ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΥ
ΕΚΤ. ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ
(ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ)

ΑΘΗΝΑ 1988

I. Ἰσοτιμία μάζας καί ἐνέργειας

Ἡ ἐξάρτηση τῆς μάζας ἀπό τήν ταχύτητα δίνεται ἀπό τίς σχέσεις Einstein

$$m = \frac{m_o}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad , \quad \beta = \frac{v}{c} \qquad (1.1)$$

$$E = mc^2 \qquad (1.2)$$

Γράφουμε τήν ἐξ. (I.2) ὑπό μορφήν δυναμοσειρᾶς:

$$E = m_o c^2 \left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2 + \frac{3}{8}\left(\frac{v}{c}\right)^4 + \dots\right] \qquad (1.3)$$

$$= \underbrace{m_o c^2}_{\text{ἐνέργεια μάζας ἠρεμίας}} + \underbrace{\frac{1}{2} m_o v^2 + \text{ἀνώτεροι ὅροι}}_{\text{κινητική ἐνέργεια}}$$

Πρέπει νά τονισθεῖ ἡ διαφορετική σημασία τῆς E ἀπό τήν $E = E_K + E_\Delta$ (κινητική καί δυναμική ἐνέργεια). Ἡ E ἐδῶ εἶναι τό ἄθροισμα τῆς κινητικῆς ἐνέργειας καί ἐνέργειας τῆς μάζας ἠρεμίας. Ἡ δυναμική ἐνέργεια ἤ ἄλλη ἐνέργεια (π.χ. διεγέρσεως) ἐνσωματώνονται στήν ἐνέργεια τῆς μάζας ἠρεμίας. Ἀπαιτεῖται διαφορετικός ὁρισμός τῆς κινητικῆς ἐνέργειας. Πρέπει νά προστεθοῦν καί ἄλλοι ὅροι στόν ὅρο $\frac{1}{2} m_o v^2$, ὅροι πού μποροῦν νά παραμεληθοῦν μόνο γιά $v \to 0$. Στήν ὁριακή αὐτή περίπτωση ὁ νέος ὁρισμός συμπίπτει μέ τόν παλαιό. Μποροῦμε νά ἐκφράσουμε τήν E σάν συνάρτηση τῆς σχετικιστικῆς ὁρμῆς $p = mv = mc\beta$.

Ἀπό τήν σχέση (I.1) προκύπτει

$$E^2 = p^2c^2 + m_o^2 c^4$$

$$\boxed{E = \sqrt{p^2c^2 + m_o^2 c^4}} \qquad (1.4)$$

Γιά $p = 0$ ἔχουμε $E = m_o c^2$ καί ἄρα $\Delta E = \Delta m_o c^2$. Δηλαδή ἄν ἐξαφανισθεῖ ποσότητα μάζας Δm_o θά δημιουργηθεῖ ἐνέργεια ΔE.

Προσεγγιστικές σχέσεις:

I) Μή σχετικιστική ὁριακή περίπτωση: $p \ll m_o c$

$$E \approx m_o c^2 \left(1 + \frac{p^2}{2 m_o^2 c^2}\right)$$

$$= m_o c^2 + \frac{p^2}{2 m_o}$$

$$= m_o c^2 + \frac{1}{2} m_o v^2$$

'Η Ε ἀποτελεῖται ἀπό τήν ἐνέργεια ἠρεμίας καί τήν μή σχετικιστική κινητική ἐνέργεια. Μή σχετικιστική σημαίνει:
$E_K \ll$ ἐνέργεια ἠρεμίας (ἐάν $m_0 \neq 0$).

2) Σωμάτια μέ ταχύτητα περίπου τῆς ταχύτητας τοῦ φωτός: $p \gg m_0 c$.

$$E \approx pc\left(1+\frac{m_0^2c^2}{2p^2}\right) = pc + \frac{m_0^2c^4}{2pc}$$

Εἶναι ἡ περίπτωση πού ἡ κινητική ἐνέργεια εἶναι μεγάλη σέ σύγκριση μέ τήν ἐνέργεια ἠρεμίας, ὑπό τήν προϋπόθεση ὅτι $m_0 \neq 0$.

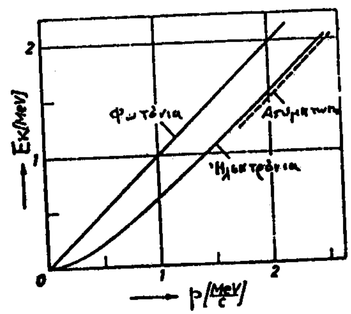
3) Σωμάτια μέ $m_0 = 0$ (ὡς φωτόνια, νετρίνα)
'Από τήν ἐξ. (Ι.4) ἔχομε

$$\boxed{E = pc} \quad \text{καί} \quad \boxed{v = c}$$

Τά σωμάτια αὐτά κινοῦνται μέ τήν ταχύτητα τοῦ φωτός.
'Η συσχέτιση μεταξύ E_K καί ὁρμῆς, μέ βάση τίς ἐξ. (Ι.2) καί (Ι.4) δίνει:

$$E^2 = c^2p^2 + m_0^2c^4 = (E_K + m_0c^2)^2$$

$$cp = \sqrt{E_K(E_K + 2m_0c^2)}$$



Σχῆμα (Ι.Ι)

Στό διάγραμμα ἔχομε τήν $E_K = f$ (ὁρμῆς)
Προσεγγίσεις:
Ι) Μή σχετικιστικό ὅριο ($E_K \ll m_0c^2$)

$$p \approx \frac{1}{c} E_K \sqrt{\frac{2m_0c^2}{\frac{1}{2}m_0v^2}} = \frac{2E_K}{v} = m_0 v$$

2) Σωμάτια μέ ταχύτητα σχεδόν c:

$$cp \approx E_K + m_0c^2$$

3) Σωμάτια μέ $m_0 = 0$

$$cp = E_K$$

Δηλαδή έχουν τήν μικρότερη ορμή γιά δεδομένη E_K, σέ άντίθεση μέ τή σχέση πού άναφέρεται σέ δεδομένη $E_{ολ}$ πού είδαμε προηγουμένως.

2. Θεωρίες Bohr καί Sommerfeld

Τό 1913 ό Bohr έπέτυχε νά προβλέψει τίς συχνότητες τοῦ φάσματος τοῦ άτόμου τοῦ ὑδρογόνου μέ τή βοήθεια ένός ήμικλασσικοῦ ὑποδείγματος. Τό ὑπόδειγμα αὐτό τοῦ άτόμου βασίζεται στήν εἰκόνα ένός άρνητικά φορτισμένου σωματίου (τοῦ ήλεκτρονίου) πού κινεῖται γύρω άπό ένα θετικά φορτισμένο πυρήνα (+e) πολύ μεγαλύτερης μάζας. Ή δύναμη πού δρᾶ μεταξύ τῶν δύο σωματίων ὑποτίθεται ότι εἶναι δύναμη Coulomb ὥστε ή κίνηση άκολουθεῖ τροχιά Kepler.

Διά νά έξηγήσει τίς έκπεμπόμενες συχνότητες τοῦ άτόμου του ὑδρογόνου, ό Bohr εισήγαγε δύο ὑποθέσεις:

1) Ή τροχιακή στροφορμή εἶναι κβαντισμένη $L = k\hbar \quad (k = 1, 2, 3 \ldots)$ (2.1)

2) Κατά τή μετάπτωση άπό μία τροχιά μεγαλύτερης ένέργειας E_n σέ τροχιά μικρότερης ένέργεια E_m έκπέμπεται φωτόνιο συχνότητας

$$\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m \qquad (2.2)$$

Ή κλασσική μηχανική άπαιτεῖ ή στροφορμή νά εἶναι σταθερή, ή κβαντική μηχανική άπαιτεῖ ή σταθερά νά εἶναι πολλαπλασιασμένη έπί $\hbar$.

Γιά νά καθορισθοῦν οἱ δυνατές τροχιές καί οἱ άντίστοιχες ένέργειες θεωροῦμε πρῶτα κυκλικές τροχιές καί χαρακτηρίζουμε τόν κβαντικό άριθμό μέ τό σύμβολο n

Ίσχύουν

$$L_{(\text{κυκλ. τροχιᾶς})} = n\hbar \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots) \qquad (2.3)$$

$E = \dfrac{-e^2}{2r}$, $I\omega^2 = \dfrac{e^2}{r}$, όπου I ή ροπή άδρανείας μr^2.

Ή άκτίνα τῆς κυκλικῆς τροχιᾶς συνεπῶς εἶναι

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{\mu e^2} \qquad (2.4)$$

(διά τό φυσικό λόγο ότι ή φυγόκεντρος δύναμη $\dfrac{\mu v^2}{r}$ εἶναι ἴση μέ τή δύναμη Coulomb $\dfrac{e^2}{r^2}$), όπου γιά τό άτομο τοῦ ὑδρογόνου

$$\mu = m_e \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_p}}$$

Ἡ ἀκτίνα τῆς νυοστῆς τροχιᾶς ἀτόμου μέ ἀτομικό ἀριθμό Z εἶναι

$$r_n = \frac{r_H}{Z} n^2 \qquad (2.5)$$

καί ἡ ἐνέργεια τοῦ ἠλεκτρονίου στήν τροχιά αὐτή μέ βάση τίς προηγούμενες σχέσεις δίνεται ἀπό τή σχέση

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2 n^2 \hbar^2} = -\frac{R Z^2}{n^2} \qquad (2.6)$$

Οἱ ἐνέργειες αὐτές καθορίζουν τίς συχνότητες τῶν φασματικῶν γραμμῶν

$$\nu_{nm} = \frac{R Z^2}{2\pi\hbar}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (2.7)$$

Ἡ ἐνέργεια συνδέσεως τοῦ ἠλεκτρονίου στή θεμελιώδη κατάσταση εἶναι

$$BE = E_1 - E_\infty = -RZ^2$$

Γιά τό ἄτομο τοῦ ὑδρογόνου ($Z=1$) ἡ BE = −13,6 ev. Ἡ ἀπόλυτη τιμή της εἶναι το δυναμικό ἰονισμοῦ.
Ἡ σχέση τῆς συχνότητας χρησιμοποιήθηκε γιά τήν περιγραφή τῆς ἀκτινοβολίας Röntgen ἀπό βαριά ἄτομα. Γιά τή μετάπτωση ἀπό $n=2$ σέ $m=1$ (ἀκτινοβολία K) βρίσκουμε ἀπό τά προηγούμενα

$$\hbar\omega_K = \frac{3}{4} R Z^2 \approx Z^2 \cdot 10{,}2\ ev$$

πού εἶναι ὁ νόμος Moseley. Ἡ σχέση αὐτή δέν εἶναι ἀπόλυτα ἀκριβής. Ἔχουμε ἀποκλίσεις ἐξ αἰτίας τῆς γνωστῆς προασπίσεως τοῦ πυρήνα ἀπό τά ἄλλα ἠλεκτρόνια καί τῆς λεπτῆς ὑφῆς τῶν σταθμῶν λόγω σπίν.
Γιά τό ὑπόδειγμα Bohr πρέπει νά παρατηρήσουμε τά ἑξῆς:
1) Τό ἐρώτημα γιατί τό ἠλεκτρόνιο πού κινεῖται σέ κλειστή τροχιά δέν ἐκπέμπει ἐνέργεια, ὅπως ζητᾶ ἡ θεωρία Hertz, μένει ἀναπάντητο.
2) Δέν ὑπάρχει ἀπόδειξη γιά τήν ὕπαρξη ἐπιπέδων τροχιῶν, ὅπως ὑπάρχουν στή θεωρία Kepler. Αὐτό πού μετρεῖται εἶναι ἡ πεπερασμένη πιθανότητα νά βρεθεῖ τό ἠλεκτρόνιο στήν περιοχή τοῦ χώρου μεταξύ r καί $r+dr$.
3) Ἡ θεωρία Bohr δέν μπορεῖ νά προβλέψει τίς ἐντάσεις τῶν φασματικῶν γραμμῶν οὔτε νά δώσει κανόνες ἐπιλογῆς ὡς πρός τίς δυνατές ἠλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

'Ο Sommerfeld γιά νά ἐξηγήσει τήν παρουσία τῆς λεπτῆς ὑφῆς (πού δέν προβλεπόταν ἀπό τή θεωρία τοῦ Bohr) εἰσήγαγε δύο τροποποιήσεις: ἡ πρώτη ἀναφερόταν στή γεωμετρία τῆς τροχιᾶς καί ἡ δεύτερη στήν τροχιακή ταχύτητα τοῦ ἠλεκτρονίου.
Τό ἠλεκτρόνιο ὑπό τήν ἐπίδραση κεντρικῆς δυνάμεως μπορεῖ νά διαγράφει ἐκτός ἀπό κυκλικές καί ἐλλειπτικές τροχιές. 'Η θέση τοῦ σωματίου καθορίζεται ἀπό τό ἄνυσμα τῆς ἀκτίνας r καί τήν ἀζιμουθιακή γωνία ϑ.
'Η T τοῦ ἠλεκτρονίου εἶναι

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m\dot{r}^2 + \frac{1}{2} m r^2 \dot{\vartheta}^2 \qquad (2.8)$$

'Η ἀκτινική συνιστῶσα τῆς ὁρμῆς εἶναι ἡ P_r

$$P_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \qquad (2.9)$$

καί ἡ συζυγής ὁρμή πού συνδέεται μέ τήν συντεταγμένη ϑ εἶναι ἡ στροφορμή P_ϑ

$$P_\vartheta = \frac{\partial T}{\partial \dot{\vartheta}} = m r^2 \dot{\vartheta} \qquad (2.10)$$

"Αρα ἡ γενική συνθήκη κβαντώσεως εἶναι

$$\oint P_r \, dr = n_r h \qquad (2.11)$$

$$\oint P_\vartheta \, d\vartheta = k h \qquad (2.12)$$

'Η στροφορμή P_ϑ εἶναι ἀνεξάρτητη τῆς φάσεως καί ἄρα ἔχουμε

$$P_\vartheta = k\hbar \qquad (2.13)$$

Τό πρόβλημα εἶναι νά λυθεῖ ἡ ἐξ. (2.II)

"Εχουμε

$$P_r = m \frac{dr}{d\vartheta} \dot{\vartheta} \qquad (2.14)$$

$$\frac{P_\vartheta}{r^2} = m\dot{\vartheta}$$

καί ἄρα

$$\oint P_r \, dr = P_\vartheta \int \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{d\vartheta} \right)^2 d\vartheta = n_r h \qquad (2.15)$$

Γιά τήν ἔλλειψη ἰσχύει:

$$r = \frac{a(1-\varepsilon^2)}{1 + \varepsilon \cos\vartheta} \qquad (2.16)$$

ὅπου a ὁ μεγάλος ἡμιάξονας τῆς ἐλλείψεως.

Ἐπομένως ἔχουμε $\frac{1}{r}\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{\varepsilon\sin\vartheta}{1+\varepsilon\cos\vartheta}$ (2.17)

$$\oint p_r\,dr = p_\vartheta \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2\sin^2\vartheta}{(1+\varepsilon\cos\vartheta)^2}\,d\vartheta = n_r h \qquad (2.18)$$

θέτοντας $u=\varepsilon\sin\vartheta$, $v=\frac{1}{1+\varepsilon\cos\vartheta}$

καί $$J = \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2\sin^2\vartheta}{(1+\varepsilon\cos\vartheta)^2}\,d\vartheta \qquad (2.19)$$

βρίσκουμε ἀπό τίς σχετικές ὁλοκληρώσεις κατά παράγοντας

$$2J - J = J = -2\pi + \frac{2(1-\varepsilon^2)a^3\pi}{b^3} \qquad (2.20)$$

κατά συνέπεια ἔχουμε

$$\oint p_r\,dr = -2\pi p_\vartheta + \frac{2(1-\varepsilon^2)a^3\pi}{b^3} p_\vartheta = n_r h \qquad (2.21)$$

Ἀλλά $p_\vartheta = k\hbar$ καί ἄρα

$$-kh + 2(1-\varepsilon^2)\frac{a^3}{b^3}\pi\ p_\vartheta = n_r h$$
$$h(n_r+k) = 2(1-\varepsilon^2)\frac{a^3}{b^3}\pi k\hbar \qquad (2.22)$$

Ἐπειδή

$1-\varepsilon^2 = b^2/a^2$, γιά $n_r + k = n$,

θά ἔχουμε

$$n\hbar = \frac{a}{b} p_\vartheta$$

καί ἄρα

$$\frac{b}{a} = \frac{k}{n} \qquad (2.23)$$

'Ο λόγος τοῦ μικροῦ πρός τό μεγάλο ἡμιάξονα, δηλαδή τό σχῆμα τῆς τροχιᾶς ἐξαρτᾶται μόνο ἀπό τό λόγο K/n. Ἄρα γιά δεδομένο κύριο κβαντικό ἀριθμό n θά ὑπάρχουν $n-1$ ἐλλείψεις ἐπάνω στίς ὁποῖες μπορεῖ νά κινεῖται τό ἠλεκτρόνιο. Ἀπό τή σχέση τῆς ὁλικῆς ἐνέργειας, ἐξ. (2.6), προκύπτει ὅτι ἡ ὁλική ἐνέργεια τοῦ ἠλεκτρονίου ἐξαρτᾶται μόνο ἀπό τόν κύριο κβαντικό ἀριθμό n. Γιά $n=3$ ἔχομε κυκλική τροχιά, ὅταν $K=3$, $n_r=0$ ἤ δύο ἐλλείψεις μέ $K=2$ καί $K=1$. Ἡ εἰσαγωγή δηλαδή καί ἄλλου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ δέν αἴρει τόν ἐκφυλισμό. Γιά νά ἐξηγήσει ὁ Sommerfeld τή λεπτή ὑφή τῶν φασμάτων τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου λαμβάνει ὑπ' ὄψη τήν ρελατιβιστική μεταβολή στή μάζα τοῦ ἠλεκτρονίου κατά τήν κίνηση του περί τόν πυρήνα. Ἔτσι βρίσκονται μικρές διαφορές στήν ἐνέργεια μεταξύ κυκλικῆς καί ἐλλειπτικῆς τροχιᾶς. Ἡ διαφορά αὐτή τῆς ἐνέργειας εἶναι συνάρτηση τοῦ ἀζιμουθιακοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ K καί ἀποδίδεται ἀπό τήν σχέση

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2\hbar^2}\left[1+\frac{a^2 Z^2}{n}\left(\frac{1}{K}-\frac{3}{4n}\right)\right] \qquad (2.24)$$

ὅπου $a = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ ἡ "σταθερά λεπτῆς ὑφῆς".

Ἡ σχέση αὐτή συνδέεται μέ τή φυσική εἰκόνα τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν τοῦ ἀτόμου τοῦ Bohr. Μέ μαγνητικό πεδίο ἔχουμε τό φαινόμενο Zeeman γιά τήν ἐξήγηση τοῦ ὁποίου ἀπαιτεῖται ἡ εἰσαγωγή ἑνός τρίτου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ m. Βλέπουμε λοιπόν τήν ἀνάγκη χρησιμοποιήσεως τριῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν γιά τήν περιγραφή τῆς ἐνέργειας τοῦ ἠλεκτρονίου. Δηλαδή κατά τήν κβαντική θεωρία ἔπρεπε νά εἰσάγεται κάθε φορά ἕνας νέος κβαντικός ἀριθμός ὥστε νά ἐκπληρῶνται οἱ ἀπαιτήσεις τῶν πειραματικῶν δεδομένων.

Ἕνα ἄλλο φαινόμενο πού δέν μποροῦσε νά ἐξηγηθεῖ μέ τήν κβαντική θεωρία ἦταν τό φαινόμενο σκεδάσεως τῶν ἠλεκτρονίων κατά τήν πρόσπτωσή τους στήν ἐπιφάνεια ἑνός κρυστάλλου, κατά τήν ὁποία παρουσιάζονταν φαινόμενα συμβολῆς ὅπως στήν ἠλεκτρομαγνητική ἀκτινοβολία. Αὐτό ἐξηγεῖται ἄν δεχθοῦμε ὅτι οἱ ἀκτίνες τῶν ἠλεκτρονίων ἀποτελοῦνται ὄχι ἀπό σωμάτια ἀλλά ἀπό κύματα. Ἀπό τό φωτοηλεκτρικό φαινόμενο προέκυψε ἐπίσης ὅτι τό φῶς παρουσιάζει σωματιακή ὑφή, δηλαδή ἀποτελεῖται ἀπό φωτόνια μέ ἐνέργεια $h\nu$ καί ὁρμή $h\nu/c$.

Σημαντική πρόοδο στό πρόβλημα αὐτό ἔχουμε μέ τή θεωρία de Broglie ὅτι σέ κάθε κινούμενο ὑλικό σωμάτιο ἀντιστοιχεῖ καί ἕνα κύμα πού τό συνοδεύει, μέ ἄλλους λόγους δέν ὑπάρχει ἀντίφαση ἀνάμεσα στίς δύο ἀπόψεις ἀλλά ἔχουμε δυϊσμό "σωμάτιο-κύμα".

3. <u>Κλασσική καί κβαντική μηχανική</u>

Εξετάζοντας τούς νόμους τοῦ Newton, δηλαδή τίς σχέσεις

$$f = \dot{p} = ma \qquad (3.1)$$

καί

$$f_{ij} = -f_{ji} \qquad (3.2)$$

βλέπουμε ὅτι ἄν $f = 0$, τότε $\dot{p} = 0$ πού ἀποτελεῖ ἕνα παράδειγμα τοῦ πρώτου νόμου δηλαδή τῆς ἀρχῆς τῆς διατηρήσεως τῆς ὁρμῆς. Ὁ δεύτερος νόμος διατυπώνεται στήν ἐξ. (1). Ἡ ἐξ. (2) εἶναι ἡ ἀρχή τῆς δράσεως καί ἀντιδράσεως, δηλαδή ὁ τρίτος νόμος. Ἐπίσης ἀναφερόμενοι στή μηχανική Newton σημειώνουμε ὅτι ἡ κινητική ἐνέργεια ἔχει τό βασικό ὁρισμό $T = mv^2/2$. Μιά δύναμη λέγεται συντηρητική ὅταν μπορεῖ νά ἐκφρασθεῖ σάν παράγωγος τῆς δυναμικῆς ἐνέργειας, δηλαδή

$$f_x = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad f_y = -\frac{\partial V}{\partial y}, \quad f_z = -\frac{\partial V}{\partial z} \qquad (3.3)$$

Οἱ συντηρητικές δυνάμεις ἔχουν τήν ἰδιότητα ὅτι τό ἐπιτελούμενο ἀπ' αὐτές ἔργο εἶναι ἀνεξάρτητο ἀπό τό δρόμο, δηλαδή γιά κλειστή διαδρομή τό ἔργο αὐτό εἶναι μηδέν. Ὅλες οἱ δυνάμεις δέν εἶναι συντηρητικές. Ἀλλά θά περιορισθοῦμε μόνο σ' αὐτές. Σέ κίνηση ὑπό τήν ἐπίδραση συντηρητικῶν δυνάμεων ἡ ὁλική ἐνέργεια $E = T + V$ διατηρεῖται.

Οἱ νόμοι τοῦ Newton εἶναι συχνά δύσκολοι στή μαθηματική ἐπεξεργασία, διότι ἐκφράζονται σάν ἀνυσματικές ἐξισώσεις καί διότι ἐκφράζονται σέ καρτεσιανές συντεταγμένες. Γιά τό λόγο αὐτό θά ἀναπτύξουμε μία διαφορετική διατύπωσή τους ὅπου ἀποφεύγονται αὐτές οἱ δυσκολίες. Ἡ νέα διατύπωση (μηχανική Hamilton) περιλαμβάνει μόνο ἀριθμητικές ποσότητες καί οἱ συντεταγμένες εἶναι γενικευμένες συντεταγμένες ὥστε κάθε ἐπιλεγόμενο σύστημα συντεταγμένων νά εἶναι ειδική περίπτωση τοῦ συστήματός μας τῶν γενικευμένων συντεταγμένων. Ἐπί πλέον οἱ ἐξισώσεις Hamilton θέτουν τήν ὁρμή καί τή θέση πάνω στήν ἴδια βάση. Ἡ ὁρμή, ὅπως ξέρουμε, ὁρίζεται ὡς $p = mv$. Ἡ σχέση ὁρμῆς καί κινητικῆς ἐνέργειας σέ καρτεσιανές συντεταγμένες, σέ μιά διάσταση, εἶναι $p_x = m\dot{x}$. Ἀλλά μποροῦμε νά χρησιμοποιήσουμε αὐτή τή σχέση μεταξύ τῆς κινητικῆς ἐνέργειας καί ταχύτητας γιά νά ὁρίσουμε τή γενικευμένη ὁρμή. Οἱ 3N καρτεσιανές συντεταγμένες τῶν 3N σωματίων μποροῦν νά γραφοῦν σάν συναρτήσεις τῶν 3N γενικευμένων συντεταγμένων q_i καί τοῦ χρόνου

$$
\begin{aligned}
x_1 &= x_1(q_1, q_2 \cdots q_{3N}, t) \\
y_1 &= y_1(q_1, q_2 \cdots q_{3N}, t) \qquad (3.4)\\
&\vdots \\
z_N &= z_N(q_1, q_2 \cdots q_{3N}, t)
\end{aligned}
$$

Ἡ γενικευμένη ὁρμή πού ἀντιστοιχεῖ στή γενικευμένη συντεταγμένη κατά τόν ἴδιο τρόπο πού ἡ καρτεσιανή ὁρμή $p_x = m\dot{x}$ ἀντιστοιχεῖ στήν καρτεσιανή συντεταγμένη x ὁρίζεται ἀπό τήν κινητική ἐνέργεια

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \qquad (3.5)$$

Ἡ συντεταγμένη q_i καί ἡ ἀντίστοιχη γενικευμένη ὁρμή p_i εἶναι συζυγεῖς μεταξύ τους.

