ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

3. Ατομική δομή και φασματοσκοπία ΙΙ, ΙΙΙ, IV (πολύ-ηλεκτρονιακά άτομα)

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*

- *φασμ. όροι, διαγράμματα Grotrian, κανόνες επιλογής*

IV. *Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων*

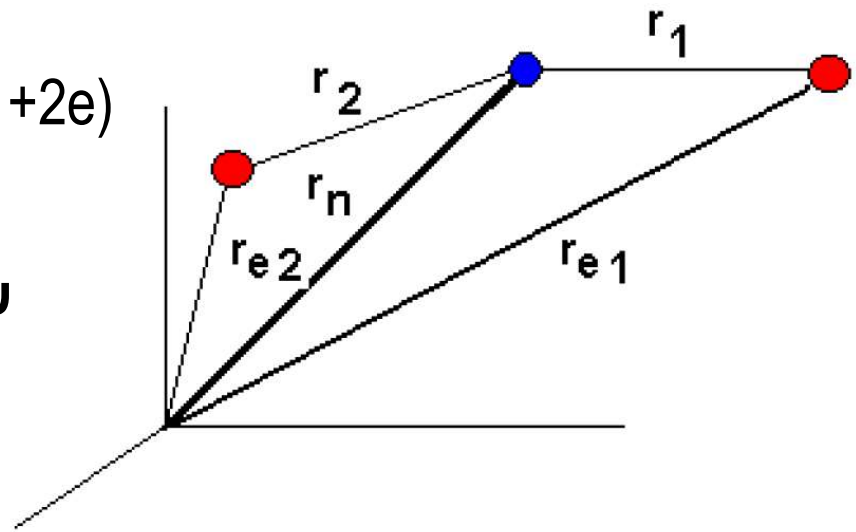
Βιβλιογραφία (φωτοηλεκτρόνια)
ΑτΦΧ_Κεφ. 9Γ.2
ΑτΦΧ-2014_Κεφ. 10.4 (ε)
HO_Κεφ. 8
HB_Κεφ. 4.3

Βιβλιογραφία για μελέτη
ΑτΦΧ_Κεφ. **8**
ΑτΦΧ-2014_Κεφ. **9**
EG_Κεφ. 8
TR_Κεφ. **8, 9, 10**
HB_Κεφ. 4

Το άτομο του Ηλίου

<u>Σύστημα “3” σωματιδίων</u>

- 1 Πυρήνας : 2 πρωτόνια (φορτίο +2e)
- 2 Ηλεκτρόνια (φορτίο -1e)



<u>Εξίσωση Schrödinger</u> : HΨ = EΨ

<u>Χαμιλτωνιανή</u>

Κινητική ενέργεια πυρήνα : T_N

Κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων : $T_{e1} + T_{e2}$

Ηλεκτροστατική (Coulomb) αλληλεπίδραση e-N και e-e

Αλληλεπίδρασης τροχιακής στροφορμής-spin

$$\hat{H} = T_{e1} + T_{e2} + T_N + V_{e1\text{-}N} + V_{e2\text{-}N} + V_{e\text{-}e} \; (+ \hat{H}_{s\text{-}o})$$

Να αναγράψετε την αντίστοιχη έκφραση για τη χαμιλτωνιανή του κατιόντος He^+.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{e1}{}^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{e2}{}^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N{}^2\Psi - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left(\frac{1}{r_{e1-N}} + \frac{1}{r_{e2-N}}\right)\Psi + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left(\frac{1}{r_{e1-e2}}\right)\Psi = E\Psi$$

Το άτομο του Ηλίου

$$\hat{H}\Psi(r_N, r_{e1}, r_{e2}) = E\Psi(r_N, r_{e1}, r_{e2}) \Rightarrow$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{e1}{}^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{e2}{}^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N{}^2\Psi$$

$$-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left(\frac{1}{r_{e1-N}} + \frac{1}{r_{e2-N}}\right)\Psi + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left(\frac{1}{r_{e1-e2}}\right)\Psi = E\Psi$$

Οι δείκτες e1, e2, N αναφέρονται στις συντεταγμένες θέσης των ηλεκτρονίων 1 και 2 και του πυρήνα αντίστοιχα.

Η εξίσωση Schrödinger για το άτομο του Ηλίου (He) δεν έχει αναλυτική λύση

Πρέπει να αναζητηθούν προσεγγιστικές μέθοδοι και/ή αριθμητικές λύσεις της εξίσωσης

Το άτομο του Ηλίου

Προσέγγιση υδρογονοειδών ατομικών τροχιακών

1. **Προσέγγιση κέντρου μάζας [☺]**
2. **Θεωρούμε αμελητέα την αλληλεπίδραση e-e [???]**

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^{\,2}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^{\,2}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)-\cancel{\frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N^{\,2}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}$$

$$-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)-\cancel{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\left(\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right)\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}=E\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Rightarrow$$

$$(\hat{H}_1+\hat{H}_2)\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=E\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

$$\text{Θέτοντας}:\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)$$

$$(\hat{H}_1+\hat{H}_2)\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)=(\mathrm{E}_1+\mathrm{E}_2)\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)=E\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

Ο διαχωρισμός της Χαμιλτωνιανής, $\hat{H}$, σε 2 ανεξάρτητους όρους, $\hat{H}_1$, $\hat{H}_2$, οδηγεί σε συνολική λύση η οποία είναι γινόμενο των επί μέρους λύσεων.

H_1, H_2 Χαμιλτωνιανές ατόμου υδρογόνου με Z = 2

ψ **Υδρογονοειδή ατομικά τροχιακά**

Το άτομο του Ηλίου

Προσέγγιση υδρογονοειδών ατομικών τροχιακών

$$\Psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1} m_{s1} n_2 \ell_2 m_{\ell 2} m_{s2}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1} m_{s1}}(\vec{r}_1)\,\psi_{n_2\ell_2 m_{\ell 2} m_{s2}}(\vec{r}_2)$$

$$E_{n_1 n_2} = -\left[\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^{\,2} \hbar^2}\right]\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right) = -4R_H\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)$$

E_{11} = - 108,8 eV

E_{12} = E_{21} = - 68 eV

Αντίστοιχα και η ιδιοτιμή της Χαμιλτωνιανής, δηλαδή η ολική ενέργεια **E**, προκύπτει ως άθροισμα των δύο επί μέρους ιδιοτιμών, $\mathbf{E_1}$ και $\mathbf{E_2}$.

E.I.(He)$_{\text{πειρ.}}$ = 24,6 eV

Ιοντισμός : He $\longrightarrow$ He$^+$ + e

E.I. = E(He$^+$(1s)) – E(He(1s)^2) = -54,4 – (-108,8) eV = 54,4 eV

Αγνοώντας την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση e-e υπολογίζουμε τιμές φυσικών ποσοτήτων, π.χ. ενέργεια ιοντισμού του He, με τεράστιες αποκλίσεις από τις πειραματικά μετρούμενες τιμές. Άρα **ΠΡΕΠΕΙ** να λάβουμε υπόψη την ηλεκτροστατική **αλληλεπίδραση e-e**.

Τροχιακά αυτοσυνεπούς πεδίου
Μέθοδος Hartree-Fock

Άτομο He ή ΠΟΛΥ-ηλεκτρονιακά άτομα

Για την εξαγωγή αξιόπιστων λύσεων (κυματοσυναρτήσεων) από την εξίσωση Schrödinger πολύ-ηλεκτρονιακών ατόμων είναι απαραίτητο (και φυσικώς πολύ λογικό) να ληφθεί υπόψη η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ όλων των (N) ηλεκτρονίων.

Η Χαμιλτωνιανή για ένα πολύ-ηλεκτρονιακό άτομο είναι:

$$\hat{H} = \boxed{-\sum_{i}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2} \boxed{-\sum_{i}^{N} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 \boldsymbol{r_i}} + \sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \boldsymbol{r_{ij}}}} = \sum_{i}^{N} \hat{H}_i^{(0)} + \sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \boldsymbol{r_{ij}}}$$

Κινητική ενέργεια (T) Δυναμική ενέργεια (V) Υδρογονοειδής Ĥ Αλληλεπ. e-e

Ο 2ος όρος στην έκφραση της ολικής δυναμικής ενέργειας ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης (V) δεν έχει σφαιρική συμμετρία και εξαιτίας αυτού καθίσταται αδύνατη η εύρεση αναλυτικών λύσεων της εξίσωσης Schrödinger.

Παρά ταύτα είναι εφικτή η προσέγγιση λύσεων μέσω αριθμητικών μεθόδων (δλδ χρησιμοποιώντας αρχικά δοκιμαστικές λύσεις και προχωρώντας σε βελτιστοποίηση αυτών).

Μια αρχή είναι η προσέγγιση της κυματοσυνάρτησης του ατόμου ως γινομένου μονο-ηλεκτρονιακών συναρτήσεων (τροχιακών): π.χ. $\Psi(1,2,\ldots N) = \psi_1(1)\psi_2(2)\ldots\psi_N(N)$

ή π.χ. στην περίπτωση του Be: $\Psi_{Be}(1,2,3,4) = 1s(1)1s(2)2s(3)2s(4)$ [Pauli?]

Τροχιακά αυτοσυνεπούς πεδίου
Μέθοδος Hartree-Fock

Μέθοδος Hartree

Θεωρούμε την ολική κυματοσυνάρτηση ως:

$\Psi(1,2,\ldots N) = \psi_1(1)\psi_2(2)\ldots\psi_N(N)$

↓

«Μαντεύουμε» τις κυματοσυναρτήσεις

$\psi_2(2), \psi_3(3), \ldots, \psi_N(N)$

↓

Επιλύουμε αριθμητικά την εξίσωση Schrödinger για το 1ο e και προσδιορίζουμε την $\psi_1'(1)$

→

Θεωρούμε τη νέα κυματοσυνάρτηση:

$\Psi(1,2,\ldots N) = \psi_1'(1)\,\psi_2(2)\ldots\psi_N(N)$

↑

Επιλύουμε αριθμητικά την εξίσωση Schrödinger για το 2ο e και προσδιορίζουμε την $\psi_2'(1)$

↑

Επιλύουμε ομοίως την εξίσωση Schrödinger για το 3ο, 4ο,…,Nο e και προσδιορίζουμε την:

$\Psi'(1,2,\ldots N) = \psi_1'(1)\psi_2'(2)\ldots\psi_N'(N)$

←

Επανάληψη διαδικασίας μέχρι να συγκλίνει η ολική λύση

$$\Psi_{Be}(1,2,3,4) = 1s(1)1s(2)2s(3)2s(4)$$

Ισοδυναμία e ?

Pauli ?

Τροχιακά αυτοσυνεπούς πεδίου
Μέθοδος Hartree-Fock

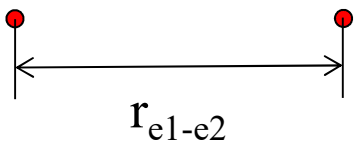
Μέθοδος Hartree-Fock + Προσέγγιση σφαιρικού πεδίου

1. Αρχικά θεωρούμε την ολική κυματοσυνάρτηση ως γινόμενο υδρογονοειδών ατομικών τροχιακών [Προσέγγιση ατομικών τροχιακών]
2. Θεωρούμε την εξίσωση Schrödinger για ΕΝΑ ηλεκτρόνιο. Τα υπόλοιπα e τοποθετούνται σε υδρογονοειδή τροχιακά, λαμβάνοντας υπόψη το spin κάθε e και την αρχή Pauli : ολική κυματοσυνάρτηση αντι-συμμετρική ως προς εναλλαγή e.
3. Θεωρούμε την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου, που μελετάμε με τη μέση ηλεκτρονιακή πυκνότητα (κατανομή) των υπολοίπων ηλεκτρονίων. και δεχόμαστε οτι η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης e-e έχει ΣΦΑΙΡΙΚΗ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ (και άρα οδηγεί σε επιλύσιμη εξίσωση Schrödinger για τα μονο-ηλεκτρονιακά τροχιακά). [Προσέγγιση ΚΕΝΤΡΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ]
4. Επανάληψη διαδικασίας για κάθε ηλεκτρόνιο οδηγεί σε «καλύτερες» λύσεις, δηλ. μονο-ηλεκτρονιακά ατομικά τροχιακά.
5. Επανάληψη διαδικασίας για το άτομο μέχρι σύγκλισης των λύσεων (αυτοσυνεπείς κυματοσυναρτήσεις)
6. Έλεγχος αξιοπιστίας λύσεων μέσω διερεύνησης ατομικών ιδιοτήτων.

Τροχιακά αυτοσυνεπούς πεδίου
Μέθοδος Hartree-Fock

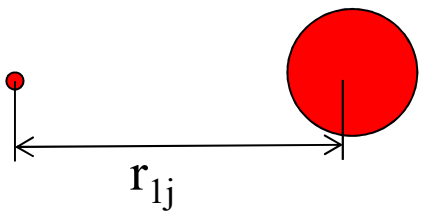
Βοήθημα

Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο σημειακών φορτίων (ηλεκτρονίων)



$$V_{e-e}(r_{e1-e2}) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o(r_{e1-e2})}$$

Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ σημειακού φορτίου –e και σφαίρας με συνολικό φορτίο –e και κατανομή φορτίου -eρ [ρ(x,y,z): συνάρτηση κατανομής πυκνότητας | $Å^{-3}$]



Ο δείκτης j υποδηλώνει το σύνολο των σημείων που βρίσκονται εντός του όγκου της σφαίρας το καθένα με φορτίο q_j ούτως ώστε **Σq_j= -e**

$$V_{e-\rho} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_j \frac{(-e)q_j}{r_{1j}}$$

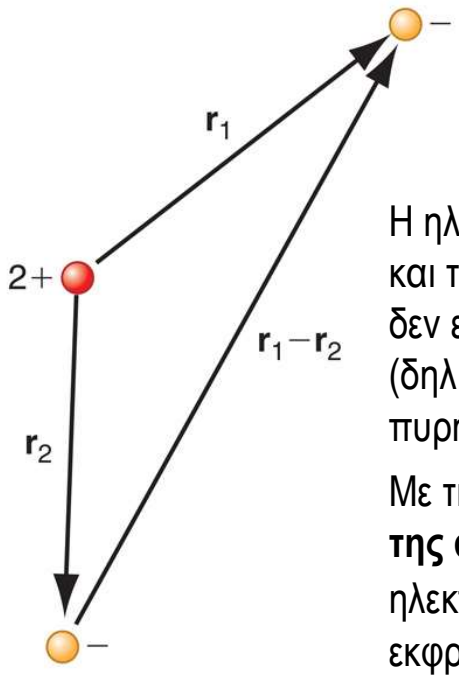
Αντικατάσταση του αθροίσματος με ολοκλήρωμα και των φορτίων **q_j** με τη συνάρτηση κατανομής πυκνότητας φορτίου **-eρ**.

$$V_{e-\rho} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{(-e)[-e\rho(r_{1j})]}{r_{1j}}d\tau$$

$$V_{e-\rho} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{e^2|\psi|^2}{r_{1j}}d\tau$$

Όταν η πυκνότητα φορτίου αντιστοιχεί σε ένα ατομικό τροχιακό τότε εκφράζεται ως **$e\psi^2$**

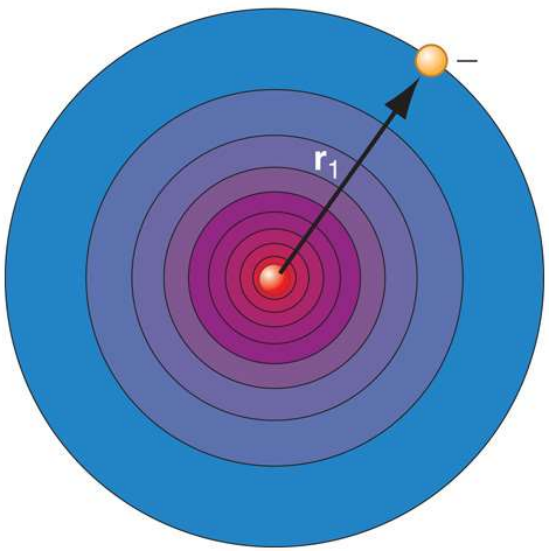
Τροχιακά αυτοσυνεπούς πεδίου
Μέθοδος Hartree-Fock



Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση e-e στο He και τα υπόλοιπα πολυ-ηλεκτρονιακά άτομα δεν είναι κεντρικά συμμετρική συνάρτηση (δηλ. με σφαιρική συμμετρία ως προς τον πυρήνα).

$$V_{e-e}(r_{e1-e2}) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o(r_{e1-e2})}$$

Με την προσέγγιση κεντρικού πεδίου (central field approximation) η **δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης Coulomb**, ΕΝΟΣ ηλεκτρονίου σε τροχιακό i, με τη μέση ηλεκτρονιακή κατανομή του άλλου (άλλων) ηλεκτρονίου/ων σε τροχιακό/ά j, (**Σψ²**) εκφράζεται προσεγγιστικά με μια σφαιρικώς συμμετρική συνάρτηση.



Ολοκλήρωση της ηλεκτρονιακής κατανομής ως προς θ, φ παρέχει την ακτινική κατανομή, η οποία με βάση την προσέγγιση κεντρικού πεδίου, οδηγεί σε δυναμική ενέργεια που εκφράζεται ως συνάρτηση του **1/r** και φορτίου **–σe**.

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\sum_{j\neq i}\int\frac{|\psi_j|^2}{(r_{ij})}\mathrm{d}\tau$$

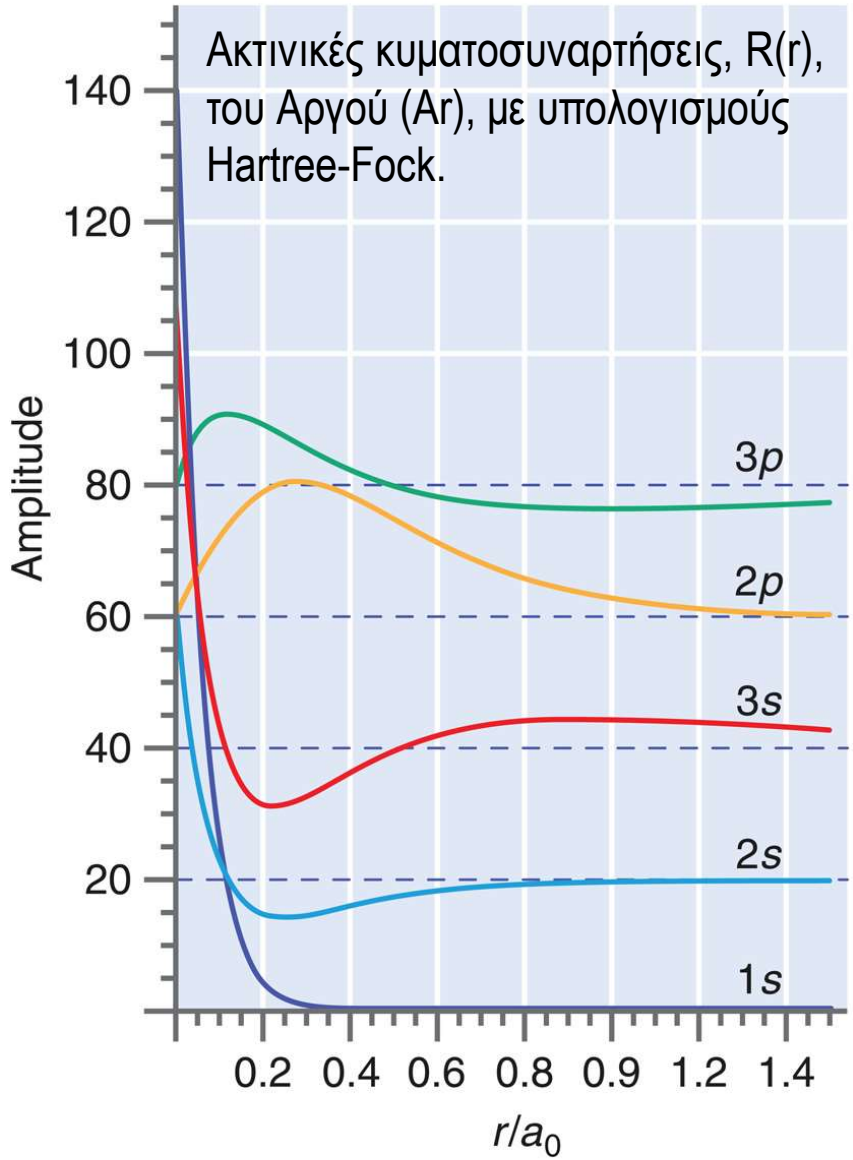
$$V_{i-rest}(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\frac{\sigma}{r_i}$$

Κατα συνέπεια και η συνολική δυναμική ενέργεια Coulomb, $\mathbf{V_{eff}}$, είναι σφαιρικώς συμμετρική και αντιστοιχεί σε συνολικό φορτίο : **(Z-σ)e**.

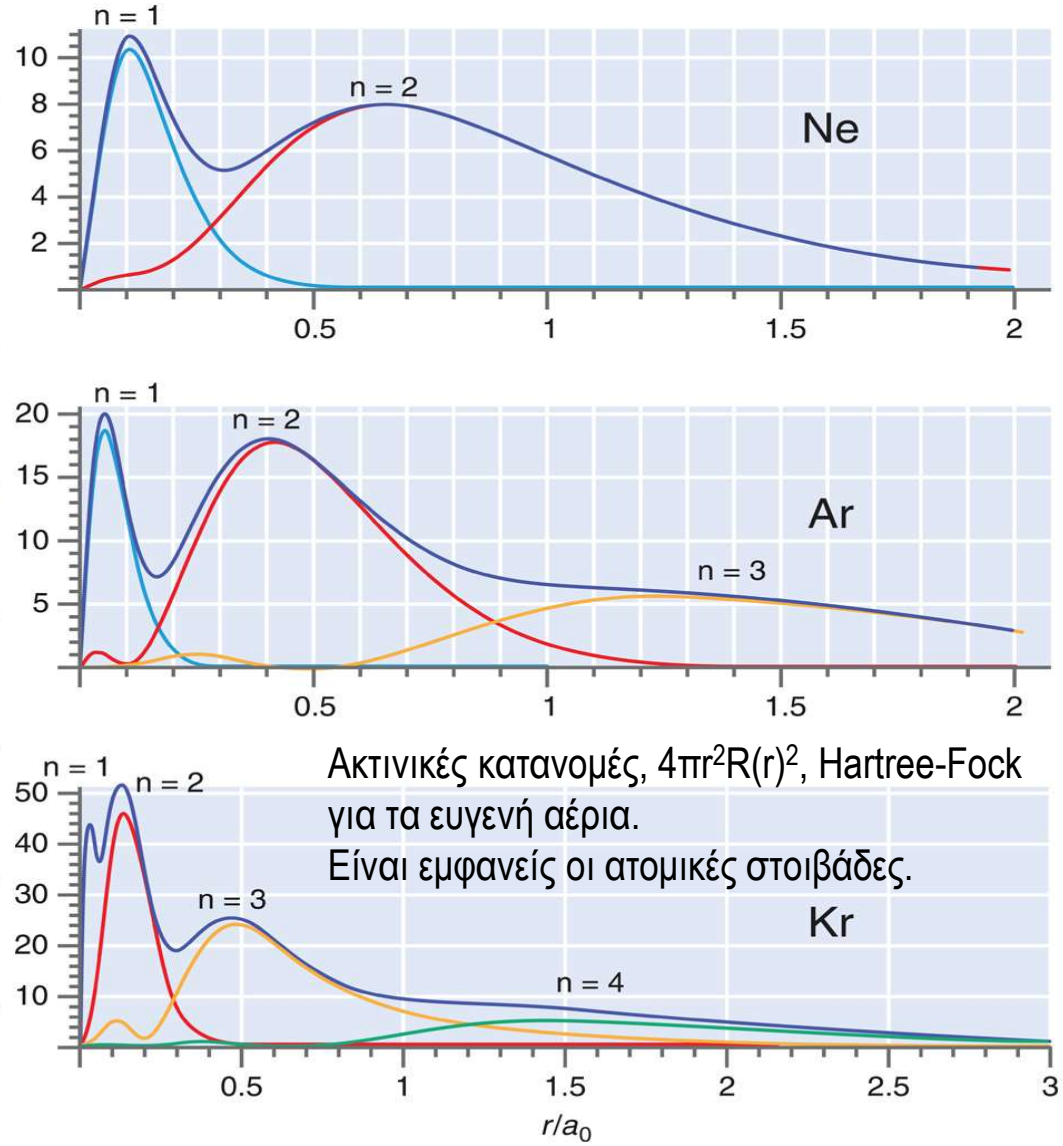
$$(V_i)_{eff}(r_i) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\frac{Z-\sigma}{r_i}$$

© 2010 Pearson Education, Inc.

Τροχιακά αυτοσυνεπούς πεδίου
Μέθοδος Hartree-Fock



© 2010 Pearson Education, Inc.



© 2010 Pearson Education, Inc.

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων

Η προσέγγιση ατομικών τροχιακών επιτρέπει να εκφράσουμε την ηλεκτρονιακή δομή (electronic structure) των ατόμων μέσω της τοποθέτησης ή διάταξης/διαμόρφωσης των ηλεκτρονίων (electron configuration) σε υδρογονοειδή ατομικά τροχιακά (one electron orbitals).

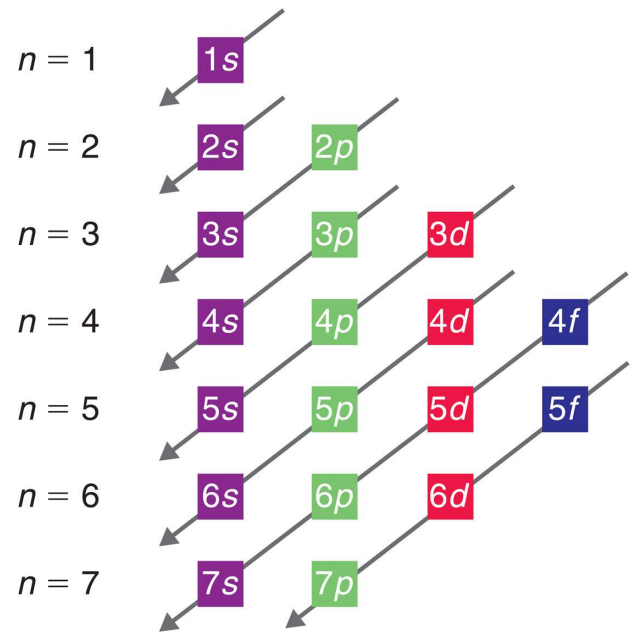
Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣΗΣ (Aufbau)

- Έστω πυρήνας με ατομικό αριθμό Z

- Εισάγουμε Z ηλεκτρόνια (ανά 2) στα τροχιακά με την ακόλουθη σειρά (ουδέτερο άτομο)**:**

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s

Γιατί : 2s<2p, 3s<3p<3d, 4s?3d



© 2010 Pearson Education, Inc.

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων

ΑΠΑΓΟΡΕΥΤΙΚΗ ΑΡΧΗ του PAULI

Ένα δεδομένο τροχιακό δύναται να περιέχει μέχρι 2 ηλεκτρόνια.
Αν αυτό συμβαίνει τότε τα ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν συζευγμένα spin.

ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΗ ΑΡΧΗ του PAULI

Σωμάτια ημιακέραιου spin (π.χ. e, p) περιγράφονται από κυματοσυναρτήσεις που είναι ΑΝΤΙ-ΣΥΜΜΕΤΡΙΚΕΣ ως προς την εναλλαγή θέσεων των σωματιδίων

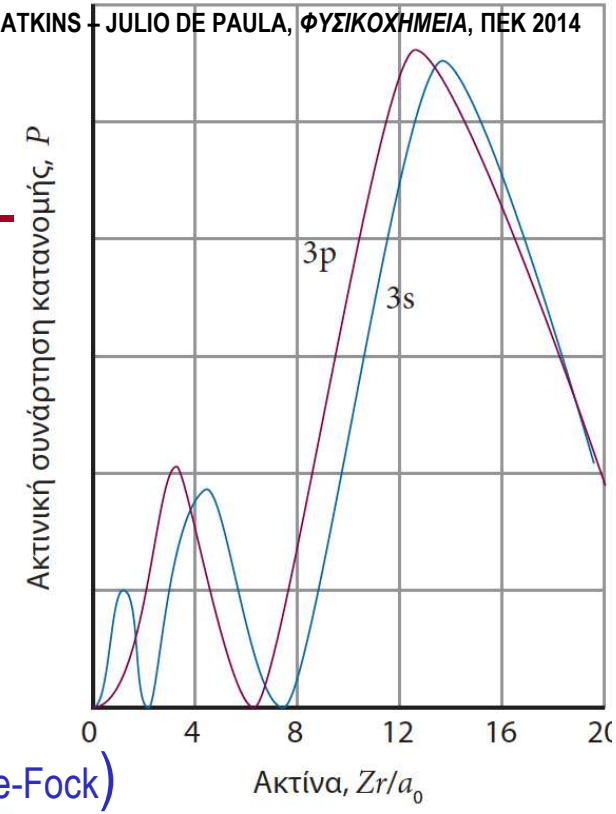
Κανόνας της Αρχής της Δόμησης

Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν διαφορετικά τροχιακά δεδομένης υποστιβάδας πριν αρχίσουν να δημιουργούν ζεύγη
-- άπωση Coulomb μεταξύ e, συσχέτιση ηλεκτρονίων (e-e correlation)

1ος Κανόνας του HUND

Ένα άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση έχει το μεγαλύτερο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων
-- συσχέτιση spin (spin correlation)

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων



Γιατί : 2s<2p, 3s<3p<3d, 4s?3d

Τα ηλεκτρόνια s «αισθάνονται» μικρότερη θωράκιση από τα p και d διότι η πυκνότητα πιθανότητας που έχουν να βρεθούν στον πυρήνα είναι μη μηδενική και ως εκ τούτου αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με το πυρηνικό φορτίο.

