών σε υγρό Ξέονο

<http://theochem.chem.rug.nl/publications/PDF/ft447.pdf>

Χρονικά εξαρτώμενη θεωρία διαταραχών

<http://www.ece.rutgers.edu/~maparker/classes/Old-591-LasersChaps/Chapter-6/Ch6S8A-TimeDepPert.pdf> (Πανπιστήμιο Ρατγκερς)

## **Υπέρλεπτη υφή σε ατομικές καταστάσεις ατόμων με περισσότερα του ενός ηλεκτρόνια.**

Το εδάφιο αυτό έχει κάποιο ιδιαίτερο για την εμπλοκή πολλών ερευνητών σε τεχνολογικά θέματα εφαρμογών όπως τα λεγόμενα *ατομικά ορολόγια (atomic clocks)*, ο *ορισμός της πρότυπης μονάδας του μέτρου κά.* Το δευτερόλεπτο ορίζεται από ατομικά ορολόγια χρησιμοποιώντας την ακριβή (εξ ορισμού) συχνότητα 9192631700 Hz μίας υπέρλεπτης μετάπτωσης του ατόμου το καυσίου, και το μέτρο, ορίζεται έμμεσα με συχνότητες λέιζερ αναφοράς που είναι, με τη σειρά τους βαθμονομημένα με τα ατομικά ορολόγια του καυσίου. Για την παρατήρηση των φαινομένων αυτών απαιτούνται πειραματικές διατάξεις αρκετά υψηλής διακριτικής ικανότητας. Αυτό όμως δεν εμπόδισε τους ιδιοφυείς φυσικούς όπως οι Zeeman, Fabry και Perot προς τα τέλη του 19 αιώνα και τους Purcell, κατά τα μέσα του 20ου αιώνα να αναπτύξουν πειραματικές διατάξεις για την μελέτη φαινομένων υπέρλεπτης υφής. Στο εδάφιο αυτό γίνεται μία ανασκόπηση των φαινομένων χωρίς κατ'ανάγκη να αναφερθούμε σε εφαρμογές (που αφθονούν). Για τις τελευταίες θα δοθούν μόνο κατάλληλες βιβλιογραφικές εφαρμογές.

Ήδη, γνωρίζουμε ότι ο εκφυλισμός που προκύπτει από την σφαιρική συμμετρία του δυναμικού αίρεται στα άτομα όταν βρεθούν σε έντονο μαγνητικό πεδίο. Ωστόσο, στα

άτομα υπάρχουν άλλα φαινόμενα λόγω των οποίων οι ατομικές στάθμες που αντιστοιχούν σε δεδομένο κβαντικό αριθμό  $n$  χωρίζονται σε σύνολο σταθμών οι ( $E_i, i=1,..n$ ) για τις οποίες  $|E_i - E_{\xi}| \ll E_i$ .

Διακρίνουμε ως πιο συνηθισμένα αίτια της υπέρλεπτης υφής τα ακόλουθα

A) Υπέρλεπτη υφή λόγω ισοτοπικής μετατόπισης

B) Υπέρλεπτη υφή λόγω αλληλεπίδρασης ηλεκτρονικού σπιν με πυρηνικό φορτίο.

Η *ισοτοπική μετατόπιση* οφείλεται στην διαφορετική μάζα που έχουν οι πυρήνες των διαφορετικών ισοτόπων του ίδιου ατόμου. Στην πράξη, δεν είναι άμεσα παρατηρήσιμο μέγεθος έκαστο από αυτά τα ενεργειακά επίπεδα, αλλά η απόσταση μεταξύ αυτών που μετρείται ως φασματική γραμμή, δηλαδή ως μήκος κύματος ή ως κυματαριθμός. Έτσι, για υπολογισμούς δεν θεωρούμε, στην πράξη, την ενέργεια ολόκληρης της συστάδας των ηλεκτρονίων του ατόμου, αλλά την μεταβολή στην απόσταση (διαχωρισμό) μεταξύ των δύο σταθμών που παρατηρούνται σαν φασματική γραμμή που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη μετάπτωση.

Σε ελαφρά άτομα, η ισοτοπική μετατόπιση οφείλεται κυρίως στην πεπερασμένη μάζα του πυρήνα. Η ισοτοπική μετατόπιση αυτού του είδους δίνεται από τη μέση τιμή

$$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right) \left( \sum_i p_i \right)^2$$

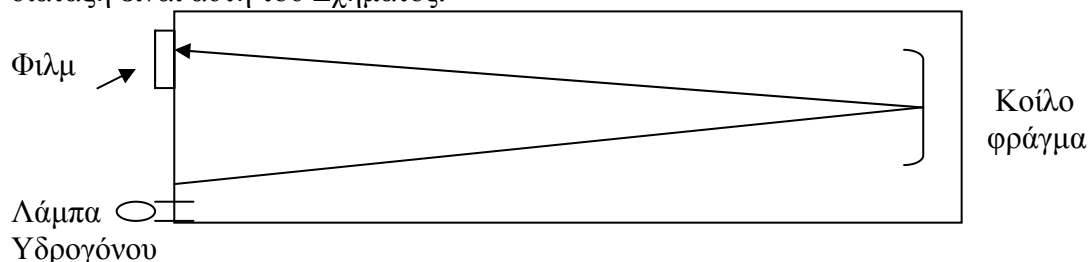
που υπολογίζεται από την κυματοσυνάρτηση της αντίστοιχης κατάστασης του ατόμου ( $M_1$  και  $M_2$  είναι οι μάζες των ισοτόπων του πυρήνα).

Σε πολλά άτομα, η κύρια συμμετοχή στην ισοτοπική μετατόπιση, προέρχεται από το πεπερασμένο μέγεθος του πυρήνα.

**Άσκηση 1** Να προσδιορίσετε το μέγεθος της ισοτοπικής μετατόπισης για μερικές από τις γραμμές Μπάλμερ α) μεταξύ υδρογόνου και Δευτερίου, β) μεταξύ υδρογόνου και Τριτίου, γ) Επαναλάβετε τα ίδια για μερικές γραμμές της σειράς Λίμαν.

**Άσκηση 2** Σχεδιασμός πειράματος για λήψη φάσματος του ατομικού υδρογόνου με κοίλο οπτικό φράγμα.

Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιείται ένα κοίλο φράγμα με 1200 χαραγές ανά mm της Spectronics. Η γωνία φωτοβολίας είναι γύρο στις  $6.5^\circ$ , ενώ χρησιμοποιούμε φωτογραφικό φιλμ για την καταγραφή της γραμμής 435 nm του υδραργύρου. Η διάταξη είναι αυτή του Σχήματος.



Ζητείται να υπολογισθεί ο χρόνος έκθεσης ώστε να εμφανισθεί στο φίλμ η γραμμή 435 nm, καθώς και η υπέρλεπτη υφή λόγω του Δευτερίου. Δίνεται η σχετική αφθονία υδρογόνου και Δευτερίου. (Για υπόδειξη σχετικά με την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού ίδτετε στο τέλος του κεφαλαίου). Σημείωση. Δίνεται ο αριθμός φωτονίων στη μονάδα του χρόνου που περνάνε τη σχισμή εισόδου.

**Ασκηση 3 Πρόβλημα 1 Λαντάου , σελ. 465.**

## Bibliography

Russel-Saunders Coupling:

<http://www.warwick.ac.uk/fac/sci/Chemistry/ug/ugcourses/year2/ch261/downloads/wrkshpsol2001.pdf>

Workshop on Atomic spectra:

<http://www.warwick.ac.uk/fac/sci/Chemistry/ug/ugcourses/year2/ch261/downloads/wrkshpsol2001.pdf>

Λύσεις σε προβλήματα:

<http://www.warwick.ac.uk/fac/sci/Chemistry/ug/ugcourses/year2/ch261/downloads/tutsol2001.pdf>

Φαινόμενο Zeeman με θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης:

[http://newton.phys.keele.ac.uk/teach/course-info/p3\\_courses/phys303/phys303\\_lect4.pdf](http://newton.phys.keele.ac.uk/teach/course-info/p3_courses/phys303/phys303_lect4.pdf)

Κανόνες επιλογής:

[http://newton.phys.keele.ac.uk/teach/course-info/p3\\_courses/phys303/phys303\\_lect4.pdf](http://newton.phys.keele.ac.uk/teach/course-info/p3_courses/phys303/phys303_lect4.pdf)

Ομιλίες Νόμπελ σε Φυσική:

[http://www.icp.ac.ru/Nobel\\_Lectrs/Physics/physics/physics63-70-1.pdf](http://www.icp.ac.ru/Nobel_Lectrs/Physics/physics/physics63-70-1.pdf)

Υπολογισμοί Hartree:

<http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/>

Δυναμικός Περιοδικός πίνακας <http://www.colorado.edu/physics/2000/applets/a3.html>

Κωστας Θεοδοσίου <http://www.physics.utoledo.edu/~cet/rptheo.htm>

Caltech Physics Labs: <http://www.its.caltech.edu/~ph76a/lab1.pdf>

Λογισμικό πακέτο για Κβαντομηχανική σε Mathematica

<http://www.mathsource.com/Content/Applications/Physics/0211-239>

Ηλεκτρομαγνητισμός και Εξίσωση Σροντινγκερ σε Mathematica

<http://www.mathsource.com/Content/Applications/Physics/0211-420>

Αριθμητική Λύση Εξίσωση Σροντινγκερ σε quick basic

[http://jchemed.chem.wisc.edu/JCESoft/Issues/Series\\_B/3B2/prog1-3B2.html](http://jchemed.chem.wisc.edu/JCESoft/Issues/Series_B/3B2/prog1-3B2.html)

Εξίσωση Σροντινγκερ 2-dimensional

<http://www.mathsource.com/Content22/Applications/Physics/0204-679>

Εξίσωση Σροντινγκερ by Shooting method

[http://webphysics.davidson.edu/physletprob/ch10\\_modern/infinitemwell.html](http://webphysics.davidson.edu/physletprob/ch10_modern/infinitemwell.html)

Εφαρμογές ατομικής φυσικής

<http://www.ieee.org/organizations/pubs/newsletters/leos/jun99/leos0699.pdf>

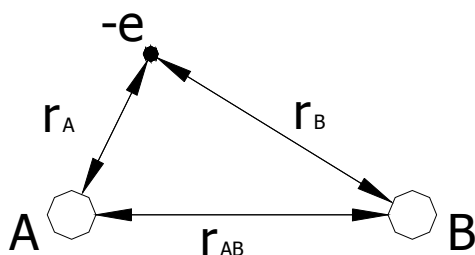
<http://www.boulder.nist.gov/timefreq/general/pdf/739.pdf>

## Κεφάλαιο 8

### Το Ιονισμένο μόριο του Υδρογόνου

Το απλούστερο μόριο που συναντάμε στη φύση είναι εκείνο του θετικού ιόντος  $H_2^+$ . Επειδή είναι το απλούστερο, έχει μελετηθεί εκτεταμένα τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά.

Το ιόν αυτό αποτελείται από δύο πρωτόνια σε απόσταση  $r$ , καθώς και από ένα ηλεκτρόνιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.1



**Σχημα 8. 1**

Το τελευταίο κινείται στο πεδίο που προκαλείται από τα δύο πρωτόνια, τα οποία ταυτόχρονα απωθούνται από δυνάμεις Κουλόμπ. Ας προσπαθήσουμε να μελετήσουμε, θεωρητικά, την θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση ενός τέτοιου μοριακού συστήματος.

Στον προσδιορισμό της κυματοσυναρτήσεως εφαρμόζουμε κατ αρχήν την αρχή της αδιαβατικής προσέγγισης ή, όπως επίσης είναι γνωστή, της προσέγγισης Μπορν – Οπενχάιμερ. Σύμφωνα με αυτή, κατά την διάρκεια της θεώρησης της κίνησης των ηλεκτρονίων, η κίνηση των πυρήνων θεωρείται αμελητέα, λόγω της τεράστιας διαφοράς μάζας μεταξύ πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Θερούμε λοιπόν ότι στο σύστημα αναφοράς  $O_{xyz}$  οι δύο πυρήνες είναι ακίνητοι, και έτσι η ολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από τη σχέση

$$H = \frac{p_1^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2M} + \frac{p_e^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r} \right)$$

**Σχέση 8. 1**

όπου  $p_1$ ,  $p_2$  και  $p_e$  είναι τα μέτρα των ορμών των δύο πρωτονίων μάζας  $M$ , και του ηλεκτρονίου με μάζα  $m$ , αντίστοιχα. Από την σκοπιά της μοριακής φυσικής, ενδιαφέρει μόνο η σχετική κίνηση των συνιστωσών του μορίου και η δυναμική ενέργεια του συστήματος. Η συνολική αυτή ενέργεια γράφεται

$$H = T_n + T_e + V(r_1, r_2, r)$$

**Σχέση 8. 2**

Ωστόσο, λόγω της προσέγγισης Μπορν-Οπενχάιμερ, θεωρούμε ότι η κινητική ενέργεια  $T_n$  είναι αμελητέα, και έτσι προκύπτει

$$H = T_e + V(r_1, r_2, r)$$

**Σχέση 8. 3**

Η εξίσωση Σρέντιγκερ που θα προκύψει από την ανωτέρω όταν τα αντίστοιχα φυσικά μεγέθη αντικατασταθούν με τους Κβαντομηχανικούς τελεστές θα



δώσει, αν επιλυθεί, τις κυματοσυναρτήσεις που περιγράφουν τις καταστάσεις του ηλεκτρονίου με παράμετρο την απόσταση  $r$  μεταξύ των δύο πυρήνων. Οι Μπορ και Οπενχάιμερ έδειξαν ότι στην περίπτωση που η κίνηση των ηλεκτρονίων ελάχιστα επηρεάζεται από αυτή των πυρήνων, η κυματοσυνάρτηση του συστήματος,  $\psi(r_1, r_2, r)$  μπορεί να γραφεί σαν

$$\psi(r_1, r_2, r) = \psi_n(r_1, r_2, r) \psi_n(r)$$

#### Σχέση 8. 4

Ας γράψουμε λοιπόν την Εξίσωση του Schroedinger για την κίνηση ενός ηλεκτρονίου ως

$$H_0 \psi_n = E_n \psi_n$$

#### Σχέση 8. 5

όπου  $\psi_n$  περιγράφει την κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου στην κατάσταση που χαρακτηρίζεται με τον δείκτη  $n$ .

Αναλυτικότερα, η Εξίσωση Schroedinger γράφεται

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B} - \frac{e^2}{r_{AB}} \right) = 0$$

#### Σχέση 8. 6

Επειδή όπως, έχει λεχθεί, οι κυματοσυναρτήσεις περιέχουν ως παράμετρο την μεσοπυρηνική απόσταση  $r$ , οι τιμές των ενεργειακών σταθμών  $E_n$  θα εξαρτάται από την απόσταση αυτή.

Ποιοτική μελέτη των κυματοσυναρτήσεων:

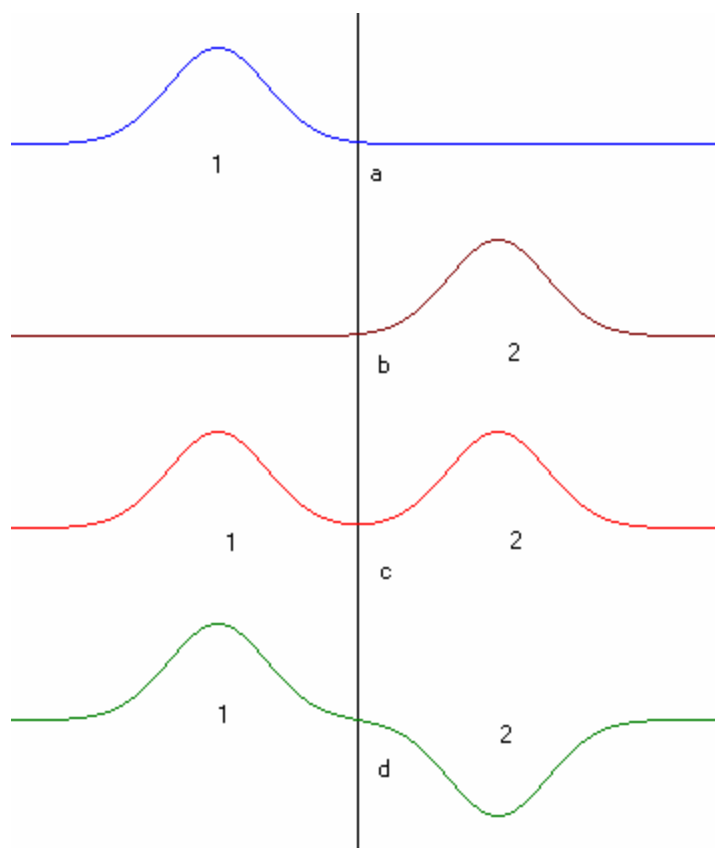
Μπορούμε να εξετάσουμε τι γίνεται σε μεγάλες αποστάσεις  $r$ . Σε αυτή την περίπτωση, το σύστημα των δύο πρωτονίων και του ηλεκτρονίου θα αντιστοιχεί σε ένα άτομο υδρογόνου και ένα πρωτόνιο. Οι κυματοσυναρτήσεις του ηλεκτρονίου είναι γνωστές από την ατομική φυσική, και για τη θεμελιώδη στάθμη δίνεται από την παρακάτω σχέση (8.7)

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r^2/a_0}$$

#### Σχέση 8. 7

Η γραφική παράσταση της σχέσης αυτής στις περιοχές των ατόμων 1 και 2, βλέπετε σχήματα α και β, δείχνει ότι το ηλεκτρόνιο θα βρίσκεται γύρω από τον ένα ή τον άλλο πυρήνα για "κάπως μεγάλες αποστάσεις μεταξύ των πυρήνων, π.χ. τρεις φορές μεγαλύτερες από την μέση απόσταση του ηλεκτρονίου από το άτομο 1 αν είναι, στην αδιατάρακτη περίπτωση, στην κατάσταση  $|100\rangle$ ".

Τι συμβαίνει όσο μικραίνει η απόσταση μεταξύ των πρωτονίων; Είναι φανερό ότι το αποτέλεσμα του προηγούμενου σχήματος βαθμιαία θα τροποποιείται, και ποιοτικά μπορεί να γίνει ο ισχυρισμός ότι το αποτέλεσμα θα ομοιάζει με αυτό των σχημάτων γ και δ, δηλαδή η κυματοσυνάρτηση θα συμπεριφέρεται είτε όπως στο Σχ.γ είτε ως προς το Σχ δ.



Μπορούμε να γράψουμε την κυματοσυνάρτηση στις στάσιμες κατάστασης ως

$$\psi(r) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

### Σχέση 8. 8

όπου  $|c_1|^2$  είναι η πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο στην περιοχή σχετιζόμενη με την κυματοσυνάρτηση  $\phi_1$ , δηλαδή σε "τροχιά" γύρω από το πρώτο πρωτόνιο. Παρόμοια, το  $|c_2|^2$  είναι η πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο στην περιοχή σχετιζόμενη με την κυματοσυνάρτηση  $\phi_2$ , δηλαδή σε τροχιά γύρω από το δεύτερο πρωτόνιο. Η έκφραση (8.8) παριστάνει μία προσέγγιση, διότι παραλείπει να βάλει και όρους που αντιστοιχούν σε χωροθετήσεις στις οποίες το ηλεκτρόνιο είναι δέσμιο σε ένα πρωτόνιο με κυματοσυναρτήσεις σχετιζόμενες με μία από τις διεγερμένες καταστάσεις του ατόμου του υδρογόνου. Ωστόσο, όροι τέτοιου είδους μπορεί να είναι σημαντικοί μόνο όταν το  $r_{AB}$  είναι αρκετά μικρό ώστε η επιπρόσθετη ενέργεια

Κουλόμπι, της άπωσης μεταξύ των πρωτονίων, να είναι εύκολο να διεγείρει το εν λόγω ηλεκτρόνιο σε μία από αυτές τις καταστάσεις.

Βάζοντας το  $\psi(r)$  στην εξίσωση ιδιοτιμών, και προ-πολλαπλασιάζοντας την εξίσωση με  $\varphi_1$ , και ολοκληρώνοντας, και επαναλαμβάνοντας τα ίδια με την  $\varphi_2$ , παίρνουμε

$$c_1 (H_{11} - E) = c_2 (K_{12}E - H_{12})$$

$$c_1 (K_{12}E - H_{12}) = c_2 (H_{11} - E)$$

### Σχέσεις 8. 9

όπου

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$$

### Σχέση 8. 10

$$K_{12} = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle$$

### Σχέση 8. 11

και έχουμε κάνει χρήση της σχέσης κανονικοποίησης  $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle = 1$  που είναι συνέπεια της σχέσης (8.7). Εξάλλου, λόγω της συμμετρίας του προβλήματος, έπεται ότι  $H_{11}=H_{22}$  και  $H_{12}=H_{21}$ . Τούτο δίνει, αν απαλείψουμε από τις σχέσεις (8.9) τους συντελεστές  $c_1$  και  $c_2$  προκύπτει

$$(H_{11} - E)^2 = (K_{12}E - H_{12})^2$$

### Σχέση 8. 12

$$E = E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + K_{12}} \quad \text{με } c_1 = c_2, \text{ και}$$

$$E = E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - K_{12}} \quad \text{με } c_1 = -c_2$$

### Σχέσεις 8. 13

και στις δύο περιπτώσεις είναι  $|c_1|^2 = |c_2|^2$ , δηλαδή, έχουμε ίσες πιθανότητες να βρούμε το ηλεκτρόνιο σε τροχιά γύρω από ένα από τα δύο πρωτόνια. Μπορούμε να φαντασθούμε ότι συνεχώς υπάρχει πιθανότητα για να συμβεί φαινόμενο σήραγγας, και το ηλεκτρόνιο να φύγει από την τροχιά στο ένα πρωτόνιο μεταπηδώντας σε τροχιά στο άλλο πρωτόνιο.

Όπως προκύπτει, η έκφραση για το στοιχείο  $H_{11}$  είναι

$$H_{11} = E_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \frac{\Phi_1^2}{|r-r_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

**Σχέση 8. 14**

Λόγω του ορισμού του  $\Phi_1$ , μπορούμε να γράψουμε το ως άνω ολοκλήρωμα ως ανάπτυγμα του  $\frac{1}{|r-r_2|}$  με κυριότερους όρους τους

$$\frac{1}{[(r'-R)^2]^{\frac{1}{2}}} = [r'^2 + R^2 - 2r'R]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{R} \left[ 1 - \frac{r'R}{R^2} + \frac{r'^2}{R^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

**Σχέση 8. 15**

όπου  $r' = r - r_1$

Στο ανάπτυγμα αυτό μπορεί να κυριαρχούν οι ανωτέρω όροι, αφού το  $\Phi_1$  είναι πολύ μικρό αν  $r' \gg a_0$ . Έτσι, αν  $R \gg a_0$ , τότε  $|r'| < R$ , από όπου το ολοκλήρωμα παίρνει τις κύριες συνεισφορές.

Όταν βάλουμε το ανάπτυγμα αυτό στο ολοκλήρωμα (8.14) προκύπτει ότι ο πρώτος όρος δίνει  $-e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$ , ο δεύτερος όρος, ως περιπτώς σε έκαστη των τριών συντεταγμένων του  $r'$ , δίνει μηδενικό ολοκλήρωμα. Έτσι, για μεγάλα  $R$ , η έκφραση (8.27) δίνει  $H_{11} \approx E_0$ .

Από την άλλη πλευρά, αν  $R \rightarrow 0$ , το ολοκλήρωμα παραμένει πεπερασμένο. Ο τελευταίος όρος της Χαμιλτονιανής στη σχέση (8.14) αποκλίνει αν  $R \rightarrow 0$ , και κυριαρχεί για μικρά  $R$ . Έτσι, προκύπτει  $H_{11} \approx e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$

Το ολοκλήρωμα εδώ είναι  $-V(R)$ , όπου

$$V(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\Phi_1(r')\Phi(r'-R)}{r'}$$

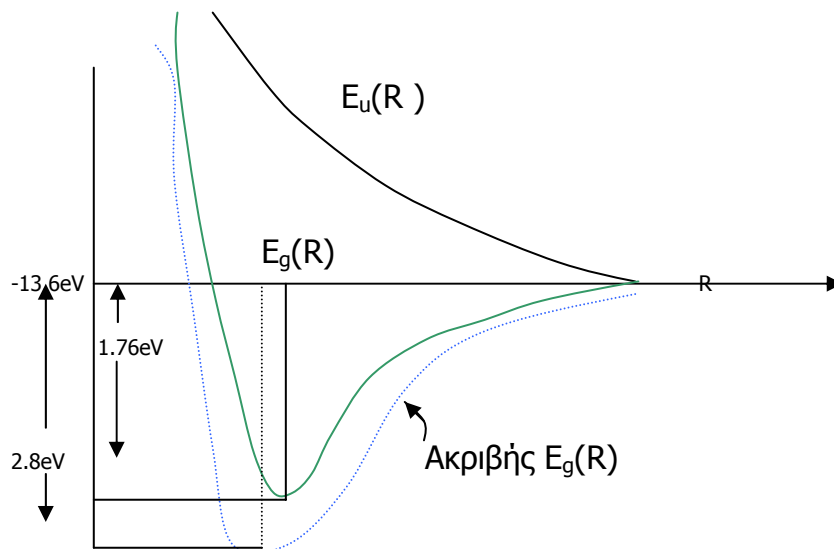
**Σχέση 8. 16**

Όταν το  $R$  είναι μεγάλο, έχουμε  $H_{12} \approx K_{12} E_0 - V(R)$

Για  $R \rightarrow 0$ ,  $H_{12} \approx K_{12} e^2 / (4\pi\epsilon_0 R)$

Τελικά, από τον ορισμό (8.10) προκύπτει:

$$E_{\pm} \approx \begin{cases} E_0 \pm V(R) & R \text{ μεγάλο} \\ \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] & R \text{ μικρό} \end{cases}$$



**Σχήμα 8.2 Αποτελέσματα υπολογισμού μεταβολών στο  $H^+_2$**

Ας δούμε πως εξηγούνται οι δύο εναλλακτικές μορφές των κυματοσυναρτήσεων: Εύκολα προκύπτει ότι η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας είναι συμμετρική ως προς τον μετασχηματισμό  $r \rightarrow -r$ . Δηλαδή είναι  $V(x,y,z)=V(-x,-y,-z)$

Αν η αρχή των αξόνων βρίσκεται στο κέντρο μάζας του συστήματος των δύο πρωτονίων. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι η Χαμιλτονιανή του συστήματος είναι άρτια συνάρτηση, δηλαδή

$$H(x,y,z)=H(-x,-y,-z)$$

Τότε εύκολα αποδεικνύεται ότι η κυματοσυνάρτηση θα είναι είτε συμμετρική είτε αντι-συμμετρική ως προς την ίδια εναλλαγή των συντεταγμένων.

Ετσι δικαιολογείται το Σχήμα γ και δ.

Το Σχήμα ...γ αντιστοιχεί στην συμμετρική κυματοσυνάρτηση ενώ το Σχήμα δ αντιστοιχεί στην αντι-συμμετρική κυματοσυνάρτηση. Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές μπορούν να γραφούν ως γραμμικός συνδυασμός

$$\psi^\sigma \propto \psi(1) + \psi(2)$$

και

$$\psi^\alpha \propto \psi(1) - \psi(2)$$

Οι παραπάνω σχέσεις δεν είναι τίποτε άλλο από απλές *υποθέσεις* για τις προσεγγιστικές κυματοσυναρτήσεις και αντιστοιχούν στην έννοια των *μοριακών τροχιακών*, δηλαδή κυματοσυναρτήσεων για ένα μεμονωμένο ηλεκτρόνιο που μπορεί να μετακινείται από την περιοχή του ενός πρωτονίου στην περιοχή του δευτέρου πρωτονίου. Οι δύο αυτές κυματοσυναρτήσεις συμβολίζονται και ως  $\sigma_s^b$ , και  $\sigma_s^*$ ,

(βλέπετε, M. Born, Atomic Physics < Dover Edition, σελ. 272)

Στο Σχήμα 5 φαίνεται, τόσο η μορφή της κυματοσυναρτήσεως όσο και η μορφή της κατανομής πιθανότητας.

Στην ίδια αναφορά, ο M. Μπορν εξετάζει και την επίδραση του σπιν, και εξετάζει ποια θα πρέπει να είναι μορφή συμμετρίας του μέρους της συνολικής κυματοσυναρτήσεως που εξαρτάται από το σπιν (βλέπετε σελ 271, όπου εξετάζεται η συμπεριφορά του μορίου  $H_2$ )

### Το Μόριο του Υδρογόνου

Μπορεί να εφαρμοσθεί η λεγόμενη αρχή των μεταβολών. Για την εξήγηση της μεθόδου, ας φαντασθούμε ότι τα δύο μέλη της Εξίσωσης Σρόντινγκερ πολλαπλασιάζονται επί  $\psi^*$  και ολοκληρώνουμε πάνω σε όλες τις μεταβλητές από τις οποίες εξαρτάται το  $\psi$ .

Τότε παίρνουμε

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi dV_1 \dots dV_n}{\int \psi^* \psi dV_1 \dots dV_n}$$

### Σχέση 8. 17

Τι θα συνέβαινε τώρα αν αντί της σωστής λύσης της Εξίσωσης του Σρόντινγκερ, θέταμε στην παραπάνω έκφραση μία άλλη συνάρτηση για το  $\psi$ ; Η έκφραση αυτή εξακολουθεί να έχει διαστάσεις ενέργειας, αλλά δεν θα παριστάνει τότε τη σωστή ιδιοτιμή της ενέργειας. Τότε μπορεί να αποδειχθεί μία σημαντική μαθηματική ιδιότητα στην παραπάνω έκφραση: *Αν θέσουμε, για τη θεμελιώδη κατάσταση, άλλη συνάρτηση που δεν ταυτίζεται με την ιδιοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης, οι αναμενόμενες τιμές που θα βρούμε είναι πάντα μεγαλύτερες από εκείνη της ιδιοτιμής της βασικής κατάστασης.*

Ετσι, μπορούμε να βρούμε ένα κριτήριο για την ποιότητα των προσεγγιστικών ιδιοσυναρτήσεων που μπορεί να βρούμε. Η χαμιλτονιανή τότε μπορεί να γραφεί ως:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Ετσι, με την ανωτέρω Χαμιλτονιανή έχουμε να λύσουμε την Εξίσωση του Σρόντινγκερ:

$$H\psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2)$$

Εδώ μπορεί να διακρίνει κανείς ορισμένες οριακές περιπτώσεις, όπως π.χ., αν εξετάσουμε ένα άτομο ανεξάρτητα, δηλαδή ότι βρίσκονται σε πολύ μεγάλες αποστάσεις μεταξύ των. Η εξίσωση γράφεται τότε

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\beta 2}} \right) \Phi_b(r_1) = E_0 \Phi_b(r_2)$$

### Σχέση 8. 18

και αντίστοιχη εξίσωση για το άτομο 1.

Επειδή, ωστόσο, έχουμε να κάνουμε με δύο ηλεκτρόνια, πρέπει να λάβουμε υπ όψη και την αρχή του Πάουλι. Ετσι, αν οι σπιν κυματοσυναρτήσεις των δύο ηλεκτρονίων είναι  $a(1)$  και  $a(2)$ , αντίστοιχα, θα έχουμε αν τα σπιν είναι παράλληλα,  $\Phi_a(r_1) \Phi_b(r_2) a(1) a(2)$

Ωστόσο, αυτή η κυματοσυνάρτηση δεν ικανοποιεί την ιδιότητα ότι είναι αντισυμμετρική στην αναλλαγή των δεικτών παντού. Αντίθετα, η κυματοσυνάρτηση.

$$\psi = a(1)a(2)[\Phi_a(r_1)\Phi_b(r_2) - \Phi_a(r_2)\Phi_b(r_1)]$$

### Σχέση 8. 19

ικανοποιεί τη συνθήκη της ανταλλαγής των δεικτών.

Όπως είναι γνωστό από τη μελέτη των ατόμων, οι ενεργειακά χαμηλότερες καταστάσεις, τουλάχιστον των ελαφρότερων ατόμων, χτίζονται (σε ένα άτομο με πολλά ηλεκτρόνια) γεμίζοντας τις καταστάσεις από τις χαμηλότερες προς τις υψηλότερες με ηλεκτρόνια αντιπαράλληλων σπιν. Ετσι, αναμένουμε (και αυτό επιβεβαιώνεται με υπολογισμούς) ότι η κυματοσυνάρτηση (1) δεν παριστάνει την ενεργειακά χαμηλότερη κατάσταση, διότι εδώ τα σπιν είναι παράλληλα. Ετσι, είναι καλύτερα να εξετάσουμε τον συνδυασμό όπου το ένα ηλεκτρόνιο έχει σπιν προς τα «πάνω», ενώ το άλλο έχει σπιν προς τα «κάτω». Μία τέτοια δυνατότητα είναι  $\Phi_a(r_1) \Phi_b(r_2) a(1) \beta(2)$ , αλλά και άλλες υπό δοκιμή συναρτήσεις που προκύπτουν από αυτή, ανταλλάσσοντας τις συντεταγμένες  $r_1$  και  $r_2$ , ή τα ορίσματα των  $a$  και  $\beta$ , δηλαδή τα 1 και 2. Επειδή κανένας από τους συνδυασμούς αυτούς δεν είναι αντισυμμετρικός, θα προσπαθήσουμε να βρούμε έναν κατάλληλο συνδυασμό από αυτές τις συναρτήσεις που να είναι αντισυμμετρικός. Πράγματι ο συνδυασμός:

$$\psi = [\Phi_a(r_1)\Phi_b(r_2) + \Phi_a(r_2)\Phi_b(r_1)][a(1)\beta(2) - a(2)\beta(1)]$$

### Σχέση 8. 20

έχει την ιδιότητα της αντισυμμετρίας, αφού το μέρος της που εξαρτάται από τα σπιν είναι αντισυμμετρικό ενώ το μέρος που εξαρτάται από τις θέσεις είναι συμμετρικό. Ο υπολογισμός για την ανεύρεση τελικής έκφρασης δίνει:

$$E_g = 2E_0 + \frac{2A + E_{\text{int}}}{1 + S^2} + \frac{2DS + E_{\text{CE}}}{1 + S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad \&$$

$$E_u = 2E_0 + \frac{2A + E_{\text{int}}}{1 + S^2} - \frac{2DS + E_{\text{CE}}}{1 + S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$$

### Σχέσεις 8. 21

Εδώ,  $E_g$  και  $E_u$  σημαίνουν ιδιοτιμές των συμμετρικών και αντισυμμετρικών (ως προς τις συντεταγμένες) μερών των ιδιοσυναρτήσεων.

Σε αυτή τη φάση δεν είναι σκόπιμο να προσπαθήσουμε να κάνουμε τους αριθμητικούς υπολογισμούς.

### Η περιστροφή στα μόρια (Pauling -Wilson, p. 264)

Η Εξίσωση Σρέντινγκερ με αναλλοίωτοι μάζα  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  σε πολικές

συντεταγμένες μπορεί να χωρισθεί σε τρεις εξισώσεις ως προς τις μεταβλητές  $\theta, \varphi$  και  $r$ . Οι λύσεις για τις συναρτήσεις των  $\theta$  και  $\varphi$  είναι

$$\Phi_M(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\varphi}$$

### Σχέση 8. 22

$$\Theta_{KM}(\theta) = \left\{ \frac{(2K+1)(K-|M|)!}{2(K+|M|)!} \right\}^{1/2} P_K^{|M|} \cos \theta$$

### Σχέση 8. 23

στην οποία η  $P_K^{|M|}(\cos\theta)$  είναι η σχετιζόμενη συνάρτηση Legendre. Έτσι είναι

$$\psi(r, \varphi, \theta) = R(r), \Phi(\varphi), \Theta(\theta)$$

### Σχέση 8. 24

Οι τιμές του κβαντικού αριθμού  $K$  στα μόρια είναι  $K=0,1,2,\dots$  ενώ του  $M$  είναι  $M=-K, -K+1, \dots, K-1, K$ .

Όπως στην περίπτωση του υδρογόνου, οι κβαντικοί αριθμοί  $M$  και  $K$  παριστούν στροφορμή. Το τετράγωνο της ολικής στροφορμής λόγω της περιστροφής του μορίου είναι:

$$K(K+1)\hbar^2$$

Ενώ η προβολή αυτής της στροφορμής σε έναν ειδικά επιλεγμένο άξονα (που θεωρείται ως διεύθυνση  $z$ ) είναι κβαντισμένη και ίση με  $M\hbar$ .



Όσον αφορά την φύση μεταπτώσεων στο μόριο, έχουμε δει (ίδτε εδάφιο 40d Pauling-Wilson) πως σε *διπολικές μεταπτώσεις σε άτομα* όπου ο κβαντικός αριθμός  $K$  μεταβάλλεται κατά μονάδα, μία και αυτό αντιστοιχεί σε ιδιότητες των σχετιζομένων πολυωνύμων Legendre. Άρα, ο κανόνας επιλογής σε μόρια είναι

$$\Delta K = \pm 1$$

Παρόμοια, ο κανόνας επιλογής για το  $M$  είναι

$$\Delta M = 0 \quad \text{ή} \quad \pm 1$$

## Η φύση της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης σε μόρια.

Από τον χωρισμό της Εξίσωσης του Σρόντινγκερ σε γινόμενο, προκύπτει αν

$$R(r) \equiv \frac{S(r)}{r}$$

$$\frac{d^2 S}{dr^2} + \left[ -\frac{K(K+1)}{r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [E - U(r)] \right] S = 0$$

Άρα η επίλυση της απαιτεί γνώση της συνάρτησης ηλεκτρονικής ενέργειας  $U(r)$ . Ο θεωρητικός υπολογισμός αυτής είναι ένα φοβερά δυσεπίλυτο πρόβλημα. Η συνάρτηση αυτή περιέχει ενέργειες αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων με πυρήνες, ηλεκτρονίων μεταξύ των και πυρήνων ατόμων μεταξύ των. Συνήθως, λοιπόν, η συνάρτηση αυτή προσδιορίζεται εμπειρικά υποθέτοντας κάποια εύλογη έκφραση που περιέχει ορισμένους προσδιοριστέους συντελεστές. Οι βέλτιστες τιμές αυτών προσδιορίζονται κατόπιν σύγκρισης των υπολογιζομένων και πειραματικά προσδιοριζομένων (φασματοσκοπικά) ενεργειακών σταθμών. Ορισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά προκύπτουν αν θεωρήσουμε το Σχήμα 8.3α. Όταν τα άτομα απέχουν πολύ μεταξύ των, η ολική ενέργεια είναι ακριβώς ίση με το άθροισμα των ενεργειών των δύο ατόμων. Καθώς τα άτομα προσεγγίζουν το ένα το άλλο, υπάρχει για σταθερές καταστάσεις μία μικρή έλξη που μεγαλώνει όσο το  $r$  μικραίνει. Στη θέση του ελαχίστου η δύναμη μηδενίζεται, και στη συνέχεια, για μικρότερα  $r$ , η δύναμη αρχίζει να γίνεται απωστική ως να έχουμε την λεγόμενη "επαφή" μεταξύ των ατόμων πέραν της οποίας δεν δύναται να υπάρξει παρισσότερη προσέγγιση (*μήπως εκεί αρχίζουν να παίζουν ρόλο και υ πυρηνικές δυνάμεις*). Κοντά στο ελάχιστο του δυναμικού  $U(r)$  είναι φανερό ότι η πυκνότητα πιθανότητας ( $\propto |S(r)|^2$ ) είναι πολύ μεγάλη, και εξακολουθεί να έχει τιμές αισθητά διάφορες του μηδέν σε μία στενή περιοχή γύρω από τη θέση του ελαχίστου, δηλαδή γύρω από τη λεγόμενη θέση ισορροπίας των ατόμων στο μόριο. Αυτό προκύπτει για τα περισσότερα μόρια σε καταστάσεις ταλαντώσεως κοντά στη θέση ισορροπίας. Άρα, η μορφή της συνάρτησης δυναμικού σε μεγάλες αποστάσεις δεν έχει μεγάλη σημασία για την μορφή της κυματοσυνάρτησης.

Αντίθετα, για ανώτερες ταλαντωτικές στάθμες, η πλήρης συνάρτηση δυναμικού χρειάζεται για τον ακρινή προσδιορισμό της κυματοσυνάρτησης. Επειδή για αρκετά μεγάλες αποστάσεις από την θέση ισορροπίας ( $r > r_{\text{ελαχ}}$ ) προκύπτει ότι η μορφή του δυναμικού "ρηχάινει" και εύκολα με απορρόφηση ενέργειας είναι δυνατόν το μόριο να "διασπασθεί".

## Η διασταύρωση των ηλεκτρονικών όρων

Οι όροι της συνολικής ενέργειας είναι συναρτήσεις μίας μόνο παραμέτρου, της απόστασης  $r$  μεταξύ των ατόμων στο διατομικό μόριο. Γραφικά, μπορούν να παρασταθούν σχεδιάζοντας την ενέργεια συναρτήσει του  $r$ . Ας εξετάσουμε αυτές τις καμπύλες. Εστω,  $U_1(r)$ ,  $U_2(r)$  είναι δύο διαφορετικοί όροι ηλεκτρονικής ενέργειας. Αν είναι να συναντηθούν κάπου, θα έχουν αρκετά παρόμοιες τιμές γύρω από αυτή τη θέση. Ας δούμε αν αυτή η συνάντηση μπορεί να συμβεί. Τότε, αν  $r_0$  είναι η θέση όπου οι δύο συναρτήσεις  $U_1(r)$ ,  $U_2(r)$  έχουν αρκετά κοντινές αλλά όχι ίσες τιμές, έστω  $E_1$  και  $E_2$ , και εξετάζουμε αν μπορούμε να εξισώσουμε τις  $U_1(r)$  και  $U_2(r)$ , μετατοπίζοντας το  $r$  κατά  $\delta r$ , οπότε η Χαμιλτονιανή γίνεται  $H_0 + V$ , όπου  $V = \delta r \cdot \frac{\partial H_0}{\partial r}$ . Αυτός ο

όρος είναι προφανώς μία μικρή διόρθωση. Οι συναρτήσεις  $U_1(r)$  και  $U_2(r)$  θα είναι στο σημείο  $r_0 + \delta r$ , ιδιοτιμές της νέας Χαμιλτονιανής. Άρα, μπορούμε να εφαρμόσουμε την θεωρία διαταραχών, με  $V$  ως διαταρακτικό όρο. Η μόνη διαφορά εδώ είναι ότι η συνθήκη

$$|V_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$$

δεν ισχύει εφόσον οι ενέργειες  $E_1$  και  $E_2$  των αδιαταράκτων καταστάσεων είναι πολύ κοντά μεταξύ των και άρα η διαφορά των είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με το μέγεθος της διαταραχής. Επειδή, στο όριο  $E_2 - E_1 \rightarrow 0$ , έχουμε την περίπτωση του εκφυλισμού και συνεπώς πρέπει να εφαρμοσθεί η αντίστοιχη διαταρακτική μέθοδος.

Εστω,  $\psi_1$  και  $\psi_2$  οι ιδιοσυναρτήσεις της αδιατάρακτης Χαμιλτονιανής  $H_0$ , που αντιστοιχούν στις ιδιοτιμές  $E_1$  και  $E_2$ . Τότε αναζητούμε σαν αρχική μηδενικής τάξης προσέγγιση, γραμμικούς συνδυασμούς των ανωτέρω, υπό τη μορφή

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

### Σχέση 8. 25

αντικαθιστώντας στην διαταραγμένη εξίσωση

$$(H_0 + V)\psi = E\psi$$

### Σχέση 8. 26

θα είναι

$$c_1 (E_1 + V - E)\psi_1 + c_2 (E_2 + V - E)\psi_2 = 0$$

Τελικά προκύπτει

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}$$

### Σχέση 8. 27

Αυτή είναι η έκφραση σε πρώτη προσέγγιση για τις απαιτούμενες ιδιοτιμές σε πρώτη προσέγγιση. Για την εξίσωση των δύο ενεργειακών όρων στη θέση

$r_0 + \delta r$ , πρέπει η ποσότητα στη ρίζα να είναι ίση με μηδέν, άρα το άθροισμα των τετραγώνων κάτω από τη ρίζα μας δίνει τις συνθήκες

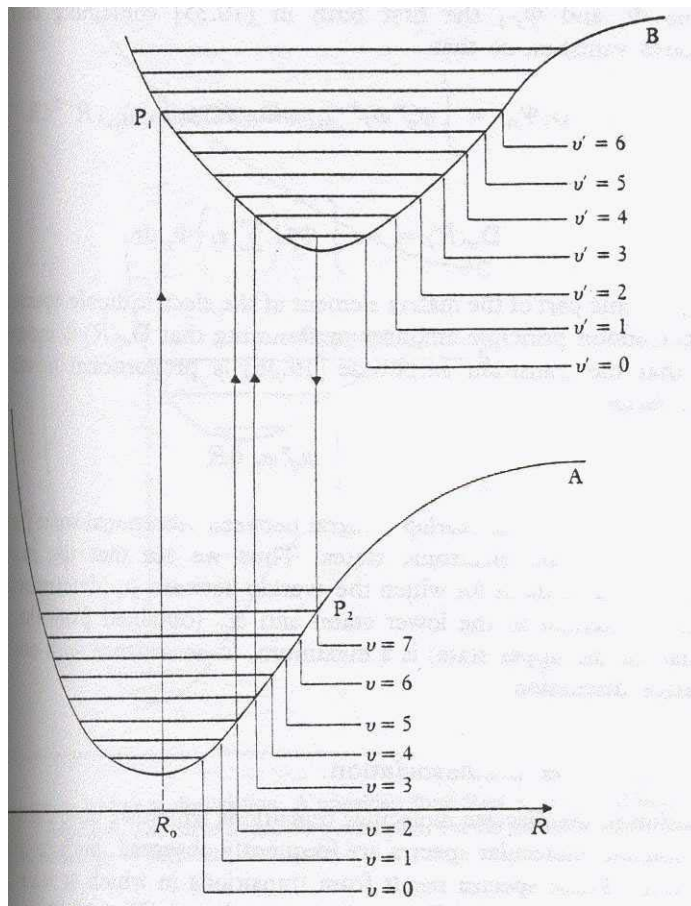
$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, \text{ και } V_{12} = 0$$

Είναι δυνατόν να είναι εκ ταυτότητας το  $V_{12} = 0$ , οπότε απομένει η άλλη εξίσωση που μπορεί να ικανοποιηθεί με κατάλληλη εκλογή του  $\delta r$ . Αυτό μπορεί να συμβεί όταν οι δύο όροι αντιστοιχούν σε *διαφορετική συμμετρία*.

Αυτό δεν αποδεικνύεται εδώ, αλλά δίνεται το αποτέλεσμα: «Σε διατομικά Μόρια, μόνο όροι διαφορετικής συμμετρίας μπορεί να διασταυρώνονται (συναντώνται), ενώ η διασταύρωση όρων της ίδιας συμμετρίας είναι ασήμαντη»

## Προδιάσταση Μορίου- Αρχή των Franck-Condon

Όπως έχει ήδη διατυπωθεί, υπάρχει μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονικών και πυρηνικών κινήσεων σε ένα μόριο. Οι ταχύτητες των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερες από εκείνες των πυρήνων, αλλά και οι τάξεις μεγέθους των ενεργειών ηλεκτρονικής μετάπτωσης είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες λόγω ταλαντωτικών ή περιστροφικών μεταπτώσεων στα μόρια. Έτσι, η ηλεκτρονική μετάπτωση θεωρείται ότι λαβαίνει χώρα «στιγμιαία» σε σχέση με την χρονική κλίμακα των ταλαντώσεων, ή με άλλα λόγια συμβαίνουν σε σχεδόν *σταθερή* διαπυρηνική απόσταση  $r$ . Ο βαρείς πυρήνες δεν αλλάζουν τις θέσεις των ή τις ορμές τους κατά την διάρκεια της ηλεκτρονικής μετάπτωσης, αλλά μόνο *αφότου* συμβαίνει αυτή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.3Α



Σχήμα 8.3A

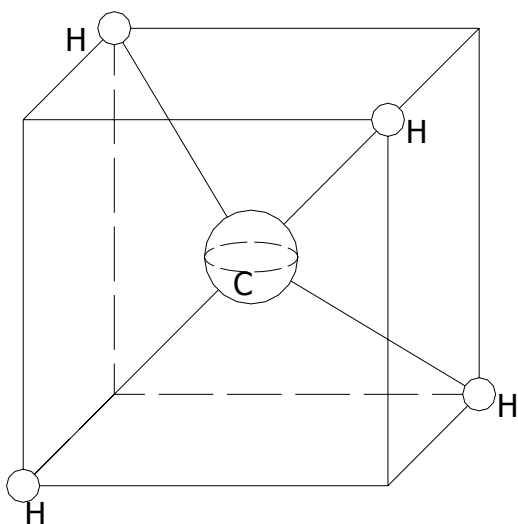
στο οποίο οι δυναμικές ενέργειες δύο καμπύλων δυναμικού ηλεκτρονικών ενεργειακών καταστάσεων A και B, φαίνονται μαζί με τις αντίστοιχες ταλαντωτικές στάθμες. Βλέπουμε πως μία ηλεκτρονική μετάπτωση παριστάνεται από μία *κατακόρυφη γραμμή*, δηλαδή μία γραμμή σταθερού  $r$ . Αυτό είναι το περιεχόμενο της *Αρχής των Franck-Condon*. Μία άλλη πλευρά της αρχής αυτής σχετίζεται με τους κανόνες επιλογής που εξηγούν ποιές ζώνες ταλάντωσης θα έχουν την μεγαλύτερη ένταση κατά μία ηλεκτρονική-ταλαντωτική μετάπτωση. Εφόσον, το  $r$  θα παραμείνει περίπου σταθερό κατά την μετάπτωση του σχήματος στην κατάσταση B, προκύπτει ότι η ζώνη  $v=0$  σε  $v'=6$  θα αποτελεί την πλέον έντονο μέλος της σειράς που θα ξεκινά από την ταλαντωτική στάθμη  $v=0$  της ηλεκτρονικής κατάστασης A.

## Κεφαλαίο δώδεκα

### Γενική φύση της μοριακής δομής

Ας δούμε γενικά το θέμα της δομής ενός διατομικού μορίου. Είναι γνωστό πως ένα μόριο συγκροτείται από πυρήνες και ηλεκτρόνια. Τα δεύτερα είναι πολύ μικρότερα σε μάζα από τους πυρήνες. Αυτό παρέχει αρκετά μεγάλη διευκόλυνση όταν γράφουμε την Χαμιλτονιανή και προσπαθούμε να λύσουμε

το κβαντομηχανικό πρόβλημα ενός μορίου. Αντίθετα, οι δυνάμεις που υφίστανται οι πυρήνες και τα ηλεκτρόνια είναι συγκρίσιμες μεταξύ των. Συνέπεια των μεγεθών των δυνάμεων είναι ότι η κίνηση των πυρήνων έχει πολύ μικρότερη ταχύτητα από εκείνη των ηλεκτρονίων. Έτσι, οι πυρήνες είναι περίπου ακίνητοι εντός του μορίου. Λεπτομέρειες για την δομή των μορίων προκύπτουν από τεχνικές όπως η σκέδαση με νετρόνια. Αυτά, μη έχοντα ηλεκτρικό φορτίο, δεν αλληλεπιδρούν με ηλεκτρόνια του μορίου, αλλά αλληλεπιδρούν ισχυρά, μέσω των πυρηνικών αλληλεπιδράσεων, με κάθε ένα από τους πυρήνες στο μόριο. Π.χ. στο απλούστερο διατομικό μόριο, το  $H_2$ , προκύπτει ότι η απόσταση των δύο πρωτονίων είναι 0.74 Αγκστρομ, ενώ στο μόριο του οξυγόνου έχουμε, αντίστοιχα, 1.2 Αγκστρομ. Ένα πιο πολύπλοκο μόριο, όπως το μεθάνιο, έχει δομή σαν αυτή που φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 12.1



**Σχήμα 12.1** Το μόριο μεθανίου. Η απόσταση μεταξύ του πυρήνα άνθρακα και ενός πρωτονίου είναι περίπου 1.094Å

Απο τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι όταν τα άτομα συνδέονται για να σχηματίσουν μόρια, οι ισχυρά δεσμευμένοι στο κάθε άτομο εσωτερικοί φλοιοί των ηλεκτρονίων παραμένουν σχεδόν αδιατάρακτοι, και εντοπισμένοι γύρω από ένα πυρήνα. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια, αφ' ετέρου, διανέμονται γύρω από το μόριο. Αυτή η κατανομή φορτίου αυτών των ηλεκτρονίων *σθένους* παρέχει την δύναμη που προκαλεί τον δεσμό.

Ας δούμε κάποια επιχειρήματα για την τάξη μεγέθους της απόστασης των ενεργειακών σταθμών. Εστω  $a$  μία μέση τυπική απόσταση των πυρήνων σε ένα μόριο. Από την αρχή της αβεβαιότητας προκύπτει πως η ορμή είναι της

$$\text{τάξης } \frac{\hbar}{a}$$

και άρα, η ενέργεια είναι της τάξης:

$$E_e \approx \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

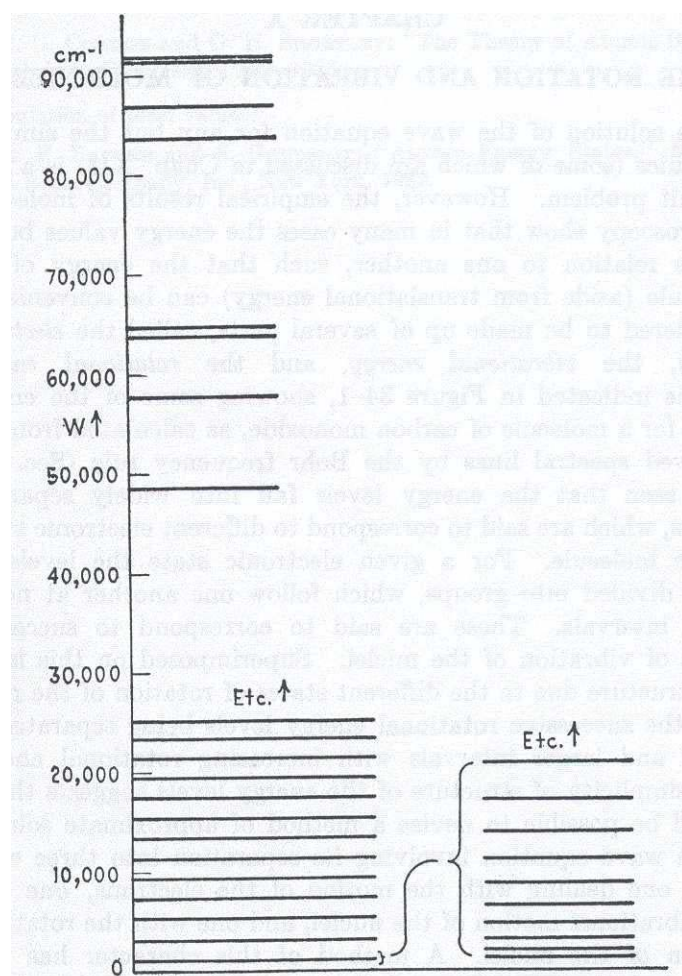
**Σχέση 12. 1**

Επειδή το  $a$  είναι της τάξης του  $1\text{\AA}$ , έπεται πως η ενέργεια θα είναι της τάξης των μερικών eV, δηλαδή της ίδιας τάξης με την ενέργεια σύνδεσης των εξωτερικότερων ηλεκτρονίων σε ελεύθερα (μεμονωμένα) άτομα.

Ας θεωρήσουμε τώρα τις πυρηνικές κινήσεις. Ειδικότερα, ας δούμε τις ταλαντώσεις που προκύπτουν λόγω της σχετικής κίνησης των πυρήνων που επηρεάζεται και από το συνολικό δυναμικό του συστήματος.

