

Materiens Struktur I

Atomers och molekylers struktur

Kursen ger en introduktion till kvantmekaniken med vilken fenomen i mikrokosmos behandlas. Med den klassiska teoribildningen kunde man inte förklara den nya information, som man fick om materiens minsta beståndsdelar i början av 1900-talet. I kursen behandlas först detta brytningskede mellan den klassiska och moderna teoribildningen. Sedan introduceras Schrödingerekvationen och kvantmekaniken. Kvantmekaniken användes för att förklara atomens och molekylernas struktur och excitationsmönster. Kursen har en fortsättning i kursen Materiens struktur II, som behandlar det fasta tillståndets fysik samt kärn- och partikelfysik.

Kursen bygger på material från kursböckerna John J. Brehm & William J. Mullin: Introduction to the Structure of Matter (John Wiley & Sons) samt Peter W. Atkins & Julio de Paula: Physical Chemistry, Part 2: Structure (7th ed., Oxford University Press).

Björn Fant (bjorn.fant@helsinki.fi)

föreläsninganteckningar

Ursprungsanteckningar från år 2000 som är uppdaterad år 2004

Krister Henriksson (krister.henriksson@helsinki.fi)

renskrivning och \LaTeX ering år 2000

Miklos Långvik (miklos.langvik@helsinki.fi)

renskrivning och \LaTeX ering år 2004 och 2006

II. Inledning

Kursen behandlar atomernas och molekylernas struktur. Materien består av atomer och molekyler, som i sin tur är uppbyggda av mindre partiklar. Vi har skaffat oss information om materien via experiment och via dessa experiment får man en uppfattning om materiens struktur. För vår förståelse av materien bygger vi upp modeller och teorier för skeendet. Med teorins hjälp kan vi förklara materiens uppbyggnad och de processer som materien deltar i. Teorin beskriver mer eller mindre exakt den omgivande verkligheten och via teorin har vi förståelse, insikt. Via ett kretslopp av experiment → hypotes → nytt experiment → ny hypotes → experiment → lag, modell → teori får vi information om verkligheten.

Enligt den klassiska mekaniken, som utvecklades av Isaac Newton i slutet av 1600-talet, råder en strikt kausalitet: partiklars rörelse kan exakt förutses. Under 1920-talet började man ifrågasätta denna princip för de minsta partiklarna. Man hade upptäckt att partikelstrålar kunde uppfattas som vågor i vissa sammanhang och man kom till uppfattningen att en observation av partiklarna påverkar dessa. Redan tidigare hade man fått indikation om att energin är kvantiserad. I kursen introduceras kvantmekaniken, som är den allmänna teorin, med vilken vi beskriver mikrokosmos.

Några historiska återblickar

Redan de gamla grekerna funderade på materien. Demokritos fastslog år 420 fKr att materiens minsta beståndsdel är atomen (atomos). Aristoteles ansåg att materiens beståndsdelar är jord, vatten, luft och eld. Den naturvetenskapliga metoden som bygger på planerade experiment startade med Galileo Galileis experiment i början av 1600-talet. De grundläggande mekaniklagarna publicerades av Isaac Newton i Principia Mathematica år 1687. Newton kunde i sin härledning av gravitationslagen även utnyttja Keplers lagar, som Johannes Kepler härledde i början av 1600-talet. Robert Boyles gaslag ($pV = \text{konstant}$) är även från medlet av 1600-talet. En kombination av denna med Gay-Lussac's lag ($V/T = \text{konstant}$) ledde sedan fram till den ideala gaslagen. Under 1700-talet studerades de kemiska reaktionerna t.ex. av A. Lavoisier (materien är oförstörbar) och J. Dalton (masslagen).

År 1808 lanserade Dalton sin atomteori: materien består av atomer. A. Avogadro kom underfund med att gasformiga grundämnen upptar samma volym under identiska förhållandet. Detta ledde sedan fram till Avogadros tal, som anger hur många molekyler per mol ett ämne innehåller. D. Mendelejev och L. Meyer gjorde oberoende av varandra upp det periodiska systemet år 1869. Enligt detta kan grundämnena tillföras vissa grupper enligt sina kemiska egenskaper.

År 1897 upptäckte Thomson elektronen och något år senare kunde Millikan noggrant bestämma förhållandet mellan elektronens laddning och massa. År 1900 kunde Max Planck ge en korrekt

beskrivning av svartkroppsstrålningens spektrum bl.a. med antagandet att strålningsenergin är kvantiserad. Planck förstod dock inte till fullo vidden av sitt antagande. Albert Einstein kunde senare ge en utförligare förklaring av energins kvantisering, då han år 1905 förklarade den fotoelektriska effekten. Andra viktiga upptäckter från denna tid är Röntgens upptäckt av röntgenstrålningen år 1895 samt upptäckten av den radioaktiva strålningen α , β och γ av Becquerel och Curie ett par år senare. Einsteins relativitetsteori är från år 1905.

År 1910 inledde Ernest Rutherford en serie experiment som ledde fram till upptäckten av atomkärnan och år 1911 presenterade han sin atommodell enligt vilken elektronerna kretsar kring en positivt laddad kärna. Dansken Niels Bohr kunde sedan år 1913 presentera en modell för atomen, enligt vilken energitillstånden i en-elektronsatomer kan beräknas. Bohr utnyttjade antagandet om energins kvantisering och kombinerade detta med information om atomernas spektra, som är linjespektra. T.ex. Balmerseriens linjer kan beräknas med Bohrs atommodell.

År 1932 upptäckte J. Chadwick neutronen och senare under 1930-talet upptäcktes andra kärnpartiklar. I takt med att accelererarna har utvecklats har man hittat nya partiklar och en ny gren av fysiken, nämligen partikelfysiken, började utvecklas. Den centrala delen av denna kurs behandlar uppkomsten av kvantmekaniken, som är den teori med vilken vi kan beskriva alla dessa partiklar och de system som de bygger upp.

III. Fotonen

Vi kommer i detta kapitel att behandla den allra tidigaste bakgrunden till kvantfysiken, nämligen svartkroppsstrålning och energins kvantisering.

III.1. Svartkropsstrålning

En så kallad *svartkropp* absorberar all strålning som faller på den, utan att reflektera något. Av denna anledning kallas svartkroppen också för en perfekt absorbator. Den enda strålning som kommer från en svartkropp är dess värmestrålning (temperaturstrålning), som endast beror av temperaturen och därför har en universell matematisk form. Ett exempel på en reell svartkropp är en låda med ett litet hål. Hålet tillåter strålning att komma in i lådan, men förhindrar effektivt (men inte helt och hållet) att strålningen läcker tillbaka ut. Denna låda är naturligtvis inte en alldeles perfekt absorbator, men den är en mycket god approximation. Av denna anledning kallas också svartkropsstrålningen för *hålrumstrålning*.

Vi börjar med några allmänna definitioner. *Strålningsemitans* (i enheter av energi per tid och area, eller effekt per area, eller intensitet) definieras som

$$M(T) = \int_0^{\infty} M_{\nu}(T) d\nu \quad (1)$$

där M_{ν} är *spektralemissivitet* (i enheter av effekt per area och frekvens $[M] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$).

Enligt Stefan-Boltzmanns lag från 1884 gäller för alla svartkroppar att

$$M^b(T) = \int_0^\infty M_\nu^b(T) d\nu = \sigma T^4 \quad (2)$$

där $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \text{K}^4)$ och indexet b betecknar svartkroppen (*blackbody*).

Tidigare har spektralemissiviteten uttryckts som en funktion av frekvensen ν och kelvintemperaturen T . Vi härleder nu ett samband mellan denna och spektralemissiviteten uttryckt som funktion av våglängden λ och temperaturen T . Vi skriver ($\nu = \frac{c}{\lambda}$):

$$\begin{aligned} M(T) &= \int_0^\infty M_\nu(T) d\nu \\ &= \int_{\infty=c/0}^{0=c/\infty} M_\nu(T) \frac{d\nu}{d\lambda} d\lambda \\ &= - \int_0^\infty M_\nu(T) \left(-\frac{c}{\lambda^2} \right) d\lambda \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{c}{\lambda^2} \int_0^\infty M_\nu(T) d\lambda \\
&= \int_0^\infty M_\lambda(T) d\lambda
\end{aligned}$$

där vi utfört substitutionen $\nu = c/\lambda$ och använt integrationsreglerna. Detta uttryck kan också skrivas

$$M_\lambda = \frac{c}{\lambda^2} M_\nu(T) \quad (3)$$

Man kan härleda *Wiens förskjutningslag*

$$\lambda_m T = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ Km} \quad (4)$$

där λ_m är den våglängd för vilken spektralemissiviteten är maximal.

Spektralemissiviteten kan uttryckas med hjälp av den *spektrala energidensiteten* inne i hålrummet, enligt

$$M_\nu(T) = \frac{c}{4} u_\nu(T) \quad (5)$$

Ekvation 5 motiveras i termofysikkursen och härleds på sid. 80 i Brehm & Mullin. Den energi som strålar ut genom hålrummets öppning är beroende av energidensiteten inne i hålrummet, men man måste beakta att man har energiutstrålningen i en bestämd riktning. Den totala energidensiteten i hålrummet kan uppskattas med tillhjälp av den utstrålade som

$$U(T) = \int_0^\infty u_\nu(T) d\nu = \frac{4}{c} \int_0^\infty M_\nu(T) d\nu = \frac{4}{c} \sigma T^4 = aT^4 \quad (6)$$

Energidensiteten är i enheter av energi per volym och frekvens. I vilken form förekommer denna energi? Vi minns att en svartkropp under lämpliga förhållanden kan betraktas som ett hålrum – som inte är något mer än en volym innesluten av ett skal – och drar slutsatsen att stående elektromagnetiska vågor är en god tänkbar energiform i detta fall. Nu kan energidensiteten skrivas

$$u_\nu(T) = \frac{N_\nu}{V} \langle \epsilon \rangle \quad (7)$$

där N_ν är totalantalet moder (stående vågor med olika frekvenser) med medelenergin $\langle \epsilon \rangle$ per mod, i volymen V . I de två följande sektionerna kommer vi att härleda N_ν och $\langle \epsilon \rangle$.

