Υλη Σύγχρονης Φυσικής ΙΙ Ακαδημαϊκού Έτους 2013-14.

Διδάσκοντες: **Κ. Κοσμίδης** (περιττοί), **Μ. Μπενής** (άρτιοι)

	ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΑ		
	R. Serway, C. Moses, C. Moyer: Σύγχρονη Φυσική	**A. Beiser:** Σύγχρονη Φυσική	**H.D. Young , R.A. Freedman**: Τόμος Γ.
Ατομική Φυσική	Κεφ. 7,8	§ 5.6, Κεφ. 6,7	Κεφ. 41
Μοριακή Φυσική	Κεφ. 11	Κεφ. 8	Κεφ. 42
Λέιζερ	Κεφ. 10	-	-
Ακτίνες Χ		§2.5 και §7.13	

Ως ασκήσεις σχετικές με την διδαχθείσα ύλη προτείνονται αυτές των αντίστοιχων κεφαλαίων των βιβλίων Serway, Beiser και Young όπως επίσης και τα παραδείγματα που εξετάζονται στη θεωρία.

Επίσης ένα σετ επιλεγμένων ασκήσεων από τις σημειώσεις του κ. Τσέκερη «Ατομική και Μοριακή Φυσική», που μπορείτε να βρείτε στο e-cource, παρατίθενται μαζί με τις λύσεις τους.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

3. Δέσμη ηλεκτρονίων βομβαρδίζει αέριο ατόμων Η και το αέριο φωτοβολεί.
α) Γιατί;
β) Ποιες φασματικές γραμμές περιέχει το φάσμα εκπομπής του ατομικού υδρογόνου, αν τα ηλεκτρόνια έχουν κινητική ενέργεια 13.3 eV;
γ) Ποια είναι η ελάχιστη κινητική τους ενέργεια για να εκπεμφθεί η πρώτη γραμμή της σειράς Balmer;

Απάντηση:
α) Διότι κατά τις κρούσεις, μεγαλύτερο ή μικρότερο, μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε εσωτερική ενέργεια των ατόμων, διεγείροντάς τα σε υψηλότερες της βασικής ενεργειακές καταστάσεις. Τα άτομα δεν παραμένουν στις διεγερμένες ατομικές καταστάσεις και αποδιεγείρονται εκπέμποντας φωτόνια.
β) Θεωρούμε άτομο υδρογόνου, ακίνητο (κάτι που εκφράζει την πραγματικότητα ουσιαστικά, όπως αποδεικνύεται στην πιο κάτω σημείωση) και στη βασική του ενεργειακή στάθμη, πριν να συγκρουστεί με ένα ηλεκτρόνιο κινητικής ενέργειας $E_{κιν} = p^2/2m$ και ορμής p. Εξετάζοντας την πιο ακραία περίπτωση, υποθέτουμε ότι μετά την κρούση το ηλεκτρόνιο έχει δώσει όλη την κινητική του ενέργεια για τη διέγερση του ατόμου, οπότε η τελική του ορμή μηδενίζεται, ενώ το ίδιο το άτομο αποκτά ορμή ίση με p, λόγω της διατήρησης της ορμής του συστήματος των δυο αυτών σωμάτων. Αν ΔΕ είναι η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του ατόμου και $M \approx 2000m$

είναι η μάζα του (πρακτικά όση η μάζα του πρωτονίου), θάναι λόγω της διατήρησης της ενέργειας του συστήματος

$p^2/2m = p^2/2M + \Delta E$ ή $\Delta E = p^2/2m - p^2/2M \approx p^2/2m = E_{\kappa\iota\nu}$, διότι $1/m >> 1/M \approx 1/2000m$

Άρα, η μέγιστη τιμή της ΔΕ μπορεί να είναι ίση με την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και, επειδή η εσωτερική ενέργεια των ατόμων του υδρογόνου παίρνει τις τιμές $\Delta E_n = 13.6\,eV(1\text{-}1/n^2)$ σε σχέση με τη βασική κατάσταση, η μέγιστη τιμή n_{max} του κύριου κβαντικού αριθμού της κατάστασης, στην οποία μπορούν να διεγερθούν τα άτομα, θα ικανοποιεί τη σχέση

$$\Delta E_n = 13.6\,eV(1\text{-}1/n^2) \leq p^2/2m = 13.3\ eV$$

εκ της οποίας προκύπτει $1 - 13.3/13.6 = 0.02 \leq 1/n^2$ ή $n^2 \leq 1/0.02 = 50 \ \rightarrow\ n \leq 7$

Συνεπώς το φως που θα εκπέμπεται από τα έτσι διεγερμένα άτομα θα περιέχει τις συχνότητες που αντιστοιχούν στις μεταβάσεις $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$ με $7 \geq n > m \geq 1$

γ) Η πρώτη γραμμή της σειράς Balmer οφείλεται στη μετάβαση n = 3 $\rightarrow$ m = 2 και για να μπορέσει να συμβεί αυτό πρέπει τα άτομα να διεγερθούν στην κατάσταση με n = 3, δηλαδή τα ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν ελάχιστη κινητική ενέργεια ίση με $13.6\,(1-1/3^2)\,eV = 12.09\,eV$

Σημείωση: Σε ένα αέριο ατόμων υδρογόνου σε συνήθεις θερμοκρασίες (~ $300\,^0K$) η μέση κινητική ενέργειά τους είναι

$$\langle E_{\kappa\iota\nu} \rangle = \left\langle \frac{P^2}{2M} \right\rangle = \frac{3}{2}kT \sim 1.5x8.6x10^{-5}\,eV\cdot K^{-1}\,x300\ K \approx 4x10^{-2}\,eV << 13.3\ eV$$

και για την ηλεκτρονιακή δέσμη των 13.3 eV θάναι

$$\frac{p^2/2m}{P^2/2M} \approx \frac{1}{2000}\frac{p^2}{P^2} \sim \frac{13.3}{0.04} \approx 330 \quad \rightarrow \quad \frac{p}{P} \sim \sqrt{330x2000} \sim 810 >>1$$

Η ορμή των ηλεκτρονίων είναι λοιπόν περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη αυτής των ατόμων, τα οποία ως εκ τούτου μπορούν να θεωρηθούν ακίνητα.

4. Μια ορθότερη έκφραση για τις ενεργειακές στάθμες μονοηλεκτρονιακών ατόμων είναι η $E_n = -\dfrac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\dfrac{1}{n^2}$, όπου $\mu = \dfrac{Mm}{M+m}$ είναι η ανηγμένη μάζα τους. Το μήκος κύματος για τη μετάπτωση από τη στάθμη με n = 3 στη στάθμη με n = 2 του υδρογόνου (όπου M = 1836m) είναι 656.3 nm. Ποια είναι τα μήκη κύματος για την ίδια μετάπτωση (α) στο ποζιτρόνιουμ (σύστημα ποζιτρονίου και ηλεκτρονίου) και (β) στο απλά ιονισμένο ήλιο (He^+);

Απάντηση:

Επειδή

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} = \frac{E_3 - E_2}{hc} = \frac{1}{hc}\frac{Z^2e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\mu\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$

αν $\lambda_H, \lambda_\pi, \lambda_{He}$ είναι τα μήκη κύματος της μετάβασης n = 3 $\rightarrow$ n = 2 και μ_H, μ_π, μ_{He} οι ανηγμένες μάζες του υδρογόνου, ποζιτρόνιουμ και ιονισμένου ηλίου αντίστοιχα, έχομε

α) $\dfrac{1/\lambda_H}{1/\lambda_\pi} = \dfrac{\lambda_\pi}{\lambda_H} = \dfrac{\mu_H}{\mu_\pi} = \dfrac{mM/(m+M)}{m^2/2m} = \dfrac{2M}{m+M} \approx \dfrac{2M}{M} = 2$

$\rightarrow \lambda_\pi \approx 2\lambda_H = 2x656.3\ nm = 1312.6\ nm$

β) $\frac{1/\lambda_H}{1/\lambda_{He}} = \frac{\lambda_{He}}{\lambda_H} = \frac{\mu_H}{\mu_{He}} = \frac{mM/(m+M)}{m2M/(m+2M)} = \frac{m+2M}{2(m+M)} = \frac{m+2x1836m}{2(m+1836m)} = \frac{3673}{3674} = 0.9997$

$\rightarrow \ \lambda_{He} = 0.9997\lambda_H$ = 0.9997x656.3 nm = 656.12 nm

5. Με τη βοήθεια της αρχής της αβεβαιότητας να γίνει μια εκτίμηση της ακτίνας α του ατόμου του υδρογόνου και της ενέργειάς του στη βασική του κατάσταση.

Απάντηση:

Κατά μια οιαδήποτε διεύθυνση που διέρχεται δια του κέντρου (πυρήνα) του ατόμου η αβεβαιότητα (διασπορά στις πιθανές τιμές) της αντίστοιχης συντεταγμένης του ηλεκτρονίου (η οποία παίρνει τιμές από –α έως α, όχι όμως με την ίδια πιθανότητα σε οιαδήποτε χρονική στιγμή) είναι Δr ~ α. Ομοίως και η αβεβαιότητα της αντίστοιχης προβολής της ορμής του ηλεκτρονίου (που παίρνει τιμές από –mv έως mv, όχι όμως πάλι με την ίδια πιθανότητα) είναι Δp ~ mv. Λόγω της αρχής της αβεβαιότητας, η ελάχιστη τιμή του γινομένου των Δr και Δp είναι

$$\Delta p\,\Delta r = mv\alpha \sim \hbar$$

Σύμφωνα όμως με την κλασσική μηχανική, για ηλεκτρόνιο κινούμενο σε κυκλική τροχιά ακτίνας α περί τον πυρήνα λόγω της δύναμης Coulomb, η δυναμική του ενέργεια είναι

$$U(\alpha) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\alpha}$$

Από την πιο πάνω σχέση αβεβαιότητας όμως έχομε $mv \sim \hbar/\alpha \ \rightarrow \ \frac{1}{2}mv^2 \sim \frac{\hbar^2}{2m\alpha^2}$

και η ολική ενέργεια γράφεται τότε ως εξής $E \sim \frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\alpha}$

Παραγωγίζοντας την τελευταία αυτή έκφραση της E ως προς την ακτίνα α έχομε

$$\frac{dE}{d\alpha} \sim -\frac{\hbar^2}{m\alpha^3} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\alpha^2} = -\frac{1}{\alpha^2}\left(\frac{\hbar^2}{m\alpha} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \rightarrow \frac{dE}{d\alpha} = 0 \text{ για } \frac{\hbar^2}{m\alpha} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sim 0 \rightarrow \alpha \sim \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

$$\frac{d^2E}{d\alpha^2} \sim \frac{3\hbar^2}{m\alpha^4} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0\alpha^3} = \frac{1}{\alpha^3}\left(\frac{3\hbar^2}{m\alpha} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) = \frac{1}{\alpha^3}\left(\frac{3\hbar^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\alpha^3} > 0$$

και συνεπώς η τιμή $\alpha \sim \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$ ελαχιστοποιεί την ενέργεια του ατόμου, δίνοντάς της την τιμή

$$E \sim -\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2} = -\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}$$

Η ευρεθείσα τιμή της ελάχιστης ενέργειας συμπίπτει με αυτή που προκύπτει από την εξίσωση του Schrödinger, η δε ακτίνα α συμπίπτει με την ακτίνα (της μικρότερης τροχιάς) του Bohr.

8. Μικρή σφαίρα μάζας m = 5gr και ακτίνας R = 1cm περιστρέφεται περί τον εαυτό της με γωνιακή ταχύτητα ω = 1 στροφή/sec. Ποιο είναι το μέτρο της στροφορμής της; Αν Δm/m, ΔR/R, Δω/ω ~10^{-6}, μπορούμε να διαπιστώσουμε την κβάντωση του μέτρου της L; Δίνεται η ροπή αδράνειας I = (2/5)mR^2 της σφαίρας ως προς άξονα που διέρχεται από το κέντρο της.

Απάντηση:

Η στροφορμή της σφαίρας είναι

$$L = I\omega = \frac{2}{5} mR^2\omega = \frac{2}{5} x\, 5\, x10^{-3} Kgr\, x\, (10^{-2})^2 m^2 \; x\, 1sec^{-1} = 2\, x\, 10^{-7} Kgr\, x\, m^2 \; x\, sec^{-1} =$$

$$= 2\, x\, 10^{-7} Joule\; x\, sec$$

και επειδή $L = \sqrt{l(l+1)}\;\hbar$ θάναι

$$\sqrt{l(l+1)} = L/\hbar = 2\, x\, 10^{-7} Joule\; x\, sec / 1.05\; x\; 10^{-34}\; Joule\; x\, sec = 2\; x10^{27} >> 1$$

$$\rightarrow l(l+1) = l^2 \rightarrow l = 2\; x10^{27} \text{ (τεράστιος αριθμός)}$$

Το σχετικό σφάλμα της στροφορμής είναι

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{L}\frac{\partial L}{\partial m}\Delta m + \frac{1}{L}\frac{\partial L}{\partial R}\Delta R + \frac{1}{L}\frac{\partial L}{\partial \omega}\Delta\omega = \frac{\Delta m}{m} + 2\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta\omega}{\omega} \sim 4\; x\; 10^{-6}$$

$$\rightarrow \;\; \Delta L \sim 4\; x\; 10^{-6} L \quad \rightarrow \quad \Delta l \sim 4\; x\; 10^{-6}\; l \sim 8\; x\; 10^{21} >> 1$$

οπότε δεν είναι δυνατό να διαπιστωθεί η κβάντωση (το διακριτό) των τιμών της στροφορμής του μακροσκοπικού αυτού αντικειμένου μια και το σφάλμα είναι πολύ μεγαλύτερο της διαφοράς (ίσης με τη μονάδα) δυο διαδοχικών τιμών του.