Ἀρχίζοντας ἀπό τό δεύτερο νόμο τοῦ Newton, ὑπολογίζουμε τό ἔργο τῆς μετατοπίσεως δr_i τοῦ σωματίου i

$$\delta W_i = f_i \, \delta r_i = \dot{p}_i \, \delta r_i \qquad (3.6)$$

Ἀπό τήν ἐξ.(3.4), παραλείποντας τήν ἐξάρτηση ἀπό τόν χρόνο t, ἔχουμε

$$r_i = r_i(q_1, q_2 \cdots q_{3N})$$

$$v_i = \dot{r}_i = \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial r_i}{\partial q_k} \frac{dq_k}{dt} = \sum_k \frac{\partial r_i}{\partial q_k} \dot{q}_k \qquad (3.7)$$

$$\text{καί} \quad \delta r_i = \sum_k \frac{\partial r_i}{\partial q_k} \delta q_k \qquad (3.8)$$

Ἄρα τό ὁλικό ἔργο, στίς γενικευμένες συντεταγμένες, $\delta W = \sum_i \delta W_i$ εἶναι

$$
\begin{aligned}
\delta W = \sum_{i=1}^{N} f_i \, \delta r_i &= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3N} f_i \frac{\partial r_i}{\partial q_j} \delta q_j = \sum_{j=1}^{3N} Q_j \, \delta q_j \\
&= -\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3N} \left[\frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} + \frac{\partial V}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial q_j} + \frac{\partial V}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial q_j} \right] \delta q_j \\
&= -\sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial V}{\partial q_j} \, \delta q_j \qquad (3.9)
\end{aligned}
$$

γενικευμένη δύναμη Q_j πού ἀντιστοιχεῖ στή γενικευμένη τεταγμένη q_j ὁρίζεται ὡς

$$Q_j = \sum_{i=1}^{N} f_i \frac{\partial r_i}{\partial q_j} \qquad (3.10)$$

ό τήν ἐξ. (3.7) ἔχουμε

$$\frac{\partial r_i}{\partial q_j} = \frac{\partial v_i}{\partial \dot{q}_j} \qquad (3.11)$$

α ἔχοντας ὑπ' ὄψη τήν ἐξ. (3.6) βρίσκουμε

$$W = \sum_i \dot{p}_i \delta r_i = \sum_i m_i \ddot{r}_i \delta r_i = \sum_i m_i \ddot{r}_i \sum_j \frac{\partial r_i}{\partial q_j} \delta q_j$$

$$= \sum_{ij} \left[\frac{d}{dt}\left(m_i \dot{r}_i \frac{\partial r_i}{\partial q_j} \right) - m_i \dot{r}_i \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial r_i}{\partial q_j} \right) \right] \delta q_j$$

$$= \sum_{ij} \left[\frac{d}{dt}\left(m_i v_i \frac{\partial v_i}{\partial \dot{q}_j} \right) - m_i v_i \frac{\partial v_i}{\partial q_j} \right] \delta q_j$$

$$= \sum_j \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_j} \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} \right) - \frac{\partial}{\partial q_j} \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} \right] \delta q_j$$

$$= \sum_j \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_j} \right] \delta q_j \qquad (3.12)$$

Συνδυάζοντας τίς ἐξ. (3.9) καί ἐξ. (3.12) θά ἔχουμε

$$\sum_j \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_j} \right] \delta q_j = -\sum_j \frac{\partial V}{\partial q_j} \delta q_j \qquad (3.13)$$

'Εφ' ὅσον οἱ συντεταγμένες q_i εἶναι ἀνεξάρτητες, ἡ σχέση αὐτή ἰσχύει καί γιά κάθε j χωριστά:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} = -\frac{\partial V}{\partial q_j} \qquad (3.14)$$

πού εἶναι μιά μορφή τῆς ἐξισώσεως κινήσεως τοῦ Lagrange - 'Υπάρχουν 3N αὐτῆς τῆς μορφῆς διαφορικές ἐξισώσεις δευτέρας τάξεως πού ἀπαιτοῦνται γιά τήν περιγραφή τῆς κινήσεως τῶν N σωματίων. Χρησιμοποιοῦντες τόν ὁρισμό τῆς γενικευμένης ὁρμῆς $p_i = \partial T/\partial \dot{q}_i$ καί θέτοντας αὐτή στήν ἐξ.(3.I4) βρίσκουμε

$$\dot{p}_j = \frac{\partial}{\partial q_j}(T-V)$$

'Η συνάρτηση Lagrange, $L(q_1, q_2 \ldots q_{3N}, \dot{q}_1, \dot{q}_2 \ldots \dot{q}_{3N})$ ὁρίζεται ἀπό τή σχέση

$$L = T - V \qquad (3.15)$$

ὅπου V ἡ δυναμική ἐνέργεια τοῦ συστήματος.
Θέτοντας τόν περιορισμό ὅτι ἡ δυναμική ἐνέργεια εἶναι ἀνεξάρτητη τῆς ταχύτητας, δηλαδή ἐξαρτᾶται μόνο ἀπό τίς συντεταγμένες θέσεως q_j ἡ ἐξ.(3.I4) γράφεται

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial (T-V)}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial (T-V)}{\partial q_j} = 0 \qquad (3.16)$$

'Η σχέση αὐτή ὁδηγεῖ στήν ἐξίσωση κινήσεως τοῦ Lagrange

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 \qquad (3.17)$$

πού μᾶς δίνει τήν ἀρχή τῆς διατηρήσεως τῆς γενικευμένης ὁρμῆς. Ἄν δηλαδή $\partial L/\partial q_j = 0$, τότε ἡ γενικευμένη ὁρμή $\partial L/\partial \dot{q}_j$ διατηρεῖται. Π.χ. ἄν ἡ L ἐκφρασθεῖ σέ καρτεσιανές συντεταγμένες

$$L = T - V = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - V(x,y,z) \qquad (3.18)$$

τότε $\partial L/\partial x = F_x$ καί $\partial L/\partial \dot{x} = m\dot{x} = p_x$.
Ἄρα βρίσκουμε ξανά τήν ἀρχή τῆς διατηρήσεως τῆς ὁρμῆς. Οἱ ἐξισώσεις Lagrange ὅπως καί οἱ ἐξισώσεις Newton εἶναι διαφορικές ἐξισώσεις δευτέρας τάξεως. Ἄν ὁρισθοῦν οἱ συντεταγμένες θέσεως καί ὁρμῆς σέ δεδομένο χρόνο, θά ἔχουμε λύση τῶν ἐξισώσεων αὐτῶν.
'Η συνάρτηση Hamilton $H(q_1 \ldots q_{3N}\ p_1 \ldots p_{3N})$ συστήματος N σωματίων ὁρίζεται ἀπό τήν σχέση

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L \qquad (3.19)$$

Παρατηροῦμε ὅτι ἐνῶ ἡ συνάρτηση Lagrange εἶναι συνάρτηση τῶν συντεταγμένων θέσεως καί τῶν χρονικῶν παραγώγων αὐτῶν, ἡ συνάρτηση Hamilton εἶναι συνάρτηση τῶν συντεταγμένων θέσεως καί τῶν συζυγῶν ὁρμῶν.
Θεωρώντας τίς p_i καί q_i σάν ἀνεξάρτητες μεταβλητές μποροῦμε νά γράψουμε

$$dH = \sum_i \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i\right] \tag{3.20}$$

Ἀπό τήν ἐξ. (3.19) ἔχουμε

$$dH = \sum_i p_i d\dot{q}_i + \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i \tag{3.21}$$

Ἀλλά $\quad p_i = \partial L/\partial \dot{q}_i \quad$ καί $\quad \dot{p}_i = \partial L/\partial q_i$

Ἄρα $$dH = \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i \tag{3.22}$$

Συγκρίνοντας τίς ἐξ. (3.20) καί (3.22) βρίσκουμε

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial L}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad \text{καί} \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \tag{3.23}$$

Οἱ ἐξ.(3.23) εἶναι οἱ ἐξισώσεις κινήσεως Hamilton.
Παρατηροῦμε ὅτι οἱ 3N διαφορικές ἐξισώσεις δευτέρας τάξεως τῶν Lagrange ἤ Newton ἔχουν μετατραπεῖ σέ 6N διαφορικές ἐξισώσεις πρώτης τάξεως.
Πρέπει νά τονισθεῖ ὅτι καταλήξαμε στίς ἐξισώσεις κινήσεως Hamilton θεωρώντας ὅτι ἡ δυναμική ἐνέργεια εἶναι ἀνεξάρτητη τῆς ταχύτητας. Δυναμικά ἐξαρτώμενα ἀπό τήν ταχύτητα ἐμφανίζονται σέ ἠλεκτρομαγνητικά προβλήματα.

Ἡ κινητική ἐνέργεια T μπορεῖ νά γραφεῖ σάν τετραγωνική συνάρτηση τῶν γενικευμένων συντεταγμένων

$$T = \frac{1}{2}\sum_i m_i v_i^2 = \frac{1}{2}\sum_i m_i\left(\sum_j \frac{\partial r_i}{\partial q_j}\dot{q}_j\right)^2 \tag{3.24}$$

Ἐφ' ὅσον ἡ κινητική ἐνέργεια εἶναι ὁμογενής συνάρτηση δευτέρου βαθμοῦ ὡς πρός τήν ταχύτητα, ἀπό τό θεώρημα Euler προκύπτει ὅτι

$$\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = 2T \tag{3.25}$$

Ἀπό τή σχέση

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \tag{3.26}$$

ἔχουμε

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$$

$$= \sum_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - T + V \qquad (3.27)$$

$$= 2T - T + V = T + V \qquad (3.28)$$

δηλαδή σέ συντηρητικά συστήματα, ὅταν τό δυναμικό εἶναι ἀνεξάρτητο τῆς ταχύτητας, ἡ συνάρτηση Hamilton εἶναι ἀριθμητικά ἴση πρός τήν ὁλική ἐνέργεια.

'Από τή συνάρτηση Hamilton ἔχουμε

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \left(\dot{p}_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + \dot{q}_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial H}{\partial t} \qquad (3.29)$$

ἤ

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \left(\dot{p}_i \dot{q}_i - \dot{q}_i \dot{p}_i \right) + \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} \qquad (3.30)$$

Ἄρα $\frac{dH}{dt} = 0$, ἐκτός ἄν $\frac{\partial H}{\partial t} \neq 0$.

Ἡ συνάρτηση Hamilton μᾶς δίνει τά τρία θεωρήματα διατηρήσεως σέ γενικευμένες συντεταγμένες: (1) Ἄν $\partial H/\partial p_i = 0$ ἡ γενικευμένη συντεταγμένη q_i διατηρεῖται. (2) Ἄν $\partial H/\partial q_i = 0$ ἡ γενικευμένη ὁρμή διατηρεῖται καί (3) Ἄν $\partial H/\partial t = 0$ ἡ ὁλική ἐνέργεια διατηρεῖται.

Θά διατυπώσουμε τώρα τόν ὁρισμό τῆς ἀγκύλης Poisson. Ἡ ἀγκύλη Poisson δύο συναρτήσεων F καί G τῶν γενικευμένων συντεταγμένων q καί ὁρμῆς p δίνεται ἀπό τή σχέση:

$$[F, G] = \sum_i \left[\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} \right] \qquad (3.31)$$

'Ιδιαίτερης σπουδαιότητας εἶναι ἡ ἀγκύλη Poisson μιᾶς συναρτήσεως F καί τῆς συναρτήσεως Hamilton. Διότι ἄν πάρουμε τή χρονική παράγωγο τῆς F, τότε θά ἔχουμε

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t}$$

$$= \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$= \frac{\partial F}{\partial t} + [F, H] \qquad (3.32)$$

Ἄρα ἄν $\partial F/\partial T = 0$ ἡ F διατηρεῖται ἄν ἡ ἀγκύλη Poisson τῆς F καί H εἶναι μηδέν.

Ἡ ἐξίσωση τῆς κινήσεως τοῦ Hamilton εἶναι ειδική περίπτωση τῆς ἐξ. (3.32).

Γιά τή συνάρτηση τῆς δυναμικῆς ἐνέργειας τοῦ μορίου ἔχουμε

$$V = V_0 + \sum_{k=1}\left(\frac{\partial V}{\partial q_K}\right)_0 q_K + \frac{1}{2}\sum_{jk=1}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_K}\right)_0 q_j q_K + \dots + \quad (3.33)$$

ἡ V_0 εἶναι σταθερή διότι εἶναι ἀνεξάρτητη τῆς q_i καί μπορεῖ νά παραμεληθεῖ. Ἡ $(\partial V/\partial q_K)_0 = 0$ εἶναι ἡ συνθήκη ἰσορροπίας. Γιά τόν ἁρμονικό ταλαντωτή ἡ δυναμική συνάρτηση εἶναι ὅμοια μέ ἐκείνη συστήματος σωματίων πού ὑπακούει στό νόμο τοῦ Hooke

$$V = \frac{1}{2}\sum_{jK} v_{jK} q_j q_K$$

ὅπου

$$v_{jK} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_j q_K}\right)_0$$

δηλαδή ἡ V εἶναι τετραγωνική συνάρτηση τῶν γενικευμένων συντεταγμένων.

Ἡ ἐξ. (3.24), ἐφ' ὅσον ἰσχύει ἡ ἐξ. (3.7), μπορεῖ νά γραφεῖ

$$T = \frac{1}{2}\sum_i m_i \sum_{jK} \frac{\partial r_i}{\partial q_j}\frac{\partial r_i}{\partial q_K}\dot{q}_j \dot{q}_K$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{jK} t_{jK}\dot{q}_j\dot{q}_K \qquad (3.34)$$

ὅπου

$$t_{jK} = \sum_i m_i \frac{\partial r_i}{\partial q_j}\frac{\partial r_i}{\partial q_K}$$

Ἡ συνάρτηση Lagrange γράφεται

$$L = T - V = \frac{1}{2}\sum_{jk}\left[t_{jk}\dot{q}_j\dot{q}_k - v_{jk}q_jq_k\right] \qquad (3.35)$$

Ἀπό τήν ἐξίσωση κινήσεως Lagrange

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0$$

βρίσκουμε

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{1}{2}\sum_k t_{jk}\dot{q}_k\right] + \frac{1}{2}\sum_k v_{jk}q_k = 0 \qquad (3.36)$$

$$\sum_k\left[t_{jk}\ddot{q}_k + v_{jk}q_k\right] = 0$$

Στήν ἴδια σχέση καταλείγουμε χρησιμοποιώντας τήν ἐξίσωση κινήσεως Hamilton. Ἡ ἐξίσωση αὐτή εἶναι τυπικά ὅμοια μέ τήν ἐξίσωση ἁπλῆς ἁρμονικῆς κινήσεως τῆς μορφῆς

$$t_{jk}\ddot{q}_k = -v_{jk}q_k \qquad (3.37)$$

Ἔτσι μποροῦμε νά γράψουμε σάν λύση $q_k = \varphi_k \sin \omega t$

Ὑπολογίζοντας τήν $\ddot{q}_k$ καί ἀντικαθιστώντας στήν ἐξ. (3.36) ἔχουμε

$$\sum_k\left[v_{jk}\varphi_k - \omega^2 t_{jk}\varphi_k\right] = 0 \qquad (3.38)$$

πού εἶναι ἕνα σύνολο γραμμικῶν ὁμογενῶν ἐξισώσεων ὡς πρός τίς μεταβλητές φ_k. Γιά μή κοινοτοπική λύση πρέπει ἡ ὁρίζουσα τῶν συντελεστῶν νά εἶναι μηδέν

$$\begin{vmatrix} v_{11}-\omega^2t_{11} & v_{12}-\omega^2t_{12} & \dots & v_{1N}-\omega^2t_{1N} \\ v_{21}-\omega^2t_{21} & v_{22}-\omega^2t_{22} & \dots & v_{2N}-\omega^2t_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ v_{N1}-\omega^2t_{N1} & v_{N2}-\omega^2t_{N2} & \dots & v_{NN}-\omega^2t_{NN} \end{vmatrix} = 0 \qquad (3.39)$$

Αὐτή ἡ ἐξίσωση μπορεῖ νά συγκριθεῖ μέ τή γνωστή μας ἤδη σαικουλική ἐξίσωση. Ὑπάρχουν 3N-6 (ἤ 3N-5) ρίζες ω^2.

Γιά τήν περίπτωση τοῦ διατομικοῦ μορίου μέ ἕνα μόνο δονητικό βαθμό ἐλευθερίας ἡ ἐξ. (3.38) δίνει

$$v\varphi - \omega^2 t\varphi = 0$$

όπου

$$\upsilon = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = K \quad (K = \text{σταθερά δυνάμεως})$$

καί

$$t = \mu \qquad (\mu = \text{ἀνηγμένη μάζα})$$

Εἶναι φανερό ὅτι

$$\omega = \left(\frac{K}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (3.40)$$

καί

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

δηλαδή ἡ κλασσική δονητική συχνότητα.
Σέ συντεταγμένες $r, \vartheta, \dot{r}, \dot{\vartheta}$ ἡ ἐξίσωση κινήσεως τοῦ Lagrange εἶναι

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}}\right) - \frac{\partial L}{\partial r} = 0$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\vartheta}}\right) - \frac{\partial L}{\partial \vartheta} = 0$$

Ἔχουμε

$$L = T - V = \frac{m}{2}\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\vartheta}^2\right) - V(r)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = p_r = m\dot{r}\ , \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{\vartheta}} = p_\vartheta = m r^2 \dot{\vartheta}\ , \quad \frac{\partial L}{\partial r} = m r \dot{\vartheta}^2 - \frac{\partial V}{\partial r}\ ,$$

$$\frac{\partial L}{\partial \vartheta} = 0$$

καί ἄρα

$$\frac{d}{dt}(m\dot{r}) - m r \dot{\vartheta}^2 + \frac{dV}{dr} = 0$$

$$\frac{d}{dt}\left(m r^2 \dot{\vartheta}\right) = 0 \qquad (3.41)$$

Δηλαδή άπουσία έξωτερικής ροπής ή στροφορμή διατηρεῖται.
Ἄς θεωρήσουμε τώρα μιά ἰδιότητα $F = F(q,p,t)$ ἑνός συστήματος πού ἐξαρτᾶται ἀπό τή δυναμική του κατάσταση καί ἀπό τό χρόνο.
Ἡ μεταβολή τῆς F μέ τό χρόνο εἶναι

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [F, H] \tag{3.42}$$

Στήν κλασσική μηχανική μιά δυναμική μεταβλητή α θεωρεῖται ὡς σταθερά κινήσεως τοῦ συστήματος ἄν ἡ ἀγκύλη Poisson μηδενίζεται, δηλαδή

$$[\alpha, H] = 0$$

Αὐτές οἱ σχέσεις ἔχουν σημασία στήν ἀνάπτυξη τῆς κυματομηχανικῆς καί στό φορμαλισμό τῆς στατιστικῆς μηχανικῆς πού θά δοῦμε στή συνέχεια.
Ἄν θεωρήσουμε ἕνα σύνολο μή ἀντιδρώντων συστημάτων που διαφέρουν μεταξύ τους μόνο ὡς πρός τίς ἀρχικές συνθῆκες, ἡ κατάσταση τοῦ συνόλου περιγράφεται ἀπό τήν πυκνότητα τῶν ἀντιπροσωπευτικῶν σημείων τοῦ φασικοῦ χώρου $D(q^N, p^N, t)$.
Ὁποιαδήποτε καί ἄν εἶναι ἡ συναρτησιακή μορφή τῆς D ἰσχύει

$$\int D\, d\varphi = \Gamma \quad \text{γιά κάθε } t \tag{3.43}$$

ὅπου Γ εἶναι ὁ ἀριθμός τῶν συστημάτων τοῦ συνόλου καί $d\varphi = dq^N dp^N$ ὁ στοιχειώδης ὄγκος στό φασικό χῶρο.
Ἡ συνάρτηση πιθανότητας ὁρίζεται ἀπό τήν σχέση

$$P = \frac{D}{\Gamma} = \frac{D(q^N, p^N)}{\iint D(q^N, p^N)\, dq^N dp^N} = \frac{D(q^N, p^N)}{\Gamma} \tag{3.44}$$

Ἡ μεταβολή τῆς D μέ τό χρόνο δίνεται ἀπό τήν ἐξίσωση Liouville

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i \tag{3.45}$$

Ἐφ' ὅσον ὁ ἀριθμός τῶν ἀντιπροσωπευτικῶν σημείων στό φασικό χῶρο παραμένει σταθερός, ἡ ἐξίσωση γράφεται

$$\frac{dD}{dt} = 0 \tag{3.46}$$

πού ἀποδίδει τήν ἀρχή τῆς διατηρήσεως τῆς πυκνότητας στό φασικό χῶρο, καί συνεπῶς

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\sum_{i}^{N}\left(\frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i\right)$$

$$= -[D, H]$$

Γιά τήν κατάσταση ἰσορροπίας ἔχουμε

$$\frac{\partial D}{\partial t} = [D, H] = 0 \qquad (3.47)$$

πού σημαίνει ὅτι ἡ D εἶναι ἀνεξάρτητη τοῦ t.

Ἄν θέσουμε D = D(H), ἡ D θά ἱκανοποιεῖ τήν ἐξ.(3.47) διότι θά ἔχουμε

$$\frac{\partial D}{\partial H}\left[\sum_{i}^{n}\frac{\partial H}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i}\dot{q}_i\right] \qquad (3.48)$$

πού μηδενίζεται λόγω τῆς ἐξ. (3.30). Ἄρα ἡ σχέση ἰσορροπίας ἱκανοποιεῖται γιά D = D(H). Γενικά ἄν $a = a(q^N, p^N)$ εἶναι σταθερά κινήσεως θά ἔχουμε

$$D = D(a)$$

$$[H, D] = \frac{\partial D}{\partial a}[H, a] = 0$$

καί $\quad \frac{\partial D}{\partial t} = 0$

Ἡ D πρέπει νά εἶναι παντοῦ θετική καί νά ἱκανοποιεῖ τήν ἐξίσωση $\int D\, d\varphi = \Gamma$.

Στήν ἰσορροπία ἡ ἐπιλογή τῆς συναρτήσεως D πρέπει νά ὁδηγεῖ στίς θερμοδυναμικές ἐξισώσεις ὅταν ὑπολογίζονται θερμοδυναμικά μεγέθη ἀπό τήν $\bar{D}$. Ἡ ἐπιλογή αὐτή εἶναι

D(H) = σταθ. ὅταν $E_0 \leq H \leq E_0 + \Delta E$

D(H) = 0 γιά ὅλες τίς ἄλλες τιμές H

D(H) = $c e^{-H/\vartheta}$ ὅπου c, ϑ = θετικές σταθερές

πού ἀναφέρονται στό μικροκανονικό καί κανονικό σύνολο ἀντίστοιχα.

'Η κβαντομηχανική βασίζεται σέ ὁρισμένες ἀρχές. Μιά ἀπό τίς ἀρχές αὐτές εἶναι ὅτι σέ κάθε φυσική ποσότητα ἀντιστοιχεῖ ἕνας τελεστής. 'Η μέτρηση τῆς φυσικῆς ποσότητας Q θά μᾶς δώσει μιά ἀπό τίς ἰδιοτιμές q_i τοῦ ἀντίστοιχου ἑρμήτειου τελεστῆ $\hat{Q}$. 'Η ἀρχή αὐτή βέβαια θέτει τό ἐρώτημα πῶς οἱ τελεστές συσχετίζονται μέ τίς φυσικές ποσότητες. 'Η ἀπάντηση θά δοθεῖ μέ τή διατύπωση μιᾶς ἀναλογίας μεταξύ κβαντικῆς καί κλασσικῆς μηχανικῆς. Αὐτή ὅμως ἡ διατύπωση δέν πρέπει νά θεωρηθεῖ σάν ἀπόδειξη. Γνωρίζουμε ὅτι γιά τήν ἀγκύλη Poisson ἰσχύει $[r, s] = -[s, r]$. 'Αλλά τό ἴδιο ἰσχύει καί γιά τόν ἀντιμεταθέτη δύο τελεστῶν $\hat{r}$ καί $\hat{s}$

$$[\hat{r}, \hat{s}] = -[\hat{s}, \hat{r}]$$

ὡς καί

$$[r, st] = [r, s]t + s[r, t]$$
$$[rs, t] = r[s, t] + [r, t]s$$
$$[\hat{r}, \hat{s}\hat{t}] = [\hat{r}, \hat{s}]\hat{t} + \hat{s}[\hat{r}, \hat{t}]$$
$$[\hat{r}\hat{s}, \hat{t}] = \hat{r}[\hat{s}, \hat{t}] + [\hat{r}, \hat{t}]\hat{s}$$

Οἱ ἀγκύλες Poisson τριῶν μεταβλητῶν a, b, c ἱκανοποιοῦν τή σχέση

$$[a[b, c]] + [b[c, a]] + [c[a, b]] = 0$$

'Ανάλογη σχέση ἰσχύει καί γιά τούς κβαντομηχανικούς τελεστές $\hat{a}$, $\hat{b}$, $\hat{c}$. Οἱ ἐξισώσεις αὐτές δείχνουν τήν ἀλγεβρική ἀναλογία ἀνάμεσα στίς ἀγκύλες Poisson τῶν δυναμικῶν μεταβλητῶν καί στούς ἀντίστοιχους κβαντομηχανικούς τελεστές. Χρησιμοποιώντας αὐτή τήν ἀναλογία μποροῦμε νά συσχετίσουμε τούς ἀντιμεταθέτες μέ τίς ἀγκύλες Poisson μέ τήν ἐξίσωση

$$[\hat{r}, \hat{s}] = (\text{σταθερά})\ [r, s]_{op.} \qquad (3.49)$$

ὅπου r, s δυναμικές μεταβλητές πού σχετίζονται μέ τούς τελεστές $\hat{r}$, $\hat{s}$.

Αὐτή εἶναι ἡ οὐσία τῆς ἀναλογίας. Ἡ σταθερά ἀναλογίας ἔχει διαστάσεις. Οἱ διαστάσεις τῆς ἀγκύλης Poisson τῶν r καί s εἶναι $(rs/\ell^2 m t^{-1})$. Ἄρα στό σύστημα cgs οἱ διαστάσεις τῆς σταθερᾶς εἶναι erg·sec. Τό μέγεθος τῆς σταθερᾶς βρίσκεται ἔμμεσα πειραματικά καί εἶναι ἴσο πρός τήν $\hbar$.
Ἀπό τά δεδομένα αὐτά φθάναμε στή διατύπωση τῆς ἀρχῆς:
Ἡ σχέση μεταξύ τῶν τελεστῶν καί τῶν φυσικῶν ποσοτήτων εἶναι

$$[\hat{r}, \hat{s}] = i\hbar\,[r, s]_{op} \qquad (3.50)$$

Ἀπό τά παραπάνω προκύπτουν ὁρισμένες οὐσιώδεις σχέσεις.
Ἡ ἐξίσωση κινήσεως τοῦ Heisenberg προκύπτει ἀπό τήν κλασσική ἐξίσωση κινήσεως, ἐξ. (3.42) καί τήν ἐξ.(3.50).
Ἀπό τή σχέση

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [F, H]$$

καί τήν ἀρχή ὅτι στό κλασσικό ὅριο, ὁ τελεστής $\hat{F}$ πρέπει νά συμπεριφέρεται σάν τή συνάρτηση F, ἔχουμε τήν ἐξάρτηση τῶν κβαντομηχανικῶν τελεστῶν ἀπό τό χρόνο

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar}[\hat{F}, \hat{H}] = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{F}] \qquad (3.51)$$

πού εἶναι ἡ ἐξίσωση κινήσεως τοῦ Heisenberg γιά τόν τελεστή $\hat{F}$.
Ἡ ἐξίσωση αὐτή ἐπιτρέπει τή διατύπωση τοῦ θεωρήματος διατηρήσεως. Ποσότητες πού εἶναι σταθερές κινήσεως στήν κλασσική μηχανική παραμένουν σταθερές κινήσεως στήν κβαντομηχανική. Ἄν δηλαδή ἡ κλασσική συνάρτηση Hamilton δέν ἐξαρτᾶται ἀπό τό χρόνο, ἡ ἐνέργεια διατηρεῖται

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + [H, H] = [H, H] = 0 \qquad (3.52)$$

Τό κβαντομηχανικό ἀνάλογο εἶναι

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{H}] = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{H}] = 0 \qquad (3.53)$$

Ἕνας διάφορος φορμαλισμός γιά τήν ἀντιστοιχία τῆς κλασσικῆς μέ τήν κβαντική μηχανική διατυπώθηκε ἀπό τόν Schrödinger.
Ὁ Schrödinger θεωρεῖ τούς τελεστές ἀνεξάρτητους ἀπό τό χρόνο, ἀλλά οἱ ἰδιοσυναρτήσεις τους ἐξαρτῶνται ἀπό τό χρόνο.

