



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ασκήσεις

Ενότητα 9

Πολυηλεκτρονιακά Άτομα

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Άσκηση 1

Να προσδιοριστούν τα επίπεδα, τα οποία μπορεί να προκύψουν από τις διαμορφώσεις (α) d^1 , (β) s^1 , (γ) p^1 και (δ) f^1

(α) Για ένα d ηλεκτρόνιο: $l = 2$ $j = 5/2, 3/2$

(β) Για ένα s ηλεκτρόνιο: $l = 0$ $j = 1/2$

(γ) Για ένα p ηλεκτρόνιο: $l = 1$ $j = 3/2, 1/2$

(δ) Για ένα f ηλεκτρόνιο: $l = 3$ $j = 7/2, 5/2$

Άσκηση 2

Να υπολογιστεί η σταθερά σύζευξης spin-τροχιάς για την διεγερμένη κατάσταση του ατόμου του Na (βλ. Σχήμα).

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

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2} A [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

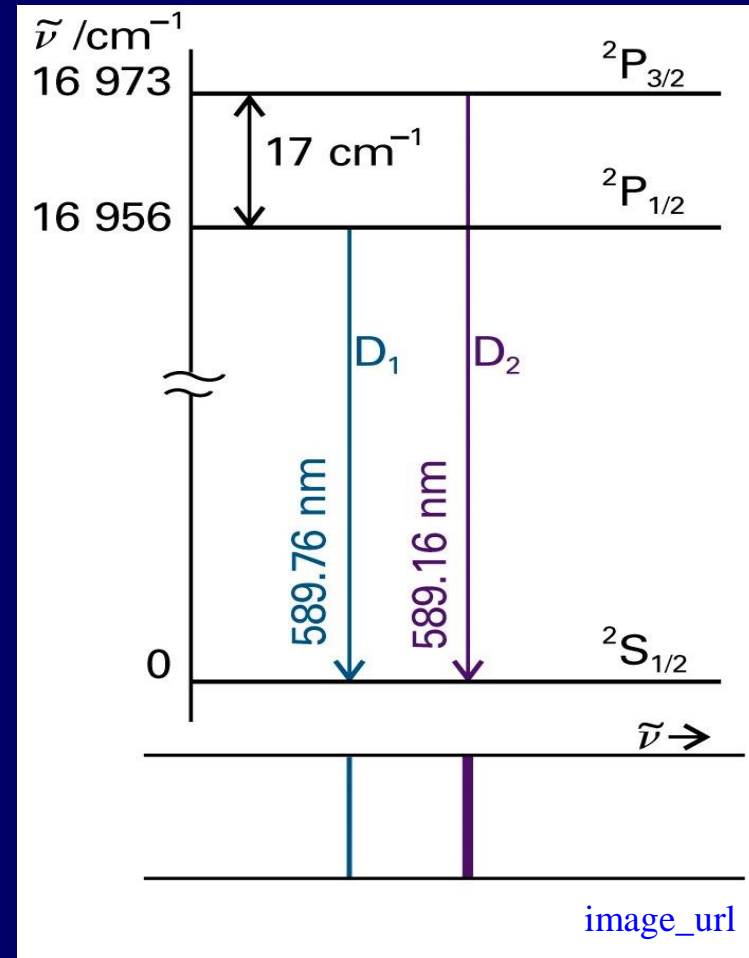
$$j = 3/2, 1/2$$

$$l = 1$$

$$s = 1/2$$

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{2} A \left[\frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right]$$

$$\Rightarrow \Delta \bar{\nu} = \frac{3}{2} A \Rightarrow A = \frac{2 \times (17.2 \text{ cm}^{-1})}{3} = 11,5 \text{ cm}^{-1}$$



Άσκηση 3

Να βρεθούν οι όροι της τροχιακής στροφορμής που προκύπτουν από τις διαμορφώσεις (α) d^2 και (β) p^3 .

