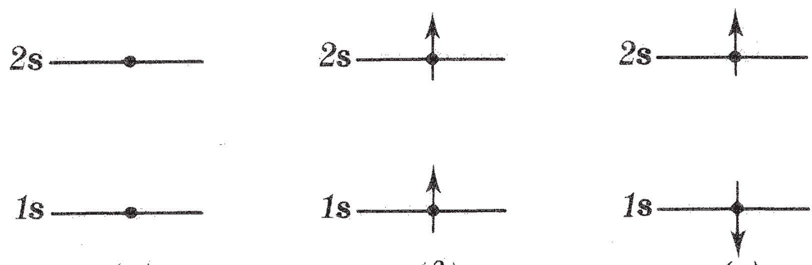
ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ 9.1

Οι διεγερμένες καταστάσεις του ατόμου του ηλίου

Ορθοήλιο και παραήλιο

Ἄς δοῦμε τώρα πώς μποροῦν νά μελετηθοῦν προσεγγιστικά οἱ διεγερμένες καταστάσεις τοῦ ἀτόμου τοῦ Ἡλίου. Ξεκινᾶμε ἀπό τήν ἀδιατάρακτη περιγραφή αὐτῶν τῶν καταστάσεων στήν ὁποία ἡ ἠλεκτροστατική ἄπωση τῶν δύο ἠλεκτρονίων ἔχει θεωρηθεῖ ἀμελητέα. Οἱ δυνατές καταστάσεις κίνησης αὐτῶν τῶν ἠλεκτρονίων θά προκύπτουν τότε (κατά τά γνωστά) ἀπό τήν τοποθέτησή τους στίς μονοσωματιδιακές Κουλομπικές στάθμες (γιά Z=2) σύμφωνα μέ τούς περιορισμούς πού θέτει ἡ γενικευμένη ἀρχή τοῦ Pauli. Καί ἀναφερόμαστε στή γενικευμένη ἀρχή τοῦ Pauli, καί ὄχι ἁπλῶς στήν ἀπαγορευτική ἀρχή, διότι ἀκριβῶς στίς διεγερμένες καταστάσεις εἶναι πού ἐκδηλώνονται οἱ συνέπειες τῆς γενικευμένης ἀρχῆς σ' ὅλη τους τή... μεγαλοπρέπεια.

Ἄς περιοριστοῦμε κυρίως στή μελέτη τῆς πρώτης διεγερμένης κατάστασης ἡ ὁποία προκύπτει ἀπό τή θεμελιώδη μέ ἀνύψωση τοῦ ἑνός ἠλεκτρονίου της στήν στάθμη 2s(*). (Σχῆμα 1α)



(α) *(β)* *(γ)*

Ορθοήλιο **Παραήλιο**

Σχῆμα 1

Ὅμως, ὅπως βλέπετε ἀπό τά σχήματα 1_β καί 1_γ, ὑπάρχουν δύο διαφορετικοί τρόποι τοποθέτησης τῶν ἠλεκτρονίων στίς θεωρούμενες καταστάσεις. Ὁ πρῶτος ἀντιστοιχεῖ στό λεγόμενο *ὀρθοήλιο* ὅπου τά σπίν τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι «παράλληλα» (δηλ. S=1), ἐνῶ ὁ δεύτερος στό ἀποκαλούμενο *παραήλιο* ὅπου ἔχομε «ἀντιπαράλληλα» σπίν καί ἐπομένως S=0.

(*) Δεδομένου ὅτι στό ἀδιατάρακτο πρόβλημα καί ἡ στάθμη 2p ἔχει τήν ἴδια ἐνέργεια, τό ἠλεκτρόνιο θά μποροῦσε ἐξ ἴσου καλά νά τοποθετηθεῖ καί σ' αὐτήν. Ὅμως οἱ ἠλεκτρονικές ἀπώσεις αἴρουν αὐτό τόν ἐκφυλισμό καί κρατᾶνε τελικά τήν κατάσταση $(1s)^1\ (2s)^1$ πιό χαμηλά ἀπό τήν $(1s)^1\ (2p)^1$.

