

IX. Atomer med många elektroner

IX.1. Centralfältsmodellen

Antag att vi har Z stycken elektroner som rör sig kring atomkärnan med laddningen Ze . Energin för detta system är

$$\frac{p_1^2}{2m_e} + \dots + \frac{p_Z^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) = E \quad (1)$$

Vi utför operatorsubstitutionerna

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla_i$$

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

och får

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2 \right) \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2)$$

Hur ser potentialen ut? Alla elektroner växelverkar med kärnan, men de växelverkar också med varandra. Man får en central term och en icke-central term i uttrycket för potentialen:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j=1}^Z \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \quad (3)$$

Vi kan försöka approximera bort den icke-centrala termen, som representerar elektron-elektron-repulsionen. Approximationen kan göras så att man tänker sig att varje elektron ser en avskärmd centralladdning Z_{eff} som beror av avståndet till kärnan. För varje elektron gäller då

$$V_c(r_i) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} Z_{eff}(r_i) \quad (4)$$

så att

$$\begin{aligned}\lim_{r \rightarrow 0} V_c &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \\ \lim_{r \rightarrow \infty} V_c &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}\end{aligned}\tag{5}$$

Hela potentialen är då en summa av de enskilda potentialerna, enligt

$$V = V_c(r_1) + \dots + V_c(r_Z) = \sum_{i=1}^Z V_c(r_i)\tag{6}$$

Den tidsberoende Schrödingerekvationen blir

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2 \right) \Psi + (V_c(r_1) + \dots + V_c(r_Z)) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}\tag{7}$$

Vi vet att atomen har stationära energitillstånd, så vi separerar vågfunktionen enligt

$$\Psi = \psi(r_1, \dots, r_Z)\phi(t) \quad (8)$$

Vi gör två tilläggsantaganden: Den totala spatiala vågfunktionen $\psi(r_1, \dots, r_Z)$ är en produkt av de enskilda elektronernas spatiala vågfunktioner, enligt $\psi = \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_Z$. Antag samma för den totala temporala (tids-) vågfunktionen $\phi(t)$. Vi erhåller

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2 \right) \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_Z \phi \\ & + (V_c(r_1) + \dots + V_c(r_Z)) \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_Z \phi \\ = & i\hbar \left(\frac{d\phi_1}{dt} \phi_2 \cdot \dots \cdot \phi_Z + \dots + \frac{d\phi_Z}{dt} \phi_1 \cdot \dots \cdot \phi_{Z-1} \right) \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_Z \end{aligned} \quad (9)$$

Dividera med $\psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_Z \phi_1 \cdot \dots \cdot \phi_Z$. Det vänstra ledet kommer då bara att bero av koordinaterna r_1, \dots, r_Z och det högra bara av t . Sätt båda leden lika med en konstant λ . Man får två nya ekvationer. Den koordinatberoende ekvationen kan skrivas i formen

$$\begin{aligned}
& \psi_2 \cdot \dots \cdot \psi_Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \psi_1 + (V_c(r_1) - \lambda) \psi_1 \right) + \\
& \dots \\
& + \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_{Z-1} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_Z^2 \psi_Z + (V_c(r_Z) - \lambda) \psi_Z \right) \\
& = 0
\end{aligned} \tag{10}$$

Uttrycken inom de stora parenteserna beror i tur och ordning endast av r_1, \dots och r_Z . Dessa uttryck är alltså oberoende av varandra. För att en summa av oberoende uttryck skall vara noll måste de enskilda uttrycken vara det. Den direkta konsekvensen av detta är de enskilda Schrödingerekvationerna

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \psi_i + V_c(r_i) \psi_i = E_i \psi_i, \quad i = 1, \dots, Z \tag{11}$$

där vi har identifierat λ med energin. På motsvarande sätt kan den tidsberoende ekvationen lösas. Den totala vågfunktionen är då

$$\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_Z) = \psi_1(r_1)e^{-iE_1t/\hbar} \cdot \dots \cdot \psi_Z(r_Z)e^{-iE_Zt/\hbar} \quad (12)$$

Den totala Schrödingerekvationen kan nu skrivas

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2 \right) \psi + (V_c(r_1) + \dots + V_c(r_Z)) \psi = (E_1 + \dots + E_Z) \psi$$

Vi kan nu skriva om ekvation (11) i sfäriska koordinater och erhåller samma Schrödingerekvation som är bekant från tidigare. Lösningarna ψ_i är dock inte de samma, eftersom Z förut var en konstant, men nu beror av r_i . Detta märks på uttrycket för energin, som nu kommer att bero av n och l . Lösningen ψ_i kallas också *spinnorbital*. Som förut erhåller vi fyra kvanttal (n, l, m_l, m_s), för varje spinnorbital. Vågfunktionerna och den centrala potentialen $V_c(r)$ för varje elektron itereras fram via en metod som introducerades av D.R.Hartree och V. Fock (Hartree-Fock metoden).

IX.2. Uteslutningsprincipen och det periodiska systemet

Den av W. Pauli formulerade *uteslutningsprincipen* är:

Varje tillstånd definierat av kvanttalsuppsättningen (n, l, m_l, m_s) är unikt, d.v.s. bara en elektron kan finnas i varje tillstånd.

Med hjälp av uteslutningsprincipen kan man bygga upp det periodiska systemet.

På grund av potentialens utseende kommer energin nu också att bero av l , d.v.s. $E = E_{nl}$. Varje värde på n definierar som tidigare ett *skal*. Varje (n, l) -energitillstånd kallas för ett *subskal*. Degenerationen för ett subskal är $2(2l + 1)$, d.v.s. det innehåller så här många spinnorbitaler. Med Hartree-Fock-metoden kan man iterera fram en lämplig centralpotential V_c och bestämma egenfunktionerna och energierna för de olika tillstånden i atomer med många elektroner. På detta sätt har man lyckats bestämma energiordningen för de olika subskalerna. Subskalerna har följande energiordning

1s 2s 2p 3s 3p (4s 3d) 4p (5s 4d) 5p (6s 4f 5d) 6p ...

