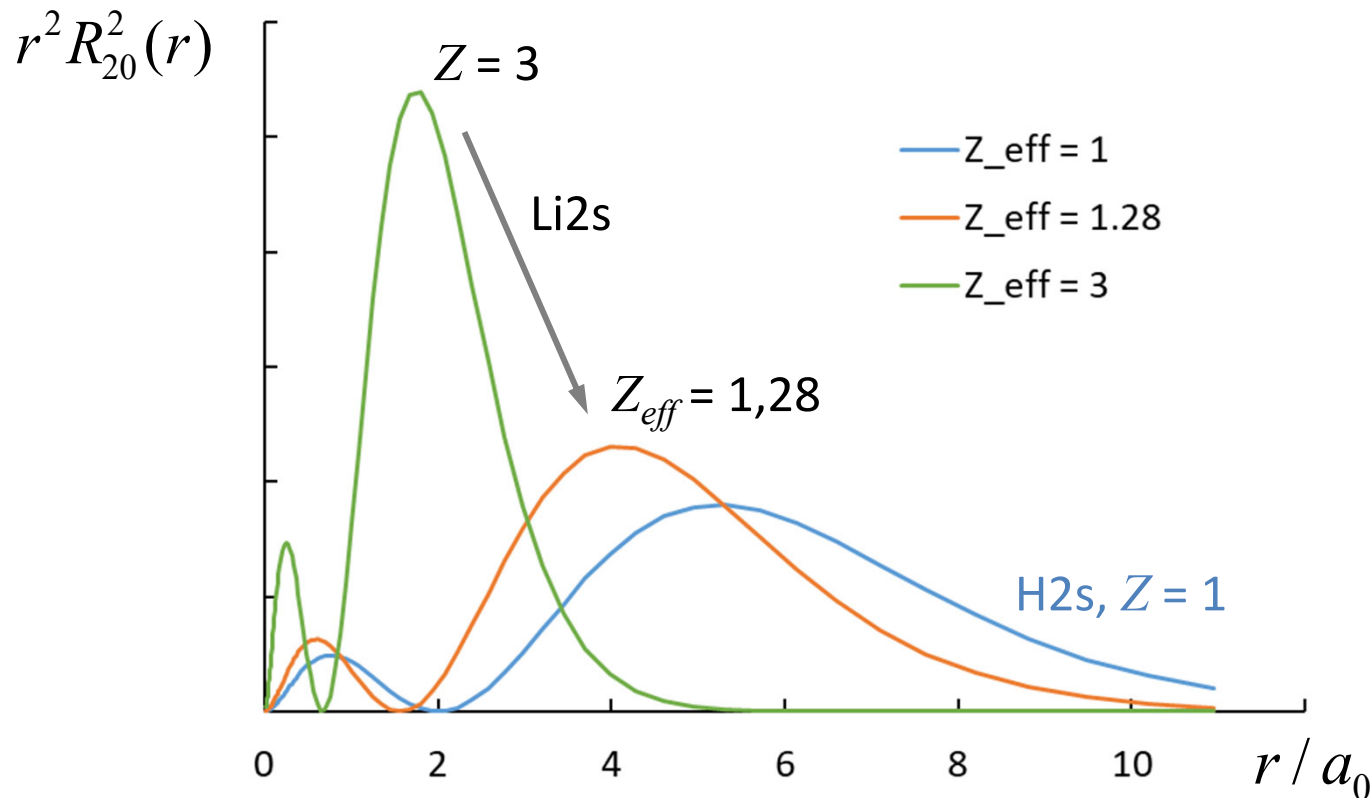


TFYA78 Molekylfysik
Föreläsning 7 – Bilder

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

Effektiva kärnladdningens effekt på den radiella fördelningsfunktionen

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Z_{\text{eff}} r}{a_0} \right) e^{-Z_{\text{eff}} r / a_0}$$



H2s : Z = 1

Li2s : Z = 3

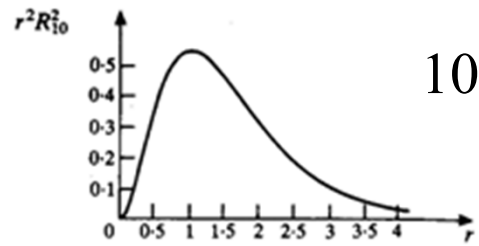
Litium har konfigurationen
 $1s^2 2s^1$

För Li2s är $Z_{\text{eff}} = 1,28$

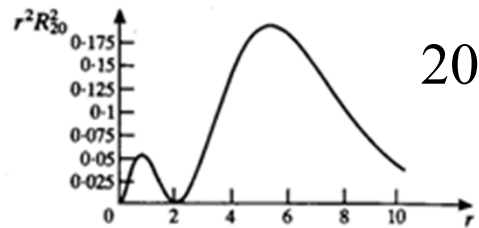
Från Fö 6:

$$r^2 |R_{n,l}|^2$$

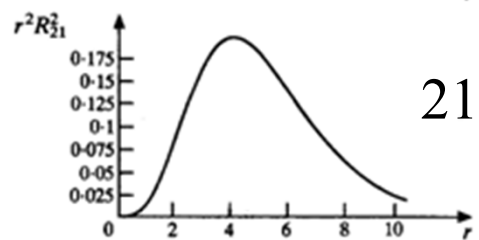
nl



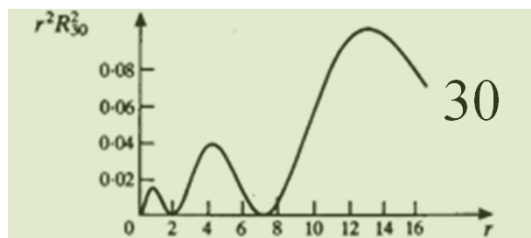
10



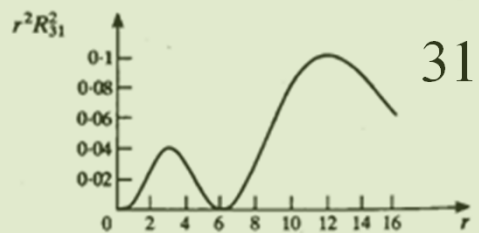
20



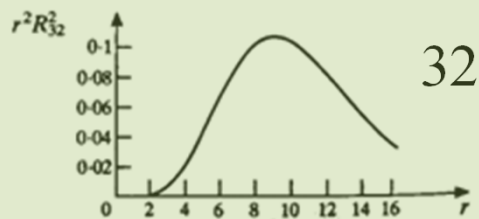
21



30



31



32

Olika elektronfördelningar
för varje par (n, l) ger olika
 Z_{eff} för varje $(n, l) \Rightarrow$