III.2. Stående elektromagnetiska vågor

Vi antar att vår svartkropp (lådan med ett litet hål i) är en ihålig kub med kanten L . Villkoret för en godtycklig, tredimensionell stående våg kan splittras upp i tre villkor, nämligen stående endimensionella vågor i de tre riktningarna x , y och z , enligt ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$)

$$n_i = \frac{2L}{\lambda_i} = \frac{2L}{c} \nu_i = \frac{L}{\pi} k_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (8)$$

En godtycklig tredimensionell stående våg (en mod för hålrummet) har då den absoluta vågvektorn¹

$$k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2} = \frac{\pi}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} = \frac{\pi}{L} n \quad (9)$$

Varje punkt (n_1, n_2, n_3) i det abstrakta n -rummet svarar mot en mod i hålrummet. Men vi har degeneration – flera punkter i n -rummet ger samma absoluta vågvektor. Dessa punkter ligger alla på lika stort avstånd från origo i n -rummet. Vår kub utgör en åttandedel (n_i -axlarna går från 0 till ∞ , och $n_i \geq 0$ för alla i) av ett sfäriskt skal, med radien

¹"Absolut vågvektor" betyder "storleken av vågvektorn".

$$n = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} = \frac{L}{\pi} k \quad (10)$$

i n -rummet. Antalet moder $N(\nu)d\nu$ i frekvensintervallet $d\nu$ kan beräknas via volymen $\frac{1}{8}4\pi n^2 dn$ av det oktantskal som innehåller modfrekvenserna.

$$N(\nu)d\nu = \frac{1}{8}4\pi n^2 dn \quad (11)$$

$$= \frac{L^3 k^2}{2\pi^2} dk$$

$$= \frac{L^3 4\pi^2 \nu^2}{2\pi^2 c^2} \frac{2\pi}{c} d\nu$$

$$= \frac{4\pi L^3 \nu^2}{c^3} d\nu \quad (12)$$

då $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi}{k}$ ger $k = \frac{2\pi\nu}{c}$. Vi skriver $L^3 = V$ och beaktar att vi har två oberoende polarisationsriktningar (frihetsgrader) för de elektromagnetiska vågorna. Vi erhåller slutligen

$$N_\nu = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} \quad (13)$$

som antalet moder i hålrummet.

Rayleigh-Jeans antog att varje mod hade medelenergin $2 \cdot \frac{1}{2}kT = kT$ (enligt ekvipartitionsprincipen), då den har två frihetsgrader (två polarisationsriktningar). k är Boltzmanns konstant, som har det ungefärliga värdet $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K. Vi erhåller den spektrala energidensiteten i hålrummet som

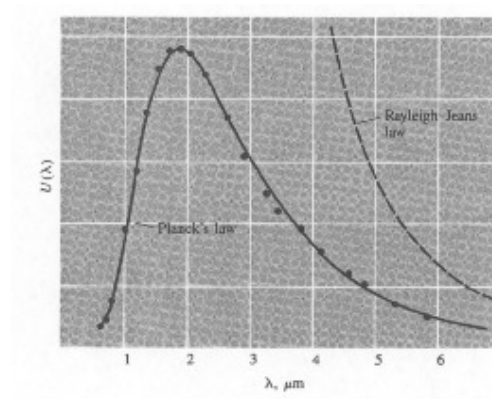
$$u_\nu = \frac{N_\nu}{V} \langle \epsilon \rangle = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT \quad (14)$$

Den spektrala emissiviteten $M_\nu(T)$ blir enligt ekvation 5

$$\frac{2\pi \nu^2}{c^2} kT \quad (15)$$

Ekvation 14 är Rayleigh-Jeans lag. Problemet med denna är att när frekvensen växer över alla gränser så blir antalet moder oändligt stort, i stället för att sjunka ner till noll (som de borde

göra). Detta kallas för *den ultravioletta katastrofen*. Rayleigh-Jeans lag för svartkroppens spektrala energidensitet (ekvation (14)) gäller bara för små värden på frekvensen ν .



Figur 1: Svartkroppstrålningens fördelning enligt Plancks och Rayleigh-Jeans lagar.

III.3. Kvanthypotesen

Då energierna för en bestämd total energi fördelar sig på olika frekvenser kan beräknas som medelenergin $\langle \epsilon \rangle$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n f(\epsilon)}{\sum_{n=0}^{\infty} f(\epsilon)} \quad (16)$$

där de frekvensfördelade energierna viktas med distributionsfunktionen $f(\epsilon)$. Planck kom fram till att hålrummets energi är *kvantiserad* enligt

$$\epsilon_n = nh\nu, \quad n \in \mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\} \quad (17)$$

där h är en konstant som kallas *Plancks konstant* och som har det ungefärliga värdet $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js. Fördelningsfunktionen $f(\epsilon)$ är lika med Maxwell-Boltzmanns fördelning, enligt

$$f(\epsilon) = e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} = e^{-\frac{nh\nu}{kT}} \quad (18)$$

Insättning i ekvation (16) ger

$$\begin{aligned}\langle \epsilon \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}} \\ &= kT \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{nh\nu}{kT} e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}} \\ &= kT \frac{x \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} \\ &= kT x \frac{\frac{dS_G(x)}{dx}}{S_G(x)}\end{aligned}$$

där $x = \frac{h\nu}{kT}$ och

$$S_G(x) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-x}} \quad (19)$$

eftersom $S_G(x)$ är en geometrisk serie vars faktor e^{-x} är mindre än 1, konvergerar den oändliga geometriska serien i detta fall. Insättning, derivering, förlängning med e^{-x} och förenkling ger slutligen

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (20)$$

Vi kan nu skriva uttrycket för hålrummets energidensitet som

$$u_\nu = \frac{N_\nu}{V} \langle \epsilon \rangle = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (21)$$

Detta är Max Plancks formel som kan tillämpas på svartkroppsstrålningen. Vi kan nu härleda Wiens och Stefans-Boltzmanns lagar med tillhjälp av Plancks lag. Se övningsuppgift.

III.4. Den fotoelektriska effekten

När ljus med en frekvens som ligger över ett visst tröskelvärde träffar till exempel en metallyta, så frigörs elektroner från ytan. Detta fenomen kallas för den *fotoelektriska effekten* (fotoeffekten), som upptäcktes år 1887 av bland andra Heinrich Hertz. Einstein gav den teoretiska förklaringen till fenomenet år 1905. Enligt Einstein uppträder ljuset vid den fotoelektriska effekten som en ström av partiklar. Dessa partiklar döptes till *fotoner*. Fotonernas energi överförs till materialets elektroner, frigörs om den tillförda energin är större än utträdesarbetet W_0

Energibalansen då en foton träffar metallytan kan skrivas som

$$h\nu = W_0 + K_{max} \quad (22)$$

där W_0 är *utträdesarbetet*² och $K_{max} = 1/2mv_{max}^2$ den största möjliga kinetiska energi som elektronen kan få. Om den belysta metallplattan finns inne i ett evakuerat rör som man pålagt en spänning ϕ_0 , så kan K_{max} bestämmas ur $K_{max} = e\phi_0$. Spänningen ϕ_0 som bromsar upp elektronerna kallas även för spärrspänning.

²Detta syftar på den minsta energimängd som behövs för att få ut en elektron ur materialet i fråga.

Se figur 2.

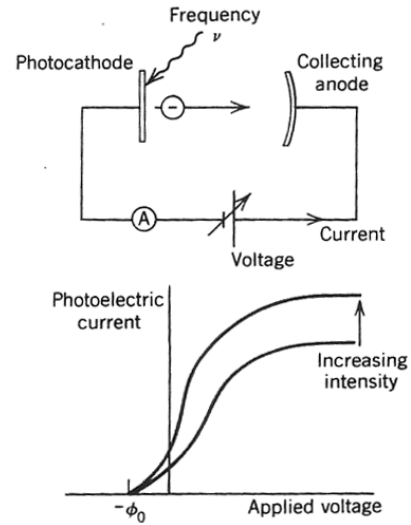
III.5. Röntgenstrålning

Det finns två typer av röntgenstrålning, kontinuerlig (bromsstrålning) och karakteristisk strålning. Den senare är diskret och förekommer i samband med elektronövergångar i atomen. Kontinuerlig röntgenstrålning avges vid jämn inbromsning, och beror av att en accelererande eller deaccelererande laddning avger strålning.

Låt oss ta ett röntgenrör för att illustrera. Elektroner avges från katoden och accelereras mot anoden med en spänning ϕ_0 . Inne i anodmaterialet bromsas elektronerna gradvis upp och energin avges i form av bromsstrålning, vilken bildar ett kontinuerligt spektrum. Då elektronen avger hela sin kinetiska energi, som strålar ut som en foton, fås sambandet

$$e\phi_0 = K_e = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} \quad (23)$$

