

## ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (XHM-048)

### ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

#### **Ομάδα ασκήσεων 3 : Ατομική δομή και φασματοσκοπία**

##### **A. Άτομο Υδρογόνου<sup>1</sup>**

- Για το άτομο του υδρογόνου :
  - Να γράψετε τις κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_{1s}$ ,  $\Psi_{2s}$ ,  $\Psi_{2p}$ .
  - Να υπολογίσετε την πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να ευρίσκεται σε όγκο  $1 \text{ pm}^3$  γύρω από τον πυρήνα και σε απόσταση  $a_0$  (ακτίνα Bohr) από τον πυρήνα.
  - Πού εμφανίζονται μέγιστα οι κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_{1s}$  και  $\Psi_{2s}$ , και οι αντίστοιχες συναρτήσεις ακτινικής πυκνότητας πιθανότητας,  $P(r)$ , εύρεσης του ηλεκτρονίου σε σφαίρα ακτίνας  $r$ ;
  - Ποια είναι η μέση ακτίνα του ατομικού τροχιακού  $1s$  ; ( $\langle r \rangle = 0,79 \text{ \AA}$ )
- Να αναγράψετε τις μαθηματικές σχέσεις για τις ακόλουθες κυματοσυναρτήσεις του ατόμου του Υδρογόνου:  $\Psi_{100}$ ,  $\Psi_{200}$ ,  $\Psi_{210}$ ,  $\Psi_{21\pm 1}$ ,  $\Psi_{300}$ ,  $\Psi_{310}$ ,  $\Psi_{31\pm 1}$ .  
Να προτείνετε τους κατάλληλους γραμμικούς συνδυασμούς των κυματοσυναρτήσεων που αποδίδουν τις εκφράσεις για τα τροχιακά  $2p_x$ ,  $2p_y$ .
- Να σχεδιάσετε στο επίπεδο τη μορφή των ατομικών τροχιακών  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  υποδεικνύοντας τις κομβικές επιφάνειες. Ομοίως τα τροχιακά  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  και  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_z^2$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  υποδεικνύοντας τα πρόσημα της αντίστοιχης κυματοσυνάρτησης στους λοβούς.
- Να δείξετε ότι  $\Psi_{100}$ ,  $\Psi_{200}$  είναι ορθογώνιες μεταξύ τους (ER-P20-3)
- Να αναγράψετε τις μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν τις κυματοσυναρτήσεις του ατόμου H για  $N = 3$ ,  $\ell = 2$ ,  $m_\ell = +2, +1, 0, -1, -2$ , δηλαδή τα ατομικά τροχιακά  $3d$ . Να δείξετε με σαφήνεια το ακτινικό τμήμα  $R_{n\ell}(r)$  και το σφαιρικό τμήμα  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ , της κυματοσυνάρτησης.
  - Στη συνέχεια λαμβάνοντας κατάλληλους γραμμικούς συνδυασμούς των κυματοσυναρτήσεων να παραγάγετε τα συνήθη τροχιακά  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ .
- Να παραστήσετε διαγραμματικά (σε 2 διαστάσεις – Graph, Origin) τις κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_{n00}$ , που αντιστοιχούν στα ατομικά τροχιακά  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  καθώς και τα  $(\Psi_{n00})^2$  και  $4\pi r^2(\Psi_{n00})^2$ . (Υπόδειξη: Αν κρατήσετε την κλίμακα στον άξονα  $x$  (δηλαδή  $r$ ) σταθερή θα έχετε άμεση εικόνα του «μεγέθους» των τροχιακών).
- (AtΦΧ-Π9.8) Το positronium είναι σύστημα ανάλογο του ατόμου H, αποτελούμενο από ένα ηλεκτρόνιο και ένα ποζιτρόνιο που περιφέρονται γύρω από το κοινό κέντρο μάζας τους (ποζιτρόνιο:  $m_p = m_e$ ,  $Q_p = +e$ ). Θεωρώντας ότι τα ενεργειακά επίπεδα του positronium είναι αντίστοιχα αυτών του ατόμου H (οι όποιες διαφορές οφείλονται στη διαφορετική μάζα του συστήματος) να προσδιορίσετε τις

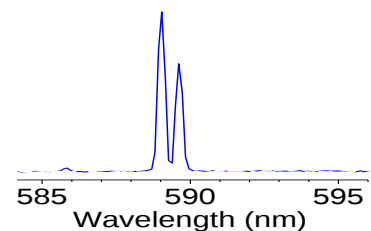
<sup>1</sup> Οι Ασκήσεις 1-13 καλύπτουν εν μέρει ως επανάληψη το άτομο του Υδρογόνου όσον αφορά στα ενεργειακά του επίπεδα και τις κυματοσυναρτήσεις του (τόσο ως συναρτησιακές εκφράσεις όσο και ως γραφικές αποτυπώσεις στο επίπεδο/χώρο). Βοηθούν επίσης στην κατανόηση της έννοιας της διπολικής ροπής μετάβασης (Ασκ. 9) στην εξοικείωση με τα φάσματα εκπομπής και τις σχετικές μεταβάσεις (Ασκ. 11, 12) ενώ αποκαλύπτουν τη λεπτή υφή στα ενεργειακά επίπεδα του H που προκύπτει λόγω της αλληλεπίδρασης spin-τροχιακής στροφορμής (Ασκ. 13).