Γιά νά φθάσουμε στήν έξίσωση Schrödinger ἀπό τήν ἐξίσωση Heisenberg παίρνουμε τή χρονική μεταβολή τῆς μέσης τιμῆς τοῦ $\hat{F}$.

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{d}{dt}\langle\varphi|\hat{F}|\varphi\rangle = \langle\frac{\partial\varphi}{\partial t}|\hat{F}|\varphi\rangle + \langle\varphi|\hat{F}|\frac{\partial\varphi}{\partial t}\rangle + \langle\varphi\,\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\,\varphi\rangle$$

Ἄν τό $\hat{F}$ δέν ἐξαρτᾶται ἀπό τό χρόνο, τότε $\frac{\partial\hat{F}}{\partial t} = 0$ καί ἄρα

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \langle\frac{\partial\varphi}{\partial t}|\hat{F}|\varphi\rangle + \langle\varphi|\hat{F}|\frac{\partial\varphi}{\partial t}\rangle \qquad (3.54)$$

Ἡ ἐξίσωση Heisenberg δίνει

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \langle\varphi|\frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{F}]|\varphi\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle\varphi|\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H}|\varphi\rangle \qquad (3.55)$$

Οἱ δύο ἐξισώσεις (3.54) καί (3.55) συμπίπτουν, ἄν θέσουμε

$$\hat{H}\varphi = -\frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial\varphi}{\partial t} \qquad (3.56)$$

πού εἶναι ἡ ἐξίσωση Schrödinger, καί χρησιμοποιήσουμε τήν ἑρμήτειο ἰδιότητα τοῦ $\hat{H}$.

Ἡ μέση τιμή ἑνός τελεστῆ εἶναι συνεπῶς σταθερή μέ τό χρόνο καί τό θεώρημα διατηρήσεως ἰσχύει γιά τή φυσική ποσότητα πού παρίσταται ἀπό τόν τελεστή $\hat{F}$. Βλέπουμε λοιπόν ὅτι μπορεῖ νά διατυπωθεῖ μιά ἀντιστοιχία μεταξύ κλασσικῆς καί κβαντικῆς μηχανικῆς πού εἰσάγει τίς ἐξισώσεις Heisenberg καί Schrödinger καί τίς ἐξισώσεις διατηρήσεως.

4. Θεωρία διαταράξεως

Ἡ θεωρία διαταράξεως εἶναι χρήσιμη ὅταν οἱ λύσεις τοῦ προβλήματος μηδενικῆς τάξεως

$$\hat{H}^{\circ}\Psi_m^{\circ} = E_m^{\circ}\Psi_m^{\circ} \qquad (4.1)$$

εἶναι γνωστές καί ζητᾶμε τή λύση τοῦ προβλήματος

$$\hat{H}\Psi_m = E_m\Psi_m \qquad (4.2)$$

ὅπου ὁ $\hat{H}$ διαφέρει λίγο ἀπό τόν ἀδιατάρακτο τελεστή $\hat{H}^{\circ}$ καί τά E_m καί Ψ_m δέν διαφέρουν πολύ ἀπό τά E_m° καί Ψ_m° ἀντίστοιχα.

Γράφουμε τόν Χαμιλτώνιο τελεστή $\hat{H}$

$$\hat{H} = \hat{H}^{\circ} + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)} + \cdots \qquad (4.3)$$

ὅπου λ παράμετρος διαταράξεως, οἱ δέ ἑπόμενοι τοῦ πρώτου ὅροι παριστάνουν μικρή διατάραξη. Ἡ παράμετρος διαταράξεως λ ἐπιλέγεται ὥστε νά ἰσχύει

$$\lim_{\lambda\to 0}\hat{H} = \hat{H}^{\circ} \qquad (4.4)$$

Εἶναι φανερό ὅτι ζητᾶμε λύση ὥστε

$$E_m^{\circ} = \lim_{\lambda\to 0} E_m$$

$$\Psi_m^{\circ} = \lim_{\lambda\to 0}\Psi_m \qquad (4.5)$$

πού σημαίνει ὅτι ἡ ἄρση τῆς διαταράξεως ὁδηγεῖ σέ ἀδιατάρακτο σύστημα. Ἀναπτύσσουμε κατά τόν ἴδιο τρόπο τήν E_m καί Ψ_m

$$E_m = \sum_{n=0}^{\infty}\lambda^n E_m^{(n)} \qquad (4.6a)$$

καί

$$\Psi_m = \sum_{n=0}^{\infty}\lambda^n \Psi_m^{(n)} \qquad (4.6β)$$

Οἱ ἐξισώσεις (4.6) ἱκανοποιοῦν τίς συνθῆκες τῆς ἐξ.(4.2).
Τό πρόβλημα μας εἶναι νά προσδιορίσουμε τίς ἐνέργειες διαταράξεως πρώτης, δευτέρας κλπ τάξεως. Ἀντικαθιστοῦμε τίς ἐξ. (4.6) στήν (4.3) καί ἔχουμε

$$\left(\hat{H}^{\circ} + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)} + \cdots\right)\left(\Psi_m^{\circ} + \lambda\Psi_m^{(1)} + \lambda^2\Psi_m^{(2)} + \cdots\right)$$
$$= \left(E_m^{\circ} + \lambda E_m^{(1)} + \cdots\right)\left(\Psi_m^{\circ} + \lambda\Psi_m^{(1)} + \lambda^2\cdots\right)$$

Ἐκτελώντας τίς πράξεις βρίσκουμε

$$\hat{H}^{o}\sum_{n=0}^{\infty}\lambda^{n}\psi_m^{(n)}+\hat{H}^{(1)}\sum_{n=0}^{\infty}\lambda^{n+1}\psi_m^{(n)}+\hat{H}^{(2)}\sum_{n=0}^{\infty}\lambda^{n+2}\psi_m^{(n)}$$

$$=E_m^{o}\psi_m^{o}+\lambda\left(E_m^{(1)}\psi_m^{o}+E_m^{o}\psi_m^{(1)}\right)+\lambda^{2}(\cdots)+\cdots \quad (4.7)$$

Ἐφ' ὅσον οἱ ὅροι εἶναι ἀνεξάρτητοι, γιά νά ἰσχύει ἡ ἐξ. (4.7) γιά ὅλες τίς τιμές τοῦ λ πρέπει οἱ συντελεστές τῶν αὐτῶν δυνάμεων τοῦ λ στίς δύο πλευρές τῆς ἐξισώσεως νά εἶναι ἴσοι.

Ἄρα

$$\hat{H}^{o}\psi_m^{o}=E_m^{o}\psi_m^{o} \quad (4.8\alpha)$$

$$\hat{H}^{o}\psi_m^{(1)}+\hat{H}^{(1)}\psi_m^{o}=E_m^{o}\psi_m^{(1)}+E_m^{(1)}\psi_m^{(o)} \quad (4.8\beta)$$

$$\hat{H}^{o}\psi_m^{(2)}+\hat{H}^{(1)}\psi_m^{(1)}+\hat{H}^{(2)}\psi_m^{o}=E_m^{o}\psi_m^{(2)}+E_m^{(1)}\psi_m^{(1)}+E_m^{(2)}\psi_m^{o} \text{ κλπ.} \quad (4.8\gamma)$$

Οἱ ἐξ. (4.8) εἶναι οἱ μηδενικῆς, πρώτης καί δευτέρας τάξεως ἐξισώσεις διαταράξεως. Οἱ λύσεις τῆς πρώτης ἐξισώσεως εἶναι γνωστές. Γιά νά λύσουμε τήν ἐξ. (4.8β) ἐκφράζουμε τήν $\psi_m^{(1)}$ ὡς ὀρθοκανονικό σύνολο τῆς συναρτήσεως μηδενικῆς τάξεως ψ_l^{o}

$$\psi_m^{(1)}=\sum_l a_{ml}\psi_l^{o} \quad (4.9)$$

ὅπου a_{ml} συντελεστές πού πρέπει νά προσδιορισθοῦν.
Θέτοντας τήν ἐξ. (4.9) στήν ἐξ. (4.8β) καί πολλαπλασιάζοντας ἐπί ψ_K^{o*} καί στήν συνέχεια ὁλοκληρώνοντας βρίσκουμε

$$\sum_l a_{ml}E_l^{o}\delta_{Kl}+H_{Km}^{(1)}=E_m^{o}\sum_l a_{ml}\delta_{Kl}+E_m^{(1)}\delta_{Km} \quad (4.10\alpha)$$

ὅπου θέσαμε

$$H_{Km}^{(1)}=\int\psi_K^{o*}\hat{H}^{(1)}\psi_m^{o}\,d\tau \quad (4.10\beta)$$

Κάθε ὅρος στά δύο ἀθροίσματα εἶναι μηδέν ἐκτός τοῦ ὅρου γιά τόν ὁποῖο $l=K$. Ἄρα

$$a_{mK}E_K^{o}+\hat{H}_{Km}=E_m^{o}a_{mK}+E_m^{(1)}\delta_{Km}$$

ἤ

$$E_m^{(1)}\delta_{Km}+\left(E_m^{o}-E_K^{o}\right)a_{mK}=H_{Km}^{(1)} \quad (4.11)$$

Ἄν $K=m$ ἔχουμε

$$E_m^{(1)}=H_{mm}^{(1)}\equiv\int\psi_m^{o*}\hat{H}^{(1)}\psi_m^{o}\,d\tau \quad (4.12)$$

Παρατηροῦμε ὅτι ἡ ἐνέργεια διαταράξεως πρώτης τάξεως ὑπολογίζεται ἀπό τή γνώσι ἰδιοσυναρτήσεων μηδενικῆς τάξεως, δηλαδή οἱ ἐνέργειες εἶναι γνωστές μιά τάξη καλύτερα ἀπό τις ἰδιοσυναρτήσεις.
Ἄν $K \neq m$ ἔχουμε

$$a_{mK} = \frac{H^{(1)}_{Km}}{E^o_m - E^o_K} \qquad (K \neq m) \qquad (4.13)$$

Στήν ἐξίσωση αὐτή πρέπει νά παρατηρήσουμε ὅτι ὁ παρονομαστής εἶναι μηδέν ἄν $E^o_m = E^o_K$. Αὐτό σημαίνει α) ὅτι ἡ ἐξίσωση αὐτή δέν ἐπιτρέπει τόν προσδιορισμό τοῦ συντελεστῆ μίξεως a_{mm} καί β) ὅτι ἡ ἐξίσωση δέν ἰσχύει ἄν ὑπάρχει ἐκφυλισμός στό φάσμα ἰδιοτιμῶν τοῦ $\hat{H}^o$, δηλαδή ἄν $E^o_m = E^o_K$ διά $m \neq K$.
Ἡ ἐξίσωση ἐπιτρέπει τόν προσδιορισμό τῶν συντελεστῶν a_{mK}.
Γιά τόν προσδιορισμό τοῦ συντελεστῆ a_{mm} ἐφαρμόζουμε τή συνθήκη κανονικοποιήσεως

$$1 = \int \Psi^*_m \Psi_m d\tau = \int \Big[\Psi^{o*}_m + \sum_L a_{mL} \Psi^{o*}_L\Big]\Big[\Psi^o_m + \sum_K a_{mK} \Psi^o_K\Big] d\tau \quad (4.14)$$

$$= \int \Psi^{o*}_m \Psi^o_m d\tau + \sum_K a_{mK} \int \Psi^{o*}_m \Psi^o_K d\tau + \sum_L a_{mL} \int \Psi^{o*}_L \Psi^o_m d\tau$$

$$+ \sum_L \sum_K a_{mL} a_{mK} \int \Psi^{o*}_L \Psi^o_K d\tau$$

$$= 1 + \sum_K a_{mK} \delta_{mK} + \sum_L a_{mL} \delta_{Lm} + \sum_L \sum_K a_{mL} a_{mL} \delta_{LK} \qquad (4.15)$$

ἤ

$$0 = a_{mm} + a_{mm} + \sum a^2_{mL} \qquad (4.16)$$

Ὁ τρίτος ὅρος παραλείπεται σάν ὅρος δευτέρας τάξεως, ἄρα

$$a_{mm} = 0 \qquad (4.17)$$

Συνεπῶς ἔχουμε

$$E_m = E^o_m + \lambda \hat{H}^{(1)}_{mm} \qquad (4.18)$$

$$\Psi_m = \Psi^o_m + \lambda \sum_{K \neq m} \frac{\hat{H}^{(1)}_{Km}}{E^o_m - E^o_K} \Psi^o_K \qquad (4.19)$$

'Εφ' ὅσον ἡ λ εἶναι σταθερά παράμετρος ἐμπεριέχεται στήν ἐνέργεια διαταράξεως καί συνήθως γιά μικρή διατάραξη θέτουμε $\lambda=1$. Ἄρα ἡ $E_m^{(1)}$ εἶναι ἡ μέση τιμή τῆς πρώτης τάξεως διαταράξεως $\hat{H}^{(1)}$, δηλαδή

$$E = E^0 + E_m^{(1)} = E^0 + \int \Psi_m^{0*} \hat{H}_m^{(1)} \Psi_m d\tau$$

Ἡ διατάραξη $\hat{H}^{(1)}$ θεωρεῖται μικρή ἄν τά ὁλοκληρώματα $\hat{H}_{km}^{(1)}$ εἶναι ἀρκετά μικρότερα τῆς διαφορᾶς $E_m^0 - E_k^0$. Αὐτό σημαίνει ὅτι οἱ συντελεστές a_{mk} πρέπει νά εἶναι τῆς τάξεως $\leq 0,1$.

Ὅταν δέν ὑπάρχει ἐκφυλισμός τότε ὑπάρχει ἀντιστοιχία μεταξύ κυματοσυναρτήσεων καί ἐνεργειακῶν σταθμῶν, δηλαδή γιά κάθε τιμή τῆς Ψ^0 καί E^0 θά βροῦμε μιά μόνο τιμή τῆς Ψ καί E.

Γιά νά βροῦμε τή δευτέρας τάξεως προσέγγιση στήν ἐνέργεια ἐργαζόμαστε κατά τόν ἴδιο τρόπο. Λαμβάνουμε τήν $\Psi_m^{(2)} = \sum_l b_{ml}\Psi_l^0$ καί θά ἔχουμε $\hat{H}^0 \Psi_m^{(2)} = \sum_l b_{ml} E_l \Psi_l^0$.

Θέτουμε τή σχέση αὐτή στήν ἐξίσωση (4.8γ)

$$\hat{H}^0 \Psi_m^{(2)} + \hat{H}^{(1)} \Psi_m^{(1)} + \hat{H}^2 \Psi_m^0 = E_m^0 \Psi_m^{(2)} + E_m^{(1)} \Psi_m^{(1)} + E_m^{(2)} \Psi_m^0$$

καί ἔχοντας ὑπ' ὄψη τίς ἐξ. (4.10) καί (4.11) καί πολλαπλασιάζοντας ἐπί Ψ_k^{0*} ὁλοκληρώνουμε. Τό ἀποτέλεσμα εἶναι

$$E_m^{(2)} \delta_{km} + b_{mk}(E_m^0 - E_k^0) = \sum_l a_{ml} H_{kl}^{(1)} - H_{mm}^{(1)} a_{mk} + H_{km}^{(2)}$$

ὅπου

$$H_{km}^{(2)} = \int \Psi_k^{0*} \hat{H}^{(2)} \Psi_m^0 \, d\tau$$

Γιά $k = m$, ἔχουμε

$$E_m^{(2)} = \sum_{l \neq m} \frac{H_{lm}^{(1)} H_{ml}^{(1)}}{E_m^0 - E_l^0} + H_{mm}^{(2)} \qquad (4.20)$$

γιά $k \neq m$

$$b_{mk} = \frac{1}{E_m^0 - E_k^0}\left[\sum_{l\neq m} \frac{H_{lm}^{(1)} H_{kl}^{(1)}}{E_m^0 - E_l^0} - \frac{H_{km}^{(1)} H_{mm}^{(1)}}{E_m^0 - E_k^0} + H_{km}^{2}\right] \qquad (4.21)$$

Ἄρα

$$E_m = E_m^0 + \hat{H}_{mm}^{(1)} + \sum_{l \neq m} \frac{H_{lm}^{(1)} H_{ml}^{(1)}}{E_m^0 - E_l^0} + H_{mm}^{(2)} \qquad (4.22)$$

῞Ας δοῦμε τώρα τήν διατάραξη ἐκφυλισμένων καταστάσεων.
῎Αν ἔχουμε n ἐκφυλισμένες ἰδιοσυναρτήσεις $\Psi^o_{K_1}, \Psi^o_{K_2} \dots \Psi^o_{K_n}$ μέ κοινή ἐνέργεια E^o_K, σχηματίζουμε γραμμικούς συνδυασμούς τῶν ἐκφυλισμένων κυματοσυναρτήσεων.

$$\Phi^o_K = \sum_j c_j \Psi^o_{K_j} \qquad (4.23)$$

῎Αρα οἱ διάφορες κυματοσυναρτήσεις τοῦ διαταραγμένου συστήματος μποροῦν νά γραφοῦν

$$\Psi_K = \Phi^o_K + \sum_j \lambda^j \Psi^j_K \qquad (4.24)$$

καί οἱ ἀντίστοιχες ἐνέργειες εἶναι

$$E_K = E^o_K + \sum_j \lambda^j E^j_K \qquad (4.25)$$

Δηλαδή μέ τήν ἄρση τῆς διατάραξης, οἱ διαταραγμένες κυματοσυναρτήσεις ἀνάγονται στόν γραμμικό συνδυασμό Φ^o_K καί οἱ E_K ἀνάγονται στήν E^o_K πού εἶναι κοινή γιά τίς ἐκφυλισμένες ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ ἀδιατάρακτου συστήματος.
῾Η ἐξίσωση τῆς πρώτης τάξεως διατάραξης γράφεται, μέ βάση τά προηγούμενα

$$\left(H^o - E^o_K\right)\Psi^{(1)}_K = \left[E^{(1)}_K - H^{(1)}\right]\Phi^o_K \qquad (4.26)$$

Πολλαπλασιάζοντας ἐπί $\Psi^{o*}_{K_1}$ καί ὁλοκληρώνοντας ἔχουμε

$$\left\langle \Psi^{o*}_{K_1} \middle| H^o - E^o_K \middle| \Psi^{(1)}_K \right\rangle = E^{(1)}_K \left\langle \Psi^{o*}_{K_1} \middle| \Phi^o_K \right\rangle - \left\langle \Psi^{o*}_{K_1} \middle| H^{(1)} \middle| \Phi^o_K \right\rangle \qquad (4.27)$$

᾿Αλλά ἡ ἀριστερή πλευρά τῆς ἐξίσωσης, ὅπως εἴδαμε καί στήν περίπτωση τῶν μή ἐκφυλισμένων καταστάσεων, εἶναι μηδέν.
῎Αρα ἔχουμε

$$\left\langle \Psi^{o*}_{K_1} \middle| H^{(1)} \middle| \Phi^o_K \right\rangle = E^{(1)}_K \left\langle \Psi^{o*}_{K_1} \middle| \Phi^o_K \right\rangle \qquad (4.28)$$

᾿Από τήν

$$\Phi^o_K = \sum_j c_j \Psi^o_{K_j} \quad \text{προκύπτει}$$

$$\left\langle \Psi^{o*}_{K_1} \middle| H^{(1)} \middle| c_1 \Psi^o_K + c_2 \Psi^o_{K_2} + \dots + c_j \Psi^o_{K_j} \right\rangle$$

$$= E^{(1)}_K \left\langle \Psi^{o*}_{K_1} \middle| c_1 \Psi^o_{K_1} + c_2 \Psi^o_{K_2} + \dots + c_j \Psi^o_{K_j} \right\rangle$$

πού μποροῦμε νά τήν γράφουμε γενικά ὡς

$$\sum_j \left(H^{(1)}_{ij} - E^{(1)}_K \delta_{ij} \right) c_j = 0 \qquad (4.29)$$

ὅπου $\langle \Psi_{\kappa 1}^{0*} | H^{(1)} | c_j \Psi_{\kappa j}^{0} \rangle = c_j (1 H_j^{(1)})_\eta^{\varkappa}\, c_j H_{1j}^{(1)}$ (4.30)

$$E_\kappa^{(1)} \langle \Psi_{\kappa 1}^{0*} | c_j \Psi_{\kappa j} \rangle = E_\kappa^{(1)} c_j \delta_{1j} .$$ κ.ο.κ. (4.3I)

Ἡ σαικουλική ὁρίζουσα, συνεπῶς, εἶναι

$$\begin{vmatrix} H_{11}^{(1)} - E_\kappa^{(1)} & H_{12}^{(1)} \quad \cdots & H_{1n}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)} - E_\kappa^{(1)} \quad \cdots & H_{2n}^{(1)} \\ \vdots & & \\ H_{n1}^{(1)} \quad \cdots & & H_{nn}^{(1)} - E_\kappa^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \qquad (4.32)$$

πού μᾶς δίδει η ρίζες $E_\kappa^{(1)} \left(E_{\kappa 1}^{(1)}, E_{\kappa 2}^{(1)}, \ldots E_{\kappa j}^{(1)} \right)$.

Ἄρα ἔχουμε ἄρση τοῦ ἐκφυλισμοῦ. Μερικές ἀπό τίς ρίζες μπορεῖ νά εἶναι ἐκφυλισμένες, δηλαδή νά ἔχουμε μερική ἄρση τοῦ ἐκφυλισμοῦ.

5. Θεωρία παραλλαγῶν

Ἡ θεωρία παραλλαγῶν μπορεῖ νά διατυπωθεῖ ἁπλᾶ ὡς ἑξῆς:
"Ἄν Φ εἶναι μιά προσεγγιστική κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση πού ἱκανοποιεῖ τίς ὁριακές συνθῆκες τοῦ προβλήματος καί E_o ἡ πραγματική τιμή τῆς ἐνέργειας στή θεμελιώδη στάθμη τοῦ συστήματος, τότε

$$\mathcal{E} = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \doteq E_o \qquad (5,1)$$

ὅπου $\hat{H}$ ὁ ἀκριβής Χαμιλτώνειος τελεστής. Ἡ ἰσότητα ἰσχύει γιά τήν περίπτωση πού ἡ Φ συμπίπτει μέ τήν ἀκριβῆ κυματοσυνάρτηση στή θεμελιώδη κατάσταση τοῦ συστήματος.

Ἔστω ἡ κυματική ἐξίσωση $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ ὅπου Ψ_n καί E_n εἶναι οἱ ἀκριβεῖς κυματοσυναρτήσεις καί ἰδιοτιμές τῆς ἐνέργειας. Δέν γνωρίζουμε οὔτε τήν ἀναλυτική μορφή τῆς συναρτήσεως Ψ_n οὔτε τίς ἰδιοτιμές E_n ἀλλά ἱκανοποιεῖται ἡ ἐξίσωση

$$\int \Psi_K^* \Psi_n d\tau = \delta_{nK} \qquad (5,2)$$

Θεωροῦμε τίς συναρτήσεις

$$\Phi = \sum_n c_n \Psi_n \quad \text{καί} \quad \Phi^* = \sum_K c_K^* \Psi_K^* \qquad (5,3)$$

πού εἶναι συναρτήσεις τῶν αὐτῶν συντεταγμένων ὅπως καί οἱ Ψ καί περιέχουν τούς συντελεστές c_n, c_K^*.

Λαμβάνουμε τά ὁλοκληρώματα

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau = \sum_n c_n E_n \int \Phi^* \Psi_n d\tau = \sum_n c_n E_n \int \Big(\sum_K c_K^* \Psi_K^*\Big) \Psi_n d\tau$$

$$= \sum_n \sum_K c_n c_K^* E_n \delta_{nK} = \sum_K |c_K|^2 E_K \qquad (5,4)$$

Ἄν $E_o < E_1 < E_2 \ldots < E_K$, τότε

$$\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau - E_o = \sum_K |c_K|^2 E_K - E_o = \sum |c_K|^2 (E_K - E_o)$$

$$(5,5)$$

'Αλλά $\sum |c_k^i| = 1$ καί ἄρα ἡ δεξιά πλευρά τῆς ἐξισώσεως εἶναι θετική ποσότητα ἤ μηδέν. 'Επομένως

$$\mathcal{E} \geqslant E_0 \qquad (5.6)$$

Τό πρόβλημά μας εἶναι νά ἐπιλέξουμε τήν κατάλληλη συνάρτηση φ.
'Η συνάρτηση πού ἐπιλέγουμε μπορεῖ νά εἶναι ἄθροισμα, γινόμενο κλπ συναρτήσεων μέ ἕνα ἀριθμό παραμέτρων. Τά κριτήρια τῆς ἐπιλογῆς ἐξαρτῶνται ἀπό τό δεδομένο πρόβλημα καί δέν μποροῦν νά γενικευθοῦν.
'Επιλέγουμε λοιπόν μιά δοκιμαστική συνάρτηση μιᾶς ἤ περισσοτέρων παραμέτρων c_i

$$\varphi = \sum_i c_i x_i \, , \quad \varphi^* = \sum_j c_j x_j^* \qquad (5.7)$$

θεωρώντας τούς συντελεστές πραγματικούς, βρίσκουμε τό ὁλοκλήρωμα

$$\mathcal{E} = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} = \frac{\int \sum_i \sum_j c_i c_j x_j^* \hat{H} x_i d\tau}{\int \sum_i \sum_j c_i c_j x_j^* x_i d\tau} \qquad (5.8)$$

Ἄρα

$$\mathcal{E} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \qquad (5.9)$$

ὅπου

$$\int x_j^* x_i d\tau = S_{ij} \quad \text{καί} \quad \int x_j^* \hat{H} x_i d\tau = H_{ij} \qquad (5.10)$$

Τό ἑπόμενο βῆμα εἶναι νά βροῦμε τίς τιμές c_i πού καθιστοῦν τό $\mathcal{E}$ ἐλάχιστο. Πρός τοῦτο πρέπει $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_k} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_l} = \cdots = 0$.
Ἔχουμε

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_k} \left(\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} \right) + \mathcal{E} \frac{\partial}{\partial c_k} \left(\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} \right) = \frac{\partial}{\partial c_k} \left(\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \right) \qquad (5.11)$$

Γιά $j=k$ (ὅπου k εἶναι ἕνα ἀπό τά j) βρίσκουμε

$$\mathcal{E} \sum_i c_i S_{ik} = \sum_i c_i H_{ik}$$

ἤ

$$\sum_{i=1}^{n} c_i (H_{ik} - \mathcal{E} S_{ik}) = 0 \qquad k = 1, 2 \ldots n \qquad (5.12)$$

Ἄρα ἔχουμε ἕνα σύστημα n ὁμογενῶν γραμμικῶν ταυτοχρόνων ἐξισώσεων τῶν ἀνεξάρτητων μεταβλητῶν c_i
Γιά μή κοινοτοπική λύση ἡ ὁρίζουσα τῶν συντελεστῶν πρέπει νά εἶναι μηδέν

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \dots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \dots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \dots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

πού θά δώσει n ρίζες, δηλαδή τίς $E_1, E_2, \dots E_n$. Ἡ ρίζα μέ τή μικρότερη τιμή θά προσεγγίζει τήν πραγματική τιμή τῆς ἐνέργειας τοῦ συστήματος.
Ἀντικαθιστώντας τίς τιμές E στίς n ἐξισώσεις καί ἀπό τούς λόγους τῶν c_i βρίσκουμε τίς παραμέτρους c_i πού καθορίζουν τή συνάρτηση $\Phi = \sum_i c_i x_i$.
Ἡ μέθοδος τῶν παραλλαγῶν δίνει ἔμφαση στήν ἐνέργεια. Ἡ δύναμη τῆς μεθόδου αὐτῆς ἔγκειται στό γεγονός ὅτι μπορεῖ κανείς νά ἐπιλέξει τήν κατάλληλη κυματοσυνάρτηση ἀπό ὁρισμένα δεδομένα μέ βάση τό κριτήριο τῆς μικρότερης ἐνέργειας. Ἡ ἀδυναμία ὅμως τῆς μεθόδου εἶναι ὅτι ἡ ἐνέργεια δέν ἀποτελεῖ εὐαίσθητο κριτήριο γιά τήν κατάλληλη κυματοσυνάρτηση ὡς πρός τίς ἄλλες φυσικές ἰδιότητες. Ἔτσι μποροῦμε νά ἔχουμε καλές τιμές κατώτατης ἐνέργειας, ἀλλά ὄχι καλές μέσες τιμές τῶν ἄλλων φυσικῶν ἰδιοτήτων, ὅπως π.χ. τοῦ τελεστῆ πού σχετίζεται μέ τήν διπολική ροπή, ἠλεκτρικό πεδίο κλπ. Ἕνα ἀπό τά σπουδαιότερα προβλήματα στήν κυματομηχανική εἶναι νά βροῦμε ἄλλα, ἐκτός ἀπό τήν ἐνέργεια, κριτήρια γιά τήν κατάλληλη κυματοσυνάρτηση.

