ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ I (ΧΗΜ-048) - ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ομάδα ασκήσεων 3Α : Άτομο Υδρογόνου[1]

1. 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 συναρτήσεις ακτινικής πυκνότητας πιθανότητας, P(r), εύρεσης του ηλεκτρονίου σε σφαίρα ακτίνας r;

   δ) Ποια είναι η μέση ακτίνα του ατομικού τροχιακού 1s ; (<r>=0,79Å)
2. Να παραστήσετε διαγραμματικά (σε 2 διαστάσεις – Graph, Origin) τις κυματοσυναρτήσεις ψ_{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).
3. Να αναγράψετε τις μαθηματικές σχέσεις για τις ακόλουθες κυματοσυναρτήσεις του ατόμου του Υδρογόνου: ψ_{100}, ψ_{200}, ψ_{210}, $\psi_{21\pm1}$, ψ_{300}, ψ_{310}, $\psi_{31\pm1}$.

   Να προτείνετε τους κατάλληλους γραμμικούς συνδυασμούς των κυματοσυναρτήσεων που αποδίδουν τις εκφράσεις για τα τροχιακά $2p_x$, $2p_y$.
4. 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.
5. Να δείξετε οτι ψ_{100}, ψ_{200} είναι ορθογώνιες μεταξύ τους (ER-P20-3)
6. α) Να αναγράψετε τις μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν τις κυματοσυναρτήσεις του ατόμου Η για N = 3, ℓ = 2, m_ℓ = +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.

   β) Στη συνέχεια λαμβάνοντας κατάλληλους γραμμικούς συνδυασμούς των κυματοσυναρτήσεων να παραγάγετε τα συνήθη τροχιακά d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_z^2, $d_{x^2-y^2}$.
7. Να παραστήσετε διαγραμματικά (σε 2 διαστάσεις – Graph, Origin) τις κυματοσυναρτήσεις ψ_{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).

[1] Οι Ασκήσεις 1-16 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. 15) στην εξοικείωση με τα φάσματα εκπομπής και τις σχετικές μεταβάσεις (Ασκ. 13, 14) ενώ αποκαλύπτουν τη λεπτή υφή στα ενεργειακά επίπεδα του Η που προκύπτει λόγω της αλληλεπίδρασης spin-τροχιακής στροφορμής (Ασκ. 16).

Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

8. Το positronium είναι σύστημα ανάλογο του ατόμου Η, 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 οτι τα ενεργειακά επίπεδα του positronium είναι αντίστοιχα αυτών του ατόμου Η (οι όποιες διαφορές οφείλονται στη διαφορετική μάζα του συστήματος) να προσδιορίσετε τις συχνότητες των 3 πρώτων γραμμών Lymann (σε cm^{-1}) καθώς και την ενέργεια σύνδεσης που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση. (ΑτΦΧ Π8Α.11)
9. Να υπολογίσετε τη μάζα του δευτερίου (D) με δεδομένο οτι η πρώτη γραμμή της σειράς Lyman του D ευρίσκεται στα 82281.476 cm^{-1} (ενώ του Η ευρίσκεται στα 82259.098 cm^{-1}).
10. α) Η κυματοσυνάρτηση του τροχιακού 2s για το ατομικό υδρογόνο δίνεται από τη σχέση :

$$\Psi_{2s} = \Psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{\alpha_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{r}{\alpha_0}\right)e^{-r/2\alpha_0} \qquad (\alpha_o = 0.529\ \text{Å}, \text{ακτίνα Bohr του ατόμου του Η}).$$

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 $dr = \alpha_o/100$.

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

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

β) 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 $z = r\cos\theta$, $x = r\sin\theta\cos\varphi$, $y = r\sin\theta\sin\varphi$.