Ενεργός/δραστικός ατομικός αριθμός : $Z_{eff} = Z - \sigma$

σ : προάσπιση/θωράκιση

(Προκύπτει μέσω της προσέγγισης σφαιρικού πεδίου της μεθόδου Hartree-Fock)

TABLE 21.2 EFFECTIVE NUCLEAR CHARGES FOR SELECTED ATOMS

	H (1)							He (2)
1*s*	1.00							1.69
	Li (3)	**Be (4)**	**B (5)**	**C (6)**	**N (7)**	**O (8)**	**F (9)**	**Ne (10)**
1*s*	2.69	3.68	4.68	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64
2*s*	1.28	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76
2*p*			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76

© 2010 Pearson Education, Inc.

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων

ΔΡΑΣΤΙΚΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ – ΚΑΝΟΝΕΣ του SLATER

Σημαντικές ατομικές ιδιότητες σχετίζονται με το ενεργό πυρηνικό φορτίο, $\mathbf{Z_{eff} = Z - \sigma}$, επομένως είναι χρήσιμο να μπορούμε να κάνουμε μία εκτίμησή του για ένα δεδομένο στοιχείο.

Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας τους **κανόνες του Slater** οι οποίοι παρέχουν έναν τρόπο εκτίμησης του όρου προάσπισης σ.

Για να χρησιμοποιήσουμε τους κανόνες, αναγράφουμε την ηλεκτρονιακή διάταξη του ατόμου σε ομάδες ως εξής: (1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) (5d) κ.λπ.

Αν το εξώτατο ηλεκτρόνιο, στη στιβάδα n, είναι ηλεκτρόνιο s ή p:

- κάθε ένα από τα άλλα ηλεκτρόνια στην ίδια ομάδα (ns, np) συνεισφέρει 0,35 στο σ.
- κάθε ένα από τα ηλεκτρόνια στη στιβάδα (n - 1) συνεισφέρει 0,85 στο σ.
- κάθε ένα από τα ηλεκτρόνια στη στιβάδα (n - 2) ή σε χαμηλότερη συνεισφέρει 1,0 στο σ.

Εάν το εξώτατο ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε τροχιακό d ή f:

- κάθε ένα από τα άλλα ηλεκτρόνια στην ομάδα (nd) ή (nf) συνεισφέρει 0,35 στο σ.
- κάθε ένα από τα ηλεκτρόνια σε ομάδες προς τα αριστερά συνεισφέρει 1,0 στο σ.

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων

Table 4.2 *Atomic properties*

Z	Atom	Mass (amu)[a]	Configuration[b,c]	Term[b,c]	IP(eV)[b]	EA(eV)[d]	Crystal Radius (Å)[e]	Orbital Radius (Å)[e]
1	H	1.00797	$1s$	$^2S_{1/2}$	13.595	[0.75415]	0.25	0.529
2	He	4.0026	$1s^2$	$^1S_0$	24.580		1.53	0.291
3	Li	6.939	[He]$2s$	$^2S_{1/2}$	5.390	~0.6, (0.62)[f]	1.45	1.586
4	Be	9.0122	[He]$2s^2$	$^1S_0$	9.320		1.05	1.040
5	B	10.811	[He]$2s^22p$	$^2P_{1/2}$	8.296	(0.3)	0.85	0.776
6	C	12.01115	[He]$2s^22p^2$	$^3P_0$	11.264	1.25	0.70	0.620
7	N	14.0067	[He]$2s^22p^3$	$^4S_{3/2}$	14.54		0.65	0.521
8	O	15.9994	[He]$2s^22p^4$	$^3P_2$	13.614	1.465 or 1.478	0.60	0.450
9	F	18.9984	[He]$2s^22p^5$	$^2P_{3/2}$	17.42	3.400 or 3.448	0.50	0.396
10	Ne	20.183	[He]$2s^22p^6$	$^1S_0$	21.559		1.60	0.354
11	Na	22.9898	[Ne]$3s$	$^2S_{1/2}$	5.138	(0.54), (0.47)	1.80	1.713
12	Mg	24.312	[Ne]$3s^2$	$^1S_0$	7.644		1.50	1.279
13	Al	26.9815	[Ne]$3s^23p$	$^2P_{1/2}$	5.984	(0.52)	1.25	1.312
14	Si	28.086	[Ne]$3s^23p^2$	$^3P_0$	8.149	(1.39)	1.10	1.068
15	P	30.9738	[Ne]$3s^23p^3$	$^4S_{3/2}$	11.0	(0.78)	1.00	0.919
16	S	32.064	[Ne]$3s^23p^4$	$^3P_2$	10.357	2.07	1.00	0.810
17	Cl	35.453	[Ne]$3s^23p^5$	$^2P_{3/2}$	13.01	3.613	1.00	0.725
18	Ar	39.948	[Ne]$3s^23p^6$	$^1S_0$	15.755		1.92	0.659
19	K	39.102	[Ar]$4s$	$^2S_{1/2}$	4.339	0.49 or 0.75	2.20	2.162
20	Ca	40.08	[Ar]$4s^2$	$^1S_0$	6.111		1.80	1.690

From M. Karplus and R. N. Porter, Atoms and Molecules, Benjamin/Cummings, Menlo Park (1970).

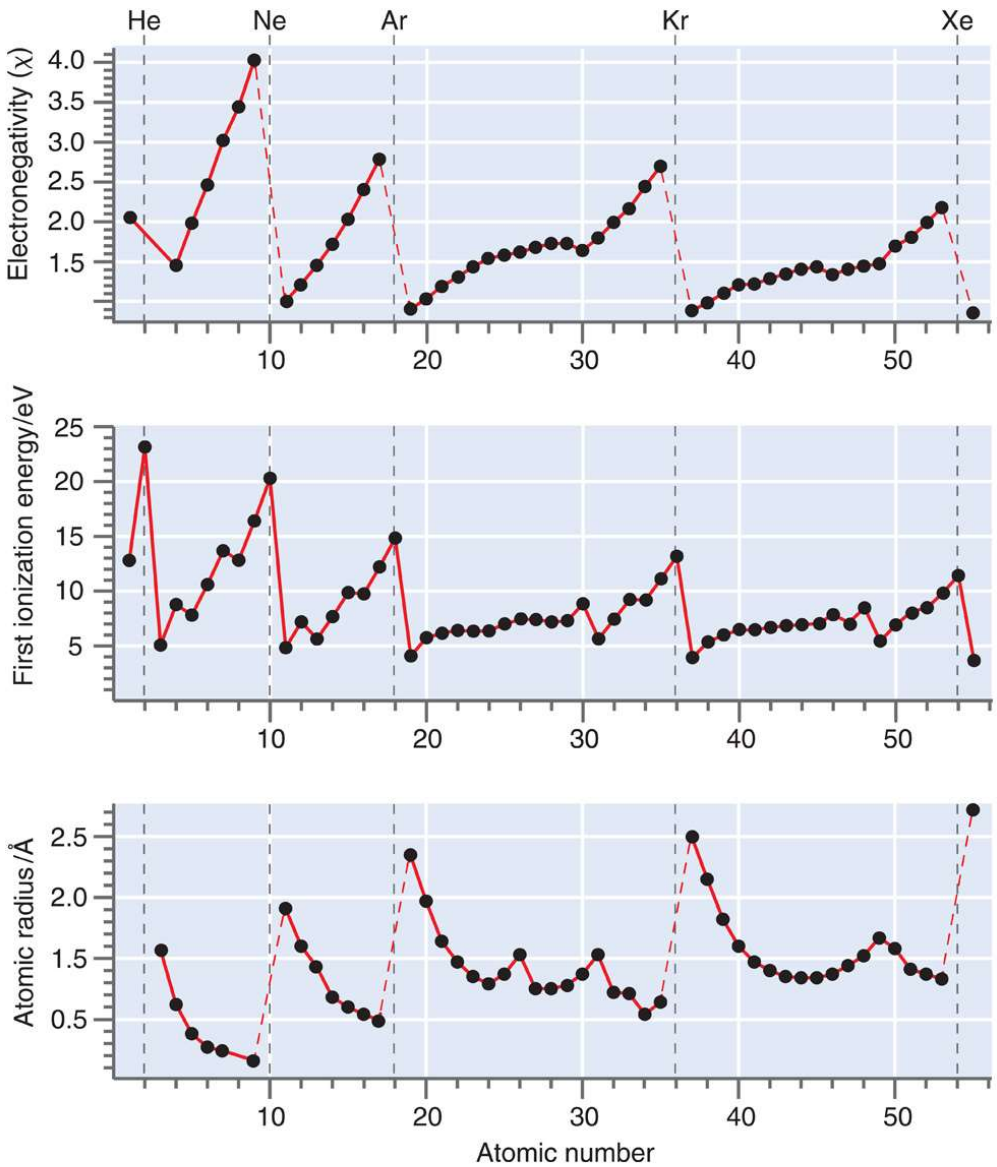
Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων

Table 4.2 (*Continued*)

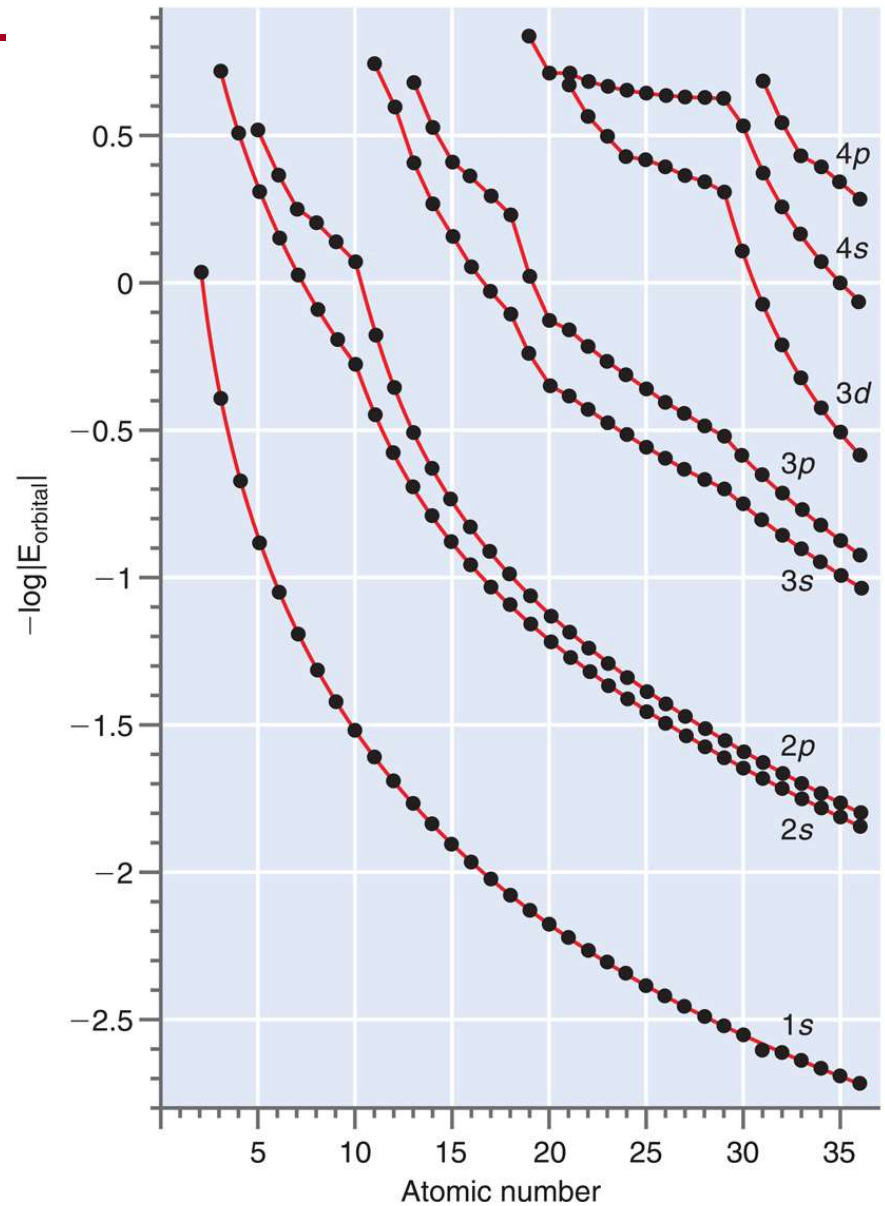
Z	Atom	Mass (amu)[a]	Configuration[b,c]	Term[b,c]	IP(eV)[b]	EA(eV)[d]	Crystal Radius (Å)[e]	Orbital Radius (Å)[e]
21	Sc	44.956	$[Ar]4s^2 3d$	$^2D_{3/2}$	6.56		1.60	1.570
22	Ti	47.90	$[Ar]4s^2 3d^2$	$^3F_2$	6.83		1.40	1.477
23	V	50.942	$[Ar]4s^2 3d^3$	$^4F_{3/2}$	6.74		1.35	1.401
24	Cr	51.996	$[Ar]4s3d^5$	$^7S_3$	6.76	0.980	1.40	1.453
25	Mn	54.9380	$[Ar]4s^2 3d^5$	$^6S_{5/2}$	7.432		1.40	1.278
26	Fe	55.847	$[Ar]4s^2 3d^6$	$^5D_4$	7.896	0.582	1.40	1.227
27	Co	58.9332	$[Ar]4s^2 3d^7$	$^4F_{9/2}$	7.86	0.936	1.35	1.181
28	Ni	58.71	$[Ar]4s^2 3d^8$	$^3F_4$	7.633	1.276	1.35	1.139
29	Cu	63.546	$[Ar]4s3d^{10}$	$^2S_{1/2}$	7.723	1.801	1.35	1.191
30	Zn	65.37	$[Ar]4s^2 3d^{10}$	$^1S_0$	9.391		1.35	1.065
31	Ga	69.72	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p$	$^2P_{1/2}$	6.00		1.30	1.254
32	Ge	72.59	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^2$	$^3P_0$	8.13		1.25	1.090
33	As	74.9216	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^3$	$^4S_{3/2}$	10		1.15	1.001
34	Se	78.96	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^4$	$^3P_2$	9.750		1.15	0.918
35	Br	79.904	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^5$	$^2P_{3/2}$	11.84	3.363	1.15	0.851
36	Kr	83.80	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6$	$^1S_0$	13.996		1.97	0.795
37	Rb	85.47	$[Kr]5s$	$^2S_{1/2}$	4.176	(0.42)	2.35	2.287
38	Sr	87.62	$[Kr]5s^2$	$^1S_0$	5.692		2.00	1.836
39	Y	88.905	$[Kr]5s^2 4d$	$^2D_{3/2}$	6.6		1.80	1.693
40	Zr	91.22	$[Kr]5s^2 4d^2$	$^3F_2$	6.95		1.55	1.593

From M. Karplus and R. N. Porter, Atoms and Molecules, Benjamin/Cummings, Menlo Park (1970).

Ηλεκτρονιακή Δομή και Περιοδικότητα



© 2010 Pearson Education, Inc.



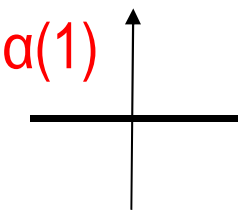
© 2010 Pearson Education, Inc.

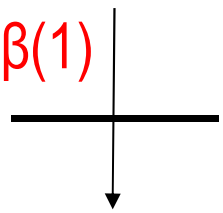
Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

Υδρογόνο $1s^1$

Κυματοσυνάρτηση: $\psi_{100}(\mathbf{r_1}) = \psi_{1s}(\mathbf{r_1}) = \psi_{1s}(\mathbf{1}) = (1/\pi\alpha_o^3)^{1/2} e^{-r1/\alpha_o}$

Spin ? $\psi_{100ms}(\mathbf{r_1}) = \psi_{1s}(\mathbf{r_1})\psi_{s,ms}(\mathbf{r_1}) = \psi_{1s}(\mathbf{1})\psi_{s,ms}(1)$

α(1) 

β(1) 

Εισάγονται οι κυματοσυναρτήσεις spin, α και β, που υποδηλώνουν την προβολή του spin σε άξονα κβάντωσης, m_s = +1/2 ή -1/2 αντίστοιχα. Οι συναρτήσεις α και β αποτελούν ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή της προβολής spin, ως εξής: $\hat{s}_z\alpha(1) = +\frac{1}{2}\hbar\alpha(1)$ ή $\hat{s}_z\beta(1) = -\frac{1}{2}\hbar\beta(1)$

Ολική κυματοσυνάρτηση: $\psi_{100\pm1/2}(\mathbf{r_1}) = \psi_{1s}(\mathbf{r_1})\alpha(\mathbf{r_1}) = \psi_{1s}(\mathbf{1})\alpha(\mathbf{1})$

$\psi_{1s}(\mathbf{r_1})\beta(\mathbf{r_1}) = \psi_{1s}(\mathbf{1})\beta(\mathbf{1})$

Παρόμοια για H* : 2s, 2p, 3s, 4p, 9d, 11f, 18s

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

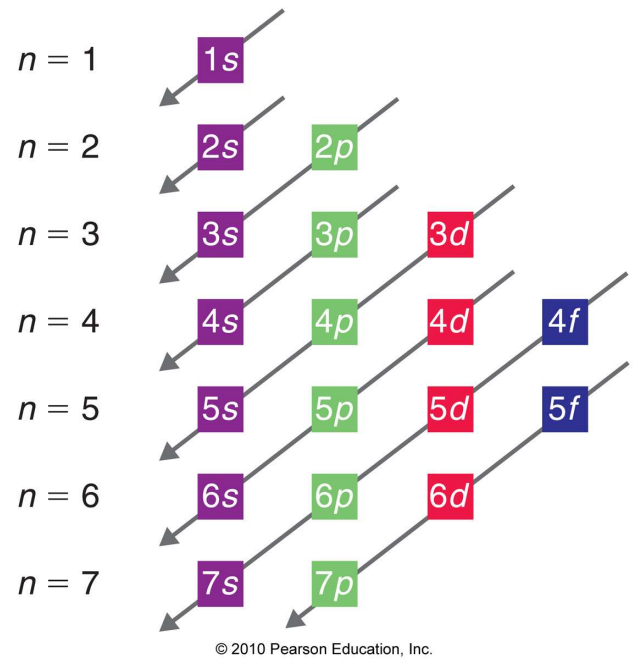
Ήλιο (He) $1s^2$

Κυματοσυνάρτηση: $\psi_{100}(\mathbf{r_1})\psi_{100}(\mathbf{r_2}) = \psi_{1s}(\mathbf{r_1})\psi_{1s}(\mathbf{r_2}) = \psi_{1s}(\mathbf{1})\psi_{1s}(\mathbf{2}) =$

$$(Z/\pi\alpha_o^3)^{1/2}e^{-Zr1/\alpha_o}\,(Z/\pi\alpha_o^3)^{1/2}e^{-Zr2/\alpha_o}$$

Spin?

Γιατί όχι $1s^1 2s^1$?



Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

Ήλιο (He) $1s^2$

Ολική κυματοσυνάρτηση του ατόμου

Τροχιακή (χωρική) κυματοσυνάρτηση × κυματοσυνάρτηση spin

He : $\Psi_{He} = \Psi_e \cdot \Psi_s$ *με* $\Psi_e = \psi_e(1) \cdot \psi'_e(2)$ *και* $\Psi_s = \psi_s(1) \cdot \psi'_s(2)$

Αρχή του Pauli

Κυματοσυναρτήσεις οι οποίες περιγράφουν πολυ-ηλεκτρονιακό σύστημα (εν γένει συστήματα φερμιονίων – σωματίων ημιακέραιου spin) είναι απαραίτητα ***αντι-συμμετρικές*** *στην εναλλαγή ηλεκτρονίων.*

Απαιτείται σωστός συνδυασμός της τροχιακής με την κυματοσυνάρτηση spin ώστε το συνολικό αποτέλεσμα να είναι μία αντι-συμμετρική συνάρτηση.

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

Ήλιο (He) $1s^2$

Κυματοσυναρτήσεις spin [$\Psi_s = \psi_s(1)\cdot\psi'_s(2)$]

α(1)β(2) **β(1)α(2)** **α(1)α(2)** **β(1)β(2)**

α : spin up (m_s = +1/2)
β : spin down (m_s = -1/2)

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

Ήλιο (He) $1s^2$

Κυματοσυναρτήσεις spin [$\Psi_s = \psi_s(1)\cdot\psi'_s(2)$]

α(1)β(2) **β(1)α(2)** **α(1)α(2)** **β(1)β(2)**

α : spin up (m_s = +1/2)
β : spin down (m_s = -1/2)

Είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η (αντι-)συμμετρία των κυματοσυναρτήσεων spin για τα 2 ηλεκτρόνια.

Έλεγχος (αντι)συμμετρίας (εισάγουμε τον τελεστή εναλλαγής $\hat{P}_{12}$)

$\hat{P}_{12}$[α(1)α(2)] = (+1)[α(2)α(1)] ***συμμετρική***

$\hat{P}_{12}$[β(1)β(2)] = (+1)[β(2)β(1)] ***συμμετρική***

$\hat{P}_{12}$*[α(1)β(2)+α(2)β(1)] = (+1)[α(2)β(1)+α(1)β(2)]* ***συμμετρική***

$\hat{P}_{12}$*[α(1)β(2)-α(2)β(1)] = (-1)[α(2)β(1)-α(1)β(2)]* ***αντι-συμμετρική***

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

Ήλιο (He) $1s^2$

Κυματοσυναρτήσεις spin [$\Psi_s = \psi_s(1)\cdot\psi'_s(2)$]

α(1)β(2) **β(1)α(2)** **α(1)α(2)** **β(1)β(2)**

α : spin up (m_s = +1/2)
β : spin down (m_s = -1/2)

Συμμετρία κυματοσυναρτήσεων spin

$\Psi_s(1,2) =$ $\alpha(1)\alpha(2)$ — $S=1, M_S=+1$

$\beta(1)\beta(2)$ — $S=1, M_S=-1$

$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$ — $S=1, M_S=0$

$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$ — $S=0, M_S=0$

TRIPLET
συμμετρική

SINGLET
Αντι-συμμετρική

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

Ήλιο (He) $1s^2$

Ολική κυματοσυνάρτηση του ατόμου

Τροχιακή (χωρική) κυματοσυνάρτηση × κυματοσυνάρτηση spin : $\Psi_{He} = \Psi_e \cdot \Psi_s$

Απαιτείται σωστός συνδυασμός της τροχιακής με την κυματοσυνάρτηση spin ώστε το αποτέλεσμα να είναι συνολικά μία αντι-συμμετρική συνάρτηση.

$\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)$ x

συμμετρική

$\alpha(1)\alpha(2)$

$\beta(1)\beta(2)$

$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$

$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$ ***αντι-συμμετρική***

$2^{-1/2}\,\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\,[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)] =$

$$\mathbf{2^{-1/2}\,[\psi_{1s}(1)\alpha(1)\,\psi_{1s}(2)\beta(2) - \psi_{1s}(2)\alpha(2)\,\psi_{1s}(1)\beta(1)]}$$

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

Ήλιο (He)

Θεμελιώδης κατάσταση (He : $1s^2$)

$$\Psi_{He}(1s^2) = 2^{-1/2}\, 1s(1)1s(2)\,[\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^{\alpha}(1) & \psi_{1s}^{\beta}(1) \\ \psi_{1s}^{\alpha}(2) & \psi_{1s}^{\beta}(2) \end{vmatrix}$$

Ορίζουσα Slater

Διεγερμένες καταστάσεις (He* : $1s^1 2s^1$)

$$\text{Singlet} : \Psi_{He}(1s^1 2s^1) = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2)+1s(2)2s(1)] \cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

$\alpha(1)\alpha(2)$

$$\text{Triplet}^* : \Psi_{He}(1s^1 2s^1) = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2)-1s(2)2s(1)] \cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$$

$\beta(1)\beta(2)$

Η διάταξη $1s^1 2s^1$ του διεγερμένου He αντιστοιχεί σε 4 καταστάσεις

- *Η κυματοσυνάρτηση triplet τείνει να μηδενιστεί όταν τα 2 ηλεκτρόνια πλησιάζουν μεταξύ τους. Η συσχέτιση spin (spin correlation) οδηγεί σε διαφορετική χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων σε καταστάσεις singlet και triplet (διαφοροποιούνται οι κυματοσυναρτήσεις). Κατά συνέπεια οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις διαφοροποιούνται με αποτέλεσμα οι καταστάσεις triplet να έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τις αντίστοιχες singlet.*

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

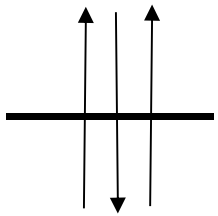
Λίθιο (Li) $1s^2 2s^1$

Κυματοσυνάρτηση (τροχ.): $\psi_{100}(\mathbf{r_1})\psi_{100}(\mathbf{r_2})\psi_{200}(\mathbf{r_3}) = \psi_{1s}(\mathbf{r_1})\psi_{1s}(\mathbf{r_2})\psi_{2s}(\mathbf{r_3})$

Spin ?

Γιατί όχι $1s^3$?

$$\psi_{Li}(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix} \psi_{1s}^{\alpha}(1) & \psi_{1s}^{\beta}(1) & \psi_{2s}^{\alpha}(1) \\ \psi_{1s}^{\alpha}(2) & \psi_{1s}^{\beta}(2) & \psi_{2s}^{\alpha}(2) \\ \psi_{1s}^{\alpha}(3) & \psi_{1s}^{\beta}(3) & \psi_{2s}^{\alpha}(3) \end{vmatrix}$$



! α(1)β(2)α(3) !

Η ορίζουσα Slater μηδενίζεται άρα η διάταξη $1s^3$ δεν δίνει αντισυμμετρική συνάρτηση.
Να προσδιορίσετε την έκφραση της ολικής κυματοσυνάρτησης για τη διάταξη $1s^2 2s^1$ του Li.

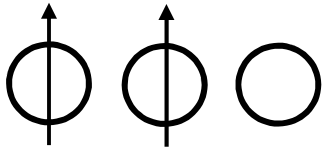
Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων (κυματοσυναρτήσεις)

Βηρύλλιο (Be, Z = 4) $1s^2 2s^2$

Κυματοσυνάρτηση: Ορίζουσα Slater

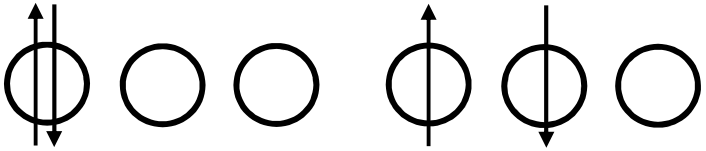
Βόριο (B, Z = 5) $1s^2 2s^2 2p^1$

Άνθρακας (C, Z = 6) $1s^2 2s^2 2p^2$

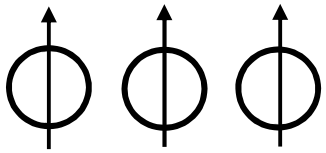


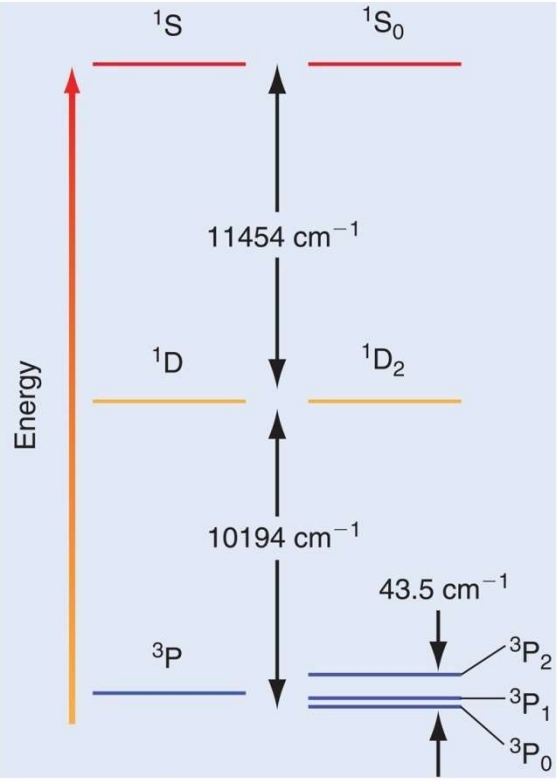
Υψηλότερης ενέργειας διατάξεις

Η διάταξη $1s^1 2s^2 2p^2$ του C αντιστοιχεί σε <u>15 καταστάσεις</u> ή 5 διακριτά ενεργειακά επίπεδα. $^3P_{0,1,2}$, $^1D_2$, $^1S_0$.



Άζωτο (N, Z = 7) $1s^2 2s^2 2p^3$





© 2010 Pearson Education, Inc.

