

Θέμα 1^ο: Η θεμελιώδης ηλεκτρονιακή διάταξη του ατόμου του βορίου ($Z=5$) είναι $1s^2 2s^2 2p$.

A. Ποιος ο κβαντικός αριθμός S του ολικού spin στη διάταξη αυτή και γιατί;

[Μονάδες 5]

Οι κλειστοί (συμπληρωμένοι) φλοιοί και υπο-φλοιοί δεν συνεισφέρουν στη στροφορμή του ατόμου (spin, τροχιακή, ολική). Έτσι, στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή διάταξη του βορίου τα δύο ηλεκτρόνια πχ στον φλοιό $1s^2$ είναι ζευγαρωμένα, με τα spin τους να έχουν αντίθετες κατευθύνσεις ($\uparrow\downarrow$). Επακόλουθα, για τον φλοιό αυτόν $m_s = +1/2 - 1/2 = 0$ και $S = 0$ (εφόσον $m_s = -S, \dots, +S$). Το ίδιο ισχύει και για τα δύο ηλεκτρόνια του υπο-φλοιού $2s^2$. Συνεπώς, το ολικό spin στη θεμελιώδη διάταξη καθορίζεται αποκλειστικά από το spin του μοναδικού αζευγάρωτου ηλεκτρονίου $2p$ (με κβαντικό αριθμό $s=1/2$) και ο κβαντικός αριθμός του ολικού spin για τη διάταξη αυτή θα είναι $S=s=1/2$.

B. Η παραπάνω διάταξη αντιστοιχεί σε δύο καταστάσεις με κβαντικούς αριθμούς ολικής στροφορμής $J=1/2$ και $J=3/2$. Εξηγήστε γιατί συμβαίνει αυτό. Γράψτε τον φασματοσκοπικό συμβολισμό των δύο καταστάσεων.

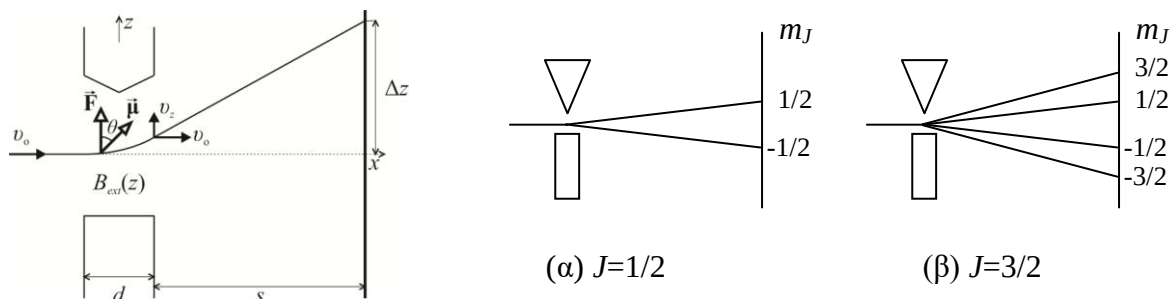
[Μονάδες 5]

Όπως και στο παραπάνω ερώτημα, η συνολική τροχιακή στροφορμή του ατόμου (με κβαντικό αριθμό L) θα καθορίζεται αποκλειστικά από το ηλεκτρόνιο $2p$, του οποίου ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής είναι $\ell=1=L$. Άρα, από τη σύζευξη στροφορμών (λόγω της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς) θα υπάρχουν δύο καταστάσεις με κβαντικό αριθμό ολικής στροφορμής $J = \ell \pm s = 1/2, 3/2$ (γενικότερα, $J = L+S, \dots, |L-S|$, βήμα μονάδα). Ο φασματοσκοπικός συμβολισμός των δύο καταστάσεων ($n^{2S+1}L_J$) είναι: $2^2p_{1/2}$ και $2^2p_{3/2}$.

Γ. Επειδή δεν γνωρίζουμε ποια από τις καταστάσεις, $J=1/2$ ή $3/2$, είναι χαμηλότερης ενέργειας (θεμελιώδης) οδηγούμε δέσμη ατόμων βορίου (κατεύθυνση x) σε χώρο ανομοιογενούς μαγνητικού πεδίου κλίσης $dB(z)/dz$ και καταγράφουμε το αποτύπωμά της σε οθόνη μετά τον χώρο αυτόν (συσκευή Stern-Gerlach). Τι αναμένουμε να παρατηρήσουμε στην οθόνη εάν η θεμελιώδης αντιστοιχεί σε $J=1/2$ και τι εάν αντιστοιχεί σε $J=3/2$; Εξηγήστε τον συλλογισμό σας.