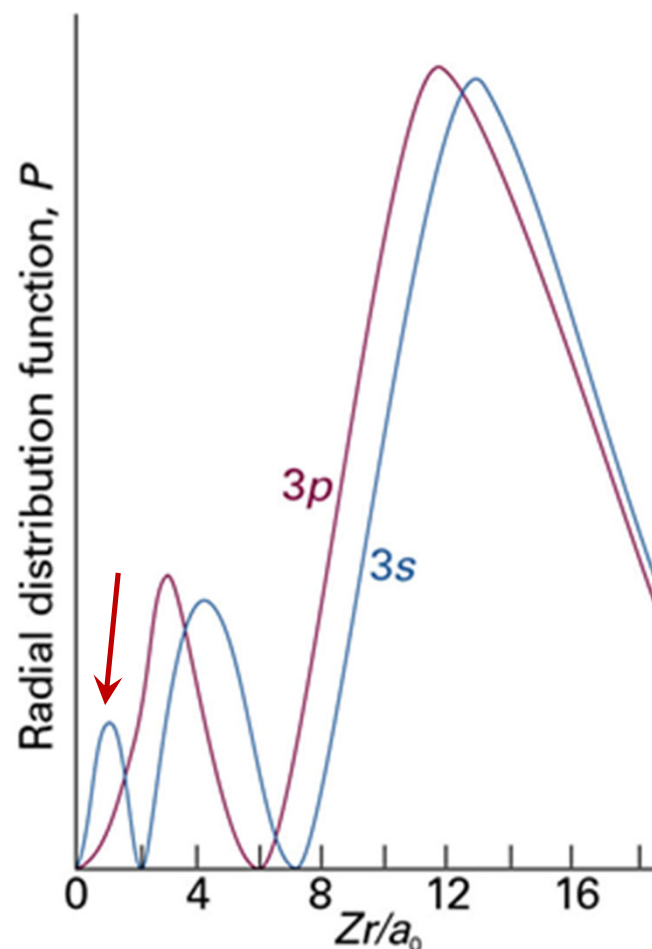
$$E_n \rightarrow E_{n,l}$$

$$E_n = - \frac{Z_{eff}^2 m_e e^4}{32 \pi^2 \epsilon_o^2 \hbar^2 n^2}$$

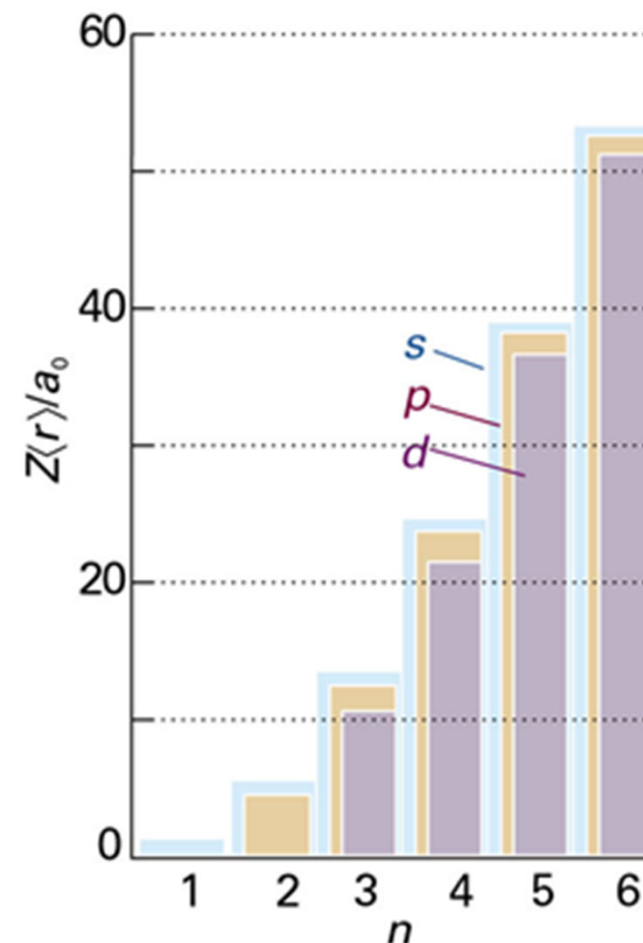
Inte bara huvudkvanttalet
 n avgör orbitalenergin!

Hur "stor" är en orbital?

Elektroner i s -orbitaler har större *penetration*, dvs $r^2|R|^2$ är större nära kärnan för s -orbitaler än för p eller d , med följd att skärmningen totalt blir mindre, och de är hårdare bundna.