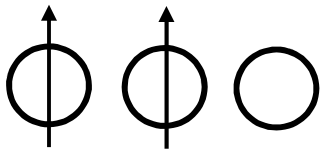
Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων

Βηρύλλιο (Be, Z = 4) $1s^2 2s^2$

Κυματοσυνάρτηση: Ορίζουσα Slater

Βόριο (B, Z = 5) $1s^2 2s^2 2p^1$

Άνθρακας (C, Z = 6) $1s^2 2s^2 2p^2$



…… ……

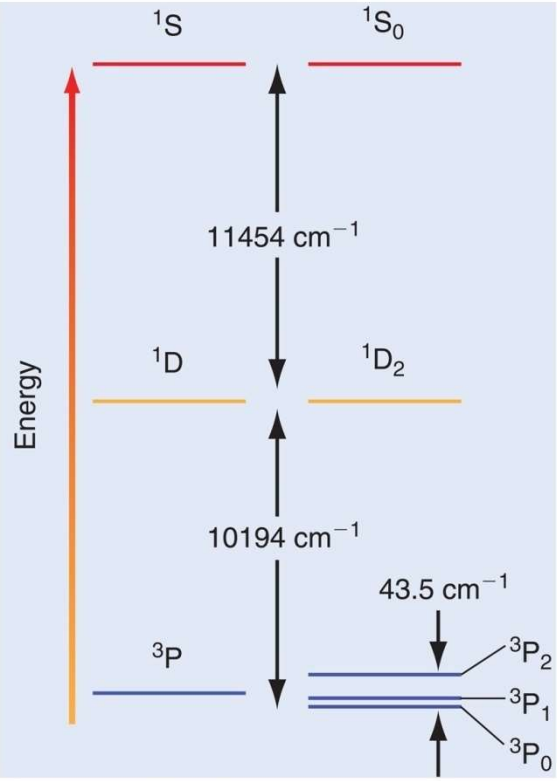
Νέο (Ne, Z =10) $1s^2 2s^2 2p^6$

Νάτριο (Na, Z =11) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ή [Ne] $3s^1$

Κάλλιο (K, Z = 19) [Ar]$4s^1$ Γιατί όχι [Ar]$3d^1$

Ασβέστιο (Cα, Z = 20) [Ar]$4s^2$ Γιατί όχι [Ar]$3d^2$

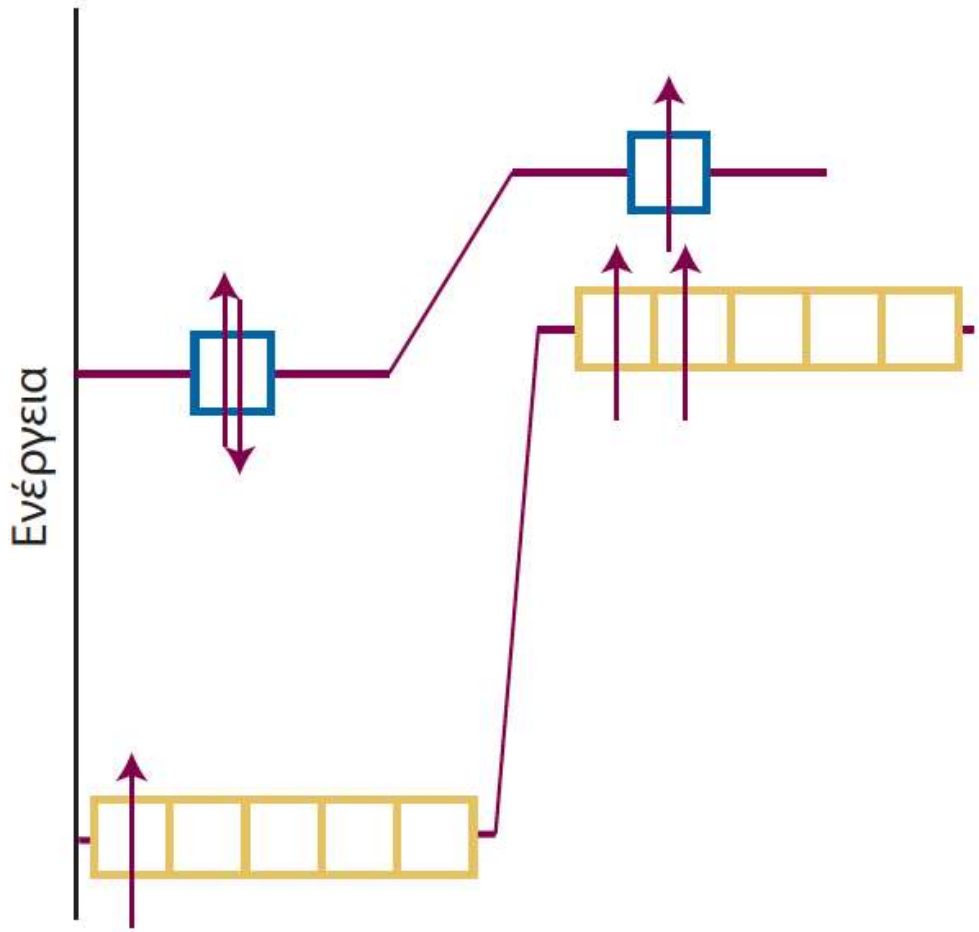
Σκάνδιο (Sc, Z = 21) [Ar]$4s^2 3d^1$

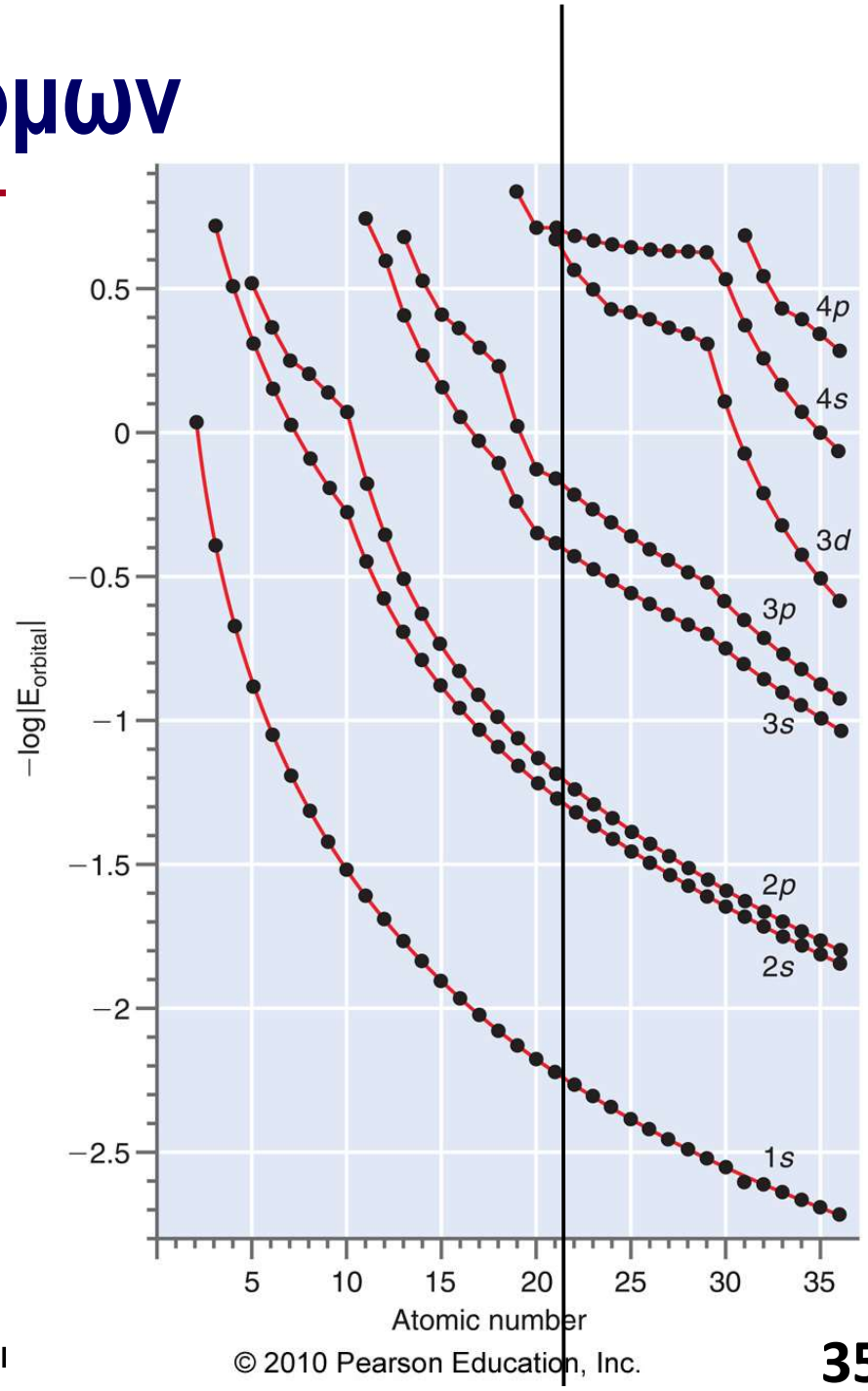


© 2010 Pearson Education, Inc.

Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων

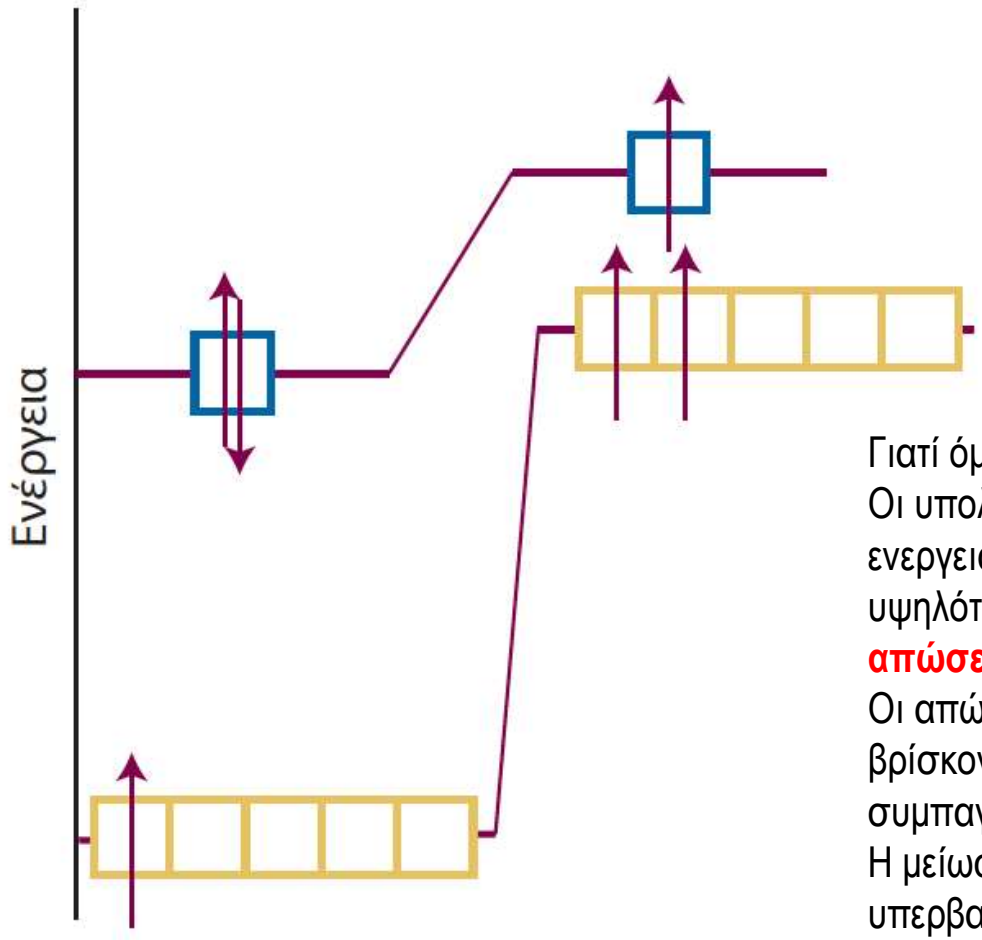
Γιατί : 2s<2p, 3s<3p<3d, 4s?3d





Ηλεκτρονιακή Δομή Ατόμων

Γιατί : 2s<2p, 3s<3p<3d, 4s?3d



Στο άτομο του σκανδίου (Sc, Z = 21), τα τροχιακά 3d έχουν χαμηλότερη ενέργεια από το τροχιακό 4s, οπότε αναμένουμε ως ηλεκτρονιακή διαμόρφωση την **[Ar] 3d^3**. Αντ' αυτής, έχει πειραματικά παρατηρηθεί για το σκάνδιο η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση **[Ar]3d^{1}4s^2**. Πράγματι, όλα τα στοιχεία στην πρώτη σειρά (περίοδο) του τομέα d στον Περιοδικό Πίνακα έχουν ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις στις οποίες το τροχιακό 4s είναι πλήρες, παρά το γεγονός ότι είναι υψηλότερης ενέργειας συγκριτικά με τα τροχιακά 3d.

Γιατί όμως συμβαίνει αυτό;

Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι για τα στοιχεία αυτά είναι ενεργειακά ευνοϊκότερος ο εποικισμός του τροχιακού υψηλότερης ενέργειας, 4s, καθώς οδηγεί σε **μείωση των απώσεων ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου**.

Οι απώσεις αυτές είναι μεγαλύτερες όταν όλα τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στα τροχιακά d, δεδομένου οτι αυτά είναι πιο συμπαγή συγκριτικά με τα τροχιακά 4s.

Η μείωση στην απωστική ενέργεια ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου υπερβαίνει το κόστος που προκύπτει με την πλήρωση του τροχιακού υψηλότερης ενέργειας, 4s, και οδηγεί σε **συνολικά χαμηλότερη ενέργεια για το άτομο**.

Ηλεκτρονιακή Δομή ↔ Ατομική Φασματοσκοπία

Φάσματα Ατόμων

- **Προσδιορισμός ενεργειακών επιπέδων (καταστάσεων)**

  άπωση Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων
  συσχέτιση spin
  μαγνητικές αλληλεπιδράσεις (σύζευξη spin – τροχιακής στροφορμής)

- **Κανόνες επιλογής για μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων**

Συνολική στροφορμή (τροχιάς και spin) ηλεκτρονίων

Διάταξη ηλεκτρονίων → Φασματοσκοπικοί όροι → Ενεργ. Επίπεδα → Ενεργ. Καταστάσεις (μικρο-καταστάσεις)

Ατομική Φασματοσκοπία

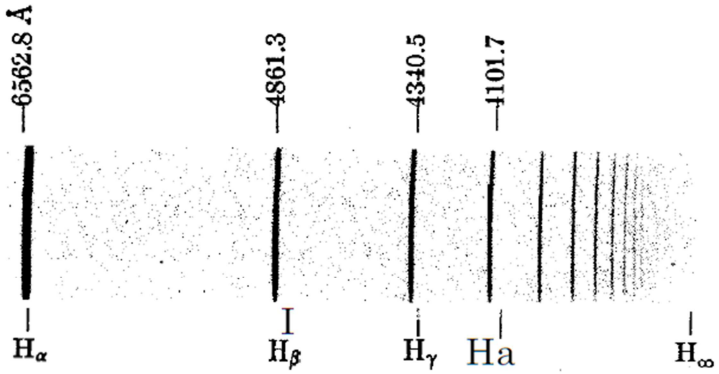


Fig. 1. Emission Spectrum of the Hydrogen Atom in the Visible and Near Ultraviolet Region [Balmer series, Herzberg (41)]. H_∞ gives the theoretical position of the series limit.

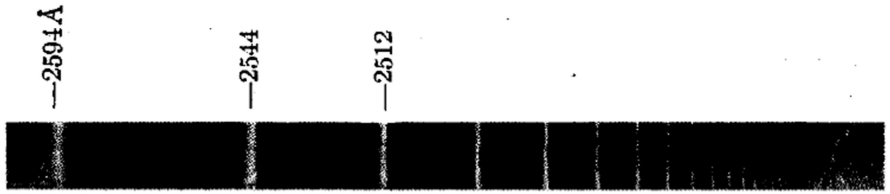


Fig. 2. Absorption Spectrum of the Na Atom [Kuhn (42)]. The spectrogram gives only the short wave-length part, starting with the fifth line of the principal series. The lines appear as bright lines on a dark continuous background, just as on the photographic plate.

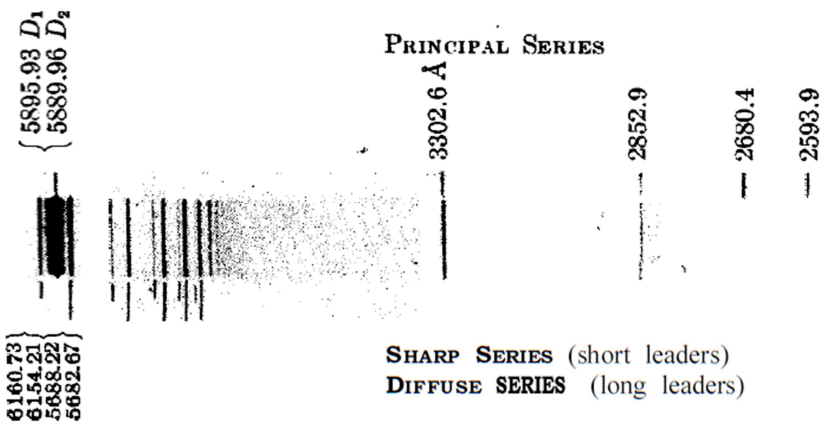
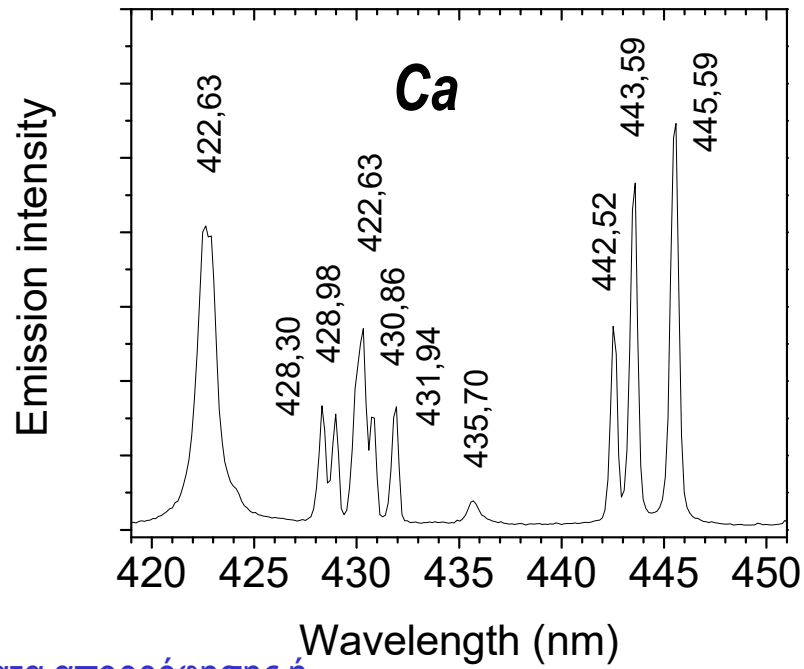
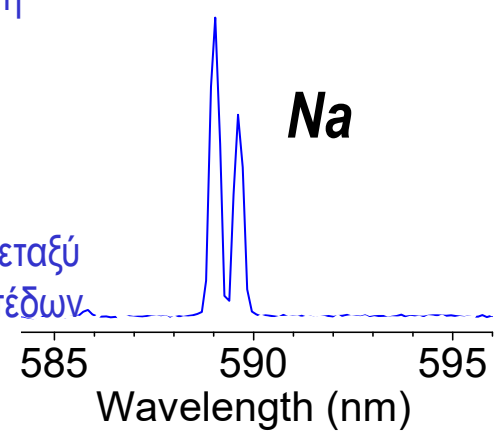


Fig. 3. Emission Spectrum of the Na Atom (Arc with One Na Electrode). Three series can be clearly recognized; one of them, the principal series, coincides with the absorption series of Fig. 2.



Τα φάσματα απορρόφησης ή εκπομπής των πολύ-ηλεκτρονιακών ατόμων χαρακτηρίζονται από οξείες φασματικές γραμμές που υποδηλώνουν μεταβάσεις μεταξύ διακριτών ενεργειακών επιπέδων (φασματοσκοπικών όρων).



Ηλεκτρονιακή Δομή ↔ Ατομική Φασματοσκοπία

$$\Psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1} m_{s1} n_2 \ell_2 m_{\ell 2} m_{s2}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1} m_{s1}}(\vec{r}_1)\, \psi_{n_2\ell_2 m_{\ell 2} m_{s2}}(\vec{r}_2)$$

Η συστηματική μελέτη των ατομικών φασμάτων (απορρόφησης και εκπομπής) δείχνει ότι στα πολυηλεκτρονιακά άτομα δεν είναι δυνατή η περιγραφή των ενεργειακών καταστάσεων (επιπέδων) με βάση τους κβαντικούς αριθμούς κάθε ηλεκτρονίου ανεξάρτητα, δλδ $(n, \ell, m_\ell, m_s)_1$, $(n, \ell, m_\ell, m_s)_2$, …

Αυτό γίνεται κατανοητό μέσω π.χ.

α) της παρατήρησης του πλήθους τρόπων διευθέτησης των ηλεκτρονίων σε μη πλήρεις υποστιβάδες (=> ύπαρξη διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων),

β) της διαπίστωσης ότι οι διεγερμένες καταστάσεις του He είναι είτε singlet είτε triplet

γ) της μορφής και υφής των φασμάτων όλων των πολυηλεκτρονιακών ατόμων, τα οποία παρουσιάζουν θεαματικές διαφορές σε σχέση με εκείνα του H και των υδρογονοειδών ιόντων.

Μέσω της λεπτομερούς μελέτης φασμάτων εκπομπής των πολύ-ηλεκτρονιακών ατόμων προέκυψαν δεδομένα που κατέστησαν εφικτό τον προσδιορισμό των ενεργειακών επιπέδων (και κβαντικών καταστάσεων) των ατόμων. Βλ: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html

Ηλεκτρονιακή Δομή ↔ Ατομική Φασματοσκοπία

$$\Psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1} m_{s1} n_2 \ell_2 m_{\ell 2} m_{s2}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1} m_{s1}}(\vec{r}_1)\, \psi_{n_2\ell_2 m_{\ell 2} m_{s2}}(\vec{r}_2)$$

Αποδεικνύεται (θεωρητικά ενώ διαπιστώνεται και πειραματικά) ότι ακριβέστερη περιγραφή των ενεργειακών επιπέδων και των κβαντικών καταστάσεων των πολυηλεκτρονιακών ατόμων επιτυγχάνεται με την εισαγωγή νέων κβαντικών αριθμών, που εκφράζουν την ολική τροχιακή στροφορμή στο άτομο (L), την ολική στροφορμή spin (S) και την ολική στροφορμή (J).

L : Ολική τροχιακή στροφορμή $\vec{\mathrm{L}} = \sum \vec{\ell}_i \qquad \mathrm{L}, \mathrm{M_L}$

S : Ολικό spin (2S+1 : πολλαπλότητα spin) $\vec{\mathrm{S}} = \sum \vec{s}_i \qquad \mathrm{S}, \mathrm{M_S}$

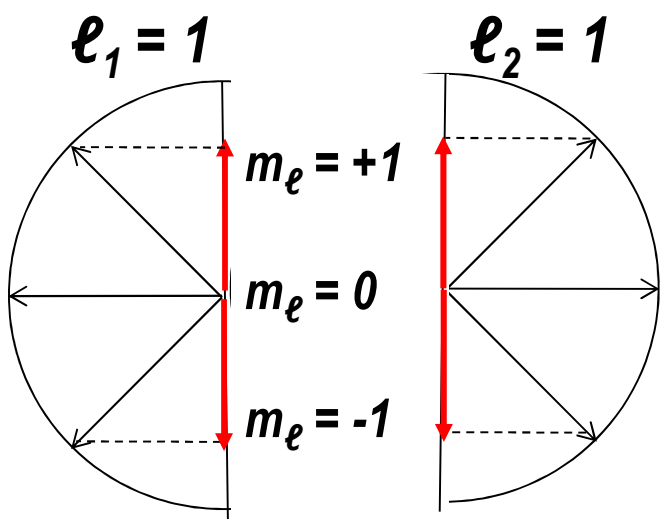
J : Ολική στροφορμή του ατόμου $\vec{\mathrm{J}} = \vec{\mathrm{L}} + \vec{\mathrm{S}} \qquad \mathrm{J}, \mathrm{M_J}$

Ηλεκτρονιακή Δομή ↔ L, S, J

L : Ολική τροχιακή στροφορμή $\vec{L} = \sum \vec{\ell}_i \qquad L, M_L$

Πώς πραγματοποιείται η σύνθεση της στροφορμής των ηλεκτρονίων?

$(\ell)_i \rightarrow (m_\ell)_i \rightarrow \sum \overrightarrow{m_{\ell i}} \rightarrow M_L \leftrightarrow L$



Προσθέτουμε τις προβολές της στροφορμής και καταγράφουμε το άθροισμα (συνισταμένη), M_L σε πίνακα

$(m_\ell)_1, (m_\ell)_2$	+1	0	-1	
+1	+2	+1	0	L = 2
0	+1	0	-1	L = 1
-1	0	-1	-2	L = 0

$\vec{L}$ **: Ολική τροχιακή στροφορμή** $\qquad |\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$

Κβαντικός αριθμός ολικής τροχιακής στροφορμής

L : L_{max} ($|\ell_1+\ell_2|$) ….. L_{min} ($|\ell_1-\ell_2|$) με βήμα μονάδα

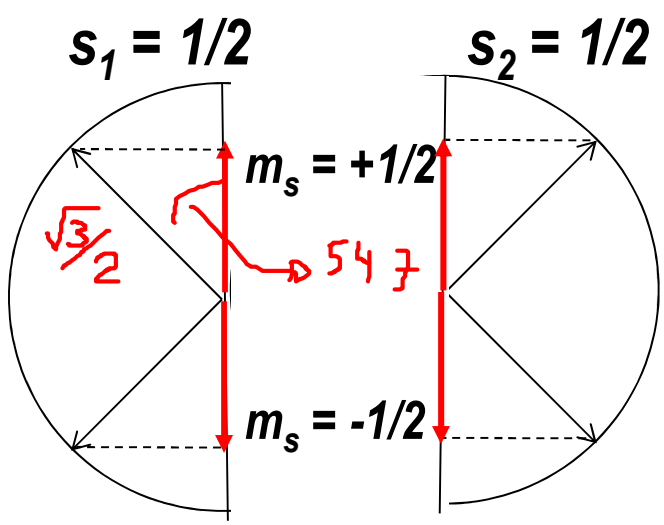
* *Σειρά Clebsch-Gordan : $L = \ell_1+\ell_2, \ell_1+\ell_2-1, \ldots, |\ell_1-\ell_2|$*

Ηλεκτρονιακή Δομή ↔ L, S, J

S : Ολική στροφορμή spin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i \qquad S, M_S$

Πώς πραγματοποιείται η σύνθεση της στροφορμής spin των ηλεκτρονίων?

$(s)_i \rightarrow (m_s)_i \rightarrow \sum \overrightarrow{m_s}_i \rightarrow M_S \leftrightarrow S$



Προσθέτουμε τις προβολές της στροφορμής spin και καταγράφουμε το άθροισμα (συνισταμένη), M_S σε πίνακα

$(m_s)_1, (m_s)_2$	+1/2	-1/2
+1/2	+1	0
-1/2	0	-1

S = 1

S = 0

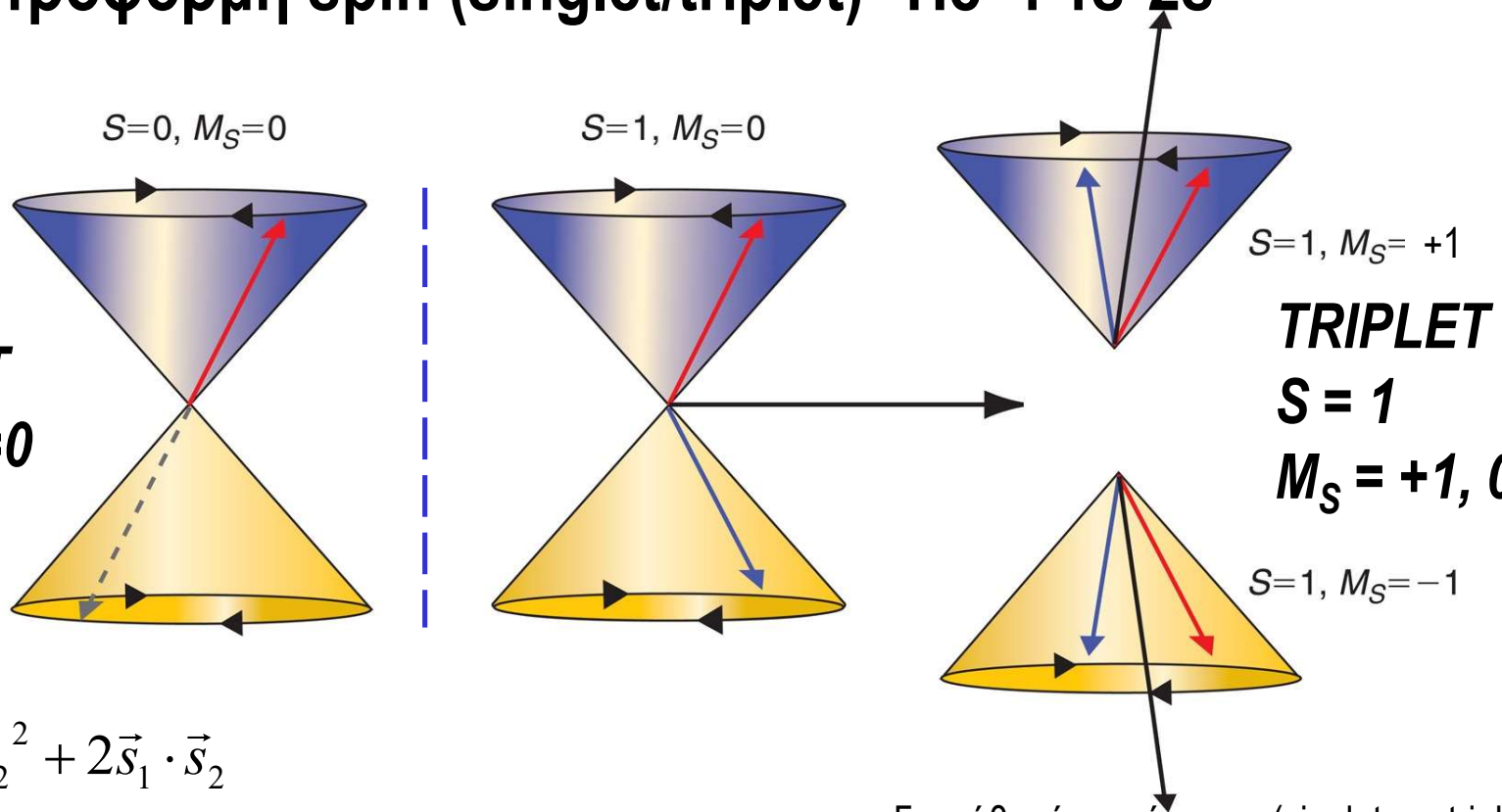
$\vec{S}$ **: Ολική στροφορμή spin** $\qquad |\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$

Κβαντικός αριθμός ολικής στροφορμής spin

S : S_{max} ($|s_1+s_2|$) ….. S_{min} ($|s_1-s_2|$) με βήμα μονάδα*

Ηλεκτρονιακή Δομή ↔ L, S, J

Ολική στροφορμή spin (singlet/triplet) He* : $1s^1 2s^1$



SINGLET
S=0, M_S=0

TRIPLET
S = 1
M_S = +1, 0, -1

$$\vec{S}^2 = \vec{s}_1^{\,2} + \vec{s}_2^{\,2} + 2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$$

$$\cos\theta = \frac{\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2}{|\vec{s}_1| \cdot |\vec{s}_2|} = \frac{S(S+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)}{2\sqrt{s_1(s_1+1)} \cdot \sqrt{s_2(s_2+1)}}$$

Για κάθε μία περίπτωση (singlet και triplet) να προσδιορίσετε τη γωνία που σχηματίζουν τα διανύσμτα s_1 και s_2 με τον άξονα κβάντωσης z. Ομοίως και για το διάνυσμα S του συνολικού σπίν. Ποια γωνία σχηματίζει το διάνυσμα S με τον άξονα z?