12. Οι καταστάσεις μονο-ηλεκτρονιακών ιόντων (He^+, Li^{2+}, Be^{3+}) περιγράφονται από υδρογονοειδείς κυματοσυναρτήσεις, στις οποίες ο όρος $(1/\alpha_o)$ έχει αντικατασταθεί από το (Z/α_o), όπου Z ο ατομικός αριθμός του ιόντος. Να προσδιορίσετε τη μέση ακτίνα, <r>, για το ηλεκτρόνιο 1s των παραπάνω ιόντων. Να ερμηνεύσετε το αποτέλεσμα. (ER-P20-14).
13. Με βάση τα μήκη κύματος των γραμμών Balmer στο φάσμα εκπομπής του ατόμου του Η να προσδιορίσετε το δυναμικό ιοντισμού του Η 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;
14. 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 cm^{-1}.

β) Ποιο είναι το όριο της σειράς?

Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

15. α) Να προσδιορίσετε την τιμή της διπολικής ροπής μετάβασης, κατά τον άξονα z, για τις ακόλουθες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις στο άτομο του Η: 1s→2s, 2s→4s, 1s→$2p_z$, 1s→$2p_x$.
    Υπόδειξη: πρέπει να υπολογιστούν τα ολοκληρώματα : <1s|z|2s>, <2s|z|4s>, <1s|z|$2p_z$>, <1s|z|$2p_x$>.
    Ισχύει : $(M_z)_{2s\leftarrow 1s} = \langle 1s|z|2s\rangle = \int \Psi_{1s}\, z\, \Psi_{2s}\, d\tau$ (Οι όροι τύπου <1s|z|2s> 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.
16. Καταγραφή της γραμμής Balmer (n'=3→n''=2) στο φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου με πολύ υψηλή φασματική ανάλυση (0.001 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 Grotrian 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).
17. ΑτΦΧ_Κεφ.8_Ασκήσεις Α8Α.7 – Α8Α.24, [ΑτΦΧ-2020_Κεφ.8_Ασκήσεις Α8Α.1 – Α8Α.12]
18. ΑτΦΧ_Κεφ.8_Προβλήματα Π8Α.1 - Π8Α.4 [ΑτΦΧ-2020_Κεφ.8_Προβλήματα Π8Α.1 - Π8Α.4].

==========

Ομάδα Ασκήσεων 3Α, Άσκηση 14 (Άτομο υδρογόνου) **(Λύση)**

(ΑτΦΧ-Π8Γ1, ΑτΦΧ-2020- Π8Γ1) 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 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 cm^{-1} και λ=12368 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 cm^{-1} και λ = 3282.35 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 οτι οι ζητούμενες από την άσκηση «ενδιάμεσες γραμμές» είναι άπειρες.

Υπολογισμοί στο excel : wavenumber =109677.581*((6^-2)-(n2^-2)) και lambda = =10^7*(wavenumber)^-1

Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

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

==========

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ από το CHEM³.

Παράδειγμα 3.4 Ατομικό φάσμα του υδρογόνου

Για τη σειρά Paschen των φασματικών γραμμών, το κατώτερο επίπεδο της μετάβασης είναι το $n_1 = 3$, επομένως η σειρά αυτή βρίσκεται στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Σε ποιες τιμές συχνότητας εμφανίζονται οι τρεις πρώτες γρραμμές της σειράς;

Στρατηγική

Χρησιμοποιήστε την εξίσωση του Rydberg, (Εξίσωση 3.6).

$$v = R_H\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

$(R_H = 3{,}29 \times 10^{15}\ \text{Hz}, n_1 = 3)$

Ο κβαντικός αριθμός n_2 είναι μεγαλύτερος του n_1, έτσι οι τρεις πρώτες γραμμές της σειράς αντιστοιχούν σε $n_2 = 4, 5$ και 6.

