ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048) - ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ομάδα ασκήσεων 3Β :

Ατομική δομή και φασματοσκοπία. Πολυ-ηλεκτρονιακά άτομα[1]

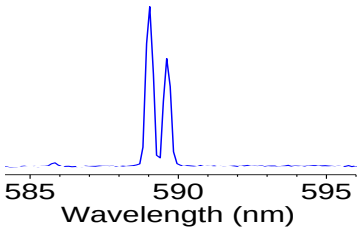
1. AtΦX_Κεφ.8_Ασκήσεις Α8Γ.10 – Α8Γ.28, [AtΦX-2020_Κεφ.8_Ασκήσεις Α8Γ.4 – Α8Γ.14]
2. AtΦX_Κεφ.8_Προβλήματα Π8Β.2, Π8Γ.5, [AtΦX-2020_Κεφ.8_ Προβλήματα Π8Β.2, Π8Γ.5]
3. Βάσει των κανόνων Slater (βλ. σχετική διαφάνεια) να εκτιμήσετε το δραστικό πυρηνικό φορτίο στα αλογόνα: F, Cl, Br.
4. Να προσδιορίσετε 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.
5. α) Να δείξετε οτι 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).
6. 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.
7. α) Βάσει δεδομένων από τη βάση του NIST, για το ιόν του βαρίου (Ba^+) να αναγράψετε τις τιμές μήκους κύματος λ, 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^+.
8. Ποια είναι η σχετική διάσχιση λόγω σύζευξης spin-orbit μεταξύ των επιπέδων (δηλ. των διαφορετικών J) που προκύπτουν για φασματοσκοπικό όρο ^3D ?
9. 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 cm^{-1}/K.
10. 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.

[1] Οι Ασκήσεις 1-18 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.

Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

11. Να προσδιορίσετε το φασματικό όρο ελάχιστης ενέργειας (θεμελιώδη κατάσταση) των ατόμων στην 5η 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).

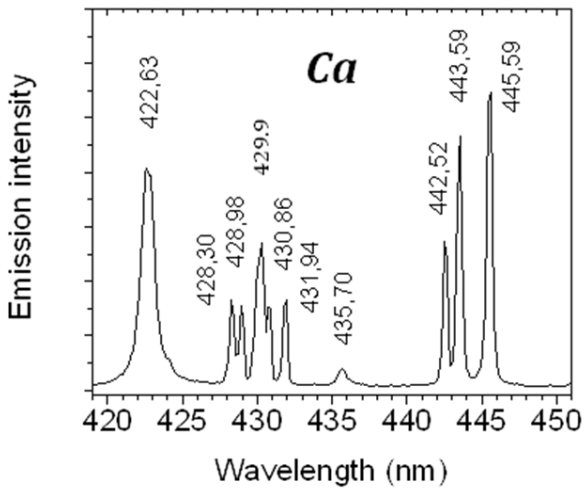
12. α) Έστω αέριο ατομικό Η σε θερμοκρασία 1000, 10000 και 100000 K. Να υπολογίσετε το λόγο των πληθυσμών της πρώτης διεγερμένης στάθμης (2s) ως προς τη θεμελιώδη (1s) θεωρώντας οτι ισχύει η κατανομή Boltzmann.
    β) Να επαναλάβετε το ίδιο για τα ενεργειακά επίπεδα $^2P_{3/2}$ και $^2P_{1/2}$, του Na* : [Ne]3p^1, ως προς τη θεμελιώδες επίπεδο του Na ($^2S_{1/2}$), σε θερμοκρασία T = 10xAM (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).



13. 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^{2}4s^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.

14. α) Να προσδιορίσετε τους φασματοσκοπικούς όρους που αντιστοιχούν σε ηλεκτρονιακή διάταξη ns^{1}d^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^{1}4d^1 και 5s^{1}5d^1). Οι τιμές ενέργειας των επιπέδων δίδονται στο σχετικό ιστότοπο του NIST.

15. 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;)



16. α) Να προσδιορίσετε τους φασματοσκοπικούς όρους και τα επίπεδα για το άτομο του πυριτίου, Si, στη διεγερμένη ηλεκτρονική διάταξη [Ne]3s^{2}3p^{1}3d^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.