Ηλεκτρονιακή Δομή ↔ L, S, J

J : Ολική στροφορμή του ατόμου $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ J, M_J

Πώς πραγματοποιείται η σύνθεση της στροφορμής τροχιακής κίνησης και spin?

$(\ell)_i \rightarrow (m_\ell)_i$ $\rightarrow$ $\sum \overrightarrow{m_{\ell i}} + \overrightarrow{m_{si}} \rightarrow M_J \leftrightarrow L$

$(s)_i \rightarrow (m_s)_i$

Προσθέτουμε τις προβολές της τροχιακής στροφορμής και της στροφορμής spin και καταγράφουμε το άθροισμα (συνισταμένη), M_J σε πίνακα

$(m_s)_1, (m_\ell)_1$	+1	0	-1
+1/2	+3/2	+1/2	-1/2
-1/2	+1/2	-1/2	-3/2

J = 3/2

J = 1/2

$\vec{J}$ **: Ολική στροφορμή** $|\vec{J}| = \hbar\sqrt{j(j+1)}$

Κβαντικός αριθμός ολικής στροφορμής

j : j_{max} (|ℓ + s|) ….. j_{min} (|ℓ - s|) με βήμα μονάδα

Σύζευξη (αλληλεπίδραση) τροχιακής στροφορμής - spin

Από την αλληλεπίδραση **ℓ-s** (ή **L-S**) προκύπτει η ολική στροφορμή **j** (ή **J**) και οι αντίστοιχοι κβαντικοί αριθμοί.

Έστω ΕΝΑ ηλεκτρόνιο σε άτομο (π.χ. H* $2p^1$ ή Na* [Ne]$3p^1$)

Τροχιακή κίνηση e ⟶ Μαγνητικό πεδίο **~ ℓ**

Ισοδύναμα, στο σύστημα αναφοράς του e θεωρούμε ότι ο ατομικός πυρήνας (φορτίο +Ze) περιφέρεται γύρω από το e.

Η κίνηση του φορτίου παράγει μαγνητικό πεδίο **B ~ ℓ (~ Ze)**

Λόγω του spin του, το e διαθέτει μαγνητική διπολική ροπή μ_s **~ s**

Ενέργεια αλληλεπίδρασης (μαγνήτη σε μαγνητικό πεδίο) $E \sim B \cdot \mu_s \sim \ell \cdot s$

Ο όρος **ℓ·s** εκφράζεται ως συνάρτηση των διανυσμάτων $\vec{\ell}$, $\vec{s}$ και της συνισταμένης τους $\vec{j}$.

$$\vec{j}^{\,2} = \vec{\ell}^{\,2} + \vec{s}^{\,2} + 2\vec{\ell}\cdot\vec{s}$$

$$\vec{\ell}\cdot\vec{s} = \frac{1}{2}\left(\vec{j}^{\,2} - \vec{\ell}^{\,2} - \vec{s}^{\,2}\right)$$

Σύζευξη (αλληλεπίδραση) τροχιακής στροφορμής - spin

Ενέργεια αλληλεπίδρασης **E ~ B·μ$_s$ ~ ℓ·s**

$$\vec{j}^{\,2} = \vec{\ell}^{\,2} + \vec{s}^{\,2} + 2\vec{\ell}\cdot\vec{s}$$

$$\vec{\ell}\cdot\vec{s} = \frac{1}{2}\left(\vec{j}^{\,2} - \vec{\ell}^{\,2} - \vec{s}^{\,2}\right)$$

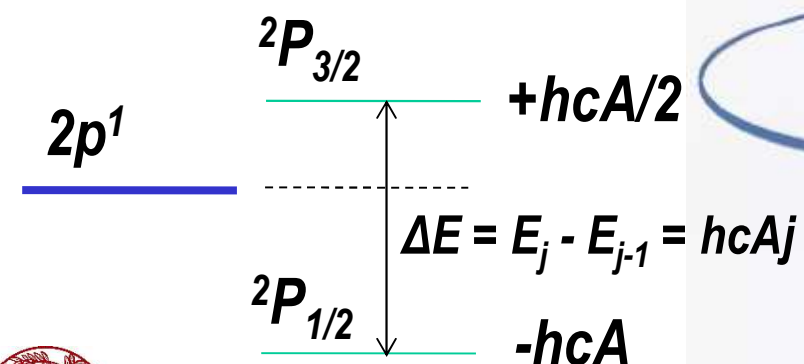
$$E_{\ell sj} = \frac{1}{2}hcA[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]$$

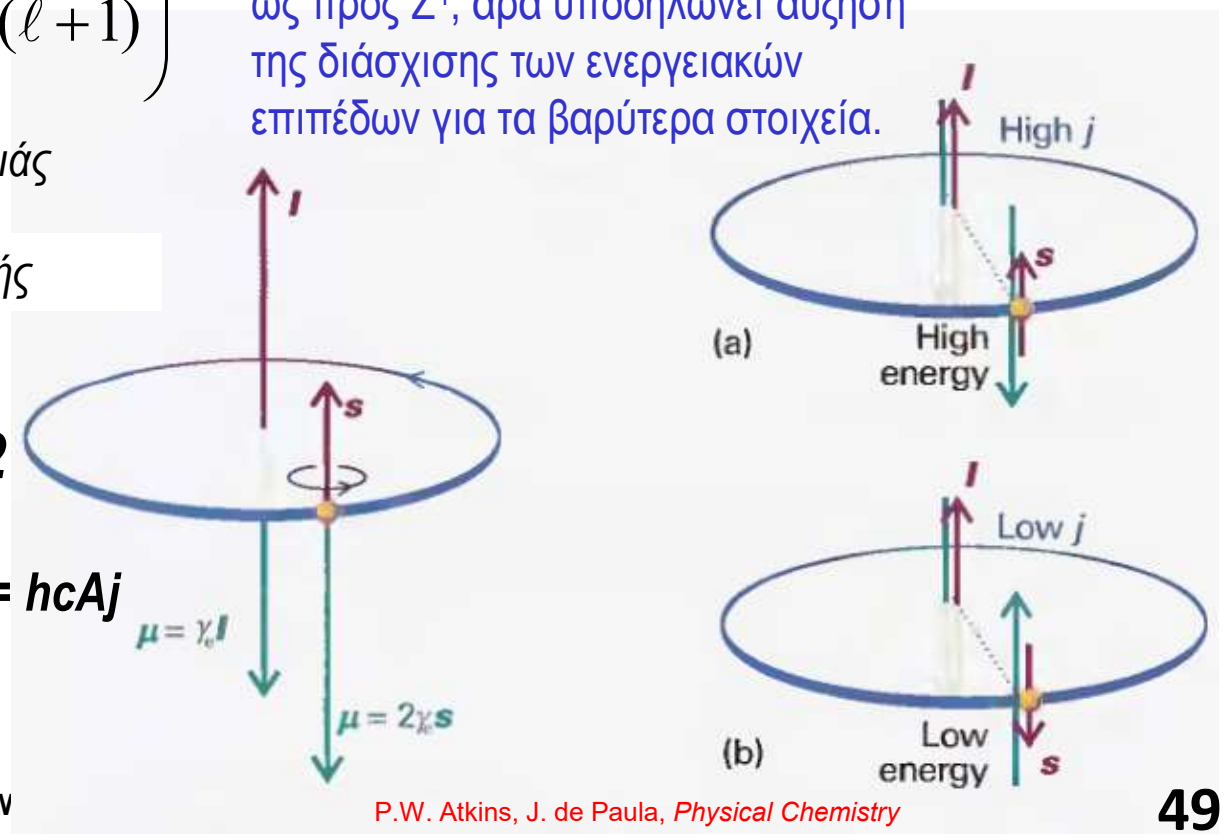
$$A = Z^4 a^2 R\left(2n^3\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)\right)^{-1}$$

Η σταθερά A παρουσιάζει εξάρτηση ως προς Z^4, άρα υποδηλώνει αύξηση της διάσχισης των ενεργειακών επιπέδων για τα βαρύτερα στοιχεία.

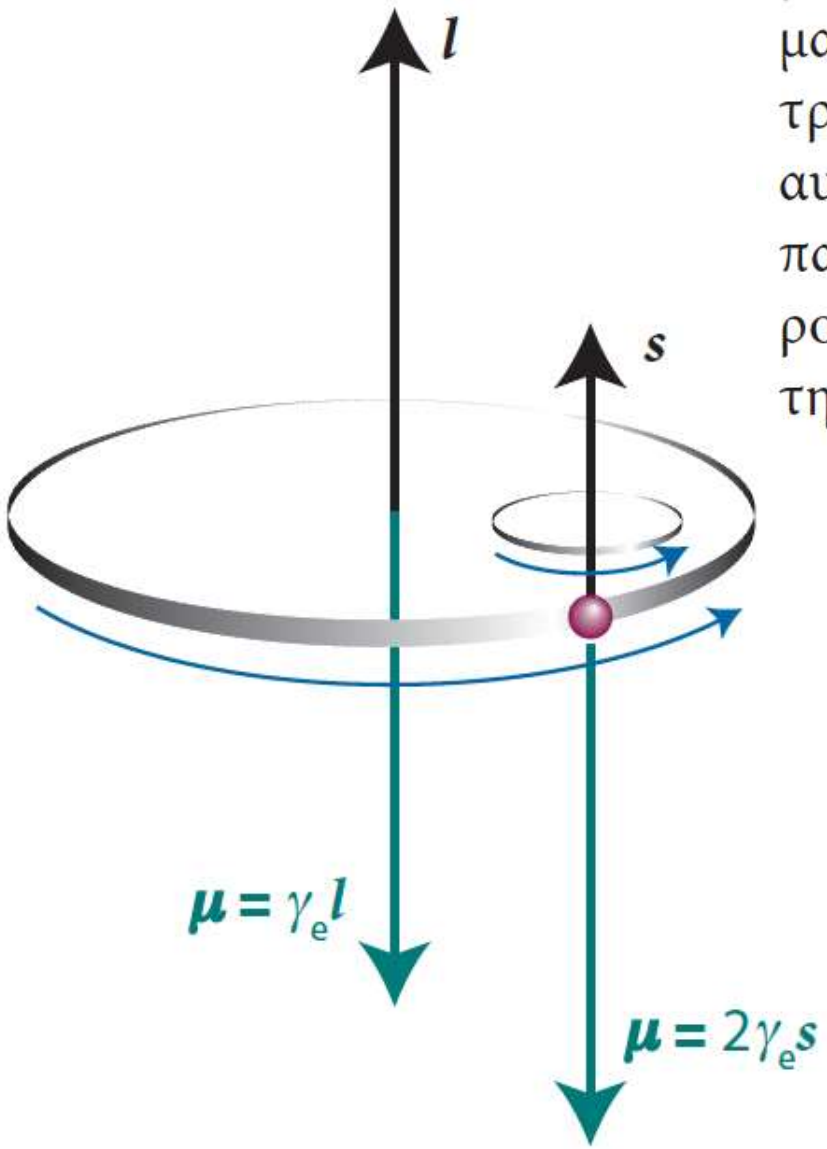
A : σταθερά σύζευξης spin-τροχιάς

α = 1/137, σταθερά λεπτής υφής

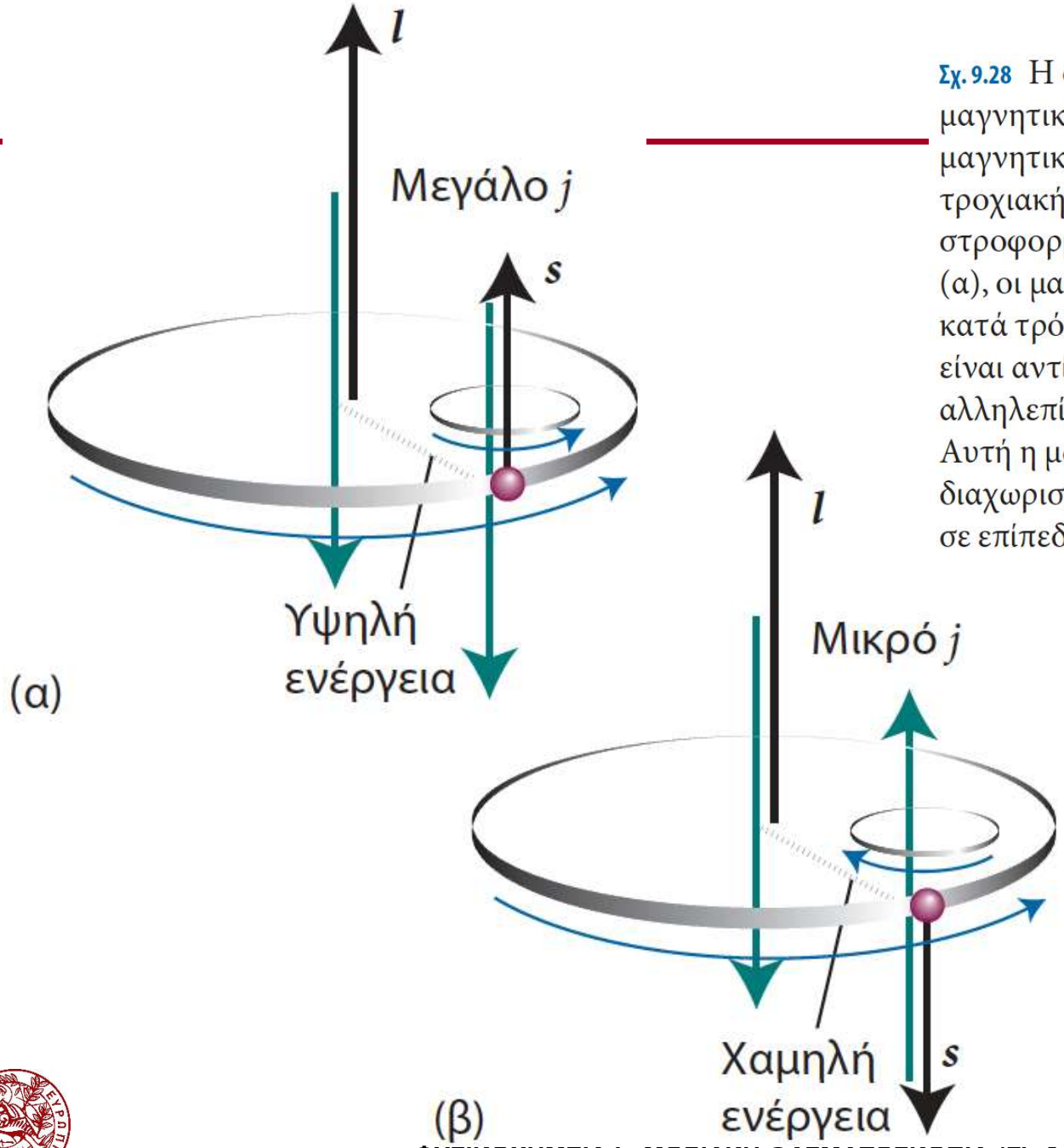




P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*



Σχ. 9.27 Η στροφορμή δημιουργεί μια μαγνητική ροπή (***μ***). Για ένα ηλεκτρόνιο, η μαγνητική ροπή είναι αντιπαράλληλη της τροχιακής στροφορμής, αλλά ανάλογη με αυτήν. Για τη στροφορμή σπιν, υπάρχει ένας παράγοντας 2, που αυξάνει τη μαγνητική ροπή στο διπλάσιο της αναμενόμενης τιμής της (βλέπε Ενότητα 9.10).



Σχ. 9.28 Η σύζευξη σπιν-τροχιάς είναι μια μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μαγνητικών ροπών του σπιν και της τροχιακής στροφορμής. Όταν οι στροφορμές είναι παράλληλες, όπως στο (α), οι μαγνητικές ροπές ευθυγραμμίζονται κατά τρόπο ενεργειακά δυσμενή· όταν είναι αντίθετης φοράς, όπως στο (β) η αλληλεπίδραση είναι ευνοϊκή ενεργειακά. Αυτή η μαγνητική σύζευξη είναι η αιτία του διαχωρισμού μιας ηλεκτρονιακής διάταξης σε επίπεδα.

Ηλεκτρονιακή δομή ↔ L, S, J - Φασματοσκοπικοί όροι

Σύζευξη τροχιακής στροφορμής - spin / Russell – Saunders (L-S)

$$^{2S+1}L_J$$

Γενικός συμβολισμός φασματοσκοπικών όρων

L : Ολική τροχιακή στροφορμή

S : Ολικό spin (2S+1 : πολλαπλότητα spin)

J : Ολική στροφορμή συστήματος

Ακριβέστερη περιγραφή των ενεργειακών επιπέδων των πολυηλεκτρονιακών ατόμων επιτυγχάνεται βάσει των κβαντικών αριθμών, L, S και J.

L :	0	1	2	3	4	5	6
ΦΟ:	S	P	D	F	G	H	I

Ενδεικτικά παραδείγματα Φ.Ο.:

Na : $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$, $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$

C : $^1S_0$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, $^1D_2$

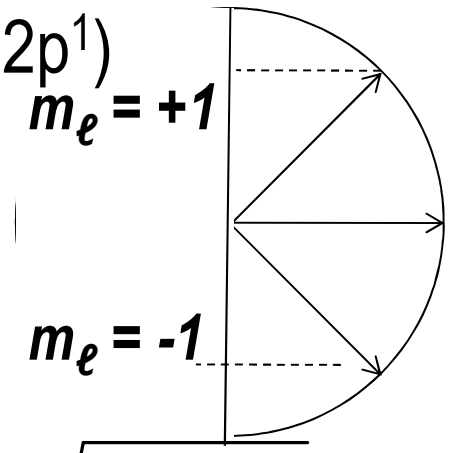
Nd^{3+}: $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{4/2}$, $^2H_{9/2}$, $^2H_{11/2}$

Άτομα/ιόντα με ΕΝΑ ηλεκτρόνιο στην εξωτ. στιβάδα

H, αλκάλια (Li, Na, …), B, Al, Ga, In, μονο-ηλεκτρονιακά ιόντα (He^+, Mg^+, Si^{3+}, F^{6+}, …), !αλογόνα!

Σύζευξη (αλληλεπίδραση) τροχιακής στροφορμής και spin

Έστω η διεγερμένη διάταξη του H* : $2p^1$ (ή Li*: $1s^2 2p^1$)



$\ell = 1$ $(m_\ell = 0, \pm 1)$ $\quad |\vec{\ell}| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)} = \hbar\sqrt{2}$

$s = 1/2$ $(m_s = \pm 1/2)$ $\quad |\vec{s}| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2}$

$\vec{j}$ **: Ολική στροφορμή του ηλεκτρονίου** $\quad |\vec{j}| = \hbar\sqrt{j(j+1)}$

Κβαντικός αριθμός ολικής στροφορμής

j : j_{max} ($|\ell + s|$) ….. j_{min} ($|\ell - s|$) με βήμα μονάδα

Σε συστήματα ενός ηλεκτρονίου προφανώς έχουμε μόνο δύο τιμές j

$j = \ell + ½$ και $j = \ell - ½$

Φασμ. όροι ($^{2S+1}L_J$)

$\ell = 1$, $s = 1/2$

$j = 1/2, 3/2$

$^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$

Άτομα/ιόντα με ΕΝΑ ηλεκτρόνιο στην εξωτ. στιβάδα

Άρα ισχύει για τη διεγερμένη διάταξη του H* : $2p^1$ (ή Li*: $1s^2 2p^1$)

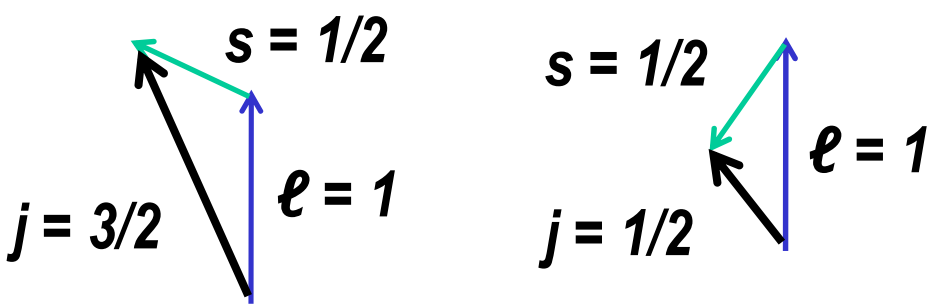
$\ell = 1 \quad (m_\ell = 0, \pm 1)$	$j = 3/2 \quad (m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2)$
$s = 1/2 \quad (m_s = \pm 1/2)$	$j = 1/2 \quad (m_j = 1/2, -1/2)$

$$|\vec{j}| = \hbar \frac{\sqrt{15}}{2}$$

$$|\vec{j}| = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Πλήθος : $(2\ell+1)(2s+1)$ Πλήθος : $(2j_1+1)+(2j_2+1)$

Διανυσματική εικόνα της σύνθεσης στροφορμής τροχιάς και spin



$$\vec{j}^2 = \vec{\ell}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{\ell}\cdot\vec{s}$$

$$\cos\theta = \frac{\vec{\ell}\cdot\vec{s}}{|\vec{\ell}|\cdot|\vec{s}|} = \frac{\vec{j}^2 - \vec{\ell}^2 - \vec{s}^2}{2|\vec{\ell}|\cdot|\vec{s}|}$$

$$= \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\sqrt{\ell(\ell+1)}\cdot\sqrt{s(s+1)}}$$

Να υπολογίσετε τη γωνία μεταξύ των διανυσμάτων ℓ και s στις δύο περιπτώσεις j=3/2, 1/2

Άτομα/ιόντα με ΕΝΑ ηλεκτρόνιο στην εξωτ. στιβάδα

Φασματοσκοπικοί όροι (ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο)

$$^{2S+1}L_J$$

L : Ολική τροχιακή στροφορμή

S : Ολικό spin (2S+1 : πολλαπλότητα spin)

J : Ολική στροφορμή συστήματος

Θεώρημα Unsold : Οι πλήρεις στιβάδες χαρακτηρίζονται από L = 0 και S = 0

	Ηλεκτρον. διάταξη	Φασμ. όροι	
Θεμελιώδης	ns^1	$^2S_{1/2}$ *(L=0, S=1/2, J=1/2)*	
Διεγερμένες	$n's^1$	$^2S_{1/2}$	$n' > n$
	$n'p^1$	$^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$	$n' \geq n$
	$n'd^1$	$^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$	$n' \geq n$
	$n'f^1$	$^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$	$n' \geq n$

Άτομα/ιόντα με ΕΝΑ ηλεκτρόνιο στην εξωτ. στιβάδα

Διαγράμματα Grotrian για Na και Mg^+

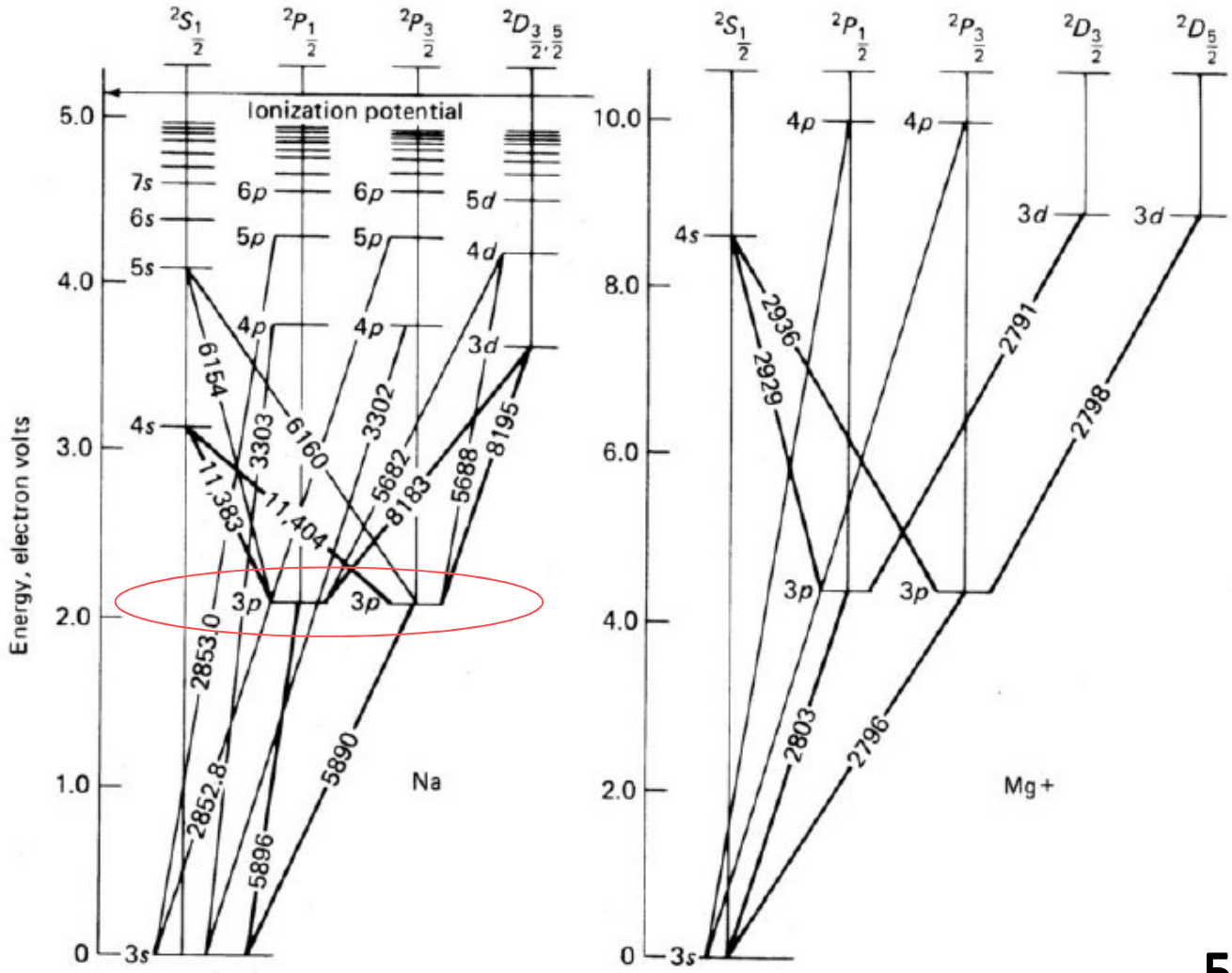
Φασματικές σειρές

p : principal

s : sharp

d : diffuse

f : fundamental



Άτομα/ιόντα με ΕΝΑ ηλεκτρόνιο στην εξωτ. στιβάδα

Κανόνες επιλογής

Δn : ακέραιος

$\Delta \ell = \pm 1$

ΔL = 0, ±1

ΔJ = 0, ±1 (εκτός 0⟶0)

ΔS = 0

Λεπτή υφή (fine structure) της κίτρινης γραμμής εκπομπής στο φάσμα του Na

Πειραματικός προσδιορισμός σταθεράς A (s-o)

Να αναζητήσετε σε βάσεις δεδομένων ατομικής φασματοσκοπίας τις τιμές λ, όπου παρατηρούνται οι διπλές γραμμές κατά την αποδιέγερση των χαμηλότερων p ηλεκτρονίων για τα Li, Na, K, Rb, Cs και Mg^+, Ca^+, Sr^+, Ba^+.

