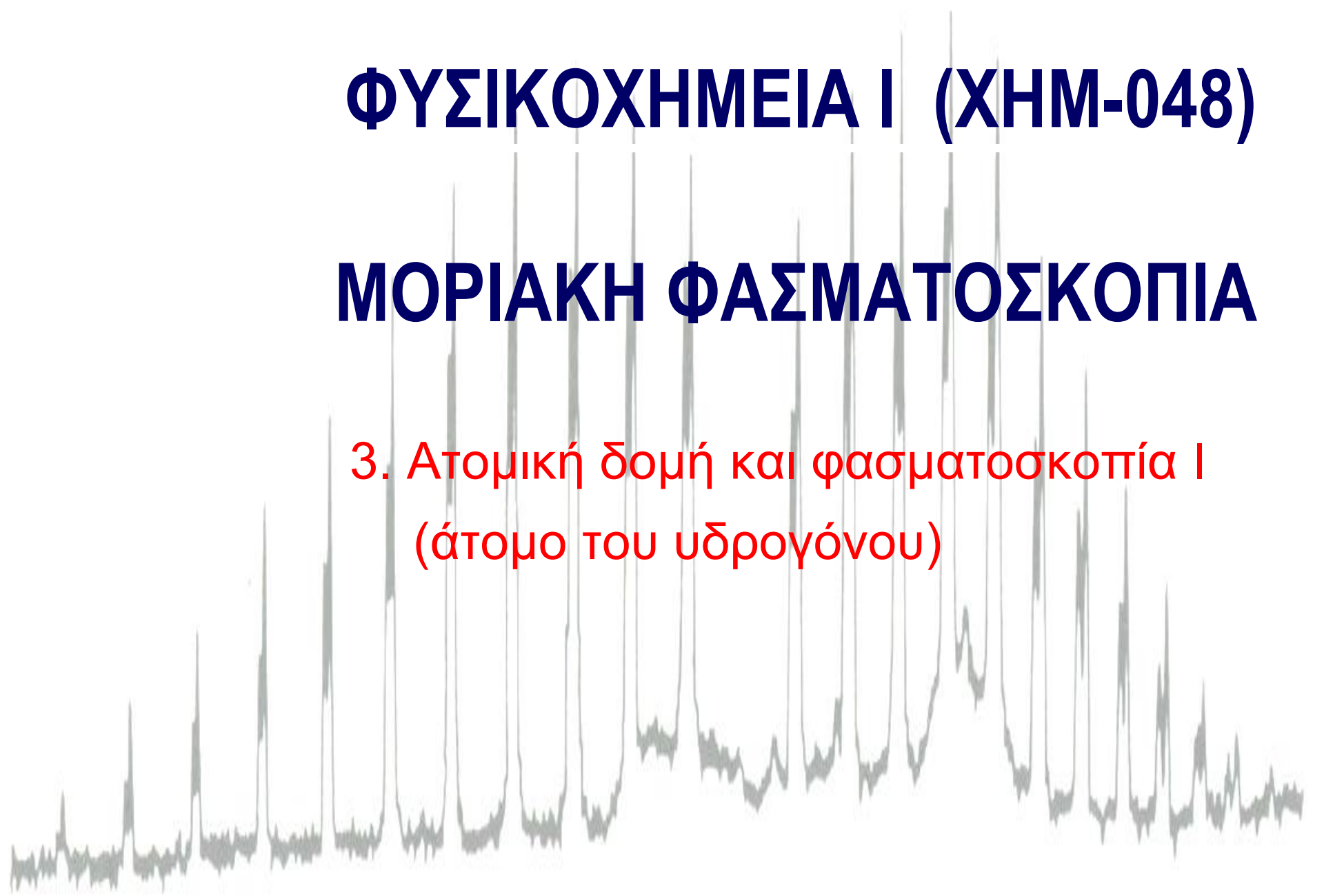
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

3. Ατομική δομή και φασματοσκοπία Ι (άτομο του υδρογόνου)



ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Ατομική Δομή και Φασματοσκοπία

I. *Εξίσωση του Schrödinger για το άτομο του Υδρογόνου*
   - *κβαντικοί αριθμοί, ατομικά τροχιακά, ενεργειακά επίπεδα, φάσματα*

II. *Πολυ-ηλεκτρονικά άτομα*
   - *αρχή δόμησης (Aufbau), απαγορευτική αρχή Pauli, Καν. Hund*

III. *Ατομική φασματοσκοπία*
   - *φάσματα, φασματοσκοπικοί όροι, διαγράμματα Grotrian, κανόνες επιλογής*

IV. *Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων*

ΧΗΜ-017, Φυσική-ΙΙ 2024

Σχετικές διαλέξεις, ασκήσεις

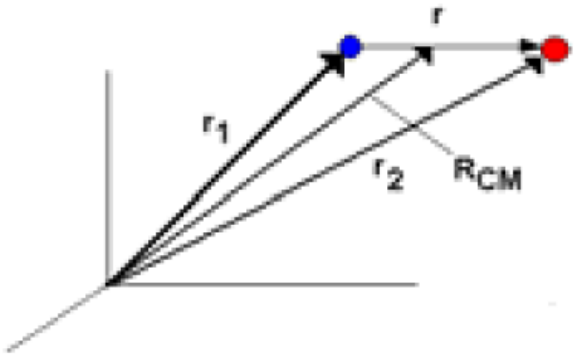
Βιβλιογραφία για μελέτη

ΑτΦΧ_Κεφ. 8
ΑτΦΧ-2014_Κεφ. **9**
ΑτΦΧ2_Κεφ. **15**
EG_Κεφ. 8
TR_Κεφ. **8, 9, 10**
ΜΚΤ_Κεφ.**3**, 4
HB_Κεφ. 4

Το άτομο του Υδρογόνου (Εξίσωση Schrödinger)

Σύστημα 2 σωματιδίων

- Πυρήνας : 1 πρωτόνιο (φορτίο +1e)
- Ηλεκτρόνιο (φορτίο -1e)



Εξίσωση Schrödinger : $H\Psi = E\Psi$

Χαμιλτωνιανή

Κινητική ενέργεια πυρήνα : T_N

Kinetic energy ηλεκτρονίου : T_e

Ηλεκτροστατική (Coulomb) αλληλεπίδραση

$$H = T_e + T_N + V_{e\text{-}N}$$

$$V(r_{e-N}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r_{e-N}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e{}^2\Psi_T - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_p{}^2\Psi_T + V(r)\Psi_T = E\Psi_T$$

Ψ_T : Ολική κυματοσυνάρτηση του (υδρογονοειδούς) ατόμου

Το άτομο του Υδρογόνου (Επίλυση εξ. Schrödinger)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2\Psi_T - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_p^2\Psi_T + V(r)\Psi_T = E\Psi_T$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{cm}^2\Psi_T - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi_T + V(r)\Psi_T = E_T\Psi_T$$

$(x,y,z)_e$ και $(x,y,z)_p \rightarrow$

κέντρο μάζας και $(x,y,z)_{\varepsilon\sigma}$

$$\Psi_T = \Psi_{cm}\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V(r)\Psi = E\Psi$$

Εξίσωση του Schrödinger για την εσωτερική δομή του ατόμου

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{cm}^2\Psi_{cm} = E_{cm}\Psi_{cm}$$

Η εξίσωση αφορά στην (μεταφορική) κίνηση του ελεύθερου ατόμου του Η στον τρισδιάστατο χώρο και έχει τις λύσεις που σωματίου σε τρισδιάστατο φρέαρ δυναμικού απείρου βάθους.

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}$$

$$M = m_e + m_p$$

Z: *Ατομικός Αριθμός*
e: *1,602x10^{-19} C*
ε_0: *8,854x10^{-12} C^2/(J m)*
μ: *ανηγμένη μάζα {πρωτονίου–e}*

Το άτομο του Υδρογόνου (Επίλυση εξ. Schrödinger)

$$\nabla^2\Psi + \frac{Z\mu e^2}{2\pi\varepsilon_o\hbar^2}\left(\frac{1}{r}\right)\Psi = -\frac{2\mu}{\hbar^2}E\Psi$$

$$\gamma = \frac{Z\mu e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2} \qquad \varepsilon = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$\nabla^2\Psi + \left(\frac{\gamma}{r}\right)\Psi = -\varepsilon\Psi$$

$$\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)r\Psi + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\Psi + \left(\frac{\gamma}{r}\right)\Psi = \varepsilon\Psi$$

$$\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2 rR}{\partial r^2}\right)Y + \frac{1}{r^2}R\Lambda^2 Y + \left(\frac{\gamma}{r}\right)RY = \varepsilon RY$$

$$\frac{1}{rR}\left(\frac{\partial^2 rR}{\partial r^2}\right)r + \frac{1}{r^2 Y}\Lambda^2 Y + \left(\frac{\gamma}{r}\right) = \varepsilon$$

$(x,y,z) \rightarrow (r,\theta,\varphi)$

$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$

Διαχωρισμός μεταβλητών

x *(1/RY)*

$$\hat{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \xrightarrow{r,\theta,\varphi} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

Laplacian

Το άτομο του Υδρογόνου (Επίλυση εξ. Schrödinger)

$$\frac{1}{rR}\left(\frac{\partial^2 rR}{\partial r^2}\right)r + \frac{1}{r^2 Y}\Lambda^2 Y + \left(\frac{\gamma}{r}\right) = \varepsilon$$

επί r^2

$$r^2\frac{1}{rR}\left(\frac{\partial^2 rR}{\partial r^2}\right) + \gamma r - \varepsilon r^2 + \frac{1}{Y}\Lambda^2 Y = 0 \quad *$$

*Η εξίσωση αποτελεί σταθερό (=0) άθροισμα 2 διαφορικών όρων ανεξαρτήτων μεταβλητών (r και (θ,φ)). Κατά συνέπεια οι 2 διαφορικοί όροι πρέπει να είναι σταθεροί και προφανώς αντίθετοι μεταξύ τους.

$$\frac{1}{Y}\Lambda^2 Y = -C$$

← *Γωνιακή συνιστώσα Ψ (=Y)*

Ιδιοσυναρτήσεις: Σφαιρικές αρμονικές

Ιδιοτιμές: C = ℓ(ℓ+1)

$$r^2\frac{1}{rR}\left(\frac{\partial^2 rR}{\partial r^2}\right) + \gamma r - \varepsilon r^2 = C$$

← *Ακτινική συνιστώσα Ψ (=R)*

$$\left(\frac{d^2 rR}{dr^2}\right) + \left(\frac{\gamma r - \ell(\ell+1)}{r^2}\right)rR = \varepsilon rR$$

← *Εξίσωση του Schrödinger με όρο δυναμικής ενέργειας :*

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}\hbar^2$$

Coulomb **Φυγόκεντρο**

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta d\theta$$

Legendrian

Το άτομο του Υδρογόνου (Λύσεις εξ. Schrödinger)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V(r)\Psi = E\Psi$$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}\hbar^2$$

$$\Psi = \Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(\mathrm{r})Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_o}\right)^{3/2}\left\{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)e^{-(\rho/2)}$$

$$\rho = \frac{2Z}{na_o}r$$

$$a_o = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

Ακτίνα Bohr (0.529 Å)

$$E_n = -\left[\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^{\,2}\hbar^2}\right]\frac{1}{n^2} = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3\ldots(l < n)$$