θά κλείσουμε τό κεφάλαιο μέ τήν κυματική έξίσωση τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου.

'Εφ' ὅσον $V=-\frac{Ze^2}{r}$ ἡ κυματική ἐξίσωση τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου εἶναι κατά τά γνωστά

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]-\frac{Ze^2}{r}\psi=E\psi \quad (5.13)$$

θέτοντας $\psi=R(r)\,\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$ παίρνουμε τίς τρεῖς ἐξισώσεις

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2 \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\Theta+b\Theta=0,\quad b=\ell(\ell+1) \quad (5.15)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{b}{r^2}R+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+\frac{Ze^2}{r}\right)R=0 \quad (5.16)$$

θέτουμε $\quad \frac{2\mu E}{\hbar^2}=-\alpha^2,\quad \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 r}=\frac{2\alpha n}{r}$

$$R(r)\equiv S(\rho) \text{ καί } \rho\equiv 2\alpha r \quad (5.17)$$

καί ἡ ἐξίσωση (5.16) γράφεται

$$\frac{d^2S}{d\rho^2}-\frac{2}{\rho}\frac{dS}{d\rho}+\left[-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}-\frac{1}{4}+\frac{n}{\rho}\right]S=0 \quad (5.18)$$

'Από τήν ἐξίσωση αὐτήν ἔχω ὅτι ἡ κυματοσυνάρτηση ἐλαττοῦται ἐκθετικά σέ μεγάλες ἀποστάσεις καί ἄρα

$$S=e^{-\rho/2}F(\rho) \qquad (0<\rho\leq\infty) \quad (5.19)$$

Γιά νά βρῶ λύση γιά $\rho\to 0$ καθορίζω μιά νέα συνάρτηση

$$F(\rho)=\rho^s L(\rho) \quad (5.20)$$

ὅπου ἡ σταθερά s καθορίζεται ἀπό τήν φύση τῆς ἐξίσωσης γιά $\rho=0$.
'Εκτελώντας τίς πράξεις λαμβάνουμε $s=\ell$.
'Η ἐξ. (5.20) τώρα γράφεται

$$F(\rho)=\rho^\ell L(\rho) \quad (5.21)$$

καί ἀπό τήν ἐξ. (5.18) μετά τίς σχετικές πράξεις προκύπτει

$$\rho \frac{d^2L}{d\rho^2} + \left[2(\ell+1)-\rho\right]\frac{dL}{d\rho} + (n-\ell-1)L = 0 \qquad (5.22)$$

Τήν ἐξίσωση αὐτή θέτουμε σέ πιό γνώριμη μορφή

$$\rho \frac{d^2L_k^j(\rho)}{d\rho^2} + (j+1-\rho)\frac{dL_k^j(\rho)}{d\rho} + (k-j)L_k^j(\rho) = 0 \qquad (5.23)$$

ὅπου θέσαμε $j = 2\ell+1$, $k = n+\ell$

καί πού εἶναι γνωστή ὡς διαφορική ἐξίσωση Laguerre

μέ λύσεις συναρτήσεις Laguerre

$$L(\rho) = L_k^j(\rho) = \frac{d^j}{d\rho^j} L_k(\rho) \qquad (5.24)$$

ὅπου $L_k(\rho)$ τά πολυώνυμα Laguerre βαθμοῦ k

$$L_k(\rho) = e^\rho \frac{d^k}{d\rho^k} \rho^k e^{-\rho} \qquad (5.25)$$

καί πού μποροῦν νά γραφοῦν ὡς

$$L(\rho) = L_k^j(\rho) = L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$$

Γιά νά μή μηδενίζεται ἡ συνάρτηση $L(\rho)$ πρέπει $2\ell+1 \leq n+\ell$.

Ἄρα $\ell \leq n-1$, $n = 1,2,3,\ldots\infty$ καί $\ell = 0,1,2\ldots(n-1)$

πού εἶναι οἱ ἀντίστοιχοι κβαντικοί ἀριθμοί.

Ἑπομένως ἡ ἀκτινική κυματοσυνάρτηση $R(r)$ γράφεται τελικά

$$R(r) = S(\rho) = e^{-\rho/2}F(\rho) = \rho^\ell e^{-\rho/2}L(\rho)$$

εἴτε

$$R(r) = \gamma \rho^\ell e^{-\rho/2} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \qquad (5.26)$$

ὅπου γ ὁ παράγοντας κανονικοποιήσεως.

$$\gamma = \pm\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n\left[(n+\ell)!\right]}\right\}^{1/2} \qquad (5.27)$$

$\rho = \dfrac{2Z}{na_0} r$ καί $a_0 = \dfrac{\hbar^2}{\mu e^2}$ ἡ ἀκτίνα Bohr.

Ἡ ἐξ. (5.17) δίδει

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} = \frac{\mu^2 Z^2 e^4}{n^2 \hbar^4} \Rightarrow E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2\hbar^2} \qquad (5.28)$$

πού εἶναι ἡ γνωστή σχέση τοῦ Bohr

π.χ. γιά $n=1$ καί $\ell=0$ ἡ ἀκτινική κυματοσυνάρτηση

$R_{n,\ell}(r)$ γράφεται

$$R_{n,\ell}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

Τήν σχέση αὐτή τήν ἔχουμε ἤδη γνωρίσει.

Ἄρα ἡ πλήρης κυματοσυνάρτηση τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου εἶναι

$$\Psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) =$$

$$-\frac{2}{n^2 a_0^{3/2}}\left[\frac{(n-\ell-1)!\,(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{[(n+\ell)!]^3\, 4\pi(\ell+|m|)!}\right]^{1/2} e^{-\rho/2}\rho^{\ell} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)\, P_\ell^m(\cos\theta)\, e^{im\varphi} \qquad (5.29)$$

6. Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Τά μόρια ἀποτελοῦν συστήματα πολλῶν σωματίων πού ἡ ἀκριβής λύση τῶν κυματικῶν ἐξισώσεων εἶναι ἀδύνατη. Παρ' ὅλα αὐτά, εἶναι δυνατόν νά εἰσαχθοῦν ὁρισμένες ἀπλοποιήσεις. Τρεῖς παράγοντες συνεισφέρουν σημαντικά σ' αὐτές τίς ἀπλοποιήσεις. Πρῶτος παράγοντας εἶναι τό γεγονός ὅτι οἱ πυρῆνες ἔχουν πολύ μεγαλύτερη μάζα ἀπό τά ἠλεκτρόνια. Αὐτό ὁδηγεῖ στήν εἰκόνα σταθερῶν, ἤ καλύτερα, ἀργά ταλαντωμένων πυρήνων σέ ἀντίθεση μέ τά πολύ γρήγορα κινούμενα ἠλεκτρόνια. Αὐτό ἐπιτρέπει, ὅπως θά δοῦμε, μιά ἀποσύζευξη τῶν κινήσεων τῶν ἠλεκτρονίων καί πυρήνων. Ὁ δεύτερος παράγοντας εἶναι ἡ φύση τῶν δυνάμεων πού δροῦν στά ἄτομα. Κυριαρχοῦν οἱ ἠλεκτρομαγνητικές δυνάμεις καί ἡ $1/r^2$ ἐξάρτηση αὐτῶν τῶν δυνάμεων ἐπιτρέπει τή διατύπωση σχέσεων μεταξύ κινητικῆς ἐνέργειας καί τοῦ ἀνταλλασομένου ἔργου σέ μιά μεταβολή τῶν ἀποστάσεων τῶν πυρήνων. Ὁ τρίτος παράγοντας εἶναι ἡ ἐπίδρασις τῆς συμμετρίας καί οἱ καταστάσεις τῶν ἠλεκτρονίων στό μόριο σέ συνδυασμό μέ τό γεγονός ὅτι οἱ ἠλεκτρομαγνητικές δυνάμεις εἶναι ἀσθενεῖς δυνάμεις, ὥστε, σέ πρώτη προσέγγιση, ἡ σύζευξη τῶν σωματίων τοῦ συστήματος μπορεῖ νά θεωρηθεῖ σάν διατάραξη. Βέβαια αὐτή ἡ ἀπλοποίηση δέν μπορεῖ νά γίνει στόν ἴδιο τόν πυρήνα ὅταν λάβει κανείς ὑπ' ὄψη τήν φύση τῶν πυρηνικῶν δυνάμεων. Ἡ ἐπιτυχία στούς ὑπολογισμούς πού ἀφοροῦν τήν δομή τῶν μορίων καί πού βασίζονται σέ δυναμικά ἀπώσεως τῶν ἠλεκτρονίων ὀφείλεται, σέ τελευταία ἀνάλυση, στίς ἀσθενεῖς αὐτές ἀλληλεπιδράσεις.

Ἡ σχετικά μεγάλη μάζα τοῦ πυρήνα εἶναι, ὅπως τονίσθηκε παραπάνω, τό κυριότερο γεγονός στή μοριακή φυσική. Ἄν ἕνα φυσικό σύστημα ἔχει μεταβλητές πού μεταβάλλονται πολύ ἀργά καί μεταβλητές πού μεταβάλλονται γρήγορα, τότε μπορεῖ κανείς νά θεωρήσει ὅτι ἡ συμπεριφορά τῶν μεταβλητῶν πού μεταβάλλονται πολύ γρήγορα δέν μπορεῖ νά ἐπηρεασθεῖ σημαντικά ἀπό τήν ταχύτητα μεταβολῆς τῶν μεταβλητῶν πού μεταβάλλονται πολύ ἀργά. Αὐτή ἡ μή σύζευξη τῶν δύο εἰδῶν μεταβλητῶν ἀποτελεῖ καί τήν βάση τῆς προσέγγισεως Born-Oppenheimer.

῞Αν λοιπόν σέ ἕνα μοριακό σύστημα παραμελήσουμε τή σύζευξη τῶν ταχυτήτων τῶν ἠλεκτρονίων καί πυρήνων μποροῦμε νά ἔχουμε τήν ἑξῆς εἰκόνα. Πρῶτον ὅτι οἱ πυρῆνες ἔχουν ὁρισμένη θέση καί δεύτερον ὅτι ἡ κίνηση τῶν ἠλεκτρονίων στό πεδίο αὐτῶν τῶν σταθερῶν πυρήνων καθορίζεται ἀπό τήν ἐξίσωση Schrödinger. Ἡ κατανομή καί ἡ πολύ μεγάλη ταχύτητα τῶν ἠλεκτρονίων δημιουργεῖ ἕνα μέσο πεδίο πού ἐπιδρᾶ στούς πυρῆνες. Ἡ κίνηση τῶν πυρήνων καθορίζεται ἀπό τήν δυναμική ἐνέργεια ἀλληλεπιδράσεως πυρήνων καί τοῦ μέσου ἠλεκτρονιακοῦ πεδίου. Οἱ πυρῆνες βέβαια δέν παραμένουν ἀκίνητοι στή θέση ἰσορροπίας. Ἀπομάκρυνση ἀπό τή θέση ἰσορροπίας προκαλεῖ τήν ἐμφάνιση δυνάμεων ἐπαναφορᾶς πού, σέ πρώτη προσέγγιση, ἐξαρτῶνται γραμμικά ἀπό τήν ἀπομάκρυνση. Στήν κλασσική μηχανική ἡ γραμμική αὐτή δύναμη ἐπαναφορᾶς προκαλεῖ ἁρμονική ταλάντωση. Γιά τήν ἁρμονική κίνηση ἡ ἀντιστοιχία μεταξύ κβαντικῆς καί κλασσικῆς ἀναλύσεως εἶναι πολύ κοντά ἡ μιά στήν ἄλλη. Ἡ κυριότερη διαφορά εἶναι ἡ ἐνέργεια μηδενός. Ἐφ' ὅσον ἡ δονητική συχνότητα ἐξαρτᾶται ἀπό τή μάζα, ἔχουμε ἰσοτοπικά φαινόμενα πού δίνουν τή δυνατότητα σέ διαχωρισμό ἰσοτόπων.

῞Ας δοῦμε τώρα τό χωρισμό τῆς ἠλεκτρονιακῆς κινήσεως ἀπό τήν κίνηση τοῦ πυρήνα κατά Born-Oppenheimer.

῞Ας θεωρήσουμε ἕνα σύστημα N_1 πυρήνων μέ μάζα M_K καί φορτία eZ_K. Ὁ ἀριθμός τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι $N_2 = \sum^{N_1} Z_K$.

῎Εστω R_K ἡ θέση τοῦ πυρήνα K καί r_k τοῦ ἠλεκτρονίου k. Ἡ ἐξίσωση Schrödinger γιά τό σύστημα τῶν $N_1 + N_2$ σωματίων εἶναι

$$\left[-\sum_{K=1}^{N_1} \frac{\hbar^2}{2M_K}\nabla_K^2 - \sum_{k=1}^{N_2} \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 + V_{ee}(r) + V_{en}(R,r) + V_{nn}(R)\right]\Psi(R,r) = E\Psi(R,r) \qquad (6.1)$$

ὅπου $V_{nn}(R)$, $V_{en}(R,r)$ καὶ $V_{ee}(r)$ ἡ δυναμική ἐνέργεια ἀλληλεπιδράσεως μεταξύ τῶν πυρήνων, ἠλεκτρονίων καί πυρήνων, καί ἠλεκτρονίων-ἠλεκτρονίων ἀντίστοιχα, πού δίνονται ἀπό τίς σχέσεις

$$V_{nn}(R) = \frac{1}{2}\sum_{K \neq K'=1}^{N_1} \frac{Z_K Z_{K'} e^2}{|R_K - R_{K'}|} \qquad (6.2)$$

$$V_{en}(R,r) = \sum_{K=1}^{N_1}\sum_{k=1}^{N_2} \frac{Z_K e^2}{|R_K - r_k|} \qquad (6.3)$$

καί

$$V_{ee}(r) = \frac{1}{2}\sum_{k\neq k'=1}^{N_2} \frac{e^2}{|r_k - r_{k'}|} \qquad (6.4)$$

Θεωροῦμε τήν κυματοσυνάρτηση

$$\psi(R,r) = G(R)F(R,r) \qquad (6.5)$$

ὅπου G(R) εἶναι συνάρτηση τῶν συντεταγμένων τῶν πυρήνων καί ἡ F(R,r) ἐξαρτᾶται ἀπό τίς συντεταγμένες τῶν πυρήνων καί ἠλεκτρονίων. Βέβαια αὐτό τό γινόμενο τῶν κυματοσυναρτήσεων δέν εἶναι λιγότερο γενικό ἀπό τήν ἀρχική κυματοσυνάρτηση. Ἄν παραλείψουμε τίς παραγώγους λόγω τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ F ἀπό τήν κίνηση τῶν πυρήνων, τότε ἡ F θά ἔχει μόνο παραμετρική ἐξάρτηση ἀπό τό R καί θά εἶμαστε σέ θέση νά ἐπιτύχουμε χωριστές κυματικές ἐξισώσεις γιά τήν ἠλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση F καί τήν πυρηνική κυματοσυνάρτηση G. Μέ τήν παραμετρική ἐξάρτηση ἐννοοῦμε ὅτι ἡ F ἐξαρτᾶται ἀπό τήν R, ἀλλά ἡ διαφορική ἐξίσωση στήν προσέγγιση αὐτή δέν περιλαμβάνει παραγώγηση ὡς πρός R. Δηλαδή ἡ μεταβολή τῆς F μέ τή διαπυρηνική ἀπόσταση εἶναι ἀρκετά μικρή ὥστε οἱ πρῶτες καί δεύτερες παράγωγοι νά μποροῦν νά παραμεληθοῦν. Ἑπομένως οἱ πυρηνικές συντεταγμένες R εἰσέρχονται στήν ἠλεκτρονιακή ἐξίσωση ὅπως οἱ μάζες τῶν σωματίων. Ἡ ἀντικατάσταση τοῦ γινομένου τῶν κυματοσυναρτήσεων στήν ἐξ. (6.1) δίνει:

$$\begin{aligned} G(R)\left[-\sum_{k=1}^{N_2}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 + V_{ee}(r) + V_{en}(R,r)\right]F(R,r) \\ + F(R,r)\left[-\sum_{K=1}^{N_1}\frac{\hbar^2}{2M_K}\nabla_K^2 + V_{nn}(R)\right]G(R) \\ - G(R)\sum_{K=1}^{N_1}\frac{\hbar^2}{2M_K}\nabla_K^2 F(R,r) - \sum_{K=1}^{N_1}\frac{\hbar^2}{M_K}\nabla_K G(R)\nabla_K F(R,r) \\ = E\,G(R)F(R,r) \qquad (6.6) \end{aligned}$$

Οἱ δύο τελευταῖοι ὅροι στήν ἀριστερή πλευρά τῆς ἐξ. (6.6)

$$-G(R)\sum_{K=1}^{N_1}\frac{\hbar^2}{M_K}\nabla_K G(R)\nabla_K F(R,r) \qquad (6.7)$$

καί

$$-G(R)\sum_{K=1}^{N_1}\frac{\hbar^2}{2M_K}\nabla_K^2 F(R,r) \qquad (6.8)$$

περιλαμβάνουν παραγώγους ὡς πρός τίς πυρηνικές συντεταγμένες καί πρέπει νά παραμεληθοῦν γιά νά ἔχουμε μόνο παραμετρική R ἐξάρτηση τῆς F. Ἡ παραμέληση αὐτή εἶναι ἡ βάση τῆς προσεγγίσεως Born-Oppenheimer.

Παραλείποντας λοιπόν τίς ἐξ. (6.7) καί (6.8) καί πολλαπλασιάζοντας τήν ἐξ. (6.6) ἐπί $1/(FG)$ θά ἔχουμε ἕναν ὅρο πού ἐξαρτᾶται μόνον ἀπό τό R καί ἕνα δεύτερον ὅρον πού ἐξαρτᾶται ἀπό τά r καί R. Αὐτός ὁ διαχωρισμός δίνει μιά ἐξίσωση πού περιλαμβάνει μόνο τήν ἠλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση F

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{K=1}^{N_2}\nabla_K^2+V_{ee}(r)+V_{en}(R,r)\right]F(R,r)=E_e(R)F(R,r) \qquad (6.9)$$

καί μιά δεύτερη ἐξίσωση γιά τήν πυρηνική κυματοσυνάρτηση G

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{K=1}^{N_1}\frac{\nabla_K^2}{M_K}+V_{nn}(R)+E_e(R)\right]G(R)=EG(R) \qquad (6.10)$$

ὅπου $E_e(R)$ εἶναι ἡ σταθερά διαχωρισμοῦ. Ἡ ἐξ. (6.9) περιγράφει τήν ἠλεκτρονιακή συμπεριφορά τοῦ συστήματος γιά δεδομένες συντεταγμένες R. Ἡ ἐξίσωση πρέπει νά λυθεῖ γιά κάθε δεδομένη θέση τῶν πυρήνων καί συνεπῶς ἡ ἠλεκτρονιακή ἰδιοτιμή E_e ἐξαρτᾶται ἀπό τήν R. Ἡ ἐξ. (6.10) γιά τήν κίνηση τῶν πυρήνων, περιέχει τήν ἠλεκτρονιακή ἰδιοτιμή ὡς δυναμικό, καί ἔτσι οἱ πυρῆνες κινοῦνται σέ δυναμικό πού εἶναι τό ἄθροισμα τοῦ δυναμικοῦ Coulomb τῶν πυρήνων V_{nn} καί τοῦ δυναμικοῦ $E_e(R)$ τῶν δυνάμεων τῶν ἠλεκτρονίων πού δροῦν πάνω στούς πυρῆνες $(V_{nn}(R)+E_e(R))$.

Βέβαια ἡ ἠλεκτρονιακή ἐξίσωση μπορεῖ νά δώσει μία ἀπειρία ἰδιοτιμῶν $E_e(R)$, ἀλλά μόνο μερικές ἀπό τίς λύσεις θά δώσουν δυναμικό $V_{nn}+E_e(R)$ γιά τήν πυρηνική ἐξίσωση πού ὁδηγεῖ σέ σταθερό μόριο.

Γενικά οἱ ἠλεκτρονιακές ἐνεργειακές στάθμες $E_e(R)$ ἀπέχουν μερικά ev, γιά στάθμες κοντά στή θεμελιώδη. Οἱ διαφορές μεταξύ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν μεταβάλλονται γιά τίς διάφορες ὁπεικονίσεις τῶν πυρήνων. Οἱ δονητικές στάθμες μποροῦν νά ἐκτιμηθοῦν ἄν χρησιμοποιήσουμε τό γεγονός ὅτι ἀπομάκρυνση τῆς πυρηνικῆς συντεταγμένης κατά $1\,\text{Å}$ μεταβάλλει τήν $E_e(R)$ κατά μερικά $ev \approx 10^{-11}\,erg$. θέτοντας $V = aX_K^2$ ἀπομάκρυνση κατά $10^{-8}\,cm$ συνεπάγεται αὔξηση στή δυναμική ἐνέργεια κατά $10^{-11}\,erg$ ἄν $a = 10^5\,dyn\,cm^{-1}$
Ἡ δόνηση τῶν πυρήνων θά δώσει μιά συχνότητα $\omega = (2a/M_K)^{1/2}$
Ἄν M_K εἶναι ἡ μάζα ἑνός πρωτονίου, τότε $\omega \approx 4\cdot10^{14}\,sec^{-1}$ καί γιά ἑκατονταπλάσια μάζα ἔχουμε $\omega \approx 4\cdot10^{13}\,sec^{-1}$.
Οἱ ἀντίστοιχες ἐνεργειακές ἀποστάσεις εἶναι $\hbar\omega = 4\cdot10^{-13}\,erg = 0,25\,ev$ καί $\hbar\omega = 4\cdot10^{-14}\,erg = 0,025\,ev$. Γιά τήν ἀπομάκρυνση X_0 στή στάθμη τῆς ἐνέργειας μηδενός ἔχουμε $aX_0^2 = \hbar\omega$ πού δίνει $X_0 \approx 2\cdot10^{-9}\,cm = 0,2\,\text{Å}$ γιά τό H_2 καί $X_0 \approx 6,5\cdot10^{-10}\,cm = 0,065\,\text{Å}$ γιά ἑκατονταπλάσια μάζα.
Ἐπομένως μποροῦμε νά θεωρήσουμε ὅτι οἱ πυρῆνες μέσα στό μόριο εἶναι ἐντοπισμένοι. Ἀκόμη μικρότερες εἶναι οἱ περιστροφικές ἐνεργειακές ἀποστάσεις.

Γιά νά ἀνακεφαλαιώσουμε: Ἐπειδή ἡ μάζα τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι πολύ μικρότερη ἀπό τή μάζα τῶν πυρήνων, τά ἠλεκτρόνια κινοῦνται πολύ ταχύτερα ἀπό τούς πυρῆνες καί ἄρα ἡ ἠλεκτρονιακή ἐνέργεια, ὅταν οἱ πυρῆνες δέν εἶναι σταθεροί στό χῶρο, παίρνει τήν τιμή πού ἀντιστοιχεῖ στήν στιγμιαία θέση τῶν πυρήνων. Ἐπομένως γιά νά ἀλλάξουμε τήν θέση τῶν πυρήνων πρέπει νά δοθεῖ ἔργο ἔναντι τῆς ἀπώσεως Coulomb ἀλλά καί ἔργο γιά τήν ἀναγκαία μεταβολή τῆς ἠλεκτρονιακῆς ἐνέργειας. Δηλαδή τό ἄθροισμα τῆς ἠλεκτρονιακῆς ἐνέργειας καί τοῦ δυναμικοῦ Coulomb τῶν πυρήνων δρᾶ σάν δυναμική ἐνέργεια ὑπό τήν ἐπίδραση τῆς ὁποίας οἱ πυρῆνες ἐκτελοῦν τίς δονήσεις τους. Μόνον ὅταν αὐτή ἡ δυναμική ἐνέργεια, κατά τήν ἐξάρτησή της ἀπό τήν διαπυρηνική ἀπόσταση, ἔχει ἐλάχιστον εἶναι ἡ ὑπ' ὄψη ἠλεκτρονιακή κατάστασις τοῦ μορίου σταθερή κατάσταση.

Οἱ καμπύλες πού παριστάνουν τή μεταβολή τῆς δυναμικῆς ἐνέργειας κατά τή μεταβολή τῆς R ἀναφέρονται σάν δυναμικές συναρτήσεις. Κάθε ἠλεκτρονιακή κατάσταση χαρακτηρίζεται ἀπό δεδομένη δυναμική συνάρτηση πού ἔχει ἤ δέν ἔχει ἕνα ἐλάχιστο (σταθερή ἤ ἀσταθής μοριακή κατάσταση).

Ἡ προσέγγιση Born-Oppenheimer διευκολύνει πάρα πολύ τούς θεωρητικούς ὑπολογισμούς τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τῶν μορίων καί ἐπιτρέπει νά μελετήσουμε χωριστά τήν περιστροφική καί δονητική ἐνέργεια τοῦ μορίου.