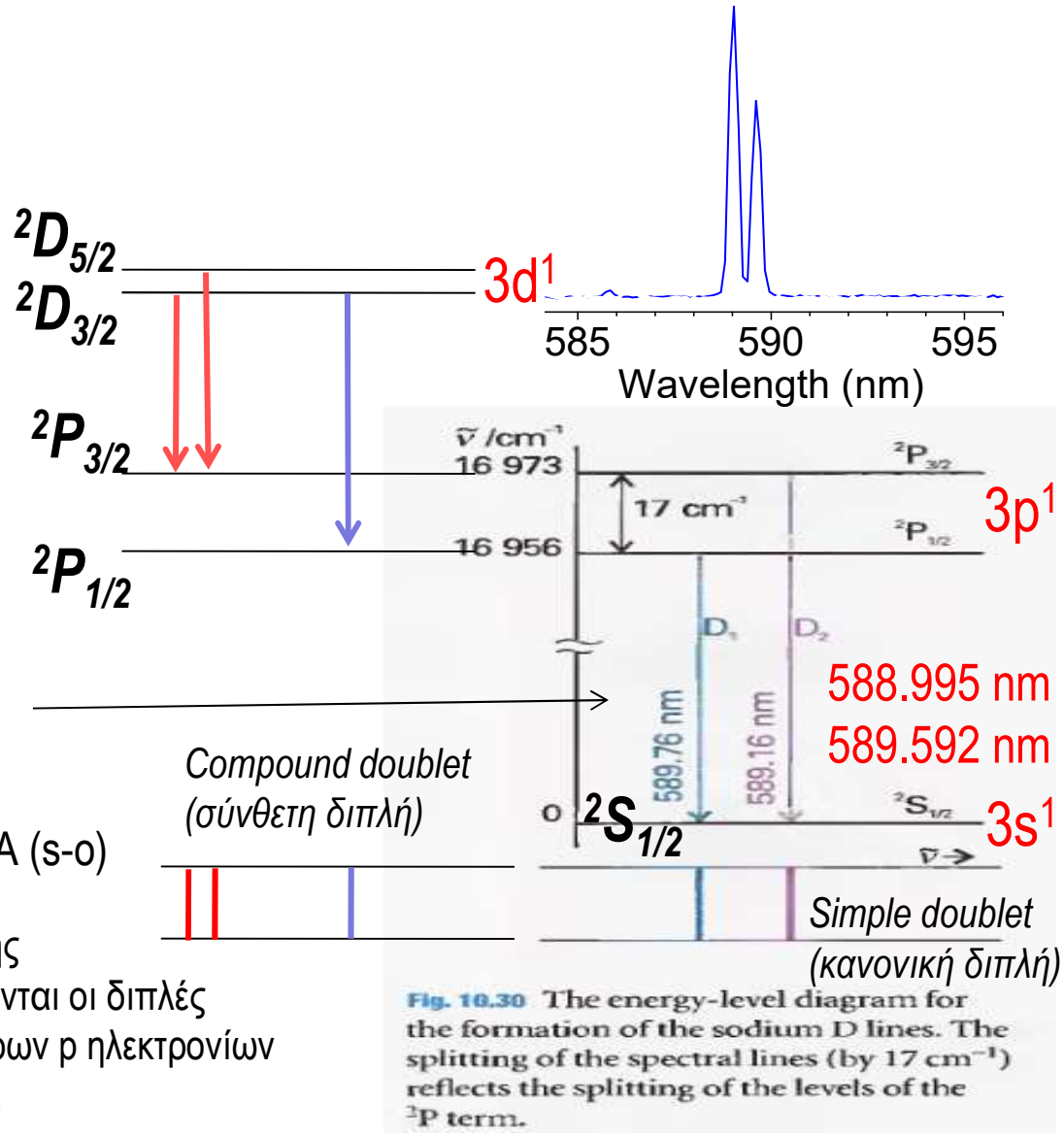


Fig. 10.30 The energy-level diagram for the formation of the sodium D lines. The splitting of the spectral lines (by 17 cm^{-1}) reflects the splitting of the levels of the ^{2}P term.

P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*

Άτομα/ιόντα με ≥ ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα

2e : He, αλκαλικές γαίες, ιόντα πολυ-ηλεκτρονικών ατόμων (>2 e)

>2e : πολυ-ηλεκτρονικά άτομα / ιόντα

Σύζευξη τροχιακής στροφορμής και spin

1. Ηλεκτρόνια σε διαφορετικές υποστιβάδες

Π.χ. He* : $1s^1 2s^1$ ή $1s^1 3p^1$, C* : $[He]2s^2 2p^1 3s^1$, Ca* : $[Ar]4s^1 4p^1$

Li* : $1s^1 2s^1 2p^1$ (E = 435520 cm^{-1} >10xEI)

2. Ισοδύναμα ηλεκτρόνια (στην ίδια υποστιβάδα)

Π.χ. C : $1s^2 2s^2 2p^2$, N : $1s^2 2s^2 2p^3$

V : $[Ar]4s^2 3d^3$

ΠΡΟΣΟΧΗ : PAULI

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

1α. Ολική στροφορμή spin (singlet/triplet) He* : $1s^1 2s^1$

$1s^1$	$2s^1$	
$\ell = 0$	$\ell = 0$	$L : 0 \quad (L_{max} = L_{min} = 0)$
$s = 1/2$	$s = 1/2$	$S : 1, 0 \quad (S_{max} = 1/2+1/2 \,,\, S_{min} = 1/2-1/2)$

$\vec{S}$ **: Ολική στροφορμή spin** $\quad |\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$

Κβαντικός αριθμός ολικής στροφορμής spin

S : S_{max} ($|s_1+s_2|$) ….. S_{min} ($|s_1-s_2|$) με βήμα μονάδα

Φασματοσκοπικοί όροι (^{2S+1}L)

S = 0 (↑↓) 2S+1 = 1 SINGLET $^1S_0$

S = 1 (↑↑) 2S+1 = 3 TRIPLET $^3S_1$

$E_T < E_S$ Συσχέτιση spin + Coulomb (e-e)

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

1α. Ολική στροφορμή spin (singlet/triplet) He* : $1s^1 2s^1$

Αρχή του Pauli

Κυματοσυναρτήσεις οι οποίες περιγράφουν πολυ-ηλεκτρονιακό σύστημα (εν γένει συστήματα φερμιονίων – σωματίων ημιακέραιου spin) είναι απαραίτητα αντι-συμμετρικές στην εναλλαγή ηλεκτρονίων.

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

He : $\Psi_{He} = \Psi_e \cdot \Psi_s$ *με* $\Psi_e = \psi_e(1)\cdot\psi_e(2)$ *και* $\Psi_s = \psi_s(1)\cdot\psi_s(2)$

<u>*Κυματοσυναρτήσεις spin*</u>

$\Psi_s(1,2) =$ $\alpha(1)\alpha(2)$ — $S=1,\ M_S=+1$

$\beta(1)\beta(2)$ — $S=1,\ M_S=-1$

$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$ — $S=1,\ M_S=0$

TRIPLET συμμετρική

$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$ — $S=0,\ M_S=0$

SINGLET Αντι-συμμετρική

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

1α. Ολική στροφορμή spin (singlet/triplet) $He^* : 1s^1 2s^1$

Θεμελιώδης κατάσταση

$$\Psi_{He}(1s^2) = 2^{-1/2}\, 1s(1)1s(2)\,[\alpha(1)\,\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

Διεγερμένες καταστάσεις

$$\text{Singlet}: \Psi_{He}(1s^1 2s^1) = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2)+1s(2)2s(1)]\cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

$$\text{Triplet}^*: \Psi_{He}(1s^1 2s^1) = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2)-1s(2)2s(1)]\cdot \begin{matrix}\alpha(1)\alpha(2)\\ 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]\\ \beta(1)\beta(2)\end{matrix}$$

- *Η κυματοσυνάρτηση triplet τείνει να μηδενιστεί όταν τα 2 ηλεκτρόνια πλησιάζουν μεταξύ τους.*
  Η συσχέτιση spin (spin correlation) οδηγεί σε διαφορετική χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων σε καταστάσεις singlet και triplet (διαφοροποιούνται οι κυματοσυναρτήσεις). Κατά συνέπεια οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις διαφοροποιούνται με αποτέλεσμα οι καταστάσεις triplet να έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τις αντίστοιχες singlet.

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

1β. Σύζευξη Russel-Saunders (L-S) He* : $1s^1 2p^1$

$1s^1$	$2p^1$	***Σύζευξη Russel-Saunders (L-S)****
$\ell = 0$	$\ell = 1$	$L : 1 \quad (L_{max} = L_{min})$
$s = 1/2$	$s = 1/2$	$S : 1, 0 \quad (S_{max} = 1/2+1/2 \,,\, S_{min} = 1/2-1/2)$

* *Ασθενής σύζευξη spin-τροχιάς – Προσθέτουμε χωριστά ℓ και s.*

$\vec{L}$ **: Ολική τροχιακή στροφορμή** $\quad |\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$

Κβαντικός αριθμός ολικής τροχιακής στροφορμής

$L : L_{max}\,(|\ell_1+\ell_2|) \;\ldots\ldots\; L_{min}\,(|\ell_1-\ell_2|)$ με βήμα μονάδα*

$\vec{S}$ **: Ολική στροφορμή spin** $\quad |\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$

Κβαντικός αριθμός ολικής στροφορμής spin

$S : S_{max}\,(|s_1+s_2|) \;\ldots\ldots\; S_{min}\,(|s_1-s_2|)$ με βήμα μονάδα*

* *Σειρά Clebsch-Gordan :* $L = \ell_1+\ell_2 \,,\, \ell_1+\ell_2-1 \,,\, \ldots \,,\, |\ell_1-\ell_2|$

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

1β. Σύζευξη Russel-Saunders (L-S) He* : $1s^1 2p^1$

$1s^1$	$2p^1$	*Σύζευξη Russel-Saunders (L-S)**
$\ell = 0$	$\ell = 1$	$L : 1 \quad (L_{max} = L_{min})$
$s = 1/2$	$s = 1/2$	$S : 1, 0 \quad (S_{max} = 1/2+1/2=1 \,,\, S_{min} = 1/2-1/2=0)$

Σύζευξη spin (S) – τροχιάς (L)

$L = 1$	$S = 1$	$J : 2, 1, 0^* \quad (J_{max} = 1+1 = 2 \,,\, J_{min} = 1-1 = 0)$
$L = 1$	$S = 0$	$J : 1 \quad (J_{max} = J_{min} = 1)$

* *Σειρά Clebsch-Gordan : $J = L+S \,,\, \ldots \,,\, |L-S|$*

<u>Φασματοσκοπικοί όροι</u> ($^{2S+1}L_J$)

$^3P_{2,1,0}$ $\qquad$ $^1P_1$

Αριθμός κβαντικών καταστάσεων: $N = \left(\prod_i 2\ell_i + 1\right)\left(\prod_i 2s_i + 1\right) = \sum_J (2J+1)$

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

Φασματοσκοπικοί όροι (ηλεκτρόνια σε διαφορετικές υποστιβάδες)

$$^{2S+1}L_J$$

L : Ολική τροχιακή στροφορμή

S : Ολικό spin (2S+1 : πολλαπλότητα spin)

J : Ολική στροφορμή συστήματος

Θεώρημα Unsold : Οι πλήρεις στιβάδες χαρακτηρίζονται από L = 0 και S = 0

	Ηλεκτρον. Διάταξη	Φασμ. όροι	
Θεμελιώδης	ns^2	$^1S_0$ *(ισχύει για όλες οι κλειστές στιβάδες)*	
Διεγερμένες	$ns^1n's^1$	^1S , ^3S	$n' > n$
	$ns^1n'p^1$	^1P , ^3P	$n' \geq n$
	$ns^1n'd^1$	^1D , ^3D	$n' \geq n$
	$n'p^1n''p^1$	^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D	$n' \neq n'' \geq n$

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

Φασματοσκοπικοί όροι (ηλεκτρόνια σε διαφορετικές υποστιβάδες)

Ηλεκτρον. Διάταξη	Φασμ. όροι	
$n'p^1n''p^1$	$^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$	$n' \neq n'' \geq n$

np^1	$n'p^1$	Σύζευξη Russel-Saunders (L-S)*
$\ell = 1$	$\ell = 1$	$L : 2, 1, 0$ $(L_{max} = 2,\ L_{min} = 0)$
$s = 1/2$	$s = 1/2$	$S : 1, 0$ $(S_{max} = 1/2+1/2,\ S_{min} = 1/2-1/2)$

* *Ασθενής σύζευξη spin-τροχιάς – Προσθέτουμε χωριστά ℓ και s.*

$L = 2$	$S = 0$	$J : 2$	$^1D_2$
$L = 2$	$S = 1$	$J : 3, 2, 1$	$^3D_{3, 2, 1}$ $(J_{max} = 2+1 = 3,\ J_{min} = 2-1 = 1)$
$L = 1$	$S = 0$	$J : 1$	$^1P_1$ $(J_{max} = J_{min} = 1)$
$L = 1$	$S = 1$	$J : 2, 1, 0$	$^3P_{2, 1, 0}$

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

Κανόνες επιλογής (ηλεκτρόνια σε διαφορετικές υποστιβάδες)

Δn : ακέραιος

$\Delta \ell = \pm 1$

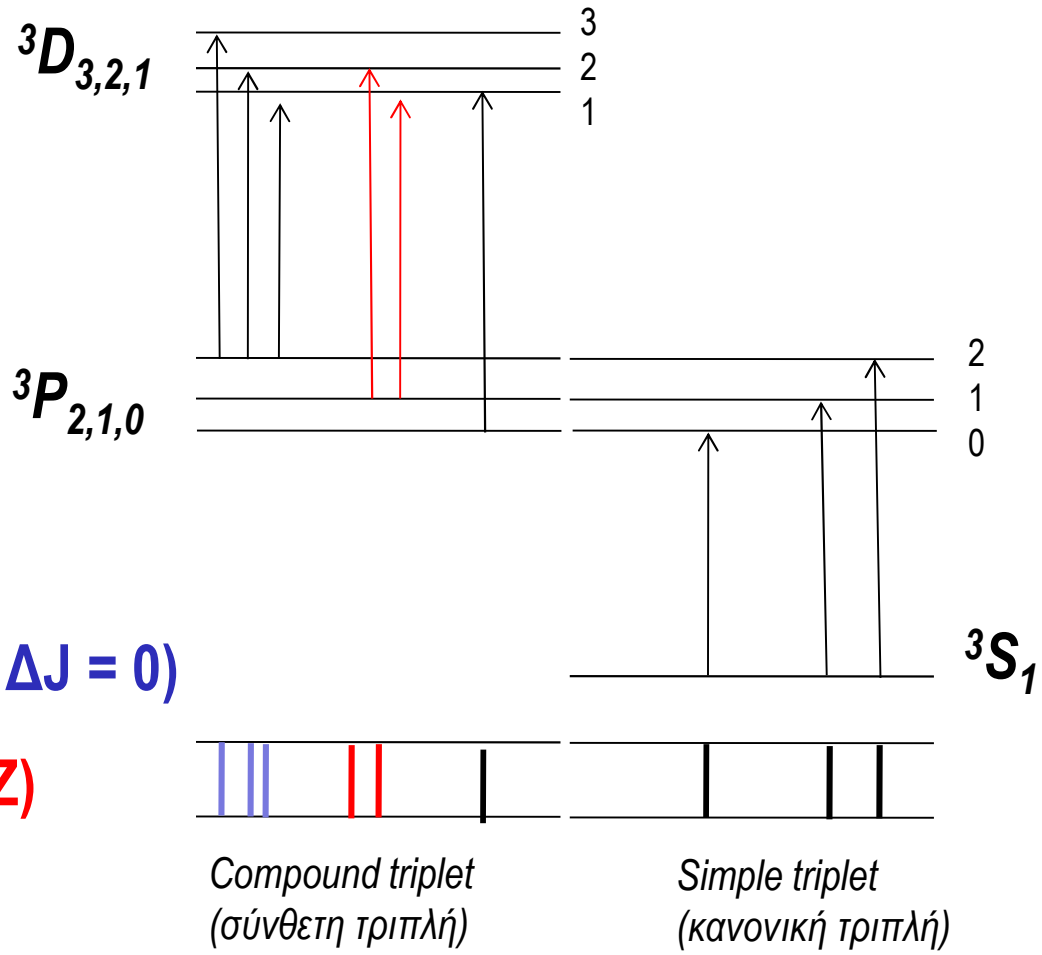
$\Delta L = 0, \pm 1$

$\Sigma \ell_i$ **άρτιο → περιττό, περιττό → άρτιο**

ΔJ = 0, ±1 (εκτός 0→0)

ΔM_J = 0, ±1 (εκτός 0→0 όταν ΔJ = 0)

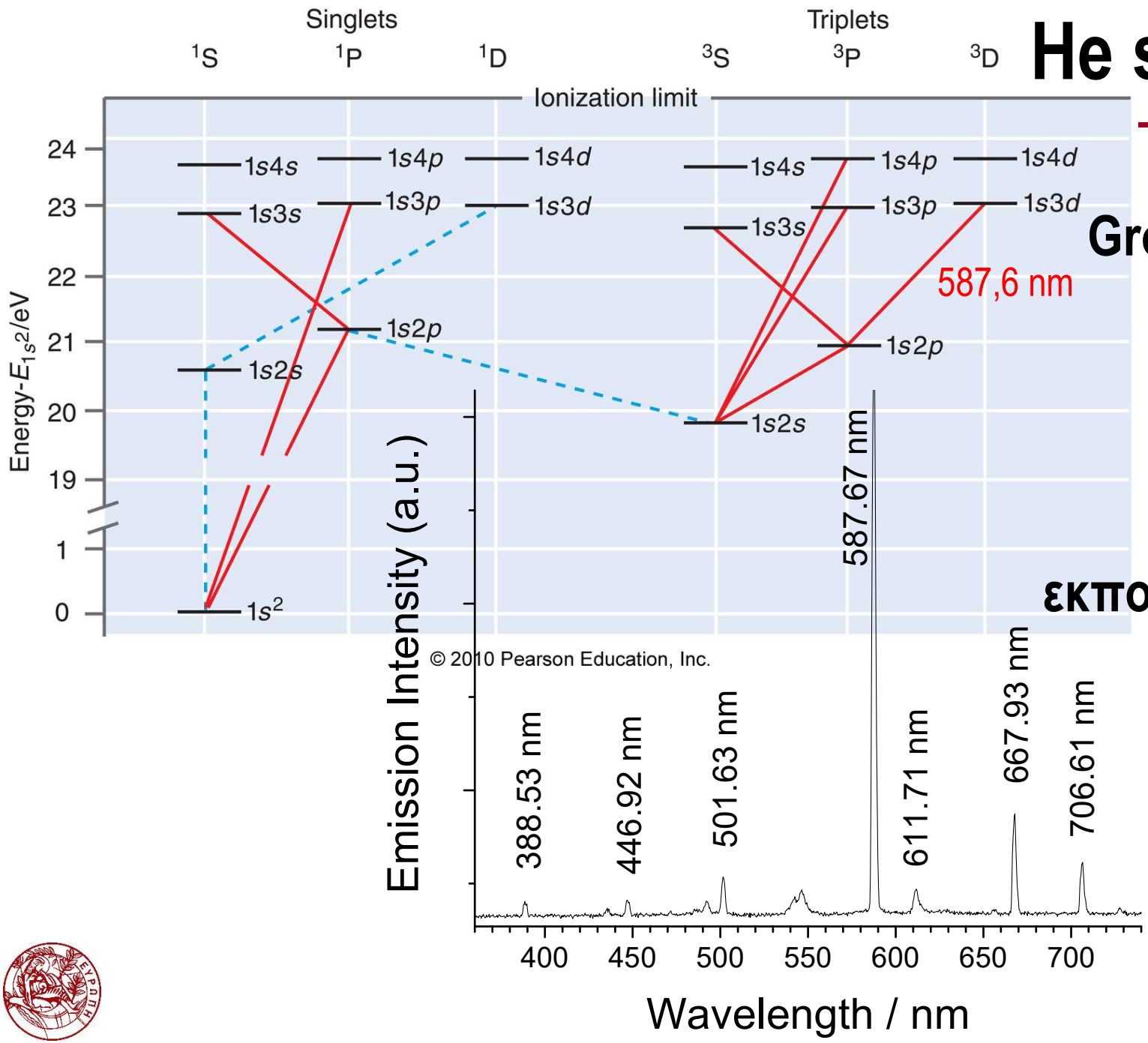
ΔS = 0 **(μικρές τιμές Z)**



He spectrum

Διάγραμμα Grotrian του He

Φάσμα εκπομπής του He



He spectrum

NIST ASD Output: Lines - Windows Internet Explorer

http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl

Wavelengths | Transition Probabilities

He I: 6 Lines of Data Found

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

Wavelength range: 580 - 590 nm

Wavelength in: vacuum below 200 nm, air between 200 and 2000 nm, vacuum above 2000 nm

Highest relative intensity: 500

Primary data source: **G.W.F. Drake and W.C. Martin, Can. J. Phys. 76, 679-698 (1998)**

Observed Wavelength Air (nm)	Ritz Wavelength Air (nm)	Rel. Int. (?)	A_{ki} (s^{-1})	Acc.	E_i (cm^{-1})		E_k (cm^{-1})	Configurations	Terms	J_i - J_k	g_i - g_k	Type	TP Ref.	Line Ref.
	587.55987		1.96e+06	A'	169 086.7647	-	186 101.5908	1s2p - 1s3d	$^3P^\circ$ - ^3D	2 - 1	5 - 3		2	
	587.56141		1.76e+07	A'	169 086.7647	-	186 101.5466	1s2p - 1s3d	$^3P^\circ$ - ^3D	2 - 2	5 - 5		2	
	587.56150		7.06e+07	A'	169 086.7647	-	186 101.5440	1s2p - 1s3d	$^3P^\circ$ - ^3D	2 - 3	5 - 7		2	
587.562	587.56251	500	2.94e+07	A'	169 086.8412	-	186 101.5908	1s2p - 1s3d	$^3P^\circ$ - ^3D	1 - 1	3 - 3		2	183
	587.56405		5.29e+07	A'	169 086.8412	-	186 101.5466	1s2p - 1s3d	$^3P^\circ$ - ^3D	1 - 2	3 - 5		2	
587.597	587.59663	100	3.92e+07	A'	169 087.8291	-	186 101.5908	1s2p - 1s3d	$^3P^\circ$ - ^3D	0 - 1	1 - 3		2	183

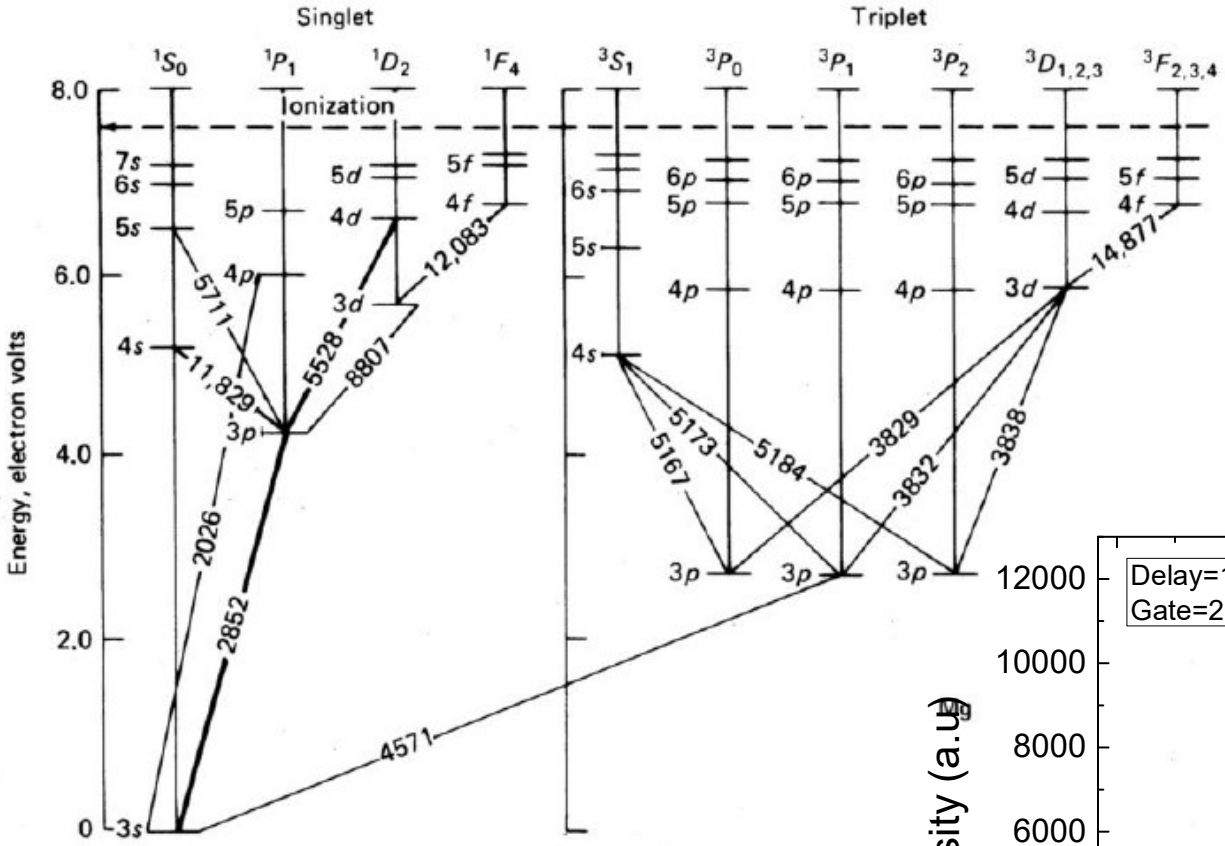
Query time: 0.2 sec

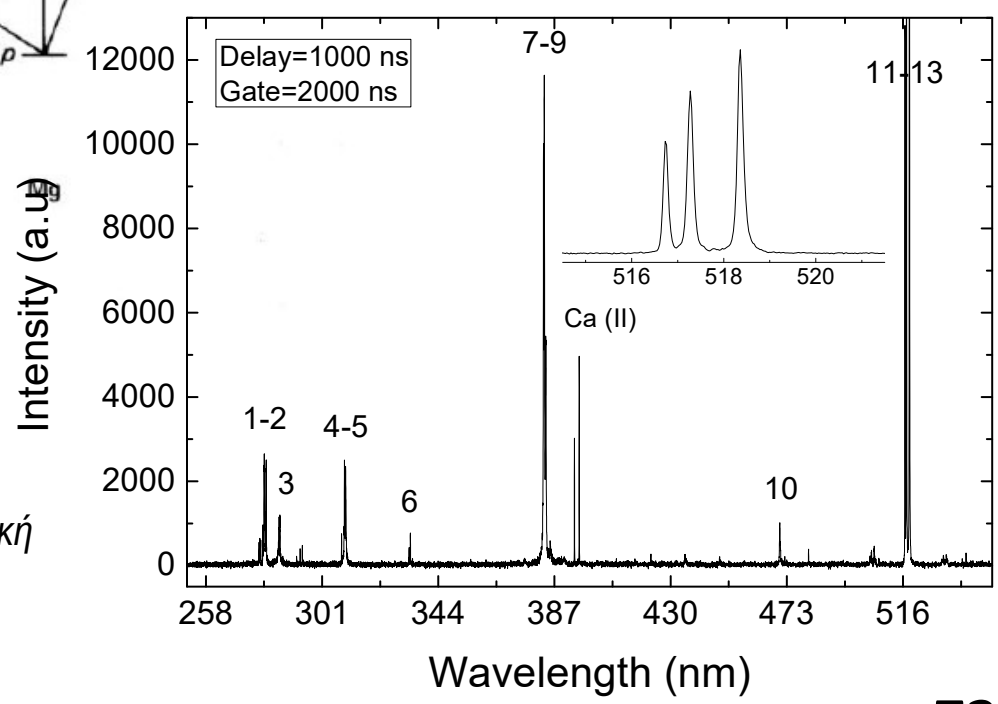
ASD | Data: Lines Levels | Information: List of Spectra, Ground States & Ionization Energies, Bibliography, Help

NIST National Institute of Standards and Technology Physics Laboratory

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα

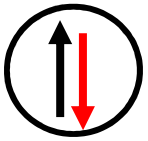
Διάγραμμα Grotrian του Mg





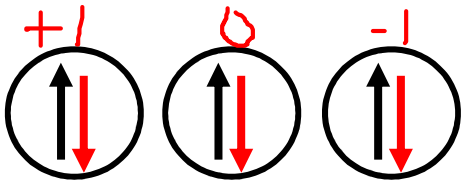
Αρκετές από τις κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα εκπομπής σημειώνονται στο σχετικό διάγραμμα Grotrian του Mg.
Πλήρης ανάλυση υπάρχει στην πρότυπη εργαστηριακή αναφορά στην ιστοσελίδα του Εργ. ΦΧ-Ι.