Z: Ατομικός Αριθμός
e: 1,602x10^{-19} C
ε_0: 8,854x10^{-12} C^2/(J m)
μ: ανηγμένη μάζα {πρωτονίου–e}

R_H : Σταθερά Rydberg για το H (13.60 eV ή 109677.581 cm^{-1})

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{a_0}\frac{1}{n^2}$$

Το άτομο του Υδρογόνου

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V(r)\Psi = E\Psi$$

$$\Psi = \Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(\mathrm{r})Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

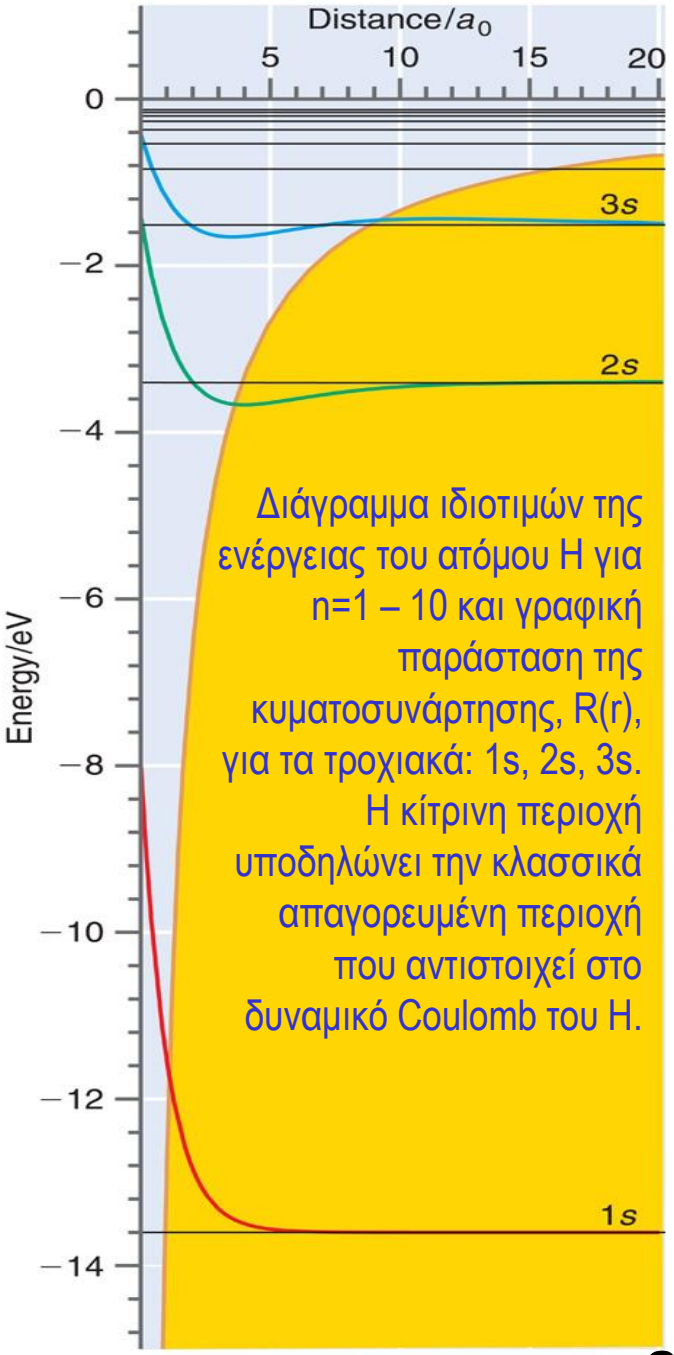
$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_o}\right)^{3/2}\left\{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)e^{-(\rho/2)}$$

$$\rho = \frac{2Z}{na_o}r$$

$$a_o = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$ **Ακτίνα Bohr (0.529 Å)**

$$E_n = -\left[\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right]\frac{1}{n^2} = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3\ldots(l < n)$$

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{a_0}\frac{1}{n^2}$$



Διάγραμμα ιδιοτιμών της ενέργειας του ατόμου Η για n=1 – 10 και γραφική παράσταση της κυματοσυνάρτησης, R(r), για τα τροχιακά: 1s, 2s, 3s. Η κίτρινη περιοχή υποδηλώνει την κλασσικά απαγορευμένη περιοχή που αντιστοιχεί στο δυναμικό Coulomb του Η.

© 2010 Pearson Education, Inc.

Το άτομο του Υδρογόνου

Κβαντικοί αριθμοί

n	***κύριος***	***1, 2, 3, 4, ...***	***Ενέργεια τροχιακού*** ***Μέγεθος τροχιακού***
ℓ	***τροχιακός***	***0, 1, 2, ... (n-1)***	***Στροφορμή*** ***Σχήμα τροχιακού***
m_ℓ	***μαγνητικός***	***0, ±1, ±2, ... ± ℓ***	***Προσανατολισμός τροχιακού***
m_s	***μαγνητικός spin***	***±1/2***	***Προσανατολισμός spin***

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

$$\left|\vec{\ell}\right| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$$

$$\left|\vec{\ell}_z\right| = \hbar m_\ell$$

$$\left|\vec{s}\right| = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \quad s = 1/2$$

$$\left|\vec{s}_z\right| = \hbar m_s, \quad m_s = \pm 1/2$$

$$\Psi_{n\ell m_\ell m_s}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)\,Y_{\ell m_\ell}(\theta,\varphi)\,\psi(m_s)$$

Το άτομο του Υδρογόνου

n	ℓ	m_ℓ	m_s	ατομικά τροχιακά
1	0	0	± 1/2	1s
2	1, 0	± 1, 0	± 1/2	2s, 2p
3	2, 1, 0	± 2, ± 1, 0	± 1/2	3s, 3p, 3d
4	3, 2, 1, 0	± 3, ± 2, ± 1, 0	± 1/2	4s, 4p, 4d, 4f

$$\Psi_{1s} = (1/\pi a_o^3)^{1/2} e^{-r/a_o}$$

Πιθανότητα να ευρίσκεται το e στο χώρο:

Σε θέση (r,θ,φ): $\Psi_{1s}^* \Psi_{1s} d\tau = (1/\pi a_o^3)\, e^{-2r/a_o} d\tau$ $\quad d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$

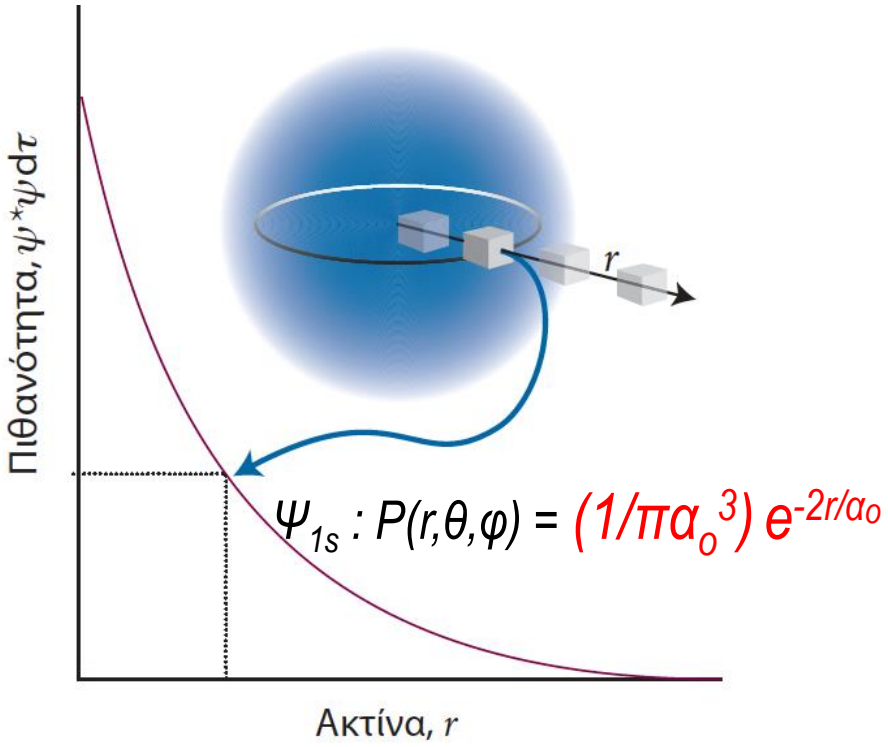
Σε ακτίνα r, r+dr : $P(r)dr$ $\quad$ με $P(r) = 4\pi r^2 (1/\pi a_o^3)\, e^{-2r/a_o}$

- Για το άτομο Η να υπολογισθεί η μέση ακτίνα των τροχιακών 1s και 2s [ΑτΦΧ Π8Α.2, ΑτΦΧ-2014 Π9.2, ΑτΦΧ2-Π 15.3]

- Να υπολογισθεί η ακτίνα στην οποία η ακτινική πιθανότητα παρουσιάζει μέγιστο για το Η και τα μονο-ηλεκτρονιακά υδρογονοειδή ιόντα, που αντιστοιχούν στα στοιχεία H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne (Να θεωρήσετε υδρογονοειδή κυματοσυνάρτηση του 1s). [ΑτΦΧ Π8Α.3, ΑτΦΧ-2014 Π9.3., ΑτΦΧ2 Π15.4]

Πυκνότητα πιθανότητας

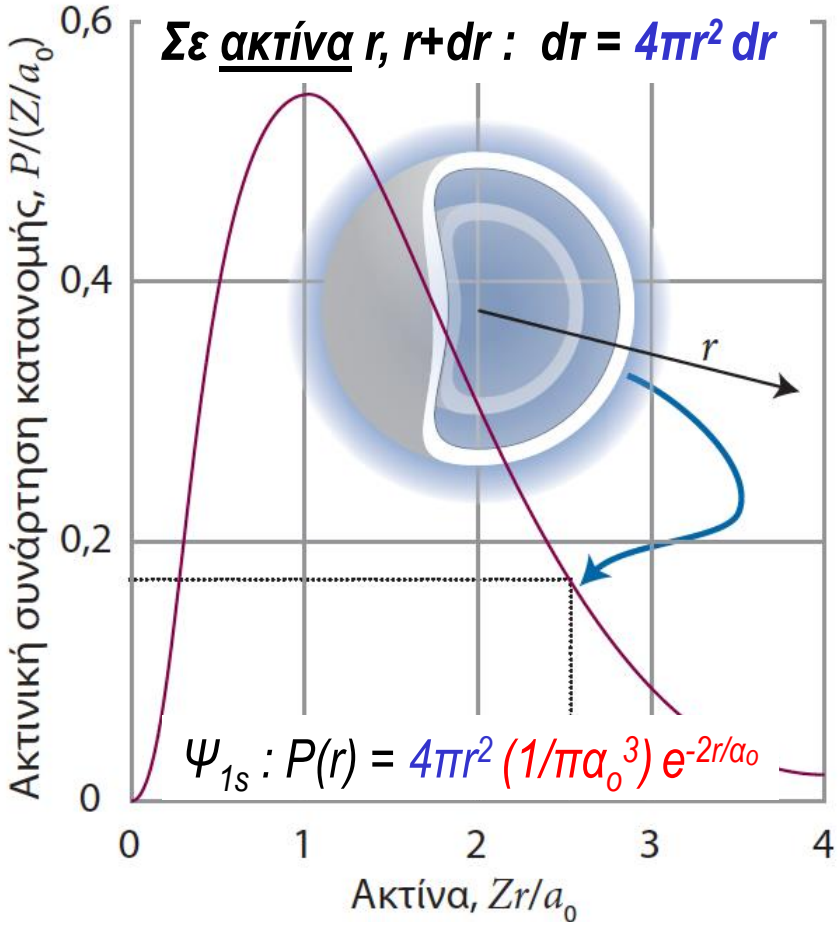
Σε θέση (r,θ,φ): $d\tau = dxdydz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$



$\Psi_{1s} : P(r,\theta,\varphi) = (1/\pi a_o^3)\, e^{-2r/a_0}$

Σχ. 9.12 Ένας ανιχνευτής σταθερού όγκου (ο μικρός κύβος) ευαίσθητος στα ηλεκτρόνια δίνει μέγιστη ένδειξη στον πυρήνα, και μικρότερη οπουδήποτε αλλού. Η ίδια ένδειξη λαμβάνεται σε οποιοδήποτε σημείο κύκλου δεδομένης ακτίνας: το τροχιακό s είναι σφαιρικά συμμετρικό.

