

TFYA35 Molekylfysik
Föreläsning 6

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

6-1 Väteliknande atomer

Lösningarna till väte(liknande)atomer är av särskilt intresse eftersom

- Enelektronsystem är analytiskt lösbara.
- De används för att beskriva strukturen i flerelektronatomer.

Z = atomnummer,
kärnladdningen

Den potentiella energin ges av Coulombpotentialen: $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, och Hamiltonianen blir då:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2}_{E_{kin, e^-}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_Z}\nabla_Z^2}_{E_{kin, kärna}} \underbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{Coulomb}}$$

Övergå till reducerad massa, $\mu = \frac{m_e m_Z}{(m_e + m_Z)}$, så blir SE:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi$$

$V = V(r)$ är oberoende av (θ, φ) så att ψ (och därmed även SE) är separabel:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

Lösningarna till den vinkelberoende delen av SE är klotytefunktionerna $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$.

Lösningarna till den radiella delen av SE är de *radiella vågfunktionerna*.

Från Fö 5: De vinkelberoende lösningarna

Med ansatsen $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ blir den vinkelberoende delen

$$\frac{1}{\Theta(\theta)} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2}, \quad \beta = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

Eftersom V.L. och H.L. är oberoende (de har inga gemensamma variabler) måste båda leden vara konstanter. Låt båda sidorna ha värdet m_l^2 . H.L. blir då:

$$m_l^2 = -\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} \Rightarrow \Phi''(\varphi) + m_l^2 \Phi(\varphi) = 0$$

Denna ekvation har samma form som den för en partikel på en ring, med lösningar

$$\Phi_{\pm}(\varphi) = A_{\pm} e^{\pm i m_l \varphi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

För V.L. ger kravet att θ är ändlig och $\psi(\theta)$ periodisk att $\beta = l(l+1)$, $l = 0, 1, 2, \dots$ och att $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Insättning av β i relationen ovan ger

$$E = \frac{\hbar^2 \beta}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

6-2 Den radiella vågekvationen

Variabelseparation ger SE i radiell led:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) + \underbrace{\left[-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{L^2}{2\mu r} \right]}_{V_{eff}}(rR(r)) = E(rR(r)), \quad r > 0$$

V_{eff} består av Coulomb-potentialen (attraktiv) och centrifugalpotentialen (repulsiv).

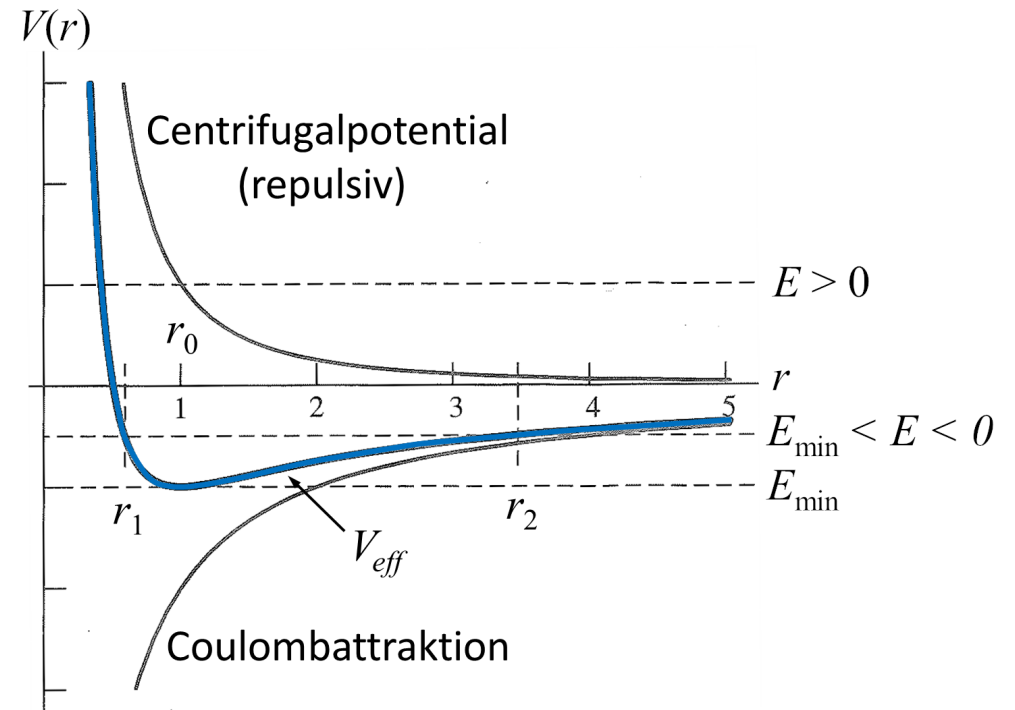
Ekvationen har lösningar:

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \rho^l L_{n+1}^{2l+1} e^{-\rho/2}$$
$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,53 \text{ \AA} \text{ (Bohrradien)}, \quad E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

För givet n är $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ (n st.)

