

TFYA35 Molekylfysik
Föreläsning 7

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

7-1 Flerelektronatomer

...är komplicerade p.g.a. e^- - e^- -växelverkan, och Schrödingerekvationen saknar analytiska lösningar. Allmänt, under antagande av stationär kärna:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right)}_{E_{kin}, e^-} + \underbrace{\sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{e^- - e^- - \text{termer}}$$

För t.ex. He fås (under antagandet att kärnan är stationär):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} = \\ &= \hat{h}_1(r_1) + \hat{h}_2(r_2) + \hat{h}_{12}(r_{12}) \end{aligned}$$

7-1 Orbitalapproximationen

För en flerelektronatom definieras en vågfunktion för samtliga elektroner:

$$\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_i), \quad i = \text{antalet } e^-$$

I *orbitalapproximationen* antas varje elektron ockupera en [väteliknande] en-elektron-orbital, så att vågfunktionen för en flerelektronatom approximeras

$$\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_i) \approx \psi_1(\bar{r}_1)\psi_2(\bar{r}_2)\dots\psi_N(\bar{r}_i)$$

⇒ Elektronstrukturen kan då uttryckas som en lista över ockuperade (väte-)orbitaler; t.ex. för Li: $1s^2 2s^1$.

Väteorbitalerna är beräknade med en ensam elektron. Effekten av övriga elektroner på en sådan väteelektronorbital kompenseras genom att använda en effektiv kärnladdning i stället för den verkliga.

7-2 Skärmning och effektiv kärnladdning

Effekten av omgivande elektroner på en väteatomorbital approximeras med en punktladdning i kärnan, vars storlek bestäms av medelladdningen innanför elektronen, och som ersätter den verkliga kärnladdningen, $Z \rightarrow Z_{eff}$:

$$E_n = -\frac{Z_{eff}^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}, \quad Z_{eff} = Z - \sigma$$

Skärmningskonstanten sigma varierar mellan orbitalerna beroende på de radiella fördelningarna hos övriga elektroner i atomen.

I exempelvis He i grundtillståndet är $Z_{eff} \approx 1,7$ för var och en av s-elektronerna.

7-2 Skärmning och effektiv kärnladdning (forts.)

Medelenergierna för orbitaler i samma skal, d.v.s. med samma huvudkvanttal n varierar enligt:

$$s < p < d < f$$

Medelradierna (medelvärdet i r -led av de radiella sannolikhetsfördelningarna) för orbitaler med samma huvudkvanttal n :

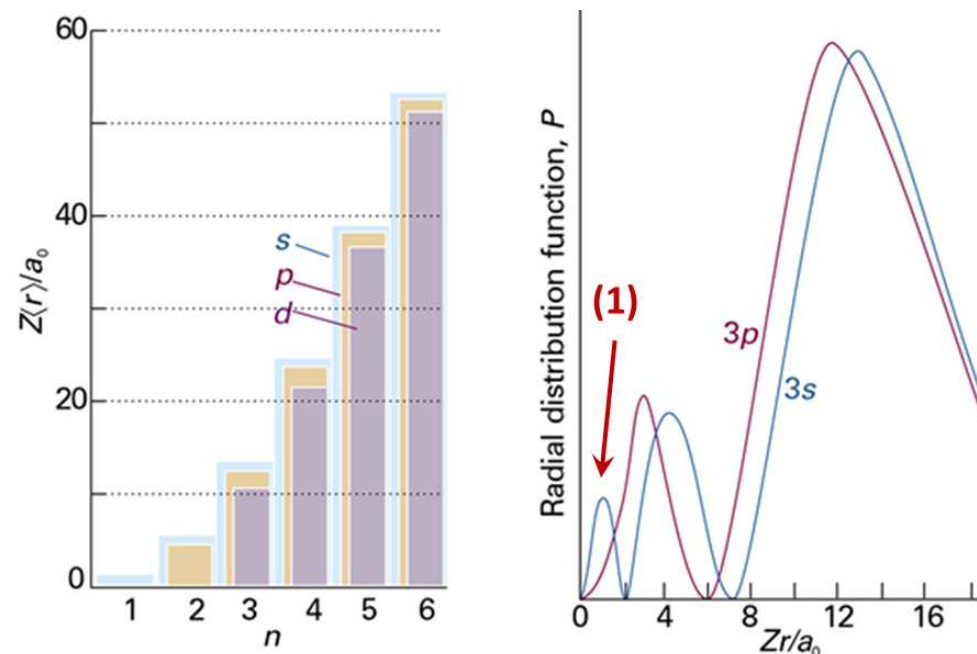
$$f < d < p < s$$

De mest sannolika radierna (läget hos maxima i de radiella sannolikhetsfördelningarna) för orbitaler med samma n :

$$f < d < p < s$$

Trots att s -elektroner har större medelradie, och radiella fördelningsfunktionens maximum ligger längre ut än för p eller d -orbitaler, är elektroner i s -orbitaler starkare bundna då de har större penetration, dvs $r^2|R|^2$ är större nära kärnan för s -orbitaler än för p eller d (1) med följd att skärmningen totalt blir mindre för s -elektroner.