συχνότητες των 3 πρώτων γραμμών Lyman (σε  $\text{cm}^{-1}$ ) καθώς και την ενέργεια σύνδεσης που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση.

8. Να υπολογίσετε τη μάζα του δευτερίου (D) με δεδομένο ότι η πρώτη γραμμή της σειράς Lyman του D ευρίσκεται στα  $82281.476 \text{ cm}^{-1}$  (ενώ του H ευρίσκεται στα  $82259.098 \text{ cm}^{-1}$ ).
9. α) Να προσδιορίσετε την τιμή της διπολικής ροπής μετάβασης, κατά τον άξονα z, για τις ακόλουθες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις στο άτομο του H:  $1s \rightarrow 2s$ ,  $2s \rightarrow 4s$ ,  $1s \rightarrow 2p_z$ ,  $1s \rightarrow 2p_x$ .  
Υπόδειξη: πρέπει να υπολογιστούν τα ολοκληρώματα :  $\langle 1s|z|2s \rangle$ ,  $\langle 2s|z|4s \rangle$ ,  $\langle 1s|z|2p_z \rangle$ ,  $\langle 1s|z|2p_x \rangle$ .  
Ισχύει :  $(M_z)_{2s \leftarrow 1s} = \langle 1s|z|2s \rangle = \int \Psi_{1s} z \Psi_{2s} d\tau$  (Οι όροι τύπου  $\langle 1s|z|2s \rangle$  αποτελούν συντομογραφία του αντίστοιχου ολοκληρώματος σύμφωνα με το συμβολισμό Dirac).  
β) Στη συνέχεια να συσχετίσετε το αποτέλεσμα με τους κανόνες επιλογής μονο-φωτονικών μεταβάσεων σε άτομα.
10. Οι καταστάσεις μονο-ηλεκτρονιακών ιόντων ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ) περιγράφονται από υδρογονοειδείς κυματοσυναρτήσεις, στις οποίες ο όρος  $(1/a_0)$  έχει αντικατασταθεί από το  $(Z/a_0)$ , όπου Z ο ατομικός αριθμός του ιόντος. Να προσδιορίσετε τη μέση ακτίνα,  $\langle r \rangle$ , για το ηλεκτρόνιο 1s των παραπάνω ιόντων. Να ερμηνεύσετε το αποτέλεσμα. (ER-P20-14).
11. Με βάση τα μήκη κύματος των γραμμών Balmer στο φάσμα εκπομπής του ατόμου του H να προσδιορίσετε το δυναμικό ιοντισμού του H και την τιμή της σταθεράς Rydberg. Επίσης να υπολογίσετε το μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε μεταβάσεις εκπομπής από τα επίπεδα  $n = 10, 20, 100$  (προς το  $n = 2$ ). Ποιο είναι το όριο της σειράς Balmer;
12. Η σειρά «Humphreys» αποτελεί ένα άλλο σύνολο γραμμών στο φάσμα του H, με εκκίνηση στα  $12368 \text{ nm}$ , ενώ γραμμές εκπομπής ανιχνεύονται μέχρι  $3281,4 \text{ nm}$ .  
α) Σε ποιες μεταβάσεις οφείλονται οι γραμμές? Να αναγράψετε τις τιμές  $\lambda$  για τις ενδιάμεσες γραμμές και να δώσετε και τις τιμές συχνότητας σε  $\text{cm}^{-1}$ .  
β) Ποιο είναι το όριο της σειράς?
13. Καταγραφή της γραμμής Balmer ( $n'=3 \rightarrow n''=2$ ) στο φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου με πολύ υψηλή φασματική ανάλυση ( $0.001 \text{ nm}$ ) αποκαλύπτει τη λεπτή υφή του φάσματος (fine structure) το οποίο παρουσιάζει 7 γραμμές. Με βάση τα δεδομένα που παρατίθενται στον ιστότοπο του NIST να καταρτίσετε κατάλληλο διάγραμμα Grottrian και να σημειώσετε τις μεταβάσεις που είναι υπεύθυνες για τη λεπτή υφή του φάσματος. (Στις διαφάνειες του μαθήματος υπάρχει λεπτομερέστερη περιγραφή της άσκησης ενώ δίνονται διαγραμματικά και κάποιες απαντήσεις).