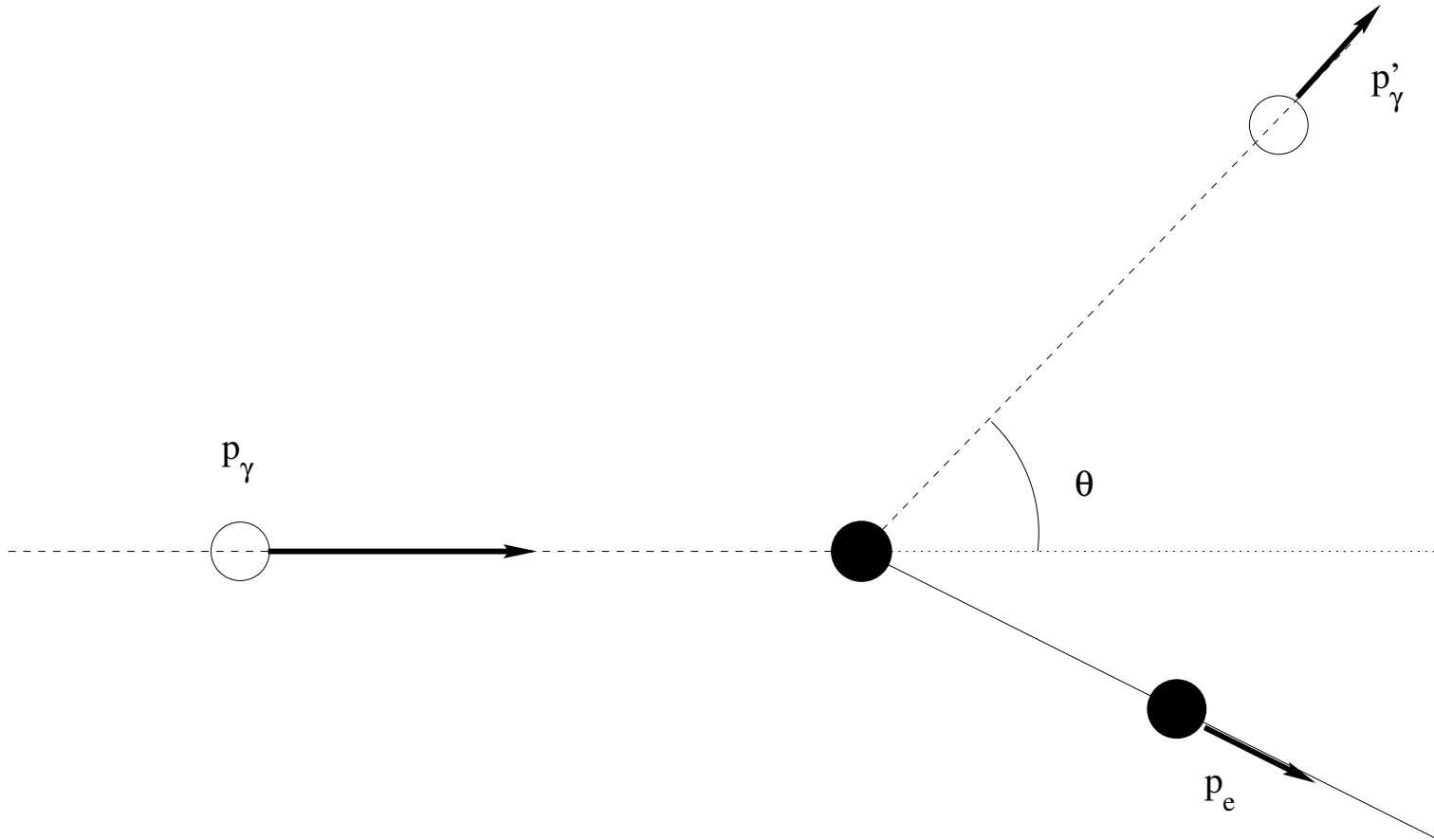
Detta förklarar varför det finns en minimal våglängd i speket från ett röntgenrör. Spektret blir kontinuerligt, emedan olika elektroner genomgår olika energiomvandlingsprocesser och det registrerade spektret representerar summan av alla händelser.



Figur 2: Den fotoelektriska strömmen som funktion av den pålagda spänningen ϕ_0

III.6. Comptoneffekten

En foton kommer in mot en elektron i vila och växelverkar med denna. Fotonen sprids och elektronen får sig en knuff i en viss riktning. Egentligen förklarar man Comptoneffekten så, att en foton absorberas och en annan emitteras i växelverkningsprocessen. Då kollisionen är elastisk bevaras energin och rörelsemängden.



Figur 3: Comptonspridning.

Emedan fotonen har vilomassan 0, ger formeln för relativistisk energi

$$p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c} \quad (24)$$

Se Figur 3. Kollisionen är elastisk vilket betyder att energin och rörelsemängden bevaras. Vi skriver rörelsemängdens bevarande som

$$\mathbf{p}_\gamma + \mathbf{0} = \mathbf{p}'_\gamma + \mathbf{p}_e \quad (25)$$

Omgruppering och kvadrering ger

$$\mathbf{p}_\gamma - \mathbf{p}'_\gamma = \mathbf{p}_e$$

$$p_\gamma^2 - 2\mathbf{p}_\gamma\mathbf{p}'_\gamma + p_\gamma'^2 = p_e^2$$

$$\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - 2\frac{h\nu}{c}\frac{h\nu'}{c}\cos\theta + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 = \frac{E_e^2}{c^2} - m_e^2c^2$$

$$h^2\nu^2 - 2h^2\nu\nu' \cos \theta + h^2\nu'^2 + m_e^2c^4 = E_e^2 \quad (26)$$

Här ar vi utnyttjat den relativistiska formeln $E_e^2 = p_e^2c^2 + m_e^2c^4$. Energins bevarande kan skrivas som (m.h.a. den speciella relativitets teorin)

$$h\nu + m_e c^2 = h\nu' + E_e \quad (27)$$

Omgruppering och kvadrering ger

$$h(\nu - \nu') + m_e c^2 = E_e$$

$$h^2(\nu - \nu')^2 + 2h(\nu - \nu')m_e c^2 + m_e^2c^4 = E_e^2$$

Insättning i ekvation (26) ger

$$h^2\nu^2 - 2h^2\nu\nu' \cos \theta + h^2\nu'^2 + m_e^2c^4 = h^2(\nu^2 - 2\nu\nu' + \nu'^2) + 2h(\nu - \nu')m_e c^2 + m_e^2c^4$$

$$-2h^2\nu\nu' \cos \theta = -2h^2\nu\nu' + 2h(\nu - \nu')m_e c^2$$

$$h\nu\nu' \cos \theta = h\nu\nu' - (\nu - \nu')m_e c^2$$

$$h\nu\nu'(1 - \cos \theta) = (\nu - \nu')m_e c^2$$

$$\frac{\nu - \nu'}{\nu\nu'} = \frac{h}{m_e c^2}(1 - \cos \theta)$$

Vi erhåller slutligen

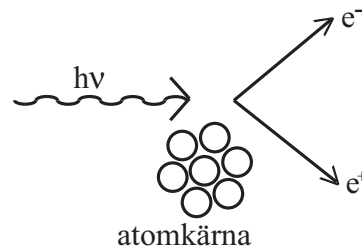
$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos \theta) \quad (28)$$

Detta är Comptons formel för en spridning av en foton från en elektron. λ är våglängden för den inkommande fotonen och λ' våglängden för den spridda. Uttrycket $h/(m_e c)$ kallas för *Comptonvåglängden*.

III.7. Parbildning

Högenergetisk EM-strålning, som kallas för γ -strålning, förekommer i den kosmiska strålningen, men den produceras även i olika kärn- och partikelreaktioner. Relativitetsteorin visar att energi kan omvandlas till materie och experimentellt har man funnit att högenergetisk γ -strålning i närheten av fältet av en kärna ³ kan övergå i materie och antimaterie. Denna process hade även en stor betydelse vid uppkomsten av materien i ett tidigt skede av universums utveckling. Det lättaste paret av partikel (materie) - antipartikel (antimaterie) som kan bildas är ett elektron (e^-) - positron (e^+) - par. Tröskelenergin för denna reaktion är $2m_e c^2 = 1,022$ MeV, där m_e är elektronens massa och $c =$ ljushastigheten. Vi använder Einsteins berömda formel. Positronen har samma massa som elektronen, $m_{e^-} = m_{e^+}$. Positronen upptäcktes år 1932 av C.D.Anderson i den kosmiska strålningen.

³ Energins och rörelsemängdens konservering kräver närvaron av en tredje massiv partikel.



Figur 4: Parbildning nära en atomkärna.

Vi kan energetiskt studera parbildningen med en relativistisk beräkning (Se avsnittet om den speciella relativitetsteorin i del 3 av Materiens struktur II). En foton med energin $h\nu$ ger uppkomst till en elektron och en positron; till detta krävs energin $2m_e c^2$. Överskottsenergin går till partiklarnas kinetiska energi K_- och K_+ . Vi får

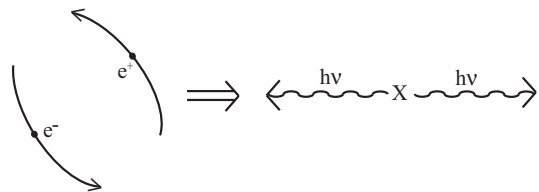
$$h\nu = K_- + K_+ + 2m_e c^2 \quad (29)$$

Vid tröskelenergin har strålningen frekvensen $\nu_{min} = \frac{2m_e c^2}{h}$. Motsvarande våglängd är

$$\lambda_{max} = \frac{c}{\nu_{min}} = \frac{h}{2m_e c} \quad (30)$$

Parbildningen är den dominerande effekten vid växelverkan mellan en foton och materie vid fotonenergier över 5 MeV.

Då en elektron möter en positron bildar de för en kort stund ett bundet system, *positronium* med livstiden 10^{-10} s. Positronium det sönderfaller till två fotoner. Detta kallas för *annihilation*.



Figur 5: Annihilation

Rörelsemängdens bevarande kräver att fotonerna åker ut i motsatt riktning. Fotonens energi är

$$h\nu = \frac{2m_e c^2}{2} = \frac{1,022\text{MeV}}{2} = 511\text{keV} \quad (31)$$

III.8. Strålningens växelverkan med materien

Elektromagnetisk strålning växelverkar med materia på tre olika sätt. Den kan ge upphov till Rayleigh- och Comptonspridning, fotoelektrisk effekt och parbildning. Vid låga energier för den inkommande strålningen dominerar Rayleighspridning, och vid höga dominerar parbildning. *Tvärsnittet* uttrycker sannolikheten för en reaktion och kan jämföras med en träffyta som beror av såväl den inkommande strålningen (dess våglängd) som det bestrålade ämnet. Exempelvis kan antalet fotoelektriska effekter i ett ämne uttryckas som

$$N_F = \sigma_F I n$$

där I är antalet fotoner i den inkommande strålen och n är antalet atomer i ämnet. Tvärsnittet σ_F varierar med ämnet, och är i huvudsak beroende av atomnumret (antalet elektroner).

Vi härleder ett uttryck för intensiteten I som beroende av djupet x i ett visst material beskrivet av den konstanta densiteten ρ . Antalet atomer av ämnet i en tunn skiva med bredden dx är ρdx . Antalet reaktioner som inträffar i denna skiva är

$$[\text{tvärsnitt}] [\text{antal fotoner}] [\text{antal atomer}] = \sigma I(x) \rho dx$$

Då antalet fotoner i strålen minskar, emedan de sprids och reagerar med ämnets atomer, kan vi skriva

$$dI(x) = -\sigma I(x) \rho dx \quad (32)$$

Differentialekvationen är separerbar. Vi flyttar över och integrerar:

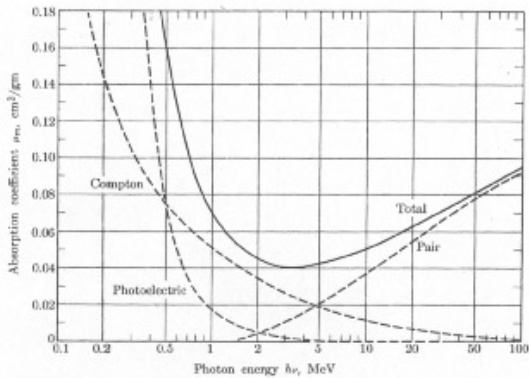
$$\int_{I_0}^I \frac{dI(x)}{I(x)} = - \int_0^x \sigma \rho dx$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma \rho x$$

Vi erhåller

$$I = I_0 e^{-\sigma \rho x} = I_0 e^{-x/\Lambda} \quad (33)$$

där I_0 är intensiteten vid ämnets yta, Λ ämnets *attenuationsfaktor* och $\mu = \sigma\rho$ ämnets massabsorptionskoefficient.



