ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ 10.6

ΠΕΡΑ ΑΠΟ ΤΟ ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Εισαγωγή στη δομή των πολυηλεκτρονιακών ατόμων. Οι δύο βασικές διορθώσεις στην προσέγγιση του ενεργού κεντρικού πεδίου

Οι κανόνες του Hund και η εξήγησή τους

Ἡ φύση τῶν διορθώσεων: Ὑπολειπόμενες ἠλεκτροστατικές ἀπώσεις καί ἀλληλεπίδραση σπίν-τροχιᾶς.

Σέ τούτη τήν τελευταία παράγραφο θά ἐγκαταλείψομε πιά τό ἄτομο τοῦ Ὑδρογόνου καί θά κυττάξομε νά ἀξιοποιήσομε τά ὅσα μάθαμε ἀπό τή μελέτη αὐτοῦ τοῦ πρότυπου κβαντικοῦ συστήματος, γιά νά φτάσομε σέ μιά, ποιοτική ἔστω, κατανόηση τῆς δομῆς τῶν πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων. Ἄς ἀρχίσομε μέ μιά ἱεραρχική καταγραφή τῶν παραγόντων —δηλαδή τῶν δυνάμεων— πού καθορίζουν αὐτή τή δομή. Ἡ πρώτη βασική ἱεράρχηση εἶναι βεβαίως ἐκείνη μεταξύ *ἠλεκτρικῶν* καί *μαγνητικῶν* δυνάμεων. Τουλάχιστον γιά ἄτομα μέ λίγα ἠλεκτρόνια —ὅπου εἶναι $(v/c) = Z\alpha << 1$— οἱ δεύτερες εἶναι σαφῶς μικρότερες ἀπό τίς πρῶτες καί ἑπομένως μποροῦν νά ληφθοῦν ὑπ᾽ ὄψιν σάν μικρή διαταραχή στή δομή τοῦ ἀτόμου ἡ ὁποία διαμορφώνεται βασικά ἀπό τίς ἠλεκτρικές δυνάμεις.

Ἄς δοῦμε λοιπόν πρῶτα τί κάνομε μέ τίς ἠλεκτροστατικές δυνάμεις. Ὅπως ἔχομε πεῖ συχνά τό κύριο πρόβλημα ἐδῶ δέν εἶναι οἱ ἔλξεις ἠλεκτρονίων καί πυρήνα (γιά τίς ὁποῖες ἡ ἐξίσωση Schrôdinger λύνεται ἀκριβῶς) ἀλλά οἱ ἠλεκτροστατικές ἀπώσεις τῶν ἴδιων τῶν ἠλεκτρονίων. Ἕνας τρόπος νά ὑπολογιστοῦν οἱ (πολύ σοβαρές) συνέπειες αὐτῶν τῶν ἀπώσεων εἶναι ἴσως αὐτός πού χρησιμοποιήθηκε παληότερα στό ἄτομο τοῦ Ἡλίου. Δηλαδή ἡ μέθοδος τῶν διαταραχῶν. Δυστυχῶς αὐτή ἡ μέθοδος μόλις καί μετά βίας εἶναι ἐφαρμόσιμη στό ἄτομο τοῦ Ἡλίου καί γίνεται ὅλο καί πιό ἀκατάλληλη καθώς ὁ ἀτομικός ἀριθμός τοῦ στοιχείου μεγαλώνει. Κι ὁ λόγος γι᾽ αὐτό εἶναι μᾶλλον φανερός. Δεδομένου ὅτι οἱ ἀποστάσεις μεταξύ τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι τῆς ἴδιας τάξης μεγέθους μέ τίς ἀποστάσεις τους ἀπό τόν πυρήνα, οἱ ἀπωστικές δυνάμεις θάναι συγκρίσιμες μέ τίς ἑλκτικές καί ἑπομένως δέν μποροῦμε νά θεωρήσομε τίς πρῶτες σάν μικρή διαταραχή στίς δεύτερες. Ὅσον ἀφορᾶ τή σχετική τάξη μεγέθους τῶν ἀντίστοιχων ἐνεργειῶν (Ἀπωστικῶν καί Ἑλκτικῶν) εἶναι εὔκολο νά δεῖτε ὅτι ἰσχύει ἡ

$$g = \frac{E_{\text{ἀπ.}}}{E_{\text{ἑλκτ.}}} = \frac{Z(Z-1)/2}{Z^2}$$

ἀπ' ὅπου φαίνεται ἀμέσως ὅτι ἡ εὐνοϊκότερη περίπτωση (μικρότερο g) εἶναι ἐκείνη τοῦ Ἡλίου χωρίς βέβαια καί γι' αὐτήν νά μπορεῖ νά ἰσχυριστεῖ κανείς σοβαρά ὅτι ὁ διαταρακτικός χειρισμός τῶν ἠλεκτρονικῶν ἀπώσεων εἶναι ἐκ τῶν προτέρων δικαιολογημένος.

Μιά ἐναλλακτική μέθοδος ἀντιμετώπισης αὐτοῦ τοῦ πολύ σημαντικοῦ προβλήματος εἶναι αὐτή πού παρουσιάσαμε ποιοτικά στό 11ο κεφάλαιο. Ἡ βασική ἰδέα, ὅπως θυμᾶστε, ἦταν νά εἰσαγάγομε ἕνα *ἐνεργό κεντρικό δυναμικό,* τό ὁποῖο συμπεριλαμβάνει τόσο τήν πυρηνική ἕλξη ὅσο καί τή *θωράκιση* πού τῆς προκαλοῦν οἱ ἠλεκτρονικές ἀπώσεις, καί μέσα σ' αὐτό τό δυναμικό νά θεωρήσομε πιά ὅτι τά ἠλεκτρόνια κινοῦνται σάν ἀνεξάρτητα (δηλ. μή ἀλληλεπιδρώντα) σωματίδια. Ὁ αὐτοσυνεπής προσδιορισμός αὐτοῦ τοῦ ἐνεργοῦ δυναμικοῦ γίνεται μέ τή λεγόμενη μέθοδο Hartree-Fock τῆς ὁποίας ἡ βασική ἰδέα περιγράφηκε στό 11ο κεφάλαιο. (Ὑποσημείωση σελίδας 183). Δυστυχῶς οἱ ἐξισώσεις τῆς μεθόδου Hartree-Fock(*) μποροῦν νά λυθοῦν μόνο ἀριθμητικά, γι' αὐτό καί ἡ παρουσίασή τους ξεφεύγει ἀπό τά ὅρια ἑνός βιβλίου βασικῆς Κβαντομηχανικῆς. Ὅμως, ἔτσι κι ἀλλοιῶς, τό πρόβλημα πού μᾶς ἐνδιαφέρει ἐδῶ δέν εἶναι ὁ ὑπολογισμός τοῦ ἐνεργοῦ δυναμικοῦ ἀλλά οἱ διορθώσεις πού πρέπει νά ἀκολουθήσουν ὥστε νά φτάσομε σέ μιά πλήρη εἰκόνα τοῦ ἀτόμου. Στό ἑξῆς λοιπόν θεωροῦμε ὅτι τό δυναμικό Hartree-Fock(†), καί οἱ λύσεις του γιά κάθε συγκεκριμένο ἄτομο, εἶναι γνωστά καί συζητᾶμε γιά τούς παράγοντες πού πρέπει νά ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν ἀπό κεῖ καί πέρα. Γιά ἄτομα μέ σχετικά μικρό ἀτομικό ἀριθμό οἱ δύο σημαντικότερες τέτοιες προσθῆκες εἶναι, κατά σειρά σπουδαιότητας, οἱ ἑξῆς:

α) *Οἱ ὑπολειπόμενες ἠλεκτροστατικές ἀπώσεις*

β) *Οἱ μαγνητικές ἀλληλεπιδράσεις μεταξύ τῶν ἠλεκτρονίων*

Ἡ προέλευση τῆς πρώτης διόρθωσης γίνεται ἀμέσως ἀντιληπτή ἄν σκεφτοῦμε ὅτι ἡ ἐνσωμάτωση τῶν ἠλεκτρονικῶν ἀπώσεων σ' ἕνα ἐνεργό κεντρικό δυναμικό δέν μπορεῖ ποτέ νά εἶναι πλήρης. Πρόκειται γιά μιά προσέγγιση πού ὅσο καλή κι ἄν εἶναι θά ἀφήνει πάντα κάποιο ὑπόλοιπο καί αὐτό ἀκριβῶς τό ὑπόλοιπο ἀποτελεῖ τή συζητούμενη πρώτη διόρθωση. Γιά νά δοῦμε καί ποσοτικά τό τί συμβαίνει ἄς ὑποθέσομε ὅτι ἔχομε ἕνα ἄτομο μέ δύο ἠλεκτρόνια γιά τό ὁποῖο τό ἐνεργό κεντρικό πεδίο V(r) μᾶς εἶναι γνωστό. Στήν προσέγγιση τοῦ κεντρικοῦ πεδίου ἡ ὁλική ἠλεκτροστατική ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου θά δίδεται ἀπό τό ἄθροισμα

$$V(r_1) + V(r_2) \tag{1}$$

ἐνῶ ἡ ἀκριβής ἔκφραση αὐτῆς τῆς ποσότητας ξέρομε ὅτι εἶναι

$$-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \tag{2}$$

(*) Οἱ ὁποῖες, σημειωτέον, προκύπτουν μέ κατάλληλη ἐφαρμογή τῆς *μεθόδου τῶν μεταβολῶν.*

(†) Πρόκειται γιά μιά ἰσοδύναμη ὀνομασία τοῦ ἐνεργοῦ δυναμικοῦ.

Απλή άντιπαραβολή τῶν (1) καί (2) ἀρκεῖ γιά νά πείσει τόν ἀναγνώστη ὅτι ἡ μέθοδος τοῦ κεντρικοῦ πεδίου δέν μπορεῖ ποτέ νά ἀποτελέσει μιά ἀκριβή περιγραφή τῶν ἠλεκτροστατικῶν ἀλληλεπιδράσεων τοῦ ἀτόμου. Οἱ συναρτήσεις (1) καί (2) ἀποκλείεται νά συμπίπτουν ἔστω καί μόνο γιά τό λόγο ὅτι ἡ δεύτερη ἀπειρίζεται ὅταν $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ ἐνῶ ἡ πρώτη ὄχι. Ἡ διαφορά τους θά εἶναι λοιπόν μή μηδενική καί θά ἀποτελεῖ τή ζητούμενη ποσοτική ἔκφραση τῆς διόρθωσης (α). Συμβολίζοντας αὐτή τή διόρθωση μέ V_R (R = Residual) θἄχομε λοιπόν

$$V_R = \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right) - (V(r_1) + V(r_2))$$

καί γιά ἕνα τυχόν ἄτομο

$$V_R = \left(-\sum_{n=1}^{Z}\frac{Ze^2}{r_n} + \sum_{n<m}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|}\right) - \sum_{n=1}^{Z} V(r_n) \qquad (3)$$

Τό πόσο μικρή εἶναι αὐτή ἡ *ὑπολειπόμενη ἠλεκτροστατική ἐνέργεια* ἐξαρτᾶται προφανῶς ἀπό τήν «ποιότητα» τῆς προσέγγισης τοῦ κεντρικοῦ πεδίου. Ὅσο καλλίτερα προσδιορισμένο εἶναι τό κεντρικό πεδίο τόσο μικρότερο (καί πάντως μή μηδενικό) ὑπόλοιπο θά ἀφήνει. Στήν πράξη τό ἐνεργό δυναμικό ἐνσωματώνει τουλάχιστον κατα 90-95% τίς ἠλεκτρονικές ἀπώσεις ὁπότε ὅτι ἀπομένει μπορεῖ πράγματι νά θεωρηθεῖ σάν μικρή διαταραχή. Γιά τά ἐνεργειακά ἐπίπεδα, παραδείγματος χάρη, οἱ διορθώσεις πού προκαλοῦνται ἀπό τίς *ἀπομένουσες ἀπώσεις* εἶναι σαφῶς μικρότερες τοῦ ἠλεκτρονιοβόλτ ἐνῶ οἱ ἀπώσεις πού ἔχουν ἐνσωματωθεῖ στό ἐνεργό κεντρικό πεδίο ἔχουν ἤδη μετατοπίσει τίς στάθμες τοῦ «γυμνοῦ» δυναμικοῦ Coulomb τουλάχιστον κατά δέκα ἠλεκτρονιοβόλτ. Καί κάτι ἀκόμα πού δέν πρέπει νά ἀφεθεῖ ἀσχολίαστο. Ὁ ὅρος ἀπομένουσες *ἀπώσεις* πού χρησιμοποιοῦμε γιά τήν ἔκφραση (3) πρέπει νά ἑρμηνευτεῖ ἀρκετά κυριολεκτικά. Αὐτό πού μᾶς λέει εἶναι ὅτι τό ἠλεκτροστατικό ὑπόλοιπο V_R τῆς προσέγγισης τοῦ κεντρικοῦ πεδίου ἔχει *ἀπωστικό*, βασικά, *χαρακτήρα*. Παρά τήν... φιλότιμη προσπάθεια τοῦ ἐνεργοῦ δυναμικοῦ νά ἀπορροφήσει τίς ἠλεκτρονικές ἀπώσεις ἐν τούτοις καί μετά ἀπ' αὐτό τά ἠλεκτρόνια δέν συμπεριφέρονται σάν ἀνεξάρτητα σωματίδια. Ἐξακολουθοῦν νά ἀπωθοῦνται ἀλλά πολύ πιό ἀσθενῶς ἀπό πρίν.(*) Εἶναι δηλαδή σάν νά παραμένουν φορτισμένα ἀλλά μ' ἕνα πολύ μικρό κλάσμα τοῦ ἀρχικοῦ τους φορτίου. Αὐτή ἡ εἰκόνα τῶν ὑπολειπόμενων ἀπώσεων —ὅτι δηλαδή ὀφείλονται σ' ἕνα εἶδος *κατάλοιπου φορτίου* τῶν ἠλεκτρονίων— εἶναι ἐξαιρετικά χρήσιμη καί θά χρησιμοποιηθεῖ ἀρκετό στή συνέχεια γιά τήν ποιοτική ἐξαγωγή μερικῶν βασικῶν συμπερασμάτων σχετικῶν μέ τή δομή τῶν πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων.