Ο διαχωρισμός της ηλεκτρονικής και πυρηνικής κίνησης (σελ. 258 Pauling)

Η λύση της κβαντομηχανικής εξίσωσης για μόρια εν γένει, εκτός της περίπτωσης των απλών μορίων, είναι ένα πολύ δύσκολο πρόβλημα. Ωστόσο, τα πειραματικά αποτελέσματα της μοριακής φασματοσκοπίας δείχνουν πως σε πολλές περιπτώσεις οι τιμές της ενέργειας έχουν μία απλή σχέση μεταξύ των. Πιο συγκεκριμένα, η ενέργεια του μορίου μπορεί να περιγραφεί (αν αμεληθεί η μεταβατική ενέργεια του κέντρου μάζας του μορίου) ως άθροισμα που αποτελείται από τρία κυρίως μέρη: *Την ηλεκτρονική ενέργεια, την ταλαντωτική ενέργεια και την ενέργεια περιστροφής.* Αυτό φαίνεται παραστατικά στην εικόνα 12.1



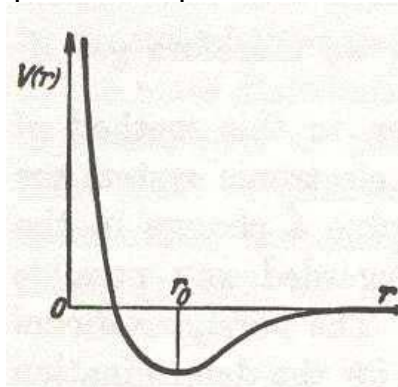
**Εικόνα 12. 1 Ενεργειακές στάθμες για το μόριο μονοξειδίου το άνθρακα. Αριστερά, φαίνονται οι ηλεκτρονικές στάθμες με ταλαντωτική λεπτή υφή για την θεμελιώδη στάθμη. Δεξιά βλέπουμε την ταλαντωτική λεπτή υφή για την χαμηλότερη ταλαντωτική στάθμη. Η τελευταία εμφανίζεται με  $\times 100$  μεγέθυνση στην κλίμακα**

Φαίνεται ότι οι ενεργειακές στάθμες διευθετούνται σε ομάδες γραμμών που απέχουν αρκετά η μία ομάδα από την επόμενη. Αυτές οι ομάδες αντιστοιχούν σε διαφορετικές *ηλεκτρονιακές καταστάσεις*. Σε έκαστη στάθμη ηλεκτρονιακής κατάστασης, έχουμε λεπτομερή διαίρεση σε ομάδες που ακολουθούν η μία την (χαμηλότερης ενέργειας) προηγούμενη σε περίπου ίσα διαστήματα. Αυτά, θεωρείται ότι αντιστοιχούν σε διαδοχικές καταστάσεις ταλάντωσης των πυρήνων. Πάνω σε έκαστη από αυτές (έκαστη κατάσταση ταλάντωσης) υπερτίθεται η λεπτή υφή που οφείλεται σε διαφορετικές καταστάσεις περιστροφής, δηλαδή οι *διαφορετικής περιστροφικής ενέργειας ενεργειακές στάθμες*. Αυτές, χωρίζονται από διαρκώς αυξανόμενα διαστήματα όσο αυξάνει η περιστροφική ενέργεια.

Αυτή η σχετική απλότητα στη δομή των ενεργειακών σταθμών υποδηλώνει πως θα ήταν δυνατόν να αναπτυχθεί μία μέθοδος, για την επίλυση της κυματικής εξίσωσης, σύμφωνα με την οποία αυτή θα χωρίζεται σε τρεις. Η πρώτη θα περιλαμβάνει την κίνηση των ηλεκτρονίων, η δεύτερη την ταλαντωτική κίνηση των πυρήνων λόγω του μεταξύ των δυναμικού. Η τρίτη, θα περιέχει την περιστροφική κίνηση του μορίου. Αυτή η μέθοδος εξετάζεται στο επόμενο εδάφιο.

Ο χωρισμός της ηλεκτρονικής και πυρηνικής κίνησης

Ας μιλήσουμε εδώ για τις μοριακές ταλαντώσεις από άποψη κλασικής μηχανικής. Λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, επικρατεί ένα μέσο δυναμικό  $V(r)$  σαν συνάρτηση της απόστασης όπως φαίνεται στην εικόνα 8.3



**Εικόνα 12. 2** Γραφική παράσταση του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης των δύο ατόμων που συνδυάζονται για τον σχηματισμό ενός μορίου. Η θέση ισορροπίας είναι  $r_0$ .

Όταν η απόσταση γίνεται μεγαλύτερη ή μικρότερη του  $r_0$  μεταβάλλεται η δυναμική ενέργεια,  $V(r)$ . Αυτή περιλαμβάνει, εκτός της ενέργειας Coulomb

των θετικά φορτισμένων πυρήνων, την μέση ηλεκτρονική ενέργεια (ή ακριβέστερα την μέση ενέργεια της ηλεκτρονικής κίνησης). Η τελευταία, υπολογίζεται με την υπόθεση ότι οι πυρήνες διατηρούνται ακίνητοι. Επι του παρόντος, αμελούμε τη σχετική περιστροφή των πυρήνων. Στη θέση ισορροπίας των πυρήνων έχουμε  $\left. \frac{dV}{dt} \right|_{r_0} = 0$ . Ένα τέτοιο ελάχιστο υπάρχει γιατί

διαφορετικά κανένα μόριο με πεπερασμένη πυρηνική απόσταση δεν θα μπορούσε να σχηματισθεί. Όταν το  $r$  μικραίνει σε σχέση με την τιμή ισορροπίας, η δυναμική ενέργεια αυξάνει και μάλιστα έντονα, λόγω της αύξησης της ηλεκτροστατικής άπωσης των πυρήνων. Αντίθετα, αν το  $r$  μεγαλώνει πέραν της θέσης ισορροπίας, το  $V(r)$  αυξάνει αλλά σύντομα αρχίζει η κλίση του να μικραίνει και τείνει να οριζοντιωθεί. Τούτο οδηγεί σε μία ορισμένη οριακή τιμή για το  $V \equiv V(\infty)$ . Στο βαθύλωμα του δυναμικού του  $V(r)$ , οι πυρήνες μπορούν να ταλαντώνονται ως *κβαντικοί ταλαντωτές*. Οι ενεργειακές τιμές μπορεί να βρεθούν αν γνωρίζουμε τη δυναμική αυτή συνάρτηση  $V(r)$ , και αναζητήσουμε λύση στο πρόβλημα ιδιοτιμών του αντίστοιχου κβαντομηχανικού τελεστή.

Αν αναπτύξουμε κατά Taylor την συνάρτηση δυναμικού  $V(r)$ , παίρνουμε

$$V(r) = V(r_0) + \frac{(r - r_0)^2}{2} \left( \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right) + \dots$$

### Σχηση 12. 2

Δεν υπάρχει πρώτη παράγωγος της συνάρτησης δυναμικού αφού το ανάπτυγμα γίνεται γύρω από τη θέση ισορροπίας. Για πλάτη, λοιπόν, που δεν είναι πολύ μεγάλα, μπορεί να θεωρήσουμε ότι το διατομικό μόριο συμπεριφέρεται ως *κβαντικός αρμονικός ταλαντωτής*. Το κβαντικός προκύπτει επειδή οι τάξεις μεγέθους των αποστάσεων στην μοριακή κίνηση εξακολουθεί και είναι τόσο μικρή ώστε να θεωρείται ότι ακόμη ισχύει η φυσική του μικροκόσμου. Οι σχετικές αποστάσεις είναι ακόμα αρκετά μικρότερες του 1 μm και έτσι, δεν αναμένεται να ισχύουν οι προβλέψεις της κλασικής φυσικής. Όσο θεωρούμε ότι εξετάζουμε ταλαντώσεις με μεγάλο πλάτος, τόσο η έννοια του ιδανικού αρμονικού ταλαντωτή παύει να ισχύει και αναμένεται να έχουμε συμπεριφορά *αναρμονικού ταλαντωτή*. Προς το παρόν θα αμελήσουμε αυτού του είδους τις ταλαντώσεις.

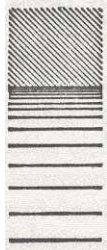
Από την σκοπιά της κυματομηχανικής, αναμένουμε να έχουμε τον τύπο:

$$E = h\nu_0 \left( s + \frac{1}{2} \right)$$

Για τις επιτρεπόμενες τιμές ενέργειας ταλάντωσης στο μόριο. Οι προηγούμενοι τύποι, στις περιπτώσεις των πλέον υψηλών διεγερμένων καταστάσεων, δεν είναι αντιπροσωπευτικοί της πραγματικότητας. Τότε, έχουμε απόκλιση της καμπύλης δυναμικής ενέργειας από παραβολική εξάρτηση με την απόσταση  $r$ . Συνεπώς, δεν μπορούμε, με ακρίβεια, να θεωρούμε πως το πρόβλημα αντιστοιχεί με εκείνο του αρμονικού ταλαντωτή. Οι τύποι που έχουμε βρει πρέπει να βελτιωθούν ώστε να περιλαμβάνουν διορθώσεις που αλλάζουν τις



τιμές των ενεργειών καθώς ο κβαντικός αριθμός  $s$  αυξάνει. Η κατάσταση περιγράφεται γραφικά στο Σχήμα Kef12\_fig1d.



**Εικόνα 12. 3** Η διάταξη των ενεργειακών σταθμών σε μία ζώνη ταλάντωσης όταν ληφθούν υπόψη και οι αναρμονικοί όροι. Τα διάκριτα ενεργειακά επίπεδα συγκλίνουν προς ένα όριο, το ποίο αντιστοιχεί στη διάσταση του μορίου. Αμέσως μετά το όριο αυτό, έπεται περιοχή συνεχούς όπου οι συνιστώσες του μορίου έχουν μεταβατική κινητική ενέργεια.

Εισαγωγή όρου ενέργειας περιστροφής.

Εστω και κλασικά, μπορούμε να φαντασθούμε ότι έχουμε την ύπαρξη περιστροφικής ενέργειας στο μόριο. Π.χ. όταν συμβαίνει απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, μπορεί να έχουμε διέγερση τρόπων περιστροφής στο μόριο ή ακόμη να έχουμε ταυτόχρονα διέγερση τρόπων ταλάντωσης και περιστροφής. Η συνολική ενέργεια αυτή μπορεί να περιγραφεί κλασικά. Λύνοντας το αντίστοιχο πρόβλημα ιδιοτιμών, η έκφραση της ιδιοτιμής ενέργειας που προκύπτει είναι:

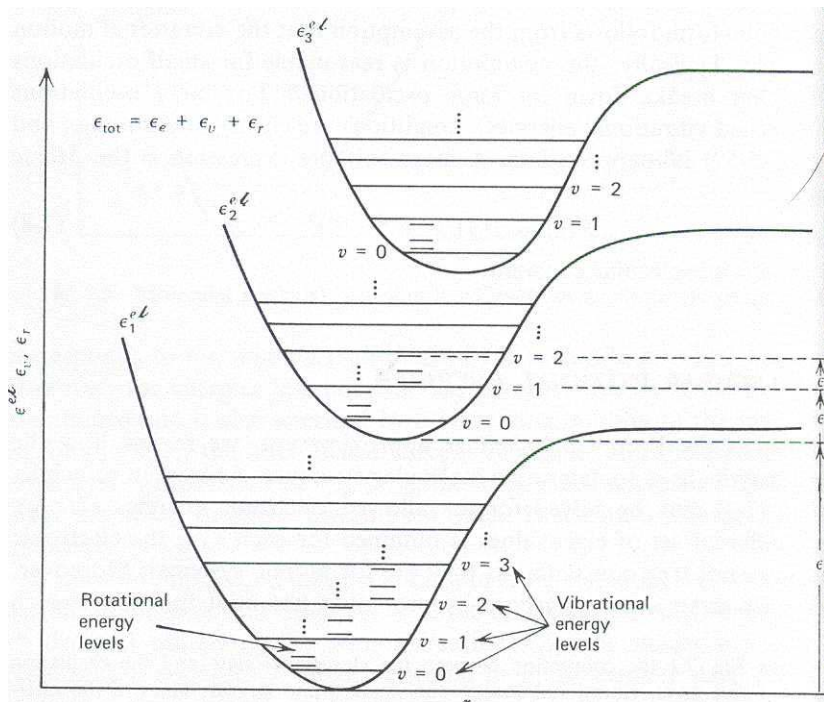
$$E_{s,j} = E_s + E_j = h\nu_0 \left( s + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2}{8\pi^2 A_s} j(j+1)$$

**Σχέση 12. 3**

Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, η ενέργεια των κβάντα περιστροφής απλά προστίθεται στην ενέργεια των κβάντα ταλάντωσης. Οι συχνότητες που εμφανίζονται είναι εκείνες που αντιστοιχούν σε διαφορές των ενεργειών της ως άνω εξίσωσης. Ισχύουν οι κανόνες επιλογής  $\Delta j = 0, \pm 1, \Delta s = \pm 1, \pm 2, \dots$

**Φάσματα Ηλεκτρονικών Μεταπτώσεων**

Γενικά, οι ενέργειες των φωτονίων ηλεκτρονικών μεταπτώσεων είναι πολύ μεγαλύτερες εκείνων των ταλαντωτικών μεταπτώσεων. Έτσι, έκαστη ηλεκτρονική ενεργειακή στάθμη έχει (η «υπέρλεπτη υφή λόγω κβάντωσης της περιστροφικής κίνησης του μορίου διακρίνεται επίσης στο σχήμα ) έχει μία λεπτή υφή και έτσι μοιάζει σαν ζώνη. Αν δείξουμε και την αντίστοιχη μορφή της ελκτικής δυναμικής ενέργειας μεταξύ των ατόμων στο μόριο, για έκαστη ηλεκτρονική ενεργειακή στάθμη, παίρνουμε την εικόνα 12.4



**Εικόνα 12. 4**

### Φάσματα ταλάντωσης-περιστροφής

Για να μελετήσουμε το φάσμα ταλάντωσης θεωρούμε ότι έχουμε συμπεριφορά αναρμονικού ταλαντωτή. Έτσι, έστω ότι αναπτύσσουμε το δυναμικό  $V$  σε σειρά Taylor γύρω από το  $r=r_0$ , και αν παρατηρήσουμε ότι γύρω από το  $r=r_0$ , είναι  $\frac{dV}{dr} = 0$ , παίρνουμε:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r=r(0)} (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{d^3V}{dr^3} \right)_{r=r(0)} (r - r_0)^3 + \dots$$

Οι πρώτοι δύο όροι παριστάνουν την συνάρτηση δυναμικού ενός αρμονικού ταλαντωτή, ενώ οι κυματοσυναρτήσεις και ενέργειες για τις ανώτερες ενεργειακές καταστάσεις πρέπει να διαφέρουν αισθητά από εκείνες ενός αρμονικού ταλαντωτή, λόγω της επίδρασης των υπολοίπων όρων της σειράς. Έτσι, ο κανόνας επιλογής  $\Delta v = \pm 1$  δεν μπορεί να αναμένεται να ισχύει εν γένει για διατομικά μόρια, και το  $\Delta v = 0$  είναι δυνατόν να συμβεί. Η πιθανότητα μίας μετάπτωσης αναμένεται να ελαττώνεται αρκετά γρήγορα όσο το  $|\Delta v|$  αυξάνεται άνω από το 1.

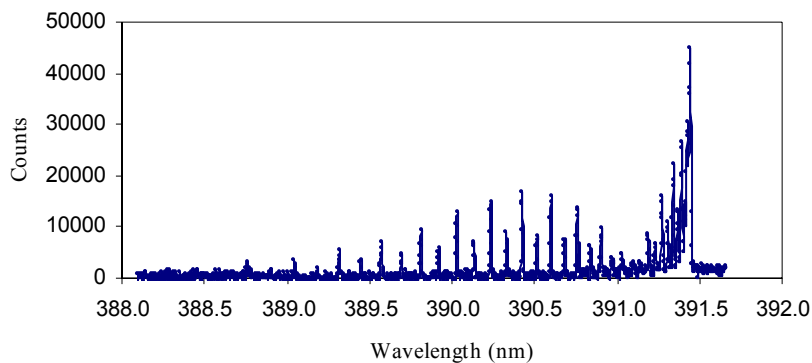
Οι ενέργειες των μορίων δίνονται από τη σχέση:

$$E = E_v + J(J+1)Bh$$

### Σχέση 12. 4

Όπου  $B = h/(8\pi^2 I)$ , και  $E_v$  είναι οι ταλαντωτικές στάθμες.

Ένα φάσμα που έχει ληφθεί με φασματόμετρο διακριτικής ικανότητας περίπου 0.3 Ανγκστρόμ, για το μόριο του αζώτου φαίνεται στο σχήμα M1



Σχήμα M1. Φάσμα ηλεκτρικής εκκένωσης σε ατμοσφαιρικό αέρα με μονοχρωμάτορα εστιακής απόστασης 3 μέτρων, Παν. Κρήτης, Τμήμα Φυσικής. Διακρίνεται η λεπτή υφή στην γραμμή γύρω από την κορυφή στα 391.4 νανόμετρα.

Το φάσμα εκπομπής του αζώτου λήφθηκε υπό τις εξής συνθήκες:

Ο σκοπός της μέτρησης αυτής ήταν να εμφανισθούν οι περιστροφικές συνιστώσες της πρώτης αρνητικής ζώνης  $N_2^+$  (0-0). Το πείραμα έγινε σε χαμηλή πίεση για να απομονωθεί η ζώνη αυτή από τις γειτονικές δευτερές θετικές ζώνες. Η ένταση της δεύτερης θετικής ζώνης ελαττώνεται σε σχέση με το πρώτο αρνητικό σύστημα όσο η πίεση ελαττώνεται. Χρησιμοποιώντας μία διαδικασία που επινόησε ο Herzberg, προέκυψε μία περιστροφική θερμοκρασία  $382 \pm 6$  °K. Παρόμοια μέτρηση σε πίεση 600 Torr, έδωσε αποτέλεσμα  $383 \pm 7$  °K. Η περιστροφική θερμοκρασία βρέθηκε να είναι ανεξάρτητη του ρεύματος της δέσμης [2.1]. Επειδή το  $B_h$  είναι σχετικά μικρό σχετικά με την διαφορά μεταξύ των διαφόρων τιμών του  $E_v$ , και έτσι, οι περιστροφικές στάθμες που ανήκουν σε μία ταλαντωτική στάθμη, θα αποτελούν μία ομάδα με πολύ μεγάλη πυκνότητα γραμμών.

Για ένα μόριο που αποτελείται από δύο σημειακές μάζες ο κανόνας επιλογής για το  $J$ , είναι τόσο για τις καθαρές περιστροφικές όσο και για τις ταλαντωτικές - περιστροφικές ζώνες είναι  $\Delta J = \pm 1$ .

Για πολλά μόρια με πλέον πολύπλοκη δομή, επιτρέπεται και το  $\Delta J = 0$ . Μερικές μεταπτώσεις που επιτρέπονται από το  $\Delta J = \pm 1$ .

Από την προσεγγιστική έκφραση της σχέσεως 12.4 προκύπτει

$$J(J+1) - (J-1)(J-1+1) = 2J$$

για τις συχνότητες που εκπέμπονται στην μετάπτωση από τις στάθμες  $v', J-1$  στις  $v'', J$  ή μεταξύ  $v', J$  και  $v'', J-1$ , αντίστοιχα.

$$v', J-1 \rightarrow v'', J \quad v = v_{v',v''} - 2BJ$$

$$v', J \rightarrow v'', J-1, J \quad v = v_{v',v''} + 2BJ$$

Κανόνες Επιλογής και Εντάσεις για Διατομικά Μόρια. Η Αρχή των Franck-Condon

Κατ αρχήν παρατηρείται ότι ζώνες *ταλάντωσης-περιστροφής* συμβαίνουν για  $\Delta n=2,3,\dots$ . Αυτό συσχετίζεται με απόκλιση της συνάρτησης δυναμικού  $V(r)$  από απλή συνάρτηση δευτέρου βαθμού (ίδτετε L.Pauling-B. Wilson, σελ310).

Πείραμα παρατήρησης ζωνών απορρόφησης τύπου ταλάντωσης –περιστροφής  
Ο Imes [4] χρησιμοποίησε ως απορροφητή HCl σε ατμοσφαιρική πίεση και ένα σωλήνα αίγλης τύπου Nerst. Το μήκος του σωλήνα του HCl ήταν 15 cm. Μετά το σωλήνα απορρόφησης, η παράλληλη (ευθυγραμμισμένη) δέσμη ακτινοβολίας πέρασε μέσα από φασματόμετρο πρίσματος NaCl ώστε να μη απορροφάται η ακτινοβολία υπερύθρου. Η ανίχνευση και μέτρηση του φάσματος γίνονταν με θερμοστήλη και ένα γαλβανόμετρο.

Όργανα για μοριακή φασματοσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητας

Στο εδάφιο αυτό εξετάζουμε την φασματοσκοπία Ράμαν περιστροφική-ταλαντωτική. Εδώ έχουμε να κάνουμε με σκεδαζόμενο φως πολύ χαμηλής έντασης. Εδώ, τυπικά χρειαζόμαστε μία φωτεινή πηγή, μία κυψέλη με το δείγμα, κάποια οπτική διάταξη απεικόνισης, ένα προ-μονοχρωμάτωρα, μία πηγή για βαθμονόμηση του φάσματος, ένα φασματογράφο φράγματος, και μία φωτογραφική πλάκα ή ένα φωτοπολλαπλασιαστή για φωτοηλεκτρονική καταγραφή.

## Κεφάλαιο 16

### Στοιχεία Ατομικής και Μοριακής Φασματοσκοπίας – Οπτικό Φράγμα

Η βασική εξίσωση του οπτικού φράγματος γράφεται

$$m\lambda = (\sin\theta_i + \sin\theta_m)$$

#### Σχέση 16. 1

Το φράγμα όμως χαρακτηρίζεται και από την *απόλυτη αποδοτικότητα*. Αυτή, ορίζεται, για μία περιοχή μηκών κύματος, ως ο λόγος της περιθλώμενης φωτεινής ενέργειας προς την προσπίπτουσα ενέργεια στην ίδια περιοχή μηκών κύματος. Το κύριο μέγιστο, που αντιστοιχεί στην περίθλαση μηδενικής τάξης, παριστάνει σπαταλώμενη ενέργεια από την άποψη της φασματοσκοπίας, διότι όλα τα μήκη κύματος έχουν περίθλαση στην τάξη αυτή, και άρα στερείται πληροφορίας. Η τεχνική της μορφοποίησης των μεμονωμένων χαραγών έτσι ώστε το μέγιστο της περιβάλλουσας περίθλασης να μετατοπίζεται σε μία άλλη τάξη, λέγεται *φωτοβολία* (blazing). Σε φράγμα διάδοσης, χωρίς φωτοβολία, η κορυφή περίθλασης μηδενικής τάξης είναι στην κατεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης. Στην περίπτωση φράγματος ανάκλασης, είναι στην κατεύθυνση της στιλπνά ανακλώμενης δέσμης.

Βάζοντας όμως πρισματικές χαραγές ή κατοπτρικές κεκλιμένες, η κατεύθυνση μεγίστου της περιβάλλουσας της περίθλασης μετατοπίζεται σε νέα γωνία,  $\beta=0$ , και προφανώς αντιστοιχεί σε μεγάλη τάξη κροσσών συμβολής *διότι οι κατευθύνσεις αυτές παραμένουν αναλλοίωτες μια και εξαρτώνται μόνο από την προσπίπτουσα γωνία  $\theta_i$  και την εφαρμογή της εξίσωσης φράγματος για δεδομένη τιμή του  $m$* . Το καθαρό αποτέλεσμα είναι ότι το μέγιστο της περίθλασης ευνοεί το ποσοστό του φωτός σε μία ανώτερη τάξη ( $|m| > 0$ ) και έτσι το φράγμα ανακλά το μεγαλύτερο ποσοστό του φωτός εκεί που είναι πλέον χρήσιμο από φασματοσκοπική άποψη. Λόγω του ότι τη διακριτική ικανότητα του φράγματος βελτιώνεται όσο μεγαλύτερη είναι η τάξη περίθλασης, αρκετές φορές συμφέρει να έχουμε γωνία φωτοβολίας σε μεγάλη τάξη, π.χ.για  $m=10$  μπορεί να ζητηθεί να βρούμε την βελτίωση της διακριτικής ικανότητας του φράγματος. Αυτή δίνεται από:

$$\frac{d\theta_m}{d\lambda} \equiv D = \frac{m}{a \cos\theta_m}$$

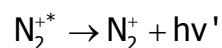
#### Σχέση 16. 2

$$\text{όπου: } \theta_m = \arcsin \left\{ \frac{m\lambda}{a} - \sin\theta_i \right\}$$

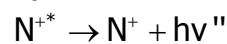
Στη σχέση 16.2 ο παρονομαστής ελαττώνεται ενώ ο αριθμητής αυξάνει με αυξανόμενο  $m$ .

## Φασματοσκοπία σε Αζωτο (περισσότερα για τον φθορισμό του)

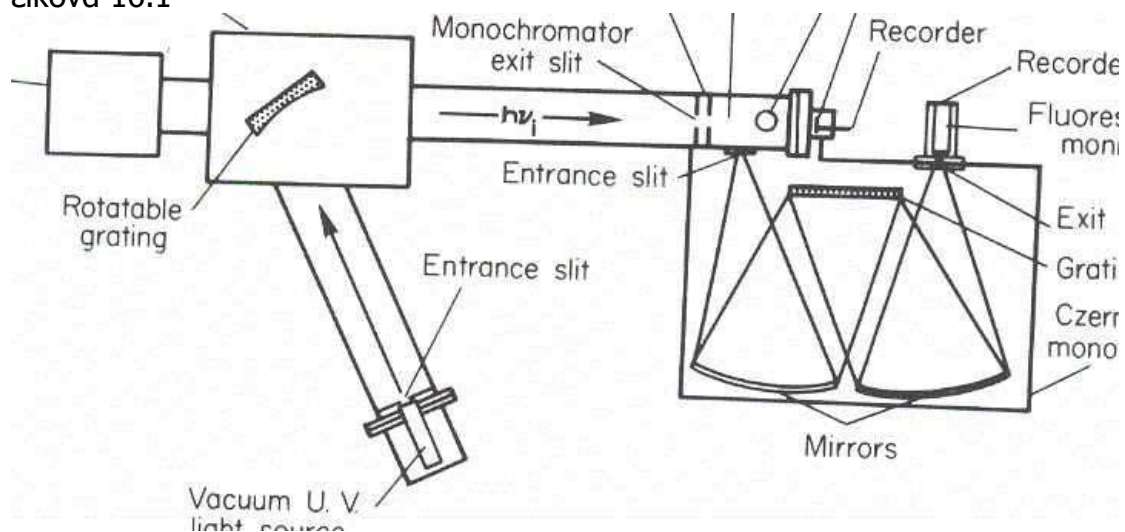
Εδώ κατ' αρχήν μας ενδιαφέρει ο φθορισμός που επάγεται από φωτόνια, δηλαδή κατά την φωτοαπορρόφηση από μόρια αζώτου. Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να προκύψουν αρκετές ιονικές καταστάσεις. Αναμένεται φθορισμός σε εκείνες τις περιπτώσεις όπου επιτρέπονται μεταπτώσεις, όπως π.χ. σε



και



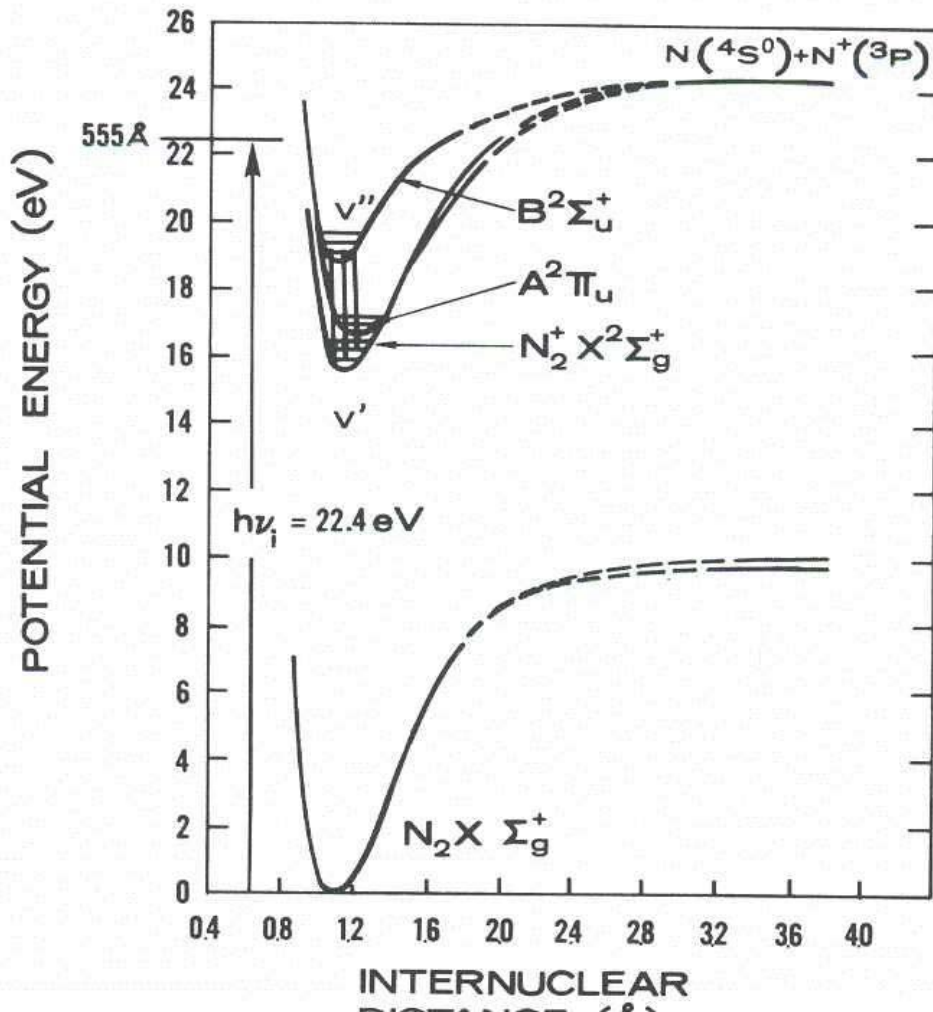
Στο πείραμα, στην περιοχή κενού έχουμε πίεση 0.05 ως 0.5 Torr, και έχουμε μέσα σε αυτόν τον χώρο μονοχρωματική δέσμη VUV (κεραμική χαμηλής πίεσης τριχοειδής εκκένωση τόξου). Η πειραματική διάταξη φαίνεται στην εικόνα 16.1



**Εικόνα 16. 1**

Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν να προκληθούν μεταπτώσεις απορρόφησης σε διεγερμένες καταστάσεις εικόνα 16.2

## 2. PHOTON INTERACTIONS WITH PARTICLES



Εικόνα 16. 2

Μικραίνοντας την σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα, καθίσταται δυνατόν να διακριθούν οι ξεχωριστές ταλαντωτικές στάθμες στις μεταπτώσεις φθορισμού όπως φαίνεται στην εικόνα 16.3

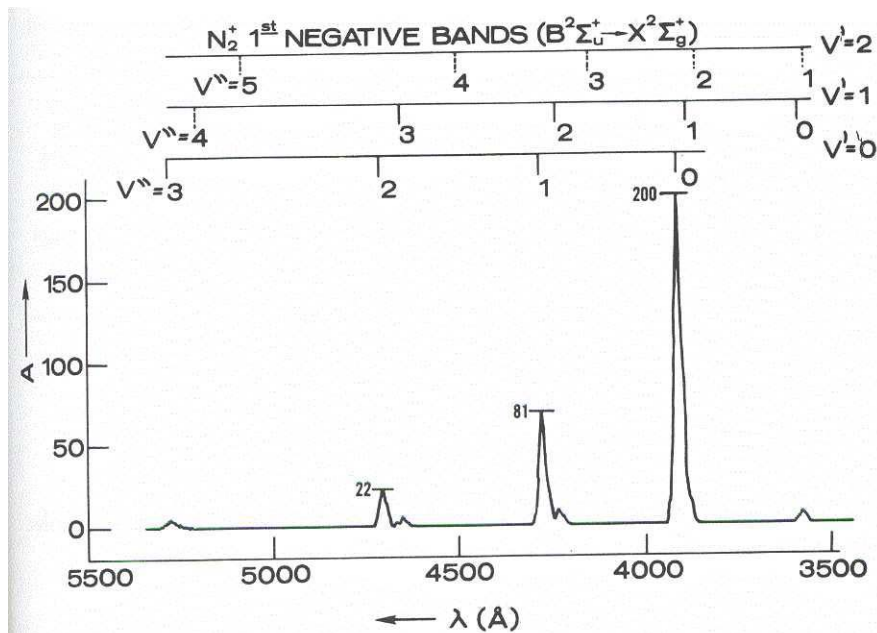


FIG. 15. Fluorescence transitions from the  $B$  to the  $X$  state of  $N_2^+$ . The  $BN_2^+$  state was excited by absorption of  $\lambda_i = 555 \text{ \AA}$ . The  $v' = 0$  to  $v'' = 0, 1, 2, 3$  are clearly in evidence; in addition, some low-intensity transitions from  $v' = 1$  to  $v'' = 0, 1, 2, 3$  can also be seen.

**Εικόνα 16. 3 Μεταπτώσεις φθορισμού από την  $B$  στην  $X$  κατάσταση του  $N_2^+$ . Η κατάσταση  $B$  του  $N_2^+$  διεγέρθηκε από απορρόφηση της γραμμής  $\lambda_i = 555 \text{ Angstrom}$ . Η  $v'=0$  σε  $v''=0,1,2,3$  μπορεί επίσης να παρατηρηθεί. (ίδτετε *R.W. Nicholls, J. Quant. Spectrosc. And Rad Transfer* 2,433(1962).**

Η ενεργός διατομή φωτοϊονισμού δίνεται για πολυηλεκτρονικά άτομα στην προσέγγιση Hartree-Fock (Σχέση 2.2.16 Bederson)



# Κεφάλαιο 17

## Περιστροφική Φασματοσκοπία

Το μοριακό δείγμα που χρησιμοποιούμε σε μικροκυματική φασματοσκοπία είναι συνήθως σε αέρια κατάσταση, τυπικά σε πιέσεις  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  Torr, ώστε να αποφεύγονται οι διευρύνσεις των , και να διαχωρίζονται μεταξύ των. Για να παρατηρηθούν φαινόμενα μοριακής φασματοσκοπίας, πρέπει τα μόρια να έχουν μη μηδενική πολικότητα.

Πρέπει να γίνουν οι παρακάτω πρόσθετες ποιοτικές παρατηρήσεις:

Όταν το μέγεθος του μορίου αυξάνεται, οι ροπές αδράνειας συνήθως αυξάνουν επίσης. Συνεπώς, έχουμε παραγωγή πολλών ενεργειακών σταθμών και άρα πολύ μεγαλύτερος αριθμός καταστάσεων μοιράζονται τον μοριακό πληθυσμό, παρά στην περίπτωση μικρών μορίων. Αυτό προκαλεί την ελάττωση της έντασης των μεμονωμένων φασματικών γραμμών λόγω ελαττωμένου πληθυσμού απορροφώντων ειδών στην κατάσταση από την οποία προέρχεται η μετάπτωση που συζητάμε.

Όταν τα μόρια υπό μελέτη περιέχουν μεγάλο αριθμό σχετικώς βαρέων ατόμων, τότε υπάρχει διαθέσιμος μεγαλύτερος αριθμός χαμηλοενεργειακών ταλαντωτικών καταστάσεων. Γι' αυτό, τα μόρια κατανέμονται σε αυτές τις καταστάσεις, και συνεπώς μικραίνει η ένταση των περιστροφικών γραμμών που προέρχονται από την θεμελιώδη ταλαντωτική κατάσταση.

### *Εργαστηριακή Άσκηση Μοριακής Φασματοσκοπίας*

Στο εδάφιο αυτό παρουσιάζεται μία εργαστηριακή άσκηση που γίνεται στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο MIT ( αρχείο [JLExp\\_27.pdf](#) ). Το πείραμα μπορεί να γίνει και στο νέο φασματόμετρο εστιακής απόσταση 1 μέτρου του Τομέα Φυσικής.

Στο πείραμα αυτό μελετάται ειδικότερα το μόριο του αζώτου στην ιονισμένη του κατάσταση.

Για καλύτερη κατανόηση των φασμάτων, χρησιμοποιείται το ισότοπο  $N_2^{14}$ .

Δεύτερη μοριακή μελέτη είναι εκείνη του  $I_2$ . Τρίτο μόριο που μελετάμε είναι εκείνο του CN. Για καταγραφή του φάσματος χρησιμοποιείται φιλμ του τύπου Kodak 5053 TMY

### *Προπαρασκευαστικές ερωτήσεις*

Γράψετε την έκφραση για την περιστροφική ενέργεια στο μόριο του Αζώτου. Μετά, θεωρήσετε ηλεκτρονικές μεταπτώσεις ανάμεσα σε καταστάσεις με διαφορετικές ροπές αδράνειας  $I_1$  και  $I_2$ , κατά τις οποίες ο κβαντικός αριθμός ταλάντωσης δεν μεταβάλλεται. Γράψετε την έκφραση για τις διαφορές σε κυματαριθμό της γραμμής απορρόφησης που αντιστοιχεί σε μεταβάσεις  $j=0 \rightarrow 0$ , και στις διάφορες μεταβάσεις για τις οποίες  $\Delta j = \pm 1, 0$  που δημιουργούν τη λεπτή υφή μίας από τις ζώνες στο φάσμα. Εκτιμήστε τη διαφορά σε κυματαριθμό μεταξύ διαδοχικών γραμμών στην περιστροφική λεπτή υφή ενός τυπικού διατομικού μορίου, του οποίου οι δύο ροπές αδράνειας διαφέρουν κατά περίπου 10%.

Γράψετε την έκφραση για τις ενέργειες ταλάντωσης ενός διατομικού μορίου με δύο άτομα ίσης μάζας  $m$ , σε μία ηλεκτρονική κατάσταση με δυναμική ενέργεια ίση με  $kr^2/2$ . Τώρα, θεωρούμε μεταπτώσεις ανάμεσα σε δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις με  $j=0$  και με διαφορετικές σταθερές ελατηρίου  $k_1$  και  $k_2$ , αντίστοιχα.

Γράψετε την έκφραση για τη διαφορά κυματαριθμών της γραμμή εκπομπής που αντιστοιχεί σε  $v=0 \rightarrow 0$ , και στις διάφορες επιτρεπόμενες περιστροφικές μεταπτώσεις.

Υποθέτοντας πως έχουμε στο φασματοόμετρο, κοίλο καθρέπτη με εστιακή απόσταση 3 m, φράγμα με 1800 γραμμ. και σχισμή του μονοχρωμάτορα 10  $\mu\text{m}$ , να βρείτε τη διακριτική ικανότητα  $\Delta\lambda/\lambda$  για τα διάφορα μήκη κύματος ενδιαφέροντος.

### *Πειραματική Διαδικασία*

Σαν φωτεινή πηγή, μπορείτε να χρησιμοποιήσετε, την λυχνία Geissler με φυσικά ισότοπα του αζώτου, η οποία δίνει κυρίως μοριακό φάσμα.

Σαν οπτικό φράγμα, μπορείτε να χρησιμοποιήσετε, είτε το οπτικό φράγμα της Spectronics (Βλέπετε εργαστηριακή άσκηση "φυσική ιόντων αργού"), είτε επίπεδο οπτικό φράγμα, σε συνδυασμό με κάτοπρο εστιακής απόστασης 1 μέτρου ώστε να έχουμε ακόμη καλύτερη διακριτική ικανότητα. Για καταγραφή του φάσματος, μπορείτε να χρησιμοποιήσετε φωτογραφικό φιλμ.

### Μέθοδοι Διαταραχών

1. Χρυσός κανόνας του Φερμι κλπ  
([http://webug.physics.uiuc.edu/courses/phys450/1999/physcs\\_450\\_1999\\_38\\_coeffabsfermi.pdf](http://webug.physics.uiuc.edu/courses/phys450/1999/physcs_450_1999_38_coeffabsfermi.pdf)  
f αρχείο physics\_450\_1999...pdf)  
Ατομική Φασματοσκοπία

### Πειράματα Μοριακής Φασματοσκοπίας

Η συσκευή για την παρατήρηση της ζώνης  $C \rightarrow B$  του  $N_2$  περιγράφεται αναλυτικά στην αναφορά [4]. Εδώ παραθέτουμε περιληπτικά την διαδικασία μετρήσεων και ανάλυσης των δεδομένων.

Για το πείραμα αυτό απαιτείται μονοχρωμάτορας διακριτικής ικανότητας 1-2  $\text{\AA}$  ή καλύτερη. Η διακριτική ικανότητα αυτή που είναι οριακά ικανή να μελετήσει τα φαινόμενα μοριακής φασματοσκοπίας επιτυγχάνεται με ένα φασματοόμετρο εστιακής απόστασης γύρω στα 20-25 cm και οπτικό φράγμα με 1200-1800 χαραγές ανά mm. Για την ανίχνευση φασματικά αναλυμένου φωτός, ο μονοχρωμάτορας χρησιμοποιεί φωτοπολλαπλασιαστή (ΦΤΗ), που είναι ο πλέον ευαίσθητος ανιχνευτής οπτικής ακτινοβολίας, που περιγράφεται πιο αναλυτικά στις αναφορές [5-6], Σε απόκριση σε φως, ο ΦΤΗ παράγει μία ροή ηλεκτρονίων, η οποία μετατρέπεται σε ηλεκτρική τάση με τη βοήθεια ενός πικοαμπερομέτρου. Ένας μικροεπεξεργαστής, συνδεδεμένος με τον μονοχρωμάτορα χρησιμοποιείται για λήψη δεδομένων και έλεγχο του φράγματος. Ο Η/Υ εκτελεί κάποια μεσοστάθμιση των σημάτων ( του

φωτεινού σήματος και της θέσης του φράγματος), και σχεδιάζει στην οθόνη την αντίστοιχη καμπύλη.

## Κίνδυνος

Ο ΦΤΗ τροφοδοτείται με τροφοδοτικό υψηλής τάσης αρνητικής πολικότητας. Η τάση από αυτό το τροφοδοτικό μπορεί να γίνει θανατηφόρος και άρα απαιτείται μεγάλη προσοχή. Το καλώδιο από το τροφοδοτικό πρέπει να συνδέεται με την είσοδο υψηλής τάσης του ΦΤΗ. Μην προσπαθήσετε να συνδέσετε το σήμα αυτό σε οποιαδήποτε άλλη συσκευή (π.χ. παλμογράφο)!

## Μοριακά Φάσματα Περιστροφής

Σε μία οπτική μετάπτωση, η ηλεκτρονική κατάσταση (διάταξη) του μορίου αλλάζει και εν γένει οι καταστάσεις ταλαντώσεως και περιστροφής αλλάζουν συγχρόνως και αυτές. Ο αριθμός των δυνατών συχνοτήτων μετάπτωσης είναι επομένως πολύ μεγάλος και το φάσμα παρουσιάζει ταινίες, οι οποίες αποτελούνται από γραμμές που βρίσκονται πάρα πολύ κοντά μεταξύ τους. , Βλέπε σχήμα...

*Σχήμα.. Μέρη του φάσματος μορίου  $C_2$  που έχουν ληφθεί με διαφορετικές διακριτικές ικανότητες. Οι ταινίες φαίνονται στο κάτω φάσμα. Στο πάνω μέρος, οι ενδείξεις είναι σε Ανγκστroms . Η φωτογραφία έχει ληφθεί από τον Καθηγητή S.P. Davies του Berkeley . (Αναπαραγωγή από την Ελληνική Έκδοση του 4ου Τόμου της σειράς βιβλίων του Μπέρκελεου).*

Είναι δυνατόν να μελετήσουμε τα φάσματα ταλαντώσεων και περιστροφής χωριστά, δηλαδή να μελετήσουμε μεταπτώσεις στις οποίες η ηλεκτρονική κατάσταση του μορίου δεν μεταβάλλεται. Μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο βρέθηκαν νέες μέθοδοι για την μελέτη αυτή όπως η φασματοσκοπία μικροκυμάτων, και αυτή καθιερώθηκε ως κλάδος της φασματοσκοπίας συμπληρωματικός της οπτικής φασματοσκοπίας (Βλέπε εργαστηριακή άσκηση 21, Β Τόμος του Τομέα Φυσικής).

## Περιγραφή πειραματικής διάταξης μικροκυματικής φασματοσκοπίας

Σε μία πειραματική διάταξη αυτού του είδους, το αέριο που περιέχει τα υπό μελέτη μόρια, εισέρχεται σε ένα χώρο κυματοδηγού. Η ακτινοβολία στην περιοχή μικροκυμάτων) περνάει μέσα από τον κυματοδηγό, και η διερχόμενη ποσότητα μετρίεται με τον ανιχνευτή ενώ το αποτέλεσμα εμφανίζεται στον μετρητή εξόδου. Στις συχνότητες συντονισμού του μορίου, το αέριο

απορροφάει την ακτινοβολία μικροκυμάτων. Αν μετριέται η απορρόφηση σαν συνάρτηση της συχνότητας, μπορούμε να προσδιορίσουμε τις συχνότητες συντονισμού. Η περιοχή μικροκυμάτων καλύπτει τα μήκη κύματος από 1 mm ως 1 m. Για την κατανόηση του μοριακού φάσματος, πρέπει να γίνεται σύγκριση του πειράματος και της θεωρίας.

## Προσομοίωση φασμάτων περιστροφής

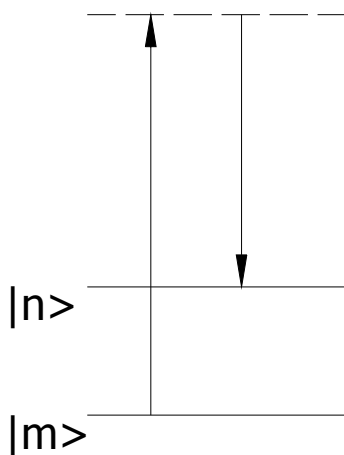
Το θέμα αυτό περιγράφεται αναλυτικά στην αναφορά [Brotherus]...(article\_rotational...pdf)

## Σκέδαση Ράμαν (Kroto, page 90)

Το 1923 ο Smekal προέβλεψε ότι, με βάση κβαντικά επιχειρήματα, ένα φωτόνιο μπορούσε να αλληλεπιδράσει με ένα ατομικό σύστημα επάγοντας μία μη-συντονιστική μετάπτωση, ενώ ταυτόχρονα η ενέργεια διατηρείται με μεταφορά προς ή από το φωτόνιο. Κατά την κβαντική περιγραφή, όπως στο Σχήμα..., ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με ένα μόριο ή ένα άτομο σε μία κατάσταση  $|m\rangle$ . Κατά την διάρκεια της αλληλεπίδρασης το σύστημα φωτόνιο-μόριο μπορεί να θεωρηθεί ως μία *οιωνεί* κατάσταση που δεν αντιστοιχεί σε στάσιμη κατάσταση του μορίου. Μία τέτοια κατάσταση, μπορεί να θεωρηθεί ότι περιγράφεται με ένα γραμμικό συνδυασμό στασίμων καταστάσεων

$$\sum_r a_r |r\rangle$$

Τελικά, μία μετάπτωση από μία *οιωνεί* κατάσταση σε μία στάσιμη  $|n\rangle$ , λαβαίνει χώρα με την εκπομπή ενός φωτονίου. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των αρχικών και τελικών φωτονίων ισούται, σε μέγεθος, και είναι αντίθετη σε πρόσημο, προς την διαφορά ενέργειας μεταξύ των αρχικών και τελικών μοριακών καταστάσεων. Η διαδικασία αυτή λέγεται σκέδαση Ράιλεϊ όταν  $|m\rangle$  και  $|n\rangle$  είναι ίδιες, και Ράμαν όταν είναι διαφορετικές καταστάσεις.



**Εικόνα 17. 1**

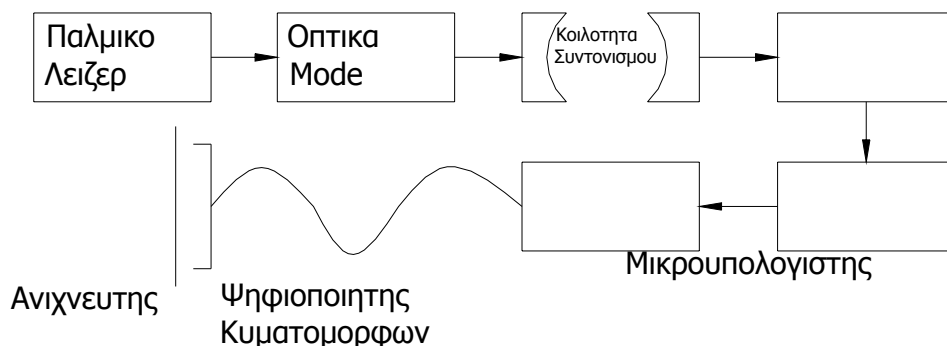
Το φαινόμενο Raman μπορεί να έχει και μία σχετικά απλή εξήγηση. Ας θεωρήσουμε ένα περιστρεφόμενο μόριο και την συμπεριφορά της ηλεκτρονιακής του κατανομής υπό την επίδραση μίας διαταράσσουσας ακτινοβολίας. .... (Κροτο , σελ. 91)...

Για βιβλιογραφία με Ραμαν Αζώτου , ιδετε <http://www.archive.arm.gov/data/sources/rl.html>  
Figure d/abs\_calib/image1351

Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Ράμαν  
<http://www.thebritishmuseum.ac.uk/science/text/techniques/sr-tech-ramen-t.html>

**Μέθοδοι μέτρησης απορρόφησης σε αέρια με υψηλή ευαισθησία**  
Χαρακτηριστική δημοσίευση είναι η "Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources" (*Antony O'Keefe et al*, Review of Scientific Instruments **59**, 2544 (1988)).  
Στην εργασία αυτή, η μέθοδος βασίζεται στον προσδιορισμό του ρυθμού μεταβολής της απορρόφησης που επιτυγχάνεται με παλμικό λέιζερ. Ο φωτεινός παλμός περιορίζεται μέσα σε μία κλειστή οπτική κοιλότητα. Οι μετρήσεις *εκπομπής* λόγω μίας μετάπτωσης θεωρούνται συχνά προτιμητέες από αντίστοιχες απορρόφησης στην περίπτωση ασθενικών απορροφήσεων. Τούτο συμβαίνει ιδιαίτερα όταν η απόδοση φθορισμού είναι αρκετά υψηλή . Σε αυτή την περίπτωση, μετράται η εμφάνιση ενός μικρού σήματος παρά η μέτρηση μίας μικρής μεταβολής (λόγω απορρόφησης) σε ένα μεγάλο σήμα. Υπάρχουν ωστόσο περιπτώσεις όπου η μέτρηση απορρόφησης είναι προτιμητέα, ιδιαίτερα σε μεγάλα πολυατομικά μόρια, διότι κατά την εκπομπή εμφανίζεται σε σημαντικό βαθμό το φαινόμενο της ταχείας καταστολής διεγερμένων καταστάσεων (quenching) λόγω διαδικασιών ενεργειακής

ανακατανομής. Η πειραματική διάταξη για τη μελέτη του φαινομένου είναι η ακόλουθη.



**Εικόνα 17. 2**

## Φάσματα γραμμικών μορίων

### A) Μοριακή ενέργεια και η κβαντομηχανική της Χαμιλτονιανής

Η ενέργεια ενός σωματιδίου γράφεται,  $E=T+V$ . Η κινητική ενέργεια  $T$  γράφεται:

$$T = \sum_n \frac{p_n^2}{2m_n} + \sum_e \frac{p_e^2}{2m_e}$$

#### **Σχέση a**

Η δυναμική ενέργεια μπορεί να γραφεί ως

$$V = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$$

#### **Σχέση b**

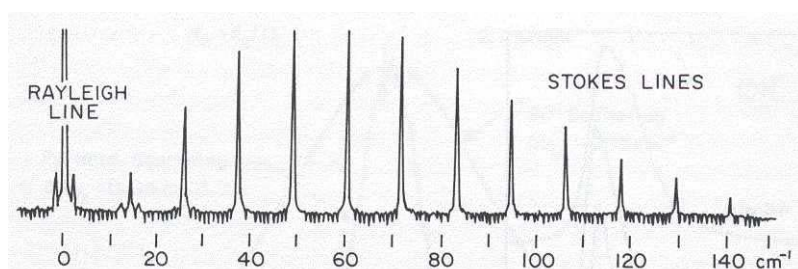
Ο Schrodinger ανακάλυψε ότι τέτοιες εκφράσεις όπως η (a) μπορούν να συνδεόνται με παρατηρήσιμες εικόνες ατομικών και μοριακών σταθμών αν η διαφορική εξίσωση που προκύπτει από την Σχ. (a) αντικαθιστώντας τις διανυσματικές ποσότητες  $p_i$  και  $q_i$  με τελεστές, σύμφωνα με:

$$p_i \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \text{ και } q_i \rightarrow q_i$$

μπορούσε να επιλυθεί

Φάσματα συγκεκριμένων μορίων Το μόριο  $O_2$ .

Το οξυγόνο είναι το δεύτερο σε αφθονία ατμοσφαιρικό αέριο, αλλά τελείως απαραίτητο για την αναπνοή, και συνεπώς η σε βάθος κατανόηση της δομής και συμπεριφοράς των ατόμων και μορίων του είναι προφανώς χρήσιμη. Παράλληλα, είναι ένα τυπικό παράδειγμα «ομοπυρηνικού μορίου», δηλαδή μορίου που αποτελείται από δύο πανομοιότυπα άτομα. Σε ένα μόριο οξυγόνου, οι αλληλεπιδράσεις σπιν-σπιν, και σπιν-περιστροφής διαχωρίζουν την θεμελιώδη κατάσταση  $^3\Sigma_g^-$ . Αρχικά, μελετήθηκαν από τους Jammu et al με χρήση λαμπτήρα υδραργύρου, όπου διαπίστωσαν τον διαχωρισμό (splitting) του φάσματος Ράμαν του  $O_2$  και στη συνέχεια το θέμα αυτό έγινε αντικείμενο μελέτης από άλλους ερευνητές, με χρήση πηγών λέιζερ. Παρατηρήθηκαν τότε δορυφορικές γραμμές εκατέρωθεν της γραμμής Ράιλεϊ, όπως φαίνεται στην εικόνα 17.3



**Εικόνα 17. 3 Περιτροφικό φάσμα Ράμαν οξυγόνου, όπου φαίνεται η δομή "τριάδας" εκάστης γραμμής.**

Περισσότερες λεπτομέρειες στο βιβλίο H. Walther, σελίς 270.

## Τύποι δεσμών στα μόρια

Β) Ομοιοπολικός δεσμός.

Ο δεσμός αυτός είναι εκείνος κατά τον οποίο ένα ηλεκτρόνιο κατέχεται από κοινού από δύο άτομα. Παράδειγμα έχουμε σε πολλά διατομικά μόρια όπως  $H_2$ ,  $F_2$  κ.α.

