

1. Σκοπός

Σκοπός της άσκησης είναι η ποιοτική παρατήρηση της λεπτής υφής των φασματικών γραμμών του Na και ο ποσοτικός προσδιορισμός της ενέργειας διαχωρισμού των γραμμών με την μέθοδο της οπτικής φασματοσκοπίας.

2. Γενικά

2.1 Γραμμικά φάσματα διεγερμένων ατόμων

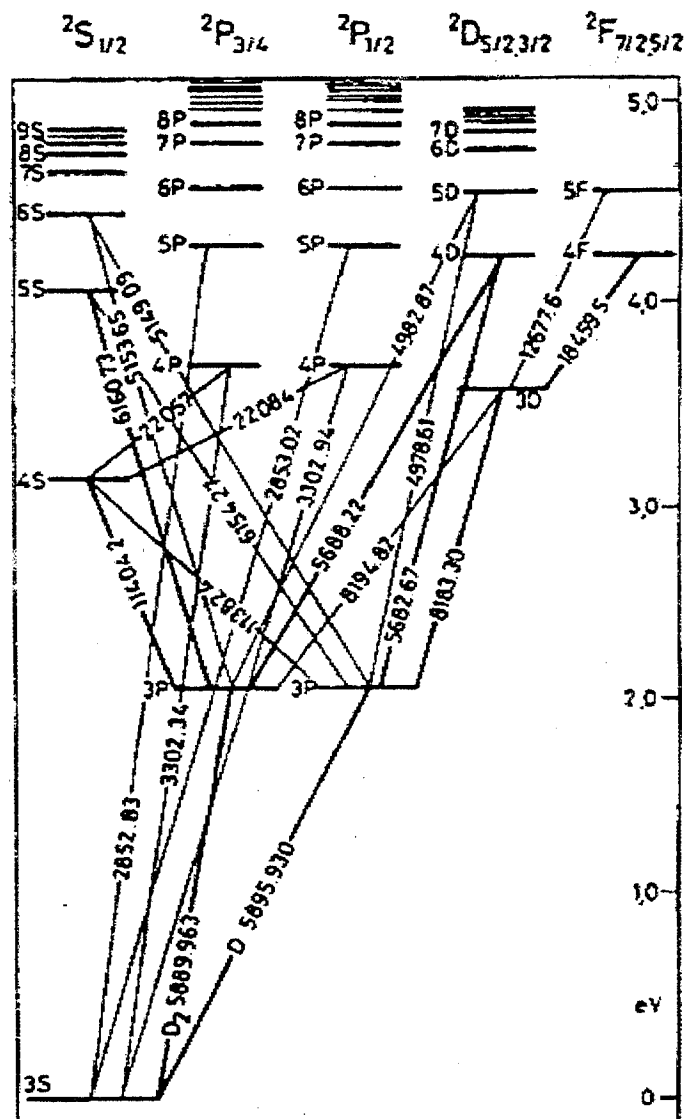
Από την σχέση  $E=hn$ ,  $h$ : σταθερά του Planck, είναι δυνατή η ερμηνεία των γραμμικών φασμάτων των ατόμων με αναφορά στις μεταβάσεις μεταξύ διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων. Η πρώτη περιγραφή του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου έγινε από τον Balmer το 1885 και επεξετάθηκε από τον Rydberg το 1890. Σύμφωνα με την περιγραφή αυτή, οι συχνότητες των παρατηρούμενων φασματικών γραμμών προσδιορίζονται από τον ακόλουθο συλλογικό τύπο (βλ. και εργαστηριακή άσκηση 21, «οπτική φασματοσκοπία») :

$$\nu = \frac{-m_0 Z^2 e^4}{2\hbar^2 hc} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_\nu \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1)$$

Στην φασματοσκοπία συνηθίζεται να δίνεται, αντί της συχνότητας  $\nu$ , ο κυματριθμός  $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$  σε μονάδες  $\text{cm}^{-1}$  (1 Kayser), που αντιπροσωπεύει τον αριθμό των μηκών κύματος ανά cm. Ορίζοντας την σταθερά Rydberg ως  $R_H = R_\nu/c = 109677,576(12) \text{ cm}^{-1}$  ή 13.6 eV,

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n \geq m+1 \quad (2)$$

Το άτομο του Na έχει 11 ηλεκτρόνια κατανομημένα ως εξής : 1s (2), 2s(2), 2p(6), 3s(1). Το 3s-ηλεκτρόνιο μπορεί εύκολα να διεγερθεί ή και να αποσπασθεί. Στο σχήμα 1. παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης του Na.



Σχήμα 1. Φάσμα απορρόφησης ατμών Na.

## 2.2 Αλληλεπίδραση ηλεκτρονιακού spin και στροφορμής (spin-orbit splitting)

### 2.2.1 Άτομο του υδρογόνου

Το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου περιγράφεται επαρκώς μέσω της εξάρτησης  $E_n = (-13.6)(1/n^2)$  eV, που αναφέρθηκε στην §1. Εάν, όμως, αυξηθεί η διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου παρατηρείται μία λεπτή υφή των φασματικών γραμμών. Συγκεκριμένα, όλες οι φασματικές γραμμές του ατόμου του υδρογόνου, καθώς και άλλων πολλών ατόμων, εμφανίζονται ως διπλές γραμμές. Αυτή η διπλή δομή των φασματικών γραμμών οφείλεται στην αλληλεπίδραση της ιδιοστροφορμής (spin) με την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου. Αναλόγως με το εάν οι μαγνητικές ροπές του spin και της τροχιακής στροφορμής είναι διατεταγμένες παράλληλα ή αντιπαράλληλα, έχουν διαφορετικές μαγνητικές ενέργειες. Το γεγονός αυτό (μαζί με ένα σχετικιστικό διορθωτικό παράγοντα) οδηγεί στην λεπτή υφή των φασματικών γραμμών.

