

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΤΟΜΑ, Σελ. 129 έως 142 του βιβλίου ΚΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 1^H, 13^ο VIDEO, 15/11/2013, Από 55λ έως 1ω,25λ (τέλος), Σελ. 129 έως 132 του βιβλίου ΚΣ: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΒΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΙΔΟΥΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

Η συνάρτηση 1s έχει τη μορφή $\psi(r) = N \exp(-r/a)$, όπου N είναι ο παράγοντας νορμαλισμού και a είναι το χαρακτηριστικό μήκος απόσβεσης. Έχουμε τότε

$$\langle \psi | \frac{1}{r} | \psi \rangle \equiv \int d^3r \psi^2 \frac{1}{r} = \frac{1}{a}, \quad \langle \psi | \frac{p^2}{2m} | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \quad \langle \psi | r^2 | \psi \rangle = 3a^2 \quad (1)$$

Έστω δύο σωματίια μάζας m_1, m_2 το ένα με ηλεκτρικό φορτίο Ze και το άλλο με $-e$. Η χαμιλτονιανή του συστήματος (στο πλαίσιο της προσέγγισης Coulomb) μπορεί να έλθει στη μορφή

$$H = H_{cm} + H_r = \frac{P^2}{2M} + \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right) \quad (2)$$

όπου ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στην (ελεύθερη) κίνηση του κέντρου μάζας και ο δεύτερος στη σχετική κίνηση των δύο σωματίων. Στο σύστημα συντεταγμένων όπου το κέντρο μάζας ακινητεί ο πρώτος όρος είναι μηδέν και παραμένει μόνο ο όρος εντός της παρένθεσης, όπου p είναι η σχετική ορμή, $p = m\dot{r}$, και $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ είναι η ανηγμένη μάζα. Με βάση τα προηγούμενα για τη κατάσταση 1s έχουμε

$$\langle H_r \rangle = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{Ze^2}{a} \quad (3)$$

Ελαχιστοποιώντας την (3) ως προς το μήκος a βρίσκουμε

$$a = \frac{\hbar^2}{m e^2 Z} = \frac{\hbar^2 (m_1 + m_2)}{m_1 m_2 e^2 Z}, \quad \langle H_r \rangle_{\min} = -\frac{\hbar^2}{2m a^2} = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2m a_0^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \quad (4)$$

Το άτομο του υδρογόνου ως ειδική περίπτωση. Το ίδιο για το κατιόν He^+ ή το κατιόν Li^{++} , κλπ

Ορίζουμε το πρώτο έργο ιονισμού ενός ουδέτερου ατόμου ως την ελάχιστη ενέργεια για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου όταν το άτομο είναι στην βασική του κατάσταση. Τοπικό ελάχιστο του έργου ιονισμού εμφανίζεται στα αλκάλια και τοπικό μέγιστο στα ευγενή αέρια. *Εξετάστε πολύ προσεκτικά το διάγραμμα του Σχ. 9.2, σελ. 132 του βιβλίου ΚΣ.*

Εκτίμηση του 1^{ου} έργου ιονισμού του ατόμου του He: Το άθροισμα του 1^{ου} και του 2^{ου} έργου ιονισμού ισούται με την απόλυτη τιμή της ολικής ενέργειας των δύο ηλεκτρονίων του ατόμου

του Ηλίου. Το δεύτερο έργο ιονισμού είναι βάσει της (4) ίσο με $13,6 \times Z^2 = 54,4 \text{ eV}$. Άρα το 1^ο έργο ιονισμού είναι η απόλυτη τιμή της ολικής ενέργειας μείον $-54,4 \text{ eV}$. Η ολική χαμιλτονιανή είναι $H_{ολ} = (p_1^2 / 2m_e + p_2^2 / 2m_e) - (2e^2 / r_1 + 2e^2 / r_2 - e^2 / r_{12})$ όπου μια εύλογη επιλογή για το r_{12} είναι $2\cos(30)a = 1,73a$, όπου a είναι το μήκος (υπό προσδιορισμό) της 1s. Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (1) και θέτοντας $m_e = e = \hbar = 1$ και $1/a = x$ βρίσκουμε $\langle H_{ολ} \rangle = x^2 - 4x + 0,577x$. Ελαχιστοποιώντας ως προς x έχουμε $x = 1,71$ και $\langle H_{ολ} \rangle_{\min} = -1,71^2 = -2,92 = -79,5 \text{ eV}$. Άρα $I_1 = 25,1 \text{ eV}$, ενώ η πραγματική τιμή είναι $24,59 \text{ eV}$.