Exempel:

Vi kan som exempel ta 3s elektronen i natrium.

Schödingerekvationen skrivs som

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\Psi_{3s} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi_{3s} + V_{ee}\Psi_{3s} = E\Psi_{3s} \quad (13)$$

V_{ee} är inflytandet av alla andra elektroner på vår 3s-elektron.

Man prövar en lösning Ψ_{3s} och löser V_{ee} . Med det erhållna värdet på V_{ee} görs beräkningen om. På detta sätt erhåller man det optimala värdet på V_{ee} och basfunktionen Ψ_{3s} .

Med hjälp av uteslutningsprincipen och energiordningen för tillstånden (n, l, m_l, m_s) kan man bygga upp atomernas elektronkonfiguration.

Ämne	Antal elektroner	konfiguration
H	1	1s
He	2	1s ²
Li	3	1s ² 2s
Be	4	1s ² 2s ²
B	5	[He]2s ² 2p
C	6	[He]2s ² 2p ²
.	.	.
.	.	.

Tabell 1: Elektronkonfigurationen för de lättaste elementen

Hunds regel

Då vi gör upp det periodiska systemet börjar vi fylla i orbitalerna alltefter skal och energi enligt växande laddningstal Z . Enligt Hunds regel fyller elektronerna subskalerna (orbitalerna) så att deras spinn är parallella så långt som möjligt. Detta kan förstås, då man beaktar att lika spinn strävar att undvika varandra varvid deras coulombrepulsion minskar, d.v.s systemets energi stabiliseras.

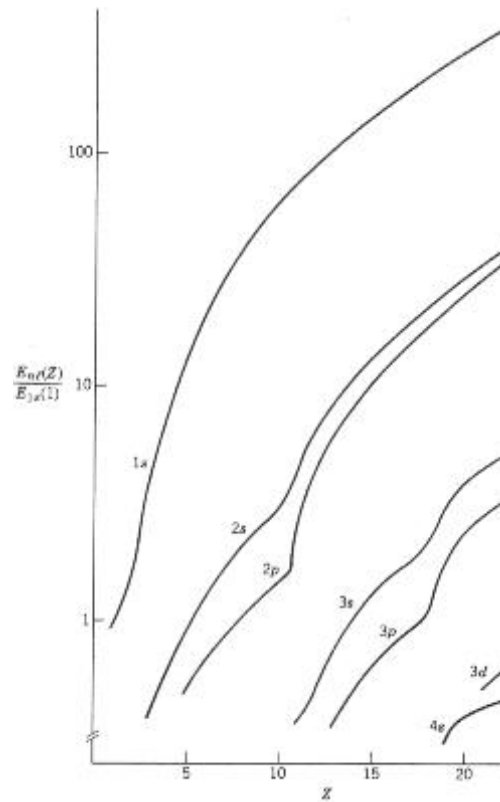
T.ex. med tre elektroner i $2p$ -skalet fås $2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$.

Beräkningen ger att $3d$ orbitalen ligger under $4s$ i energi. Spektroskopiska mätningar på scandium (Sc) visar dock att konfigurationen är $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ i stället för $[\text{Ar}] 3d^3$ eller $[\text{Ar}] 3d^2 4s^1$, där $[\text{Ar}]$ står för *det slutna elektronskalet* i argon (Ar). Förklaringen är att $3d$ -elektronerna ligger närmare kärnan än $4s$ -elektronerna och de kommer därför att kraftigare repellera varandra än två stycken i $4s$ som ger $4s^2$.

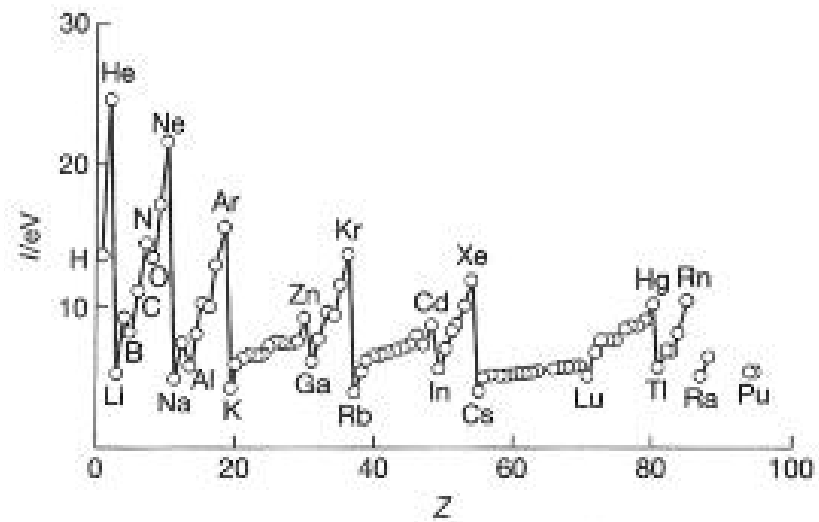
Slutna skal uppträder då subskalen blir fyllda enligt regeln $2(2l + 1)$. De fyllda elektronskalen uppträder vid följande värden på ordningstalet Z .

$$Z = 2, 10, 18, 36, 54, \dots$$

Neutrala atomer med så här många elektroner kallas ädelgaser. Dessa atomer är inerta (kemiskt inaktiva och har hög jonisationsenergi). Atomer, som saknar en elektron för att bilda ett fullt skal (halogenerna) eller har alla sina skal fyllda och en extra elektron (alkalimetallerna), är kemiskt mycket aktiva. Atomens yttersta elektroner (som inte ingår i ett fullt skal) kallas *valenselektroner*. Dessa avgör atomens kemiska egenskaper. Den minsta mängd energi som måste tillföras en atom för att frigöra en elektron kallas *jonisationsenergi*.