9. Η τροχιακή στροφορμή L της γης λόγω της περιφοράς της περί τον ήλιο είναι 4.83 x10^{31} Joule·sec. Να βρεθεί η τιμή του κβαντικού αριθμού l και η σχετική μεταβολή της L, αν ο l αυξηθεί κατά μια μονάδα. Μπορούμε να ανιχνεύσουμε μια τέτοια μεταβολή;

Απάντηση:

Επειδή $L = \sqrt{l(l+1)}\;\hbar$ θάναι

$$\sqrt{l(l+1)} = L/\hbar = 4.83\; x10^{31} Joule \cdot sec / 1.05\; x10^{-34}\; Joule \cdot sec = 4.6\; x10^{65} >> 1$$

$$\rightarrow l(l+1) = l^2 \rightarrow l = 6.8\; x10^{32} \text{ (τεράστιος αριθμός)}$$

Το να μετρήσουμε μεταβολή μιας τέτοιας στροφορμής, όταν το l αυξηθεί κατά μια μονάδα, απαιτεί διακριτική ικανότητα μικρότερη της $\Delta l / l = 1/6.8x10^{32} = 1.5\; x\; 10^{-33}$, πράγμα αδύνατο (η μικρότερη τιμή διακριτικής ικανότητας που έχει επιτευχθεί πειραματικά μέχρι σήμερα είναι ~ 10^{-18}, τιμές ~10^{-9} θεωρούνται σπουδαίες και δύσκολα επιτεύξιμες, ενώ τιμές ~10^{-6} χαρακτηρίζουν μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας).

11. Για τις ατομικές καταστάσεις s, η πυκνότητα πιθανότητας να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε μικρή απόσταση από τον πυρήνα (r $< \alpha_0/Z$) έχει μη μηδενική (και μάλιστα μέγιστη $|\psi_{ns}(\vec{r}=0)|^2 = 4Z^3/(n\alpha_0)^3$ για r = 0) τιμή, ενώ η πιθανότητα $|\psi_{ns}(\vec{r})|^2 4\pi r^2 dr$ να βρεθεί σε μια μικρή σφαίρα με κέντρο τον πυρήνα τείνει στο μηδέν, καθώς η ακτίνα της σφαίρας τείνει στο μηδέν. Γιατί συμβαίνει αυτό;

Απάντηση:

Επειδή στην ποσότητα $|\psi_{ns}(\vec{r})|^2 4\pi r^2 dr$, αν και το $|\psi_{ns}(\vec{r})|^2 4\pi dr$ έχει μη μηδενική πεπερασμένη τιμή, το γινόμενό της με το r, που τείνει στο μηδέν, τείνει και αυτό στο μηδέν.

12. Να αποδειχτεί ότι το πλήθος των (διαφορετικών) στάσιμων καταστάσεων με την ίδια ενέργεια E_n είναι n^2. Δίνεται ότι $\sum_{k=0}^{p} k = \frac{p(p+1)}{2}$.

Απάντηση:
Επειδή για κάθε l υπάρχουν $2l+1$ διαφορετικές ατομικές καταστάσεις, που αντιστοιχούν στις $2l+1$ διαφορετικές τιμές της m_l, και επειδή το l παίρνει τιμές από 0 μέχρι $n-1$, το πλήθος των διαφορετικών ατομικών καταστάσεων (που θα διαφέρουν ως προς μια τουλάχιστον των τιμών των l και m_l) θάναι

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = \sum_{l=0}^{n-1}2l + \sum_{l=0}^{n-1}1 = 2\sum_{l=0}^{n-1}l + n = 2\frac{(n-1)n}{2} + n = n^2.$$

13. Το χωρικό μέρος της κυματοσυνάρτησης της θεμελιώδους κατάστασης ενός μονοηλεκτρονιακού ατόμου είναι $\psi(\vec{r}) = N\exp(-Zr/\alpha_0)$. Ποια είναι

α) Η τιμή του N;

β) Η μέση απόσταση $\langle r\rangle$ του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα;

γ) Η πιθανότερη απόσταση r του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα;

δ) Η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο πέρα από την απόσταση α_0/Z;

ε) Η αβεβαιότητα $\Delta r = \sqrt{\langle r^2\rangle - \langle r\rangle^2}$ των τιμών της r;

Δίνεται $\int \chi^n e^{-\chi}d\chi = \dfrac{e^{-\chi}}{(-1)^{n+1}}[(-\chi)^n - n(-\chi)^{n-1} + n(n-1)(-\chi)^{n-2} + \ldots + (-1)^{n-1}n!(-\chi) + (-1)^n n!]$

$$\rightarrow \int_0^\infty \chi^n e^{-\chi}d\chi = n!$$

Απάντηση:

α) Επειδή $\int|\psi(\vec{r})|^2 dV = 1$, όπου $dV = r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi$ και $|\psi(r)|^2 = N^2\exp(-2Zr/\alpha_0)$,

θάναι $N^2\int_0^\infty r^2\exp(-2Zr/\alpha_0)dr\int_0^\pi \sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi = 4\pi N^2\int_0^\infty r^2\exp(-2Zr/\alpha_0)dr = 1$

Αλλά $\int_0^\infty r^2\exp(-2Zr/\alpha_0)dr = \dfrac{\alpha_0^3}{2^3Z^3}\int_0^\infty \chi^2 e^{-\chi}d\chi = \dfrac{\alpha_0^3}{2^3Z^3}2! = \dfrac{\alpha_0^3}{4Z^3} \rightarrow N^2 = \dfrac{Z^3}{\pi\alpha_0^3} \rightarrow N = \dfrac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}\alpha_0^{3/2}}$

β) $\langle r\rangle = \int r|\psi(\vec{r})|^2 dV = \ldots = 4\pi N^2\int_0^\infty r^3\exp(-2Zr/\alpha_0)dr = 4\pi N^2\dfrac{\alpha_0^4}{2^4Z^4}\int_0^\infty \chi^3 e^{-\chi}d\chi =$

$$= 4\pi\frac{Z^3}{\pi\alpha_0^3}\frac{\alpha_0^4}{2^4Z^4}3! = \frac{3}{2}\frac{\alpha_0}{Z} \qquad \left(= \frac{3}{2}\alpha_0 \text{ για το υδρογόνο}\right)$$

γ) Η πιθανότερη απόσταση από τον πυρήνα είναι εκείνη η τιμή του r για την οποία η πιθανότητα $|\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr$ να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε σφαιρικό φλοιό ακτίνας r και πάχους dr είναι μέγιστη. Για τη συγκεκριμένη κατάσταση είναι

$$|\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr = 4\pi N^2 r^2\exp(-2Zr/\alpha_0)dr$$

και γίνεται μέγιστη για $d(|\psi(r)|^2 4\pi r^2)/dr = 0$ ή $d[r^2\exp(-2Zr/\alpha_0)]/dr = 0 \rightarrow$

$2r\exp(-2Zr/\alpha_0) - (2Zr^2/\alpha_0)\exp(-2Zr/\alpha_0) = 2r[1-(Zr/\alpha_0)]\exp(-2Zr/\alpha_0) = 0 \rightarrow$

$$r = \frac{\alpha_0}{Z} \qquad (= \alpha_0 \text{ για το υδρογόνο})$$

δ) $P(r>\alpha_0) = \int_{\alpha_0}^{\infty} |\psi(\vec{r})|^2 dV = \ldots = 4\pi N^2 \int_{\alpha_0}^{\infty} r^2 \exp(-2Zr/\alpha_0)dr \;=\; \frac{4\pi Z^3}{\pi\alpha_0^3}\frac{\alpha_0^3}{2^3 Z^3}\int_2^{\infty}\chi^2 e^{-\chi}d\chi \;=$

$$= \frac{1}{2}(-\chi^2 - 2\chi - 2)e^{-\chi}\Big|_2^{\infty} = 5e^{-2} \approx 0.677$$

ε) $\langle r^2 \rangle = \int r^2 |\psi(\vec{r})|^2 dV = \ldots = 4\pi N^2 \int_0^{\infty} r^4 \exp(-2Zr/\alpha_0)dr \;=\; 4\pi N^2 \frac{\alpha_0^5}{2^5 Z^5}\int_0^{\infty}\chi^4 e^{-\chi}d\chi =$

$$= 4\pi \frac{Z^3}{\pi\alpha_0^3}\frac{\alpha_0^5}{2^5 Z^5} 4! = 3\frac{\alpha_0^2}{Z^2} \;\rightarrow\; \Delta r = \sqrt{3\alpha_0^2/Z^2 - 9\alpha_0^2/4Z^2} = \sqrt{3}\alpha_0/2Z$$

(= $\sqrt{3}\alpha_0/2$ για το υδρογόνο)

<u>14.</u> Το χωρικό μέρος της κυματοσυνάρτησης της $|2,1,0\rangle$ στάσιμης κατάστασης του υδρογόνου είναι $\psi_{210}(\vec{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}\alpha_0^{5/2}} r\exp(-r/2\alpha_0)\cos\theta$. Αφού δειχτεί ότι $\int|\psi(\vec{r})|^2 dV = 1$, να βρεθούν

α) Η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στο διπλό κώνο γωνίας θ = 45^{o} με άξονα τον z-άξονα

β) Η μέση απόσταση $\langle r \rangle$ του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα;

γ) Η πιθανότερη απόσταση r του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα;

Δίνεται ότι $\int_0^{\infty}\chi^n e^{-\chi}d\chi = n!$

<u>Απάντηση:</u>

Για $dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$ είναι $\int|\psi(\vec{r})|^2 dV = \frac{1}{2^5\pi\alpha_0^5}\int_0^{\infty} r^4\exp(-r/\alpha_0)dr\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi$

Αλλά $\int_0^{\infty} r^4\exp(-r/\alpha_0)dr = \alpha_0^5\int_0^{\infty}\chi^4 e^{-\chi}d\chi \;=\; \alpha_0^5 4!$

$\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta \;=\; = -\int_1^{-1}\cos^2\theta d\cos\theta = -\frac{1}{3}\cos^3\theta\Big|_1^{-1} \;=\; \frac{2}{3}$ και $\int_0^{2\pi}d\varphi = 2\pi$

$$\rightarrow \int|\psi(\vec{r})|^2 dV = \frac{1}{2^5\pi\alpha_0^5}\alpha_0^5 4!\,\frac{2}{3}\,2\pi = 1 \text{ ο.ε.δ.}$$

α) $\frac{1}{2^5\pi\alpha_0^5}\int_0^{\infty} r^4\exp(-r/\alpha_0)dr\left(\int_0^{\pi/4}\cos^2\theta\sin\theta d\theta + \int_{3\pi/4}^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta\right)\int_0^{2\pi}d\varphi =$

$$= \frac{1}{2^5\pi\alpha_0^5}4!\,\alpha_0^5(-1/3)\left(\cos^3\theta\Big|_1^{1/\sqrt{2}} + \cos^3\theta\Big|_{-1/\sqrt{2}}^{-1}\right)2\pi \;=\; -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1 - 1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \;\approx 0.29$$

β) $\langle r \rangle = \frac{1}{2^5\pi\alpha_0^5}\int_0^{\infty} r^5\exp(-r/\alpha_0)dr\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi = \frac{1}{2^5\pi\alpha_0^5}\frac{2}{3}2\pi\,\alpha_0^6\int_0^{\infty}\chi^5 e^{-\chi}d\chi = \frac{\alpha_0}{2^3 3}5! = 5\alpha_0$

γ) Η πιθανότερη απόσταση από τον πυρήνα είναι εκείνη η τιμή του r για την οποία η πιθανότητα

$$r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, |\psi(r)|^2 = \frac{1}{2^5 \pi \alpha_0^5} r^4 \exp(-r/\alpha_0) \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{4!\alpha_0^5} r^4 \exp(-r/\alpha_0)$$

να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε σφαιρικό φλοιό ακτίνας r και πάχους dr είναι μέγιστη. Αυτό συμβαίνει για

$$d[r^4 \exp(-r/\alpha_0)]/dr = 0 \;\rightarrow\; 4r^3 \exp(-r/\alpha_0) - (r^4/\alpha_0)\exp(-r/\alpha_0) = 0 \;\rightarrow\; r^3(4 - r/\alpha_0) = 0$$

$$\rightarrow\; r = 4\alpha_0$$

15. Να υπολογιστεί σε eV η μέση δυναμική και η μέση κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου. Δίνεται το ολοκλήρωμα $\int_0^{\infty} \chi^n e^{-\chi} d\chi = n!$

Απάντηση:

Επειδή $E_{\kappa\iota\nu}(r) + U(r) = E_1$ θάναι και $\langle E_{\kappa\iota\nu}\rangle + \langle U(r)\rangle = E_1$

Είναι όμως $\langle U(r)\rangle = \int U(r)|\psi_{100}(\vec{r})|^2 dV$

και επειδή $\psi_{100}(\vec{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{\pi\alpha_0^{3/2}}}\exp(-r/\alpha_0)$, $U(r) = -\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ και $dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$, είναι

$$\langle U(r)\rangle = \frac{1}{\pi\alpha_0^3}\int_0^{\infty} -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} r^2 \exp(-2r/\alpha_0) dr \int_0^{\pi}\sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = -\frac{4\pi e^2}{4\pi^2\varepsilon_0\alpha_0^3}\int_0^{\infty} r\exp(-2r/\alpha_0)dr =$$

$$= -\frac{e^2}{\pi\varepsilon_0\alpha_0^3}\frac{\alpha_0^2}{2^2}\int_0^{\infty}\chi e^{-\chi}d\chi = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\alpha_0}$$

Αλλά $\alpha_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/me^2 \;\rightarrow\; \langle U(r)\rangle = -\dfrac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2} = 2E_1$ = -2·13.6 eV = - 27.2 eV

$$\rightarrow\; \langle E_{\kappa\iota\nu}\rangle = E_1 - \langle U(r)\rangle = -E_1 = 13.6 \text{ eV}$$

18. Η τροχιακή στροφορμή ενός σωμάτιου έχει μέτρο $6\sqrt{2}\hbar$. Ποια γωνία σχηματίζει η $\vec{L}$ με τον άξονα q, αν η L_q έχει τη μέγιστη τιμή της;

Απάντηση:

Εκ της $L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ προκύπτει $\sqrt{l(l+1)} = 6\sqrt{2} \;\rightarrow\; l(l+1) = 72 \;\rightarrow\; l = 8$

οπότε και η μέγιστη τιμή του L_q θάναι ίση με $8\hbar$ και, επειδή η γωνία θ που σχηματίζουν το $\vec{L}$ με τον q – άξονα έχει συνημίτονο ίσο με $\cos\theta = L_q/L$, θάναι

$$\cos\theta = \frac{8}{6\sqrt{2}} = \frac{4}{3\sqrt{2}} \approx 0.94 \quad\rightarrow\quad \theta \approx 19.47^{o}$$

<u>19.</u> Ποιες από τις ακόλουθες τριάδες των κβαντικών αριθμών ($\mathbf{n}, l, m_l$) σε ιόντα ενός ηλεκτρονίου είναι πιθανές;
α) 2, 1, 1 β) 3, 3, -2 γ) 4, 2, 3 δ) 0, 0, 0 ε) 4, 0, 0

<u>Απάντηση:</u>
Επειδή $\mathrm{n} > l$ και $|m_l| \le l$ πιθανές είναι οι τριάδες (α) και (ε)

<u>20</u>. Σε κεντρικό πεδίο $\mathrm{U(r)} \neq \mathrm{C/r, Dr^2}$ μια ενεργειακή στάθμη έχει τριπλό εκφυλισμό. Ποιο είναι το μέτρο της τροχιακής στροφορμής;

<u>Απάντηση:</u>
Επειδή για τέτοια κεντρικά πεδία οι επιτρεπτές τιμές της ενέργειας εξαρτιόνται και από τον κβαντικό αριθμό της τροχιακής στροφορμής, όχι όμως και από την q-συνιστώσα της, ο τριπλός εκφυλισμός θα οφείλεται σε τρεις τιμές για την $\mathrm{L_q}$, που δε μπορεί να είναι άλλες από τις $-\hbar, 0, \hbar$. Ως εκ τούτου θάναι $l = 1$ και συνεπώς και $\mathrm{L} = \sqrt{2}\hbar$.