[Μονάδες 7]

Το πείραμα Stern-Gerlach φαίνεται σχηματικά στο αριστερό διάγραμμα. Το ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο αλληλεπιδρά με την συνολική μαγνητική διπολική ροπή του ατόμου ($\mu=\mu_J$) που οφείλεται στην ολική στροφορμή του. Ως αποτέλεσμα, στα άτομα ασκείται δύναμη $\mathbf{F}$, η οποία τα αναγκάζει να αποκλίνουν από την ευθύγραμμη πορεία τους και να απομακρυνθούν από το κέντρο της οθόνης κατά Δz . Η απόσταση, $\Delta z_{m_J} \propto m_J$ (τυπολόγιο)

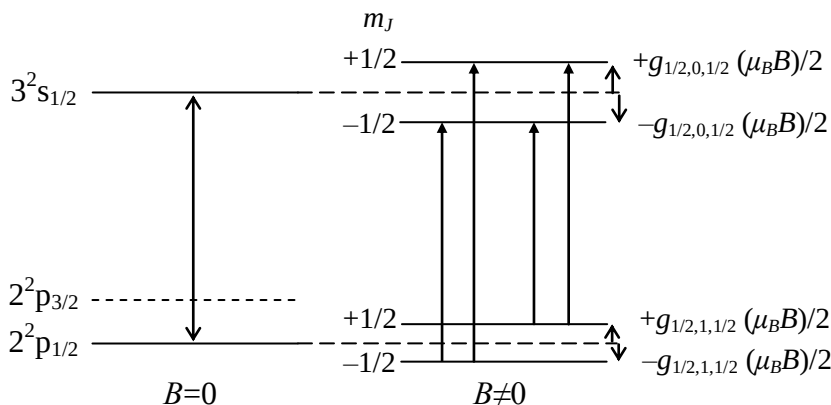


είναι δηλαδή ανάλογη του κβαντικού αριθμού m_J , της προβολής της ολικής στροφορμής στον άξονα z . Συνεπώς, στην οθόνη θα υπάρχουν τόσα αποτυπώματα όσες είναι και οι διαφορετικές τιμές που μπορεί να πάρει αυτός ο κβαντικός αριθμός. Γενικά έχουμε $m_J = J, \dots, -J$ (με βήμα μονάδα), άρα στο σύνολο $2J+1$ αποτυπώματα. Οι δύο περιπτώσεις για $J = 1/2$ και $3/2$ φαίνονται στα σχήματα (α) και (β).

Δ. Το πείραμα Stern-Gerlach έδειξε ότι η θεμελιώδης αντιστοιχεί σε $J=1/2$. Άτομα βορίου στη θεμελιώδη ακτινοβολούνται από φωτεινή πηγή υπό την παρουσία ασθενούς, σταθερού και ομογενούς μαγνητικού πεδίου B . Η πηγή έχει ευρύ φασματικό περιεχόμενο, η δε κεντρική της συχνότητα συμπίπτει με την μετάβαση $2p \rightarrow 3s$, του εξωτερικού ηλεκτρονίου του βορίου απουσία πεδίου. Πόσες γραμμές απορρόφησης θα παρατηρηθούν και σε ποιες μεταβάσεις αντιστοιχούν; Συνοδεύστε την απάντησή σας με κατάλληλο ενεργειακό διάγραμμα (για $B=0$ και $B \neq 0$) όπου θα φαίνονται και οι μεταβάσεις αυτές. [Μονάδες 8]