Den mest sannolika radien för orbitaler med givet n :
 $d < p < s$



Medelradierna för orbitaler med givet n : $d < p < s$

Elektronstruktur i flerelektronatomer

1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	He	
1s ¹	1s ²																	
2s ¹	2s ²											2p ¹	2p ²	2p ³	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶	
3s ¹	3s ²	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	3p ¹	3p ²	3p ³	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶	
4s ¹	4s ²	3d ¹	3d ²	3d ³	Cr	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	Cu	3d ¹⁰	4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶	
5s ¹	5s ²	4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶	
6s ¹	6s ²	5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶	
7s ¹	7s ²	6d ¹	6d ²	6d ³	6d ⁴	6d ⁵	6d ⁶	6d ⁷										

transuranium elements

4f ¹																4f ¹⁴
4f ¹																4f ¹⁴

Summering av spinn

Två elektroner med spinnkvanttal $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ har totala spinnkvanttalet S , och $|\bar{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$. Möjliga värden på spinnkvanttalet S ges av Clebsch-Gordon-serien

$$|s_1 - s_2|, |s_1 - s_2| + 1, \dots, s_1 + s_2, \quad \text{d.v.s.} \quad S = 0, 1$$

Orienteringen av S ges av $M_S = -S, -S + 1, \dots, S$, vilket ger följande möjligheter:

$$S = 1 \Rightarrow M_S = -1, 0, +1$$

Oparade spinn

Tre tillstånd, *triplett*

$$|\bar{S}| = \sqrt{2}\hbar$$

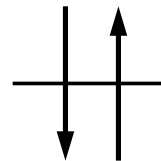
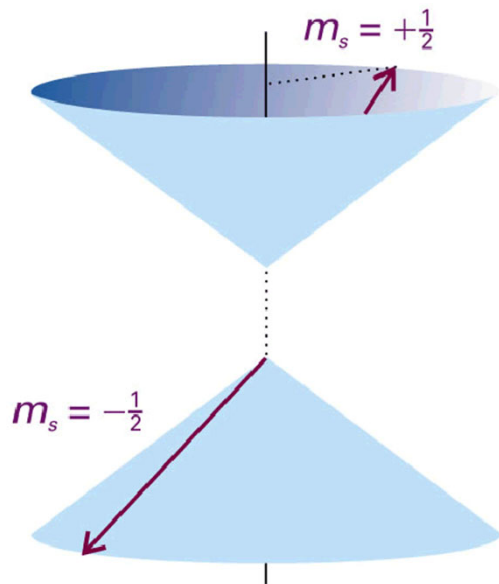
$$S = 0 \Rightarrow M_S = 0$$

Parade spinn

Ett tillstånd, *singlett*

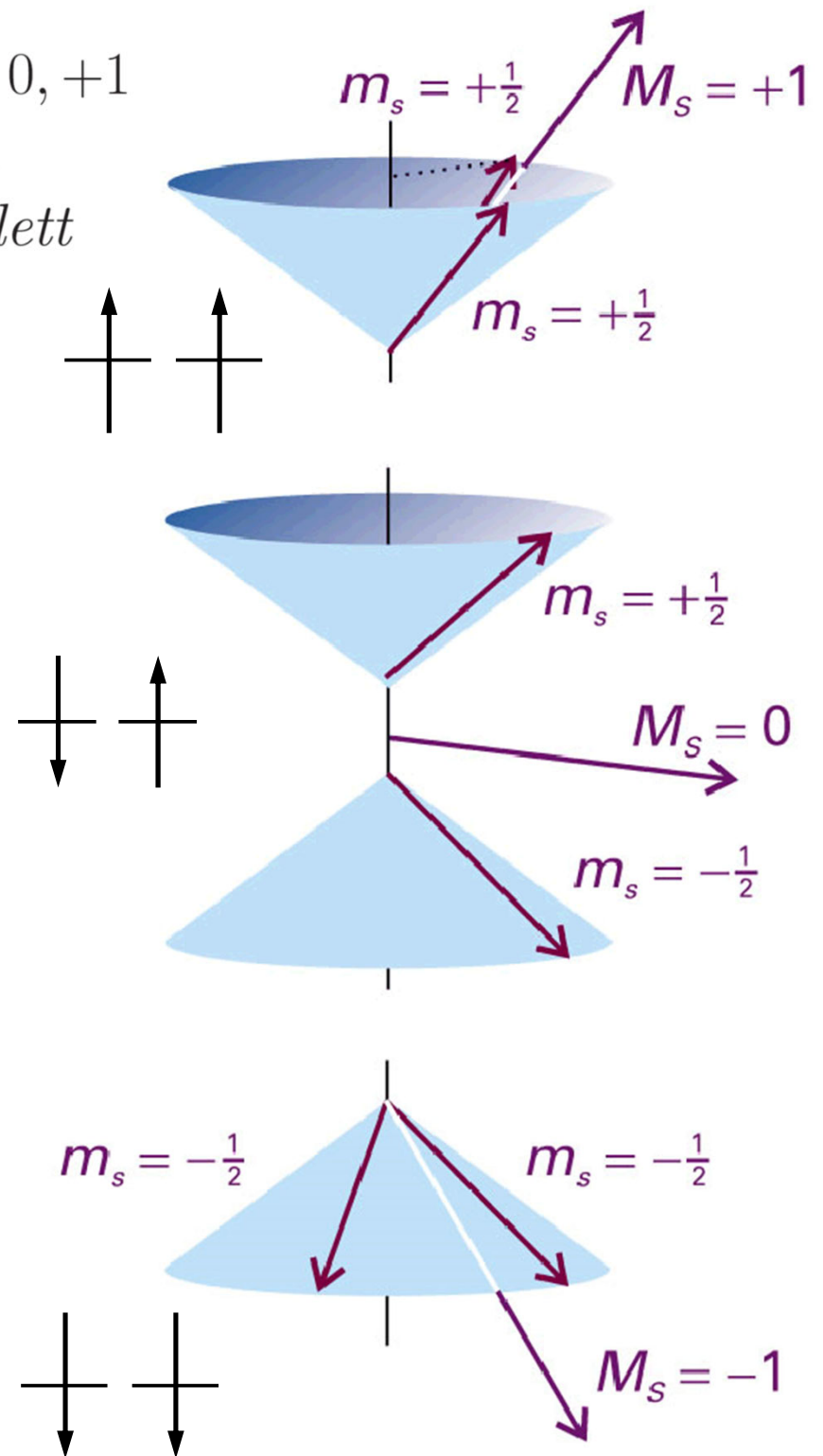
$$|\bar{S}| = 0$$

(exakt antiparallella)