Figur 6: Den totala massabsorptionskoefficienten $\mu = \sigma\rho$ för γ -strålningens absorption i bly. Bidraget från fotoelektrisk effekt, Comptoneffekt och parbildning visas även.

Uppgifter

- [1] Beräkna hur stor strålningseffekt från Solen som når Jorden, Solens totala utstrålade energi samt Solens temperatur. Följande data ges

$$S = 1350 \text{ W/m}^2 \quad \text{solkonstanten}$$

$$r_J = 6,37 \times 10^6 \text{ m} \quad \text{Jordens radie}$$

$$R = 1,5 \times 10^{11} \text{ m} \quad \text{Jordbanans radie}$$

$$r_S = 6,96 \times 10^8 \text{ m} \quad \text{Solens radie}$$

Vid vilken våglängd kan man förvänta sig toppen i Solens energispektrum? (B & M 2.2).

- [2]** Uppskatta antalet fotoner som emitteras per sekund från en 100 W lampa genom att anta att ljusets våglängd har medelvärdet 500 nm. På vilket avstånd från källan är fotonflödet 100 fotoner per sekund och kvadratcentimeter? (B & M 2.16).
- [3]** Härled Wiens förskjutningslag $\lambda_{max}T = \textit{konstant}$ ur Plancks lag samt ange ett värde för konstanten.
- [4]** Härled Stefan-Boltzmanns lag för den utstrålade intensiteten $M(T) = \sigma T^4$ utgående från Plancks lag. Här bör man beakta att den energidensitet u_ν som anges i Plancks lag gäller för energidensiteten inne i en kavitet. Sambandet mellan den utstrålade totala intensiteten och energin inne i kaviteten är $M = \frac{c}{4}U$. Vid integreringen behövs integralen $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$. Beräkna även konstanten σ .

- [5]** Strålningen från svart kropp med temperaturen 500 K träffar en metallyta, vars utträdesarbete är 0,214 eV. Bestäm vid vilken våglängd strålningsspektret har sitt maximum samt beräkna den längsta våglängd som förmår lösgöra fotoelektroner från metallytan. Vilken andel av svartkroppsstrålningens totala emittans $M(T)$ har en möjlighet att producera fotoelektroner från metallytan? Visa även uträkningen som en dimensionslös integral över Planckfördelningen. (B & M 2.19).
- [6]** Med en ultraviolet ljuskälla med effekten 40 W och våglängdn 248 nm belyses en magnesiumyta 2 m från källan. Bestäm antalet fotoner som emitteras från källan per sekund och det antal som per ytenhet och sekund trffar Mg-ytan. Magnesiumet har uttrdesarbetet 3,68 eV. Beräkna den kinetiska energin hos de snabbaste elektronerna som emitteras från ytan. Bestäm även den högsta våglngden med vilken fotoelektroner kan emitteras från magnesium. (B & M 2.18).
- [7]** En γ -stråle med våglangden 0,0062 nm träffar en elektron i vila. Elektronen får vid växelverkan rekylenergin 60 keV. Vilken energi (i keV) har den spridda γ -strålen och i vilken riktning rör den sig? (B & M 2.21).

IV. Atomen

IV.1. Brownsk rörelse

Med Brownsk rörelse förstås mikroskopiska partiklars slumpmässiga sicksackrörelse, till exempel rörelsen hos ett pollenkorn i vatten. Vi analyserar denna rörelse i en dimension. Partiklarna anses vara klot med radien a och massan m , vilka rör sig i ett medium med viskositeten η . Rörelsen motverkas av en "friktionskraft" som beror av partiklarnas hastighet, enligt

$$F_{viskositet} = -\beta v = -6\pi\eta a \frac{dx}{dt} \quad (34)$$

Ekvation 34 benämns Stokes' lag. Fluktuationerna i rörelsen definieras som

$$x_{rms} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \quad (35)$$

Man kan visa att

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t \quad (36)$$

På detta sätt kan Avogadros tal N_A bestämmas experimentellt.

IV.2. Elektronen

1887 gjorde J.J. Thomson ett försök att identifiera katodstrålning, genom att framgångsrikt mäta kvoten mellan laddning och massa för partiklarna i katodstrålningen. Förhållandet mellan partiklarnas laddning och massa kunde bestämmas och man började kalla partiklarna för elektroner.

Experimentuppställningen tvingar elektronerna att följa en rät bana, genom att på ett lämpligt sätt kombinera ett elektriskt och ett magnetiskt fält. Då elektronens laddning betecknas med e ger balansen mellan det elektriska och magnetiska fältet $eE = evB \Rightarrow v = \frac{E}{B}$. Med detta uttryck för elektronens hastighet v , kan förhållandet e/m för elektronen beräknas, via andra mätdata i experimentuppställningen.

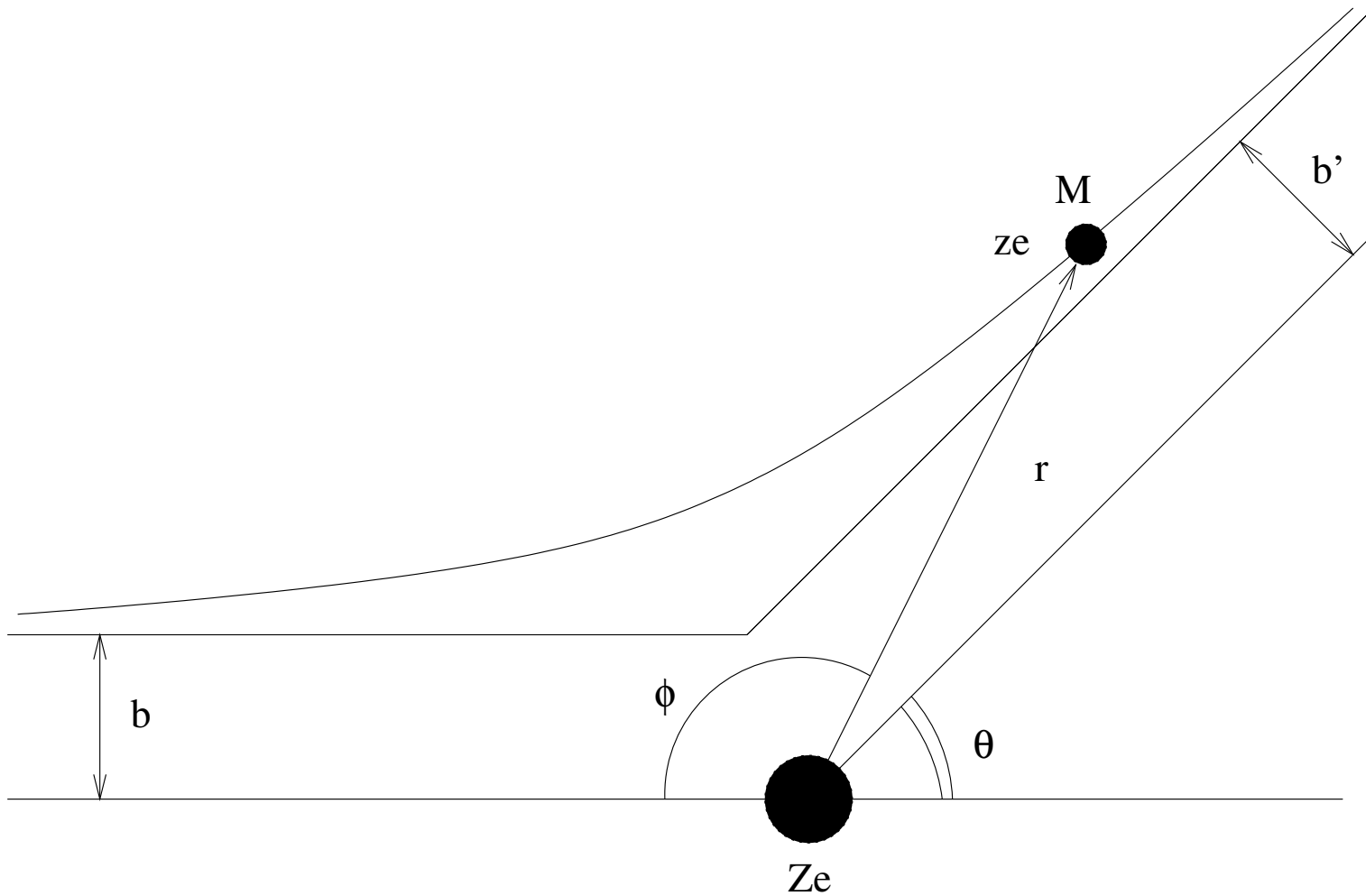
IV.3. Atommodeller

Man hade upptäckt elektronen och antog att elektronen finns med i atomens struktur. Två viktiga atommodeller i historiskt perspektiv är Thomsons russinbullemodell och Rutherfords solsystemsmodell. I Thomsons modell är hela atomen fylld av positiva och negativa laddningar som är utplacerade i ett sfäriska laddningsmoln så , att Coulombkrafterna håller ihop hela systemet. Enligt Rutherfords modell av år 1911 har atomen en kärna, där den positiva laddningen finns koncentrerad, och runt vilken elektronerna rör sig som planeterna runt solen. Rutherford lät utföra spridningsexperiment som visade att hans modell var mer realistisk än Thomsons, och på samma gång kunde atomkärnans storlek uppskattas till ungefär 10^{-14} m.

IV.4. Rutherfordspredning

År 1909 inledde Ernest Rutherford en serie experiment där α -partiklar från ett radioaktivt preparat fick träffa ett guldfolium. α -partiklarna spreds i olika riktningar enligt modellen för Coulombspredning.

Vi gör följande modell för Coulombspredningen. Den inkommande partikeln har massan M , farten v och laddningen ze . Atomkärnorna antas ha så stor massa att de sitter stilla under hela spridningsförsöket, och beskrivs då bara av sin laddning som är Ze .