Medelradier och radiella fördelningsfunktioner för väteatomorbitaler

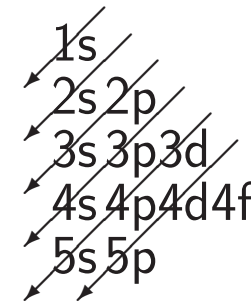


7-3 Orbitalenergies i flerelektronatomer

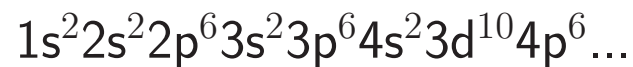
Med Z ersatt av Z_{eff} påverkar skärmningen orbitalenergin, så att energin för en orbital inte längre bara avgörs av huvudkvanttalet n , utan även av l , och måste beräknas för varje subskal (n, l) . Skärmningen avgör i vilken ordning [väteliknande] atomorbitaler ”fylls på” när antalet elektroner ökar, och kan generaliseras i *Aufbau-principen*.

$$E_n = -\frac{Z_{eff}^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

Elektroner ”fylls på” i orbitalerna i ordning från lägre till högre energi, och vi måste veta i vilken ordning orbitalerna ligger energimässigt. Denna ordning ges av *Madelungs regel*, eller $n + l$ -regeln; orbitaler med lägre värde på $n + l$ fylls på före de med högre värde på $n + l$. För olika orbitaler med samma summa $n + l$ väljs den med lägst n (*underskalsordningsregeln*).



Detta kan illustreras i ett enkelt grafiskt schema (t.h.) som ger ordningen



Madelungs regel gäller för neutrala atomer i sitt grundtillstånd, men för vissa övergångsmetaller ger den inte korrekt konfiguration; t.ex. Cu, Pd.

7-3 Orbitalenergier i flerelektronatomer (forts.)

Då elektroner fylls på i de olika orbitalerna, ska dessa regler följas för att ge lägsta möjliga energi (grundtillståndet):

Paulis uteslutningsprincip: Högst två elektroner tillåts per orbital, och då har de parade (antiparallella) spinn.
(Ett specialfall av *Pauliprincipen*: som stipulerar att om två identiska fermioner byter plats, växlar ψ tecken.)

Elektroner fyller olika AO i ett subskal innan de dubbleras i någon orbital.

Hunds regel: Grundtillståndet har maximalt antal oparade elektroner, detta minskar energin p.g.a. spinn-korrelation (ungefär: oparade elektroner håller sig längre från varandra, vilket minskar Coulomb-repulsionen mellan elektroner, och hela elektronmolnet kan krympas).

En mer utvecklade version av Hunds regel (som egentligen är tre olika regler) kommer längre fram i kursen!

7-4 Totala rörelsemängdsmoment

l = orbitalt (ban-) rörelsemängdsmoment

l, s, j för *en* elektron

s = spinnrörelsemängdsmoment

L, S, J för summan av flera elektroners

j = totalt rörelsemängdsmoment

bidrag

För samtliga kvantmekaniska rörelsemängdsmoment gäller analoga relationer:

$$|\bar{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad J_z = M_J\hbar \quad M_J = -J, -(J+1), \dots, (J-1), J$$

Summering av rörelsemängdsmoment sker via Clebsch-Gordan-serier. T.ex. ges de möjliga utfallen av en summering av de tre momenten j_1, j_2 och j_3 av J_{123} enligt:

$$J_{12} = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2$$
$$J_{123} = |J_{12} - j_3|, |J_{12} - j_3| + 1, \dots, J_{12} + j_3$$

7-4 Urvalsregler för flerelektronatomer

För övergångar via emission eller absorption av fotoner gäller dessa urvalsregler:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta l = \pm 1 \text{ för den elektron som deltar i övergången}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{men } J = 0 \Leftrightarrow J = 0 \text{ är förbjuden!}$$

OBS!

Urvalsreglerna gäller bara för foton-inducerade övergångar, inte vid t.ex. kollisioner.

Urvalsreglerna blir svagare (gäller mindre strikt) ju fler elektroner i en atom.