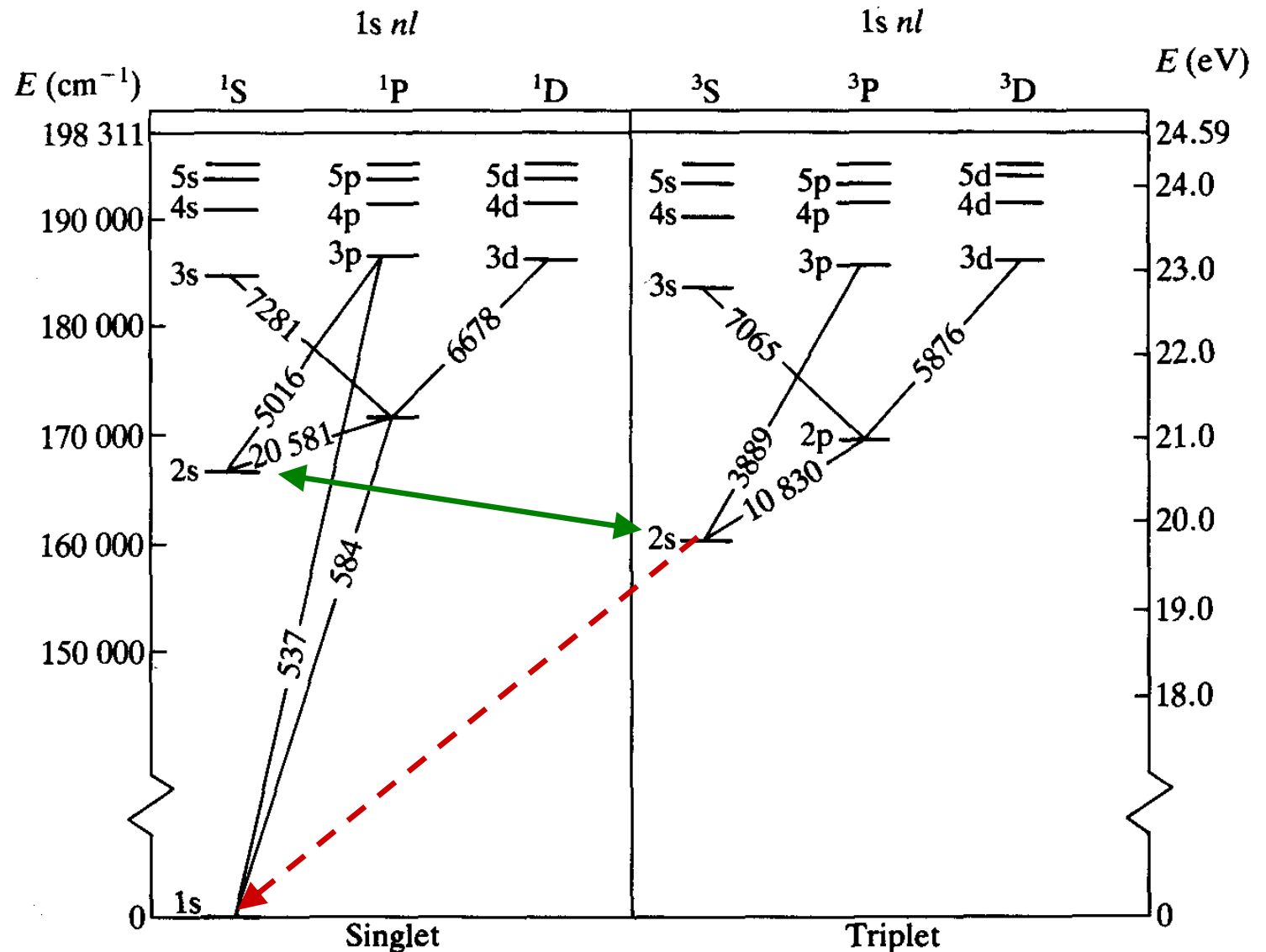
Två
elektroner i
samma
orbital

Två
elektroner i
olika
orbitaler



Elektronövergångar i Helium

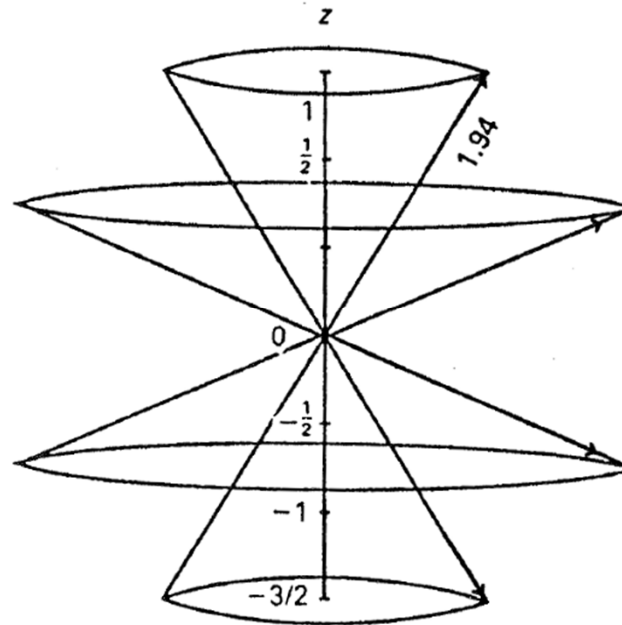
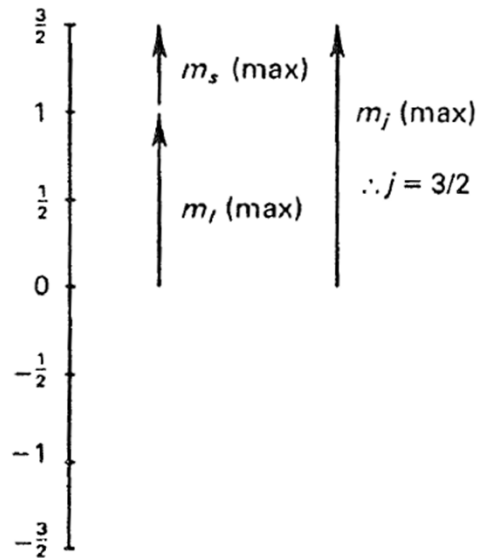
Diagrammet visar situationen med en elektron i 1s och en exciterad elektron.