Στο αριστερό σχήμα βλέπουμε τις καταστάσεις του ατόμου, $2^2p_{1/2}$ (θεμελιώδης), $2^2p_{3/2}$ και $3^2s_{1/2}$, απουσία πεδίου. Ο φασματοσκοπικός συμβολισμός $3^2s_{1/2}$ αναφέρεται στη διεγερμένη ηλεκτρονιακή διάταξη $1s^2 2s^2 3s$, με κβαντικούς αριθμούς $L=\ell=0$, $S=s=1/2$ και $J=\ell+1/2=1/2$ (οι οποίοι προκύπτουν με συλλογισμούς ίδιους με αυτούς των ερωτημάτων Α και Β). Οι καταστάσεις 2^2p , απέχουν ενεργειακά πολύ λιγότερο από την $3^2s_{1/2}$, αφού αποτελούν τη λεπτή υφή της ίδιας θεμελιώδους ηλεκτρονιακής διάταξης $1s^2 2s^2 3p$, ενώ η $3^2s_{1/2}$ αναφέρεται σε διαφορετική διάταξη.

Από τον κανόνα επιλογής $\Delta J = 0, \pm 1$, είναι φανερό ότι μετάβαση προς την $3^2s_{1/2}$ μπορούμε να έχουμε τόσο από την αρχική κατάσταση $2^2p_{1/2}$ ($\Delta J = 0$) όσο και από την $2^2p_{3/2}$ ($\Delta J = +1$). Όμως όλα τα άτομα βρίσκονται αρχικά στη θεμελιώδη $2^2p_{1/2}$ και δεν υπάρχει πληθυσμός στην $2^2p_{3/2}$ για να απορροφήσει. Συνεπώς, αυτή η τελευταία κατάσταση δεν μας απασχολεί πλέον.



Με την εφαρμογή του εξωτερικού, ομογενούς, και ασθενούς μαγνητικού πεδίου (φαινόμενο Zeeman) έχουμε άρση του περιστροφικού εκφυλισμού και κάθε επίπεδο διαφορετικού m_J μετατοπίζεται κατά $\Delta E_{JLS} = g_{JLS} \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_J$, όπου μ_B η μαγνητόνη του Bohr και g_{JLS} ο παράγοντας Landé. Συνεπώς, τόσο η αρχική κατάσταση $2^2p_{1/2}$ όσο και η τελική $3^2s_{1/2}$ διαχωρίζονται σε δύο, μία για κάθε τιμή του $m_J = +1/2, -1/2$ ($m_J = +J, \dots, -J$, με βήμα μονάδα). Από τον κανόνα επιλογής $\Delta m_J = 0, \pm 1$, βρίσκουμε ότι όλες οι (τέσσερις) μεταβάσεις

$$\begin{aligned} 2^2p_{1/2} (m_J = -1/2) &\rightarrow 3^2s_{1/2} (m_J = -1/2), & (\Delta m_J = 0) \\ 2^2p_{1/2} (m_J = -1/2) &\rightarrow 3^2s_{1/2} (m_J = +1/2), & (\Delta m_J = +1) \\ 2^2p_{1/2} (m_J = +1/2) &\rightarrow 3^2s_{1/2} (m_J = -1/2), & (\Delta m_J = -1) \\ 2^2p_{1/2} (m_J = +1/2) &\rightarrow 3^2s_{1/2} (m_J = +1/2), & (\Delta m_J = 0) \end{aligned}$$

που φαίνονται και στο δεξιό σχήμα είναι επιτρεπτές. Επιπλέον, θα παρατηρηθούν και τέσσερις διαφορετικές φασματικές γραμμές απορρόφησης διότι οι παράγοντες g_{JLS} των δύο καταστάσεων διαφέρουν. Δηλαδή, $g_{1/2,1,1/2} \neq g_{1/2,0,1/2}$, όπου $g_{1/2,1,1/2}$ ο παράγοντας για την κατάσταση $2^2p_{1/2}$ ($J=1/2$, $L=1$, $S=1/2$) και $g_{1/2,0,1/2}$ ο παράγοντας για την $3^2s_{1/2}$ ($J=1/2$, $L=0$, $S=1/2$). Εάν οι δύο παράγοντες Landé ήταν ίσοι, θα είχαμε τέσσερις μεταβάσεις αλλά θα παρατηρούσαμε τρεις φασματικές γραμμές (λόγω σύμπτωσης της ενέργειας των απορροφούμενων φωτονίων).

Θέμα 2^ο: Το μεγαλύτερο μήκος κύματος του περιστροφικού φάσματος απορρόφησης του HCl είναι $\lambda = 0.48$ mm.

