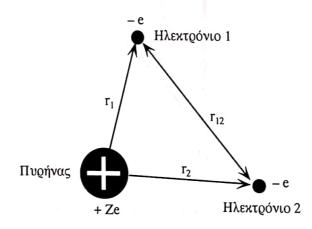
## 3.8 Το άτομο του ηλίου και ο περιοδικός πίνακας

# 3.8.1 Το άτομο του He και η αρχή του αποκλεισμού του Pauli

Όπως φαίνεται στην εικόνα 3.32, στο άτομο του He υπάρχουν δύο ηλε. κτρόνια και ένας πυρήνας με φορτίο +2e. (Προφανώς, τα στοιχεία με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό θα έχουν Z ηλεκτρόνια που θα περιστρέφο. νται γύρω από έναν πυρήνα με φορτίο +Ze.) Η  $\Delta E$  ενός ηλεκτρονίου στο άτομο του He δημιουργείται από δύο αλληλεπιδράσεις. Η πρώτη είναι η ηλεκτρική έλξη ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και τον θετικό πυρήνα. Η δεύτερη είναι η αμοιβαία απώθηση των δύο ηλεκτρονίων. Η  $\Delta E$  λοιπόν, καθενός από τα ηλεκτρόνια, για παράδειγμα αυτού που στην εικόνα συμβολίζεται ως ηλεκτρόνιο 1, εξαρτάται από την απόστασή του  $r_1$  από τον πυρήνα και από την απόσταση  $r_{12}$  που χωρίζει τα δύο ηλεκτρόνια. Επομένως, η  $\Delta E$  του ηλεκτρονίου 1 εξαρτάται από τη θέση και των δύο ηλεκτρονίων, ισχύει δηλαδή ότι

ΔΕ ενός ηλεκτοονίου στο άτομο του He

$$V_{(r_1,r_{12})} = \frac{-2e^2}{4\pi\varepsilon_o r_1} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{12}}$$
 [3.46]



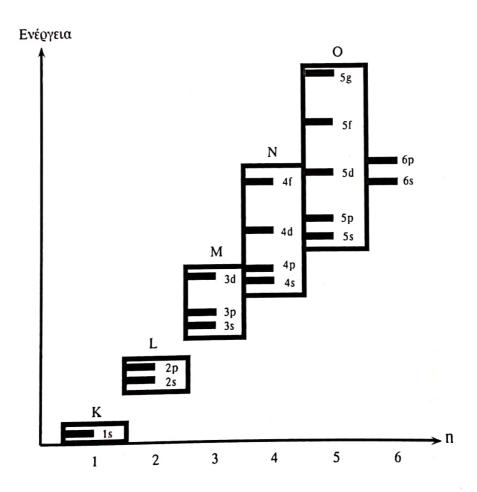
#### Εικόνα 3.32

Ένα άτομο με τη μορφή του ατόμου του πλίου.

Ο πυρήνας έχει φορτίο  ${}^{+Z}_{e'}$  όπου για το He, Z=2. Αν φύγει ένα πλεκτρόνιο, τότε δημιουργείται το ιόν He $^{+}$ , το οποίο είναι ισοδύναμο με ένα υδρογονοειδές άτομο με Z=2.

Αν αντικαταστήσουμε αυτή τη σχέση για τη ΔΕ στην εξίσωση Schrödinger για ένα ηλεκτρόνιο, τότε μπορούμε να βρούμε την κυματοσυνάρτηση και την ενέργεια ενός από τα ηλεκτρόνια του ατόμου του He. Συνάγουμε δηλαδή την κυματοσυνάρτηση για ένα ηλεκτρόνιο και την ενέργεια για ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε ένα άτομο με πολλά ηλεκτρόνια.

Ένα άμεσο και προφανές συμπέρασμα είναι ότι η ενέργεια δεν εξαρτάται πλέον μόνο από τον αριθμό n αλλά και από τον αριθμό  $\ell$ , αφού ο όρος που εκφράζει τη ΔΕ που οφείλεται στην αλληλεπίδραση των δύο ηλεκτρονίων (ο δεύτερος δηλαδή όρος της εξίσωσης 3.46, ο οποίος περιέχει το μέγεθος  $r_{12}$ ) εξαρτάται από τους σχετικούς προσανατολισμούς των ηλεκτρονικών τροχιακών, οι οποίοι μεταβάλλουν την απόσταση  $r_{12}$ . Πρέπει πλέον να συμβολίζουμε την ενέργεια του ηλεκτρονίου με τον όρο  $E_{n,\ell}$ . Όπως φαίνεται στην εικόνα 3.33, η εξάρτηση της ενέργειας από τον αριθμό  $\ell$  είναι ασθενέστερη σε σχέση με την εξάρτηση από τον αριθμό  $\ell$  είναι ασθενέστερη σε σχέση με την εξάρτηση από τον αριθμό  $\ell$  είναι ασθενέστερη δε σχέση με την εξάρτηση από τον αριθμό  $\ell$  είναι ασθενέστερη σε σχέση με την εξάρτηση από τον αριθμό  $\ell$  είναι καθώς αυξάνονται οι  $\ell$  παρατηρείστε όμως ότι η ενέργεια της κατάστασης 4s είναι μικρότερη από την ενέργεια της κατάστασης 3d, και ότι το ίδιο συμβαίνει και για τις καταστάσεις 4s και 5s.