Τί γίνεται μέ τίς ἐνέργειες αὐτῶν τῶν δύο καταστάσεων; Εἶναι ἴσες ἤ διαφορετικές; Κι ἄν εἶναι διαφορετικές ποιά κατάσταση θἄχει τή χαμηλότερη ἐνέργεια; Τό ὀρθοήλιο ἤ τό παραήλιο; Ἡ ἀπάντηση σ' αὐτό τό ἐρώτημα μᾶς εἶναι ἤδη γνωστή ἀπό μιά ἀνάλογη συζήτηση γιά τόν τρόπο συμπλήρωσης τῶν ἀτομικῶν «φλοιῶν» στό περιοδικό σύστημα τῶν στοιχείων. Σύμφωνα μέ τή γενικευμένη ἀρχή τοῦ Pauli, ἡ διάταξη τῶν παράλληλων σπίν ($S = 1$) ἐπιβάλλει στή χωρική κυματοσυνάρτηση νά εἶναι ἀντισυμμετρική, ὁπότε τά δύο ἠλεκτρόνια θά τείνουν νά ἀλληλοαποφεύγονται, ἐνῶ τά ἀντιπαράλληλα σπίν ἀπαιτοῦν συμμετρική κυματοσυνάρτηση χώρου, ὁπότε τά ἠλεκτρόνια θά τείνουν νά ἀλληλοπλησιάζονται.(†) Ἄν τώρα λάβομε ὑπ' ὄψη καί τό γεγονός ὅτι τά ἠλεκτρόνια εἶναι ὁμόσημα φορτισμένα σωματίδια τότε εἶναι προφανές ὅτι ἀπό τίς δύο καταστάσεις $S=1$ (ὀρθοήλιο) καί $S=0$ (παραήλιο) τή χαμηλότερη ἐνέργεια θά τήν ἔχει ἡ πρώτη διότι σ' αὐτήν τά ἠλεκτρόνια τείνουν νά κρατιοῦνται σέ ἀπόσταση καί νά ἔχουν ἔτσι μειωμένη ἠλεκτροστατική ἄπωση. Περιττό νά τονίσομε ὅτι τό πείραμα συμφωνεῖ ἀπολύτως μ' αὐτή τήν πρόβλεψη, ὄχι μόνο γιά τήν ἐξεταζόμενη διεγερμένη κατάσταση, ἀλλά καί γιά ὅλες τίς ἄλλες πού προκύπτουν ἀπό τοποθέτηση τῶν ἠλεκτρονίων σέ ὅλα τά δυνατά ζεύγη μονοσωματιδιακῶν καταστάσεων. *Τό ὀρθοήλιο ἔχει πάντα μικρότερη ἐνέργεια ἀπό τό παραήλιο.*

Πῶς εἴμαστε ὅμως βέβαιοι ὅτι ἡ παρατηρούμενη ἐνεργειακή διαφορά δέν ὀφείλεται σέ μαγνητική ἀλληλεπίδραση(*) ἀνάμεσα στά σπίν τῶν δύο ἠλεκτρονίων; Εἴμαστε βέβαιοι διότι ἡ τάξη μεγέθους αὐτῆς τῆς διαφορᾶς εἶναι τέτοια πού μπορεῖ νά ἀποκλείσει ἀμέσως τή μαγνητική της προέλευση. Ὅπως ἔχομε πεῖ κι ἀλλοῦ οἱ ἐνέργειες τῶν μαγνητικῶν ἀλληλεπιδράσεων στά ἄτομα εἶναι κατά 10^{-5} περίπου φορές μικρότερες ἀπό τίς ἠλεκτροστατικές καί ἑπομένως πέφτουν (γιά ἄτομα μέ λίγα ἠλεκτρόνια) στήν περιοχή τῶν 10^{-4}eV. Ἀντίθετα ἡ ἐνεργειακή διαφορά ὀρθοηλίου παραηλίου, γιά τήν περίπτωση πού συζητᾶμε, εἶναι τῆς τάξεως τοῦ ἑνός ἠλεκτρονιοβόλτ. (Ἀκριβής τιμή: $\Delta E=0{,}8$eV). Μιά τέτοια τάξη μεγέθους (συγκρίσιμη μέ τίς ἐνέργειες ἠλεκτροστατικῆς προέλευσης) εἶναι ὅμως ἀπόλυτα συμβιβαστή μέ τό μηχανισμό πού ὑποδεικνύει ἡ γενικευμένη ἀρχή τοῦ Pauli ὁ ὁποῖος ἐπηρεάζει τή μέση ἀπόσταση τῶν ἠλεκτρονίων καί μέσω αὐτῆς τήν ἐνέργεια τῆς ἠλεκτροστατικῆς τους ἄπωσης.