Χρησιμοποιούμε τη σειρά Clebsch-Gordan: $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$

(α) $l_1 = 2$ **max:** $l_1 + l_2 = 4$
 $l_2 = 2$ **min:** $|l_1 - l_2| = 0$

$$L = 4, 3, 2, 1, 0$$

$$G, F, D, P, S$$

(β) $l_1 = l_2 = l_3 = 1$

Για τα 2 ηλεκτρόνια:

$$l_1 + l_2 = 2$$

$$|l_1 - l_2| = 0$$

$$L' = 2, 1, 0$$

Συνδυάζουμε κάθε μία από τις τιμές του L' με το l_3 :

Για $L' = 2$ και $l_3 = 1$

$$L = 3, 2, 1$$

$$F, D, P$$

Για $L' = 1$ και $l_3 = 1$

$$L = 2, 1, 0$$

$$D, P, S$$

Για $L' = 0$ και $l_3 = 1$

$$L = 1$$

$$P$$

Συνολικά:

$$L = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0$$

$$F, D, D, P, P, P, S$$

Άσκηση 4

Να βρεθούν οι συμβολισμοί των όρων που προκύπτουν (α) από τη βασική κατάσταση του **F**, και (β) από τη διεγερμένη διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$ του **C**.

Σε όλες τις περιπτώσεις, ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα:

1. Γράφουμε τη διαμόρφωση **αγνοώντας** τις κλειστές εσωτερικές στοιβάδες.
2. Συζευγνύουμε τις τροχιακές στροφορμές για να βρούμε το **L** και τις στροφορμές spin για να βρούμε το **S**.
3. Συζευγνύουμε τα **L** και **S** για να υπολογίσουμε το **J**.
4. Εκφράζουμε τους όρους με τη μορφή $^{2S+1}[L]_J$, όπου **[L]** είναι το κατάλληλο γράμμα.

(α) Για το **F**, η διαμόρφωση είναι $[\text{He}]2s^2 2p^5$, ή ισοδύναμα, η $[\text{Ne}]2p^{-1}$.

$$L=1 \quad \rightarrow \quad J=3/2, 1/2$$

$$S=s=1/2$$

Οι **φασματικοί όροι** για τα δύο επίπεδα είναι οι: $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$.

Άσκηση 4

Να βρεθούν οι συμβολισμοί των όρων που προκύπτουν (α) από τη βασική κατάσταση του **F**, και (β) από τη διεγερμένη διαμόρφωση $1s^22s^22p^13p^1$ του **C**.
(β) Αγνοώντας τις κλειστές εσωτερικές στοιβάδες, η διαμόρφωση είναι $2p^13p^1$.

$$l_1 = l_2 = 1 \quad L = 2, 1, 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{D} \quad \mathbf{P} \quad \mathbf{S}$$

$$s_1 = s_2 = 1/2 \quad S = 1, 0 \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} \mathbf{^3D} & \mathbf{^3P} & \mathbf{^3S} \\ \mathbf{^1D} & \mathbf{^1P} & \mathbf{^1S} \end{matrix}$$

$$\text{Για το } \mathbf{^3D}, L=2 \text{ και } S=1, \text{ οπότε } J=3, 2, 1 \quad \rightarrow \quad \mathbf{^3D_3} \quad \mathbf{^3D_2} \quad \mathbf{^3D_1}$$

$$\text{Για το } \mathbf{^1D}, L=2 \text{ και } S=0, \text{ οπότε } J=2 \quad \rightarrow \quad \mathbf{^1D_2}$$

$$\text{Για το } \mathbf{^3P}, L=1 \text{ και } S=1, \text{ οπότε } J=2, 1, 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{^3P_2} \quad \mathbf{^3P_1} \quad \mathbf{^3P_0}$$

$$\text{Για το } \mathbf{^1P}, L=1 \text{ και } S=0, \text{ οπότε } J=1 \quad \rightarrow \quad \mathbf{^1P_1}$$

$$\text{Για το } \mathbf{^3S}, L=0 \text{ και } S=1, \text{ οπότε } J=1 \quad \rightarrow \quad \mathbf{^3S_1}$$

$$\text{Για το } \mathbf{^1S}, L=0 \text{ και } S=0, \text{ οπότε } J=0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{^1S_0}$$

Άσκηση 5

Να προσδιοριστεί η κατάσταση με τη μικρότερη ενέργεια για

(α) διεγερμένο άτομο Βηρυλλίου με διαμόρφωση $1s^2 2s^1 3s^1$ και

(β) τη θεμελιώδη στάθμη του ατόμου το άνθρακα $1s^2 2s^2 2p^2$

(α) Οι φασματικοί όροι για τη συγκεκριμένη κατάσταση του Be είναι οι: 3S_1 , 1S_0