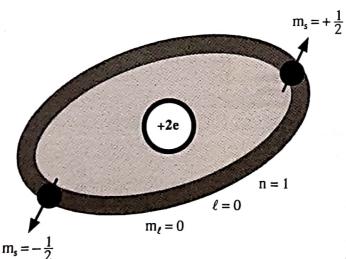


**Εικόνα 3.33** Η ενέργεια διαφόρων καταστάσεων που αντιστοιχούν σε ένα πλεκτρόνιο. Η ενέργεια εξαρτάται από το n και το  $\ell$ .

Ένα από τα πιο σημαντικά θεωρήματα της κβαντικής φυσικής είναι η αρχή του αποκλεισμού του Pauli, η οποία στηρίζεται σε εμπειρικές παρα-

τηρήσεις. Σύμφωνα με την αρχή αυτή δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια σε ένα δεδομένο σύστημα (π.χ. ένα άτομο) τα οποία να έχουν ίδιους και τους τέσσερις κβαντικούς τους αριθμούς n,  $\ell$ ,  $m_\ell$  και  $m_s$ . Κάθε σετ τιμών των n,  $\ell$ ,  $m_\ell$  και  $m_s$  αντιστοιχεί σε μία δυνατή ηλεκτρονική κατάσταση, δηλαδή σε μία κυματοσυνάρτηση  $\psi_{n,\ell,m_\ell,m_s}$  η οποία ενδέχεται να καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο. Για παράδειγμα, ένα ηλεκτρόνιο με κβαντικούς αριθμούς 2, 1, 1, 1/2 θα έχει μία συγκεκριμένη κυματοσυνάρτηση  $\psi_{n,\ell,m_\ell,m_s} = \psi_{2,1,1,1/2}$ , και λέμε ότι βρίσκεται στην κατάσταση 2p, με  $m_\ell = 1$  και spin πάνω. Η ενέργειά του θα είναι  $E_{2p}$ . Σύμφωνα με την αρχή του αποκλεισμού του Pauli, αποκλείεται κανένα άλλο ηλεκτρόνιο να βρίσκεται σε αυτήν την κατάσταση.

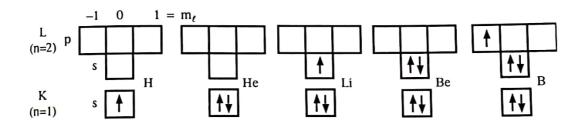
Η περιστροφική κίνηση του ηλεκτρονίου προσδιορίζεται από τους η,  $\ell$  και  $m_{\ell}$  ενώ ο  $m_{s}$  καθορίζει τον προσανατολισμό του spin (πάνω ή κάτω). Υποθέστε ότι δύο ηλεκτρόνια βρίσκονται στο ίδιο τροχιακό, και έχουν ίδιους τους αριθμούς η,  $\ell$  και  $m_{\ell}$ . Σύμφωνα με την αρχή του αποκλεισμού του Pauli θα πρέπει να έχουν αντίθετα spin (εικόνα 3.34). Θα πρέπει το ένα ηλεκτρόνιο να έχει spin πάνω και το άλλο spin κάτω. Λέμε τότε ότι τα δύο ηλεκτρόνια είναι συμπληρωματικού spin. Δύο ηλεκτρόνια λοιπόν μπορούν να έχουν τα ίδια τροχιακά (να καταλαμβάνουν δηλαδή την ίδια περιοχή του χώρου) εφόσον έχουν αντίθετα spin. Σύμφωνα όμως με την αρχή του αποκλεισμού του Pauli δεν είναι δυνατόν να υπάρχει και τρίτο ηλεκτρόνιο στο ίδιο τροχιακό, αφού ο κβαντικός αριθμός  $m_{s}$  μπορεί να έχει μόνο δύο τιμές.



**Εικόνα 3.34** Ζευγαρωμένα spin σε ένα τροχιακό

Κάνοντας χρήση της αρχής του αποκλεισμού του Pauli μπορούμε να προσδιορίσουμε τη δομή ατόμων με πολλά ηλεκτρόνια. Για λόγους απλότητας, θα χρησιμοποιούμε, για να αναπαραστήσουμε ένα τροχιακό που αντιστοιχεί στους αριθμούς  $\mathbf{n}$ ,  $\ell$  και  $\mathbf{m}_{\ell}$ , ένα κουτί. Κάθε κουτί μπορεί να περιέχει μέχρι δύο ηλεκτρόνια, τα οποία θα έχουν φυσικά αντίθετα spin.

Τοποθετώντας ένα ηλεκτρόνιο μέσα σε ένα κουτί, αντιστοιχούμε ουσιαστικά μία κυματοσυνάρτηση στο ηλεκτρόνιο, προσδιορίζουμε δηλαδή τους κβαντικούς του αριθμούς π,  $\ell$  και  $m_{\ell}$ . Χρησιμοποιούμε ακόμη ένα βέλος για να αναπαραστήσουμε τον προσανατολισμό του spin του ηλεκτρονίου, ανάλογα με το αν αυτό είναι πάνω ή κάτω. Όπως φαίνεται στην εικόνα 3.35, διατάσσουμε τα κουτιά έτσι ώστε να αντιστοιχούν στις ηλεκτρονικές υποστιβάδες. Ας θεωρήσουμε ως παράδειγμα το Βόριο, το οποίο έχει πέν-