Figur 7: Rutherfordspidning.

Vi tar först reda på det minsta möjliga avståndet mellan partiklarna, $r_{min} = D$. Detta inträffar då partikeln kommer in rakt på kärnan. Energibalansen ger

$$\frac{1}{2}Mv^2 + 0 = 0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zeze}{D} \quad (37)$$

då kärnan tänkes sitta stilla. Vi får

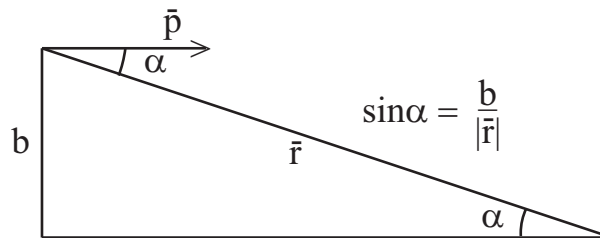
$$D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Zze^2}{Mv^2} \quad (38)$$

Vi övergår nu till fallet att partikeln avlänkas. Först tar vi reda på sambandet mellan stötparametern b och spridningsvinkeln θ . Vi skriver energibalansen som

$$\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2}Mv'^2$$

där ingångsfarten i oändligheten är v och utgångsfarten i oändligheten är v' . Vi ser genast att $v' = v$. Härnäst granskar vi konservationen av rörelsemängdsmomentet. För den inkommande partikeln gäller det att

$$L = \|\mathbf{L}\| = \|\mathbf{r} \times \mathbf{p}\| = rMv|\sin \alpha| = rMv\frac{b}{r} = Mvb \quad (39)$$



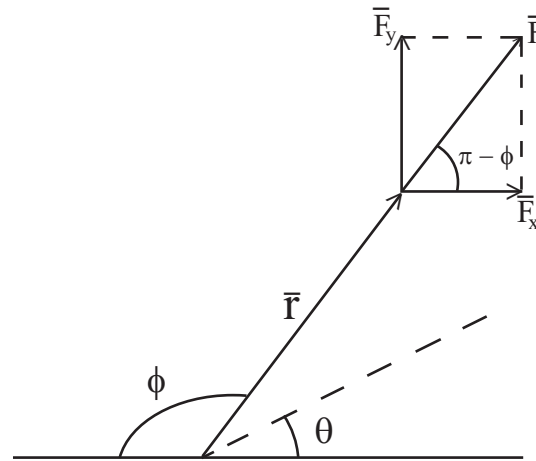
Figur 8: Vi ser var vinkeln α befinner sig i förhållande till \mathbf{r} och b .

Här har vi konstaterat att $\sin \alpha = \frac{b}{r}$ (se figur 8) för den inkommande partikeln, men vi kan även direkt konstatera att $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times M\mathbf{v} = M\mathbf{v}b$ då partikeln är långt borta. På motsvarande sätt kan man visa att $L' = Mv'b'$. Vi får:

$$L = Mvb = Mv'b' = L'$$

Vi ser att $b' = b$. Coulombfältet är konservativt, vilket i det här fallet betyder att den kraft som

centralladdningen utövar på laddade partiklar är radiell och endast beror av r , inte av vinkeln θ . Kraften i y -riktningen kan skrivas (se figur 9)



Figur 9: Vi ser hur kraftkomponenterna fördelar sig i Rutherfordspredningen.

$$F_y = M \frac{dv_y}{dt} = F \sin(\pi - \phi) = -F \sin(-\phi) = F \sin \phi$$

$$= \frac{\sin \phi Z z e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Efter förenkling erhåller vi

$$\frac{dv_y}{dt} = \frac{\sin \phi Z z e^2}{4\pi\epsilon_0 M r^2} \quad (40)$$

Vi behöver ett uttryck för r^2 och tar rörelsemängdsmomentet till hjälp. Detta kan allmänt skrivas

$$L = \|\mathbf{L}\| = \|\mathbf{r} \times \mathbf{p}\| = r M v_{\perp} = r M r \omega = M r^2 \frac{d\phi}{dt} \quad (41)$$

Vi löser ut r^2 enligt

$$r^2 = \frac{L}{M \frac{d\phi}{dt}} = \frac{M v b}{M \frac{d\phi}{dt}} = \frac{v b}{\frac{d\phi}{dt}}$$

Insättning i ekvation (40) ger

$$\frac{dv_y}{dt} = \frac{\sin \phi Z z e^2}{4\pi\epsilon_0 M v b} \frac{d\phi}{dt}$$

Vi kan integrera ledvis:

$$\begin{aligned} \int_0^{v \sin \theta} dv_y &= \frac{Z z e^2}{4\pi\epsilon_0 M v b} \int_0^{\pi-\theta} \sin \phi d\phi \\ &= \frac{Z z e^2}{4\pi\epsilon_0 M v b} (1 + \cos \theta) \\ &= v \sin \theta - 0 \end{aligned} \tag{42}$$

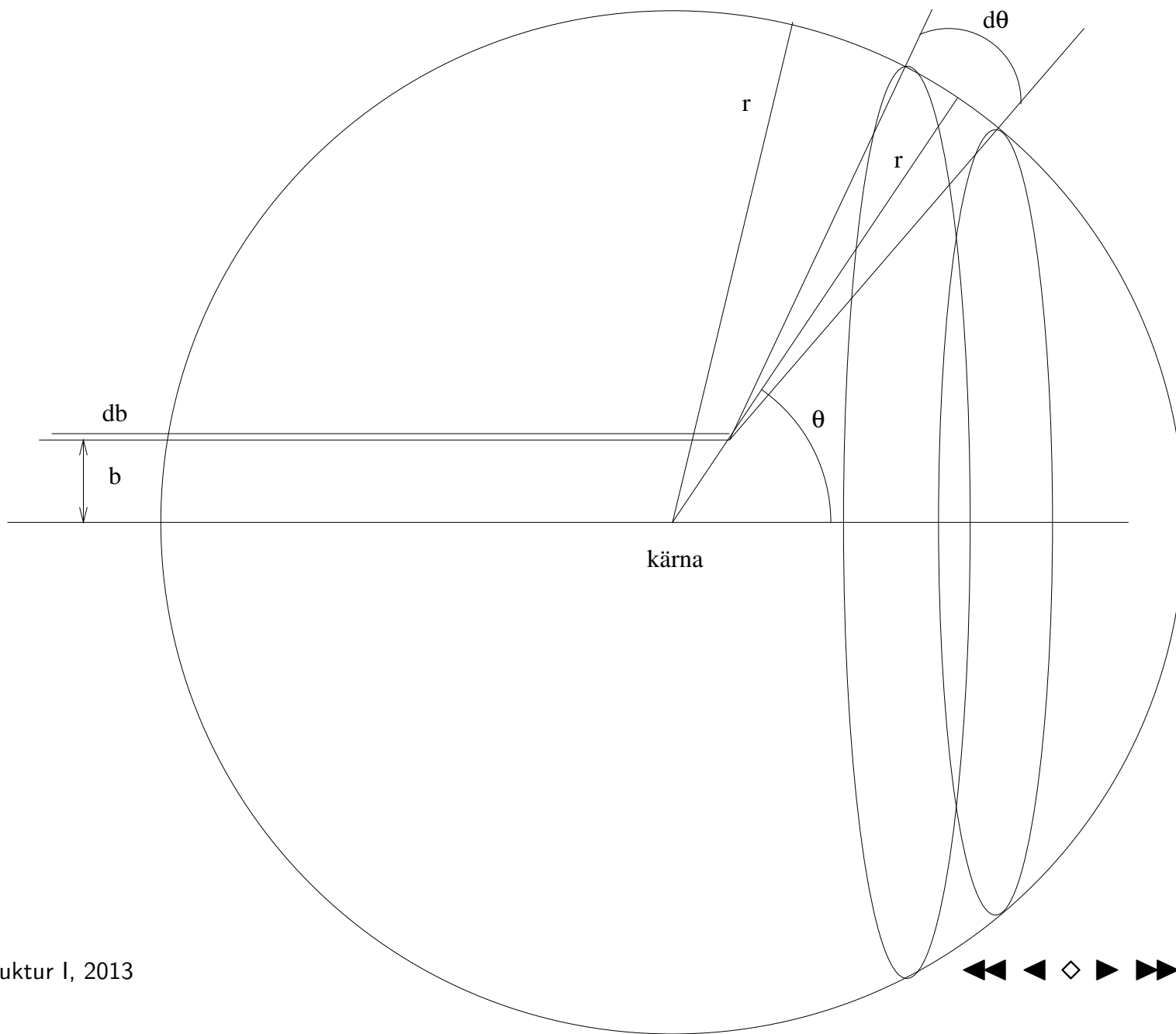
Förenkling ger

$$b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z z e^2}{M v^2} \frac{1 + \cos \theta}{2 \sin \theta} = D \frac{1 + \cos \theta}{2 \sin \theta} = \frac{D}{2} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{43}$$

där

$$D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Zze^2}{Mv^2}$$

Vi övergår nu slutligen till att bestämma det *differentiella tvärsnittet*.

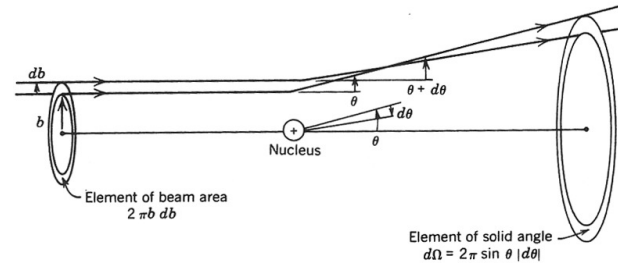


Figur 10: Differentiellt tvärsnitt.