Ἀπομένει νά δοῦμε πόσο ἐπιτυχής εἶναι ἡ προηγούμενη ἐξήγηση καί ἀπό ποσοτική ἄποψη. Γι' αὐτό τό σκοπό δέν ἔχομε παρά νά ἐφαρμόσομε τή θεωρία διαταραχῶν γιά νά ὑπολογίσομε τή διόρθωση στίς ἀδιατάρακτες ἐνέργειες τῶν διεγερμένων καταστάσεων, πού προκαλοῦνται ἀπό τόν ὅρο e^2/r_{12} τῆς ἠλεκτροστατικῆς ἄπωσης τῶν ἠλεκτρονίων. Οἱ ἀδιατάρακτες χωρικές κυματοσυναρτήσεις θἄχουν τή μορφή

$$\psi_{\pm}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1s}(r_1)\ \psi_{2s}(r_2) \pm \psi_{1s}(r_2)\ \psi_{2s}(r_1)\right) \qquad (1)$$

(*) Ἄν δέν θέλομε νά εἰσαγάγομε νέες ἄγνωστες ἀλληλεπιδράσεις τότε αὐτή εἶναι ἡ μόνη ἀπομένουσα δυνατότητα.

ὅπου τό θετικό πρόσημο ἀντιστοιχεῖ στό παραήλιο ($S=0$) καί τό ἀρνητικό στό ὀρθοήλιο ($S=1$). Γράφοντας τήν (1) πήραμε ἐπίσης ὑπ' ὄψη μας ὅτι οἱ καταστάσεις 1s καί 2s εἶναι σφαιρικά συμμετρικές καί ἑπομένως οἱ ἀντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις θά ἐξαρτῶνται μόνο ἀπό τά μέτρα r_1, r_2 τῶν διανυσμάτων θέσης $\mathbf{r}_1$ καί $\mathbf{r}_2$. Ἡ ζητούμενη πρώτη διόρθωση στίς κοινές ἀδιατάρακτες ἐνέργειες τῶν καταστάσεων μέ $S=0$ καί $S=1$ θά γράφεται τώρα σάν(†)

$$E_{\pm}^{(1)} = \left\langle \left(\frac{1}{r_{12}}\right)\right\rangle_{\pm} = \int \psi_{\pm}^{*}(r_1, r_2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_{\pm}(r_1, r_2)\, dV_1 dV_2$$

$$= \frac{1}{2}\int \frac{|\psi_{1s}(r_1)\ \psi_{2s}(r_2) \pm \psi_{1s}(r_2)\ \psi_{2s}(r_1)|^2}{r_{12}}\, dV_1 dV_2 = J \pm K \qquad (2)$$

ὅπου J, K τά ὁλοκληρώματα

$$J = \int \frac{\psi_{1s}^2(r_1)\cdot \psi_{2s}^2(r_2)}{r_{12}}\, dV_1 dV_2$$

$$K = \int \frac{\psi_{1s}(r_1)\ \psi_{2s}(r_1)\cdot \psi_{1s}(r_2)\psi_{2s}(r_2)}{r_{12}}\, dV_1 dV_2$$

στίς ἐκφράσεις τῶν ὁποίων πάρθηκε ὑπ' ὄψη ὅτι οἱ κυματοσυναρτήσεις ψ_{1s} καί ψ_{2s} εἶναι πραγματικές καί ἑπομένως τά σύμβολα τῆς μιγαδικῆς συζυγίας περιττεύουν.