**Εικόνα 3.35** Η πλεκτρονική διάταξη για τα πέντε πρώτα στοιχεία. Κάθε κουτί αντιστοιχεί σε ένα τροχιακό ψ $(n, \ell, m_\ell)$ 

τε ηλεκτρόνια. Το πρώτο ηλεκτρόνιο τοποθετείται στο τροχιακό 1s, το οποίο έχει την χαμηλότερη ενέργεια. Το δεύτερο τοποθετείται επίσης στο ίδιο τροχιακό, αλλά έχει φυσικά αντίθετο spin. Το τρίτο τοποθετείται στο τροχιακό με n=2. Η χαμηλότερη ενέργεια στο τροχιακό αυτό, είναι στην υποστιβάδα s, η οποία αντιστοιχεί στους αριθμούς  $\ell=0$  και  $m_\ell=0$ . Το τέταρτο ηλεκτρόνιο μπορεί να τοποθετηθεί επίσης στο τροχιακό 2s, εφόσον βέβαια έχει αντίθετο spin από το τρίτο ηλεκτρόνιο. Το πέμπτο ηλεκτρόνιο πρέπει να τοποθετηθεί σε ένα άλλο τροχιακό, και τα τροχιακά με την αμέσως μεγαλύτερη ενέργεια είναι αυτά για τα οποία ισχύει  $\ell=1$  (καταστάσεις p) και  $m_\ell=-1$ , 0, +1. Η τελική ηλεκτρονική δομή του ατόμου του p φαίνεται στην εικόνα p 3.35.

Βλέπουμε ότι, επειδή η ενέργεια του ηλεκτρονίου εξαρτάται από τους αριθμούς  $\mathbf{n}$  και  $\ell$ , υπάρχουν αρκετές καταστάσεις που αντιστοιχούν σε μία ενέργεια  $\mathbf{E}_{\mathbf{n},\ell}$ . Κάθε μία από αυτές τις καταστάσεις αντιστοιχεί σε διαφορετικούς συνδυασμούς των  $\mathbf{m}_\ell$  και  $\mathbf{m}_s$ . Η ενέργεια  $\mathbf{E}_{2,1}$  για παράδειγμα (ή  $\mathbf{E}_{2p}$ ), για την οποία ισχύει  $\mathbf{n}=2$  και  $\ell=1$ , αντιστοιχεί σε έξι πιθανές καταστάσεις, οι οποίες προκύπτουν από τους συνδυασμούς των  $\mathbf{m}_\ell=-1,0$ , 1 και  $\mathbf{m}_s=+1/2,-1/2$ . Σε κάθε περίπτωση για τον  $\mathbf{m}_\ell$  μπορεί να υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο με spin πάνω ή κάτω, με  $\mathbf{m}_s$  δηλαδή ίσο με +1/2 ή -1/2 αντίστοιχα.

## Παράδειγμα 3.18 Αριθμός καταστάσεων σε ένα ενεργειακό επίπεδο

Αριθμήστε και προσδιορίστε τις καταστάσεις που αντιστοιχούν στο ενεργειακό επίπεδο  $E_{3d}$ , όπου δηλαδή ισχύει n=3 και  $\ell=2$ .

#### Λύση

Όταν  ${\bf n}=3$  και  $\ell=2$ , τότε οι αριθμοί  ${\bf m}_\ell$  και  ${\bf m}_{\bf s}$  μπορούν να λάβουν τις ακόλουθες τιμές:  ${\bf m}_\ell=-2,-1,0,1,2$  και  ${\bf m}_{\bf s}=+1/2,-1/2.$  Υπάρχουν δηλαδή 10 συνδυασμοί. Οι πιθανές κυματοσυναρτήσεις (ηλεκτρονικές καταστάσεις) είναι οι

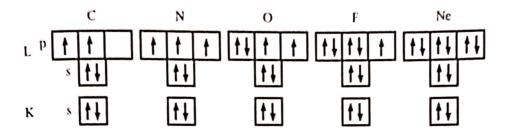
- $\psi_{3,\,2,\,2,\,1/2}$  ,  $\psi_{3,\,2,\,1,\,1/2}$  ,  $\psi_{3,\,2,\,0,\,1/2}$  ,  $\psi_{3,\,2,\,-1,\,1/2}$  ,  $\psi_{3,\,2,\,-2,\,1/2}$ . Oles autés oi mumatosunartíseis écoun spin pána (m = +1/2).
- $\psi_{3,\;2,\;2,\;-1/2}$  ,  $\psi_{3,\;2,\;1,\;-1/2}$  ,  $\psi_{3,\;2,\;0,\;-1/2}$  ,  $\psi_{3,\;2,\;-1,\;-1/2}$  ,  $\psi_{3,\;2,\;-2,\;-1/2}$ . Όλες αυτές οι κυματοσυναρτήσεις έχουν spin κάτω  $(m_s=-1/2)$ .