Η ενέργεια  $V_{\ell s}$  που αποκτά το μαγνητικό δίπολο, που οφείλεται στο spin, στο μαγνητικό πεδίο  $B_{\ell}$ , που προέρχεται από το φορτίο και την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου είναι :

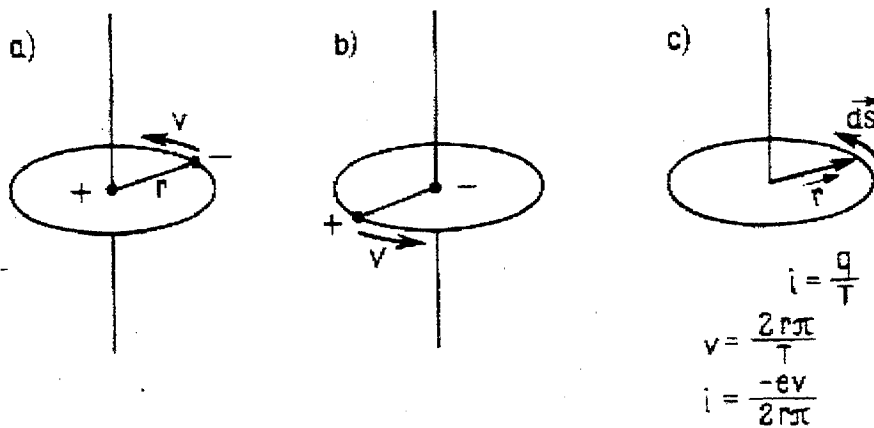
$$V_{\ell s} = \mu_B \bar{\sigma} \cdot \bar{B}_{\ell} \quad (3)$$

όπου  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0 c} = 0.579 \times 10^{-4} \text{ eV/Tesla}$  η μαγνητική ροπή του Bohr.

Η μαγνητική ροπή  $\mu_B \bar{\sigma}$  αναφέρεται στο σύστημα ηρεμίας του ηλεκτρονίου (σχήμα 2b). Στο σύστημα αυτό, βέβαια, δεν υφίσταται ρεύμα συνδεδεμένο με την κίνηση του ηλεκτρονίου σε κυκλική τροχία. Αντί τούτου, μάλιστα, το πρωτόνιο περιστρέφεται σε κυκλική τροχία γύρω από το ηλεκτρόνιο (σχήμα 2a). Το πεδίο που αναπτύσσεται στην θέση που κατέχει το ηλεκτρόνιο προσδιορίζεται σύμφωνα με τον νόμο των Biot-Savart για πυκνότητα ρεύματος  $i$  (σχήμα 2c) :

$$d\bar{B} = \frac{i}{c} \frac{d\bar{s} \times \bar{r}}{r^3} \quad (4)$$

$$\bar{B} = \frac{i}{c} \int_0^{2\pi r} \frac{d\bar{s} \times \bar{r}}{r^3} = \frac{2\pi r i}{c} \bar{s}_0 \times \bar{r} = -\frac{e \bar{v} \times \bar{r}}{c r^3} \quad (5)$$



**Σχήμα 2.** Μεταφορά του συστήματος αναφοράς a-b) για προσδιορισμό του μαγνητικού πεδίου  $\bar{B}$ , και c) για εφαρμογή του νόμου των Biot-Savart.

Επειδή το ηλεκτρικό πεδίο  $\bar{E}$  στην θέση  $\bar{r}$  ορίζεται ως  $\bar{E} = e(\bar{r}/r^3)$ :

$$\bar{B} = -\frac{1}{c} \bar{v} \times \bar{E} \quad (5)$$

Η εξασκούμενη δύναμη είναι :

$$\vec{F} = -e\vec{E} = -\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \vec{r} \quad (6)$$

έτσι ώστε :

$$\vec{B} = \frac{1}{ec} \vec{v} \times \vec{r} = \frac{1}{r} \frac{dV(\mathbf{r})}{dr} \vec{r} \quad (7)$$

Η στροφορμή  $-\vec{\ell} = m\vec{v} \times \vec{r}$  και επομένως :

$$\vec{B} = -\frac{1}{mecr} \frac{dV(\mathbf{r})}{dr} \vec{\ell} \quad (8)$$

Με επαναφορά (αντίστροφη μεταφορά) στο σύστημα ηρεμίας του πρωτονίου, δηλαδή, στο σύστημα του κέντρου μάζας του ατόμου, προκύπτει ότι  $B_{\ell} = \frac{1}{2}B$  και ότι :

$$V_{ls} = -\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{\ell} = \frac{\mu_B}{2mecr} \frac{dV(\mathbf{r})}{dr} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\ell}) = \frac{\mu_B}{mec\hbar r} \frac{dV(\mathbf{r})}{dr} (\vec{s} \cdot \vec{\ell}) \quad (9)$$

Με αντικατάσταση του  $\mu_B$  :

$$V_{ls} = \frac{1}{2m^2c^2 r} \frac{dV(\mathbf{r})}{dr} (\vec{s} \cdot \vec{\ell}) = \xi(r)(\vec{s} \cdot \vec{\ell}) \quad (10)$$