<u>21</u>. Ποιες τιμές μπορούν να έχουν τα L και $\mathrm{L_z}$, αν το χωρικό μέρος της κυματοσυνάρτησης του υδρογόνου έχει τη μορφή $\psi(\mathrm{r}, \theta, \phi) = \mathrm{f}(\mathrm{r}, \theta)\cos 2\phi$;

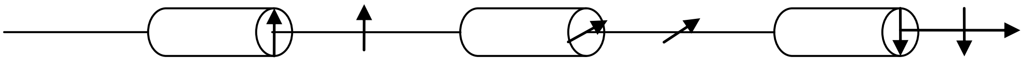
<u>Απάντηση:</u>
Επειδή $\cos 2\phi = \frac{1}{2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\phi} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\phi})$, η $\psi(\mathrm{r}, \theta, \phi)$ θα περιέχει τις σφαιρικές αρμονικές $\mathrm{Y}_{\mathrm{l},\pm 2}(\theta, \phi)$, οπότε το $\mathrm{L_z}$ παίρνει τις τιμές $\pm 2\hbar$, ενώ το μέτρο της στροφορμής L μπορεί να έχει τουλάχιστον μια από τις τιμές $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, με $l \ge 2$.

<u>22.</u> Σε ένα πείραμα Stern-Gerlach με άτομα Ag η βαθμίδα του μαγνητικού πεδίου είναι $\mathrm{dB_z/dz = 1.4\,Tesla/mm}$ και το μήκος της διαδρομής της ατομικής δέσμης μέσα στο μαγνήτη είναι L = 3.5 cm. Η μέση ταχύτητα των ατόμων είναι v = 750 m/sec. Να βρεθεί η απόσταση D μεταξύ των δυο εκτρεπόμενων ατομικών δεσμών, καθώς αυτές αναδύονται από το μαγνήτη. Η μάζα Μ των ατόμων του Ag είναι ίση με 1.8 x $10^{-25}\mathrm{Kgr}$ και η z-συνιστώσα της μαγνητικής διπολικής του ροπής μ_z είναι ίση με μια μαγνητόνη του Bohr (= 9.28x$10^{-24}\mathrm{Joule/Tesla}$).

<u>Απάντηση:</u>
Η επιτάχυνση των ατόμων Ag στο χώρο του μαγνήτη είναι $\alpha = \mathrm{F_z/M} = \mu_z(\mathrm{dB_z/dz})/\mathrm{M}$
Η κατακόρυφη εκτροπή έκαστης δέσμης είναι $\mathrm{D}/2 = \alpha\, \mathrm{t}^2/2 = [\mu_z(\mathrm{dB_z/dz})/2\mathrm{M}](\mathrm{L/v})^2$
Εξ αυτών προκύπτει

$$\mathrm{D} = \frac{\mu_z(\mathrm{dB_z/dz})\mathrm{L}^2}{\mathrm{Mv}^2} = \frac{(9.28\mathrm{x}10^{-24}\,\mathrm{J/T})(1.4\mathrm{x}10^{3}\,\mathrm{T/m})(3.5\mathrm{x}10^{-2}\,\mathrm{m})^2}{(1.8\mathrm{x}10^{-25}\,\mathrm{Kgr})(750\,\mathrm{m/sec})^2} \approx 1.6\mathrm{x}10^{-4}\,\mathrm{m} = 0.16\,\mathrm{mm}$$

<u>23.</u> Στο σχήμα που ακολουθεί οι δυο πρώτοι πολωτές σπιν είναι προσανατολισμένοι κάθετα μεταξύ τους. Ο Α επιτρέπει τη διέλευση ατόμων Ag, ολικής στροφορμής J = $\sqrt{3}\hbar/2$, με σπιν - πάνω και ο Β επιτρέπει τη διέλευση ατόμων Ag με σπιν – δεξιά. Ποιο είναι το κλάσμα των ατόμων Ag που εξέρχονται από τον πολωτή Γ με σπιν-κάτω; Αν αφαιρέσουμε τον πολωτή Β, τι θα συμβεί στο κλάσμα των εξερχόμενων ατόμων από τον Γ; Ο πολωτής σπιν αποτελείται από μια διάταξη Stern-Gerlach, στην έξοδο της οποίας υπάρχει διάφραγμα που επιτρέπει τη διέλευση της ατομικής δέσμης με τη συγκεκριμένη συνιστώσα της στροφορμής.



<u>Απάντηση:</u>

Το μέτρο της στροφορμής των συγκεκριμένων ατόμων είναι $\sqrt{j(j+1)}\hbar = \sqrt{3}\hbar/2 \;\; \rightarrow j = 1/2$ και οι τιμές της προβολή της ως προς οιοδήποτε άξονα είναι δυο, οι $m_j\hbar = \pm\hbar/2$.

Η αρχική ατομική δέσμη λοιπόν, έντασης I_0, χωρίζεται από τον πρώτο πολωτή Α σε δυο δέσμες με αντίθετες τιμές της προβολής της στροφορμής των στον κατακόρυφο άξονα (που συμπίπτει με τη διεύθυνση του ανομοιογενούς μαγνητικού πεδίου της συσκευής Stern-Gerlach) και έντασης $I_0/2$ έκαστη. Εξ αυτών ο πολωτής Α επιλέγει τη δέσμη με σπιν-πάνω. Η δέσμη αυτή προσπίπτει στον πολωτή Β και αναλύεται σε δυο δέσμες ίδιας έντασης $I_0/4$ με αντίθετες τιμές της προβολής της στροφορμής των στον οριζόντιο άξονα. Εξ αυτών ο πολωτής Β επιλέγει τη δέσμη με σπιν-δεξιά, η οποία προσπίπτει στον πολωτή Γ και αναλύεται και πάλι σε δυο δέσμες με αντίθετες τιμές της προβολής της στροφορμής των στον κατακόρυφο άξονα και έντασης $I_0/8$ έκαστη εκ των οποίων ο πολωτής Γ επιλέγει τη δέσμη με σπιν-κάτω. Τελικά λοιπόν το κλάσμα των εξερχόμενων ατόμων με σπιν – κάτω είναι ίσο με 1/8.

Αν αφαιρεθεί ο πολωτής Β, τα άτομα με σπιν –πάνω θα εμποδιστούν από τον Γ να συνεχίσουν την πορεία τους, διότι αυτός επιτρέπει τη διέλευση μόνο ατόμων με σπιν – κάτω.

<u>24.</u> Θα μπορούσε να εκτελεστεί το πείραμα των Stern-Gerlach με ιόντα αντί των ουδέτερων ατόμων;

<u>Απάντηση:</u>

Όχι, διότι τα ιόντα θα υφίσταντο και μια δύναμη Lorentz $q\vec{v}\times\vec{B}$ που θα τα εξέτρεπε από την κίνησή τους κατά τη διεύθυνση την παράλληλη προς τους πόλους του μαγνήτη.

<u>25.</u> Αν το σπιν του ηλεκτρονίου οφειλόταν στην περιστροφή του περί άξονα που διέρχεται από το κέντρο του, να βρεθεί η ταχύτητα των σημείων του ισημερινού της «ηλεκτρονιακής» σφαίρας, λαβαίνοντας υπόψη πως η ακτίνα της είναι μικρότερη των 10^{-15} m και η μάζα της είναι ομογενής. Τι πρόβλημα υπάρχει με το αποτέλεσμα ενός τέτοιου υπολογισμού;

<u>Απάντηση:</u>

Η στροφορμή μιας περιστρεφόμενης ομογενούς σφαίρας μάζας m και ακτίνας R που περιστρέφεται περί άξονα δια του κέντρου της με γωνιακή ταχύτητα ω = v/R, όπου v είναι η (γραμμική) ταχύτητα των σημείων του ισημερινού, είναι ίση με

$L = (2/5)mR^2\omega = (2/5)\,mRv \;\rightarrow\; v = (5/2)\,L/mR$

Θέτοντας δε $L = (\sqrt{3}/2)\hbar$ έχομε

$v = (5\sqrt{3}/4)\hbar/mR > (5x1.73/4)(1.0546x10^{-34}\,J{\cdot}sec)\,/(9.11x10^{-31}Kgr\cdot 10^{-15}m) = 2.5x\ 10^{11}\,m/sec$

δηλαδή v >> c, κάτι που δε μπορεί να ισχύει, μια και η ταχύτητα του φωτός είναι η μέγιστη ταχύτητα που μπορεί να υπάρξει. Το σπιν λοιπόν του ηλεκτρονίου δε μπορεί να οφείλεται σε μια κλασσική περιστροφική κίνηση περί τον εαυτό του.

27. Στις καταστάσεις $2p_{1/2}$ και $5g_{9/2}$ του υδρογόνου να βρεθεί (α) η γωνία μεταξύ των διανυσμάτων $\vec{L}$ και $\vec{S}$ και (β) το μέτρο $|\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S|$ της μαγνητικής διπολικής ροπής.

Απάντηση:

α) Εκ της $\vec{L}+\vec{S}=\vec{J}$ προκύπτει

$$(\vec{L}+\vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S} = J^2 \quad\rightarrow\quad \vec{L}\cdot\vec{S} = LS\cos\theta = (J^2 - L^2 - S^2)/2$$

$$\rightarrow\quad \cos\theta = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2LS} = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2\sqrt{l(l+1)s(s+1)}} = \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2\sqrt{l(l+1)3/4}}$$

οπότε για τη $2\,p_{1/2}$, για την οποία είναι $l=1$ και $j=1/2$, έχομε

$$\cos\theta = \frac{1/2(1/2+1) - 1(1+1) - 3/4}{2\sqrt{1(1+1)3/4}} = \frac{-2}{2\sqrt{3/2}} = -\sqrt{\frac{2}{3}} \quad\rightarrow\quad \theta = 144.74^{o}$$

και για την $5\,g_{9/2}$, για την οποία είναι $l=4$ και $j=9/2$, έχομε

$$\cos\theta = \frac{9/2(9/2+1) - 4(4+1) - 3/4}{2\sqrt{4(4+1)3/4}} = \frac{99/4 - 20 - 3/4}{2\sqrt{15}} = \frac{2}{\sqrt{15}} \quad\rightarrow\quad \theta = 58.91^{o}$$

β) $$|\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S| = \left|\frac{e}{2m}\vec{L} + \frac{e}{m}\vec{S}\right| = \frac{e}{2m}\left|\vec{L}+2\vec{S}\right| = \frac{e}{2m}\sqrt{L^2 + 4S^2 + 4\vec{L}\cdot\vec{S}} =$$

$$= \frac{e}{2m}\sqrt{L^2 + 4S^2 + 2(J^2 - L^2 - S^2)} = \frac{e}{2m}\sqrt{2J^2 - L^2 + 2S^2} =$$

$$= \frac{e\hbar}{2m}\sqrt{2j(j+1) - l(l+1) + 2\cdot 3/4} = \mu_B\sqrt{2j(j+1) - l(l+1) + 3/2}$$

οπότε για τη $2\,p_{1/2}$, για την οποία είναι $l=1$ και $j=1/2$, έχομε

$$|\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S| = \sqrt{2\cdot 1/2(1/2+1) - 1(1+1) + 3/2}\;\mu_B = \mu_B$$

και για την $5\,g_{9/2}$, για την οποία είναι $l=4$ και $j=9/2$, έχομε

$$|\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S| = \sqrt{2\cdot 9/2(9/2+1) - 4(4+1) + 3/2}\;\mu_B = \sqrt{31}\,\mu_B \approx 5.6\,\mu_B$$

28. Ένας μη μαγνητισμένος σιδερένιος κύλινδρος, ακτίνας R = 5 mm, κρεμιέται με ένα σύστημα ανάρτησης χωρίς τριβές, έτσι ώστε να μπορεί να περιστρέφεται ελεύθερα γύρω από τον άξονά του. Εφαρμόζομε απότομα ένα κατακόρυφο ομογενές μαγνητικό πεδίο, παράλληλο προς τον άξονα του κυλίνδρου, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να προσανατολίσει τις μαγνητικές διπολικές ροπές των ατόμων σιδήρου παράλληλα προς το πεδίο. Ο κύλινδρος αρχίζει να περιστρέφεται περί τον άξονά του. Να βρεθεί η περίοδος περιστροφής λαβαίνοντας υπόψη ότι το κάθε άτομο σιδήρου έχει ηλεκτρονιακή στροφορμή μέτρου $J \sim \hbar$. Ατομικό βάρος σιδήρου 55.8 gr/mol.