Προσδιορισμός Φ.Ο. θεμελιώδους κατάστασης (κανόνας Hund)



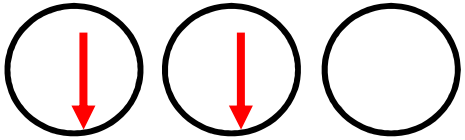
He $1s^2$ $M_L = 0 \rightarrow L = 0$

$M_S = 0 \rightarrow S = 0$ $^1S_0$



Ne $1s^22s^22p^6$ $M_L = +1+1+0+0+(-1)+(-1) = 0 \rightarrow L = 0$

$M_S = ... = 0 \rightarrow S = 0$ $^1S_0$

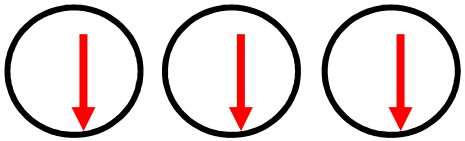


C $1s^22s^22p^2$ $M_S = -1/2-1/2 = -1 \rightarrow S = 1$

$M_L = +1+0 = +1 \rightarrow L = 1$ $J = 0, 1, 2$

$M_J = -1+1 = 0$

$^3P_0$

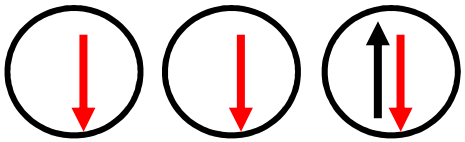


N $1s^22s^22p^3$ $M_S = -1/2-1/2-1/2 = -3/2 \rightarrow S = 3/2$

$M_L = +1+0-1 = 0 \rightarrow L = 0$ $J = 3/2$

$M_J = -3/2$

$^4S_{3/2}$



O $1s^22s^22p^4$ $M_S = -1/2-1/2-1/2+1/2 = -1 \rightarrow S = 1$

$M_L = +1+0-1-1 = -1 \rightarrow L = 1$ $J = 0, 1, 2$

$M_J = -2$

$^3P_2$

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(στην ίδια υποστιβάδα)

2. Ισοδύναμα ηλεκτρονια C : $1s^2 2s^2 2p^2$

$2p^2$

$\ell = 1$ $\ell = 1$

$s = 1/2$ $s = 1/2$

*Σύζευξη Russel-Saunders (L-S)**

$L : 2, 1, 0$ ($L_{max} = 1+1 = 2$ $L_{min} = 1-1 = 0$)

$S : 1, 0$ ($S_{max} = 1/2+1/2$, $S_{min} = 1/2-1/2$)

Φασματοσκοπικοί όροι ($^{2S+1}L_J$)

$L = 2$	$S = 1$	$J : 3, 2, 1$	$^3D_{3,2,1}$	(15)
$L = 2$	$S = 0$	$J : 2$	$^1D_2$	(5)
$L = 1$	$S = 1$	$J : 2, 1, 0$	$^3P_{2,1,0}$	(9)
$L = 1$	$S = 0$	$J : 1$	$^1P_1$	(3)
$L = 0$	$S = 1$	$J : 1$	$^3S_1$	(3)
$L = 0$	$S = 0$	$J : 0$	$^1S_0$	(1)
				(36)

ΠΡΟΣΟΧΗ : PAULI

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(στην ίδια υποστιβάδα)

2. Ισοδύναμα ηλεκτρονια C : $1s^2 2s^2 2p^2$

p τροχιακά : m_ℓ

	1	0	-1	$m_{\ell 1}$	m_{s1}	$m_{\ell 2}$	m_{s2}	M_L	M_S
1	ud			1	0,5	1	-0,5	2	0
2	u	u		1	0,5	0	0,5	1	1
3	u	d		1	0,5	0	-0,5	1	0
4	u		u	1	0,5	-1	0,5	0	1
5	u		d	1	0,5	-1	-0,5	0	0
6	d	u		1	-0,5	0	0,5	1	0
7	d	d		1	-0,5	0	-0,5	1	-1
8	d		u	1	-0,5	-1	0,5	0	0
9	d		d	1	-0,5	-1	-0,5	0	-1
10		ud		0	0,5	0	-0,5	0	0
11		u	u	0	0,5	-1	0,5	-1	1
12		u	d	0	0,5	-1	-0,5	-1	0
13		d	d	0	-0,5	-1	-0,5	-1	-1
14		d	u	0	-0,5	-1	0,5	-1	0
15			ud	-1	0,5	-1	-0,5	-2	0

Αριθμός επιτρεπτών κβαντικών καταστάσεων (συνδυασμών) για την τοποθέτηση k ηλεκτρονίων σε G θέσεις

$$N = \frac{G!}{k!\,(G-k)!} = \frac{6!}{2!\,(6-2)!} = 15$$

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(στην ίδια υποστιβάδα)

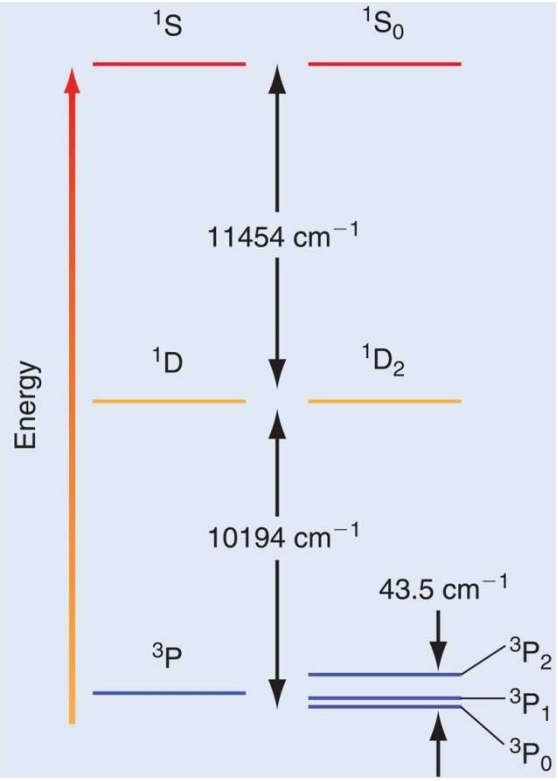
2. Ισοδύναμα ηλεκτρονια

C : $1s^2 2s^2 2p^2$

M_L	M_S
2	0
1	1
1	0
0	1
0	0
1	0
1	-1
0	0
0	-1
0	0
-1	1
-1	0
-1	-1
-1	0
-2	0

M_L	M_S	
2	0	^1D
1	0	
0	0	
-1	0	
-2	0	
1	1	
0	1	
-1	1	
1	0	^3P
0	0	
-1	0	
1	-1	
0	-1	
-1	-1	
0	0	^1S

$^3D_{3,2,1}$ (15)
$^1D_2$ (5)
$^3P_{2,1,0}$ (9)
$^1P_1$ (3)
$^3S_1$ (3)
$^1S_0$ (1)



© 2010 Pearson Education, Inc.

Ενέργεια επιπέδων : $^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1D_2 < {}^1S_0$ (Κανόνες Hund)

Άτομα/ιόντα με (≥)ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(στην ίδια υποστιβάδα)

2. Ισοδύναμα ηλεκτρονια

Ηλεκτρον. Διάταξη	Φασμ. Όροι
p^2	^1S ^3P ^1D
p^3	^4S ^2P ^2D
d^2	^1S ^3P ^1D ^3F ^1G
d^3	^2P ^4P ^2D (2) ^2F ^4F ^2G ^2H
d^4	^1S (2) ^3P (2) ^1D (2) ^3D ^5D ^1F ^3F (2) ^1G (2) ^3G ^3H ^1I
d^5	^2S ^6S ^2P ^4P ^2D (3) ^4D ^2F (2) ^4F ^2G (2) ^4G ^2H ^2I

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

3. Σύζευξη jj $np^1(n+1)p^1$

Ισχυρή σύζευξη spin-τροχιάς

1. *Προσθέτουμε ℓ και s για κάθε e χωριστά : ℓ + s = j*
2. *Προσθέτουμε τα j : J = Σj.*

np^1	$(n+1)p^1$	
$\ell = 1$	$\ell = 1$	$j_1 = j_2$: 3/2, 1/2
$s = 1/2$	$s = 1/2$	

Σύζευξη $j_1 - j_2$

$j_1 = 3/2$	$j_2 = 3/2$	J : 3, 2, 1, 0	($J_{max} = 3$ $J_{min} = 0$)
$j_1 = 3/2$	$j_2 = 1/2$	J : 2, 1	($J_{max} = 2$ $J_{min} = 1$)
$j_1 = 1/2$	$j_2 = 3/2$	J : 2, 1	($J_{max} = 2$ $J_{min} = 1$)
$j_1 = 1/2$	$j_2 = 1/2$	J : 1, 0	($J_{max} = 1$ $J_{min} = 0$)

Άτομα/ιόντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα
(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

3. Σύζευξη jj - Σύζευξη L-S : αντιστοίχηση φασμ. όρων

Σύζευξη $j_1 - j_2$

$j_1 = 3/2$	$j_2 = 3/2$	$J : 3, 2, 1, 0$	$7+5+3+1 = 16$
$j_1 = 3/2$	$j_2 = 1/2$	$J : 2, 1$	$5 + 3 = 8$
$j_1 = 1/2$	$j_2 = 3/2$	$J : 2, 1$	$5+3 = 8$
$j_1 = 1/2$	$j_2 = 1/2$	$J : 1, 0$	$3+1 = 4$
			36

Σύζευξη L – S

$L = 2$	$S = 1$	$J : 3, 2, 1$	$^3D_{3,2,1}$	(15)
$L = 2$	$S = 0$	$J : 2$	$^1D_2$	(5)
$L = 1$	$S = 1$	$J : 2, 1, 0$	$^3P_{2,1,0}$	(9)
$L = 1$	$S = 0$	$J : 1$	$^1P_1$	(3)
$L = 0$	$S = 1$	$J : 1$	$^3S_1$	(3)
$L = 0$	$S = 0$	$J : 0$	$^1S_0$	(1)
				(36)

Άτομα/ιόντα με > ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα

Κανόνες επιλογής (πολυ-ηλεκτρονικά άτομα/ιόντα)

Δn : ακέραιος

$\Delta\ell = \pm 1$

$\Delta L = 0, \pm 1$

$\Sigma\ell_i$ **άρτιο → περιττό, περιττό → άρτιο**

ΔJ = 0, ±1 (εκτός 0→0)

ΔS = 0 **(μικρές τιμές Z)**

Κανόνας Laporte
Μεταβάσεις ηλεκτρικού διπόλου είναι επιτρεπτές εφόσον συνοδεύονται από μεταβολή ομοτιμίας.
Ομοτιμία : $(-1)^{\Sigma\ell_i}$
Κατά συνέπεια μεταβάσεις εντός της ίδιας διάταξης ηλεκτρονίων ΔΕΝ είναι επιτρεπτές
(Γιά μετάβαση ενός e ο κανόνας Laporte είναι ισοδύναμος με $\Delta\ell = \pm 1$)

Σύζευξη Russel-Saunders ($L = \Sigma\ell$, $S = \Sigma s$ *και* $J = L + S$)

Σύζευξη *jj* ($j = \ell + s$ *και* $J = \Sigma j$)

Άτομα/ιόντα με > ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα

Κανόνες του Hund

Για όρους/επίπεδα που προκύπτουν από την ίδια ηλεκτρονιακή διάταξη:

1. Ο φασματοσκοπικός όρος με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι αυτός με την υψηλότερη πολλαπλότητα spin
2. Μεταξύ όρων με την ίδια πολλαπλότητα spin, χαμηλότερα ενεργειακά ευρίσκεται αυτός με την υψηλότερη τιμή L
3. Η ενέργεια των επιπέδων έχει ως εξής
   - σε ημι-πλήρεις και πλέον υποστιβάδες το επίπεδο με την υψηλότερη τιμή J έχει τη χαμηλότερη ενέργεια
   - σε υποστιβάδες οι οποίες είναι λιγότερο από ημι-πλήρεις το επίπεδο με την χαμηλότερη τιμή J έχει τη χαμηλότερη ενέργεια

C : $1s^2 2s^2 2p^2$: $^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1D_2 < {}^1S_0$

O : $1s^2 2s^2 2p^4$: $^3P_2 < {}^3P_1 < {}^3P_0 < {}^1D_2 < {}^1S_0$

Στο όριο ισχυρού jj C : $^3P_0 < {}^1S_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1D_2$

Ηλεκτρ. διάταξη → Φασμ. Όροι → Ενεργ. Επίπεδα → Ενεργ. καταστάσεις

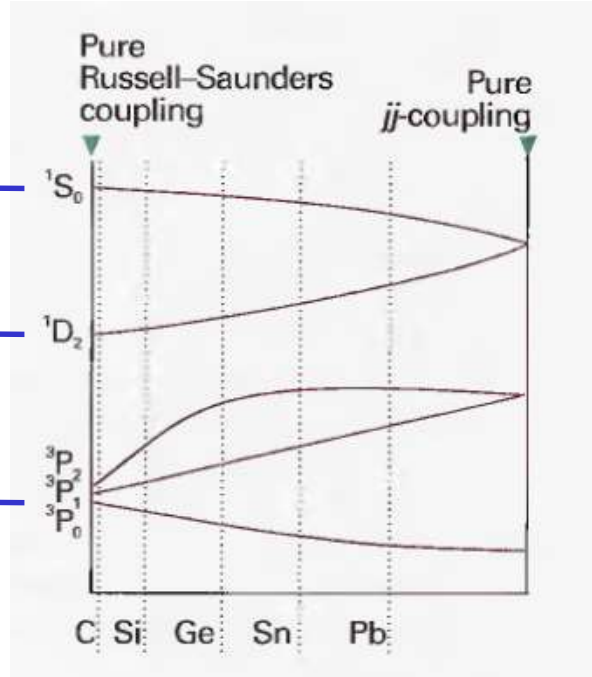
- Αλληλεπ. e-e ≠ 0 Αλληλεπ. Spin-τροχιάς Εξωτ. Μαγν. Πεδίο
- Συσχέτιση spin Z > 40

Αλληλεπ. e-e = 0

Ηλεκτρ. διάταξη

π.χ. C : $1s^2 2s^2 2p^2$

n, ℓ



Φασμ. Όροι (terms)

π.χ. C : ^3P ^1D ^1S

L, S

Επίπεδα (levels)

π.χ. C : $^3P_{0,1,2}$

J

Καταστάσεις (states)

π.χ. C : $^3P_2$

M_J : +2, +1, 0, -1, -2

J, M_J

Παράρτημα : Προσδιορισμός μικροκαταστάσεων για ηλεκτρονιακή διάταξη s^1p^1

Διάταξη sp

	s		p			
	m_1	ms_1	m_2	ms_2	M_L	M_S
1	0	0,5	-1	0,5	-1	1
2	0	0,5	0	0,5	0	1
3	0	0,5	1	0,5	1	1
4	0	0,5	-1	-0,5	-1	0
5	0	0,5	0	-0,5	0	0
6	0	0,5	1	-0,5	1	0
7	0	-0,5	-1	-0,5	-1	-1
8	0	-0,5	0	-0,5	0	-1
9	0	-0,5	1	-0,5	1	-1
10	0	-0,5	-1	0,5	-1	0
11	0	-0,5	0	0,5	0	0
12	0	-0,5	1	0,5	1	0

- *Γράφουμε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς των ζευγών* $(m_\ell, m_s)_i$
- *Υπολογίζουμε τα αθροίσματα* M_L, M_S
- *Προσδιορίζουμε τον αριθμό των ισοδύναμων ζευγών* (M_L, M_S) *και σχηματίζουμε πίνακα*

$M_L \backslash M_s$	1	0	–1
1	1	2	1
0	1	2	1
–1	1	2	1

Περιγραφή της μεθόδου
HB_Κεφ. 4C

Παράρτημα : Προσδιορισμός μικροκαταστάσεων για ηλεκτρονιακή διάταξηδιάταξη s^1p^1

Διάταξη sp

$M_L \backslash M_s$	1	0	–1
1	1	2	1
0	1	2	1
–1	1	2	1

- *Από τις μέγιστες τιμές των M_L, M_S σχηματίζουμε το μέγιστο φασματοσκοπικό όρο :* ^3P
- *Αφαιρούμε τις μικροκαταστάσεις που αντιστοιχούν στο όρο* ^3P *από τον πίνακα. ((2L+1)(2S+1) = 9)*

$M_L \backslash M_s$	1	0	–1
1	0	1	0
0	0	1	0
–1	0	1	0

- *Επαναλαμβάνουμε στο νέο πίνακα*
- *Μέγιστος φασματοσκοπικός όρος :* ^1P
- *Αφαιρούμε τις μικροκαταστάσεις που αντιστοιχούν στο όρο* ^1P *από τον πίνακα. ((2L+1)(2S+1) = 3)*

Οι τιμές του J υπολογίζονται από την σχέση : $J = L+S,\ L+S-1,\ L+S-2,\ldots,\ |L-S|$

Δηλ. έχουμε : $^3P_{2,1,0}$ *και* $^1P_1$

Παράρτημα : Προσδιορισμός μικροκαταστάσεων για ηλεκτρονιακή διάταξη p^2

Διάταξη p^2 (π.χ. C)

Πίνακας μικρο-καταστάσεων

	1	0	-1	m1	ms1	m2	ms2	ML	MS
1	ud			1	0,5	1	-0,5	2	0
2	u	u		1	0,5	0	0,5	1	1
3	u	d		1	0,5	0	-0,5	1	0
4	u		u	1	0,5	-1	0,5	0	1
5	u		d	1	0,5	-1	-0,5	0	0
6	d	u		1	-0,5	0	0,5	1	0
7	d	d		1	-0,5	0	-0,5	1	-1
8	d		u	1	-0,5	-1	0,5	0	0
9	d		d	1	-0,5	-1	-0,5	0	-1
10		ud		0	0,5	0	-0,5	0	0
11		u	u	0	0,5	-1	0,5	-1	1
12		u	d	0	0,5	-1	-0,5	-1	0
13		d	d	0	-0,5	-1	-0,5	-1	-1
14		d	u	0	-0,5	-1	0,5	-1	0
15			ud	-1	0,5	-1	-0,5	-2	0

ML\MS	1	0	-1
2	0	1	0
1	1	2	1
0	1	3	1
-1	1	2	1
-2	0	1	0

- *Μέγ. φασμ. όρος :* ^1D
- *Αφαιρούμε 5 μικροκαταστάσεις*

ML\MS	1	0	-1
2	0	0	0
1	1	1	1
0	1	2	1
-1	1	1	1
-2	0	0	0

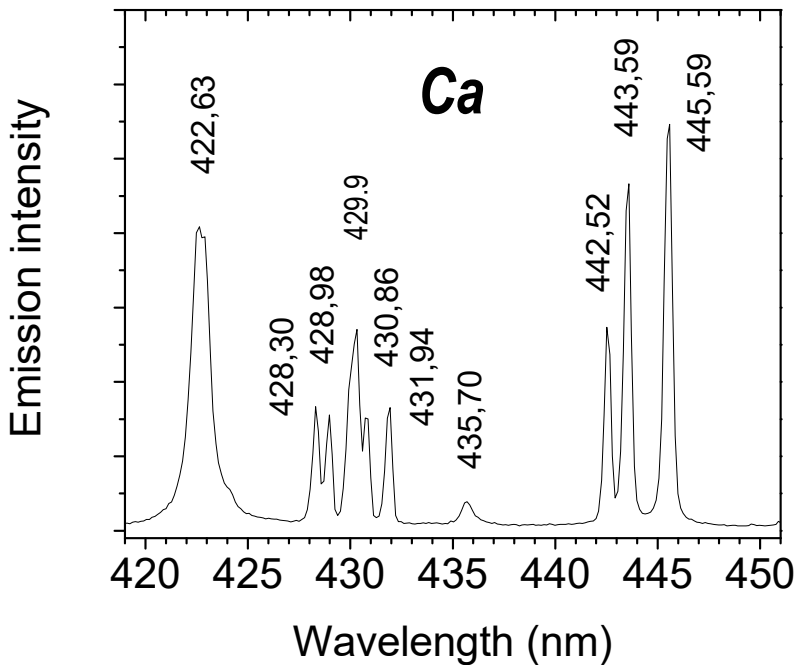
- *Μέγ. φασμ. όρος :* ^3P
- *Αφαιρούμε 9 μικροκαταστάσεις*

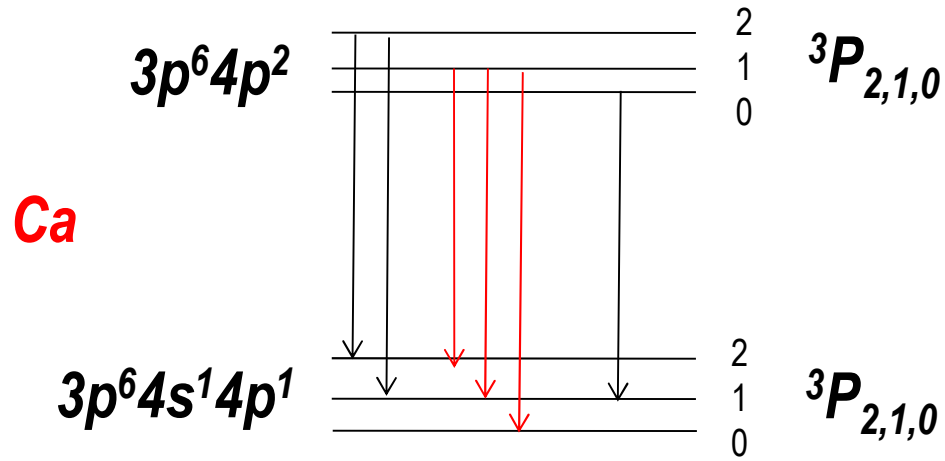
ML\MS	1	0	-1
2	0	0	0
1	0	0	0
0	0	1	0
-1	0	0	0
-2	0	0	0

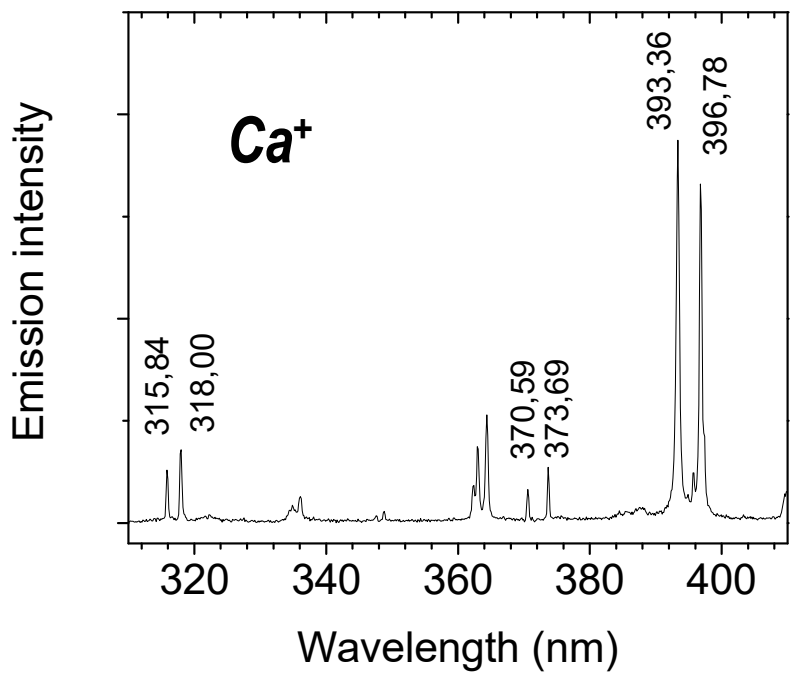
- *Φασμ. όρος :* ^1S
- *1 μικροκατάσταση*

Φασματοσκοπικοί όροι : $^3P_{2,1,0}$, $^1D_2$, $^1S_0$

Ca spectrum







Ca^+

$3p^6 4d^1$	$^2D_{5/2,\,3/2}$	(~57000 cm^{-1})
$3p^6 5s^1$	$^2S_{1/2}$	(~52000 cm^{-1})
$3p^6 4p^1$	$^2P_{3/2,\,1/2}$	(~25000 cm^{-1})
$3p^6 4s^1$	$^2S_{1/2}$	θεμελιώδης

Πλήρης ανάλυση των δύο φασμάτων υπάρχει στην πρότυπη εργαστηριακή αναφορά στην ιστοσελίδα του Εργ. ΦΧ-Ι.

Ca spectrum

Observed Wavelength Air (nm)	Ritz Wavelength Air (nm)	Rel. Int. (?)	A_{ki} (s^{-1})	Acc.	E_i (cm^{-1})		E_k (cm^{-1})	Configurations	Terms	J_i - J_k	g_i - g_k
422.673	422.6728	50	2.18e+08	B+	0	-	23 652.304	$3p^64s^2$ - $3p^64s4p$	^1S - $^1P°$	0 - 1	1 - 3
424.046		15									
428.301	428.3011	24	4.34e+07	C+	15 210.063	-	38 551.558	$3p^64s4p$ - $3p^64p^2$	$^3P°$ - ^3P	1 - 2	3 - 5
428.936	428.9367	22	6.0e+07	C+	15 157.901	-	38 464.808	$3p^64s4p$ - $3p^64p^2$	$^3P°$ - ^3P	0 - 1	1 - 3
429.899	429.8988	22	4.66e+07	C+	15 210.063	-	38 464.808	$3p^64s4p$ - $3p^64p^2$	$^3P°$ - ^3P	1 - 1	3 - 3
430.253	430.2528	25	1.36e+08	C+	15 315.943	-	38 551.558	$3p^64s4p$ - $3p^64p^2$	$^3P°$ - ^3P	2 - 2	5 - 5
430.774	430.7744	23	1.99e+08	C+	15 210.063	-	38 417.543	$3p^64s4p$ - $3p^64p^2$	$^3P°$ - ^3P	1 - 0	3 - 1
431.865	431.8652	22	7.4e+07	C+	15 315.943	-	38 464.808	$3p^64s4p$ - $3p^64p^2$	$^3P°$ - ^3P	2 - 1	5 - 3
435.508	435.5079	20	1.9e+07	D	21 849.634	-	44 804.878	$3p^63d4s$ - $3p^64s5f$	^1D - $^1F°$	2 - 3	5 - 7
442.544	442.5437	25	4.98e+07	C	15 157.901	-	37 748.197	$3p^64s4p$ - $3p^64s4d$	$^3P°$ - ^3D	0 - 1	1 - 3
443.496	443.4957	26	6.7e+07	C	15 210.063	-	37 751.867	$3p^64s4p$ - $3p^64s4d$	$^3P°$ - ^3D	1 - 2	3 - 5
443.569	443.5679	25	3.42e+07	C	15 210.063	-	37 748.197	$3p^64s4p$ - $3p^64s4d$	$^3P°$ - ^3D	1 - 1	3 - 3
445.478	445.4779	30	8.7e+07	C	15 315.943	-	37 757.449	$3p^64s4p$ - $3p^64s4d$	$^3P°$ - ^3D	2 - 3	5 - 7
445.589	445.5887	28	2.0e+07	C	15 315.943	-	37 751.867	$3p^64s4p$ - $3p^64s4d$	$^3P°$ - ^3D	2 - 2	5 - 5
445.661	445.6616	20	2.45e+06	C+	15 315.943	-	37 748.197	$3p^64s4p$ - $3p^64s4d$	$^3P°$ - ^3D	2 - 1	5 - 3

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Hertz (1886) : Ιοντισμός παρατηρείται κατά την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης εφόσον η ακτινοβολία έχει επαρκή ενέργεια.
H. Hertz, Ann. Physik 31,983 (1887),
H. Hertz, "On an effect of UV light upon the electric discharge", (Sitzungsber d. Berl. Akad. d. Wiss., June 9, 1887)

Einstein (1905) : Δυαδική φύση του φωτός. (*A. Einstein, Ann. Phys. Leipzig 1905, 17, 132-148*)

ΦΩΣ : Η/Μ κύμα ↔ σωματίδιο (φωτόνιο)

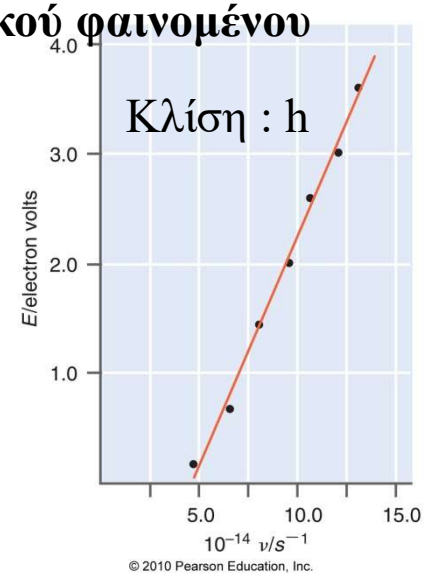
Nobel Φυσικής (1921) **Ερμηνεία φωτοηλεκτρικού φαινομένου**

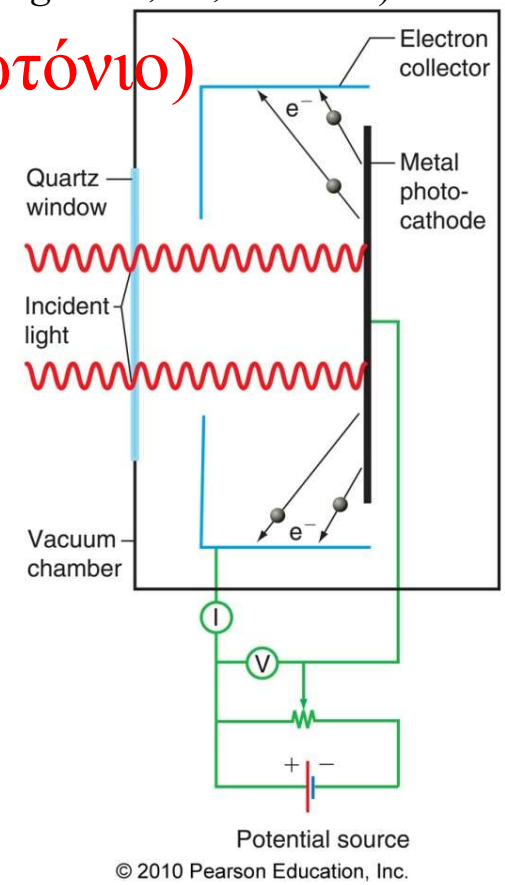
$$E_e = h\nu - \varphi$$

E_e : Κινητική ενέργεια e.