Träffytan för den del av den inkommande partikelstrålen som sprids ut i rymdvinkeln $d\Omega$ är (Se även figurerna 10 och 11)

$$\begin{aligned}
 d\sigma &= 2\pi b db = 2\pi b \left(\frac{D}{2} \left(-\frac{1}{2} \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} \right) (-d\theta) \right) = 2\pi b \frac{D}{4} \frac{d\theta}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} \\
 &= 2\pi \left(\frac{D}{2} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \frac{D}{4} \frac{d\theta}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} \\
 &= 2\pi \frac{D^2 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta}{8 \sin^3\left(\frac{\theta}{2}\right)} \tag{44}
 \end{aligned}$$

där vi observerar att då b ökar med $db > 0$ så *minskar* θ med beloppet $d\theta > 0$. Den differentierade rymdvinkeln blir



Figur 11: De inkommande partiklarna går genom ytan $2\pi b db$ och de i rymdvinkeln $d\Omega$ spridda genom ytan $2\pi \sin \theta d\theta$

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{2\pi(r \sin \theta)(r d\theta)}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta = 2\pi \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta$$

Det differentiella tvärsnittet kan nu skrivas som

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (45)$$

och tvärsnittet självt fås genom integrering

$$\begin{aligned}
\sigma &= \int d\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \\
&= \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{D^2}{16 \sin^4(\frac{\theta}{2})} 2\pi \sin \theta d\theta
\end{aligned} \tag{46}$$

Nu är vi färdiga att börja besvara vår egentliga fråga: Hur många partiklar i den inkommande partikelstrålen sprids in i rymdvinkeln $d\Omega$? I analogi med sektion 2.7 i förra kapitlet kan vi skriva: [spridda partiklar per tidsenhet] = [tvärsnitt] \times [antal inkommande partiklar per tidsenhet] \times [antal spridande atomkärnor], eller

$$\begin{aligned}
dN &= d\sigma I_0 n \\
&= d\sigma \frac{N_0}{A_0} n \\
&= d\sigma \frac{N_0 \rho N_A}{A_0 \text{ m}} A_0 \delta
\end{aligned}$$

$$= d\sigma N_0 \frac{\rho N_A}{m} \delta \quad (47)$$

i differentialform. ρ är ämnets massdensitet, m är ämnets molmassa, δ är foliets tjocklek, A_0 är den yta som partikelstrålen träffar och N_0 är antal partiklar som kommer in per tidsenhet. Observera att vi bortser från det faktum att partikelstrålens densitet minskar med djupet.

Vi integrerar och erhåller

$$N = N_0 \frac{\rho N_A}{m} \delta \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{D^2}{16 \sin^4(\frac{\theta}{2})} 2\pi \sin \theta d\theta \quad (48)$$

IV.5. Atomens kvantstruktur

Rutherford's atommodell utvecklades vidare av dansken Niels Bohr år 1913. Man visste att atomens elektroner deltog i de kemiska reaktionerna och att det radioaktiva sönderfallet kommer från kärnan. Långt före Rutherford och Bohr kände man till atomernas spektra (Fraunhofer, Kirchhoff,...). Atomspektra är karaktäristiska för ämnet och de är i formen av linjespektra.

J.J. Balmer upptäckte att våglängderna i väte passar in i formeln

$$\lambda = (3645,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}) \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (49)$$

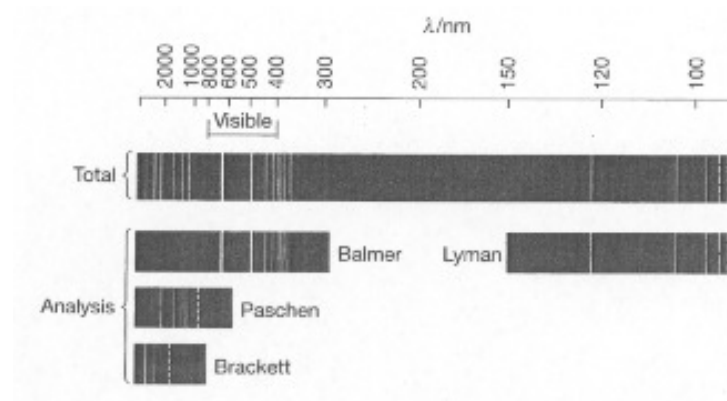
Svensken J.R. Rydberg generaliserade år 1890 formeln till

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

eller mer allmänt

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (50)$$

där $R_H = 10972160 \text{ 1/m}$ och kallas *Rydbergs konstant* och $n' = 2$ betecknar Balmerserien, $n' = 1$ Lymanserien (1914) och $n' = 3$ Paschenserien (1908).



Figur 12: Väteatomens spektrum

IV.6. Bohrs atommodell

En elektron med massan m rör sig i cirkelbana runt atomkärnan som har massan M och laddningen Ze . Vi placerar origo i massmedelpunkten för detta system och skriver elektronens Ortsvektor som \mathbf{r}_1 och kärnans Ortsvektor som \mathbf{r}_2 . Massmedelpunktens definition är

$$\mathbf{R} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_i}{\sum_i m_i} \quad (51)$$

vilket ger

$$\mathbf{0} = m\mathbf{r}_1 + M\mathbf{r}_2$$

I det system där atomkärnan är i origo är elektronens Ortsvektor

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

Vi kombinerar dessa och erhåller

$$\mathbf{r}_1 = \frac{M}{m + M} \mathbf{r} \quad (52)$$

$$\mathbf{r}_2 = -\frac{m}{m + M} \mathbf{r} \quad (53)$$

Derivering med avseende på tiden ger

$$\mathbf{v}_1 = \frac{M}{m + M} \mathbf{v} \quad (54)$$

$$\mathbf{v}_2 = -\frac{m}{m + M} \mathbf{v} \quad (55)$$

där \mathbf{v} är elektronens hastighet i det system där atomkärnan är i origo. Följande ekvationer kan härledas:

$$K = \frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{2} M v_2^2 = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad (56)$$

$$L = mv_1r_1 + Mv_2r_2 = \mu vr \quad (57)$$

där

$$\mu = \frac{mM}{m + M} \quad (58)$$

som kallas *den reducerade massan*. Vi ser att två massor m och M som rör sig i koncentriska cirkelbanor med radierna r_1 och r_2 runt ett gemensamt masscentrum formellt är ekvivalent med en massa μ som rör sig i cirkelbana med radien r runt den ena massan (i detta fall M).

Vi skriver nu två ekvationer vars gemensamma lösning ger r och v .

$$L = \mu vr = n\hbar, \quad n \in \mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\} \quad (59)$$

$$F_{centripetal} = \frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = F_{Coulomb} \quad (60)$$

Den första ekvationen är Bohrs postulat att elektronens rörelsemängdsmoment är kvantiserat, och den andra är kraftbalansen. Man erhåller

$$r = r_n = \frac{n^2 4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Z e^2\mu} \quad (61)$$

$$= \frac{n^2 m}{Z \mu} a_0 \quad (62)$$

$$= \frac{\hbar n^2}{Z\mu\alpha c} \quad (63)$$

där man definierar *Bohrradien* som

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m} = \frac{\hbar}{\alpha m c} \approx 0,05 \text{ nm} \quad (64)$$

och *finstrukturkonstanten*

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (65)$$

Energien för systemet är

$$E = K + U = \frac{1}{2}\mu v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = \dots \quad (66)$$

$$= -\frac{Z^2\mu}{n^2m} E_0 \quad (67)$$

$$= -\frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} \mu c^2 \quad (68)$$

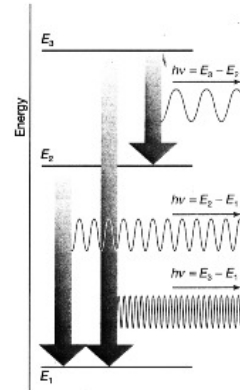
$$= E_n$$

där

$$\begin{aligned}
E_0 &= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right)^2 mc^2 \\
&= \frac{\alpha^2}{2} mc^2 \\
&\approx 13,61 \text{ eV}
\end{aligned} \tag{69}$$

som kallas *Rydbergenergin*. Vi ser alltså att såväl energin som radien är kvantiserad (diskret) – den kan inte anta vilka värden som helst. Följande tumregel är användbar:

$$E_n \approx -\frac{13,60 \text{ eV}}{n^2} \tag{70}$$



Figur 13: Strålning emitteras då atomen byter energinivå.

Vi tar nu en ny titt på spektra. När elektronen byter till ett lägre energitillstånd sänds en foton ut, enligt

$$\begin{aligned}
 E_i - E_f &= -\frac{Z^2 \mu E_0}{m} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \\
 &= hcZ^2 \frac{\mu}{m} R_\infty \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= h\nu = \frac{hc}{\lambda} \\
&= hcZ^2 R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)
\end{aligned} \tag{71}$$

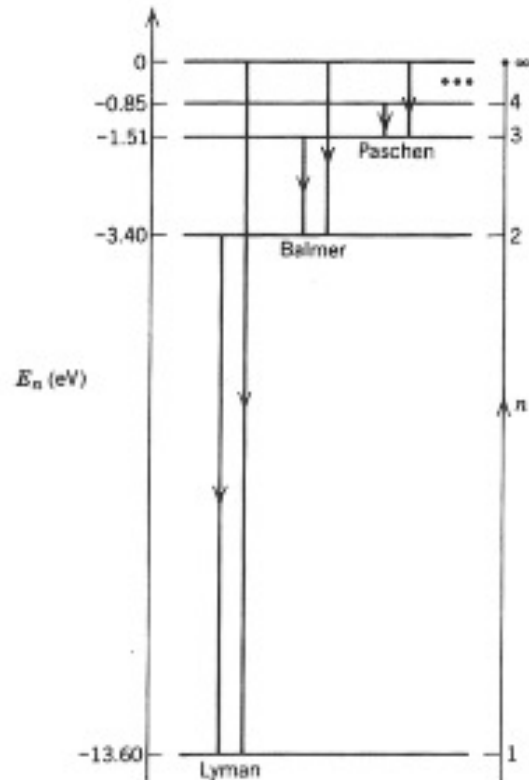
där $n' = n_f$ och $n = n_i$. Vi ser att

$$\lim_{\mu \rightarrow m} R_H = \lim_{\mu \rightarrow m} \frac{\mu}{m} R_\infty = R_\infty$$

vilket inträffar när

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \mu = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{mM}{m + M} = m$$

härav förklaringen till indexet i R_∞ .



Figur 14: Övergångar i väteets emissionsspektrum. Spektrallinjerna är grupperade i serier enligt kvanttalet för sluttillståndet. Kvanttalet $n = 1$ för Lymanserien, $n = 2$ för Balmer-serien, $n = 3$ för Paschen-serien, o.s.v.