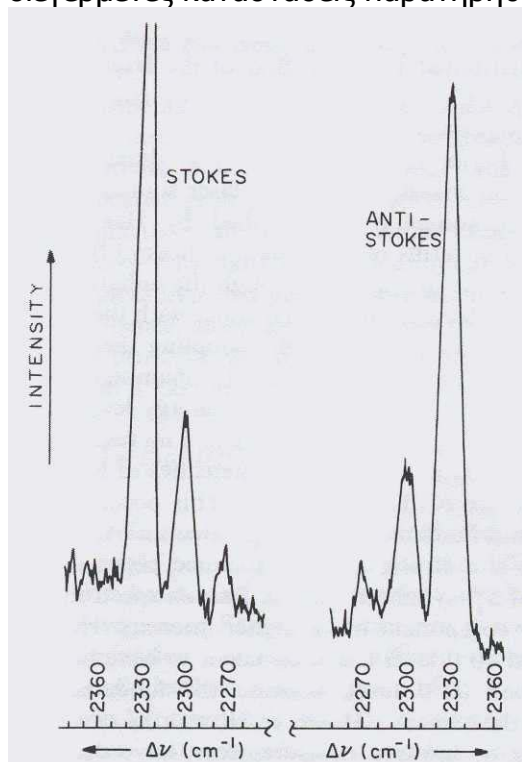
Γ) Δεσμός Van der Waals

Αν δύο μόρια βρίσκονται σε κάποια απόσταση το ένα από το άλλο, έλκονται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Επίσης, άτομα που δεν σχηματίζουν ιοντικούς ή ομοιοπολικούς δεσμούς έλκονται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Οι ασθενείς ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ των μορίων ονομάζονται δυνάμεις Van der Waals.

## Μελέτη διεγερμένων καταστάσεων μοριακού αζώτου με τη βοήθεια σκέδασης Ράμαν

Οι Nelson et Al. Κατέγραψαν φάσμα Ράμαν από αέριο  $N_2$  διεγερόμενο με ηλεκτρικές εκκενώσεις, και που έρεε διαμέσου κοιλότητας Ράμαν μέσα στο

λείζερ. Τόσο οι Stokes όσο και anti-Stokes μεταπτώσεις από αρκετές διεγερμένες καταστάσεις παρατηρήθηκαν όπως φαίνεται στην εικόνα 17.5



**Εικόνα 17. 5 Φάσματα Stokes και anti-Stokes από ταλαντωτικά διεγερμένο άζωτο σε 200 Torr, 1000 φωτόνια/sec,  $\tau=2\text{sec}$ , σχισμές  $9\text{ cm}^{-1}$  στην περιοχή Stokes, και φωτόνια/sec,  $\tau=2\text{sec}$ , σχισμές  $11\text{ cm}^{-1}$  στην περιοχή anti- Stokes**

Τα αποτελέσματα ήταν συμβατά με τα αναμενόμενα για μία κατανομή Μπόλτzman με ταλαντωτική θερμοκρασία των 1950 K. Η συμφωνία είναι εντυπωσιακή μία και δεν θα ήταν πολύ αναμενόμενο, να έχουμε αρχική κατανομή Μπόλτzman με ηλεκτρική εκκένωση.

Jammu et al, Canad. Journal of Phys. 44,797(1966).

## Σύμφωνη Αντι-Stokes Σκέδαση Raman (CARS) σε άζωτο

Μη θερμικά πλάσματα σε ατμοσφαιρική πίεση έχουν αρχίσει να παίζουν σπουδαίο ρόλο σε χημικές διαδικασίες. Για την εφαρμογή αυτή, διάφορες διαδικασίες ηλεκτρικών εκκενώσεων, όπως εκκενώσεις *διηλεκτρικού φραγμού*, *εκκενώσεις κορώνας κ.ά.*, βρίσκονται υπό μελέτη. Σε μία συγκεκριμένη εφαρμογή μελετάται *πλάσμα μικροκυμάτων*. Προς τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται διαγνωστικά η σύμφωνη Αντι-Stokes Σκέδαση Raman



(CARS) σε άζωτο. Ειδικότερη επιδίωξη είναι να προσδιορισθούν οι θερμοκρασιακές χωρικές κατανομές του αζώτου.

Η μεθοδολογία παραγωγής πλάσματος φαίνεται στο Σχημ.. Kef19\_fig11bc

## 19.2 Λείζερ Διοξειδίου του Ανθρακος

Η βασική φυσική εικόνα του λείζερ διοξειδίου του άνθρακα βασίζεται κατ' αρχήν στη δομή και συμπεριφορά του μορίου του CO<sub>2</sub> :

<http://www.tav.kiev.ua/~yuri/particles/particles.html>

[Garbuny65] Optical Physics , by Max Garbuny, Academic Press 1965, σελ. 68-88.

[Einstein16] A. Einstein *Verhandl, Deut. Phys. Ges.* 18 , 318 (1916)

[Einstein17] A. Einstein, *Physik, Z.* 18 , 121 (1917)

[1] D. Coster et al, "Die Negativen Stickstoffbanden," Z. Phys. 73, 747-774(1932)

[2] K.A.Dick et al , "High Resolution Spectra of Bands of the first Negative Group of Ionized Molecular Nitrogen," J. Mol. Spectroscopy 69,95-108(1978)

[3] D. Coe et al, JOSA , Vol. 70, No. 10, Oct. 1980, p.1238-1244

[4] Experiment 25, Chemistry 541/2 , Physical Chemistry Laboratory , C->B Band Spectrum of Nitrogen , University of ....?

[5] Ε. Φωκίτης, Σημειώσεις σύγχρονης Φυσικής , ΕΜΠ Τομέας Φυσικής (1991) σελ. 77-78.

[6] D.P. Shoemaker, C. W. Garland and J.W. Nibler, *Experiments in Physics Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition*, Mc Graw-Hill(1996) (Chapter XIV "Spectroscopy") on p.416

[Born,1926] , M. Born, Zeit. Fur Phusic, 38,803(1926)

[2.1] Optical radiation from Nitrogen and Air at High Pressure Excited by Energetic Electrons. G. Davisson and R. O'Neil, The Journal of Chemical Physics , Vol. 41, Number 12, p3946-3955, Dec. 1964.

18-3-01 Πειράματα Μοριακής Φασματοσκοπίας

Exam set : e3w97.pdf

Βιβλιογραφία

1) LECTURE NOTES ON ATOMIC

AND MOLECULAR PHYSICS by Sakir Erkon (Middle East Tech. Univ., Ankara)

&

Turgay Uzer (Georgia Inst. of Tech., Atlanta) World Scientific

2) Scientific Journals : MOLECULAR PHYSICS REPORTS

2.1 ) Taylor & Francis: <http://www.tandf.co.uk/journals/authors/t-authors/mpauth.html>

3) Facilities for Radiation research : <http://www.srs.ac.uk/srs/>

4) Molecular Studies with Synchrotron Radiation :

[http://www.srs.dl.ac.uk/meetings/network\\_on\\_molecular\\_studies/](http://www.srs.dl.ac.uk/meetings/network_on_molecular_studies/)

5) Non-Profit organizations for Molecular Physics Educational Experiences :

<http://www.sri.com/psd/reu/index.html>

6) Instituto de Physica Atomica e Moleculare <http://www.ifam.pi.cnr.it/>

7) Molecular Physics Laboratory Adresses :  
<http://www.phys.ucl.ac.uk/mp/frames/homef.html>

8) Cooperative resaerch with France : Call for proposals :  
<http://www.recherche.gouv.fr/english/appel/default.htm>

9) Research in Atomic Physics [http://www.lac.u-psud.fr/LAC/recherche/us\\_themes.html](http://www.lac.u-psud.fr/LAC/recherche/us_themes.html)

10) FTS <http://www.lsr.ph.ic.ac.uk/FTS/ftsrepor.htm>

<http://www.physics.ucla.edu/~dauger/orbitals/> (Atomic orbitals)  
<http://library.thinkquest.org/3659/structures/shapes.html?tqskip=1> ... Atomic orbitals  
<http://wulff.mit.edu/orbs/> Molecular orbitals  
<http://www.sbu.ac.uk/water/h2oorb.html> H2O

#### Open shells :

<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS>  
<http://www.itc.univie.ac.at/~hans/Columbus/documentation/fulldoc/rpt101/rpt101.html>

**Multielectron atoms (15 pages)**  
[http://www.unomaha.edu/~etisko/Chem3360/Lecture\\_Notes/PDF\\_Files/Multielectron\\_Atoms.PDF](http://www.unomaha.edu/~etisko/Chem3360/Lecture_Notes/PDF_Files/Multielectron_Atoms.PDF)

**Problem set and solutions (Chemistry dept Caltech)**  
<http://www.uqcs.caltech.edu/~chem21/chem21b/probsets/solns21b1.pdf>

#### Atomic physics on the internet

<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/API.html>

#### Jobs in Atomic and Plasma physics

<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Jobs.html>

**Brotherus** <http://fkassistant.pc.helsinki.fi/infia/article.pdf>

#### References

[http://www.lac.u-psud.fr/LAC/presentation/us\\_present99.html](http://www.lac.u-psud.fr/LAC/presentation/us_present99.html)

#### Stark effect theory

<http://www.ppc.ethz.ch/~tatiana/SMs/dynamics/sld005.htm>

<http://clouseau.chemistry.sjsu.edu/162l/handout/>

#### Hartree-Fock method (Dissertation)

<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~ajw29/thesis/node1.html>

**File spec6.pdf** : <http://web.mit.edu/5.33/www/lec/spec6.pdf>

>> **lectureb.pdf**

>> **lecturec.pdf** <http://www.sdsc.edu/~kimb/lecturec.pdf>

<http://molspect.mps.ohio-state.edu/goes/papers/pub269.pdf>

**Laser Molecule interaction** [http://www.riken.go.jp/lab-www/library/publication/review/pdf/No\\_29/29\\_055.pdf](http://www.riken.go.jp/lab-www/library/publication/review/pdf/No_29/29_055.pdf)

#### Private Companies specializing in analytical techniques :

<http://www.spectrachem.co.nz/moreabout.html>

**EPA X-rays** : [http://www.epa.gov/region01/measure/xray/xrf\\_fact.pdf](http://www.epa.gov/region01/measure/xray/xrf_fact.pdf)

**Rigaku** : <http://www.rigaku.com/>

**Matlab** : <http://www.fi.uib.no/AMOS/hydro/>

**Matlab 2** : <http://www.fi.uib.no/AMOS/matlab/pors/schroed/>

[4.28] **A. Weber et al** *Journal of Opt. Soc. Of America* **62**, 428 (1972)

[4.18] **A. Weber et al**, *Journal of Opt. Soc. Of America* **57**, 19(1967)

Fermi Golden rule Simulator : <http://www.fi.uib.no/Teori/Pictures/GoldenRule.html>

Atomic absorption spectroscopy web lectures:

<http://lc.chem.ecu.edu/class/mathis/2251/ppt/tsld001.htm>

<http://www.cofc.edu/~deavorj/521/aaaeaf.html>

Atomic absorption standards : <http://www.voigtglobal.com/AAS.htm>

NMR Software Matlab Yale: <http://mri.med.yale.edu/individual/pawel/fMRIpackage.html>

Molecular Structure center Indiana: <http://saturn.chem.indiana.edu/instructions.html>

Spectroscopy general : <http://www.iupac.org/reports/V/spectro/partI.pdf>

Λείζερ Εισαγωγή [http://www.unc.edu/~dtmoore/laser\\_intro.html](http://www.unc.edu/~dtmoore/laser_intro.html)

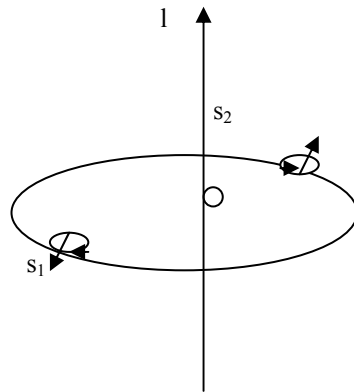
Φασματοσκοπία και Κβαντομηχανική  
[http://rutchem.rutgers.edu/Courses\\_f01/Chem323b/LectD.pdf](http://rutchem.rutgers.edu/Courses_f01/Chem323b/LectD.pdf)  
Αρχέ λέιζερ <http://www.columbia.edu/cu/mechanical/mrl/ntm/level1/ch02/html/l1c02s03.html>  
Οργανική Χημεία <http://www.d.umn.edu/~pkiprof/2522/index.html>  
Παρατηρητήριο Πανεπιστημίου Λονδίνου <http://www.uio.ucl.ac.uk/>  
Φυσική Υπεριώδους <http://www.rspysse.anu.edu.au/ampl/research/uvp/applications.html>  
Τελευταία Νέα από την Φυσική <http://www.aip.org/physnews/update/>  
Ο Πολιτικός Ρόλος των Ερευνητών της Ατομικής Φυσικής :  
<http://www.nba.nbi.dk/>  
Lecture Notes Eugene Wigner:  
<http://panda30.phys.unm.edu/Phys522S01/Phys522.html#anchor1516193>  
Χειτλερ-Λονδον Μοντελο  
<http://www.umich.edu/~chem461/QM%20Chap%2013.pdf>  
<http://www.umich.edu/~chem461/QM%20Chap%2010.pdf>  
Ερευνες για Εγώγινη Διανόηση <http://www.coseti.org/9006-025.htm>  
Μελέτη Ηλίου-Αστέρων <http://www.synapses.co.uk/astro/starstru.html>  
Θεωρία Χημικού Δεσμού <http://dwb.unl.edu/Teacher/NSF/C05/C05List.html>  
<http://giotto.phys.uwm.edu/projects/electstruct/hermsk/HS.InputInstruct.html>  
Λεπτή υφή Νατρίου  
[http://www.physics.uq.edu.au/notes/ph206/notes/lecture15\\_16/lecture15\\_16.html](http://www.physics.uq.edu.au/notes/ph206/notes/lecture15_16/lecture15_16.html) .  
Optical Pumping in Rubidium  
[http://www.physics.utoronto.ca/undergraduate/PHY\\_325-6/optical-pumping/optical-pumping-in-rubidium.pdf](http://www.physics.utoronto.ca/undergraduate/PHY_325-6/optical-pumping/optical-pumping-in-rubidium.pdf)  
<http://astro.uni-tuebingen.de/~wilms/teach/radproc/radprocchap9.pdf>  
<http://astro.uni-tuebingen.de/~wilms/teach/radproc/radprocchap10.pdf>  
Einstein coeff Nitrogen (significant analysis)  
<http://fisica.ciencias.uchile.cl/alejo/thesis/node15.html>  
Aurora explained by students:  
[http://library.thinkquest.org/15215/Science/aurora\\_facts.html](http://library.thinkquest.org/15215/Science/aurora_facts.html)

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 (Προσθήκη).**

### **Πρόσθεση στροφορμών.**

Ας δούμε ένα παράδειγμα αυτού του είδους. Απλά θεωρούμε την αλληλεπίδραση μεταξύ τροχιακής στροφορμής και σπίν (ίδτε Carbyny , σελ. 157). Οι δύο δυνατοί προσανατολισμοί , σε ένα απλοϊκό

μοντέλο της κίνησης. Στο σχήμα 10.1 φαίνεται το σπιν σαν ένα διάνυσμα στροφορμής  $s$  που μπορεί να πάρει τις δύο θέσεις του σχήματος, δηλαδή "παράλληλη,  $s_2$ " ή "αντιπαράλληλη,  $s_1$ " προς το διάνυσμα της στροφορμής.



Σχήμα 10.1

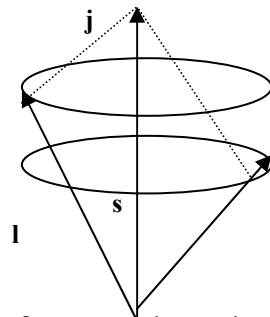
Ετσι, τροχιές με κβαντικούς αριθμούς  $l$  και  $s$ , αντίστοιχα, συνδυάζονται για να σχηματίσουν την συνισταμένη ορμή κβαντικού αριθμού  $j$  που μπορεί να έχει δύο τιμές, αν  $l > 0$  :

$$j = l \pm s \quad (10.1a)$$

Ο μηχανισμός με τον οποίο το σπιν και η τροχιά αλληλεπιδρούν για να σχηματίσουν την συνισταμένη στροφορμή με κβαντικό αριθμό  $j$  είναι παρόμοιος με εκείνον που διέπει την αλληλεπίδραση μεταξύ τροχιάς και μαγνητικού πεδίου. Τόσο η τροχιά όσο και το σπιν παράγουν μαγνητικά πεδία ή, ακριβέστερα, μαγνητικές ροπές. Ετσι, οι δυνάμεις αναπτύσσονται μεταξύ του σπιν του ηλεκτρονίου και της τροχιακής στροφορμής, και σαν αποτέλεσμα έκαστη εκτελεί μία μετάπτωση γύρω από την συνισταμένη που την συμβολίζουμε με το διάνυσμα  $j$ . Ενώ οι κβαντικοί αριθμοί συνδυάζονται αλγεβρικά, όπως στη σχέση (10.1a), οι αντίστοιχες στροφορμές προστίθενται διανυσματικά (διανυσματικό μοντέλο πρόσθεσης στροφορμών). Η κατάσταση περιγράφεται ως εξής:

$$j^2 = l^2 + s^2 - 2 \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \cos(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$$

και παραστατικά φαίνεται στο Σχήμα:



Σχήμα 10.2 Κάθε ένα από τα διανύσματα  $l, s$  και  $j$ , αντίστοιχα, αντιπροσωπεύουν μία στροφορμή της οποίας το μέγεθος δίνεται από τη λύση της αντίστοιχης κυματικής εξίσωσης, δηλαδή

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

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

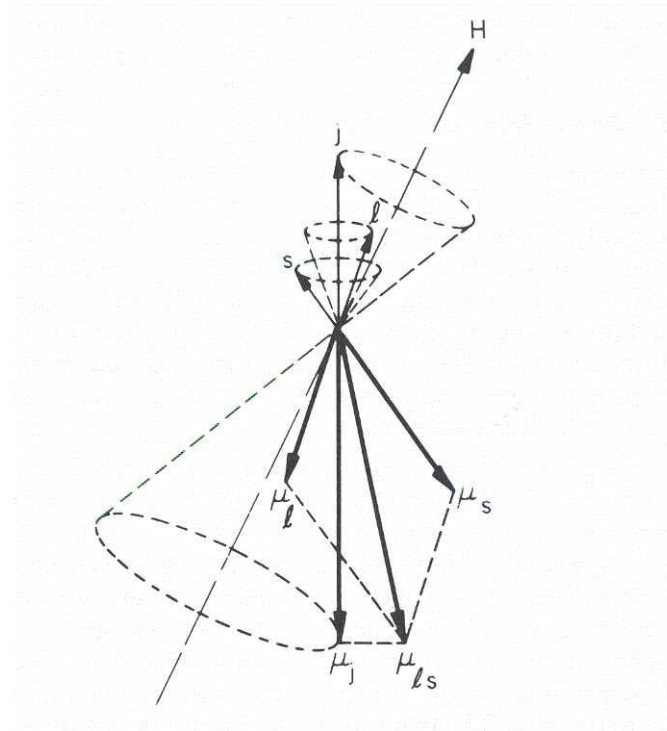
$$|j| = \sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar$$

όπως αποδεικνύεται και από την κανονική κβαντομηχανική μέθοδο( κβαντομηχανικό μοντέλο πρόσθεσης στροφορμής). Οι εξισώσεις αυτές καθιερώνουν τη σχέση μεταξύ της στροφορμής, τα αντίστοιχα διανύσματα, και τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς σύμφωνα με το κβαντομηχανικό μοντέλο. Η αλληλεπίδραση μεταξύ σπιν και στροφορμής μηδενίζεται για  $l=0$ , όπως έχει αναφερθεί και

αλλού. Έτσι, οι φασματικοί όροι p-,d- και f- των υδρογονοειδών ατόμων είναι "δυάδες" (doublets), αλλά οι φασματικοί όροι s, παραμένουν "μονές" στάθμες.

### Αλληλεπίδραση σπιν τροχιάς με ασθενικά μαγνητικά πεδία.

Ας δούμε πως η προηγούμενη εικόνα μεταβάλλεται όταν υπάρχει και ένα ασθενικό μαγνητικό πεδίο. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του H και του j είναι κάπως πολύπλοκη. Σε μικρή ένταση πεδίου, τα l και s υφίστανται μετάπτωση γύρω από το j. Με τη σειρά του το j κάνει μετάπτωση γύρω από το μαγνητικό πεδίο H. Για την ενέργεια αλληλεπίδρασης, σπουδαίες είναι οι μαγνητικές ροπές και η διανυσματική άθροιση των που προκύπτει από τη μετάπτωση γύρω από το j (ίδτε Σχήμα Kef10\_fig1).



Kef10\_fig1 Σχήμα 10.3

Για τις μαγνητικές ροπές έχουμε τις σχέσεις

$$\mu_j = -g \frac{e}{2m_e c} \mathbf{j}$$

$$\mu_j = g \mu_B \sqrt{j(j+1)} = g \frac{eh}{4\pi m_e c} \sqrt{j(j+1)}$$

Εδώ, ο λεγόμενος παράγοντας Λαντέ g ακολουθεί από τις γεωμετρικές σχέσεις του πιο πάνω διαγράμματος και τις τιμές των  $\mu_s$  και  $\mu_l$ .

Ο λεπτομερής υπολογισμός δίνει

$$g = \left( 1 + \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2j^2} \right) = 1 + \frac{j(j+1) + s(s-1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Έτσι, για την ενέργεια αλληλεπίδρασης παίρνουμε

$$E_{j,H,m} = -(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}) = -g \frac{eh}{4\pi m_e c} mH \quad (10.2)$$

$$4\pi m_e c$$

όπου ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός  $m$  παριστάνει το γινόμενο  $\sqrt{j(j+1)} \cos(\mathbf{j} \cdot \mathbf{H})$  και μπορεί να πάρει  $2j+1$  ακαίρεες τιμές σύμφωνα με τους δυνατούς προσανατολισμούς μεταξύ  $\mathbf{j}$  και  $\mathbf{H}$ . Ο τελευταίος ισχυρισμός επιβεβαιώνεται φυσικά και από τα πειράματα και αποτελεί μία εκδήλωση του φαινομένου της κβάντωσης παρουσία μαγνητικού πεδίου.

### Μεταπτώσεις μεταξύ διαφορετικών καταστάσεων $m$ .

Θεωρητικά υπάρχει ο κανόνας επιλογής  $\Delta m = 1, 0, -1$  για μεταπτώσεις μεταξύ διαφορετικών καταστάσεων με εκπομπή οπτικής ακτινοβολίας (γνωστές και με το όνομα *μεταπτώσεις διπόλου*). Αυτός ο κανόνας δικαιολογείται από την διατήρηση της στροφορμής στο άτομο. Κατά την ακτινοβολία αυτή μετάβαση, το σπιν του φωτονίου (μποζόνιο) έχει στροφορμή  $1 \hbar$ , και άρα η διατήρηση της στροφορμής του συστήματος, που στην τελική κατάσταση έχει ένα άτομο και ένα φωτόνιο, αλλά και της προβολής σε ένα άξονα εξηγεί τον κανόνα επιλογής.

Οι εικόνες Ζέεμαν για  $g > 1$  έχουν πιο πολύπλοκη δομή γραμμών από τις "τριάδες" (triplets) του κανονικού φαινομένου Ζέεμαν για  $g = 1$ . Γενικότερα, για την μετατόπιση από την συχνότητα μηδενικού πεδίου σε οιαδήποτε επιτρεπόμενη μετάπτωση ανάμεσα σε μία από τις ανώτερες  $2j_2 + 1$  ανώτερες στις  $2j_1 + 1$  κατώτερες στάθμες για  $m = \pm 1$  είναι σύμφωνα με την Εξίσωση (10.2)

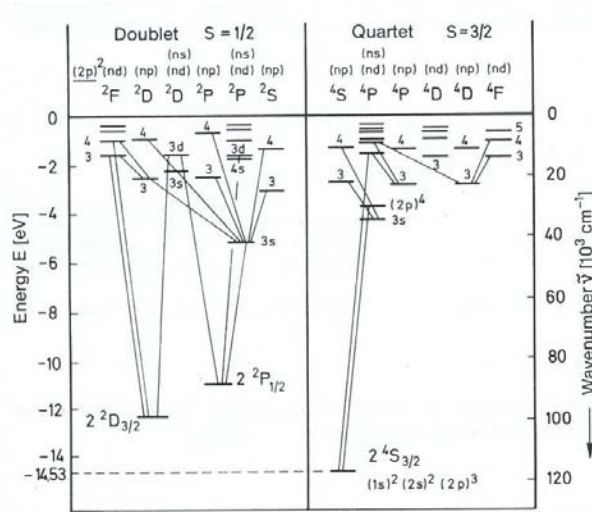
$$\Delta\nu = \pm g \frac{eh}{4\pi m_e c} H$$

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 (Προσθήκη)

## Ατομα με πολλά ηλεκτρόνια

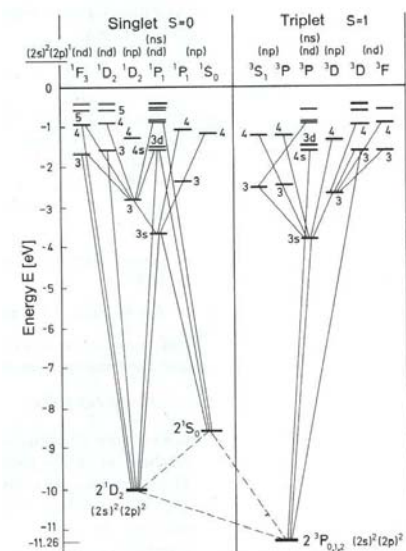
Στα άτομα με πολλά ηλεκτρόνια η επίλυση του κβαντομηχανικού προβλήματος είναι αδύνατη με αναλυτική μέθοδο, ενώ η ακριβής λύση, ακόμη και με αριθμητική μέθοδο, είναι εξαιρετικά δυσχερής. Το αρχικό σημείο για τους υπολογισμούς αυτού του είδους είναι η προσέγγιση του κεντρικού δυναμικού. Η βασική ιδέα της προσέγγισης αυτής είναι έκαστο από τα ατομικά ηλεκτρόνια κινείται σε ένα ισοδύναμο με το πραγματικό δυναμικό που όμως δεχόμαστε πως είναι σφαιρικά συμμετρικό και ίσο με  $V(r)$  που οφείλεται στον πυρήνα και τα υπόλοιπα άτομα μαζί. Όταν εξετασθούν οι βασικές ιδιότητες αυτού του δυναμικού, προκύπτει πως πολλές ιδιότητες των ατόμων με πολλά ηλεκτρόνια μπορούν, σε καλή προσέγγιση, να γίνουν κατανοητές.

Ενα ενεργειακό διάγραμμα του ατόμου του αζώτου φαίνεται στο Σχήμα Ke1\_fig8b:



Ke1\_fig8b Ενεργειακό διάγραμμα ατόμου αζώτου

Το ενεργειακό διάγραμμα του ατόμου του άνθρακα φαίνεται στο Σχήμα Ke1\_fig8c.



## Λεπτή και Υπέρλεπτη Υφή σύμφωνα με τον Wiegner

Πέραν της γνωστής αλληλεπίδρασης Κουλόμπ που προκαλεί σταθερότητα στο άτομο του υδρογόνου, υπάρχει και η αλληλεπίδραση τροχιάς-σπιν. Αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως διαταραχή στους όρους της αλληλεπίδρασης Κουλόμπ μια και είναι πολύ μικρότερη σε μέγεθος. Ειδικότερα, το ηλεκτρόνιο και το πρωτόνιο είναι σωματίδια με σπιν  $\frac{1}{2}$  και με σχετιζόμενη μαγνητική ροπή ,

$$\begin{array}{l} \hat{\mu}_e = \gamma_e \hat{S} \\ \text{όπου } \gamma_e = \frac{e\hbar}{2m_e c} \text{ ο γυρομαγνητικός λόγος} = -g_e \mu_B / (\hbar/2\pi), \quad g_e = 2 \\ \mu_e = \frac{e\hbar}{2m_e c} = \text{Μαγνητόνη του Μπόρ} = \hbar (1.4 \text{ Mhz/Gauss}) \end{array}$$

Για πρωτόνιο,

$$\hat{\mu}_p = \gamma_p \hat{I} \quad (\text{I είναι το πυρηνικό σπιν} = \frac{1}{2} \text{ για το πρωτόνιο})$$

και

$$\gamma_p = -g_p \mu_N / (\hbar/2\pi) \quad , \quad g_p \approx 5.6$$

$$\mu_p = \frac{e\hbar}{2M_p c} = (m_e/m_p) \mu_B = \text{Πυρηνική μαγνητόνη} = \hbar (0.7 \text{ Hz/Gauss})$$

Στο σύστημα αναφοράς του ηλεκτρονίου, αυτό αισθάνεται ένα μαγνητικό πεδίο οφειλόμενο στην τροχιά του. Αυτό οδηγεί στη σύζευξη σπιν-τροχιάς στην οποία αν προστεθούν και σχετικιστικοί όροι οφείλονται οι διορθώσεις που είναι γνωστές ως *λεπτή υφή*.

Τα πειράματα έδειξαν ότι η μαγνητική ροπή του πυρήνα των διαφόρων στοιχείων δεν είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της *πυρηνικής μαγνητόνης* , ότι δηλαδή η μαγνητική ροπή του πυρήνα δεν είναι κβαντισμένη. Το σωματίδιο  $\alpha$  έχει μαγνητική ροπή ίση με το μηδέν καθόσον οι μαγνητικές ροπές των συστατικών του αλληλοαναιρούνται, όπως ακριβώς συμβαίνει με το σπιν αυτών.

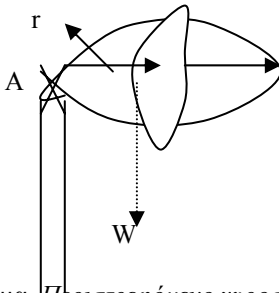
## Μετάπτωση γυροσκοπίου

Αν θυμηθούμε τον θεμελιώδη νόμο της δυναμικής της περιστροφικής κίνησης

$$dL/dt = \tau_{εξωτ}$$

και ας προσπαθήσουμε να τον εφαρμόσουμε σε ένα γυροσκόπιο ή συμμετρικό στρόβο που αποτελείται από συμμετρικό σφόνδυλο προσαρμοσμένο σε άξονα.





Σχήμα. Περιστρεφόμενο γυροσκόπιο που στηρίζεται σε ένα άκρο του.

Η περιστροφή γίνεται χωρίς τριβή με σημείο επαφής του στρόμβου με τον κατακόρυφο ακλόνητο άξονα στο A.

Η ροπή οφείλεται στο βάρος W που δρα στο κέντρο μάζας. Είναι

$$\tau = r \times w$$

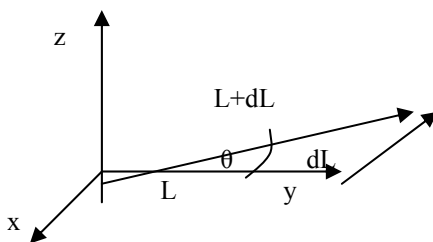
Έτσι, ο ρυθμός με τον οποίο η βαρύτητα κάνει το γυροσκόπιο να κινείται οριζοντίως μπορεί να προσδιορισθεί, και εύκολα προκύπτει

$$\tau = r M g$$

και

$$dL = rMg dt$$

Συνεπώς, γ γωνία  $d\theta$  κατά την οποία περιστρέφεται ο άξονας στο χρονικό διάστημα  $dt$  είναι, όπως φαίνεται στο Σχήμα,



$$\text{είναι } d\theta = dL / L = \frac{rMg dt}{L}$$

και συνεπώς, η κυκλική συχνότητα της μετάπτωσης είναι

$$\omega_{\text{μεταπ}} = \frac{rMg}{L}$$

Αποδεικνύεται πως ο παραπάνω τύπος ισχύει ακόμα και όταν ο άξονας του στρόμβου δεν είναι αρχικά οριζόντιος αλλά σχηματίζει μία τυχούσα γωνία με την κατακόρυφο.

## Το Άτομο Thomas-Fermi

Η θωράκιση του πυρήνα μπορεί να περιγραφεί καλύτερα εάν επιτραπεί στο  $Z_{\text{ενεργό}}$  να μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο σε ολόκληρο το άτομο, έτσι ώστε να αντιστοιχεί στην ισχυρότερη σύζευξη όταν τα ηλεκτρόνια είναι πλησιέστερα στον πυρήνα. Υπάρχουν 2 συναρτησιακές μορφές που χρησιμοποιούνται προς το σκοπό αυτό.

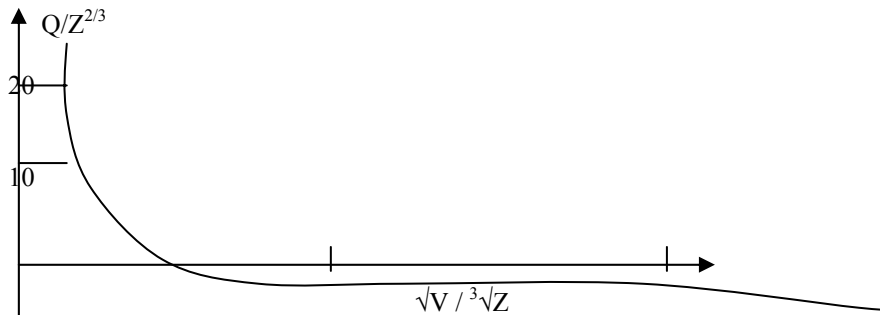
- α) Η θωράκιση *Thomas-Fermi*

$$Z_{\text{ενεργό}} = Z \exp(-r/a_{\text{TF}}) \quad (1)$$

όπου  $a_{\text{TF}}$  ορίζεται ως το μήκος (ή εμβέλεια) θωράκισης Thomas-Fermi. Με το τρόπο αυτό, το  $a_{\text{TF}}$  γίνεται μία εκτίμηση του μεγέθους του ατόμου. Το πρότυπο Thomas-Fermi προβλέπει πως το  $a_{\text{TF}}$  είναι ανάλογο προς το  $Z^{-1/3}$ , και άρα έχει αρκετά ασθενική εξάρτηση από τον ατομικό αριθμό ή αλλιώς το πλήθος των ηλεκτρονίων στο άτομο, δηλαδή όλα τα άτομα έχουν πρακτικά το ίδιο μέγεθος.

Επειδή το δυναμικό Τόμας-Φέρμι διαφέρει από το δυναμικό Κουλόμπ, δεν αναμένεται να υπάρχει εκφυλισμός, και έτσι υπάρχει στο πρότυπο αυτό πρόβλεψη η ενέργεια εκάστου ηλεκτρονίου (που προκύπτει από τη σχέση (1)) μεταβάλλονται μέσα σε μία ορισμένη στοιβάδα, άρα εξαρτώνται τόσο από τον κύριο ( $n$ ) όσο και από τον τροχιακό ( $l$ ) κβαντικό αριθμό.

Σύμφωνα με υπολογισμούς των Mott και Massey προσδιορίζεται η διαφορική και ολική ενεργός διατομή  $Q$  για ένα ηλεκτρόνιο που συγκρούεται με άτομα συγκεκριμένου  $Z$ . Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα



Σχήμα. Από τους Mott και Massey, Clarendon Press London (  $To V$  παριστάνει δυναμικό επιτάχυνσης)

Η καμπύλη αυτή δείχνει συνοπτικά το μέγεθος του εμποδίου που παρεμβάλουν τα άτομα διαφόρων  $Z$  σε δέσμες ηλεκτρονίων. Εδώ η δυνατότητα διέγερσης θεωρείται αμελητέα. Η θεωρητική αυτή μελέτη μπορεί να αναπτυχθεί περισσότερο (όπως έκανε ο Μπορν το 1926), και το αποτέλεσμα οδηγεί σε ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων των Φρανκ και Χερτζ. Σε αυτή την περίπτωση, τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια μέσω *ανελαστικής σκέδασης*. Για την περίπτωση αυτή, το πρότυπο Τόμας-Φερμι είναι άχρηστο διότι ισχύει μόνο για τη θεμελιώδη κατάσταση.

-β) **Μέθοδος του Hartree**. Ο Χαρτρι, το 1928, επινόησε μία αρκετά ισχυρή μέθοδο ατομικών υπολογισμών που είναι γνωστή και ως *μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου*. Η εξίσωση του Σρόντινγκερ λύνεται για ένα ηλεκτρόνιο ξεχωριστά, όπου για τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια βάζουμε για ένα δυναμικό που θεωρείται ότι είναι η μέση τιμή του δυναμικού που οφείλεται στα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Η τελευταία εξαρτάται από το είδος της κίνησης των ηλεκτρονίων αυτών, και συνεπώς το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί μόνο με την εφαρμογή μεγάλης πλειάδας δοκιμών προς αναζήτηση της ορθότερης κυματοσυνάρτησης για ένα ηλεκτρόνιο (*trial and error method*).

Σύμφωνα με τον Χαρτρι, το "ηλεκτρονικό νέφος" θα έπρεπε να αντιμετωπισθεί ως μία κλασική κατανομή φορτίου με χωρική πυκνότητα  $\rho(r)$ . Η δυναμική ενέργεια εκάστου ηλεκτρονίου του ατόμου είναι

$$U_{\text{ενεργός}} = - \frac{kZe^2}{r} - \int ke \left[ \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \right] dV'$$

Ο πρώτος όρος είναι η ελκτική ενέργεια του πυρήνα, και ο δεύτερος όρος είναι η απωστική ενέργεια όλων των άλλων ατομικών ηλεκτρονίων, λαμβανόμενη σαν ολοκλήρωμα των στοιχειωδών συνεισφορών εκάστης διαφορικής χωρικής συγκέντρωσης αρνητικών φορτίων. Με αυτό το  $U_{\text{ενεργός}}$  καταλήγουμε σε μία εξίσωση Σρόντιγκερ ενός ηλεκτρονίου για τις κβαντισμένες ενέργειες  $E_i$  και τις ιδιοσυναρτήσεις  $\psi_i$ .

## Φλοιοί και υποφλοιοί

Ας συνεχίσουμε με τις συνέπειες της προσέγγισης του Hartree για τα πολυηλεκτρονικά άτομα. Σύμφωνα με αυτήν έναστρο ηλεκτρόνιο κινείται σε σφαιρικά συμμετρικό δυναμικό Κουλόμπ που οφείλεται στην αλληλεπίδραση με τον πυρήνα και όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια.

Τα σημεία κλειδιά που πρέπει να εστιάσει κανείς είναι τα ακόλουθα:

(a) Το *συνολικό* αποτέλεσμα σε έναστρο ηλεκτρόνιο  $i$  από τα  $Z-1$  ηλεκτρόνια είναι ένα δυναμικό που προστίθεται στο πυρηνικό δυναμικό Κουλόμπ είναι ένα *ενεργό* δυναμικό  $V_i(r_i)$ , όπου  $r_i$  είναι η απόσταση του εν λόγω ηλεκτρονίου από τον πυρήνα, και

(b) Η κίνηση έναστρο ηλεκτρονίου στο αντίστοιχο κεντρικό αυτό δυναμικό μπορεί να μελετηθεί ανεξάρτητα.

Συνεπώς, η χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση Σρόντιγκερ για  $Z$  ηλεκτρόνια μπορεί να χωρισθεί σε  $N$  το πλήθος ανεξάρτητες εξισώσεις, μία για έναστρο ηλεκτρόνιο. Αυτές μπορούν να επιλυθούν, ωστόσο η τελική λύση προκύπτει με διαδοχικές προσεγγίσεις. Ειδικότερα, τα δυναμικά,  $V_i(r_i)$ , είναι αρχικά άγνωστα, και είναι απαραίτητο να υποθέσουμε μία ορισμένη μορφή για να προκύψει μία αρχική λύση. Με αριθμητική ολοκλήρωση, βάζοντας προφανώς και κάποιες συνοριακές συνθήκες, προκύπτουν οι ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές για κάθε ηλεκτρόνιο. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν με τη σειρά τους να χρησιμοποιηθούν ώστε να προκύψει πλέον ακριβής περιγραφή του δυναμικού πεδίου  $V_i(r_i)$ . Φυσικά, η βελτιωμένη μορφή του δυναμικού είναι πλέον αξιόπιστη αν βασίζεται και σε ακριβείς πειραματικές πληροφορίες για τις ιδιοτιμές καθώς και σε πειράματα σκέδασης που βοηθούν στο να πάρουμε εκτιμήσεις για τις ορθότερες κατανομές του ηλεκτρονικού νέφους (δηλαδή της πυκνότητας πιθανότητας). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται ως ότου προκύπτει *σύγκλιση σε ένα αυτοσυνεπές πεδίο*. Με άλλα λόγια, το πεδίο  $V'$  που προκύπτει από της κυματοσυναρτήσεις, που προέκυψαν από το πεδίο  $V$ , ικανοποιεί με πάρα πολύ καλή προσέγγιση τη συναρτησιακή σχέση  $V' = V$ .

Θα παρουσιάσουμε παρακάτω μόνο τα πλέον σημαντικά αποτελέσματα που προκύπτουν, από την μέθοδο αυτή, σχετικά με τη δομή πολυηλεκτρονικών ατόμων.

1. Οι λύσεις δείχνουν πως τα δυναμικά  $V_i(r_i)$  είναι αρκετά παρόμοιες, και έτσι στην περίπτωση αυτή ένα μοναδικό ενεργό δυναμικό  $V(r)$  μπορεί να είναι συνυφασμένο με έναστρο ηλεκτρόνιο. Μολονότι το δυναμικό αυτό διαφέρει από δυναμικό Κουλόμπ, η συνάρτηση πλάτους,  $\psi$ , της κυματοσυνάρτησης είναι δυνατόν να έχει επίσης την γνωστή μορφή

$$Y_{nlm(l)}(r) = R_{nl}(r) Y_{lm(l)}(\theta, \varphi)$$

Η μόνη διαφορά από την περίπτωση των υδρογονοειδών ατόμων είναι ότι, η συνάρτηση  $R_{nl}(r)$  δεν αντιστοιχεί στα συνυφασμένα πολυώνυμα Laguerre, αλλά είναι εκείνη που ταιριάζει κατά τον καλύτερο δυνατό τρόπο στα πειραματικά δεδομένα σε έναστρο άτομο. Η συνάρτηση  $\sigma$  είναι η ιδιοσυνάρτηση του σπιν, της οποίας η μορφή δεν μας απασχολεί επί του παρόντος.

Οι περιορισμοί στις επιτρεπόμενες τιμές των κβαντικών αριθμών είναι οι ίδιοι με εκείνους των υδρογονοειδών ατόμων.

2. Μία γραφική παράσταση των συναρτήσεων  $R_{nl}(r)$  για διαφορετικές καταστάσεις πολυηλεκτρονικών ατόμων δείχνει ότι οι καμπύλες που προκύπτουν για την ίδια τιμή του  $n$ , έχουν μέγιστο περίπου στην ίδια τιμή του  $r$ . Για το λόγο αυτό, ονομάζουμε το σύνολο αυτό των καταστάσεων ως έναν φλοιό (shell).

## Προσθήκη στην Κβαντομηχανική μελέτη της σύζευξης LS

Ας γράψουμε την Χαμιλτονιανή πολυηλεκτρονικού ατόμου ως

$$H = H_0 + H_1 + H_2$$

$$\text{όπου } H = \sum h_i \text{ και } h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i)$$

και

$H_1$  διαηλεκτρονική αλληλεπίδραση,  $H_2$  αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς  $= \sum \zeta(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$ .

Στη σύζευξη LS υποτίθεται πως  $H_1 \gg H_2$ . Έτσι, η αδιατάρακτη Χαμιλτονιανή μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι η

$$H = H_0 + H_1$$

Επειδή το  $H$  δεν περιέχει αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς ούτε σπιν μόνο του, άρα τα  $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{L}$  και  $\mathbf{S}$  αντιμετατίθενται με την Χαμιλτονιανή. Για το λόγο αυτό, οι ιδιοσυναρτήσεις της μπορούν να γραφούν και ως ιδιοσυναρτήσεις της  $L^2$  και  $S^2$ , δηλαδή έχουν *ορισμένη* τιμή της τροχιακής και *ορισμένη* τιμή της στροφορμής του σπιν. Το διανυσματικό άθροισμα των τροχιακών στροφορμών των ηλεκτρονίων το συμβολίζουμε με  $\mathbf{L}$ , το αντίστοιχο των στροφορμών του σπιν με  $\mathbf{S}$ , και την *ολική στροφορμή* με  $\mathbf{J}$ . Οι καταστάσεις συμβολίζονται συχνά με

$$^{2S+1} L_J$$

**Παράδειγμα** Βρείτε τις καταστάσεις δύο ηλεκτρονίων στη διάταξη  $npn'd$ .

Οι επιτρεπόμενες τιμές τροχιακής στροφορμής για 2 ηλεκτρόνια είναι σύμφωνα με τον κανόνα πρόσθεσης

$$L = |l_1 + l_2|, |l_1 + l_2 - 1|, \dots, |l_1 - l_2| = 3(F), 2(D), 1(P)$$

και οι επιτρεπόμενες τιμές είναι

$$S = "1/2" + "1/2" = 1 \text{ (τριάδα) ή } 0 \text{ (μονήρης)}$$

Έτσι, οι ως τώρα συμβολισμοί των διαφόρων καταστάσεων είναι

$$^{2S+1} L_J \rightarrow {}^3 F_J, {}^3 D_J, {}^3 P_J, {}^1 F_J, {}^1 D_J, \text{ και } {}^1 P_J$$

Ας δούμε τώρα για το J,

Από τον κανόνα,

$$J = |L+S|, |L+S-1|, \dots, |L-S|$$

Έχουμε επιτρεπόμενες καταστάσεις:

a) Για τριάδες:

$${}^3 F_4, {}^3 F_3, {}^3 F_2$$

$${}^3 D_3, {}^3 D_2, {}^3 D_1$$

$${}^3 P_2, {}^3 P_1, {}^3 P_0$$

b) και για τις μονήρεις καταστάσεις:

$${}^1 F_3$$

$^1D_2$

$^1P_1$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16 (ΠΡΟΣΘΗΚΗ)

### Περιοδικός Πίνακας (ίδτετε [www.srikant.org/core/node13.html](http://www.srikant.org/core/node13.html))

Ας θυμηθούμε πως ένα άτομο αποτελείται, εν γένει, από έναν αριθμό  $Z$  πρωτονίων με καθαρό φορτίο  $+Z$  και ένα , κατά προσέγγιση, ίσο αριθμό ηλεκτρικώς ουδετέρων πρωτονίων. Για πολλούς πυρήνες , ωστόσο, ο αριθμός των νετρονίων είναι μεγαλύτερος από εκείνον των πρωτονίων, και τα ισότοπα υποδηλώνουν άτομα των οποίων οι πυρήνες δεν έχουν ίσο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων. Ένα άτομο χαρακτηρίζεται από τον αριθμό των πρωτονίων στον πυρήνα. Ο αριθμός σταθερών ατόμων που μπορεί να υπάρξει είναι 126. Αν μελετάμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των διαφόρων ατόμων, φαίνεται πως παρουσιάζεται μία *περιοδική* εικόνα στο σύνολο τους. Ειδικότερα, σε αυτήν φαίνεται περίπου καθαρά πως οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των **επαναλαμβάνονται** με ορισμένη περίοδο. Η λέξη "περιοδικό" εκφράζει την επαναλαμβανόμενη (περιοδική) δομή που παρουσιάζεται στα άτομα.

Όλες οι μακροσκοπικές συλλογές ατόμων , σε θερμοκρασία δωματίου, είναι είτε σε στερεά ή αέρια κατάσταση με εξαίρεση τον υδράργυρο και βρώμιο που υπάρχουν στην υγρή φάση. Στο Σχήμα... η θερμοκρασία τήξης του ατόμου παρουσιάζεται συναρτήσει του ατομικού αριθμού,  $Z$ . Φαίνεται καθαρά ότι η θερμοκρασία αυτή (φυσική ιδιότητα) παρουσιάζει κατά προσέγγιση μία περιοδικότητα, και για την εκδήλωση αυτής της περιοδικότητας χαράσσονται στο σχήμα έντονες κατακόρυφες γραμμές. Υπάρχουν πολλές άλλες ιδιότητες , όπως ενέργεια ιονισμού, πυκνότητα ατόμου ενός ορισμένου είδους, κλπ που επίσης εκδηλώνουν περιοδικότητα. Η επαναλαμβανόμενη αυτή εικόνα έγινε αντιληπτή, το 1869, από τον Ρώσο χημικό Δημήτριο Μεντελέγιεφ (Dimitri Mendeleev), ο οποίος *επρότεινε τον Περιοδικό Πίνακα*. Την εποχή αυτή πολλά στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα δεν είχαν ανακαλυφθεί, και ο Μεντελέγιεφ έκανε πολλές επιτυχείς προβλέψεις για το ποια θα ήταν τα στοιχεία που έλλειπαν. Έτσι, πρόβλεψε ιδιότητες όπως *ατομικός αριθμός κλπ. Ο περιοδικός πίνακας φαίνεται στο Σχήμα...???* Έκαστη περίοδος του πίνακα είναι κατά την οριζόντια διεύθυνση. Το πρώτο ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί είναι γιατί τα άτομα έχουν περιοδική δομή; Αν μεταβαίνουμε κατακόρυφα , κατά μήκος μίας οποιασδήποτε στήλης τα άτομα έχουν παρόμοιες ιδιότητες. Αυτό είναι το άλλο συγκεκριμένο χαρακτηριστικό του Περιοδικού Πίνακα που πρέπει να εξηγηθεί που οφείλεται.

Η εξήγηση προσφέρεται από την Κβαντομηχανική για τη δομή των ατόμων και τη σχέση με τον Περιοδικό Πίνακα είναι η ακόλουθη. Σε πρώτη χονδρική προσέγγιση στο πολυηλεκτρονικό ατομικό σύστημα, που ένα άτομο συγκροτεί, είναι εκείνη κατά την οποία *αμελούμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων*: Έτσι, έχουμε *υδρογονοειδή συμπεριφορά* όπου τα ηλεκτρόνια περιγράφονται με κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_{nlms}$  ενός ηλεκτρονίου σε άτομο του υδρογόνου. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην κβαντομηχανική , ακόμη και για πολύπλοκα άτομα με υψηλές τιμές του  $Z$ , τα ηλεκτρόνια περιγράφονται **πλήρως** με τους τέσσερεις κβαντικούς αριθμούς  $n, l, m$ , και  $s$ . Παρόλα αυτά, όπως έχει εξηγηθεί σε άλλο εδάφιο, ο απλός εκφυλισμός του ατόμου του υδρογόνου δεν ισχύει για τα πλέον πολύπλοκα άτομα, όπως θα δούμε πάλι πιο κάτω. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων , στην προσέγγιση που θεωρούμε, δίνεται από την έκφραση του Μπορ , με μόνη διαφορά ότι το φορτίο του πρωτονίου στο υδρογονικό άτομο αντικαθίσταται στο *εν λόγω* άτομο με  $Z$ , το φορτίο δηλαδή του πυρήνα. Έτσι, η ενέργεια του ηλεκτρονίου στην στάθμη  $n$ , σε άτομο με ατομικό αριθμό  $Z$  , δίνεται από

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} eV, \text{ με } n=1,2,3, \dots \infty$$

και η ενέργεια  $E_Z$  ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη στάθμη προκύπτει εύκολα ως

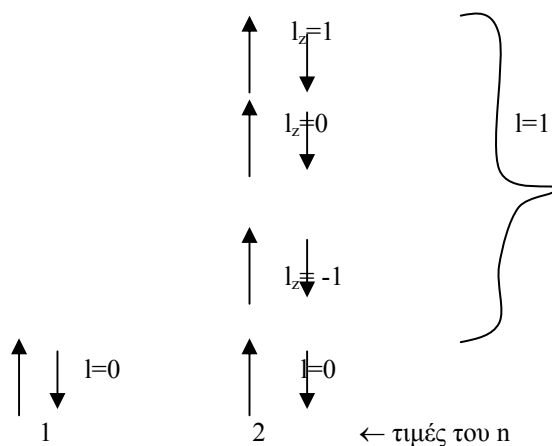
$$E_Z = Z^2 E_{\text{Rydberg}} = \frac{mk^2 Z^2 e^4}{2h^2} = 13.6 Z^2 eV$$

Για να γίνει κατανοητό το *πως δομείται* , με βάση την κβαντομηχανική, έκαστο άτομο πρέπει να προστρεξούμε στην απαγορευτική αρχή. Έτσι, τα ηλεκτρόνια ως φερμιόνια δεν μπορούν , όλα, να καταλάβουν την χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη σε ένα άτομο , με κβαντικό αριθμό  $Z$ . Έτσι, τα ηλεκτρόνια θα χωροθετηθούν σε διαδοχικούς *φλοιούς* , που χαρακτηρίζονται με τον κύριο κβαντικό αριθμό  $n$ . Κάθε φλοιός μπορεί να υποδεχθεί  $2n^2$  το πλήθος ηλεκτρόνια, διότι αυτός είναι ο αριθμός των επιτρεπομένων κβαντικών καταστάσεων σε έκαστο φλοιό. Για να απλουστεύσουμε τα πράγματα, αν και αυτό είναι κάπως ρισκοκίνδυνο, μπορούμε να φαντασθούμε την ηλεκτρονική χωροθέτηση ενός

ατόμου να μοιάζει με εκείνη ενός *κυκλικού αμφιθεάτρου*. Αυτό συμβαίνει αν φαντασθούμε πως στην πραγματικά *τρισδιάστατη* αρχιτεκτονική των ηλεκτρονίων στο άτομο κάνουμε μία τομή με μία επίπεδη επιφάνεια που περνάει από τον πυρήνα. Έτσι, σε ένα αμφιθέατρο έχουμε ομόκεντρους ενεργειακούς φλοιούς που αντιστοιχούν σε διαδοχικούς κύκλους με αυξανόμενο αριθμό θέσεων αυξανόμενο αριθμό θέσεων, ενώ ο πυρήνας βρίσκεται στη σκηνή του. Όπως μεταβαίνουμε σε άτομα με ακόμα μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων, αυτά διευθετούνται έτσι ώστε να καταλαμβάνουν θέσεις σε φλοιούς κοντύτερα στη *σκηνή του αμφιθεάτρου*.

## Ευγενή αέρια- Θέσεις στον Περιοδικό Πίνακα

Τα αέρια αυτά έχουν συμπληρωμένους όλους τους φλοιούς (κλειστοί φλοιοί), και ο τελευταίος αντιστοιχεί στο  $n_{\max}$ . Όλες οι ηλεκτρονικές καταστάσεις στον εξωτερικό (και τους εσωτερικότερους) φλοιούς είναι κατειλημμένες. Τούτο σημαίνει πως έχουμε ηλεκτρόνια με όλες τις τιμές του κβαντικού αριθμού  $m$ , δηλαδή  $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ . Έτσι, η συνισταμένη προβολή του  $L_z$  θα πρέπει να είναι μηδέν. Μία κατάσταση με  $L_z=0$  είναι σφαιρικά συμμετρική. Αυτό σημαίνει πως άλλα ηλεκτρόνια δεν έλκονται προς το ουδέτερο άτομο του Νέου, και επίσης πως το ίδιο άτομο πολύ δύσκολα χάνει ηλεκτρόνιά του. Άτομα με πλήρως συμπληρωμένους φλοιούς λέγονται *ευγενή αέρια* (He, Ne, Ar, Kr, Xe και Rn) και υποδηλώνουν το πέρας εκάστης αντίστοιχης Περιόδου. Σαν παράδειγμα αρχιτεκτονικής των ηλεκτρονίων στο Νέον έχουμε το Σχήμα



Σχήμα. Αρχιτεκτονική της διάταξης των 10 ηλεκτρονίων στο άτομο Νέου και οι αντίστοιχες στροφορμές.

Επειδή έχουμε  $Z=10$ , από το άνω σχήμα είναι για  $n=n_{\max}=2$ ,  $2n^2$  ηλεκτρόνια στο  $n=2$ , και για  $n=1$ , έχουμε  $2 \times 1^2 = 2$  ηλεκτρόνια, άρα σύνολο ίσο με 10 ηλεκτρόνια και έτσι χωροθετούνται όλα όσα αντιστοιχούν στον ατομικό αριθμό  $Z$ .

## ΣΚΕΔΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ

Η τελική σχέση της ολικής ενεργού διατομής και των μετατοπίσεων φάσεως, όπως προκύπτει, είναι

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l$$

Εκαστος όρος στο ανάπτυγμα αυτό είναι ένας "μερικός προσθετός" ενεργού διατομής  $\sigma_l$ , για σκέδαση σωματιδίων με δεδομένη στροφορμή  $l$ . Παρατηρείστε ότι η μέγιστη τιμή της μερικής αυτής ενεργού διατομής είναι

$\sigma_{l,μγγ} = (4\pi/k^2) (2l+1)$ . Συγκρίνοντας με τον τύπο που προκύπτει από την ανάλυση ενός επιπέδου κύματος σε σειρά ιδιοσυναρτήσεων

$\sigma_l = \pi (2l+1)/k^2 = \pi (\lambda/2\pi)^2 (2l+1)$  φαίνεται πως ο αριθμός των σωματιδίων που σκεδάζονται με στροφορμή  $l$  είναι τέσσερις φορές ο αριθμός τέτοιων σωματιδίων στην προσπίπτουσα ροή. Αυτό είναι καθαρά κβαντομηχανικό φαινόμενο, οφειλόμενο στην συμβολή μεταξύ σκεδαζομένων και μη σκεδαζομένων σωματιδίων. Χρησιμοποιώντας τα "πλάτη μερικών κυμάτων"  $f_l$  προκύπτει

$$f(\theta) = \sum_l f_l (2l+1) P_l(\cos\theta)$$

και σύμφωνα με την εξίσωση ( $\chi$ )

$$f_l = \frac{1}{2ik} (S_l - 1) = \frac{1}{2ik} [\exp(2i\delta_l) - 1]$$

και συνεπώς, η μερικές ενεργές διατομές γίνονται

$$\sigma_l = 4\pi (2l+1) |f_l|^2$$

Ααποδεικνύεται πως μπορούμε να προσδιορίσουμε τα  $\delta_l$  για μία δεδομένη μορφή δυναμικού,  $U(r)$ , και το αποτέλεσμα που προκύπτει δίνεται από

$$\tan\delta_l = -k \int_0^\infty j_l(kr) U(r) R_l(k,r) r^2 dr$$

Η τάξη μεγέθους αυτού του ολοκληρώματος, αν συγκλίνει είναι

$$\Delta\delta_l \sim m U(r) r_0 / k \hbar^2$$

### Συγκρούσεις ηλεκτρονίων ατόμων

Η ταυτότητα των σωματιδίων, περίπτωση αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων, στην κβαντομηχανική, οδηγεί όπως ξέρουμε στην εμφάνιση "αλληλεπίδρασης ανταλλαγής" ανάμεσα τους. Αυτό έχει σπουδαίες συνέπειες και στην περίπτωση σκέδασης όμοιων σωματιδίων (N.F. Mott 1930). Όπως είναι γνωστό, το χωρικό μέρος της κυματοσυνάρτησης πρέπει να είναι είτε συμμετρικό,  $\psi_+(r_1, r_2)$  είτε αντισυμμετρικό,  $\psi_-(r_1, r_2)$ . Η συμμετρική κατάσταση, αντιστοιχεί σε αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση τους σπιν (μονήρη κατάσταση) ( $S=0$ ), ενώ η αντισυμμετρική, σε *τριπλή* κυματοσυνάρτηση του σπιν, ( $S=1$ ). Ας θεωρήσουμε τις συνοριακές συνθήκες στην ειδική περίπτωση που το άτομο, υδρογόνο, είναι στη θεμελιώδη κατάσταση,  $\phi_{100}(\mathbf{r})$ . Αν η προσπίπτουσα ενέργεια είναι μικρότερη των 13.6 eV που απαιτούνται για διέγερση, θα έχουμε μόνο ελαστική σκέδαση, και η ολική ενέργεια του συστήματος θα είναι

$$E_{ολ} = E_1 + \frac{1}{2} k^2_1$$

Ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στην ενέργεια, κινητική, του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου.

Η κυματοσυνάρτηση του συστήματος θα εκφράζεται ως

$$\Psi_{\pm}(r_1, r_2) \sim F_{\pm}^{\pm}(r_1) \Psi_{100}(r_2),$$

$r_1 \rightarrow \infty$

Λόγω της συμμετρίας της κυματοσυνάρτησης, θα έχουμε και

$$\Psi_{\pm}(r_1, r_2) \sim \pm F_{\pm}^{\pm}(r_2) \Psi_{100}(r_1),$$

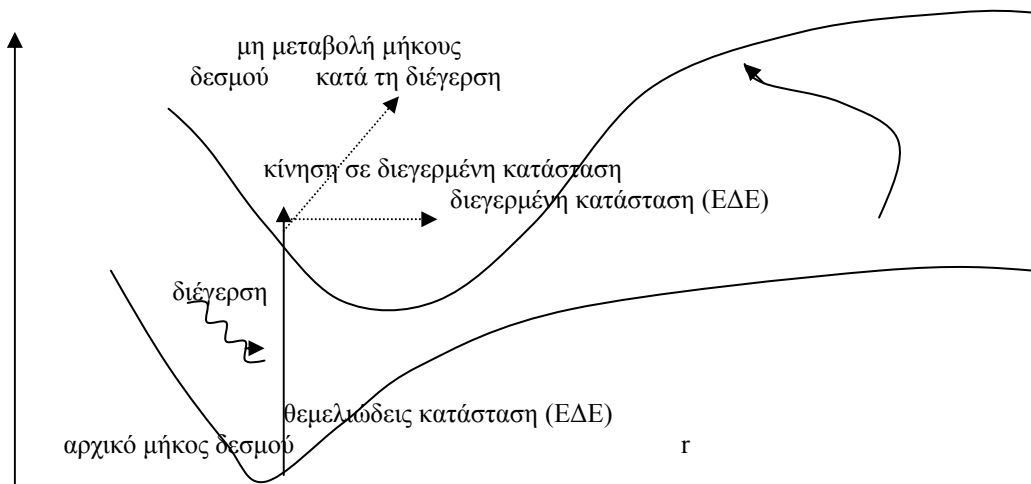
$r_2 \rightarrow \infty$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 21 (ΠΡΟΣΘΗΚΗ)

### Παρατηρήσεις για την αρχή των Franck-Condon

Η συνάρτηση δυναμικού στο μόριο με την απόσταση των μορίων ορίζει και τις λεγόμενες *επιφάνειες δυναμικής ενέργειας (EΔΕ) (potential energy surfaces)*. Είναι λοιπόν σκόπιμο αυτό να μην το ξεχνάμε κοιτώντας συνήθως τα διαγράμματα  $V=V(R)$  που σε ορισμένες περιπτώσεις φαίνονται να αντιστοιχούν σε μονοδιάστατη εξάρτηση. Το τελευταίο γίνεται μόνο για απλούστευση της απεικόνισης και υπολογισμών.

- Όταν ένα φωτόνιο προκαλεί ηλεκτρονική μετάπτωση, οι πυρήνες δεν αντιδρούν (μένουν περίπου στατικό). Αυτό φαίνεται παραστατικά πιο κάτω



Ας φανταστούμε τι συμβαίνει κατά μία διαδικασία απορρόφησης φωτονίου στην παραπάνω εικόνα.

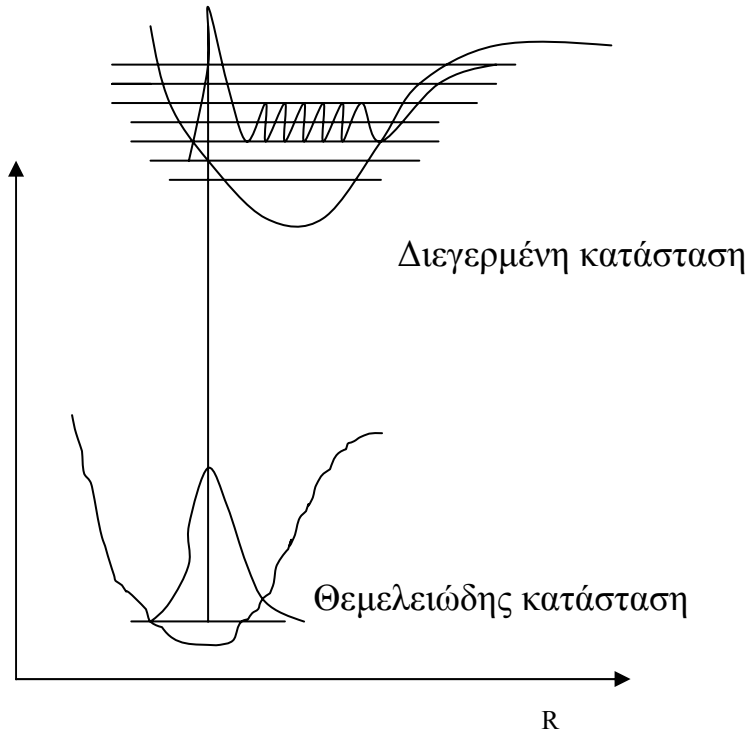
Το μόριο αρχίζει με κάποιο μήκος δεσμού,  $r$ , στη χαμηλότερη ΕΔΕ. Όταν έρχεται το φως, η ηλεκτρονική κατάσταση *μεταπίπτει αιφνιδίως*, αλλά το μήκος μοριακού δεσμού δεν αλλάζει. Αυτό είναι γνωστό ως *κατακόρυφη μετάβαση*. Η προσέγγιση Μπορν-Οπενχάιμερ μας δίνει τη δυνατότητα να βρούμε τις ΕΔΕ. Η αρχή των Φρανκ-Κόντον μας λέει πως γίνονται τα άλματα μεταξύ των ΕΔΕ.

### Αρχή των Φρανκ-Κόντον

Υπάρχει πολύ μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονιακών και πυρηνικών κινήσεων στο μόριο. Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις γίνονται πολύ γρήγορα (διαρκούν  $< 10^{-15}$  s) και έτσι τα άτομα μέσα στους πυρήνες δεν προλαβαίνουν να μετακινηθούν. Έτσι, ενώ συμβαίνει μία ηλεκτρονική μετάπτωση, οι ταλαντωτικές, περιστροφικές και μεταφορικές ενέργειες παραμένουν αμετάβλητες. Η μετάπτωση μπορεί να παρασταθεί σε ένα διάγραμμα δυναμικής ενέργειας με μία κατακόρυφη γραμμή, που δείχνει ότι κατά την μετάβαση δεν μεταβάλλεται η σχετική απόσταση  $R$ . Η αρχή των Φρανκ-Κόντον χρησιμεύει για την κατανόηση της κατανομής έντασης ανάμεσα στις ταινίες ενός μοριακού συστήματος ταινιών. Έτσι, αν το μόριο βρίσκεται στη χαμηλότερη ταλαντωτική στάθμη μιας ορισμένης ηλεκτρονικής κατάστασης, τότε η κατανομή πιθανότητας για το  $R$  είναι μεγάλη μόνο για



$R=R_{\text{ισορροπίας}}$ . Στις διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις, αυτή η κατανομή πιθανότητας γίνεται μέγιστη στη ακραία θέση της κλασσικής ταλαντωτικής κίνησης όπως φαίνεται στο Σχήμα.



## Παράγοντες Φρανκ-Κόντον με Κβαντομηχανική Εικόνα

Η κλασική εικόνα μας λέει πως οι πυρήνες δεν κινούνται κατά μία ηλεκτρονική μετάπτωση (τα μήκη δεσμών δεν αλλάζουν).

Κβαντομηχανικά λέμε πως η πυρηνική κυματοσυνάρτηση δεν αλλάζει. Δηλαδή, αμέσως μετά την ηλεκτρονική μετάπτωση είναι η ίδια με εκείνη πριν την μετάπτωση. Στην αρχική κατάσταση, η κυματοσυνάρτηση (συνήθως) είναι *ιδιοσυνάρτηση* της ενέργειας, δηλαδή

$$H_i \Phi_i = \{ \text{Πυρηνική ΚΕ} + \text{Πυρην. Απώση} + \text{αρχ. Καταστασης ηλεκτρ. Ενέργειες} \} \Phi_i = E \Phi_i$$

Το  $\Phi_i$  είναι η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει τις κινήσεις των πυρήνων. Μετά την διέγερση, η ΕΔΕ δεν είναι η ίδια, και έτσι, η  $\Phi_i$  δεν είναι πλέον ιδιοσυνάρτηση. Στην γλώσσα των τελεστών, ο *διπολικός τελεστής* άλλαξε την συνολική κυματοσυνάρτηση (πυρηνική + ηλεκτρονική) σε μία άλλη κυματοσυνάρτηση.

Η συνολική κυματοσυνάρτηση είναι

$$\Psi_{\text{ολ}} = \Psi_{\text{πυρην.}} \Psi_{\text{ηλεκτρονική}}$$

ή

$$\Psi(x, X) = \psi(x) \Phi(X)$$

Το ηλεκτρονικό μέρος αλλάζει κατά τη μετάπτωση αλλά όχι και το πυρηνικό μέρος.  
Αποδεικνύεται ότι η πιθανότητα μετάβασης εκφράζεται με το στοιχείο πίνακα ή το ολοκλήρωμα (πλάτος μετάπτωσης)

Ολοκλήρωμα μετάπτωσης =  $\iint \Psi_f^*(x, X) \Psi_{xtn}(x, X) dx dX$   
και επειδή δεν έχουμε αλλαγή του πυρηνικού τμήματος της κυματοσυνάρτησης, και επίσης αφού

$$\Psi_{xtn}(x, X) = \mu \Psi_i(x, X), \text{ και } \Psi_{xtn}(x, X) = \psi_{xtn}(x) \Phi(X)_{xtn}$$

έχουμε

$$\text{ολοκλήρωμα μετάπτωσης} = \int \psi_f^*(x) \psi_{xtn}(x) dx$$

όπου το S εκφράζει την επικάλυψη μεταξύ των αρχικών και τελικών πυρηνικών τμημάτων των κυματοσυναρτήσεων

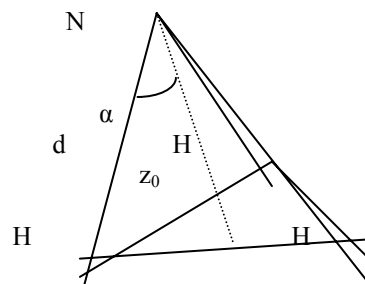
$$S = \int \Phi_f^*(X) \Phi_i(X) dX$$

Η πιθανότητα μετάπτωσης εξαρτάται από τους παράγοντες Φρανκ-Κόντον:

$$|S|^2 = \left| \int \Phi_f^*(X) \Phi_i(X) dX \right|^2$$

### Το φάσμα αντιστροφής της αμμωνίας

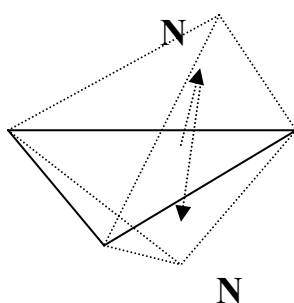
Το μόριο της αμμωνίας, όπως έχει προκύψει από το πείραμα, έχει στην κατάσταση ηρεμίας τετραεδρική μορφή. Στις τρεις κορυφές του τετραέδρου αντιστοιχούν τα τρία άτομα του υδρογόνου, και στην τέταρτη ένα άτομο αζώτου, όπως στο Σχήμα



Στην ισορροπία, η απόσταση NH είναι  $d = 1.014$  Angstroms, η απόσταση του αζώτου από το επίπεδο των τριών υδρογόνων είναι  $z_0 = 0.38$  Angstroms, και η γωνία  $\alpha$  μεταξύ του δεσμού NH, και του άξονα συμμετρίας του μορίου είναι  $\alpha = 67^{\circ}58'$ .

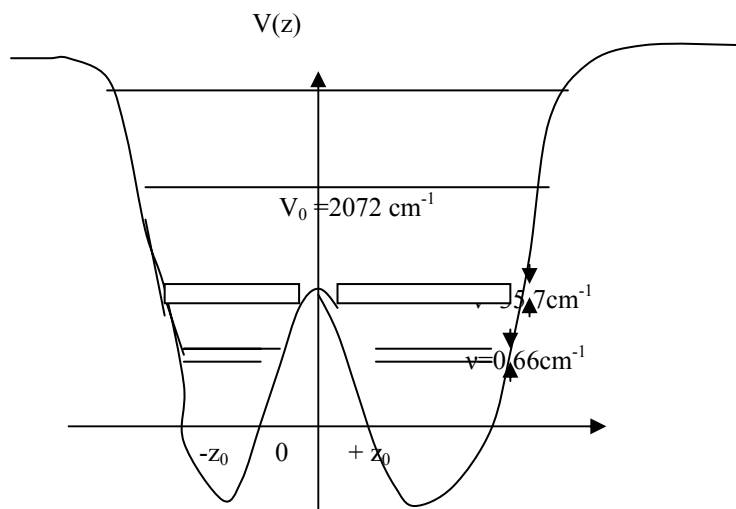
Οι πολλοί βαθμοί ελευθερίας στο σύστημα αυτό έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγάλου αριθμού ενεργειακών σταθμών, και διαφόρων κβαντικών αριθμών για να τις περιγράψουν. Ωστόσο, θα περιορισθούμε στο φαινόμενο της ταλαντωτικής κίνησης που σχετίζεται με την αντιστροφή του μορίου, υποθέτοντας ότι η αρχική κατάσταση είναι εκείνη της ισορροπίας. Αν θεωρήσουμε πως αγνοούμε όλους τους άλλους βαθμούς ελευθερίας, και έχουμε μόνο μία τέτοια κίνηση, τότε η δυναμική ενέργεια θα είναι συνάρτηση μόνο του z. Κλασικά, η κίνηση αυτή ομοιάζει όπως εκείνη

μίας πομφόλυγας που οριοθετείται σε ισοσκελές τρίγωνο, ενώ στο κέντρο της ταλαντωνόμενης επιφάνειας βρίσκεται ένα άτομο αζώτου.



Σχήμα .Ταλάντωση πομφόλυγας που εδράζεται στο οριζόντιο τρίγωνο.

Η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας  $V(z)$  πρέπει, λόγω συμμετρίας, να είναι άρτια συνάρτηση του  $z$ . Ωστόσο, στις θέσεις γύρω από το  $z=0$ , παρατηρείται ένα τοπικό μέγιστο στη συνάρτηση δυναμικού, και επίσης για μεγάλες απόλυτες τιμές (να τείνουν στο άπειρο) το δυναμικό γίνεται σταθερό. Συνεπώς, αναμένουμε και επιβεβαιώνεται από το πείραμα ότι υπάρχουν δύο τοπικά ελάχιστα σε συμμετρικές ως προς τη θέση  $z=0$ . Τα ελάχιστα αυτά αντιστοιχούν σε συμμετρικές χωροθετήσεις του μορίου, έτσι ώστε το άτομο του αζώτου είναι τοποθετημένο πάνω ή κάτω από το επίπεδο  $z=0$ , σε θέσεις  $z=\pm z_0 = 0.38$  Ανγκστρομ ("πάνω" και "κάτω" χωροθέτηση αντίστοιχα). Το μόριο μπορεί να ταλαντώνεται με τον ανωτέρω τρόπο στα δύο πηγάρδια δυναμικού όπως φαίνεται στο Σχήμα.



## Σχημα 1

Η δυνατότητα μετάβασης ενός ατόμου αζώτου από το αριστερό στο δεξί πηγάδι δυναμικού είναι δυνατόν να συμβεί, αν και κλασικά απαγορεύεται. Το φαινόμενο είναι γνωστό με το όνομα ως "φαινόμενο σήραγγας" (tunnelling effect).

Ας δούμε λίγο μία απλουστευμένη μαθηματική περιγραφή του φαινομένου.

Η χρονικά ανεξάρτητη, μονοδιάστατη, εξίσωση Σρόντινγκερ για μάζα  $m$  του αζώτου ευρισκόμενη σε δυναμικό  $V(z)$ . Ακριβέστερα, το  $m$  εδώ είναι η ανηγμένη μάζα, ίση προς

$$m = \frac{3 M_H M_N}{3 M_H + M_N}$$

Αν γύρω στο  $z=0$  το δυναμικό ήταν απείρως μεγάλο, εύκολα προκύπτει πως τα δύο πηγάδια δεν θα μπορούσαν να συγκοινωνούν και οι ιδιοτιμές της ενέργειας θα ήταν διπλά εκφυλισμένες, και οι ιδιοσυναρτήσεις που θα αντιστοιχούσαν σε μία δεδομένη ενέργεια θα ήταν γραμμικός συνδυασμός των (κανονικοποιημένων)  $\psi_u$  και  $\psi_d$  που ταυτοτικά μηδενίζονται για  $z \leq 0$  και  $z \geq 0$ .

Σε μία πραγματική κατάσταση, με πεπερασμένους ύψους φραγμό, υπάρχει μία "σύζευξη" μεταξύ των δύο πηγαδιών η οποία επιτρέπει την ύπαρξη "κίνησης αντιστροφής" (πήγαινε -έλα μεταξύ των δύο πηγαδιών). Ως αποτέλεσμα, ο εκφυλισμός αίρεται, και οι ενεργειακές στάθμες διασπώνται σε *δυάδες*. Ο διαχωρισμός μεταξύ των 2 επιπέδων μίας δυάδας εξαρτάται από τη φύση του δυναμικού του διπλού πηγαδιού. Έτσι, φασματοσκοπικά δεδομένα μπορούν να οδηγήσουν σε καλύτερη γνώση της μορφής του δυναμικού αυτού.

Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του Σχήματος 1, οι δύο ενεργειακές στάθμες της χαμηλότερης ενεργειακά δυάδας ( $v=0$ ) απέχουν  $9.84 \times 10^{-5}$  eV ( $0.8 \text{ cm}^{-1}$  σε κυματαριθμούς) και διερωτάται κανείς αν είναι δυνατόν να μετρηθούν με συμβολομετρία Fabry-Perot ή με τεχνική απορρόφησης μικροκυμάτων. Το επόμενο ζεύγος γραμμών ( $v=1$ ) απέχουν γύρω στα  $4.4 \times 10^{-3}$  eV ( $36 \text{ cm}^{-1}$ )

Ας σημειωθεί πως ο κυματαριθμός που αντιστοιχεί στην ταλαντωτική κίνηση είναι  $\langle v \rangle = 950 \text{ cm}^{-1}$ .

Στη συνέχεια, εστιάζουμε στην πρώτη δυάδα ( $v=0$ ). Για την εκτίμηση της κυματοσυνάρτησης αυτής, δεν θεωρούμε τις κυματοσυναρτήσεις της περίπτωσης φραγμού δυναμικού απείρου ύψους,  $\psi_u$  και  $\psi_d$ , αλλά εκείνες στις οποίες το άτομο αζώτου έχει την μεγαλύτερη πιθανότητα εντοπισμού, επάνω ή κάτω, από το επίπεδο των 3 ατόμων υδρογόνου. Λόγω της συμμετρίας του δυναμικού, έπεται από τις γενικές αρχές της κβαντομηχανικής, ότι η αληθινές ιδιοσυναρτήσεις θα είναι είτε συμμετρικές είτε αντισυμμετρικές. Έτσι, από τις συναρτήσεις  $\psi_u$  και  $\psi_d$ , οι κανονικοποιημένες ιδιοσυναρτήσεις δίνονται από

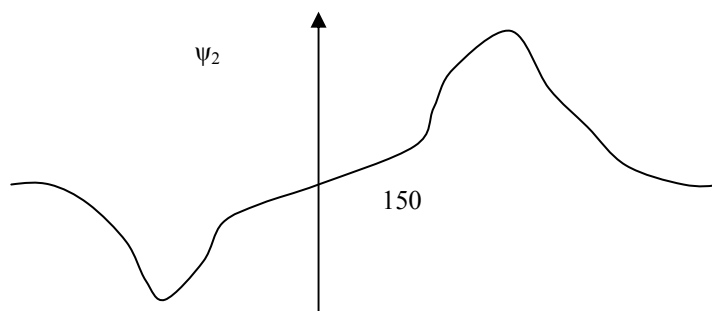
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_u + \psi_d)$$

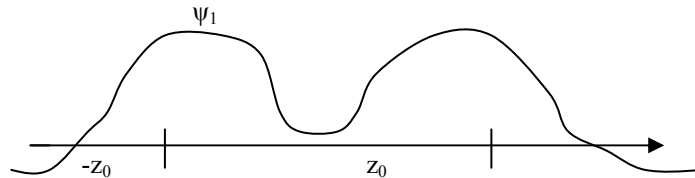
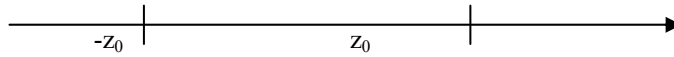
και

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_u - \psi_d)$$

Η συμμετρική ιδιοσυνάρτηση αντιστοιχεί στην χαμηλότερη ενέργεια της δυάδας, ενώ η αντισυμμετρική στην υψηλότερη.

Αυτές οι ιδιοσυναρτήσεις φαίνονται παραστατικά στο Σχήμα...





Μπορούμε τώρα να θεωρήσουμε μία χρονικά εξαρτημένη κυματοσυνάρτηση, η οποία θα περιγράφεται από τις ιδιοσυναρτήσεις του δι-σταθμικού συστήματος  $\psi_1$  και  $\psi_2$ , αντιστοιχεί δηλαδή σε μία γενικότερη κυματοσυνάρτηση αυτού ως κάτωθι:

$$\Psi(z,t) = c_1 \psi_1(z) \exp[-(i/\hbar) E_1 t] + c_2 \psi_2(z) \exp[-(i/\hbar) E_2 t]$$

όπου

$$E_2 = E_1 + \Delta E$$

$$\text{και } \Delta E = 9.84 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

Αν για την αρχή των χρόνων υποθέσουμε πως η κυματοσυνάρτηση ισούται με  $\psi_1$ , προκύπτει εύκολα πως  $c_1 = c_2 / \sqrt{2}$

Στη συνέχεια, μπορούμε να προσδιορίσουμε τον ρυθμό μετάπτωσης μεταξύ των δύο ιδιοκαταστάσεων, και βρίσκεται ίσος με  $\nu = 23800 \text{ MHz}$ . Τέτοιου είδους μεταπτώσεις βρέθηκαν πειραματικά το 1934, με την τεχνική απορρόφησης μικροκυμάτων, από τους C.E. Cleeton και N.H. Williams, και μάλιστα βρέθηκε πειραματικά η ως άνω συχνότητα, που αντιστοιχεί στην συχνότητα αντιστροφής της χαμηλότερης διάδας της αμμωνίας. Το πείραμα αυτό άνοιξε το δρόμο για την φασματοσκοπία μικροκυμάτων στα άτομα, και στην ανάπτυξη του *maser*. Στα παραπάνω, έχει παραληφθεί η συζήτηση του φαινομένου *περιστροφής* στο μόριο. Αν ληφθεί υπόψη και αυτό, τότε θα έχουμε ένα σύνθετο φάσμα που λέγεται *φάσμα περιστροφής- ταλάντωσης (ro-vibronic spectrum)*.

**Ερώτηση** Συγκρίνετε τη συχνότητα  $0.66 \text{ cm}^{-1}$  με το αντίστροφο του αθροίσματος των αποστάσεων στην αρχική και τελική κατάσταση.

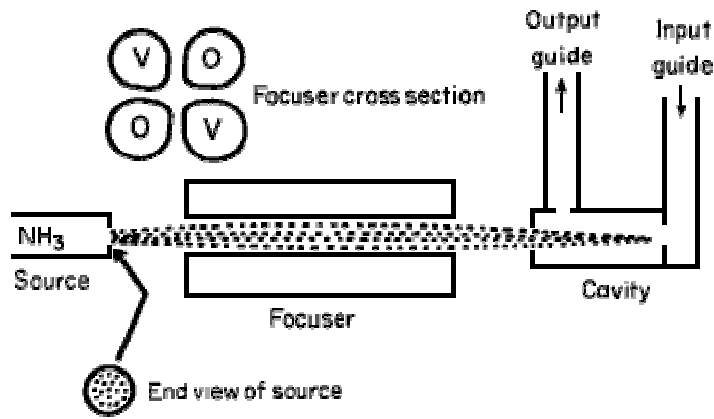
## MASERS

Δεν αποτελεί έκπληξη ότι δέσμη λέιζερ έγινε με *μικροκυματική δέσμη με ενίσχυση με επαγόμενη εκπομπή ακτινοβολίας*. Η αυθόρμητη εκπομπή που είναι, όπως αποδεικνύεται, ανάλογος της τρίτης δύναμης της συχνότητας μετάβασης, αποτελεί ένα μικρό μόνο μέρος του συνολικού φάσματος και μπορεί να αμεληθεί σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες της επαγόμενης εκπομπής και απορρόφησης. Έτσι, είναι δυνατόν να παραχθεί εύκολα αναστροφή πληθυσμών, δηλαδή με αρκετά χαμηλή ισχύ εισόδου

(ίδτε για λεπτομέρειες στο <http://home.achilles.net/~jtalbot/history/ammonia.html>).

Η πρώτη αναστροφή πληθυσμών επετεύχθη στο μόριο της αμμωνίας.

Στο Σχήμα φαίνεται η συσκευή στην οποία παρήχθη η πρώτη ακτινοβολία Μείζερ.

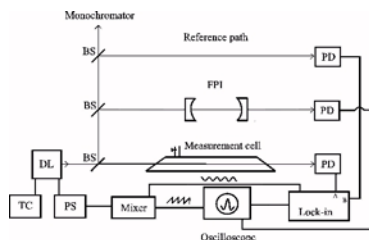


(αρχείο ammonia).

## Το Μόριο του Νερού : Μελέτη απορρόφησης ακτινοβολίας

Είναι επιτακτική η ανάγκη να μετρηθούν περιστροφικές μεταπτώσεις, υλοποιούμενες μέσω απορρόφησης, και οι οποίες είναι αρκετά ασθενικές. Αρα, απαιτείται να γίνει σε σημαντικό βαθμό απόρριψη του αντιστοιχού θορύβου. Μία αρκετά φθηνή, σύμφωνη, φωτεινή πηγή είναι το *διοδικό λέιζερ (ΔΛ)* ετεροδομής όπως AlGaAs. Η τεχνική που εφαρμόζεται με τα λέιζερ αυτού του είδους λέγεται *διαμόρφωση συχνότητας (ΔΣ)*. Αυτή επιτυγχάνεται με τη μεταβολή του ρεύματος έγχυσης στο ΔΛ. Η τεχνική ΔΣ επιτυγχάνει πάρα πολύ καλές ευαισθησίες ανά μονάδα οπτικού μήκους .

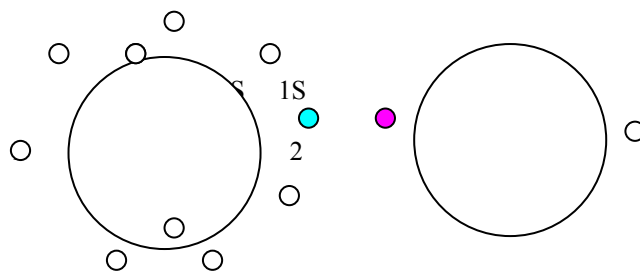
### Πειραματική διάταξη



Αρχείο exper.jpg (DL Διοδικό λέιζερ, BS Διαχωριστής δέσμης, FPI Συμβολόμετρο Φάμπρου-Περό, PD Φωτοδίοδος, TC Ελεγκτής Θερμοκρασίας, PS Ηλεκτρική Τροφοδοσία ΔΛ) (Από την ιστοσελίδα του Alessandro Luchessini, Atomic and Molecular Physics Institute, Piza Italy) :  
<ftp://ftp.ifam.pi.cnr.it/pub/alex.html>

## Σύζευξη και σθένος

**Περίπτωση διατομικών μορίων :** Για τον σχηματισμό δεσμού ενός μορίου πρέπει η αρνητική πυκνότητα φορτίου μεταξύ των πυρήνων να είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτήν που θα ανεμείνετο αν η κατανομή φορτίου οφειλόταν σε δύο μη αλληλεπιδρώντα άτομα. Η πυκνότητα φορτίου οφείλεται στη *υπέρθωση* των ατομικών κυματοσυναρτήσεων που έχουν επίκεντρο σε ένα από τους δύο πυρήνες, και μόνο οι κυματοσυναρτήσεις των εξωτερικών φλοιών των ατόμων αναμένεται πως θα συμμετέχουν επαρκώς στην υπέρθεση αυτή, όπως φαίνεται στο Σχήμα.



**Σχήμα** Ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση 2S (κυανούν χρώμα) στο άτομο 1 υπερτίθεται μερικώς με ένα 1S ηλεκτρόνιο στο άτομο 2 για σχηματισμό μορίου.

Τα συνεταιριζόμενα ηλεκτρόνια λέγονται *ηλεκτρόνια σθένους*. Με χρήση της μεθόδου *Μοριακών Τροχιακών των Hund-Mulliken*, μπορεί να σχηματισθεί η πλήρης ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση από τα Μοριακά Τροχιακά των ηλεκτρονίων (*Molecular Orbitals = MO*). Έτσι, με χρήση των ατομικών τροχιακών που έχουν κέντρο ένα από τα δύο άτομα, το MO δίνεται από

$$\Phi_{g,u}(i) = N_{g,u} [u_a(\mathbf{r}_{Ai}) \pm u_b(\mathbf{r}_{Bi})]$$

Όπου  $N_{g,u}$  είναι ένας παράγων κανονικοποίησης και  $u_a$  και  $u_b$  είναι τα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά.

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, μπορούμε να θεωρήσουμε τα ενεργειακά διαγράμματα των καταστάσεων των μοριακών τροχιακών καθώς η απόσταση των δύο πυρήνων αντιστοιχεί σε τρία χαρακτηριστικά όρια, α) *όριο διαχωρισμένων ατόμων* ( $R \rightarrow \infty$ ), β) *όριο ενωμένων ατόμων* ( $R \rightarrow 0$ ), και *ενδιάμεση περιοχή* όπου  $R \approx R_0$ ). Η αναμενόμενη θέση των ενεργειακών σταθμών σε ένα από τις τρεις αυτές περιοχές περιγράφεται ποιοτικά ως εξής:

- 1) Τα MO που έχουν μία ορισμένη τιμή του  $\lambda$  (συνιστώσα της τροχιακής στροφορμής κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα) πρέπει να συσχετίζονται με ατομικά τροχιακά που έχουν συνισταμένη την ίδια τιμή του  $\lambda$  (δηλαδή την ίδια τιμή του  $|m|$ ).
- 2) Η ομοτιμία της κυματοσυνάρτησης ( $g$  ή  $u$ ) πρέπει να διατηρείται αναλλοίωτη καθώς το  $R$  μεταβάλλεται από 0 ως  $\infty$ .
- 3) Ο κανόνας μη-διασταύρωσης των Neuman-Wigner πρέπει να ικανοποιείται, και έτσι ενεργειακές καμπύλες αντιστοιχούσες σε τροχιακά με την ίδια συμμετρία δεν διασταυρώνονται [1] καθώς το  $R$  μεταβάλλεται από 0 ως  $\infty$ .

([1] Σχέση (9.64) B.H.Bradsen )

Για το σχηματισμό ενός δεσμικού τροχιακού , το ηλεκτρόνιο από ένα άτομο πρέπει συνήθως να σχηματίσει *μονήρη κατάσταση σπιν* με ηλεκτρόνιο που να προσεταιρίζεται από το δεύτερο άτομο, όπως στο μόριο  $H_2$ . Αντίθετα, η *κατάσταση τριάδας* οδηγεί σε άπωση.

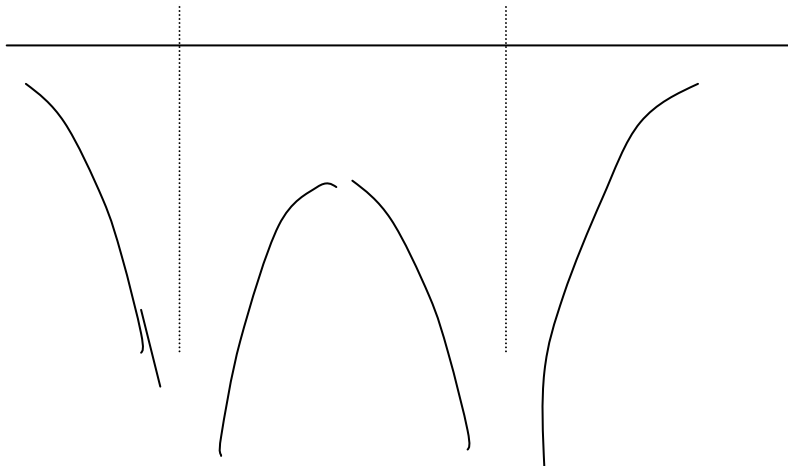
## Στροφορμή σε μόρια

Η στροφορμή είναι ένα θεμελιώδες μέγεθος σε ένα κλασικό ή κβαντικό σύστημα. Στη φύση, περίπτωση κλασικής στροφορμής παρουσιάζουν οι "σπειροειδείς Γαλαξίες" , όπως και ο κινητήρας μίας λέμβου σε μία δεδομένη στιγμή. Ένα διατομικό μόριο , θα έχει μία "κβαντική στροφορμή".

### Στροφορμή εκ περιφοράς, σπιν και ολική στροφορμή διατομικών μορίων

#### 1. Στροφορμή εκ περιφοράς

Όπως είναι γνωστό από την ατομική φυσική τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου κινούνται εν γενει σε πεδίο με σφαιρική συμμετρία. Στην περίπτωση ενός διατομικού μορίου, ομοπυρηνικού ή ετεροπυρηνικού έχουμε αξονική συμμετρία, *γύρω από τον άξονα που ενώνει τους δύο πυρήνες*. Η συμμετρία αυτή γίνεται αντιληπτή αν στρέψουμε την εικόνα του σχήματος κατά γωνία  $2\pi$  γύρω από την ευθεία που ενώνει τα 2 άτομα.



όταν κινούνται σε αυτό το πεδίο, τα ηλεκτρόνια έχουν κάποια στροφορμή εκ περιφοράς. Για να κανανοήσουμε την στροφορμή αυτή σε σχέση με τη δυναμική στο μόριο, ας δούμε εποπτικά τι γίνεται με το ηλεκτρόνιο στο μόριο του ιόντος  $H_2^+$ .

Το ηλεκτρόνιο έλκεται και από τους δύο πυρήνες ενώ η συνισταμένη δύναμη δεν διέρχεται από το κέντρο μάζας του συστήματος. Αποτέλεσμα είναι να ασκείται μία *ροπή M* ως προς το κέντρο μάζας, και θα είναι

$$\mathbf{M} = d\mathbf{l}/dt$$

Συνεπώς θα έχουμε μία μεταπωτική κίνηση. Η προβολή της στροφορμής στον άξονα που ενώνει τους δύο πυρήνες είναι κβαντισμένη με τιμές  $m_l \hbar$

, με  $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, +l$ . Σε μόρια με περισσότερα ηλεκτρόνια, θα πρέπει να θεωρήσουμε το άθροισμα των προβολών της τροχιακής στροφορμής.

Αναλυτικότερα , έχουμε τις εξής συνιστώσες στροφορμής στο μόριο:

A)  $L$  , η ολική τροχιακή στροφορμή των ηλεκτρονίων στο μόριο , όπου  $|L| = [l(l+1)]^{1/2} \hbar$  .

B)  $S$  , η ολική στροφορμή σπιν των ηλεκτρονίων, όπου  $|S| = [s(s+1)]^{1/2} \hbar$  .

Γ)  $I_k$  , η πυρηνική στροφορμή σπιν , του υπ αριθμόν  $k$ , πυρήνα , όπου  $k=1,2$  για το διατομικό μόριο.

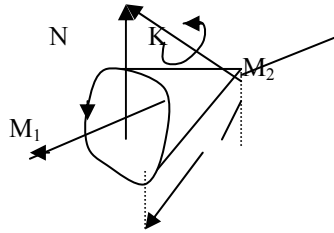
Δ)  $N$  , η στροφορμή του πυρήνα γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου, όπου  $|N| = [r(r+1)]^{1/2} \hbar$  .



Το πυρηνικό σπιν μας δίνει την *υπέρλεπτη αλληλεπίδραση*, η οποία έχει μικρή επίδραση στις ενεργειακές στάθμες.

Ο Hund , έχει προτείνει 4 διαφορετικούς τρόπους σύζευξης , οι οποίοι είναι γνωστοί ως *περιπτώσεις a* ως *d*. Το μόριο του αζώτου περιγράφεται από την περίπτωση *b* του Hund, την οποία θεωρούμε παρακάτω:

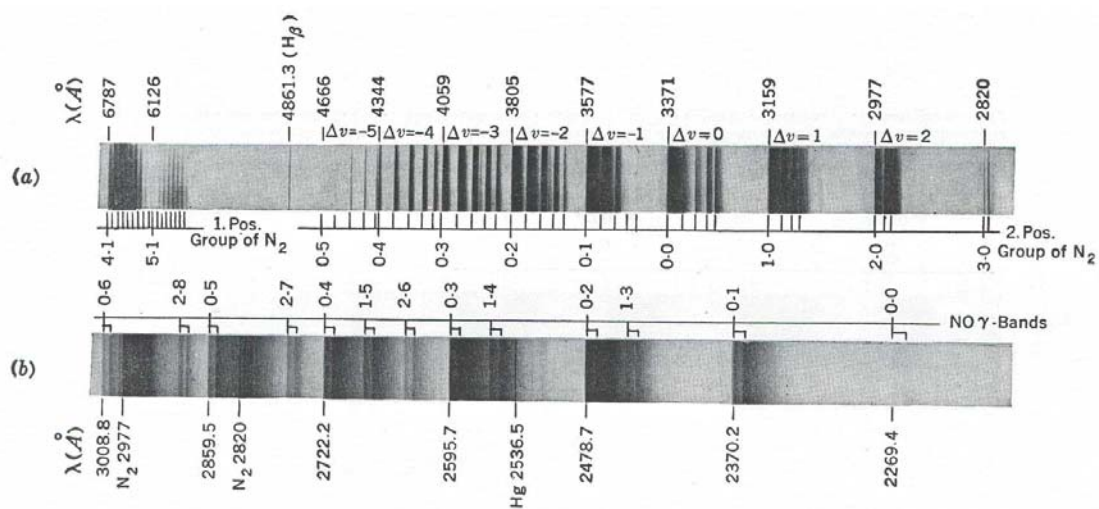
Σε αυτήν υποτίθεται πως η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς είναι μικρή ή μηδέν. Η ολική τροχιακή στροφορμή των ηλεκτρονίων , *L*, συζεύγνυται με το ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο προς τον διαπυρηνικό άξονα. Έτσι, το *L*, εκτελεί ταχεία μετάπτωση γύρω από τον άξονα αυτό, όπως στο Σχήμα



Το μέγεθος της *L* κατά μήκος του άξονα αυτού συμβολίζεται με  $|\Lambda| = \Lambda h$  , όπου ο κβάντικός αριθμός  $\Lambda$  είναι ίσος με 0,1,2,...,l, όπου  $|L| = [l(l+1)]^{1/2} h$ .

## Προσθήκες στα μοριακά φασματά

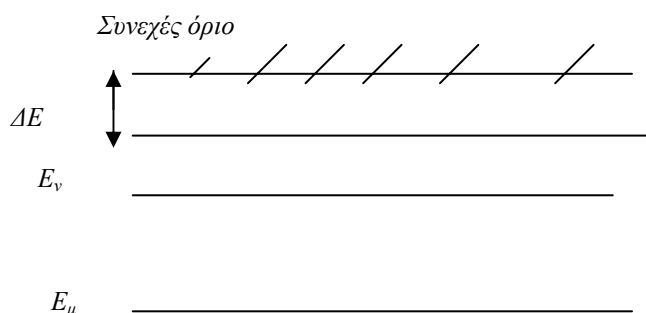
Το φάσμα του μορίου του αζώτου όπως έχει κακαγραφεί σε φωτογραφικό φιλμ φαίνεται στο Σχήμα.



Σχήμα. Kef21\_Fi1\_n2. Δι-μοριακό φάσμα (N<sub>2</sub>) από το βιβλίο **Spectra of Diatomic Molecules, Herzberg, Van-Nostrand, Ed.**

### Ηλεκτρόνια Auger

Όταν ένα ηλεκτρόνιο εκδιώχεται από μία εκ των εσωτερικών ενεργειακών σταθμών, κοντά στον πυρήνα, τότε ένα άλλο από μία ανώτερη ενεργειακή στάθμη μπορεί να μεταπέσει στην δημιουργούμενη κενή θέση, με αποτέλεσμα εκπομπή κάποιας ενέργειας. Παρόλο που η ενέργεια αυτή μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ενός φωτονίου, είναι επίσης δυνατόν αυτή να μεταφερθεί σε ένα ηλεκτρόνιο το οποίο εκδιώκεται από το άτομο. Το εξερχόμενο ηλεκτρόνιο ονομάζεται *ηλεκτρόνιο Auger* (προφέρεται Οζέ), και η αντίστοιχη διαδικασία εκπομπής ηλεκτρονίου ονομάζεται διαδικασία *Auger* (επίσης είναι γνωστή και ως διαδικασία *αυτοιονισμού*).



Κατά την εκπομπή του η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου Οζέ ισούται με τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας της αρχικής ηλεκτρονικής μετάπτωσης, και της ενέργειας ιονισμού από τον φλοιό από τον οποίο εκπέμφθηκε το ηλεκτρόνιο Οζέ,

Από το σχήμα λοιπόν έχουμε

$$E_{\text{kinetic, Auger}} = (E_n - E_\mu) - \Delta E$$

Όπου ΔΕ η ενέργεια ιονισμού της αντίστοιχης στάθμης από όπου γίνεται η διαδικασία Οζέ.

Οι ενεργειακές αυτές στάθμες εξαρτώνται από το είδος του ατόμου, και από το χημικό περιβάλλον στο οποίο το συγκεκριμένο άτομο εβρίσκεται. Κατά την *Φασματοσκοπία Auger* επάγεται εκπομπή ηλεκτρονίων Οζέ με τον βομβαρδισμό των αντιστοιχών ατόμων με ακτίνες Χ, η με ενεργητικά ηλεκτρόνια, και μετράται η ένταση των ηλεκτρονίων Οζέ συναρτήσει της ενέργειας των. Τα προκύπτοντα φάσματα μπορεί να χρησιμοποιούνται για ποσοτική ανάλυση των συστατικών στοιχείων σε ένα δείγμα, αλλά και για να προκύψουν πληροφορίες για τον περιβάλλοντα τα άτομα χώρο.

## ΕΥΡΟΣ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ

Τα κυριότερα αίτια του πεπερασμένου εύρους των φασματικών γραμμών είναι

**Α. Φαινόμενο Doppler.** Η παρατηρούμενη συχνότητα μιάς φασματικής γραμμής μπορεί να είναι λίγο διαφορετική λόγω της κίνησης του ακτινοβολούντος ατόμου. Ειδικότερα, η προβολή της ταχύτητας πάνω στην ευθεία που συνδέει τον παρατηρητή με το ακτινοβολούν άτομο είναι εκείνη που καθορίζει την μετατόπιση του μήκους κύματος κατά Doppler. Συνεπώς, μόνο εκείνα τα άτομα που έχουν δυνάμυσμα ταχύτητας κάθετο προς την ευθεία παρατήρησης δίνουν συχνότητα ίση με την αληθινή.

Σε μία ακτινοβολούσα πηγή φωτός, όπως λυχνία τόξου ατμών υδραργύρου, τα κινούμενα άτομα θεωρούμε πως έχουν μία κατανομή ταχυτήτων κατά Μάξγουελ. Σύμφωνα με τον Ράιλει, η φωτεινότητα σε απόσταση λ'-λ από το κέντρο είναι ανάλογη του

$$\exp [-b(\lambda' - \lambda)^2]$$

όπου b είναι μία σταθερά που εξαρτάται από την θερμοκρασία και την μάζα του ατόμου. Από τον τύπο αυτό και την τιμή του b προκύπτει πως το εύρος Δ σε μήκος κύματος είναι

$$\Delta = 0.72 \times 10^{-6} \lambda \sqrt{T/M}$$

σε μήκη κύματος, όπου  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία, και  $M$  το ατομικό ή μοριακό βάρος του ακτινοβολούντος ατόμου ή μορίου.

Προσεκτικές μελέτες έγιναν στα φάσματα ευγενών αερίων έγιναν για πρώτη φορά από τους Fabry και Buisson (*J. phys.*, vol. 2, σελ. 419, 1935) με χρήση συμβολομετρικής μεθόδου. Σε θερμοκρασίες υγρού-αέρα το εύρος της γραμμής κρυπτού,  $\lambda=557.1$  nm είναι μόνο 0.0006 nm. Πρακτικά, όλη η διεύρυνση αυτή μπορούσε να αποδοθεί στο ότι οφείλονταν στην θερμική κίνηση σε αυτή τη θερμοκρασία.

## B. Πίεση.

### Περισσότερα για το Lamp shift

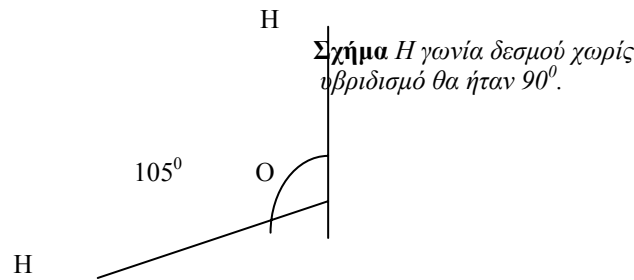
Η μέτρηση γίνεται με την παρατήρηση της εξαγωγής ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του χρησιμοποιούμενου μετάλλου κατά την απώλεια της ενέργειας διέγερσης των μετασταθών ατόμων ( $2^2S_{1/2}$  διεγερμένη κατάσταση μεταπίπτουσα στην θεμελιώδη κατάσταση- απαγορευμένη μετάπτωση). Τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με ακρίβεια ένα μέρος στα  $10^6$  με το αποτέλεσμα υπολογισμών που χρησιμοποιούν επανακανονικοποιημένη κβαντική ηλεκτροδυναμική η οποία εκφράζει την παρατηρούμενη ενεργειακή μετατόπιση σαν δυναμοσειρά της σταθεράς λεπτής υφής  $\alpha$ . Ίσως δεν είναι δυνατόν να αποσυνδεθεί η ορθή ερμηνεία των φασμάτων σε τόσο υψηλή διακριτική ικανότητα από το γεγονός ότι η θεωρία πρέπει να προβλέπει την παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων-ποζιτρονίων καθώς και με την διόρθωση της εμφάνισης στους υπολογισμούς της άπειρης αυτο-ενέργειας του ηλεκτρονίου που παράγεται από την αλληλεπίδρασή του με το πεδίο ακτινοβολίας. Μία άλλη παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η λεγόμενη πόλωση του κενού χώρου. Ακόμη και δεν παράγονταν ζεύγη ηλεκτρονίων-ποζιτρονίων, η οιοει ύπαρξη αυτών των καταστάσεων, δηλαδή η εμφάνιση κατανομών ηλεκτρικών φορτίων στο κενό σαν αυτή να αντιστοιχούσε σε διηλεκτρική πολωσιμότητα. Οι μαθηματικές εκφράσεις αυτών των ποσοτήτων συχνά οδηγού σε απειρισμούς. Ωστόσο, κατέστη δυνατή η απομάκρυνση αυτών των απειρισμών με τεχνικές επανακανονικοποίησης μάζας και φορτίου [Bethe 1947, Kramers 1948, Tatí και Tomogana 1948, Schwinger 1948, Dyson 1949].

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ενός ηλεκτρονίου με το πεδίο ακτινοβολίας, π.χ., είναι να δώσει μία πρόσθετη ενέργεια ανάλογη προς την κινητική του ενέργεια. Η εν λόγω σταθερά αναλογίας είναι της μορφής ενός απειριζόμενου ολοκληρώματος που αποκλίνει λογαριθμικά. Εξ άλλου, αυτή η πρόσθετη ενέργεια θα μπορούσε επίσης να παραχθεί από μία αύξηση της μάζας του ηλεκτρονίου από  $m$  σε  $m+dm$  όπου το  $dm$  περιλαμβάνει το άπειρο σε τιμή ολοκλήρωμα.

### Μόριο Υδατος

Το άτομο οξυγόνου έχει τέσσερα  $2p$  ηλεκτρόνια. Αυτά κατανέμονται στα Ατομικά Τροχιακά (Atomic Orbitals=AO)  $p_x$ ,  $p_y$  και  $p_z$ . Αρα, δύο ηλεκτρόνια είναι σε ένα από αυτά, έστω το  $p_z$  με αντοπαράλληλα σπιν (ζεύγος) και τα άλλα είναι στα  $p_x$  και  $p_y$  με παράλληλο σπιν (νόμος του Hund). Ο δεσμός μεταξύ των H, που έχουν από  $1s$  ηλεκτρόνιο, με το οξυγόνο θα γίνει με τα δύο ηλεκτρόνια  $p_x$  και  $p_y$ . Θα έχουμε τότε επικάλυψη των τροχιακών ( $1s, p_x$ ), ( $1s, p_y$ ), όπως φαίνεται στο Σχήμα. Όπως περιγράφει ο Brandsen (σελίδα 421), το μόριο του  $H_2O$  είναι παράδειγμα ασυμμετρικού στρόβου, και έχει τρεις διαφορετικούς κύριους άξονες ροπής αδρανείας. Έτσι, δεν μπορεί να περιγραφεί με απλό τρόπο η περιστροφική του κίνηση και συνεπώς οι ενεργειακές στάθμες και κυματοσυναρτήσεις πρέπει να υπολογισθούν αναλυτικά.

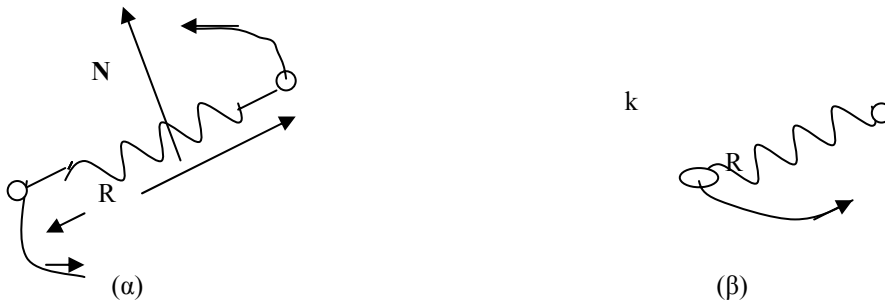
Για να προχωρήσουμε, είναι καλό να προστρέξουμε και σε αποτελέσματα φασματοσκοπικών μετρήσεων για το  $H_2O$  σε αέρια μορφή. Από μετρήσει αυτού του είδους προκύπτει πως ο πυρήνας του οξυγόνου, O, και τα δύο υδρογόνα σχηματίζουν ένα ισοσκελές τρίγωνο, με τη γωνία HOH ίση με  $105^\circ$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα.



Τα δύο πρωτόνια (πυρήνες υδρογόνου) είναι σε απόσταση περίπου διπλάσια (1.6 Αγκστρομ) από την απόσταση τους στο μόριο του υδρογόνου,  $H_2$  ( 0.7 Αγκστρομ).

### Μελέτη Φάσματος διατομικού μορίου ίδιων ατόμων -Μόριο $N_2$

Το μόριο του αζώτου έχει διατομική απόσταση ισορροπίας,  $R_0=1.09$  Angstroms. Θέλουμε να προσδιορίσουμε μία έκφραση για τις αναμενόμενες τιμές των ενεργειακών σταθμών λόγω περιστροφής του μορίου υποθέτοντας ότι αυτό συμπεριφέρεται όπως ένας *περιστροφέας με ελαστικό σύνδεσμο ή μη ακλόνητος περιστροφέας* (flexible rotator). Όπως έχουμε ενεργήσει και σε άλλες περιπτώσεις, ανατρέχουμε πρώτα σε ένα κλασικό ανάλογο και στη συνέχεια, με τη βοήθεια της αρχής της αντιστοιχίας γράφουμε την ανίστοιχη Χαμιλτονιανή και αναζητούμε τις ιδιοτιμές της. Έτσι, ένας κλασικός περιστροφέας με δύο ίδιες μάζες φαίνεται στο Σχήμα(α). Σε αυτό, το διάνυσμα  $N$  είναι κάθετο στο επίπεδο περιστροφής και



παριστάνει την τροχιακή στροφορμή του μορίου, ενώ το  $R$  την στιγμιαία απόσταση των ατόμων. Για ευκολία, θεωρούμε ένα δυναμικά ισοδύναμο μοντέλο ενός περιστροφέα με μάζα ίση με την ανηγμένη μάζα  $\mu$  που περιστρέφεται μέσω συνδέσμου ελατηρίου σταθεράς  $k$  γύρω από το κέντρο μάζας ( Σχήμα β) .