(*) Τό ὅτι ἡ προσέγγιση τοῦ κεντρικοῦ πεδίου ἀφήνει *ἀπωστικό περίσσευμα* φαίνεται ἀπό τε γεγονός ὅτι γιά $r_1 \to r_2$ ἡ ἀκριβής ἔκφραση (2) πάει στό *σύν ἄπειρο* ἐνῶ ἡ (1) μένει πεπερασμέ νη. Βέβαια σέ μεγαλύτερες ἀποστάσεις τῶν ἠλεκτρονίων ἡ συνάρτηση $V_R(r_1, r_2)$ μπορεῖ κάλ λιστα νά γίνει ἀρνητική καί ἐπομένως νά ἀντιπροσωπεύει ἕνα *ἑλκτικό περίσσευμα*. Ἄν καί αὐτ τό ἐνδεχόμενο δέν μπορεῖ εὔκολα νά ἀποκλειστεῖ, ἐν τούτοις εἶναι σίγουρο ὅτι τό ἰσοζύγιο εἶ ναι ὑπέρ τοῦ *ἀπωστικοῦ* ὑπολοίπου.

Ἀπομένει νά ποῦμε μερικά πράγματα γιά τίς μαγνητικές ἀλληλεπιδράσεις μέσα στό ἄτομο, οἱ ὁποῖες βέβαια ὀφείλονται στίς μαγνητικές ροπές λόγω σπίν καί λόγω τροχιακῆς κίνησης τοῦ κάθε ἠλεκτρονίου. Μιά προφανής ταξινόμηση αὐτῶν τῶν ἀλληλεπιδράσεων εἶναι ἡ ἀκόλουθη

Ἀλληλεπίδραση	*Τυπικός ὅρος*
Α) σπίν - σπίν	$\sim \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$
Β) τροχιᾶς - τροχιᾶς	$\sim \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{l}_j$
Γ) σπίν - τροχιᾶς	$\sim \mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{l}_j$

ὅπου βέβαια οἱ δεῖκτες i καί j ἀναφέρονται σ' ἕνα συγκεκριμένο ζεῦγος ἠλεκτρονίων. Σημειῶστε ἀκόμα ὅτι στίς περιπτώσεις (Α) καί (Β) οἱ δεῖκτες i καί j εἶναι διαφορετικοί (οὔτε τό σπίν οὔτε ἡ στροφορμή ἀλληλεπιδροῦν μαγνητικά μέ τόν ἑαυτό τους) ἐνῶ στήν (Γ) μπορεῖ νάναι καί ἴσοι. Ἐκεῖ δηλαδή ἔχομε τίς ἀκόλουθες δύο ὑποπεριπτώσεις

Γ_1) σπίν - ἴδια τροχιά: $\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{l}_i$
Γ_2) σπίν - ἄλλη τροχιά: $\mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{l}_j$ $\quad i \neq j$

Ἀπ' ὅλες αὐτές τίς ἀλληλεπιδράσεις σημαντικότερη εἶναι ἡ Γ_1, καί ἕνας (ἀμφίβολης ἀξίας) τρόπος νά τό βλέπετε σάν εὔλογο εἶναι νά σκέφτεστε ὅτι τότε φορέας καί τῶν δύο μαγνητικῶν ροπῶν πού ἀλληλεπιδροῦν, εἶναι τό ἴδιο ἠλεκτρόνιο, ὁπότε ἡ μέση ἀπόσταση αὐτῶν τῶν ροπῶν θάναι μικρότερη ἀπ' ὅτι στίς ἄλλες περιπτώσεις (Α, Β καί Γ_2) ὅπου οἱ ἀλληλεπιδρῶσες μαγνητικές ροπές φέρονται ἀπό διαφορετικά ἠλεκτρόνια. Ἔτσι λοιπόν ἡ ὁλική μαγνητική ἀλληλεπίδραση τοῦ ἀτόμου περιορίζεται προσεγγιστικά στή μορφή

$$V_{LS} = \sum_{i=1}^{Z} \xi(r_i)\ \boldsymbol{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \qquad (4)$$

ὅπου ἡ συνάρτηση ξ(r) εἶναι κοινή γιά ὅλα τά ἠλεκτρόνια καί ἐκφράζεται μέσω τοῦ ἐνεργοῦ δυναμικοῦ V(r) ὡς ἑξῆς

$$\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\,\frac{1}{r}\,\frac{dV}{dr} \qquad (5)$$

Ὁ τύπος (5) ἀποτελεῖ τή γενική περίπτωση ἐκείνου πού εἴχαμε δώσει νωρίτερα γιά τό δυναμικό Coulomb καί μπορεῖ νά ἐξαχθεῖ σωστά μόνο ἀπό τήν ἐξίσωση Dirac γιά τήν κίνηση ἑνός ἠλεκτρονίου μέσα σ' ἕνα τυχόν κεντρικό πεδίο V(r). Ὁ (5) θά θεωρηθεῖ λοιπόν δεδομένος ὅπως καί ὁ ἀνάλογός του στό ἄτομο τοῦ Ὑδρογόνου.

Τό τελικό μας συμπέρασμα συνοψίζεται λοιπόν στούς τύπους (3) καί (4) οἱ ὁποῖοι δίνουν τίς βασικές διορθώσεις(*) πού πρέπει νά προστεθοῦν

(*) Δύο προφανεῖς παραλείψεις εἶναι ἡ μεταβολή τῆς μάζας μέ τήν ταχύτητα (ἡ ὁποία εἶναι σφαιρικά συμμετρική καί δέν προκαλεῖ ἄρση τοῦ ἐκφυλισμοῦ τῶν καταστάσεων ὅπως κάνει ἡ σύζευξη σπίν - τροχιᾶς) καί ἡ ὑπέρλεπτη ἀλληλεπίδραση μέ τόν πυρῆνα πού εἶναι πολύ μικρότερη.

στήν προσέγγιση τοῦ κεντρικοῦ πεδίου καί τῶν ὁποίων οἱ συνέπειες μποροῦν πλέον νά ὑπολογιστοῦν μέ βάση τή θεωρία διαταραχῶν. Ἕνας τέτοιος ὑπολογισμός δέν μπορεῖ, βέβαια, νά γίνει ἀναλυτικά διότι οἱ ἀδιατάρακτες ἰδιοσυναρτήσεις ἔχουν προκύψει ἀπό τή μέθοδο Hartree-Fock καί ἑπομένως εἶναι γνωστές μόνο ἀριθμητικά. Γι' αὐτό τό λόγο θά ἀρκεστοῦμε στήν ἐξαγωγή τῶν ποιοτικῶν μόνο συνεπειῶν τῶν διαταραχῶν (3) καί (4) οἱ ὁποῖες (συνέπειες) εἶναι ἰδιαίτερα σημαντικές στήν περίπτωση τῆς θεμελιώδους κατάστασης τῶν πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων.

Προσδιορισμός τῆς θεμελιώδους κατάστασης τῶν πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων: Διατύπωση καί δικαιολόγηση τῶν κανόνων τοῦ Hund.

Ἔχοντας περιγράψει τή φύση τῶν δύο βασικῶν διορθώσεων πού πρέπει νά γίνουν στήν προσέγγιση τοῦ ἐνεργοῦ κεντρικοῦ πεδίου εἶναι σκόπιμο νά διακόψομε τώρα τήν ἀφηρημένη συζήτηση τοῦ θέματος καί νά προχωρήσομε στήν ἄμεση ἀντιμετώπιση ἑνός πολύ συγκεκριμένου πρακτικοῦ προβλήματος μέσω τοῦ ὁποίου καί θά ἀναδειχθοῦν τά ἐρωτήματα στά ὁποῖα ἡ θεωρία θά πρέπει νά δώσει μιά ἱκανοποιητική ἀπάντηση.

Τό συγκεκριμένο μας πρόβλημα ἀναφέρεται στό ἄτομο τοῦ ἄνθρακα ὅπου ἡ ἠλεκτρονική διάταξη ἔχει τή μορφή

$$(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^2 \qquad (1)$$

ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ στή συμπλήρωση τῶν διαδοχικῶν σταθμῶν 1s, 2s, 2p(*) μέ τά ἕξη διαθέσιμα ἠλεκτρόνια. Τό πρακτικό ἐρώτημα πού θά θέλαμε νά ἀπαντήσομε τώρα εἶναι τό ἑξῆς: Ποιοί εἶναι οἱ κβαντικοί ἀριθμοί L, S, J τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακα στή θεμελιώδη του κατάσταση;(†) Σημειῶστε κατ' ἀρχάς ὅτι αὐτό τό ἐρώτημα δέν εἶναι καθόλου τετριμμένο. Τά δύο ἠλεκτρόνια τῆς ἐξωτερικῆς στοιβάδας 2p ἔχουν τό καθένα τροχιακή στροφορμή $l = 1$ ὁπότε ὁ κβαντικός ἀριθμός L τῆς ὁλικῆς τροχιακῆς στροφορμῆς θἄχει τίς τρεῖς δυνατές τιμές

$$L = \begin{matrix} 0, & 1, & 2 \\ S & P & D \end{matrix} \qquad (2)$$

κάτω ἀπό τίς ὁποίες σημειώνεται καί τό ἀντίστοιχο φασματοσκοπικό σύμβολο μέ κεφαλαῖο, βέβαια, γράμμα μιά καί ἀφορᾶ τήν ὁλική τροχιακή στροφορμή τοῦ ἀτόμου.

Γιά τόν κβαντικό ἀριθμό S τοῦ ὁλικοῦ σπίν θἄναι προφανῶς

$$S = 0,\ 1 \qquad (3)$$

(*) Οἱ ὁποῖες ὑποτίθεται ὅτι ἔχουν προκύψει ἀπό τήν ἐπίλυση τῆς ἐξισώσεως Schrödinger γιά τό ἐνεργό δυναμικό V(r) πού μᾶς ἔδωσε ἡ μέθοδος Hartree-Fock. Ἀπό καθαρά ποιοτική ἄποψη ξέρομε βέβαια ὅτι ἡ σειρά τῶν σταθμῶν 2s καί 2p ($E_{2p} > E_{2s}$) εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς θωράκισης τοῦ πυρήνα *πού* προκαλεῖται ἀπό τίς ἠλεκτρονικές ἀπώσεις.

(†) Τό ἄν οἱ ἀριθμοί L, S, J εἶναι καλοί κβαντικοί ἀριθμοί ἤ ὄχι θά συζητηθεῖ λίγο ἀργότερα.

ἀφοῦ κάθε ἠλεκτρόνιο ἔχει s = 1/2. Σημειῶστε ὅτι τά ἠλεκτρόνια τῶν ἐσωτερικῶν στοιβάδων δέν εἶναι ἀναγκαῖο νά συμπεριληφθοῦν στούς παραπάνω ὑπολογισμούς διότι, ὅπως μπορεῖτε εὔκολα νά δεῖτε,(**) μιά γεμάτη στοιβάδα δίνει πάντα L = 0 καί S = 0. Ἔτσι μόνο τά ἠλεκτρόνια τῆς ἐξωτερικῆς στοιβάδας χρειάζεται νά ληφθοῦν ὑπ' ὄψη. Ἀπό τίς (2) καί (3) γίνεται φανερό ὅτι στά πλαίσια τῆς προσέγγισης τοῦ κεντρικοῦ πεδίου ἡ θεμελιώδης κατάσταση τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακα δέν προσδιορίζεται μονοσήμαντα ἀφοῦ τά ζεύγη τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν L καί S μποροῦν νά πάρουν μιά ποικιλία τιμῶν. Ὅμως ἀκόμα καί γιά ἕνα δεδομένο ζεῦγος τιμῶν L, S ἡ κατάσταση τοῦ ἀτόμου δέν εἶναι ἀκόμα καθορισμένη διότι τά διανύσματα **L** καί **S** μποροῦν νά συνδυαστοῦν μέ περισσότερους ἀπό ἕνα τρόπους καί νά δώσουν ἀντίστοιχες διαφορετικές τιμές στό μέγεθος τοῦ διανύσματος **J** τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς. Συγκεκριμένα, γιά δεδομένα L καί S, ὁ κβαντικός ἀριθμός J θά μπορεῖ νά πάρει τίς τιμές

$$J = |L-S|, \ldots, |L+S|$$

τῶν ὁποίων τό πλῆθος ἰσοῦται μέ τόν μικρότερο ἀπό τούς ἀριθμούς 2S + 1 ἤ 2L + 1. (Συνήθως εἶναι S<L ὁπότε τό πλῆθος τῶν τιμῶν τοῦ J εἶναι 2S + 1). Ἀπό τά παραπάνω γίνεται λοιπόν φανερό ὅτι γιά τόν μονοσήμαντο προσδιορισμό τῆς θεμελιώδους κατάστασης ἑνός ἀτόμου πρέπει νά βγεῖ κανείς ἀπό τά πλαίσια τῆς προσέγγισης τοῦ κεντρικοῦ πεδίου καί νά λάβει ὑπ' ὄψη του τίς δύο βασικές διορθώσεις πού ἀναφέραμε προηγουμένως, μέ τήν ἐλπίδα ὅτι αὐτές θά ἄρουν τόν «ἀνεπιθύμητο» ἐκφυλισμό καί θά δώσουν μιά καλά καθορισμένη βασική κατάσταση. Στήν πραγματικότητα αὐτό τό πρόβλημα (δηλ. ὁ προσδιορισμός τῆς θεμελιώδους κατάστασης) λύθηκε πρῶτα ἐμπειρικά καί ἐν συνεχεία ἀκολούθησε ἡ θεωρητική του διαλεύκανση πάνω στίς γραμμές πού ἀναφέραμε προηγουμένως. Ἡ ἐμπειρική λύση ὀφείλεται στόν Hund ὁ ὁποῖος μέσα ἀπό τά πειραματικά δεδομένα γιά ἱκανό ἀριθμό ἀτόμων, κατέληξε στούς ἀκόλουθους δύο γενικούς κανόνες.

1ος κανόνας τοῦ Hund: *Ἀπό τό σύνολο τῶν καταστάσεων πού ἀντιστοιχοῦν στίς δυνατές τιμές τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν L καί S τήν ἐλάχιστη ἐνέργεια τήν ἔχει ἐκείνη μέ τή μέγιστη δυνατή τιμή τοῦ S καί τή μέγιστη τιμή τοῦ L πού εἶναι συμβιβαστή μέ τήν ἤδη ἐκλεγμένη τιμή τοῦ S.*

2ος κανόνας τοῦ Hund: *Ἀπό τό σύνολο τῶν καταστάσεων διαφορετικοῦ J πού ἀντιστοιχοῦν στό ζεῦγος L, S τοῦ προηγούμενου κανόνα τήν ἐλάχιστη ἐνέργεια τήν ἔχει:*

α) Ἡ κατάσταση ἐλάχιστου J ἄν ἡ στοιβάδα εἶναι λιγότερο ἀπό μισογεμάτη.