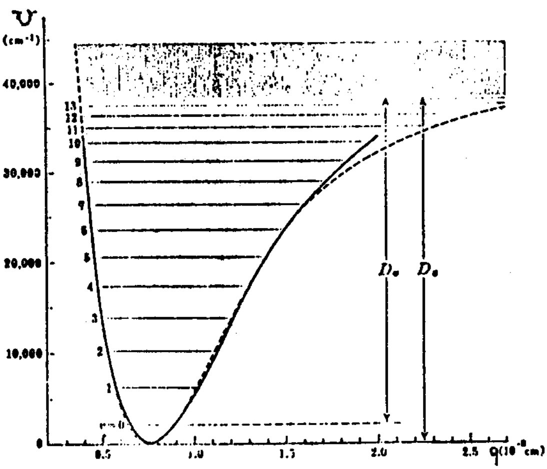
Ἡ πιό ἐπιτυχημένη ἀναλυτική δυναμική συνάρτηση διατομικοῦ μορίου εἶναι ἡ συνάρτηση Morse, πού ξέρουμε ἤδη

$$V = D_e\left(1 - e^{-\beta q}\right)^2$$

ὅπου $q = (r - r_e)$, D_e ἡ ἐνέργεια διασπάσεως ἀπό τό ἐλάχιστο τῆς καμπύλης καί β σταθερά πού σχετίζεται μέ τίς μοριακές παραμέτρους μέ τή σχέση

$$\beta = \bar{\nu}_e \left(2\pi^2 c\mu / D_e h\right)^{1/2}$$

Διά $q = \infty$, $V = D_e$ πού εἶναι ἡ ἐνέργεια διασπάσεως. Αὐτή ἡ ἐνέργεια διαφέρει ἀπό τή μετρούμενη ἐνέργεια διασπάσεως (θερμότητα διασπάσεως) κατά τήν ἐνέργεια μηδενός, δηλαδή ἰσχύει $D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu_0$, ὅπως φαίνεται στό σχῆμα (6.I)



Σχῆμα (6.I)

Λαμβάνοντας ὑπ' ὄψη τήν ἀναρμονικότητα τῆς δονήσεως ἔχουμε, κατά τά γνωστά

$$\bar{\nu}_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)\bar{\nu}_e - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\bar{\nu}_e$$

$$\frac{\partial \bar{\nu}_v}{\partial v} = \bar{\nu}_e - 2\left(v+\frac{1}{2}\right)x_e\bar{\nu}_e \qquad (6.11)$$

Στή διάσπαση ἡ δονητική ἐνέργεια πρέπει νά εἶναι μεγίστη.
Ἄρα

$$\frac{\partial \bar{\nu}_v}{\partial v} = \bar{\nu}_e - 2\left(v_{max}+\frac{1}{2}\right)x_e\bar{\nu}_e = 0$$

$$v_{max} = \frac{\bar{\nu}_e}{2x_e\bar{\nu}_e} - \frac{1}{2} \qquad (6.12)$$

Ἀλλά

$$\bar{\nu}_{e_{max}} = D_e = \left(v_{max}+\frac{1}{2}\right)\bar{\nu}_e - \left(v_{max}+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\bar{\nu}_e \qquad (6.13)$$

ὅπου D_e ἡ ἐνέργεια διασπάσεως σέ cm^{-1}. Συσχετίζοντας τίς δύο τελευταῖες σχέσεις βρίσκουμε

$$D_e = \frac{\bar{\nu}_e^2}{4x_e\bar{\nu}_e} \qquad (6.14)$$

ἤ

$$D_o = \frac{\bar{\nu}_e^2}{4x_e\bar{\nu}_e} - \frac{1}{2}\bar{\nu}_e \qquad (6.15)$$

Ἄρα ἄν εἶναι γνωστή ἡ ἐνέργεια διασπάσεως καί ἡ θεμελιώδης συχνότητα μποροῦμε νά ὑπολογίσουμε τή σταθερά ἀναρμονικότητας καί ἀντιστρόφως.

7. Φάσματα περιστροφῆς

Τά φάσματα περιστροφῆς περιορίζονται σέ μόρια πού βρίσκονται σέ άέριο κατάσταση. Ἡ περιστροφική ἐνέργεια τοῦ μορίου ὀφείλεται στή δυνατότητα περιστροφῆς του περί ἄξονα πού διέρχεται ἀπό τό κέντρο βάρους του. Θεωρώντας τό μόριο σάν μή ἐλαστικό περιστροφέα γιά τή μετάπτωση $\Psi(J'',m'') \longrightarrow \Psi(J',m')$ ἔχουμε

$$E'-E''=\frac{\hbar^2}{2I}\left[J'(J'+1)-J''(J''+1)\right] \qquad (7.1)$$

Τό ἐτεροπυρηνικό μόριο μέ μόνιμη διπολική ροπή ($\mu_0 \neq 0$) ἔχει φάσμα περιστροφῆς κατά τόν κανόνα ἐπιλογῆς $\Delta J=\pm 1$. Ἑπομένως ἔχουμε

$$E'-E''=\frac{\hbar^2}{2I}\,2(J''+1) \qquad (7.2)$$

$$\tilde{\nu}_R(cm^{-1})=\frac{E'-E''}{hc}=\frac{h}{8\pi^2 cI}\,2(J''+1)=2B(J''+1) \qquad (7.3)$$

ὅπου $B=\dfrac{h}{8\pi^2 cI}$ ἡ περιστροφική σταθερά τοῦ μορίου καί $J''=0,1,2\ldots$

Ἄρα σ' αὐτή τήν προσέγγιση τό καθαρό φάσμα περιστροφῆς ἑνός διατομικοῦ μορίου θά ἀποτελεῖται ἀπό γραμμές πού ἀπέχουν μεταξύ τους κατά $2B\,cm^{-1}$. Ἀπό τό B βρίσκουμε τήν ροπή ἀδρανείας καί τό μῆκος τοῦ δεσμοῦ. Γιά τό ὁμοιοπυρηνικό μόριο, πού δέν ἔχει μόνιμη διπολική ροπή, ὅλες οἱ μεταβάσεις εἶναι ἀπαγορευμένες καί ἔτσι δέν παρουσιάζει φάσμα περιστρόφῆς σέ καμιά περιοχή τῆς ὑπέρυθρης ἀκτινοβολίας.

Ἡ ἔνταση τῶν φασματικῶν γραμμῶν ἐξαρτᾶται καί ἀπό τή ροπή μεταπτώσεως καί ἀπό τόν πληθυσμό τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν. Ἡ ροπή μεταπτώσεως γιά τή μετάπτωση $J''\rightarrow J'$ μέ $\Delta J=\pm 1$, εἶναι σχεδόν ἀνεξάρτητη τῆς J καί συνεπῶς οἱ σχετικές ἐντάσεις τῶν φασματικῶν γραμμῶν ἐξαρτῶνται βασικά ἀπό τούς σχετικούς πληθυσμούς στίς διάφορες στάθμες. Ἐφ' ὅσον, κατά τά γνωστά, ἰσχύει

$$\frac{N_J}{N_{J=0}}=(2J+1)\,e^{-(E_J-E_0)/kT}=(2J+1)\,e^{-\left(\frac{hcBJ(J+1)}{kT}\right)} \qquad (7.4)$$

παρατηροῦμε ὅτι ὁ παράγων $2J+1$ αὐξάνει γραμμικά μέ τό J, ἐνῶ ὁ ἐκθετικός παράγων ἐλαττώνεται μέ αὔξηση τοῦ J. Αὐτό σημαίνει ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν μορίων στίς διάφορες στάθμες ἀρχικά αὐξάνει καί μέ αὔξηση τοῦ J ἐλαττώνεται, δηλαδή περνᾶ ἀπό ἕνα μέγιστο πού βρίσκεται εὔκολα θέτοντας τήν παράγωγο ὡς πρός J ἴση πρός μηδέν.

Ἄρα ἔχουμε

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} = 0,5896\sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2} \qquad (7.5)$$

Στήν ἄπω ὑπέρυθρη περιοχή, ὅπου οἱ ἐνέργειες εἶναι κάπως μεγαλύτερες, ἡ $\bar{\nu}_R$ δέν εἶναι πλέον σταθερή, διότι σέ μεγαλύτερες τιμές J τό μόριο ὑφίσταται παραμόρφωση (ἐπιμήκυνση) κατά τήν περιστροφή μέ ἀποτέλεσμα νά αὐξάνεται τό I καί νά ἐλαττώνεται τό B. Ἄν ὑποθέσουμε ὅτι ἡ δύναμη ἐπαναφορᾶς ἀποδίδεται ἀπό τό νόμο τοῦ Hooke $K(r-r_o)$, ὅπου r_o μῆκος τοῦ δεσμοῦ χωρίς ἐπιμήκυνση, τότε αὐτή ἰσοῦται μέ τήν φυγόκεντρο δύναμη $m\omega^2 r$ ὅπου ω ἡ γωνιακή ταχύτητα.

Ἄρα γιά τό μῆκος τοῦ δεσμοῦ μετά τήν ἐπιμήκυνση τοῦ μορίου λόγω περιστροφῆς ἔχουμε

$$r = \frac{Kr_o}{K - m\omega^2} \qquad (7.6)$$

Ἡ ὁλική ἐνέργεια τοῦ περιστροφέα εἶναι

$$E = \frac{1}{2} I\omega^2 + \frac{1}{2}\frac{(I\omega^2)^2}{Kr^2} \qquad (7.7)$$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 m r^2} J(J+1) + \frac{h^4}{32\pi^4 m^2 r^6 K} J^2(J+1)^2 \qquad (7.8)$$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 I_o} J(J+1) - \frac{h^2}{8\pi^2 I_o}\frac{2I_o\omega^2}{Kr_o^2} J(J+1)$$

$$+ \frac{h^2}{8\pi^2 I_o}\frac{I_o^2\omega^4}{K^2 r_o^4} J(J+1) + \frac{h^4}{32\pi^4 m^2 r^6 K} J^2(J+1)^2$$

$$= \frac{h^2}{8\pi^2 I_o} J(J+1) - \frac{h^4}{16\pi^4 I_o^2 K r_o^2} J^2(J+1)^2$$

$$+ \frac{h^4}{32\pi^4 m^2 r^6 K} J^2(J+1)^2 + \frac{h^6}{128\pi^6 I_o^3 K^2 r_o^4} J^3(J+1)^3$$

$$(7.9)$$

Παραλείποντας τόν τελευταῖο ὅρο καί θεωρώντας στόν τρίτο ὅρο κατά προσέγγιση $r=r_0$ θά ἔχουμε

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I_0} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 I_0^2 k r_0^2} J^2(J+1)^2 \qquad (7.10)$$

πού μπορεῖ νά γραφεῖ ὡς

$$\frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \qquad (7.11)$$

ὅπου D ἡ σταθερά τῆς φυγοκέντρου παραμορφώσεως.
Ἄρα οἱ συχνότητες μποροῦν νά ἐκφρασθοῦν μέ τήν ἐξίσωση

$$\bar{\nu}_R = \frac{E_J}{hc} - \frac{E_{J-1}}{hc} = 2BJ - 4DJ^3 \qquad (7.12)$$

π.χ. οἱ γραμμές στό καθαρό φάσμα περιστροφῆς τοῦ HCl παριστάνονται ἀπό τή σχέση

$$\bar{\nu}_R = 20,79\, J - 0,5016\, J^3$$

Πρέπει νά τονισθεῖ ὅτι γενικά οἱ ΔE_R εἶναι μικρές, ὥστε τό φάσμα περιστροφῆς κεῖται στό ἄπω ὑπέρυθρο τῶν θερμικῶν ἀκτινοβολιῶν καί γι' αὐτό ἐξετάζεται μέ τή μέθοδο τῶν μικροκυμάτων.
Ἔχοντας ὑπ' ὄψη ὅτι $k = 4\pi^2 \bar{\nu}_v^2 c^2 m$ βρίσκουμε ὅτι

$$D = \frac{4B^3}{\bar{\nu}_v^2} \qquad (7.13)$$

Ἐφ' ὅσον $B \ll \bar{\nu}_v$, ἕπεται ὅτι ἡ D εἶναι πολύ μικρή (τῆς τάξεως $10^{-4}B$). Ὁ δεύτερος ὅρος στήν ἐξ. (7.II) ἀποκτᾶ σημασία γιά μεγάλες τιμές J καί ἔτσι στό καθαρό φάσμα περιστροφῆς οἱ ἀποστάσεις δέν εἶναι ἴδιες. Ἀπό τίς προηγούμενες σχέσεις προκύπτει ὅτι ἀκριβεῖς μετρήσεις τοῦ φάσματος περιστροφῆς ἑνός διατομικοῦ μορίου μπορεῖ νά μᾶς δώσουν μιά προσεγγιστική τιμή τῆς θεμελιώδους δονητικῆς συχνότητας.

Ἀλλά καί ἀπό τήν ἐξ. (5.75) μέ βάση καί τίς παραπάνω σχέσεις ἔχουμε τήν πρώτης τάξεως διατάραξη

$$\hat{H}^{(1)} = -\frac{\hat{\mathcal{L}}^4}{2\mu^2 k r_0^6} \qquad (7.14)$$

ὅπου $\hat{\mathcal{L}}^2$ ὁ ἀντίστοιχος τελεστής τῆς στροφορμῆς, καί ἄρα ἡ πρώτης τάξεως ἐνέργεια διαταράξεως γιά μικρή διατάραξη θά εἶναι

$$E_J^{(1)} = -\frac{1}{2\mu^2 K r_0^6}\langle \psi_J^{(0)}|\hat{\mathcal{L}}^4|\psi_J^{(0)}\rangle = -\frac{\hbar^4 J^2(J+1)^2}{2\mu^2 K r_0^6} \quad (7.15)$$

'Επομένως

$$E_J = E_J^0 + E_J^{(1)} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_0} J(J+1) - \frac{\hbar^4 J^2(J+1)^2}{2\mu^2 K r_0^6} \quad (7.16)$$

πού είναι ή έξ. (7.10).

'Η ίσοτοπική έπίδραση στό φάσμα περιστροφής δικαιολογεῖται άπό τό γεγονός ότι έχουμε μεταβολή στή ροπή άδρανείας τοῦ μορίου.

"Αρα έχουμε

$$\bar{\nu}_{R_1} = \frac{h}{8\pi^2 c I_1} 2(J''+1) \quad (7.17)$$

$$\bar{\nu}_{R_2} = \frac{h}{8\pi^2 c I_2} 2(J''+1) \quad (7.18)$$

$$\frac{\Delta\bar{\nu}_R}{\bar{\nu}_{R_1}} = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (7.19)$$

'Αλλά έφ' όσον ό λόγος τῶν ροπῶν άδρανείας ίσοῦται μέ τόν λόγο τῶν άνηγμένων μαζῶν

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \rho^2 \quad (7.20)$$

ή προηγουμένη έξίσωση γράφεται

$$\Delta\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{R_1}(1-\rho^2) \quad (7.21)$$

Δηλαδή οί ένεργειακές άποστάσεις τῶν διαδοχικῶν γραμμῶν στά φάσματα περιστροφῆς εἶναι διάφορες γιά διάφορα ίσοτοπικά μόρια. Γιά πολλά διατομικά μόρια τό ρ^2 διαφέρει έλάχιστα άπό τήν μονάδα καί γι' αύτό ή ίσοτοπική μετατόπιση εἶναι μικρή. Αύτή όμως ή έπίδραση γίνεται μεγαλύτερη γιά μεγάλες τιμές J.

8. Φάσματα δονήσεως

Ξέρουμε ήδη ότι οι ιδιοτιμές της δονητικής ενέργειας του αρμονικού ταλαντωτή, πρός τόν όποιο μπορεί νά θεωρηθεί ότι αντιστοιχεί κατά προσέγγιση ένα διατομικό μόριο, είναι

$$\varepsilon_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)hc\bar{\nu} \qquad (8.1)$$

Οι συχνότητες δονήσεως κείνται στήν έγγύς υπέρυθρη περιοχή του φάσματος (2–20μ). Άν τό μόριο στή θέση ισορροπίας έχει διπολική ροπή, όπως συμβαίνει γιά όλα τά έτεροπυρηνικά μόρια, ή διπολική ροπή γενικά θά μεταβάλλεται άν μεταβάλλονται οι διαπυρηνικές άποστάσεις.

Γιά μικρές άπομακρύνσεις άπό τή θέση ισορροπίας μπορούμε νά άναπτύξουμε τήν διπολική ροπή σέ σειρά

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_{q=0} q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\right)_{q=0} q^2 + \dots \qquad (8.2)$$

Ό πρώτος όρος είναι ή μόνιμη διπολική ροπή καί ό δεύτερος περιλαμβάνει τήν μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τήν άπομάκρυνση. Ή ροπή μεταπτώσεως γιά τή μετάπτωση $\Psi_{v''} \rightarrow \Psi_{v'}$ είναι

$$R_v = \int \Psi^*_{v'}\,\mu_0\,\Psi_{v''}\,dq + \int q\,\Psi^*_{v'}\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_{q=0}\Psi_{v''}\,dq \qquad (8.3)$$

Ό πρώτος όρος μηδενίζεται διότι τό μ_0 είναι σταθερό καί οι $\Psi_{v'}$ καί $\Psi_{v''}$ είναι ορθογωνικές μεταξύ τους. Γιά νά υπολογίσουμε τό δεύτερο ολοκλήρωμα θέτουμε $X = q\sqrt{\alpha}$ καί έχουμε

$$q_{v'v''} = \int q\,\Psi^*_{v'}\Psi_{v''}\,dq = \frac{N_{v'}N_{v''}}{\alpha}\int x\,H_{v'}(x)\,H_{v''}(x)\,e^{-x^2}dx \qquad (8.4)$$

Χρησιμοποιώντας τή γνωστή σχέση γιά τά πολυώνυμα Hermite

$$x H_n(x) = \frac{1}{2}H_{n+1}(x) + n H_{n-1}(x) \qquad (8.5)$$

βρίσκουμε

$$q_{v'v''} = \frac{N_{v'}N_{v''}}{\alpha}\left[\frac{1}{2}\int H_{v'}(x)\,H_{v''+1}(x)\,e^{-x^2}dx + v''\int H_{v'}(x)\,H_{v''-1}(x)\,e^{-x^2}dx\right] \qquad (8.6)$$

Έφ' όσον οι ιδιοσυναρτήσεις του αρμονικού ταλαντωτή είναι ορθογωνικές μεταξύ τους έπεται, ότι τό μέν πρώτο ολοκλήρωμα μηδενίζεται, έκτός άν

$$v' = v'' + 1$$

καί τό δέ δεύτερο όλοκλήρωμα μηδενίζεται, έκτός ἄν

$$v' = v'' - 1$$

πού ἀποτελοῦν τόν κανόνα ἐπιλογῆς.
Ἀπό τήν ἐξίσωση (8.3) γίνεται φανερό ὅτι πρόσθετη συνθήκη γιά τήν ἐμφάνιση φάσματος δονήσεως εἶναι ὅτι $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{q=0} \neq 0$.
Ἡ συνθήκη αὐτή ἱκανοποιεῖται μόνο γιά ἑτεροπυρηνικά μόρια. Γιά τά ὁμοιοπυρηνικά μόρια δέν θά ἔχουμε IR φάσμα. Ἡ συχνότητα δονήσεως καί περιστροφῆς γιά ὁμοιοπυρηνικά μόρια διαπιστώνεται ἀπό τίς λεπτομέρειες στό φάσμα ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως.
Γιά $\Delta v = \pm 1$ οἱ ἐπιτρεπόμενες μεταπτώσεις εἶναι

$$\bar{\nu}_v = \frac{E_{v+1} - E_v}{hc} \qquad (8.7)$$

Πρέπει νά τονισθεῖ ὅτι σ' αὐτή τήν προσέγγιση οἱ ἐνεργειακές ἀποστάσεις εἶναι ἴσες καί ἐφ' ὅσον αὐτές ὅπως εἴδαμε εἶναι πολύ μεγαλύτερες ἀπό τήν kT στήν θερμοκρασία δωματίου, πρακτικά μόνον ἡ κατώτατη κατάσταση εἶναι κατειλημμένη.
Ἡ δυναμική συνάρτηση ἑνός μορίου μπορεῖ νά ἀναπτυχθεῖ σέ σειρά Taylor

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \frac{1}{2}\left(\sum_{ij} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j + \frac{1}{3!}\sum_{ijk}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k}\right)_0 q_i q_j q_k + \cdots \qquad (8.8)$$

Θεωρώντας τό βάθος τοῦ φρέατος δυναμικοῦ ὡς μηδέν, τό V_0 ἀπαλείφεται. Ἐπίσης στή θέση ἰσορροπίας ἡ πρώτη παράγωγος μηδενίζεται. Ἐπομένως μποροῦμε νά γράφουμε

$$V = \frac{1}{2}\sum_{ij} b_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6}\sum_{ijk} b_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24}\sum_{ijkl} b_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \cdots \qquad (8.9)$$

ὅπου ἡ σημασία τῶν b_{ij} κλπ εἶναι προφανής.
Γιά τόν ἁρμονικό ταλαντωτή ἔχουμε $V = \frac{1}{2}kq^2$ ὅπου ἡ σταθερά δυνάμεως k ταυτίζεται μέ τήν παράγωγο $\left(\partial^2 V/\partial q^2\right)_{q=0}$.
Γιά μή ἁρμονική δόνηση πρέπει νά θεωρήσουμε καί ἄλλους ὅρους. Χρησιμοποιώντας τή συνάρτηση Morse καταλήγουμε στή σχέση

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\bar{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hcx\bar{\nu}_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 hcy\bar{\nu}_e + \cdots \qquad (8.10)$$

ὅπου x, y κλπ εἶναι οἱ σταθερές ἀναρμονικότητας καί $\bar{\nu}_e$ ἡ συχνότητα ἰσορροπίας τοῦ μορίου, πού εἶναι ἡ τιμή γιά μικρές ἀπομακρύνσεις ἀπό τή θέση ἰσορροπίας.
Ἡ ἀναρμονικότητα ἔχει δύο σοβαρές ἐπιδράσεις στό δονητικό φάσμα ἑνός διατομικοῦ μορίου. Πρῶτον, μεταβάλλονται οἱ ἐνεργειακές στάθμες ὥστε νά μήν εἶναι ἰσαπέχουσες. Αὐτό σημαίνει ὅτι ἡ συχνότητα μεταπτώσεως πού παρατηρεῖται εἶναι συνάρτηση τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν. Δεύτερον, μεταβάλλεται καί ἡ ἀντίστοιχη ἰδιοσυνάρτηση καί συνεπῶς ἡ ροπή μεταπτώσεως, πού καθορίζει τήν πιθανότητα μεταπτώσεως, τροποποιεῖ τούς κανόνες ἐπιλογῆς.
Ἔτσι ἔχουμε σέ πραγματικό διατομικό μόριο μεταπτώσεις μέ $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \ldots$ μολονότι εἶναι ἀσθενεῖς. Αὐτές οἱ μεταπτώσεις καλοῦνται ὑπερτόνοι.

Παραλείποντας τόν τρίτο κλπ ὅρους ἔχουμε

$$E_v = \left(v+\tfrac{1}{2}\right) hc\bar{\nu}_e - \left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2 hcx\bar{\nu}_e \qquad (8.11)$$

καί

$$\frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc} = \bar{\nu}_v = \left(v'-v''\right)\bar{\nu}_e - \left[v'(v'+1) - v''(v''+1)\right] x\bar{\nu}_e$$

Ἄν $v'' = 0$ ἔχουμε

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{v-1} &= v\bar{\nu}_e - \left[v(v+1)\right] x\bar{\nu}_e \\ &= \left[1-(v+1)x\right] v\bar{\nu}_e \end{aligned} \qquad (8.12)$$

θέτοντας $v = 1, 2, 3 \ldots$ ἔχουμε τίς συχνότητες $\bar{\nu}_0$ (θεμελιώδης), καί $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2$ (πρῶτος, δεύτερος ὑπερτόνος).

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_0 &= (1-2x)\bar{\nu}_e \\ \bar{\nu}_1 &= (1-3x)2\bar{\nu}_e \\ \bar{\nu}_2 &= (1-4x)3\bar{\nu}_e \end{aligned} \qquad (8.13)$$

Ἐφ' ὅσον x εἶναι μικρό (τῆς τάξεως 10^{-2}) ἕπεται ὅτι ἡ σχέση εἶναι 1:2:3. Αὐτό ἔχει σημασία γιατί οἱ ὑπερτόνοι ἐμφανίζονται σέ μικρότερο μῆκος κύματος ἀπό τήν θεμελιώδη συχνότητα καί μποροῦν νά μελετηθοῦν εὐκολότερα παρά τή μικρή τους ἔνταση.

Ἄν θεωρήσουμε ὅτι δέν ὑπάρχει ἀλληλεπίδραση δονητικῆς καί περιστροφικῆς ἐνέργειας καί ὅτι τό διατομικό μόριο μπορεῖ νά θεωρηθεῖ σάν ἁρμονικός ταλαντωτής καί μή ἐλαστικός περιστροφέας, τότε θά ἔχουμε

$$E_{vr} = (v+\tfrac{1}{2})hc\bar{\nu}_e + \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1) \qquad (8.14)$$

καί γιά $v'' \rightarrow v'$ καί $J'' \rightarrow J'$

$$E'_{vr} - E''_{vr} = (v'-v'')hc\bar{\nu}_e + \frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[J'(J'+1) - J''(J''+1)\right] \qquad (8.15)$$

ἤ

$$\bar{\nu} = (v'-v'')\bar{\nu}_e + B\left[J(J'+1) - J''(J''+1)\right] \qquad (8.16)$$

ὅπου $B = h/8\pi^2 Ic$ καί $B' = B'' = B$

Γιά $v'-v''=1$ ἔχουμε

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_e + B\left[J'(J'+1) - J''(J''+1)\right] \qquad (8.17)$$

Σύμφωνα μέ τούς κανόνες ἐπιλογῆς γιά τήν περιστροφική ἐνέργεια ἔχουμε $\Delta J = \pm 1$. Γιά $\Delta J = -1$

$$\bar{\nu}(P) = \bar{\nu}_e - 2BJ'', \qquad J'' = 1,2,3\ldots \qquad (8.18)$$

καί γιά $\Delta J = +1$

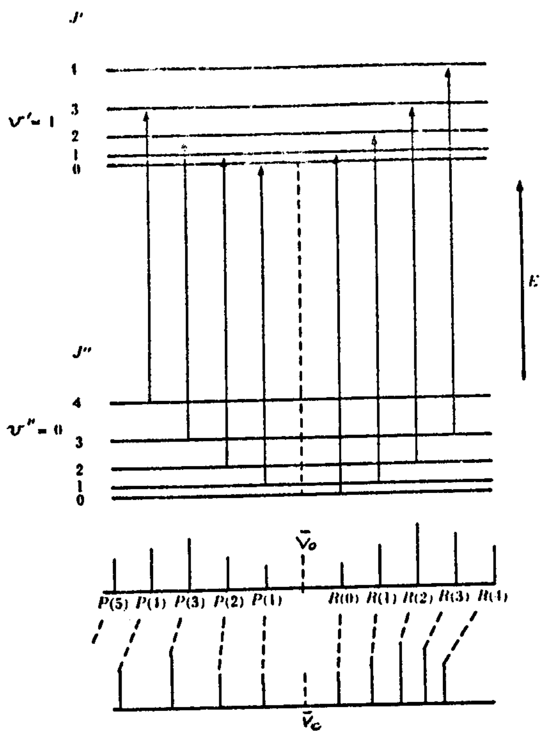
$$\bar{\nu}(R) = \bar{\nu}_e + 2B(J''+1), \qquad J'' = 0,1,2,3\ldots \qquad (8.19)$$

Οἱ ἐξισώσεις (8.18) καί (8.19) γράφονται

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_e + 2Bm, \qquad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3\ldots \qquad (8.20)$$

Δηλαδή γιά τόν κλάδο R, $m = J''+1$ καί γιά τόν κλάδο P, $m = -J''$.

Ἄρα ἔχουμε τόν κλάδο P σέ μικρότερες συχνότητες καί τόν κλάδο R σέ μεγαλύτερες συχνότητες. Ἔτσι ἡ δονητική-περιστροφική ταινία θά ἔπρεπε νά ἐμφανίζεται σάν σειρά γραμμῶν (ἰσαπέχουσες) δεξιά καί ἀριστερά τοῦ κέντρου, σχ. (8.1).