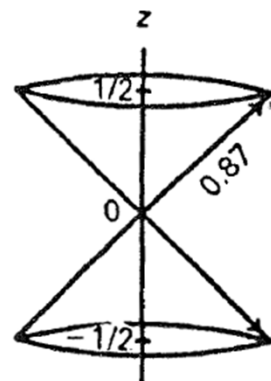
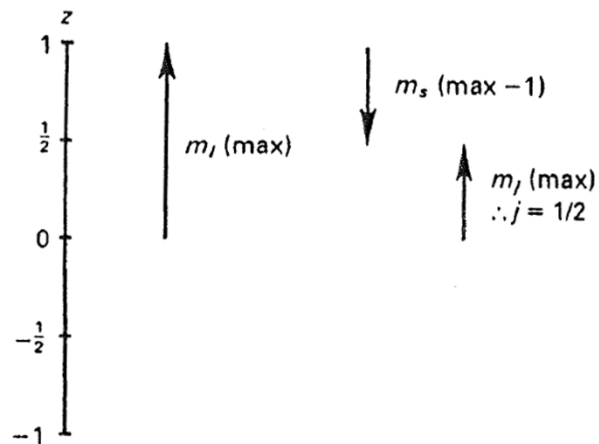
Triplett-tillstånd har lägre energi än motsvarande singlett-tillstånd (enligt Hunds regler).

Triplett $\leftrightarrow$ singlett-övergångar är förbjudna enligt urvalsreglerna ($\Delta S = 0$), men tunnling förekommer!

Möjliga utfall med $l = 1, s = 1/2$



$$j = 3/2$$

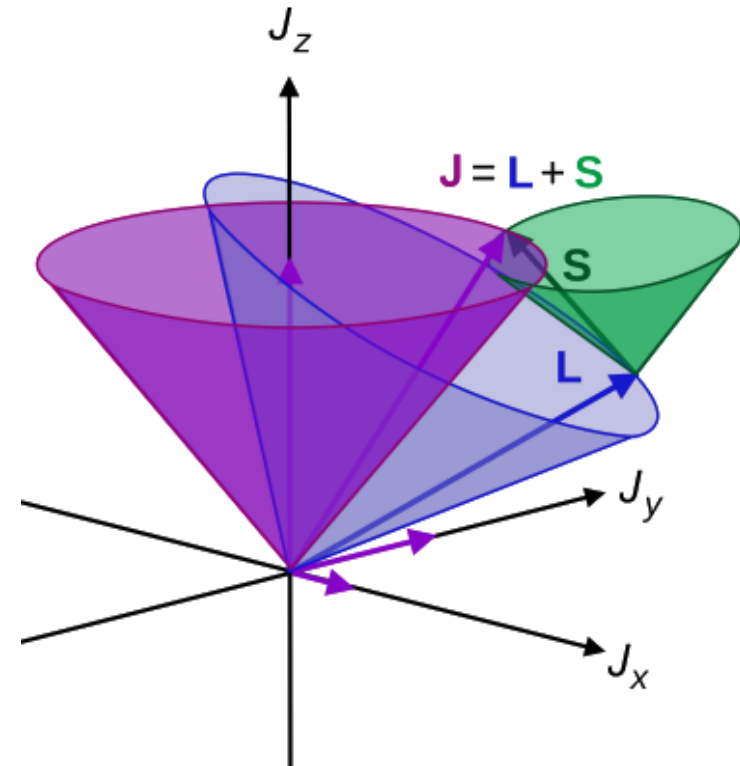
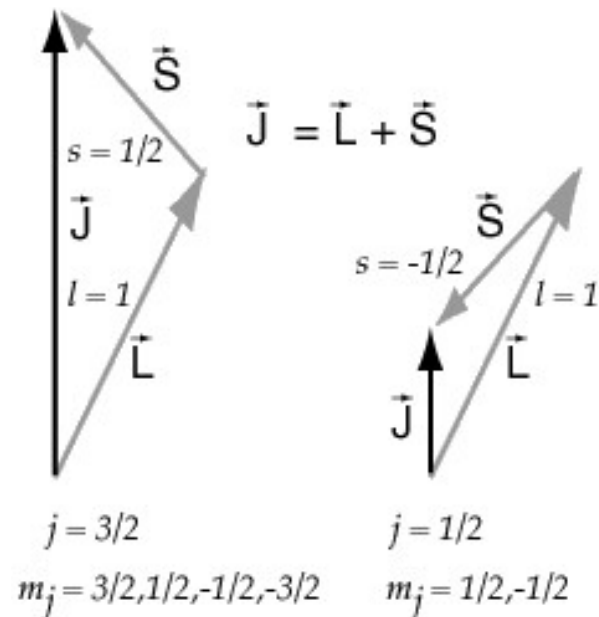


$$j = 1/2$$

Summering av rörelsemängdsmoment

Generell strategi:

- Orientera den största vektorn så att z-projektionen maximeras
- Kombinera nu med var och en av de möjliga z-komponenterna hos den mindre vektorn
- Detta ger alla möjliga värden på magnetkvanttalet (d.v.s. $m_j / M_L / M_S / M_J$ etc., beroende på vad som summeras) och magnetkvanttalets största värde ger $j / L / S / J$, etc.