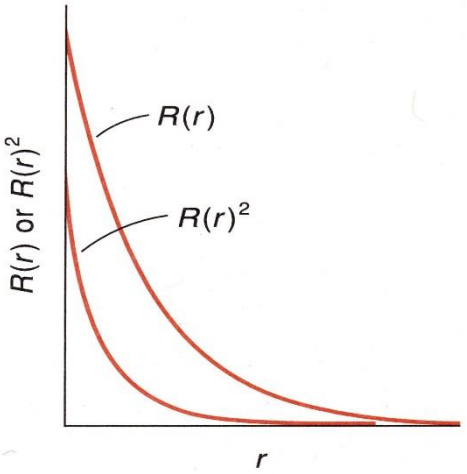
Σε ακτίνα r, r+dr : $d\tau = 4\pi r^2 dr$



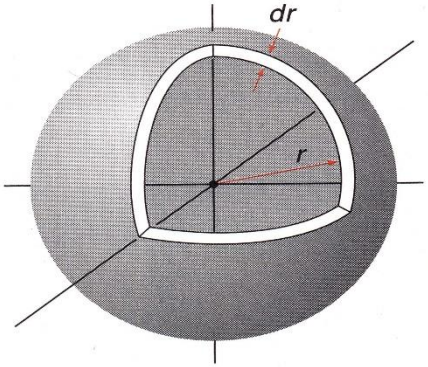
$\Psi_{1s} : P(r) = 4\pi r^2 (1/\pi a_o^3)\, e^{-2r/a_0}$

Σχ. 9.13 Η ακτινική συνάρτηση κατανομής P δίνει την πυκνότητα πιθανότητας το ηλεκτρόνιο να βρεθεί οπουδήποτε σε έναν φλοιό ακτίνας r. Για ένα ηλεκτρόνιο 1s στο υδρογόνο, η P είναι μέγιστη όταν το r ισούται με την ακτίνα του Bohr, a_0. Η τιμή της P είναι ισοδύναμη με την ένδειξη που θα παρείχε ένας ανιχνευτής σχήματος σφαιρικού φλοιού καθώς θα μεταβαλλόταν η ακτίνα του.

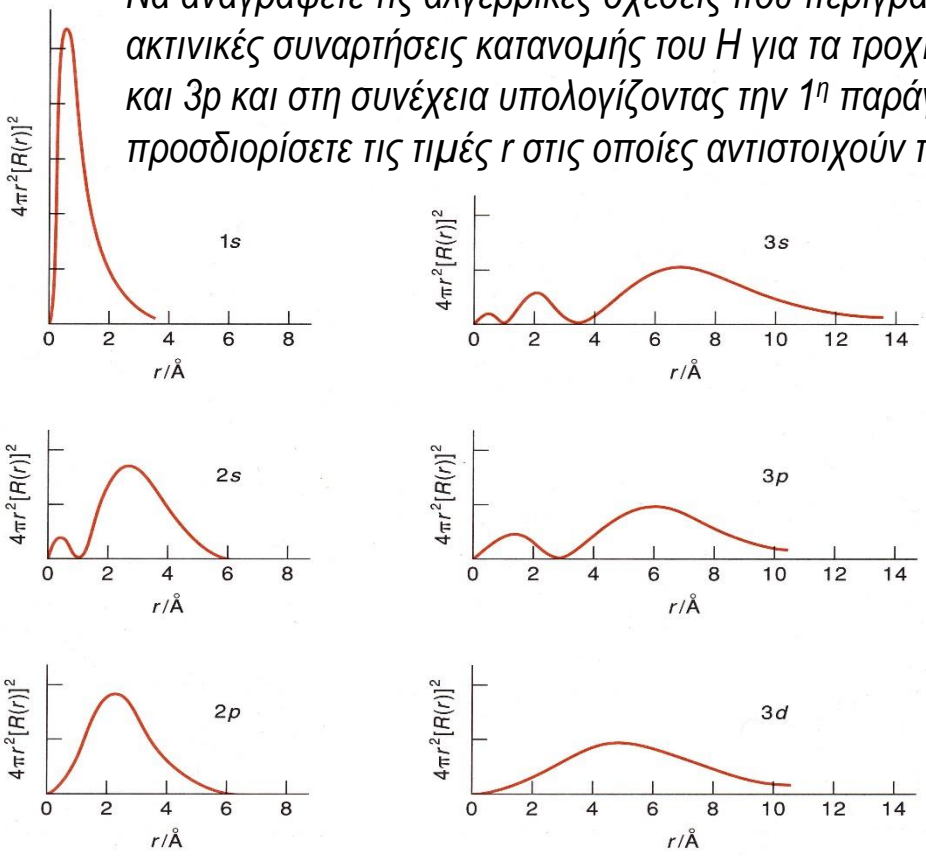
Τροχιακά και πυκνότητα πιθανότητας



Τροχιακό 1s υδρογόνου



Να αναγράψετε τις αλγεβρικές σχέσεις που περιγράφουν τις ακτινικές συναρτήσεις κατανομής του Η για τα τροχιακά 1s, 2s, 2p και 3p και στη συνέχεια υπολογίζοντας την 1η παράγωγο (d/dr) να προσδιορίσετε τις τιμές r στις οποίες αντιστοιχούν τα μέγιστα.

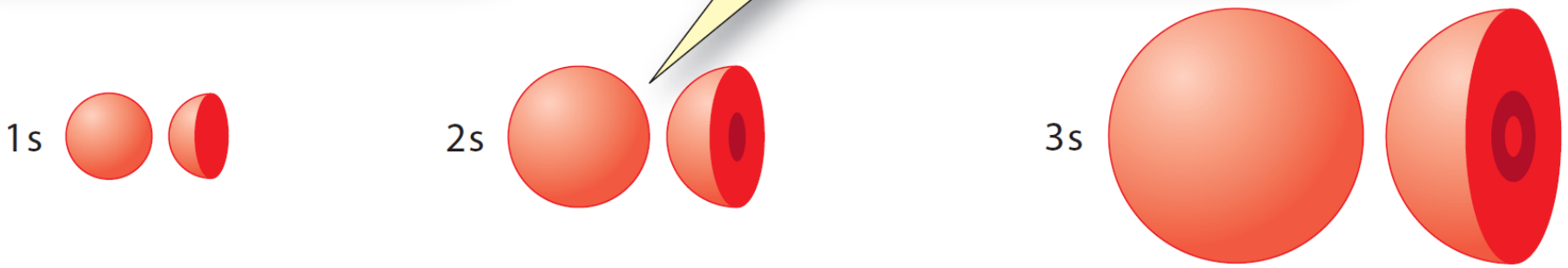


Συνάρτηση ακτινικής κατανομής πιθανότητας για τα τροχιακά 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d του υδρογόνου

Άτομο του Υδρογόνου – Ατομικά τροχιακά

Τα τροχιακά s είναι σφαιρικά, με την κυματοσυνάρτηση σε ίδια φάση σε όλη την συνοριακή επιφάνεια.

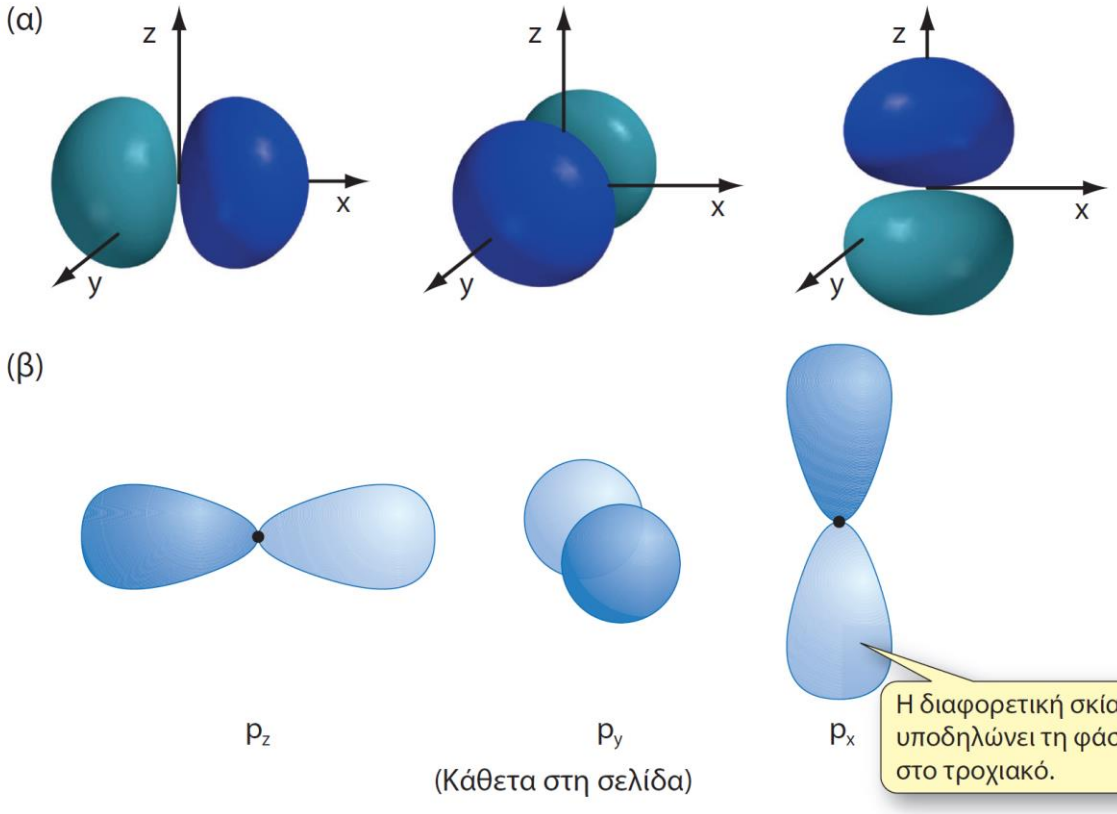
Η τομή του τροχιακού 2s δείχνει την ύπαρξη σφαιρικού κόμβου. Η κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο εκατέρωθεν της κομβικής επιφάνειας.



