

# ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

## ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

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



# 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**

**XHM-017, Φυσική-II 2021**

Σχετικές διαλέξεις, ασκήσεις και video.

Lecture\_Ch40\_GR\_H atom

Chapter 40-Problems

## Βιβλιογραφία για μελέτη

AtΦΧ\_Κεφ. 8

AtΦΧ-2014\_Κεφ. 9

AtΦΧ2\_Κεφ. 15

EG\_Κεφ. 8

TR\_Κεφ. 8, 9, 10

MKT\_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 :  $T_N$

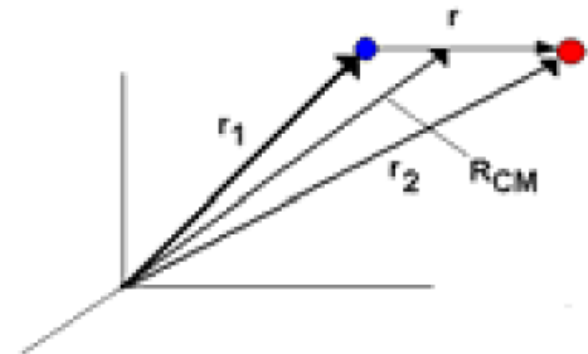
Kinetic energy ηλεκτρονίου :  $T_e$

Ηλεκτροστατική (Coulomb) αλληλεπίδραση

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

$$V(r_{e-N}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{e-N}}$$

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



$\Psi_T$  : Ολική κυματοσυνάρτηση του (υδρογονοειδούς) ατόμου **3**



# Το άτομο του Υδρογόνου (Επίλυση εξ. Schrödinger)

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

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

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

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

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

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

← Εξίσωση του Schrödinger για την εσωτερική δομή του ατόμου

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

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

$$M = m_e + m_p$$

Z: Ατομικός Αριθμός  
 e:  $1,602 \times 10^{-19}$  C  
 $\epsilon_0$ :  $8,854 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/(J m)  
 μ: ανηγμένη μάζα  
 {πρωτονίου-e}



# Το άτομο του Υδρογόνου (Επίλυση εξ. Schrödinger)

$$\nabla^2 \Psi + \frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \left(\frac{1}{r}\right) \Psi = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E \Psi$$

$$\gamma = \frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \quad \epsilon = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

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



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

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



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

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



$$\times (1/R Y)$$

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

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

*Laplacian*

# Το άτομο του Υδρογόνου (Επίλυση εξ. Schrödinger)

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

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

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

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

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

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

*Legendrian*

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2021)

\* 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 αντίθετοι μεταξύ τους.

ΕΠΙ  $r^2$

Γωνιακή συνιστώσα  $\Psi (=Y)$   
Σφαιρικές αρμονικές :  $C = \ell(\ell+1)$

Ακτινική συνιστώσα  $\Psi (=R)$

Εξίσωση του Schrödinger με όρο δυναμικής ενέργειας :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \hbar^2$$

Coulomb Φυγόκεντρο



# Το άτομο του Υδρογόνου (Λύσεις εξ. Schrödinger)

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

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \hbar^2$$

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

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-(\rho/2)}$$

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \approx \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{Ακτίνα Bohr (0.529 \text{ \AA})}$$

$$E_n = -\left[ \frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right] \frac{1}{n^2} = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots (l < n)$$

**Z:** Ατομικός Αριθμός  
**e:**  $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$   
 **$\epsilon_0$ :**  $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J m})$   
 **$\mu$ :** ανηγμένη μάζα  
 {πρωτονίου-e}

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

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}$$

# Το άτομο του Υδρογόνου

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

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

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-(\rho/2)}$$

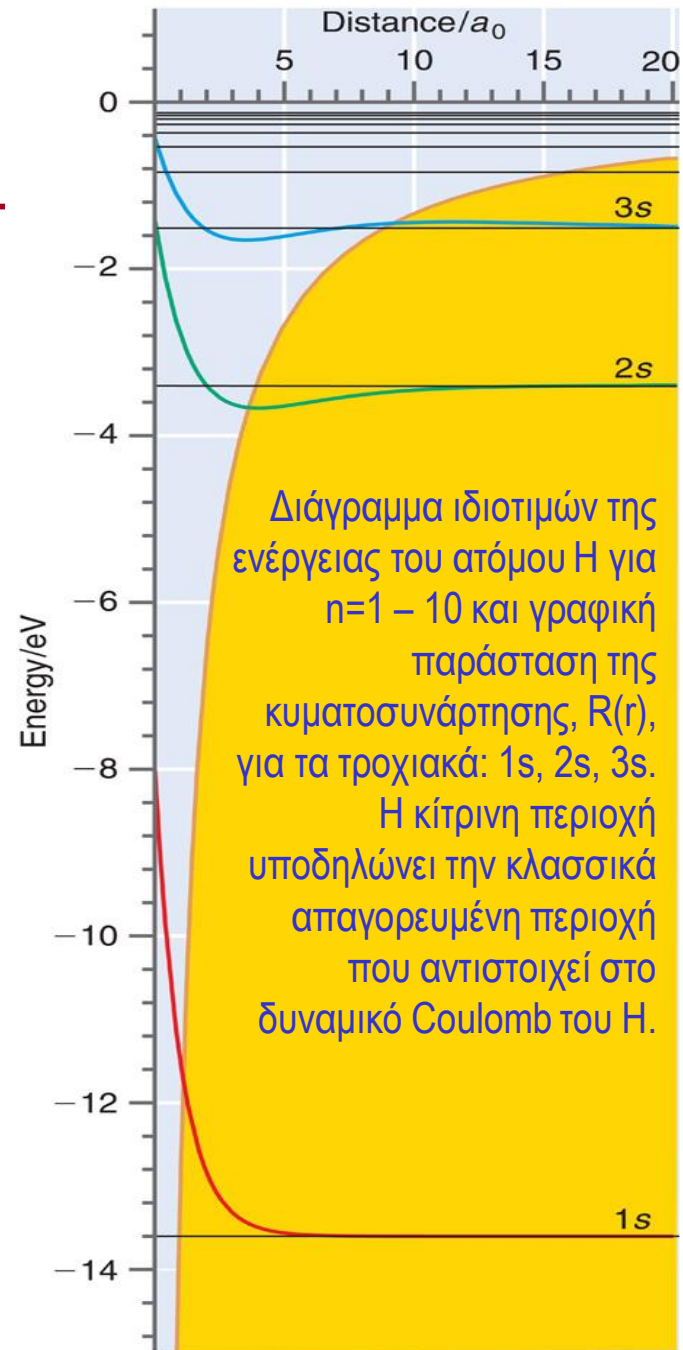
$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \approx \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

**Ακτίνα Bohr (0.529 Å)**

$$E_n = -\left[ \frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right] \frac{1}{n^2} = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots (l < n)$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \frac{1}{n^2}$$