Ἀπό τήν (2) προκύπτει ἀμέσως ὅτι ἡ ἐνεργειακή διαφορά ΔΕ ὀρθοήλιου καί παραήλιου ὀφείλεται στό ὁλοκλήρωμα Κ (γνωστό σάν *ὁλοκλήρωμα ἀνταλλαγῆς)* καί θἆναι ἴση μέ

$$\Delta E = 2K \qquad (3)$$

πού βέβαια εἶναι μιά θετική ποσότητα ὅπως τό περιμέναμε. Γιά τόν ὑπολογισμό τοῦ ὁλοκληρώματος Κ δέν ἔχομε παρά νά παρατηρήσομε ὅτι ἰσοῦται μέ τήν ἐνέργεια ἀλληλεπίδρασης δύο ταυτόσημων κατανομῶν μέ κοινή πυκνότητα

$$\rho(r) = \psi_{1s}(r)\ \psi_{2s}(r) \qquad (4)$$

Ἑπομένως, κατά τά γνωστά ἀπό τήν προηγούμενη παράγραφο, θἆναι

$$K = U_{int}[\rho, \rho] = 2U[\rho] \qquad (5)$$

ὅπου U[ρ] ἡ ἰδιοενέργεια τῆς κατανομῆς ρ πού λόγω τῆς σφαιρικῆς συμμετρίας θά δίδεται ἀπό τό μονοδιάστατο ἀκτινικό ὁλοκλήρωμα

$$U[\rho] = 4\pi\int_0^{\infty} Q(r)\ \rho(r)\ r dr \qquad (6)$$

μέ Q(r) τό ὁλικό φορτίο σέ ἀπόσταση r ἀπό τήν ἀρχή.

(†) Ὅπως καί στήν προηγούμενη παράγραφο, θά χρησιμοποιήσομε τό ἀτομικό σύστημα μονάδων.

Ἀφήνοντας τό πυρηνικό φορτίο Z (Ze στίς συνήθεις μονάδες) νά ἔχει τυχοῦσα τιμή οἱ κυματοσυναρτήσεις ψ_{1s}, ψ_{2s} θἄναι

$$\psi_{1s}(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr} \quad , \qquad \psi_{2s}(r) = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{Zr}{2}\right) e^{-Zr/2}$$

καί ἡ ἀντίστοιχη πυκνότητα (4)

$$\rho(r) = \frac{Z^3}{2\sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{Zr}{2}\right) e^{-3Zr/2} \tag{7}$$

ὁπότε γιά τή συνάρτηση ὁλικοῦ φορτίου Q(r) θἄχομε

$$Q(r) = 4\pi \int_0^r \rho(r) r^2 dr = \sqrt{2} Z^3 \int_0^r \left(r^2 - \frac{Zr^3}{2}\right) e^{-3Zr/2} dr$$

$$= \frac{\sqrt{2} Z^3}{3} r^3 e^{-3Zr/2} \tag{8}$$

ὅπου τό ὁλοκλήρωμα ὑπολογίστηκε μέ τόν τρόπο πού ὑποδείξαμε στήν ἀνάλογη περίπτωση τοῦ προηγούμενου προβλήματος. Εἰδικά ἐδῶ, λόγω τῆς εἰδικῆς τιμῆς τοῦ σχετικοῦ συντελεστῆ τῶν δυνάμεων r^2 καί r^3, τό ἀπαιτούμενο ἀόριστο ὁλοκλήρωμα ἔχει τήν ἁπλούστατη μορφή

$$\int \left(r^2 - \frac{Zr^3}{2}\right) e^{-3Zr/2} dr = \frac{r^3}{3} e^{-3Zr/2}$$

ὅπου ὁ συντελεστής τοῦ ἐκθετικοῦ εἶναι μόνο μία δύναμη τοῦ r.

Εἰσάγοντας τώρα τίς (7) καί (8) στήν (6) παίρνομε

$$U[\rho] = (4\pi) \left(\frac{\sqrt{2} Z^3}{3}\right) \left(\frac{Z^3}{2\pi\sqrt{2}}\right) \cdot \int_0^\infty \left(r^4 - \frac{Z}{2} r^5\right) e^{-3Zr} dr$$

$$= \frac{2Z^6}{3} \left(\frac{4!}{(3Z)^5} - \frac{Z}{2} \frac{5!}{(3Z)^6}\right) = \frac{8Z}{3^6}$$

ὁπότε γιά τή ζητούμενη ἐνεργειακή διαφορά $\Delta E = 2K = 4U[\rho]$ θἄχομε τελικά

$$\Delta E = \frac{32Z}{3^6} \text{ A.U.} = \frac{32Z}{3^6} \cdot 27{,}2 \text{ eV} \tag{9}$$