Εικόνα 3.20 Συνοριακές επιφάνειες των τροχιακών 1s, 2s και 3s στο άτομο του υδρογόνου. Τα σκουρόχρωμα τμήματα στις τομές υποδηλώνουν τους σφαιρικούς κόμβους στα τροχιακά 2s και 3s.

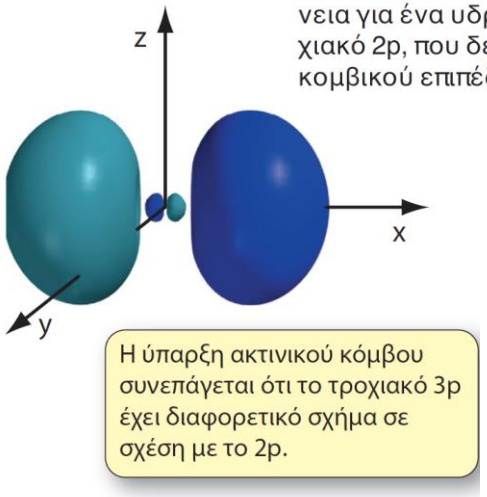
s τροχιακά

Άτομο του Υδρογόνου – Ατομικά τροχιακά



Εικόνα 3.21 (α) Συνοριακές επιφάνειες των τριών τροχιακών 2p στο άτομο του υδρογόνου. Το τροχιακό $2p_y$ έχει το ίδιο σχήμα όπως τα τροχιακά $2p_x$ και $2p_z$ και παρουσιάζεται κάθετα προς τη σελίδα. (β) Τυπικός τρόπος διαγραμματικής απεικόνισης των τριών υδρογονικών τροχιακών 2p.

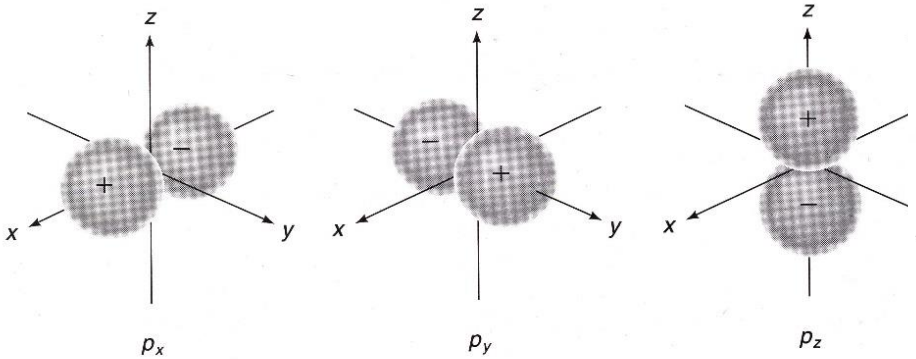
Εικόνα 3.22 Συνοριακή επιφάνεια για ένα υδρογονικό τροχιακό 2p, που δείχνει τη θέση του κομβικού επιπέδου.

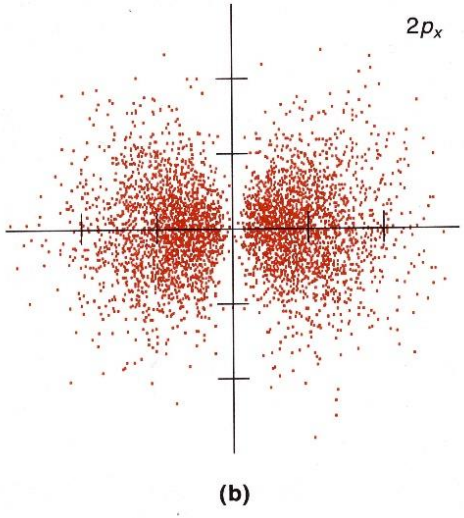


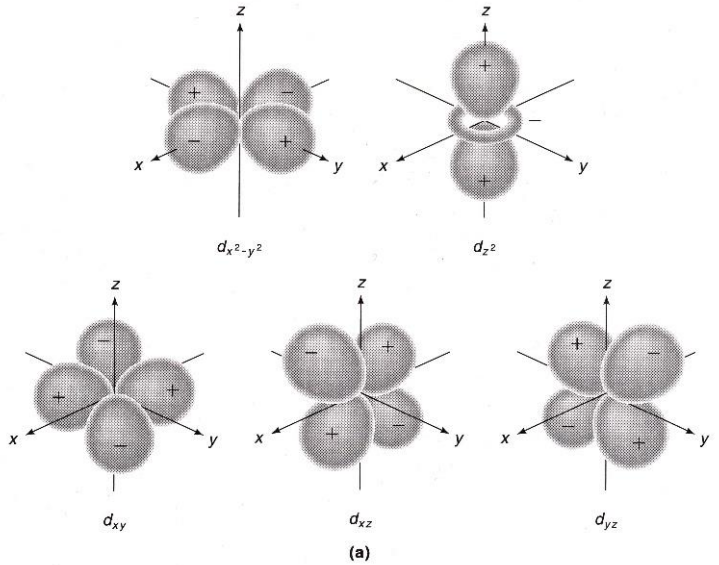
Εικόνα 3.23 Συνοριακή επιφάνεια για το υδρογονικό τροχιακό $3p_x$.

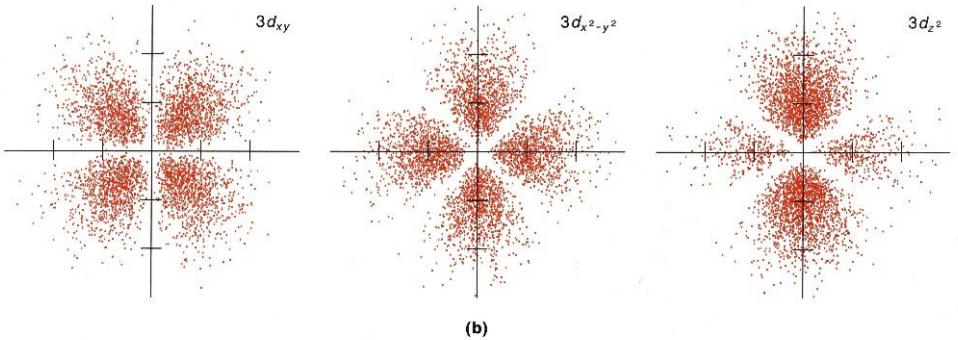
p τροχιακά

Άτομο του Υδρογόνου – Ατομικά τροχιακά









p τροχιακά

d τροχιακά

Άτομο του Υδρογόνου – Κυματοσυναρτήσεις

Κυματοσυναρτήσεις - Ατομικά τροχιακά

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_o}$$

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_o}\right) e^{-Zr/2a_o}$$

$$\Psi_{2pz} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/2a_o} \frac{Zr}{a_o} \cos\theta$$

$$\Psi_{211} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/2a_o} \frac{Zr}{a_o} \sin\theta\, e^{i\phi} \qquad l_z = \hbar$$

$$\Psi_{21-1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/2a_o} \frac{Zr}{a_o} \sin\theta\, e^{-i\phi} \qquad l_z = -\hbar$$

$$\frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} = \frac{(\cos\phi + i\sin\phi) + (\cos\phi - i\sin\phi)}{2} = \cos\phi$$

$$\frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} = \frac{(\cos\phi + i\sin\phi) - (\cos\phi - i\sin\phi)}{2i} = \sin\phi$$

$$\Psi_{2px} = \frac{\Psi_{211} + \Psi_{21-1}}{2} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/2a_o} \frac{Zr}{a_o} \sin\theta \cos\phi$$

$$\Psi_{2py} = \frac{\Psi_{211} - \Psi_{21-1}}{2i} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/2a_o} \frac{Zr}{a_o} \sin\theta \sin\phi$$

Άτομο του Υδρογόνου – Κυματοσυναρτήσεις

$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$: **Σφαιρικές αρμονικές**

$l = 0$

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$l = 1$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{z}{r}$$

$$Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\frac{x \pm iy}{r}$$

p_z ($\ell = 1, m_\ell = 0$)

$p_{\pm1}$ ($\ell = 1, m_\ell = \pm1$)

p_x , p_y ($\ell = 1, m_\ell = ?$)

$l = 2$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\,\frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2}$$

$$Y_{2,\pm1} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\frac{(x \pm iy)z}{r^2}$$

$$Y_{2,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\left(\frac{x \pm iy}{r}\right)^2.$$

d_z^2 ($\ell = 2, m_\ell = 0$)

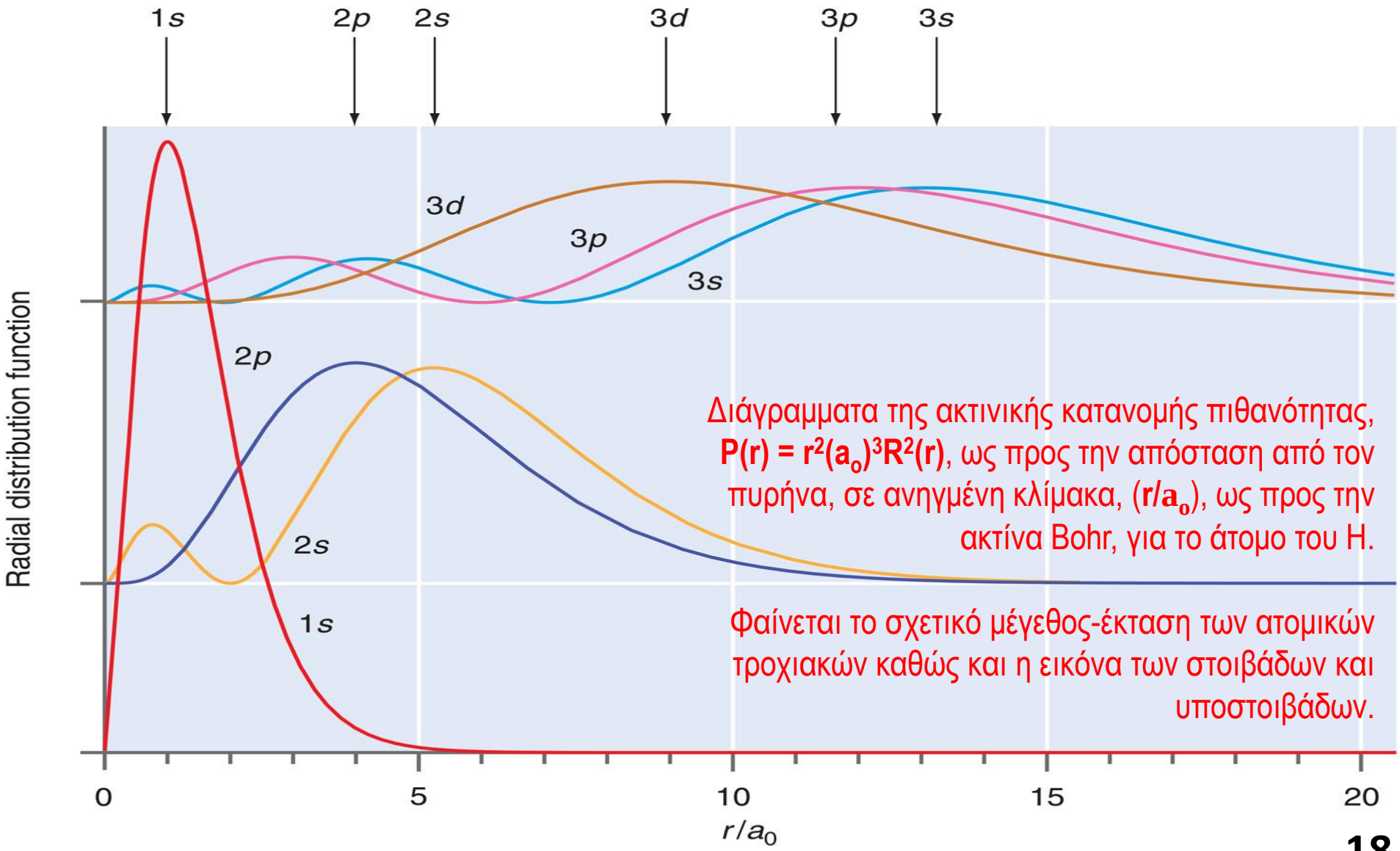
$d_{\pm1}$ ($\ell = 2, m_\ell = \pm1$)