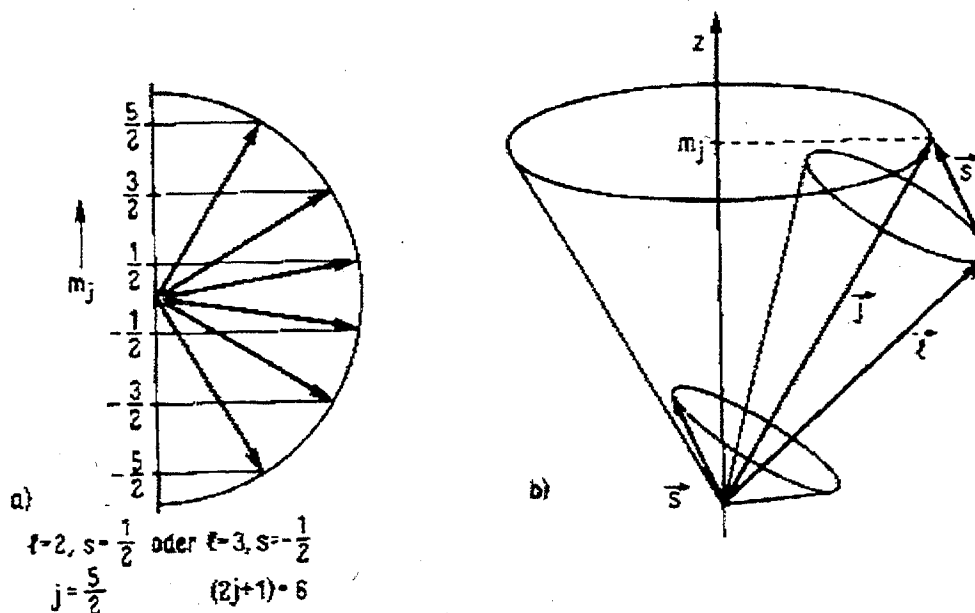
- Το δυναμικό αλληλεπίδρασης  $V_{ls}$  λαμβάνει την θέση τελεστή στην αντίστοιχη Χαμιλτονιανή, οπότε οι μαγνητικές ενέργειες αποτελούν τις αναμενόμενες τιμές του τελεστή αυτού. Ως προς το δυναμικό  $V(r)$ , αυτό μπορεί να αντικατασταθεί με το δυναμικό Coulomb, όπως στην περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου, ή με το θωρακισμένο δυναμικό Coulomb πύ σύνθετων ατόμων. Για το δυναμικό Coulomb  $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ , η εξίσωση κίνησης του ηλεκτρονίου είναι :

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \xi(r)(\vec{\ell} \cdot \vec{s}) \right] u(r) = 0 \quad (11)$$

$$\text{όπου } \xi(r) = \frac{Ze^2}{2m^2c^2 r^3}$$

Είναι προφανές, ότι η συνολική δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου εξαρτάται από την σχετική διεύθυνση των  $\vec{\ell}$  και  $\vec{s}$ . Η επιπλέον ενέργεια, που εξαρτάται άμεσα από το εσωτερικό γινόμενο  $(\vec{\ell} \cdot \vec{s})$ , προκαλεί σύζευξη των διανυσμάτων  $\vec{\ell}$  και  $\vec{s}$ , γνωστή ως

σύζευξη spin-τροφορμής. Λόγω της σύζευξης των χωρικών συντεταγμένων με τις συντεταγμένες του spin, αναπτύσσεται ροπή  $\vec{B}_\ell \times \vec{\mu}_s$  με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται συνεχώς η διεύθυνση των διανυσμάτων  $\vec{\ell}$  και  $\vec{s}$ , όπως υποδεικνύει το σχήμα 3.



**Σχήμα 3.** a) Δυνατότητες προσανατολισμού της στροφορμής  $j=5/2$ , και b) σύζευξη spin-τροφορμής.

Το διανυσματικό άθροισμα  $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$  αποτελεί μία νέα μεταβλητή της κίνησης για την οποία ισχύουν οι διατηρητικές αρχές, έτσι ώστε  $[\vec{j}, H] = 0$ . Για την συνιστώσα του  $\vec{j}$  στην διεύθυνση του άξονα-z ισχύει :

$$j_z = \ell_z + s_z = \hbar m_j = \hbar m_\ell + \hbar m_s \quad (12)$$

που ισοδυναμεί με :

$$m_j = m_\ell + m_s \quad (13)$$

ενώ ο κβαντικός αριθμός  $m_j$  μπορεί να λάβει  $(2j+1)$  διαφορετικές τιμές, σύμφωνα με :

$$m_j = -j, (-j+1), \dots, (j-1), j \quad (14)$$

Για το μέτρο του  $\vec{j}$  ισχύει :

$$j^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad (15)$$

ενώ ο κβαντικός αριθμός  $j = \max(m_j)$  μπορεί να λάβει, λόγω της εξίσωσης (13), μόνο δύο τιμές, που αντιστοιχούν σε παράλληλο ή αντιπαράλληλο προσανατολισμό των  $\vec{\ell}$  και  $\vec{s}$ :

$$j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad (16)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, μεγέθη που μπορούν να παρατηρηθούν συγχρόνως, διότι εκπροσωπούν αντιμετατιθέμενους τελεστές, είναι τα  $\vec{j}^2, \vec{\ell}^2, \vec{s}^2$  και  $j_z$ , ενώ, αντίθετα, εξαιτίας της συνεχούς μεταβολής της διεύθυνσης των  $\vec{\ell}$  και  $\vec{s}$ , δεν παρατηρούνται οι z-συνιστώσες τους.

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης του spin και της στροφορμής για το άτομο του υδρογόνου ( $Z=1$ ) στην περίπτωση μικρών τιμών του  $\ell$ , όπως για παράδειγμα  $\ell=1$  και  $s=1/2$ , προσδιορίζεται από την εξίσωση (10), η οποία, αν ληφθεί υπόψη, ότι το μήκος κύματος Compton του ηλεκτρονίου είναι  $\lambda = \hbar/m_0 c = 3.86 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ , λαμβάνει την μορφή:

$$V_{\ell s} = \frac{e^2 \lambda_e^2}{2r^3} \quad (17)$$

Με  $e^2 = 14.4 \text{ eV \AA}$  και για απόσταση  $r=1 \text{ \AA}$  υπολογίζεται :

$$V_{\ell s} = \frac{14.4}{2} (3.86)^2 10^{-6} \text{ eV} \approx 10^{-4} \text{ eV}$$

Η τιμή αυτή είναι πολύ μικρή έναντι της χαμηλότερης ενέργειας διέγερσης του ατόμου του υδρογόνου, που είναι περίπου 10 eV. Η ένταση του μαγνητικού πεδίου που αναπτύσσεται λόγω της τροχιακής στροφορμής του ηλεκτρονίου είναι της τάξης του 1 Tesla ( $=10^4 \text{ Gau\beta}$ ).