Απάντηση:

Λόγω της στροφορμής των, τα άτομα σιδήρου έχουν μαγνητική διπολική ροπή, η οποία, υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου $\vec{B}$, προσανατολίζεται σχεδόν παράλληλα προς το μαγνητικό πεδίο (κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας). Αυτό συνεπάγεται προσανατολισμό της στροφορμής του ατόμου αντίθετο του $\vec{B}$, με αποτέλεσμα ο κύλινδρος να αποκτήσει μια συνολική στροφορμή ίση με

$$L_{ολ} = N\hbar = [N_A M/(AB)]\hbar$$

όπου N ο αριθμός των ατόμων σιδήρου στον κύλινδρο, $N_A = 6\times10^{23}$ άτομα/mol ο αριθμός Avogadro, M η μάζα του κυλίνδρου και (AB) = 55.8 gr το ατομικό βάρος του σιδήρου.

Η εμφάνιση της στροφορμής αυτής συνεπάγεται την έναρξη μιας περιστροφικής κίνησης του κυλίνδρου περί τον κατακόρυφο άξονά του με κυκλική συχνότητα ω = 2π / T, για την οποία ισχύει $L_{ολ} = I\,\omega$, όπου $I = MR^2/2$ είναι η ροπή αδρανείας του κυλίνδρου ως προς τον άξονά του. Ως εκ τούτου έχομε

$$T = 2\pi/\omega = 2\pi I/L_{ολ} = \pi M R^2 (AB)/N_A M\hbar = \frac{\pi(5\times10^{-3}\,m)^2(0.0558Kg/mol)}{(6\times10^{23}/mol)(1.06\times10^{-34}\,J\cdot sec)} =$$

$$= 6.9\times10^4\,sec = 19.2 \text{ ώρες}$$

Παρατήρηση: Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε το 1915 (δυο χρόνια μετά τη διατύπωση του ατομικού προτύπου του Bohr και δέκα χρόνια πριν την ανακάλυψη του σπιν και τη διατύπωση της κβαντικής θεωρίας) από τους Einstein και de-Haas με σκοπό τη μέτρηση της στροφορμής των ατόμων.

43. Το εξωτερικό 3s ηλεκτρόνιο της βασικής κατάστασης του Na έχει έργο ιονισμού $E_{ιον}$ = 5.14 eV. Ποια είναι η τιμή $Z_{εν}e$ του ενεργού φορτίου που αισθάνεται το εξωτερικό ηλεκτρόνιο και ποια η ποσοστιαία εκτίμηση της θωράκισης του ατομικού πυρήνα από τα υπόλοιπα (εσωτερικά) ηλεκτρόνια;

Απάντηση:

Επειδή $E_{3s} = -E_{ιον} = -5.14$ eV και $E_{3s} = -\dfrac{13.6\,Z_{εν}^2}{3^2}\,eV$, είναι 5.14 = !3.6 $Z_{εν}^2/9 \rightarrow Z_{εν} = 1.84$

και επειδή $Z_{εν}$ =1 για πλήρη θωράκιση, η ποσοστιαία θωράκιση είναι (1/1.84)x100 % = 54%

44. α) Ποια είναι η σχέση των δυναμικών ενεργειών $U(r)$ ($0 < r < \infty$) ενός ηλεκτρονίου για i) το υδρογόνο, ii) ουδέτερο άτομο με Z > 1 και iii) μονοηλεκτρονιακό ιόν με το ίδιο Z, όπως στο (ii).

β) Πώς σχετίζονται οι ενέργειες E_n ενός φλοιού με συγκεκριμένο κύριο κβαντικό αριθμό n για τα πιο πάνω άτομα;

Απάντηση:

α) Γενικά, στην προσέγγιση του ενεργού κεντρικού πεδίου, η δυναμική ενέργεια ενός οιουδήποτε ηλεκτρονίου του ατόμου είναι $U(r) = -Z(r)e^2/4\pi\varepsilon_0 r$.

Για το υδρογόνο είναι $Z_i(r)$ = 1, για ένα ουδέτερο άτομο με Z > 1 είναι $Z_{ii}(r) > 1$ (με $Z_{ii}(r) \rightarrow 1$ για $r \rightarrow \infty$ και $Z_{ii}(r) \rightarrow Z$ για $r \rightarrow 0$) και $Z_{iii}(r) = Z$. Εξ αυτών προκύπτει ότι

$$U_i(r) > U_{ii}(r) > U_{iii}(r)$$

με $U_{ii}(r) \rightarrow U_i(r)$ για $r \rightarrow \infty$ και $U_{ii}(r) \rightarrow U_{iii}(r)$ για $r \rightarrow 0$.

β) Ως γνωστόν ισχύει $E_n = -13.6\frac{Z_n^2}{n^2}\,\mathrm{eV}$ και επειδή $Z_n = 1$ για το υδρογόνο, $Z_n = Z$ για το μονοηλεκτρονιακό ιόν και $1 < Z_n < Z$ για το ουδέτερο άτομο, θάναι $E_{n,iii} < E_{n,ii} < E_{n,i}$

<u>45.</u> Τα έργα ιονισμού των αλκαλίων Li, Να, K, Rb και Cs είναι 5.390, 5.138, 4.339, 4,176 και 3,893 eV αντίστοιχα. Να εξηγηθούν οι τιμές αυτές.

<u>Απάντηση:</u>

Το έργο ιονισμού είναι ίσο με το μέτρο της χαμηλότερης ενέργειας του εξωτερικού ηλεκτρονίου του αλκαλικού ατόμου και είναι ίσο με

$E_n = \frac{13.6 Z_n^2}{n^2}\,\mathrm{eV}$, όπου n = 2, 3, 4, 5, 6 για τα Li, Να, K, Rb, Cs αντίστοιχα

Με την αύξηση του n μειώνεται η E_n, όχι όμως τόσο έντονα, διότι και το ενεργό θετικό φορτίο $Z_n e$ αυξάνεται (η θωράκιση του πυρηνικού φορτίου από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια μειώνεται) με την αύξηση του ατομικού αριθμού.

<u>46.</u> Ένα ηλεκτρόνιο d θωρακίζεται αποτελεσματικότερα από ένα ηλεκτρόνιο p και αυτό από ένα ηλεκτρόνιο s. Να δοθεί ένα κλασσικό επιχείρημα της συμπεριφοράς αυτής βασισμένο στον ορισμό της στροφορμής $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ και στη διαφορετική εκκεντρότητα των τροχιών για διαφορετικές τιμές της στροφορμής του ηλεκτρονίου.

<u>Απάντηση:</u>

Για δεδομένα μέτρα των $\vec{r}$ και $\vec{p}$, η μείωση του μέτρου L = r p sinθ της στροφορμής συνεπάγεται και μεγαλύτερη απομάκρυνση των διανυσμάτων αυτών από την καθετότητα (μικρότερα θ), δηλαδή μεγαλύτερη εκκεντρότητα (απομάκρυνση από την κυκλική τροχιά). Η μεγαλύτερη εκκεντρότητα όμως φέρνει το ηλεκτρόνιο κοντύτερα στον πυρήνα για ένα τμήμα της τροχιάς του, με συνέπεια τη μείωση της θωράκισης του πυρηνικού φορτίου από τα άλλα ηλεκτρόνια.

<u>47.</u> Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος λ = 58.4 nm προσπέσει σε ατμούς Rb, παράγονται ηλεκτρόνια με ταχύτητα 2.45x10^6 m/sec. Ποια είναι η ενέργεια ιονισμού των ατόμων Rb και το ενεργό θετικό φορτίο που βλέπει το εξωτερικό 5s ηλεκτρόνιο;

<u>Απάντηση:</u>

Η παραγωγή ελεύθερου ηλεκτρονίου οφείλεται στην απορρόφηση ενός φωτονίου (φωτοηλεκτρικό φαινόμενο). Η ενέργεια του φωτονίου hf είναι ίση με το άθροισμα της ενέργειας (έργου) ιονισμού $E_{ιον}$ του ηλεκτρονίου και της κινητικής ενέργειας $E_{κιν}$ του εξερχόμενου του ατόμου ηλεκτρονίου, δηλαδή είναι hf = $E_{ιον} + E_{κιν}$. Και επειδή

$$hf = hc/\lambda = 6.626\,x10^{-34}\,J\cdot sec\,x3x10^{8}\,m\cdot sec^{-1}/\,58.4\,x10^{-9}\,m = 3.40\,x10^{-18}\,J = 21.15\,eV$$

$$E_{κιν} = mv^2/2 = 9.1x10^{-31}\,Kgr\,x\,(2.45)^2\,x10^{12}\,sec^{-2}/2 = 2.73x10^{-18}\,J = 16.97\,eV$$

θάναι $E_{ιον}$ = hf - $E_{κιν}$ = (21.15 – 16.97) eV = 4.18 eV

και επειδή $E_{ιον} = 13.6\ Z_{5s}^2\ eV/5^2 \quad \rightarrow \quad Z_{5s} = \sqrt{25\,E_{κιν}/13.6\,eV} = 2.77$
το ενεργό φορτίο είναι 2.77e

<u>48.</u> Αν το σπιν του ηλεκτρονίου ήταν ίσο με 3/2, ποιοι θα ήταν οι ατομικοί αριθμοί των τριών πρώτων ευγενών ατόμων;

<u>Απάντηση:</u>

Στην περίπτωση αυτή σε κάθε στάσιμη (χωρική) κβαντική κατάσταση $|n,l,m_l\rangle$ θα μπορούσαν να βρεθούν τέσσερα ηλεκτρόνια με τις τέσσερις διαφορετικές τιμές $\pm 3/2, \pm 1/2$ του κβαντικού αριθμού m_s της προβολής $S_q = m_s\,\hbar$ του $\vec{S}$ σε οιοδήποτε άξονα q. Ως εκ τούτου οι τρεις πρώτοι φλοιοί 1s, 2s2p και 3s3p θα γέμιζαν με 4, 4 + 3×4=16 και 4 + 3×4= 16 ηλεκτρόνια αντίστοιχα, οπότε τα τρια πρώτα ευγενή άτομα θα είχαν 4, 4 + 16 = 20, 4 + 16 +16 = 36 ηλεκτρόνια και ατομικούς αριθμούς 4, 20, 36.

<u>50.</u> Οι ακόλουθες ηλεκτρονιακές διατάξεις αντιστοιχούν σε άτομα στη βασική τους κατάσταση
α) $1s^2 2s^2 2p^6 3s$, **β)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, **γ)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s$, **δ)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, **ε)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$**. Ποια εξ αυτών αναμένεται (και γιατί;) να παρουσιάζει i) το μεγαλύτερο αριθμό ασύζευκτων σπιν και ii) τη μικρότερη ενέργεια ιονισμού.**

<u>Απάντηση:</u>
i) Ο αριθμός των ασύζευκτων σπιν στις ως άνω ατομικές καταστάσεις είναι
α) 1, στο 3s, β) 0, διότι όλοι οι υποφλοιοί είναι πλήρως συμπληρωμένοι, γ) 6, εκ των οποίων τα 5 στον 3d υποφλοιό, ανά ένα με παράλληλα σπιν στα πέντε τροχιακά με m_l = -2, -1, 0, 1, 2, και ένα στο 4s τροχιακό, δ) 4, στο 3d τροχιακό, όπου δυο εκ των 6 ηλεκτρονίων βρίσκονται στο ίδιο τροχιακό με αντιπαράλληλα σπιν και ε) 0, όπως και στο (β)
ii) Με τη βοήθεια του σχήματος 18 μπορούμε να δούμε πως η μικρότερη ενέργεια ιονισμού είναι αυτή της περίπτωσης (α) που αφορά τη βασική κατάσταση του Na.

<u>54.</u> Η απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση του ατόμου του He από την 1s στη 2s είναι περίπου 21 eV. Η απαιτούμενη ενέργεια για την ίδια διέγερση είναι περίπου διπλάσια για το He^+. Να εξηγηθεί, γιατί συμβαίνει αυτό.

<u>Απάντηση:</u>

Εκ της $E_n = -13.6\dfrac{Z_n^2}{n^2}\,eV$, έχομε $E_2 - E_1 = 13.6\,(Z_{1s}^2 - \dfrac{Z_{2p}^2}{4})\,eV \approx 21\ eV \rightarrow Z_{1s}^2 - \dfrac{Z_{2p}^2}{4} \approx 1.5$,

ενώ για το He^+, με $Z_{1s} = Z_{2p} = Z = 2$, είναι $Z^2 - \dfrac{Z^2}{4} = 3$ και $E_2 - E_1 = 13.6x3eV = 40.8\ eV$.

Αν και το πυρηνικό φορτίο θωρακίζεται αποτελεσματικότερα από το 1s ηλεκτρόνιο, όταν το άλλο ηλεκτρόνιο βρίσκεται στο 2p τροχιακό, μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση $Z_{1s} \approx Z_{2p}$, οπότε θάναι $Z_{1s}^2 - \frac{Z_{2p}^2}{4} \approx \frac{3}{4} Z_{1s}^2 \approx 1.5 \;\; \rightarrow \;\; Z_{1s} \approx 1.4$, πράγμα που είναι λογικό, μια και το ένα 1s ηλεκτρόνιο δε θωρακίζει πλήρως το πυρηνικό φορτίο για το δεύτερο 1s ηλεκτρόνιο.