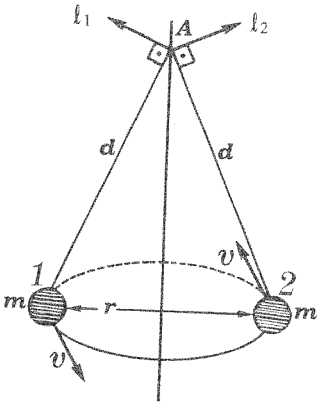
β) Ἡ κατάσταση μέγιστου J ἄν ἡ στοιβάδα εἶναι περισσότερο ἀπό μισογεμάτη.

Ἄς δοῦμε πῶς ἐφαρμόζονται αὐτοί οἱ κανόνες στήν περίπτωση τοῦ ἄνθρακα. Ἐδῶ τό πρῶτο σκέλος τοῦ πρώτου κανόνα («διαλέξτε τό μέγιστο S») μᾶς λέει ἀμέσως ὅτι ἡ θεμελιώδης κατάσταση θἄχει S = 1 τό ὁποῖο σημαίνει ὅτι τά δύο ἠλεκτρόνια θἄχουν παράλληλα σπίν καί ἄρα πρέπει νἄναι τοποθετημένα (λόγω τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli) σέ δύο διαφορετικές ὑποστοιβάδες τῆς στοιβάδας 2p (π.χ. τίς $2p_x$ καί $2p_y$). Ὅμως αὐτός ὁ τρόπος τοποθέ-

(**) Στήν ἐξεταζόμενη περίπτωση αὐτό βέβαια εἶναι ὁλοφάνερο διότι οἱ μερικές τροχιακές στροφορμές εἶναι μηδενικές, ἄρα καί ἡ ὁλική, ἐνῶ γιά τό σπίν αὐτό ἀπορρέει ἀπό τήν ἀρχή τοῦ Pauli πού ἐπιβάλλει στά ἠλεκτρόνια νά ἔχουν ἀντίθετα σπίν.

τησης ὄχι μόνο μᾶς εἶναι γνωστός ἀπό παλιά, ἀλλά ξέρομε καί τόν λόγο πού τόν ἐπιβάλλει. Ἡ κατάσταση τῶν παράλληλων σπίν ἀντιστοιχεῖ σέ συμμετρική κυματοσυνάρτηση σπίν $X(\mu_1, \mu_2)$ ἡ ὁποία, λόγω τῆς γενικευμένης ἀρχῆς τοῦ Pauli, ἀναγκάζει τήν χωρική κυματοσυνάρτηση $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ νά εἶναι ἀντισυμμετρική, ὁπότε τά ἠλεκτρόνια θά κρατοῦνται σέ ἀπόσταση ἐλαττώνοντας ἔτσι τίς ἠλεκτροστατικές τους ἀπώσεις(*). Βλέπομε λοιπόν ὅτι ἤδη τό πρῶτο σκέλος τοῦ πρώτου κανόνα ἔχει μιά ἁπλή ποιοτική ἐξήγηση. Ὀφείλεται στίς ὑπολειπόμενες ἀπώσεις τῶν ἠλεκτρονίων οἱ ὁποῖες ἐπηρεάζονται ἄμεσα ἀπό τό συμμετρικό ἤ ἀντισυμμετρικό χαρακτήρα τῆς χωρικῆς κυματοσυνάρτησης καί ἄρα ἀπό τό σχετικό προσανατολισμό τῶν σπίν.

Καί μιά καί ἦρθε ἡ κουβέντα στή θεωρητική δικαιολόγηση τῶν κανόνων τοῦ Hund ἄς ποῦμε δύο λόγια καί γιά τό δεύτερο σκέλος τοῦ πρώτου κανόνα («Διαλέξτε τό μέγιστο L πού εἶναι συμβιβαστό μέ τό ἤδη ἐπιλεγμένο μέγιστο S») γιατί κι αὐτό εἶναι ἀποτέλεσμα τῶν ὑπολειπόμενων ἠλεκτρονικῶν ἀπώσεων. Ἡ βασική διαπίστωση ἐδῶ εἶναι ὅτι γιά δεδομένα μεγέθη τῶν μερικῶν στροφορμῶν l_1 καί l_2 ἡ κατάσταση μέγιστου ὁλικοῦ L ($= l_1 + l_2$) ἀντιστοιχεῖ σέ μεγαλύτερη μέση ἀπόσταση τῶν δύο ἠλεκτρονίων καί ἄρα σέ μικρότερη ἀπομένουσα ἄπωση. Ἕνα καλό μηχανικό ἀνάλογο(†) γιά νά γίνει κατανοητή ἡ σύνδεση μεγάλου ὁλικοῦ L καί μεγάλης μέσης ἀπόστασης τῶν ἠλεκτρονίων δίδεται στό σχῆμα 21. Δύο ἴσες μάζες κρατιοῦνται σέ σταθερή ἀπόσταση d ἀπό τό σημεῖο ἀναρτήσεως A καί περιστρέφονται μέ σταθερή γραμμική ταχύτητα υ(**) διατηρώντας διαρκῶς τήν ἀντιδιαμετρική τους διάταξη. Κάτω ἀπ' αὐτές τίς συνθῆκες εἶναι φανερό ὅτι ἡ ὁλική στροφορμή $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$ θά γίνεται τόσο μεγαλύτερη ὅσο ἡ γωνία τῶν διανυσμάτων l_1 καί l_2 μικραίνει καί ἐπομένως ὅσο μεγαλώνει ἡ ἀπόσταση r τῶν δύο μαζῶν. (Προφανῶς γιά νά μικράνει ἡ γωνία l_1, l_2 θά πρέπει νά ἀνοίξουν οἱ βραχίονες ἀναρτήσεως A1 καί A2 καί ἄρα νά αὐξηθεῖ ἡ ἀπόσταση r). Ἐν πάση περιπτώσει ἡ συσχέτιση μεγάλης στροφορμῆς καί μεγάλης ἀπόστασης εἶναι κάτι πού ἀναμένεται ἐν γένει, ὁπότε ἡ ἐμφάνισή της καί στό τωρινό μας πρόβλημα δέν πρέπει νά ἀντιμετωπίζεται σάν νεωτερισμός.



Σχῆμα 21

(*) Πρόκειται στήν πραγματικότητα γιά τίς *ἀπομένουσες ἠλεκτροστατικές ἀπώσεις* ἀφοῦ τό κύριο μέρος αὐτῶν τῶν ἀπώσεων ἔχει συμπεριληφθεῖ στό ἐνεργό δυναμικό V(r) καί ἔχει ἤδη συνεισφέρει στή διαμόρφωση τῶν σταθμῶν 1s, 2s, 2p κλπ., πάνω στίς ὁποῖες τοποθετοῦμε τά ἠλεκτρόνια. Ἄς μήν ξεχνᾶμε, παραδείγματος χάρη, ὅτι ἡ ἄρση τοῦ Ὑδρογονικοῦ ἐκφυλισμοῦ (δηλ. ὁ διαχωρισμός τῶν σταθμῶν 2s καί 2p) εἶναι ἕνα ἀποτέλεσμα τῶν ἠλεκτρονικῶν ἀπώσεων πού ἔχει ἤδη ληφθεῖ ὑπ' ὄψη.

(*) G. Baym: Lectures on Quantum Mechanics: Σελ. 459.

(**) Ἔτσι ὥστε οἱ μερικές στροφορμές l_1 καί l_2 νά ἔχουν σταθερή τιμή $|l_1| = |l_2| = mυd$, ὅπως ἀπαιτεῖ τό πραγματικό κβαντικό πρόβλημα.

Διαθέτοντας τώρα καί τήν ποιοτική ἐξήγηση τοῦ πρώτου κανόνα ἄς ὁλοκληρώσομε τήν ἐφαρμογή του στό ἄτομο τοῦ ἄνθρακα, μέσω τῆς ὁποίας θά διευκρινιστεῖ καί ἕνα τελευταῖο βασικό σημεῖο στή διατύπωσή του.

Δεδομένου ὅτι οἱ διαθέσιμες τιμές τοῦ L γιά τόν ἄνθρακα εἶναι οἱ L = 0, 1, 2 τότε θἄλεγε κανείς πώς ἡ ἐπιβαλλόμενη ἀπό τόν πρῶτο κανόνα ἐκλογή εἶναι ἡ L = 2. Θά δείξομε ὅμως ἀμέσως ὅτι αὐτή ἡ ἐκλογή, σέ συνδυασμό μέ τήν S = 1 πού κάναμε ἤδη γιά τό σπίν, εἶναι ἀσυμβίβαστη μέ τήν ἀρχή τοῦ Pauli. Γι' αὐτό τό σκοπό ἄς δοῦμε πώς μποροῦν νά πραγματοποιηθοῦν οἱ καταστάσεις μέ $M_S = 1$ καί $M_L = 2$ πού ἀντιστοιχοῦν στίς μέγιστες προβολές τῶν διανυσμάτων **S** καί **L** στόν ἄξονα z. Γιά τήν τιμή $M_S = 1$ ὁ μόνος τρόπος πραγματοποίησής της εἶναι νά ἔχουν $m_s = 1/2$ καί τά δύο ἠλεκτρόνια, ἐνῶ γιά τήν $M_L = 2$ θά πρέπει ἐπίσης νά ἔχουν καί τά δύο $m_l = 1$. Αὐτό ὅμως μπορεῖ νά γίνει μόνο μέ παραβίαση τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli ἀφοῦ τά δύο ἠλεκτρόνια ἔχουν ἤδη κοινούς τούς δύο ἄλλους κβαντικούς ἀριθμούς n καί *l*. (Εἶναι n = 2 καί *l* = 1). Στό ἴδιο συμπέρασμα —δηλαδή στήν ἀδυναμία «συνύπαρξης» τῶν τιμῶν S = 1 καί L = 2 —καταλήγει κανείς καί πιό γενικά(*) ἄν θυμηθεῖ ὅτι στήν περίπτωση τῶν ἴσων συντιθέμενων στροφορμῶν ἡ κατάσταση μέγιστης ὁλικῆς στροφορμῆς εἶναι συμμετρική στήν ἐναλλαγή τῶν δύο σωματιδίων καί οἱ ὑπόλοιπες καταστάσεις ἐναλλάξ ἀντισυμμετρικές καί συμμετρικές. Ἔτσι, παραδείγματος χάρη, στό πρόβλημά μας ἡ κατάσταση μέ L = 2 θἄναι συμμετρική, ἡ L = 1 ἀντισυμμετρική καί ἡ L = 0 πάλι συμμετρική στήν ἐναλλαγή τῶν γωνιακῶν μεταβλητῶν τῶν δύο ἠλεκτρονίων. Τότε ὅμως καί ἡ πλήρης χωρική κυματοσυνάρτηση θἄχει τόν ἴδιο τύπο συμμετρίας ἀφοῦ τό ἀκτινικό μέρος τῶν κυματοσυναρτήσεων θἄχει ἀναγκαστικά τή συμμετρική μορφή $R_{2p}(r_1) \cdot R_{2p}(r_2)$. Κατόπιν ὅλων αὐτῶν εἶναι φανερό ὅτι ἡ κατάσταση μέγιστου σπίν (S = 1) μπορεῖ νά συνδυαστεῖ μόνο μέ τήν κατάσταση L = 1 ὥστε νά γίνει δυνατός ὁ σχηματισμός μιᾶς ἀντισυμμετρικῆς ὁλικῆς κυματοσυνάρτησης ὅπως ἐπιβάλλει ἡ γενικευμένη ἀρχή τοῦ Pauli.

Ὡς πρός τούς κβαντικούς ἀριθμούς L καί S τῆς θεμελιώδους κατάστασης τοῦ ἄνθρακα, τό συμπέρασμά μας λοιπόν εἶναι ὅτι θἄχουν τίς τιμές S = 1 καί L = 1 ὅπου ἡ δεύτερη μᾶς ἐπιβλήθηκε μονοσήμαντα ἀπό τήν ἀρχή τοῦ Pauli χωρίς νά χρειαστεῖ ἡ προσφυγή στόν πρῶτο κανόνα τοῦ Hund. (Αὐτό ὅμως δέν συμβαίνει σέ ἄλλα ἄτομα ὅπως θά δοῦμε σέ λίγο). Μέ L = 1 καί S = 1 θἄχομε τώρα γιά τόν κβαντικό ἀριθμό J τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς τίς τιμές

$$J = 2, 1, 0$$

ἀπό τίς ὁποῖες ὁ δεύτερος κανόνας τοῦ Hund μᾶς λέει νά διαλέξομε τήν ἐλά-

(*) Δηλαδή γιά ὅλες τίς τιμές τῶν προβολῶν M_S καί M_L.

χιστη ἀφοῦ ἡ στοιβάδα 2p(*) εἶναι λιγότερο ἀπό μισογεμάτη. Θἄναι λοιπόν J = 0 ὁπότε ὁ πλήρης χαρακτηρισμός τῆς βασικῆς κατάστασης τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακα θά δίδεται σέ φασματοσκοπικό συμβολισμό ($^{2S+1}L_J$) ἀπό τήν ἔκφραση

$$^3P_0 \qquad (\text{Ἄνθρακας})$$

μέ τήν ὁποία καί τελειώνει τό συγκεκριμένο μας παράδειγμα.

Σάν μία δεύτερη ἐφαρμογή ἄς ἐξετάσομε τώρα ἕνα ἄτομο, ὅπως τό ἄζωτο, τό ὁποῖο ἔχει τρία ἠλεκτρόνια στήν ἐξωτερική του στοιβάδα, πού ἐξακολουθεῖ βέβαια νά εἶναι ἡ 2p. Ὅπως καί προηγουμένως τό μόνο μή τετριμένο στοιχεῖο στήν ἐφαρμογή τοῦ πρώτου κανόνα εἶναι ὁ προσδιορισμός τοῦ μέγιστου L πού εἶναι συμβιβαστό μέ τό μέγιστο S τό ὁποῖο ἐδῶ ἰσοῦται, προφανῶς, μέ 3/2. (Τά σπίν καί τῶν τριῶν ἠλεκτρονίων «παράλληλα»).