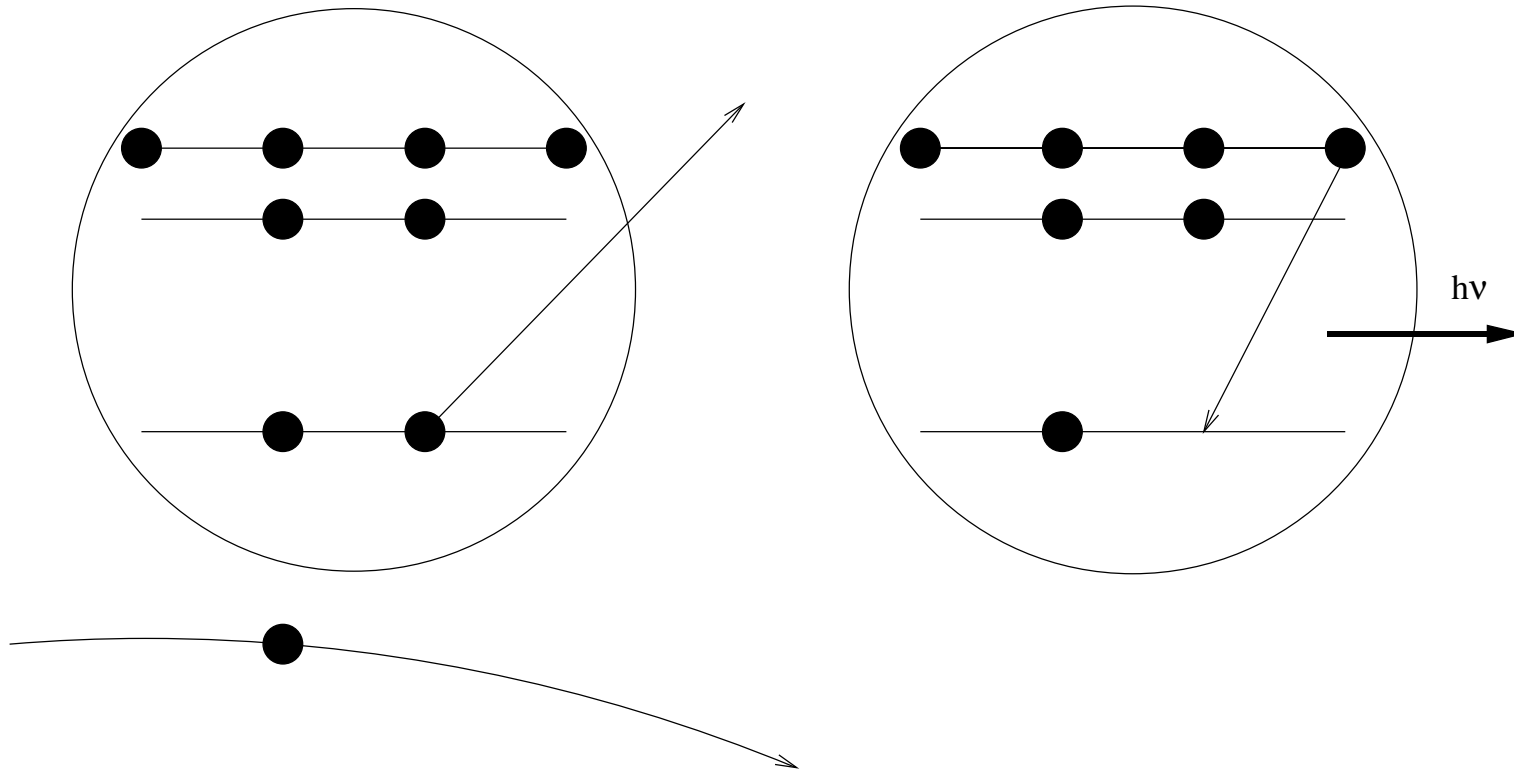


Figur 1: Enelektronenergier som funktion av Z för de lägsta elektronorbitalerna.



Figur 2: Jonisationsenergin som funktion av atomnumret Z .

IX.3. Röntgenstrålning och spinnbankkoppling



Figur 3: Princip för emittering av röntgenstrålning.

En av de innersta elektronerna kastas ut ur atomen t.ex. vid växelverkan med en fri elektron, varvid en vakans (ett "hål") i ett av de innersta skalerna uppstår. Då vakansen fylls ut av en yttre elektron emitteras karakteristisk röntgenstrålning. Beroende på i vilket skal det ursprungliga hålet finns säger man att det t.ex. uppstår K-, L-, M-, o.s.v. röntgenstrålning.

Då strålningen absorberas av ett ämne beror absorptionskoefficienten på strålningens energi (dess våglängd) och ämnets ordningstal (värde på $Z = Z_{eff}$). Definitionen på absorptionskoefficienten μ_x är

$$-\frac{dI}{I} = \mu_x dx$$

emedan strålningens intensitet minskar som funktion av absorbatorns tjocklek dx . Ju mera strålningens energi som absorberas (ju större dI), desto större absorptionskoefficient.