πού γιά Z = 2 (ἄτομο Ἡλίου) δίνει

$$\Delta E \approx 2{,}39 \text{ eV}$$

Συγκρινόμενο μέ τήν πειραματική τιμή, πού εἶναι μόλις 0,8eV, αὐτό τό ἀποτέλεσμα μόνο σάν τάξη μεγέθους μπορεῖ νά θεωρηθεῖ ἱκανοποιητικό. Οἱ λόγοι αὐτῆς τῆς «περιορισμένης ἐπιτυχίας» (γιά νά χρησιμοποιήσομε μιά ἤπια ἔκφραση) δέν εἶναι δύσκολο νά ἐντοπιστοῦν. Πρῶτα ἀπ' ὅλα τό γεγονός ὅτι ἡ ὑπολογιζόμενη ποσότητα ἀποτελεῖ ἕνα μικρό «παίξιμο» στή κυρίως δομή τῶν ἐνεργειακῶν ἐπιπέδων τήν κάνει πολύ εὐαίσθητη στά λάθη πού ὑπεισέρχονται στόν ὑπολογισμό αὐτῆς τῆς «κυρίως δομῆς»(*) καί τά ὁποῖα εἶναι τῆς ἴδιας τάξεως μεγέθους μέ τή μικρή διαφορά ΔΕ πού μᾶς ἐνδιαφέρει. Πέρα ὅμως ἀπ' αὐτό, εἶναι εὔκολο νά δοῦμε ὅτι ἡ ὑπερτίμηση τοῦ ΔΕ δέν εἶναι τυχαία ἀλλά προέρχεται —κατά ἕνα συστηματικό καί προβλέψιμο τρόπο— ἀπό τίς «ἀτέλειες» τῶν ἀδιατάρακτων ἰδιοσυναρτήσεων πού χρησιμοποιοῦνται στόν ὑπολογισμό. Ἡ προφανής ἀτέλεια αὐτῶν τῶν κυματοσυναρτήσεων εἶναι ὅτι δέν παίρνουν ὑπ' ὄψη τους τό φαινόμενο τῆς θωράκισης τό ὁποῖο μειώνει σημαντικά τό ἐνεργό πυρηνικό φορτίο πού «βλέπει» τό κάθε ἠλεκτρόνιο. Στήν περίπτωσή μας, αὐτή ἡ θωράκιση εἶναι ἀρκετά ἔντονη στήν κατάσταση 2s, ἀπ' ὅπου ὁ πυρήνας φαίνεται σχεδόν πλήρως καλυμμένος ἀπό τό ἠλεκτρόνιο τῆς ἐσωτερικῆς στοιβάδας 1s. Γιά νά ἀνταποκρίνεται λοιπόν ἡ κυματοσυνάρτηση αὐτῆς τῆς κατάστασης στίς πραγματικές συνθῆκες τοῦ ἀτόμου θἄπρεπε τό «φορτίο» Z πού ἐμφανίζεται στήν ἔκφρασή της νά ἔχει μᾶλλον τήν τιμή $Z \approx 1$ παρά τήν $Z = 2$. Ἀντίθετα γιά τήν κατάσταση 1s ἡ ἐνεργός τιμή τοῦ Z θἄναι ἀρκετά κοντά στό *δύο*. Ἐν πάσῃ περιπτώσει τό σίγουρο εἶναι ὅτι στόν τύπο (9) τό Z πού ἐμφανίζεται ἐκεῖ δέν θἄπρεπε νἄχει τήν τιμή $Z = 2$ ἀλλά μία μικρότερη. Μιά τέτοια διόρθωση εἶναι φανερό ὅτι «σπρώχνει» τό θεωρητικό ἀποτέλεσμα πρός τήν κατεύθυνση τῆς πειραματικῆς τιμῆς.

Ἄς τονίσομε τέλος ὅτι αὐτή ἡ ἐνεργός μείωση τοῦ Z θά προκύψει αὐτόματα ἀπό τίς διορθώσεις στίς ἀδιατάρακτες ἰδιοσυναρτήσεις πού ἐμφανίζονται στίς ἀνώτερες τάξεις τῆς θεωρίας διαταραχῶν.