Σχῆμα (8.I)

'Από τούς περιορισμούς ὡς πρός τίς τιμές J″ στίς ἐξ. (8.18) καί (8.19) προκύπτει ὅτι ἡ συχνότητα πού ἀντιστοιχεῖ στό κέντρο τῆς ταινίας πρέπει νά ἀπουσιάζει. Γιά ὅλα τά διατομικά μόρια, μέ ἐξαίρεση τό NO, ἡ δονητική μετάπτωση μέ $\Delta J=0$ ἀπαγορεύεται, δηλαδή στά διατομικά μόρια ἡ μεταβολή τῆς δονητικῆς ἐνέργειας πρέπει νά συνοδεύεται ἀπό περιστροφική μετάπτωση. Ἄν τό μόριο ἔχει συνισταμένη τροχιακή στροφορμή Λ, τότε μιά δονητική μετάπτωση χωρίς νά συνοδεύεται ἀπό μεταβολή στόν περιστροφικό κβαντικό ἀριθμό ($J \rightarrow J$, $\Delta J=0$) εἶναι δυνατή καί τότε ἡ γραμμή στό κέντρο τῆς δονητικῆς ταινίας ἔχει συχνότητα

$$\bar{\nu}(Q) = \bar{\nu}_0 \qquad (8.21)$$

καί χαρακτηρίζεται ὡς κλάδος Q. Ὁ κλάδος Q δέν ἀποτελεῖται ὅμως ἀπό μιά γραμμή στό κέντρο τῆς ταινίας, διότι ἡ ροπή ἀδρανείας τοῦ μορίου διαφέρει στίς δύο δονητικές καταστάσεις.

Περιστροφική ὑφή τῆς δονητικῆς ταινίας

῾Η προηγούμενη ἀνάπτυξη ἀναφερόταν σέ μή ἀλληλεπιδράσεις τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας δονήσεως καί περιστροφῆς. Στό πραγματικό μόριο ὑπάρχει πάντοτε ἀλληλεπίδραση διότι καί ἡ ροπή ἀδρανείας μεταβάλλεται μέ τό δονητικό κβαντικό ἀριθμό καί διότι τό μόριο δέν συμπεριφέρεται σάν μή ἐλαστικός περιστροφέας.
῎Αρα γιά τήν περιστροφική ἐνέργεια μποροῦμε νά γράφουμε

$$E_r = B_v J(J+1)hc - D_v J^2(J+1)^2 hc \qquad (8.22)$$

ὅπου B_v καί D_v ἀναφέρονται στή δονητική στάθμη μέ κβαντικό ἀριθμό v.
῾Η σταθερά B_v ὁρίζεται ὡς

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 I_v c} \qquad (8.23)$$

ὅπου I_v ἡ ροπή ἀδρανείας τοῦ μορίου στή δονητική στάθμη v.
Γιά τήν ἰσορροπία ἔχουμε

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e c} \qquad (8.24)$$

῾Η B_v συνδέεται μέ τήν B_e μέ τή σχέση

$$B_v = B_e - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad (8.25)$$

ὅπου ἡ σταθερά α_e εἶναι τῆς τάξεως 0,02 B_e ἕως 0,05B_e.
῾Η D_v συνδέεται κατά τόν ἴδιο τρόπο μέ τήν D_e μέ τή σχέση

$$D_v = D_e + \beta_e\left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad (8.26)$$

᾿Επειδή τό β_e εἶναι πολύ μικρό σέ σχέση μέ τήν D_e πού εἶναι καί αὐτή μικρή, ἡ διόρθωση αὐτή παραλείπεται, ἐκτός ἀπό τήν περίπτωση μεγάλης ἀκρίβειας.
῎Αρα γιά τήν περιστροφική ἐνέργεια μποροῦμε νά γράφουμε

$$E_r = B_v J(J+1)hc - D_e J^2(J+1)^2 hc + \cdots \qquad (8.27)$$

ὅπου ἡ D_e θεωρεῖται ὡς σταθερά γιά ὅλες τίς δονητικές στάθμες.
Λαμβάνοντας ὑπ᾿ ὄψη τίς παραπάνω ἀλληλεπιδράσεις θά ἔχουμε γιά τή δονητική καί περιστροφική ἐνέργεια τοῦ μορίου

$$E_{vr} = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\bar{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc x \bar{\nu}_e + \cdots$$
$$+ B_v J(J+1)hc - D_e J^2(J+1)^2 hc + \cdots \qquad (8.28)$$

Ἐπομένως οἱ συχνότητες τῶν γραμμῶν τῶν κλάδων P καί R τῆς δονητικῆς ταινίας θά δίνονται ἀπό τίς σχέσεις

$$\bar{\nu}(P) = \bar{\nu}_0 - (B'+B'')J'' + (B'-B'')J''^2 + 4D_eJ''^3 + \dots \quad (8.29)$$
$$(J''=1,2,3\dots)$$

$$\bar{\nu}(R) = \bar{\nu}_0 + 2B' + (3B'-B'')J'' + (B'-B'')J''^2 - 4D_e(J''+1)^3 \quad (J''=0,1,2\dots) \quad (8.30)$$

ὅπου $\bar{\nu}_0$ δίνεται ἀπό τήν ἐξ. (8.13) καί J'' ἀναφέρεται στήν κατώτερη περιστροφική στάθμη.
Οἱ σταθερές B' καί B'' εἶναι οἱ τιμές τῆς B_v στήν ἀρχική καί τελική κατάσταση κατά τή δονητική μετάπτωση.
Ἄν $B' = B'' = B$ τότε $\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_0 + 2B + 2BJ''$
καί $\bar{\nu}_P = \bar{\nu}_0 - 2BJ''$
πού εἶναι παρόμοιες πρός τίς ἐξ. (8.18) καί (8.19).
Ἄν τό μόριο ἔχει συνισταμένη τροχιακή στροφορμή ὥστε νά εἶναι δυνατή ἡ μετάπτωση $\Delta J=0$, τότε οἱ συχνότητες τοῦ κλάδου Q εἶναι

$$J \to J: \ \bar{\nu}(Q) = \bar{\nu}_0 + (B'-B'')J + (B'-B'')J^2 \quad (8.31)$$

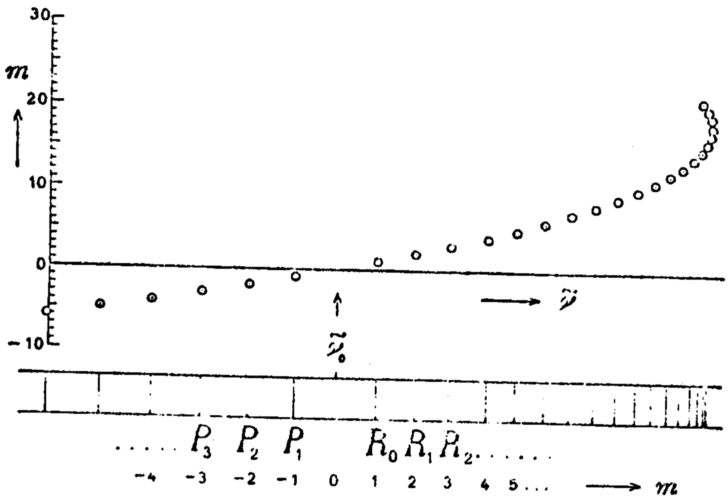
Στόν κλάδο Q, ἄν $B' = B''$ θά εἴχαμε μιά μόνο γραμμή. Ἐφ' ὅσον ὅμως $B' \neq B''$, στίς δύο δονητικές στάθμες, θά ἔχουμε σειρές γραμμῶν πού κάθε μιά ἀντιστοιχεῖ σέ διαφορετική τιμή J.
Ἀπό τίς προηγούμενες σχέσεις, παραλείποντας τόν ὅρο πού περιέχει τό D_e, θά ἔχουμε

$$\Delta\bar{\nu}(P) = 2B'' - (B'-B'')2J'' + \dots \quad (J''=1,2,3\dots) \quad (8.32)$$
$$\Delta\bar{\nu}(R) = 2B' + (B'-B'')2J'' + \dots \quad (J''=0,1,2,3\dots) \quad (8.33)$$

πού σημαίνει ὅτι οἱ διαφορές συχνοτήτων $\Delta\bar{\nu}$ δέν εἶναι σταθερές, ἀλλά οἱ διαφορές τῶν διαφορῶν εἶναι σταθερές. Οἱ σχέσεις (8.29) καί (8.30) μποροῦν, ὅπως καί προηγουμένως, νά γραφοῦν

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B'+B'')m + (B'-B'')m^2 \quad (8.34)$$

ὅπου $m=-J''$ γιά τόν κλάδο P καί $m=J''+1$ γιά τόν κλάδο R.
Ἡ λαμβανομένη καμπύλη $m=f(\bar{\nu})$ καλεῖται παραβολή Fortrat.
Τά σημεῖα της δίδονται ἀπό τήν προηγούμενη σχέση, σχ.(8.2).



Σχῆμα (8.2)

Ἡ τιμή m πού ἀντιστοιχεῖ στήν κορυφή τῆς παραβολῆς βρίσκεται ἄν παραγωγίσουμε τή σχέση ὡς πρός m καί θέσουμε $\frac{d\bar{\nu}}{dm} = 0$ ὁπότε ἔχουμε

$$m_K = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')}$$

Πρέπει νά τονισθεῖ ὅτι τά προηγούμενα ἀναφέρονται σέ φάσματα πού προκαλοῦνται ἀπό δονητική καί περιστροφική διέγερση τοῦ μορίου πού βρίσκεται στήν ἠλεκτρονιακή θεμελιώδη κατάσταση. Ἄν συμβαίνει καί ἠλεκτρονιακή διέγερση, θά ἔχουμε ἠλεκτρονιακό φάσμα πού ἐμφανίζεται στό ὁρατό ἤ ὑπεριῶδες. Ἑπομένως μιά μεταβολή στήν ἠλεκτρονιακή κατάσταση τοῦ μορίου θά συνοδεύεται καί ἀπό σύγχρονη μεταβολή τῆς δονητικῆς καί περιστροφικῆς καταστάσεως τοῦ μορίου καί τῆς ἀντίστοιχης ἐνέργειας.

<u>Ἰσοτοπική ἐπίδραση στίς δονητικές ταινίες</u>

Ἐάν μ_1 καί μ_2 εἶναι οἱ ἀνηγμένες μάζες δύο ἰσοτοπικῶν μορίων καί ν_1 καί ν_2 οἱ τιμές ν_e αὐτῶν, ἀπό τή σχέση $k = 4\pi^2 \nu_e^2 \mu$ βρίσκουμε

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^{1/2} = \rho \qquad (8.35)$$

'Εφ' ὅσον ὅμως ἡ σταθερά ἀναρμονικότητας x εἶναι ἀνάλογη τῆς συχνότητας ἰσορροπίας ν_e θά ἔχουμε

$$x_2 = \rho x_1 \tag{8.36}$$

῎Αρα οἱ ἐξ. (8.12) γράφονται

$$_1\bar{\nu}_v = v\bar{\nu}_1 - [v(v+1)]\, x_1 \bar{\nu}_1 \tag{8.37}$$

$$_2\bar{\nu}_v = v\rho\bar{\nu}_1 - [v(v+1)]\, \rho^2 x_1 \bar{\nu}_1 \tag{8.38}$$

Συνεπῶς ἡ ἰσοτοπική μετατόπιση $\Delta\bar{\nu}_i$ θά εἶναι ἡ διαφορά τῶν δύο συχνοτήτων στίς ἐξ. (8.37) καί (8.38).

$$\Delta\bar{\nu}_1 = (1-\rho)[1-(v+1)(1+\rho)x_1]\, v\bar{\nu}_1 \tag{8.39}$$

Γιά $v=1$, $v=2$, $v=3$ ἔχουμε ἀντίστοιχα

$$\Delta\bar{\nu}_i(1) = (1-\rho)\left[1-2\,(1+\rho)x_1\right]\bar{\nu}_1$$

$$\Delta\bar{\nu}_i(2) = (1-\rho)\left[1-3\,(1+\rho)x_1\right]2\bar{\nu}_1$$

$$\Delta\bar{\nu}_i(3) = (1-\rho)\left[1-4\,(1+\rho)x_1\right]3\bar{\nu}_1$$

Θά πρέπει ὅμως νά λάβει κανείς ὑπ' ὄψη ὅτι ἡ ἰσοτοπική αὐτή μετατόπιση δέν περιλαμβάνει τήν (μικρή) μετατόπιση λόγω διαφορᾶς στό πεδίο Coulomb τῶν ἰσοτοπικῶν πυρήνων.
'Υπολογίζουμε τήν ὁλική ἰσοτοπική μετατόπιση γιά τή δόνηση καί περιστροφή, προσθέτοντας σέ πρώτη προσέγγιση τίς δύο ἰσοτοπικές ἐπιδράσεις. Οἱ γραμμές τῶν ταινιῶν δονήσεως-περιστροφῆς ἑνός ἰσοτοπικοῦ μορίου δέν ἔχουν τίς αὐτές ἀποστάσεις πού ἀντιστοιχοῦν στό "κανονικό" μόριο. 'Η περιστροφική ἰσοτοπική μετατόπιση εἶναι γενικά μικρότερη ἀπό τήν ἀντίστοιχη δονητική μετατόπιση, μολονότι ἡ πρώτη ἐξαρτᾶται ἀπό τό ρ^2 καί ὄχι ἀπό τό ρ.

Στούς 3N-6 ἤ 3N-5 βαθμούς ἐλευθερίας δονήσεως τῶν μορίων περιλαμβάνονται δονήσεις ὁρισμένων ὁμάδων τῶν μορίων, πού ἐμφανίζονται περίπου στήν αὐτή συχνότητα ἀνεξάρτητα ἀπό τό ὑπόλοιπο μόριο. 'Η ἐμφάνιση, συνεπῶς, αὐτῶν τῶν χαρακτηριστικῶν δονήσεων μπορεῖ νά σχετισθεῖ μέ τήν παρουσία ὁρισμένων ὁμάδων ἤ δεσμῶν σ' ἕνα μόριο καί νά χρησιμοποιηθεῖ γιά τή μελέτη τῆς δομῆς τοῦ μορίου. Ὑπάρχουν ἄνω τῶν 100.000 ταξινομημένοι πίνακες φασμάτων ὑπέρυθρης ἀκτινοβολίας πού μποροῦν νά χρησιμοποιηθοῦν γιά σύγκριση καί τήν πιστοποίηση μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως.

9. Ἐνεργειακές στάθμες διατομικοῦ μορίου

Ἡ ἐξίσωση Schrödinger γιά σύστημα δύο σωματίων μέ μάζες m_1 καί m_2 καί μέ τήν προϋπόθεση ὅτι ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Hooke, ὁπότε ἡ δυναμική ἐνέργεια εἶναι $V(r) = \frac{1}{2}\kappa(r-r_e)^2$ ὅπου r_e ἡ ἀπόσταση ἰσορροπίας, παίρνει κατά τά γνωστά τήν μορφή

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{1}{2}\kappa(r-r_e)^2+\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R=ER \qquad (9.1)$$

καί τό σύστημα εἶναι ἕνα λογικά παραδεκτό ὑπόδειγμα περιστρεφόμενου καί ταλαντεύμενου διατομικοῦ μορίου. Ἡ ἐνέργεια περιστροφῆς περιγράφεται ἀπό τόν τελευταῖο ὅρο στήν ἀριστερή πλευρά τῆς ἐξίσωσης.

Πέρνουμε τίς μεταβλητές $r=b\xi$ καί $E=\epsilon(\hbar^2/2\mu b^2)$ ὅπου ξ καί ϵ εἶναι ἀδιάστατα. Καθορίζουμε τό b μέ τήν ἀπαίτηση ὅτι $\hbar^2/2\mu b^2=\frac{1}{2}\kappa b^2$, ὁπότε $E=\epsilon(\frac{1}{2}h\nu)$ καί $\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\kappa/\mu}$.
Ἔτσι ἡ ἐξ. (9.1) γράφεται

$$-\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2\frac{dR}{d\xi}\right)+\left[(\xi-\xi_e)^2+\frac{J(J+1)}{\xi^2}\right]R=\epsilon R \qquad (9.2)$$

θέτουμε $R(\xi)=S(\xi)/\xi$ καί ἄρα

$$-\frac{d^2S}{d\xi^2}+\left[(\xi-\xi_e)^2+\frac{J(J+1)}{\xi^2}\right]S=\epsilon S \qquad (9.3)$$

θέτοντας $x=\xi-\xi_e$ ἡ ἐξίσωση γράφεται

$$-\frac{d^2S}{dx^2}+x^2S+\frac{J(J+1)}{(\xi_e+x)^2}S=\epsilon S \qquad (9.4)$$

Ἄν δέν ὑπάρχει περιστροφή ($J=0$) τότε ἡ ἐξ.(9.4) ἔχει τήν μορφή τῆς ἐξίσωσης τοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτῆ. Ὁ τρίτος ὅρος παριστᾶ τήν ἐπίδραση τῆς περιστροφῆς στή δόνηση.

Στίς χαμηλές δονητικές στάθμες $x/\xi_e \ll 1$ καί ἡ (9.4) μπορεῖ νά γραφεῖ

$$-\frac{d^2S}{dx^2}+x^2S+\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}\left(-\frac{2x}{\xi_e}+\frac{3x^2}{\xi_e^2}+\cdots\right)S=\left[\epsilon-\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}\right]S \qquad (9.5)$$

οἱ ὅροι x/ξ καί x^2/ξ_e^2 εἶναι μικροί καί μποροῦν νά θεωρηθοῦν σάν διατάραξη.
Ἄρα ἡ ἐξ. (9.5) γράφεται

$$H^0S+H^{(1)}S+H^{(2)}S=\epsilon' S \qquad (9.6)$$

ὅπου

$$H^0=-\frac{d^2}{dx^2}+x^2,\quad H^{(1)}=-\frac{2x}{\xi_e}\,\frac{J(J+1)}{\xi_e^2},\quad H^{(2)}=\frac{3x^2}{\xi_e^2}\,\frac{J(J+1)}{\xi_e^2},$$

$$\epsilon'=\epsilon-\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}$$

Ἡ ἀδιατάρακτη κυματοσυνάρτηση εἶναι $H^0S^0=\epsilon'^{(0)}S^{(0)}$ πού εἶναι ἡ ἐξίσωση τοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτῆ καί ἄρα

$$S^0=A_nH_n(x)e^{-x^2/2} \quad \text{καί} \quad \epsilon'^{(0)}=2n+1 \quad (n=0,1,2\cdots) \qquad (9.7)$$

ὅπου A_n ἡ σταθερά κανονικοποιήσεως.
Ἐφ' ὅσον ἡ ἐνέργεια εἶναι $\epsilon=\epsilon'+\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}$, στή προσέγγιση αὐτή ἔχουμε

$$\epsilon^0=2n+1+\frac{J(J+1)}{\xi_e^2} \qquad (9.8)$$

Στήν ἐξίσωση βλέπουμε ὅτι, σάν πρώτη προσέγγιση, ἡ ἐνέργεια διατομικοῦ μορίου εἶναι ἁπλῶς τό ἄθροισμα τῆς δόνησης πού παρίσταται ἀπό τούς ὅρους $2n+1$ καί τῆς περιστροφῆς $J(J+1)/\xi_e^2$ μέ ροπή ἀδρανείας $I_e=\mu r_e^2$.
Ἄν μετατρέψουμε ὅλες τίς σταθερές στήν ἐξίσωση ἐνέργειας θά ἔχουμε τή γνωστή μορφή

$$E^0=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu+\frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_e}=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu+J(J+1)B_e' \qquad (9.9)$$

ὅπου $B_e'=\frac{\hbar^2}{2I_e}$ ἡ περιστροφική σταθερά.

Γιά νά ὑπολογίσουμε τίς διαταράξεις $H^{(1)}$ καί $H^{(2)}$ μέ βάση τή γνωστή μας θεωρία διαταράξεως θά ἔχουμε

$$\epsilon' = \epsilon'^{(0)} + \epsilon'^{(1)} + \epsilon'^{(2)}$$

$$\epsilon'^{(1)} = H'_{nn} = \int \Psi_n^{o*} \hat{H}' \Psi_n^o \, d\tau$$

$$\epsilon'^{(2)} = \sum_{K \neq n} \frac{H_{nK}^{(1)} H_{Kn}^{(1)}}{\epsilon_n'^{(0)} - \epsilon_K'^{(0)}} + H_{nn}^{(2)}$$

Ἐφ' ὅσον

$$H_{nn}^{(1)} = -\int_{-\infty}^{\infty} S_n^o \left(-\frac{2x}{\xi_e^3}\right) J(J+1) S_n^o \, dx = -\frac{2}{\xi_e^3} J(J+1) \int_{-\infty}^{\infty} x \left(S_n^o\right)^2 dx \qquad (9,10)$$

εἶναι περιττή συνάρτηση τοῦ x καί τό ὁλοκλήρωμα εἶναι μηδέν,
$H_{nn}^{(1)} = \epsilon'^{(1)} = 0$.

Δηλ. δέν ἔχουμε πρώτης τάξεως ἐνέργεια διαταράξεως.

Γιά τή διατάραξη δευτέρας τάξεως ἔχουμε

$$H_{Kn}^{(1)} = H_{nK}^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} S_n^o \left(-\frac{2x}{\xi_e^3}\right) J(J+1) S_K^o \, dx$$

$$= -\frac{2}{\xi_e^3} J(J+1) A_n A_K \int_{-\infty}^{\infty} H_n(x)\, x\, H_K(x) e^{-x^2} dx \qquad (9,11)$$

Ἐπειδή, ὅπως εἴδαμε, $x H_n(x) = n H_{n-1}(x) + \frac{1}{2} H_{n+1}(x)$ $\qquad (9,12)$

ἄρα

$$H_{nK}^{(1)} = -\frac{2}{\xi_e^3} J(J+1) A_n A_K \int_{-\infty}^{\infty} \left[n H_{n-1}(x) H_K(x) + \frac{1}{2} H_{n+1}(x) H_K(x)\right] e^{-x^2} dx \qquad (9,13)$$

Ἀλλά ἐπειδή $\int_{-\infty}^{\infty} A_m A_n H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \delta_{mn}$

Ἄρα

$$H_{nK}^{(1)} = -\frac{2}{\xi_e^3} J(J+1) \left(\sqrt{\frac{n}{2}}\, \delta_{n-1,K} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\, \delta_{n+1,K}\right) \qquad (9,14)$$

Ξέρουμε ὅτι ἡ σταθερά κανονικοποιήσεως εἶναι:

$$A_n = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}\, 2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (9.15)$$

Ἐπειδή $\epsilon_n'^{(0)} - \epsilon_K'^{(0)} = 2n+1-(2K+1) = 2(n-K)$ ἔχουμε

$$\sum_{K\neq n} \frac{H_{nK}^{(1)} H_{Kn}^{(1)}}{\epsilon_n'^{(0)} - \epsilon_K'^{(0)}} = \sum_{K\neq n} \frac{\left(H_{nK}^{(1)}\right)^2}{2(n-K)}$$

$$= \frac{2J^2(J+1)^2}{\xi_e^6} \sum_{K\neq n} \frac{\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\,\delta_{n-1,K} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\delta_{n+1,K}\right)^2}{n-K} \qquad (9.16)$$

Ἔχοντας ὑπ' ὄψη τή συνάρτηση δέλτα τοῦ Kronecker, ὅλοι οἱ ὅροι στό ἄθροισμα μηδενίζονται ἐκτός ἀπό δύο. Δηλαδή γιά $K=n-1$ καί $K=n+1$.

Ἔτσι ἔχουμε

$$\sum_{K\neq n} \frac{\left(H_{nK}^{(1)}\right)^2}{2(n-K)} = -\frac{1}{\xi_e^2}\left(\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}\right)^2 \qquad (9.17)$$

Χρησιμοποιοῦμε τό ὁλοκλήρωμα

$$H_{nn}^{(2)} = \int_{-\infty}^{\infty} S_n^0 \left(\frac{3x^2}{\xi_e^4}\right) J(J+1)\, S_n^0\, dx = \frac{3}{\xi_e^4} J(J+1) A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(x)\, x^2 H_n(x)\, e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{3A_n^2}{\xi_e^4} J(J+1) \int_{-\infty}^{\infty} \left[n H_{n-1}(x) + \frac{1}{2} H_{n+1}(x)\right]^2 e^{-x^2} dx$$

$$= \frac{3A_n^2}{\xi_e^4} J(J+1)\int_{-\infty}^{\infty}\left\{n^2\left[H_{n-1}(x)\right]^2 + n H_{n-1}(x) H_{n+1}(x) + \frac{1}{4}\left[H_{n+1}(x)\right]^2\right\} e^{-x^2}dx$$

'Εφ'ὅσον $H_{n-1}(x)$ καί $H_{n+1}(x)$ εἶναι ὀρθογωνικές μεταξύ τους ὁ μεσαῖος ὅρος μηδενίζεται καί ἔχουμε

$$H_{nn}^{(2)} = \frac{3}{\xi_e^2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}\right) \qquad (9.19)$$

πού δίνει γιά τήν $\epsilon'^{(2)}$

$$\epsilon'^{(2)} = \left(\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}\right)\left(\frac{3\left(n+\frac{1}{2}\right)}{\xi_e^2}\right) - \frac{1}{\xi_e^2}\left(\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}\right)^2$$

καί ἡ ἐνέργεια εἶναι

$$\epsilon = (2n+1) + \frac{J(J+1)}{\xi_e^2} + \left(\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}\right)\left[\frac{3\left(n+\frac{1}{2}\right)}{\xi_e^2} - \frac{1}{\xi_e^2}\left(\frac{J(J+1)}{\xi_e^2}\right)\right] \qquad (9.20)$$

καί ἐπιστρέφοντας στή συνηθισμένη διατύπωση

$$E_{n,J} = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu + J(J+1)\left[B'_e + \left(\frac{6B_e'^2}{h\nu}\right)\left(n+\frac{1}{2}\right) - \left(\frac{4B_e'^3}{h^2\nu^2}\right)J(J+1)\right] \qquad (9.21)$$

Συγκρίνοντας μέ τήν ἁπλή μορφή

$$E_{n,J} = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu + J(J+1)B'_e \qquad (9.22)$$

βρίσκουμε ὅτι ἡ δραστική περιστροφική σταθερά εἶναι τώρα

$$B'_{e(eff)} = B'_e + \left(\frac{6B_e'^2}{h\nu}\right)\left(n+\frac{1}{2}\right) - \left(\frac{4B_e'^3}{h^2\nu^2}\right)J(J+1) \qquad (9.23)$$

Ὁ δεύτερος ὅρος παριστᾶ τήν ἐπίδραση τῆς ἁρμονικῆς δόνησης στή ροπή ἀδρανείας, ἐνῶ ὁ τρίτος ὅρος δίδει τήν ἐπίδραση τῆς περιστροφῆς στή ροπή ἀδρανείας.

Στό σημεῖο αὐτό πρέπει νά τονισθεῖ ὅτι στά πραγματικά μόρια ἡ ἐπίδραση τῆς ἀναρμονικότητας εἶναι ἀρκετά μεγάλη γιά νά ἀλλάξει τό σημεῖο στό δεύτερο ὅρο τῆς ἐξ. (9.23).