### 2.2.2 Λεπτή υφή των φασματικών γραμμών του ατόμου του υδρογόνου

Για τον προσδιορισμό της ενέργειας διαχωρισμού των φασματικών γραμμών υπό την επίδραση της σύζευξης spin-τροχιακής στροφορμής, υπολογίζονται αρχικά η αναμενόμενη τιμή του εσωτερικού γινομένου  $(\vec{\ell} \cdot \vec{s})$  και της συνάρτησης  $\xi(r)$  ως :

$$\langle \vec{\ell} \cdot \vec{s} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)\} \quad (18)$$

$$\langle \xi(r) \rangle = \frac{Ze^2}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Ze^2}{2m^2 c^2} \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \quad (19)$$

Με  $a_0 = \hbar^2/e^2 m$  (ακτίνα του Bohr) και  $\alpha = e^2/\hbar c$  (σταθερά λεπτής υφής), η ενέργεια διαχωρισμού (σχήμα 4a-b) για το άτομο του υδρογόνου είναι :

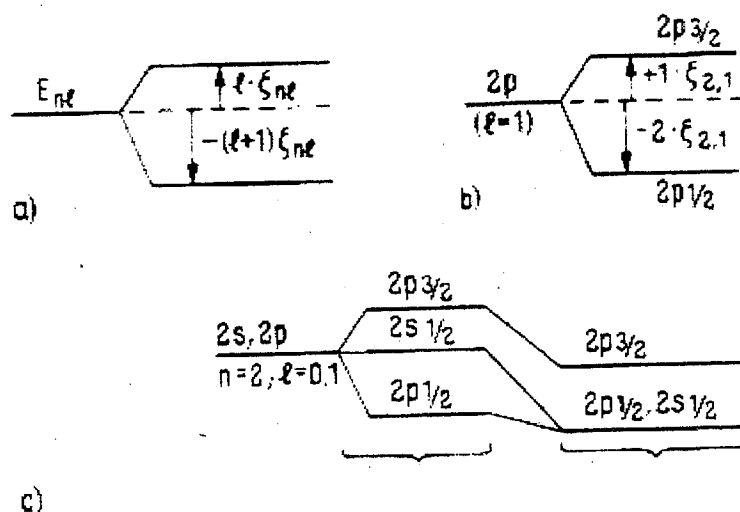
$$\Delta E_{\ell s} = \left\{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right\} \frac{mc^2}{4} (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell+1)} \quad (20)$$

Εάν ληφθεί υπόψη και ο σχετικιστικός χαρακτήρας του ηλεκτρονίου, εάν, δηλαδή, αντί του τελεστή  $H = \frac{p^2}{2m} + V$ , χρησιμοποιηθεί ο τελεστής  $H = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 + V$ , υπολογίζεται η σχετικιστική ενεργειακή μετατόπιση (σχήμα 4c) ως :

$$\Delta E_{\text{rel}} = -\frac{mc^2}{2} (Z\alpha)^4 \left\{ \frac{1}{n^3 (\ell + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^4} \right\} \quad (21)$$

Με πρόσθεση των εξισώσεων (20) και (21) και αντικατάσταση  $j = \ell \pm \frac{1}{2}$  προκύπτει η ενέργεια διαχωρισμού ως :

$$\Delta E_{\text{FS}} = \Delta E_{\ell s} + \Delta E_{\text{rel}} = -\frac{1}{2} mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left\{ \frac{1}{(j + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n} \right\} \quad (22)$$



**Σχήμα 4.** Λεπτή υφή ενεργειακών καταστάσεων a-b) χωρίς σχετικιστική διόρθωση, και c) με σχετικιστική διόρθωση.

Με χρήση της εξίσωσης (1), που περιγράφει τις ενέργειες των γραμμικών φασμάτων, η εξίσωση (22) μετασχηματίζεται ως εξής :

$$\Delta E_{n,j} = E_n \frac{(Za)^2}{n} \left\{ \frac{1}{(j+\frac{1}{2})} - \frac{3}{4n} \right\} \quad (23)$$

$$E_{n,j} = E_n + \Delta E_{n,j} = E_n \left( 1 + \frac{(Za)^2}{n} \left\{ \frac{1}{(j+\frac{1}{2})} - \frac{3}{4n} \right\} \right) \quad (24)$$

Ο δεύτερος όρος στην εξίσωση (24) καθορίζει το σχετικό μέγεθος του ενεργειακού διαχωρισμού των φασματικών γραμμών ως προς την (απόλυτη) ενέργειά τους. Επειδή, μάλιστα, ο παράγοντας που εξαρτάται από τους κβαντικούς αριθμούς  $n$  και  $j$  είναι, γενικά, περίπου ίσος με ένα, το μέγεθος του διαχωρισμού καθορίζεται από το τετράγωνο της αδιάστατης σταθεράς της λεπτής υφής :  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  και  $\alpha^2 = 5.3 \times 10^{-5}$ .

### 2.3 Πολυηλεκτρονιακά άτομα

Για την περιγραφή ατόμων με περισσότερα του ενός ηλεκτρόνια, χρησιμοποιούμε, αρχικά, το μοντέλο μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, το οποίο, στη συνέχεια, το συμπληρώνουμε λαμβάνοντας υπόψη όλες τις δυνατές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων που απαρτίζουν το άτομο. Στα πλαίσια του μοντέλου των μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, θεωρούμε, ότι οι αλληλεπιδράσεις, που οφείλονται στις δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων, μπορούν να συμπεριληφθούν σ' ένα ενεργό δυναμικό της μορφής :

$$V_i(\mathbf{r}_i), \text{ όπου } \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2}{r_{ij}} |\varphi_j(\bar{\mathbf{r}}_j)|^2 d^3 r_j \rightarrow V_i(\mathbf{r}_i) \quad (25)$$

έτσι ώστε η εξίσωση του Schrödinger για το σωματίδιο  $i$  να λάβει την μορφή :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) = H\varphi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (26)$$

ενώ η εξίσωση του Schrödinger για το σύνολο των ηλεκτρονίων είναι της μορφής :

$$\left( \sum_{i=1}^N H_i \right) \Psi_N = E_n \Psi_N \quad (27)$$

$$\text{όπου } \Psi_N = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N, \quad E_n = \sum_{n=1}^N E_i$$



με  $\varphi_i, E_i$  την κυματοσυνάρτηση και ιδιοτιμή της ενέργειας του  $i$  ηλεκτρονίου και  $\psi_N, E_N$  την συνολική κυματοσυνάρτηση και συνολική ενέργεια του συστήματος.