Τότε η κλασική ενέργεια του συστήματος ισούται με το άθροισμα της περιστροφικής σὺν την ενέργεια του ελατηρίου, δηλαδή

$$E = \frac{N^2}{2 \mu R^2} + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 \quad (1)$$

Ας γράψουμε τώρα την σχέση του Β Νόμου του Νεύτωνα που συσχετίζει την κεντρομόλο επιτάχυνση κατά την περιστροφή με την τάση του ελατηρίου, δηλαδή

$$k (R - R_0)^2 = \underbrace{\mu \omega^2 R}_{\text{(κεντρομ. Επιτάχυνση)}} \quad (2)$$

Βάζοντας την έκφραση από τη Σχέση (1) στη (2) προκύπτει εύκολα

$$E = \frac{N^2}{2 \mu R^2} + \frac{1}{2} k \frac{\mu \omega^2 R^2}{k (R - R_0)^2} =$$

$$= \frac{2 \mu R^2}{2 \mu R^2} + \frac{2 k^2}{2 \mu^2 R^6 k} = \frac{N^2}{2 \mu R^2} + \frac{N^4}{2 \mu^2 R^6 k}$$

Με βάση την έκφραση αυτή και την αρχή της αντιστοιχίας, μπορούμε να θεωρήσουμε έκαστον όρο της ως άνω έκφρασης να αντιστοιχεί σε όρο της Χαμιλτονιανής που σχετίζεται και εκφράζεται μέσω του τελεστή της στροφορμής,  $N_{\text{oper}}^2$ , ο οποίος ως

γνωστό δίνει κβαντισμένες ιδιοτιμές, ίσες προς  $\sqrt{r(r+1)} \hbar$ .

Άρα,

$$E_r = \frac{\hbar^2 r(r+1)}{2 \mu R^2} + \frac{\hbar^2 r^2 (r+1)^2}{2 \mu^2 R^6 k}$$

## Ταλαντωτικό φάσμα διατομικού μορίου

Ο όρος δυναμικής ενέργειας ελατηρίου στη σχέση (1) προφανώς αντιστοιχεί σε αρμονική αλληλεπίδραση. Υπενθυμίζουμε πως μπορούμε να βρούμε τις αντίστοιχες ενεργειακές στάθμες: Αν θέσουμε  $r \equiv R$ , και  $K(r) \equiv R(r)$ ,  $x \equiv R - R_0$ , τότε προκύπτει από την

$$\frac{\hbar^2}{2 \mu R^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [\epsilon_v - V(r)] R = 0 \quad (\text{A})$$

η εξίσωση

$$\frac{d^2 K}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \epsilon_v - \frac{kx^2}{2} \right) K = 0 \quad (\text{B})$$

Για την επίλυση βάζουμε

$$\lambda \equiv \frac{2\epsilon_v}{\hbar^2}, \text{ και } y \equiv \left( \frac{2\mu\nu\mu}{\hbar} \right)^{1/2} x$$

οπότε από την αντίστοιχη εξίσωση του Σρόντινγκερ που προκύπτει από την (B) είναι

$$\frac{d^2 K}{dy^2} + (\epsilon_v - y^2) K = 0 \quad (\text{C})$$

που ως γνωστόν δίνει σαν φυσικά παραδεκτές λύσεις εκείνες που εκφράζονται από τα γνωστά πολυώνυμα Χερμίτ ( $H(y)$ ), δηλαδή

$$K(y) = H(y) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$$

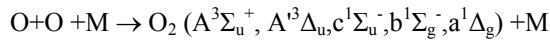
$$H_v(y) = (-1)^v \exp(y^2) \frac{d^v}{dy^v} \exp(-y^2)$$

και τις γνωστές κβαντισμένες ιδιοτιμές ενέργειας,

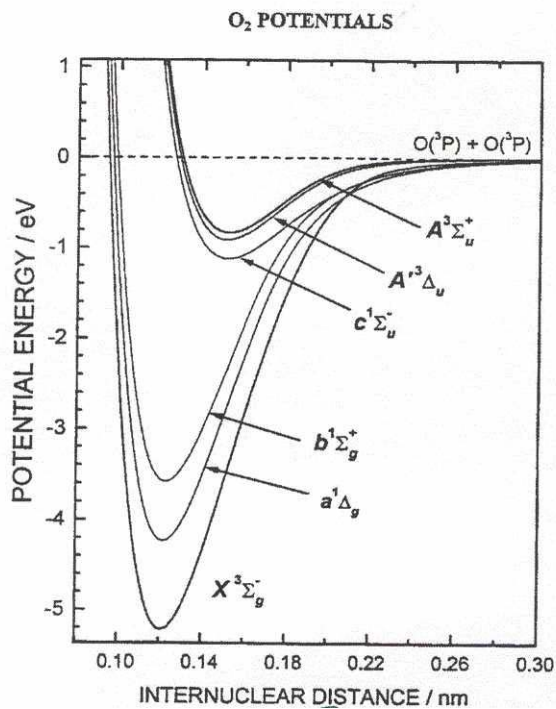
$$\epsilon_v = (v+1/2) h \nu_v$$

## Αλληλεπίδραση Μορίου Οξυγόνου με ακτινοβολία

Τα μόρια Οξυγόνου διασπώνται από την ηλιακή ακτινοβολία σε ένα ύψος γύρω στα 95 Km, με λ μικρότερο των 240 nm. Στη συνέχεια απανασυνενώνονται δημιουργώντας διεγερμένα μόρια, και στη συνέχεια ακτινοβολούν στο ορατό και εγγύς υπεριώδες. Η αντίδραση δημιουργίας μορίου είναι



Οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας του μορίου φαίνονται στο Σχήμα.



Σχήμα Fig\_O2\_poten

## 13) Η σκέδαση συντονισμού Raman

Η χρονικά αναλυμένη σκέδαση Ράμαν είναι μία ευέλικτη τεχνική για την μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς μορίων όπως φαίνεται στην αναφορά [13]. Τούτο ήλθε με την ανάπτυξη των λέιζερ στερεού σώματος. Ετσι, π.χ. χρησιμοποιείται το λέιζερ Ti:Sapphire για επίτευξη παλμών με ισχύ  $\approx \text{mJ}/\text{παλμό}$  και επαναληπτικότητα 1-5 kHz. Ταυτόχρονα επιτρέπεται σε αυτό ρύθμιση μήκους κύματος με μεγάλη ποικιλία μη γραμμικών κρυστάλλων.

Αν περιορισθούμε σε ένα άθροισμα όρων του τύπου (12.2.13) στην ως άνω αναφορά, προκύπτει η πολωσιμότητα μετάπτωσης  $(\alpha_{\rho\sigma})_{v'v''}$  σαν άθροισμα δύο όρων:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{v'v''} = A_{v'v''} + B_{v'v''}$$

που ονομάζονται A και B όροι του Albrecht. Ο πρώτος προέρχεται από την προσέγγιση Condon, και είναι

$$A_{v'v''} = \frac{1}{h\nu} \sum_v (\mu_{ge}^0)_\rho (\mu_{ge}^0)_\sigma \left[ \frac{\langle v'|v\rangle \langle v|v''\rangle}{\omega_{ev,gv'} - \omega_0 - i\Gamma e} \right]$$

Λί  $\omega_{ev,gv'}$  είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ των ενδιάμεσων και αρχικών ταλαντωτικών καταστάσεων.

## 14 ) ΟΠΤΙΚΗ ΑΤΟΜΩΝ

Ενώ είναι γνωστή η "οπτική ηλεκτρονίων ή νητρονίων", η οπτική των ατόμων ξεκίνησε να υλοποιείται μόνο κατά τη δεκαετία του 1980 [17]. Στο Σχήμα , Fig.3 της αναφοράς [17] φαίνεται η εμφάνιση των *διμερών* και *τριμερών* μορίων ηλίου που προκαλείται με περιθλαση των από κατάλληλο φράγμα. Όπως έχει παρατηρηθεί σκέδαση τύπου Bragg των ακτίνων X από κρυστάλλους, δηλαδή από περιοδικές δομές, έτσι εξετάστηκε και η δυνατότητα σκέδασης Bragg σε δέσμες ατόμων που να προκαλείται από στασιμα κύματα φωτός. Αυτό πράγματι παρατηρήθηκε το 1988 σε υπερηχητική δέσμη ατόμων νατρίου [18]

### Ονοματολογία Στροφορμών σε διατομικά μόρια

Οι ηλεκτρονικοί όροι  $E_n$  για διατομικά μόρια, δέχονται παρόμοια ταξινόμηση με εκείνη των ατόμων. Εδώ, ωστόσο, *δεν μπορούμε* προς αυτό το σκοπό να χρησιμοποιήσουμε την τροχιακή στροφορμή όπως στα άτομα (δηλαδή,  $l=0,1,2,\dots$  ή όροι γνωστοί παραδοσιακά ως S,P,D,...), διότι το ηλεκτρονικό νέφος δεν έχει καθορισμένη ολική στροφορμή, όπως είχε στα άτομα. Σκεφθείτε ότι το ένα άτομο ασκεί δυνάμεις στο άλλο, και άρα δεν μας εκπλήσσει η μη ύπαρξη σταθερότητας στην τιμή της στροφορμής εκάστου ηλεκτρονίου εκάστου ατόμου.

Τώρα, η γραμμή που συνδέει τα δύο άτομα μεταξύ των παριστάνει μία ειδικά καθορισμένη κατεύθυνση στο μόριο, και περιστρέφεται στο χώρο μεταφέροντας φυσικά το ηλεκτρονικό νέφος μαζί της. Η *συνιστώσα της στροφορμής των ηλεκτρονίων* σε αυτή τη χαρακτηριστική κατεύθυνση είναι, όπως προκύπτει, κβαντισμένη, και δεν επηρεάζεται από τη περιστροφή του μορίου σαν σύνολο. Ο Κβαντικός αριθμός αυτής της συνιστώσας της στροφορμής συμβολίζεται με  $\lambda$  (Ελληνικό) σε αντιδιαστολή με τον συμβολισμό της συνιστώσας ατομικής στροφορμής. Σε αναλογία με την ατομική περίπτωση οι φασματικοί όροι μορίων συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα:

$$\begin{array}{cccc} \lambda=0 & 1 & 2 & \dots \\ \Sigma & \Pi & \Delta & \text{καταστάσεις.} \end{array}$$

Ειδικά χαρακτηριστικά εμφανίζονται αν το μόριο αποτελείται από δύο ίδιους πυρήνες; τότε εμφανίζονται ειδικοί εκφυλισμοί, που εκφράζονται με ορισμένες τυπικές εναλλαγές στις εντάσεις (ή ανυπαρξίες) ορισμένων γραμμών στο φάσμα.

Τελικά, υπάρχει και μία ακόμη επιπλοκή. Αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι πυρήνες δεν είναι σημειακά φορτία, αλλά έχουν δομή. Η σπουδαιότερη επίδραση είναι του πυρηνικού σπιν. Η ενδογενής στροφορμή αυτή θα πρέπει να προστίθεται διανυσματικά, αλλά σύμφωνα με τους κβαντικούς κανόνες, στην στροφορμή του υπόλοιπου συστήματος, δηλαδή την οφειλόμενη στην περιστροφική κίνηση των πυρήνων και των ηλεκτρονίων μαζί με τα σπιν των. Στην περίπτωση δύο ίδιων πυρήνων, μπορεί να προκύπτουν φαινόμενα μεγάλου εκφυλισμού εξαιτίας αυτής της ισότητας. Ας δούμε την απλούστερη περίπτωση  $H_2$ . Εδώ έχουμε 2 πυρήνες, πρωτόνια, με σπιν 1/2. Η διανυσματική άθροιση δίνει 1/2 - 1/2 = 0, ή 1/2 + 1/2 = 1. Στην τελευταία περίπτωση η προκύπτουσα πυρηνική ροπή  $I$  μπορεί να έχει 3 δυνατές "τιμές" σε σχέση με τη ροπή των υπολοίπων κινήσεων, προσδιοριζόμενες από τις δυνατές συνιστώσες -1, 0, +1 ενός διανύσματος με μήκος 1. Οι καταστάσεις αυτές έχουν την ίδια πιθανότητα. Έτσι, μόρια με πυρηνική ροπή 1 θα είναι τρεις φορές πιο συχνά από μόρια με πυρηνική ροπή 0. Επιπλέον, όπως *προκύπτει από το πείραμα*, δεν υπάρχουν αυθόρμητες μεταπτώσεις από το ένα αυτό είδος μορίου στο άλλο (Heisenberg, Hund). Υπάρχουν, αυτά τα μόρια, σχεδόν ανεξάρτητα το ένα από



το άλλο και έχουν πάρει τα ανάλογα ονόματα. Μόρια με στροφορμή μηδέν λέγονται *παραδρογόνο* ενώ εκείνα με πυρηνική στροφορμή 1 λέγονται *ορθοδρογόνο*.

Η διαφορά σε σχέση με την ενέργεια προκύπτει από το γεγονός ότι τα παραμόρια με σπιν 0 μπορεί να έχουν μόνο άρτιους κβαντικούς αριθμούς, και τα ορθομόρια με σπιν 1, μπορεί να έχουν μόνο περιττούς. Έτσι, οι εντάσεις των φασματικών ταινιών σε έχουν τον ίδιο λόγο.

## Φαινόμενο Ράμαν

Το φαινόμενο αυτό είχε προβλεφθεί από την κβαντική θεωρία (Smekal 1923, Kramers -Heisenberg) μερικά χρόνια πριν την πειραματική του επιδείξη. Μπορεί επίσης να εξηγηθεί μέσα στα πλαίσια της κλασικής φυσικής (Cabannes 1928, Rocard, Placzek). Πειραματικά, ανακαλύφθηκε ταυτόχρονα από τον Ραμαν (1928) στην Ινδία, και από τους Landsberg και Mandelstam στη Ρωσία. Βρήκαν δηλαδή πως μονοχρωματικό φως, σκεδαζόμενο από μόρια, περιέχει πέραν της προσπίπτουσας συχνότητας, μία σειρά από άλλες συχνότητες.

**Κλασική Εξήγηση**. Το φως, συχνότητας  $\nu$ , επάγει στο μόριο αυτό διπολική ροπή

$$p = a E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (1)$$

όπου  $a$  παριστάνει τον τελεστή πολωσιμότητας. Όταν οι πυρήνες ταλαντώνονται, το όλο ηλεκτρονικό σύστημα επίσης ταλαντώνεται, και τούτο προκαλεί μία ταλάντωση της πολωσιμότητας με τον ίδιο ρυθμό. Επειδή, όμως, η ηλεκτρονική κίνηση γύρω στους πυρήνες είναι πολύ πιο γρήγορη από τις ταλαντώσεις των ίδιων των πυρήνων, μπορούμε να κάνουμε χρήση της μέσης ηλεκτρονικής κατανομής όταν θεωρούμε επίδραση πυρηνικών ταλαντώσεων στην πολωσιμότητα.

Από τη σειρά Φουριέ που παριστάνει την επίδραση των περιστροφών και ταλαντώσεων στην πολωσιμότητα επιλέγουμε ένα μόνο όρο,  $\nu_3$ , και γράφουμε το  $a$  υπό τη μορφή

$$a = a_0 + a_1 \cos(2\pi \nu_3 t + \delta) \quad (2)$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση αυτή στη (1)

$$p = a_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + a_1 E_0 \cos 2\pi \nu t \cos(2\pi \nu_3 t + \delta) +$$

$$1/2 a_1 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu + \nu_3)t + \delta] + \cos[2\pi(\nu - \nu_3)t - \delta] \}$$

Αφού η διπολική ροπή είναι το αίτιο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, η τελευταία περιέχει τις τρεις ανωτέρω συχνότητες.

# **ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΤΟΥΣ 2007**

## Ατομική και Μοριακή Φυσική

1. Εισαγωγή
2. Πολυηλεκτρονιακά άτομα: Ταυτόσημα σωματίδια ,συμμετρικές και αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις. Η αρχή του Pauli.
3. Θεωρία των Hartree και Fock
4. Η κβαντομηχανική εξήγηση του περιοδικού συστήματος
5. Το μοντέλο του διπλού πηγαδιού
6. Παραδείγματα απλών μορίων
7. Ατομικά και μοριακά φάσματα: ηλεκτρονιακές, περιστροφικές και δονητικές αποδιεγέρσεις
8. Σύζευξη τροχιακής στροφορμής και σπιν.
9. Φαινόμενο Zeeman, υπερλεπτή υφή.
10. Χρονοεξαρτούμενη θεωρία διαταραχών
11. Ρυθμοί μετάβασης και κανόνες επιλογής.
12. Αυθόρμητη και επαγόμενη εκπομπή. Εύρος γραμμής.
13. Ειδικά σύγχρονα θέματα.

**Διδακτικά βοηθήματα:**

1. Στ. Τραχανάς, ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ I  
Παν. Εκδόσεις Κρήτης, 2005, κυρίως Κεφάλαια 10 ως 13 (σελ. 413-
3. Σημειώσεις Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, ΕΜΠ 2002  
(Θα διανεμηθούν εντός του τρέχοντος εξαμήνου)
3. Τεύχος Εργαστηριακές Ασκήσεις Ατομικής και μοριακής Φυσικής
4. Σημειώσεις Φασματοσκοπίας από την ιστοσελίδα:  
<http://users.ntua.gr/fokitis/atom-molec-ntua--lab04.html> που μπορείτε να τη βρείτε και από:  
[http://www.physics.ntua.gr/gr/istoselides\\_mathimaton.htm](http://www.physics.ntua.gr/gr/istoselides_mathimaton.htm)

**Περιγραφή της διαδικασίας του μαθήματος**

1. Οι φοιτητές και φοιτήτριες θα μπορεί να αναλάβουν, να υλοποιήσουν και να παρουσιάσουν ένα project γύρω από την θεματολογία της Ατομικής και Μοριακής Φυσικής.

Η εργασία αυτή δεν είναι υποχρεωτική αλλά ωστόσο αποτελεί την αφορμή για αυτοαξιολόγηση σας ως προς την επίδοση στο μάθημα αλλά και ως προς το ενδιαφέρον που ο διδάσκων προκάλεσε κατά τη διάρκεια του εξαμήνου.

2. **Εργαστήριο ΑΜ φυσικής** (υποχρεωτικό). Περιλαμβάνει 4 ασκήσεις ανά φοιτητή. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις, και κατόπιν συμφωνίας με επιβλέποντα από την ομάδα των υπευθύνων ή άλλο μέλος ΔΕΠ, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και Πέμπτη άσκηση.

**Περιεχόμενο της ΑΜ φυσικής (ΑΤΜΟΦ).**

Με αφετηρία τη γνώση της Κβαντομηχανικής και δομής της ύλης, γίνεται μία περιήγηση γύρω από τον πραγματικό κόσμο των ατόμων και μορίων, και μελετάμε τις αλληλεπιδράσεις των με ηλεκτρομαγνητικές και άλλες ακτινοβολίες. Παράλληλα, μπαίνουμε ορισμένες περιπτώσεις σε λεπτομέρειες της δομής και της συμπεριφοράς των, και συχνά συγκρίνουμε θεωρία με αντίστοιχα πειράματα.

**Φάσματα στην ΑΤΜΟΦ**

Υπενθυμίζεται πως ότι γνωρίζουμε γύρω από άτομα και μόρια είναι αποτέλεσμα συλλογισμών των ερευνητών γύρω από παρατηρήσεις φαινομένων, που πολλές φορές (συνήθως) έχουν τη μορφή πειραμάτων. Υπάρχουν φαινόμενα που συμβαίνουν μόνα τους χωρίς την δική μας παρέμβαση (π.χ. Εκλειψη Ηλίου), και άλλα που τα προκαλούμε εμείς προκειμένου να διεξάγουμε ένα πείραμα. Υπάρχει και μία ενδιάμεση περίπτωση: Να συμβαίνει ένα φαινόμενο, π.χ. Εκλειψη Ηλίου, και εμείς να διεξάγουμε ένα πείραμα προκειμένου να κατανοήσουμε σε βάθος το φαινόμενο. Σε όλες τις περιπτώσεις χρειάζεται η αναλυτική σκέψη προκειμένου από τα πειραματικά δεδομένα ή εκείνα των απλών παρατηρήσεων

Για την κατανόηση φαινομένων της φύσης, πάντοτε ο άνθρωπος προσπαθούσε να τα αναλύσει. Για το λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί η *Μαθηματική Ανάλυση* αλλά και ο *Αναλυτικός Τρόπος Σκέψης*. Ωστόσο σαν επέκταση των δραστηριοτήτων του ανθρώπου για την κατανόηση και ανάλυση των φυσικών φαινομένων, αναπτύχθηκαν και οι φυσικοί αναλυτικοί μέθοδοι οι οποίοι προσπαθούν να αναλύσουν τα φαινόμενα με βάση τις διάφορες συχνότητες που περιλαμβάνουν. Συχνά τις φυσικές αυτές μεθόδους ονομάζουμε *Φασματοσκοπικές Μεθόδους*. Ενας μεγάλος κατάλογος ερευνητών διασήμων ή λιγότερο γνωστών ασχολήθηκε με φασματοσκοπικές μεθόδους. Αναφέρουμε μερικά ονόματα πιο κάτω, και τις αντίστοιχες δραστηριότητες.

Ερευνητής	Δραστηριότητα
Νεύτων	Ανάλυση λευκού φωτός με πρίσμα. Ανακάλυψη της μεθόδου των Δακτυλίων του Νεύτωνα
Fraunhoffer	Ανακάλυψη των ομώνυμων φασματικών γραμμών στο Ηλιακό φάσμα
Kirchhoff	Έκανε φασματοσκοπικές μελέτες σε διάφορα υλικά
Angstrom	Μελέτησε οπτικά φάσματα και προς τιμήν του ονομάστηκε η μονάδα μήκους, 1 Αγγστρομ= $10^{-8}$

	cm
Michelson	Ανακάλυψε το ομώνυμο συμβολόμετρο που συνέβαλε στην πειραματική θεμελίωση της Ειδ. Θεωρίας της σχετικότητας. Επίσης μελέτησε πειραματικά τη συμφωνία φασματικών γραμμών και επινόησε το Michelson's stellar interferometer
Fabry-Perot	Επινόησαν το ομώνυμο συμβολόμετρο. Εφαρμόζεται στα τελευταία χρόνια στην έρευνα για ανακάλυψη των Κυμάτων Βαρύτητας.
W.E. Lamb and R.C. Retherford	Επινόησαν την μέθοδο ατομικής φασματοσκοπίας με την βοήθεια μικροκυματικών μετρήσεων, και ανακάλυψαν το Lamb's shift που σήμανε την έναρξη της θεωρίας της Κβαντικής Ηλεκτροδυναμικής

Συμπτωματικά, σε φαινόμενα της Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, αναζητούμε τις ενεργειακές στάθμες ατόμων ή μορίων, οι οποίες πάντοτε εκδηλώνονται ως συχνότητες (η μήκη κύματος) φωτός που αντιστοιχούν σε διαφορές ενεργειακών σταθμών μέσω της σχέσης:

$$E_n - E_m = h \nu_{nm}$$

Δεν πρέπει λοιπόν να μας εκπλήσσει η ανάγκη να ασχοληθούμε με τα πειραματικά και τα θεωρητικά υπολογιζόμενα φάσματα ατόμων ή μορίων αν θέλουμε να κατανοήσουμε την δομή και δυναμική αυτών.

Ας δούμε λοιπόν ορισμένα ατομικά φάσματα.

### Επισκόπηση του Κβαντικού Αρμονικού Ταλαντωτή

Είναι γνωστό ότι σε ένα μονοδιάστατο κβαντικό σύστημα, όπου ένα σωματίδιο μάζας  $m$  βρίσκεται σε δυναμικό της μορφής :

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad (1.2.0)$$

προκύπτει στον μικρόκοσμο ένα σύνολο ενεργειακών σταθμών:

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_c$$

με  $n=0,1,2,3,\dots$

Το  $\omega$

white light spectrum

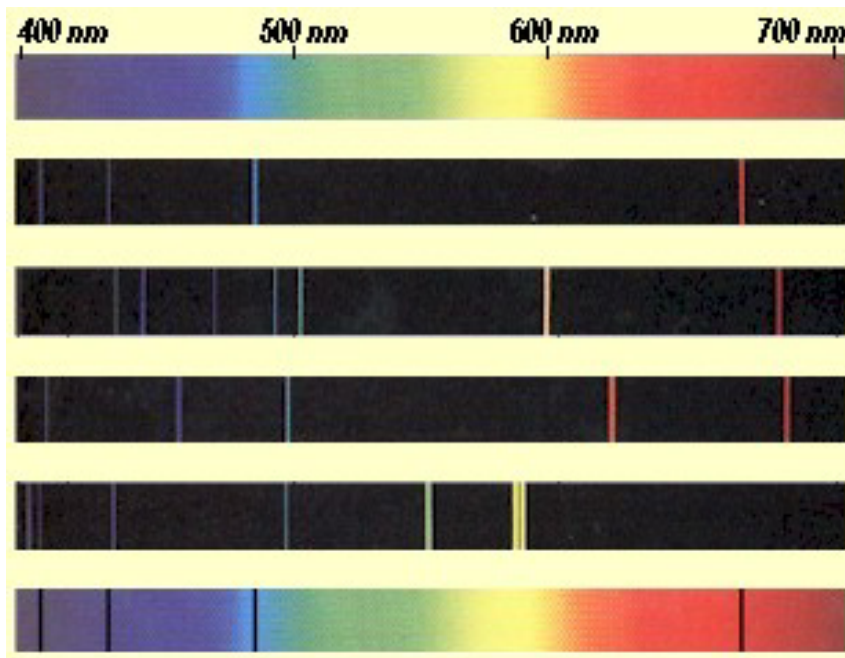
hydrogen lamp spectrum

helium lamp spectrum

lithium lamp spectrum

mercury lamp spectrum

hydrogen absorption spectrum



### Λεπτή υφή νατρίου και η αντίστοιχη ενεργός διατομή

#### Cross sections for sodium fine-structure transitions induced by collision with caesium atoms

M Harris and E L Lewis

Department of Atomic Physics, The University, Newcastle upon Tyne NE1 7RU, England

Received 23 June 1982

**Abstract.** Cross sections for the process  $\text{Na}(3^2 P_{1/2}) + \Delta E \leftrightarrow \text{Na}(3^2 P_{3/2})$  induced by inelastic collisions with ground-state caesium atoms have been measured and the results are discussed with reference to resonant and rare-gas-induced cross sections and non-adiabatic effects.

Είναι δυνατόν να παρατηρηθούν και διακροτήματα από διαφορετικές καταστάσεις Rydberg σε Νάτριο:

#### Investigation of fine-structure quantum beats in sodium Rydberg atoms by field ionization

[T. H. Jeys](#), [K. A. Smith](#), [F. B. Dunning](#), and [R. F. Stebbings](#)

*Department of Space Physics and Astronomy, Rice University, Houston, Texas 77001*

Received 20 October 1980

Pulsed dye lasers are used to excite sodium atoms into a coherent superposition of high Rydberg  $nd$  ( $^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$ ) states. Analysis of the field ionization behavior of these atoms reveals the time evolution of the superposition state. Rapid application of a weak electric field projects different components of the superposition state onto states having identifiably different field ionization behavior. Analysis of the signal from subsequent field ionization as a function of the time of weak-field application reveals fine-structure quantum beats. These beats result from the time development of the original superposition state. Measurements of the fine-structure quantum beat frequency are presented for the principal quantum numbers  $n=32, 34, 35, 36, 38, \text{ and } 40$ .

-----  
 Στροφορμή σε άτομα

Δείτε στην ιστοσελίδα:

Η στροφορμή κλασικά ορίζεται από τον τύπο:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

όπου  $\mathbf{r}$  το διάνυσμα θέσης ενός σωματιδίου και  $\mathbf{p}$  η (γραμμική) ορμή του με προβολές τις

$$L_x = y p_z - z p_y$$

-----

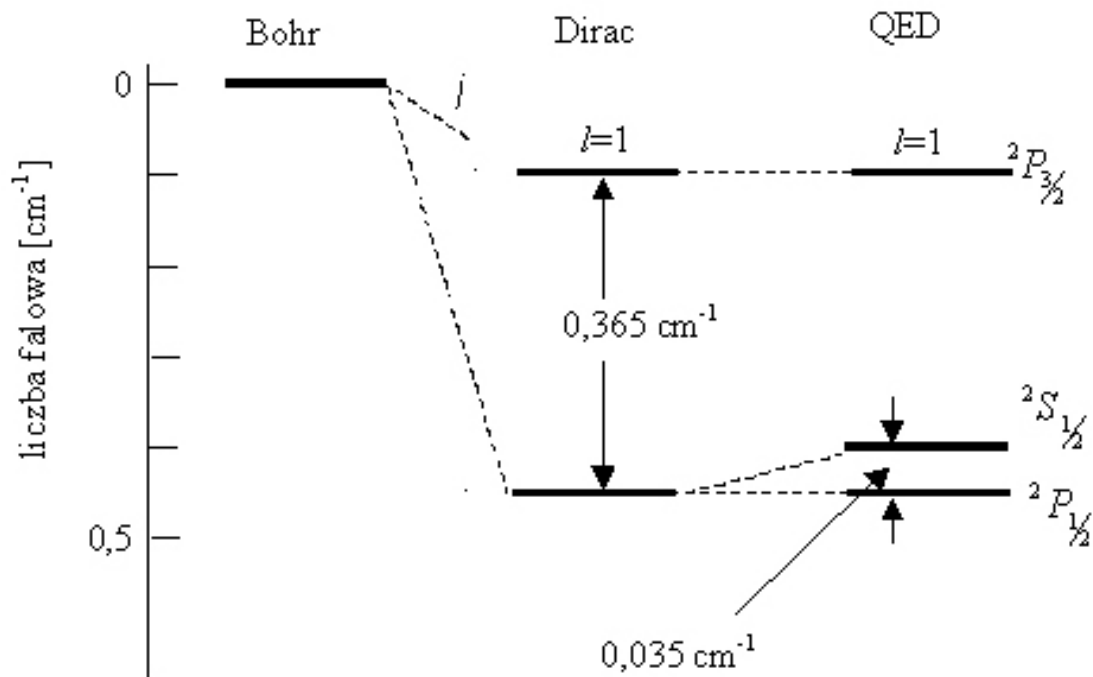
Φασματοσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητας:

## Lamb's shift

When it seemed that about hydrogen atom we knew almost everything in 1947 W.E. Lamb and R.C. Retherford decided to check results of Dirac. They used microwaves technique, available from the constructions of radar

The Lamb's shift\*, a minimal difference in lowest energetic level of the excited hydrogen atom can't be explained in any way without introduction of the absolutely new concept in Physics: Quantum Electrodynamics.

The essential of the QED is that vacuum is never empty, but filled with virtual particles - appearing suddenly and then quickly disappearing. Processes like those do not violate the energy conservation principle: the loan of energy from *nowhere* is very short, like it does the bank employee, who brings back in the morning the money borrowed in the evening



*Lamb's shift: a subtle structure of the  $n=2$  level in hydrogen according to Bohr's, Dirac's and QED with assumption Lamb's shift.*  
*The Lamb shift removes the degeneration due to quantum number  $j$ . H. Haken, H.C.Wolf, Atomic Physics, 1996].*

---

**Fabry Perot tutorial:** <http://www.physics.uq.edu.au/people/mcintyre/applets/fabry/fabry.html>

**Αναφορές:**

**1. Hydrogen atom:**

[http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic\\_physics2.pdf](http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic_physics2.pdf)

**2. Radiative Transitions:**

[http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic\\_physics4.pdf](http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic_physics4.pdf)

**3. Shell model and alkali spectra:**

[http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic\\_physics4.pdf](http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic_physics4.pdf)

**4. Atoms in external fields**

[http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic\\_physics6.pdf](http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic_physics6.pdf)

**5. Helium and exchange symmetry:**

[http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic\\_physics7.pdf](http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY332/atomic_physics7.pdf)

6. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **15** (1982) L613-L616. Printed in Great Britain

**Cross sections for sodium fine-structure transitions induced by collision with caesium atoms, M**

Harris and E L Lewis **LETTER TO THE EDITOR**

**Στο διαδίκτυο:**

[http://ej.iop.org/links/rdc3Gx\\_1k/WE4uAs8D3BGjn-HMav5vpA/jbv15i17pL613.pdf](http://ej.iop.org/links/rdc3Gx_1k/WE4uAs8D3BGjn-HMav5vpA/jbv15i17pL613.pdf)

**7. Time dependent Schrödinger equation**

[http://www.williams.edu/Chemistry/epeacock/EPL\\_CHEM\\_361/LEC\\_NOTES\\_F06/Lec23.F06.pdf](http://www.williams.edu/Chemistry/epeacock/EPL_CHEM_361/LEC_NOTES_F06/Lec23.F06.pdf)

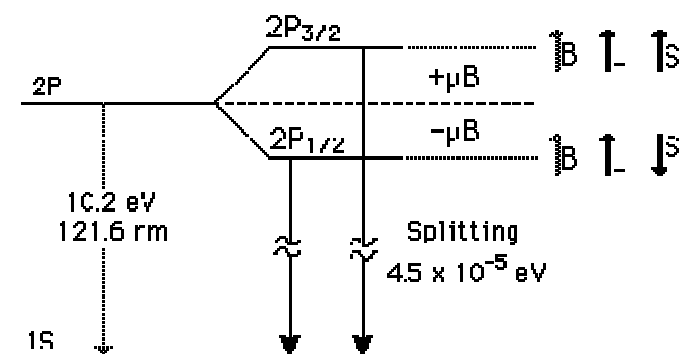


## Lecture 2

### Σύζευξη L S , δηλαδή σύζευξη τροχιακής στροφορμής με σπιν ηλεκτρονίου.

(αναφορά: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atomic/lcoup.html>)

Μπορούμε να μελετήσουμε ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον φαινόμενο στην δυναμική συμπεριφορά του ατόμου του υδρογόνου, και που συσχετίζεται με την αλληλεπίδραση της τροχιακής στροφορμής του ηλεκτρονίου με το σπιν. Όταν οι φασματικές γραμμές εξετάζονται σε υψηλή διακριτική ικανότητα, παρουσιάζονται στο φάσμα δυάδες κοντινών γραμμών (doublets), όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα



Η εικόνα αυτή μας λέει τα εξής:

Η γραμμή στα 121.6 nm, που αντιστοιχεί στις γνωστές γραμμές της σειράς Lyman , στο βαθύ υπεριώδες, δηλαδή μετάπτωση από μία διεγερμένη στάθμη σε εκείνη με κβαντικό αριθμό n=1. Ωστόσο, αυτή η μετάβαση γίνεται από μία κατάσταση

n =2, 2P<sub>3/2</sub> προς την κατάσταση με n =1

ή από την

n =2, 2P<sub>1/2</sub> προς την κατάσταση με n =1

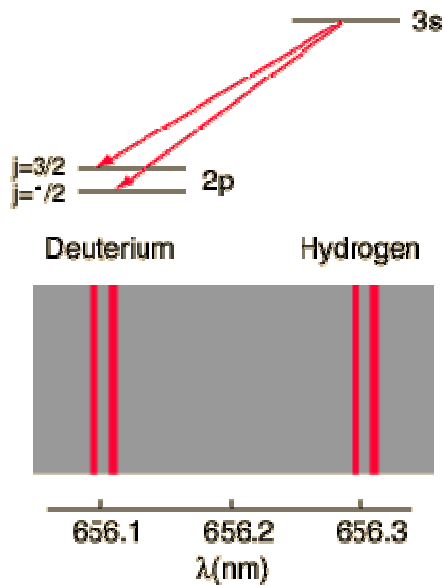
Ο διαχωρισμός αυτός που προκύπτει, λόγω της διαφοράς ενεργειών

$$E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}} = h\nu = hc/\lambda$$

Βρέθηκε ότι οφείλεται στην αλληλεπίδραση τροχιάς με σπιν, και απετέλεσε την πρώτη πειραματική ένδειξη για την ύπαρξη του σπιν.

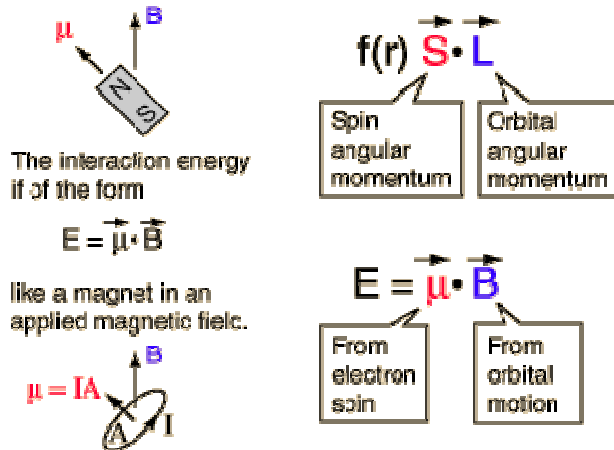
Για να έλθουμε όμως κοντύτερα στην καθημερινή πραγματικότητα, και να μην έχουμε να κάνουμε με πειράματα που χρειάζονται τεχνικές κενού του βαθιού υπεριώδους, που απαιτούνται για την παρατήρηση των γραμμών Lyman, ας δούμε την υφή των γραμμών Balmer που είναι στο ορατό, δηλαδή αφορούν μεταπτώσεις από n =3 σε n=2

Έτσι, παραστατικά έχουμε την μετάπτωση:



δηλαδή από την κατάσταση  $n=3, l=0 \rightarrow n=2, j=3/2$  ή στην μετάπτωση  $n=3, l=0 \rightarrow n=2, j=1/2$   
 και στις δύο είναι για  $n=2$ , το  $l=1$

### Αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς:



Σύμφωνα με την παραστατική αυτή περιγραφή, το ηλεκτρόνιο λόγω της τροχιακής του στροφορμής ισοδυναμεί με κάποιο ηλεκτρικό ρεύμα του οποίου το μέτρο προφανώς σχετίζεται με την (κβαντική) στροφορμή του ηλεκτρονίου, και άρα την συγκεκριμένη στάσιμη κατάσταση με κβαντικούς αριθμούς,  $n, l, m$  στους οποίους αντιστοιχεί. Έτσι, θα έχει και κάποια (κβαντισμένη) μαγνητική ροπή που θα εκδηλώνεται με κάποιο μαγνητικό πεδίο, το οποίο θα δρά πάνω στο σπιν του ηλεκτρονίου.

### LECTURE 3

([http://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130\\_notes/node354.html](http://quantummechanics.ucsd.edu/ph130a/130_notes/node354.html)):

Ας επανέλθουμε όμως στο υποθετικό παράδειγμα όπου ένα άτομο υδρογόνου βρίσκεται σε ασθενές μαγνητικό πεδίο. Τότε, η γνωστή σφαιρική συμμετρία του δυναμικού Coulomb σπάει, και έτσι ως γνωστόν *αίρεται ο εκφυλισμός*.

Η Χαμιλτονιανή, γράφεται τότε:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 ,$$

όπου  $H_0 = p^2/(2m) - Ze^2/r,$

$H_1 + H_2$  είναι η διόρθωση λεπτής υφής ,

και

$$H_3 = \frac{eB}{2mc} \cdot (L_z + 2S_z) = \frac{eB}{2mc} (L_z + 2S_z) \text{ είναι ο όρος που οφείλεται στο ασθενές}$$

μαγνητικό πεδίο.

### Λεπτή υφή του Νατρίου

Τα φαινόμενα της λεπτής υφής είναι εντυπωσιακά στις ηλεκτρικές εκκενώσεις στο άτομο του Νατρίου. Πως συμβαίνουν, όμως αυτές;

Συνήθως γίνονται σε ένα θάλαμο κενού (κενό γυάλινο σωλήνα) με δύο ηλεκτρόδια. Η διαφορά δυναμικού προκαλεί ηλεκτρόνια να κινούνται με μεγάλη κινητική ενέργεια όπου συναντούν άτομα νατρίου. Έχουμε τότε διέγερση των ατόμων του Νατρίου. Η πιθανότητα να συμβεί τούτο σχετίζεται με την λεγόμενη *ενεργό διατομή διέγερσης υπό την επίδραση δέσμης ηλεκτρονίων*. Αυτή δεν πρόκειται να την μελετήσουμε θεωρητικά λόγω έλλειψης χρόνου. Μετά από κάθε διέγερση, εκάστη διεγερμένη στάσιμη κατάσταση χαρακτηρίζεται από την *διάρκεια ζωής της*, τ. Μετά από παρέλευση χρόνου της τάξης του τ, γίνεται μετάπτωση σε άλλη ενεργειακή κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας, και όχι κατ'ανάγκη σε εκείνη από την οποία προήλθε μέσω διέγερσης.

Τέλος, μπορεί ένα ηλεκτρόνιο να εκπέμψει φως συχνότητας  $E=hn$  αν βρίσκεται σε μία μη μόνιμη κατάσταση της μορφής:

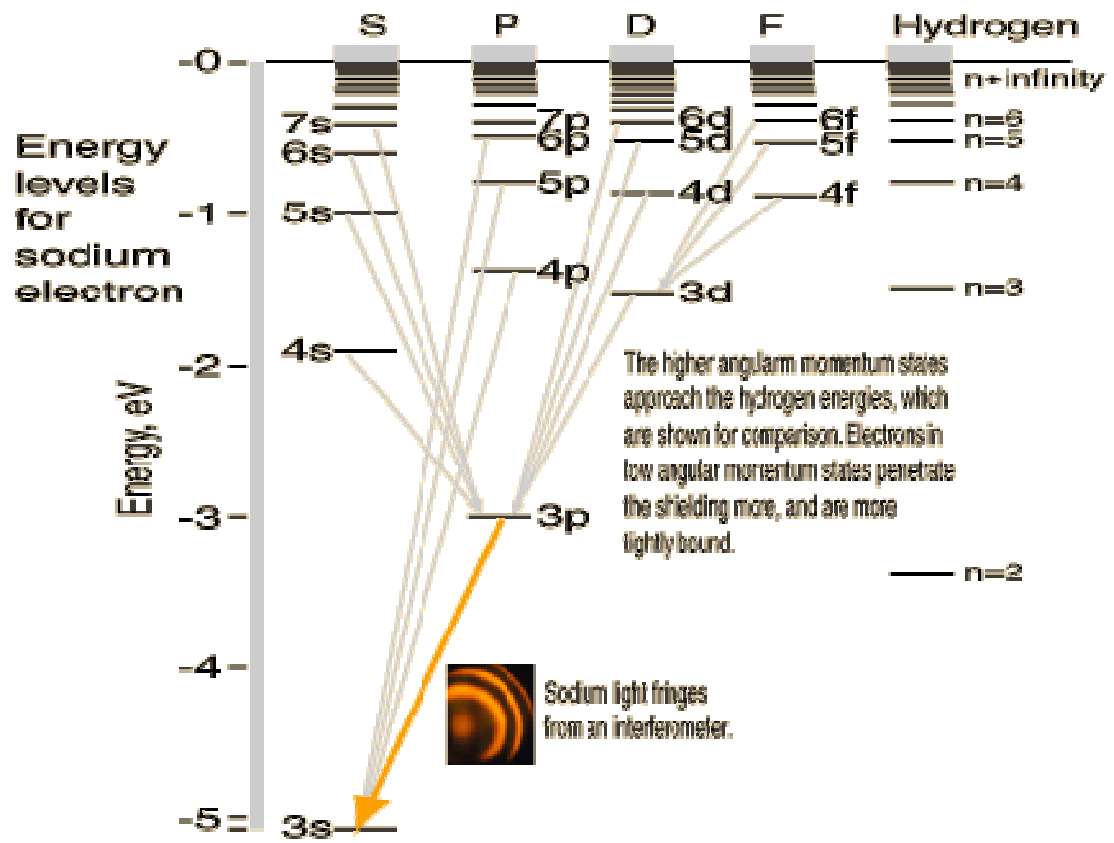
$$\Psi(x,t) = a_1 \psi_1 \exp[-iE_1 t / \hbar] + a_2 \psi_2 \exp[-iE_2 t / \hbar],$$

όπου  $\psi_1$  και  $\psi_2$  οι ιδιοσυναρτήσεις στασίμων καταστάσεων του Νατρίου. Όπως έχουμε δει, η  $\Psi(x,t)$  με την πάροδο του χρόνου έχει ορισμένη πιθανότητα εκπομπής ακτινοβολίας ενέργειας:  $E_2 - E_1$ . Αυτή είναι και η ουσία του θέματος!!!

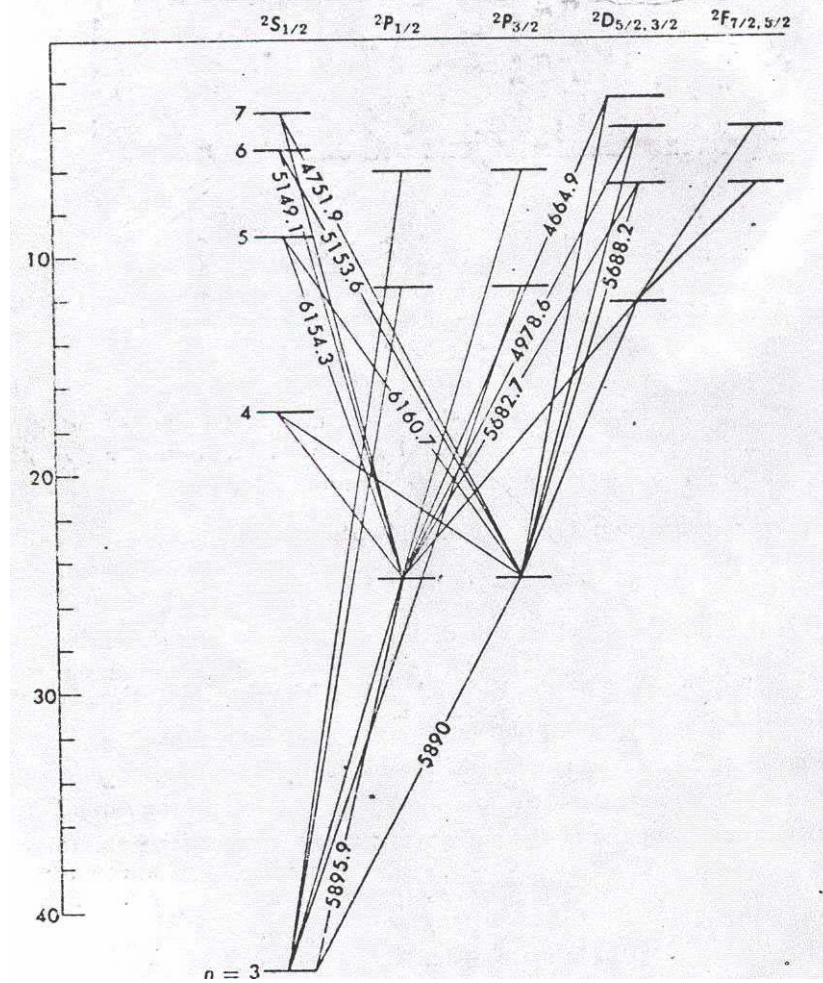
Αυτά ωστόσο θα συνέβαιναν αν δεν υπήρχε το σπιν του ηλεκτρονίου. Η παρουσία του σπιν αλλάζει τους συσχετισμούς δραματικά! χωρίς όμως να εκδηλώνεται τούτο αν δεν έχουμε τα κατάλληλα όργανα παρατήρησης.

**Απαιτείται η κατάλληλη διακριτική ικανότητα στην μέτρηση των ενεργειών.**

Διαγραμματικά, η κατάσταση περιγράφεται ως εξής

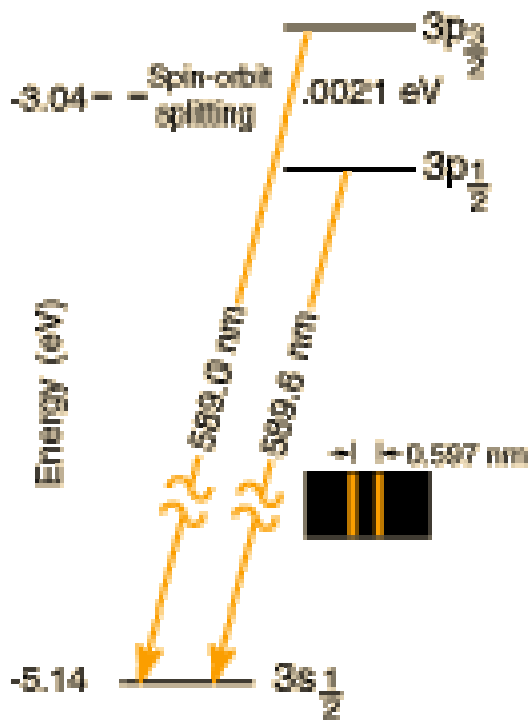


Green	5682.7–5688.2 Å
	5149.1–5153.6 Å
	4978.6–4982.9 Å
Blue	4748.0–4751.9 Å
	4664.9–4668.6 Å
Blue-Violet	4494.3–4497.7 Å



Σε υψηλότερη διακριτική ικανότητα φαίνεται η εξής κατάσταση:

Σχήμα 1



Σχήμα 2

Σε τι διαφέρουν οι κίτρινες γραμμές στο σχημα 1 και σχήμα 2;

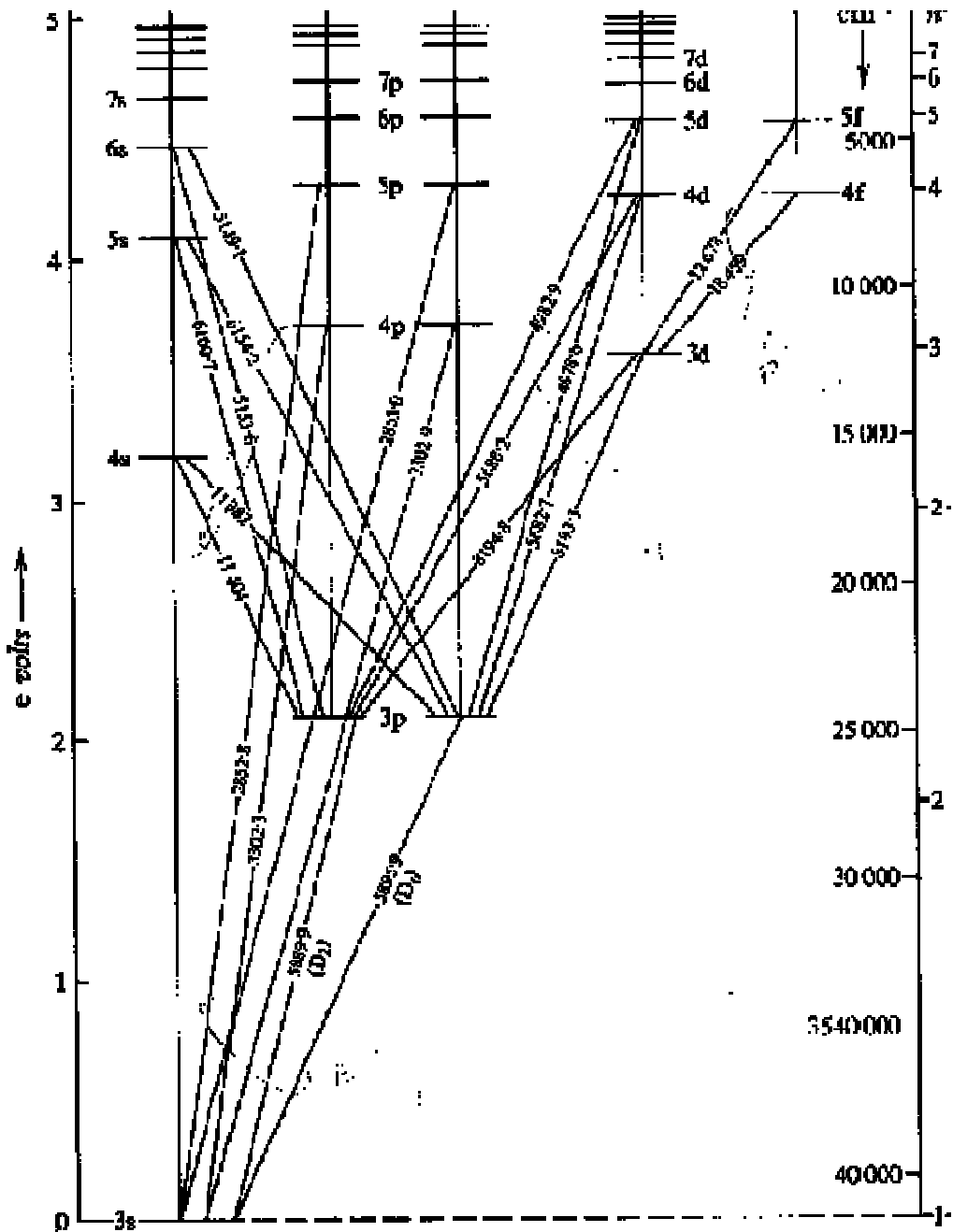
**Διαφέρουν στο ότι η μετάπτωση**

**3p → 3s**

**που δίνει το κίτρινο χρώμα**

εχει δύο εναλλακτικές ακτινοβολίες που διαφέρουν κατά 0.6 nm

Τούτο οφείλεται στην υπαρξη του σπιν του ηλεκτρονίου, και στην αλληλεπίδραση του με την τροχιακή στροφορμή.



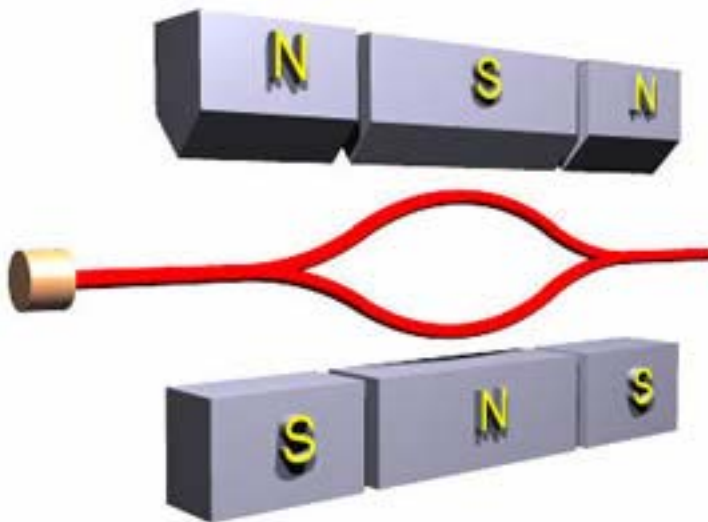
Notice that the yellow lines correspond to transitions from two nearby states, labeled  $3p^2P_{1/2}$  and  $3p^2P_{3/2}$ , to the lowest ground state of the atom,  $3s^2S_{1/2}$ . The difference in the energies of these two lines gives the difference in the energies of the  $3p$  levels. This doublet arises from the interaction of the spin magnetic moment of the outermost electron with its own orbital magnetic moment, the so called *spin-orbit interaction*. You may want to read about this in a textbook on modern physics.

Notice too that there are several other lines, actually a whole series of them, that have the same separation. In this experiment you will measure two others, the red doublet

$5s-3p$ , and the yellow-green doublet  $4d-3p$ . You may also be able to locate and measure the fainter  $6s-3p$  blue-green doublet. Each pair of lines have different upper levels, but the lower levels of are always the two  $3p$  states. The difference in the energies of the photons for each line of the doublet will be just the energy separation of the two  $3p$  levels.