Γιά τά πραγματικά διατομικά μόρια ή δυναμική συνάρτηση ἀποδίδεται ἱκανοποιητικά ἀπό τήν ἐξίσωση Morse

$$V(r) = De\left[1 - e^{-a(r-r_e)}\right]^2 \tag{9.24}$$

Συνεπῶς ή ἐξίσωση Schrödinger, μέ βάση τά προηγούμενα, γράφεται:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[E - V\right]\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}R - J(J+1)R = 0 \tag{9.25}$$

Γιά J = 0 ἔχουμε

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - D_e\left[1 - e^{-a(r-r_e)}\right]^2\right]R = 0 \tag{9.26}$$

Θέτουμε $R = \frac{S}{r}$ καί ἄρα

$$\frac{d^2S}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - D_e\left[1 - e^{-a(r-re)}\right]^2\right]S = 0 \tag{9.27}$$

Ἐπίσης θέτουμε $x = e^{-a(r-r_e)}$

καί ἄρα ἔχουμε

$$\frac{d^2S}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{dS}{dx} + \frac{2\mu}{\hbar^2a^2}\left[\frac{E - De}{x^2} + \frac{2D_e}{x} - D_e\right]S = 0 \tag{9.28}$$

Ἀντικαθιστῶντας ὅπου $K = \frac{2\pi}{ah}\sqrt{2\mu De}$ καί $y = 2Kx$ (9.29)

πέρνουμε τήν ἐξίσωση

$$\frac{d^2S}{dy^2} + \frac{1}{y}\frac{dS}{dy} + \left[\frac{(E - D_e)K^2}{D_e y^2} + \frac{K}{y} - \frac{1}{4}\right]S = 0 \tag{9.30}$$

Ἄν θέσουμε

$$S = e^{-\frac{y}{2}}\, y^{\frac{b}{2}}\, L(y) \text{ καί } b = \frac{4\pi}{a}\sqrt{2\mu(D_e - E)} \tag{9.31}$$

καταλήγουμε στήν ἐξίσωση

$$\frac{d^2L}{dy^2} + \left(\frac{b+1}{y} - 1\right)\frac{dL}{dy} + \left[\frac{\frac{2\pi}{ah}\sqrt{2\mu De} - \frac{b+1}{2}}{y}\right]L = 0 \tag{9.32}$$

Οἱ συναρτήσεις Laguerre L_{n+l}^{2l+1} ἱκανοποιοῦν τήν ἐξίσωση

$$\frac{d^2 L_{n+l}^{2l+1}}{dy^2} + \left(\frac{2(l+1)}{y} - 1\right)\frac{d L_{n+l}^{2l+1}}{dy} + \frac{n-l-1}{y} L_{n+l}^{2l+1} = 0 \qquad (9.33)$$

Συγκρίνοντας τίς δύο ἐξισώσεις βρίσκουμε ὅτι πρέπει

$$b+1 = 2(l+1) \quad \text{καί} \quad \left[\frac{2\pi}{ah}\sqrt{2\mu D_e} - \frac{b+1}{2}\right] = n$$

ὅπου n ἀκέραιος ἀριθμός. Ἡ τελευταία σχέση μᾶς δίδει τήν ἐξίσωση ποῦ καθορίζει τήν ἐνέργεια.

Ἔχουμε δηλαδή

$$\left[\frac{2\pi}{ah}\sqrt{2\mu D_e} - n + \frac{1}{2}\right] = \frac{b}{2} = \frac{2\pi}{ah}\sqrt{2\mu(D_e - E)}$$

ἀπό τήν ὁποία προκύπτει ὅτι

$$\frac{E_v}{hc} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu}_e - x_e\bar{\nu}_e\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (9.34)$$

ὅπου

$$\bar{\nu}_e = \frac{a}{\pi c}\sqrt{\frac{D_e}{2\mu}} \quad \text{καί} \quad x_e = \frac{hc}{4D_e}\bar{\nu}_e \qquad (9.35)$$

καί ποῦ πρέπει νά συγκριθεῖ μέ τίς ἐξ. (6.II) καί (8.II).

10. Πιθανότητα ἀπορρόφησης καί ἐκπομπῆς ἀκτινοβολίας

Ὅταν ἕνα ἄτομο ἤ μόριο ἀπορροφᾶ ἤ ἐκπέμπει ἀκτινοβολία ἡ κατάστασή του μεταβάλλεται μέ τό χρόνο. Γιά τήν ἀντιμετώπιση τοῦ θέματος θά χρησιμοποιήσουμε τή θεωρία διατάραξης στήν ἐξαρτώμενη ἀπό τό χρόνο ἐξίσωση Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \qquad (10.1)$$

θεωροῦμε, κατ' ἀρχή, τό ἄτομο ἤ μόριο σάν ἀδιατάρακτο σύστημα καί ἐξετάζουμε τή διατάραξη $\hat{H}'$ τοῦ συστήματος ἀπό ἕνα ἠλεκτρομαγνητικό πεδίο μιᾶς ἀκτινοβολίας πού διέρχεται διά μέσου τοῦ συστήματος.

Ἄς θεωρήσουμε, λοιπόν, ὅτι ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής μπορεῖ νά χωρισθεῖ σέ δύο μέρη

$$\hat{H}(x,t) = \hat{H}_0(x) + \hat{H}'(x,t) \qquad (10.2)$$

Ἀπουσία τῆς ἀκτινοβολίας $\hat{H}' = 0$ καί ἄρα

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_i^0}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi_i^0$$

καί

$$\Psi_i^0 = \psi_i^0 e^{-i\omega_i t}$$

ὅπου $\omega_i = E_i/\hbar$ καί ψ_i^0 ἡ κυματοσυνάρτηση μόνο τῶν χωρικῶν συντεταγμένων.

Ἀναπτύσσουμε τή λύση τῆς ἐξ. (10.1) σέ σειρά ἀδιατάρακτων κυματοσυναρτήσεων $\Psi_k^0(x,t)$

$$\Psi_i = \sum_k c_{ik} \Psi_k^0$$

$$= \sum_k c_{ik} \psi_k^0 e^{-i\omega_k t}$$

Σέ συνδυασμό μέ τήν ἐξίσωση (10.2) ἔχουμε

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{H}'\right] \sum_k c_{ik}(t) \psi_k^0 e^{-i\omega_k t} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k c_{ik}(t) \psi_k^0 e^{-i\omega_k t} \qquad (10.4)$$

Στό δεξιό μέρος ἡ χρονική παράγωγος δρᾶ στό συντελεστή $c_{ik}(t)$ καί στόν ἐκθετικό ὅρο $\exp(-i\omega_k t)$ ἀλλά ὄχι στήν μηδενικῆς τάξεως καταστατική συνάρτηση ψ_k^0. Στό ἀριστερό μέρος, ὁ τελεστής $\hat{H}_0$ δρᾶ στήν ψ_k^0 καί δίδει τό ἀποτέλεσμα $E_k^0 \psi_k^0$ διότι ψ_k^0 εἶναι ἰδιοσυνάρτηση τοῦ τελεστῆ $\hat{H}_0$.

$$\sum_{\kappa}\left\{c_{\iota\kappa} E_{\kappa}^{\circ} \psi_{\kappa}^{\circ}\left[\exp(-i\omega_{\kappa} t)\right] + c_{\iota\kappa} \hat{H}' \psi_{\kappa}^{\circ}\left[\exp(-i\omega_{\kappa} t)\right]\right\}$$

$$= i\hbar \sum_{\kappa}\left\{\frac{\partial c_{\iota\kappa}}{\partial t} \psi_{\kappa}^{\circ}\left[\exp(-i\omega_{\kappa} t)\right] + c_{\iota\kappa} \psi_{\kappa}^{\circ}(-i\omega_{\kappa})\left[\exp(-i\omega_{\kappa} t)\right]\right\}$$

Ὁ δεύτερος ὅρος στό δεξιό μέρος τῆς ἐξισώσεως εἶναι ὁ αὐτός μέ τόν πρῶτο ὅρο στό ἀριστερό μέρος τῆς ἐξισώσεως, ἐφ' ὅσον ἰσχύει $i\hbar(-i\omega_{\kappa}) = E_{\kappa}$.

Ἑπομένως

$$\sum_{\kappa} c_{\iota\kappa} \hat{H}' \psi_{\kappa}^{\circ}\left[\exp(-i\omega_{\kappa} t)\right] = i\hbar \sum_{\kappa} \frac{\partial c_{\iota\kappa}}{\partial t} \psi_{\kappa}^{\circ}\left[\exp(-i\omega_{\kappa} t)\right] \qquad (10.5)$$

Πολλαπλασιάζοντας ἐπί ψ_j° καί ὁλοκληρώνοντας ὡς πρός τό πεδίο τοῦ χώρου ἔχουμε

$$\sum_{\kappa} c_{\iota\kappa} \langle \psi_j^{\circ} | \hat{H}' | \psi_{\kappa}^{\circ} \rangle \left[\exp(-i\omega_{\kappa} t)\right] = i\hbar \frac{\partial c_{\iota j}}{\partial t}\left[\exp(-i\omega_j t)\right] \qquad (10.6)$$

Ἄρα

$$\frac{\partial c_{\iota j}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\kappa} c_{\iota\kappa} \langle \psi_j^{\circ} | \hat{H}' | \psi_{\kappa}^{\circ} \rangle \left[\exp(i\omega_{j\kappa} t)\right] \qquad (10.7)$$

ὅπου $\omega_{j\kappa} = \omega_j - \omega_{\kappa} = \dfrac{E_j - E_{\kappa}}{\hbar}$.

Ἡ λύση τῆς ἐξ. (10.7) βρίσκεται μέ ὁλοκλήρωση. Γιά $|\hat{H}_o| \gg |\hat{H}'|$ ἡ ἐξάρτηση ἀπό τό χρόνο εἶναι στόν ἐκθετικό όρο καί πολύ λιγώτερο στούς συντελεστές c_{ij}. Συνεπῶς (σάν πρώτη προσέγγιση) παραμελοῦμε τό c_{ij} ὡς πρός τό c_{ii} στό ἄθροισμα στήν ἐξ. (10.7). Ἄρα

$$\frac{\partial c_{ij}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_j^{\circ} | \hat{H}' | \psi_i^{\circ} \rangle \left[\exp(i\omega_{ji} t)\right] \qquad (10.8)$$

καί

$$c_{ij} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \psi_j^{\circ} | \hat{H}'(t') | \psi_i^{\circ} \rangle \left[\exp(i\omega_{ji} t')\right] dt' \qquad (10.9)$$

Τήν ἐξ. (IO.9) μποροῦμε νά τήν χρησιμοποιήσουμε στή φασματοσκοπία, ὅπου ἡ διατάραξη εἶναι ἕνα πεδίο ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας καί ἀποτελεῖ τή βάση γιά τούς κανόνες ἐπιλογῆς στό φάσμα.

Ἡ γενική μορφή τοῦ $\hat{H}'$ πού χρησιμοποιεῖται στή φασματοσκοπία εἶναι

$$\hat{H}' = F\cos\omega t \qquad (10.10)$$

Ἀντικαθιστώντας αὐτή τή σχέση στήν ἐξ. (IO.9) ἔχουμε

$$c_{ij} = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle \psi_j^\circ | F | \psi_i^\circ \rangle \cos\omega t' \left[\exp\left(i\omega_{ji} t'\right)\right] dt'$$

$$= -\frac{i}{2\hbar}\langle \psi_j^\circ | F | \psi_i^\circ \rangle \left[\frac{\exp[i(\omega+\omega_{ji})t]-1}{i(\omega+\omega_{ji})} + \frac{\exp[i(\omega_{ji}-\omega)t]-1}{i(\omega_{ji}-\omega)}\right] \qquad (10.11)$$

Ἄν $\omega = -\omega_{ji}$ ἔχουμε ἐκπομπή ἀκτινοβολίας καί ἄν $\omega = \omega_{ji}$ ἔχουμε ἀπορρόφηση ἀκτινοβολίας, δηλαδή ὅταν $E_j - E_i = h\nu$ πού εἶναι καί ἡ συνθήκη τοῦ Bohr γιά τή μετάπτωση στό φάσμα τοῦ ὑδρογόνου.

Ὁ $|c_{ij}|^2$ παριστᾶ τήν πιθανότητα γιά τή μετάπτωση ἀπό τήν κατάσταση i στήν κατάσταση j.

Ἄς πάρουμε τόν ὅρο πού ἀναφέρεται στήν ἀπορρόφηση

$$c_{ij} = \frac{-1}{2\hbar} F_{ji} \frac{\exp[i(\omega_{ji}-\omega)t]-1}{\omega_{ji}-\omega}$$

ὅπου $F_{ji} = \langle \psi_j^\circ | F | \psi_i^\circ \rangle$. Ἡ ἐξίσωση αὐτή μπορεῖ νά γραφεῖ

$$c_{ij} = \frac{-1}{4\hbar} F_{ji} \frac{\exp[i(\omega_{ji}-\omega)t/2] - \exp[-i(\omega_{ji}-\omega)t/2]}{(\omega_{ji}-\omega)/2} \cdot \exp[i(\omega_{ji}-\omega)t/2] \qquad (10.12)$$

'Από τήν έξίσωση αύτή έχουμε

$$|c_{ij}|^2 = \frac{1}{4\hbar^2}|F_{jl}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{jl}-\omega)t/2}{[(\omega_{jl}-\omega)/2]^2} \qquad (10.13)$$

'Η έξ. (10.13) μάς δίνει τήν πιθανότητα μετάπτωσης σέ δεδομένο χρόνο t. 'Αλλά τά φασματοσκοπικά πειράματα γίνονται σέ συνεχή διαστήματα χρόνου. "Αρα ή μετρούμενη ποσότητα είναι ή μέση τιμή τής (10.13). 'Επί πλέον θέλουμε νά ξέρουμε τήν πιθανότητα μιάς μετάπτωσης όχι στήν συχνότητα ω άλλά σ'όλο τό φάσμα τών συχνοτήτων.

'Η πιθανότητα αύτή καλεΐται πιθανότητα μετάπτωσης, W_{ij}.

$$W_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|c_{ij}(t)|^2}{t} d\omega = \frac{1}{4\hbar^2}|F_{jl}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} t \frac{[\sin^2(\omega_{jl}-\omega)t/2]}{[(\omega_{jl}-\omega)t/2]^2} d\omega$$

θέτοντας $x = (\omega_{jl}-\omega)t/2$, $dx = -t\,d\omega/2$ έχουμε

$$W_{ij} = \frac{1}{2\hbar^2}|F_{ij}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx$$

Τό όλοκλήρωμα αύτό είναι γνωστό καί ίσοΰται πρός π. "Αρα

$$W_{ij} = \frac{\pi}{2\hbar^2}|F_{ij}|^2 \qquad (10.14)$$

Τό άποτέλεσμα είναι βασικό γιά τήν θεωρία διατάραξης πού έξαρτάται άπό τό χρόνο. Γιά τά διάφορα φασματοσκοπικά πειράματα πρέπει νά λάβουμε ύπ' όψη τήν ειδική μορφή τής F καί τής F_{ij}.

'Από τήν Φυσική ξέρουμε ὅτι ἡ ἔνταση, E, τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου δίδεται ἀπό τήν σχέση

$$E = -\nabla\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t} \tag{10.15}$$

ὅπου Φ τό ἀριθμητικό δυναμικό καί A τό διανυσματικό δυναμικό. 'Η δύναμη πού ἀσκεῖται στό σωμάτιο πού κινεῖται στό ἠλεκτρομαγνητικό πεδίο μέ ταχύτητα v εἶναι

$$F = q\left[E + \frac{1}{c}(v\times H)\right]$$

$$= q\left(-\nabla\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t}\right) + \frac{q}{c}v\times\nabla\times A \tag{10.16}$$

'Η x συνιστώσα $v\times H$ εἶναι $\dot{y}H_z - \dot{z}H_y$

"Αρα

$$F(x) = q\left\{-\frac{\partial\Phi}{\partial x} - \frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{1}{c}(\dot{y}H_z - \dot{z}H_y)\right\}$$

$$= -q\frac{\partial\Phi}{\partial x} - \frac{q}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{q}{c}\left(\dot{y}\frac{\partial A_x}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial A_x}{\partial z}\right) \tag{10.17}$$

καί

$$V(x) = -\int_0^x F(x)\,dx = q\Phi_x - \frac{q}{c}\dot{x}A_x \tag{10.18}$$

"Ομοιες σχέσεις ἔχομε καί γιά τίς $V(y)$, $V(z)$ καί ἄρα

$$V = q\Phi - \frac{q}{c}(\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z) \tag{10.19}$$

'Η συνάρτηση Lagrange τοῦ συστήματος εἶναι

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{q}{c}(\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z) - q\Phi \tag{10.20}$$

Ἔχομε

$$P_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\,\dot{x} + \frac{q}{c}\,A_x$$

Ἄρα ἡ συνάρτηση Hamilton γράφεται

$$H = P_x\dot{x} + P_y\dot{y} + P_z\dot{z} - L$$

$$= \frac{1}{2m}\left[(P_x - \frac{q}{c}A_x)^2 + (P_y - \frac{q}{c}A_y)^2 + (P_z - \frac{q}{c}A_z)^2\right] + q\Phi \qquad (10.21)$$

καί ὁ κβαντομηχανικός Χαμιλτώνειος τελεστής $\hat{H}$ θά προκύψει ἀπό ἀντικατάσταση τῶν σχέσεων αὐτῶν μέ

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{q^2}{c^2}|A_x|^2 - \frac{\hbar q}{ic}\frac{\partial}{\partial x}A_x - \frac{\hbar q}{ic}A_x\frac{\partial}{\partial x} \quad \text{κλπ.}$$

Ἄρα ὁ πλήρης Χαμιλτώνειος τελεστής γράφεται:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(-\hbar^2\nabla^2 + \frac{q^2}{c^2}|A|^2 - \frac{\hbar q}{ic}\nabla A - \frac{2\hbar q}{ic}A\nabla\right) + q\Phi \qquad (10.22)$$

Γιά τήν ἠλεκτρομαγνητική ἀκτινοβολία $\Phi = 0$ καί $\nabla A = 0$.
Ἐπί πλέον ἄν τό πεδίο εἶναι ἀσθενές ὁ ὅρος $\frac{q^2}{c^2}|A|^2$ μπορεῖ νά παραληφθεῖ καί ὁ τελεστής γράφεται:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(-\hbar^2\nabla^2 - \frac{2\hbar q}{ic}A\nabla\right) \qquad (10.23)$$

Ἀπουσία ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας καί μέ δυναμικό $\hat{V}$ λόγω ἀλληλεπίδρασης μεταξύ τῶν σωματίων ἔχομε

$$\hat{H}^o = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V} \qquad (10.24)$$

Γιά πεδίο ἀσθενές καί μέ δυναμικό ἀλληλεπίδρασης $\hat{V}$ ἀντίστοιχα θά εἶναι:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{\hbar q}{icm}A\nabla + \hat{V} \qquad (10.25)$$

Ἄρα ἡ διατάραξη $\hat{H}'$ πού προκαλεῖται ἀπό τήν ἀλληλεπίδραση μέ τήν ἀκτινοβολία εἶναι

$$\hat{H}'(t) = \frac{i\hbar}{m}\frac{q}{c}A(t)\,\nabla = -\frac{q}{mc}A(t)P \qquad (10.26)$$

ὅπου $\frac{\hbar}{i}\nabla = P$ καί

$$F_{ij} = \langle \Psi_i^o \mid -\frac{q}{mc}\,A\;P \mid \Psi_j^o \rangle \qquad (10.27)$$

Ἐπιλέγουμε γιά τήν ἁπλότητα $A = A_x\vec{x}$, ὥστε

$A.P = A_x P_x$ καί ἄρα

$$F_{ij} = -\frac{q}{c} \langle \Psi_i^o \mid \frac{A_x P_x}{m} \mid \Psi_j^o \rangle = -\frac{q}{c}A_x \langle \Psi_i^o \mid \frac{P_x}{m} \mid \Psi_j^o \rangle \qquad (10.28)$$

Ἡ σχέση αὐτή μπορεῖ νά ἐκφρασθῆ σέ πιό χρήσιμη μορφή.

Οἱ ἐξισώσεις ἰδιοτιμῆς γιά τίς Ψ_i^o καί Ψ_j^o εἶναι

$$H_o\Psi_i^o = \left(\frac{P^2}{2m} + V\right)\Psi_i^o = E_i^o\,\Psi_i^o \qquad (10.29)$$

$$H_o\Psi_j^o = \left(\frac{P^2}{2m} + V\right)\Psi_j^o = E_j^o\,\Psi_j^o \qquad (10.30)$$

$$\langle \Psi_i^o \mid \left(\frac{P^2}{2m} + V\right)x \mid \Psi_j^o \rangle = E_i^o \langle \Psi_i^o \mid x \mid \Psi_j^o \rangle \qquad (10.31)$$

$$\langle \Psi_i^o \mid x\;\left(\frac{P^2}{2m} + V\right) \mid \Psi_j^o \rangle = E_j^o \langle \Psi_i^o \mid x \mid \Psi_j^o \rangle \qquad (10.32)$$

καί ἡ διαφορά τους δίδει

$$\langle \Psi_i^o \mid \left[x,\frac{P^2}{2m}\right] \mid \Psi_j^o \rangle = (E_j^o - E_i^o) \langle \Psi_i^o \mid x \mid \Psi_j^o \rangle$$

ἤ

$$i\hbar \langle \Psi_i^o \mid \frac{P_x}{m} \mid \Psi_j^o \rangle = (E_j^o - E_i^o) \langle \Psi_i^o \mid x \mid \Psi_j^o \rangle \qquad (10.33)$$

Ἐπομένως ἀπό τήν ἐξίσωση (10.28) ἔχομε

$$F_{ij} = \frac{iqA_x}{\hbar c}(E_j^o - E_i^o) \langle \Psi_i^o \mid x \mid \Psi_j^o \rangle$$

$$= \frac{iA_x}{\hbar c}\;(E_j^o - E_i^o)\;\mu_{x,ij} \qquad (10.34)$$

όπου $\mu_{x,ij} = q<\Psi_i^o\ |x|\ \Psi_j^o>$ εἶναι ἡ x συνιστώσα τῆς διπολικῆς ροπῆς μεταπτώσεως

$$\mu = q<\Psi_i^o\ |r|\ \Psi_j^o> \tag{10.35}$$

Θεωρώντας ἰσότροπη ἀκτινοβολία, ἔχομε

$$W_{ij} = \frac{\pi}{2\hbar^2}|F_{ij}|^2 = \frac{\pi|A|^2}{3\hbar^2c^2}\omega_{ji}^2|\mu_{ij}|^2 \tag{10.36}$$

Ἐπειδή $E = -\frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t}$ καί $A(t) = A\cos\omega t$, ἄρα $E = \frac{\omega}{c}A\sin\omega t$ καί $|A|^2 = 2|E|^2c^2/\omega^2$, καθ'ὅσον $\overline{\sin^2\omega t} = \frac{1}{2}$. Ἄρα

$$W_{ij} = \frac{2\pi|E|^2\omega_{ji}^2}{3\hbar^2\omega^2}|\mu_{ij}|^2 \tag{10.37}$$

Εἴδαμε ὅμως ὅτι ἡ πιθανότητα μετάπτωσης εἶναι ἀμελητέα ἐκτός ἄν $\omega_{ji} = \omega$ καί ἄρα

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{3\hbar^2}|\mu_{ij}|^2\ |E|^2 \tag{10.38}$$

Ἀλλά $\rho(\omega) = |E(\omega)|^2$, δηλαδή τό τετράγωνο τῆς ἔντασης τοῦ πεδίου εἶναι ἡ πυκνότητα τῆς ἀκτινοβολίας καί ἄρα

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{3\hbar^2}|\mu_{ij}|^2\ \rho(\omega) \tag{10.39}$$

πού εἶναι ἡ βασική ἐξίσωση γιά τήν ἀκτινοβολία ἀπορρόφησης ἤ ἐκπομπῆς.
Γιά νά ἔχομε λοιπόν ἀπορρόφηση γιά μετάπτωση $i \to j$ πρέπει ἡ ροπή μετάπτωσης μ_{ij} νά εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός, δηλαδή $\mu_{ij} = <\Psi_i^o|\mu|\ \Psi_j^o> \neq 0$

Ἄς θεωρήσουμε δύο καταστάσεις ἑνός μορίου i καί j . Κατά τήν ἀπορρόφηση τῆς ποσότητας ἀκτινοβολίας $\hbar\omega_{ij}$, ὁ ἀριθμός τῶν μορίων πού μεταπίπτουν ἀπό τήν κατάσταση i στήν κατάσταση j, $i \to j$, εἶναι N_iW_{ij}.
Ἐκτός ἀπό τόν ἀριθμό τῶν μορίων πού μεταπίπτουν ἀπό τήν κατάσταση j στήν κατάσταση i, N_jW_{ji} ἔχομε καί τήν αὐθόρμητη πιθανότητα V_{ji} ἀκτινοβολίας γιά τήν ἀποκατάσταση τῆς κατανομῆς Boltzmann.
Στήν ἰσορροπία θά ἔχομε

$$N_iW_{ij} = N_j\ W_{ji} + V_{ji} \tag{10.40}$$

Ἐπειδή ἀπό τήν κατανομή Boltzmann ἔχομε

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i-E_j)/kT} = e^{\frac{\hbar\omega_{ji}}{kT}}$$

ἄρα

$$V_{ji} + W_{ji} = \exp\left(\frac{h\omega_{ji}}{kT}\right) W_{ij}$$

$$V_{ji} = \exp\frac{h\omega_{ji}}{kT} - 1 \quad W_{ji} \tag{10.41}$$

'Από τόν νόμο ἀκτινοβολίας τοῦ Planck ἔχομε

$$\rho(\omega) = \frac{2h\omega^3}{\pi c^3} \frac{1}{\left[\exp h\omega/kT - 1\right]} \tag{10.42}$$

καί ἄρα

$$\begin{aligned} V_{ji} &= W_{ji} \left[\exp\left(\frac{h\omega_{ji}}{kT}\right) - 1\right] \\ &= \frac{2\pi}{3h^2} |\mu_{ij}|^2 \rho(\omega_{ji}) \left[\exp\left(\frac{h\omega_{ji}}{kT}\right) - 1\right] \\ &= \frac{4\omega_{ji}^3}{3hc^3} \quad (\mu_{ij})^2 \end{aligned} \tag{10.43}$$

Δηλαδή ἡ αὐθόρμητη πιθανότητα ἐκπομπῆς ἐξαρτᾶται ἀπό τήν διπολική ροπή τῆς μετάπτωσης.

'Από τά προηγούμενα βλέπουμε ὅτι, διατυπώσεις ὡς πρός τήν τιμή τῆς V_{ji} ἤ W_{ij} γιά τίς διάφορες μεταπτώσεις ij καί τίς συνθῆκες γιά τίς ὁποίες εἶναι μηδέν, καλοῦνται κανόνες ἐπιλογῆς.