Γιά νά βροῦμε τώρα τή μέγιστη τιμή τοῦ L πού συμβιβάζεται μέ τήν S = 3/2, δέν ἔχομε παρά νά θεωρήσομε τήν κατάσταση $M_S = 3/2$ πού πραγματοποιεῖται μόνο ὅταν καί τά τρία ἠλεκτρόνια ἔχουν, γιά τόν κβαντικό ἀριθμό m_s, τήν κοινή τιμή $m_s = 1/2$. Τότε ὅμως οἱ τιμές τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ m_l γιά τά τρία ἠλεκτρόνια θἄναι σίγουρα διαφορετικές καί ἑπομένως ἡ μέγιστη δυνατή τιμή τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ M_L θά πραγματοποιεῖται ὅταν στό «πρῶτο» ἠλεκτρόνιο δώσομε τή μέγιστη τιμή τοῦ m_l —δηλαδή ἐδῶ τήν $m_l = +1$— καί στά ἄλλα δύο τίς ἀμέσως μικρότερες διαδοχικά τιμές, ὅπως στό παρακάτω διάγραμμα

	1	2	3				
m_s	1/2	1/2	1/2				
m_l	+1	0	−1	⇒	$M_L = 0$	⇒	$L_{max} = 0$

Βλέπομε λοιπόν ὅτι ἡ μέγιστη ἐπιτρεπόμενη τιμή τοῦ L εἶναι ἡ L = 0 καί ἑπομένως ἡ θεμελιώδης κατάσταση τοῦ ἀτόμου τοῦ ἀζώτου θά χαρακτηρίζεται ἀπό τίς τιμές L = 0 καί S = 3/2. Τότε ὅμως ἡ ἐφαρμογή τοῦ δεύτερου κανόνα εἶναι περιττή διότι τό J παίρνει τή μοναδική τιμή J = 3/2. Σέ φασματοσκοπικό συμβολισμό θἄναι λοιπόν

$$\text{Θεμελιώδης κατάσταση Ἀζώτου: } ^4S_{3/2}$$

Σάν τελευταῖο παράδειγμα ἄς ἐξετάσομε τό ἄτομο τοῦ Ὀξυγόνου ὅπου ἡ

(*) Στά πλαίσια τῆς τωρινῆς μας συζήτησης ὁ ὅρος στοιβάδα θά ἀναφέρεται μόνο στίς καταστάσεις τοῦ ἴδιου *l* γιά ἕνα δεδομένο n, κι ὄχι σ' ὅλες τίς καταστάσεις τοῦ ἴδιου n ὅπως κατά τήν παρουσίαση τοῦ περιοδικοῦ πίνακα.

συμβολική γραφή τῆς στοιβάδας σθένους εἶναι $(2p)^4$. (Τέσσερα ἠλεκτρόνια στήν κατάσταση 2p).

Γιά τήν ἐφαρμογή τοῦ πρώτου κανόνα βάζομε καί ἐδῶ τά τέσσερα ἠλεκτρόνια σέ μία γραμμή, μέ τούς κβαντικούς ἀριθμούς m_s καί m_l κάτω ἀπ' τό καθένα, καί φροντίζομε νά μεγιστοποιηθοῦν τά ἀθροίσματα $M_S = \Sigma m_s$ καί $M_L = \Sigma m_l$ χωρίς νά παραβιαστεῖ, βέβαια, ἡ ἀρχή τοῦ Pauli. (Τό ὁποῖο σημαίνει ἐδῶ ὅτι δέν πρέπει νά ὑπάρχουν δύο ἴδιες στῆλες). Ἡ ἐφαρμογή αὐτῆς τῆς συνταγῆς φαίνεται στό ἀκόλουθο διάγραμμα

	1	2	3	4				
m_s	1/2	1/2	1/2	−1/2	⇒	$M_S = 1$	⇒	$S = 1$
m_l	1	0	−1	1	⇒	$M_L = 1$	⇒	$L = 1$

Ὅπως βλέπετε, γιά νά πετύχομε τό μέγιστο (θετικό) M_S βάλαμε ὅσο πιό πολλά ἠλεκτρόνια μπορούσαμε(*) μέ σπίν πάνω καί ὅτι περίσσεψε μέ σπίν κάτω. Ἔτσι προκύπτει ἀμέσως, ὅτι ἡ μέγιστη τιμή τοῦ ὁλικοῦ σπίν εἶναι S = 1. Στή δεύτερη γραμμή τοῦ διαγράμματος τά πράγματα εἶναι ὅπως καί προηγουμένως ὅσον ἀφορᾶ τά τρία πρῶτα ἠλεκτρόνια. Ἀφοῦ καί τά τρία ἔχουν τό ἴδιο m_s θά πρέπει νἄχουν διαφορετικά m_l ὁπότε ἡ ἀπαίτηση μέγιστου (μερικοῦ) ἀθροίσματος ὑπαγορεύει ἀναγκαστικά τήν ἐκλογή κβαντικῶν ἀριθμῶν τοῦ προηγούμενου παραδείγματος. Ὅσο γιά τό τέταρτο ἠλεκτρόνιο εἶναι φανερό ὅτι ἀφοῦ ἔχει διαφορετικό m_s ἀπό τά ἄλλα τό m_l μπορεῖ νά ξαναπάρει ὅποια τιμή θέλομε ὁπότε διαλέγομε τήν $m_l = 1$ ὥστε νά μεγιστοποιήσομε τό ὁλικό ἄθροισμα τῆς ἀντίστοιχης γραμμῆς.

Ὁ πρῶτος κανόνας δίνει λοιπόν γιά τά L καί S τίς τιμές L = 1, S = 1 ὁπότε θἄχομε γιά τό J τίς δυνατές τιμές J = 0, 1, 2 ἐκ τῶν ὁποίων πρέπει τώρα νά διαλέξομε τή μέγιστη ὅπως ἀπαιτεῖ ὁ δεύτερος κανόνας ὅταν ἡ στοιβάδα σθένους εἶναι παραπάνω ἀπό μισογεμάτη. Θἄναι ἑπομένως J = 2 ὁπότε ὁ τελικός μας χαρακτηρισμός γιά τή θεμελιώδη κατάσταση τοῦ Ὀξυγόνου θἄχει τή φασματοσκοπική γραφή

$$^3P_2 : \text{(Ὀξυγόνο)}$$

Ὁ παρατηρητικός ἀναγνώστης θά πρόσεξε ἐνδεχομένως ὅτι τό ἀποτέλεσμα πού βρήκαμε ταυτίζεται μέ ἐκεῖνο τοῦ ἄνθρακα, ὅσον ἀφορᾶ τούς κβαντικούς ἀριθμούς L καί S πού ἀπορρέουν ἀπό τόν πρῶτο κανόνα. Καί ἡ ταύτιση δέν εἶναι τυχαία. Δεδομένου ὅτι μιά γεμάτη στοιβάδα ἔχει L = S = 0 τότε

(*) Δηλαδή, ἐδῶ τρία ἀφοῦ ὁ ἀπομένων κβαντικός ἀριθμός m_l μόνο τρεῖς διαφορετικές τιμές μπορεῖ νά πάρει.

οἱ κβαντικοί ἀριθμοί L καί S γιά μιά στοιβάδα παραπάνω ἀπό μισογεμάτη θἄναι οἱ ἴδιοι μέ ἐκείνους τοῦ συστήματος τῶν ἠλεκτρονίων πού χρειάζεται γιά νά τή γεμίσουν. Μέ ἄλλα λόγια γιά στοιβάδες περισσότερο ἀπό μισογεμάτες οἱ κβαντικοί ἀριθμοί L καί S καθορίζονται, ἰσοδύναμα, ἀπό τόν ἀριθμό τῶν «ἐλλειπόντων» ἠλεκτρονίων ἤ τόν ἀριθμό τῶν «ὀπῶν» ἄν προτιμᾶτε τήν ἀνάλογη ὁρολογία τῆς Φυσικῆς τοῦ Στερεοῦ. Ἔτσι λοιπόν τό ἄζωτο πού *χρειάζεται δύο ἠλεκτρόνια* γιά νά συμπληρώσει τή στοιβάδα σθένους του, θἄχει τά ἴδια L καί S μέ τόν ἄνθρακα πού *ἔχει δύο ἠλεκτρόνια* σ' αὐτή τή στοιβάδα. Τό γενικότερο συμπέρασμα εἶναι ὅτι γιά ἄτομα μέ περισσότερο ἀπό μισογεμάτες στοιβάδες σθένους, οἱ κβαντικοί ἀριθμοί L καί S τοῦ πρώτου κανόνα δέν χρειάζεται νά ξαναυπολογιστοῦν ἀφοῦ εἶναι οἱ ἴδιοι μέ ἐκείνους τῶν «κατοπτρικῶν» ἀτόμων μέ λιγότερο ἀπό μισογεμάτη στοιβάδα. Τά «κατοπτρικά ἄτομα» διαφέρουν ὅμως ὡς πρός τόν κβαντικό ἀριθμό J διότι ὁ δεύτερος κανόνας διαφοροποιεῖ τίς δύο περιπτώσεις.

Ἄς δοῦμε τώρα πῶς μπορεῖ νά ἐξηγηθεῖ ποιοτικά ὁ δεύτερος κανόνας, ἀφήνοντας γιά τό ἑπόμενο ἐδάφιο ἕνα ποσοτικό χειρισμό τοῦ ἴδιου θέματος. Ὅπως ἴσως θἄχει διαισθανθεῖ ὁ ἀναγνώστης, ὁ δεύτερος κανόνας τοῦ Hund εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς δεύτερης βασικῆς διόρθωσης στήν προσέγγιση τοῦ κεντρικοῦ πεδίου, δηλαδή τῆς μαγνητικῆς ἀλληλεπίδρασης σπίν καί τροχιακῆς κίνησης τοῦ κάθε ἀτομικοῦ ἠλεκτρονίου. Αὐτό εἶναι ἀμέσως φανερό στήν περίπτωση ἑνός ἀτόμου μέ μόνο ἕνα ἠλεκτρόνιο στήν ἐξωτερική του στοιβάδα. Ἡ σύζευξη σπίν-τροχιᾶς θἄχει τότε τό μοναδικό ὅρο

$$V = \xi(r)\boldsymbol{l} \cdot \mathbf{s} \qquad \left(\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)$$

ὁ ὁποῖος, λόγω τῆς θετικότητας τοῦ ξ, παίρνει τήν ἐλάχιστη του τιμή ὅταν ὁ κβαντικός ἀριθμός j (=|*l*−s|,... |*l* + s|) γίνει ἐλάχιστος, ὁπότε τά διανύσματα ***l*** καί **s** θἄναι ὅσο γίνεται πιό «ἀντιπαράλληλα» καί ἄρα θἄχουν τό ἀρνητικότερο δυνατό ἐσωτερικό γινόμενο. Σ' αὐτή τήν περίπτωση λοιπόν εἶναι φανερό ὅτι ἡ κατάσταση ἐλάχιστης ἐνέργειας τοῦ ἀτόμου θἄναι ἐκείνη μέ τό ἐλάχιστο j ὅπως προβλέπει ὁ δεύτερος κανόνας τοῦ Hund. Ἕνα τέτοιο ἄτομο εἶναι π.χ. τό Βόριον ὅπου ἡ στοιβάδα σθένους 2p ἔχει μόλις ἕνα ἠλεκτρόνιο καί ἄρα θἄναι L = *l* = 1, S = s = 1/2 ἐνῶ ἀπό τίς δύο δυνατές τιμές τοῦ J (J = j = 3/2 ἤ 1/2) ὁ δεύτερος κανόνας —τοῦ ὁποίου ἡ φυσική ἐξήγηση εἶναι τώρα γνωστή— ἐπιλέγει τή μικρότερη. Θἄχομε λοιπόν J = 1/2 καί ἡ θεμελιώδης κατάσταση τοῦ Βορίου θά γράφεται σάν

$$^2P_{1/2} \qquad \text{(Βόριον)}$$

Τό ἑπόμενο βῆμα εἶναι νά ἐξετάσομε τό «κατοπτρικό» ἄτομο τοῦ Βορίου, πού ἀντί γιά *ἕνα ἠλεκτρόνιο* ἔχει *μία ὀπή* στήν ἐξωτερική του στοιβάδα, ὥστε νά δοῦμε γιά ποιό λόγο ὁ κανόνας τοῦ Hund μᾶς ἐπιβάλλει τώρα τήν ἀντί-

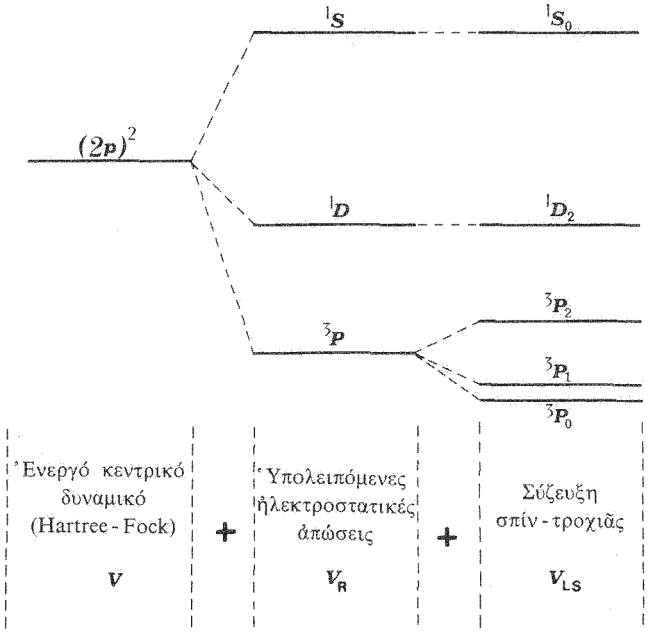
θετη ἐκλογή γιά τό J. (Τό μέγιστο ἀντί τοῦ ἐλάχιστου). Τό σχετικό ἄτομο εἶναι βέβαια τό Φθόριο τοῦ ὁποίου ἡ στοιβάδα σθένους ἔχει τήν ἠλεκτρονική διάταξη $(2p)^5$ καί ἐπομένως χρειάζεται ἕνα ἀκόμη ἠλεκτρόνιο γιά νά συμπληρωθεῖ. Ἡ βασική παρατήρηση τώρα ἐδῶ εἶναι ὅτι γιά συμπληρωμένες στοιβάδες ἡ ὁλική ἐνέργεια τῶν συζεύξεων σπίν-τροχιᾶς θἄναι μηδέν διότι πραγματοποιοῦνται ὅλοι οἱ σχετικοί προσανατολισμοί τῶν διανυσμάτων $\boldsymbol{l}_i$ καί $\mathbf{s}_i$ ὁπότε τό ἄθροισμα τῶν ὅρων(*) $\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$ πάνω σ' ὅλα τά ἠλεκτρόνια τῆς στοιβάδας θἄναι μηδέν. (Ἐπειδή οἱ κυματοσυναρτήσεις ὅλων τῶν ἠλεκτρονίων ἔχουν τήν ἴδια ἀκτινική ἐξάρτηση, οἱ συντελεστές $\xi(r_i)$ θά δώσουν ἕνα κοινό παράγοντα, $\langle\xi\rangle = \int_0^\infty R_{2p}^2(r)\xi(r)r^2dr$, πού θά βγεῖ ἔξω ἀπό τό ἄθροισμα).