55. Η (πρώτη) ενέργεια ιονισμού του ατόμου του He είναι 24.6 eV.
α) Ποια είναι η ενέργεια της βασικής κατάστασης του He; Θεωρούμε ότι η ενέργεια του συστήματος του πυρήνα του He και των δυο ηλεκτρονίων είναι μηδενική, όταν οι μεταξύ τους αποστάσεις είναι άπειρες.
β) Ποια είναι η ακτίνα του He και του He^+ στις βασικές των καταστάσεις;

Απάντηση:
α) Μετά την απομάκρυνση του πρώτου ηλεκτρονίου η ενέργεια ιονισμού του He^+ είναι

$$E_1 = \frac{13.6 \times (Z=2)^2}{(n=1)^2} eV = 4 \times 13.6\, eV = 54.4\, eV$$

Αφού λοιπόν χρειάζεται συνολική ενέργεια 24.6 eV + 54.4 eV = 79.0 eV για να απομακρυνθούν και τα δυο ηλεκτρόνια, η ενέργεια του He στη βασική του κατάσταση θάναι -79 eV.
β) Η ενέργεια ιονισμού (του πρώτου ηλεκτρονίου) του He είναι

$$E_{ιον} = \frac{13.6 \times Z_1^2}{(n=1)^2} eV = 13.6 \times Z_1^2\, eV = 24.6\, eV \;\; \rightarrow \;\; Z_1 = \sqrt{\frac{24.6}{13.6}} = 1.34$$

οπότε και η ακτίνα του He θάναι $r_1 = \frac{(n=1)^2 \alpha_0}{Z_1} = \frac{\alpha_0}{1.34} = 0.74\, \alpha_0$

Όσον αφορά την ακτίνα του He^+ αυτή είναι $r_1 = \frac{(n=1)^2 \alpha_0}{(Z_1 = 2)} = 0.5\, \alpha_0$

56. Ποιών ατόμων η βασική κατάσταση περιγράφεται από το φασματοσκοπικό όρο $^1S_0$ και γιατί;

Απάντηση:
Ο όρος $^1S_0$ δηλώνει L = S = 0 και συνεπώς και $M_L = \sum m_l = 0$ και $M_S = \sum m_s = 0$

Επειδή όμως $m_s = \pm 1/2$, εκ της $M_S = 0$ συνεπάγεται ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι άρτιος.

Τα πιο πάνω συμπεράσματα μπορούν να προκύψουν από τις ακόλουθες δυο ατομικές καταστάσεις.

α) Όλοι οι υποφλοιοί είναι πλήρως κατειλημμένοι, οπότε ο καθένας εξ αυτών έχει μηδενική συνεισφορά στην τροχιακή και σπιν στροφορμή και συνεπώς και στην ολική στροφορμή του ατόμου.

β) Ο εξωτερικός υποφλοιός είναι ασυμπλήρωτος (εφόσον αναφερόμαστε στη βασική κατάσταση του ατόμου, όλοι οι εσωτερικοί υποφλοιοί είναι συμπληρωμένοι), περιέχει όμως άρτιο αριθμό N ηλεκτρονίων με $N < 2(2l+1)$. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι κατανεμημένα τα μισά με m_s= 1/2 και τα άλλα μισά με m_s= -1/2, ώστε να ισχύει $M_S = \sum m_s = 0$. Στην κατανομή αυτή όμως ο αριθμός των ζευγών ηλεκτρονίων με αντίθετα σπιν θα είναι ο μέγιστος δυνατός και, επειδή τα ηλεκτρόνια με αντίθετα σπιν έχουν την τάση να πλησιάζουν και συνεπώς να αυξάνουν τη δυναμική τους ενέργεια και κατ'επέκταση και την ολική τους ενέργεια, η αντίστοιχη βασική ατομική κατάσταση θα έχει αυξημένη ενέργεια.

Στην κατανομή αυτή θα υπάρχουν και ατομικά τροχιακά $|\mathrm{n}, l, m_l\rangle$, με τα ίδια n και l, που θα είναι κενά (αν ήταν όλα συμπληρωμένα με ζεύγη ηλεκτρονίων, θα είχαμε την περίπτωση (α)). Όταν όμως υπάρχουν κενά τροχιακά, τα ηλεκτρόνια προτιμούν να κατανεμηθούν με όσα περισσότερα «παράλληλα » σπιν είναι δυνατό, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η (θετική) απωστική δυναμική (και συνεπώς και η ολική) τους ενέργεια, όπως αποδείχτηκε και στην άσκηση 39. Στην περίπτωση αυτή όμως θα είναι $\mathrm{M}_S \neq 0$ και συνεπώς και $\mathrm{S} \neq 0$.

Συνεπώς βασική κατάσταση με φασματοσκοπικό όρο ${}^1\mathrm{S}_0$ μπορεί να προκύψει μόνο από πλήρως συμπληρωμένους υποφλοιούς.

<u>57</u>. Γιατί ένας πλήρως συμπληρωμένος υποφλοιός έχει L = 0, S = 0 και J = 0;

<u>Απάντηση:</u>

Σε ένα πλήρως συμπληρωμένο υποφλοιό ισχύουν

$$\mathrm{M_L} = \sum_{m_l} m_l = 0\ ,\ \mathrm{M_S} = \sum_{m_s} m_s = 0,\ \ \mathrm{M_J} = \sum_{m_j} m_j = \sum (m_l + m_s) = 0$$

και, επειδή αυτές είναι και οι μοναδικές τιμές που έχουν τα $\mathrm{M_L}$, $\mathrm{M_S}$ και $\mathrm{M_J}$, τα L, S και J είναι ίσα με το μηδέν.

<u>58.</u> α) Ποια είναι η ηλεκτρονιακή διάταξη της βασικής κατάστασης του Al (Z = 13) και ο αντίστοιχος φασματοσκοπικός όρος;
β) Είναι δυνατό με τη βοήθεια ενός πειράματος Stern-Gerlach να βρούμε το φασματοσκοπικό όρο της βασικής ατομικής κατάστασης;

<u>Απάντηση:</u>

α) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$

Η συνεισφορά των πλήρως συμπληρωμένων υποφλοιών στην τροχιακή και σπιν στροφορμή του ατόμου είναι μηδενική. Ο μόνος μη πλήρης ηλεκτρονίων υποφλοιός 3p έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, οπότε οι κβαντικοί αριθμοί της (ολικής) τροχιακής, (ολικής) σπιν και ολικής στροφορμής του ατόμου συμπίπτουν στην περίπτωση αυτή με αυτούς ενός p ηλεκτρονίου και είναι L = 1, S = 1/2 και J = 1/2, 3/2. Οι αντίστοιχοι φασματοσκοπικοί όροι είναι ${}^2\mathrm{P}_{1/2}$ και ${}^2\mathrm{P}_{3/2}$.

Ποιος εκ των δυο αυτών όρων αντιστοιχεί στη χαμηλότερη ενεργειακά (βασική) κατάσταση προκύπτει, αν λάβουμε υπόψη και την αλληλεπίδραση της λεπτής υφής. Σύμφωνα με αυτή το 2p ηλεκτρόνιο θα είχε μια επιπλέον ενέργεια

$$\Delta\mathrm{E}_{n,l,j} = \Delta\mathrm{E}_{\sigma\chi\varepsilon\tau}\ (\text{εξαρτιέται από το } l \text{ και n, όχι όμως και από το } j) + \mathrm{A}\,\vec{\mathrm{L}}\bullet\vec{\mathrm{S}} =$$

$$= \Delta\mathrm{E}_{\sigma\chi\varepsilon\tau} + \mathrm{A}\cdot[\,j\,(j+1) - l\,(l+1) - \mathrm{s(s+1)}]\,\hbar^2/2$$

όπου $\mathrm{A} = \dfrac{1}{2\mathrm{m}^2\mathrm{c}^2}\left\langle \dfrac{1}{\mathrm{r}}\dfrac{\mathrm{dU(r)}}{\mathrm{dr}} \right\rangle$

$$\rightarrow \Delta\mathrm{E}_{3,1,3/2} = \Delta\mathrm{E}_{\sigma\chi\varepsilon\tau} + \mathrm{A}\hbar^2/2 > \Delta\mathrm{E}_{3,1,1/2} = \Delta\mathrm{E}_{\sigma\chi\varepsilon\tau} - \mathrm{A}\hbar^2$$

οπότε η βασική κατάσταση του Al είναι η $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$ (${}^2\mathrm{P}_{1/2}$).

β) Επειδή τα άτομα μιας δέσμης Al βρίσκονται στη βασική τους κατάσταση, αν στείλουμε τη δέσμη μέσα από μια συσκευή Stern-Gerlach, αυτή θα αναλυθεί σε τόσες δέσμες όσες είναι και οι τιμές της προβολής $\langle \mu_{e,z} \rangle = -g_J \mu_B m_j$ της (μέσης) μαγνητικής διπολικής ροπής τους $\langle \vec{\mu}_J \rangle = -g_J(\mu_B/\hbar)\vec{J}$. Η βασική κατάσταση με $j = 1/2$ θα αναλυθεί σε δυο δέσμες και συνεπώς θα μπορεί να ταυτοποιηθεί με μια τέτοια διαδικασία.

<u>59.</u> Να καταταγούν κατά αύξουσα ενέργεια οι ακόλουθες ατομικές καταστάσεις του He και να εξηγηθεί η σειρά τους αυτή.

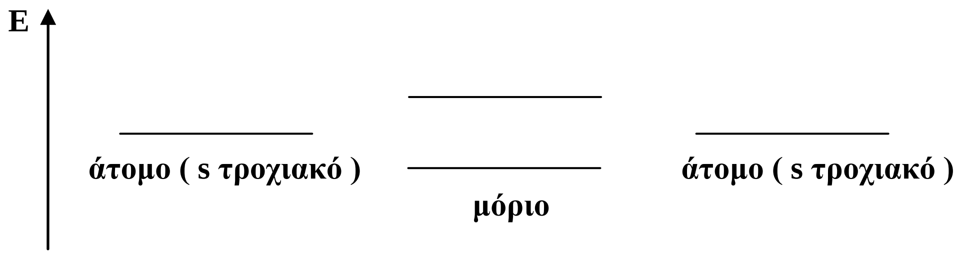
$1s^2$, 1s2s (παράλληλα σπιν), 1s2s(αντιπαράλληλα σπιν), 1s2p(παράλληλα σπιν)

<u>Απάντηση:</u>

$$E(1s^2) < E(1s2s, \uparrow\uparrow) < E(1s2s, \uparrow\downarrow) < E(1s2p, \uparrow\uparrow)$$

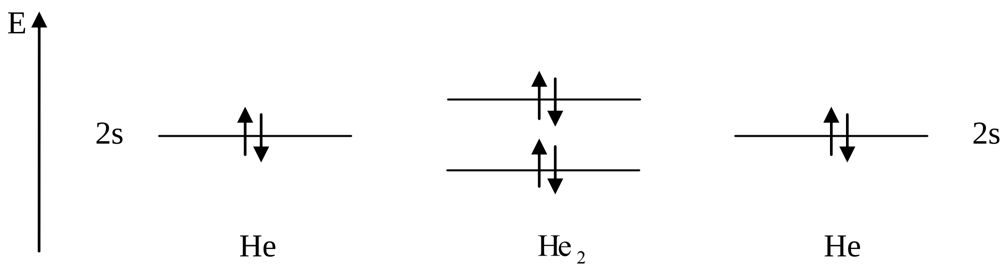
Επειδή στα πολυηλεκτρονιακά άτομα η κατάταξη των ατομικών υποφλοιών κατά αύξουσα ενέργεια είναι 1s < 2s < 2p …, η ενεργειακή κατάταξη των ηλεκτρονιακών διατάξεων $1s^2$, 1s2s και 1s2p είναι προφανής. Οι επιπλέον μικρές μεταβολές στην ενέργεια λόγω των «δυνάμεων ανταλλαγής » δεν είναι ικανές να αλλάξουν τη συγκεκριμένη εδώ σειρά, διαχωρίζουν όμως την την ενέργεια της διάταξης 1s2s σε δυο τιμές, με μικρότερη αυτή της κατάστασης με «παράλληλα» σπιν, επειδή στην περίπτωση αυτή τα ηλεκτρόνια έχουν την τάση να απομακρύνονται αλλήλων και συνεπώς να μειώνεται η μεταξύ τους μέση απωστική (θετική) ηλεκτροστατική δυναμική ενέργεια, και συνεπώς και η ολική ενέργεια.

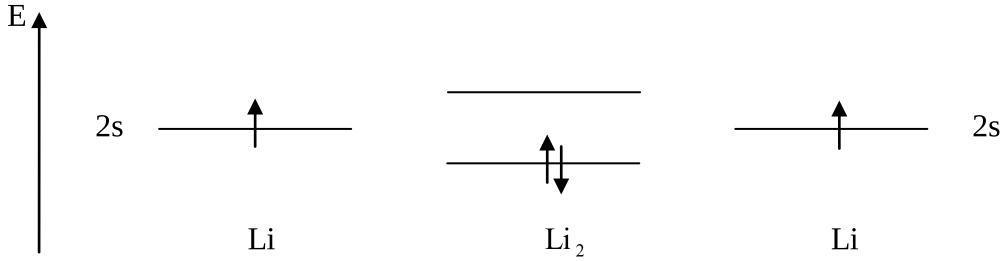
<u>61.</u> Τα μοριακά τροχιακά που προκύπτουν καθώς πλησιάζουν δυο άτομα He ή Li φαίνονται στο ακόλουθο διάγραμμα. Με βάση αυτό να βρεθεί, αν μπορούν να υπάρξουν τα μόρια He_2, Li_2 στη βασική και την πρώτη διεγερμένη κατάστασή τους.



<u>Απάντηση:</u>

Η κατανομή των ηλεκτρονίων σθένους στα δοσμένα ατομικά και μοριακά τροχιακά των αντίστοιχων βασικών καταστάσεων φαίνονται στα ακόλουθα σχήματα





Από τα διαγράμματα αυτά προκύπτει ότι

α) Στο Li_2 η συνολική ενέργεια των ηλεκτρονίων σθένους (για τα εσωτερικά ηλεκτρόνια δεν έχομε καμία ουσιαστική αλλαγή) είναι μικρότερη της ενέργειάς των στα δυο χωριστά άτομα και συνεπώς η βασική κατάσταση του μορίου αυτού είναι σταθερή.