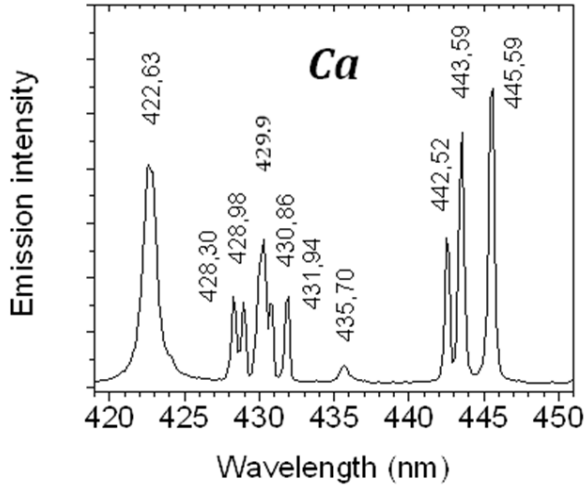
## B. Πολυ-ηλεκτρονιακά άτομα<sup>2</sup>

14. Να προσδιορίσετε τη συνολική τροχιακή στροφορμή  $L$ , που αντιστοιχεί στις ακόλουθες ηλεκτρονιακές διατάξεις:  $ns^1(n+1)s^1$ ,  $ns^1np^1$ ,  $ns^1np^2$ ,  $ns^1nd^1$ ,  $np^1nd^1$ .
15. α) Να δείξετε ότι η ακόλουθη κυματοσυνάρτηση ΔΕΝ είναι αποδεκτή (αρχή Pauli) για το άτομο του He. (οι αριθμοί 1 και 2 εντός παρενθέσεων υποδηλώνουν τις συντεταγμένες των 2 ηλεκτρονίων αντίστοιχα).  
 $\Psi_{He}(1s^2) = 2^{-1/2} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$   
Ποια είναι η αποδεκτή κυματοσυνάρτηση?  
β) Να αναγράψετε τις αποδεκτές κυματοσυναρτήσεις της διεγερμένης κατάστασης του He ( $1s^12s^1$ ) και να διακρίνετε την κατάσταση singlet ( $S=0$ ) από την κατάσταση triplet ( $S=1$ ).
16. Για τους ακόλουθους φασματοσκοπικούς όρους:  $^1S$ ,  $^2P$ ,  $^3P$ ,  $^3D$ ,  $^4D$ :  
α) να αναγράψετε τους κβαντικούς αριθμούς ολικού spin ( $S$ ), ολικής τροχιακής στροφορμής ( $L$ ).  
β) να υπολογίσετε τις δυνατές τιμές για τον κβαντικό αριθμό της ολικής στροφορμής ( $J$ ) και τον εκφυλισμό κάθε επιπέδου με βάση την τιμή του  $J$ .
17. α) Βάσει δεδομένων από τη βάση του NIST, για το ιόν του βαρίου ( $Ba^+$ ) να αναγράψετε τις τιμές μήκους κύματος  $\lambda$ , που εμφανίζονται οι δύο γραμμές εκπομπής οι οποίες προκύπτουν κατά την αποδιέγερση του ηλεκτρονίου από το χαμηλότερης ενέργειας τροχιακό  $p$  προς το θεμελιώδες επίπεδο  $[Xe]6s^1$ . Επίσης να αναφέρετε τους σχετικούς φασματοσκοπικούς όρους και την τιμή ενέργειας καθενός.  
β) Στη συνέχεια να προσδιορίσετε τη σταθερά σύζευξης spin-orbit στο τροχιακό  $6p$ .  
γ) Να επαναλάβετε τον υπολογισμό για το τροχιακό  $5d$  στο  $Ba^+$ .
18. Ποια είναι η σχετική διάσχιση λόγω σύζευξης spin-orbit μεταξύ των επιπέδων (δηλ. των διαφορετικών  $J$ ) που προκύπτουν για φασματοσκοπικό όρο  $^3D$ ?
19. α) Έστω αέριο ατομικό H σε θερμοκρασία 1000, 10000 και 100000 K. Να υπολογίσετε το λόγο των πληθυσμών της πρώτης διεγερμένης στάθμης ( $2s$ ) ως προς τη θεμελιώδη ( $1s$ ) θεωρώντας ότι ισχύει η κατανομή Boltzmann.  
β) Να επαναλάβετε το ίδιο για τα ενεργειακά επίπεδα  $^2P_{3/2}$  και  $^2P_{1/2}$ , του  $Na^+$ :  $[Ne]3p^1$ , ως προς τη θεμελιώδη επίπεδο του Na ( $^2S_{1/2}$ ), σε θερμοκρασία  $T = 10 \times AM$  (όπου  $AM$  = ο αριθμός μητρώου σας). Να σχολιάσετε το αποτέλεσμα σε σχέση με το φάσμα, που παρατηρούμε πειραματικώς (το οποίο αντιστοιχεί σε θερμοκρασία περίπου 1500 K).