ν : συχνοτητα φωτός

φ : έργο εξαγωγής ή ενέργεια δέσμευσης ηλεκτρονίων (binding energy)



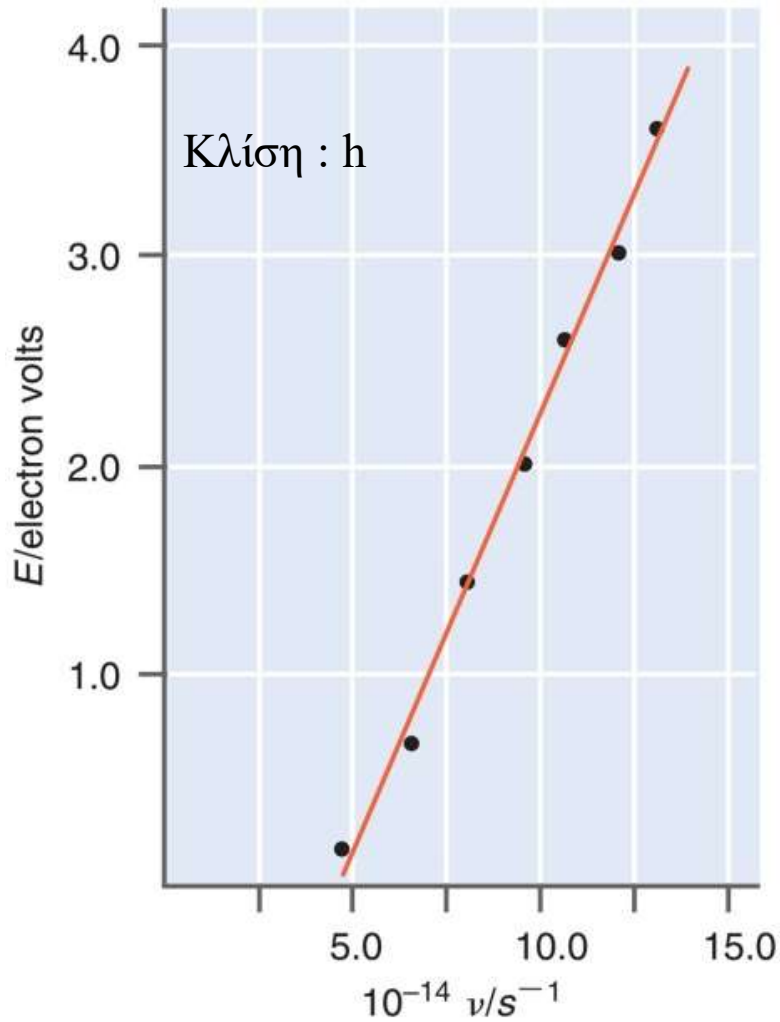


Άσκηση 1

Το έργο εξαγωγής για τα στοιχεία Ni και Na είναι αντίστοιχα 5,0 και 2,3 eV. Ποιό είναι το μέγιστο μήκος κύματος φωτός το οποίο επαρκεί για την εξαγωγή ηλεκτρονίου από τα δύο αυτά στοιχεία ; Ποιά θα είναι η κινητική ενέργεια του ελεύθερου ηλεκτρονίου στις δύο περιπτώσεις αν χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία μήκους κύματος 230 nm ; (HB 2-9)

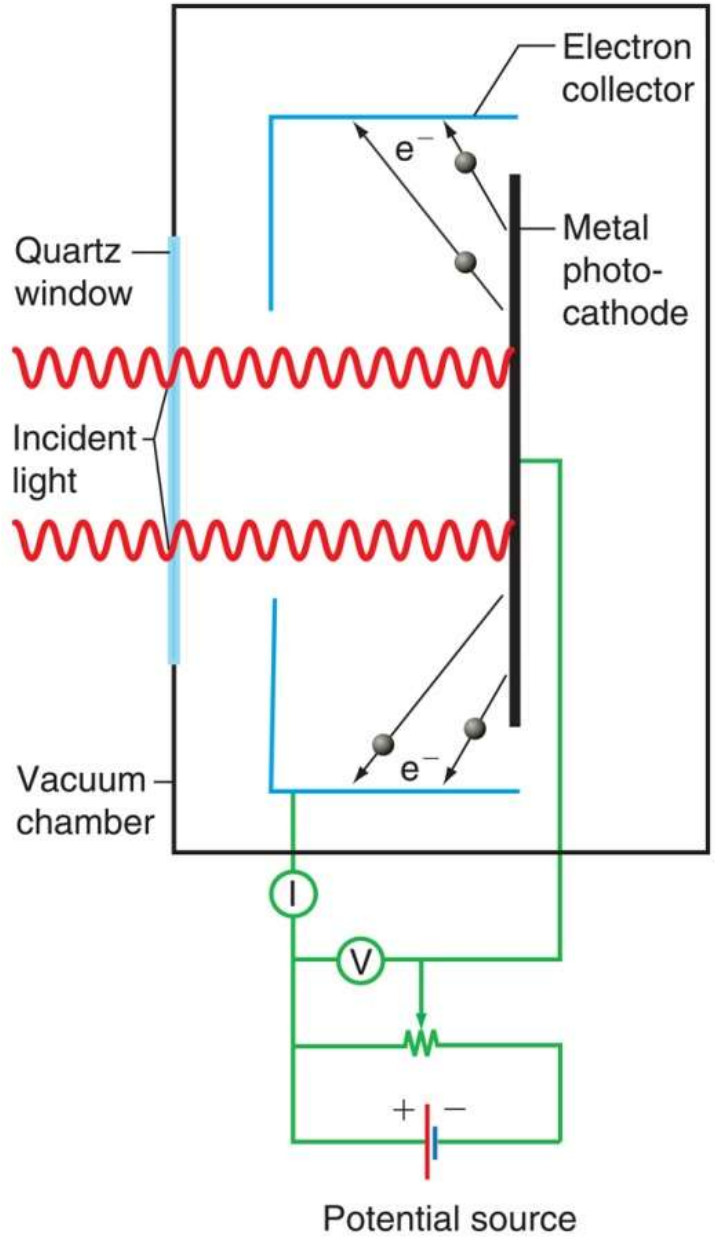
Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων

https://applets.kcvs.ca/photoelectricEffect/PhotoElectric.html#



© 2010 Pearson Education, Inc.

$$E_e = h\nu - \varphi$$



© 2010 Pearson Education, Inc.

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων εκμεταλλεύεται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο με σκοπό τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής της ύλης (ατόμων, μορίων, στερεών) μέσω μετρήσεων ενέργειας ιοντισμού των ηλεκτρονίων (σθένους και εσωτερικών).

Η περιγραφή της ηλεκτρονιακής δομής ατόμων/μορίων βασίζεται στην προσέγγιση των τροχιακών.

π.χ. Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, O_2 : $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u{}^*1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u{}^*2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g{}^*2p)^2$

$$\Psi = \prod_i^N \phi_i$$

Άσκηση 2

Με βάση την προσέγγιση των τροχιακών να αναγράψετε την πλήρη έκφραση της κυματοσυνάρτησης για το άτομο του He ($1s^2$ και $1s^1 2s^1$), λαμβάνοντας υπόψη και το spin.
Η επίλυση θα σας βοηθήσει στην κατανόηση του όρου φ_i.
Στη συνέχεια να αναγράψετε την ολική κυματοσυνάρτηση για το άτομο του Li ($1s^2 2s^1$) κάνοντας χρήση των οριζουσών Slater.

Θεώρημα Koopmans

Η ενέργεια (κατα Hartree-Fock) κατειλημμένου τροχιακού ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για τον ιοντισμό ενός ηλεκτρονίου από το τροχιακό αυτό.

$$(I.E.)_i = -\varepsilon(\phi_i) = E_b$$

T. C. Koopmans, "Ordering of Wave Functions and Eigenvalues to the Individual Electrons of an Atom." Physica, 1, 104 (1933)

$$M \rightarrow M^+ + e^-$$

Η διεργασία ιοντισμού αποτελεί μετάβαση μεταξύ μιάς ενεργειακής κατάστασης του αρχικού ατόμου ή μορίου και μιάς κατάστασης του ιόντος που προκύπτει.
Το Θ. Koopmans στηρίζεται στην προσέγγιση οτι η ενέργεια των τροχιακών δεν μεταβάλλεται κατα τον ιοντισμό (Frozen-orbital approximation) .

$$E_b = E_{M^+}^{(N-1e's)} - E_M^{(Ne's)}$$

Η πειραματικώς μετρούμενη ενέργεια δέσμευσης λαμβάνει υπόψη την όποια αναδιάταξη ηλεκτρονίων και ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας στο ιόν.

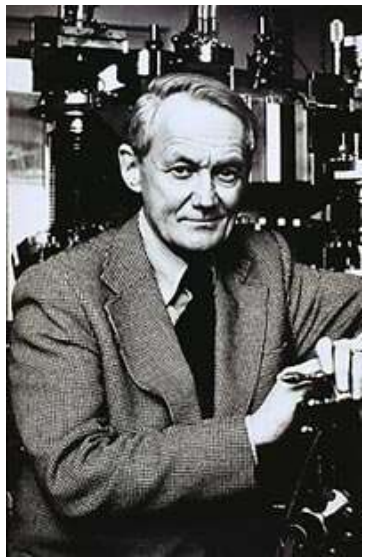
Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS)

X-ray Photoelectron Spectroscopy

K. Siegbahn* (1957): Προτείνει τον ιοντισμό με ακτίνες Χ ως μιά νέα μέθοδο για τη μελέτη της ενέργειας δέσμευσης σε άτομα, μόρια και υλικά.

C. Nordling, E. Sokolowski and K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **1957**, *105*, 1676.

Nobel Φυσικής (1981)



Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies

CARL NORDLING, EVELYN SOKOLOWSKI, AND KAI SIEGBAHN
Department of Physics, University of Uppsala, Uppsala, Sweden
(Received January 10, 1957)

WE have recently developed a precision method of investigating atomic binding energies, which we believe will find application in a variety of problems in atomic and solid state physics. In principle, the method

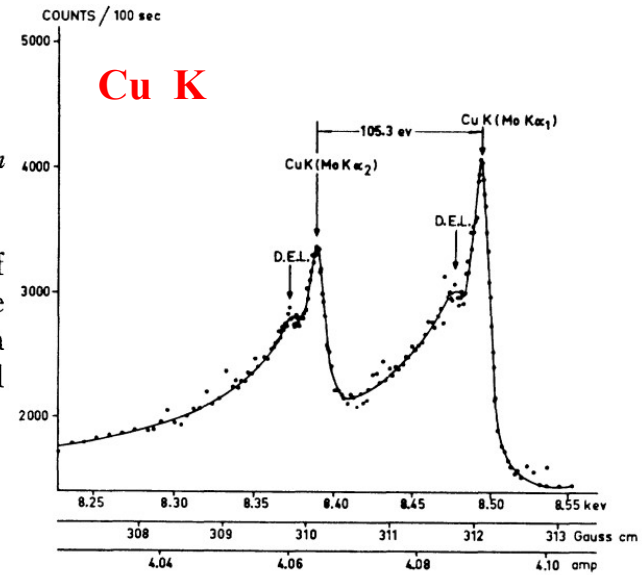


FIG. 1. Lines resulting from photoelectrons expelled from Cu by Mo $K\alpha_1$ and Mo $K\alpha_2$ x-radiation. The satellites marked D.E.L. are interpreted as due to electrons which have suffered a discrete energy loss when scattered in the source.

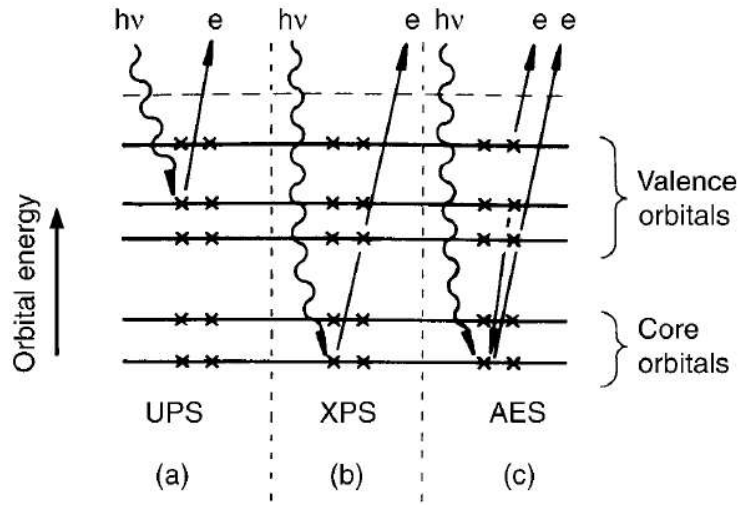


Figure 8.1 Processes occurring in (a) ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), (b) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and (c) Auger electron spectroscopy (AES)

J.M. Hollas, *'Modern Spectroscopy'* (1996)

* Στον πατέρα του, Manne Siegbahn, απονεμήθηκε το βραβείο Nobel στη Φυσική το1924 για την ανάπτυξη της φασματοσκοπίας ακτίνων Χ

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

D.W. Turner and M.I. Al Jobory, J. Chem. Phys. 1962, 37, 3007

Υπεριώδης ακτινοβολία από λυχνίες εκκένωσης, π.χ. Ηλίου (He), είναι επαρκώς μονοχρωματική και η ενέργειά της (21.22 eV, 58.43 nm) είναι κατάλληλη για να προκαλέσει φωτο-ιοντισμό σε ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους σε άτομα αλλά και σε μόρια παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες για τα μοριακά τροχιακά και τη συνεισφορά τους στη δημιουργία των δεσμών.

Σύμφωνα με το θεώρημα Koopmans η ενεργεία ιοντισμού αντιστοιχεί στην ενέργεια του ατομικού/μοριακού τροχιακού από το οποίο εξάγεται το ηλεκτρόνιο (στο πλαίσιο της προσέγγισης «παγωμένων τροχιακών» - frozen orbital approximation).

Πηγές ακτίνων X

He I ($^1P_1(1s^12p^1) \rightarrow {}^1S_0(1s^2)$)

21.22 eV (58.43 nm)

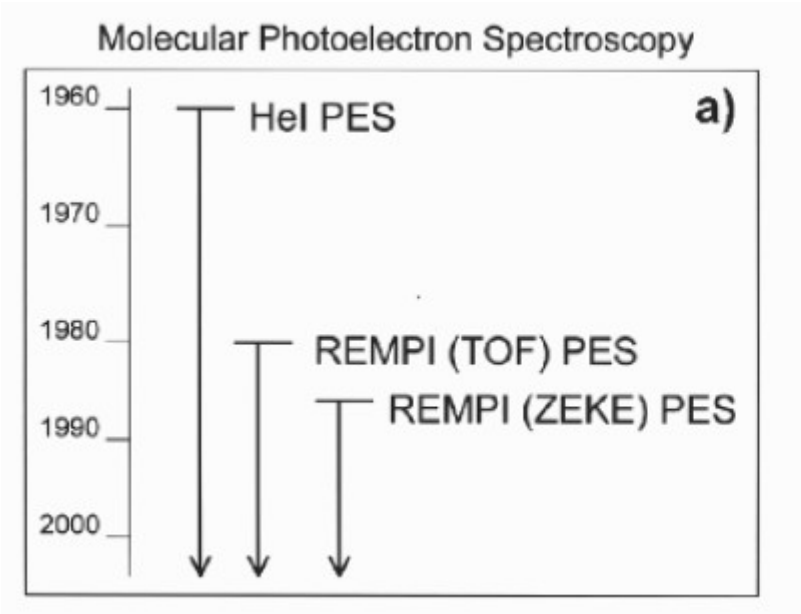
He II (n=2 → n=1, Lyman α)

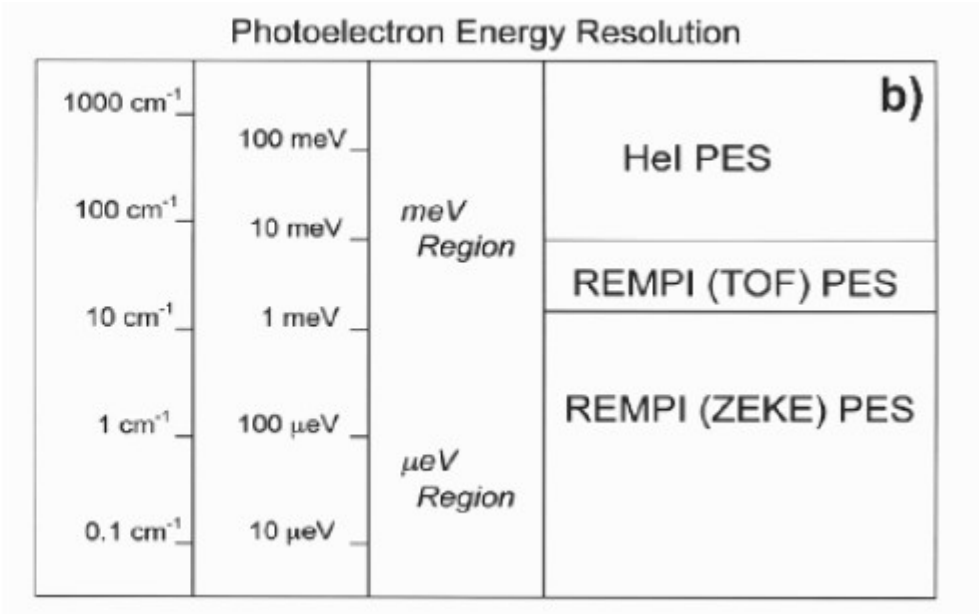
40.81 eV (30.4 nm)

Ne

16.67, 16.86 eV

(74.4, 73.6 nm)





K. Kimura, Lect. Notes Phys. 715, 215-39 (2007)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (XPS)

X-ray Photoelectron Spectroscopy ή Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)

S. Hagström, C. Nordling and K. Siegbahn, *Phys. Lett.* **1964**, *9*, 235.

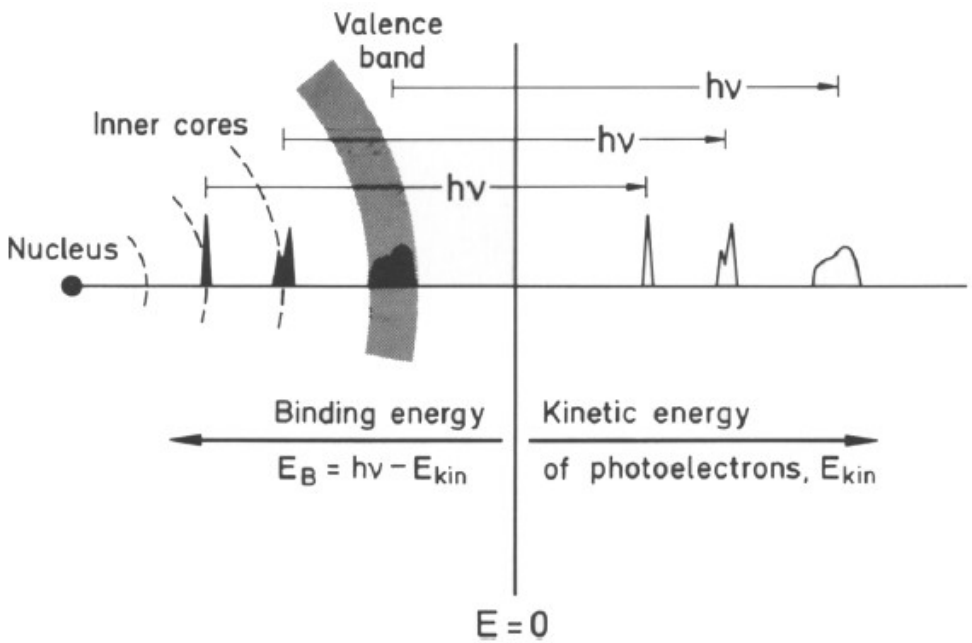


Fig. 18.15. Illustration of photoelectron spectroscopy. The kinetic energy of the photoelectrons is the difference between the quantum energy $h\nu$ of the excitation photons and the binding energy of the electrons in an atom or a solid. The dashed lines represent the orbitals of the electrons. One should note, however, that here the binding energies, and not the distance from the nucleus, are indicated

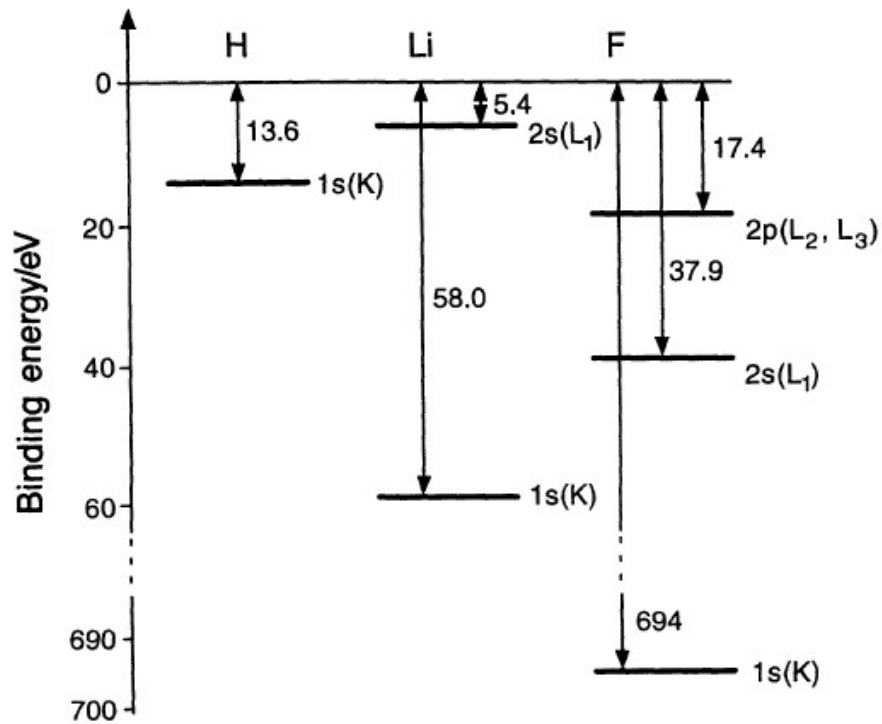
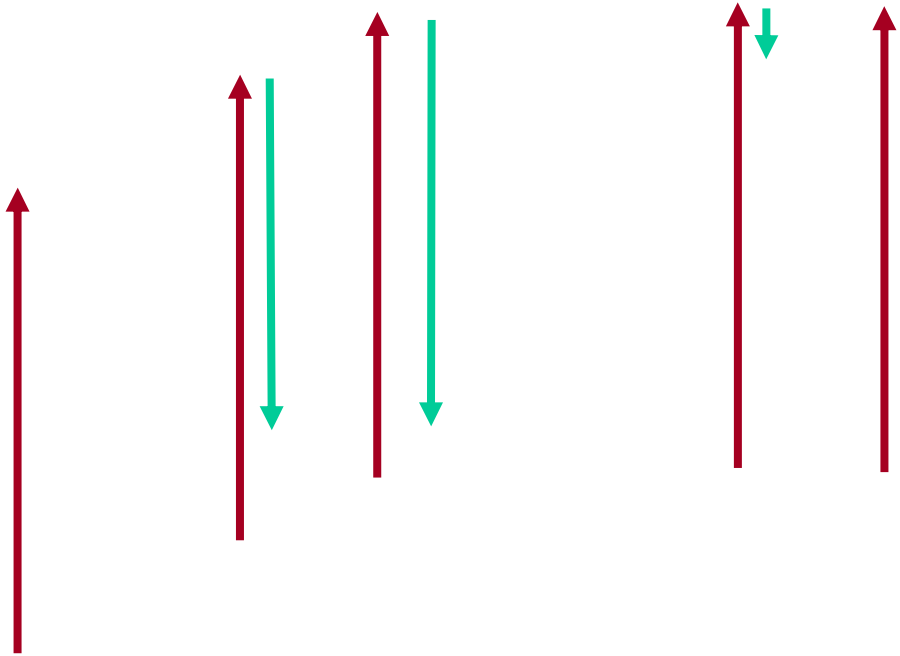


Fig. 18.16. Binding energy of the electrons in the H, Li, and F atoms; the atomic K, L_1, L_2, and L_3 shells are indicated. The zero point for the binding energy is the ionisation limit

H. Haken, H. C. Wolf; *The Physics of Atoms and Quanta*, Springer (2005)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS)

$$E_e = h\nu - EI$$



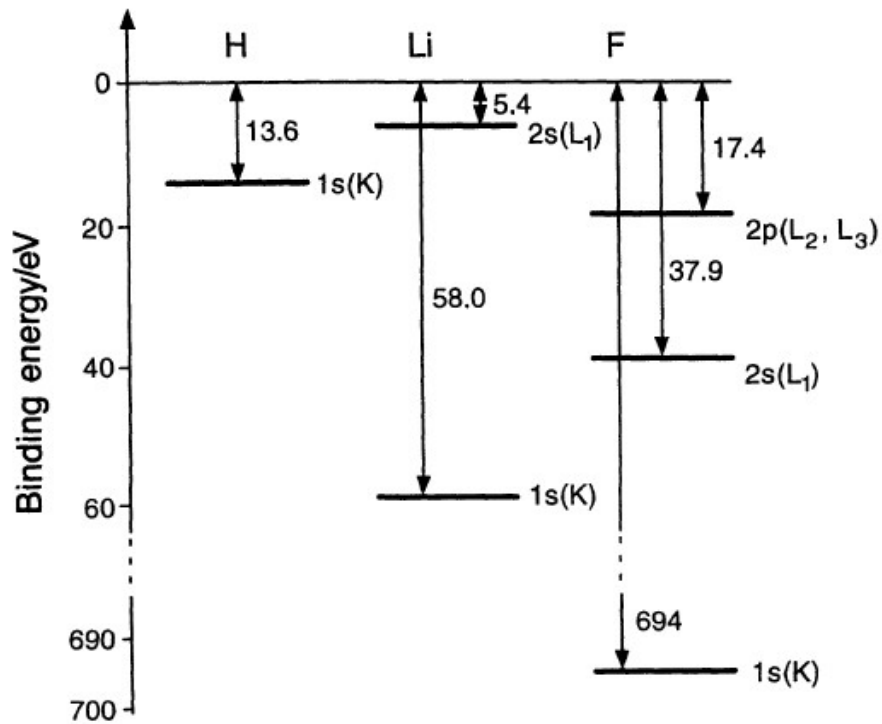


Fig. 18.16. Binding energy of the electrons in the H, Li, and F atoms; the atomic K, L_1, L_2, and L_3 shells are indicated. The zero point for the binding energy is the ionisation limit

H. Haken, H. C. Wolf; *The Physics of Atoms and Quanta*, Springer (2005)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS)

Πειραματική διαδικασία

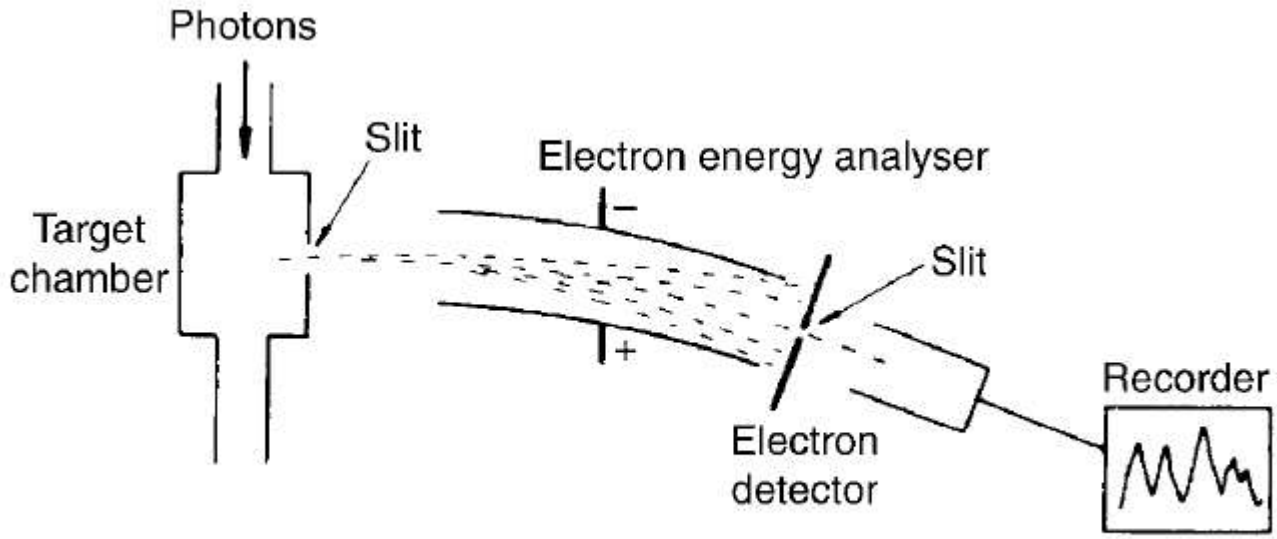


Figure 8.2 The principal components of a photoelectron spectrometer

J.M. Hollas, '*Modern Spectroscopy*' (1996)