Ἑπομένως γιά τό ἄτομο τοῦ Φθορίου τοῦ ὁποίου ἡ ἐξωτερική στοιβάδα ἔχει μία κενή θέση (≡ὀπή) ἡ ὁλική ἐνέργεια τῶν συζεύξεων σπίν-τροχιᾶς τῶν πέντε ἠλεκτρονίων του θά εἶναι ἴση καί ἀντίθετη μέ τήν ἀντίστοιχη ἐνέργεια τοῦ ἠλεκτρονίου πού χρειάζεται γιά νά γεμίσει ἡ στοιβάδα. Εἶναι δηλαδή ἡ ἴδια μέ τήν ἐνέργεια σπίν-τροχιᾶς τῆς μιᾶς ὀπῆς ἡ ὁποία, λόγω τοῦ θετικοῦ φορτίου τῆς ὀπῆς, φέρει αὐτομάτως ἀρνητικό πρόσημο. Στήν περίπτωση τοῦ Φθορίου λοιπόν τό j πρέπει νά πάρει τή μέγιστή του τιμή ὥστε τά διανύσματα $\boldsymbol{l}$ καί $\mathbf{s}$ τῆς ὀπῆς (πού χαρακτηρίζουν καί ὁλόκληρη τή στοιβάδα) νά εἶναι ὅσο γίνεται πιό παράλληλα. Καί ἐντελῶς ἀνάλογα γιά ἄτομα μέ περισσότερες ἀπό μία ὀπές στήν ἐξωτερική τους στοιβάδα. Μέ ἄλλα λόγια ἰσχύει πάντα ὁ κανόνας ὅτι, γιά περισσότερο ἀπό μισογεμάτες στοιβάδες ἡ δυναμική τους καθορίζεται ἰσοδύναμα ἀπό τή δυναμική τῶν ὀπῶν μέ τήν αὐτονόητη ἀλλαγή προσήμου στούς ὅρους πού ἐξαρτῶνται ἀπό τό φορτίο.

Μελέτη τῶν διεγερμένων ἀτομικῶν καταστάσεων: Διατάξεις, ὅροι, πλειάδες.

Ἂς ποῦμε τώρα μερικά πράγματα καί γιά τίς διεγερμένες ἀτομικές καταστάσεις, ἀρχίζοντας ἀπ' ἐκεῖνες πού βρίσκονται πιό κοντά στή θεμελιώδη, καί οἱ ὁποῖες προκύπτουν ἀπό τήν ἴδια μέ αὐτήν ἠλεκτρονική διάταξη ἀλλά μέ διαφορετική ἐκλογή κβαντικῶν ἀριθμῶν L, S καί J. Γιά τό ἄτομο τοῦ ἄνθρακα, παραδείγματος χάρη, τό σχετικό ἐνεργειακό διάγραμμα (χωρίς κανένα σεβασμό πρός τίς πραγματικές ἀναλογίες) φαίνεται στό σχῆμα 22.

(*) Στήν πραγματικότητα αὐτό πού θά ἀθροιστεῖ θἄναι οἱ μέσες τιμές αὐτῶν τῶν ὅρων ὡς πρός τίς ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ ἀδιατάρακτου συστήματος τό ὁποῖο συμπεριλαμβάνει (σέ πρώτη διαταρακτική προσέγγιση) καί τίς συνέπειες τῶν ὑπολειπόμενων ἀπώσεων.



Σχῆμα 22

Ὅπως βλέπετε τά ἐνεργειακά ἐπίπεδα παρουσιάζονται σέ μιά πορεία (ἀπό ἀριστερά πρός τά δεξιά) βαθμιαίας ἄρσης τοῦ ἐκφυλισμοῦ τους ὑπό τήν ἐπίδραση τῶν διαδοχικά προστιθέμενων διαταραχῶν. Στήν πρώτη στήλη ἀριστερά δείχνεται ἡ ἀρχική στάθμη τοῦ ἐνεργοῦ δυναμικοῦ ἐποικισμένη μέ δύο ἠλεκτρόνια. Ἀμέσως μετά ἀκολουθεῖ ἡ προσθήκη τῆς πρώτης σημαντικῆς διόρθωσης —δηλαδή τῶν ὑπολειπόμενων ἀπώσεων— ἡ ὁποία προκαλεῖ διαχωρισμό τῶν καταστάσεων πού διαφέρουν ὡς πρός τίς τιμές τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν L καί S. Ἡ διαδοχή τῶν σταθμῶν σ' αὐτή τή στήλη διέπεται ἀπό τόν πρῶτο κανόνα τοῦ Hund. Στή συγκεκριμένη περίπτωση ἔχομε L = (0, 1, 2) = (S, P, D) καί S = (1, 0) ἀλλά, λόγω τῆς γενικευμένης ἀρχῆς τοῦ Pauli, μόνο οἱ συνδυασμοί

$$(L,\ S) = (0,\ 0),\ (1,\ 1),\ (2,\ 0)$$

εἶναι πραγματοποιήσιμοι. (Ἀνατρέξτε στή σχετική συζήτηση πού κάναμε νωρίτερα). Σέ φασματοσκοπικό συμβολισμό (^{2S+1}L) οἱ διαθέσιμες καταστάσεις, κατά σειρά αὔξουσας ἐνέργειας, εἶναι λοιπόν οἱ

$$^3P,\qquad ^1D,\qquad ^1S$$

Όπως βλέπετε, πρώτη εἶναι ἡ ^3P πού ἔχει τό μέγιστο σπίν (S = 1) καί ἀκολουθοῦν οἱ ^1D καί ^1S πού ἔχουν καί οἱ δυό S = 0, ὁπότε προηγεῖται ἐκείνη —ἡ ^1D— μέ τή μεγαλύτερη τιμή τοῦ L. Οἱ ἐνεργειακές διαφορές ἀνάμεσα σ' αὐτές τίς καταστάσεις πέφτουν συνήθως στήν περιοχή ἀπό 0,1eV ἕως 1eV.

Τό ἑπόμενο βῆμα εἶναι, βέβαια, ἡ προσθήκη τῆς σύζευξης σπίν-τροχιᾶς ἡ ὁποία θά διαχωρίσει περαιτέρω τίς στάθμες τῆς δεύτερης στήλης(*) ἀνάλογα μέ τή γωνία ὑπό τήν ὁποία θά συντεθοῦν τά διανύσματα L, S τῆς κάθε μιᾶς, καί ἑπομένως ἀνάλογα μέ τήν τιμή τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ J τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς. Στήν περίπτωσή μας, οἱ δύο πάνω στάθμες τῆς μεσαίας στήλης δέν ὑφίστανται κανένα διαχωρισμό διότι ἔχουν S = 0 καί ἔτσι τό J θά πάρει ἀναγκαστικά τή μοναδική τιμή J = L. «Λεπτή ὑφή» θά προκύψει μόνο ἀπό τήν στάθμη ^3P (L = 1, S = 1) ὅπου τό J μπορεῖ νά πάρει μιά ἀπό τίς τρεῖς τιμές J = 0, 1, 2 ἐκ τῶν ὁποίων τή χαμηλότερη ἐνέργεια —σύμφωνα μέ τό δεύτερο κανόνα τοῦ Hund— θά τήν ἔχει ἡ κατάσταση μέ τό μικρότερο J (J = 0) καί θά ἀκολουθήσουν, κατά σειρά αὔξουσας στροφορμῆς, οἱ ἄλλες δύο. Γιά ἄτομα μέ σχετικά μικρό Z οἱ ἐνεργειακές διαφορές ἀνάμεσα στίς στάθμες αὐτῆς τῆς «λεπτῆς ὑφῆς» εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 10^{-3}eV.

Σημειῶστε τώρα ὅτι μετά τήν προσθήκη τῆς σύζευξης σπίν-τροχιᾶς ὁ μόνος ἐκφυλισμός πού παραμένει εἶναι ὁ *ἐκφυλισμός προσανατολισμοῦ*, πού ἀντιστοιχεῖ στίς δυνατές κατευθύνσεις στό χῶρο τοῦ διανύσματος τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς. Αὐτός ὁ ἐκφυλισμός δέν εἶναι, βεβαίως, δυνατόν νά ἀρθεῖ μέ τήν προσθήκη ἄλλων ἐσωτερικῶν δυνάμεων, διότι ὀφείλεται στήν ἰσοτροπία τοῦ περιβάλλοντος τό ἄτομο χώρου καί ἡ ὁποία μπορεῖ νά «σπάσει» μόνο μέ τήν ἐπιβολή ἑνός ἐξωτερικοῦ πεδίου. Τέτοιο πεδίο εἶναι, βεβαίως, τό μαγνητικό τό ὁποῖο αἴρει πλήρως τόν ἀπομένοντα περιστροφικό ἐκφυλισμό καί ἀπό κάθε κατάσταση δεδομένου J δημιουργεῖ 2J + 1 νέες καταστάσεις τῶν ὁποίων οἱ ἐνεργειακές μετατοπίσεις ὡς πρός τήν ἀρχική μποροῦν νά ὑπολογιστοῦν μόνο μέ γνώση τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν L, S καί J(†). (Θυμεῖθεῖτε ὅτι ὁ παράγοντας Lande ἐξαρτᾶται μόνο ἀπ' αὐτούς τούς κβαντικούς ἀριθμούς). Στό διάγραμμα μπορεῖ λοιπόν νά προστεθεῖ καί μιά τελευταία στήλη πού θά δείχνει τά ἐπίπεδα Zeeman τοῦ ἀτόμου τά ὁποῖα εἶναι ἀκόμα πιό πυκνά ἀπ' ἐκεῖνα τῆς λεπτῆς ὑφῆς ἀφοῦ οἱ ἐνεργειακές τους διαφορές, γιά ὄχι πολύ ἰσχυρά πεδία, εἶναι τῆς τάξης τοῦ 10^{-4}eV.

Ἕνας ἁπλός ἔλεγχος τῶν προηγούμενων ἀποτελεσμάτων μας συνίστα-

(*) Οἱ ὁποῖες, ἐπαναλαμβάνομε, χαρακτηρίζονται ἀπό δεδομένες τιμές τοῦ ζεύγους τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν L, S.

(†) Αὐτό πού θέλομε νά ὑπογραμμίσομε μ' αὐτή τήν παρατήρηση εἶναι ὅτι ἡ θέση τῶν ἐπιπέδων Zeeman μπορεῖ νά προβλεφθεῖ ξέροντας μόνο τήν ἐμπειρική τιμή τῆς ἐνέργειας τῆς ἀρχικῆς στάθμης. (Ὑπό τόν ὅρο, βεβαίως, ὅτι οἱ κβαντικοί της ἀριθμοί L, S καί J εἶναι γνωστοί).

ται στήν καταμέτρηση τῶν καταστάσεων κάθε στήλης ἡ ὁποία πρέπει, βεβαίως, νά δίνει τόν ἴδιο ἀριθμό. Ἄς ἀρχίσομε μέ τήν τελευταία στήλη ὅπου ἔχομε καταστάσεις καθορισμένου J καί ἄρα μέ ἐκφυλισμό 2J + 1 ἡ καθεμιά. Στή συγκεκριμένη περίπτωση ὅπου τό J παίρνει διαδοχικά τίς τιμές J = 0, 1, 2, 2, 0 τό σύνολο τῶν καταστάσεων θἄναι

$$(2\cdot 0+1)+(2\cdot 1+1)+2(2\cdot 2+1)+(2\cdot 0+1)=1+3+10+1=15$$

Στή δεύτερη στήλη ἔχομε καταστάσεις μέ καθορισμένα τά L καί S ἀλλά ὄχι τό J. Ἐδῶ λοιπόν ἡ τάξη τοῦ ἐκφυλισμοῦ εἶναι (2L + 1) (2S + 1) ἀφοῦ καθένας ἀπό τούς δυνατούς προσανατολισμούς τοῦ L μπορεῖ νά συνδυαστεῖ μέ ὅλους τούς δυνατούς προσανατολισμούς τοῦ διανύσματος S. Τό πλῆθος τῶν καταστάσεων τῆς δεύτερης στήλης θά ἰσοῦται ἐπομένως μέ

$$(2\cdot 1+1)(2\cdot 1+1)+(2\cdot 2+1)(2\cdot 0+1)+(2\cdot 0+1)(2\cdot 0+1)=9+5+1=15$$

δηλαδή εἶναι τό ἴδιο μέ τό προηγούμενο, ὅπως θἄπρεπε.

Ἐξ ἴσου εὔκολη —ἀλλά διαφορετικῆς «ὑφῆς»— εἶναι καί ἡ καταμέτρηση τῶν καταστάσεων στήν πρώτη στήλη. Ἡ βασική ἰδέα ἐδῶ εἶναι ὅτι ἔχομε 6 διαθέσιμες μονοσωματιδιακές καταστάσεις —ὅσα εἶναι τά δυνατά ζεύγη τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν m_l καί m_s— καί σ' αὐτές θά πρέπει νά τοποθετηθοῦν δύο ἠλεκτρόνια χωρίς δυνατότητα διπλῆς κατάληψης. (Ἀρχή τοῦ Pauli). Ὁ ἀριθμός τῶν καταστάσεων θά ἰσοῦται λοιπόν μέ τό πλῆθος τῶν δυνατῶν ζευγῶν πού μποροῦν νά ἐπιλεγοῦν ἀπό ἕνα σύνολο ἕξη ἀντικειμένων. Θἄναι δηλαδή

$$\binom{6}{2}=\frac{6!}{2!4!}=15$$

πάλι σέ συμφωνία μέ τίς προηγούμενες καταμετρήσεις. Ὁ τελευταῖος ὑπολογισμός θά μποροῦσε, φυσικά, νά εἶχε γίνει κι ἀπό τήν ἀρχή ὁπότε θά ξέραμε ὅτι ἡ θεμελιώδης ἠλεκτρονική διάταξη τοῦ ἄνθρακα παρουσιάζει *δεκαπενταπλό ἐκφυλισμό*, ὁ ὁποῖος αἴρεται σταδιακά μέ τήν προσθήκη τῶν ὑπολειπόμενων ἀπώσεων καί τῆς σύζευξης σπίν-τροχιᾶς.