d_{xz} , d_{yz} ($\ell = 2, m_\ell = ?$)

$d_{\pm2}$ ($\ell = 2, m_\ell = \pm2$)

d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ ($\ell = 2, m_\ell = ?$)

Άτομο του Υδρογόνου – Ακτινικές κυματοσυναρτήσεις



Διάγραμματα της ακτινικής κατανομής πιθανότητας, $\mathbf{P(r) = r^2(a_o)^3R^2(r)}$, ως προς την απόσταση από τον πυρήνα, σε ανηγμένη κλίμακα, ($\mathbf{r/a_o}$), ως προς την ακτίνα Bohr, για το άτομο του Η.

Φαίνεται το σχετικό μέγεθος-έκταση των ατομικών τροχιακών καθώς και η εικόνα των στοιβάδων και υποστοιβάδων.

© 2010 Pearson Education, Inc.

Άτομο του Υδρογόνου – Πυκνότητα πιθανότητας

ΘΕΜΑ 2 [20 μονάδες – α = 8, β= 6, γ = 6]

α) Η κυματοσυνάρτηση του τροχιακού 2s για το ατομικό υδρογόνο δίνεται από τη σχέση :

$$\Psi_{2s} = \Psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{\alpha_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{r}{\alpha_0}\right)e^{-r/2\alpha_0}$$

(α_o = 0.529 Å, ακτίνα Bohr του ατόμου του Η).

i) Να δώσετε τη γενική έκφραση της <u>πυκνότητας πιθανότητας</u> εύρεσης του ηλεκτρονίου σε <u>ένα σημείο</u> (r,θ,φ) στο χώρο γύρω από τον πυρήνα, το οποίο ευρίσκεται σε <u>απόσταση</u> r από τον πυρήνα και την αντίστοιχη γραφική παράσταση.

(ii) Να δώσετε τη γενική έκφραση της <u>πυκνότητας πιθανότητας</u> εύρεσης του ηλεκτρονίου σε <u>απόσταση</u> r από τον πυρήνα (δλδ οπουδήποτε επί της επιφάνειας σφαιρικού φλοιού ακτίνας r) και την αντίστοιχη γραφική παράσταση.

iii) Να υπολογίσετε την τιμή της <u>πιθανότητας</u> εύρεσης του ηλεκτρονίου σε σφαιρικό φλοιό ακτίνας $r = 3\alpha_o$ και πάχους $dr = \alpha_o/100$.

Το άτομο Άτομο του Υδρογόνου – Κυματοσυναρτήσεις

ΘΕΜΑ 2 [20 μονάδες – α = 8, β= 6, γ = 6]

β) Για τα ατομικά τροχιακά 2p, με τιμές του μαγν. κβαντικού αριθμού $m_\ell = \pm 1$ οι εκφράσεις των κυματοσυναρτήσεων είναι :

$$\Psi_{2,1,+1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{\alpha_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{\alpha_0}\right)e^{-r/2\alpha_0}\sin\theta e^{+i\varphi}$$ *και*

$$\Psi_{2,1,-1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{\alpha_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{\alpha_0}\right)e^{-r/2\alpha_0}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

Να δώσετε τις εκφράσεις για τα ατομικά τροχιακά $2p_x$ και $2p_y$.
Ισχύουν : $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$ (σχέση Euler) και
$z = r\cos\theta$, $x = r\sin\theta\cos\varphi$, $y = r\sin\theta\sin\varphi$ (σχέσεις μεταξύ πολικών και καρτεσιανών συντεταγμένων στο χώρο).

Το άτομο του Υδρογόνου : Ενεργειακά επίπεδα

Κανόνες επιλογής ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων στο άτομο του H

$$E_n = -\left[\frac{\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0{}^2\hbar^2}\right]\frac{1}{n^2} = -\frac{R_H}{n^2},\ n = 1, 2, 3\ldots$$

Δn = ακέραιος

$\Delta \ell = \pm 1$ *(αρχή διατήρησης στροφορμής)*

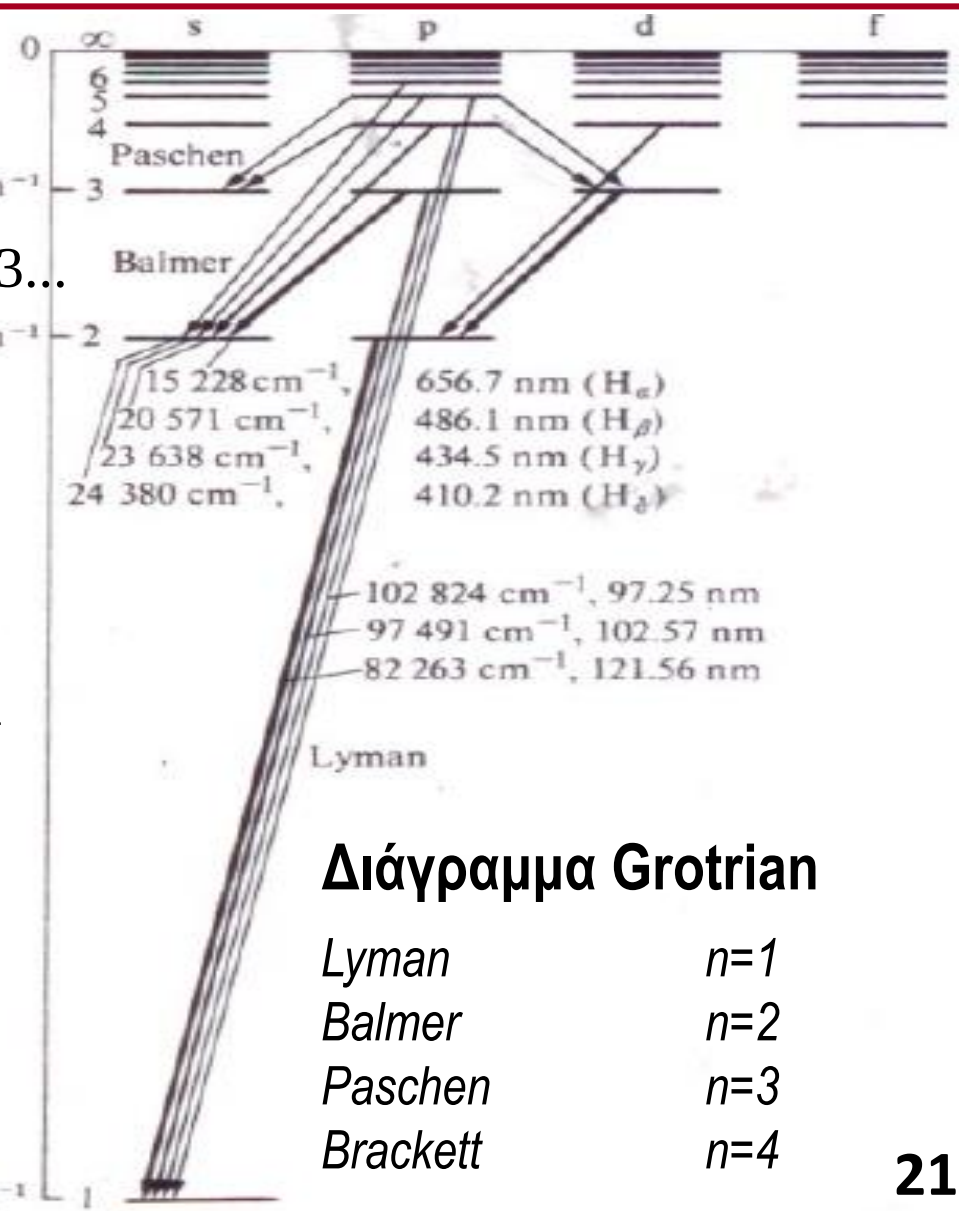
$\Delta m_\ell = 0, \pm 1$

Προσέγγιση διπόλου (TR 15.3.2)