### 3.8.2 Κανόνας του Hund

Σε ένα άτομο με πολλά ηλεκτρόνια, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα τροχιακά με τις μικρότερες δυνατές ενέργειες, σύμφωνα πάντα με την αρχή του αποκλεισμού του Pauli. Δεν μπορούμε όμως από την αρχή του αποκλεισμού του Pauli να συνάγουμε πώς θα κατανεμηθούν τα ηλεκτρόνια ανάμεσα στις πολλές καταστάσεις που αντιστοιχούν σε έναν δεδομένο συνδυασμό των η και  $\ell$ . Υπάρχουν για παράδειγμα, έξι καταστάσεις 2p, οι οποίες αντιστοιχούν στους αριθμούς  $\mathbf{m}_{\ell}=-1,\,0,\,+1,\,$  όπου σε κάθε διαφορετική τιμή για τον αριθμό  $\mathbf{m}_{\ell}$  αντιστοιχούν δύο τιμές για τον  $\mathbf{m}_{s}=\pm 1/2.$  Τα δύο ηλεκτρόνια μπορούν είτε να αποκτήσουν αντίθετα spin και να τοποθετηθούν στην ίδια κατάσταση  $\mathbf{m}_{\ell}$ , είτε να αποκτήσουν παράλληλα στάσεις  $\mathbf{m}_{\ell}$ . Έχει επιβεβαιωθεί από φασματοσκοπικές παρατηρήσεις ότι τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο ίδιο η,  $\ell$  τροχιακό προτιμούν να έχουν παράλληλα spin (ίδιο δηλαδή αριθμό  $m_{s}$ ). Η πρόταση αυτή είναι γνωστή ως κανόνας του Hund.

Είναι εύκολο να κατανοήσουμε διαισθητικά την προέλευση του κανόνα του Hund. Αν τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται στην ίδια κατάσταση  $\mathbf{m}_\ell$ , έχοτας αντίθετα spin (διαφορετικά  $\mathbf{m}_s$ ), τότε θα έχουν τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς  $\mathbf{n}$ ,  $\ell$ ,  $\mathbf{m}_\ell$  και θα καταλαμβάνουν την ίδια περιοχή του χώρου (θα των δυνάμεων Coulomb, θα αλληλοαπωθούνται έντονα και θα έχουν μεγάλη δυναμική ενέργεια. Αν από την άλλη, τα ηλεκτρόνια έχουν παράλληλα

spin (ίδιο αριθμό  $m_s$ ), τότε καθένα θα έχει διαφορετικό αριθμό  $m_t$ , και επομένως θα καταλαμβάνει διαφορετική περιοχή του χώρου (θα ανήκουν σε διαφορετικά  $\psi_{n,\ell, m_t}$  τροχιακά) ελαχιστοποιώντας κατ' αυτόν τον τρόπο την αλληλοαπώθηση μεταξύ τους.



Εικόνα 3.36

Η πλεκτρονική διάταξη των ατόμων C, N, O, F και Ne.

Παρατηρήστε ότι στα C, N και O ο κανόνας του Hund υπαγορεύει στα πλεκτρόνια να έχουν παράλληλα spin. Στο άτομο του Ne, όλα τα τροχιακά K και L είναι πλήρη.

Το άτομο του οξυγόνου έχει οκτώ ηλεκτρόνια, στην εικόνα 3.36 απεικογίζεται η ηλεκτρονική του δομή. Τα πρώτα δύο ηλεκτρόνια τοποθετούνται στο χουτί (τροχιαχό) 1s. Τα επόμενα 2 τοποθετούνται στο χουτί 2s. Οι καταστάσεις ρ όμως, μπορούν να περιέχουν μέχρι έξι ηλεκτρόνια. Τα εναπομείναντα τέσσερα ηλεκτρόνια, μπορούν λοιπόν να επιλέξουν. Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, τα τρία από τα τέσσερα ηλεκτρόνια θα τοποθετηθούν στα κουτιά για τα οποία ισχύει  $m_r = -1, 0, +1$ , και θα έχουν όλα τους παράλληλα spin. Το τελευταίο ηλεκτρόνιο μπορεί να τοποθετηθεί σε οποιοδήποτε από τα κουτιά 2p. Είναι όμως απαραίτητο να έχει spin αντιπαράλληλο με τα spin των προηγούμενων τριών ηλεκτρονίων. Επομένως το άτομο του οξυγόνου έχει δύο ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε μη συμπληρωμένα τροχιακά (εικόνα 3.36). Αφού τα δύο αυτά ηλεκτρόνια έχουν παράλληλα spin, το άτομο του Ο έχει μία συνολική στροφορμή. Μία στροφορμή όμως που οφείλεται σε περιστροφή φορτίων δημιουργεί μία μαγνητική ροπή μ. Παρουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, θα ασκείται μία δύναμη στην μ η οποία δίνεται από τον τύπο μdB/dx. Αναμένουμε λοιπόν, και πράγματι αυτό επιβεβαιώνεται από τις εμπειρικές παρατηρήσεις, τα άτομα του οξυγόνου να εκτρέπονται από ένα μη ομογενές μαγνητικό πεδίο.

Χρησιμοποιώντας την αρχή του αποκλεισμού του Pauli και το κανόνα του Hund, δεν είναι δύσκολο να ανασυγκροτήσουμε την ηλεκτρονική δομή πολλών στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Υπάρχουν μόνο λίγες περιπτώσεις όπου παρατηρείται μία ασυνήθιστη συμπεριφορά των ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονικών καταστάσεων. Η κατάσταση 4s έχει μικρότερη ενέργεια από τις καταστάσεις 3d. Για το λόγο αυτό, πρώτα συμπληρώνεται η κατάστα-

ση 4s και μετά η 3d. Αντίστοιχα, η κατάσταση 5s έχει μικρότερη ενέργεια από τις καταστάσεις 4d. Στο ενεργειακό διάγραμμα της εικόνας 3.33 συνοψίς ζονται όλα αυτά τα χαρακτηριστικά. Υπάρχει ένας απλός τρόπος περιγραφής της ηλεκτρονικής δομής ενός ατόμου. Σε κάθε κατάσταση nl, σημειώνουμε σε έναν εκθέτη τον αριθμό των ηλεκτρονίων που της αντιστοιχούν. Το οξυγόνο για παράδειγμα γράφεται:  $1s^22s^22p^4$ , ή πιο απλά [He]  $2s^22p^4$  (η  $1s^2$  είναι συμπληρωμένη στιβάδα και αντιστοιχεί στο στοιχείο ήλιο).