Το μοντέλο των μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων αρκεί για να περιγράψει ικανοποιητικά την βασική κατάσταση πολυηλεκτρονιακών ατόμων. Για την περιγραφή διεγερμένων καταστάσεων είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη οι ακόλουθες αλληλεπιδράσεις :

1) οι ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίων,

$$V_{Ke} = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}$$

2) οι απωστικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων,

$$V_{ee} = -\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

3) η αλληλεπίδραση τροχιακής στροφορμής και ιδιοστροφορμής (spin),

$$V_{sl} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r)}{dr} (\bar{s}_i \cdot \bar{l}_i)$$

4) οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονιακών ιδιοστροφορμών (spin) μεταξύ τους,

$$V_{ss} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{m^2} \left[ \frac{\bar{\sigma}_i \cdot \bar{\sigma}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\bar{\sigma}_i \cdot \bar{r}_{ij})(\bar{\sigma}_j \cdot \bar{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]$$

5) οι αλληλεπιδράσεις των τροχιακών στροφορμών των ηλεκτρονίων μεταξύ τους,

$$V_{ll} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} c_{ij} (\bar{l}_i \cdot \bar{l}_j)$$

6) η αλληλεπίδραση μεταξύ των ιδιοστροφορμών πυρήνα και ηλεκτρονίου,

7) η αλληλεπίδραση μεταξύ της τροχιακής στροφορμής του ηλεκτρονίου και της ιδιοστροφορμής του πυρήνα,

8) σχετικιστικές αλληλεπιδράσεις,

9) η επίδραση του (συμμετρικού ή αντισυμμετρικού) χαρακτήρα της κυματοσυνάρτησης στην ενέργεια Coulomb,

Από τους προαναφερθέντες παράγοντες αλληλεπίδρασης, σημαντικά συνεισφέρουν οι υπ' αριθμ. 1, 2, και 9, ενώ ο υπ' αριθμ. 3 αποκτά βαρύτητα με αυξανόμενο ατομικό αριθμό  $Z$ . Ο υπ' αριθμ. 9 παράγοντας αλληλεπίδρασης αναφέρεται σε ηλεκτρόνια διαφορετικών στοιβάδων, τα οποία, ανάλογα με τον προσανατολισμό των ιδιοστροφορμών τους (spin), περιγράφονται με αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση για παράλληλο προσανατολισμό των spin και με συμμετρική κυματοσυνάρτηση για αντιπαράλληλο προσανατολισμό των spin.

Στην συμμετρική κατάσταση (αντιπαράλληλα spin), η μέση απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερη και η μείωση της συνολικής ενέργειας του συστήματος, λόγω της απωστικής αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων, είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στην αντισυμμετρική (παράλληλα spin). Αυτό οδηγεί στο ότι, για παράδειγμα, στο άτομο του He, που έχει δύο ηλεκτρόνια, η ενεργειακή στάθμη της τριπλά εκφυλισμένης κατάστασης, που αντιστοιχεί σε παράλληλο προσανατολισμό των spin ( $S=1$ ), είναι χαμηλότερη (πλησιέστερα στον πυρήνα, βαθύτερα στο άτομο) από την στάθμη της απλής κατάστασης, που αντιστοιχεί σε αντιπαράλληλο προσανατολισμό των spin ( $S=0$ ). Οι μεταβάσεις μεταξύ μονοπλετών και τριπλετών θεωρούνται απαγορευμένες.

Γενικά, οι ενέργειες διεγερμένων καταστάσεων πολυηλεκτρονιακών ατόμων εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση των στροφορμών των ηλεκτρονίων εξωτερικών, μη συμπληρωμένων ατομικών στοιβάδων και από τον χαρακτήρα της κυματοσυνάρτησης. Όταν η ενέργεια αλληλεπίδρασης της τροχιακής στροφορμής με την ιδιοστροφορμή του ενός ηλεκτρονίου είναι σχετικά μικρή, παρατηρείται σύζευξη των τροχιακών στροφορμών σε μία συνολική τροχιακή στροφορμή  $\bar{L}$  και των ιδιοστροφορμών σε μία συνολική ιδιοστροφορμή  $\bar{S}$  με αποτέλεσμα η συνολική στροφορμή να είναι  $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$ :

$$\bar{S} = \sum_i \bar{s}_i, \bar{L} = \sum_i \bar{l}_i, \bar{J} = \bar{L} + \bar{S} \quad (28)$$

Το είδος αυτό της σύζευξης είναι γνωστό ως σύζευξη-LS (ή "Russel-Saunders") και αποτελεί τον συνήθη τρόπο σύζευξης σε άτομα με σχετικά μικρό ατομικό αριθμό  $Z$ . Κατ'αναλογία προς το μονοηλεκτρονιακό άτομο του υδρογόνου, όπου η ενέργεια αλληλεπίδρασης της τροχιακής στροφορμής με την ιδιοστροφορμή του ενός ηλεκτρονίου περιγράφεται με την εξ/ση (10), η ενέργεια αλληλεπίδρασης της συνολικής τροχιακής στροφορμής με την συνολική ιδιοστροφορμή ορίζεται ως :

$$V_{LS} = F(r)(\bar{S} \cdot \bar{L}), F(r) \sim \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (29)$$

Η ενέργεια διαχωρισμού, που οδηγεί στην παρατήρηση της λεπτής υφής των φασματικών γραμμών πολυηλεκτρονιακών ατόμων, ορίζεται, κατ'αναλογία προς την εξ/ση (20), ως :

$$\Delta E_{LS} = \frac{A_J}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (30)$$

Ο παράγοντας  $A_J$  περιλαμβάνει το ολοκλήρωμα της συνάρτησης  $F(r)$ .