Απεναντίας, η πρώτη διεγερμένη του κατάσταση, με το ένα ηλεκτρόνιο στο δεσμευτικό τροχιακό και το άλλο στο αντιδεσμευτικό, φαίνεται εκ πρώτης όψεως να έχει την ίδια ενέργεια με το άθροισμα των ηλεκτρονιακών ενεργειών των δυο ανεξάρτητων ατόμων. Αν όμως λάβουμε υπόψη και τις δυνάμεις ανταλλαγής και θεωρήσουμε ότι τα δυο ηλεκτρόνια σθένους στο έτσι διεγερμένο Li_2 έχουν παράλληλα (αντιπαράλληλα) σπιν, τότε η μέση μεταξύ τους απόσταση έχει μεγαλύτερη (μικρότερη) τιμή από αυτή που προκύπτει από την εξίσωση του Shrödinger αγνοώντας τις συνέπειες του ταυτόσημου των ηλεκτρονίων (δηλ. της αντισυμμετρικότητας της κυματοσυνάρτησης των δυο ηλεκτρονίων), εκ της οποίας λύσης προκύπτουν οι πιο πάνω ενέργειες των μοριακών τροχιακών. Η μεγαλύτερη (μικρότερη) όμως μέση απόσταση των ηλεκτρονίων συνεπάγεται και μικρότερη (μεγαλύτερη) απωστική (θετική) δυναμική ενέργεια μεταξύ τους από αυτή που αντιστοιχεί στα δοσμένα μοριακά τροχιακά και συνεπώς και μικρότερη (μεγαλύτερη) ολική ενέργεια από το άθροισμα των ως άνω ενεργειών των δυο μοριακών τροχιακών. Ως εκ τούτου το μόριο είναι τότε ελαφρώς σταθερό (μη σταθερό).

β) Στο He_2 είναι προφανές πως οι συνολική ενέργεια των ηλεκτρονίων σθένους στο μόριο είναι ίση με αυτή στα δυο άτομα, αν δε ληφθούν υπόψη οι δυνάμεις ανταλλαγής. Αλλά και όταν ληφθούν υπόψη αυτές οι δυνάμεις, ο αριθμός των ζευγών ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα σπιν είναι ο ίδιος (δυο) και στα δυο χωριστά άτομα και στο μόριο του He_2, οπότε δε μπορούμε με τα δεδομένα αυτά να συμπεράνουμε, αν το He_2 είναι (ελαφρώς) σταθερό ή μη σταθερό στη βασική ηλεκτρονιακή του κατάσταση.

Στην πρώτη διεγερμένη του κατάσταση το He_2 είναι προφανώς μη σταθερό, διότι ένα ηλεκτρόνιο του βρίσκεται σε ένα μοριακό τροχιακό με μεγαλύτερη ενέργεια από αυτήν του αντιδεσμευτικού τροχιακού του σχήματος και ως εκ τούτου και η συνολική ηλεκτρονιακή ενέργεια είναι μεγαλύτερη από αυτή της βασικής κατάστασης και συνεπώς και του αθροίσματος της ενέργειας των ηλεκτρονίων στα δυο χωριστά άτομα.

63. Για το μόριο του NaCl ποια είναι η μέγιστη απόσταση των δυο ιόντων για να παραμείνουν δέσμια και να μη μεταβεί το μόριο στην κατάσταση δυο ουδετέρων ατόμων;

Απάντηση:

Σε σχέση με τη μηδενική ενέργεια των δυο χωρισμένων (απομακρυσμένων στο άπειρο) ιόντων Na^+ και Cl^-, η ενέργεια των χωρισμένων (επαρκώς απομακρυσμένων) ουδέτερων ατόμων Na και Cl είναι μικρότερη κατά (ιδέ και σχήμα 23 στις σημειώσεις)

5.1 eV (ενέργεια ιονισμού του Na) - 3.8 eV (ενέργεια ιονισμού του Cl) = 1.3 eV

Όταν λοιπόν τα ιόντα $Να^+$ και Cl^- του NαCl απομακρυνθούν περισσότερο από την απόσταση R_{max}, στην οποία η ηλεκτροστατική δυναμική τους ενέργεια γίνεται μικρότερη των -1.3 eV, το μόριο προτιμά να διασπαστεί στα δυο ουδέτερα άτομα. Αυτό συμβαίνει, γιατί η ολική ενέργεια του συστήματος των δυο ατόμων παραμένει τότε στην τιμή των – 1.3 eV, ενώ, αν παρέμεναν υπό μορφή ιόντων, η ενέργειά τους θα μεγάλωνε μετά της απόστασής των R τείνοντας στο μηδέν για $R \to \infty$.

Για την R_{max} λοιπόν ισχύει

$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{max}} = -1.3\,\text{eV} \;\to\; R_{max} = \frac{e}{1.3\times 4\pi\varepsilon_0 \text{Volt}} = \frac{1.6\times10^{-19}\text{Cb}}{1.3\times4\pi\times8.85\times10^{-12}\text{Cb}^2\text{Nt}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Volt}} =$$
$$= 1.11\times10^{-9}\,\text{m} = 1.11\text{ nm}$$

και το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με το σχήμα 20 των σημειώσεων.

64. Αν έπρεπε να επιλέξουμε ανάμεσα στις ακόλουθες τρεις τιμές για την απόσταση ισορροπίας των υδρογόνων στο μόριο H_2, ποια θεωρείτε ως τη λογικότερη επιλογή και γιατί;

$$\mathbf{R = 0.02\,\mathring{A},\; 0.75\,\mathring{A},\; 4.0\,\mathring{A}}$$

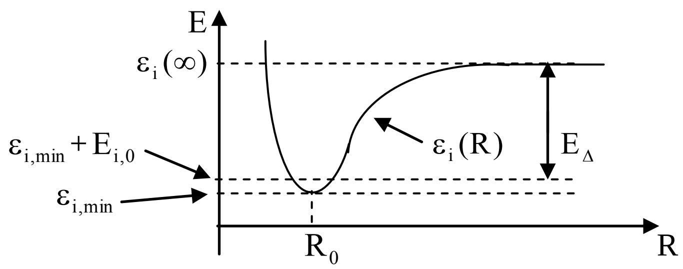
Απάντηση:

Επειδή η απόσταση των ατόμων σε ένα (ομοατομικό) διατομικό μόριο είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη διάμετρο των ατόμων (τα δυο άτομα είναι σε επαφή) η λογικότερη επιλογή για το H_2 είναι αυτή των 0.75 $\mathring{A}$ μια και η διάμετρος του H είναι $2\alpha_0 \approx 1\mathring{A}$

65. Ποια είναι η σχέση της ενέργειας διάσπασης των H_2, HD και D_2;

Απάντηση:

Η ενέργεια διάσπασης ορίζεται ως η ενέργεια που πρέπει να δώσουμε σε ένα μόριο, που βρίσκεται στη χαμηλότερη ενεργειακή του κατάσταση για δεδομένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, ώστε ίσα που να διασπαστεί (τα προκύπτοντα, απομακρυσμένα επαρκώς, θραύσματα – άτομα έχουν μηδενική κινητική ενέργεια). Η ενέργεια διάσπασης για τη δέσμια μοριακή κατάσταση του ακόλουθου σχήματος (μόνο για δέσμιες καταστάσεις έχει νόημα η ενέργεια διάσπασης) είναι ίση με $E_\Delta = \varepsilon_i(\infty) - \varepsilon_{i,min} - E_{i,0}$, όπου $E_{i,0} = \hbar\omega_i/2$ είναι η χαμηλότερη ταλαντωτική ενέργεια που



μπορεί να έχει το μόριο στη δοσμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση.

Επειδή τα δοσμένα μόρια H_2, HD και D_2 διαφέρουν μόνο ως προς τις μάζες των πυρήνων τους, θα έχουν διαφορετικά εκείνα τα είδη ενέργειας που εξαρτιόνται από τις πυρηνικές μάζες.

Τέτοιες ενέργειες είναι αυτές της ταλαντωτικής ($E_{ταλ} = (n+1/2)\hbar\omega$, όπου $\omega = \sqrt{k/\mu}$) και της περιστροφικής κίνησης ($E_{περ} = \hbar^2 J(J+1)/2I$, όπου $I = \mu R^2$ και $\mu = m_1 m_2/(m_1+m_2)$)), ενώ η ενέργεια λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων, που εξαρτιέται από τη μάζα και τον αριθμό των ηλεκτρονίων καθώς και από τις ανεξάρτητες των μαζών ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των πυρήνων και των ηλεκτρονίων, δεν αλλάζει για τα διάφορα ισότοπα των ίδιων ατόμων.

Ως εκ τούτων οι $\varepsilon_i(R)$, και συνεπώς και οι $\varepsilon_{i,min}$, $\varepsilon_i(\infty)$ και $k = d^2\varepsilon_i(R)/dr^2\big|_{R=R_0}$, θα είναι οι ίδιες και για τα τρία μόρια, ενώ οι $E_{i,0} = \hbar\omega_i/2$ θα είναι διαφορετικές, μια και διαφέρουν οι ανηγμένες μάζες των. Συγκεκριμένα, επειδή $\mu_{H_2} = m_N/2$, $\mu_{HD} = 2m_N/3$ και $\mu_{D_2} = m_N$, όπου m_N είναι η μάζα ενός νουκλεονίου, θάναι $\omega_{H_2} > \omega_{HD} > \omega_{D_2}$ και συνεπώς και

$$E_\Delta(H_2) < E_\Delta(HD) < E_\Delta(D_2)$$

66. Στα περισσότερα φωτογραφικά φιλμ το φωτοευαίσθητο υλικό είναι μόρια AgBr. Το φιλμ «εκτίθεται», όταν η ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων προκαλεί διάσπαση του AgBr, το οποίο έχει ενέργεια διάσπασης 10^5 J/mol.
α) Ποιο είναι το μέγιστο μήκος κύματος ακτινοβολίας που μπορεί να καταγραφεί;
β) Γιατί το φως από μια πυγολαμπίδα μπορεί να προκαλέσει έκθεση του φιλμ και όχι η ακτινοβολία από ένα κοντινό ραδιοφωνικό σταθμό ισχύος 500 kW, που εκπέμπει στη συχνότητα των 200 MHz;

Απάντηση:
α) Η ενέργεια διάσπασης E_Δ ενός μορίου AgBr είναι

$$E_\Delta = \frac{10^5\,\mathrm{J/mol}}{6.02\times10^{23}\,\text{μορια/mol}} = 1.66\times10^{-19}\,\mathrm{J}\ \left(= \frac{1.66\times10^{-19}\,\mathrm{J}}{1.60\times10^{-19}\,\mathrm{J/eV}} = 1.04\ \mathrm{eV}\right)$$

και επειδή μόνο φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση της E_Δ μπορεί να προκαλέσει (αφού απορροφηθεί) διάσπαση του μορίου αυτού, θάναι $hf_{min} = hc/\lambda_{max} = E_\Delta$

$\rightarrow \lambda_{max} = hc/E_\Delta = 6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\,sec}\times3\times10^8\,\mathrm{m\,sec^{-1}}/1.66\times10^{-19}\,\mathrm{J} = 1.197\times10^{-6}\,\mathrm{m}$ =1197 nm

β) Το μήκος κύματος των φωτονίων του ορατού (πράσινου, ~ 450 nm) φωτός που εκπέμπεται από την πυγολαμπίδα είναι μικρότερο της ως άνω απαιτούμενης μέγιστης τιμής των ~1200 nm και μπορεί να διασπάσει το συγκεκριμένο μόριο. Το μήκος κύματος όμως της ακτινοβολίας του ραδιοφωνικού σταθμού είναι

$$\lambda = c/f = (3\times10^8\,\mathrm{m/sec})/(2\times10^8\,/\mathrm{sec}) = 1.5\ \mathrm{m} >> 1200\ \mathrm{nm}$$

και προφανώς τα φωτόνιά του δε μπορούν να προκαλέσουν διάσπαση του AgBr.

67. Στους υπολογισμούς των ενεργειακών σταθμών της περιστροφικής κίνησης των διατομικών (και των γραμμικών γενικότερα) μορίων, αγνοούμε την περιστροφή γύρω από τον άξονα που συνδέει τους δυο πυρήνες. Γιατί;

Απάντηση:
Η ροπές αδρανείας I_π και I_κ των γραμμικών μορίων ως προς τον άξονα που ορίζουν τα άτομα και ως προς άξονα κάθετο σ΄αυτόν και διερχόμενο δια του κέντρου μάζας των αντίστοιχα είναι

$$I_\pi = \sum_i \frac{2}{5} M_i r_i^2 \qquad \text{και} \qquad I_\kappa = \sum_i M_i R_i^2$$

όπου M_i και r_i είναι η μάζα και η ακτίνα του i-στού πυρήνα (όπου και είναι συγκεντρωμένη πρακτικά όλη η μάζα του ατόμου) και R_i η απόστασή του από το κέντρο μάζας του μορίου. Είναι όμως είναι $r_i \sim 10^{-13}$ cm και $R_i \sim 10^{-8}$ cm, οπότε θάναι $I_\pi \sim 10^{-10}\, I_\kappa$.

Επειδή η ενέργεια της πρώτης περιστροφικά διεγερμένης μοριακής κατάστασης είναι ίση με $E_{\pi\varepsilon\rho} = \hbar^2 / I$, η πρώτη διεγερμένη περιστροφικά ως προς το μοριακό άξονα μοριακή κατάσταση θα έχει 10^{10} φορές μεγαλύτερη ενέργεια από την ενέργεια της διεγερμένης περιστροφικά ως προς τον κάθετο άξονα μοριακής κατάστασης. Μια τέτοια ενέργεια όμως είναι ~ 1000 φορές μεγαλύτερη από την ενέργεια δέσμευσης των μορίων και προφανώς, αν μπορούσε να δοθεί στο μόριο, θα προκαλούσε διάσπαση του μορίου (και επιπλέον ιονισμό των ατόμων του), παρά να διεγείρει τη συγκεκριμένη περιστροφική κατάσταση.

<u>69.</u> Για ποιες περίπου θερμοκρασίες έχομε σημαντική θερμική διέγερση α) της ταλαντωτικής και β) της περιστροφικής κίνησης ενός διατομικού μορίου με γνωστές τις τιμές της συχνότητας ω της ταλαντωτικής του κίνησης και της ροπής αδρανείας I ως προς άξονα που διέρχεται, κάθετα στο μόριο, δια του κέντρου μάζας του.