Σύμφωνα με τον 1^ο κανόνα του Hund, σταθερότερη είναι η κατάσταση 3S_1

(β) Σε προηγούμενο παράδειγμα, δείξαμε ότι οι φασματικοί όροι που αντιστοιχούν στη διαμόρφωση $2p^1 3p^1$ οι παρακάτω:

3D_3 3D_2 3D_1 3P_2 3P_1 3P_0 3S_1
 1D_2 1P_1 1S_0

Στην παρούσα περίπτωση τα δύο ηλεκτρόνια είναι **ισοδύναμα** (καταλαμβάνουν τα ίδια τροχιακά) και, επομένως, κάποιες καταστάσεις είναι **απαγορευμένες**, λόγω της αρχής του Pauli.

Άσκηση 5

Να προσδιοριστεί η κατάσταση με τη μικρότερη ενέργεια για

(α) διεγερμένο άτομο Βηρυλλίου με διαμόρφωση $1s^2 2s^1 3s^1$ και

(β) τη θεμελιώδη στάθμη του ατόμου το άνθρακα $1s^2 2s^2 2p^2$

Για παράδειγμα, η κατάσταση 3D_3 δεν είναι επιτρεπτή γιατί προκύπτει μόνο όταν τα 2 ηλεκτρόνια έχουν τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς, π.χ.

$$m_{l,1} = 1 \quad m_{s,1} = 1/2$$

$$m_{l,2} = 1 \quad m_{s,2} = 1/2$$

κάτι που δεν είναι συμβατό με την αρχή του Pauli.

Με αντίστοιχους συλλογισμούς προκύπτει ότι οι επιτρεπτές μικροκαταστάσεις είναι εκείνες που περιγράφονται από τους παρακάτω φασματικούς όρους:

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

Σύμφωνα με τον 1^ο κανόνα του Hund, η θεμελιώδης κατάσταση είναι μια από τις 3P καταστάσεις.

Σύμφωνα με τον 3^ο κανόνα του Hund, η πιο σταθερή κατάσταση είναι η 3P_0 .

Άσκηση 6

Δείξτε ότι ο φασματικός όρος που αντιστοιχεί σε μια ηλεκτρονιακή διαμόρφωση nd^{10} είναι ο 1S_0 .

Τα 10 d ηλεκτρόνια έχουν τους εξής κβαντικούς αριθμούς:

$$(n, 2, 2, +1/2)$$

$$(n, 2, 2, -1/2)$$

$$(n, 2, 1, +1/2)$$

$$(n, 2, 2, -1/2)$$

$$(n, 2, 0, +1/2)$$

$$(n, 2, 0, -1/2)$$

$$(n, 2, -1, +1/2)$$

$$(n, 2, -1, -1/2)$$

$$(n, 2, -2, +1/2)$$

$$(n, 2, -2, -1/2)$$

Επομένως, $L = 0$ και $S = 0$ \longrightarrow

$1S_0$

Ο ίδιος φασματικός όρος αντιστοιχεί στις “**συμπληρωμένες**” ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις ns^2 και np^6 .

Άσκηση 7

Η χαρακτηριστική γραμμή εκπομπής του ατόμου του Κ ($Z=19$) είναι στα 770 nm. Στην πραγματικότητα, η γραμμή αυτή αποτελείται από δύο συνιστώσες, η μια στα **766,70 nm** και η άλλη στα **770,11 nm**.

Να εξηγηθεί αυτή η παρατήρηση με τη βοήθεια των κανόνων επιλογής αφού πρώτα προσδιοριστούν οι **φασματοσκοπικοί όροι** που αντιστοιχούν στη θεμελιώδη και στην πρώτη διεγερμένη στάθμη για το άτομο του Κ.

(α) Θεμελιώδης κατάσταση

Τα **19** ηλεκτρόνια του ατόμου του Κ συμπληρώνουν τους υποφλοιούς μέχρι τον **4s**, ως εξής:



Επομένως, το **οπτικά ενεργό** ηλεκτρόνιο είναι το **4s**, για το οποίο έχουμε:

- Ολική τροχιακή στροφορμή $L=0$, που αντιστοιχεί σε φασματοσκοπικό όρο **S**
- spin $s=1/2$, που αντιστοιχεί σε πολλαπλότητα $2S+1=2$
- Ολική στροφορμή $J=1/2$.