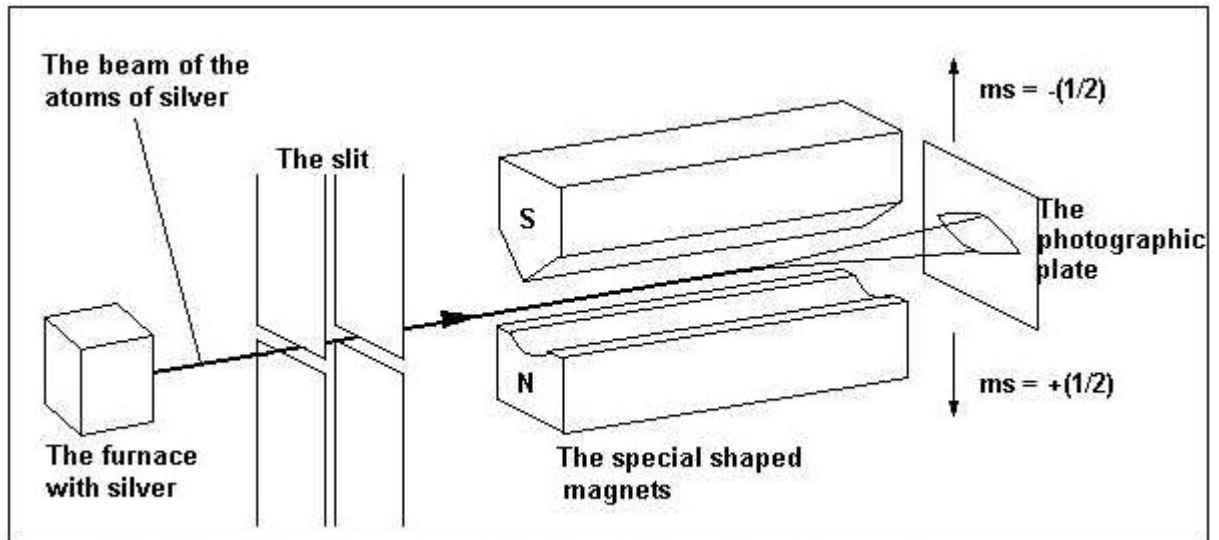
#### ΠΕΙΡΑΜΑ STERN-GERLACH ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ

Η παρακάτω εικόνα δείχνει παραστατικά το πείραμα Stern-Gerlach. Σε αυτό προετοιμάζεται μία δέσμη ατόμων υδρογόνου, τα οποία επιλέγονται να βρίσκονται στη βασική κατάσταση 1S, δηλαδή έχουν τροχιακή στροφορμή ίση με το μηδέν. Περνάνε δε μέσα από ένα ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο, το οποίο εκδηλώνεται κυρίως στην κεντρική περιοχή του συστήματος μαγνητών της εικόνας. Ο διχασμός



της δέσμης οφείλεται στη ύπαρξη των δύο διαφορετικών τιμών της προβολής του σπιν, ως προς κάποιο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Σύμφωνα με τη θεωρία,





**The Stern-Gerlach experiment. On the photographic plate are two clear tracks.**

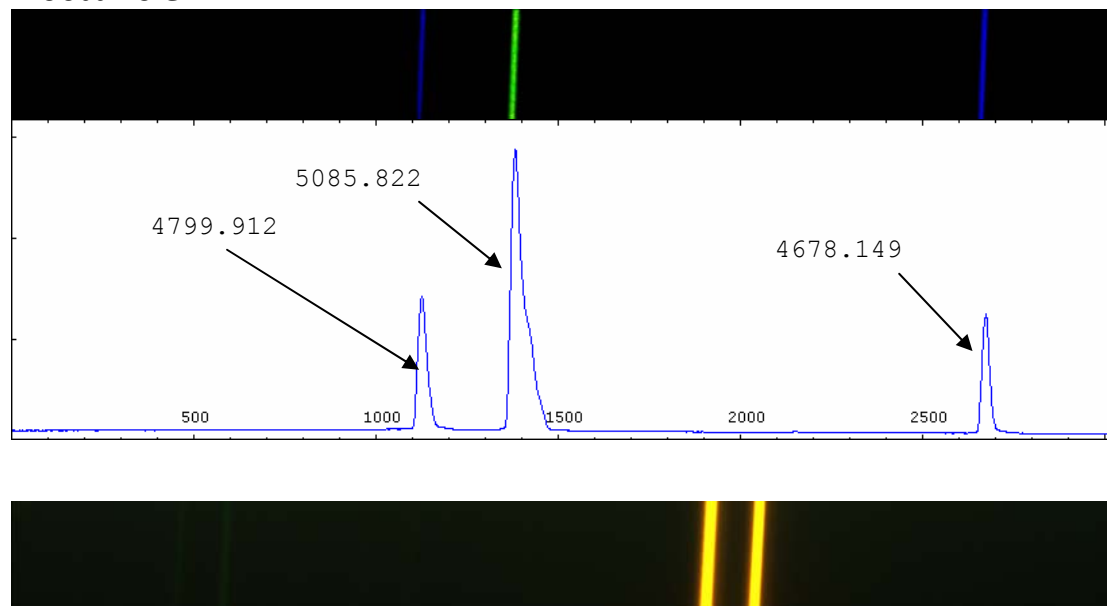
## Lecture 4

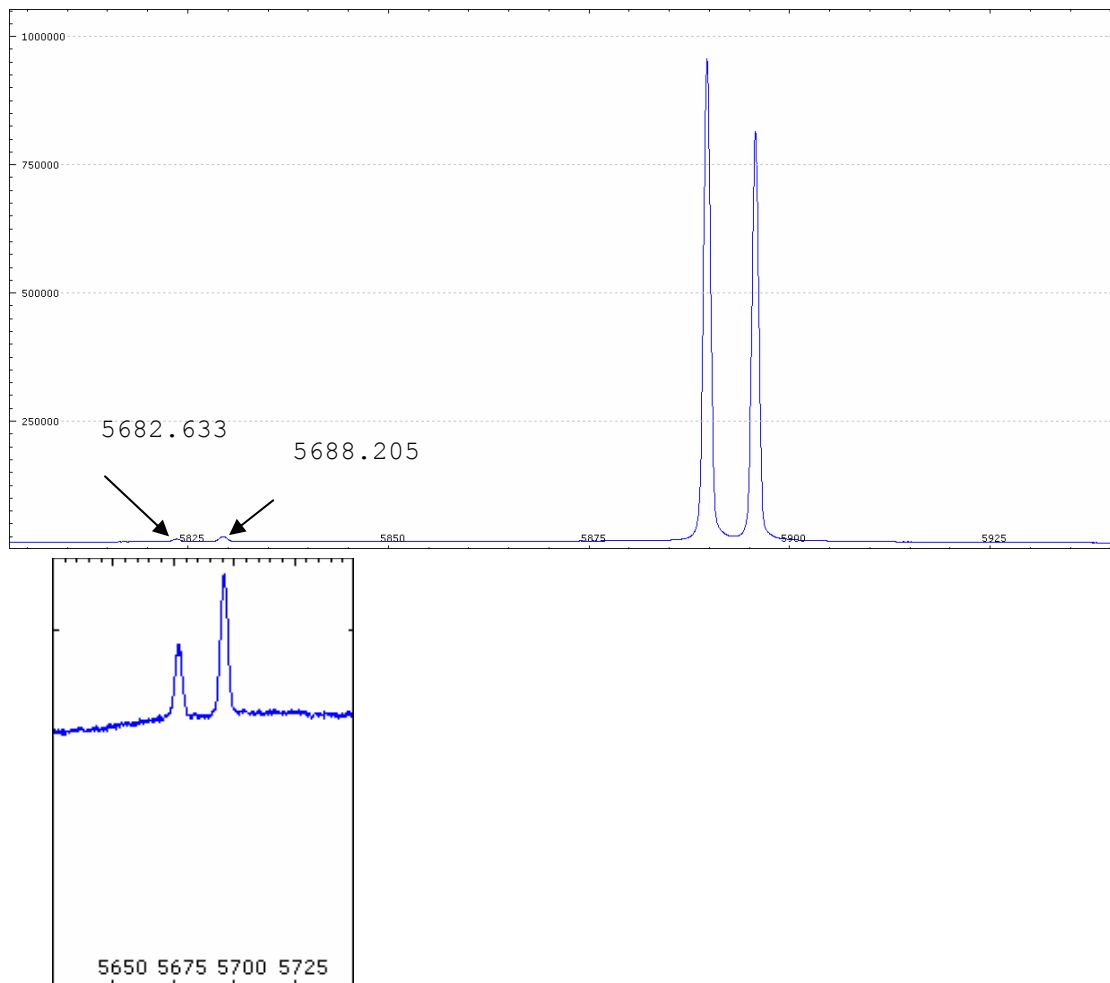
**Πολυηλεκτρονιακά άτομα: Ταυτόσημα σωματίδια ,συμμετρικές και αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις. Η αρχή του Pauli.**

**Εγιναν ασκήσεις για αρχή του Pauli, Εισαγωγή στο πως η αρχή αυτή εξηγεί τη δομή ηλεκτρονιακών καταστάσεων και το περιοδικό σύστημα**

Με τη βοήθεια των θεμάτων που ήδη συζητήσαμε, μπορούμε να κατανοήσουμε ορισμένες πτυχές του φάσματος των πολυηλεκτρονιακών ατόμων, δηλαδή εκείνων που έχουν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια. Για την ποιοτική συζήτηση, χρειάζεται να κάνουμε μία προσέγγιση ή υπόθεση, ότι ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε ένα δυναμικό που οφείλεται στη συνέργια του δυναμικού Coulomb του πυρήνα και του *σφαιρικά συμμετρικού «νέφους» των υπολοίπων ηλεκτρονίων*. Έτσι προκύπτει και η έννοια του *ενεργού δυναμικού*, που αναμένεται εν γένει να είναι λιγότερο αρνητικό λόγω της παρουσίας του ηλεκτρονικού αυτού νέφους. Το φαινόμενο αυτό λέγεται «*θωράκιση*», δηλαδή αναφέρεται στην ελάττωση της επίδρασης του δυναμικού Coulomb του πυρήνα εξαιτίας του ηλεκτρονικού νέφους. Το ηλεκτρόνιο που θεωρούμε έχει μία πεπερασμένη πιθανότητα να βρεθεί πολύ κοντά στον πυρήνα, οπότε το δυναμικό που «*βλέπει*» λόγω του σφαιρικά συμμετρικού ηλεκτρονικού νέφους των υπολοίπων ηλεκτρονίων είναι πολύ εξασθετισμένο και τείνει να μηδενιστεί όσο το ηλεκτρόνιο μας τείνει στην περιοχή πολύ κοντά στον πυρήνα (τυπική διάμετρος πυρήνα  $\approx 1 \text{ Fermi} = 10^{-13} \text{ m}$ ). Μία άλλη οριακή περιοχή είναι όταν το θεωρούμενο ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε πολύ μεγάλη απόσταση από το υπόλοιπο άτομο, ας πούμε  $10^5$  φορές μεγαλύτερη απόσταση από την ακτίνα Μπορ. Σε αυτή την περίπτωση, το αποτέλεσμα της θωράκισης δίνει ένα ενεργό δυναμικό που προκύπτει από την εξουδετέρωση των  $Z-1$  φορτίων των πρωτονίων του πυρήνα από το ηλεκτρονικό νέφος, και άρα έχουμε ένα δυναμικό ίσο με  $-e/(2\pi\epsilon_0 r)$ .

## Lecture 5





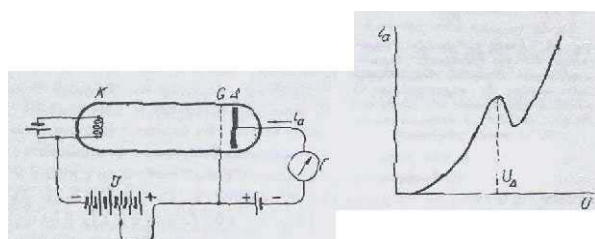
### **Εξαγωγή του Τύπου του Πλανκ από τον Αυστάν- Συντελεστές A και B του Αυστάν .**

Το θέμα αυτό καλύπτεται ικανοποιητικά από το βιβλίο των Haken-Wolf, Atomic and Quantum Physics. Παραθέτουμε εδώ εν συντομία την προσέγγιση των σε αυτό το θέμα.

Ας θεωρήσουμε ένα ατομικό σύστημα με δύο επιτρεπόμενες , για απλότητα, ενεργειακές στάθμες,  $E_1$  και  $E_2$ . Το «άτομο» αυτό αλληλεπιδρά , σύμφωνα με τον Αϊνστάϊν , με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με τρεις τρόπους :

- *Απορρόφηση* ενός κβάντου φωτός που μεταφέρει το άτομο από την ενεργειακή κατάσταση  $E_1$  στην  $E_2$ . Στην διεργασία αυτή , απομακρύνεται από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ένα κβάντο ενέργειας  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ .
- *Εκπομπή* ακτινοβολίας που συμβαίνει *αυθόρμητα*, κατά την οποία εκπέμπεται ένα κβάντο ενέργειας ίσης με την διαφορά των ενεργειακών σταθμών , δηλαδή  $\Delta E$ , και αυτή η ενέργεια προστίθεται στο πεδίο ακτινοβολίας
- Ακριβώς όπως τα κβάντα απορροφούνται από το άτομο, μπορεί ένα από τα κβάντα να *επάγει εκπομπή* από το άτομο όταν αυτό είναι στην ανώτερη ενεργειακή στάθμη  $E_2$ . Για να συμβεί αυτό, είναι απαραίτητη η ύπαρξη πρωτογενών κβάντων φωτός (αντίστοιχης ενέργειας) στο πεδίο ακτινοβολίας.

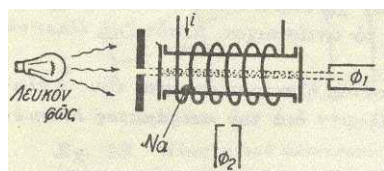
## Φαινόμενα Απορρόφησης δια κρούσεως Σχήμα..



Σχήμα Kef1\_fig1\_1.

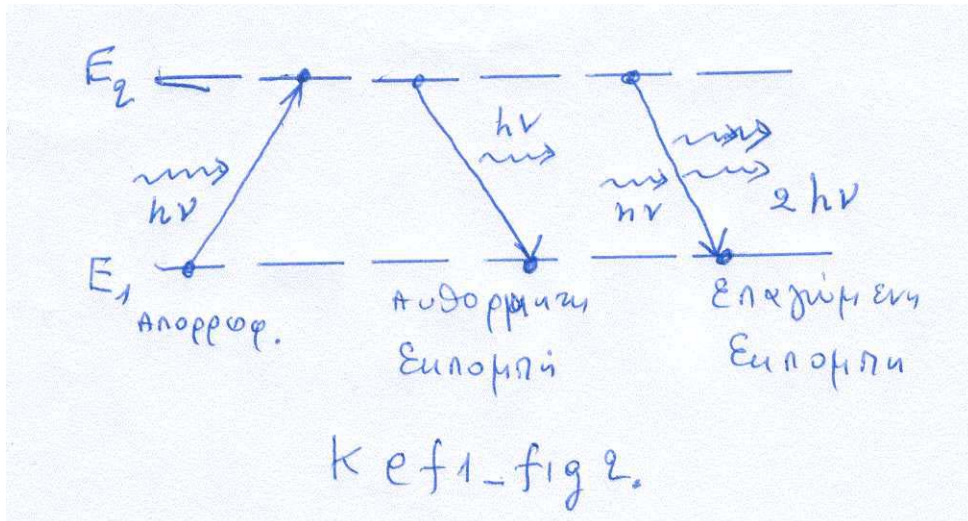
Εχουμε όμως και τα φαινόμενα διέγερσης λόγω απορρόφησης όπως φαίνεται στο Σχήμα **Kef1\_fig1\_1**,

Σχήμα...



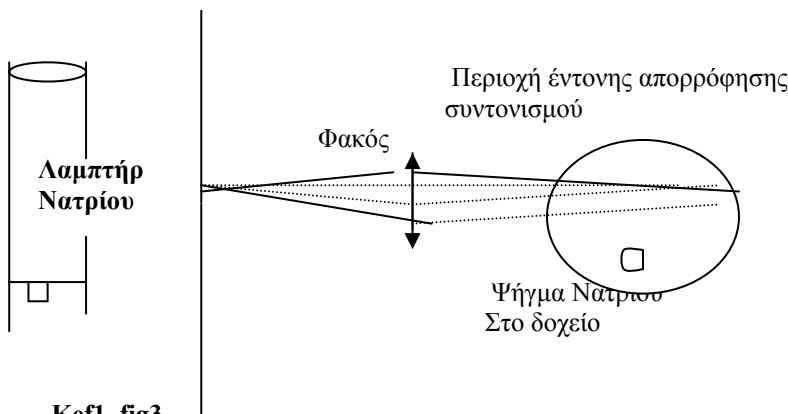
**Kef1\_fig1\_2**

Οι τρεις διαδικασίες αυτές φαίνονται παραστατικά στο Σχ.. **Kef1\_fig2**.



**Σχήμα Kef1\_fig2.**

Τέλος έχουμε και τα φαινόμενα *φθορισμού* και *φθορισμού συντονισμού*, όπως εικονίζονται στο Σχήμα. **Kef1\_fig3.**



**. Kef1\_fig3**

Το φαινόμενο της απορρόφησης, και ειδικότερα το φθορισμού συντονισμού παρουσιάζει πολύ μεγάλο θεωρητικό και πρακτικό ενδιαφέρον. Το τελευταίο φαινόμενο περιγράφεται με λεπτομέρειες στο βιβλίο του Heitler, "Quantum Theory of Radiation" σελίδες 196-204 εκδόσεις Dover. Στην περίπτωση διέγερσης με μία αιχμηρή φασματική γραμμή, το αποτέλεσμα εκφράζεται από την ποσότητα,  $\Gamma(E_0)$ ,

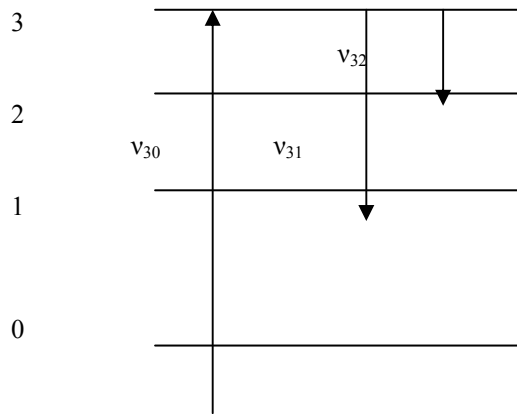
$$\Gamma(E_0) = \frac{\gamma}{k_1 e c} \frac{|H(k_1)|^2 \bar{I}_0}{(k_1 - k_0)^2 + \hbar^2 \gamma^2 / 4}$$

Η σχέση αυτή είναι η ολική πιθανότητα για *φθορισμό συντονισμού ανά μονάδα χρόνου*. Το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί και στην περίπτωση της διέγερσης από μία συνεχή κατανομή της συχνότητας της προσπίπτουσας στο άτομο ακτινοβολίας. Παρουσιάζουμε μόνο το συμπέρασμα της ανάλυσης του Heitler (σελ. 203):

*Ο φθορισμός συντονισμού παριστάνει μία μοναχική σύμφωνη διαδικασία αν το άτομο δεν αλλοιώνει την κατάστασή του κατά τη διαδικασία. Σε διέγερση από αιχμηρή γραμμή, η εκπεμπόμενη γραμμή έχει την ίδια αιχμηρότητα όπως η προσπίπτουσα. Η ενέργεια του ατόμου δεν προσδιορίζεται από τη διαδικασία αυτή. Αντίθετα, μόνο (με κάποια ανελαστική διαδικασία) προσδιορίζεται η κβαντική κατάσταση ενός ατόμου, η διαδικασία αυτή συμπεριφέρεται σαν μία ανεξάρτητη απορρόφηση και εκπομπή ενός κβάντου φωτός. Η εκπεμπόμενη γραμμή έχει τότε το φυσικό εύρος.*

Κατά τον φθορισμό, ένα άτομο διεγερόμενο με μία ορισμένη συχνότητα, επανεκπέμπει μία συχνότητα μικρότερη. Η διέγερση του μπορεί να γίνει με την απορρόφηση ενός φωτονίου συχνότητας  $\nu_{30}$ , και ο φθορισμός με την εκπομπή συχνότητας  $\nu_{31}$ , ή  $\nu_{32}$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα **Kef1\_fig4**.

Σχήμα...



**Kef1\_fig4**

Για την εξαγωγή του τύπου του Πλανκ, θεωρούμε, σύμφωνα με την μέθοδο που ακολούθησε ο Αϊνστάιν ένα σύστημα από  $N$  άτομα. Θεωρούμε ότι στις στάθμες  $E_1$  και  $E_2$  υπάρχουν  $N_1$  και  $N_2$  άτομα, αντίστοιχα, και ότι το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το περιβάλλον του. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων και του πεδίου ακτινοβολίας επιτρέπονται μόνο μέσω της ανταλλαγής διακριτών κβάντα ενέργειας  $\Delta E = h\nu = E_2 - E_1$ .

Έτσι, έχουμε τον εξής ισολογισμό τους πληθυσμούς:

-Κατά την απορρόφηση από 1 στο 2, ο αριθμός των διεργασιών σε χρόνο  $dt$  είναι ανάλογος του βαθμού κατάληψης  $N_1$ , και της ενεργειακής πυκνότητας ακτινοβολίας  $u(\nu)$  :

$$dN_{12} = B_{12} u(\nu) N_1 dt \quad (1)$$

όπου η σταθερά αναλογίας  $B_{12}$  είναι γνωστή ως ο συντελεστής Αϊνστάιν, και αποτελεί μέτρο της πιθανότητας μετάπτωσης ανά μονάδα χρόνου και πυκνότητας ακτινοβολίας. Αντίστοιχα, οι μεταπτώσεις από τη στάθμη 2 στην 1, προκύπτουν από δύο συνιστώσες διαδικασίες όπως αναφέραμε πιο πάνω, και ποσοτικά περιγράφονται ως

$$dN_{21}' = A_{21} N_2 dt \quad (2)$$

δηλαδή ο ρυθμός αυθόρμητων μεταπτώσεων, όπου το  $A_{21}$  είναι ο συντελεστής του Αϊνστάιν που εκφράζει την πιθανότητα αυθόρμητης μετάπτωσης ανά μονάδα χρόνου. (Βλέπουμε ότι ο ρυθμός μεταπτώσεων δεν εξαρτάται από το  $u(\nu)$ ),

και

$$dN_{21}'' = B_{21} u(\nu) N_2 dt \quad (3)$$

όπου ο συντελεστής  $B_{21}$  είναι ο τρίτος εκ των συντελεστών του Αϊνστάιν που εκφράζει την πιθανότητα επαγόμενης μετάπτωσης ανά μονάδα χρόνου και πυκνότητας ακτινοβολίας.

Στην κατάσταση ισορροπίας, θα ισχύει.

$$dN_{12} = dN_{21}' + dN_{21}'' \quad (4)$$

και συνεπώς, λόγω των (1), (2) και (3)

$$N_2 / N_1 = \frac{B_{12} u(\nu)}{\dots} \quad (5)$$

$$A_{21} + B_{21} u(\nu)$$

Επειδή το σύστημα είναι σε θερμική ισορροπία,

$$N_2 / N_1 = \exp(-E_2 / kT) / \exp(-E_1 / kT) \quad (6)$$

Και από αυτές τις σχέσεις προκύπτει

$$\frac{B_{12} u(\nu)}{A_{21} + B_{21} u(\nu)} = \exp(-E_2 / kT) / \exp(-E_1 / kT) \quad (7)$$

και

$$u(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} e^{h\nu/kT} - B_{21}} \quad (5)$$

Στην οριακή περίπτωση όπου  $T \rightarrow \infty$ , ο παρονομαστής στην Εξ. (7) τείνει στο μηδέν, και άρα

$$B_{12} = B_{21}$$

και

$$u(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} (e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (8)$$

Μετα από κάποιες περαιτέρω πράξεις προκύπτει,  $A_{21} / B_{12} = (8\pi h\nu^3) / c^3$ , και τελικά

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{(e^{h\nu/kT} - 1)} \quad (9)$$

## Κλασικοί ταλαντωτές

Στην περίπτωση αυτή επανεξετάζουμε την συμπεριφορά φορτίων που είναι δέσμια λόγω εσωτερικών δυνάμεων σε ακλόνητες θέσεις, όπως είναι τα θετικά και αρνητικά ιόντα σε μία διάταξη κρυσταλλικού πλέγματος. Η κλασική φυσική κατενόησε τη δομή ατόμων, μορίων, και κρυστάλλων με τη βοήθεια «περίπου ελαστικών δυνάμεων». Στην περίπτωση ταλαντώσεων αυτού του είδους μπορούμε να έχουμε και *απόσβεση*, δηλαδή έναν όρο της μορφής  $R\dot{x}$ , για να λάβουμε υπόψη την μεταφορά ενέργειας, αφού αλλιώς δεν θα ήταν δυνατή η εκπομπή ακτινοβολίας. Η εξίσωση κίνησης των φορτίων στη περίπτωση της απουσίας διεγείρουσας δύναμης είναι

$$M \ddot{x} + R \dot{x} + G x = 0$$

Η ολοκλήρωση δίνει αρμονική ταλάντωση με πλάτος ελαττωνόμενο με το χρόνο. Ως γνωστό, ο χρόνος,  $\tau$ , εντός του οποίου το πλάτος ελαττώνεται στο  $1/e$  της αρχικής τιμής δίνεται από,  $\tau = 1/\gamma = M/R$ . Ο παράγοντας ποιότητας  $Q$  δίνεται από

$$Q = 2\pi \frac{\text{Αποθηκευμένη ενέργεια στον ταλαντωτή}}{\text{Ενέργεια δαπανώμενη ανά περίοδο}}$$

Αποδεικνύεται ότι  
Αν το ημι-εύρος της καμπύλης συντονισμού είναι  $\Delta\nu_h$ , τότε

$$Q = 2\pi\nu_0\tau = \nu_0 / \Delta\nu_h$$

Εκαστο ακτινοβολούν άτομο, αν βρίσκεται απομονωμένο, έχει ένα τυπικό εύροςγραμμής γύρω στα  $10^{-4}$  Ανσγκστρομ ότα  $\lambda=10^4$  Ανσγκστρομ. Μόνο υπο συνθήκες ισχυρής σύζευξης μεταξύ γειτονικών ατόμων, όπως σε ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής πίεσης ή σε ακτινοβολούντα στερεά, που οι μεμονωμένοι ταλαντωτές χάνουν την ταυτότητα τους και «συγκολλούνται σε ένα συνεχές μέσο». Σε αυτό, οι ταλαντωτές του «συνεχούς» έχουν παραστατικά το ακόλουθο διάγραμμα απόκρισης Kef1\_fig4a

Σχήμα Kef1\_fig4a Συχνότητα συντονισμού διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ ατόμων

Στη συνέχεια, μπορούμε να εξετάσουμε τη εκπομπή φωτός από δίπολα με απόσβεση. Προκύπτει τότε η σχέση για τη σταθερά  $\gamma_0$

$$\gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2}{M c \lambda_0^2} \quad (\text{Σχέση 3.19}) \text{ του Carbyny}$$

Και τελικά,  $\Delta\lambda_h = (4/3)r_0 = 1.18 \times 10^{-4}$  Angstrom,

Μπορούμε τώρα να δούμε την κλασσική προσέγγιση της απορρόφησης.

## Πειράματα Στατιστικής Φωτονίων

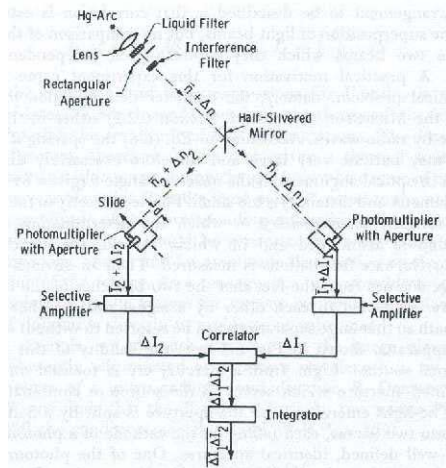
Το κλασικό πείραμα του Γιάνγκ, με τις δύο οπές, το χρησιμοποίησε ο Μίκελσον για να προσδιορίσει τη διάμετρο αστέρων ή απόσταση διδύμων αστεριών. Εστω να διπλό αστέρι, που τα δύο μέλη του απέχουν απόσταση  $\alpha$ , και φαίνεται από τη Γή υπό γωνία  $\theta$ , και ότι φωτίζει ένα διάφραγμα με δύο οπές που έχουν μεταβλητή μεταξύ τους απόσταση  $\beta$ . Είναι γνωστό ότι για να εμφανιστούν κροσσοί σε ένα πείραμα του Γιάνγκ, θα πρέπει να ικανοποιείται η σχέση

$$\beta \leq \lambda/\theta \quad (1)$$

Σχήμα Kef1\_fig1b

Αν μεγαλώσουμε τη απόσταση  $\beta$ , τότε η **αντίθεση** (=contrast) των κροσσών συμβολής ελαττώνεται, και για ορισμένη τιμή του  $\beta$  μηδενίζεται. Για να μπορέσει κανείς να μετρήσει με ακρίβεια την τιμή του γωνιακού ανοίγματος  $\theta$ , θα πρέπει να μετρήσει με ακρίβεια αντίθεση η οποία εκτός των άλλων εξαρτάται και από τη μορφή των διαφραγμάτων. Αρα, η εξίσωση (1) δίνει μόνο κατά προσέγγιση την τιμή του  $\theta$ , ιδετε Σχήμα Kef1\_fig1b





Σχήμα Kef1\_fig1b Συσχετισμός μεταξύ άφιξης φωτονίων σύμφωνα με το Πείραμα των **Hanbury-Brown και Twiss ( Nature 177, 27(1956)**

Μία πραγματική εικόνα συμβολομέτρου εντάσεως φαίνεται στο Σχήμα Kef1\_fig1c



Σχήμα Kef1\_fig1c Πειραματική διάταξη στην Αυστραλία για την παρατήρηση φαινομένου HBT. (ίδετε [http://hendrika.jpl.nasa.gov/photo/keck/olbin\\_photos/nsii.html](http://hendrika.jpl.nasa.gov/photo/keck/olbin_photos/nsii.html))

Στην πρόσφατη βιβλιογραφία στο διαδίκτυο εμφανίζεται και παραλλαγή του συμβολομέτρου όπου εξετάζεται και η πόλωση, ταυτόχρονα με την ένταση

([http://www.dsi.nus.edu.sg/tracks/hdi/research/pdf/new\\_interferometer.pdf](http://www.dsi.nus.edu.sg/tracks/hdi/research/pdf/new_interferometer.pdf))

Αλλά Σχετική βιβλιογραφία στο τέλος του κεφαλαίου

Στο πείραμα γίνεται η σύγκριση των δύο εντάσεων (δηλαδή του τετραγώνου των πεδίων). Αν οι εντάσεις ήταν απολύτως σταθερές, δεν θα πέραμε καμμία πληροφορία από αυτές τις συγκρίσεις. Επειδή έχουμε πεπερασμένα μήκη συμφωνίας, ή , αν το δούμε διαφορετικά ότι έχουμε πεπερασμένο αριθμό φωτονίων στη δέσμη, η ένταση έχει διακυμάνσεις. Σαν αποτέλεσμα, οι δύο φωτοπολλαπλασιαστές δίνουν εντάσεις ρευμάτων  $\langle I_1 \rangle + \Delta I_1(t)$  και  $\langle I_2 \rangle + \Delta I_2(t)$ , αντίστοιχα. Μετά τον πολλαπλασιασμό αυτών των σημάτων εντός ενός επιλεγμένου εύρους ζώνης (3-27 Mc), πολλαπλασιάζονται σε ένα μίκτη και ολοκληρώνονται σε ένα καταγραφικό σε χρόνους παρατήρησης της τάξης της μίας ώρας. Τότε προκύπτει η συνάρτηση

Cross-correlation

$$G(d) = \Delta I_1(t) \cdot \Delta I_2(t)$$

Το πείραμα αυτό δείχνει συσχετισμούς στις διακυμάνσεις έντασης που μπορεί να σχετίζεται με την συμφωνία αλλά προχωράνε (οι συσχετισμοί) ακόμη περισσότερο. Για την κατανόηση των αποτελεσμάτων είναι δυνατόν να προστρέξουμε στην κλασική ή την σωματιδιακή θεωρία του φωτός αλλά ακόμα (ίσως το πιο κρίσιμο) στο ότι τα φωτόνια ακολουθούν την στατιστική Bose-Einstein.

Συνέχεια: **Περιγραφή πειράματος των Hanbury-Brown και Twiss**

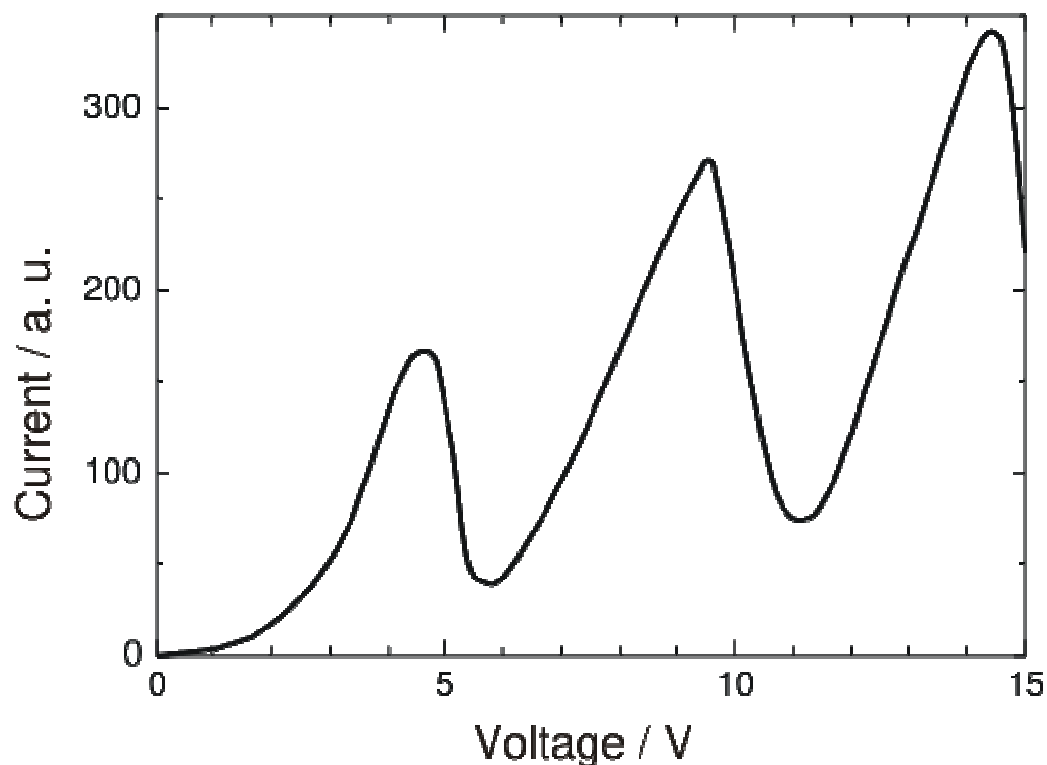
(**Αναφορά** Σωτήρ. Βες, Εισαγωγή στην Κβαντική Οπτική και Λείζερς, σελ. 167-169)

Εδώ μπορεί να αναζητήσουμε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις όπου εξετάζουμε την συμπεριφορά του φωτός σε διάφορες πειραματικές καταστάσεις. Μία από αυτές αφορά το φαινόμενο της *συμφωνίας* του φωτός, που μπορεί να μετρηθεί όχι μόνο στην περίπτωση της επαλληλίας των πλατών δύο κυμάτων που προέρχονται από την ίδια πηγή (και χωρίζονται με τη μέθοδο της διαίρεσης του πλάτους με διχαστή της δέσμης) αλλά όπου εξετάζεται η επαλληλία των εντάσεων (intensity interferometry). Σε αυτήν, η ο προσδιορισμός της φάσης εγκαταλείπεται, και αντί αυτής μετράται πειραματικά ο συσχετισμός στις διακυμάνσεις του ρυθμού άφιξης των φωτονίων. Τότε, προκύπτει ένα πρακτικό (πειραματικό) πλεονέκτημα

Από το γεγονός ότι οι δύο κλάδοι του συμβολομέτρου συνδέονται μεταξύ των με ένα μίκτη σήματος παρά με ένα οπτικό δρόμο (που συχνά απορυθμίζεται από ευθυγραμμίσεις), και έτσι μπορούν να επιτευχθούν μεγάλες αποστάσεις μεταξύ των ανιχνευτών φωτονίων χωρίς δυσκολία.

The **Franck-Hertz experiment** was a [physics experiment](#) that provided support for the [Bohr model of the atom](#), a precursor to [quantum mechanics](#). In [1914](#), the German physicists [James Franck](#) and [Gustav Ludwig Hertz](#) sought to experimentally probe the energy levels of the [atom](#). The now-famous Franck-Hertz experiment elegantly supported [Niels Bohr's model of the atom](#), with [electrons](#) orbiting the [nucleus](#) with specific, discrete energies. Franck and Hertz were awarded the [Nobel Prize in Physics](#) in [1925](#) for this work.

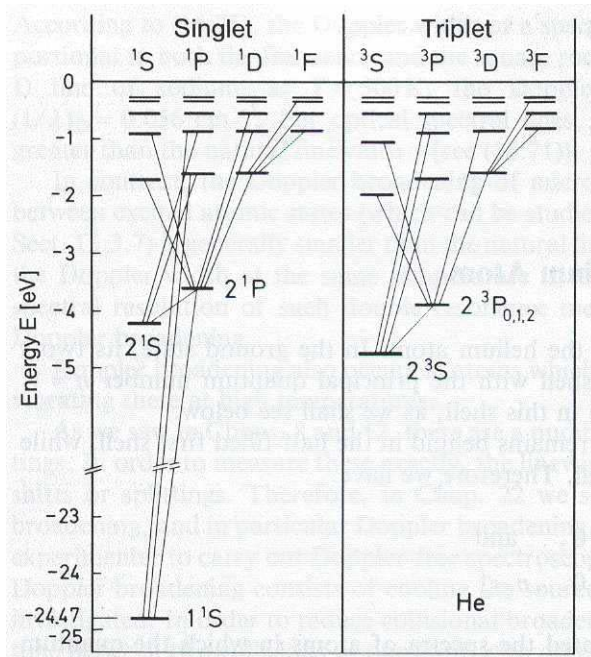
The Franck-Hertz experiment confirmed Bohr's quantized model of the atom by demonstrating that atoms could indeed only absorb (and be excited by) specific amounts of energy (quanta).



### 3.2 Ατομα με δύο Ηλεκτρόνια στην Εξωτερική Στοιβάδα (Ατομα του He και Hg).

Στο εδάφιο αυτό δίνονται τα βασικά στοιχεία από δύο ενδιαφέρουσες περιπτώσεις ατομικών συστημάτων και οι αντίστοιχες φασματοσκοπικές μέθοδοι. Προτείνονται δύο αντίστοιχες εργαστηριακές ασκήσεις.

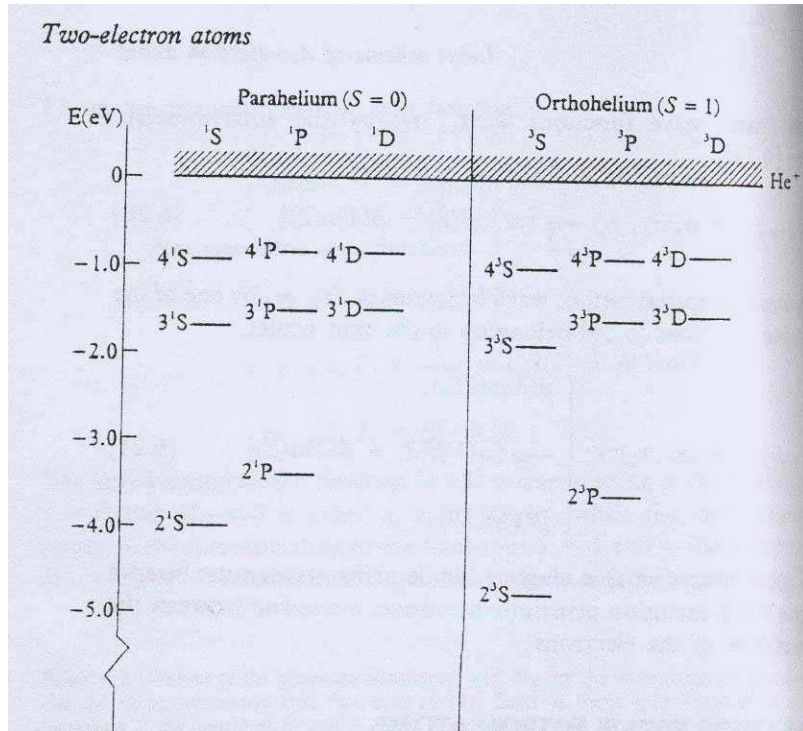
Το εδάφιο αυτό περιγράφεται αναλυτικά στο βιβλίο των Bransden –Joachan. Αποδεικνύεται ότι οι ακτινοβόλες μεταπτώσεις μεταξύ μονών (singlet) και τριπλών (triplet) καταστάσεων (γνωστές ως γραμμές δια-συνδυασμού – intercombination lines) *απαγορεύονται* στην προσέγγιση του ηλεκτρικού διπόλου., εφ' όσον αμελούνται οι αλληλεπιδράσεις τροχιά-σπιν. Αυτή είναι η περίπτωση ατόμων και μορίων με επαρκώς χαμηλό ατομικό αριθμό  $Z$ . Έτσι, το ενεργειακό φάσμα των ατόμων, ή ιόντων δύο ηλεκτρονίων (στην εξωτερική στοιβάδα) με  $Z \leq 40$  αποτελείται από δύο περίπου ανεξάρτητα συστήματα ενεργειακών σταθμών. Το ένα αποτελείται από para (μονές) καταστάσεις, και το άλλο από τις άλλες ortho (τριπλές) καταστάσεις. Έτσι, στο Σχήμα Kef3\_fig5a φαίνονται οι πρώτες (χαμηλότερες) ενεργειακές στάθμες του ηλίου.



Σχήμα Kef3\_fig5a (Kef1\_fig8a)

Αυτές χωρίζονται σε μονές ( $S=0$ ) και τριπλές ( $S=1$ ). Λόγω του ότι οι γραμμές διασυνδυασμού είναι στην πράξη απύσυχες στο φάσμα του ηλίου (εμφανίζονται μόνο σε αρκετά ειδικές συνθήκες), οι φασματοσκόποι μιλούσαν για πολύ καιρό για δύο διαφορετικά είδη ηλίου, *παραήλιο* (parahelium) και *ορθοήλιο* (orthohelium). Αυτό δεν συμβαίνει στην πραγματικότητα. Παρόλα αυτά, η ορολογία εξακολουθεί και χρησιμοποιείται και σήμερα διότι κάνει πιο παραστατική τιν διαφορετικές φασματικές εκδηλώσεις του ίδιου ατόμου!

Εστω  $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ , είναι το άθροισμα των τελεστών των τροχιακών στροφορμών των ηλεκτρονίων. Χρησιμοποιώντας ατομικές μονάδες ( $\hbar/2\pi=1$ ), συμβολίζουμε με  $L(L+1)$  τις ιδιοτιμές του τελεστή  $\mathbf{L}^2$  και με  $M_L$  εκείνες του τελεστή  $L_z$ . Οι τιμές που μπορεί να πάρει ο τελευταίος είναι  $M_L=-L, -L+1, \dots, +L$ , όπως φαίνεται από το Σχήμα Kef3\_fig5b.



Σχήμα Kef3\_fig5b

Συνηθίζεται ο συμβολισμός των σταθμών (που λέγονται και φασματικοί όροι) να γίνεται ως

$$^{2S+1}L$$

όπου ένα κωδικό γράμμα σχετίζεται με την τιμή του κβαντικού αριθμού ολικής τροχιακής στροφορμής  $L$ , σύμφωνα με την αντιστοιχία:

$L=0$	1	2	3	4	5
↑	↑	↑	↑	↑	↑
S	P	D	F	G	H

Κλπ

## Κεφάλαιο xxx ...Ατομα με δύο Ηλεκτρόνια

Στο Κεφάλαιο αυτό, θα ξεκινήσουμε την αντιμετώπιση του θέματος των ατόμων με πολλά ηλεκτρόνια και σαν πρώτο βήμα θα εξετάσουμε την περίπτωση ατόμων με δύο ηλεκτρόνια. Τέτοια παραδείγματα έχουμε στο

- Αρνητικά φορτισμένο άτομο του Υδρογόνου,  $H^-$  ( $Z=1$ ), το ουδέτερο άτομο του Ηλίου  $He$  ( $Z=2$ ), και το απλά ιονισμένο άτομο του Λιθίου  $Li^+$  ( $Z=3$ ), κλπ. Θα περιορίζουμε τη μελέτη στην μη σχετικιστική περιοχή ταχυτήτων.

Η εξίσωση του Σρόντινγκερ για ένα ηλεκτρόνιο με δύο άτομα μπορεί να γραφεί στην περίπτωση ενός πυρήνα που υποθέτουμε ότι έχει άπειρη μάζα ( $M=$  άπειρο), και έτσι η ανηγμένη μάζα  $\mu$  γίνεται ίση με την μάζα του ηλεκτρονίου  $m$ . Ο όρος της «μάζας πόλωσης»,  $-(\hbar^2/M) \nabla^2_{r_1, r_2}$ , μπορεί να αμεληθεί.

$$\frac{\hbar^2}{M} \nabla^2_{r_1, r_2}$$

Η εναπομένουσα εξίσωση (6.2) είναι αναλλοίωτη όταν οι συντεταγμένες των δύο ηλεκτρονίων εναλλάσσονται. Αν η  $\psi(r_1, r_2)$  είναι μία λύση, τότε αυτή αποδεικνύεται ότι, λόγω της συμμετρίας της εξίσωσης (6.1), πως ικανοποιεί μία από τις δύο σχέσεις

$$\psi(r_1, r_2) = \pm \psi(r_2, r_1) \quad (6.7)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις που ικανοποιούν τις (6.7), λέγονται χωρικά συμμετρικές και χωρικά αντισυμμετρικές αντίστοιχα.

Στην περίπτωση ατόμου με ένα ηλεκτρόνιο, έχουμε δει ότι η ύπαρξη του σπιν του ηλεκτρονίου επηρεάζει μόνο τη λεπτή και υπέρλεπτη υφή του φάσματος. Στην περίπτωση ατόμου με δύο ηλεκτρόνια, η ύπαρξη του σπιν, όπως θα δούμε, επηρεάζει άμεσα το φάσμα λόγω της απαίτησης της απαγορευτικής αρχής του Πάουλι.

Για να επεξεργασθούμε το πρόβλημα του ατόμου του Ηλίου στην θεμελιώδη κατάσταση, μπορούμε σε πρώτη προσέγγιση να θεωρήσουμε τον όρο της αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων ως “διαταραχή” εφ’ όσον βέβαια αυτός όρος είναι “επαρκώς μικρός”. Εάν ο όρος της αλληλεπίδρασης των δύο ηλεκτρονίων,  $e^2/r_{12}$ , αμεληθεί, τότε η προκύπτουσα εξίσωση του Σρόντινγκερ μπορεί να επιλυθεί ακριβώς όπως ήδη έχουμε δει σε προηγούμενα κεφάλαια.

#### Αναφορές Lecture 2

[http://www.ks.uiuc.edu/Services/Class/PHYS480/qm\\_PDF/chp10.pdf](http://www.ks.uiuc.edu/Services/Class/PHYS480/qm_PDF/chp10.pdf)

### Πείραμα Φρανκ-Χερτζ

(ίδτε <http://www.uoregon.edu/~jlong/fa00/237/spectroscopy/Spectroscopy.pdf>)

#### LECTURE 5

### ΔΙΠΛΟ ΠΗΓΑΔΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

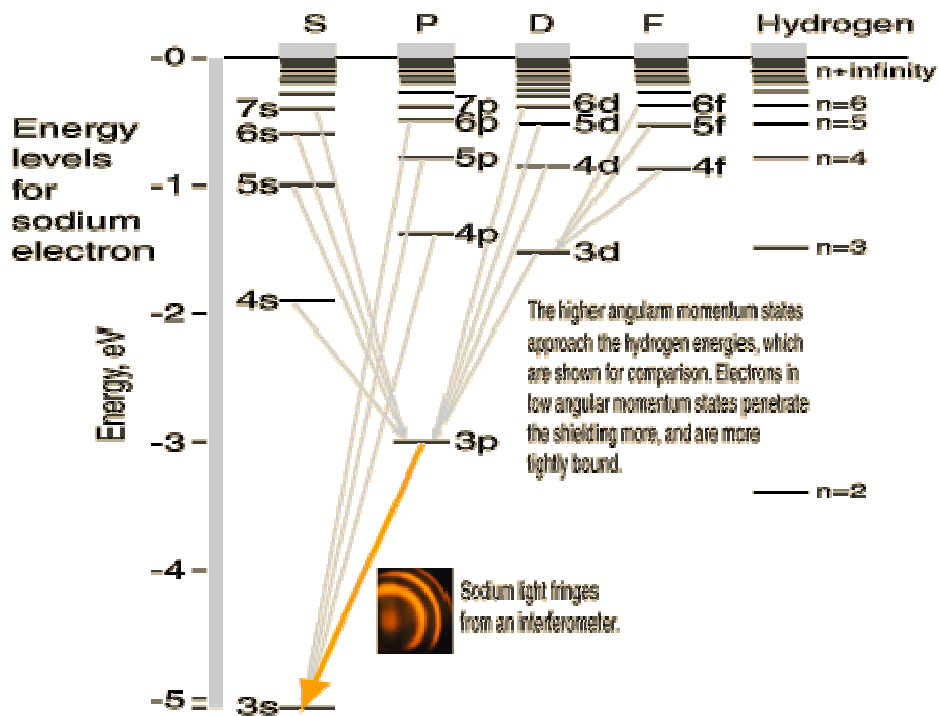
Είμαστε έτοιμοι τώρα να συζητήσουμε για τα μόρια, αρχίζοντας από τα διατομικά. Ακόμη απλούστερο, είναι το ιονισμένο μόριο του Υδρογόνου. Αυτό, έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο, στη δέσμια κατάσταση αισθάνεται τις δυνάμεις Coulomb και από τους δύο πυρήνες με τους οποίους συνδέεται. Ακόμη απλούστερο, είναι ένα πρόβλημα Κβαντομηχανικής που είναι γνωστό ως «διπλό πηγάδι δυναμικού», του οποίου η επίλυση είναι παιδαγωγικά βοηθητική στο επόμενο βήμα ρεαλιστικού προβλήματος όπως το ιόν μοριακού Υδρογόνου.

Εγιναν επίσης 2 φροντιστηριακές ασκήσεις πάνω στην προσθεσή σπιν, και στη σύζευξη  $ls$ . Τέλος έγινε επανάληψη της δόμησης του περιοδικού πίνακα ως τις 2 πρώτες σειρές, και επεκταθήκαμε στην εξήγηση της δομής της τρίτης σειράς

#### LECTURE 6

Με την ευκαιρία της έναρξης των εργαστηριακών ασκήσεων, θα πούμε λίγα λόγια για ορισμένες εργαστηριακές ασκήσεις ώστε να μπορείτε να επικεντρωθείτε στην ουσία ορισμένων εξ αυτών.

##### 1. Λεπτή υφή Νατρίου



Βλέπουμε έτσι μία μετάπτωση  $3p \rightarrow 3s$  που είναι γνωστή ως γραμμή D του νατρίου. Παρατηρείται μία λεπτή υφή που εκδηλώνεται ως μία διπλή γραμμή στα 589 και 589.6 nm, όχι τόσο εύκολη για να παρατηρηθεί. Απαιτούνται οπτικά φράγματα υψηλής διακριτικής ικανότητας. Για την κατανόηση του τρόπου λειτουργίας των οπτικών φραγμάτων, [ίδτε στην ιστοσελίδα του μαθήματος](#) το αρχείο Spectroscopy Notes που διατίθεται τόσο στην Ελληνική όσο και στην Αγγλική γλώσσα.

Το βασικό ερώτημα θα ήταν «κατά πόσο το οπτικό φράγμα ανάκλασης των 1600 χαραγών ανά mm μαζί με φακούς ευθυγράμμισης και εστίασης, με  $f=170$  mm» επαρκεί για τη μελέτη του φαινομένου της λεπτής υφής του Νατρίου.

### Pre Lab Question

Ξεκινώντας από τον τύπο του φράγματος, βρείτε πόση είναι η απαιτούμενη ακρίβεια στη μέτρηση γωνιών με το γωνιόμετρο:

$$d(\sin\theta_{\text{προς}} + \sin\theta_{\text{περιθλ.,m}}) = m\lambda \quad (1)$$

Βάζοντας,  $d=1/N$  όπου  $N$  ο αριθμός χαραγών ανά mm, και  $m=1$ , και διαφορίζοντας τη σχέση (1), κρατώντας το  $\theta_{\text{προς}}$  Σταθερό, αφού το καθορίζουμε εμείς, μέσω της πολύ μικρής σχισμής εισόδου (σε προσέγγιση πρώτης τάξης), παίρνουμε:

$$\cos\theta_{\text{περιθλ.,m}} \Delta\theta_{\text{περιθλ.,m}} = m\lambda \Delta\lambda \quad (2)$$

Βάζοντας  $\Delta\theta_{\text{περιθλ.,m}} = 0.5^\circ$ , όση δίνει ο κατασκευαστής του γωνιομέτρου για την ακρίβεια μέτρησης της γωνίας, μπορούμε να προσδιορίσουμε το  $\Delta\lambda$ , δηλαδή την ακρίβεια μέτρησης, αφού βέβαια με εφαρμογή της (1), για δοσμένο  $\theta_{\text{προς}}$ , βρούμε το  $\cos\theta_{\text{περιθλ.,m}}$

### ΑΣΚΗΣΗ 4.1 Electron spin resonance



# Προσδιορισμός του παράγοντα Lande του ηλεκτρονικού spin με τη μέθοδο ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού

(Επεξεργασία άσκησης από φοιτήτρια ΣΕΜΦΕ Μαρία Παπαδοπούλου)

Στοιχεία Θεωρίας- Σκοπός πειραματικής άσκησης

Η μαγνητική ροπή ενός ηλεκτρονίου λόγω της τροχιακής στροφορμής του εκφράζεται από τη σχέση:

$$\mu_L = -g_L \mu_B L$$

όπου  $g_L$  είναι ο παράγοντας Lande ο οποίος εκφράζει το λόγο της μαγνητικής ροπής προς τη στροφορμή σε μαγνητόνες Bohr.

Αντίστοιχα η μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου λόγω του spin του είναι:

$$\mu_s = -g_s \mu_B S$$

όπου σε αυτή την περίπτωση του spin ο παράγοντας Lande είναι ίσος με  $g_s = 2.00232$ .

Για τη μετάβαση μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών  $E_{-1/2}$  και  $E_{+1/2}$  του ηλεκτρονίου απαιτείται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ενέργειας  $\Delta E = h\nu = g_s \mu_B B_0$  η οποία απορροφάται από το ηλεκτρόνιο. Αυτή είναι και η βασική συνθήκη συντονισμού στη φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) όπου μελετάται η απόκριση ενός παραμαγνητικού συστήματος, που βρίσκεται υπό την επίδραση H/M ακτινοβολίας σταθερής συχνότητας, στη μεταβολή του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Το πεδίο συντονισμού  $B_r$  συσχετίζεται με τον παράγοντα  $g_s$  και τη συχνότητα  $\nu$  της H/M ακτινοβολίας σύμφωνα με τη σχέση

$$g = \frac{0.0714484 * \nu(GHz)}{B_r(T)}$$

Σκοπός της άσκησης είναι ο πειραματικός προσδιορισμός του παράγοντα Lande του spin ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου στην οργανική ένωση DPPH με τη μέθοδο του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού.