Ἀπό τό ἐνεργειακό διάγραμμα 22 εἶναι τώρα εὔκολο νά ἀντιληφθεῖ κανείς γιατί τό ἄτομο τοῦ ἄνθρακα εἶναι παραμαγνητικό καί ὄχι διαμαγνητικό, ὅπως θά μποροῦσε νά εἶναι ἀφοῦ ἡ θεμελιώδης του κατάσταση ἔχει J = 0 καί ἄρα $\langle\mu\rangle = 0$. Ἡ παραμαγνητικότητα ὀφείλεται στήν ὕπαρξη καταστάσεων —ὅπως οἱ $^3P_1$ καί $^3P_2$— πού βρίσκονται πολύ κοντά στή θεμελιώδη καί τῶν ὁποίων ἡ ἀρνητική συνεισφορά στήν ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου, μέσω τῆς δεύτερης διαταρακτικῆς προσέγγισης, εἶναι συντριπτικά μεγαλύτερη ἀπό τήν ἀντίστοιχη θετική συνεισφορά τοῦ διαμαγνητικοῦ ὅρου

Ξαναγυρνώντας στήν ἀνάλυση τῶν διεγερμένων ἀτομικῶν καταστάσεων ἄς σημειώσομε τώρα ὅτι ἡ προηγούμενη διαδικασία ἰσχύει γιά ὅλους τούς τρόπους τοποθέτησης τῶν ἠλεκτρονίων πάνω στίς διαθέσιμες στάθμες τοῦ ἐνεργοῦ κεντρικοῦ δυναμικοῦ. Στήν περίπτωσή μας, παραδείγματος χάρη, μποροῦμε νά βάλομε τό ἕνα ἀπό τά δύο ἠλεκτρόνια σέ μιά ἀπό τίς δύο ἑπόμενες καταστάσεις 3s ἤ 3p ὁπότε θἄχομε μιά ἠλεκτρονική διάταξη τοῦ τύπου

$$(2p)\ (3s) \qquad \text{ἤ} \qquad (2p)\ (3p)$$

κάθε μία ἀπό τίς ὁποῖες εἶναι πολλαπλά ἐκφυλισμένη καί διαχωρίζεται σέ ὑποστάθμες, πρῶτα μέ καθορισμένα L, S καί μετά μέ καθορισμένο J. Ὁ πρῶτος διαχωρισμός ὀφείλεται στίς ὑπολειπόμενες ἀπώσεις καί οἱ στάθμες πού προκύπτουν ἀπ᾽ αὐτόν εἶναι γνωστές σάν *φασματικοί ὅροι* ἤ ἁπλῶς *ὅροι*. (Spectral terms καί terms ἀντίστοιχα). Ὁ δεύτερος διαχωρισμός εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς πολύ ἀσθενέστερης(*) σύζευξης σπίν-τροχιᾶς καί οἱ πυκνές δεσμίδες σταθμῶν πού δημιουργοῦνται μ᾽ αὐτό τόν τρόπο ἀποκαλοῦνται, συνήθως, *πλειάδες*. (Multiplets). Οἱ ἀτομικές καταστάσεις κατασκευάζονται λοιπόν σύμφωνα μέ τό σχῆμα

Διάταξη → Ὅροι → Πλειάδες
(Configuration → Terms → Multiplets)

τό ὁποῖο ἀντιστοιχεῖ, βεβαίως, στίς τρεῖς διαδοχικές στῆλες τοῦ σχήματος 22. Δεδομένου ὅτι οἱ ἐνεργειακές διαφορές μεταξύ διαφορετικῶν διατάξεων εἶναι, συνήθως, πολύ μεγαλύτερες τοῦ ἠλεκτρονιοβόλτ, ἐνῶ οἱ ἐνεργειακές διαφορές μεταξύ τῶν ἐπιπέδων πού προκύπτουν ἀπό κάθε διάταξη εἶναι συνήθως πολύ μικρότερη, δέν θά ὑπάρχει ἐπικάλυψη μεταξύ τῶν ὅρων (καί πλειάδων) δύο διαφορετικῶν διατάξεων. Τό ἀτομικό φάσμα θἄχει δηλαδή μιά δεσμιδωτή μορφή ὅπου οἱ «μέσες θέσεις» τῶν διαφόρων δεσμίδων θά καθορίζονται ἀπό τίς ἠλεκτρονικές διατάξεις πού τίς παράγουν. Κάθε τέτοια δεσμίδα διαθέτει βεβαίως κι αὐτή τή λεπτή ὑφή της, ἀφοῦ ἀπό κάθε ὅρο προκύπτει μιά πλειάδα μέ ἕνα ΔΕ μεταξύ τῶν σταθμῶν της γύρω στά 10^{-3}eV. Μιά πρακτική συνέπεια αὐτοῦ τοῦ γεγονότος εἶναι ὅτι ἀνάλογα μέ τήν ἔνταση μιᾶς ἐξωτερικῆς διαταραχῆς μποροῦμε νά περιοριστοῦμε εἴτε στόν ὑπόχωρο τῶν καταστάσεων μιᾶς πλειάδας ἤ σέ ὁλόκληρη τήν δεσμίδα τῶν ὅρων μιᾶς συγκεκριμένης διάταξης. Διαταραχές πού θά μᾶς ἀναγκάσουν νά ἀναμείξομε καταστάσεις ἀπό διαφορετικές διατάξεις μόνο σέ σπάνιες περιπτώσεις μποροῦν νά πραγματοποιηθοῦν.

Ἕνα χαρακτηριστικό παράδειγμα διεγερμένης διάταξης εἶναι ἡ $(2p)^1$

(*) μιλᾶμε πάντα γιά ἄτομα μέ σχετικά μικρό Z.

$(3p)^1 \equiv (2p)\,(3p)$ πού ἀναφέραμε προηγουμένως. Ὅπως καί στήν περίπτωση τῆς θεμελιώδους διάταξης $(2p)^2$ ἔτσι καί δῶ οἱ δυνατές τιμές τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν L καί S θἄναι

$$L = (0,\ 1,\ 2) = (S,\ P,\ D), \qquad S = (0,\ 1)$$

Ὑπάρχει ὅμως μιά βασική διαφορά ἀνάμεσα στίς δύο διατάξεις. Στήν μία (τήν $(2p)^2$) τά δύο ἠλεκτρόνια εἶναι, ὅπως λέμε, ἰσοδύναμα —ἀνήκουν δηλαδή στήν ἴδια στάθμη— ἐνῶ στήν ἄλλη (τήν (2p) (3p)) ὄχι. Σάν ἀποτέλεσμα αὐτοῦ τοῦ γεγονότος ὁ περιορισμός πού ὑπῆρχε πρίν ὡς πρός τά πραγματοποιήσιμα ζεύγη (L, S) δέν ὑπάρχει πιά. Ἐδῶ οἱ ἀκτινικές συναρτήσεις R_{2p} καί R_{3p} τῶν δύο ἠλεκτρονίων εἶναι διαφορετικές ὁπότε ἀπ' αὐτές μπορεῖ νά κατασκευαστεῖ εἴτε συμμετρικός εἴτε ἀντισυμμετρικός συνδυασμός. Ἔτσι ὅποια κι ἄν εἶναι ἡ τιμή τοῦ L, καί ἄρα ἡ συμμετρία τοῦ γωνιακοῦ μέρους, μποροῦμε πάντα νά κατασκευάσομε χωρικές κυματοσυναρτήσεις μέ τόν ἕνα ἤ τόν ἄλλο τύπο συμμετρίας, πού μποροῦν μέ τή σειρά τους νά συνδυαστοῦν μέ συμμετρική ἤ ἀντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση σπίν (S = 1 ἤ 0 ἀντίστοιχα) ὥστε νά ἱκανοποιηθεῖ ἡ γενικευμένη ἀρχή τοῦ Pauli.

Στήν περίπτωσή μας λοιπόν οἱ ὅροι πού θά ἐμφανιστοῦν θά ἀντιστοιχοῦν σ' ὅλα τά δυνατά ζεύγη (L, S). Σέ φασματοσκοπικό συμβολισμό οἱ σχετικές καταστάσεις θἄναι

$$^1S,\ ^3S,\ ^1P,\ ^3P,\ ^1D,\ ^3D \tag{1}$$

καί κάθε μιά ἀπ' αὐτές θά «γεννήσει» βεβαίως καί μιά πλειάδα καταστάσεων καθορισμένου J ($J = |L-S|, \ldots, |L+S|$). Ποιά εἶναι ὅμως ἡ σχετική σειρά τῶν ὅρων (1); Μά, προφανῶς, αὐτή πού προβλέπουν οἱ κανόνες τοῦ Hund. Δηλαδή ἡ

$$^3D,\ ^3P,\ ^3S,\ ^1D,\ ^1P,\ ^1S \tag{2}$$

ὅπου προηγοῦνται οἱ στάθμες μέ S = 1 καί ἀκολουθοῦν ἐκεῖνες μέ S = 0, ἐνῶ στό ἐσωτερικό κάθε ὁμάδος τηρεῖται σειρά φθίνοντος L. Ἔ, λοιπόν, ὄχι. Ἡ ἐφαρμογή τῶν κανόνων τοῦ Hund σέ διεγερμένες ἠλεκτρονικές διατάξεις —ὅπως αὐτή πού συζητᾶμε— δέν ὁδηγεῖ, κατά κανόνα, σέ σωστά ἀποτελέσματα. Ἕνα σχετικό παράδειγμα πού μοῦ εἶναι γνωστό ἀφορᾶ τήν διάταξη (3p) (4p) τοῦ πυριτίου πού εἶναι τό ἀκριβές ἀνάλογο τῆς (2p) (3p) τοῦ ἄνθρακα. (Ὡς γνωστόν τά C καί Si εἶναι χημικῶς ὁμόλογα στοιχεῖα μέ ἐξωτερικές στοιβάδες τίς $(2p)^2$ καί $(3p)^2$ ἀντίστοιχα). Στό πυρίτιο λοιπόν ἡ σειρά τῶν ὅρων τῆς διεγερμένης διάταξης (3p) (4p) δέν εἶναι ἡ (2) ἀλλά ἡ

$$^1P,\ ^3D,\ ^3P,\ ^3S,\ ^1D,\ ^1S \tag{3}$$

πού, προφανῶς, δέν ἔχει καμμιά σχέση μέ τούς κανόνες τοῦ Hund. Τό δίδαγμα εἶναι λοιπόν τό ἑξῆς: *Οἱ κανόνες τοῦ Hund ἰσχύουν μόνο γιά τίς στάθμες πού προκύπτουν ἀπό τή θεμελιώδη ἠλεκτρονική διάταξη τοῦ ἀτόμου.*

Οἱ λόγοι αὐτῆς τῆς ἀστοχίας εἶναι δυστυχῶς πολύ μπελαλίδικοι γιά νά συζητηθοῦν σέ μιά εἰσαγωγική παρουσίαση ὅπως αὐτή ἐδῶ. Ἄς ἀφήσομε λοιπόν τόν ἀναγνώστη μέ τήν ἀπορία τοῦ γιατί ἀποτυγχάνουν στίς διεγερμένες διατάξεις τά τόσο εὔλογα ποιοτικά ἐπιχειρήματα πού ἐπικαλεστήκαμε νωρίτερα γιά τούς κανόνες τοῦ Hund, καί ἄς προχωρήσομε στό τελευταῖο μας θέμα.

Διατηρήσιμα μεγέθη, διανυσματικό μοντέλο καί «κανόνας τοῦ Lande». Σύζευξη LS καί σύζευξη jj.

Ἀρχίζομε μέ τήν κάλυψη ἑνός σημαντικοῦ κενοῦ τῆς μέχρι τώρα μελέτης μας. Θά ἀναζητήσομε τίς *διατηρήσιμες ποσότητες* τοῦ ἀτόμου καί τούς ἀντίστοιχους *καλούς κβαντικούς ἀριθμούς*. Στά πλαίσια τῆς προσέγγισης τοῦ ἐνεργοῦ κεντρικοῦ πεδίου κατ' ἀρχάς, διατηρήσιμες ποσότητες εἶναι τά διανύσματα τροχιακῆς στροφορμῆς καί σπίν τοῦ κάθε ἠλεκτρονίου χωριστά, ἀφοῦ πρόκειται γιά τελείως ἀνεξάρτητα σωματίδια. Μέ τήν προσθήκη ὅμως τῶν ὑπολειπόμενων ἀπώσεων αὐτή ἡ ἀνεξαρτησία δέν ἰσχύει πιά μέ ἀποτέλεσμα ὅτι οἱ μερικές στροφορμές l_1, ...l_N παύουν νά εἶναι χωριστά διατηρήσιμες καί διατηρεῖται μόνο τό ἄθροισμά τους, δηλαδή ἡ ὁλική τροχιακή στροφορμή

$$\mathbf{L} = l_1 + \ldots + l_N$$

Γιά τό σπίν χρειάζεται μεγαλύτερη προσοχή διότι στήν προσέγγιση πού συζητᾶμε (ὅπου δέν ἔχει συμπεριληφθεῖ ἀκόμα ἡ σύζευξη σπίν-τροχιᾶς) ἡ Χαμιλτονιανή τοῦ ἀτόμου δέν περιέχει καθόλου τά σπίν s_1... s_N τῶν ἠλεκτρονίων καί ἄρα μετατίθεται μέ καθένα ἀπ' αὐτά. Ἔτσι θἄλεγε κανείς ὅτι ὅλα τά μερικά σπίν εἶναι διατηρήσιμες ποσότητες καί ἄρα ὅλες οἱ προβολές τους m_{s_1}... m_{s_N} καλοί κβαντικοί ἀριθμοί. Στήν πραγματικότητα αὐτό δέν εἶναι σωστό λόγω τῆς γενικευμένης ἀρχῆς τοῦ Pauli ἡ ὁποία μᾶς ὑποχρεώνει νά ἐπιλέξομε μόνο ἐκεῖνες τίς ἀτομικές καταστάσεις ὅπου τό ὁλικό σπίν τοῦ ἀτόμου ἔχει καθορισμένη τιμή. Σάν ἀποτέλεσμα αὐτῆς τῆς ἐπιλογῆς μόνο οἱ κβαντικοί ἀριθμοί S καί M_S τοῦ *ὁλικοῦ σπίν* μποροῦν νά θεωρηθοῦν καλοί ἀφοῦ μόνο αὐτοί μποροῦν νά χαρακτηρίσουν τίς ἀτομικές καταστάσεις. Αὐτό σέ συνδυασμό μέ τή διατήρηση τῆς ὁλικῆς τροχιακῆς στροφορμῆς L ὁδηγεῖ τελικά στούς τέσσερις καλούς κβαντικούς ἀριθμούς