Uppgifter

- [1]** Vid härledningen av Rutherfords spridningsformel har rörelsemängdsmomentets bevarande och Newtons andra lag en central roll. Rita upp en hjälppfigur ur vilken vinklarna mellan \mathbf{r} och $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ framgår samt ange även riktningen för Coulombkraften \mathbf{F}_C .
- a.) Visa stegen i härledningen av ekvation (3.6) $L = Mvb$, $b =$ stötparametern, samt härled ekvation (3.7) genom att tillämpa Newtons andra lag på kraften i y-riktningen ($F_y = M \frac{dv_y}{dt}$).
- b.) Visa med en ritning hur rymdvinkeln $d\Omega = \frac{dS}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta$ erhålles.
- [2]** En stråle av 10^5 partiklar per sekund med energin 3 MeV träffar ett strålmål av aluminium, som har tjockleken 10^{-4} cm.
- a.) Hur nära kommer α -partiklarna kärnan? (B & M 3.10).
- b.) Hur många α -partiklar per sekund sprids i den bakre halvsfären? (B & M 3.11).
Aluminium har ordningstalet 13, atommassan 27 och densiteten $2,70 \text{ g/cm}^3$.
- [3]** Beräkna energinivåernas energier i eV för enkelt joniserat helium (He^+) samt identifiera alla övergångar i He^+ som befinner sig i det synliga området 350-700nm. (B & M 3.17).
- [4]** Hur ser Bohrs formel för positroniums (e^-e^+) energinivåer ut och vilken radie har positronium? Vilken banhastighet har elektronen i positronium? Härled en formel för våglängderna i positroniums Balmeriserie. (B & M 3.19).

- [5]** En mesisk atom bildas då en myon ersätter en elektron i en normal atom. Bestäm radien för det första Bohrorbitalet och grundtillståndets energi i en mesisk väteatom. Myonens massa är $105,7 \text{ MeV}/c^2$. (B & M 3.21).

V. Materievågor

Kvantfysiken föddes i början av 1900-talet och grunden till kvantmekaniken lades på 1920-talet. Grunden för kvantmekaniken är materiens vågnatur — partiklar är vågor och vågor är partiklar. I detta kapitel granskar vi bakgrunden till denna våg-partikel-dualitet.

V.1. de Broglies postulat

Då ljus — som för det mesta uppfattas som en våg — även kan bete sig som en ström av partiklar, ansåg de Broglie att även de entiteter som vanligen uppfattas som partiklar (t.ex. elektroner) kan tänkas ha en vågnatur. de Broglie lade fram följande två postulat:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (72)$$

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (73)$$

som är *de Broglies relationer* (1924). I de Broglies relationer används de konventionella symbolerna λ för våglängd, p för rörelsemängden, E för den kinetiska energin = totala energin för en foton och ν för frekvensen. Dessa uttryck tycks kunna härledas enligt $pc = E = h\nu = hc/\lambda$, men de gäller i så fall bara för fotoner. de Broglies postulat gäller alla partiklar. Vi skriver de Broglies relationer i en mer använd form:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k \quad (74)$$

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu = \hbar\omega \quad (75)$$

I ekvationerna betecknar $k = 2\pi/\lambda$ vågvektorns storlek ("den absoluta vågvektorn") och $\omega = 2\pi\nu$ vågens vinkelfrekvens. Plancks konstant har skrivits in i $\hbar = h/2\pi$, som ofta kallas "h streck" eller "h tvärs". de Broglies relationer binder ihop vågegenskaperna λ (k) och ν (ω) med partikelegenskaperna p och E .

Vi granskar Bohrs postulat om att rörelsemängdsmomentet för en elektron i en atom är kvantiserat enligt $L = n\hbar$, $n \in \mathbb{N}$. Då elektronen rör sig i en cirkulär bana kan vi skriva

$$L = rp = \frac{rh}{\lambda} = n\hbar = \frac{nh}{2\pi}$$

vilket ger

$$n\lambda = 2\pi r, \quad n \in \mathbb{N} \quad (76)$$

eller att elektronens banlängd måste vara en heltalsmultipel av elektronens (de Broglie-)våglängd — inga andra elektronbanor är tillåtna.

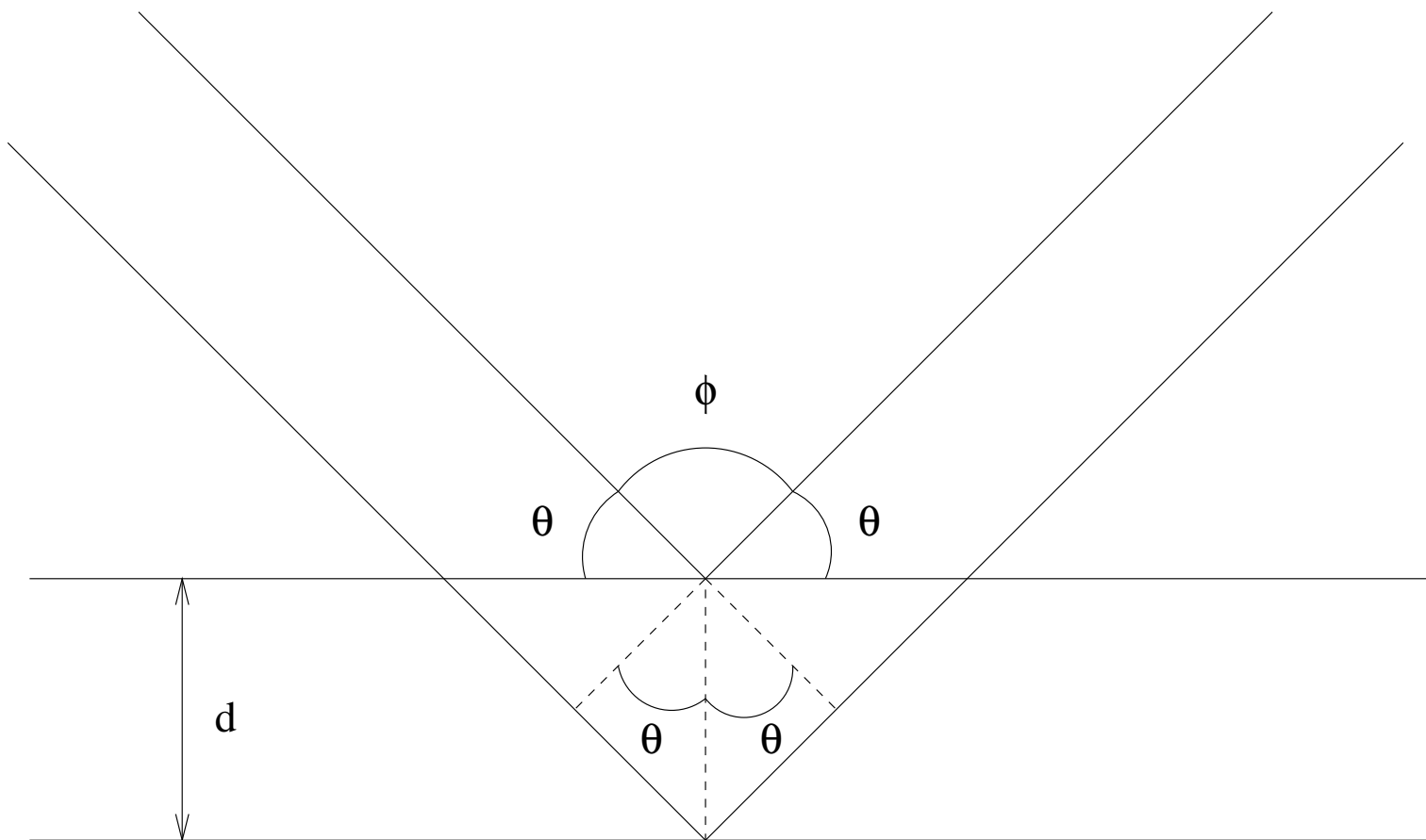
Våglängden för en elektron med den kinetiska energin $K = 100 \text{ eV}$ är

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mK}} \approx 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,2 \text{ \AA}$$

V.2. Elektrondiffraktion

Materiens beståndsdelar borde alltså enligt de Broglie uppvisa en vågnatur. Hur kan detta postulat bevisas? Ett sätt är diffraktion. Om vi använder elektronen, som har en mycket kort våglängd, så behöver vi för att skapa ett diffraktionsmönster ett system vars beståndsdelar har motsvarande små dimensioner — t.ex. ett fast ämne. År 1927 utförde Davisson och Germer ett diffraktionsförsök med elektroner och olika kristaller, och erhöll diffraktionsmönster.

Diffraktionen kan förstås med hjälp av Braggreflexion. Vi går här i genom en förenklad modell och antar att elektronerna/elektronvågorna reflekteras från endast en grupp av parallella plan.



Figur 15: Braggreflexion.

Från Figur 414 fås vägskillnaden mellan de två strålarna som $2d \sin \theta$. Konstruktiv interferens erhålls om denna vägskillnad är ett helt antal våglängder, enligt

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n \in \mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\} \quad (77)$$

som kallas *Braggs formel*. n anger de olika ordningarnas maximer: ett maximum av första ordningen har $n = 1$.

V.3. Determinism och slumpmässighet

Enligt Newtons mekanik kan vi förutse kroppars rörelse då vi känner den kraft som verkar på dem. För mikroskopiska partiklar är det dock annorlunda. För att mäta en partikels läge måste vi låta åtminstone en foton kollidera med den. Men i kollisionen sker ett utbyte av rörelsemängd, så fotonen stör elektronrörelsen. Trots denna motgång i betraktelsen av en foton och en elektron kommer man teoretiskt vidare — i stället för att räkna exakt blir vi tvungna att räkna statistiskt, med sannolikheter.

