

**ΜΑΘΗΜΑ: «ΑΤΟΜΙΚΗ & ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΥΣΙΚΗ», ΣΕΜΦΕ-ΕΜΠ, ΑΚΑΔ. ΕΤΟΣ 2017-2018**  
**ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ 4/9/2018, ΔΙΔΑΣΚΩΝ: Λ. ΤΣΕΤΣΕΡΗΣ**

**Επιλέξτε 3 από τα παρακάτω 4 θέματα. Όλα τα θέματα είναι βαθμολογικά ισοδύναμα. Δεν επιτρέπεται η χρήση κινητού τηλεφώνου ή οποιασδήποτε άλλης ηλεκτρονικής συσκευής. Η εξέταση πραγματοποιείται με κλειστά βιβλία/σημειώσεις. Διάρκεια: 2 ώρες**

**Θέμα 1º:** (α) (22 μονάδες) Η Χαμιλτονιανή  $H_0 = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r}$  περιγράφει προσεγγιστικά το άτομο του υδρογόνου. Αν στο άτομο εφαρμοστεί και ομογενές μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B} = B\hat{z}$ , βρείτε τις ιδιοενέργειες (λάβετε υπόψιν και το spin) και σχεδιάστε τις επιτρεπτές ηλεκτρο-διπολικές μεταβάσεις μεταξύ των σταθμών  $3d$  και  $2p$  (που διασπώνται σε επιμέρους στάθμες λόγω του  $\mathbf{B}$ ). Έστω ότι το πλάτος πιθανότητας μίας μετάβασης είναι ανάλογο του  $\langle n'l'm'|\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}|nlm \rangle$ , όπου  $\hat{\epsilon}$  η πόλωση της ακτινοβολίας. (β) (11 μονάδες) Βρείτε τις διορθώσεις πρώτης τάξης στις παραπάνω ιδιοενέργειες θεωρώντας ως διαταραχή την σύζευξη σπιν-τροχιάς  $H_{SOC} = C \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}{r^3}$ , με  $C$  σταθερά.

**Θέμα 2º:** Η Χαμιλτονιανή  $H = \overbrace{\frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}}^{H_0} + \overbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}^{H_1}$ ,  $r_{12} \stackrel{\text{def}}{=} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ , περιγράφει ένα άτομο Ηλίου, όπου  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  οι θέσεις των ηλεκτρονίων (μπορείτε να δουλέψετε στο σύστημα ατομικών μονάδων). (α) (12 μονάδες) Δίνεται η δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση  $\Psi_{trial}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2)$  για τη βασική κατάσταση του ατόμου με  $\psi_{100}(\mathbf{r}) = \sqrt{\tilde{Z}^3/\pi} e^{-\tilde{Z}r}$  και

$\tilde{Z}$  ελεύθερη παράμετρο, καθώς και η σχέση  $\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r'_<^l}{r'_>} Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2)$ , με

$r'_< \stackrel{\text{def}}{=} \min(r_1, r_2), r'_> \stackrel{\text{def}}{=} \max(r_1, r_2)$ . Δείξτε ότι ο όρος  $H_1$  συνεισφέρει  $J = \frac{5\tilde{Z}}{8}$  στη μέση ενέργεια

της  $\Psi_{trial}$ . (β) (12 μονάδες) Βρείτε την ενέργεια  $E_g$  της βασικής κατάστασης με την μέθοδο των μεταβολών. Η τιμή είναι  $E_g \approx -77,4$  eV. (γ) (9 μονάδες) Εστω  $E_g^{(0)}$  η ενέργεια της βασικής κατάστασης που προκύπτει αν αγνοηθεί ο όρος  $H_1$ . Εξηγήστε γιατί διαφέρουν οι  $E_g^{(0)}$  και  $E_g$ .

**Θέμα 3º:** (α) (7 μονάδες) Η ηλεκτρονιακή δομή του πυριτίου (Si) είναι η  $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$ . Εξηγήστε ποια από τις στάθμες  $3s$  και  $3p$  είναι ψηλότερα ενεργειακά και γιατί. (β) (13 μονάδες) Βρείτε την ολική τροχιακή στροφορμή  $L$  και το ολικό spin  $S$  του ατόμου στα πλαίσια της σύζευξης  $L-S$ . Για αυτά τα  $L$  και  $S$ , ποιες είναι οι δυνατές τιμές της ολικής στροφορμής

$J$  με  $J \stackrel{\text{def}}{=} L + S$ ; Σε ποια τιμή του  $J$  αντιστοιχεί η βασική κατάσταση του ατόμου; Δώστε το σχετικό σύμβολο Russell-Saunders. (γ) (13 μονάδες) Απαντήστε στα ίδια ερωτήματα με αυτά του (β), αλλά για τον φώσφορο (P), ο οποίος βρίσκεται δεξιά του πυριτίου στον περιοδικό πίνακα.