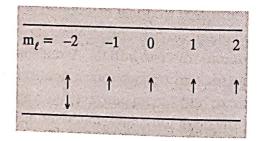
### Παράδειγμα 3.19 Κανόνας του Hund

Η ηλεκτρονική δομή του ατόμου του σιδήρου Fe είναι η [Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>. Να δείξετε ότι το άτομο του σιδήρου περιέχει τέσσερα αζευγάρωτα ηλεκτρόνια, δηλαδή ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε τροχιακά στα οποία δεν υπάρχει δεύτερο ηλεκτρόνιο αντιθέτου spin, και ότι επομένως ο σίδηρος έχει συνολική στροφορμή και μαγνητική ροπή η οποία οφείλεται στο spin.

#### Λύση

Σε μία συμπληρωμένη υποστιβάδα, την υποστιβάδα 2p για παράδειγμα, η οποία έχει έξι καταστάσεις με  $m_\ell=-1$ , 0, +1 και  $m_s=+1/2$  και -1/2, όλες οι καταστάσεις είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια, και έτσι σε κάθε  $m_\ell$  τροχιακό βρίσκονται δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin. Κάθε στροφορμή που δημιουργείται από την παρουσία ενός ηλεκτρονίου με θετική τιμή για τον αριθμό  $m_\ell$  (ή  $m_s$ ) αναιρείται από το αντίστοιχο ηλεκτρόνιο με αρνητική τιμή για τον ίδιο κβαντικό αριθμό. Έτσι συνολικά η στροφορμή μίας συμπληρωμένης υποστιβάδας θα είναι μηδέν. Μόνο οι μη συμπληρωμένες υποστιβάδες συμβάλλουν στη συνολική στροφορμή. Επομένως, αρκεί να λάβουμε υπόψη μας μόνο τα έξι ηλεκτρόνια της υποστιβάδας 3d.

Υπάρχουν πέντε d τροχιακά, τα οποία αντιστοιχούν στις τιμές του  $m_\ell=-2,-1,0,1,2$ . Τα πέντε από τα έξι ηλεκτρόνια, σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, θα έχουν παράλληλα spin, και καθένα από αυτά θα καταλαμβάνει ένα από τα πέντε τροχιακά που αντιστοιχούν στις πέντε τιμές του  $m_\ell$ .



Το έκτο ηλεκτρόνιο πρέπει υποχρεωτικά να έχει το ίδιο  $m_\ell$  με ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Αυτό είναι δυνατόν μόνο εφόσον έχουν αντιπαράλληλα spin (είναι ζευγαρωμένα). Επομένως, θα υπάρχουν τέσσερα αξευγάρωτα ηλεκτρόνια στο άτομο του Fe, γεγονός που προσδίδει στον σίδηρο μία συνολική στροφορμή. Το άτομο

του σιδήθου έχει λοιπόν μαγνητική θοπή, ως αποτέλεσμα της ύπαθξης τεσσάθων ηλεκτρονίων στη δομή του τα οποία έχουν παράλληλα spin.

Πολλά απομονωμένα άτομα έχουν αζευγάρωτα ηλεκτρόνια και έχουν επομένως επίσης μαγνητική ροπή. Το απομονωμένο άτομο του Ας για παράδειγμα, έχει ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο στη στιβάδα 5s το οποίο δεν είναι ζευγαρωμένο. Ως εκ τούτου, το άτομο του Ας είναι μαγνητικό, επηρεάζεται δηλαδή από ένα μαγνητικό πεδίο. Ο κρύσταλλος του Ας αντιθέτως δεν είναι μαγνητικός. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη στιβάδα 5s, αποσπώνται από το άτομο και σχηματίζουν το ηλεκτρονικό νέφος (του μεταλλικού δεσμού), και κατ' αυτόν τον τρόπο ζευγαρώνουν τα spin τους. Ο κρύσταλλος επομένως του αργύρου δεν είναι μαγνητικός, δεν έχει δηλαδή μαγνητική ροπή. Ο κρύσταλλος του σιδήρου είναι μαγνητικός επειδή τα άτομα του σιδήρου από τα οποία απαρτίζεται συγκρατούν τουλάχιστον δύο από τα αξευγάρωτα ηλεκτρόνιά τους τα οποία και ευθυγραμμίζουν τα spin τους προσδίδοντας έτσι στον κρύσταλλο μία συνολική μαγνητική ροπή. Για τον λόγο αυτό, ο σίδηρος είναι ένα μαγνητικό μέταλλο. 9

## 3.9 Εξαναγκασμένη εκπομπή και lasers

#### 3.9.1 Εξαναγκασμένη εκπομπή και ενίσχυση του φωτός

Ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να διεγερθεί και να μεταβεί σε ένα ενεργειακό επίπεδο  $E_2$  με μεγαλύτερη ενέργεια απ' ότι το ενεργειακό επίπεδο  $E_1$  στο οποίο βρισκόταν. Η μετάβαση πραγματοποιείται, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.37.α, με την απορρόφηση ενός φωτονίου με ενέργεια  $E_2 - E_1$ .