Η ενεργειακή διαφορά δύο διαδοχικών γραμμών της λεπτής υφής ενός φάσματος υπολογίζεται από την εξ/ση (30) ως :

$$\Delta E_{J+1} - \Delta E_J = \frac{A_J}{2} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = A_J(J+1) \quad (31)$$

και εξαρτάται από την συνολική στροφορμή  $(J+1)$  της ενεργειακά υψηλότερης κατάστασης. Το αποτέλεσμα αυτό, που αφορά στην απόσταση των φασματικών γραμμών της λεπτής υφής, αποτελεί τον κανόνα Landé και ισχύει μόνο σε περίπτωση σύζευξης LS. Συμπερασματικά, όταν η πειραματικά μετρούμενη απόσταση των φασματικών γραμμών της λεπτής υφής υπακούει τον κανόνα Landé, αυτό θεωρείται κριτήριο του ότι υπάρχει σύζευξη LS.

Με αυξανόμενο ατομικό αριθμό, αυξάνει η αλληλεπίδραση μεταξύ της τροχιακής στροφορμής και της ιδιοστροφορμής του ενός ηλεκτρονίου. Έτσι, η ενέργεια της λεπτής υφής αυξάνει από  $42 \times 10^{-6}$  eV για το  ${}^3\text{Li}$  με  $(2p)^1$  ηλεκτρόνια σθένους σε  $68 \times 10^{-3}$  eV για το  ${}^{55}\text{Cs}$  με  $(6p)^1$  ηλεκτρόνια σθένους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την σύζευξη των  $\vec{\ell}_i$  και  $\vec{s}_i$  ενός ηλεκτρονίου  $i$  σε  $\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$ . Η συνολική στροφορμή  $\vec{J}$  προκύπτει από την σύζευξη των  $\vec{j}_i$  στην συνολική στροφορμή  $\vec{J} = \sum_i^N \vec{j}_i$ . Η σύζευξη του είδους αυτού είναι γνωστή ως σύζευξη-jj και παρατηρείται σπανιότερα απ'ότι η σύζευξη LS.

#### 2.4 Λεπτή υφή των φασματικών γραμμών και φαινόμενο Zeeman

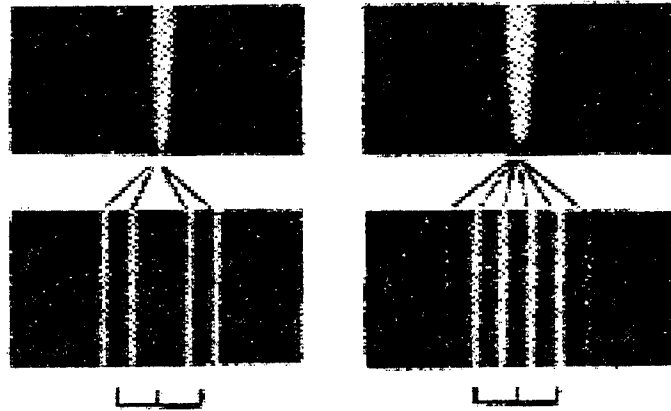
Στο άτομο του υδρογόνου, η μαγνητική ροπή  $\vec{\mu}_j$  που σχετίζεται με την συνολική στροφορμή  $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$  είναι :

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_\ell = -\frac{\mu_B}{\hbar}(g_s \vec{s} + g_\ell \vec{\ell}) = -\frac{\mu_B}{\hbar}(2\vec{s} + \vec{\ell}) = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{s} + \vec{j}) \quad (32)$$

Σε πολυηλεκτρονιακά άτομα, η συνολική στροφορμή  $\vec{J}$  προκύπτει, όπως διατυπώθηκε με την εξ/ση (28), ως άθροισμα του συνολικού spin  $\vec{S}$  και της συνολικής τροχιακής στροφορμής- $\vec{L}$ .

Υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι φασματικές γραμμές διαχωρίζονται σε  $2J+1$  ισοαπέχουσες γραμμές που αντιστοιχούν στις διαφορετικές τιμές  $m_J$  και που οι μεταξύ τους αποστάσεις είναι ανάλογες της έντασης  $B$  του μαγνητικού πεδίου. Επιπλέον, ο διαχωρισμός εξαρτάται από τον παράγοντα Landé  $g_j$ , ο οποίος μπορεί να είναι διαφορετικός για διαφορετικές ενεργειακές καταστάσεις. Όταν η μη-διαχωρισμένη γραμμή του φάσματος αντιστοιχεί σε μετάβαση μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων με spin  $S=0$ , συμβαίνει να είναι  $J=L$  και  $g_j=1$ . Η περίπτωση αυτή αναφέρεται στο «ομαλό» φαινόμενο Zeeman. Παρατηρείται όταν τα spins των ηλεκτρονίων των καταστάσεων που συμμετέχουν στην μετάβαση δίνουν άθροισμα μηδέν, ενώ ο παράγοντας Landé και των δύο καταστάσεων είναι ο ίδιος, δηλαδή, 1, οπότε και οι ενέργειες διαχωρισμού σε  $m_j$  συνιστώσες είναι ίσες. Αντίθετα, στην περίπτωση που ο παράγοντας Landé έχει διαφορετικές τιμές για τις δύο συμμετέχουσες καταστάσεις, οι ενέργειες διαχωρισμού δεν είναι πλέον ίσες, και στο φάσμα εμφανίζονται όλες οι μεταβάσεις διαχωρισμένες. Στην περίπτωση αυτή, που χαρακτηρίζεται ως «ανώμαλο» φαινόμενο Zeeman, παρατηρούνται πολύ περισσότερες φασματικές γράμμες. Ως παράδειγμα, στο σχήμα 5, απεικονίζεται ο «ανώμαλος» διαχωρισμός Zeeman της διπλής γραμμής του νατρίου.