**Θέμα 4º:** Η ηλεκτρονιακή δομή του οξυγόνου (O) είναι η  $[\text{He}]2s^2 2p^4$ . Έστω ότι στο μόριο  $O_2$  του οξυγόνου το ένα άτομο είναι στην αρχή των αξόνων και το άλλο άτομο στην θέση  $a\hat{x}$ .

(α) (15 μονάδες) Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) στην ορθογώνια προσέγγιση, σχεδιάστε το ενεργειακό διάγραμμα του μορίου. Εξηγήστε λεπτομερώς ποια ζευγάρια ατομικών τροχιακών δεν συζεύγνυνται (είτε λόγω συμμετρίας, είτε κατά προσέγγιση, όπως για παράδειγμα είναι η περίπτωση του ζεύγους ενός  $2s$  τροχιακού και γειτονικού  $2s$  ή  $2p_x$  τροχιακού).

(β) (9 μονάδες) Ορίστε κατάλληλες παραμέτρους ενεργειών και σύζευξης και δώστε την LCAO Χαμιλτονιανή του μορίου στα πλαίσια των προσεγγίσεων του ερωτήματος (α).  
(γ) (9 μονάδες) Βρείτε τις ενέργειες των μοριακών τροχιακών του μορίου.

#### (Ενδεχομένως) χρήσιμες σχέσεις

$$\text{Ανάπτυγμα Taylor: } f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[ \frac{d^n f}{dx^n} \right]_{x_0} (x - x_0)^n. \sin(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n+1}}{(2n+1)!}, \cos(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n}}{(2n)!}.$$

$$\text{Στροφορμή: } [J_x, J_y] = i\hbar J_z (+\text{κυκλική εναλλαγή}). J^2 |j\mu\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j\mu\rangle, J_z |j\mu\rangle = \mu\hbar |j\mu\rangle.$$

$$J_+ = J_x + iJ_y, J_- = J_+^\dagger, J_+ |j\mu\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - \mu(\mu+1)} |j, \mu+1\rangle,$$

$$J_- |j\mu\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - \mu(\mu-1)} |j, \mu-1\rangle. \text{Av } J = J_1 + J_2, \text{ τότε } j_{max} = j_1 + j_2, j_{min} = |j_1 - j_2|.$$

$$\text{Σφαιρικές συντεταγμένες: } dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi. \text{ Τύποι Euler: } 2\cos\varphi = e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}, 2i\sin\varphi = e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}.$$

$$\text{Σφαιρικές αρμονικές: } Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}, Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi r}} z.$$

$$\text{Parity των } Y_{lm}: (-1)^l, \text{ δηλαδή } Y_{lm}(-\hat{r}) = (-1)^l Y_{lm}(\hat{r}). \text{ Εξίσωση: } ax^2 + bx + c = 0 \Rightarrow x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Κανόνες επιλογής για ηλεκτροδιπολικές μεταβάσεις:  $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1, \Delta m_s = 0$ .

$$\text{Υδρογονικό άτομο: } E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV. Ολοκλήρωμα: } \int_0^{\infty} r^k e^{-ar} dr = \frac{k!}{a^{k+1}},$$

$$\langle \frac{1}{r} \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \langle nlm | \frac{1}{r} | nlm \rangle = \frac{Z}{n^2 a_0^2}, \langle \frac{1}{r^2} \rangle = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 |2l+1|}, \langle \frac{1}{r^3} \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1)|2l+1|}.$$

Ατομικές μονάδες: μήκος  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ , ενέργεια 1 Ha  $\approx 27.2 \text{ eV}$ .

Κανόνες Hund για  $n$  ηλεκτρόνια σε καταστάσεις με τροχιακή στροφορμή  $l$ :

1ος) μέγιστο  $S$ , 2ος) μέγιστο  $L$ , 3ος)  $J = |L - S|$  αν  $n \leq 2l + 1, J = L + S$  αν  $n \geq 2l + 1$ .

Σύμβολο Russell-Saunders  ${}^{2S+1}L_J, L=0 \rightarrow S, L=1 \rightarrow P, L=2 \rightarrow D, L=3 \rightarrow F$ .

$$\text{Αλληλεπίδραση Zeeman για } e^-: U_L = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}, \text{ ή } U_S = \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \text{ με } \frac{\mu_B}{\hbar} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{|e|}{2m_e}.$$

$$\text{Αδιατάρακτη } H_0 |n\rangle = E_n^{(0)} |n\rangle, \text{ διαταραχή } V: \delta E_n^{(1)} = \langle n | V | n \rangle, \delta E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | V | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},$$

$$|\delta \psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_{mn} |m\rangle, c_{mn} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle m | V | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \text{ Εκφυλισμός: διαγωνοποίηση της } V.$$