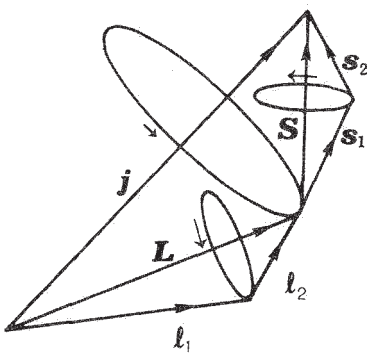
$$LSM_LM_S$$

οἱ ὁποῖοι χαρακτηρίζουν τίς ἀτομικές καταστάσεις ἀπουσία τῆς σύζευξης

σπίν-τροχιᾶς. Ὅταν ὅμως συμπεριληφθεῖ κι αὐτή ἡ ἀλληλεπίδραση τά **L** καί **S** παύουν πλέον νά εἶναι χωριστά διατηρήσιμα καί διατηρεῖται μόνο τό ἄθροισμά τους **J** = **L** + **S**, καθώς καί τά μεγέθη L^2 καί S^2 ὅπως ἀκριβῶς καί στήν περίπτωση τοῦ Ὑδρογόνου. Ἔτσι σ' αὐτό τό τελικό στάδιο ἀνάλυσης οἱ πραγματικά καλοί κβαντικοί ἀριθμοί πού θά χαρακτηρίζουν τίς ἀτομικές καταστάσεις θἄναι οἱ

L S J M_J

δηλαδή οἱ ἀριθμοί πού καθορίζουν τά μεγέθη τῶν στροφορμῶν **L**, **S**, **J** καί τόν προσανατολισμό τῆς τελευταίας στό χῶρο. Ἡ εἰκόνα τοῦ ἀτόμου ὅπως ἀναδύεται ἀπ' αὐτά τά στάδια προσέγγισης συμπυκνώνεται πολύ παραστατικά στό διανυσματικό μοντέλο τοῦ σχήματος 23 πού γιά λόγους ἁπλότητας περιορίζεται σ' ἕνα ἄτομο μέ δύο μόνο ἠλεκτρόνια. Τό κύριο «μήνυμα» αὐτοῦ τοῦ σχήματος δέν βρίσκεται, βέβαια, στόν τρόπο πού συντίθενται οἱ διάφορες στροφορμές γιά νά δώσουν τήν ὁλική, ἀλλά στόν τρόπο πού κινοῦνται αὐτές οἱ στροφορμές καθώς οἱ δύο βασικές διαταραχές τῆς προσέγγισης τοῦ κεντρικοῦ πεδίου προστίθενται ἡ μία μετά τήν ἄλλη. Στό ἀρχικό στάδιο (προσέγγιση κεντρικοῦ πεδίου) ὅλα τά διανύσματα τοῦ σχήματος παραμένουν ἀκίνητα ἀφοῦ ὅλες οἱ μερικές στροφορμές εἶναι διατηρήσιμες ποσότητες. Μόλις ὅμως προστεθοῦν οἱ ὑπολειπόμενες ἀπώσεις οἱ μερικές τροχιακές στροφορμές καί τά μερικά σπίν ἀρχίζουν νά περιστρέφονται γύρω ἀπό τά ἀντίστοιχα ὁλικά διανύσματα τά ὁποῖα παραμένουν ἀκίνητα μέχρις ὅτου «ἀνάψει» καί ἡ σύζευξη σπίν-τροχιᾶς ἡ ὁποία τά θέτει κι αὐτά σέ μεταπτωτική κίνηση γύρω ἀπό τό μόνο πραγματικά ἀκίνητο διάνυσμα τοῦ ἀτόμου· τήν ὁλική του στροφορμή. Σημειῶστε ἀκόμα ὅτι τά δύο αὐτά εἴδη μεταπτωτικῶν κινήσεων



Σχῆμα 23

(*) Ἄν αὐτό ἦταν τό πρόβλημά μας τίποτα δέν θά μᾶς ὑποχρέωνε νά συνθέσομε πρῶτα τά μερικά *l* σ' ἕνα ὁλικό **L**, τά μερικά **s**, σ' ἕνα ὁλικό **S** κι ὕστερα τά **L** καί **S** σ' ἕνα ὁλικό **J** ἀφοῦ ἡ σύνθεση διανυσμάτων εἶναι ἀνεξάρτητη τῆς σειρᾶς μέ τήν ὁποία προστίθενται. Τό τονίζω αὐτό γιατί ἡ παρουσίαση τοῦ διανυσματικοῦ μοντέλου στά περισσότερα εἰσαγωγικά βιβλία, μᾶλλον μυστικοποιεῖ τό ζήτημα, ἀφήνοντας τόν ἀναγνώστη μέ τήν ἐντύπωση ὅτι σ' αὐτήν ἀκριβῶς τή σειρά βρίσκεται ἡ οὐσία τοῦ προβλήματος.

γίνονται μέ ρυθμούς ἀνάλογους πρός τήν ἰσχύ τῶν δυνάμεων πού τίς προκαλοῦν. Ἔτσι ἡ πρώτη μεταπτωτική κίνηση (περιστροφή τῶν μερικῶν *l* καί s γύρω ἀπό τά ἀντίστοιχα ὁλικά μεγέθη) θά εἶναι πολύ πιό ταχύρυθμη ἀπό τή δεύτερη (περιστροφή τῶν **L** καί **S** γύρω ἀπό τό **J**) διότι ἡ «κινοῦσα δύναμη» στήν πρώτη περίπτωση εἶναι οἱ ὑπολειπόμενες ἀπώσεις πού εἶναι κατά πολύ ἰσχυρότερες ἀπό τή σύζευξη σπίν-τροχιᾶς πού προκαλεῖ τήν κίνηση στή δεύτερη περίπτωση. Αὐτή ἡ διαφορά «ταχυτήτων» δείχνεται στό σχῆμα 23 σάν διαφορά στά μήκη τῶν βελῶν πού δηλώνουν τίς ἀντίστοιχες μεταπτωτικές κινήσεις. Ἔτσι ἰδωμένο, τό διανυσματικό μοντέλο ἀποτελεῖ μιά ἐξαιρετικά πυκνή καί παραστατική εἰκόνα τῆς δυναμικῆς τοῦ ἀτόμου καί τῶν παραγόντων πού τήν καθορίζουν στά διάφορα στάδια προσέγγισης.

Μέ τή βοήθεια τοῦ διανυσματικοῦ μοντέλου θά κάνομε τώρα καί μιά ποσοτική πρόβλεψη γιά τά διαστήματα μεταξύ τῶν σταθμῶν μιᾶς πλειάδας τῆς λεπτῆς ὑφῆς. Θά δείξομε συγκεκριμένα ὅτι ἰσχύει ὁ ἑξῆς *κανόνας τῶν διαστημάτων* τοῦ Lande.

$$(\Delta E)_{J,\ J-1} = AJ \qquad (1)$$

πού διατυπώνεται μέ λόγια ὡς ἑξῆς.

Ἡ ἀπόσταση μεταξύ τῶν διαδοχικῶν σταθμῶν μιᾶς πλειάδας εἶναι ἀνάλογη τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ J τῆς στάθμης μέ τό μεγαλύτερο J.

Στήν περίπτωση τοῦ ἄνθρακα, παραδείγματος χάρη, (Σχῆμα 22) αὐτός ὁ κανόνας μᾶς λέει ἀμέσως ὅτι ἡ ἐνεργειακή διαφορά ἀνάμεσα στίς στάθμες $^3P_2$ καί $^3P_1$ εἶναι διπλάσια ἀπ' ἐκείνη μεταξύ τῶν σταθμῶν $^3P_1$ καί $^3P_0$. Ἰσχύει δηλαδή ἡ σχέση

$$E(^3P_2) - E(^3P_1) = 2(E(^3P_1) - E(^3P_0))$$

ἡ ὁποία συμφωνεῖ πολύ καλά μέ τά πειραματικά δεδομένα.

Δεδομένου ὅτι οἱ στάθμες μιᾶς πλειάδας ὀφείλονται στή σύζευξη σπίν-τροχιᾶς, ἡ ἀπόδειξη τῆς (1) δέν μπορεῖ παρά νά συνίσταται στό διαταρακτικό ὑπολογισμό τῶν συνεπειῶν τοῦ ὅρου

$$V_{LS} = \sum_i \xi(r_i)\ \boldsymbol{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \qquad (2)$$

πάνω στίς καταστάσεις $\psi_{LSM_LM_S}$ πού ἔχουν προκύψει μέ συνυπολογισμό καί τῶν ὑπολειπόμενων ἀπώσεων. (Δεύτερη στήλη τοῦ σχήματος 22). Πρέπει, ἐπομένως, νά ὑπολογίσομε —καί μετά νά διαγωνοποιήσομε— τή μήτρα

$$(V_{LS})_{M_LM_S,\ M_LM_S} = (\psi_{LSM_LM_S},\ V_{LS}\ \psi_{LSM_LM_S}) \qquad (3)$$

πού ἀναπαριστᾶ τή διαταραχή (2) μέσα στόν ὑπόχωρο τῶν (2L + 1) (2S + 1)

ἐκφυλισμένων καταστάσεων πού ἀνήκουν στόν ὅρο LS. Μέ ἔξυπνη χρήση τοῦ θεωρήματος Wiegner-Eckart αὐτός ὁ ὑπολογισμός μπορεῖ νά γίνει σχετικά εὔκολα, ἀλλά τό φυσικό του ὑπόβαθρο θά φανεῖ καθαρότερα ἄν ἐπικαλεστοῦμε τό διανυσματικό μοντέλο τοῦ ἀτόμου σέ συνδυασμό μέ τήν ἀντιστοιχία κβαντικῶν μέσων τιμῶν καί χρονικῶν μέσων τιμῶν τῆς κλασικῆς Φυσικῆς. Ἡ ἰδέα λοιπόν εἶναι νά ὑπολογίσομε τή χρονική μέση τιμή τῆς διαταραχῆς V_{LS} μέ βάση τή δυναμική πού καθορίζεται μόνο ἀπό τίς ἠλεκτροστατικές δυνάμεις (Ἐνεργό πεδίο + Ὑπολειπόμενες ἀπώσεις) καί ἡ ὁποία συνίσταται στή μεταπτωτική κίνηση τῶν μερικῶν l καί s γύρω ἀπό τά ἀντίστοιχα σταθερά ὁλικά μεγέθη. Ἡ διαταραχή (2) θά συνεισφέρει λοιπόν στό ἄτομο μιά μέση ἐνέργεια

$$\overline{V}_{LS} = \sum_i \xi(r_i)\ \overline{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i} \tag{4}$$

Ἡ καίρια παρατήρηση τώρα εἶναι ὅτι λόγω τῆς μεταπτωτικῆς κίνησης τῶν διανυσμάτων $\mathbf{l}_i$ καί $\mathbf{s}_i$ γύρω ἀπό τά σταθερά **L** καί **S**, οἱ χρονικές μέσες τιμές τῶν $\mathbf{l}_i$, $\mathbf{s}_i$, θά ἰσοῦνται μέ τίς προβολές τους πάνω στά **L** καί **S** ἀντίστοιχα. Θἄναι δηλαδή

$$\overline{\mathbf{l}_i} = (\mathbf{l}_i)_{\|} = \frac{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{L}}{\mathbf{L}^2}\,\mathbf{L} \qquad , \qquad \overline{\mathbf{s}_i} = (\mathbf{s}_i)_{\|} = \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}}{\mathbf{S}^2}\,\mathbf{S} \tag{5}$$

ὅπου $(\mathbf{l}_i)_{\|}$, $(\mathbf{S}_i)_{\|}$ εἶναι οἱ συνιστῶσες τῶν $\mathbf{l}_i$, $\mathbf{s}_i$ οἱ παράλληλες πρός τά **L** καί **S** ἀντίστοιχα. Τό οὐσιῶδες περιεχόμενο τῶν σχέσεων (5) συνίσταται στή διαπίστωση ὅτι οἱ μέσες τιμές $\overline{\mathbf{l}_i}$, $\overline{\mathbf{s}_i}$ εἶναι ἀνάλογες τῶν διανυσμάτων **L** καί **S** μέ συντελεστές ἀναλογίας πού ἐξαρτῶνται μόνο ἀπό τά μήκη τῶν διανυσμάτων $\mathbf{l}_i$, $\mathbf{s}_i$, **L** καί **S**. Ἄν αὐτό τό τελευταῖο δέν σᾶς εἶναι φανερό κυττάξτε τήν πρώτη τῶν (5) στήν ἁπλούστερη περίπτωση ὅπου ἡ ἐξεταζόμενη διάταξη ἔχει δύο ἠλεκτρόνια(*). Θἄναι τότε

$$\overline{\mathbf{l}_1} = \lambda_1 \mathbf{L} \qquad , \qquad \overline{\mathbf{l}_2} = \lambda_2 \mathbf{L}$$

ὅπου

$$\lambda_1 = \frac{\mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{L}}{\mathbf{L}^2} = \frac{\mathbf{l}_1 \cdot (\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2)}{\mathbf{L}^2} = \frac{\mathbf{l}_1^2 + \mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2}{\mathbf{L}^2} = \frac{\mathbf{l}_1^2 + \frac{1}{2}(\mathbf{L}^2 - \mathbf{l}_1^2 - \mathbf{l}_2^2)}{\mathbf{L}^2} \tag{6}$$

καί παρόμοια γιά τό λ_2. Ὅπως βλέπετε, ἡ ἔκφραση (6) περιέχει μόνο τά μήκη τῶν διανυσμάτων $\mathbf{l}_1$, $\mathbf{l}_2$ καί **L** τά ὁποῖα εἶναι δεδομένα ἀπό τή διατύπωση

(*) Σημειῶστε ἐπ' εὐκαιρία ὅτι γιά τόν ὑπολογισμό τῶν ἐπιπτώσεων τῆς σύζευξης σπίντροχιᾶς χρειάζεται νά ληφθοῦν ὑπ' ὄψη μόνο τά ἠλεκτρόνια τῆς ἐξωτερικῆς στοιβάδας, ἀφοῦ, ὅπως ἔχομε ξαναπεῖ, ἡ συνεισφορά τῶν γεμάτων στοιβάδων εἶναι μηδενική.