6-2 Den effektiva potentialen, V_{eff}

$$V_{eff} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{L^2}{2\mu r^2}$$



6-3 Spinn

$\bar{L} = \bar{r} \times \bar{p}$ Orbitalt rörelsemängdsmoment

$S = I\omega$ Inre rörelsemängdsmoment – spinn

Alla partiklar har ett *spinnkvanttal* s

Fermioner (partiklar som utgör materia, t.ex. e^- , p^+ , n) har $s = \frac{1}{2}$.

Bosoner (kraftbärande elementarpartiklar, t.ex. fotoner) har $s = 1$.

Spinn hanteras matematiskt som alla andra kvantmekaniska rörelsemängdsmoment.

T.ex. gäller för en elektron:

$$s = \frac{1}{2} \text{ (spinnkvanttal)}, \quad |\bar{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$$m_s = -s, \dots, +s = \pm \frac{1}{2} \text{ (spinnmagnetkvanttal)}, \quad S_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2}$$

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad \alpha \quad \uparrow, \text{ 'spinn upp'}$$

$$m_s = -\frac{1}{2} \quad \beta \quad \downarrow, \text{ 'spinn ner'}$$

6-4 Atomorbitaler (AO)

En *atomorbital* (AO) är en en-elektron-vågfunktion bestämd av kvanttalen (n, l, m_l) , som definierar ett *bundet tillstånd* med diskreta (kvantiserade) energinivåer.

$n = 1, 2, 3, \dots$ Huvudkvanttalet, bestämmer energin E_n , från lösningen av den radiella vågfunktionen. Alla orbitaler med samma n bildar ett *elektronskal*:

$$\begin{array}{cccc} n = & 1 & 2 & 3 & \dots \\ & \text{K} & \text{L} & \text{M} & \dots \end{array}$$

$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ Rörelsemängdsmomentkvanttalet, ger storleken hos rörelsemängdsmomentet $|\bar{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$. Orbitaler med samma (n, l) bildar ett *subskal*:

$$\begin{array}{cccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \\ & s & p & d & f & \dots \end{array}$$

$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l$ Magnetkvanttalet, ger z -komponenten av \bar{L} : $L_z = m_l\hbar$.

För varje AO finns dessutom två möjliga spintillstånd, definierade av spinnkvanttalet $s = \frac{1}{2}$ och spinnmagnetkvanttalet m_s .

Om energin E överstiger jonisationsenergin så lämnar elektronen atomen \rightarrow *fria tillstånd* (energikontinuum, ingen kvantisering).

6-5 Övergångar och urvalsregler

De möjliga elektronenergierna i t.ex. väteatomen ges av $E_n = -\frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2}$, $n = 1, 2, 3, \dots$

En elektron i en orbital (n, l, m_l) kan göra en *övergång* till ett annat tillstånd (n', l', m'_l) genom att energi tillförs eller avges, t.ex. via energiutbyte med en foton.

Fotoner har spinn ($s = 1$) och bevarande av rörelsemängdsmomentet gör att bara vissa övergångar är tillåtna (möjliga), vilket ger upphov till *urvalsregler*.

För övergångar i väteliknande atomer stipulerar dessa att

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$$

6-5 Övergångsdipolmomentet

Sannolikheten för en övergång mellan två tillstånd är proportionell mot kvadraten av övergångsdipolmomentet μ_{fi} :

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$$

där f indikerar sluttillståndet och i initialtillståndet, och dipolmomentoperatorn

$$\hat{\mu} = e \sum_j \bar{r}_j$$

erhålls efter summering över alla laddningar. För ett infallande elektriskt fält i z -riktningen använder vi projektionen av $\hat{\mu}$ på z -axeln, $\hat{\mu}_z$.

Urvalsreglerna följer ur beräkning av μ_{fi} , på så sätt att

$$\begin{aligned} \mu_{fi} = 0 &\Rightarrow \text{förbjuden övergång} \\ \mu_{fi} \neq 0 &\Rightarrow \text{tillåten övergång} \end{aligned}$$