<u>Απάντηση:</u>

Η (μέση) θερμική ενέργεια kT, που έχει ένα δείγμα λόγω της άτακτης θερμικής κίνησης των σωματίων που το απαρτίζουν, εκφράζει το (μέσο) ποσό της ενέργειας που είναι διαθέσιμο να απορροφηθεί από τα άτομα ή τα μόρια του δείγματος κατά τις μεταξύ τους κρούσεις. Το αν ένα τέτοιο ποσό ενέργειας μπορεί να απορροφηθεί, εξαρτιέται από την ενέργεια διέγερσης ΔΕ των ατόμων ή των μορίων. Όσο πιο μεγαλύτερη είναι αυτή, τόσο λιγότερα σωμάτια θα διεγείρονται μέσω τέτοιων κρούσεων. Αν ΔΕ ~ kT, τότε διεγείρεται ένα σημαντικό ποσοστό των ατόμων ή μορίων. Αυτό προκύπτει από την κατανομή Maxwell-Boltzmann, σύμφωνα με την οποία το ποσοστό των διεγερμένων σωματίων με εσωτερική ενέργεια κατά ΔΕ περισσότερη από αυτή της βασικής των κατάστασης είναι ~ exp(-ΔΕ / kT) (~ 1/e ~ 1/3 για ΔΕ ~ kT). Έτσι

α) για τη διέγερση της ταλαντωτικής μοριακής κίνησης πρέπει $kT \sim \Delta E = \hbar\omega \rightarrow T_{\tau\alpha\lambda} \sim \hbar\omega / k$

β) για τη διέγερση της περιστροφικής κίνησης πρέπει $kT \sim \Delta E\ (J = 1) = \hbar^2 / I$, όπου $I = MR^2$, εκ της οποίας προκύπτει $T_{\pi\varepsilon\rho} \sim \hbar^2 / kI$

και επειδή $\hbar\omega >> \hbar^2 / I$, θάναι και $T_{\tau\alpha\lambda} >> T_{\pi\varepsilon\rho}$.

<u>70.</u> Η διαπυρηνική απόσταση στο μόριο του H_2 είναι R = 0.74 $\overset{o}{A}$.
α) Να βρεθούν οι σχετικοί πληθυσμοί των περιστροφικών καταστάσεων με J = 0, 1, 2, 3 στη βασική ταλαντωτική κατάσταση και στη θερμοκρασία των 300 ^{0}K
β) Σε ποια θερμοκρασία γίνονται ίσοι οι πληθυσμοί των καταστάσεων με J = 1 και J = 2;

<u>Απάντηση:</u>

α) $$\frac{N(J)}{N(J=0)} = \frac{2J+1}{1}\exp[-(E_J - E_{J=0})/kT] = (2J+1)\exp[-\frac{J(J+1)\hbar^2}{2IkT}]$$

$$I = MR^2 = 1.672\times10^{-27}\,\text{Kgr}\times(0.74\times10^{-10})^2\,\text{m}^2 = 0.92\times10^{-47}\,\text{Kgr}\cdot\text{m}^2$$

$$kT = 1.38\times10^{-23}\,\text{J/K}\times300\text{K} = 4.14\times10^{-21}\,\text{J}$$

$$\rightarrow \hbar^2/2IkT = (1.055\times10^{-34})^2\,\text{J}^2\cdot\text{sec}^2\,/2\times0.92\times10^{-47}\,\text{Kgr}\cdot\text{m}^2\times4.14\times10^{-21}\,\text{J} = 0.15$$

$$\rightarrow \frac{N(J)}{N(J=0)} = (2J+1)\exp[-0.15\cdot J(J+1)]$$ και για J = 1, 2, 3 έχομε

$\frac{N(J=1)}{N(J=0)} = 3\exp(-0.3) = 2.2$, $\frac{N(J=2)}{N(J=0)} = 5\exp(-0.9) = 2.0$ και $\frac{N(J=3)}{N(J=0)} = 7\exp(-1.8) = 1.2$

β) Για N(J=1) = N(J=2) $\rightarrow$ $3\exp(-2\hbar^2/2IkT) = 5\exp(-6\hbar^2/2IkT) \rightarrow \exp(4\hbar^2/2IkT) = 5/3$

$\rightarrow 4\hbar^2/2IkT = \ln(5/3) \rightarrow T = 4\hbar^2/2Ik\ln(5/3) = 4\times 0.15\times 300/0.51\ K = 353\ K$

71. Το μεγαλύτερο μήκος κύματος του περιστροφικού φάσματος απορρόφησης του HCl είναι λ = 0.48 mm.

α) Ποιο είναι το μήκος κύματος της μετάβασης $J=3 \rightarrow J=4$;

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

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;

Απάντηση:

α) Η ενέργεια $hf_{0\rightarrow 1}$(το μήκος κύματος $\lambda_{0\rightarrow 1}$) της μετάβασης $J=0 \rightarrow J=1$ έχει τη μικρότερη (τη μεγαλύτερη) τιμή. Επειδή δε είναι

$$hf_{3\rightarrow 4} = hc/\lambda_{3\rightarrow 4} = 4(4+1)\hbar^2/2I - 3(3+1)\hbar^2/2I = 4\hbar^2/I \rightarrow \lambda_{3\rightarrow 4} = Ihc/4\hbar^2 = \pi^2 Ic/h$$

και $hf_{0\rightarrow 1} = hc/\lambda_{0\rightarrow 1} = 1(1+1)\hbar^2/2I = \hbar^2/I \rightarrow \lambda_{0\rightarrow 1} = Ihc/\hbar^2 = 4\pi^2 Ic/h$

$$\rightarrow \lambda_{3\rightarrow 4} = \lambda_{0\rightarrow 1}/4 = 0.48\ mm/4 = 0.12\ mm$$

β) Εκ των $\lambda_{0\rightarrow 1} = 4\pi^2 Ic/h$, $I = \mu R^2$ και $\mu = M_H M_{Cl}/(M_H + M_{Cl}) = (35/36)\,m_N$, όπου $m_N = 1.67\times 10^{-27}Kg$ η μάζα ενός νουκλεονίου, προκύπτει

$$I = \mu R^2 = \frac{h\lambda_{0\rightarrow 1}}{4\pi^2 c} \rightarrow R = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{h\lambda_{0\rightarrow 1}}{\mu c}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{6.626\times 10^{-34}J\sec\times 0.48\times 10^{-3}m}{(35/36)\times 1.67\times 10^{-27}Kg\times 3\times 10^8 m/\sec}} =$$

$$= 0.13\times 10^{-9}m = 0.13\ nm$$

γ) Επειδή $\mu_{DCl} = M_D M_{Cl}/(M_D + M_{Cl}) = (70/37)m_N = \ldots = (72/37)\mu_{HCl}$, θάναι

$$\lambda_{3\rightarrow 4}(DCl) = \pi^2 I_{DCl}c/h = \pi^2 I_{HCl}(I_{DCl}/I_{HCl})c/h = (I_{DCl}/I_{HCl})\lambda_{3\rightarrow 4}(HCl) =$$

$$= (\mu_{DCl}/\mu_{HCl})\lambda_{3\rightarrow 4}(HCl) = (72/37)\,\lambda_{3\rightarrow 4}(HCl) = (72/37)\times 0.48mm \approx 0.93\,mm$$

72. Το περιστροφικό φάσμα απορρόφησης του HCl στη βασική ηλεκτρονιακή και ταλαντωτική του κατάσταση περιέχει και τα εξής διαδοχικά μήκη κύματος 60.4, 69.0, 80.4 μm.

α) Ποιες περιστροφικές μεταβάσεις εκφράζουν αυτά τα μήκη κύματος;

β) Ποια είναι η ροπή αδράνειας του μορίου ως προς άξονα δια του κέντρου μάζας του και κάθετο στην ευθεία που ενώνει τα άτομα;

γ) Ποια είναι η απόσταση R των ατόμων (οι μάζες των ατόμων του Cl και του H είναι 5.81 $x10^{-26}$Kgr και 1.67 $x10^{-27}$Kgr αντίστοιχα);

Απάντηση:

α) Σε μια περιστροφική μετάβαση $J \rightarrow J+1$ ισχύει

$$hc/\lambda_{J\rightarrow J+1} = (J+1)(J+2)\hbar^2/2I - J(J+1)\hbar^2/2I = (J+1)\hbar^2/I \rightarrow \lambda_{J\rightarrow J+1} = \frac{hcI}{(J+1)\hbar^2} = \frac{4\pi^2 cI}{(J+1)h}$$

Αν λοιπόν το μήκος κύματος 60.4 μm αντιστοιχεί στη μετάβαση $J \longrightarrow J+1$, δηλαδή αν $\lambda_{J\to J+1} = \dfrac{4\pi^2 cI}{(J+1)h} = 60.4$ μm, θάναι και $\lambda_{J-1\to J} = \dfrac{4\pi^2 cI}{Jh} = 69.0\,\mu m$, $\lambda_{J-2\to J-1} = \dfrac{4\pi^2 cI}{(J-1)h} = 80.4\,\mu m$, οπότε έχομε

$\lambda_{J-2\to J-1}/\lambda_{J-1\to J}$ = J/(J-1) = 80.4 / 69.0 $\longrightarrow$ J = 7 και $\lambda_{J-1\to J}/\lambda_{J\to J+1}$ = (J+1)/J = 69.0/60.4 $\longrightarrow$ J = 7 και οι αντίστοιχες μεταβάσεις είναι οι J = 7 $\longrightarrow$ J = 8, J = 6 $\longrightarrow$ J = 7 και J = 5 $\longrightarrow$ J = 6

β) Εκ της $\lambda_{J-1\to J} = \dfrac{4\pi^2 cI}{Jh} = 69.0\,\mu m$ έχομε

$$I = \frac{Jh\lambda_{J-1\to J}}{4\pi^2 c} = \frac{7\times 6.626\times 10^{-34}\,J\sec \times 69\times 10^{-6}\,m}{4\pi^2\times 3\times 10^8\,m/\sec} = 2.7\times 10^{-47}\,Kg\times m^2$$

γ) Είναι $I = \mu R^2$ και $\mu = M_H M_{Cl}/(M_H + M_{Cl})$

$$\rightarrow R = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{I\frac{(M_H + M_{Cl})}{M_H M_{Cl}}} = \sqrt{2.7\times 10^{-47}\,Kg\times m^2\,\frac{(1.67+58.1)\times 10^{-27}\,Kg}{1.67\times 10^{-27}\,Kg\times 5.81\times 10^{-26}\,Kg}} =$$

$$= 0.129\times 10^{-9}\,m = 0.129\text{ nm}$$

73. Η απορροφούμενη συχνότητα κατά την περιστροφική μετάβαση J =0 $\rightarrow$ J = 1 του $^{12}C\,^{16}O$ είναι 115.3 GHz, ενώ για το μόριο $^{x}C\,^{16}O$ είναι 110.2 GHz.

α) Ποιος είναι ο μαζικός αριθμός x του συγκεκριμένου ισοτόπου του C;

β) Ποια είναι η απόσταση R των δυο ατόμων;

γ) Μπορούν να ξεχωρίσουν οι ως άνω φασματικές γραμμές σε ένα μείγμα $^{12}C\,^{16}O$ και $^{x}C\,^{16}O$ σε θερμοκρασία δωματίου (300 ^oK);

δ) Ποιες είναι οι επόμενες δυο συχνότητες στα φάσματα απορρόφησης του $^{12}C\,^{16}O$;

Απάντηση:

α) Επειδή $f_\alpha(J\rightarrow J+1) = (E_{J+1} - E_J)/h = \ldots = \dfrac{(J+1)\hbar}{2\pi I}$ για J = 0 είναι

$$f_\alpha(J=0\rightarrow J=1) = \frac{\hbar}{2\pi I} \;\rightarrow\; I = MR^2 = \frac{\hbar}{2\pi f_\alpha} \;\rightarrow\; M = \frac{\hbar}{2\pi f_\alpha R^2}$$

Για $M(^{12}C^{16}O) = M(^{12}C)M(^{16}O)/[M(^{12}C)+M(^{16}O)] = 12\,m_N\,16\,m_N/(12\,m_N + 16\,m_N) = 6.86\,m_N$

και $M(^{x}C^{16}O) = M(^{x}C)M(^{16}O)/[M(^{x}C)+M(^{16}O)] = x\,m_N\,16\,m_N/(x\,m_N + 16\,m_N) = \dfrac{16x}{16+x}\,m_N$

όπου $m_N \approx (m_p + m_n)/2$ = 1.67 x 10^{-27} Kgr (αγνοούμε για απλότητα το έλλειμμα μάζας των πυρήνων που είναι γύρω στο 0.8 ‰), έχομε

$$\left(\frac{16x}{16+x}\right)/6.86 = \frac{f_\alpha(^{12}C^{16}O)}{f_\alpha(^{x}C^{16}O)} = 115.3/110.2 = 1.05 \rightarrow \frac{16x}{16+x} = 6.86\cdot 1.05 = 7.18$$

$\rightarrow$ 16 x = 16 · 7.18 + 7.18 x $\rightarrow$ 8.82 x = 144.88 $\rightarrow$ x = 13.02 $\approx$ 13

β) Εκ της $M(^{12}C^{16}O) = \dfrac{\hbar}{2\pi f_\alpha(^{12}C^{16}O)R^2}$ προκύπτει

$$R = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi M f_\alpha}} = \sqrt{\frac{1.055\cdot 10^{-34}\,J\sec}{2\pi\cdot 6.86\cdot 1.67\cdot 10^{-27}\,Kgr\cdot 115.3\cdot 10^9\,\sec^{-1}}} = 11.27 \text{ x } 10^{-11}\,m \approx 0.113\text{ nm}$$

γ) Η διαπλάτυνση Δf_D της φασματικής γραμμής f_α λόγω της άτακτης θερμικής κίνησης των μορίων (διαπλάτυνση Doppler για δείγμα σε αέρια φάση) είναι

$$\Delta f_D = 2f_\alpha \sqrt{2kT\ln 2/M_{CO}c^2}$$

και για T = 300 °K και $M_{CO}c^2 = 28m_N c^2$, όπου $m_N \approx 939\,\text{MeV}$ η (μέση) μάζα ενός νουκλεονίου έχομε

$$\Delta f_D \approx 2\times 115\times 10^9\ \text{sec}^{-1}\sqrt{2\times 8.62\times 10^{-5}\,\text{eV}/^o\text{K}\times 300^o\,\text{K}(\ln 2)/28\times 939\times 10^6\,\text{eV}} \approx$$

$$\approx 0.27\times 10^6\ \text{sec}^{-1} = 0.27\ \text{MHz} \ll f_\alpha(^{12}C^{16}O) - f_\alpha(^{13}C^{16}O) = 5.1\text{GHz}$$

και συνεπώς οι δυο φασματικές γραμμές είναι πλήρως διακρίσιμες.