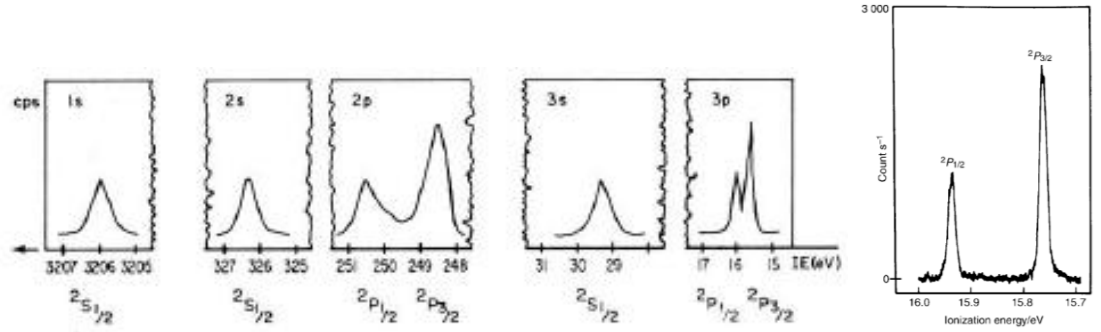
Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

β) Να καταρτίσετε διάγραμμα συσχέτισης των καταστάσεων του Si ($[Ne]3s^2 3p^1 3d^1$) με τις αντίστοιχες του άνθρακα ($1s^2 2s^2 2p^1 2d^1$). Να συζητήσετε την εικόνα του διαγράμματος

17. 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.
18. 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)

<u>Φασματοσκοπία φωτο-ηλεκτρονίων</u>[2]

19. 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.
20. Ακτινοβολία μήκους κύματος λ = 58,4 nm προερχόμενη από λυχνία Ηλίου ακτινοβολεί δείγμα αερίου κρυπτού (Kr) προκαλώντας εκπομπή ηλεκτρονίων ταχύτητας $1{,}59 \times 10^6$ ms^{-1}. Να προσδιορίσετε την ενέργεια ιοντισμού του Kr.
21. 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.



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

[2] Οι Ασκήσεις 19-24 μας εισάγουν στις εφαρμογές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων αναφορικά με τη μελέτη της δομής των εσωτερικών στοιβάδων των πολύ-ηλεκτρονιακών ατόμων και τον προσδιορισμό της ενέργειας των ατομικών τροχιακών (ή της ενέργειας δέσμευσης των ηλεκτρονίων.

23. 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 δέσμευσης που αντιστοιχούν στις κορυφές που φαίνονται στο φάσμα.

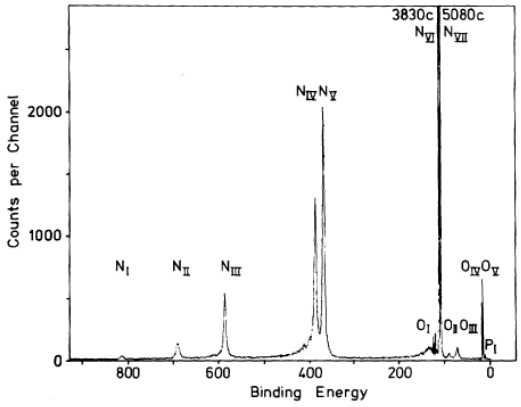


Fig. 18.17. The photoelectron spectrum of Hg vapour, after K. Siegbahn (overview of the spectrum). All the levels which can be excited with the K_α radiation from Al are to be seen. These are the *N* and *O* shells, as well as P_I. Compare also the electron configuration of the Hg atom from Table 19.3b

24. 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.

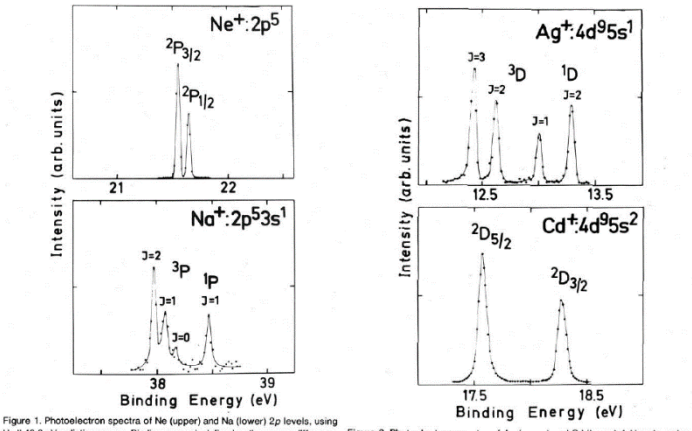


Figure 1. Photoelectron spectra of Ne (upper) and Na (lower) 2*p* levels, using He II 40.8 eV radiation source. Binding energy is defined as the energy difference between the ground state of the neutral atom and the final state of the ion.

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

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

==========

Ομάδα Ασκήσεων 3Β, Άσκηση 3 (Πολύ-ηλεκτρονιακά άτομα) **(ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ από το CHEM³)**



Παράδειγμα 3.11 Ενεργό πυρηνικό φορτίο

Ποιο είναι το ενεργό πυρηνικό φορτίο για το άτομο του φθορίου ($Z = 9$);

Στρατηγική

Ως πρώτο βήμα προσδιορίζετε την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση.

Στη συνέχεια χρησιμοποιείτε του κανόνες του Slater για τον υπολογισμό της σταθεράς θωράκισης.