$$E_{2}$$

$$hv$$

$$E_{1}$$

$$E_{2}$$

$$hv$$

$$eigoδος$$

$$hv$$

$$E_{1}$$

$$E_{1}$$

$$E_{2}$$

$$hv$$

$$eigoδος$$

$$hv$$

$$E_{1}$$

$$E_{1}$$

(α) Απορρόφηση (β) Αυθόρμητη εκπομπή (γ) Εξαναγκασμένη εκπομπή

**Εικόνα 3.37** Απορρόφηση, αυθόρμητη εκπομηή και εξαναγκασμένη εκπομηή.

<sup>9</sup> Η ποιοτική αυτή εξήγηση αναπτύσσεται περαιτέρω στο κεφάλαιο 8.

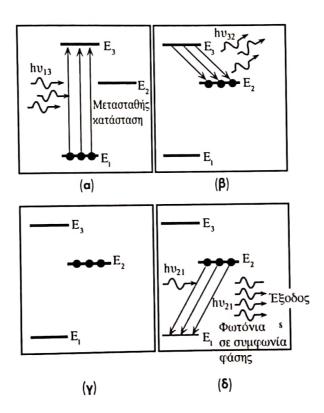
Όταν ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε ένα ενεργειακό επίπεδο με μεγάλη ενέργεια μεταβαίνει σε ένα μη κατειλημμένο ενεργειακό επίπεδο με μικρότερη ενέργεια, τότε εκπέμπεται ένα φωτόνιο. Υπάρχουν δύο δυνατότητες για τη διαδικασία της εκπομπής. Το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί αυθόρμητα στο χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, ή μπορεί η μετάβαση να προκληθεί από ένα άλλο φωτόνιο.

Στην περίπτωση της αυθόρμητης εκπομπής, το ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από το ενεργειακό επίπεδο  $E_2$  στο ενεργειακό επίπεδο  $E_1$  και εκπέμπεται ένα φωτόνιο με ενέργεια  $hv = E_2 - E_1$  (εικόνα 3.37.β). Η μετάβαση είναι αυθόρμητη μόνο εφόσον η κατάσταση που αντιστοιχεί στην ενέργεια  $E_1$  δεν είναι ήδη κατειλημμένη από ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Στην κλασική φυσική, όταν ένα φορτίο επιταχύνεται και επιβραδύνεται με συχνότητα v, όπως σε μία ταλαντωτική κίνηση, τότε εκπέμπεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με τη συχνότητα v της ταλάντωσης. Η διαδικασία της εκπομπής κατά τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από το ενεργειακό επίπεδο  $E_2$  στο ενεργειακό επίπεδο  $E_1$ , εμφανίζεται σαν το ηλεκτρόνιο να ταλαντώνεται με συχνότητα v.

Στην περίπτωση της εξαναγκασμένης εκπομπής, ένα φωτόνιο με ενέργεια hv = E2 - Ε1 προκαλεί τη διαδικασία της εκπομπής προκαλώντας τη μετάβαση του ηλεκτρονίου από το ενεργειακό επίπεδο Ε2 στο ενεργειακό επίπεδο Ε1. Το φωτόνιο που εκπέμπεται βρίσκεται σε συμφωνία φάσης με το προσχρούον φωτόνιο, και τα δύο φωτόνια κινούνται προς την ίδια κατεύθυνση, έχουν την ίδια συχνότητα και επομένως, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.37.γ, έχουν την ίδια ενέργεια  $E_2 - E_1$ . Για να αποκτήσετε μία εικόνα του τι συμβαίνει κατά τη διαδικασία της εξαναγκασμένης εκπομπής, φανταστείτε ότι το ηλεκτρικό πεδίο του προσκρούοντος φωτονίου συντονίζεται με το ηλεκτρόνιο και επομένως αυτό αποκτά την ίδια συχνότητα με το φωτόνιο. Η εξαναγκασμένη ταλάντωση του ηλεκτρονίου με συχνότητα ν =  $(E_2 - E_1)/h$  προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από το ηλεκτρόνιο, του οποίου το ηλεκτρικό πεδίο είναι σε φάση με το ηλεκτρικό πεδίο του φωτονίου. Όταν το προσκρούον φωτόνιο απομακούνεται, τότε το ηλεκτρόνιο μπορεί να επιστρέψει στο ενεργειακό επίπεδο  $\boldsymbol{E}_{\!\scriptscriptstyle 1},$ αφού έχει εκπέμψει ένα φωτόνιο με ενέ<br/>ργεια hv =  $\boldsymbol{E}_{\!\scriptscriptstyle 2} - \boldsymbol{E}_{\!\scriptscriptstyle 1}.$ 

Η εξαναγκασμένη εκπομπή είναι η βάση για την ενίσχυση φωτονίων, αφού έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δύο φωτονίων (τα οποία είναι μάλιστα σε φάση) από ένα μόνο προσκρούον φωτόνιο. Με βάση αυτό το φαινόμενο είναι δυνατό να κατασκευάσουμε μία συσκευή που να ενισχύει το φως. Βλέπουμε στην εικόνα 3.37.γ ότι για να προκαλέσουμε εξαναγκασμένη εκπομπή, πρέπει το προσκρούον φωτόνιο να μην απορροφάται από ένα άλλο ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στο ενεργειακό επίπεδο  $E_1$ . Όταν λοιπόν σκοπεύουμε να χρησιμοποιήσουμε ένα σύνολο ατόμων προκειμέ