A. Ποιο είναι το μήκος κύματος της μετάβασης $\ell=3 \rightarrow \ell=4$;

[10 μονάδες]

Το μεγαλύτερο μήκος κύματος αντιστοιχεί στην μικρότερη ενέργεια, δηλ. την ενέργεια της μετάβασης $\ell=0 \rightarrow \ell=1$. Άρα $\Delta E_{\pi\epsilon\rho} = hB[1(1+1) - 0(0+1)] = 2hB = hf = \frac{hc}{\lambda_0} \Rightarrow \lambda_0 = \frac{c}{2B}$

Ομοίως για την μετάβαση $\ell=3 \rightarrow \ell=4$ προκύπτει $\lambda_3 = \frac{c}{8B}$. Διαιρώντας κατά μέλη

$$\frac{\lambda_3}{\lambda_0} = \frac{1}{4} \Rightarrow \lambda_3 = \frac{\lambda_0}{4} = \frac{0.48}{4} = 0.12 \text{ mm.}$$

B. Ποιο είναι το μήκος R του μορίου; Η μάζα του Cl είναι 35 φορές μεγαλύτερη της μάζας του υδρογόνου.

[10 μονάδες]

$$I = \mu R^2 \Rightarrow R = \sqrt{\frac{I}{\mu}}, \quad \text{όπου } \mu = \frac{m_H \cdot m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{m_H \cdot 35m_H}{m_H + 35m_H} = \frac{35}{36} m_H \text{ και}$$

$$\Delta E_{\pi\epsilon\rho}(\ell=0 \rightarrow \ell=1) = 2hB = 2h \frac{h}{8\pi^2 I} = \frac{h^2}{4\pi^2 I} = \frac{hc}{\lambda_0} \Rightarrow I = \frac{h\lambda_0}{4\pi^2 c}$$

$$\text{Άρα } R = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{\frac{h\lambda_0}{4\pi^2 c}}{\frac{35}{36}m_H}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{36}{35} \frac{h\lambda_0}{c m_H}} = 0.13 \text{ nm}$$

Γ. Ποιο είναι το μήκος κύματος της ίδιας περιστροφικής μετάβασης στο μόριο του DCl, όπου το άτομο του υδρογόνου έχει αντικατασταθεί από το ισότοπό του, το δευτέριο D; Η μάζα του δευτερίου είναι διπλάσια της μάζας του υδρογόνου.

[5 μονάδες]

Έχουμε $\lambda_3 = \frac{c}{8B}$ και $\lambda_3' = \frac{c}{8B'}$, όπου τα τονισμένα σύμβολα αντιστοιχούν στο δευτέριο.

Διαιρώντας κατά μέλη

$$\lambda_3' = \frac{B}{B'} \lambda_3 = \frac{\frac{h}{8\pi^2 I}}{\frac{h}{8\pi^2 I'}} \lambda_3 = \frac{I'}{I} \lambda_3 = \frac{\mu' R^2}{\mu R^2} \lambda_3 = \frac{\mu'}{\mu} \lambda_3$$

(θεωρούμε το R σταθερό στην αλλαγή, εφόσον χαρακτηρίζει την ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου, στον υπολογισμό της οποίας υπεισέρχονται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και πυρήνα-ηλεκτρονίου που δεν εξαρτώνται από τις μάζες των πυρήνων)

όπου $\mu' = \frac{m_D \cdot m_{Cl}}{m_D + m_{Cl}} = \frac{2m_H \cdot 35m_H}{2m_H + 35m_H} = \frac{70}{37} m_H$ κι επομένως

$$\lambda_3' = \frac{\frac{70}{37}m_H}{\frac{35}{36}m_H} \lambda_3 = \frac{72}{37} \lambda_3 = \frac{72}{37} 0.12 = 0.23 \text{ mm.}$$

Δίνονται: $E_{\pi\epsilon\rho} = hB\ell(\ell+1)$, $B = h/8\pi^2 I$, $I = \mu R^2$, $m_H = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$,

$$\Delta z_{m_J} \propto m_J \frac{dB(z)}{dz}, \quad \Delta E_{JLS} = g_{JLS} \mu_B B m_J, \quad g_{JLS} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta m_J = 0, \pm 1.$$