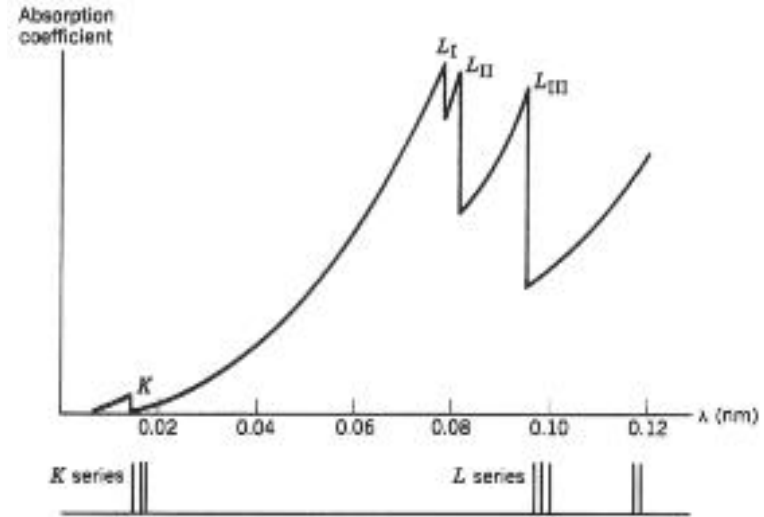
Absorptionskoefficienten gör tvära kast då det blir möjligt att jonisera atomen så, att en elektron från t.ex. K -skalet kastas ut ur atomen. Detta ställe på absorptionskurvan som uppträder vid en bestämd våglängd (frekvens) hos strålningen kallas för *absorptionskant*. Om elektronen kastas ut från K -skalet och hålet fylls av en elektron från det energetiskt lägsta L -subskalet, är energin för den strålning som sänds ut

$$h\nu_{L_1 \rightarrow K} = \frac{hc}{\lambda_K} - \frac{hc}{\lambda_{L_1}} \quad (14)$$

där de två värdena på våglängden λ markerar absorptionskanterna. Den tidigare härledda absorptionslagen (2.31) kan även tillämpas i detta sammanhang. Ledvis integrering av definitionen på absorptionskoefficienten μ_x ger absorptionslagen

$$I = I_0 e^{-\mu_x x} \quad (15)$$

Experiment visar att L -skalet ger upphov till tre kanter i röntgenspektret och följaktligen består L -skalet av tre olika energinivåer. Enligt grundmodellen medför $n = 2$, $l = 0$ och $l = 1$, som ger energierna E_{20} och E_{21} . Uppkomsten av tre energinivåer kan tolkas som så, att spinnbankopplingen är av betydelse i atomer med flera elektroner, och att man borde använda den alternativa kvanttalsuppsättningen (n, l, j, m_j) . Vi återkommer till detta när vi diskuterar addition av rörelsemängdsmomenten i atomen med flera elektroner.



Figur 4: K och L absorptionskanterna i bly.

IX.4. Antisymmetriska vågfunktioner

Vi kan inte skilja mellan elektronerna i atomen — alla kan bytas ut mot varandra utan att sannolikhetsfördelningen ändras. Vi tar en atom med två elektroner och skriver ut vågfunktionen för systemet som

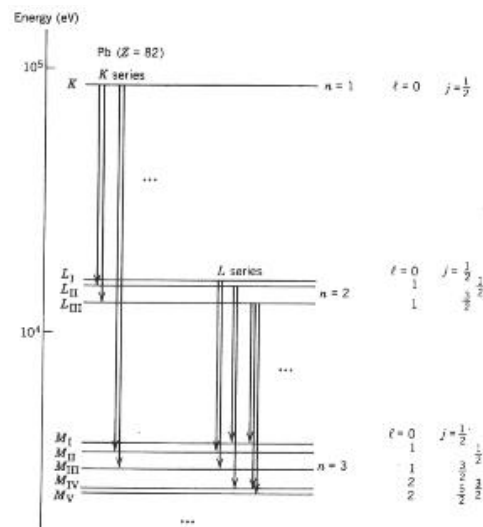
$$||\Psi(1, 2, t)||^2 = ||\Psi(\mathbf{r}_1, S_{1z}, \mathbf{r}_2, S_{2z}, t)||^2 = ||\Psi(\mathbf{r}_2, S_{2z}, \mathbf{r}_1, S_{1z}, t)||^2 = ||\Psi(2, 1, t)||^2$$

Detta uppfylls om

$$\Psi(1, 2, t) = \pm\Psi(2, 1, t)$$

Om plustecknet gäller säger man att Ψ är *symmetrisk*, (de partiklar som följer denna regel kallas *bosoner*) annars *antisymmetrisk* (partiklarna kallas *fermioner*). *Pauliprincipen* (efter W. Pauli) — som egentligen är samma princip som uteslutningsprincipen beskriven i sektion 9.2 — säger att

Vågfunktionen för ett elektronsystem är antisymmetrisk under utbyte av rums- och spinnvariabler.



Figur 5: Röntgennivåer och tillåtna elektriska dipolövergångar i bly.

Vi tar en atom med två elektroner, t.ex. helium. Elektronernas egenfunktioner (lösningarna till toSE) är

$$\psi_1(1) = \psi_1(\mathbf{r}_1) = R_{n_1 l_1}(r_1) Y_{l_1 m_l, 1}(\theta_1, \phi_1) \chi_{m_s, 1}(1)$$

och

$$\psi_2(2) = \psi_2(\mathbf{r}_2) = R_{n_2 l_2}(r_2) Y_{l_2 m_l, 2}(\theta_2, \phi_2) \chi_{m_s, 2}(2)$$

där spinndelen av vågfunktionen symboliskt betecknas med χ .¹ Produkten av dessa egenfunktioner är lösningar till den sammansatta egenfunktionen. Vi får tre lösningar så att Båda

$$\psi_a^S(1, 2) = \psi_1(1)\psi_2(2)$$

och

$$\psi_b^S(1, 2) = \psi_1(2)\psi_2(1)$$

¹I vågfunktionsbeteckningen $\psi_i(k)$ anger i en kvanttalsuppsättning (t.ex. $(n, l, m_l, m_s) = (1, 0, 0, +1/2)$) och k partikelns nummer. $\psi_1(r_2)$ betyder då att den partikel som beskrivs av Ortsvektorn r_2 ("partikel nummer 2") har en kvanttalsuppsättning som hänvisas till med talet 1 (t.ex. kan denna uppsättning vara första elementet i en lista över kvanttal), och $\psi_2(r_1)$ syftar på att partikel 1 har kvanttalsuppsättningen 2 (t.ex. andra elementet i en lista).