νου να ενισχύσουμε το φως, θα πρέπει να εξασφαλίσουμε ότι η πλειοψηφία αυτών των ατόμων βρίσκεται στο ενεργειακό επίπεδο  $E_2$ . Αν δεν συμβαίνει αυτό, τότε τα προσκρούοντα φωτόνια θα απορροφώνται από άτομα στο ενεργειακό επίπεδο  $E_1$ . Όταν υπάρχουν περισσότερα άτομα στο ενεργειακό επίπεδο  $E_2$  από τα άτομα που βρίσκονται στο ενεργειακό επίπεδο  $E_1$ , τότε λέμε ότι συμβαίνει αντιστροφή πληθυσμών. Προκύπτει ότι όταν υπάρχουν μόνο δύο ενεργειακά επίπεδα, τότε δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί αντιστροφή πληθυσμών, γιατί σε συνθήκες σταθερής κατάστασης, η προσπίπτουσα φωτεινή ροή έχει ως αποτέλεσμα τόσες διεγέρσεις ατόμων από το  $E_1$  στο  $E_2$  όσες και εξαναγκασμένες εκπομπές από το  $E_2$  στο  $E_1$ .



Εικόνα 3.38

Η αρχή λειτουργίας του LASER.

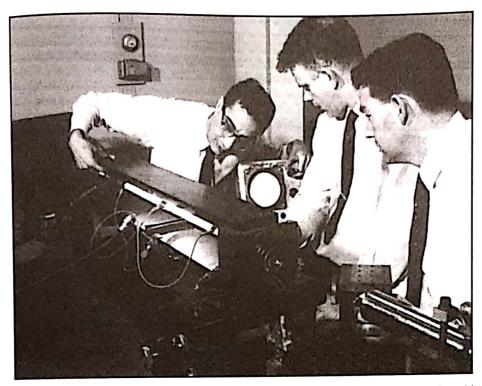
(a) Τα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση αντλούνται στο ενεργειακό επίπεδο  $E_3$  δια των προσκρουόντων φωτονίων που έχουν ενέργεια  $hv_{13}=E_3-E_1$ . (β) Τα άτομα στο ενεργειακό επίπεδο  $E_3$  μεταβαίνουν γρήγορα στη μετασταθή κατάσταση  $E_2$  εκπέμποντας ένα φωτόνιο ή προκαλώντας ταλαντώσεις στο πλέγμα:  $hv_{32}=E_3-E_2$ . (γ) Αφού οι καταστάσεις στο ενεργειακό επίπεδο  $E_2$  είναι μετασταθείς, πολύ γρήγορα καταλαμβάνονται από άτομα και πραγματοποιείται αντιστροφή πληθυσμών μεταξύ των  $E_2$  και  $E_1$ . (δ) Ένα τυχαίο φωτόνιο με ενέργεια  $hv=E_2-E_1$  μπορεί να προκαλέσει εξαναγκασμένη εκπομπή. Τα φωτόνια που προκύπτουν από την εξαναγκασμένη εκπομπή μπορούν με τη σειρά τους να προκαλέσουν νέες εξαναγκασμένες εκπομπές, και να δημιουργηθεί έτσι μία χιονοστιβάδα εκπομπών φωτονίων, τα οποία επιπλέον βρίσκονται σε συμφωνία φάσης.

Ας θεωρήσουμε το σύστημα της εικόνας 3.38 που έχει τρία ενεργειακά επίπεδα. Υποθέστε ότι τα άτομα του συστήματος διεγείρονται 10 λόγω μιας εξωτερικής διέγερσης προς το ενεργειακό επίπεδο  $E_3$ . Το ενεργειακό επίπεδο  $E_3$ . πεδο αυτό ονομάζεται ενεργειακό επίπεδο άντλησης και η διαδικασία της διέγερσης των ατόμων στο ενεργειακό επίπεδο  $E_3$  ονομάζεται άντληση. Στην παρούσα περίπτωση θα εξετάσουμε μόνο την περίπτωση της οπτικής άντλησης, μολονότι δεν είναι αυτός ο μοναδικός τρόπος να μεταβούν τα άτομα στο επίπεδο Ε3. Υποθέστε στη συνέχεια ότι τα άτομα που βρίσχονται στο ενεργειακό επίπεδο  $E_3$  μεταβαίνουν γρήγορα στο ενεργειακό επίπεδο  $E_2$ , το οποίο είναι ένα επίπεδο στο οποίο δεν πραγματοποιείται αυτή η γρήγορη και αυθόρμητη μετάβαση προς ένα χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Η κατάσταση στο ενεργειακό επίπεδο  $\mathbf{E}_2$  είναι, με άλλα λόγια, μία κατάσταση μεγάλου χοόνου ζωής. 11 Αναφερόμαστε συχνά στις καταστάσεις μεγάλου χρόνου ζωής με το όνομα **μετασταθείς καταστάσεις**. Αφού τα άτομα δεν μεταβαίνουν γρήγορα από την  $\mathbf{E}_2$  στην  $\mathbf{E}_1$ , προκαλείται συσσώρευση των ατόμων σε αυτό το ενεργειακό επίπεδο και, καθώς, μέσω της άντλησης, όλο και περισσότερα άτομα μεταβαίνουν στην κατάσταση  $\mathbf{E}_{\mathbf{3}}$  και ακολούθως στην κατάσταση  $\mathbf{E}_2$ , δημιουργείται αντιστροφή πληθυσμών μεταξύ των επιπέδων  $\mathbf{E_2}$  και  $\mathbf{E_1}$ .

