Διηγερμένες καταστάσεις τοῦ ἀτόμου He

Οἱ ἐνέργειες τῶν ἀδιατάρακτων καταστάσεων θά εἶναι: $E^{(0)} = -Z^2\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)\frac{e^2}{2a_0}\cdot\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$

Τώρα οἱ χαμηλότερες ἀδιατάρακτες διηγερμένες θά εἶναι γιά $n_1=1,\ n_2=2$ ἤ $n_1=2,\ n_2=1$.

$$E^{(0)} = -4\left(\frac{1}{1}+\frac{1}{4}\right)13.6\ eV = -68.0\ eV.$$

Ἐπειδή οἱ ἀδιατάρακτες (ὑδρογονοειδεῖς) κυματοσυναρτήσεις γιά $n=2$ εἶναι 4πλῶς ἐκφυλισμένες, τό ἀδιατάρακτο He θά ἔχει:

$\psi_1^{(0)} = 1s(1)2s(2)$ $\psi_2^{(0)} = 2s(1)1s(2)$ $\psi_3^{(0)} = 1s(1)2p_x(2)$ $\psi_4^{(0)} = 2p_x(1)1s(2)$

$\psi_5^{(0)} = 1s(1)2p_y(2)$ $\psi_6^{(0)} = 2p_y(1)1s(2)$ $\psi_7^{(0)} = 1s(1)2p_z(2)$ $\psi_8^{(0)} = 2p_z(1)1s(2)$

οἱ ὁποῖες θά εἶναι ἐκφυλισμένες μέ ἐνέργεια $E^{(0)} = -68\ eV$. Ἔχουμε 8πλό ἐκφυλισμό.

Σύμφωνα μέ τήν ἐκφυλισμένη θεωρία διαταραχῶν καταλήγουμε ~~σέ~~ μία secular ἐξίσωση, καί τό σύστημα:

$$(H'_{11} - E^{(1)})C_1 + H'_{12}C_2 + \cdots + H'_{18}C_8 = 0$$

$$H'_{21} \cdot C_1 + (H'_{22} - E^{(1)})C_2 + \cdots + H'_{28}C_8 = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$H'_{81}C_1 + H'_{82}C_2 + \cdots (H'_{88} - E^{(1)})C_8 = 0$$

όπου $H'_{mn} = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{g}(1,2) | \psi_n^{(0)} \rangle$, $\hat{g}(1,2) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}$

και η αντίστοιχη secular εξίσωση:

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{18} \\ H'_{21} & H'_{22} - E^{(1)} & \cdots & H'_{28} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{81} & H'_{82} & \cdots & H'_{88} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Τώρα μπορούμε νά δείξουμε ότι τά περισσότερα ολοκληρώματα μηδενίζονται. Π.χ.:

$$H'_{13} = \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} 1s(1)2s(2)\frac{e^2}{r_{12}}1s(1)2p_x(2)\, d\tau_1 d\tau_2$$

Τά τροχιακά s είναι άρτιες συναρτήσεις ώς πρός όλες τίς συντεταγμένες ἀφοῦ ἐξαρτῶνται μόνο ἀπό τό $r=(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$. Τό $p_x(2)$ είναι περιττή συνάρτηση ὡς πρός τό x_2. Τέλος τό $r_{12}=[(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2]^{1/2}$ είναι άρτια συνάρτηση ὡς πρός ταυτόχρονη ἀντιστροφή προσήμου καί τῶν ἕξι συντεταγμένων. Ἡ ὁλοκλήρωση ὡς πρός x_2 θα μηδενίσει τό ὁλοκλήρωμα. Ἔτσι μέ αὐτή θεώρηση τῆς parity, λαμβάνουμε:

$$H'_{13}=H'_{14}=H'_{15}=H'_{16}=H'_{17}=H'_{18}=0$$

$$H'_{23}=H'_{24}=\cdots=H'_{28}=0$$

$$H'_{31}=H'_{32}=H'_{35}=H'_{36}=H'_{37}=H'_{38}=0$$

$$H'_{41}=H'_{42}=H'_{45}=\cdots=H'_{48}=0$$

$$H'_{51}=H'_{52}=H'_{53}=H'_{54}=H'_{57}=H'_{58}=0$$

$$H'_{61}=H'_{62}=H'_{63}=H'_{64}=H'_{67}=H'_{68}=0$$

$$H'_{71}=H'_{72}=H'_{73}=H'_{74}=H'_{75}=H'_{76}=0$$

$$H'_{81}=H'_{82}=\cdots=H'_{86}=0$$

Έτσι θα έχουμε:

$$\begin{vmatrix} (H'_{11}-E^{(1)}) & H'_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H'_{21} & (H'_{22}-E^{(1)}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (H'_{33}-E^{(1)}) & H'_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{43} & (H'_{44}-E^{(1)}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (H'_{55}-E^{(1)}) & H'_{56} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{65} & (H'_{66}-E^{(1)}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (H'_{77}-E) & H'_{78} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{87} & (H'_{88}-E) \end{vmatrix} = 0$$

Που δίνει:

$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22}-E \end{vmatrix} = 0 \qquad \begin{vmatrix} H'_{33}-E & H'_{34} \\ H'_{43} & H'_{44}-E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} H'_{55}-E & H'_{56} \\ H'_{65} & H'_{66}-E \end{vmatrix} = 0 \qquad \begin{vmatrix} H'_{77}-E & H'_{78} \\ H'_{87} & H'_{88}-E \end{vmatrix} = 0$$

Παρατηρούμε:

$$H'_{11} = \iint_{-\infty}^{+\infty} 1s(1)2s(2)\frac{e^2}{r_{12}}1s(1)2s(2)\,d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} 1s(2)2s(1)\frac{e^2}{r_{12}}1s(2)2s(1)\,d\tau_1\tau_2 = H'_{22}$$

Δηλ. $H'_{11} = H'_{22} = J_{1s2s}$ (ολοκλ. Coulomb)

Ομοίως βρίσκουμε $H'_{12} = H'_{21} = K_{1s2s}$ (ολοκλ. ανταλλαγής)

Και επίσης:

$$H'_{33} = H'_{44}\,,\quad H'_{55} = H'_{66}\,,\quad H'_{77} = H'_{88} \longrightarrow J_{1s2p}$$

$$H'_{34} = H'_{43}\,,\quad H'_{56} = H'_{65}\,,\quad H'_{78} = H'_{87} \longrightarrow K_{1s2p}$$

Έτσι λοιπόν έχουμε π.χ. από την πρώτη sec. εξίσωση:

$$\begin{vmatrix} J_{1s2s} - E^{(1)} & K_{1s2s} \\ K_{1s2s} & J_{1s2s} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{cases} E_1^{(1)} = J_{1s2s} - K_{1s2s} \\ E_2^{(1)} = J_{1s2s} + K_{1s2s} \end{cases}$$

καὶ τοποθετώντας τες στό σύστημα:

$$\left.\begin{aligned} (H'_{11}-E^{(1)})C_1 + H'_{12}C_2 &= 0 \\ H'_{21}C_1 + (H'_{22}-E^{(1)})C_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \longrightarrow$$

$$C_1 = -C_2 \quad \text{γιά} \quad E_1^{(1)} = J_{1s2s} - K_{1s2s}$$

$$C_1 = C_2 \quad \text{γιά} \quad E_2^{(1)} = J_{1s2s} + K_{1s2s}$$

κανονικοποιώντας λαμβάνουμε:

$$\varphi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^{(0)} - \psi_2^{(0)}\right) \text{ καὶ } \varphi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^{(0)} + \psi_2^{(0)}\right)$$