$$M_{12} = \langle \Psi_2 | \vec{r} | \Psi_1 \rangle$$

z $\quad \Delta\ell = \pm 1,\ \Delta m_\ell = 0$

x,y $\quad \Delta\ell = \pm 1,\ \Delta m_\ell = \pm 1$

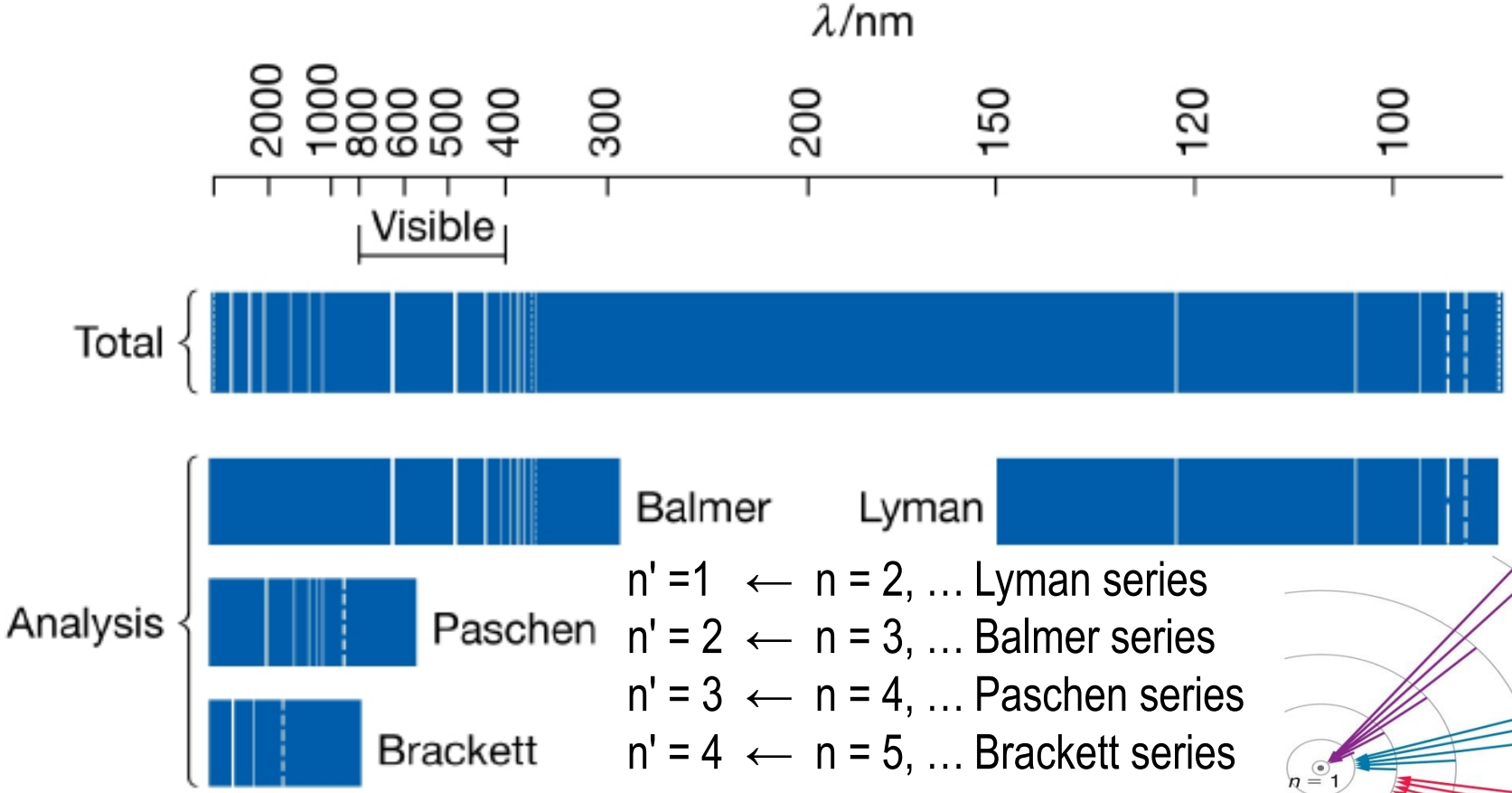


Διάγραμμα Grotrian

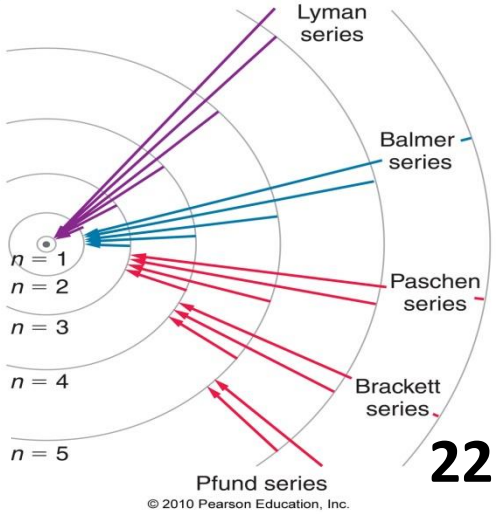
Lyman	*n=1*
Balmer	*n=2*
Paschen	*n=3*
Brackett	*n=4*

Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου

Το φάσμα εκπομπής του ατόμου του Υδρογόνου (H)



n' =1 ← n = 2, … Lyman series
n' = 2 ← n = 3, … Balmer series
n' = 3 ← n = 4, … Paschen series
n' = 4 ← n = 5, … Brackett series

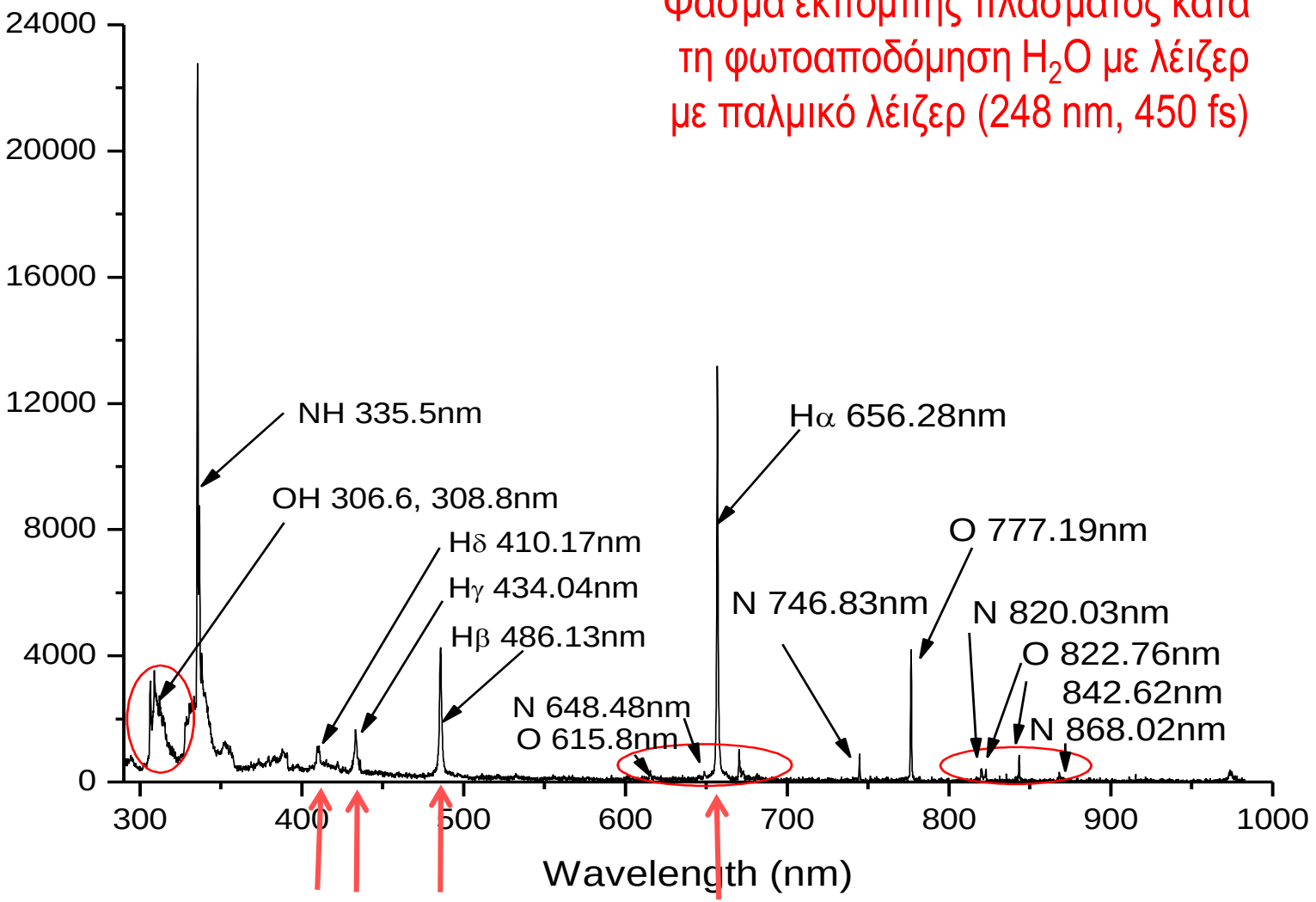


$$\tilde{\nu} = \frac{E_{n'} - E_n}{hc} = -R_H\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) = T_{n'} - T_n$$

Terms
(Φασματοσκ. Όροι)

Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου

Φάσμα εκπομπής πλάσματος κατά τη φωτοαποδόμηση H_2O με λέιζερ με παλμικό λέιζερ (248 nm, 450 fs)



Πιθανότητα μετάβασης - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης)

Κλασσική εικόνα αλληλεπίδρασης φωτός-ύλης

Η αλληλεπίδραση Η/Μ πεδίου με ένα άτομο ή μόριο είναι εφικτό να οδηγήσει σε απορρόφηση ή εκπομπή φωτός συχνότητας ν, όταν κατά τη διάρκεια της διεργασίας στο άτομο ή μόριο υπάρχει ένα (μεταβατικό) ηλεκτρικό δίπολο που ταλαντώνεται στην ίδια συχνότητα [ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ]

Κβαντομηχανική θεώρηση αλληλεπίδρασης φωτός-ύλης

Διπολική ροπή μετάβασης από την κατάσταση ψ_1 στην ψ_2. $\vec{\mu}_{12} = \int \psi_2^* \hat{\mu} \psi_1 d\tau$

Γενικός κανόνας επιλογής :

επιτρεπτή μετάβαση απαιτεί : $\mu_{12} \neq 0$ $B_{12} = \frac{|\vec{\mu}_{12}|^2}{6\varepsilon_o \hbar^2}$ $\hat{\mu} = \sum_i q_i \hat{r}_i$

Ειδικοί κανόνες επιλογής :

επιτρεπτές μεταβάσεις συναρτήσει μεταβολών των κβαντικών αριθμών

Παραδείγματα :

Ατομο Η : 1s⟶2s (απαγορευμένη : μ_{2s1s}=0, Δℓ=0) 1s⟶2p (επιτρεπτή : μ_{2s1p}≠0, Δℓ=+1)

O=C=O : συμμ. έκταση (απαγορευμένη, Δμ=0), δόνηση κάμψης (επιτρεπτή , Δμ ≠0)

Άτομο υδρογόνου - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης)

Έστω οι μεταβάσεις 1s → 2s και 1s → 2p

Οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις [Ψ_{nlm_l}]

$$\Psi_{1s} = \Psi_{100} = R_{10}Y_{00}$$

$$\Psi_{2s} = \Psi_{200} = R_{20}Y_{00}$$

$$\Psi_{2p_z} = \Psi_{210} = R_{21}Y_{10}$$

$$\Psi_{2p_{x,y}} = \Psi_{21\pm1} = R_{21}Y_{1\pm1}$$

Άτομο υδρογόνου - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης)

Έστω οι μεταβάσεις 1s ⟶ 2s και 1s ⟶ 2p

Οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις [Ψ_{nlm_l}]

$$\Psi_{1s} = \Psi_{100} = R_{10}Y_{00}$$

$$\Psi_{2s} = \Psi_{200} = R_{20}Y_{00}$$

$$\Psi_{2p_z} = \Psi_{210} = R_{21}Y_{10}$$

$$\Psi_{2p_{x,y}} = \Psi_{21\pm1} = R_{21}Y_{1\pm1}$$

$l = 0$

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$l = 1$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$$

$$Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x \pm iy}{r}$$

$$R_{10} = \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a}$$

$$R_{20} = \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} 2\left(1 - \frac{Zr}{2a}\right)e^{-Zr/2a}$$

$$R_{21} = \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{3}}\left(\frac{Zr}{2a}\right)e^{-Zr/2a}$$

Άτομο υδρογόνου - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης)

1s → 2s

Υπολογίζουμε το ολοκλήρωμα του τελεστή της διπολικής ροπής μετάβασης

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \boldsymbol{\mu}_{2s\leftarrow 1s} = \int R_{20}Y_{00}\hat{\boldsymbol{\mu}}R_{10}Y_{00}\,d\tau$$

Διάνυσμα ηλεκτρικής διπολικής ροπής

$$\vec{\boldsymbol{\mu}} = e\vec{\boldsymbol{r}} = e(x\hat{\boldsymbol{\imath}} + y\hat{\boldsymbol{\jmath}} + z\hat{\boldsymbol{k}}) = er\left(sin\theta cos\varphi\hat{\boldsymbol{\imath}} + sin\theta sin\varphi\hat{\boldsymbol{\jmath}} + cos\theta\hat{\boldsymbol{k}}\right)$$

Θεωρώντας τυχαίο προσανατολισμό των διπόλων πρέπει να υπολογίσουμε τρία ολοκληρώματα για τις κατευθύνσεις x, y, z.