duger, såväl som

$$\psi_c^A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1))$$

Övre indexen syftar på S och A syftar på symmetrisk respektive antisymmetrisk. Den sammansatta vågfunktionen ψ_c^A har konstruerats så att den är antisymmetrisk:

$$\psi(2, 1) = -\psi(1, 2)$$

Denna kan också skrivas

$$\psi_c^A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \end{vmatrix} \quad (16)$$

som är en *Slaterdeterminant*. Enligt egenskaperna för determinanter är denna noll om två rader eller kolumner är likadana (kvanttalen för partikel 1 och 2 är samma), och byter tecken om två rader eller kolumner byts ut mot varandra (partiklarna byts mot varandra). Slaterdeterminanten bekräftar alltså Pauliprincipen. Slaterdeterminanten för en atom med Z elektroner (och Z kvanttalsuppsättningar) är

$$\psi_A(1, 2, \dots, Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_Z(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_Z(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(Z) & \psi_2(Z) & \dots & \psi_Z(Z) \end{vmatrix} \quad (17)$$

IX.5. Heliumatomen

Den sammansatta egenfunktionen för grundtillståndet i heliumatomen (ett fermionsystem) är

$$\begin{aligned}\psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} R_{10}(1)Y_{00}(1)\chi_+(1) & R_{10}(1)Y_{00}(1)\chi_-(1) \\ R_{10}(2)Y_{00}(2)\chi_+(2) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\chi_-(2) \end{vmatrix} \\ &= R_{10}(1)Y_{00}(1) \cdot R_{10}(2)Y_{00}(2) \frac{1}{\sqrt{2}} ((\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2))) \\ &= \psi_{spatial}^S(1, 2)\chi^A(1, 2)\end{aligned}$$

där vi betecknat en elektrons spinn-upp-egenfunktionen med χ_+ och motsvarande för spinn ner med χ_- . Vi kan också tänka oss möjligheten

$$\psi(1, 2) = \psi_{spatial}^A(1, 2)\chi^S(1, 2)$$

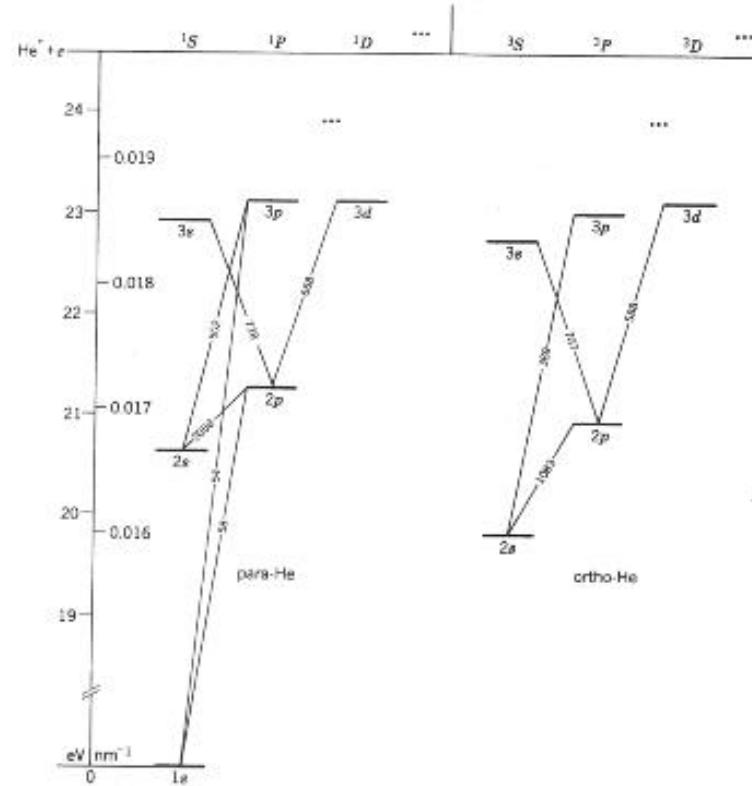
för att erhålla en antisymmetrisk, sammansatt egenfunktion som ett elektronsystem bör ha. Om vi har två elektroner så är de möjliga symmetriska, sammansatta spinn-egenfunktionerna

$$\chi_{-1}^S = \chi_{-}(1)\chi_{-}(2) \quad (18)$$

$$\chi_0^S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) + \chi_{-}(1)\chi_{+}(2)) \quad (19)$$

$$\chi_1^S = \chi_{+}(1)\chi_{+}(2) \quad (20)$$

Dessa skall kombineras med en antisymmetrisk, sammansatt spatial egenfunktion. Vi kan söka denna med hjälp av en Slaterdeterminant om vi sätter in två olika en-elektrons spatiala egenfunktioner. Elektronerna i grundtillståndet för helium har emellertid samma spatiala egenfunktion, så detta går inte (bryter mot uteslutningsprincipen). Men det lägsta exciterade tillståndet $1s2s$ för helium bjuder en lösning. Vi har ena elektronen i $(1, 0, 0)$ och den andra i $(2, 0, 0)$ och får



Figur 6: Energinivåer och tillåtna övergångar i helium. Para- och orto- helium kan förklaras med singlett- respektive triplett- konfigurationerna.

$$\begin{aligned}\psi_{spatial}^A(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} R_{10}(1)Y_{00}(1) & R_{20}(1)Y_{00}(1) \\ R_{10}(2)Y_{00}(2) & R_{20}(2)Y_{00}(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{10}(1)Y_{00}(1)R_{20}(2)Y_{00}(2) - R_{10}(2)Y_{00}(2)R_{10}(1)Y_{00}(1))\end{aligned}$$

Om denna kombineras med de tre symmetriska, sammansatta spinn-egenfunktionerna så får man ett tillstånd som kallas för *triplettillståndet* (för att tillstånden har tre komponenter).