δ) $f_\alpha(J=1 \to J=2) = 2\hbar/2\pi I = 2f_\alpha(J=0 \to J=1) = 2\times 115.3\,\text{GHz} = 230.6\,\text{GHz}$

και $f_\alpha(J=2 \to J=3) = 3\hbar/2\pi I = 3f_\alpha(J=0 \to J=1) = 3\times 115.3\,\text{GHz} = 345.9\,\text{GHz}$

<u>74.</u> Τμήμα του περιστροφικού φάσματος του $^{14}N^{16}O$ περιέχει φασματικές γραμμές ανά $1.02\times 10^{11}\,\text{Hz}$. Πόση αναμένεται να είναι η απόσταση των αντίστοιχων φασματικών γραμμών στο φάσμα του μορίου $^{15}N^{16}O$;

<u>Απάντηση:</u>

Η απόσταση δυο διαδοχικών φασματικών γραμμών ενός περιστροφικού φάσματος είναι ίση με

$$\Delta f = \hbar/2\pi I = \hbar/2\pi MR^2, \qquad \text{όπου } M = M_N M_O/(M_N + M_O)$$

Ως εκ τούτου, αφού η διαπυρηνική απόσταση R είναι η ίδια και για τα δυο μόρια, θάναι $\Delta f(^{15}N^{16}O)/\Delta f(^{14}N^{16}O) = M(^{14}N^{16}O)/M(^{15}N^{16}O) =$

$= [M(^{14}N)/M(^{15}N)]\{[M(^{15}N)+M(^{16}O)]/[M(^{14}N)+M(^{16}O)]\} = (14/15)\cdot(31/30) = 0.964$

$\to \Delta f(^{15}N^{16}O) = 0.964\times\Delta f(^{14}N^{16}O) = 0.964\times 1.02\times 10^{11}\,\text{Hz} = 0.983\times 10^{11}\,\text{Hz}$

<u>75.</u> Να βρεθούν οι λόγοι των ενεργειακών διαφορών μεταξύ α) των περιστροφικών καταστάσεων J = 0 και J = 1 για n = 0 και β) των ταλαντωτικών καταστάσεων n = 0 και n = 1 για J = 0 για τα μόρια H_2 και D_2 στη βασική τους ηλεκτρονιακή κατάσταση.

<u>Απάντηση:</u>

α) $\Delta E_J = E(J{=}1) - E(J{=}0) = \hbar^2/MR^2$, όπου $M = M_A M_B/(M_A + M_B)$

Για διατομικά μόρια με ίδιους πυρήνες μάζας M_A η ανηγμένη μάζα είναι $M = M_A/2$, οπότε θάναι $\Delta E_J = 2\hbar^2/M_A R^2$

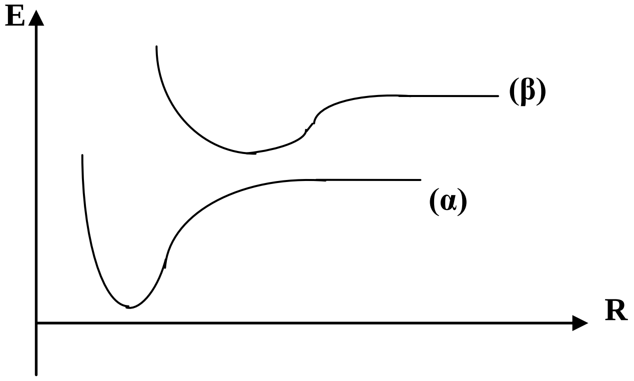
Επειδή η μάζα του πυρήνα του D είναι διπλάσια αυτής του H, θάναι λοιπόν

$\Delta E_J(H_2)/\Delta E_J(D_2) = M_D/M_H = 2$

β) $\Delta E_n = E(n = 1) - E(n = 0) = \hbar\omega$, όπου $\omega = \sqrt{K/M}$

οπότε θάναι $\Delta E_n(H_2)/\Delta E_n(D_2) = \sqrt{M_D/M_H} = \sqrt{2}$

<u>76.</u> Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι ενέργειες δυο ηλεκτρονιακών καταστάσεων (α) και (β) ενός διατομικού μορίου
α) Σε ποια από τις (α) και (β) το μόριο είναι (i) πιο σταθερό, (ii) πιο μεγάλο και γιατί;
β) Πως σχετίζονται μεταξύ τους, και γιατί, οι συχνότητες f_α, f_β της περιστροφικής μετάβασης $J=0 \to J=1$, όταν το μόριο βρίσκεται στις βασικές ταλαντωτικές καταστάσεις των (α) και (β);
γ) Πως σχετίζονται μεταξύ τους, και γιατί, οι συχνότητες f_α, f_β της μετάβασης μεταξύ των ταλαντωτικών καταστάσεων n = 0 και n = 1 στις (α) και (β);



<u>Απάντηση:</u>
α) i) Πιο σταθερό είναι το μόριο στην κατάσταση (α) μια και εκεί η ενέργεια διάσπασης είναι μεγαλύτερη
ii) Πιο μεγάλο είναι το μόριο στην κατάσταση (β), μια και η απόσταση της ελάχιστης ηλεκτρονιακής ενέργειας, που εκφράζει και το μέσο μήκος του μορίου στη χαμηλότερη ενέργειά του στη συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, είναι μεγαλύτερη εκεί.
β) Επειδή $f(J=0 \to J=1) = \ldots = \hbar/2\pi I = \hbar/2\pi\mu R^2$ και $R_\alpha < R_\beta \to \ f_\alpha > f_\beta$
γ) Η ενέργεια της μετάβασης $n = 0 \to n = 1$ είναι hf με $f = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$, όπου $k = d^2\varepsilon(R)/dR^2\big|_{R=R_i}$. Από τη μορφή των $\varepsilon_\alpha(R)$ και $\varepsilon_\beta(R)$όμως είναι προφανές πως $k_\alpha > k_\beta$και ως εκ τούτου θάναι και $f_\alpha > f_\beta$.

<u>78</u>. Στο περιστροφικό – ταλαντωτικό φάσμα του HCl καταγράφονται και οι συχνότητες $f_1 = 8.72\times10^{13}$Hz και $f_2 = 8.58\times10^{13}$Hz, που αφορούν τις μεταβάσεις (n = 0, J = 0) $\to$ (n = 1, J = 1) και (n = 0, J = 1) $\to$ (n = 1, J = 0). Να προσδιοριστούν α) το μήκος R του μορίου και β) η σταθερά k του ταλαντωτή.
Δίνονται $m_H = 1.673\times10^{-27}$kgr, $m_{Cl} = 58.51\times10^{-27}$ kgr

<u>Απάντηση:</u>
hf_1 = E(n =1, J = 1) – E(n = 0, J = 0) = $\hbar\omega + \hbar^2/MR^2$
hf_2 = E(n =1, J = 0) – E(n = 0, J = 1) = $\hbar\omega - \hbar^2/MR^2$
Εξ αυτών έχομε
$$\hbar\omega = (hf_1 + hf_2)/2 \quad \to \quad \omega = \pi(f_1 + f_2)$$
και $\hbar^2/MR^2 = (hf_1 - hf_2)/2 \quad \to \quad R = \sqrt{h/2\pi^2 M(f_1 - f_2)}$

Επειδή δε είναι

$$M = m_H m_{Cl}/(m_H + m_{Cl}) = 1.673\times10^{-27} \times 58.51\times10^{-27}/(1.673 + 58.51)\times10^{-27}\, kgr =$$
$$= 1.626\times10^{-27}\, Kgr$$

και $\omega = \sqrt{k/M}$ έχομε

α) $R = \{ 6.626\times 10^{-34} J\cdot sec/[2\pi^2 \times1.626\times10^{-27} Kgr(8.72 - 8.58)\times10^{13} sec^{-1}] \}^{1/2} = 0.12$ nm

β) $k = M\omega^2 = \pi^2 M(f_1 + f_2)^2 = \pi^2 \times1.626\times10^{-27} Kgr\times(8.72 + 8.58)^2 \times 10^{26} sec^{-2} = 480\ Kgr/sec^2$

79. Υπέρυθρη ακτινοβολία μήκους κύματος 3.465 μm απορροφιέται έντονα από αέριο δείγμα HCl. Να υπολογιστεί η ταλαντωτική ενέργεια ενός γραμμομορίου HCl στο απόλυτο μηδέν.

Απάντηση:

Τα μοριακά φάσματα στο υπέρυθρο οφείλονται σε ταλαντωτικές-περιστροφικές μεταβάσεις με συχνότητες περί μια μέση τιμή $f = c/\lambda = \Delta E/h$, όπου ΔE είναι η ενεργειακή διαφορά δυο διαδοχικών ταλαντωτικών καταστάσεων. Επειδή δε η ελάχιστη ταλαντωτική ενέργεια που μπορεί να έχει ένα διατομικό μόριο (ενέργεια του μηδενός) είναι $\Delta E/2$, η ταλαντωτική ενέργεια του απολύτου μηδενός ενός γραμμομορίου HCl θάναι

$$E_{mol}(T = 0) = N_A \Delta E/2 = N_A hc/2\lambda =$$
$$= 6.022\times10^{23} \times6.626\times 10^{-34} J\cdot sec\times(3\times 10^8 m/sec) /(2\times3.465\times 10^{-6} m) = 1.7\times 10^4 J$$

83. Η ταλαντωτική μετάβαση $n = 0 \rightarrow n = 1$ του HI στη βασική του ηλεκτρονιακή κατάσταση έχει συχνότητα $f = 6.69 \times 10^{13}$ Hz . Η ίδια μετάβαση στο μόριο NO συμβαίνει στη συχνότητα $f = 5.63 \times 10^{13}$ Hz . Να βρεθεί η σταθερά δύναμης (ελατηρίου) k για το κάθε μόριο και να εξηγηθεί η διαφορά τους.

Απάντηση:

Εκ της $f = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$ έχομε $k = (2\pi)^2 f^2 \mu$.

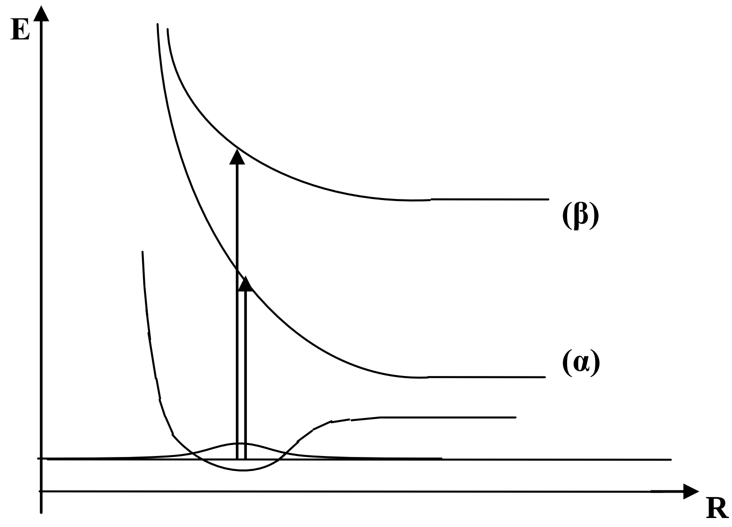
Η ανηγμένη μάζα μ έχει τις ακόλουθες τιμές για $m_N \approx 1.673\times10^{-27}$ Kg (μάζα νουκλεονίου)

$$\mu_{HI} = M_H M_I/(M_H + M_I) = m_N 127 m_N/(m_N + 127 m_N) = (127/128) m_N$$
$$\mu_{NO} = M_N M_O/(M_N + M_O) = 14 m_N 16 m_N/(14 m_N + 16 m_N) = (224/30) m_N$$

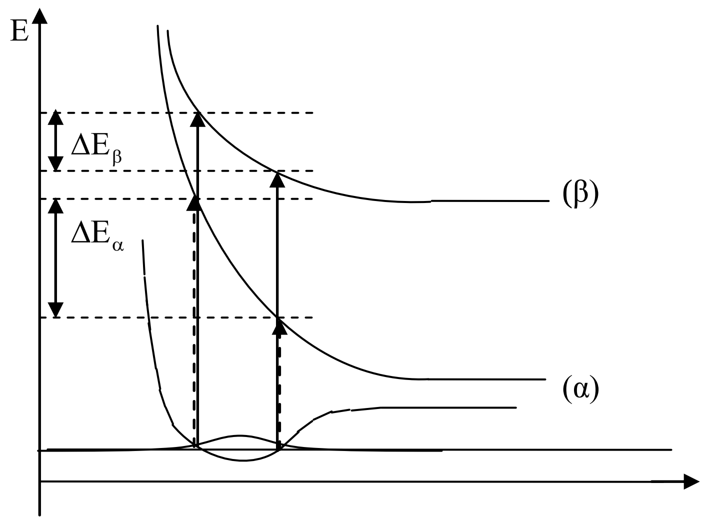
οπότε οι αντίστοιχες σταθερές δύναμης είναι

$$k_{HI} = (2\pi)^2 f_{HI}^2 \mu_{HI} = (2\pi)^2 \times(6.69\times10^{13} sec^{-1})^2 (127/128)\times1.637\times10^{-27} Kg = 286.7\ Kg/sec^2$$
$$k_{NO} = (2\pi)^2 f_{NO}^2 \mu_{NO} = (2\pi)^2 \times(5.63\times10^{13} sec^{-1})^2 (224/30)\times1.637\times10^{-27} Kg = 1528\ Kg/sec^2$$

<u>84.</u> Ποια από τις δυο μεταβάσεις του φάσματος απορρόφησης του διατομικού μορίου του σχήματος εμφανίζει στενότερο φάσμα και γιατί;



<u>Απάντηση:</u>



Όπως φαίνεται από το ως άνω σχήμα, το ενεργειακό εύρος των πιθανών μεταβάσεων στην κατάσταση (β) είναι στενότερο αυτού των μεταβάσεων στην κατάσταση (α). Οι πιθανές μεταβάσεις είναι όλες όσες περιέχονται μεταξύ των σχεδιασμένων ακραίων μεταβάσεων και έχουν την ιδιότητα να μην αλλάζουν την απόσταση R και την κινητική κατάσταση (κινητική ενέργεια) των πυρήνων.