## Sodium D - Doublet

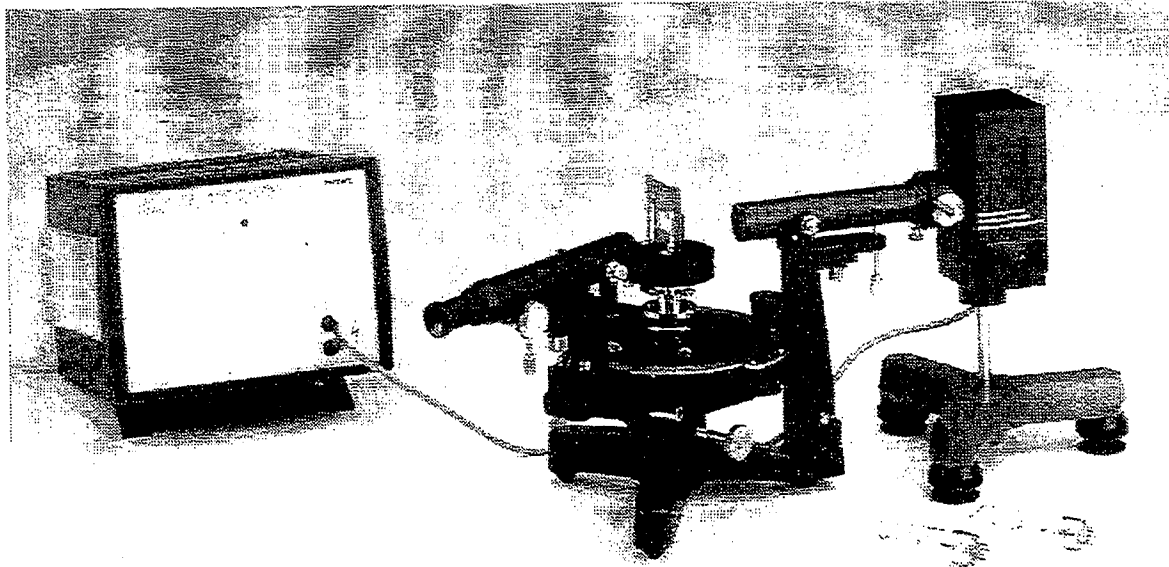


Σχήμα 5. «ανώμαλος» διαχωρισμός Zeeman της διπλής γραμμής του Na: επάνω σχήμα – χωρίς μαγνητικό πεδίο, και κάτω σχήμα – με μαγνητικό πεδίο.

### 3. Πειραματική διάταξη

Για την μελέτη της λεπτής υφής του ατόμου του Na χρησιμοποιείται φασματοσκόπιο (σχήμα 6) όπως εκείνο της άσκησης «οπτική φασματοσκοπία», το οποίο περιλαμβάνει :

- 1) Λυχνία ατμών Na.
- 2) Τροφοδοτικό λυχνίας Na.
- 3) Κατεύθυντήρα (για την οδήγηση της προσπίπτουσας δέσμης)
- 4) Γωνιόμετρο με βερνιέρο.
- 5) Τηλεσκόπιο (για την παρατήρηση της περιθλώμενης δέσμης).
- 6) Οπτικό φράγμα (με σταθερά φράγματος :  $1800 \text{ nm}^{-1}$ ).



Σχήμα 6. Φασματοσκόπιο με λυχνία Na.

### Διατάξεις οπτικών φραγμάτων

Ένα οπτικό φράγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί, γενικά, σε διάταξη ανάκλασης ή σε διάταξη διάδοσης. Στην άσκηση «οπτική φασματοσκοπία», η μελέτη του γραμμικού φάσματος εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου πραγματοποιείται με οπτικό φράγμα σε διάταξη διάδοσης. Για την μελέτη της λεπτής υφής του ατόμου του Na, χρησιμοποιείται οπτικό φράγμα σε διάταξη ανάκλασης.

Στην γενική περίπτωση, η δέσμη φωτός, η οποία αναλύεται από το οπτικό φράγμα, προσπίπτει υπό μία γωνία  $\alpha$  και περιθλάται σε μία γωνία  $\beta$  ως προς την διεύθυνση της καθέτου στην επιφάνεια του φράγματος (grating normal στο σχήμα 7). Για το φαινόμενο της περίθλασης (και της φασματικής ανάλυσης), σημαντικές είναι οι γωνίες  $i = \alpha - \theta$  και  $r = \beta + \theta$  που μετρώνται από την κάθετη στις σχισμές του φράγματος, όπου  $\theta$ , η γωνία υπό την οποία έχουν χαραχθεί οι σχισμές, είναι, επίσης, η γωνία μεταξύ της καθέτου στην επιφάνεια του φράγματος και της καθέτου στις σχισμές. Οι γωνίες  $i$  και  $r$  είναι αντίστοιχα οι γωνίες πρόσπτωσης και ανάκλασης ως προς την κάθετη στις σχισμές, και είναι ίσες ( $i = \alpha - \theta$ ,  $r = \beta + \theta$ ,  $\alpha - \theta = \beta + \theta$ ,  $2\theta = \alpha - \beta$ ,  $\theta = (\alpha - \beta)/2$ ). Η ανάκλαση ως προς την κάθετη στο φράγμα λαμβάνει χώρα σε μία γωνία  $\alpha' = \alpha$ . Ισχύει η γενική εξίσωση των οπτικών φραγμάτων :