## Μεθοδολογία

Το οργανικό άλας DPPH το οποίο θα χρησιμοποιήσουμε για τη μέτρηση του παράγοντα Lande διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και δίνει μια έντονη γραμμή συντονισμού με  $g_s = 2.0036$  προσεγγίζοντας σημαντικά την τιμή  $g_s$  του ελεύθερου ηλεκτρονίου. Το ομογενές μαγνητικό πεδίο  $B_0$  που απαιτείται στο μαγνητικό συντονισμό παράγεται από ένα ζεύγος πηνίων Helmholtz τοποθετημένων εκατέρωθεν του δείγματος και δίνεται από τη σχέση



$$B_0 = 0.7155\mu_0 \frac{\omega I}{r} \quad [1]$$

όπου  $\omega$  είναι ο αριθμός των σπειρών,  $r$  η ακτίνα κάθε πηνίου και  $\mu_0$  η μαγνητική διαπερατότητα του κενού. Η άσκηση μαγνητικού συντονισμού στηρίζεται στη μεταβολή της εμπέδησης ενός κυκλώματος RLC στο πηνίο του οποίου είναι τοποθετημένο το δείγμα. Το εναλλασσόμενο ρεύμα υψηλής συχνότητας που διαρρέει το πηνίο δημιουργεί εναλλασσόμενο πεδίο  $B_1(t)$  κάθετα στο μαγνητικό πεδίο  $B_0$ . Όταν επιτυγχάνεται συντονισμός κατά τη σάρωση του μαγνητικού πεδίου ( $B_0=B_r$ ) το δείγμα απορροφά ενέργεια μεταβάλλοντας την αυτεπαγωγή  $L$  του πηνίου. Ο προσδιορισμός του πεδίου  $B_r$  γίνεται μέσω ενός παλμογράφου.

## Επεξεργασία μετρήσεων

Με τη βοήθεια του ψηφιακού αμπερομέτρου καταγράψαμε ρεύμα συντονισμού ίσο με  $I_r = 1.23A$

Για το μαγνητικό πεδίο  $B_0$  πήραμε δύο μετρήσεις:  $4.84mT$  και  $-5.21mT$  οπότε για την τιμή του  $B_0$  θα πάρουμε το μέσο όρο  $B_0 = \frac{4.84 + |-5.21|}{2} = 5.03mT$

Για την τιμή της έντασης συντονισμού που προσδιορίσαμε πειραματικά θα υπολογίσουμε την τιμή του μαγνητικού πεδίου συντονισμού  $B_r$  χρησιμοποιώντας τη σχέση [1]

$$B_r = 0.7155\mu_0 \frac{\omega I_r}{r} = 0.7155 * 1.256 \times 10^{-6} \frac{250 * 1.23}{0.054} = 5.12mT$$

Υπολογισμός παράγοντα Lande:

$$g = \frac{0.0714484 * \nu(GHz)}{B_r(T)} = \frac{0.0714484 * 0.146}{5.12 \cdot 10^{-3}} = 2.037$$

Η θεωρητική τιμή του παράγοντα Lande είναι  $g = 2.00232$

Η διαφορά της πειραματικής από τη θεωρητική τιμή ίσως οφείλεται σε σφάλμα της μέτρησης του ρεύματος συντονισμού και επομένως σφάλμα στον υπολογισμό του  $B_r$ .

Υπολογισμός μαγνητικού πεδίου συντονισμού  $B_r$  για διάφορες συχνότητες H/M ακτινοβολίας:

$$B_r = \frac{0.0714484 * \nu}{g}$$

- $\nu = 3.5GHz \rightarrow B_r = 0.12T$
- $\nu = 9.4GHz \rightarrow B_r = 0.34T$
- $\nu = 20GHz \rightarrow B_r = 0.71T$
- $\nu = 35GHz \rightarrow B_r = 1.25T$

**Βιβλιογραφική Αναφορά**

**Edward Purcell, Ηλεκτρισμός και Μαγνητισμός, ΣΕΙΡΑ ΦΥΣΙΚΗΣ BERKELEY, τομος II, Δευτερη Αγγλικη Εκδοση, σελ. 461-463**

(Η ασκηση αυτή θα προτεινόταν υπό προϋποθέσεις ως 5<sup>η</sup> Ασκηση.)

### ΑΣΚΗΣΗ ΑΤ3 ΝΟΜΟΣ MOSELEY με τη μέθοδο των χαρακτηριστικών ακτίνων ακτίνων X από ραδιενεργούς πυρήνες

Α εκπομπή χαρακτηριστικής ακτίνας X από άτομο, απαιτεί την απομάκρυνση ηλεκτρονίου από δεδομένο φλοιό. Με την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου, δημιουργείται μία διεγερμένη κατάσταση στο άτομο, που όπως είναι γνωστό χαρακτηρίζεται από τη μέση διάρκεια ζωής της, και μάλιστα αποτελεί ένα παράδειγμα εφαρμογής της αρχής αβεβαιότητας του Heisenberg:

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar$$

Το  $\Delta E$  είναι το φυσικό εύρος μίας ενεργειακής κατάστασης, η καλύτερα σχετίζεται με το εύρος τόσο της αρχικής όσο και της τελικής κατάστασης, ενώ  $\Delta t$  είναι η μέση διάρκεια ζωής της διεγερμένης στάθμης. Το  $\Delta E$  μπορεί να μετρηθεί μόνο εφόσον γνωρίζουμε την ενεργειακή διακριτική ικανότητα της πειραματικής μας διάταξης. Συχνά, αυτή η ενεργειακή διακριτική ικανότητα δεν είναι και τόσο ικανοποιητική, οπότε προκύπτει δυσκολία στον προσδιορισμό του εύρους της φασματικής γραμμής.

Στο πείραμα αυτό, έχουμε εκπομπή μίας χαρακτηριστικής ακτίνας X, από τον υποφλοιό  $L_3$ , της λεγόμενης  $K_{\alpha_1}$  ακτινοβολίας. Ο Moseley, το 1914 παρατήρησε προοδευτική αύξηση των ενεργειών E των χαρακτηριστικών ακτίνων X, όσο μεγαλώνει ο ατομικός αριθμός Z, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\sqrt{E} = C(Z - \sigma)$$

όπου η σταθερά C είναι κοινή για την ίδια χαρακτηριστική ακτίνα όλων των στοιχείων, ενώ  $\sigma$  είναι η σταθερά θωράκισης.

Ειδικότερα, για τις  $K_{\alpha_1}$  βρέθηκε ότι

$$E = C(Z - 1)^2, \quad C = 0.0102 \text{ keV}$$

Η άσκηση αυτή μας περιγράφει την παραγωγή ακτίνων  $K_{\alpha_1}$  μέσω φαινομένου διάσπασης ραδιενεργών πυρήνων.

Η καταγραφή των δεδομένων που χρειάζονται για τη μέτρηση των ενεργειών γίνεται μέσω συσκευών που περιλαμβάνουν σπινθηριστές και φωτοπολλαπλασιαστές.

## ΑΣΚΗΣΗ ΑΤ5.1 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ

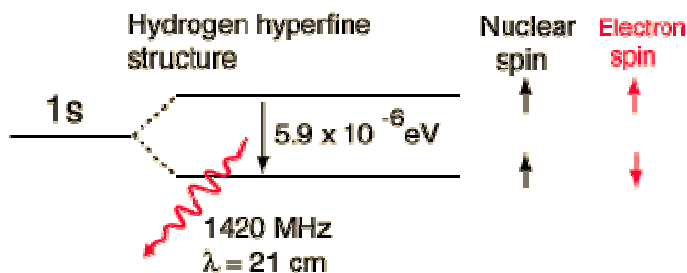
Η άσκηση αυτή είναι υπό διαμόρφωση. Στην παρούσα φάση, περιλαμβάνει φασματόμετρο εστιακής απόστασης 1 m. **Προτείνεται σαν 5<sup>η</sup> άσκηση.**

### Υπέρλεπτη υφή στο υδρογόνο –γραμμή 21 cm

Η γραμμή των 21 cm είναι μία από τις διάσημες σταθερές στη φύση, την οποία θα επιχειρήσουμε, σε αδρές γραμμές, να περιγράψουμε παρακάτω. Οφείλεται στην αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής των ηλεκτρονίων με εκείνη του πυρήνα του ατόμου του υδρογόνου. Προτού μπούμε σε λεπτομέρειες, ας δούμε γιατί παρουσιάζει ενδιαφέρον αυτή η γραμμή: Το υδρογόνο είναι, όπως είναι γνωστό, το πλέον άφθονο στοιχείο στο σύμπαν. Μας ενδιαφέρει η κατανομή του σε αυτό, καθώς και η δυναμική του. Η γραμμή των 21 cm, που στην πραγματικότητα είναι μία ποσότητα με πολλά ακόμη σημαντικά ψηφία, μας επιτρέπει, μέσω του φαινομένου Doppler, να καταγράψουμε τις ταχύτητες κίνησης των διαφόρων τμημάτων γαλαξιών και γενικότερα αστρικών συσσωματωμάτων.

Η απεικόνιση του υδρογόνου στο διάστημα, μέσω της γραμμής των 21 cm (1420 MHz) έχει το πλεονέκτημα του ότι αυτή η γραμμή διαπερνάει εύκολα τα νέφη σκόνης, και μας δίνει καλύτερη εικόνα από εκείνη των άστρων στην ορατή ακτινοβολία η οποία δεν μπορεί να διαπερνά τη σκόνη.

Η ακτινοβολία 1420 MHz οφείλεται σε μετάβαση μεταξύ δύο σταθμών του υδρογόνου στην θεμελιώδη 1s η οποία ελαφρώς διασπάται σε δύο υποστάθμες λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ του ηλεκτρονίου σπιν και πυρηνικού σπιν. Η διάσταση αυτή είναι γνωστή ως *υπέρλεπτη υφή*. Λόγω των κβαντικών ιδιοτήτων της ακτινοβολίας, το υδρογόνο στην χαμηλότερη από τις δύο καταστάσεις μπορεί να απορροφήσει κβάντο 1420 MHz, και η παρατήρηση της ακτινοβολίας των 1420 MHz υπό την μορφή εκπομπής συνεπάγεται το ότι προηγουμένα έχει γίνει διέγερση στην ανώτερης ενέργειας κατάσταση.

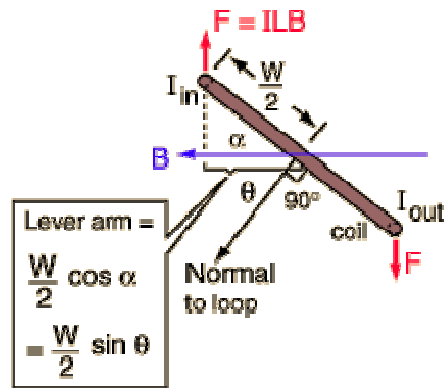


Ο διαχωρισμός της θεμελιώδους κατάστασης 1s του υδρογόνου είναι εξαιρετικά μικρός συγκρινόμενος με την ενέργεια θεμελιώδους κατάστασης, -13.6 eV, κατά ένα παράγοντα της τάξης των 500 000. Οι δύο καταστάσεις, στις οποίες διασπάται η στάθμη 1s προκύπτουν από το γεγονός πως τα σπιν τόσο του ηλεκτρονίου όσο και του πρωτονίου είναι  $\frac{1}{2}$ , και υπάρχουν, λόγω της κβάντωσης, δύο επιτρεπόμενες καταστάσεις, με σπιν παράλληλα, και σπιν αντιπαράλληλα. Η κατάσταση με σπιν παράλληλα έχει ελαφρώς υψηλότερη ενέργεια από εκείνη με σπιν αντιπαράλληλα.

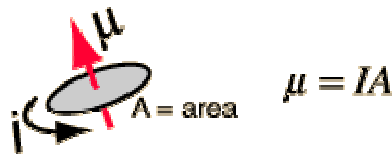
Ας δούμε, κλασικά, την μαγνητική ροπή:

Από την έκφραση για τη ροπή σε ένα βρόχο ρεύματος,

$$\tau = BILW \sin \theta$$



τα χαρακτηριστικά του βρόχου συνοψίζονται ως προς την μαγνητική του ροπή από το σχήμα:



Όπως γνωρίζουμε από τον ηλεκτρο-μαγνητισμό, η μαγνητική ροπή μπορεί να θεωρηθεί ως διανυσματική ποσότητα με κατεύθυνση, κάθετη προς το βρόχο, που η φορά καθορίζεται από τον κανόνα δεξιόστροφου κοχλίας, και το μέτρο της είναι:

$$\tau = \mu \times B$$

Η δυναμική ενέργεια που σχετίζεται με τη μαγνητική ροπή είναι:

$$U(\theta) = -\mu \cdot B$$

Αποδεικνύεται με την εφαρμογή των τελεστών του Pauli, και την θεωρία διαταραχών στην κванτομηχανική, πως ο τελεστής που αντιστοιχεί στην ως άνω έκφραση δίνει δύο ιδιοτιμές που διαφέρουν κατά μια τιμή της τάξης των  $10^{-6}$  eV!! Και όχι μόνο αυτό, αλλά ότι είναι δυνατόν να γίνει μία μετάβαση μεταξύ αυτών των 2 σταθμών. Αυτή είναι που μας δίνει την εκπομπή της γραμμής 21 cm.

Η παρατήρηση της γραμμής των 21cm line στο υδρογόνο σηματοδότησε την έναρξη της ραδιοαστρονομίας φασματικών γραμμών. Παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1951 από τους Harold Ewen και Edward M. Purcell στο, και στη συνέχεια παρατηρήθηκε από ερευνητές στην Ολλανδία και Αυστρία. Η πρόβλεψη ότι η γραμμή των 21 cm θα μπορούσε να παρατηρηθεί σε εκπομπή κβάντου έγινε το 1944 από τον Ολλανδό αστρονόμο H. C. van de Hulst. Δείτε λεπτομέρειες για τη σπουδαιότητα του φαινομένου στην αναφορά [21 cm]

[21 cm] <http://mit.edu/qichaohu/Public/8.13%20JLab%20Work/Experiment%231-21%20cm/21cmpresentation.pdf>

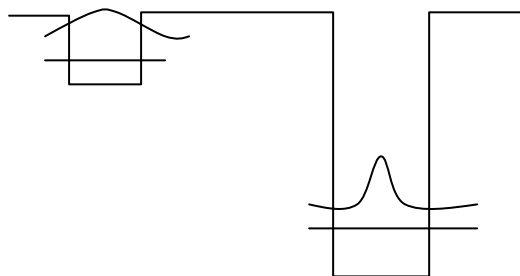
## Undergraduate Projects on Atomic and Molecular Physics

1. Raman scattering by atmospheric constituents
2. Atmospheric fluorescence theory and applications
3. Time dependent perturbation theory and applications in atomic, molecular and nuclear physics phenomena
4. Quantum treatment of isotopic shift effects in atoms .
5. Lamb shift and QED discovery
6. Optical Parametric Oscillator
7. Hanbury Brown and Twiss Experiment. Its importance and possibility to be observed in a laboratory test.
8. Molecular absorption spectra by water vapour and other molecular atmospheric constituents.
9. HITRAN Code
10. Experimental and phenomenological study of Fraunhofer lines.
11. Study of oxygen emission lines as components of the night sky background
12. Echelle gratings and their role in the analytical chemistry as well as in the space exploration
13. Laser theory based on quantum theory
14. Hyperfine structure of atoms and molecules
15. Nuclear Magnetic Resonance
16. Use of High resolution spectroscopy in Atomic and Molecular Physics
17. Applications of fluorescence phenomena in the research and technology of commercial lamps
18. X-ray fluorescence
19. The ITER projects and its atomic and molecular physics aspects.
20. Light pollution and relevance to atomic and molecular physics phenomena
21. Electron beam ionization and excitation of atoms or molecules
22. Photoionization of atoms or molecules
23. Development of environmentally friendly lamps
24. Rotational, Vibrational , ro-vibrational and electronically excited molecular spectra.

## Lecture 26 /6/07 Δεν έγινε λόγω καύσιμα

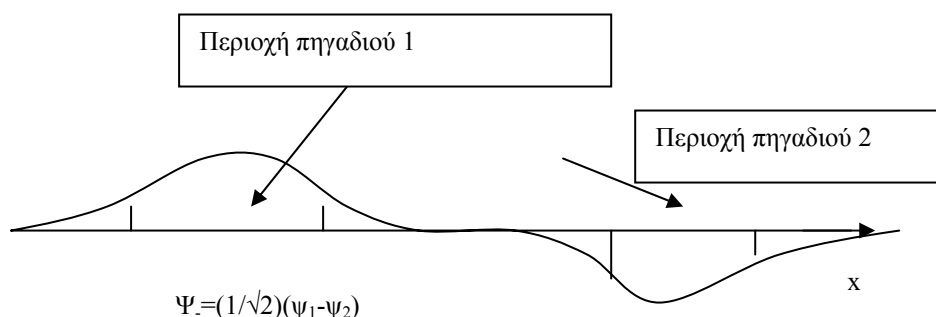
## Lecture 28 /6/07

### Το ασύμμετρο διπλό πηγάδι δυναμικού



Εχουμε λοιπόν δύο ανισόβαθα πηγάδια δυναμικού που αντιπροσωπεύει ετεροατομικά μόρια, π.χ. HCl. Πέρα από τη θεμελιώδη κατάσταση του διπλού πηγαδιού, μας ενδιαφέρει να γνωρίζουμε και την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του, , διότι η απόστασή της από τη θεμελιώδη μας καθορίζει και το βαθμό ευστάθειας του μορίου.

Θυμηθείτε πως η δεύτερη αρμονική μιάς πακτωμένης χορδής έχει ένα κόμβο στο μέσον. Έτσι, δεν μας εκπλήσσει πως η πρώτη διεγερμένη κατάσταση στασίμου κύματος σε ένα μόριο έχει ένα κόμβο.



Με τον ως ανω γραμμικό συνδυασμό των κυματοσυναρτήσεων έχουμε τοπικά τις τοπικές λύσεις  $\psi_1$  ή  $\psi_2$ , ενώ έχουμε την απαιτούμενη συμμετρία που δίνει ένα κόμβο.

### Κβαντομηχανική εξήγηση του σθένους και της κατευθυντικότητας των χημικών δεσμών

Από τα προηγούμενα θα μπορούμε να πούμε πως το σθένος εξηγείται με τη βοήθεια της Κβαντομηχανικής:

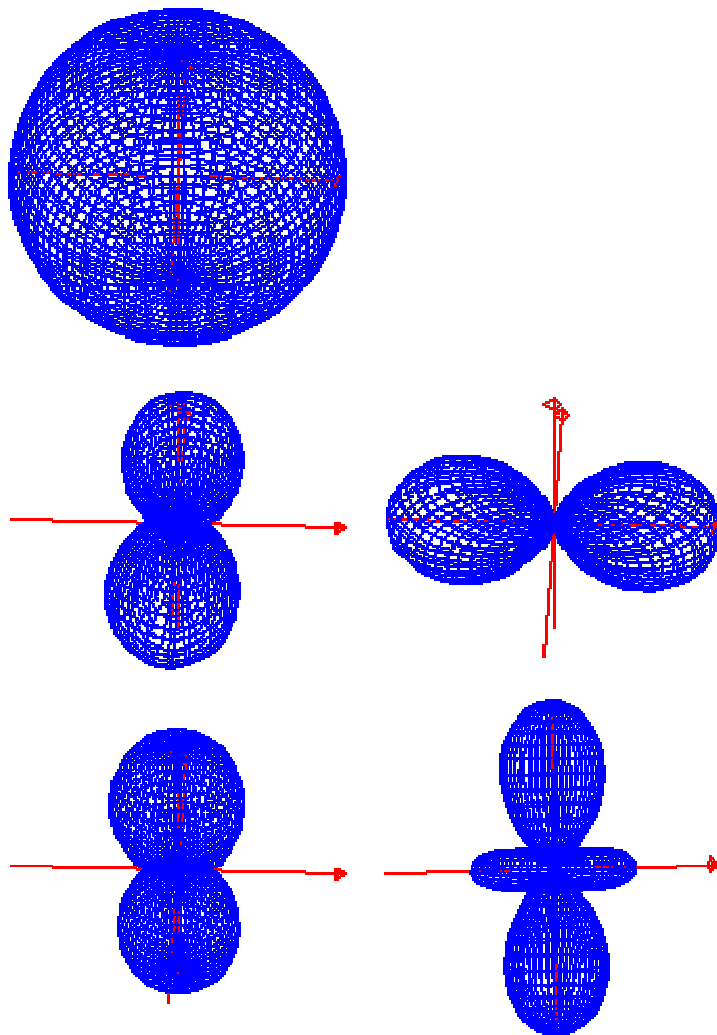
Το σθένος καθορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα- τη στοιβάδα σθένους, όπως αποκαλείται.- αφού αυτός ο αριθμός καθορίζει το πόσα ηλεκτρόνια μπορεί να δεχθεί ή να δώσει το άτομο, κατά την χημική του **σύμπραξη** με άλλα άτομα. Π.χ., το λίθιο έχει σθένος ένα αφού μπορεί να συμπράξει με ένα ηλεκτρόνιο σε χημικό δεσμό. Το οξυγόνο, με έξι ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα, έχει σθένος δύο (δύο κενές θέσεις). Το Ne έχει σθένος μηδέν αφού έχει συμπληρωμένη στοιβάδα. Επειδή το υδρογόνο έχει σθένος ένα, μπορούμε να προβλέψουμε την ύπαρξη ενώσεων όπως, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, κλπ.

Επανάληψη: **Ατομικά Τροχιακά**

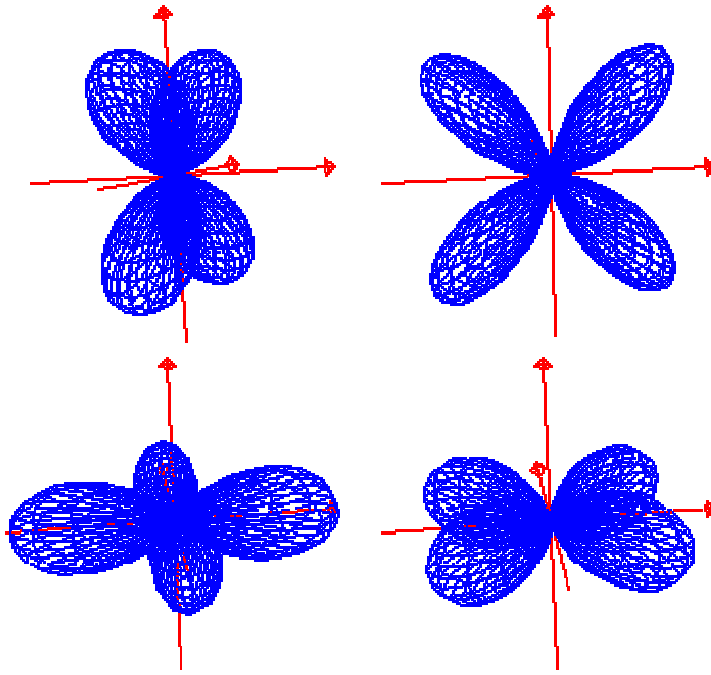
Το γινόμενο των ακτινικών κυματοσυναρτήσεων με τις σφαιρικές αρμονικές δίνουν τα *ατομικά τροχιακά* για το υδρογόνο.

Οι **γωνιακές κυματοσυναρτήσεις** (ονομάζονται και **σφαιρικές αρμονικές**) εξαρτώνται από τις γωνίες  $\varphi$  και  $\theta$  καθώς και από τους  $l$  και  $m$  κβαντικούς αριθμούς. Η φυσική σημασία των γωνιακών συναρτήσεων είναι ότι ορίζουν το σχήμα του τροχιακού στο χώρο.

Τα τρισδιάστατο γράφημα τους σε πολικές συντεταγμένες φαίνονται παρακάτω (ίδτε ιστοσελίδα: <http://tccc.iesl.forth.gr/education/CompChem/orbitals.htm>)





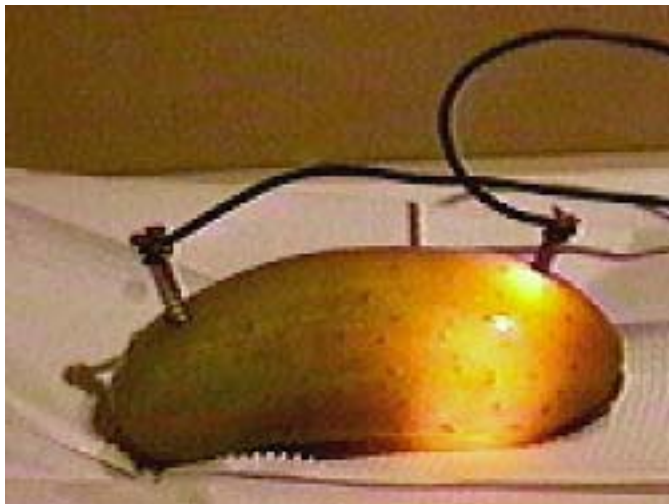


Βρείτε τους συμβολισμούς των άλλων τροχιακών πλην του πρώτου που είναι τροχιακό s.

**Κατευθυντικότητα των δεσμών**

**The line at 589.0 has twice the intensity of the line at 589.6 nm.!!!**

**Φως από ηλεκτρικό τουρσί!!!**



Το τουρσί έχει ιόντα Νατρίου και χλωρίου λόγω του αλατιού (NaCl) και έτσι αν εφαρμόσουμε διαφορά δυναμικού εκπέμπεται φως νατρίου!!!

(ιδετε αναφορά <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/sodium.html#c3>)

Προειδοποίηση! Warning! The electric pickle is a serious shock hazard!

## Αλληλεπίδραση ΗΜ πεδίου με φορτισμένα σωματίδια

Η Χαμιλτονιανή γράφεται:

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi$$

εφόσον το σωματίδιο δεν έχει σπιν. Αν έχουμε υδρογονοειδές άτομο, η αλληλεπίδραση του ΗΜ πεδίου με τον πυρήνα μπορεί να αμεληθεί σε πρώτη προσέγγιση. Έτσι,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \left[ \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + eA)^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right] \psi(r, t)$$

όπου  $\vec{p} = -i\hbar\nabla$

Τώρα όμως, από την διανυσματική ταυτότητα:

$$\nabla \cdot (\vec{A}\psi) = \vec{A} \cdot (\nabla\psi) + (\nabla \cdot \vec{A})\psi = \vec{A} \cdot (\nabla\psi) + \vec{A} \cdot (\nabla\psi)$$

**Αρα, οι τελεστές  $\nabla$  και  $\vec{A}$  αντιμετατίθενται:**

Αρα, η Εξίσωση Schrod. Γράφεται:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 \right] \psi(r, t)$$

Κατά προσέγγιση, όμως ο όρος που περιέχει το  $\vec{A}^2$  είναι πολύ μικρότερος των άλλων όρων, και συνεπώς θα έχουμε τον εναπομείνοντα γραμμικό όρο ως προς  $\vec{A}$  ως διαταραχή:

$$H' = -\frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \quad (1)$$

Το φαινόμενο αυτό, δηλαδή την μεθοδολογία την έχουμε δει ήδη στο φαινόμενο Zeeman.

Μπορεί να δειχθεί πως η διαταραχή μπορεί να οδηγήσει σε εξίσωση Schrodinger:

$$(\vec{p}^2 / 2\mu) - (q / 2\mu c)\vec{B} \cdot \vec{L} + V(r)\psi(r) = E\psi(r)$$

Αν τώρα διαλέξουμε τον άξονα των z ώστε να είναι παράλληλος προς το μαγνητικό πεδίο, τότε η μαγνητική διαταραχή περιέχει τον τελεστή  $L_z$ . Όμως, ο τελεστής αυτός αντιμετατίθεται με τον τελεστή  $L$ , και έτσι θα υπάρχει ένα πλήρες σύνολο κοινών ιδιοσυναρτήσεων:

$$\Phi = \text{σταθ.} \times \exp(im\phi)$$

Προφανώς, οι ιδιοτιμές της ενέργειας,  $E_m$  μεταβάλλονται μέσα στο μαγνητικό πεδίο:

$$E_m = E - (q / 2\mu c)Bm\hbar, \quad (2)$$

όπου m ακέραιος μικρότερος ή ίσος του l.

*Τα παραπάνω αποτελούν μια απλοϊκή προσέγγιση στο Φαινόμενο Zeeman.*

## ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ZEEMAN – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ

Για την παρατήρηση του φαινομένου Zeeman, αξίζει τον κόπο να είμαστε πιο γενναιόδωροι στον χρόνο που θα διαθέσουμε:

Δεν αποτελεί άμμεση απόδειξη της κβάντωσης των ενεργειακών καταστάσεων διότι δεν δίνει άμμεση μέτρηση των ενεργειών των διαφόρων καταστάσεων. Ωστόσο, το φαινόμενο είναι απόλυτα συμβατό με την κβάντωση των ενεργειακών καταστάσεων και της άρσης του εκφυλισμού όταν το ασκούμενο σε ένα ηλεκτρόνιο πεδίο δεν είναι κεντρικό.

### Πόσο ακρίβεια χρειαζόμαστε;

Από την εξίσωση (2) βλέπουμε πως η ενέργειες που πρέπει να διαχωρίσουμε είναι της τάξης ( $\Delta m = 1$ ):

$$(q / 2\mu c)B\hbar$$

που δίνει μικρό κλάσμα του 1eV, ενώ η διαφορά κυματικών αριθμών (k αναλογο του 1/λ) πλησιάζει το  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  για τιμές πεδίου κοντά στα 500-1000 Γκάους.

Ένα φασματοόμετρο τύπου Fabry-Perot, με ελεύθερη φασματική περιοχή ίση με:

$$\text{FSR} = 1 / 2d, \text{ όπου } d = 20 \text{ mm, δίνει:}$$

$$\text{FSR} = 1 / (2 \times 2 \text{ cm}) = 1/4 \text{ cm}^{-1}, \text{ ενώ η διακριτική του ικανότητα προκύπτει από τον παρακάτω συνδυασμό:}$$

$$\Delta k = \text{FSR} / \text{Finesse} \quad (3)$$

Τυπικές Finesse (F) μπορεί να είναι της τάξης του 15-20. Σε μερικές περιπτώσεις το F μπορεί να πάρει και τιμές κοντά στο 50-60 αλλά δεν μας χρειάζονται ιδιαίτερα:

### Από τη σχέση (3) προκύπτει:

$\Delta k = 1/4 \text{ cm}^{-1} / F = 1/80 \text{ cm}^{-1}$ , αν  $F=20$ . Αρα, ένα φασματοόμετρο του είδους αυτού υπερεπαρκεί για την παρατήρηση και μέτρηση των γραμμών που οφείλονται στο φαινόμενο Zeeman.

## Θεωρία Hartree –Fock - Μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου

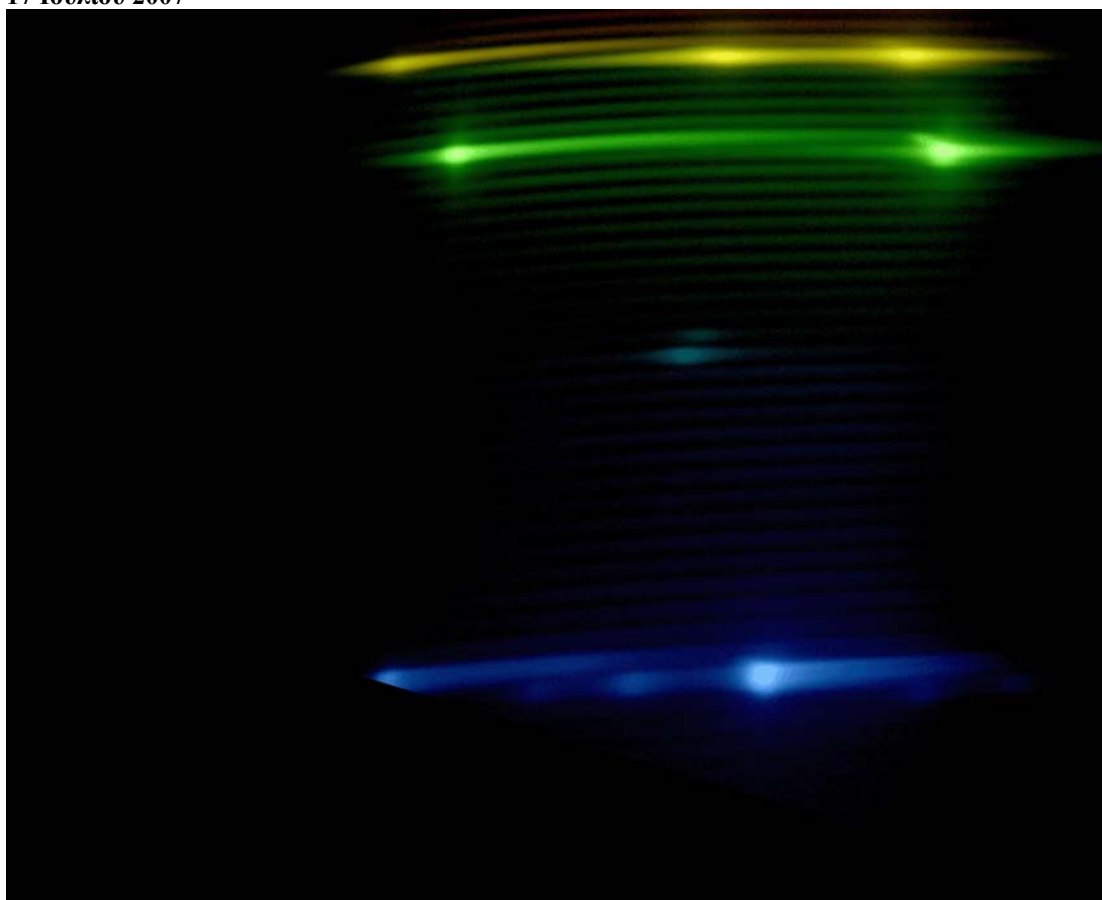
Για να έχουμε πλήρη κατανόηση της θεωρίας **Hartree –Fock** απαιτείται ίσως μελέτη αρκετών εβδομάδων. Θα περιοριστούμε έτσι στα βασικά σημεία της.

**Η θεωρία HF είναι μία προσεγγιστική θεωρία.** Υποθέτει πως σε ένα πολυηλεκτρονικό άτομο, ένα ηλεκτρόνιο αισθάνεται μόνο τη μέση άπωση *Coulomb* όλων των άλλων ηλεκτρονίων που ανήκουν στο ίδιο άτομο.

11 Ιουλίου 2007

Έγινε συνέχιση παρουσίασης της μοριακής δομής. Εξηγήθηκε η τάξη μεγέθους των αποστάσεων των μοριακών περιστροφών. Και έγινε μία εκτίμηση των απαιτήσεων ενός φασματοσκοπικού οργάνου για την μέτρηση των

17 Ιουλίου 2007



17 Ιουλίου 2007

Μεταβάσεις (αρχείο L7.pdf)

Frack Condon Principle:

Ας θεωρήσουμε μεταβάσεις σε διατομικά μόρια:

Το φωτόνιο πρέπει να μεταβάλλει την στροφορμή του μορίου κατά  $\pm \hbar$ . Τούτο σημαίνει ότι αν βρούμε μία ορισμένη ολική στροφορμή για ορισμένη ηλεκτρονική διευθέτηση, αυτή θα πρέπει να μεταβληθεί με την απορρόφηση ενός φωτονίου.

### Υπενθύμιση

Ενας πιο σημαντικός κανόνας είναι ότι η απορρόφηση ή εκπομπή φωτονίου δεν μπορεί να μεταβάλλει το σπίν μιάς ηλεκτρονιακής κατάστασης. Τούτο σημαίνει πως θα πρέπει να παρατηρούμε μόνο μεταβάσεις:  
singlet→singlet και triplet→triplet

Μπορεί να δούμε μεταβάσεις singlet→triplet αν υπάρχει σύζευξη **spin-orbit**, αλλά τούτο είναι μία ασθενική και αργή διαδικασία. Λαβαίνει χώρα σε εκπομπή φωτονίων σε φαινόμενα φωσφορισμού (phosphorescence).

### Χρονοεξαρτώμενες διαταραχές

Στην περίπτωση αυτή, θεωρούμε ένα δυναμικό, ως διαταραχή, που εξαρτάται από το χρόνο: Για την μελέτη του πεδίου ακτινοβολίας και της αλληλεπίδρασης του με ηλεκτρόνια, είναι χρήσιμη η θεωρία των χρονοεξαρτώμενων διαταραχών. Η κβαντομηχανική συμπεριφορά όπως ξέρουμε διέπεται από την εξίσωση:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (1)$$

H είναι η συνολική Χαμιλτονιανή και αποτελείται από ένα σύνολο συνιστωσών. Δύο από αυτές είναι εκείνη της ακτινοβολίας,  $H_{\text{rad}}$ , και των ηλεκτρονίων,  $H_{\text{el}}$ . Στην πραγματικότητα, στη Χαμιλτονιανή πρέπει να συμπεριληφθεί και ένας όρος που αφορά την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια,  $H_{\text{int}}$  (ίδετε, Παρ. 13, Heitler). Έτσι, στην εξίσωση (1), η Χαμιλτονιανή γίνεται:

$$H = H_{\text{rad}} + H_{\text{el}} + H_{\text{int}}$$

Μία ακριβής συζήτηση του φαινομένου απαιτεί την εφαρμογή της κβάντωσης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου αλλά στην ακολουθούσα συζήτηση, θα την παραλήψουμε.

Υπό την επίδραση μιάς διαταραχής, η κατάσταση του συστήματος μπορεί να περιγραφεί ως:

$$\Psi(t) = \sum b_n(t) \Psi_n \quad (2)$$

όπου το  $|b_n(t)|^2$  θα είναι η πιθανότητα για το σύστημα να βρίσκεται στην αδιατάρακτη κατάσταση  $n$  στη χρονική στιγμή  $t$ . Όταν εισάγουμε τούτο στην (1) της Παρ. 14 του Heitler,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = H\Psi' \quad H'_{\text{int}} = e^{iH_0 t/\hbar} H_{\text{int}} e^{-iH_0 t/\hbar} \quad *1*$$

πολλαπλασιάσουμε με  $\Psi_n^*$  και ολοκληρώσουμε, θα πάρουμε:

$$i\hbar \dot{b}_n(t) = \sum_n H'_{\text{int},n|m} b_m(t)$$

όπου το  $H_{\dots}$  είναι το στοιχείο πίνακα του  $H'_{\text{int}}$  για μετάβαση από  $m$  σε  $n$ .

Επειδή ο  $H_0$  είναι διαγώνιος, έπεται από την (1)

$$i\hbar \dot{b}_n(t) = \sum_m H_{n|m} e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} b_m(t)$$

Ολοκληρώνοντας, έχουμε

$$b_n(t) = H_{n|0} \frac{e^{i(E_n - E_0)t/\hbar} - 1}{E_0 - E_n} \quad (6)$$

**Η πιθανότητα προκύπτει παίρνοντας το  $|b_n(t)|^2$  και έτσι προκύπτει η Εξ. (7)**

Δεν θα ενδιαφερθούμε για χρόνους που είναι πολύ βραχείς, της τάξης μιάς περιόδου  $\hbar/E_n$ . Παρόλα αυτά, ο χρόνος θα είναι μικρός σε σύγκριση με τον χρόνο ζωής της στάθμης  $E_0$ . Έτσι, το  $b_0$  δεν μεταβάλλεται πολύ. Έτσι, μπορούμε να βάλουμε  $t \rightarrow \infty$

**Στην Εξ. (7)**

:

$$\frac{1}{t} |b_n(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{n|0}|^2 \delta(E_n - E_0)$$

## ΕΦΑΡΜΟΓΗ

### 2.3 Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός (EPR)

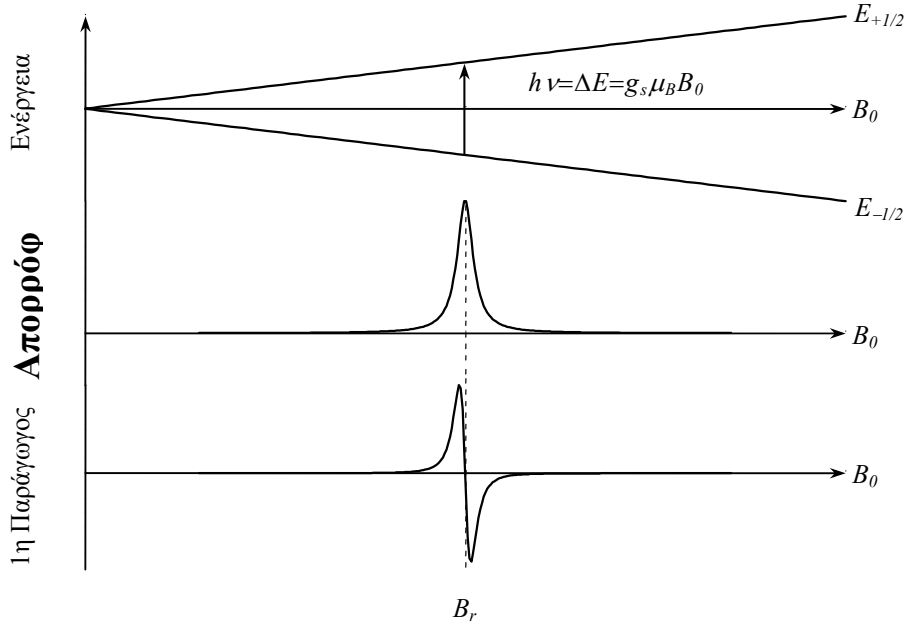
Η μετάβαση μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών  $E_{-1/2}$  και  $E_{+1/2}$  του ηλεκτρονίου πραγματοποιείται με την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής (H/M) ακτινοβολίας ενέργειας

$$\Delta E = h\nu = g_S \mu_B B_0, \quad (6)$$

η οποία αποτελεί τη βασική συνθήκη συντονισμού στη φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR). Λόγω της μεγαλύτερης τεχνικής ευκολίας στη σάρωση του μαγνητικού πεδίου από την αντίστοιχη μεταβολή της συχνότητας, έχει καθιερωθεί στη φασματοσκοπία EPR, τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά, να μελετάται η απόκριση ενός παραμαγνητικού συστήματος, που βρίσκεται υπό την επίδραση H/M ακτινοβολίας σταθερής συχνότητας, στη μεταβολή του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Στο σχήμα 2 παρουσιάζεται η μετάβαση EPR μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών  $E_{-1/2}$  και  $E_{+1/2}$ , καθώς και η γραμμή συντονισμού που συνήθως καταγράφεται ως η πρώτη παράγωγος της συνάρτησης απορρόφησης προς το μαγνητικό πεδίο, η οποία δίνει τη δυνατότητα μεγαλύτερης ακρίβειας στη μέτρηση του πεδίου συντονισμού  $B_r$ .

Το πεδίο συντονισμού  $B_r$  συσχετίζεται με τον παράγοντα  $g$  και τη συχνότητα  $\nu$  της H/M ακτινοβολίας με τη σχέση (6) από την οποία προκύπτει η αριθμητική σχέση συντονισμού που χρησιμοποιείται πρακτικά στη φασματοσκοπία EPR,

$$g = \frac{0.0714484 \times \nu(\text{GHz})}{B_r(\text{T})}. \quad (7)$$



**Σχήμα 2.** Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός σε σύστημα  $s=1/2$ . Παρουσιάζονται διαδοχικά οι ενεργειακές στάθμες  $E_{-1/2}$  και  $E_{+1/2}$  σαν συνάρτηση του πεδίου  $B_0$ , η απορρόφηση Η/Μ ακτινοβολίας σταθερής συχνότητας  $\nu$  σε πεδίο συντονισμού  $B_r$  και η πρώτη παράγωγος ως προς το μαγνητικό πεδίο.

Στην περίπτωση ελεύθερου ηλεκτρονίου  $g_s=2.00232$  και Η/Μ ακτινοβολίας συχνότητας  $\nu=9.40$  GHz, η οποία βρίσκεται στην περιοχή μικροκυμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη φασματοσκοπία EPR, προκύπτει από την (7) το πεδίο συντονισμού  $B_r=0.3354$  T.

Η μετάβαση επάγεται από το χρονικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο της Η/Μ ακτινοβολίας, που δρα σαν χρονοεξαρτημένη διαταραχή στις δύο ενεργειακές καταστάσεις  $|\psi_1\rangle$  και  $|\psi_2\rangle$ . Η ενέργεια αλληλεπίδρασης, ανάλογα με την (3), για γραμμικά πολωμένο μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}_1(t)=\mathbf{B}_1 \cos \omega t$ , ( $\mathbf{B}_1 \ll \mathbf{B}_0$ ), δίνεται από την έκφραση

$$U_1 = \mu_B \mathbf{S} \cdot g_s \cdot \mathbf{B}_1 \cos \omega t, \quad (8)$$

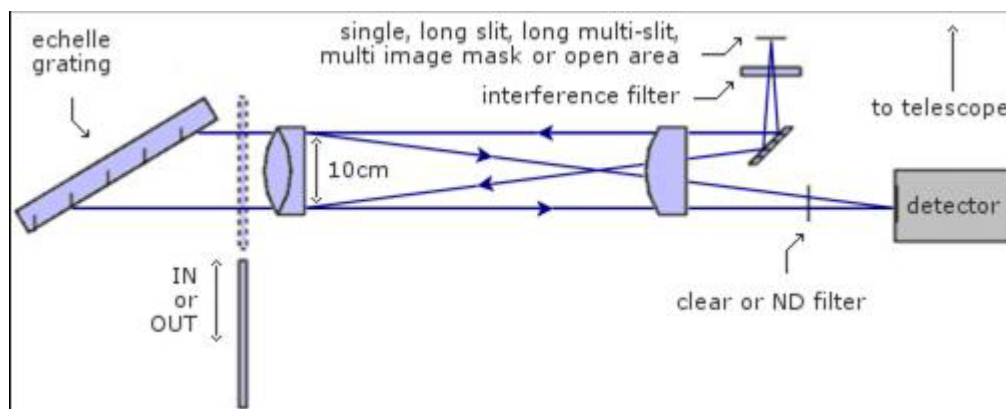
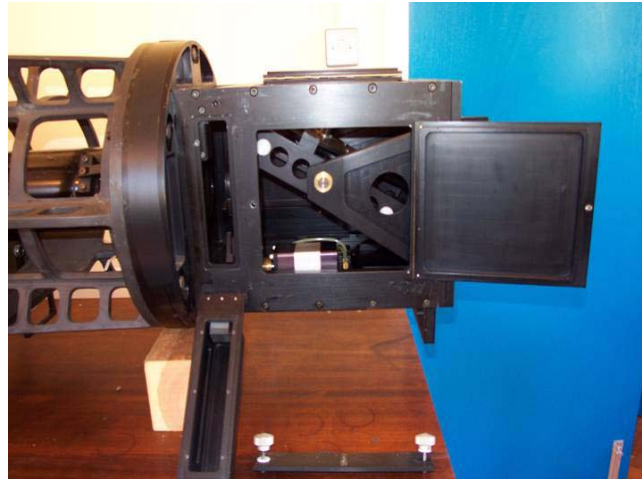
ενώ η πιθανότητα μετάβασης  $P(\psi_1 \rightarrow \psi_2) \equiv P_{12}$  ανά μονάδα χρόνου μεταξύ των δύο καταστάσεων, δίνεται από τον κανόνα του Fermi,

$$P_{12} = \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} \left| \langle \psi_1 | \mathbf{B}_1 \cdot g_s \cdot \mathbf{S} | \psi_2 \rangle \right|^2 f(\nu), \quad (9)$$

όπου  $f(\nu)$  είναι η συνάρτηση σχήματος της γραμμής συντονισμού που ικανοποιεί τη σχέση κανονικοποίησης  $\int f(\nu) d\nu = 1$ . Όπως φαίνεται από την σχέση (9), η μετάβαση μεταξύ των καταστάσεων  $|\psi_1\rangle$  και  $|\psi_2\rangle$  που διαφέρουν κατά  $|\Delta M_S|=1$ , είναι δυνατή μόνο όταν το πεδίο  $\mathbf{B}_1$  είναι κάθετο στο επίπεδο του σταθερού πεδίου  $\mathbf{B}_0$ , οπότε οι τελεστές  $S_x$  ή  $S_y$  μπορούν να δώσουν μη

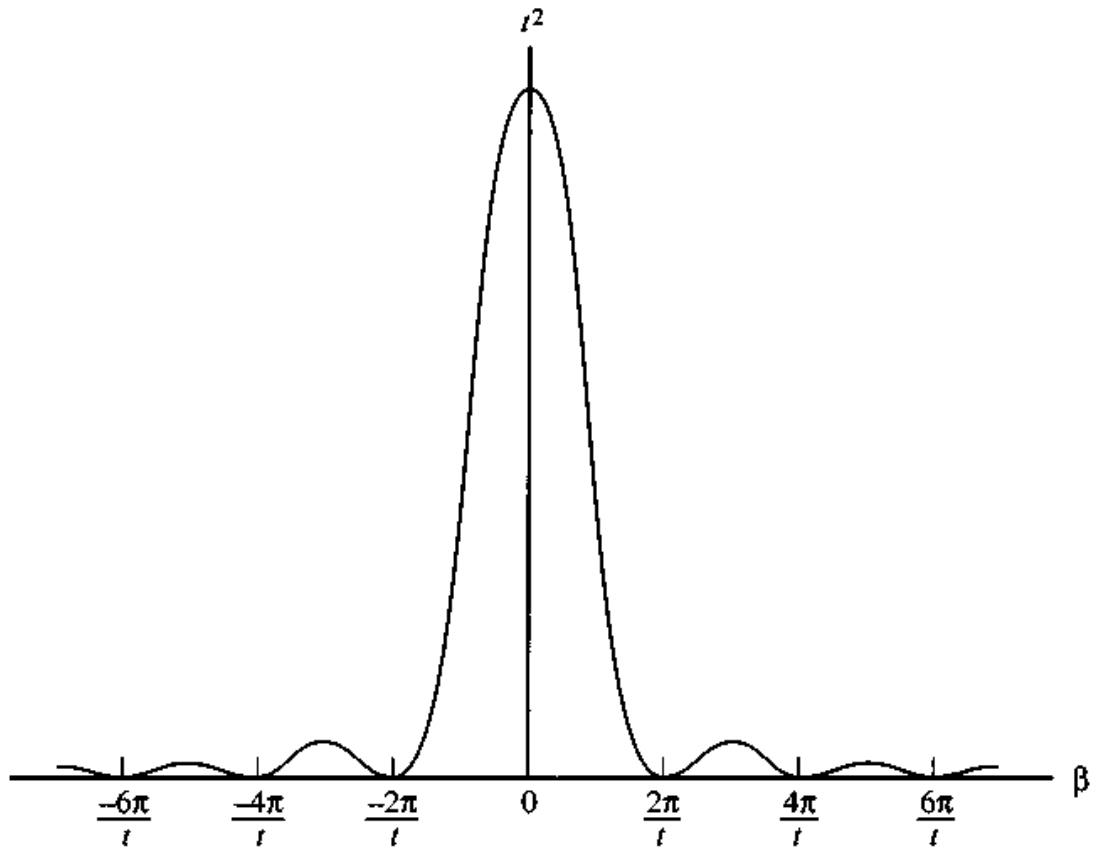
μηδενικά στοιχεία πίνακα μεταξύ των καταστάσεων  $|\psi_1\rangle$  και  $|\psi_2\rangle$ . Η αντίστοιχη διάταξη των δύο μαγνητικών πεδίων  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$  είναι αυτή που χρησιμοποιείται στα περισσότερα φασματομέτρα EPR.

- ESR experiment (αρχείο:esr)
- Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- Cherenkov radiation treated quantum mechanically



24 Ιουλίου 2007





Η ως άνω καμπύλη δίνει την πιθανότητα αν η διαταραχή είναι σταθερού πλάτους από  $t=0$  ως  $t=t$

## Βιβλιογραφία

<http://en.wikipedia.org/wiki/Hartree-Fock>

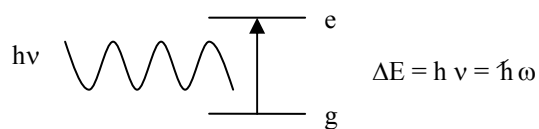
## Εργαστήρια:

1. <http://www.physics.uci.edu/~advanlab/zeeman05.pdf>
  2. Who were Fabry and Perot: <http://www.physics.rutgers.edu/ugrad/387/Mulligan98.pdf>
  3. [http://www.csus.edu/indiv/d/degraffenreidw/papers/li\\_2s4s\\_structure.pdf](http://www.csus.edu/indiv/d/degraffenreidw/papers/li_2s4s_structure.pdf)
  4. <http://courses.washington.edu/phys331/michelson.pdf>
  5. <http://www.tcd.ie/Physics/news/seminars/Schrodinger/Lecture6/lecture6.html>
- <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qm/lectures/node66.html> Richard Fitzpatrick  
2006-02-16
6. <https://learn.aero.und.edu/Upload/967/96732/PowerPoint%203.ppt#1>

**Μάθημα 26 Ιουλίου 2007**

### Time Dependent Perturbation Theory

Μερικές απλές θεωρήσεις για τη θεωρία χρονοεξαρτώμενων διαταραχών. Ας θεωρήσουμε την επαγώμενη απορρόφηση από τη θεμελιώδη σε μία διεγερμένη κατάσταση.



Η χρονοεξαρτώμενη κυματοσυνάρτηση θα μπορούσε να είναι

$$\Psi_n^o(x,t) = \phi_n(x)e^{-i E_n^o t/\hbar}$$

Όπως με την λεγόμενη γάτα του Schrodinger θα υποθέσουμε μία επαλληλία της θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης

$$\Psi(x,t) = C_g(t) \Psi_g^o(x,t) + C_e(t) \Psi_e^o(x,t)$$

Αρχικά,  $C_g=1$  και  $C_e=0$  και μετά την μετάπτωση  $C_g=0$  και  $C_e=1$ . Το  $C_e(t)^2$  θα μας λέει πόση είναι η πιθανότητα ώστε να συμβεί η μετάβαση σε δεδομένο χρόνο  $t$ . **Μπορούμε να βρούμε τον συντελεστή  $C_e(t)$  με χρήση θεωρίας διαταραχών πρώτης τάξης.**

Hamiltonian μηδενικής τάξης:  $\mathbf{H}^o \Psi_g^o = i \hbar \frac{d\Psi_g^o}{dt}$  and  $\mathbf{H}^o \Psi_e^o = i \hbar \frac{d\Psi_e^o}{dt}$

Διαταραχή:  $\Delta\mathbf{H}(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\mathbf{E}}(t) = -\mu_z \hat{E}_z \cos(\omega t)$

Εξίσωση Schrödinger  $[\mathbf{H}^o + \Delta\mathbf{H}(t)] \Psi(x,t) = i \hbar \frac{d\Psi(x,t)}{dt}$

Αναπτύσσοντας την εξίσωση Schrödinger με την επαλληλία καταστάσεων:

$$\mathbf{H}^o \Psi(x,t) + \Delta\mathbf{H}(t) \Psi(x,t) = i \hbar [ C_g \frac{d\Psi_g^o}{dt} + C_e \frac{d\Psi_e^o}{dt} ] + i \hbar [ \Psi_g^o \frac{dC_g}{dt} + \Psi_e^o \frac{dC_e}{dt} ]$$

η

$$\Delta\mathbf{H}(t) \Psi(x,t) = i \hbar [ \Psi_g^o \frac{dC_g}{dt} + \Psi_e^o \frac{dC_e}{dt} ]$$

Για να υπολογίσουμε την διόρθωση ενέργειας σε πρώτη τάξη, πολλαπλασιάζουμε επί  $\Psi_e^{o*}$  και ολοκληρώνουμε πάνω στις χωρικές συντεταγμένες κάνοντας χρήση της ορθογωνιότητας των κυματοσυναρτήσεων  $\langle \phi_e | \phi_g \rangle = 0$  και  $\langle \phi_e | \phi_e \rangle = 1$ .

$$\langle \Psi_e^o(x,t) | \Delta\mathbf{H}(t) | \Psi(x,t) \rangle = i \hbar \frac{dC_e}{dt}$$

Ο αρχικός ρυθμός μετάβασης ( $C_g=1, C_e=0$ ) δίνει:

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_e^o(x,t) | \Delta\mathbf{H}(t) | \Psi_g^o(x,t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_e | \Delta\mathbf{H}(t) | \phi_g \rangle e^{-i(E_g^o - E_e^o)t/\hbar}$$

η

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{-1}{i\hbar} \langle \phi_e | \mu_z | \phi_g \rangle \hat{E}_z \cos(\omega t) e^{-i\omega t}$$

Ολοκληρώνοντας πάνω στον χρόνο για να πάρουμε το  $C_e(t)$ , και στη συνέχεια παίρνοντας το τετράγωνο του συντελεστή για να πάρουμε την πιθανότητα, και τέλος κάνοντας διαφόριση καταλήγουμε στον **χρυσό κανόνα του Fermi** στη φασματοσκοπία:

$$\frac{d(C_e^2)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \langle \phi_e | \mu_z | \phi_g \rangle^2 \rho(E_e - E_g - \hbar\nu) = B_{eg} \rho(\nu)$$

Όπως και στον Νόμο του Planck για την ακτινοβολία, το  $\rho(\nu)$  είναι το *σχήμα γραμμής η συνάρτηση ενεργειακής πυκνότητας*, που κλασσικά είναι:  $\frac{\hat{E}_z^2}{2\pi} \delta(\nu)$

Όπου  $\delta(\nu)$  η συνάρτηση δέλτα του  $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\nu) d\nu = 1$

## Βιβλιογραφία

<http://en.wikipedia.org/wiki/Hartree-Fock>

Η αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα άτομα μπορεί να περιγραφεί με την βοήθεια χρονοεξαρτώμενων διαταραχών.