20. Να προσδιορίσετε τους σχετικούς πληθυσμούς των επιπέδων  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  και  $^3P_0$  για το άτομο του άνθρακα ( $C: 1s^22s^22p^2$ ) και του πυριτίου ( $Si: 1s^22s^22p^63s^23p^2$ ) σε θερμοκρασία 200, 1000 και 5000 K. Η τιμή ενέργειας των επιπέδων δίδεται στο σχετικό ιστότοπο του NIST. (ER-P21.28)  
Χρήσιμη συντόμευση όταν εκφράζουμε ενέργεια σε  $cm^{-1}$ :  $k_B = 0,69500 \text{ cm}^{-1}/K$ .

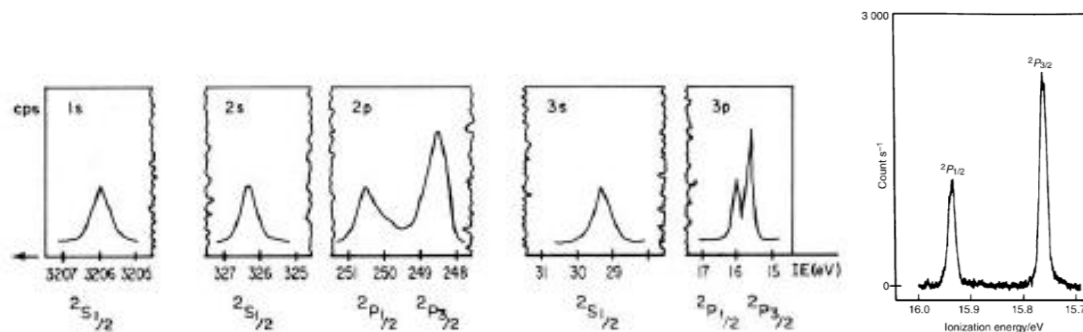
<sup>2</sup> Οι Ασκήσεις 14-27 μας εισάγουν στη δομή των πολύ-ηλεκτρονιακών ατόμων και την ερμηνεία των φασμάτων τους μέσω της ανάλυσης των φασματοσκοπικών όρων. Συνδέονται με την Άσκηση της Ατομικής Φασματοσκοπίας του Εργ. ΦΧ-Ι.

21. α) Καταρτίζοντας τον κατάλληλο πίνακα μικροκαταστάσεων, που αντιστοιχούν σε ηλεκτρονιακή διάταξη  $d^2$  (ηλεκτρόνια στην ίδια υποστιβάδα) να προσδιορίσετε τους φασματοσκοπικούς όρους που προκύπτουν και να τους διατάξετε κατ' αύξουσα τιμή ενέργειας. (HB-4.6b)
- β) Να παρουσιάσετε διαγραμματικά (σε κλίμακα) τα ενεργειακά επίπεδα του Ti ( $[Ar]3d^24s^2$ ). Οι τιμές ενέργειας των επιπέδων δίδονται στο σχετικό ιστότοπο του NIST. Να ελέγξετε αν τα επίπεδα διατάσσονται ενεργειακά σύμφωνα με τους κανόνες του Hund.
22. α) Να προσδιορίσετε τους φασματοσκοπικούς όρους που αντιστοιχούν σε ηλεκτρονιακή διάταξη  $ns^1d^1$  και να τους διατάξετε κατ' αύξουσα τιμή ενέργειας.
- β) Στη συνέχεια να παραστήσετε διαγραμματικά (σε κλίμακα) τα ενεργειακά επίπεδα που προκύπτουν για το διεγερμένο στρόντιο, Sr ( $5s^14d^1$  και  $5s^15d^1$ ). Οι τιμές ενέργειας των επιπέδων δίδονται στο σχετικό ιστότοπο του NIST.
23. Να προσδιορίσετε το φασματικό όρο ελάχιστης ενέργειας (θεμελιώδη κατάσταση) των ατόμων στην 5<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα: Rb, ..., Xe.
- Υπόδειξη: Να δείξετε την ηλεκτρονιακή διάταξη κάθε στοιχείου και να υπολογίσετε τα S(max), L(max), J (max ή min κατά περίπτωση).
24. Να αναγράψετε την ηλεκτρονιακή διάταξη που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση του  $N^+$  (κατιόν ατομικού αζώτου) και να δώσετε τον συνολικό αριθμό μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν στη διάταξη αυτή.
25. Να αναλύσετε πλήρως (ηλεκτρονιακή διάταξη, ενεργειακά επίπεδα, φασματοσκοπικοί όροι, κανόνες επιλογής) το φάσμα εκπομπής ατομικού ασβεστίου, Ca, που παρατίθεται στο ακόλουθο διάγραμμα. Οι απαραίτητες πληροφορίες υπάρχουν στον ιστότοπο του NIST. (Σημείωση: λόγω μη επαρκούς διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου μία εκ των γραμμών εκπομπής δεν φαίνεται καθαρά στο φάσμα. Ποια είναι αυτή;)
- 
26. α) Να προσδιορίσετε τους φασματοσκοπικούς όρους και τα επίπεδα για το άτομο του πυριτίου, Si, στη διεγερμένη ηλεκτρονική διάταξη  $[Ne]3s^23p^13d^1$ . Τι παρατηρείτε σε σχέση με τις τιμές ενέργειας των επιπέδων; Ακολουθούν τους κανόνες του Hund; Να συζητήσετε. Οι τιμές ενέργειας των επιπέδων δίδονται στον ιστότοπο του NIST.
- β) Να καταρτίσετε διάγραμμα συσχέτισης των καταστάσεων του Si ( $[Ne]3s^23p^13d^1$ ) με τις αντίστοιχες του άνθρακα ( $1s^22s^22p^12d^1$ ). Να συζητήσετε την εικόνα του διαγράμματος