Βάζοντας κατάλληλους παράγοντες spin:

$$\varphi_1^{(0)} \ (^3S) \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)1s(2) - 2s(1)1s(2)\right) \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)1s(2) - 2s(1)1s(2)\right)\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)1s(2) - 2s(1)1s(2)\right) \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

$$\varphi_2^{(0)} \ (^1S) \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\right)\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right)$$

Γιά τίς ἄλλες τρεῖς secular ἐξισώσεις παρατηροῦμε:

$$\left.\begin{aligned} H'_{33} = H'_{44} &= J_{1s\,2p_x} \\ H'_{55} = H'_{66} &= J_{1s\,2p_y} \\ H'_{77} = H'_{88} &= J_{1s\,2p_z} \end{aligned}\right\} = J_{1s\,2p}$$

$$\left.\begin{aligned} K'_{34} = K'_{43} &= K_{1s\,2p_x} \\ K'_{56} = K'_{65} &= K_{1s\,2p_y} \\ K'_{78} = K'_{87} &= K_{1s\,2p_z} \end{aligned}\right\} = K_{1s\,2p}$$

καί οἱ τρεῖς ἐξισώσεις ἀνάγονται σέ μία:

$$\begin{vmatrix} J_{1s\,2p} - E^{(1)} & K_{1s\,2p} \\ K_{1s\,2p} & J_{1s\,2p} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

μέ λύσεις: $E_3^{(1)} = E_5^{(1)} = E_7^{(1)} = J_{1s\,2p} - K_{1s\,2p}$

$E_4^{(1)} = E_6^{(1)} = E_8^{(1)} = J_{1s\,2p} + K_{1s\,2p}$

μέ ἀντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις:

$$({}^3P)\ \varphi_3^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)2p_x(2) - 2p_x(1)1s(2)\right) \times \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

$$({}^1P)\ \varphi_4^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)2p_x(2) + 2p_x(1)1s(2)\right) \times \left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(2)\alpha(1)\right)$$

και ομοίως οι υπόλοιπες με αντικατάσταση του $2p_x$ με $2p_y$ και $2p_z$.

Η διαταραχή ήρε μερικώς τον εκφυλισμό.

Η κατανομή $1s2s \longrightarrow$ δύο μη εκφυλισμένες $\varphi_1^{(0)}, \varphi_2^{(0)}$

και $1s2p \longrightarrow$ δύο τριπλώς εκφυλισμένες

$$({}^3P)\left\{\begin{matrix} \varphi_3^{(0)} \\ \varphi_5^{(0)} \\ \varphi_7^{(0)} \end{matrix}\right\} \quad \text{και} \quad \left\{\begin{matrix} \varphi_4^{(0)} \\ \varphi_6^{(0)} \\ \varphi_8^{(0)} \end{matrix}\right\}({}^1P)$$

Δίδονται τώρα τα ολοκληρώματα:

$$J_{1s2s} = 11.42\ eV \qquad J_{1s2p} = 13.21\ eV$$

$$K_{1s2s} = 1.19\ eV \qquad K_{1s2p} = 0.93\ eV$$

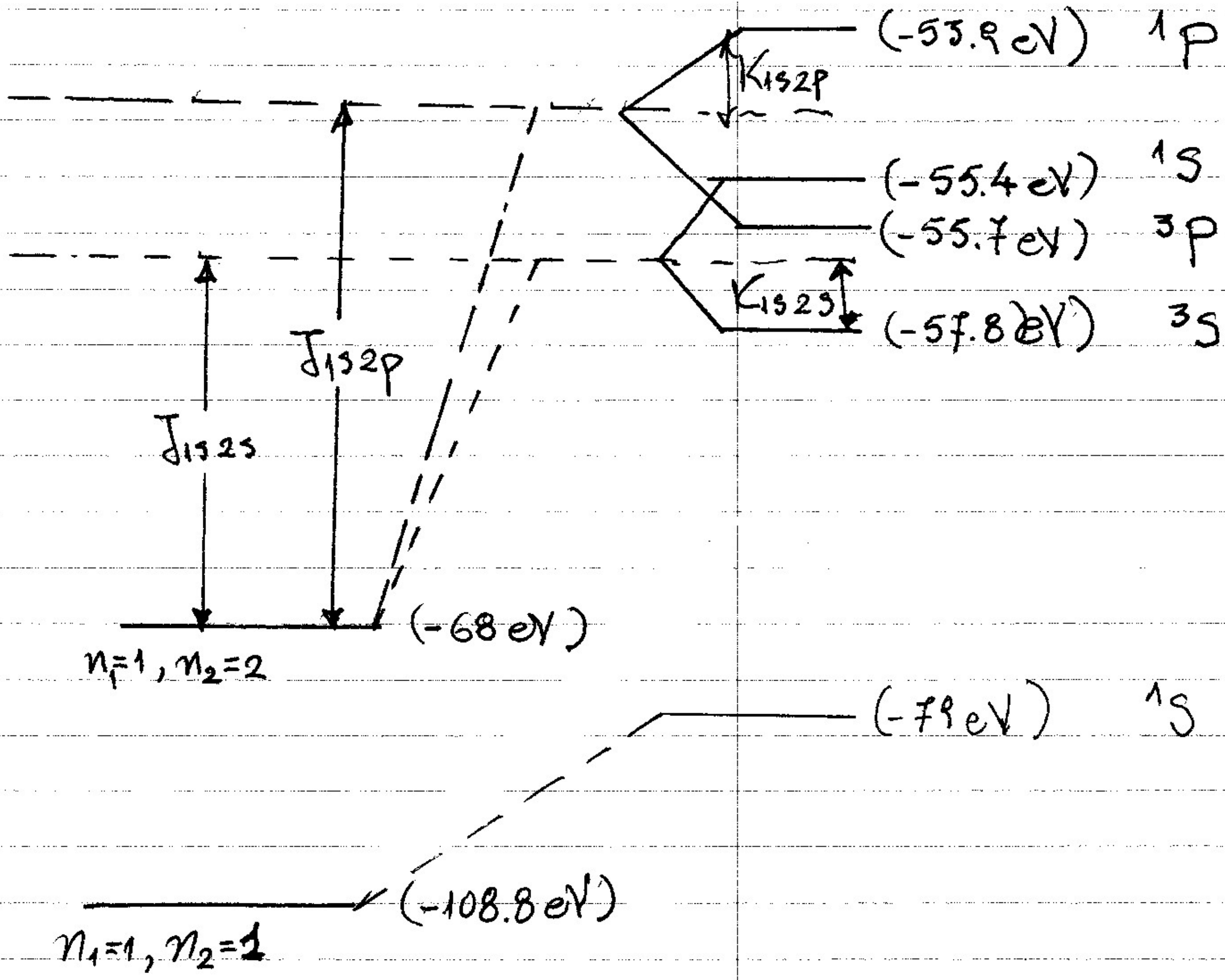
οπότε:

$$E^{(0)} + E_1^{(1)} = E^{(0)} + J_{1s2s} - K_{1s2s} = -57.8 \text{ eV}$$

$$E^{(0)} + E_2^{(1)} = E^{(0)} + J_{1s2s} + K_{1s2s} = -55.4 \text{ eV}$$

$$E^{(0)} + E_3^{(1)} = E^{(0)} + J_{1s2p} - K_{1s2p} = -55.7 \text{ eV}$$

$$E^{(0)} + E_4^{(1)} = E^{(0)} + J_{1s2p} + K_{1s2p} = -53.9 \text{ eV}$$



Πιό ἀκριβεῖς ὑπολογισμοί $2^{ας}$ κ $3^{ης}$ τάξεως δίνουν:

$$1s2p \begin{cases} -57.8 & {}^1P \\ -58.1 & {}^3P \end{cases}$$

$$1s2s \begin{cases} -58.4 & {}^1S \\ -59.2 & {}^3S \end{cases}$$