Άσκηση 7

(α) Θεμελιώδης κατάσταση



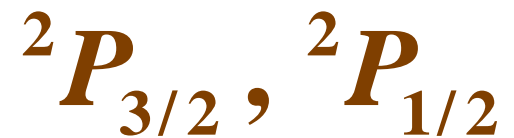
(β) Πρώτη διεγερμένη στάθμη

Το **οπτικά ενεργό** ηλεκτρόνιο μεταβαίνει στον υποφλοιό **4p**, για το οποίο:

- Ολική τροχιακή στροφορμή **$L=1$** , που αντιστοιχεί σε φασματοσκοπικό όρο **P**
- spin **$s=1/2$** , που αντιστοιχεί σε πολλαπλότητα **$2S+1=2$**

- Ολική στροφορμή $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ με ιδιοτιμές **$L + S, \dots, |L - S|$** .

Στην προκειμένη περίπτωση: $J = 3/2$
 $J = 1/2$



Άσκηση 7

Κανόνες Επιλογής

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ εκτός από } J = J' = 0$$

Στην προκειμένη περίπτωση, τόσο η μετάβαση

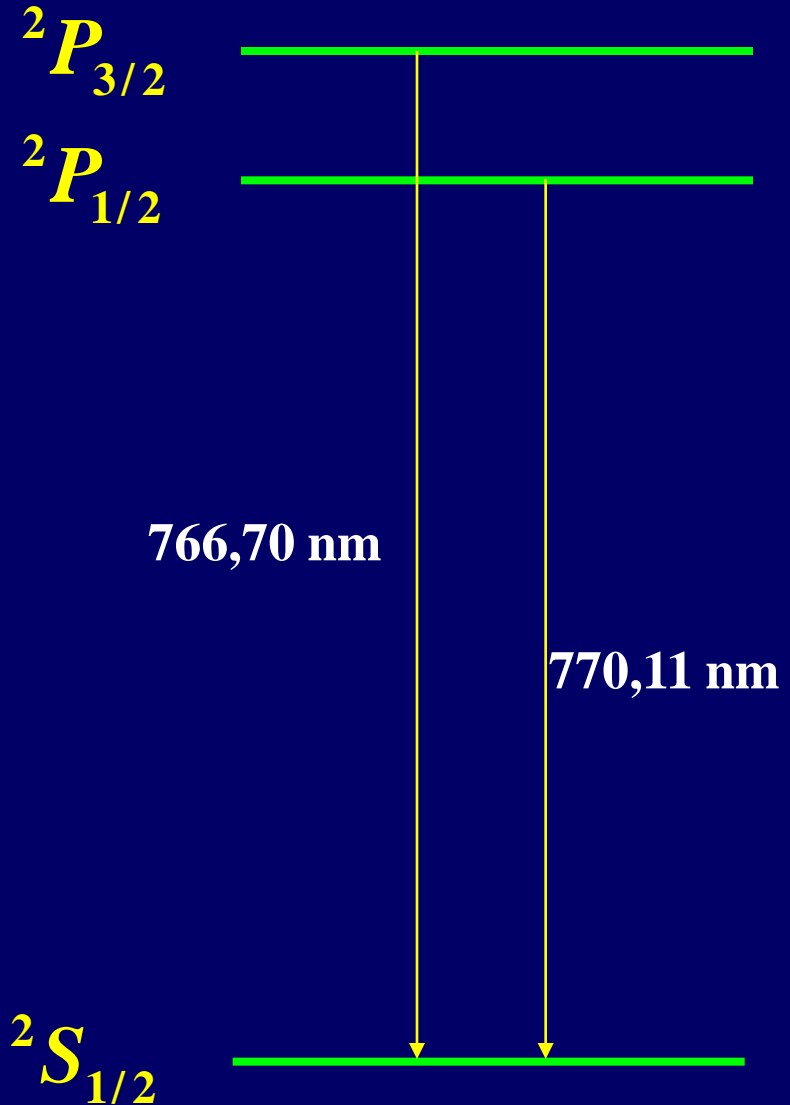


όσο και η μετάβαση



είναι επιτρεπτές

Λόγω της πολύ μικρής ενεργειακής διαφοράς των δύο μεταπτώσεων, παρατηρούνται δύο πολύ κοντινές φασματικές γραμμές.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «**Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση**» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Φυσικοχημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2172/>

Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.