<https://physics.stackexchange.com/questions/76662/total-angular-momentum-single-electron>

<http://universe-review.ca/R15-32-curvilinear.htm>

Kvanttillstånd för flerelektronatomer

I väteliknande atomer bestäms energin i atomorbitalerna (AO) enbart av huvudkvanttalet n .

I flerelektronatomer bestäms energin för en elektron i en viss AO av flera faktorer, beroende på vilka andra AO som är ockuperade:

- Elektrostatik (Coulombväxelsverkan, skärmning)
- Spinn-spinn-växelsverkan (spinn-korrelation)
- Spinn-bankoppling

Elektronkonfigurationen ($1s^2 2s^2 2p^6 \dots$ etc.) ger ingen fullständig bild av kvanttillståndet, och är inte tillräcklig för att beräkna elektronenergierna.

I princip behöver vi veta m_l och m_s för varje elektron, och även vilka andra AO som är populerade för att bestämma orbitalenergier.

För lätta element ($Z \lesssim 40$) är totala energin oberoende av M_L och M_S , så att atomer med samma L och S har samma energi, och dessa anges med en *spektroskopisk term*.

Spektroskopiska termer

Exempel:

Termen ${}^3D_{3/2}$ har

$$S = 1$$

$$L = 2$$

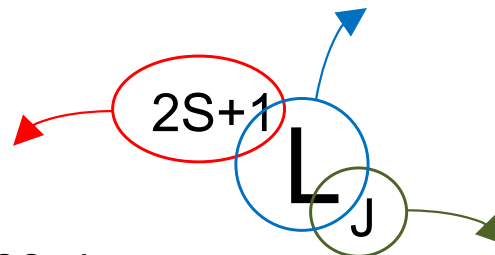
$$J = 3/2$$

Totala orbitala rörelsemängdsmomentet, L

$$L = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad \dots$$

$$S \quad P \quad D \quad F \quad \dots$$

(Elektrostatiskt bidrag till energin;
rymdfördelningen av elektroner)



Multipliciteten, $M = 2S+1$:

	S	M	
Alla e^- parade	0	1	Singlett
En e^-	$\frac{1}{2}$	2	Dubblett
Två e^- oparade	1	3	Triplett

Totala rörelsemängdsmomentet, J
(Magnetiskt bidrag till energin,
via spinn-ban-koppling)

(Bidraget från spinn-korrelation till energin)

Termmer för C i grundtillståndet, $1s^2 2s^2 2p^2$

Fyllda skal och delskal bidrar inte till totala rörelsemängdsmomentet, utan dessa har alltid $L = S = J = 0$, så vi behöver enbart ta hänsyn till de två $2p$ -elektronerna.

Clebsch-Gordan-serier ger möjliga värden på L, S och J för $l_1, l_2 = 1; s_1, s_2 = 1/2$:

$$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 = 0, 1, 2$$

$$S = |s_1 - s_2|, |s_1 - s_2| + 1, \dots, s_1 + s_2 = 0, 1$$

Kombinera nu alla L och S på samma sätt för att få fram möjliga värden på J :

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S = 0, 1, 2, 3$$

Pauliprincipen utesluter vissa möjligheter, för att se vilka (L, S, J) som är möjliga, gör en tabell med möjliga kombinationer av m_l, m_s , och summera dessa till alla möjliga M_L och M_S .

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1, 0, 1$ och $s = 1/2 \Rightarrow m_s = \pm 1/2$, här indikerat med $\uparrow$ och $\downarrow$.

Termer för C i grundtillståndet, $1s^2 2s^2 2p^2$

m_l	+1	$\uparrow\downarrow$			$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$			
	0		$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$	$\downarrow$			$\uparrow$	$\downarrow$			$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
	-1			$\uparrow\downarrow$			$\uparrow$	$\downarrow$			$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
M_L		2	0	-2	1	1	0	0	1	1	0	0	-1	-1	-1
M_S		0	0	0	1	0	1	0	0	-1	0	-1	1	0	-1

Steg 1: Det största värdet på M_L är ± 2 , då finns alltså termer med $L = 2$. Dessa har $M_S = 0$, och då är även $S = 0$, och alltså termen 1D . Till denna term hör en komplett uppsättning kombinationer av $M_L = 0, \pm 1, \pm 2$ och $M_S = 0$, så dessa markeras i tabellen. Det finns flera möjligheter att välja dessa, här är det inte viktigt vilka man väljer, bara man väljer en av varje kombination. För $J = |L + S|, |L + S| - 1, \dots, |L - S| = 2$ den enda möjligheten.

Steg 2: Största återstående M_L är nu 1, svarande mot $L = 1$, och M_S som störst ± 1 , så att $S = 1$ och termen blir 3P . Markera en uppsättning kombinationer av $M_L = 0, \pm 1$ och $M_S = 0, \pm 1$ i tabellen. För J har vi nu möjligheterna 0, 1, 2.

Steg 3: Nu återstår en möjlighet, $M_L = 0$ och $M_S = 0$, vilket ger $L = 0$ och $S = 0$, och termen 1S , med $J = 0$.

De möjliga termerna är alltså $^1D_2, ^3P_{0,1,2}$ och 1S_0 .

Termer för C i grundtillståndet, $1s^2 2s^2 2p^2$

m_l	+1														
	↑↓			↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓				
	0	↑↓		↑	↓		↑	↓				↑	↑	↓	↓
	-1		↑↓			↑	↓			↑	↓		↓	↑	↓
M_L	2	0	-2	1	1	0	0	1	1	0	0	-1	-1	-1	-1
M_S	0	0	0	1	0	1	0	0	-1	0	-1	1	0	0	-1

Steg 1: Det största värdet på M_L är ± 2 , då finns alltså termer med $L = 2$. Dessa har $M_S = 0$, och då är även $S = 0$, och alltså termen 1D . Till denna term hör en komplett uppsättning kombinationer av $M_L = 0, \pm 1, \pm 2$ och $M_S = 0$, så dessa markeras i tabellen. Det finns flera möjligheter att välja dessa, här är det inte viktigt vilka man väljer, bara man väljer en av varje kombination. För $J = |L + S|, |L + S| - 1, \dots, |L - S| = 2$ den enda möjligheten.