Όταν ένα άτομο που βρίσκεται στο ενεργειακό επίπεδο  $E_2$  μεταβαίνει αυθόρμητα σε ένα χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, εκπέμπεται ένα φωτόνιο το οποίο μπορεί να προσκρούσει σε ένα γειτονικό άτομο προκαλώντας μία εξαναγκασμένη εκπομπή. Τα φωτόνια από αυτό το άτομο μπορούν στη συνέχεια να προσπέσουν σε ένα άλλο άτομο στο ενεργειακό επίπεδο  $E_2$  και να προκαλέσουν άλλη μία εξαναγκασμένη εκπομπή κ.ο.κ. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα φαινόμενο χιονοστιβάδας της εξαναγκασμένης εκπομπής όπου όλα τα φωτόνια βρίσκονται σε συμφωνία φάσης και όπου η έξοδος του φωτός είναι ένας πολύ μεγάλος αριθμός φωτονίων σε φάση. Αυτή είναι η αρχή του laser ρουβιδίου (ruby laser) , στο οποίο τα ενεργειακά επίπεδα  $E_1$ ,  $E_2$  και  $E_3$  είναι τα επίπεδα των ιόντων  $Cr^{+3}$  στον κρύσταλλο του  $Al_2O_3$ . Στο τέλος του φαινομένου χιονοστιβάδας, όλα τα άτομα του ενεργειακού επιπέδου  $E_2$  θα έχουν επιστρέψει στο ενεργειακό επίπεδο  $E_1$ , και η διαδικασία της άντλησης θα μπορεί να ξεκινήσει και πάλι προκειμένου να

<sup>10</sup> Ένα άτομο βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση όταν ένα (ή περισσότερα) από τα ηλεκτρόνιά του είναι διεγερμένο και δεν βρίσκεται στη θεμελιώδη αλλά σε μία ανώτερη ενεργειακά κατάσταση. Στη θεμελιώδη κατάσταση όλα τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου καταλαμβάνουν τις χαμηλότερες δυνατές ενεργειακές καταστάσεις, όπως αυτές καθορίζονται από την αρχή του αποκλεισμού του Pauli και τον κανόνα του Hund.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Δεν θα εξετάσουμε εδώ ποιες είναι οι αιτίες που ευθύνονται για το ότι ορισμένες καταστάσεις είναι μεγαλύτερης διάρκειας από άλλες. Δεχόμαστε απλά ότι σε αυτές τις καταστάσεις δεν προκαλείται ταχεία και αυθόρμητη ενεργειακή υποβάθμιση των ατόμων.



Ο Ali Javan και οι συνεργάτες του στα εργαστήρια Bell, WilliamBennett Jr. και Donald Herriott, ήσαν οι πρώτοι που πέτυχαν τη δημιουργία ενός συνεχούς κύματος από ένα laser ηλίου-νέου (1960).

Πηγή: Εργαστήρια Bell, Lucent Technologies.

επαναληφθεί ο κύκλος της εξαναγκασμένης εκπομπής. Η εκπομπή που προκαλείται από τη μετάβαση από το  ${\bf E}_2$  στο  ${\bf E}_1$  ονομάζεται εκπομπή laser.

Το σύστημα που μόλις περιγράψαμε και που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση του φωτός ονομάζεται LASER. Το όνομα laser είναι ένα ακρωνύμιο των λέξεων light amplification by stimulated emission of radiation (ενίσχυση του φωτός από εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας). Στο laser φουβιδίου η άντληση επιτυγχάνεται μέσω μίας λυχνίας φωτισμού Xenon. Τα άτομα που προκαλούν την εκπομπή είναι ιόντα χρωμίου  $(Cr^{+3})$  που βρίσκονται σε έναν κούσταλλο αλουμίνας  $(Al_2O_3)$ . Οι άκρες του κουστάλλου του φουβιδίου είναι επαργυρωμένες προκειμένου να αντανακλούν την ακτινοβολία μπροστά και πίσω έτσι ώστε να μεγαλώνει ακόμα περισσότερο η ένταση του φωτός. Η αρχή λειτουργίας είναι η ίδια με την εφαρμογή όπου δημιουργούμε ηλεκτρικές ταλαντώσεις σε ένα κύκλωμα ηλεκτρικών ταλαντώσεων. Ένας από τους καθρέπτες είναι εν μέρει μόνο επαργυρωμένος και έτσι επιτφέπει σε κάποιο ποσοστό της ακτινοβολίας να διαφεύγει. Το τελικό αποτέλεσμα είναι μία σύμφωνη ακτινοβολία μεγάλης έντασης. Η συμφωνία φάσης και το σαφώς καθορισμένο μήκος κύματος αυτής της ακτινοβολίας την καθιστούν πολύ διαφορετική από την ακτινοβολία που εκπέμπεται από έναν κοινό λαμπτήρα βολφραμίου, στην οποία τα φωτόνια δεν είναι σε συμφωνία φάσης ούτε και έχουν του ίδιο μήκος κύματος.