# Το άτομο του Υδρογόνου

## Κβαντικοί αριθμοί

$n$	κύριος	$1, 2, 3, 4, \dots$	Ενέργεια τροχιακού Μέγεθος τροχιακού	$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$
$\ell$	τροχιακός	$0, 1, 2, \dots (n-1)$	Στροφορμή Σχήμα τροχιακού	$ \vec{\ell}  = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$
$m_\ell$	μαγνητικός	$0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \ell$	Προσανατολισμός τροχιακού	$ \vec{\ell}_z  = \hbar m_\ell$
$m_s$	μαγνητικός spin	$\pm 1/2$	Προσανατολισμός spin	$ \vec{s}  = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \quad s = 1/2$ $ \vec{s}_z  = \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

$n$	$\ell$	$m_\ell$	$m_s$	ατομικά τροχιακά
1	0	0	$\pm 1/2$	1s
2	1,0	$\pm 1, 0$	$\pm 1/2$	2s, 2p
3	2,1,0	$\pm 2, \pm 1, 0$	$\pm 1/2$	3s, 3p, 3d
4	3,2,1,0	$\pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$	$\pm 1/2$	4s, 4p, 4d, 4f

$$\Psi_{1s} = (1/\pi\alpha_0^3)^{1/2} e^{-r/\alpha_0}$$

Πιθανότητα να ευρίσκεται το  $e$  στο χώρο:

Σε θέση  $(r, \theta, \varphi)$ :  $\Psi_{1s}^* \Psi_{1s} d\tau = (1/\pi\alpha_0^3) e^{-2r/\alpha_0} d\tau$   $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$

Σε ακτίνα  $r, r+dr$ :  $P(r)dr$  με  $P(r) = 4\pi r^2 (1/\pi\alpha_0^3) e^{-2r/\alpha_0}$

- Για το άτομο H να υπολογισθεί η μέση ακτίνα των τροχιακών 1s και 2s [AtΦΧ Π8Α.2, AtΦΧ-2014 Π9.2, AtΦΧ2-Π 15.3]

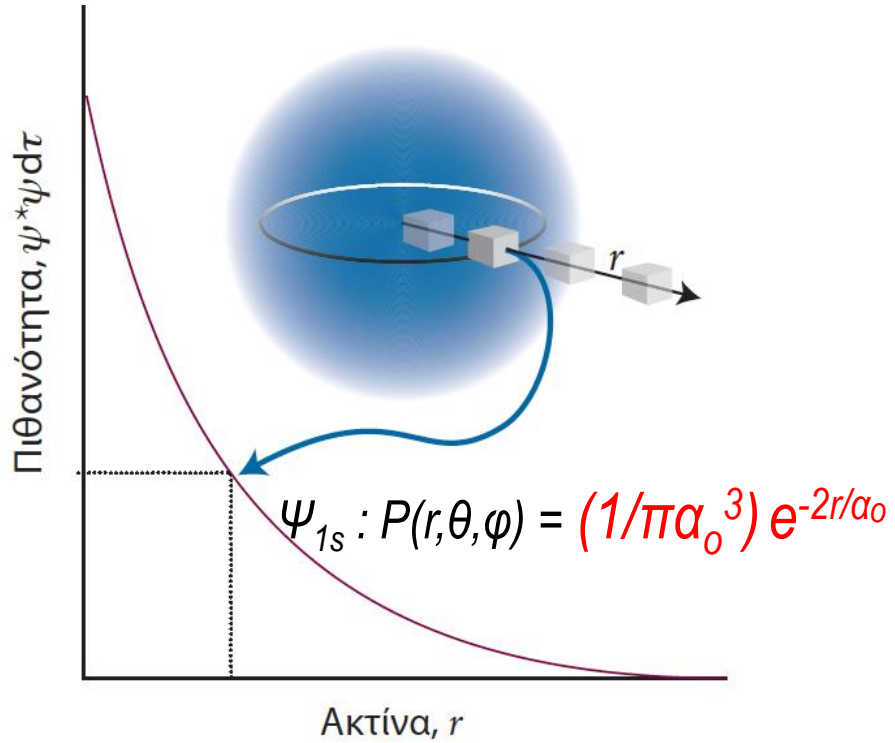
- Να υπολογισθεί η ακτίνα στην οποία η ακτινική πιθανότητα παρουσιάζει μέγιστο για το H και τα μονο-ηλεκτρονιακά υδρογονοειδή ιόντα, που αντιστοιχούν στα στοιχεία H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne (Να θεωρήσετε

υδρογονοειδή κυματοσυνάρτηση του 1s). [AtΦΧ Π8Α.3, AtΦΧ-2014 Π9.3., AtΦΧ2 Π15.4]

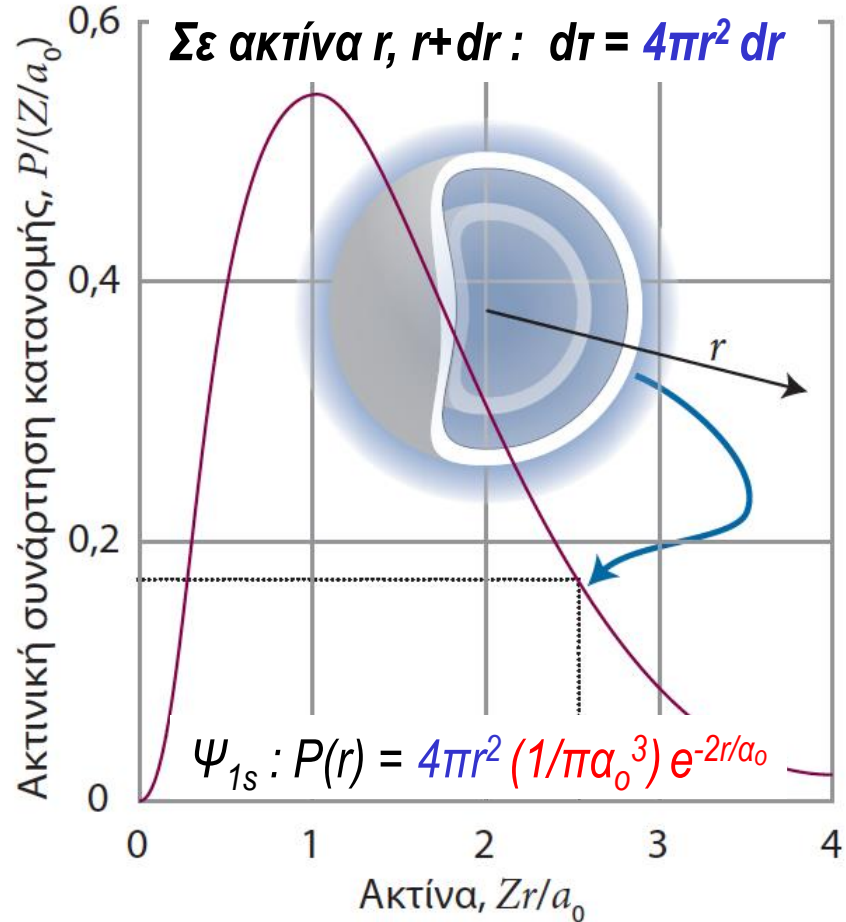


# Πυκνότητα πιθανότητας

Σε θέση  $(r, \theta, \varphi)$ :  $d\tau = dx dy dz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$