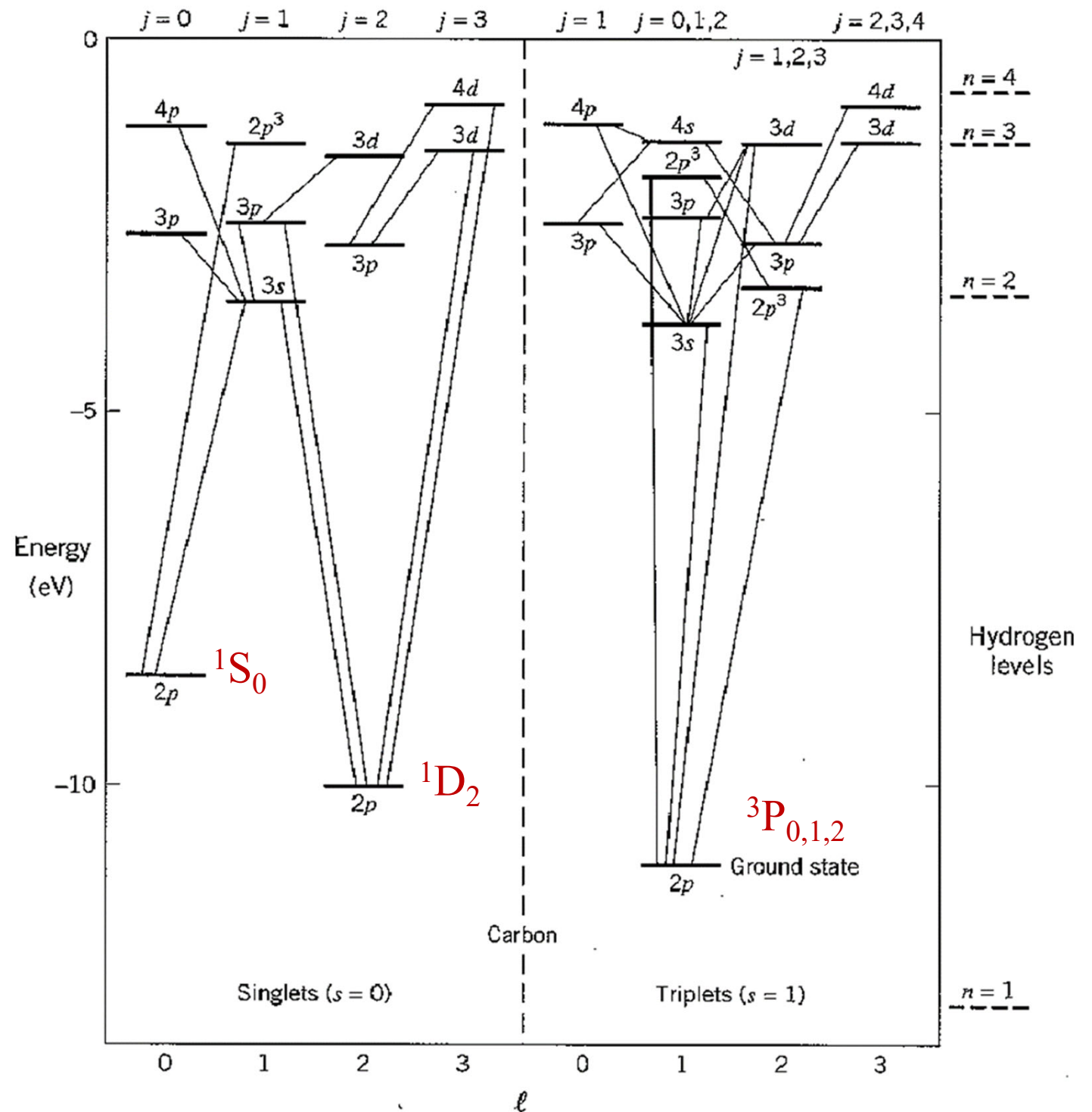
Steg 2: Största återstående M_L är nu 1, svarande mot $L = 1$, och M_S som störst ± 1 , så att $S = 1$ och termen blir 3P . Markera en uppsättning kombinationer av $M_L = 0, \pm 1$ och $M_S = 0, \pm 1$ i tabellen. För J har vi nu möjligheterna 0, 1, 2.

Steg 3: Nu återstår en möjlighet, $M_L = 0$ och $M_S = 0$, vilket ger $L = 0$ och $S = 0$, och termen 1S , med $J = 0$.