Μπορεί κανείς να ορίσει την ακτίνα ενός ατόμου κατ'αναλογία με τον αποδεκτό ορισμό της ακτίνας a_B του ατόμου του υδρογόνου: Ορίζουμε ως ακτίνα r_a ενός ατόμου την απόσταση στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της ποσότητας $r^2 [\psi(r)]^2$, όπου $\psi(r)$ είναι το ανώτερο κατειλημμένο ατομικό τροχιακό όταν το άτομο βρίσκεται στη βασική του κατάσταση. Η ακτίνα r_a κυμαίνεται από άτομο σε άτομο από περίπου μια φορά την ακτίνα του Bohr έως περίπου 5 φορές την ακτίνα του Bohr. Οι πιο μεγάλες τιμές εμφανίζονται στα αλκάλια και οι πιο μικρές στα ευγενή αέρια. Κατά μήκος μιας γραμμής του περιοδικού πίνακα των στοιχείων (ΠΠΣ) παρουσιάζεται μια πριονωτή εξάρτηση, ενώ καθώς κατεβαίνουμε μια στήλη του ΠΠΣ, η ακτίνα r_a αυξάνεται γρήγορα στην αρχή και πολύ λίγο στο τέλος. *Μελετήστε με πολύ προσοχή το Σχ. 9.1 της σελ. 132 του βιβλίου ΚΣ.*

Πατήστε [εδώ](#) για να παρακολουθήσετε το σχετικό VIDEO διάρκειας 30λ.

Σύνοψη των κυριοτέρων τύπων

Είναι οι τύποι (1), (3) και (4)

Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής

1. Η ακτίνα του Bohr δίνεται από τον τύπο:

(α) $e^2 m_e / \hbar^2$ (β) $c / m_e \hbar$ (γ) $\hbar^2 / e^2 m_e$ (δ) $\hbar / e^2 m_e$

2. Ένας από τους παρακάτω τύπους που δίνει την ενέργεια της βασικής κατάστασης στο άτομο του υδρογόνου είναι λάθος. Ποιος είναι;

(α) $-e^2 / 2a_B$ (β) $-e^4 / 2m_e \hbar^2$ (γ) $-e^4 m_e / 2\hbar^2$ (δ) $-\hbar^2 / 2m_e a_B^2$

3. Η μέση τιμή της ολικής κινητικής ενέργειας στη βασική κατάσταση του ατόμου του positronium (e, e^+) και στο σύστημα που το κέντρο μάζας ακινητεί είναι:

$$(α) \hbar^2 / 2 m_e a_B^2 \quad (β) e^2 / 2 a_B \quad (γ) e^4 m_e / \hbar^2 \quad (δ) \hbar^2 / 4 m_e a_B^2, \quad a_B \equiv \hbar^2 / m_e e^2$$

4. Η μέση τιμή της δυναμικής ενέργειας στη βασική κατάσταση του ατόμου (p, μ^-) είναι: (Η μάζα του μ^- ισούται με $207 m_e$)

$$(α) -207 e^2 / a_B \quad (β) -207 \hbar^2 / 2 m_e a_B^2$$

$$(γ) -186 e^4 m_e / \hbar^2 \quad (δ) -186 e^2 / 2 a_B, \quad a_B \equiv \hbar^2 / m_e e^2$$

5. Το πρώτο έργο ιονισμού του ατόμου (p, μ^-) είναι: (Η μάζα του μ^- ισούται με $207 m_e$)

$$(α) 93 e^4 m_e / \hbar^2 \quad (β) 186 e^2 / a_B$$

$$(γ) 207 \hbar^2 / 2 m_e a_B^2 \quad (δ) 207 e^2 / 2 a_B \quad (a_B \equiv \hbar^2 / m_e e^2)$$