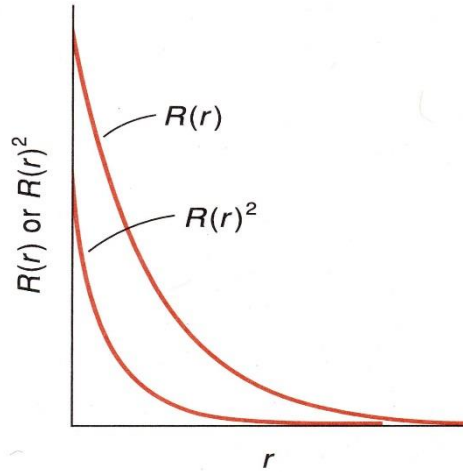


**Σχ. 9.12** Ένας ανιχνευτής σταθερού όγκου (ο μικρός κύβος) ευαίσθητος στα ηλεκτρόνια δίνει μέγιστη ένδειξη στον πυρήνα, και μικρότερη οπουδήποτε αλλού. Η ίδια ένδειξη λαμβάνεται σε οποιοδήποτε σημείο κύκλου δεδομένης ακτίνας: το τροχιακό s είναι σφαιρικά συμμετρικό.

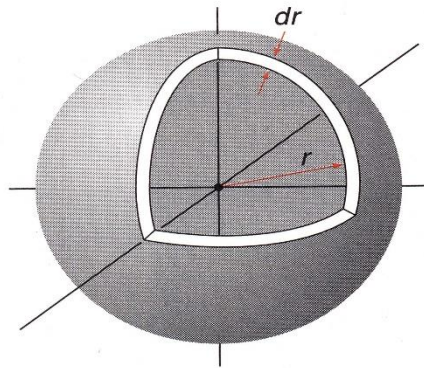


**Σχ. 9.13** Η ακτινική συνάρτηση κατανομής  $P$  δίνει την πυκνότητα πιθανότητας το ηλεκτρόνιο να βρεθεί οπουδήποτε σε έναν φλοιό ακτίνας  $r$ . Για ένα ηλεκτρόνιο 1s στο υδρογόνο, η  $P$  είναι μέγιστη όταν το  $r$  ισούται με την ακτίνα του Bohr,  $a_0$ . Η τιμή της  $P$  είναι ισοδύναμη με την ένδειξη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

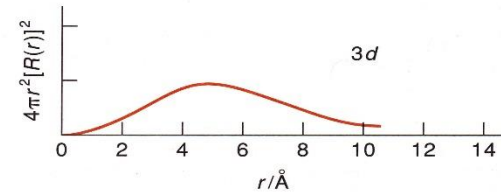
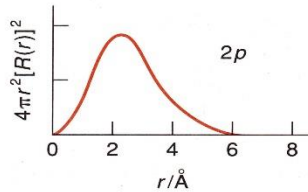
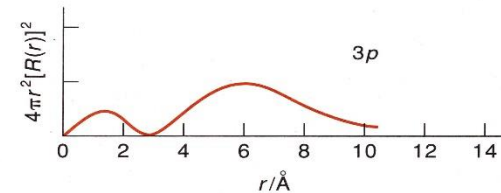
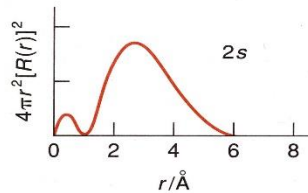
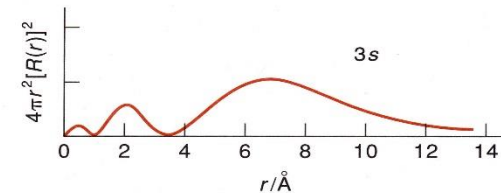
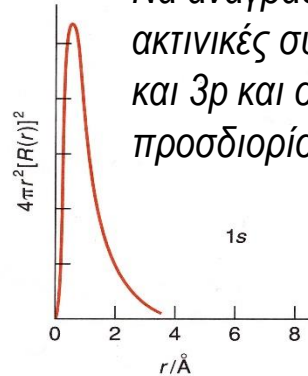
# Τροχιακά και πυκνότητα πιθανότητας



**Τροχιακό 1s υδρογόνου**



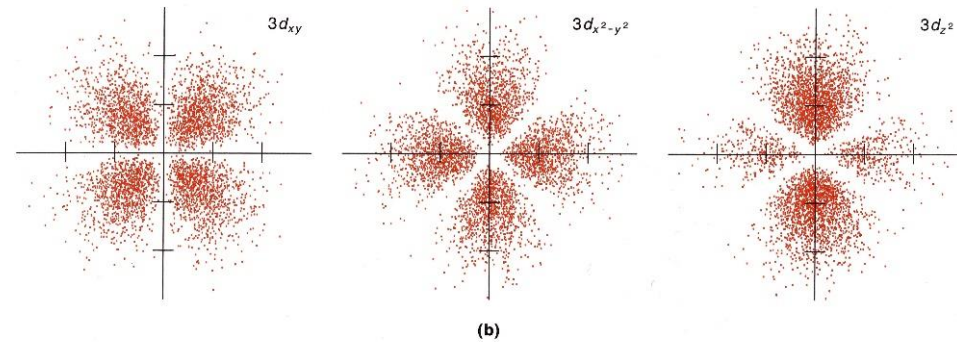
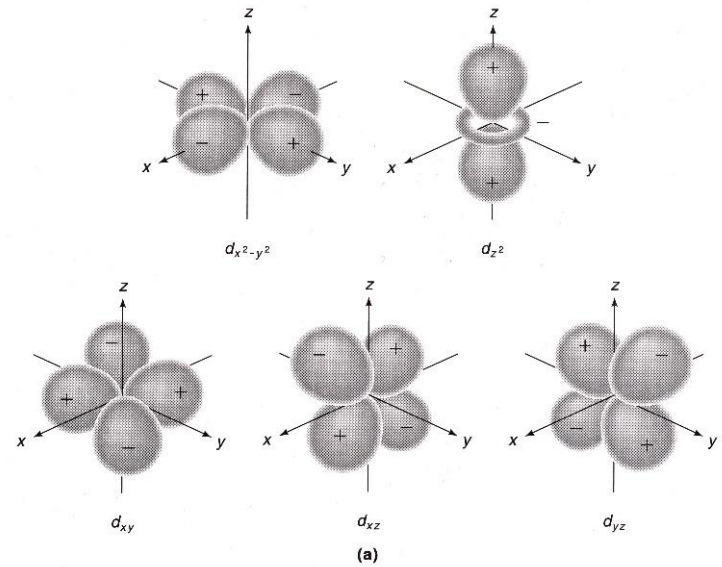
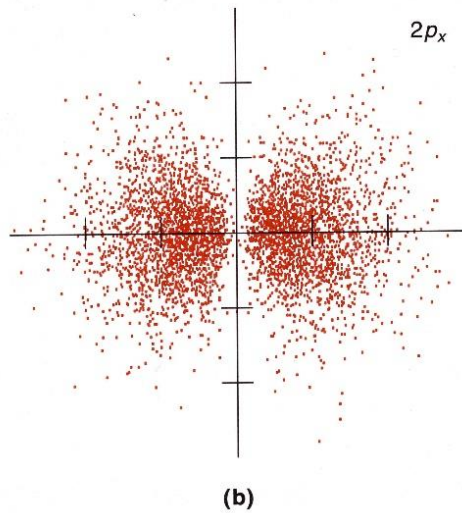
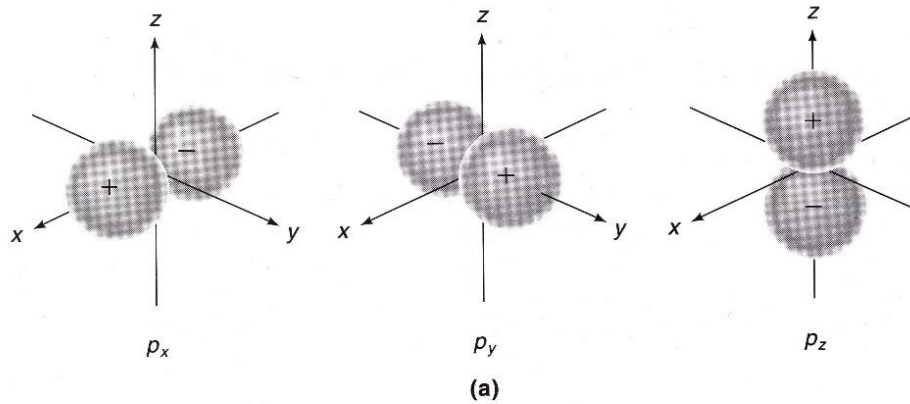
Να αναγράψετε τις αλγεβρικές σχέσεις που περιγράφουν τις ακτινικές συναρτήσεις κατανομής του H για τα τροχιακά 1s, 2s, 2p και 3p και στη συνέχεια υπολογίζοντας την 1<sup>η</sup> παράγωγο (d/dr) να προσδιορίσετε τις τιμές r στις οποίες αντιστοιχούν τα μέγιστα.