Προχωρούμε τον υπολογισμό για: $\vec{\boldsymbol{\mu}}_z = \mu_z\hat{\boldsymbol{k}} \quad = ercos\theta\hat{\boldsymbol{k}}$.

d(cosθ) = -sinθdθ

$$\boldsymbol{\mu}_{z(fi)} = \boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{z}(2s\leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}}\int_{0}^{\infty}\int_{0}^{\pi}\int_{0}^{2\pi} R_{20}Y_{00}rcos\theta R_{10}Y_{00}r^2sin\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi$$

Άτομο υδρογόνου - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης)

1s → 2s ΑΠΑΓΟΡΕΥΜΕΝΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

$$\boldsymbol{\mu}_{z(fi)} = \boldsymbol{\mu}_{z(2s\leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}} \iiint_{0\,0\,0}^{\infty\ \pi\ 2\pi} R_{20}Y_{00}\, r\cos\theta\, R_{10}Y_{00}\, r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(2s\leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{20}R_{10}dr \int_0^{\pi} Y_{00}\cos\theta Y_{00}\sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(2s\leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{20}R_{10}dr \int_0^{\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cos\theta(-d\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(2s\leftarrow 1s)} = \frac{1}{2} e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{20}R_{10}dr \left[-\frac{\cos^2\theta}{2}\right]_0^{\pi} = 0$$

Άτομο υδρογόνου - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης)

$1s \rightarrow 2p_z$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(fi)} = \boldsymbol{\mu}_{z(2p_z \leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}} \iiint_{0\,0\,0}^{\infty\ \pi\ 2\pi} R_{21} Y_{10} r cos\theta R_{10} Y_{00} r^2 sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(2p_z \leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{21} R_{10} dr \int_0^{\pi} Y_{10} cos\theta Y_{00} sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(2p_z \leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{21} R_{10} dr \int_0^{\pi} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} cos\theta cos\theta \sqrt{\frac{1}{4\pi}} (-dcos\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(2p_z \leftarrow 1s)} = \frac{\sqrt{3}}{2} e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{21} R_{10} dr \left[-\frac{cos^3\theta}{3} \right]_0^{\pi} = \frac{\sqrt{3}}{3} e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{21} R_{10} dr \neq 0$$

Άτομο υδρογόνου - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης)

$1s \rightarrow 2p_z$ ΕΠΙΤΡΕΠΤΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

$$\boldsymbol{\mu}_{z(fi)} = \boldsymbol{\mu}_{z(2p_z \leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}} \iiint_{0\,0\,0}^{\infty\ \pi\ 2\pi} R_{21} Y_{10} r cos\theta R_{10} Y_{00} r^2 sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(2p_z \leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{21} R_{10} dr \int_0^{\pi} Y_{10} cos\theta Y_{00} sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(2p_z \leftarrow 1s)} = e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{21} R_{10} dr \int_0^{\pi} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} cos\theta cos\theta \sqrt{\frac{1}{4\pi}} (-dcos\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\boldsymbol{\mu}_{z(2p_z \leftarrow 1s)} = \frac{\sqrt{3}}{2} e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{21} R_{10} dr \left[-\frac{cos^3\theta}{3} \right]_0^{\pi} = \frac{\sqrt{3}}{3} e\hat{\boldsymbol{k}} \int_0^{\infty} r^3 R_{21} R_{10} dr \neq 0$$

Άτομο υδρογόνου - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης)

Γενικός κανόνας επιλογής μεταξύ κυματοσυναρτήσεων που εκφράζονται ως σφαιρικές αρμονικές:

z $\quad \Delta\ell = \pm 1,\ \Delta m_\ell = 0$

x,y $\quad \Delta\ell = \pm 1,\ \Delta m_\ell = \pm 1$

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{z}(l'm_l' \leftarrow l''m_l'')} \sim \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{l'm_l'} cos\theta Y_{l''m_l''} sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{l'm_l'} Y_{10} Y_{l''m_l''} sin\theta d\theta d\varphi$$

Το άτομο του Υδρογόνου

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Να παραστήσετε διαγραμματικά (σε 2 διαστάσεις – Graph, Origin) τις κυματοσυναρτήσεις Ψ_{n00}, που αντιστοιχούν στα ατομικά τροχιακά 1s, 2s, 3s του ατόμου Η, 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.
Για το άτομο Η να υπολογισθεί η μέση ακτίνα των τροχιακών 1s και 2s (*ΑτΦΧ Π8Α.2, ΑτΦΧ-2014 Π9.2, ΑτΦΧ2-Π 15.3*)

Για το άτομο του υδρογόνου :
α) Να γράψετε τις κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις Ψ_{1s}, Ψ_{2s}, Ψ_{2p}.
β) Να υπολογίσετε την πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να ευρίσκεται σε όγκο 1 pm^3 γύρω από τον πυρήνα και σε απόσταση α_o (ακτίνα Bohr) από τον πυρήνα.
γ) Πού εμφανίζουν μέγιστα οι κυματοσυναρτήσεις Ψ_{1s} και Ψ_{2s}, και οι αντίστοιχες πιθανότητες P(r) εύρεσης του ηλεκτρονίου σε σφαίρα ακτίνας r;
δ) Να υπολογιίσετε τη μέση ακτίνα των τροχιακών 1s, 2s και 3s

Για καθένα από τα υδρογονοειδή ιόντα, He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, C^{5+} να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς Rydberg και στη συνέχεια να δώσετε τις τιμές λ που αντιστοιχούν στις 3 πρώτες γραμμές της σειράς Balmer.
Να υπολογίσετε την ενέργεια ιοντισμού των ανωτέρω ιόντων.

ΑτΦΧ Πρόβλημα 8Γ.8, ΑτΦΧ-2014 Πρόβλημα 9.7, ΑτΦΧ2- Πρόβλημα 15.6
Υπολογίσετε τη μάζα του δευτερίου (D) με δεδομένο οτι η πρώτη γραμμή της σειράς Lyman του D ευρίσκεται στα 82281.476 cm^{-1}.

Το άτομο του Υδρογόνου

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Έστω αέριο ατομικό Η σε θερμοκρασία 1000, 10000 και 100000 K.
Να υπολογίσετε το λόγο των πληθυσμών της πρώτης διεγερμένης στάθμης (2s) ως προς τη θεμελιώδη (1s) θεωρώντας οτι ισχύει η κατανομή Boltzmann.

<u>Σύζευξη τροχιακής στροφορμής-spin στο άτομο του υδρογόνου</u>

Καταγραφή της γραμμής Balmer (n=3→n=2) στο φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου με πολύ υψηλή φασματική ανάλυση (0.001 nm) αποκαλύπτει την ύπαρξη 7 γραμμών.
Το φαινόμενο οφείλεται στην αλληλεπίδραση τροχιακής στροφορμής και spin του ηλεκτρονίου, που οδηγεί στη διάσχιση των ενεργειακών επιπέδων των ατόμων (άρση εκφυλισμού) με αποτέλεσμα να παρατηρείται η ονομαζόμενη λεπτή υφή (fine structure) στα ατομικά φάσματα.
α) Με βάση πληροφορίες, που υπάρχουν σε βάσεις δεδομένων ατομικής φασματοσκοπίας (NIST) να καταρτίσετε κατάλληλο διάγραμμα Grotrian με τη βοήθεια του οποίου θα εξηγήσετε τη λεπτή υφή του φάσματος.
β) Στη συνέχεια να παραστήσετε γραφικά (stick spectrum) τη λεπτή υφή της γραμμής Balmer (n=3→n=2) λαμβάνοντας υπόψη σας την τιμή της πιθανότητας για κάθε μία από τις μεταβάσεις (συντελ. Einstein).
γ) Να εξετάσετε αν και κατα πόσο η φυσική διαπλάτυνση και/ή διαπλάτυνση Doppler οδηγούν σε επικαλύψεις των γραμμών στο φάσμα.
δ) Να συγκρίνετε τις προτάσεις σας με δεδομένα της βιβλιογραφίας.

Το άτομο του Υδρογόνου

Λεπτή υφή (αλληλεπίδραση τροχιακής στροφορμής-spin)

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σύζευξη τροχιακής στροφορμής-spin στο άτομο του υδρογόνου **«Κάποιες απαντήσεις»**

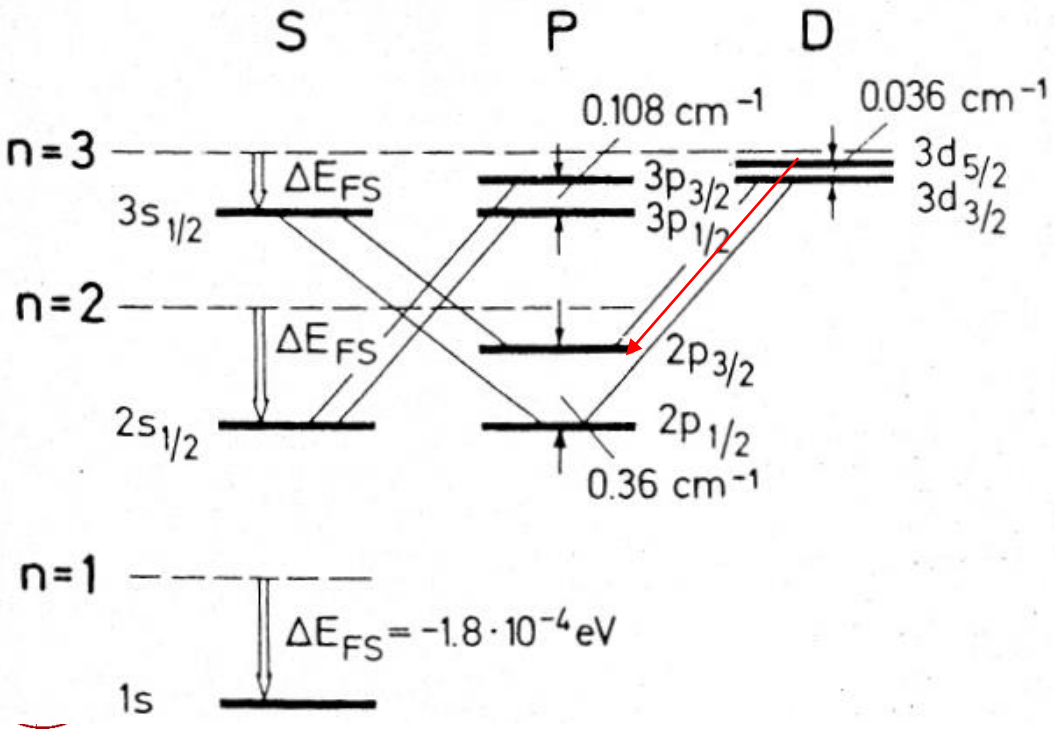
$$E_{nj} = -\frac{13.6\,\text{eV}}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right)\right].$$