Πηγές ακτίνων Χ

Mg Κα

1253.7, 1253.4 eV

Al Κα

1486.7, 1486.3 eV

Cu Κα

8048 eV

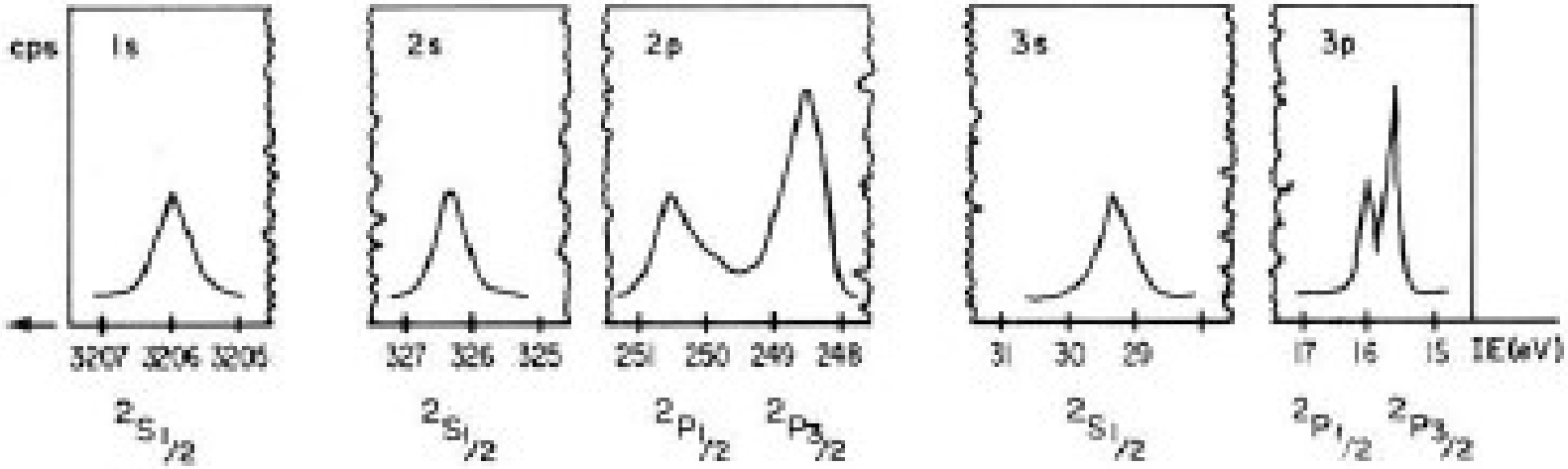
Synchrotron sources

Για τον ιοντισμό χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία στην περιοχή των ακτίνων Χ (Soft X-rays, 200-2000 eV). Η καταγραφή του φάσματος φωτοηλεκτρονίων έγκειται στη μελέτη των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων με βάση την την τιμή της κινητικής ενέργειας η οποία συνδέεται με την ενέργεια ιοντισμού (και την ενέργεια δέσμευσης) με την ακόλουθη σχέση :

$$K.E. = h\nu - (I.E.)_i \Rightarrow -\varepsilon(\phi_i) = (I.E.)_i = h\nu - K.E.$$

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

Ar

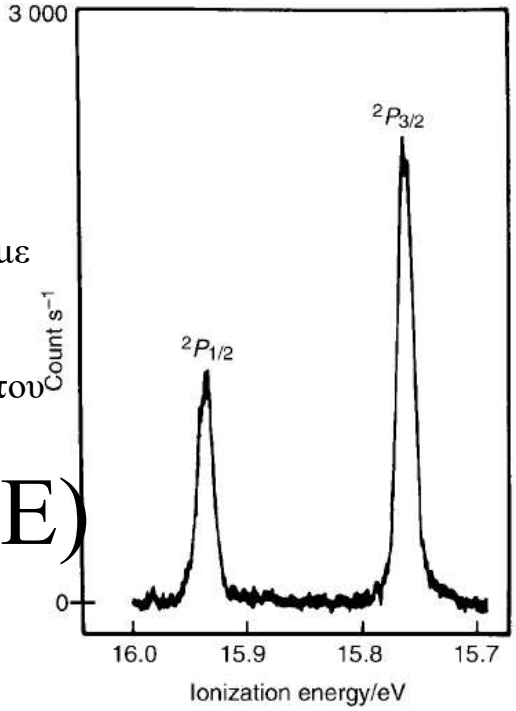


Photoelectron spectra. An experimental approach to teaching molecular orbital models
Hans Bock and Phillip D. Mollere
J. Chem. Educ., 1974, *51* (8), p 506
Publication Date: August 1974 (Article)
DOI: 10.1021/ed051p506

Άσκηση 3

Να ερμηνεύσετε τη μορφή του φάσματος φωτοηλεκτρονίων του Αργού με βάση την ηλεκτρονιακή διάταξη (electron configuration) του ουδετέρου ατόμου και τους αντίστοιχους φασματοσκοπικούς όρους του ιόντος.
Στη συνέχεια να δείξετε το ενεργειακό διάγραμμα ατομικών τροχιακών του Αργού.

$$Ar(3p^6)+h\nu \rightarrow Ar^+(3p^5)+e^-(KE)$$

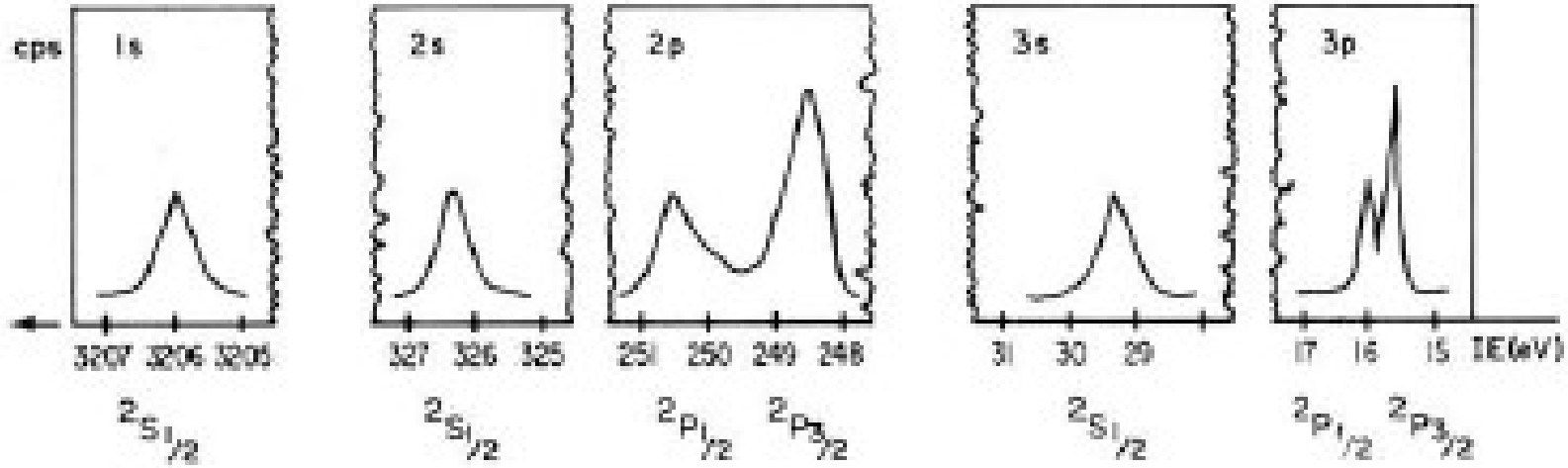


J.M. Hollas, '*Modern Spectroscopy*' (1996)

Figure 8.6 The He I ultraviolet photoelectron spectrum of argon. (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 41, John Wiley, London, 1970)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

Ar



Photoelectron spectra. An experimental approach to teaching molecular orbital models
Hans Bock and Phillip D. Mollere
J. Chem. Educ., 1974, *51* (8), p 506
Publication Date: August 1974 (Article)
DOI: 10.1021/ed051p506

Άσκηση 3

Να ερμηνεύσετε τη μορφή του φάσματος φωτοηλεκτρονίων του Αργού με βάση την ηλεκτρονιακή διάταξη (electron configuration) του ουδετέρου ατόμου και τους αντίστοιχους φασματοσκοπικούς όρους του ιόντος.
Στη συνέχεια να δείξετε το ενεργειακό διάγραμμα ατομικών τροχιακών του Αργού.

Ar $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \ ^1S_0$

Ar$^+$ $1s^1\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \ ^2S_{1/2}$

Ar$^+$ $1s^1\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5\ \ ^2P_{3/2},\ ^2P_{1/2}$

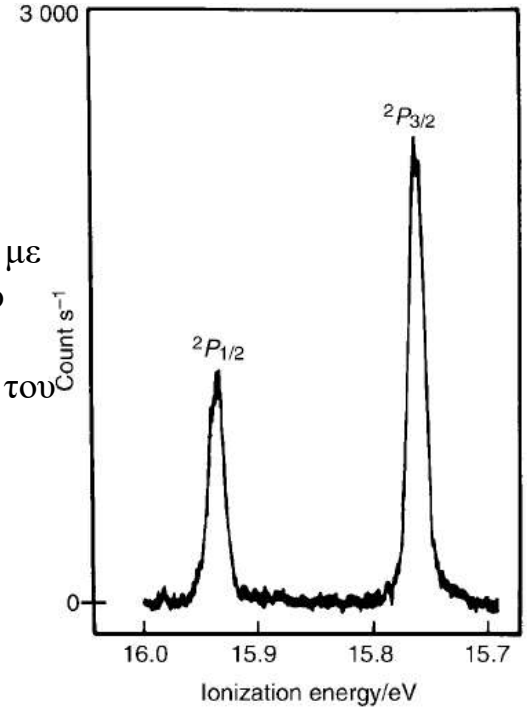


Figure 8.6 The He I ultraviolet photoelectron spectrum of argon. (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 41, John Wiley, London, 1970)

J.M. Hollas, '*Modern Spectroscopy*' (1996)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (XPS)

X-ray Photoelectron Spectroscopy ή

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)

S. Hagström, C. Nordling and K. Siegbahn, *Phys. Lett.* **1964**, *9*, 235.

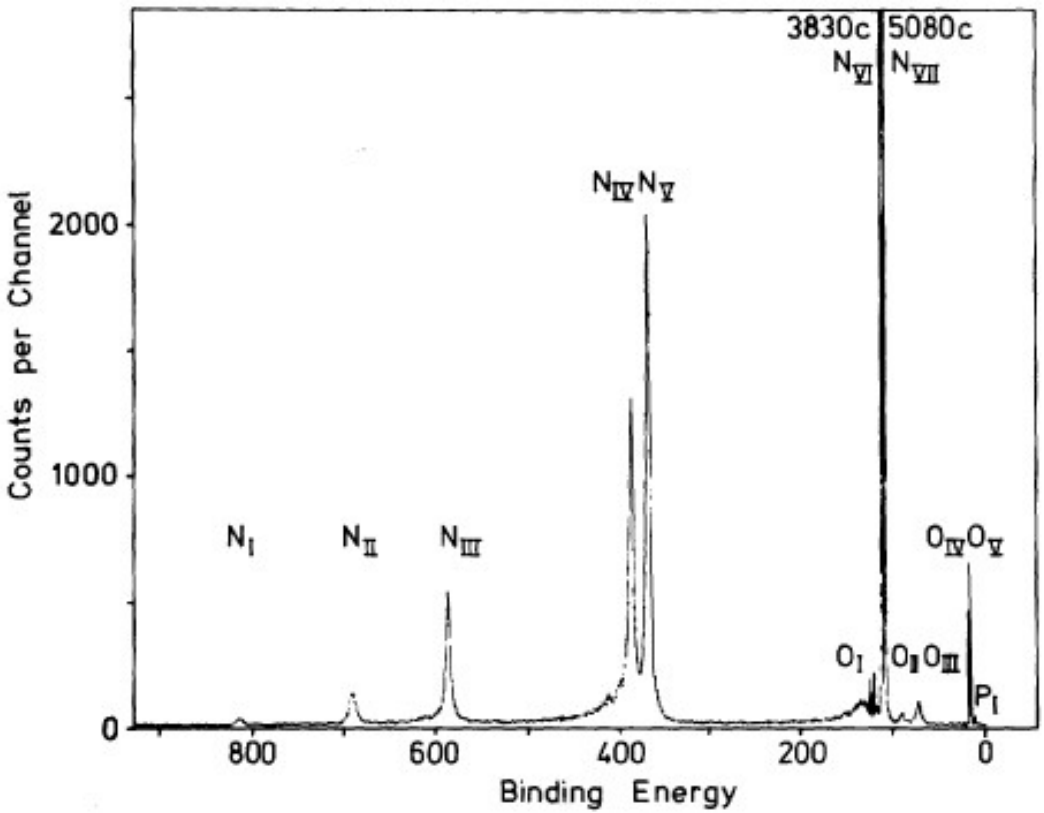


Fig. 18.17. The photoelectron spectrum of Hg vapour, after K. Siegbahn (overview of the spectrum). All the levels which can be excited with the K_α radiation from Al are to be seen. These are the *N* and *O* shells, as well as P_I. Compare also the electron configuration of the Hg atom from Table 19.3b

H. Haken, H. C. Wolf; *The Physics of Atoms and Quanta*, Springer (2005)

$_{80}$Hg : $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6 3d^{10}\ 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}\ 5s^2 5p^6 5d^{10}\ 6s^2$

K L M N O P

Ενέργεια 1ου ιοντισμού : 10.75 eV (φ(Hg): ~ 4.5 eV)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

Ne, Na (2p PES)

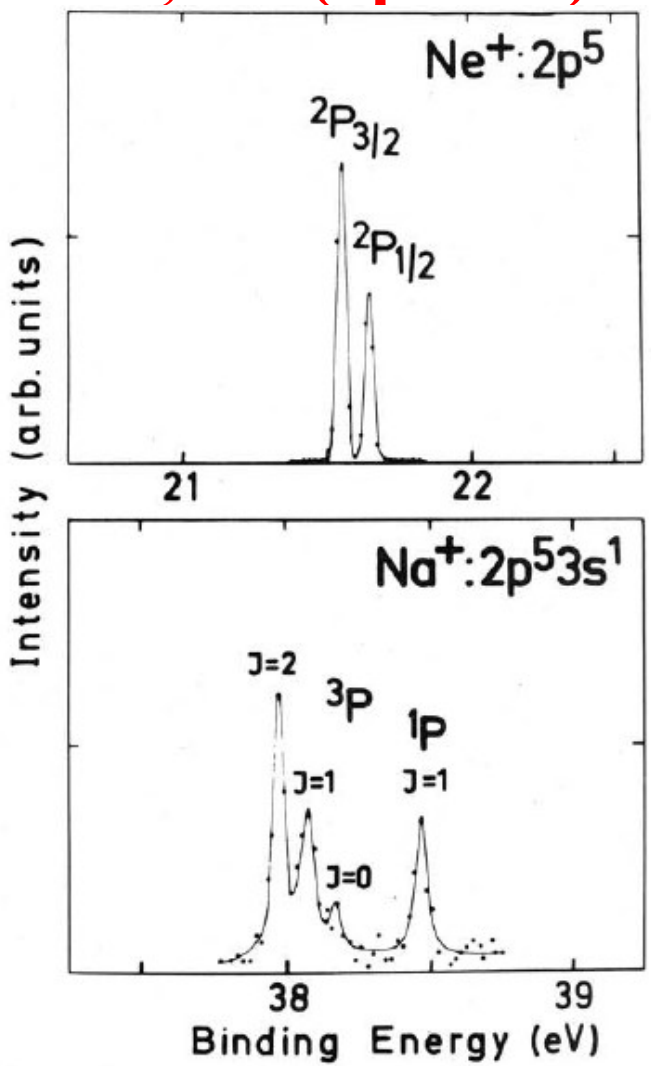


Figure 1. Photoelectron spectra of Ne (upper) and Na (lower) 2*p* levels, using He II 40.8 eV radiation source. Binding energy is defined as the energy difference between the ground state of the neutral atom and the final state of the ion.

Ag, Cd (4d PES)

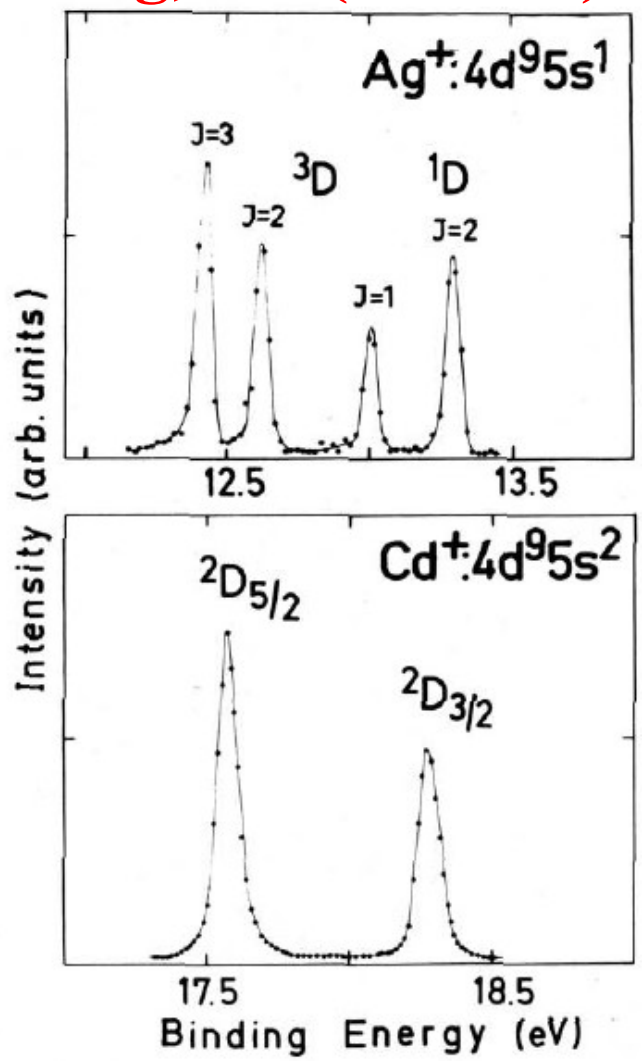


Figure 2. Photoelectron spectra of Ag (upper) and Cd (lower) 4*d* levels, using He II 40.8 eV radiation source.

Multiplets in atoms and ions displayed by photoelectron spectroscopy

Sefik Suzer

J. Chem. Educ., 1982, 59 (10), p 814

Publication Date: October 1982 (Article)

DOI: 10.1021/ed059p814

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

N_2

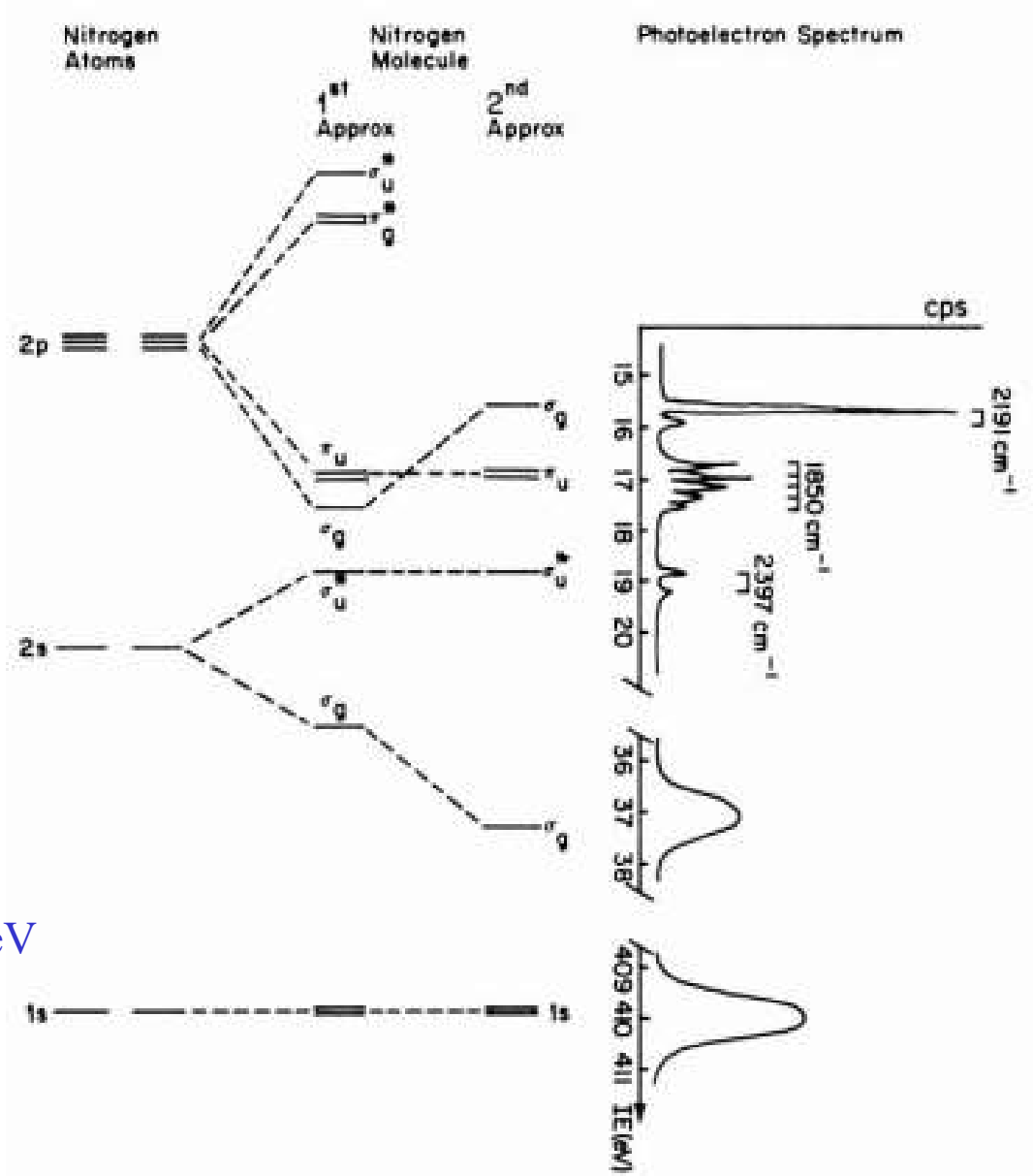


Figure 5. Nitrogen molecule comparison of qualitative MO scheme with the photoelectron spectrum.

$_7N$: $1s^2\ 2s^2 2p^3$

K L

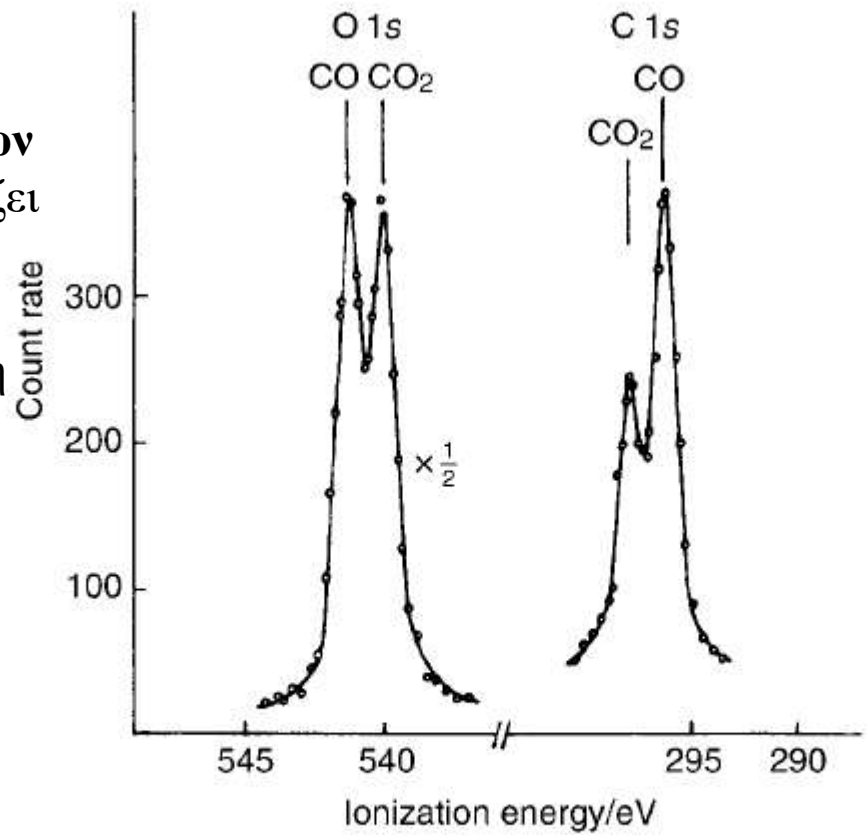
E_b : 409.9 eV

37.3 eV

~14.5 eV

Χημική Μετατόπιση (Chemical Shift)

Το διαφορετικό **χημικό περιβάλλον** κάθε ατόμου σ' ένα μόριο επηρεάζει την ενέργεια δέσμευσης (ακόμη και των εσωτερικών) τροχιακών. Ως **χημική μετατόπιση** ορίζεται η διαφορά της ενέργειας ιοντισμού του μορίου Μ από ένα εσωτερικό (ατομικό) τροχιακό συγκριτικά με την ενέργεια ιοντισμού του ιδίου τροχιακού στο άτομο Α.

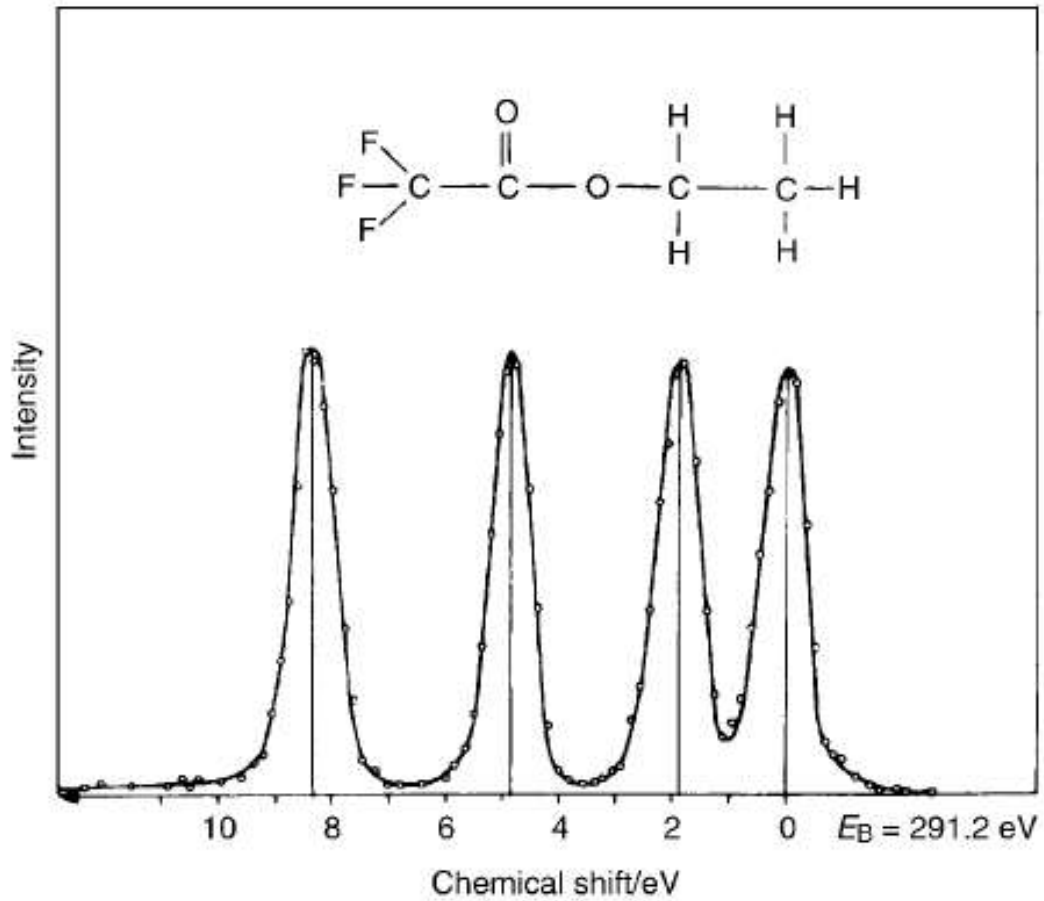


J.M. Hollas, '*Modern Spectroscopy*' (1996)

Figure 8.13 The Mg*K*α oxygen 1*s* and carbon 1*s* X-ray photoelectron spectra of a 2 : 1 mixture of CO and CO_2 gases. (Reproduced, with permission, from Allan, C. J. and Siegbahn, K. (November 1971), *Publication No. UUIP–754*, p. 48, Uppsala University Institute of Physics)

Χημική Μετατόπιση (Chemical Shift)

Κατά τη σύνδεση με ηλεκτραρνητικά άτομα, π.χ. F, O, υπάρχει μεταβολή της ηλεκτρονιακής πυκνότηταας στο άτομο του C (είτε λόγω επαγωγικού φαινομένου είτε λόγω συντονισμού) με αποτέλεσμα το εσωτερικό ηλεκτρόνιο 1s να 'αντιλαμβάνεται' ελαττωμένες τις απωστικές αλληλεπιδράσεις (e-e) και αντίστοιχα αυξημένη την έλξη προς τον πυρήνα. Κατά συνέπεια παρατηρείται αύξηση στην ενέργεια δέσμευσης και αντίστοιχα στη δυναμική ενέργεια ιοντισμού.



J.M. Hollas, '*Modern Spectroscopy*' (1996)

Figure 8.14 The monochromatized Al*K*α carbon 1*s* X-ray photoelectron spectrum of ethyltrifluoroacetate showing the chemical shifts relative to an ionization energy of 291.2 eV. (Reproduced, with permission, from Gelius, U., Basilier, E., Svensson, S., Bergmark, T. and Siegbahn, K., *J. Electron Spectrosc.*, **2**, 405, 1974)