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



# Άτομο του Υδρογόνου – Ατομικά τροχιακά



***p* τροχιακά**

***d* τροχιακά**



# Άτομο του Υδρογόνου – Κυματοσυναρτήσεις

## Κυματοσυναρτήσεις - Ατομικά τροχιακά

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$\Psi_{2pz} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/2a_0} \frac{Zr}{a_0} \cos\theta$$

$$\Psi_{211} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/2a_0} \frac{Zr}{a_0} \sin\theta e^{i\phi} \quad l_z = \hbar$$

$$\Psi_{21-1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/2a_0} \frac{Zr}{a_0} \sin\theta e^{-i\phi} \quad l_z = -\hbar$$

---

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

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

---

$$\Psi_{2px} = \frac{\Psi_{211} + \Psi_{21-1}}{2} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/2a_0} \frac{Zr}{a_0} \sin\theta \cos\phi$$

$$\Psi_{2py} = \frac{\Psi_{211} - \Psi_{21-1}}{2i} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/2a_0} \frac{Zr}{a_0} \sin\theta \sin\phi$$

---



# Άτομο του Υδρογόνου – Κυματοσυναρτήσεις

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

$$l = 0$$

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

$$l = 1$$

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

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

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

$\rho_{\pm 1}$  ( $\ell = 1, m_\ell = \pm 1$ )

$\rho_x, \rho_y$  ( $\ell = 1, m_\ell = ?$ )

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

$$l = 2$$

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

$d_{\pm 1}$  ( $\ell = 2, m_\ell = \pm 1$ )

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

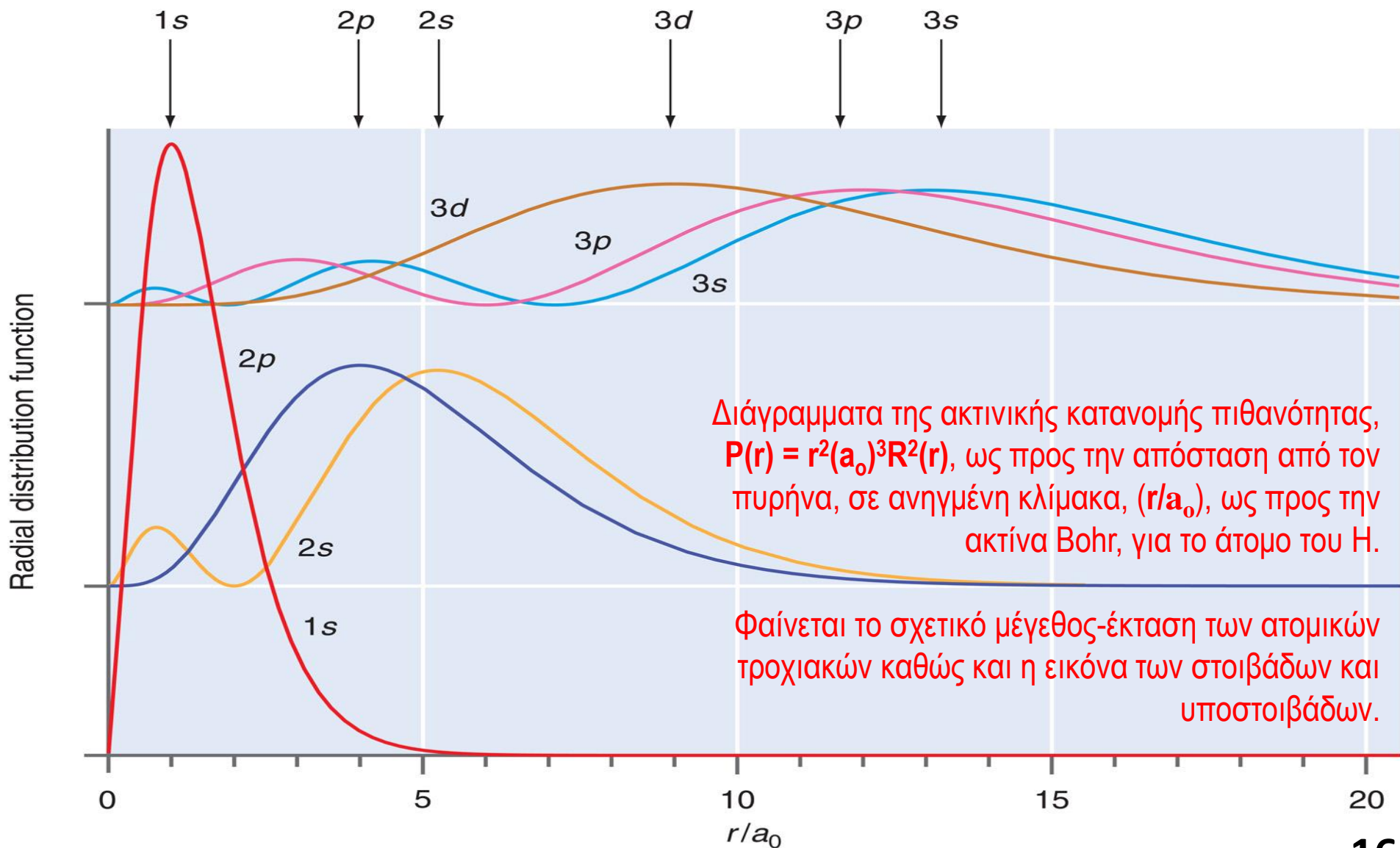
$d_{xz}, d_{yz}$  ( $\ell = 2, m_\ell = ?$ )