För $1s2s$ -tillståndet finns det även en symmetrisk sammansatt spatial egenfunktion

$$\psi_{spatial}^S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{10}(1)Y_{00}(1)R_{20}(2)Y_{00}(2) + R_{10}(2)Y_{00}(2)R_{10}(1)Y_{00}(1))$$

Om denna kombineras med den antisymmetriska spinn-egenfunktionen

$$\chi_0^A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2))$$

får man ett *singlettillstånd*.

Vi analyserar nu singlett- och triplettillstånden utgående från spinnens vektormodell. Vi ser på det totala spinnet, som är

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$$

I analogi med den tidigare formalismen för additionen rörelsemängdsmomenten, kan vi skriva

$$S^2 = \hbar s(s + 1) \quad (21)$$

$$S_z = \hbar m_s \quad (22)$$

$$m_s = m_{s1} + m_{s2} \quad (23)$$

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, 0, \dots, s - 1, s \quad (24)$$

för det totala spinnrörelsemängdsmomentet. Om vi har två elektroner:

$$m_{s(1)} = 1/2 + 1/2 = 1$$

som ger det totala $s = 1$ (och $m_s = -1, 0, 1$, tripletten), eller

$$m_{s(2)} = -1/2 + 1/2 = 0$$

som ger det totala $s = 0$ (och $m_s = 0$, singletten).

IX.6. Alkalimetallerna

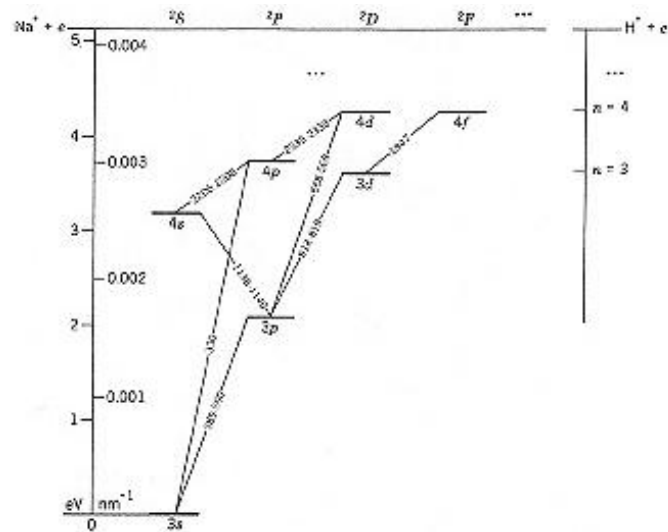
Alkalimetallerna har en elektron i det yttersta skalet. De slutna elektronsystemen (i engelskan *core*) är t.ex. $1s^2$ (för litium) och $1s^2 2s^2 2p^6$ (för natrium). Valenselektronen bestämmer atomens spektroskopiska och kemiska egenskaper. Genom att addera z -komponenterna av \mathbf{L}_i och \mathbf{S}_i kan man visa att

$$\mathbf{L}_{\text{total}} = \sum_{\text{core}} \mathbf{L}_i + \mathbf{L}_{\text{valens}} = \mathbf{L}_{\text{valens}},$$

och

$$\mathbf{S}_{\text{total}} = \sum_{\text{core}} \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{\text{valens}} = \mathbf{S}_{\text{valens}},$$

där "valens" står för "valenselektronen".



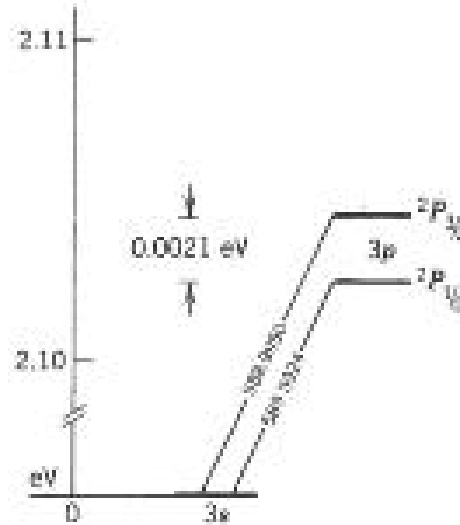
Figur 7: Energinivåer i natrium. Vätets energinivåer visas även.

Valenselektronens två kvanttal l och s (som är $1/2$) bestämmer då hela atomens rörelsemängdsmoment, som ju betecknas med kvanttalet j . Eftersom alkalimetallerna påminner om väte stämmer deras spektrum ganska bra överens med vätets. Typiskt för alkalimetallerna är spektrumdubletter som uppstår p.g.a. spinnbankoppling. Valenselektronen i natrium är i $3s$ -tillståndet och det första exciterade tillståndet är ett $3p$ -tillstånd. Via spinnbankoppling spjälks $3p$ upp i $3P_{1/2}$ och $3P_{3/2}$ (Om $n = 3$, så är $l = 0, 1, 2$. Då $j = l \pm 1/2$ fås $j = 1/2$ ($l = 0$), $j = 1/2, 3/2$ ($l = 1$))

och $j = 3/2, 5/2$ ($l = 2$.) Energiskillnaden (splittringen) i $3p$ -tillståndet är $0,0021$ eV, se figur ???. Teoretiskt kan växelverkningsenergin skrivas

$$\langle V_{SL} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi_c \rangle \begin{cases} l & , \text{ då } j = l + 1/2 \\ -l - 1 & , \text{ då } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (25)$$

enligt ekvation (??).