Τελικά βάσει της Εξίσωσης 3.10 υπολογίζετε το ενεργό πυρηνικό φορτίο Z_{eff}.

Λύση

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του φθορίου είναι

$$(1s^2)\,(2s^2, 2p^5)$$

Κάθε ηλεκτρόνιο στη στιβάδα ($2s^2$, $2p^5$) συνεισφέρει 0,35 στη σταθερά S. Τα ηλεκτρόνια είναι επτά όμως αυτό συνυπολογίζει και το ηλεκτρόνιο για το οποίο γίνεται ο υπολογισμός. Ένα ηλεκτρόνιο δεν θωρακίζει τον εαυτό του άρα η συνεισφορά των ηλεκτρονίων της συγκεκριμένης στιβάδας είναι 6×0.35.

Κάθε ηλεκτρόνιο της στιβάδας ($1s^2$) συνεισφέρει 0.85, άρα αθροιστικά, $2 \times 0{,}85$.

$$S = (6 \times 0{,}35) + (2 \times 0{,}85) = 3.8$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 3.19

$$Z_{eff} = Z - S\ 3{,}8$$
$$= 9 - 3{,}8 = 5{,}2$$

Ερώτηση

Ποιο είναι το ενεργό πυρηνικό φορτίο α) του χλωρίου ($Z = 17$) και β) του βρωμίου ($Z = 35$);

==========

Ομάδα Ασκήσεων 3Β, Άσκηση 6 (Πολύ-ηλεκτρονιακά άτομα) **(Λύση)**

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

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 => S = (πολλαπλότητα-1)/2	J_{min} = |L-S| J_{max} = L+S	Εκφυλισμός g = 2J+1
^{1}S	0	0	0	1
^{2}P	1	1/2	1/2, 3/2	2, 4
^{3}P	1	1	0, 1, 2	1, 3, 5
^{3}D	2	1	1, 2, 3	3, 5, 7
^{4}D	2	3/2	1/2, 3/2, 5/2, 7/2	2, 4, 6, 8

==========

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ από το βιβλίο 'Physical Chemistry', T. Engel, P. Reid.

EXAMPLE PROBLEM 22.1

Is $\psi(1,2) = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)$ an eigenfunction of the operator $\hat{S}_z$? If so, what is its eigenvalue M_S?

Solution

$$\hat{S}_z = \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2) \text{ where } \hat{s}_z(i) \text{ acts only on electron } i$$

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\psi(1,2) &= (\hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2))\psi(1,2)\\ &= (\hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2))[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)]\\ &= (\hat{s}_z(1))[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)]\\ &\quad + (\hat{s}_z(2))[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)]\end{aligned}$$

$$= \frac{\hbar}{2}[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)] + \frac{\hbar}{2}[1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)]$$

$$- \frac{\hbar}{2}[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)] - \frac{\hbar}{2}[1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)]$$

$$= \left(\frac{\hbar}{2} - \frac{\hbar}{2}\right)[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)] = 0 \times \psi(1,2)$$

This result shows that the wave function is an eigenfunction of $\hat{S}_z$ with $M_S = 0$.

EXAMPLE PROBLEM 22.5

What values of J are consistent with the terms ^{2}P and ^{3}D? How many states with different values of M_J correspond to each?

Solution

The quantum number J can take on all values given by $J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \ldots, |L - S|$. For the ^{2}P term, $L = 1$ and $S = 1/2$. Therefore, J can have the values $3/2$ and $1/2$. There are $2J + 1$ values of M_J, or 4 and 2 states, respectively.

For the ^{3}D term, $L = 2$ and $S = 1$. Therefore, J can have the values 3, 2, and 1. There are $2J + 1$ values of M_J or 7, 5, and 3 states, respectively.

EXAMPLE PROBLEM 22.3

How many states are consistent with a d^2 configuration? What L values result from this configuration?

Solution

The first electron can have any of the m_l values ± 2, ± 1, and 0, and either of the m_s values $\pm 1/2$. This gives 10 combinations. The second electron can have 9 combinations and the total number of combinations for both electrons is $10 \times 9 = 90$. However, because the electrons are not distinguishable, we must divide this number by two and obtain 45 states. Using the formula $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \ldots, |l_1 - l_2|$, we conclude that L values of 4, 3, 2, 1, and 0 are allowed. Therefore, this configuration gives rise to G, F, D, P, and S terms. Table 22.3 shows that the allowed terms for these L values are ^1S, ^1D, ^1G, ^3P, and ^3F. The degeneracy of each term is given by $(2L + 1)(2S + 1)$, and is 1, 5, 9, 9, and 21, respectively. Therefore, the d^2 configuration gives rise to 45 distinct quantum states, just as was calculated based on the possible combinations of m_l and m_s.

σχετίζεται με Άσκηση 13α.