27. Ενεργειακές καταστάσεις ατόμων στις οποίες ένα εκ των εξωτερικών ηλεκτρονίων ευρίσκεται σε στιβάδα που αντιστοιχεί σε υψηλή τιμή του κβαντικού αριθμού  $n$ , ονομάζονται καταστάσεις Rydberg. Αν θεωρήσουμε το άτομο του H στην κατάσταση Rydberg με  $n = 100$ , να υπολογιστεί η ελάχιστη ταχύτητα ελεύθερου ηλεκτρονίου η οποία είναι απαραίτητη ώστε κρούση του ηλεκτρονίου με το H να οδηγήσει σε ιοντισμό.
28. Να προσδιορίσετε τη διαπλάτυνση Doppler για τη μετάβαση  $3p \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3s \ ^2P_{1/2}$ , του νατρίου σε θερμοκρασία 500 K. (ER-P22.15)

### Φασματοσκοπία φωτο-ηλεκτρονίων<sup>3</sup>

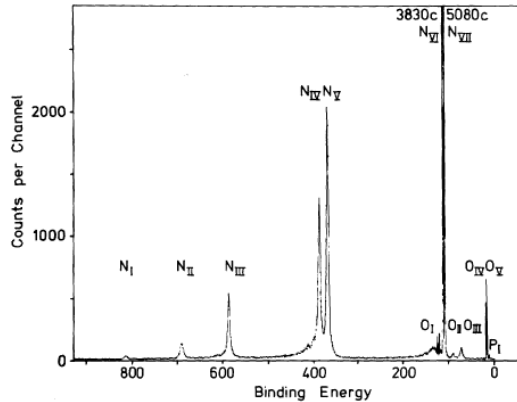
29. Να υπολογίσετε την ενέργεια ιοντισμού του όρου  $1P (1s^1 2p^1)$  για το άτομο του He. Η ενέργεια ιοντισμού από τη θεμελιώδη είναι 24,6 eV ενώ το μήκος κύματος, που αντιστοιχεί στη μετάβαση από τη θεμελιώδη στην  $1P$  είναι 58,44 nm.
30. Ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda = 58,4$  nm προερχόμενη από λυχνία Ηλίου ακτινοβολεί δείγμα αερίου κρυπτού (Kr) προκαλώντας εκπομπή ηλεκτρονίων ταχύτητας  $1,59 \times 10^6$  ms<sup>-1</sup>. Να προσδιορίσετε την ενέργεια ιοντισμού του Kr.
31. Να ερμηνεύσετε τη μορφή του φάσματος φωτοηλεκτρονίων του Αργού με βάση την ηλεκτρονιακή διάταξη (electron configuration) και τους αντίστοιχους φασματοσκοπικούς όρους του κατιόντος. Στη συνέχεια να δείξετε το ενεργειακό διάγραμμα ατομικών τροχιακών του Αργού.



32. Να επαναλάβετε την άσκηση για το Al και να αναζητήσετε στη βιβλιογραφία τις τιμές ενέργειας δέσμευσης του ηλεκτρονίου στα διάφορα τροχιακά του ατόμου.

<sup>3</sup> Οι Ασκήσεις 27-32 μας εισάγουν στις εφαρμογές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων αναφορικά με τη μελέτη της δομής των εσωτερικών στοιβάδων των πολύ-ηλεκτρονικών ατόμων και τον προσδιορισμό της ενέργειας των ατομικών τροχιακών (ή της ενέργειας δέσμευσης των ηλεκτρονίων).

33. Να ερμηνεύσετε τη μορφή του φάσματος φωτοηλεκτρονίων του Hg με βάση την ηλεκτρονιακή διάταξη (electron configuration) και τους αντίστοιχους φασματοσκοπικούς όρους του κατιόντος. Να αναζητήσετε στη βιβλιογραφία τις τιμές ενέργειας δέσμωσης που αντιστοιχούν στις κορυφές που φαίνονται στο φάσμα.