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

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

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

# Άτομο του Υδρογόνου – Ακτινικές κυματοσυναρτήσεις





# Άτομο του Υδρογόνου – Πυκνότητα πιθανότητας

**ΘΕΜΑ 2 [20 μονάδες –  $\alpha = 8$ ,  $\beta = 6$ ,  $\gamma = 6$ ]**

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

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

i) Να δώσετε τη γενική έκφραση της πυκνότητας πιθανότητας εύρεσης του ηλεκτρονίου σε ένα σημείο  $(r, \theta, \varphi)$  στο χώρο γύρω από τον πυρήνα, το οποίο ευρίσκεται σε απόσταση  $r$  από τον πυρήνα και την αντίστοιχη γραφική παράσταση.

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

iii) Να υπολογίσετε την τιμή της πιθανότητας εύρεσης του ηλεκτρονίου σε σφαιρικό φλοιό ακτίνας  $r = 3\alpha_0$  και πάχους  $dr = \alpha_0/100$ .



# Το άτομο Άτομο του Υδρογόνου – Κυματοσυναρτήσεις

**ΘΕΜΑ 2** [20 μονάδες –  $\alpha = 8$ ,  $\beta = 6$ ,  $\gamma = 6$ ]

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

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

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

$$E_n = - \left[ \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right] \frac{1}{n^2} = - \frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$\Delta n = \text{ακέραιος}$

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

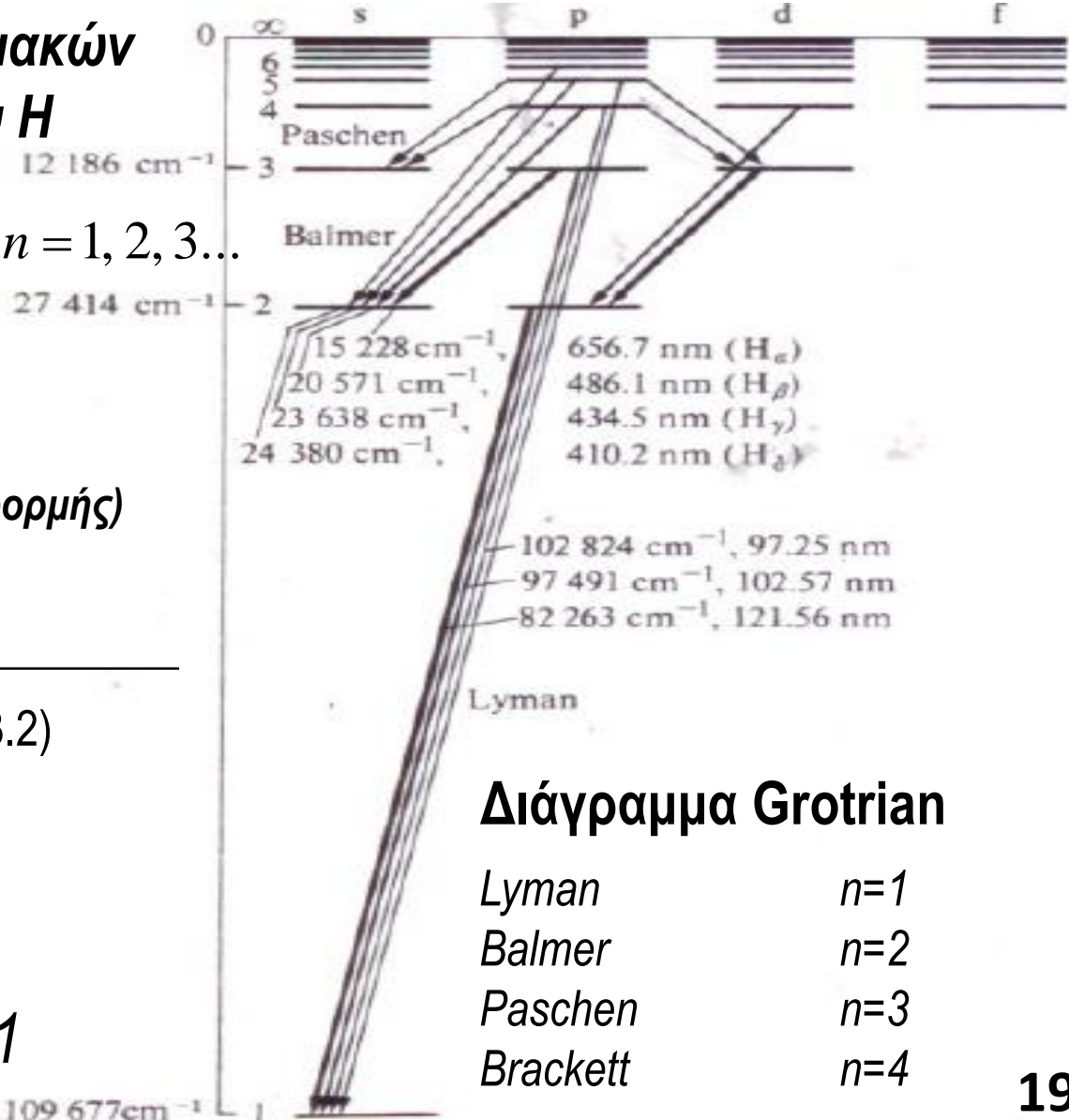
$\Delta m_\ell = 0, \pm 1$

Προσέγγιση διπόλου (TR 15.3.2)