Η ένταση της ακτινοβολίας δίνεται από

$$I(\omega) = \rho(\omega)c = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2(\omega) = \hbar \omega N(\omega) c / V$$

Θεωρούμε εδώ, για απλότητα, την περίπτωση υδρογονοειδών ατόμων, και θεωρούμε πως το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο είναι ένα περίπου πλήρως αρμονικό (μονοχρωματικό) κύμα. Παραδείγματα αυτού του είδους έχουμε στο H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup> κλπ.

Στην Χαμιλτονιανή του προβλήματος πρέπει να λάβουμε υπόψη και το δυναμικό Coulomb μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίου, δηλαδή  $-Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$

Τελικά, στην αδιατάρακτη Χαμιλτονιανή περιλαμβάνονται οι όροι:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}$$

ενώ η αλληλεπίδραση του ατόμου με το πεδίο ακτινοβολίας

περιγράφεται από τον τελεστικό όρο:

$$H_{int} = -i\hbar \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m} A^2$$

Στο εδάφιο αυτό ασχολούμαστε μόνο με την περίπτωση ασθενικού πεδίου, οπότε ο όρος που περιέχει το  $A^2$  θεωρείται αμελητέος

Η εξίσωση Schroedinger μπορεί να αντιμετωπιστεί θεωρώντας πως η συνολική κυματοσυνάρτηση  $\Psi(\mathbf{r},t)$  αναλύεται σε ένα σύνολο ιδιοσυναρτήσεων πάνω σε ένα διάκριτο αλλά και σε συνεχές σύνολο (το τελευταίο αντιστοιχεί σε μη φραγμένες, δηλαδή ιονισμένες καταστάσεις):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(\mathbf{r}) \exp(-iE_k t / \hbar)$$

Οι συντελεστές  $c_k(t)$  ικανοποιούν ένα σύστημα συζευγμένων εξισώσεων

$$\dot{c}_b(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_k H'_{bk}(t) c_k(t) \exp(i\omega_{bk} t)$$

όπου  $H'_{bk} = \langle \psi_b | H'(t) | \psi_k \rangle$  και  $\omega_{bk} = (E_b - E_k) / \hbar$

Είναι απλούστερη η συνέχεια, αν υποθέσουμε πως το άτομο βρίσκεται στο χρόνο  $t=0$  σε μία σε μία ιδιοκατάσταση ανήκουσα στο διάκριτο φάσμα, δηλαδή είναι δέσμη στάσιμη κατάσταση, με ενέργεια  $E_a$ . Αν τώρα στον χρόνο  $t=0$  εφαρμόζεται το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, θα έχουμε: (Βλ. Σχέση 2.343b των Bransden και Joachain, Prentice Hall:

#### Αναφορές

[http://www.williams.edu/Chemistry/epeacock/EPL\\_CHEM\\_361/LEC\\_NOTES\\_F06/Lec23.F06.pdf](http://www.williams.edu/Chemistry/epeacock/EPL_CHEM_361/LEC_NOTES_F06/Lec23.F06.pdf)

# ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΟΠΤΙΚΩΝ ΦΡΑΓΜΑΤΩΝ

## ΦΡΑΓΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Η εξίσωση φράγματος για ένα φράγμα ανάκλασης μπορεί να γραφτεί:

$$d(\sin \theta_{inc} \pm \sin \theta_{diff}) = m\lambda \quad (1)$$

όπου  $d$  είναι η σταθερά του φράγματος, ορισμένη ως  $d \equiv 1/N$  και  $N \equiv$  ο αριθμός των χαραγών ανά mm. Το πρόσημο + αντιστοιχεί στην περίπτωση όπου η περιθλώμενη δέσμη βρίσκεται στην ίδια πλευρά με την προσπίπτουσα δέσμη ως προς την κάθετο στην επιφάνεια του φράγματος. Το πρόσημο - αντιστοιχεί στην περίπτωση όπου η προσπίπτουσα και η περιθλώμενη δέσμη βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές ως προς την κάθετο. Για απλότητα, θεωρούμε ότι η προσπίπτουσα δέσμη είναι επίπεδο κύμα και το γωνιακό της άνοιγμα είναι σχεδόν μηδέν.

Διαφορίζοντας την παραπάνω σχέση, παίρνουμε, με  $\theta_{inc}$  σταθερό:

$$d(\pm \cos \theta_{diff})d\theta_{diff} = m d\lambda$$

Αυτή η εξίσωση μας δίνει την γωνιακή ανάλυση  $d\theta_{diff} / d\lambda$  του οπτικού φράγματος.

Τώρα, είμαστε έτοιμοι να μελετήσουμε τα φράγματα που βασίζονται σε μονοχρωμάτορες.

Εκτός της περίπτωσης όπου χρησιμοποιείται ισχυρή δέσμη λέιζερ, συνήθως έχουμε μικρό οπτικό άμεσο σήμα σε οποιαδήποτε γωνιακή διεύθυνση εξ' αιτίας της φασματικής ανάλυσης που έχουμε με το φράγμα. Επομένως, είμαστε αναγκασμένοι να χρησιμοποιήσουμε αντικείμενα τα οποία να συγκεντρώνουν τη δέσμη (φακούς ή κάτοπτρα τα οποία έχουν εστιακή απόσταση  $f$ ) έτσι ώστε να αυξήσουμε τον λόγο του σήματος ως προς τον θόρυβο. Συνεπώς είμαστε υποχρεωμένοι να κατανοήσουμε την επίδραση της επιλεγόμενης τιμής του  $f$  στην απόδοση του φασματομέτρου (μονοχρωμάτορα).

Για να απλοποιήσουμε τη παραπάνω σχέση, θεωρούμε ότι συμβαίνει η πολύ απλή υπόθεση όταν έχουμε αυτό που ονομάζεται ρύθμιση Littrow, όπου θεωρούμε ότι

$$\theta_{inc} = \theta_{diff}$$

Αφήνεται ως άσκηση, ναδειχθεί ότι η γραμμική ανάλυση,  $d\lambda / dx$  είναι :

$$d(2 \cos \theta_{diff}) f d\theta_{diff} = m d\lambda f \quad \text{ή} :$$

$$d\lambda / dx = d(2 \cos \theta_{diff}) / (mf) \quad \text{και} \quad \delta x / \delta \lambda = mf / (d 2 \cos \theta_{diff}) = mfN / (2 \cos \theta_{diff}) \equiv R_d \quad (1)$$

όπου:  $R_d$  είναι η αντίστροφη γραμμική σκέδαση

Οπότε, για  $\Delta x=1\text{mm}$ , έχουμε  $\Delta\lambda=1\text{mm} \cdot 3600\text{grooves/mm} / (2 \times .20)$  αν  $\cos\theta_{\text{diff}}=0.2$ ,  $N=3600\text{grooves/mm}$ ,  $f=1000\text{mm}$ , και  $m=1$ .

Οπότε  $\delta\lambda/\delta x=.4\text{mm} / (1000\text{mm} \times 3600) \approx \text{nm/mm} \cdot 10^{-7} \cdot 10^6 = 0.1 \text{ Angstroms/mm}$

Αν η γραμμική ανάλυση είναι περίπου  $25\mu\text{m}$  (η οποία επιβλήθηκε από τον τεμαχισμό της γραμμικής CCD στήλης), περιμένουμε ανάλυση της τάξης:

$$\Delta\lambda_{\text{limit}} \approx 0.1 \text{ Angstrom} * 25 \mu\text{m} / 1000 \mu\text{m} \cdot 2.5 \times 10^{-3} \text{ nm (2)}$$

*Αυτό θα μπορούσε να είναι μια προσέγγιση στην οριακή ανάλυση, αλλά μπορεί να προκύψει και άλλο όριο από την ανάλυση του οπτικού φράγματος περίθλασης.*

---

$\lambda / \Delta\lambda_{\text{limit}} \approx$  αριθμός σχισμών  $= 3600 \times 25 = 90000$  για ένα τυπικό φράγμα.

Οπότε για  $\lambda=450\text{nm}$ , παίρνουμε  $\Delta\lambda_{\text{limit}} \approx 0.6 \times 10^{-3} \text{ nm}$

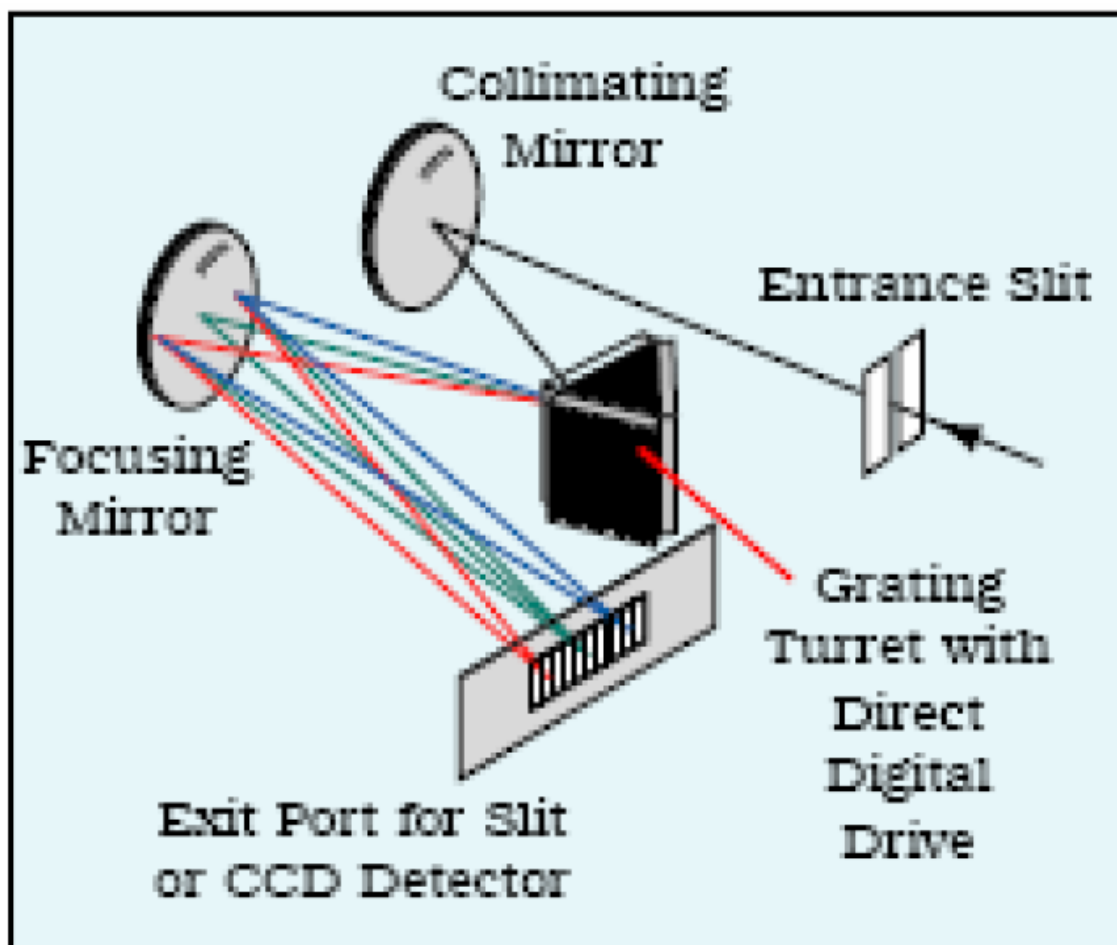
Οπότε, βλέπουμε ότι αυτή η οριακή ανάλυση που προκύπτει από το κριτήριο του Rayleigh δεν είναι αντιφατική με την σχέση (2) που δίνει την αναμενόμενη ακρίβεια του φασματοσκοπικού συστήματος που θεωρήθηκε. Ωστόσο, μπορεί να υπάρξουν και άλλοι παράγοντες δύναται να επηρεάσουν αρνητικά την ανάλυση που προβλέφθηκε από την σχέση (2), όπως για παράδειγμα ο λόγος μικρού σήματος και θορύβου λόγω αδυναμίας της φασματικής γραμμής, οπτικές παρεκκλίσεις των καθρεπτών ή των φακών που χρησιμοποιούνται, το πεπερασμένο μέγεθος των σχισμών που χρησιμοποιούνται στην είσοδο των μονοχρωμάτων κτλ.

Η ακριβής ανάλυση μπορεί να ληφθεί πειραματικά μετρώντας πολλές φορές μια σχεδόν ιδανική μονοχρωματική γραμμή και ύστερα να υπολογιστεί το στατιστικό σφάλμα.

## Μια άλλη άποψη της ακρίβειας του Μονοχρώματα

Στη συνέχεια θα δούμε και άλλα φαινόμενα που επηρεάζουν τον καθορισμό του μήκους κύματος με ακρίβεια. Αυτά απαριθμούνται ως εξής:

α) Φυσικό εύρος της γραμμής, β) Σφάλματα απεικόνισης λόγω των φακών ή των καθρεπτών οι οποίοι είναι μέρος του συστήματος του μονοχρώματα, γ) φαινόμενα λόγω του μεγέθους των σχισμών (είτε στην είσοδο, είτε στην έξοδο του φασματομέτρου)



Η επίδραση του πεπερασμένου μεγέθους των σφαιρικών καθρεφτών μπορεί να υπολογιστεί με τη διαμόρφωση της αναλογίας  $f/d$ , όπου  $f$  η εστιακή απόσταση και  $d$  η ενεργή διάμετρος του καθρέφτη. Αυτή η αναλογία αποκαλείται συχνά στην οπτική ως " $f$ /αριθμός ή  $f/\#$  ή  $f/N_o$ ". Όσο μεγαλύτερο είναι το  $f/N_o$ , τόσο μικρότερη η συνεισφορά στο συνολικό σφάλμα μήκους κύματος. Ένα οπτικό όργανο με μεγάλο  $f/N_o$  εμφανίζει ακριβέστερη δυνατότητα απεικόνισης από ένα όργανο με μικρό  $f/N_o$  συντελεστή. Για αυτό έχουμε συχνά μακριά τηλεσκόπια.

Η ανάλυση ενός φασματοσκοπικού οργάνου περιορίζεται από τον παράγοντα FWHM του προφίλ του οργάνου.

Πιο συγκεκριμένα,

$$\text{FWHM} = (d\lambda^2_{(\sigma\chi\iota\sigma\mu\eta\varsigma)} + d\lambda^2_{(\alpha\nu\acute{\alpha}\lambda\upsilon\sigma\eta\varsigma)} + d\lambda^2_{(\gamma\rho\alpha\mu\mu\eta\varsigma)})^{1/2}$$

Όπου,

$d\lambda^2_{(\sigma\chi\iota\sigma\mu\eta\varsigma)}$  → Δίοδος δακτυλίου καθοριζόμενη από το πεπερασμένο πλάτος των σχισμών του φασματομέτρου και από την γραμμική διασπορά του φραγματος.

$d\lambda^2_{(\alpha\nu\acute{\alpha}\lambda\upsilon\sigma\eta\varsigma)}$  → Η περιορισμένη ανάλυση του φασματομέτρου που περιλαμβάνει αποκλίσεις του συστήματος, φαινόμενα περίθλασης του συστήματός μας καθώς και το πάχος της γραμμής εκπομπής του laser του συστήματος \*.

και,

$d\lambda^2$  (γραμμής)  $\rightarrow$  το φυσικό πάχος γραμμής της φασματικής γραμμής που εξετάζεται.

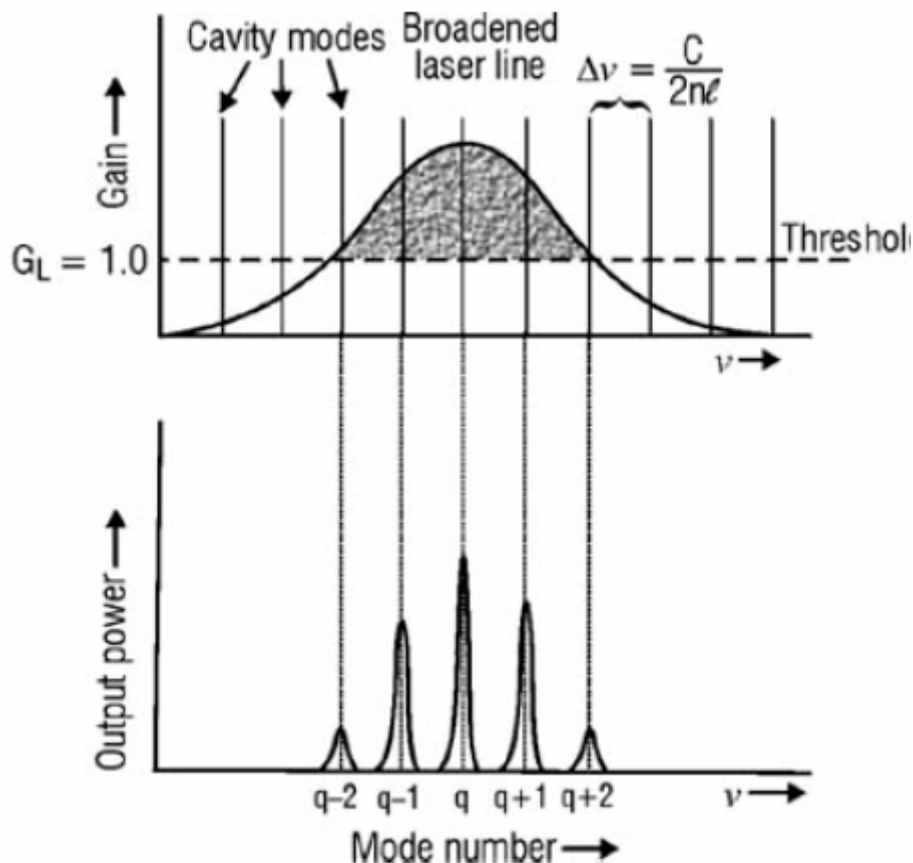
Αυτός ο παράγοντας FWHM αποτελεί το όριο της ανάλυσης του φασματόμετρου.

\* Στην περίπτωση που το φασματοσκοπικό όργανο εξετάζει μία γραμμή εκπομπής laser.

### Πως υπολογίζουμε το FWHM του προφίλ του οργάνου;

- Το προφίλ του οργάνου FWHM είναι κάτι το οποίο μπορεί να μετρηθεί πειραματικά.
- $d\lambda^2$  (γραμμής): Παρατηρώντας και μόνο την γραμμή εκπομπής ενός laser με ένα φασματόμετρο, μπορούμε να περιορίσουμε την διεύρυνση του FWHM εξαιτίας του φυσικού εύρους της φασματικής γραμμής \*\*.
- $d\lambda^2$  (σχισμής): Η δίοδος δακτυλίου εξαιτίας του πεπερασμένου πλάτους των σχισμών και του φράγματος του φασματόμετρου μπορεί να υπολογισθεί.
- $d\lambda^2$  (ανάλυσης): Η περιορισμένη ανάλυση του φασματόμετρου είναι κάτι το οποίο μπορεί να βρεθεί γνωρίζοντας τις υπόλοιπες μεταβλητές της εξίσωσης FWHM.

\*\*Δείτε το επόμενο διάγραμμα για να κατανοήσετε την θερμική διεύρυνση μιας γραμμής και την στιγμή τις κορυφές που αντιστοιχούν στους διαμήκεις ρυθμούς laser μέσα στο συγκεκριμένο εύρος γραμμής.



### ΠΩΣ ΥΠΟΛΟΓΙΖΟΥΜΕ ΤΗΝ ΔΙΟΔΟ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ

Μπορούμε να εφαρμόσουμε, για αυτό το σκοπό, την εξίσωση (1), πιο πάνω.

Επομένως, σύμφωνα με την εξίσωση (1)

$$BP = W \times Rd$$

Όπου W είναι το πλάτος της σχισμής της εισόδου ή το πλάτος της εξόδου (όποιο είναι μεγαλύτερο).

Επομένως, οφειλόμενη στην εξίσωση (1)

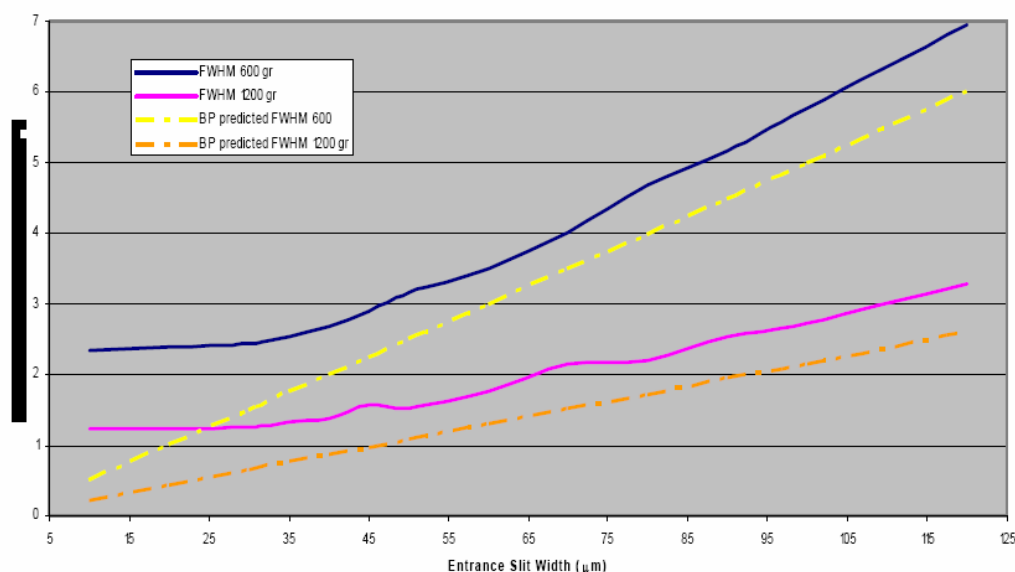
$$BP = WmFN (2\cos\theta_{diff}) \quad (2)$$

Έτσι, αν θέλουμε να πετύχουμε μια συγκεκριμένη δίοδο δακτυλίου, μπορούμε να διαλέξουμε την κατάλληλη αξία του πλάτους της σχισμής, W, δίνοντας και τις άλλες τιμές του m, F, N και  $\cos\theta_{diff}$ .

## ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΗΣ ΣΧΙΣΜΗΣ W:

Θα μπορούμε να τονίσουμε, ότι έχουμε 2 σχισμές, τη σχισμή εισόδου και τη σχισμή εξόδου σε ένα μονοχρωμάτορα. Φυσιολογικά, οι δυο σχισμές πρέπει να συζευγνούνται, έτσι ώστε η σχισμή εξόδου να είναι η απεικόνιση της σχισμής εισόδου. Ωστόσο, αυτή η διαπίστωση δεν αποτελεί πάντα κάθε περίπτωση. Έτσι, προτείνουμε ότι η τιμή W τοποθετούμενη στον τύπο (2) πιο πάνω, είναι η μικρότερη από τις δύο σχισμές στην περίπτωση που είναι συζευγμένες. Εάν δεν συζευγνούνται, τιμή W πρέπει να είναι το μέρος της μικρότερης σε πλάτος σχισμής, το οποίο απεικονίζεται πάνω στην μεγαλύτερη σχισμή.

FWHM of 600 and 1200 gratings Vs. Entrance Slit Width



Παρουσιάζουμε στο διάγραμμα 3 , μια βιβλιογραφική περίπτωση στην οποία το πλάτος της δίοδου δακτυλίου είναι υπολογισμένο σε σχέση με την είσοδο του εύρους της σχισμής.

Στην περίπτωση που μελετάμε, στην εργαστηριακή μας άσκηση, όπου ο αριθμός συστάδων ανά χιλιοστόμετρο είναι 3600, υπολογίζουμε ότι μπορούμε να πετύχουμε 3 φορές πάνω καλύτερη δίοδο δακτυλίου από ότι σε εκείνη που αντιστοιχεί στην περίπτωση 1200 συστάδων ανά χιλιοστόμετρο, με δεδομένο ότι οι άλλοι παράγοντες είναι ίσοι.



Για να πετύχουμε το καλύτερο αποτέλεσμα που μπορεί να επιτευχθεί με ένα ccd βασισμένο σε μονοχρωματική δέση, πρέπει να προσέξουμε ότι κάθε ccd pixel, είναι ισομεγέθες με το ενεργό μέγεθος της σχισμής. Επομένως, πρέπει να έχουμε πάντα στο νου μας το μέγεθος του pixel.

## ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΣΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΘΟΡΥΒΟ

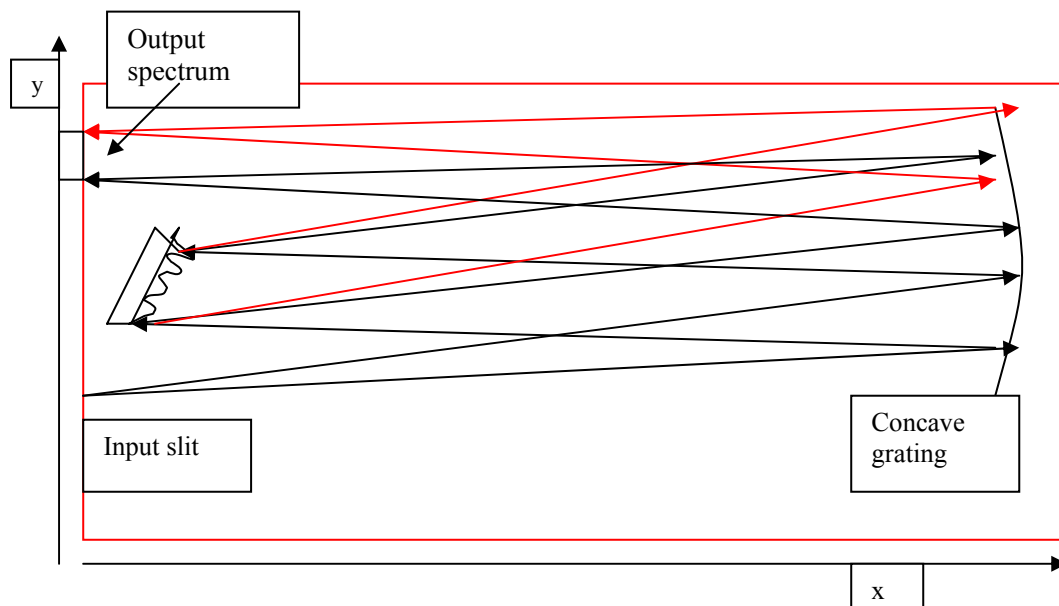
Πρέπει να έχουμε υπόψιν μας ότι συχνά η περιοχή ccd είναι πολύ μικρή αφού συνήθως το ccd έχει εμβαδόν  $20 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  ή ακόμα μικρότερο. Αυτό σημαίνει ότι το ολικό σήμα πρέπει να συγκριθεί με τον οπτικό θόρυβο, που είναι ανεξάρτητος από το προς μέτρηση οπτικό σήμα. Αυτό περιγράφεται με την λεγόμενη αναλογία σήματος με θόρυβο ή απλά S/N. Αυτό μπορεί να προσθέσει μια ακόμη αβεβαιότητα στο προς μέτρηση μήκος κύματος και επομένως έχουμε την σχέση:

$$\text{FWHM} = (d\lambda^2_{(\text{σχισμής})} + d\lambda^2_{(\text{ανάλυσης})} + d\lambda^2_{(\text{γραμμής})} + d\lambda^2_{(S/N)})^{1/2}$$

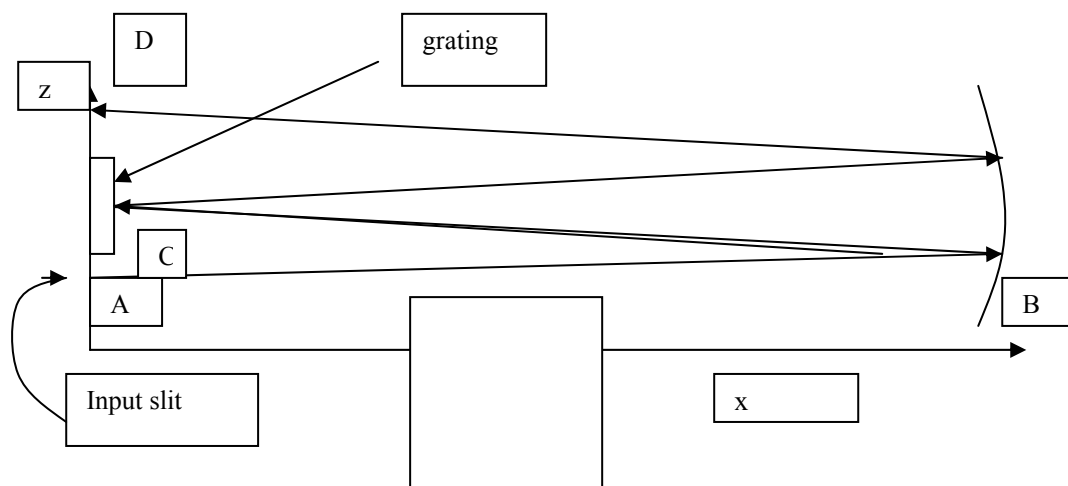
Η τελευταία σχέση είναι κατάλληλη όταν έχουμε να κάνουμε με αδύναμες γραμμές πηγών ή γραμμές με την παρουσία υπολογίσιμου οπτικού βόθους.

## Εφαρμογή Θεωρίας Μονοχρωμάτορα στη σχεδίαση φασματογράφου 1 μέτρου.

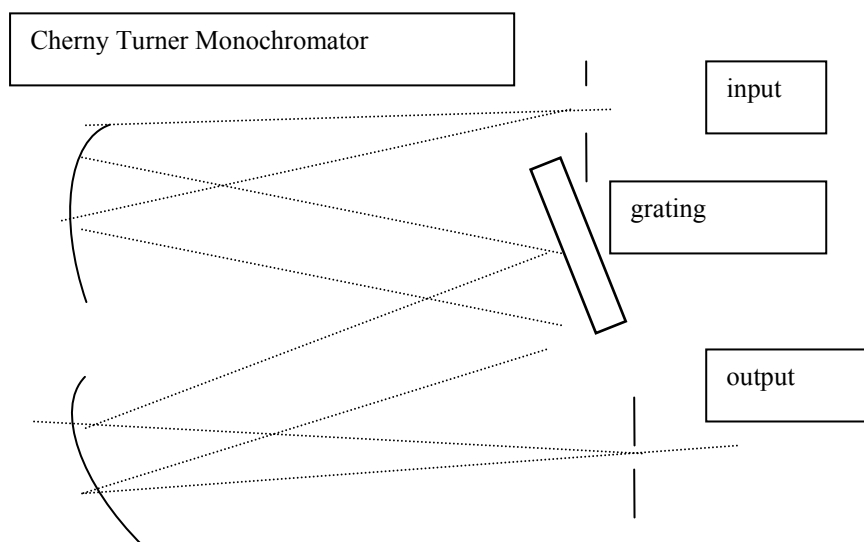
Έχοντας συζητήσει με κάποιες λεπτομέρειες τη σχεδίαση μονοχρωμάτορα, εστιάζουμε τώρα σε συγκεκριμένη υλοποίηση της ώστε να έχουμε επαρκή προσέγγιση στο θεωρητικό όριο. Έχουμε διαθέσιμο κοίλο κάτοπτρο αλουμινίου ανακλαστικότητας περίπου 93%, εστιακή απόσταση 914 mm, και διάμετρο 152 mm. Η κατάσταση αυτή φαίνεται στο σχήμα 2, στο επίπεδο xy.



Στο επίπεδο xz, η όψη μπορεί να περιγραφεί όπως φαίνεται στο σχήμα :



Σχήμα : A: input slit, B: Concave Mirror, C : Grating , D Spectrum image



**Παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα φράγματος**

Η αποδοτικότητα εξαρτάται από:

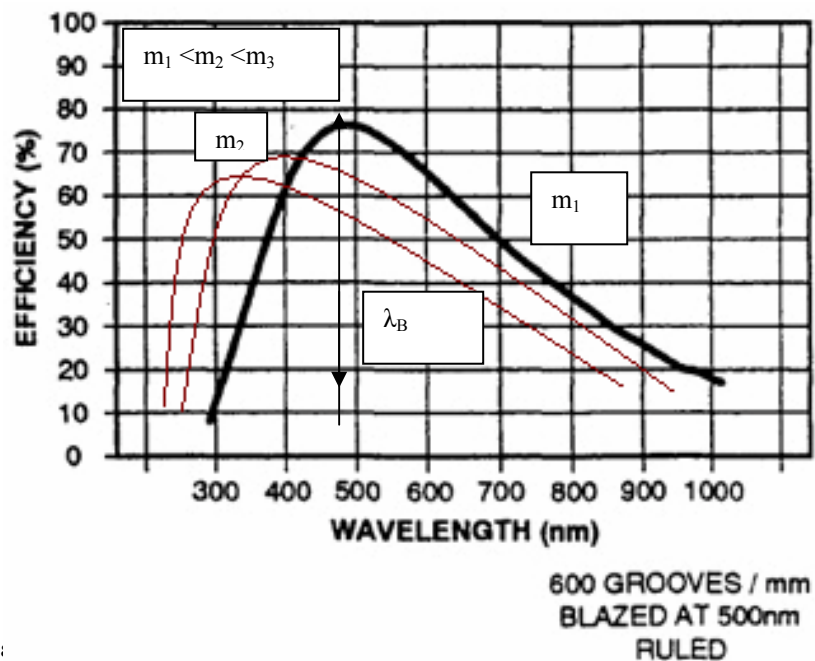
- $m$  (τάξη περίθλασης)
- γωνίες πρόσπτωσης και περίθλασης
- $\lambda/d$
- πόλωση

P- Plane => δεν παρουσιάζει ανωμαλίες

S- Plane => παρουσιάζει ανωμαλίες

P-επίπεδο είναι φως TE πολωμένο

S- επίπεδο είναι φως TM πολωμένο



Το ως άνω γράφημα δ:

λόγω περίθλασης, προς ορισμένη γωνία, εξαρτάται από το μήκος κύματος.

#### Άσκηση:

Θεωρείστε το φράγμα με τις ακόλουθες παραμέτρους:

Εστιακή απόστ.(mm)    Αριθμός χαραγ./mm     $\lambda$  φωτοβολ.    Γων. Φωτοβολ.    Διαστάσεις  
χάραξης

998.8

2400

580 nm

44.2°

30mm x 80mm

(H x W)

(α) Να προσδιορίζετε τη διακριτική ικανότητα για το φράγμα αυτό. (β) Ένας μονοχρωμάτορας κατασκευάζεται με χρήση του φράγματος αυτού, με σχισμές εισόδου και εξόδου των 50μm. Να προσδιορίσετε στην έξοδο του μονοχρωμάτορα τον παράγοντα πλακός, δηλαδή το μέγεθος  $\delta\lambda/\delta\alpha$ ,

όπου  $\Delta x$  είναι το εύρος της σχισμής ( $\gamma$ ) Να προσδιορίσετε τη διακριτική ικανότητα σε μονοχρωμάτορα για τα ως άνω εύρη σχισμών. Εξετάστε την περίπτωση με μεγέθη σχισμών 20  $\mu\text{m}$ , και 10  $\mu\text{m}$

**Λύση:**

(α) Είναι  $\lambda/\Delta\lambda = \Delta\rho$ . χαραγών  $s \times m = 192\,000$ . Έτσι, για  $\lambda=580\text{ nm}$ , έχουμε  $\Delta\lambda=3 \times 10^{-3}\text{ nm}$

(β)

**Παράγωγος πλακός:**

$$d\lambda/dx = d(2 \cos\theta_{\text{diff}}) / (m f) = (2 \cos\theta_{\text{diff}}) / (N m f) \approx 2 / (2400\text{mm}^{-1} \times 1000\text{mm}) = 2 \text{ nm} / (2400 \times 1000 \times 10^{-6} \text{ mm}) = 0.83 \text{ nm} / \text{ mm}$$

(γ) Το καλύτερο που αναμένουμε είναι, ως προς την ακρίβεια,  $\Delta\lambda_{\text{slit}} = (0.83 \text{ nm} / \text{ mm}) \times 50 \mu\text{m} = 0.04 \text{ nm}$ .

Για την περίπτωση των 10  $\mu\text{m}$ , παίρνουμε,  $\Delta\lambda \approx 0.008 \text{ nm}$ . Να προσέχεται, ωστόσο, για φαινόμενα περίθλασης στις σχισμές, αφού σε αυτά τα μεγέθη σχισμής είμαστε σε 20 (10) φορές μικρότερη διάσταση του μήκους κύματος για ορατό φάσμα (υπέρυθρο 1  $\mu\text{m}$ ).

### 1. Φράγματα διάδοσης

Στην περίπτωση αυτή, έχουμε την απλοποιημένη έκφραση,

$$d \sin \theta_{m,i} = m \lambda_i$$

όπου  $i$  είναι ο δείκτης για το μήκος κύματος υπό θεώρηση, υποθέτοντας ότι η δέσμη φωτός είναι κάθετη προς την επιφάνεια του φράγματος. Στην πραγματικότητα, έχουμε κάποια, έστω και πολύ μικρό, απόκλιση από την εντελώς κάθετη πρόσπτωση, και έτσι η ακριβής έκφραση είναι:

$$\pm d \sin\theta_{\text{in}} + d \sin \theta_{m,i} = m \lambda_i$$

με  $\theta_{\text{in}}$  πολύ κοντά στο μηδέν, και έτσι  $\sin\theta_{\text{in}} \approx \theta_{\text{in}}$ . Για συμμετρικές τάξεις For symmetrical orders, we have :

$$d \theta_{\text{in}} - (-d \theta_{\text{in}}) + d \sin \theta_{m,i} - d \sin \theta_{-m,i} = 2 m \lambda_i$$

or

$$\theta_{\text{in}} + \sin \theta_{m,i} = m \lambda_i / d \quad (1)$$

etc.

and

$$\theta_{\text{in}} = m \lambda_i / d - |\sin \theta_{m,i}|$$

Αυτό μας δίνει μια εκτίμηση του  $\theta_{\text{in}}$ . Αλλάζοντας με πολύ μικρά βήματα την γωνία (κλίση - προσανατολισμό) του grating, μπορούμε να μειώσουμε πάρα πολύ την απόλυτη τιμή της  $\theta_{\text{in}}$  μέχρι να μηδενιστεί εντός των πειραματικών σφαλμάτων. Σε αυτή την περίπτωση οι γωνίες  $\theta_{m,i}$  και  $\theta_{-m,i}$  θα πρέπει να είναι ίσες και με αυτό τον τρόπο μπορεί να απαλλαγούμε από ένα συστηματικό σφάλμα. Αυτό το συστηματικό σφάλμα μπορεί να είναι το σημαντικότερο σε σφάλματα μήκους κύματος της τάξης 5-20nm!! αν δεν δώσουμε αρκετή σημασία για να εξασφαλίσουμε την καθετότητα της δέσμης προς το grating.

Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μιας πρότυπης (καλιμπραρισμένης- calibrated) φασματικής γραμμής  $\lambda_{\text{calib}}$ , μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση (1) για να προσδιορίσουμε την τιμή της  $\theta_{\text{in}}$ , και η οποία μπορεί να μας δώσει τις άγνωστες φασματικές γραμμές σε σχέση με την γραμμή  $\lambda_{\text{calib}}$ . Για πρότυπη γραμμή μπορεί να χρησιμοποιηθεί, μια γραμμή από το φάσμα του Hg και συγκεκριμένα αυτή στα 586 nm, και έτσι να καθοριστεί η τιμή του μήκους κύματος στα 588nm, σε σχέση με την

πρότυπη γραμμή. Αν εργαστούμε στη 4<sup>η</sup> τάξη, τότε η πειραματική απόκλιση από την αναμενόμενη διαφορά των 2 nm είναι φυσιολογικά περίπου 1nm, που υποδεικνύει το αναμενόμενο στατιστικό σφάλμα στον καθορισμό της κορυφής που αντιστοιχεί στα 588 nm - κίτρινη γραμμή. Δεν θα πρέπει να ξεχνάμε ότι το σφάλμα αυτό δεν περιλαμβάνεται σε αυτά που συζητήθηκαν παραπάνω και το οποίο οφείλεται στην μη καθετότητα της δέσμης αλλά και ίσως σε άλλους παράγοντες.

This gives us an estimate of  $\theta_{in}$ . By changing in very small steps the orientation of the grating, we may reduce very much the absolute value of  $\theta_{in}$  until it is zero within errors. In this case, the angles  $\theta_{m,i}$  and  $\theta_{m,l}$  should be equal, and in this way, we may get rid of one important systematic error. This systematic error may lead to wavelength errors of the order of 5-20 nm!! If we donnot pay enough attention to assure a perpendicular to the grating beam.

On the other hand, by using a calibrated spectral line  $\lambda_{calib}$ , we may use equation (1) to determine the value of  $\theta_{in}$ , which we may use to determine unknown spectral lines with respect to the line  $\lambda_{calib}$ . Thus, we may use as calibration line the one at 586 nm of the Hg spectrum, and therefore determine the value of wavelength of the line at 588 nm with respect the calibration line. If we work with the 4<sup>th</sup> order, then the experimental deviation from the expected 2 nm difference is normally around 1 nm, which indicates the expected statistical error in determining the peak corresponding to the 588 nm yellow line. Remember, that this error does not include the systematic error discussed above, which is due to the non perpendicular beam and perhaps to other reasons.

## Echelle grating

\*Γράφηκε από τον μεταπτυχιακό φοιτητή ΕΜΠ, Ν. Σπυρόπουλο\*

Το φράγμα περίθλασης τύπου Echelle ανακαλύφθηκε από τον George R. Harrison στο MIT (Massachusetts Institute of Technology). Το echelle έλυσε το πρακτικό πρόβλημα της φθοράς της διαμαντένιας κεφαλής που χαράζει τις χαραγές στο φράγμα. Η φθορά του διαμαντιού προκαλεί μεταβολές στο σχήμα των χαραγών κατά μήκος του φράγματος, με αποτέλεσμα τη μείωση της διακριτικής ικανότητας του φράγματος και την αύξηση του ποσοστού του σκεδαζόμενου φωτός. Για παράδειγμα η συνολική διαδρομή που απαιτείται να διανύσει το διαμάντι για την κατασκευή ενός τυπικού φράγματος 2400 grooves/mm διαστάσεων 50 x 100 mm είναι 12 km. Στην προσπάθεια του να κατασκευάσει ένα φράγμα που να επιτυγχάνει ίδια ή και καλύτερη διακριτική ικανότητα χωρίς να φθείρει τόσο το διαμάντι ο Harrison δημιούργησε το echelle. Για ένα echelle με μόλις 50 grooves/mm το διαμάντι διανύει μόλις 250 m. Σήμερα το echelle δεν χρησιμοποιείται μόνο γι' αυτό το σκοπό, αλλά κυρίως γιατί σε συνδυασμό με ένα άλλο φράγμα ή πρίσμα μπορεί να δώσει ένα ευρύ φάσμα σε δύο διαστάσεις με πολύ καλό resolution. Το φάσμα αυτό μπορεί να καταγραφεί εύκολα από δισδιάστατους ανιχνευτές όπως είναι τα CCD. Συνήθως τα φασματόμετρα που χρησιμοποιούν echelle είναι αρκετά μικρά σε μέγεθος οπότε μεταφέρονται και εγκαθίστανται εύκολα κάνοντας τα ιδανικά για υπαίθριες μετρήσεις.

Το echelle grating είναι ένα επίπεδο φράγμα περίθλασης με πολύ μεγάλη blaze angle, συνήθως γύρω στις 60° και απόσταση μεταξύ των χαραγών στην τάξη των 10 μm. Αντίθετα με τα συνήθη επίπεδα φράγματα τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά στην 1<sup>η</sup> τάξη τα echelle χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγαλύτερες τάξεις. Η εξίσωση που περιγράφει τη συμπεριφορά του echelle είναι:

$$m\lambda = d[\sin(\theta_i) + \sin(\theta_d)] \cos \gamma, \quad (1)$$

Για σταθερή γωνία πρόσπτωσης  $\theta_i$  και σταθερή γωνία  $\gamma$  η γωνιακή διασπορά είναι:

$$\frac{d\theta_d}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \gamma \cos(\theta_d)}, \quad (2)$$

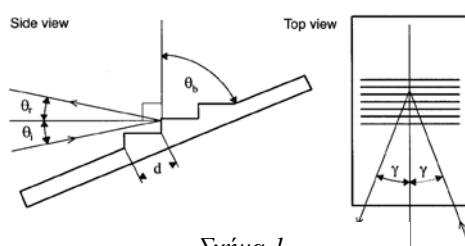
όπου  $m$  ο αριθμός της τάξης για το μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $d$  η απόσταση μεταξύ των χαραγών,  $\theta_i$  η γωνία πρόσπτωσης,  $\theta_d$  η γωνία περίθλασης και  $\gamma$  η γωνία που σχηματίζει η ακτίνα πρόσπτωσης με το επίπεδο που είναι κάθετο στο φράγμα. Η blaze angle  $\theta_b$  και οι γωνίες πρόσπτωσης  $\theta_i$  και περίθλασης  $\theta_d$  συνδέονται με τις παρακάτω σχέσεις:

$$\theta_i = \theta_b + \theta \quad (3)$$

$$\theta_d = \theta_b - \theta \quad (4)$$

$$\theta_i - \theta_d = 2\theta \quad (5)$$

Τα χαρακτηριστικά του echelle παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Από τις εξισώσεις 1 και 2 είναι φανερό ότι η μεγάλη γωνιακή διασπορά του echelle προέρχεται κυρίως από το μεγάλο αριθμό της τάξης στο οποίο χρησιμοποιείται και όχι από την απόσταση μεταξύ των χαραγών.



Σχήμα 1  
Ιδιότητες του echelle

Το γωνιακό άνοιγμα για μια τάξη

δίνεται από τη σχέση:

$$\delta\theta_d = \frac{\lambda}{d \cos \gamma \cos \theta_d}. \quad (6)$$

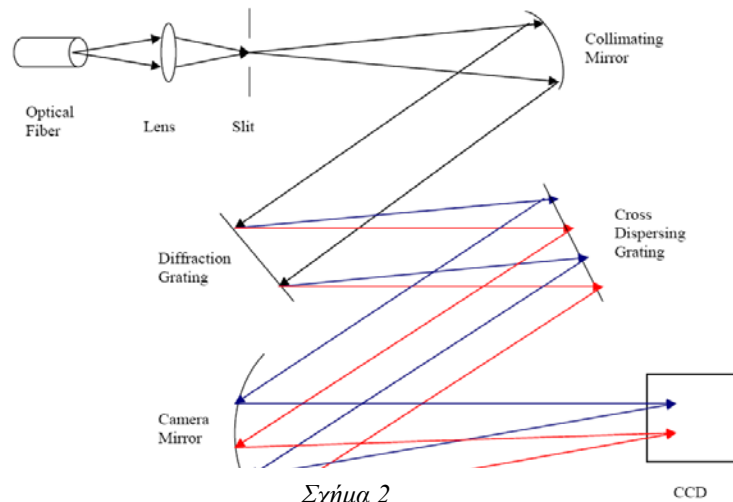
Ορίζουμε ως free spectral range (FSR)  $\Delta\lambda$  τη διαφορά μήκους κύματος ανάμεσα σε δύο μήκη κύματος σε διαδοχικές τάξεις για την ίδια γωνία  $\delta\theta_d$  και δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{m}. \quad (7)$$

Ένα φασματόμετρο που χρησιμοποιεί echelle για να λειτουργήσει ικανοποιητικά χρειάζεται τα εξής οπτικά στοιχεία:

1. Ένα δευτερεύων φράγμα ή πρίσμα μικρής διασποράς (low dispersion) το οποίο διαχωρίζει τις τάξεις που προκύπτουν από το echelle. Επειδή αυτό το στοιχείο διαχωρίζει τις ακτίνες στον κάθετο άξονα ως προς τον άξονα διασποράς του echelle αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως cross-disperser ή cross-dispersion element. Ο cross-disperser μπορεί να τοποθετηθεί πριν ή μετά το echelle, αλλά συνηθίζεται να τοποθετείται μετά έτσι ώστε η γωνία  $\gamma$  να είναι σχεδόν μηδενική.
2. Ένα φακό ή κάτοπτρο για να κάνει τη δέσμη παράλληλη πριν χτυπήσει στο echelle (collimator).
3. Ένα φακό ή κάτοπτρο για να εστιάζει τη δέσμη στον ανιχνευτή.

Ένα τυπικό σχήμα φασματομέτρου echelle δίνεται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2

Τυπική διάταξη ενός echelle φασματομέτρου και η διαδρομή του φωτός μέσα σ' αυτό.

Με γνωστή την εστιακή απόσταση  $f$  του φακού ή του κατόπτρου που χρησιμοποιείται για την εστίαση της δέσμης, μπορούμε να υπολογίσουμε το μήκος στο οποίο θα απεικονίζεται κάθε τάξη στο εστιακό επίπεδο όπου θα τοποθετηθεί και ο ανιχνευτής, καθώς και τη γραμμική διασπορά (reciprocal linear dispersion ή plate factor) της συγκεκριμένης τάξης.

Το μήκος της τάξης  $l$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$l = f\delta\theta_d \quad (8)$$

Ενώ η γραμμική διασπορά  $RLD$  από τη σχέση:

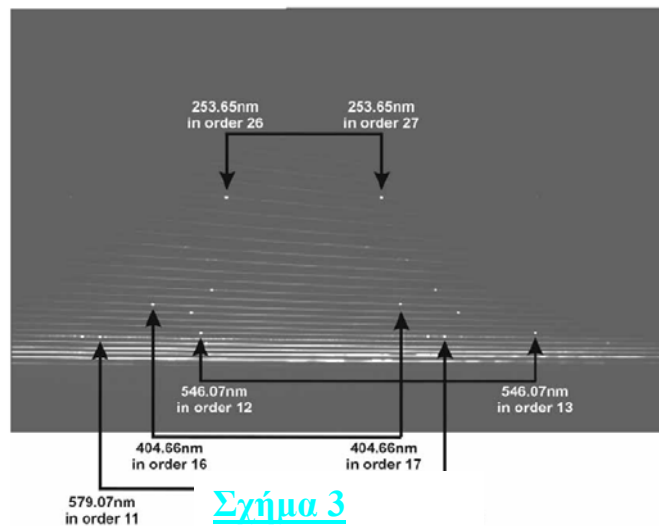
$$RLD = \frac{1}{f \frac{d\theta_d}{d\lambda}} \quad (9)$$

Γνωρίζοντας και τη γωνιακή διασπορά  $\frac{d\theta_d'}{d\lambda}$  του cross-disperser υπολογίζουμε την απόσταση μεταξύ

δύο διαδοχικών τάξεων από τη σχέση:

$$\Delta y = f\Delta\lambda \frac{d\theta_d'}{d\lambda} \quad (10)$$

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω εξισώσεις μπορεί κανείς να προσαρμόσει τη διάταξή του σύμφωνα με τις ανάγκες του πειράματος και τις οικονομικές του δυνατότητες έτσι ώστε να πετύχει το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα. Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται το φάσμα μιας λάμπας Hg από ένα echelle φασματόμετρο.



Συμπερασματικά τα φράγματα echelle μπορούν να χρησιμοποιηθούν άνετα με οπτικά στοιχεία σχετικά μικρής εστιακής απόστασης συνδυάζοντας πολύ καλή διακριτική ικανότητα (resolution) και καταγραφή μεγάλου εύρους φάσματος χάρις στην μεγάλη blaze angle. Η δισδιάστατη μορφή του φάσματος ταιριάζει απόλυτα με τη γεωμετρία των CCD που σταδιακά χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο για την καταγραφή μηκών κύματος από 200-1000 nm. Ειδικά για μετρήσεις με τηλεσκόπιο όπου η ένταση της ακτινοβολίας είναι αρκετά ασθενής το echelle φασματομέτρο έχει μεγαλύτερο through-put από ένα κλασικό φασματομέτρο με την ίδια διακριτική ικανότητα.

### **Βιβλιογραφία για echelle**

- [1] Harrison, G. R.: 1955, Spectroscopy with the Echelle, *Vistas in Astronomy*, vol. **1**, Issue 1, 405-413.
- [2] Schroeder, D. J.: 1970, Design Considerations for Astronomical Echelle Spectrographs, *Publ. Astron. Soc. Pacific* **82**, 1253.
- [3] Schroeder, D. J. and Anderson, C. M.: 1971, An Echelle Spectrograph for Astronomical Use, *Publ. Astron. Soc. Pacific* **83**, 438.
- [4] Walker, D. and Deigo, F.: 1985, Design Philosophy of the Forthcoming Echelle Spectrographs for the AAT and LPO, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **217**, 355.
- [5] Baudrand J. and Böhm T.: 1992, MUSICOS: a fiber-fed spectrograph for multi-site observations, *Astron. Astrophys.* **259**, 711-719.
- [6] Porter, M. J.: 2000, Spectroscopy On Small Telescopes: The Echelle Spectrograph, *Astrophysics and Space Science* **273**, 217-224.

Vibrational spectroscopy. Atom spectroscopy:

<http://www.tau.ac.il/~phchlab/Spect2005/Spectroscopy2005-6.pdf>

Grating theory files:

1. GratingTheory-joa4\_5\_026

2. <http://www.stsci.edu/stsci/meetings/nhst/talks/ErikWilkinson.pdf>

3. [http://www.physics.arizona.edu/~haar/ADV\\_LAB/ROWLAND.pdf](http://www.physics.arizona.edu/~haar/ADV_LAB/ROWLAND.pdf)



**ROWLAND. PDF**

**4. Optical grating fabrication:**

4.1 [http://snl.mit.edu/papers/papers/2002/cc\\_SPIE2002.pdf](http://snl.mit.edu/papers/papers/2002/cc_SPIE2002.pdf)

αρχείο:NanometerAccurateGrating....

4.2 GratingFabricationInterferenceLaserBeams