Figur 8: Spinnbansplittringen av $3p$ nivå i natrium. $3p \rightarrow 3s$ övergången producerar två närliggande D-linjer i natriums spektrum (gult ljus).

IX.7. Koppling av rörelsemängdsmomenten

Vi har betraktat olika växelverknningar i atomen. Starkast är den centrala växelverkan mellan kärnan och elektronerna ($V_c(r_i)$), men till denna skall adderas en icke-central, repulsiv växelverkan mellan elektronerna ($V_{ee}(r_i, r_j)$). Dessutom tillkommer en spinnbanväxelverkan mellan elektronens spinn och dess banrörelse ($V_{SL}(\mathbf{B}_i, \mu_i)$). V_{ee} dominerar över V_{SL} i atomer med få elektroner (litet värde på Z), men förhållandet svängs om då Z växer. Det finns två scheman för att behandla dessa ytterlighetsfall. Det första utvecklades av H. N. Russell och F. A. Saunders och kallas *LS-koppling*. Det senare, som behandlar atomer med stora Z , kallas *jj-koppling*.

LS-koppling. Den centrala approximationen ger energinivåer som beror av n och l . Det icke-centrala tillskottet V_{ee} till potentialen gör att de enskilda elektronernas banrörelsemängdsmoment inte bevaras. Man kan dock visa att vektorsumman av dem bevaras. Samma sak gäller för spinnrörelsemängdsmomentet. Den bevarade vektorsumman antyder att atomens tillstånd kan beskrivas med hjälp av det totala sidokvanttalet l och det totala spinnkvanttalet s :

$$L^2 = \hbar^2 l(l + 1) \text{ och } L_z = \hbar m_l$$

$$S^2 = \hbar^2 s(s + 1) \text{ och } S_z = \hbar m_s$$

där $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ och $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$.

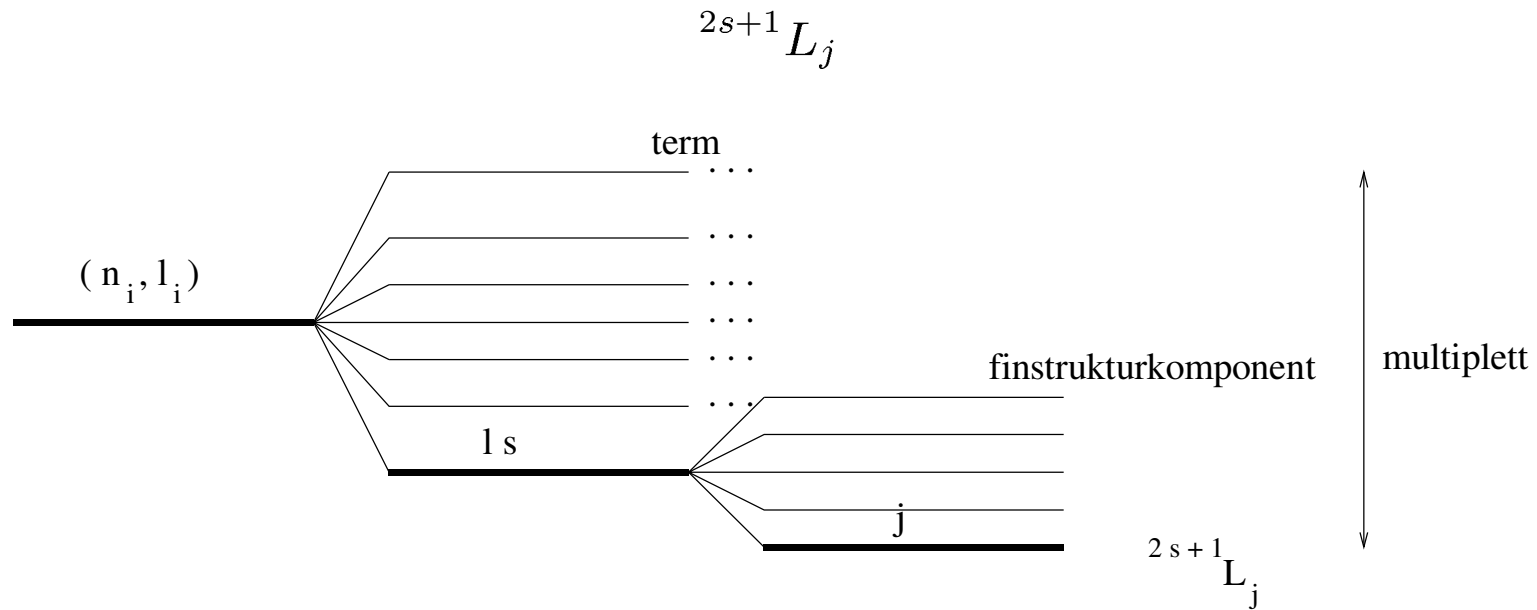
Goda kvanttal är nu (l, m_l, s, m_s) , med vilka man beskriver tillstånden i atomen. Energitillstånden är degenererade då de beror på l och s , men inte på m_l eller m_s . Degenerationen för tillståndet l_s är då $(2l + 1)(2s + 1)$. Man kan införa det totala rörelsemängdsmomentet $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, med kvantiseringsreglerna

$$J^2 = \hbar^2 j(j + 1) \text{ och } J_z = \hbar m_j$$

Man kan sedan övergå från (l, m_l, s, m_s) till det alternativa betecknings sättet (l, s, j, m_j) . Båda ger samma antal tillstånd. Notationen för l_s -tillståndet (med degenerationen $(2l + 1)(2s + 1)$) — som kallas för en *term* — är

$${}^{2s+1}L$$

och för (l, s, j, m_j)



Figur 9: LS-koppling: $E_{nl} + V_{ee} + V_{SL}$.