Σκέδαση Rayleigh καί Raman

Εἴδαμε ὅτι ἡ διπολική ροπή πού σχετίζεται μέ δεδομένη κατάσταση i εἶναι $\mu_i = \langle i|\mu|i\rangle$. Ἐάν ἡ καταστατική κυματοσυνάρτηση ἑνός ἀδιατάρακτου συστήματος εἶναι Ψ_i^0, ἡ καταστατική ἰδιοσυνάρτηση τοῦ διαταραγμένου ἀπό μιά ἠλεκτρομαγνητική ἀκτινοβολία συστήματος εἶναι

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \sum_j c_{ij}\Psi_j^0 \qquad (11.1)$$

ὅπου

$$c_{ij} = \frac{i\omega_{ji}}{2c\hbar}|A|\cdot\mu_{ji}\left\{\frac{\exp[i(\omega+\omega_{ji})t]}{\omega_{ji}+\omega} + \frac{\exp[i(\omega_{ji}-\omega)t]}{\omega_{ji}-\omega}\right\} + \text{const} \qquad (11.2)$$

σύμφωνα μέ τήν ἐξ. (10.11).

Ἡ διπολική ροπή στήν κατάσταση $\Psi_i(t)$ εἶναι

$$\mu_i(t) = \langle i|\mu|i\rangle + 2\sum_j c_{ij}\langle i|\mu|j\rangle e^{i\omega_{ij}t}$$

$$= \langle i|\mu|i\rangle + \sum_j \frac{i\omega_{ji}}{c\hbar}\langle i|\mu|j\rangle\langle j|\mu|i\rangle|A|\left[\frac{e^{i\omega t}}{\omega_{ji}+\omega} + \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{ji}-\omega}\right] \qquad (11.3)$$

Ἡ σταθερά στήν ἐξ. (II.2) τίθεται ἴση μέ τό μηδέν, διότι δέν δίνει πρόσθετους ὅρους πού θά ἦταν συναρτήσεις τοῦ διαταραγμένου συστήματος.

Ἡ ἐξ. (II.3) μπορεῖ νά γραφεῖ

$$\mu_i(t) = \langle i|\mu|i\rangle + \sum_j \frac{\omega_{ji}}{c\hbar}\left(\frac{1}{\omega_{ji}-\omega} - \frac{1}{\omega_{ji}+\omega}\right) \times$$

$$\langle i|\mu|j\rangle\langle j|\mu|i\rangle|A|\sin\omega t \qquad (11.4)$$

Ἀλλά ἐφ'ὅσον $E = -\frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{\omega}{c}|A|\sin\omega t$, ἡ διπολική ροπή σάν συνάρτηση τοῦ πεδίου γράφεται

$$\mu_i(t) = \langle i|\mu|i\rangle + \sum_j \frac{\omega_{ji}}{\omega\hbar}\left(\frac{1}{\omega_{ji}-\omega} - \frac{1}{\omega_{ji}+\omega}\right)\langle i|\mu|j\rangle\langle j|\mu|i\rangle E$$

$$= \langle i|\mu|i\rangle + \frac{2}{\hbar}\sum_j \frac{\omega_{ji}}{\omega_{ji}^2-\omega^2}\langle i|\mu|j\rangle\langle j|\mu|i\rangle E$$

$$= \dots \frac{2}{\hbar}\sum \frac{\omega_{ji}}{\dots}\,\mu_{ij}(\mu_{ji}\cdot E) \qquad (11.5)$$

Ἄν ϑ εἶναι ἡ γωνία μεταξύ $\vec{\mu}$ καί $\vec{E}$ ἡ μέση τιμή τῆς ἀνυσματικῆς ποσότητας $\mu_{ij}(\mu_{ji}, E)$ ὡς πρός ὅλους τούς προσανατολισμούς τοῦ συστήματος ἐν σχέσει πρός τό E εἶναι $\frac{1}{3}|\mu_{ij}|^2 E$ καί ἄρα ἡ προηγουμένη ἐξίσωση γράφεται

$$\mu_i(t) = \mu_i + \frac{2}{3\hbar}\sum_j \frac{\omega_{ji}|\mu_{ij}|^2}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} E \qquad (11.6)$$

Ὁ δεύτερος ὅρος εἶναι ἡ κβαντομηχανική ἔκφραση γιά τήν πολωσιμότητα

$$a = \frac{2}{3\hbar} \frac{\omega_{ji}|\mu_{ij}|^2}{3\hbar\, \omega_{ji}^2 - \omega} \qquad (11.7)$$

ἡ ὁποία συσχετίζει τήν ἐπαγωμένη διπολική ροπή μέ τό πεδίο μέ βάση τήν σχέση $\mu = a E$. Ἐάν ἡ διπολική ροπή στήν κατάσταση i μεταβάλλεται μέ τήν συχνότητα ω (τήν συχνότητα τοῦ πεδίου E) θά ἐκπέμπεται ἀπό τό σύστημα ἀκτινοβολία συχνότητας ω. Ἡ σκεδαζόμενη αὐτή ἀκτινοβολία εἶναι γνωστή σάν ἀκτινοβολία Rayleigh. Στά προβλήματα τῆς μοριακῆς δομῆς ἰδιαίτερη σημασία ἔχει ἡ μελέτη τῆς σκέδασης Raman. Στήν φασματοσκοπία Raman δέσμη μονοχρωματικοῦ φωτός προσπίπτει ἐπί τοῦ δείγματος καί μελετᾶται ἡ συχνότητα τῆς σκεδαζόμενης ἀκτινοβολίας. Τό μεγαλύτερο μέρος ἔχει τήν αὐτή συχνότητα μέ τήν προσπίπτουσα ἀκτινοβολία ἀλλά ἕνα μικρό μέρος ἔχει συχνότητες διάφορες ἀπό αὐτήν. Οἱ ἐνεργειακές διαφορές μεταξύ τῶν ἀσθενῶν αὐτῶν γραμμῶν καί τῆς κύριας γραμμῆς ἀντιστοιχοῦν σέ μεταπτώσεις δόνησης καί (ἤ) περιστροφῆς τοῦ ἐξεταζομένου συστήματος. Σήμερα ἡ δέσμη τῶν "lasers" ἀποτελεῖ τήν πιό ἰδανική πηγή γιά τήν φασματοσκοπία Raman. Ὁ ὑπολογισμός τῆς διπολικῆς ροπῆς γιά τήν μετάπτωση μεταξύ τῶν δύο καταστάσεων $\Psi_i = \Psi_i^0 + \sum_k c_k \Psi_k^0$ καί $\Psi_j = \Psi_j^0 + \sum_\ell c_\ell \Psi_\ell^0$ ὅταν τό σύστημα δέχεται ἀκτινοβολία συχνότητας ω ἔχει ὡς ἑξῆς:

$$\mu_{ij}(t) = 2\,\mathrm{Re}\left[\langle \Psi_i^* | \mu | \Psi_j \rangle\right]$$
$$= 2\,\mathrm{Re}\left[\langle i|\mu|j\rangle e^{i\omega_{ij}t} + \sum_k c_k^* \mu_{kj} e^{i\omega_{kj}t} + \sum_\ell c_\ell \mu_{i\ell} e^{i\omega_{i\ell}t}\right]$$

$$(11.8)$$

όπου οι συντελεστές c_k^* και c_ℓ είναι

$$c_k^* = -\frac{i\omega_{ki}}{2c}\,\mu_{ki}\,A\left[\frac{e^{-i(\omega_{ki}+\omega)t}}{\omega_{ki}+\omega}+\frac{e^{-i(\omega_{ki}-\omega)t}}{\omega_{ki}-\omega}\right] \qquad (11,9)$$

$$c_\ell = \frac{i\omega_{\ell j}}{2c}\,\mu_{\ell j}\,A\left[\frac{e^{i(\omega_{\ell j}+\omega)t}}{\omega_{\ell j}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{\ell j}-\omega)t}}{\omega_{\ell j}-\omega}\right] \qquad (11,10)$$

Άρα

$$\mu_{ij}(t) = 2\,\mathrm{Re}\Bigg\{\langle i|\mu|j\rangle e^{i\omega_{ij}t} - \sum_k \frac{i\omega_{ki}}{2c}\,\mu_{kj}\mu_{ki}\,A \times$$

$$\left.\frac{e^{i(\omega_{ij}-\omega)t}}{(\omega_{ij}+\omega)}+\frac{e^{i(\omega_{ij}+\omega)t}}{\omega_{ij}-\omega}\right] + \sum_\ell \frac{i\omega_{\ell j}}{2c}\,\mu_{\ell i}\mu_{\ell j}\,A \times$$

$$\left[\frac{e^{i(\omega_{ij}+\omega)t}}{(\omega_{ij}+\omega)}+\frac{e^{i(\omega_{ij}-\omega)t}}{(\omega_{ij}-\omega)}\right]\Bigg\} \qquad (11.11)$$

Αλλά από την εξίσωση Euler έχουμε

$$\mathrm{Re}\left[i e^{i(\omega_{ij}-\omega)t}\right] = -\sin(\omega_{ij}-\omega)t = \sin(\omega-\omega_{ij})t \qquad (11.12)$$

και

$$2\,\mathrm{Re}\langle i|\mu|j\rangle e^{i\omega_{ij}t} = 2\mu_{ij}\cos\omega_{ij}t \qquad (11,13)$$

Άρα

$$\mu_{ij}(t) = 2\mu_{ij}\cos\omega_{ij}t - \sum_k \frac{\omega_{ki}}{c}\,\mu_{kj}\mu_{ki}A \times$$

$$\left[\frac{\sin(\omega-\omega_{ij})t}{\omega_{ki}+\omega}-\frac{\sin(\omega+\omega_{ij})t}{\omega_{ki}-\omega}\right] - \sum_\ell \frac{\omega_{\ell j}}{c}\,\mu_{i\ell}\mu_{\ell j}A \times$$

$$\left[\frac{\sin(\omega+\omega_{ij})t}{\omega_{\ell j}+\omega}-\frac{\sin(\omega-\omega_{ij})t}{\omega_{\ell j}-\omega}\right] \qquad (11,14)$$

'Αλλά ἐφ' ὅσον τά ἀθροίσματα ὡς πρός k καί ℓ εἶναι ἰσοδύναμα τά ἀντικαθιστοῦμε μέ τό ἄθροισμα ὡς πρός m καί ἡ προηγούμενη σχέση γράφεται

$$\mu_{ij}(t) = 2\mu_{ij}\cos\omega_{ij}t$$
$$+\sum_m\left(\frac{\omega_{im}}{\omega_{im}+\omega}\ \frac{\omega_{mj}}{\omega_{mj}+\omega}\right)\mu_{im}\mu_{mj}\frac{A}{c}\sin(\omega_{ij}+\omega)t$$
$$+\sum_m\left(\frac{\omega_{jm}}{\omega_{jm}+\omega}-\frac{\omega_{mi}}{\omega_{mi}+\omega}\right)\mu_{im}\mu_{mj}\frac{A}{c}\sin(\omega-\omega_{ij})t \quad (11,15)$$

Παρατηροῦμε ὅτι ἡ διπολική ροπή γιά τήν μετάπτωση περιέχει τρεῖς ὅρους. Ἐάν μ_{ij} εἶναι διάφορο τοῦ μηδενός ἐκπέμπεται ἀκτινοβολία συχνότητας ω_{ij} (ἀκτινοβολία Rayleigh). Ἐάν ὅμως ὑπάρχει κατάσταση m γιά τήν ὁποία μ_{im} καί μ_{mj} εἶναι διάφορα τοῦ μηδενός ἐκπέμπεται ἀκτινοβολία συχνότητας $\omega+\omega_{ij}$ καί $\omega-\omega_{ij}$ πού ἀντιστοιχοῦν στίς ἀντι-Stokes καί Stokes γραμμές.

Ἡ πρώτη συχνότητα προκύπτει ὅταν τό σύστημα μεταβαίνει ἀπό διηγερμένη κατάσταση σέ χαμηλότερη προσδίδοντας ἔτσι ἐνέργεια στό σκεδαζόμενο φωτόνιο. Ἡ δεύτερη συχνότητα προκύπτει ὅταν τό σύστημα ἀπορροφᾶ ἐνέργεια ἀπό τό πεδίο καί ἡ συχνότητα αὐτή ἐξαρτᾶται ἀπό τό πόση ἐνέργεια ἔχασε τό φωτόνιο.

Ἡ ἐξάρτηση τῆς πολωσιμότητας ἀπό τήν ἀπομάκρυνση ἐκφράζεται μέ τήν σχέση

$$a = a_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial \xi}\right)_0 \xi + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 a}{\partial \xi^2}\right)_0 \xi^2 + \dots$$

καί ἡ ροπή μετάπτωσης εἶναι

$$\langle \varepsilon, v' | a | \varepsilon, v\rangle = \langle v' | a^{\varepsilon} | v\rangle, \text{ ὅπου } a^{\varepsilon} = \langle \varepsilon | a | \varepsilon\rangle$$

ἡ πολωσιμότητα στήν ἠλεκτρονιακή κατάσταση ε. Ἄρα

$$\langle \varepsilon, v' | a | \varepsilon, v\rangle = a_0^{\varepsilon}\langle v' | v\rangle + \left(\frac{\partial a^{\varepsilon}}{\partial \xi}\right)_0 \langle v' | \xi | v\rangle + \dots \quad (11,16$$

Γενικά γιά νά ἐμφανισθεῖ δονητικό φάσμα Raman πρέπει ἡ πολωσιμότητα νά μεταβάλλεται κατά τήν διάρκεια τῆς ἀντίστοιχης κανονικῆς δόνησης. Γιά τό περιστροφικό φάσμα Raman πρέπει ἡ πολωσιμότητα νά μεταβάλλεται κατά τήν περιστροφή, δηλαδή πρέπει νά εἶναι ἀνισότροπη. Ἔτσι ὡρισμένες δονήσεις τοῦ μορίου εἶναι ἐνεργοί μόνο στό ir, ἄλλες μόνο στό Raman, καί ἄλλες καί στά δύο, ὅταν δηλαδή ἔχουμε ταυτόχρονα, κατά τήν διάρκεια τῆς δόνησης, μεταβολή στήν διπολική ροπή καί στήν πολωσιμότητα τοῦ μορίου. Τό φάσμα Raman τῶν ὁμοιοπυρηνικῶν μορίων εἶναι ἰδιαίτερης σπουδαιότητας διότι τά μόρια αὐτά εἶναι ἀνενεργά στό ir καί στήν περιοχή μικροκυμάτων.

Στά πολυατομικά μόρια μέ κέντρο συμμετρίας, δονήσεις ἐνεργοί στό ir πρέπει νά εἶναι ἀνενεργοί στό Raman καί ἀντίθετα, γιατί στήν περίπτωση αὐτή ἰσχύει ἡ ἀρχή τῆς διατήρησης τῆς ὁμοτιμίας. Ὁ συνδυασμός τῶν φασμάτων ir καί Raman στήν ἀνάλυση τῶν δονητικῶν ἰδιοτήτων τῶν μορίων εἶναι μεγάλης σπουδαιότητας.

Φαινόμενο Zeeman

Εφ'όσον η τροχιακή στροφορμή ως και η στροφορμή από αυτοστροφή (spin) των ηλεκτρονίων συνοδεύονται από μαγνητικές ροπές, αναμένεται ότι όταν το άτομο βρεθεί σε μαγνητικό πεδίο να έχωμε διάσπαση των φασματικών γραμμών διότι μεταβάλλονται οι ενέργειες των μαγνητικών τους ροπών.

Η τροχιακή στροφορμή ηλεκτρονίου που κινείται σε κυκλική τροχιά ακτίνας r είναι $l = mr^2\omega$, όπου ω η γωνιακή του ταχύτητα. Θεωρώντας ότι η μαγνητική ροπή, μ, προκύπτει από την περιφορά του ηλεκτρονίου, φορτίου e^-, έχομε $\mu = iS = i\pi r^2 = -\frac{e}{T}\pi r^2 = -\frac{e\omega r^2}{2}$ (12.1)

όπου T η περίοδος. Δεδομένου ότι 1ΗΣΜ-φορτίου ισούται προς $\frac{1}{c}$ ΗΜΜ-φορτίου, όπου c η ταχύτητα του φωτός, ο λόγος της μαγνητικής ροπής προς την στροφορμή που την προκαλεί

$$\mu/l = \gamma_e = -\frac{e}{2mc} \qquad (12.2)$$

καλείται γυρομαγνητικός λόγος.

Η θετική ποσότητα $-\gamma_e\hbar = e\hbar/2mc$ καλείται μαγνητόνη του Bohr, μ_B, με τιμή $\mu_B = 9,274\ 10^{-24}$ erg/gauss (12.3)

Ας θεωρήσωμε την επίδραση του μαγνητικού πεδίου B σε άτομο που βρίσκεται στην κατάσταση ^1P. Εφ'όσον L = 1 και S = 0 η μαγνητική ροπή προκαλείται από την τροχιακή κίνηση. Στην κατάσταση ^1P έχομε $M_L = 0, \pm 1$ και η πρώτης τάξεως διόρθωση στην ενέργεια όταν το πεδίο έχει την z- διεύθυνση είναι

$$E^{(1)} = \langle {}^1P \mid H^{(1)} \mid {}^1P \rangle = -\gamma_e \langle {}^1P \mid L_z \mid {}^1P \rangle B$$

$$= -\gamma_e \hbar M_L B = \mu_B M_L B, \qquad M_L = -1, 0, +1 \qquad (12.4)$$

Στην κατάσταση ^1S δεν έχομε ούτε τροχιακή στροφορμή ούτε στροφορμή από αυτοστροφή (spin) και έτσι το πεδίο δεν επηρεάζει την ενέργεια. Αρα για την μετάπτωση $^1P \rightarrow {}^1S$ αναμένομε τρείς γραμμές με κυματαριθμούς που αντιστοιχούν στις ενέργειες ΔΕ(για $M_L = 0$), $\Delta E \pm \mu_B B$ (για $M_L = \pm 1$). Το φαινόμενο αυτό καλείται κανονικό φαινόμενο Zeeman.

Μεταπτώσεις που αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές ΔM_L αντιστοιχούν σε διαφορετική πόλωση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Για παρατήρηση κάθετη προς το πεδίο οι εξωτερικές γραμμές (σ-γραμμές) είναι κυκλικά πολωμένες ($\Delta M_L = \pm 1$), ενώ η κεντρική γραμμή (π-γραμμή) ($\Delta M_L = 0$) είναι γραμμικά πολωμένη παράλληλα προς το πεδίο.

Γενικά εάν έχομε όρους S = 0 ο αριθμός των γραμμών θα είναι πάντοτε τρία.

Πιο κοινό είναι το ανώμαλο φαινόμενο Zeeman που οφείλεται στην ανώμαλη g-τιμή του ηλεκτρονίου.

Ο Χαμιλτώνειος τελεστής για την αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου με την τροχιακή στροφορμή και στροφορμή από αυτοστροφή, είναι

$$H^{(1)} = -g_j \gamma_e J_z B \qquad (12.5)$$

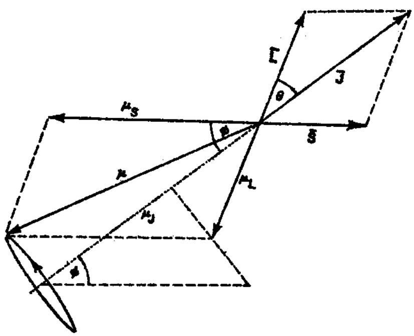
και άρα

$$E^{(1)} = g_j \mu_B M_j B \qquad (12.6)$$

Ο παράγων g_j καλείται παράγων Landé και υπολογίζεται ως εξής:

$$H^{(1)} = -\mu_{\sigma\tau} B - \mu_{sp} B = -\gamma_e (\vec{L} + 2\vec{S})\vec{B}$$

Από την σχέση αυτή παρατηρούμε ότι η ολική μαγνητική ροπή δεν είναι παράλληλη προς την ολική στροφορμή. Στο σχήμα φαίνεται ότι η διεύθυνση της μαγνητικής ροπής δεν συμπίπτει με την διεύθυνση της ολικής στροφορμής και υφίσταται μεταπτωτική κίνηση περί την ολική στροφορμή. Η μ_j είναι η προβολή της μ επί την διεύθυνση της ολικής στροφορμής. Η διεύθυνση των ανυσμάτων της στροφορμής είναι αντίθετη προς την διεύθυνση των ανυσμάτων της μαγνητικής ροπής. Από το διάγραμμα έχομε



$$\mu_j = \mu_L \cos(L,J) + \mu_S \cos(S,J)$$

$$= \mu_B \left[\sqrt{L(L+1)} \cos(L,J) + 2\sqrt{S(S+1)} \cos(S,J)\right]$$

Από το τρίγωνο LJS έχομε

$$S^2 = L^2 + J^2 - 2LJ\cos(L,J) \quad \text{και} \quad L^2 = S^2 + J^2 - 2SJ\cos(S,J)$$

Θέτοντας αντί L^2, S^2, J^2, τα $L(L+1)$, $S(S+1)$, $J(J+1)$ και λύνοντας ως προς $\cos(L,J)$ και $\cos(S,J)$ βρίσκομε

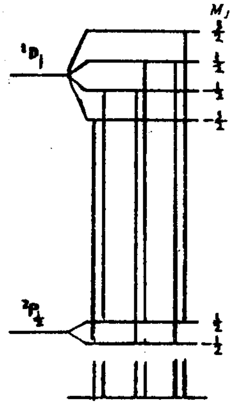
$$\mu_j = \mu_B g_j \sqrt{J(J+1)}$$

όπου $\quad g_j = 1 + \dfrac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

είναι ο παράγων Landé.

Οταν S = 0 , g_1= 1, όπου το J ισούται με το L, έχομε το κανονικό φαινόμενο Zeeman.

Οταν S ≠ 0 η τιμή του g_j εξαρτάται από τις τιμές L και S και οι όροι διασπώνται σε διάφορη έκταση. Το ανώμαλο φαινόμενο Zeeman για $^2D_{3/2}$ - $^2P_{1/2}$ φαίνεται στο σχήμα.



Ο κανόνας επιλογής ΔM_j = 0, ± 1 ισχύει για τις μεταπτώσεις, αλλά οι γραμμές δεν συμπίπτουν και σχηματίζουν τρείς ομάδες.

Σε ισχυρά μαγνητικά πεδία έχομε το φαινόμενο Paschen-Back, που οφείλεται στην αποσύζευξη των L και S . Υπό τις συνθήκες αυτές το ανώμαλο φαινόμενο Zeeman μεταπίπτει στο κανονικό φαινόμενο Zeeman . Ο κανόνας είναι ΔM_L = 0, ± 1 και ΔM_j = 0. Εφ' όσον η αποσύζευξη μεταξύ των ανυσμάτων L και S δεν είναι πλήρης, η διάσπαση δεν είναι η αυτή για τους διάφορους όρους.

Εάν αντί μαγνητικού πεδίου τεθεί ηλεκτρικό πεδίο έχομε τότε το φαινόμενο Stark.

Η διαφορά ως προς τον εκφυλισμό με το φαινόμενο Zeeman (2J + 1) οφείλεται στο γεγονός ότι οι όροι που διαφέρουν εις το πρόσημο του M_J έχουν την αυτήν ενέργεια.

Το φαινόμενο Stark έχει ιδιαίτερη σημασία στην μοριακή φασματοσκοπία.

Υπερλεπτή υφή

Είναι σαφές ότι οι διάφορες ενεργειακές στάθμες ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου οφείλονται σε διάφορους παράγοντες. Κατ'αρχήν υπάρχουν στάθμες που διαφέρουν ως πρός την ενέργεια και την τιμή του κβαντικού αριθμού n . Δεύτερον για δεδομένο αριθμό n έχομε όρους S,P,D ... που διαφέρουν ως προς την ενέργεια , διότι ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής L μπορεί να πάρει διάφορες τιμές. Τρίτον, για δεδομένους κβαντικούς αριθμούς n, L έχομε διάφορη πολλαπλότητα διότι ο κβαντικός αριθμός του spin S μπορεί να πάρει διάφορες τιμές. Τέταρτον, για δεδομένες τιμές n, L, S μπορεί να έχομε πολλαπλότητες διότι ο κβαντικός αριθμός της ολικής στροφορμής J μπορεί να πάρει διάφορε τιμές. Τέλος για δεδομένα n,L, S, J μπορούμε, σε μαγνητικό πεδίο, να άρωμε τον εκφυλισμό και να έχωμε 2J+1 στάθμες. Στο ηλεκτρικό πεδίο μπορούμε επίσης να έχωμε άρση του εκφυλισμού όπως είδαμε προηγουμένως.

Αλλά το θέμα δεν εξαντλείται εδώ. Εάν οι ατομικές μεταπτώσεις παρατηρηθούν με όργανο με την μεγίστη δυνατή διακριτικότητα, είναι δυνατό να δούμε υπερλεπτή διάσπαση που οφείλεται στις ιδιότητες του πυρήνα του ατόμου. Ο πυρήνας μπορεί να έχει spin. Λέγοντας spin του πυρήνα εννοούμε την ολική στροφορμή του πυρήνα (στροφορμή από περιφορά και αυτοστροφή των νουκλεονίων) με την οποία συνδέεται και η ολική μαγνητική ροπή του πυρήνα, ($P_I = \hbar\sqrt{I(I+1)}$, $\mu_I = eP_I g_I/2m_p c$ όπου αντί της μάζας του e θέσαμε την μάζα του πρωτονίου και τον παράγοντα Landé του πυρήνα g_I.

Άρα έχομε

$$\mu_I = \beta_I g_I \sqrt{I(I+1)}$$

όπου $\beta_I = \frac{e\hbar}{2m_p c}$ η πυρηνική μαγνητόνη που είναι μικρότερη της μαγνητόνης του Bohr κατά την σχέση των μαζών m_e και m_p δηλαδή $\simeq 1/1840$ και I ο κβαντικός αριθμός του spin του πυρήνα.

Η τροχιακή κίνηση και το spin των ηλεκτρονίων ενός ατόμου προκαλούν μαγνητικό πεδίο κοντά στον πυρήνα και έτσι η δυναμική ενέργεια του ατόμου θα εξαρτάται από τον προσανατολισμό του πυρηνικού μαγνητικού διπόλου σε σχέση με το άνυσμα της ολικής στροφορμής των ηλεκτρονίων των ατόμων. Δηλαδή σε δεδομένη ηλεκτρονική κατάσταση του ατόμου οι ενεργειακές στάθμες θα διασπασθούν σε σειρά γραμμών που απέχουν ελάχιστα μεταξύ τους.

Η σύζευξη μεταξύ των ανυσμάτων J και I δίδει την ολική στροφορμή του ατόμου $\vec{F}$ μεγέθους $\hbar\sqrt{F(F+1)}$.
Ο κβαντικός αριθμός F μπορεί να έχει τιμές

$$F = J+I,\ J+I-1, \ldots\ J-I$$

που δίδει 2J+1 τιμές F, εάν $J<1$ και 2I+1 τιμές F εάν $J>I$.

Εάν το άτομο που έχει spin τεθεί σε μαγνητικό πεδίο έχομε αντίστοιχα

$$M_F = F,\ F-1 \ldots .\ -F$$

που δίδει 2F +1 τιμές. Αυτές οι καταστάσεις είναι εκφυλισμένες απουσία πεδίου. Ο κανόνας επιλογής είναι $\Delta M_F = 0, \pm 1$.
Άν επιδράσει μαγνητικό πεδίο (ασθενές ή ισχυρό) έχομε υπερλεπτή διάσπαση ανάλογη με την αντίστοιχη που είδαμε στο φαινόμενο Zeeman ή το φαινόμενο Paschen- Back που χαρακτηρίζεται τώρα ως φαινόμενο Back-Goudsmit.