τοῦ προβλήματός μας. (Τά $|l_1|$, $|l_2|$ προσδιορίζονται ἀπό τούς κβαντικούς ἀριθμούς l_1, l_2 τῆς δεδομένης ἠλεκτρονικῆς διάταξης, καί τό $|\mathbf{L}|$ ἀπό τόν κβαντικό ἀριθμό L τοῦ συγκεκριμένου ὅρου πού ἐξετάζομε). Γιά τίς μέσες τιμές s_1, s_2 θἄχομε παρομοίως

$$\bar{s}_1 = \mu_1 \mathbf{S} \quad , \quad \bar{s}_2 = \mu_2 \mathbf{S}$$

ὅπου οἱ συντελεστές ἀναλογίας μ_1, μ_2 θά ἐξαρτῶνται κι ἐδῶ ἀπό τούς κβαντικούς ἀριθμούς s_1, s_2 τῶν μερικῶν σπίν (πού εἶναι βέβαια ἴσοι μέ 1/2) καί τόν κβαντικό ἀριθμό S τοῦ ὁλικοῦ σπίν πού εἶναι ἕνα δεδομένο χαρακτηριστικό τοῦ θεωρούμενου φασματικοῦ ὅρου. Θἄναι λοιπόν

$$\bar{V}_{LS} = \xi_1 \bar{l}_1 \cdot \bar{s}_1 + \xi_2 \bar{l}_2 \cdot \bar{s}_2 = \xi_1 \lambda_1 \mu_1 \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \xi_2 \lambda_2 \mu_2 \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

ὅπου ξ_1, ξ_2 οἱ μέσες τιμές τῶν ἀκτινικῶν παραγόντων $\xi(r_1)$ καί $\xi(r_2)$ οἱ ὁποῖες θά καθορίζονται ἐπίσης ἀπό τά στοιχεῖα τῆς δεδομένης ἠλεκτρονικῆς διάταξης καί συγκεκριμένα τίς ἀκτινικές συναρτήσεις $R_{n_1 l_1}(r_1)$ καί $R_{n_2 l_2}(r_2)$.(*) Ὁδηγούμαστε ἔτσι στό συμπέρασμα ὅτι ἡ μέση συνεισφορά τῆς σύζευξης σπίν-τροχιᾶς στήν ἐνέργεια ἑνός συγκεκριμένου ὅρου (L, S) μιᾶς δεδομένης ἠλεκτρονικῆς διάταξης $(n_1 l_1)\ (n_2 l_2)$ θἄχει τή μορφή

$$\bar{V}_{LS} = A(n_1 l_1;\ n_2 l_2;\ LS)\ \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \qquad (7)$$

ὅπου A ἕνας ἀριθμός πού ἐξαρτᾶται μόνο ἀπό τά μήκη τῶν διανυσμάτων L, S (καί βέβαια τά στοιχεῖα τῆς διάταξης) ἀλλά ὄχι ἀπό τή γωνία τους, ἡ ὁποία καθορίζεται, βεβαίως, ἀπό τήν τιμή τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ J τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς. Ἀπό δῶ καί πέρα τό μόνο πού ἀπομένει εἶναι νά κάνομε τήν γνωστή ἀντικατάσταση

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) = \frac{1}{2}\left(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\right)$$

βάσει τῆς ὁποίας ἡ ζητούμενη ἐνεργειακή διόρθωση λόγω σύζευξης σπίν-τροχιᾶς θά γράφεται σάν

$$E^{(1)}_{LSJ} = \frac{1}{2} A(L, S)\ \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \qquad (8)$$

ὅπου τώρα παραλείψαμε κάθε ἀναφορά στά στοιχεῖα τῆς ἐξεταζόμενης διάταξης, ἀφοῦ αὐτή θεωρεῖται δεδομένη καί ἐνδιαφερόμαστε μόνο γιά τούς διάφορους ὅρους της πού ἀντιστοιχοῦν σέ διαφορετικές τιμές τῶν L καί S.

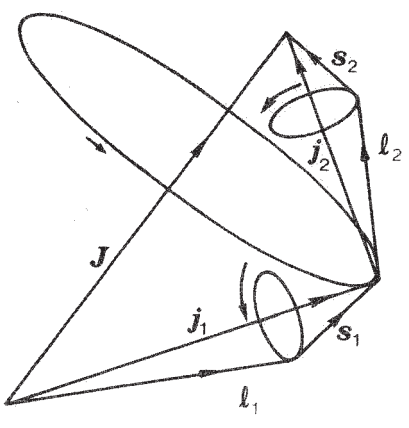
Ὁ *κανόνας τῶν διαστημάτων* ἀπορρέει πιά ἀμέσως ἀπό τήν (8) παίρνοντας

(*) Ἂν ὁ ἀναγνώστης αἰσθανθεῖ «ἐνοχλημένος» ἀπ' αὐτή τήν ἀνέμελη μετάβαση ἀπό τίς κλασικές στίς κβαντικές μέσες τιμές, δέν θἄχει ἄδικο.

τή διαφορά $(\Delta E)_{J,J-1} = E^{(1)}_{LSJ} - E^{(1)}_{LS,J-1}$ ή όποία ἰσοῦται μέ AJ ὅπως θέλαμε νά δείξομε.

Βλέπομε λοιπόν ὅτι παρά τή γενική πολυπλοκότητα τοῦ ἀτομικοῦ φάσματος ὑπάρχουν κομμάτια του ὅπου μποροῦμε νά ἔχομε μιά πολύ καθαρή θεωρητική πρόβλεψη. *Τά διαστήματα μεταξύ τῶν σταθμῶν μιᾶς πλειάδας αὐξάνονται (ἤ ἐλαττώνονται) κατά ἀριθμητική πρόοδο καθώς προχωροῦμε ἀπό τή μία στάθμη στήν ἄλλη.*

Κάθε ἀπόκλιση ἀπ' αὐτό τόν κανόνα σηματοδοτεῖ καί κάποια παρέκκλιση ἀπό τίς παραδοχές πού μᾶς ὁδήγησαν σ' αὐτόν. Τέτοιες ἀποκλίσεις ἀρχίζουν νά γίνονται πολύ ἐμφανεῖς σέ στοιχεῖα μεγάλου ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ. Καί ὁ λόγος, βέβαια, εἶναι γνωστός. Ὅπως εἴχαμε πεῖ ἀπό τήν ἀρχή ἡ βασική μας παραδοχή ὅτι ἡ σύζευξη σπίν-τροχιᾶς εἶναι σαφῶς ἀσθενέστερη τῶν ὑπολειπόμενων ἀπώσεων ἰσχύει μόνο γιά σχετικῶς ἐλαφρά στοιχεῖα. Ὅμως γιά μεγάλα Z αὐτή ἡ ἱεράρχηση ἀνατρέπεται, καί μαζί της ὅλα τά ἀποτελέσματα πού τήν προϋποθέτουν. Πράγματι ἄν ἡ σύζευξη σπίν-τροχιᾶς γίνει πολύ μεγαλύτερη τῶν ὑπολειπόμενων ἀπώσεων τότε αὐτή θά πρέπει νά προστεθεῖ πρώτη στό κεντρικό πεδίο καί νά ἀκολουθήσουν οἱ ὑπολειπόμενες ἀπώσεις. Ἄν μείνομε στό πρῶτο στάδιο (Κεντρικό πεδίο + Σύζευξη σπίν τροχιᾶς) τά ἠλεκτρόνια παραμένουν ἀνεξάρτητα σωματίδια ἀφοῦ τό δυναμικό $V_{LS} = \sum \xi(r_i)\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i$ εἶναι ἕνα ἄθροισμα μονοσωματιδιακῶν ὅρων. Οἱ διατηρήσιμες ποσότητες τοῦ ἀτόμου, σ' αὐτό τό πρῶτο στάδιο προσέγγισης, θἄναι λοιπόν ὅλες οἱ ὁλικές στροφορμές $\mathbf{j}_i$ τῶν ἠλεκτρονίων του. Αὐτή ἡ χωριστή διατήρηση θά παύσει βέβαια νά ἰσχύει μόλις προστεθοῦν καί οἱ ὑπολειπόμενες ἀπώσεις οἱ ὁποῖες θά θέσουν τίς μερικές στροφορμές $\mathbf{j}_i$ σέ μεταπτωτική κίνηση γύρω ἀπό τήν ὁλική στροφορμή $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \ldots + \mathbf{j}_N$. Τό διανυσματικό μοντέλο τοῦ ἀτόμου σ' αὐτή τήν περίπτωση θἄχει τή μορφή τοῦ σχήματος 24. Ὅπως καί προηγουμένως, ἔτσι κι ἐδῶ, τό βασικό σημεῖο αὐτοῦ τοῦ σχήματος δέν βρίσκεται στόν διαφορετική σειρά σύνθεσης τῶν μερικῶν στροφορμῶν πρός σχηματισμό τῆς ὁλικῆς, ἀλλά στήν ἀνάδειξη τῶν μεγεθῶν πού εἶναι διατηρήσιμα στά διάφορα στάδια προσέγγισης. Ἔτσι ἐδῶ σχηματίσαμε πρῶτα τίς μερικές στροφορμές $\mathbf{j}_i$, κι ὕστερα ἀπ' αὐτές τό ὁλικό **J**, ἀκριβῶς γιά νά ὑπογραμμίσομε τό γεγονός ὅτι τά $\mathbf{j}_i$ εἶναι διατηρήσιμα μεγέθη μέ πολύ καλή προσέγγιση. (Ἡ διατήρησή τους παραβιάζεται μόνο ἀπό τήν ἀσθενέστερη διόρθωση πού ἐδῶ εἶναι οἱ ὑπολειπόμε-



Σχῆμα 24

νες ἀπώσεις). Ἀντίθετα, τά μεγέθη **L** καί **S**, πού ἔπαιζαν πρίν ἕνα βασικό ρόλο, χάνουν τώρα κάθε νόημα ἀφοῦ σέ κανένα στάδιο προσέγγισης(*) δέν εἶναι διατηρήσιμα ὥστε νά μποροῦν (ἔστω καί προσεγγιστικά) νά χαρακτηρίσουν τήν κατάσταση τοῦ ἀτόμου μέσω τῶν ἀντίστοιχων κβαντικῶν ἀριθμῶν. Μέ ἄλλα λόγια ἐδῶ οἱ κβαντικοί ἀριθμοί L, S, M_L, M_S δέν εἶναι οὔτε κατά προσέγγιση «καλοί» καί πρέπει νά ἀντικατασταθοῦν ἀπό τούς j_1m_1, j_2–m_2; ...j_Nm_N. Στό τελικό βέβαια στάδιο περιγραφῆς οἱ μόνοι αὐστηρά καλοί κβαντικοί ἀριθμοί τοῦ ἀτόμου, καί στίς δύο περιπτώσεις, εἶναι οἱ J καί M_J πού συνδέονται μέ τό μόνο αὐστηρά διατηρήσιμο μέγεθος τοῦ ἀτόμου· τήν ὁλική του στροφορμή.

Ἔχοντας κάνει τώρα σαφές ὅτι ἡ διαφορετική σειρά σύνθεσης τῶν μερικῶν στροφορμῶν τῶν σχημάτων 23 καί 24 ὑποδηλώνει ἁπλῶς τήν σειρά εἰσαγωγῆς τῶν δύο βασικῶν διορθώσεων τῆς προσέγγισης τοῦ κεντρικοῦ πεδίου, τότε μποροῦμε (χωρίς κίνδυνο μυστικοποίησης) νά βαφτίσομε αὐτές τίς δύο διαφορετικές προσεγγιστικές διαδικασίες ὡς *σύζευξη LS* καί *σύζευξη jj* ἀντίστοιχα. Οἱ ὀνομασίες εἶναι ἀρκετά εὔγλωτες διότι μᾶς λένε ἀμέσως ποιές στροφορμές εἶναι διατηρήσιμες στό πρῶτο στάδιο προσέγγισης (εἰσαγωγή μόνο τῆς ἰσχυρότερης διόρθωσης) καί οἱ ὁποῖες, βέβαια, θά συντεθοῦν τελικά γιά νά μᾶς δώσουν τό διάνυσμα τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς γύρω ἀπό τό ὁποῖο θά ἐκτελοῦν μιά ἀργή μεταπτωτική κίνηση ὑπό τήν ἐπίδραση τῆς ἀσθενέστερης διόρθωσης. Σύμφωνα μέ τά προηγούμενα ἡ *σύζευξη LS* εἶναι κατάλληλη γιά ἐλαφριά στοιχεῖα ἐνῶ ἡ *σύζευξη jj* γιά βαριά. Γιά στοιχεῖα ἐνδιάμεσου Z οὔτε τό ἕνα οὔτε τό ἄλλο σχῆμα εἶναι σωστό διότι οἱ δύο διορθώσεις V_R καί V_{LS} εἶναι τῆς ἴδιας τάξης μεγέθους καί πρέπει νά ληφθοῦν ὑπ' ὄψη ταυτόχρονα. Αὐτό δυσκολεύει ἐξαιρετικά τούς ὑπολογισμούς καί ἐπί πλέον δέν ἀφήνει περιθώρια γιά ἁπλές εἰκόνες καί μοντέλα ὅπως στίς δύο ἄλλες ἀκραῖες περιπτώσεις. ($V_{LS} << V_R$ καί $V_{LS} >> V_R$) Ἄς προσθέσομε ἀκόμα ὅτι ἀπό τά δύο σχήματα σύζευξης, "LS" καί "jj", πολύ μεγαλύτερη ἱκανότητα πρόβλεψης ἔχει τό πρῶτο, διότι ἐκεῖ ἡ ἀσθενέστερη διόρθωση —δηλαδή ἡ V_{LS}— εἶναι πράγματι ἐξαιρετικά μικρή. Αὐτός εἶναι καί ὁ βασικός λόγος πού ἀσχοληθήκαμε κυρίως μ' αὐτή τή σύζευξη καί ἀναφερθήκαμε στήν ἄλλη μόνο γιά νά στηθεῖ τό πλῆρες πλαίσιο μελέτης τῶν ἀτομικῶν καταστάσεων.

(*) Ἐκτός βέβαια ἀπό τό «μηδενικό» ὅπου καμμία διόρθωση δέν ἔχει προστεθεῖ στό ἀρχικό κεντρικό πεδίο.