När man ytterligare introducerar spinnbankopplingen (som i det här fallet har mindre inverkan än elektron-elektron-repulsionen) blir energin beroende av n , l , s och j , men degenerationen är $2j + 1$. Energitillskottet p.g.a. spinnbankopplingen kallas en *finstrukturkomponent*. Se Figur 9.

Vi diskuterar nu hur man kan bilda det totala l , det totala s och det totala j . Vi antar att vi har endast två tillstånd, beskrivna av l_1 , s_1 , l_2 och s_2 . De möjliga värdena på l ges då av

$$l = |l_1 - l_2|_{min}, |l_1 - l_2|_{min} + 1, \dots, l_1 + l_2 = l'_1, l'_2, \dots$$

De möjliga värdena på s ges enligt samma mönster. Vi kombinerar sedan ett bestämt l'_i och ett bestämt s'_k med varandra för att erhålla en uppsättning j -värden, enligt

$$j_{ik} = |l'_i - s'_k|_{min}, |l'_i - s'_k|_{min} + 1, \dots, l'_i + s'_k = j_{ik1}, j_{ik2}, \dots$$

jj-koppling. *jj*-koppling, uppträder som vi tidigare omnämnt i atomer med ett stort antal elektroner. Approximationen av centralpotentialen ger energinivåer som beror av n och l , och denna bevarar \mathbf{L}_i och \mathbf{S}_i . Till detta kommer Spinnbankkopplingen som ger ett tillskott V_{SL} , men bevarar inte de enskilda rörelsemängdsmomenten. Spinnbankkopplingsenergin V_{SL} kommer att dominera över elektronrepulsionen V_{cc} och bevarar den de enskilda totala rörelsemängdsmomenten \mathbf{J}_i , för vilka gäller

$$J_i^2 = \hbar^2 j_i(j_i + 1) \text{ och } J_{iz} = \hbar m_{j_i}$$

Goda kvanttal är nu (j_i, m_{j_i}) för elektronerna. Vi bildar nu det totala rörelsemängdsmomentet för elektronerna, $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i$, enligt

$$J^2 = \hbar^2 j(j + 1) \text{ och } J_z = \hbar m_j$$

Man kan sedan övergå från atomens tillstånd betecknat $(j_1, m_{j_1}, \dots, j_n, m_{j_n})$ till $(j_1, \dots, j_n, j, m_j)$.

Vi diskuterar nu hur man kan bilda det totala j . Vi antar att vi har endast två tillstånd, beskrivna av l_1, s_1, l_2 och s_2 . Först konstruerar vi j för varje elektron, enligt

$$j_i = l_i \pm s_i = j_{i1}, j_{i2}$$

Vi kombinerar sedan ett bestämt j_i och ett bestämt j_k med varandra för att erhålla en uppsättning totala j -värden, enligt

$$j_{ik} = |j_i - j_k|_{\min}, |j_i - j_k|_{\min} + 1, \dots, j_i + j_k = j_{ik1}, j_{ik2}, \dots$$

IX.8. Hunds regler för LS-koppling

Vi presenterar F. Hunds experimentella regler för atomens grundtillstånd. De två första har att göra med uppspjälkningen av ls -nivåer.

1. Den term som har det största s -värdet ligger lägst i energi, medan energierna för de andra termerna ökar med minskande värde på s .
2. Då s är maximalt kommer den term som har det största l -värdet att ligga lägst i energi. Exempel: Singlett- och triplettillstånden i helium.
3. Den lägsta energinivån i termen med minst energi svarar mot det minsta värdet på j i det normala fallet, eller det största värdet på j i det inverterade fallet.

Man kan visa att

$$\langle V_{SL} \rangle_{j_{max}} = Als\hbar^2 \quad \text{då } j = j_{max} = l + s$$

och

$$\langle V_{SL} \rangle_{j_{min}} = \begin{cases} -As(l+1)\hbar^2 & \text{då } j = l - s \\ -Al(s+1)\hbar^2 & \text{då } j = s - l \end{cases} \quad (26)$$

där A är en reell konstant (inte noll).

Uppgifter

[1] Den karakteristiska röntgenstrålningen från wolfram består av följande våglängder (i nm)

$$KL_{II} = 0,02138 \quad KL_{III} = 0,02090$$

$$KM_{III} = 0,01844 \quad L_{I}M_{III} = 0,12627$$

K-absorptionskanten uppträder vid 0,01784 nm och K-skalets energi är 69,52 keV. Använd dessa data för att beräkna våglängden för var och en av L-absorptionskanterna och energierna för vart och ett av L-subskalen. Jämför, om möjligt, de erhållna resultaten med tabellvärden för wolframs röntgenstrålning. (B & M 9.7).

[2] Natriums spektrum innehåller bl.a. linjer med våglängderna (i nanometer): 818,3256; 819,4790; 819,4824, som alla är övergångar av typen $3d \rightarrow 3p$. Använd den spektroskopiska beteckningen

nl^2L_j för att ange vilka tillstånd som är involverade i övergångarna. Härledningen bör tillåta att 2D -tillstånden i natrium bildar en inverterad dubblett i vilken $j = 3/2$ -tillståndet ligger ovanför $j = 5/2$. Utnyttja även den givna informationen för att beräkna energiuppspljnkningen i dubbletten. (B & M 9.13).

[3] En atom har en p -elektron och en d -elektron utanför ett slutet subskal. Använd jj -koppling för att bestämma de möjliga värdena för det totala rörelsemängdsmomentets kvanttal j . Visa att uppsättningen av kvanttal j är densamma som i LS -koppling. (B & M 9.16).

[4] Energiuppspljnkningen i spinn-bankopplingen kan skrivas som $\langle V_{SL} \rangle = A \langle S \cdot L \rangle$ i LS -kopplingsschemat, där A är en konstant oberoende av j . Härled ett uttryck för energiuppspljnkningen mellan de tillstånd som har det maximala respektive minimala värdet på j för givna värden på l och s .