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

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

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



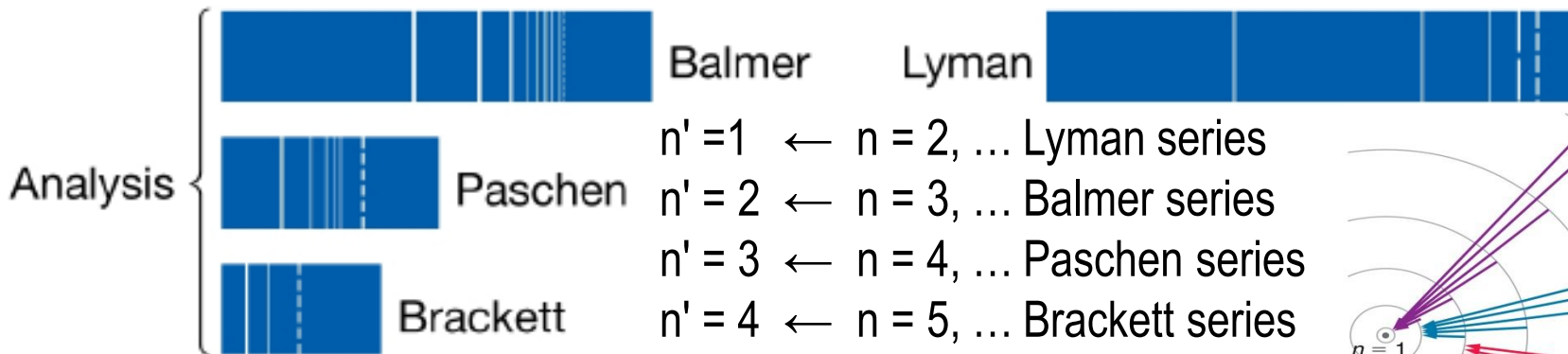
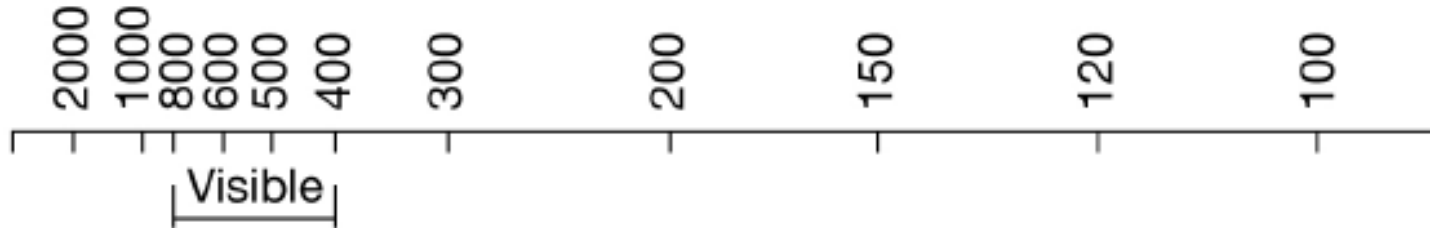
Διάγραμμα Grotrian

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

# Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου

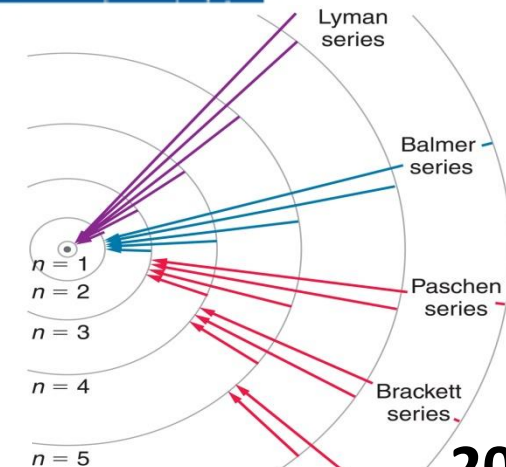
## Το φάσμα εκπομπής του ατόμου του Υδρογόνου (H)

$\lambda/\text{nm}$



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

**Terms**

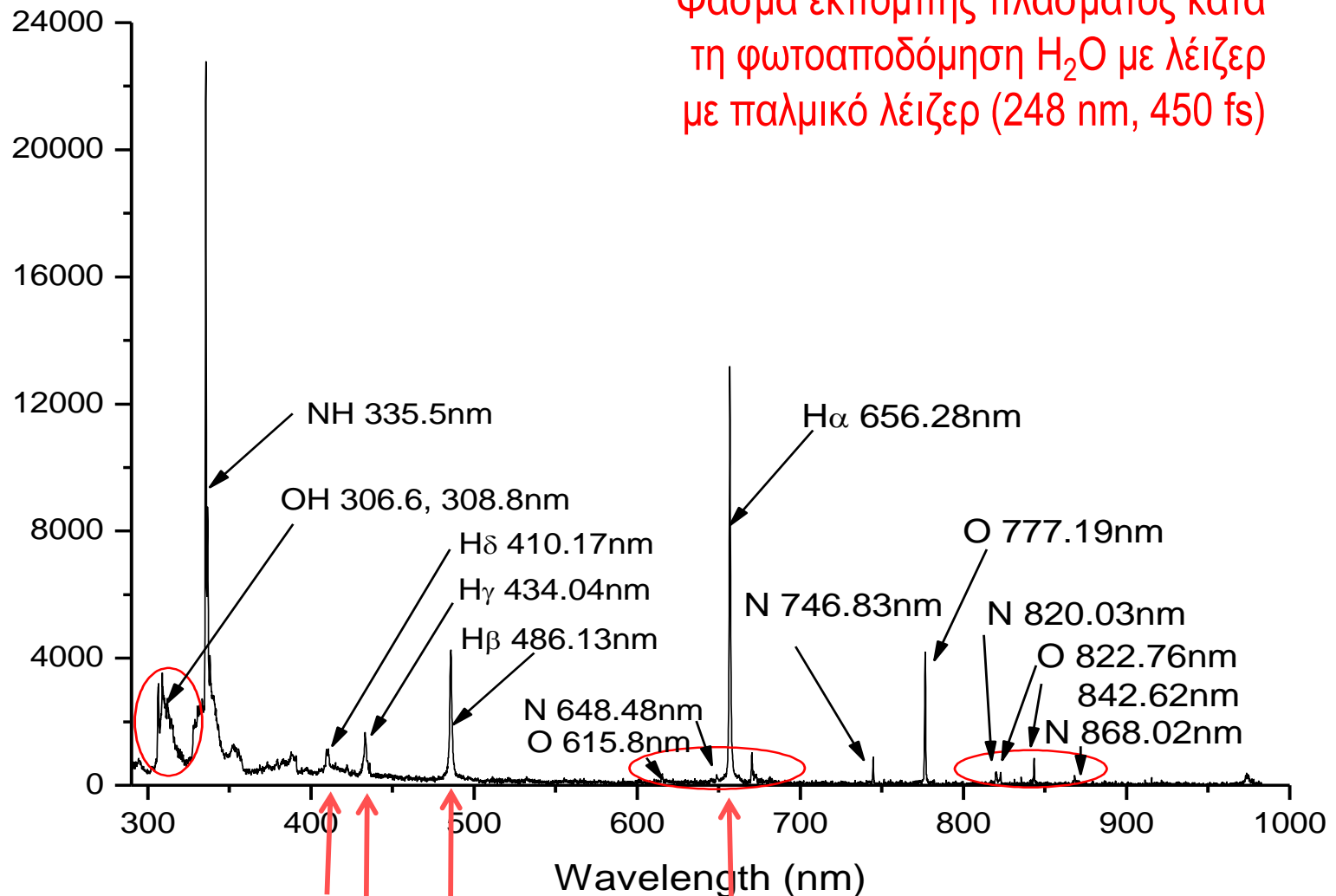


Pfund series  
© 2010 Pearson Education, Inc.



# Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου

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



# Το άτομο του Υδρογόνου

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Να παραστήσετε διαγραμματικά (σε 2 διαστάσεις – Graph, Origin) τις κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_{n00}$ , που αντιστοιχούν στα ατομικά τροχιακά 1s, 2s, 3s του ατόμου H, 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 H να υπολογισθεί η μέση ακτίνα των τροχιακών 1s και 2s (AtΦΧ Π8Α.2, AtΦΧ-2014 Π9.2, AtΦΧ2-Π 15.3)

Για το άτομο του υδρογόνου :

α) Να γράψετε τις κανονικοποιημένες κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_{1s}$ ,  $\Psi_{2s}$ ,  $\Psi_{2p}$ .

β) 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.

γ) Πού εμφανίζονται μέγιστα οι κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_{1s}$  και  $\Psi_{2s}$ , και οι αντίστοιχες πιθανότητες  $P(r)$  εύρεσης του ηλεκτρονίου σε σφαίρα ακτίνας r;

δ) Να υπολογίσετε τη μέση ακτίνα των τροχιακών 1s, 2s και 3s

Για καθένα από τα υδρογονοειδή ιόντα,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ,  $\text{C}^{5+}$  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.

AtΦΧ Πρόβλημα 8Γ.8, AtΦΧ-2014 Πρόβλημα 9.7, AtΦΧ2- Πρόβλημα 15.6

Υπολογίστε τη μάζα του δευτερίου (D) με δεδομένο ότι η πρώτη γραμμή της σειράς Lyman του D ευρίσκεται στα  $82281.476 \text{ cm}^{-1}$ .

# Το άτομο του Υδρογόνου

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ

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.

### Σύζευξη τροχιακής στροφορμής-spin στο άτομο του υδρογόνου

Καταγραφή της γραμμής Balmer ( $n=3 \rightarrow n=2$ ) 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 ( $n=3 \rightarrow n=2$ ) λαμβάνοντας υπόψη σας την τιμή της πιθανότητας για κάθε μία από τις μεταβάσεις (συντελ. Einstein).

γ) Να εξετάσετε αν και κατά 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»

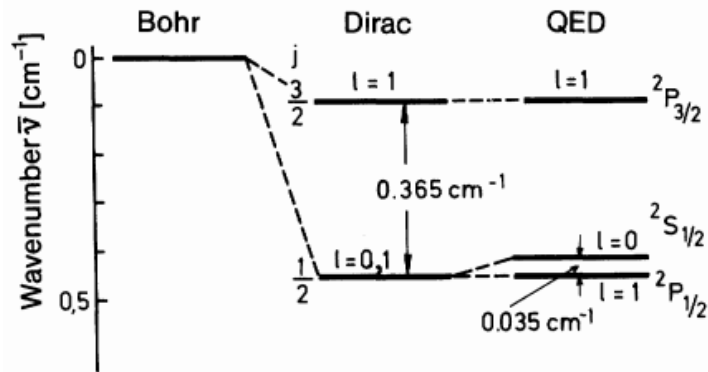


Fig. 12.21. The Lamb shift: fine structure of the  $n = 2$  level in the H atom according to Bohr, Dirac and quantum electrodynamics taking into account the Lamb shift. The  $j$ -degeneracy is lifted

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

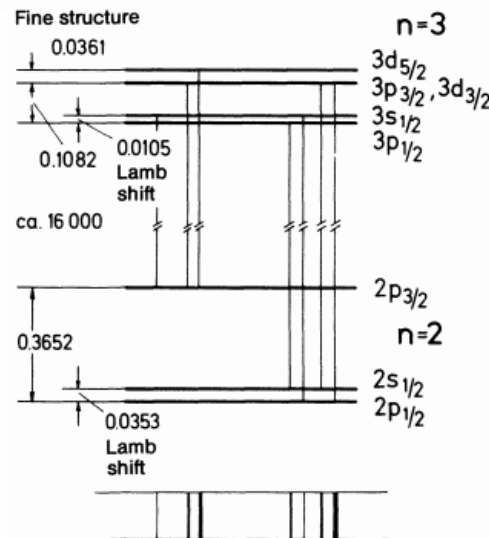


Fig. 12.23. Structure of the  $H_{\alpha}$  line of hydrogen and term scheme including the fine structure. The expected optical spectrum is shown below (ignoring the line widths). Darker lines indicate higher intensity. The wavenumbers are in  $\text{cm}^{-1}$

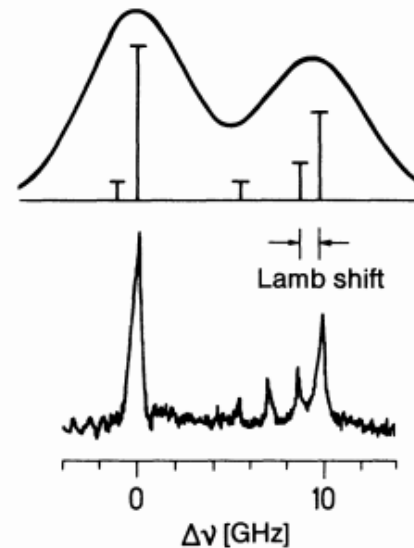


Fig. 12.24. Above: Structure of  $H_{\alpha}$  line of the hydrogen atom at room temperature. The linewidth and thus the spectral resolution is determined by the Doppler width. Below: The method of Doppler-free spectroscopy (saturated absorption using a dye laser, Sect. 22.3) allows resolution of the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