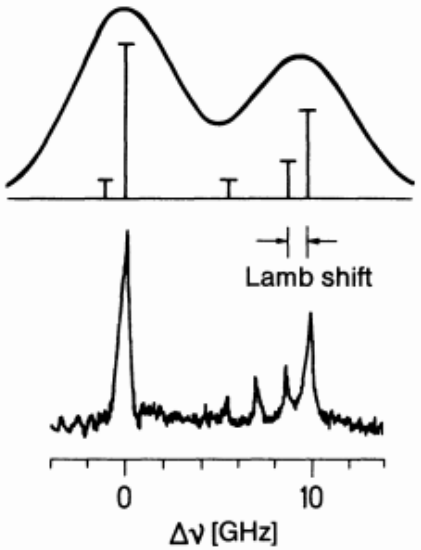
Ενέργεια του ατόμου του Η κατόπιν επίλυσης της σχετικιστικής εξίσωσης Schrodinger [Dirac].

$$E - E(n, j)$$

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \cong \frac{1}{137.036}$$

Σταθερά της λεπτής υφής





H, Haken, H.C. Wolf
'The Physics of Atoms and Quanta', Κεφ. 12
Springer

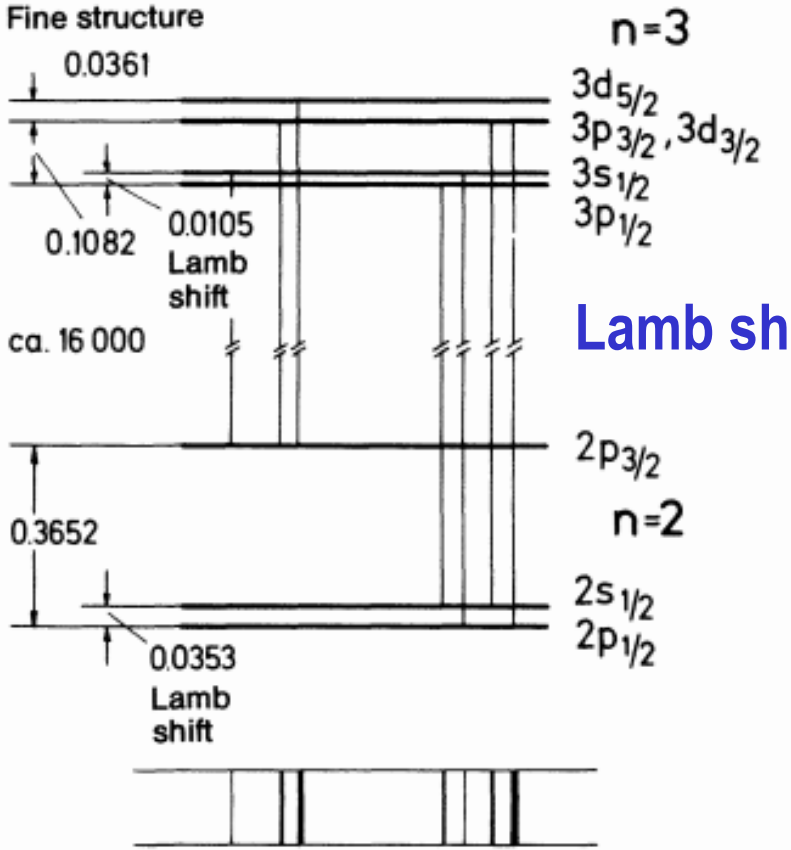
Fig. 12.24. *Above:* Structure of H_α line of the hydrogen atom at room temperature. The linewidth and thus the spectral resolution is determined by the Doppler width. *Below:* The method of Doppler-free spectroscopy (saturated absorption using a dye laser, Sect. 22.3) allows resolution of the individual components of the H_α line (after *Hänsch* et al.). The two additional very weak lines shown in Fig. 12.23 are omitted in Fig. 12.24

Το άτομο του Υδρογόνου

Λεπτή υφή (αλληλεπίδραση τροχιακής στροφορμής-spin + Lamb shift)

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σύζευξη τροχιακής στροφορμής-spin στο άτομο του υδρογόνου **«Κάποιες απαντήσεις»**



Lamb shift

Fig. 12.23. Structure of the H_α line of hydrogen and term scheme including the fine structure. The expected optical spectrum is shown below (ignoring the line widths). Darker lines indicate higher intensity. The wavenumbers are in cm^{-1}

$$E_{nj} = -\frac{13.6\,\text{eV}}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right)\right].$$

H, Haken, H.C. Wolf
'The Physics of Atoms and Quanta', Κεφ. 12
Springer

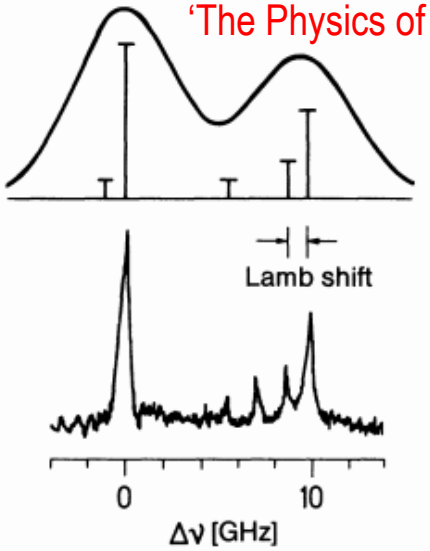
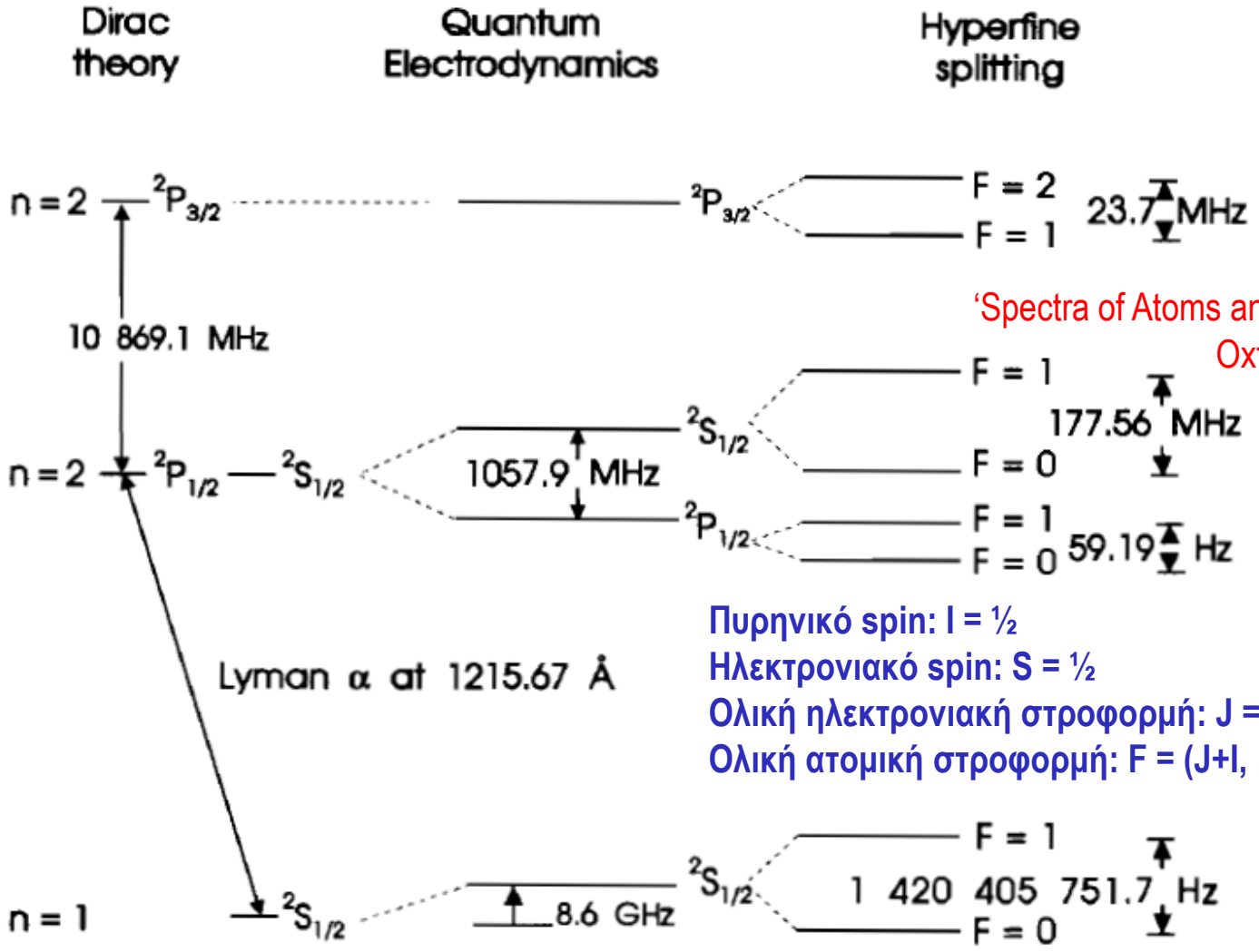


Fig. 12.24. *Above:* Structure of H_α line of the hydrogen atom at room temperature. The linewidth and thus the spectral resolution is determined by the Doppler width. *Below:* The method of Doppler-free spectroscopy (saturated absorption using a dye laser, Sect. 22.3) allows resolution of the individual components of the H_α line (after *Hänsch* et al.). The two additional very weak lines shown in Fig. 12.23 are omitted in Fig. 12.24

Το άτομο του Υδρογόνου

Λεπτή και υπέρλεπτη υφή (αλληλεπίδραση με spin πυρήνα)



Peter F. Bernath
'Spectra of Atoms and Molecules', Κεφ. 5
Oxford University Press

Πυρηνικό spin: I = ½
Ηλεκτρονιακό spin: S = ½
Ολική ηλεκτρονιακή στροφορμή: J = (L+S, …, |L-S|)
Ολική ατομική στροφορμή: F = (J+I, …, |J-I|)

Figure 5.18. Fine and hyperfine structure of the $n = 1$ and $n = 2$ levels of the hydrogen atom.

Βάσεις δεδομένων ατομικής φασματοσκοπίας

NIST : http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

Harvard : http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html

Atomic spectra : https://farbeinf.de/static_html/atoms.html