**Fig. 18.17.** The photoelectron spectrum of Hg vapour, after K. Siegbahn (overview of the spectrum). All the levels which can be excited with the  $K_\alpha$  radiation from Al are to be seen. These are the  $N$  and  $O$  shells, as well as  $P_I$ . Compare also the electron configuration of the Hg atom from Table 19.3b

34. Να ερμηνεύσετε τις κορυφές που φαίνονται στα ακόλουθα φάσματα φωτοηλεκτρονίων με βάση την ηλεκτρονιακή διάταξη (electron configuration) και τους αντίστοιχους φασματοσκοπικούς όρους των ατομικών κατιόντων.

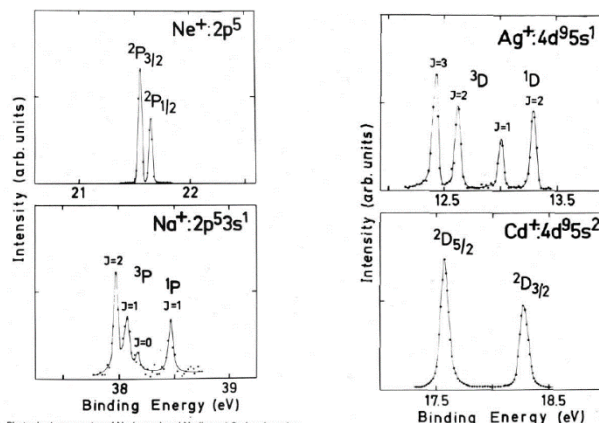


Figure 1. Photoelectron spectra of Ne (upper) and Na (lower)  $2p$  levels, using He II 40.8 eV radiation source. Binding energy is defined as the energy difference between the ground state of the neutral atom and the final state of the ion.

Figure 2. Photoelectron spectra of Ag (upper) and Cd (lower)  $4d$  levels, using He II 40.8 eV radiation source.

NIST :

[http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)

### Ομάδα Ασκήσεων 3, Άσκηση 12 (Άτομο υδρογόνου) (Λύση)

(ΑτΦΧ-Π8Γ1, ΑτΦΧ-2014-Π9.1) Η σειρά «Humphreys» αποτελεί ένα άλλο σύνολο γραμμών στο φάσμα του Η, με εκκίνηση στα 12368 nm, ενώ γραμμές εκπομπής ανιχνεύονται μέχρι 3281,4 nm.

α) Σε ποιες μεταβάσεις οφείλονται οι γραμμές? Να αναγράψετε τις τιμές λ για τις ενδιάμεσες γραμμές και να δώσετε και τις τιμές συχνότητας σε  $\text{cm}^{-1}$ .

β) Ποιο είναι το όριο της σειράς?

α) Η συνδυαστική αρχή του Ritz οδηγεί στο υπολογισμό της συχνότητας ή μήκους κύματος που εμφανίζονται οι γραμμές σε φάσματα εκπομπής του Η.

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1)$$

όπου  $n_1$  και  $n_2$  υποδηλώνουν το κατώτερο και ανώτερο ενεργειακά επίπεδα αντίστοιχα (δηλ η εκπομπή λαμβάνει χώρα από  $n_2$  προς  $n_1$ ).

Η εκκίνηση της σειράς, που παρατηρείται στα 12368 nm, αντιστοιχεί στη μετάβαση από  $n_2 = n_1 + 1$  προς  $n_1$ .

Άρα ισχύει :

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1 + 1)^2} \right) = R_H \frac{2n_1 + 1}{n_1^2 (n_1 + 1)^2} \approx R_H \frac{2}{n_1^3} \Rightarrow n_1 \approx \sqrt[3]{\frac{R_H}{\tilde{\nu}}} \quad \text{ή} \quad n_1 \approx \sqrt[3]{R_H (10^{-7} \lambda)}$$

Αντικαθιστώντας  $R_H = 109677.581 \text{ cm}^{-1}$  και  $\lambda = 12368 \text{ nm}$  προκύπτει  $n_1 \approx 6.5$  άρα  $n_1 = 6$ .

Η προσέγγιση, που δεχτήκαμε είναι κάπως δραστική αλλά το αποτέλεσμα μας «δικαιώνει» καθώς αν στην (1) θέσουμε  $n_2 = 7$  και  $n_1 = 6$  επαληθεύεται η τιμή του λ (12371.9 nm).

β) Το όριο της σειράς (δηλ. η οριακή τιμή του ν ή του λ) προκύπτει αν θέσουμε  $n_2 = \infty$ , οπότε λαμβάνουμε :

$$\tilde{\nu} = \left( \frac{R_H}{6^2} \right) = 3046.6 \text{ cm}^{-1} \text{ και } \lambda = 3282.35 \text{ nm.}$$

Στη συνέχεια μεταφερόμαστε στο excel ή στο origin και υπολογίζουμε ν και λ για τις πρώτες 24 γραμμές ( $n=30$ ) της σειράς καθώς γίνεται αντιληπτό ότι οι ζητούμενες από την άσκηση «ενδιάμεσες γραμμές» είναι άπειρες.