Λύση

Για την πρώτη γραμμή έχουμε

$$v = R_H\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right] = R_H\left[\frac{1}{9} - \frac{1}{16}\right]$$

$$= R_H \times 0{,}0486 = 1{,}60 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

Για τη δεύτερη γραμμή

$$v = R_H\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2}\right] = R_H\left[\frac{1}{9} - \frac{1}{25}\right]$$

$$= R_H \times 0{,}0711$$

$$= 2{,}34 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

Για την τρίτη γραμμή

$$v = R_H\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2}\right] = R_H\left[\frac{1}{9} - \frac{1}{36}\right]$$

$$= R_H \times 0{,}0833$$

$$= 2{,}74 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

Ερώτηση

Ποιες είναι οι τιμές συχνότητας για τις τρεις πρώτες γραμμές της σειράς Brackett, για την οποία $n_1 = 4$;

==========

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ από το βιβλίο 'Physical Chemistry", T. Engel, 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

a. At what point does the probability density for the electron in a 2*s* orbital have its maximum value?

b. Assume that the nuclear diameter for H is 2×10^{-15} m. Using this assumption, calculate the total probability of finding the electron in the nucleus if it occupies the 2*s* orbital.

Solution

a. The point at which $\psi^*(\tau)\psi(\tau)\,d\tau$ and, therefore, $\psi(\tau)$ 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.

b. 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

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

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

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

$$= \frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3\left[\left(2 - \frac{r_{nucleus}}{a_0}\right)^2 e^{-r_{nucleus}/a_0}\right]\frac{4\pi}{3} r_{nucleus}^3$$

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

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

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

Solution

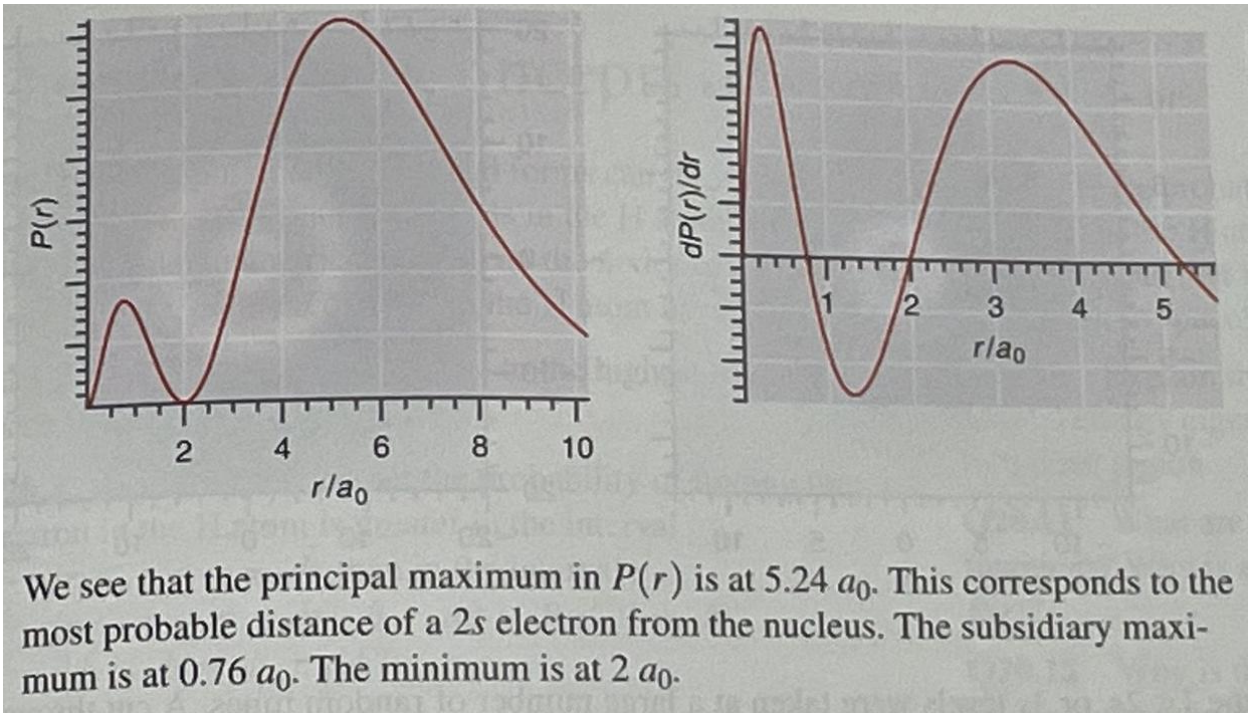
The radial distribution function is

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

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 a
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.