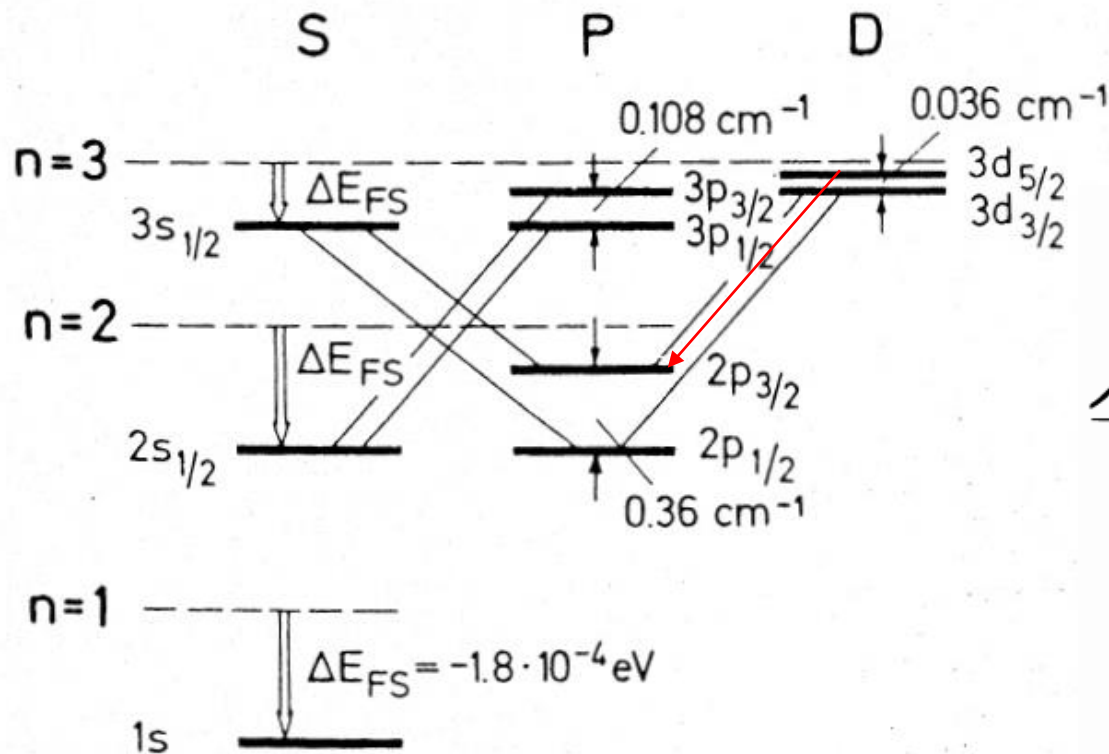


# Το άτομο του Υδρογόνου

## Λεπτή υφή (αλληλεπίδραση τροχιακής στροφορμής-spin)

### ΑΣΚΗΣΕΙΣ

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



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

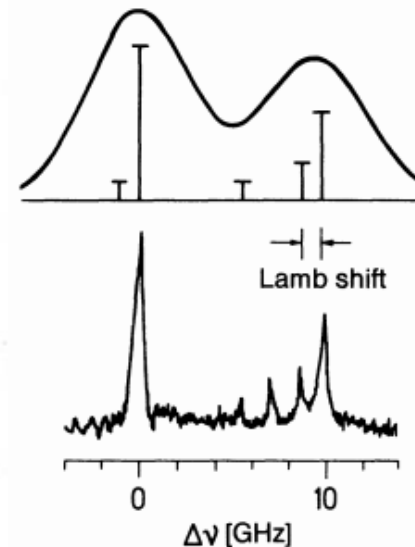
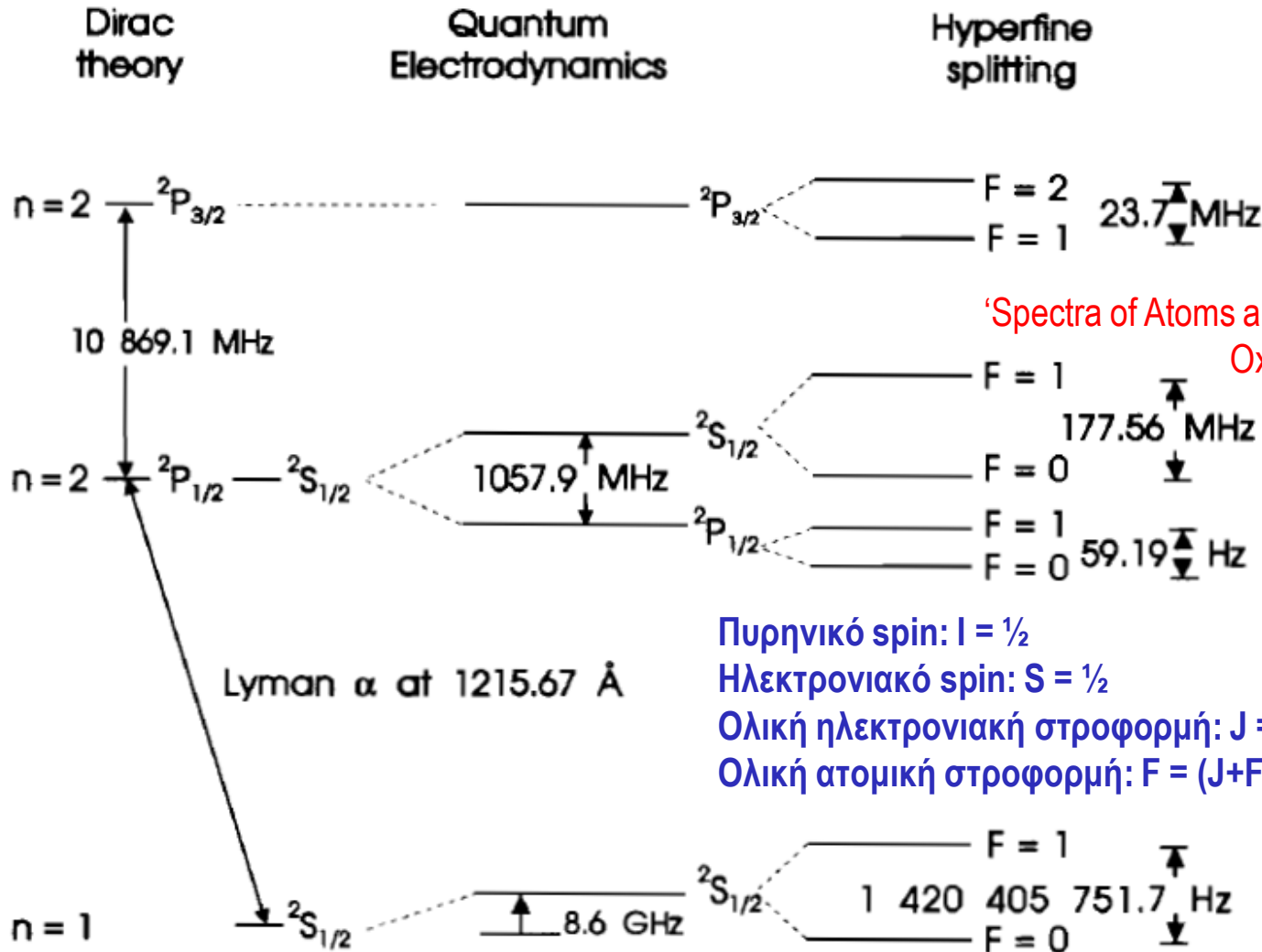


Fig. 12.24. Above: Structure of  $H_\alpha$  line of the hydrogen atom at room temperature. The linewidth and thus the spectral resolution is determined by the Doppler width. Below: The method of Doppler-free spectroscopy (saturated absorption using a dye laser, Sect. 22.3) allows resolution of the individual components of the  $H_\alpha$  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:  $I = \frac{1}{2}$

Ηλεκτρονικό spin:  $S = \frac{1}{2}$

Ολική ηλεκτρονική στροφορμή:  $J = (L+S, \dots, |L-S|)$

Ολική ατομική στροφορμή:  $F = (J+I, \dots, |J-I|)$



**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](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)*

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

*Atomic spectra : <http://www.itp.uni-hannover.de/~zawischa/ITP/atoms.html>*