Υπολογισμοί στο excel : wavenumber =  $109677.581 * ((6^2 - (n^2 - 2))$  και  $\lambda = 10^7 * (\text{wavenumber})^{-1}$

| n1 | n2 | wavenumber  | lambda      |
|----|----|-------------|-------------|
| 6  | 7  | 808.2814926 | 12371.92747 |
|    | 8  | 1332.887269 | 7502.509951 |
|    | 9  | 1692.555262 | 5908.226586 |
|    | 10 | 1949.823662 | 5128.668912 |
|    | 11 | 2140.173183 | 4672.519065 |
|    | 12 | 2284.949604 | 4376.464138 |
|    | 13 | 2397.619703 | 4170.803229 |
|    | 14 | 2487.019977 | 4020.876427 |
|    | 15 | 2559.143557 | 3907.557266 |
|    | 16 | 2618.171421 | 3819.459611 |
|    | 17 | 2667.092272 | 3749.401589 |
|    | 18 | 2708.08842  | 3692.641617 |
|    | 19 | 2742.783458 | 3645.931278 |
|    | 20 | 2772.40552  | 3606.975938 |
|    | 21 | 2797.897474 | 3574.112379 |
|    | 22 | 2819.9929   | 3546.108219 |
|    | 23 | 2839.269451 | 3522.032752 |
|    | 24 | 2856.187005 | 3501.17131  |
|    | 25 | 2871.115343 | 3482.967003 |
|    | 26 | 2884.35453  | 3466.980184 |
|    | 27 | 2896.150116 | 3452.859693 |
|    | 28 | 2906.704598 | 3440.322076 |
|    | 29 | 2916.186177 | 3429.136342 |
|    | 30 | 2924.735493 | 3419.112608 |

**Ομάδα Ασκήσεων 3, Άσκηση 16** (Πολύ-ηλεκτρονιακά άτομα) **(Λύση)**

Για τους ακόλουθους φασματοσκοπικούς όρους :  $^1S$ ,  $^2P$ ,  $^3P$ ,  $^3D$ ,  $^4D$ :

α) να αναγράψετε τους κβαντικούς αριθμούς ολικού spin ( $S$ ), ολικής τροχιακής στροφορμής ( $L$ ).

β) να υπολογίσετε τις δυνατές τιμές για τον κβαντικό αριθμό της ολικής στροφορμής ( $J$ ) και τον εκφυλισμό κάθε επιπέδου με βάση την τιμή του  $J$ .

| Φ.Ο.  | $L$ | πολλαπλότητα $spin = 2S+1 \Rightarrow$<br>$S = (πολλαπλότητα-1)/2$ | $J_{min} =  L-S $<br>$J_{max} = L+S$ | Εκφυλισμός<br>$g = 2J+1$ |
|-------|-----|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| $^1S$ | 0   | 0                                                                  | 0                                    | 1                        |
| $^2P$ | 1   | 1/2                                                                | 1/2, 3/2                             | 2, 4                     |
| $^3P$ | 1   | 1                                                                  | 0, 1, 2                              | 1, 3, 5                  |
| $^3D$ | 2   | 1                                                                  | 1, 2, 3                              | 3, 5, 7                  |
| $^4D$ | 2   | 3/2                                                                | 1/2, 3/2, 5/2, 7/2                   | 2, 4, 6, 8               |

**Παραδείγματα από το βιβλίο 'Physical Chemistry' των T. Engel και P. Reid.**

**EXAMPLE PROBLEM 20.3**

Locate the nodal surfaces in

$$\psi_{310}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{81} \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 6 \frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/3a_0} \cos \theta$$

**Solution**

We consider the angular and radial nodal surfaces separately. The angular part,  $\cos \theta$ , is zero for  $\theta = \pi/2$ . In three-dimensional space, this corresponds to the plane  $z = 0$ .

The radial part of the equations is zero for finite values of  $r/a_0$  for  $(6r/a_0 - r^2/a_0^2) = 0$ .

This occurs at  $r = 0$  and at  $r = 6a_0$ . The first value is a point in three-dimensional space and the second is a spherical surface. This wave function has one angular and one radial node. In general, an orbital characterized by  $n$  and  $l$  has  $l$  angular nodes and  $n - l - 1$  radial nodes.

### EXAMPLE PROBLEM 20.4

- At what point does the probability density for the electron in a 2s orbital have its maximum value?
- Assume that the nuclear diameter for H is  $2 \times 10^{-15}$  m. Using this assumption, calculate the total probability of finding the electron in the nucleus if it occupies the 2s orbital.