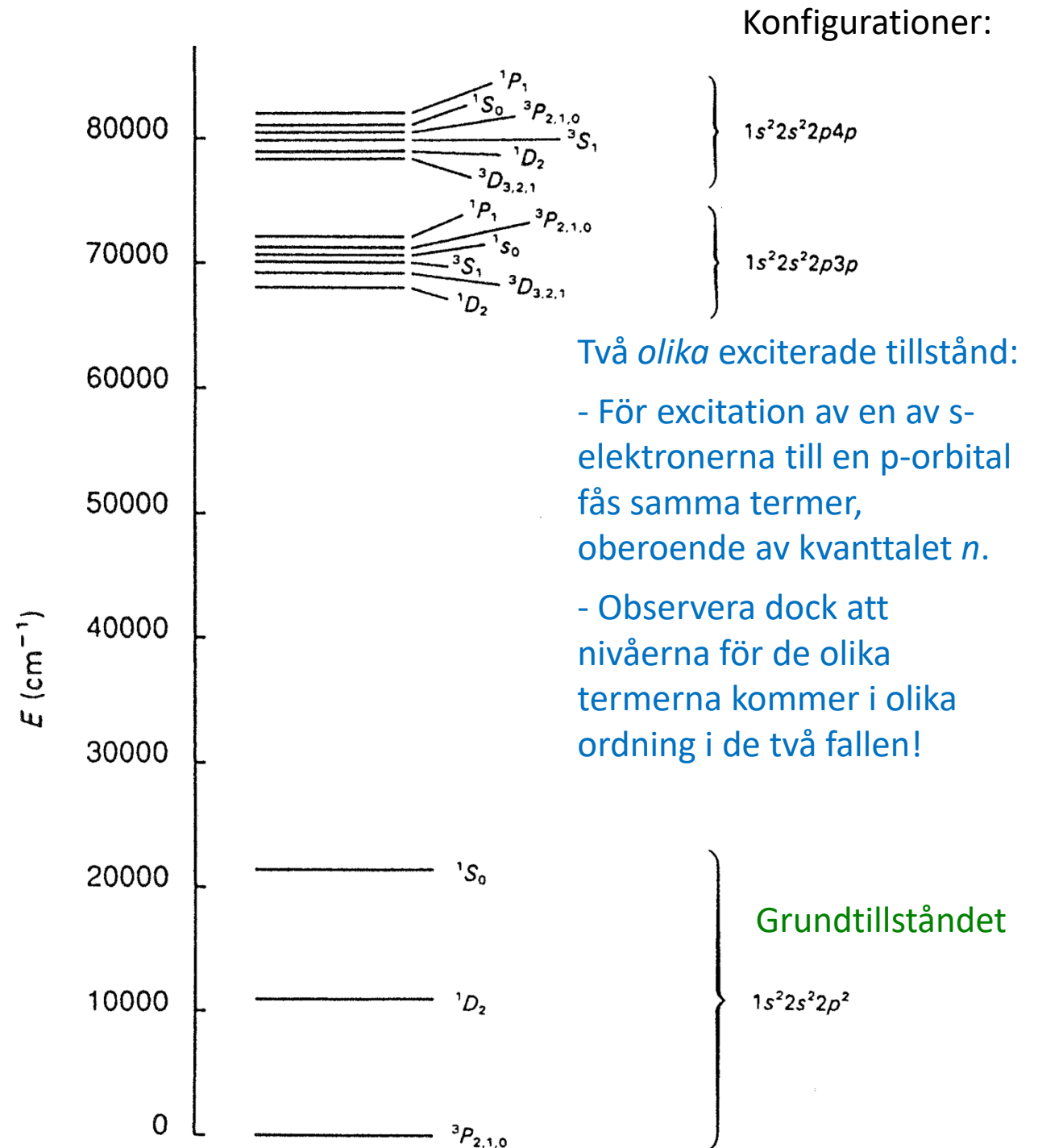
De möjliga termerna är alltså 1D_2 , $^3P_{0,1,2}$ och 1S_0 .

Energiniivåer för kolatomen

Energierna gäller
för tillståndet
 $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
och där den sjätte
elektronens tillstånd
ges av figuren.



Termer för kolatomen



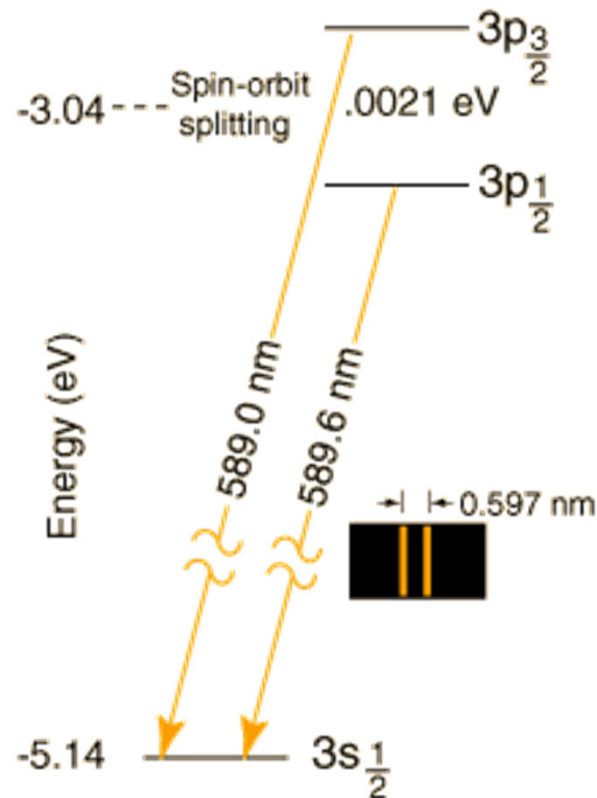
Hunds regler

– Vilken term ger lägst energi?

- För en given konfiguration, ger termen med högst multiplicitet ($M = 2S+1$) lägst energi.
- För en given multiplicitet, har termen med störst totalt orbitalt rörelsemängdsmoment (L) lägst energi.
- För en term med yttersta skalet halvfyllt eller mindre, har termen med lägst J lägst energi; om det yttersta skalet är mer än halvfullt, så har nivån med högst J lägst energi.

OBS! Reglerna kan användas för att avgöra vilken term som motsvarar grundtillståndet för en flerelektronatom, men kan INTE användas för att bestämma energiordningen hos termer i exciterade tillstånd!

Spinn-bankoppling i Natrium (finstruktur)



Det orange ljuset från natriumlampor kommer från emission vid två närliggande våglängder vid övergångar från 3p- till 3s-tillstånden.

På grund av spin-bankoppling är 3p-nivån splittrad i två tillstånd med de totala rörelsemängdsmomenten $j=3/2$ och $j=1/2$.