$$d (\sin \alpha_n \pm \sin \beta_n) = n\lambda \quad (33)$$

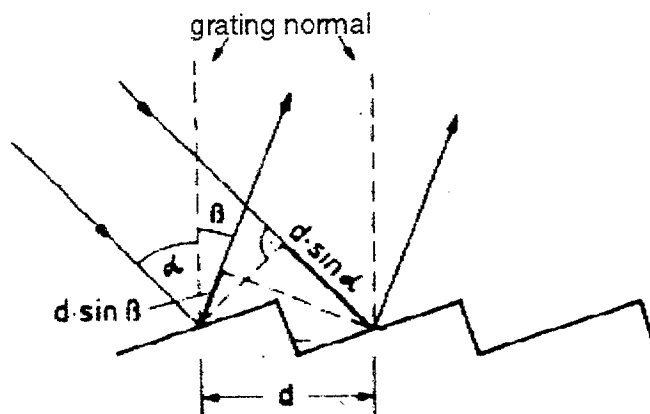
όπου  $d = 1/N$  είναι η σταθερά του φράγματος,  $N$ , η πυκνότητα των σχισμών ( $1800 \text{ mm}^{-1}$ ),  $n$ , η τάξη του κροσσού συμβολής, και  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης φωτός. Το «+» ισχύει στην περίπτωση που οι γωνίες  $\alpha$  και  $\beta$  ευρίσκονται στην ίδια πλευρά ως προς την κάθετη στο φράγμα, ενώ το «-» ισχύει για στην αντίθετη περίπτωση, όταν, δηλαδή, οι γωνίες  $\alpha$  και  $\beta$  είναι σε διαφορετική πλευρά ως προς την κάθετη στο φράγμα, όπως στο σχήμα 7.

Στην ειδική περίπτωση  $\alpha = \beta$  και  $\theta = 0$  (διάταξη Littrow), η προσπίπτουσα, αλλά και η ανακλώμενη δέσμη, ακολουθούν την διεύθυνση της καθέτου στις σχισμές και η εξ/ση (33) λαμβάνει την μορφή :

$$2d \sin \theta_n = n\lambda \quad (34)$$

Στην περίπτωση που η προσπίπτουσα δέσμη ακολουθεί την διεύθυνση της καθέτου στο φράγμα, ενώ η ανακλώμενη την διεύθυνση της καθέτου στις σχισμές, ισχύει :

$$d \sin \theta_n = n\lambda \quad (35)$$



Σχήμα 7. Οπτικό φράγμα σε διάταξη ανάκλασης

#### 4. Εκτέλεση

Η λυχνία του Na χρειάζεται μερικά λεπτά για να σταθεροποιηθεί η εκπομπή της, αφού τεθεί σε λειτουργία.

Η μελέτη της λεπτής υφής του ατόμου του Na γίνεται με χρήση του οπτικού φράγματος σε διάταξη ανάκλασης. Συνιστάται να επιλεγεί, αρχικά, μεγάλο εύρος της σχισμής του κατευθυντήρα. Το φωτεινό ίχνος της προσπίπτουσας δέσμης είναι τότε ορατό επάνω στην επιφάνεια του οπτικού φράγματος. Με την βοήθεια λευκού χαρτιού, αρχικά, και του τηλεσκοπίου, στη συνέχεια, είναι δυνατό να παρατηρηθούν η ανακλώμενη ως προς την κάθετη στο φράγμα δέσμη και η περιθλώμενη δέσμη. Η περιθλώμενη (αναλυόμενη) δέσμη ακολουθεί την διεύθυνση της ανακλώμενης ως προς την κάθετη στις σχισμές.

Αρχικά να παρατηρηθεί ποιοτικά το φάσμα του Na. Το φάσμα πρώτης τάξης περιλαμβάνει τα εξής μήκη κύματος :

- 617.2 nm (κόκκινο),
- 588.4 nm (κίτρινο),
- 567.7 nm (κιτρινο-πράσινο),
- 514.1 nm (πράσινο),
- 498.7 nm (πράσινο).

Η ποσοτική μέτρηση αφορά στον προσδιορισμό της απόστασης των δύο γραμμών του Na που εμφανίζονται στην περιοχή 588.4 nm.

Προτείνεται η εξής μετρητική διαδικασία :

1. Για σταθερή θέση του φράγματος (με βιδωμένη την περιστρεφόμενη βάση και ελεύθερο να περιστρέφεται μόνο το τηλεσκόπιο) καταγράφονται οι ενδείξεις του γωνιομέτρου για την προσπίπτουσα  $\alpha_g$ , την ανακλώμενη  $\gamma_g$ , και την περιθλώμενη δέσμη  $\beta_g$ .
2. Επειδή οι γωνίες πρόσπτωσης και περίθλασης (γωνίες  $\alpha$  και  $\beta$  αντίστοιχα στο σχήμα 7) μετρώνται από την κάθετη στο φράγμα (grating normal στο σχήμα 7), προσδιορίζεται η γωνία πρόσπτωσης ως  $\alpha = |\gamma_g - \alpha_g|/2$  και η θέση της καθέτου ως  $n = \alpha_g - (|\gamma_g - \alpha_g|/2)$ .

3. Ακολούθως, προσδιορίζεται η γωνία περίθλασης ως  $\beta = |\beta_g - n|$ .

Πραγματοποιείστε μετρήσεις για τις δύο γραμμές του Na στα 588.4 nm (κίτρινο).  
Πραγματοποιείστε μετρήσεις για όλα τα μήκη κύματος στο ορατό.

#### 4. Επεξεργασία

1) Από τα πειραματικά δεδομένα, προσδιορίστε τα μήκη κύματος όλων των γραμμών του φάσματος εκπομπής του Na στο ορατό, καθώς επίσης και το μέγεθος του διαχωρισμού της γραμμής 588.4 nm, κάνοντας χρήση της γενικής εξίσωσης των οπτικών φραγμάτων (εξ/ση 33).

2) Με χρήση των κατάλληλων εξισώσεων από το γενικό τμήμα της άσκησης, υπολογίστε την θεωρητικά αναμενόμενη τιμή του διαχωρισμού της γραμμής του Na, και συγκρίνετε την τιμή αυτή με εκείνη που προσδιορίσατε πειραματικά. Σχολιάστε το αποτέλεσμα.

3) Τι αναμένεται να συμβεί, εάν η μέτρηση του διαχωρισμού της διπλής γραμμής του Na πραγματοποιηθεί για κροσσούς δεύτερης ή ανώτερης τάξης; Είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις της λεπτής υφής στα φάσματα 2ης ή ανώτερης τάξης με το οπτικό φράγμα των 1800 mm<sup>-1</sup>;