6. Το πρώτο έργο ιονισμού του ατόμου He είναι περίπου (σε eV):

$$(α) 13,6 \quad (β) 24 \quad (γ) 27,2 \quad (δ) 54,4$$

7. Το πρώτο έργο ιονισμού του ατόμου Li είναι περίπου (σε eV):

$$(α) 13,6 \quad (β) 5 \quad (γ) 10 \quad (δ) 14$$

8. Το έκτο έργο ιονισμού του ατόμου του C είναι (σε eV):

$$(α) 13,6 \quad (β) 27,2 \quad (γ) 81,6 \quad (δ) 489,6$$

9. Το πρώτο έργο ιονισμού του ανιόντος H^- (που εξ ορισμού ταυτίζεται με τη χημική συγγένεια του ουδέτερου ατόμου του υδρογόνου) είναι: (Η μέση τιμή της απώσης των δύο ηλεκτρονίων είναι $(35/64)e^2/a$ όπου a είναι το μήκος που χαρακτηρίζει τη βασική κατάσταση του H^-)

$$(α) 13,6 \text{ eV} \quad (β) 1,52 \text{ eV} \quad (γ) 0,75 \text{ eV} \quad (δ) \text{ Το ανιόν } H^- \text{ δεν σχηματίζεται}$$

Προβλήματα

Από το βιβλίο ΚΣ, κεφ.9, τα ακόλουθα:

1, 2, 4, 6, 8, 9 (Σελ. 140-142)

ΕΝΟΤΗΤΑ 2^Η : ΓΩΝΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Βιβλίο ΚΣ, Από σελ. 133 έως 136, 14^ο VIDEO, 21/11/2013 Από 0λ έως 41λ,20δ

Από 0λ έως 9λ, επανάληψη προηγούμενου

9λ, 20δ έως 41λ 25δ: Ατομικά τροχιακά

Το ατομικό τροχιακό, λόγω της **σφαιρικής συμμετρίας** της δυναμικής ενέργειας, $\mathcal{V}(r)$, στην οποία υπόκειται το κάθε ηλεκτρόνιο και η οποία οφείλεται στο πεδίο Coulomb του πυρήνα και στο μέσο πεδίο Coulomb όλων των άλλων ηλεκτρονίων του ατόμου, είναι της μορφής (σε σφαιρικές συντεταγμένες)

$$\psi(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) \Psi_{lm}(\theta, \phi) \quad (1)$$

Ο δείκτης n_r της ακτινικής συνάρτησης, που εξαρτάται από το δυναμικό $\mathcal{V}(r)$, δηλώνει πόσους μηδενισμούς εμφανίζει η $R_{n_r}(r)$ και επομένως οι ενδεχόμενες τιμές του είναι $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$

Το γωνιακό μέρος, σε αντίθεση με το ακτινικό, **δεν** εξαρτάται από το σφαιρικά συμμετρικό δυναμικό $\mathcal{V}(r)$ και επομένως είναι το ίδιο στην εξίσωση του Schrödinger και στην εξίσωση του Laplace

$$\nabla^2 \psi = 0 \Leftrightarrow \partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2 = 0 \quad (2)$$

που προκύπτει από την Schrödinger θέτοντας $\mathcal{V}(r) = E$. Η εξίσωση (2) έχει πολυωνυμικές λύσεις που μπορούν να ταξινομηθούν ως γραμμικός συνδυασμός μονωνύμων του ίδιου βαθμού, έστω l , Π_{lm} , που σε σφαιρικές συντεταγμένες έχουν την ακόλουθη μορφή $\Pi_{lm} = r^l \Psi_{lm}(\theta, \phi)$ με το γωνιακό μέρος $\Psi_{lm}(\theta, \phi) = \Pi_{lm} / r^l$ να είναι ακριβώς το ίδιο με αυτό της σχέσης (1). Έχουμε επομένως:

(α) $l = 0 \Rightarrow \Psi_{lm}(\theta, \phi) = \text{σταθ}$. Μια γωνιακή λύση που δηλώνεται με το γράμμα s .