#### Solution

- The point at which  $\psi^*(r)\psi(r) d\tau$  and, therefore,  $\psi(r)$  has its greatest value is found from the wave function:

$$\psi_{200}(r) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

which has its maximum value at  $r = 0$ , or at the nucleus as seen in Figure 20.6.

- The result obtained in part (a) seems unphysical, but is a consequence of wave-particle duality in describing electrons. It is really only a problem if the total probability of finding the electron within the nucleus is significant. This probability is given by

$$P = \frac{1}{32\pi} \left( \frac{1}{a_0} \right)^3 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{r_{\text{nucleus}}} r^2 \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} dr$$

Because  $r_{\text{nucleus}} \ll a_0$ , we can evaluate the integrand by assuming that  $(2 - r/a_0)^2 e^{-r/a_0} \sim 2$  over the interval  $0 \leq r \leq r_{\text{nucleus}}$ :

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{32\pi} \left( \frac{1}{a_0} \right)^3 4\pi \left[ \left( 2 - \frac{r_{\text{nucleus}}}{a_0} \right)^2 e^{-r_{\text{nucleus}}/a_0} \right] \int_0^{r_{\text{nucleus}}} r^2 dr \\ &= \frac{1}{32\pi} \left( \frac{1}{a_0} \right)^3 \left[ \left( 2 - \frac{r_{\text{nucleus}}}{a_0} \right)^2 e^{-r_{\text{nucleus}}/a_0} \right] \frac{4\pi}{3} r_{\text{nucleus}}^3 \end{aligned}$$

Because  $2 - (r_{\text{nucleus}}/a_0) \approx 2$  and  $e^{-r_{\text{nucleus}}/a_0} \approx 1$ ,

$$P = \frac{1}{6} \left( \frac{r_{\text{nucleus}}}{a_0} \right)^3 = 9.0 \times 10^{-15}$$

Because this probability is vanishingly small, even though the wave function has its maximum amplitude at the nucleus, the probability of finding the electron in the nucleus is essentially zero.

### EXAMPLE PROBLEM 20.6

Calculate the maxima in the radial probability distribution for the 2s orbital. What is the most probable distance from the nucleus for an electron in this orbital? Are there subsidiary maxima?

#### Solution

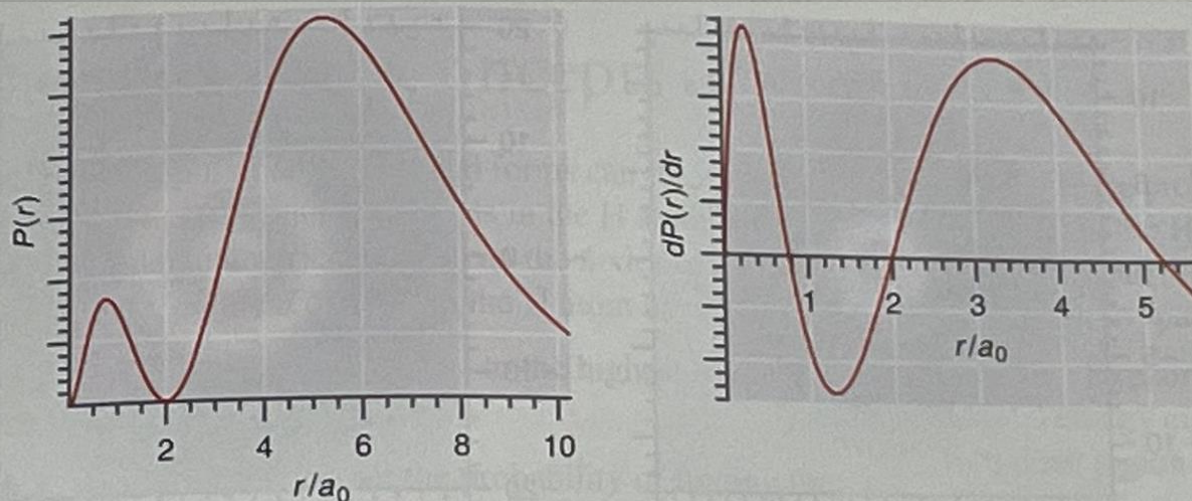
The radial distribution function is

$$P(r) = r^2 R^2(r) = \frac{1}{8} \left( \frac{1}{a_0} \right)^3 r^2 \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0}$$

To find the maxima, we plot  $P(r)$  and

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{r}{8a_0^6} (8a_0^3 - 16a_0^2 r + 8a_0 r^2 - r^3) e^{-r/a_0}$$

versus  $r/a_0$  and look for the nodes in this function. These functions are plotted as a function of  $r/a_0$  in the following figure:



We see that the principal maximum in  $P(r)$  is at  $5.24 a_0$ . This corresponds to the most probable distance of a 2s electron from the nucleus. The subsidiary maximum is at  $0.76 a_0$ . The minimum is at  $2 a_0$ .