(β) $l = 1, \Rightarrow \Psi_{lm} \propto x/r = \sin \theta \cos \phi$, ή y/r , ή z/r . Έχουμε τρεις γραμμικά ανεξάρτητες γωνιακές λύσεις ($m=1, 2, 3$) που δηλώνονται με τα γράμματα p_x, p_y, p_z αντιστοίχως και με το γράμμα p συλλογικά

(γ) $l = 2 \Rightarrow \Psi_{lm} \propto (x^2 - y^2)/r^2 = \sin^2 \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi)$, ή $(y^2 - z^2)/r^2$, ή xy/r^2 , ή yz/r^2 , ή zx/r^2 . Έχουμε 5 γραμμικά ανεξάρτητες λύσεις ($m=1, 2, 3, 4, 5$) που δηλώνονται με τα γράμματα $d_{x^2-y^2}, d_{y^2-z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ αντιστοίχως και με το γράμμα d συλλογικά

(δ) $l=3 \Rightarrow \Psi_{lm} \propto z(x^2 - y^2)/r^3$, κλπ, ή $\Psi_{lm} \propto x(x^2 - 3y^2)/r^3$, κλπ, ή xyz . Έχουμε 7 γραμμικά ανεξάρτητες γωνιακές λύσεις ($m=1, \dots, 7$) που δηλώνονται με τα γράμματα $f_{z(x^2-y^2)}$, κλπ και με το γράμμα f συλλογικά

(ε) Γενικά για l έχουμε $2l+1$ γραμμικά ανεξάρτητες γωνιακές λύσεις

Ορίζουμε και τον λεγόμενο κύριο κβαντικό αριθμό n ως εξής:

$$n = n_r + l + 1, \quad n = l + 1, \quad l + 2, \quad l + 3, \dots, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

Για να παρακολουθήσετε το 14^ο VIDEO, 21/11/2013, από 0λ έως 41λ,20δ πατήστε **εδώ**

Σύνοψη των κυριοτέρων τύπων

Είναι η σχέση (1) και η σχέση (3). Πρέπει να είσθε σε θέση να βρίσκετε τη γωνιακή εξάρτηση των ατομικών τροχιακών τουλάχιστον μέχρι $l=2$

Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής

1. Η γωνιακή εξάρτηση του τροχιακού d_{zx} είναι της μορφής:

(α) $\cos^2 \theta$ (β) $\cos \theta \sin \theta \cos \phi$ (γ) $\sin^2 \phi \sin \theta$ (δ) $\cos \theta \sin \theta \sin \phi$

2. Η γωνιακή εξάρτηση του τροχιακού p_x είναι της μορφής:

(α) $\sin^2 \theta$ (β) $\sin \theta \sin \phi$ (γ) $\sin \theta \cos \phi$ (δ) $\cos \theta$

Πρόβλημα

Το υπ' αρ. 10 στη σελ. 142 του βιβλίου ΚΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 3^Η : ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ ΣΤΑ ΑΤΟΜΑ ΚΑΙ ΠΠΣ

Βιβλίο ΚΣ, Από σελ. 136 έως 140, 14^ο VIDEO, 21/11/2013 Από 41λ,30δ έως 1ω, 5λ

Η χαμιλτονιανή ενός ηλεκτρονίου σε ένα ουδέτερο άτομο είναι της μορφής $H = (\mathbf{p}^2 / 2m_e) + \mathcal{V}(r)$, όπου το \mathbf{p}^2 μπορεί να αναλυθεί σε μια κεντρομόλο συνιστώσα $\hat{\mathbf{p}}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ και σε μια κάθετη συνιστώσα $(\hat{\ell}^2 / r^2)$. Η δράση του \mathbf{p}^2 στη συνάρτηση $\psi(\mathbf{r}) = r^\ell \Psi_{lm}(\theta, \phi)$ θα δώσει $-\hbar^2 \ell(\ell+1) \Psi_{lm} + \hat{\ell}^2 \Psi_{lm} = 0$ που σημαίνει ότι προσδιορίσαμε την κάθετη συνιστώσα. Για τον προσδιορισμό της κεντρομόλου συνιστώσας πρέπει να λύσουμε τη διαφορική εξίσωση

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} R(r) + \mathcal{V}(r) R(r) = ER(r) \quad (1)$$

Όταν το $\mathcal{V}(r)$ είναι της μορφής $\mathcal{V}(r) = -e^2 / r$, όπως στο άτομο του υδρογόνου, η ιδιοενέργεια E στην (1) εξαρτάται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n με τον ακόλουθο απλό τρόπο

$$E_n = E_1 / n^2. \quad \text{Επί πλέον} \quad -\langle p^2 / 2m \rangle = E_n = \frac{1}{2} \langle \mathcal{V} \rangle \quad (2)$$

όπου το E_1 για υδρογονοειδές δυναμικό έχει τη μορφή που αναφέρθηκε στην 1^η ενότητα του κεφ. 9.

Οι απλές σχέσεις (2) ισχύουν μόνο για υδρογονοειδές δυναμικό. Για όλα τα άλλα ατομικά δυναμικά η ιδιοενέργεια εξαρτάται και από τον κύριο κβαντικό αριθμό n και από το μέτρο της στροφορμής που καθορίζεται από το l : $E = E_{n,l}$. Ισχύουν οι εξής σημαντικές σχέσεις:

$$\begin{aligned} E_{n,l'} &< E_{n,l}, & l' < l \\ E_{n+2,s} &\approx E_{n+1,d} \approx E_{n,f} \end{aligned} \quad (3)$$

οι οποίες καθορίζουν την όλη δομή του περιοδικού πίνακα των στοιχείων (ΠΠΣ), όπως φαίνεται στον πολύ σημαντικό Πιν. 9.1, σελ. 139 του βιβλίου ΚΣ και στην πολύ διαφωτιστική διαφάνεια 32, στοιχεία τα οποία πρέπει να μελετηθούν με ιδιαίτερη προσοχή.

Για να παρακολουθήσετε το 14^ο VIDEO, 21/11/2013, διάρκειας 24λ από 41:30λ έως 1ω, 5λ, πατήστε **εδώ**

Σύνοψη των κυριότερων τύπων

Είναι οι σχέσεις (2) και οι σχέσεις (3).

Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής

1. Η ηλεκτρονιακή διάταξη του ατόμου C είναι:
(α) $1s^2 2s^2 2p^2$ (β) $2s^2 2p^4$ (γ) $1s^1 2s^1 2p^1 3s^1 3p^1 3d^1$ (δ) $1s^2 2p^4$
2. Η ηλεκτρονιακή διάταξη του ατόμου O είναι:
(α) $2s^2 2p^6$ (β) $1s^4 1p^4$ (γ) $1s^2 2p^6$ (δ) $1s^2 2s^2 2p^4$
3. Η ηλεκτρονιακή διάταξη του ατόμου Cu είναι:
(α) $[Ar]3d^{10} 4s^1$ (β) $[Ar]3d^9 4s^1 4p^1$ (γ) $[Ar]3d^8 4s^1 4p^2$ (δ) $[Ar]3d^{11}$
4. Η ηλεκτρονιακή συγγένεια του ατόμου Cl είναι περίπου (σε eV):
(α) 13,6 (β) 27,2 (γ) 3,6 (δ) 54,4
5. Η μέση τιμή $\langle n, l, m, |r^{-1}| n, l, m \rangle$ του $1/r$ στο άτομο του υδρογόνου είναι:
(α) $1/n a_B$ (β) $1/n^2 a_B$ (γ) $1/2n^2 a_B$ (δ) $1/2n a_B$
6. Η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας $\langle n, l, m | (p^2 / 2m_e) | n, l, m \rangle$ στο άτομο του υδρογόνου είναι:
(α) $\hbar^2 / 2m_e a_B^2 n^2$ (β) $e^2 / a_B n^2$ (γ) $e^4 m_e / 4\hbar^2 n^2$ (δ) $e^4 m_e / \hbar^2 n^2$
7. Η τέταρτη σειρά του περιοδικού πίνακα των στοιχείων περιέχει
(α) 8 (β) 18 (γ) 32 (δ) 60 στοιχεία
8. Το στοιχείο που βρίσκεται στην πέμπτη σειρά και την πρώτη στήλη του περιοδικού πίνακα των στοιχείων έχει ατομικό αριθμό έσο με
(α) 19 (β) 27 (γ) 35 (δ) 37

9. Η μέση τιμή $\langle n, l, m | \mathbf{p}^2 | n, l, m \rangle$ του τετραγώνου της ορμής του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου είναι:

(α) $\hbar^2 / a_B^2 n^2$ (β) $e^2 / a_B n^2$ (γ) $\hbar^2 / 2a_B^2 n^2$ (δ) $e^2 m_e / 2a_B n^2$

Πρόβλημα

Το υπ' αρ. 5 στη σελ. 141 του βιβλίου ΚΣ