V.4. Osäkerhetsrelationen

En mätning stör mikroskopiska partiklars rörelse. Detta kan matematiskt uttryckas i *Heisenbergs osäkerhetsrelation*:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi} \quad (78)$$

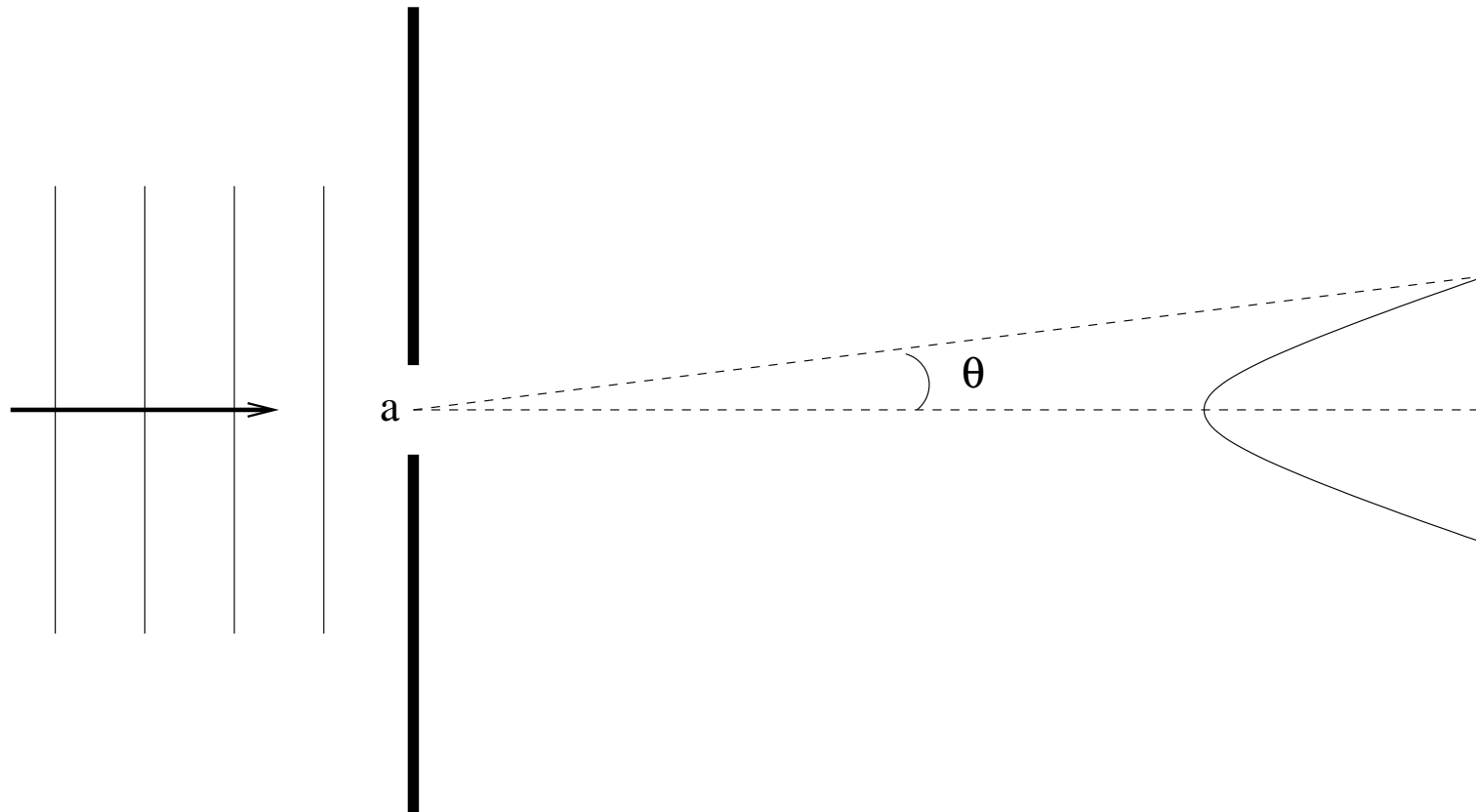
Ekvation 78 anger förhållandet mellan en partikels osäkerhet i rörelsemängd Δp_x och läge Δx .

För tid och energi gäller en annan osäkerhetsrelation:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi} \quad (79)$$

Om vi kunde erhålla det exakta resultatet för en partikels rörelsemängd ($\Delta p_x = 0$), så skulle osäkerheten i läget bli oändlig ($\Delta x = \infty$). Storheter för vilka Heisenbergs osäkerhetsrelation gäller kallas för komplementära.

Vi tar nu ett exempel där man genom ett inte så långt resonemang kan komma ganska nära den första relationen.



Figur 16: Diffraction.

En ström av partiklar kommer in mot en spalt och passerar denna. På skärmen bakom spalten uppstår ett diffraktionsmönster, då våglängden för partiklarna är av samma storleksordning som spaltens bredd. De inkommande partiklarna har en osäkerhet i y -led som är $\Delta y = a$. Vi tänker oss att den överlägset största delen av de inkommande partiklarna genomgår diffraktion så att resultatet blir ett ensamt intensitetsmaximum på skärmen. För detta maximum gäller enligt formeln för diffraktionsmönstret

$$a \sin \theta = \lambda$$

Den stråle som landar vid maximums gräns har rörelsemängden $p = \frac{h}{\lambda}$, och komponenterna $(p_x, p_y) = (p \cos \theta, p \sin \theta)$. Vi får alltså en osäkerhet i rörelsemängden som maximalt är $\Delta p_y = p \sin \theta$. Vi erhåller

$$\Delta p_y \Delta y = p \sin \theta a = \frac{h \lambda}{\lambda a} a = h > \frac{h}{4\pi}$$

V.5. Vågor och vågpaket

För en våg gäller att rörelsemängden $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$ är exakt, eftersom våglängden är exakt. Enligt osäkerhetsrelationen är då "läget" för vågen helt obestämt, d.v.s. vågen är utsmetad över hela världen (eller x -axeln, om vågen rör sig i en dimension). Vi vet dock att masspartiklar som elektronen kan *lokaliseras* till ett rumsligt intervall. För att åstadkomma detta måste vi bilda ett *vågpaket*, en summa av enskilda monokromatiska vågor. På detta sätt erhålls en osäkerhet i rörelsemängden, och indirekt en ändlig osäkerhet i läget.

Vi är nu intresserade av ekvationen för en monokromatisk och sinusformad våg som fortskrider i en dimension (x -axeln) utan att ändra sin form. Man kan visa att dessa villkor uppfylls av vågen

$$\Psi(x, t) = A \cos(kx - \omega t) = A \cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \quad (80)$$

där $k = 2\pi/\lambda$ är storleken på vågvektorn, $1/\lambda$ är vågtalet och $\omega = 2\pi\nu$ är vinkelfrekvensen. För den fortskridande vågen gäller att fasen (eller fasvinkeln) $kx - \omega t$ är konstant. Vi betecknar

$$kx - \omega t = \phi_0 = \text{konstant}$$

Vågen fortskrider med *fashastigheten*

$$v_{\phi_0} = \frac{dx}{dt} = \frac{d\phi_0 + \omega t}{k} = \frac{\omega}{k} = \nu\lambda \quad (81)$$

En våg som går åt vänster, i den negativa x -axelns riktning, har fasvinkeln $-kx - \omega t$. För att underlätta den matematiska manipulationen kan ekvation (80) skrivas

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= A \cos(kx - \omega t) = A \Re[\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t)] \\ &= A \Re[e^{i(kx - \omega t)}] \end{aligned} \quad (82)$$

Vågor kan överlagras så att man erhåller en summavåg. Vi är nu intresserade av att addera vågfunktionerna

$$\Psi_1(x, t) = A \cos((k + \delta k)x - (\omega + \delta\omega)t) = A \Re[e^{i((k + \delta k)x - (\omega + \delta\omega)t)}] \quad (83)$$

och

$$\Psi_2(x, t) = A \cos((k - \delta k)x - (\omega - \delta\omega)t) = A \Re[e^{i((k-\delta k)x - (\omega-\delta\omega)t)}] \quad (84)$$

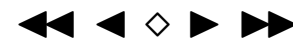
Resultatet är:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_1 + \Psi_2 \\ &= A \Re[e^{i((k+\delta k)x - (\omega+\delta\omega)t)} + e^{i((k-\delta k)x - (\omega-\delta\omega)t)}] \\ &= A \Re[(e^{i(\delta kx - \delta\omega t)} + e^{-i(\delta kx - \delta\omega t)}) e^{i(kx - \omega t)}] \\ &= 2A \cos(\delta kx - \delta\omega t) \Re[e^{i(kx - \omega t)}] \\ &= 2A \cos(\delta kx - \delta\omega t) \cos(kx - \omega t) \end{aligned} \quad (85)$$

$$2\pi/dk$$



$$2\pi/k$$



Vågen $A \cos(kx - \omega t)$ moduleras av vågen $2 \cos(\delta kx - \delta \omega t)$, som kallas *slöjvåg* (slöjfunktion). Fenomenet kallas för *svävning*. Bägge vågorna är fortskridande. Slöjvågen rör sig med *grupphastigheten* (eller signalhastigheten)

$$v_g = \nu_{\text{mod}} \lambda_{\text{mod}} = \frac{\delta \omega}{2\pi} \frac{2\pi}{\delta k} = \frac{\delta \omega}{\delta k} \quad (86)$$

där indexet "mod" avser slöjvågen. Om förändringarna är små kan man skriva

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (87)$$

Vi använder nu ekvation (81) och erhåller

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk} k v_{\phi_0} = v_{\phi_0} + k \frac{dv_{\phi_0}}{dk} \quad (88)$$

För elektromagnetisk strålning i vakuum gäller $v_{\phi_0} = \omega/k = c$, vilket ger grupphastigheten $v_g = c$. I ett medium gäller $v_{\phi_0} = c/n$, där n är det relativa brytningsindexet, som beror av k . Grupphastigheten blir i detta fall mindre än c . Fenomenet kallas för *dispersion*.

* * *

Alternativ härledning av slöjvågens hastighet. För att beräkna

$$v_g = v_{\text{mod}} = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{\text{mod}}$$

måste vi bestämma slöjfunktionens nollställen. Dessa fås ur

$$\arccos(\cos(\delta kx - \delta \omega t)) = \arccos 0 = n \frac{\pi}{2}$$

och är

$$x = x_n = \frac{n\pi}{\delta k} + \frac{\delta \omega t}{\delta k}$$

Hastigheten är alltså $\left(\frac{dx_n}{dt} \right)$

$$v_g = \frac{\delta \omega}{\delta k}$$

* * *

Vi kan nu skapa ett *vågpaket* genom att addera ett oändligt antal monokromatiska vågor, enligt⁴

$$\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (89)$$

Resultatet av denna summa är med lämpligt val av $A(k)$ en "dubbelsidig pucker" som rör sig längs x -axeln med grupphastigheten v_g .

Vi skall nu visa att ett vågpaket representerar en partikel.

$$\begin{aligned} v_g &= \frac{\delta\omega}{\delta k} \\ &= \frac{d(E/\hbar)}{d(p/\hbar)} \end{aligned}$$

⁴Vi har nu lämnat bort $\Re[\dots]$ och avser underförstått att man alltid ska ta realdelen av en vågfunktion för att erhålla ett fysikaliskt meningsfullt resultat.

$$= \frac{dE}{dp} \quad (90)$$

Nu har vi erhållit grupphastigheten i en form som vi kan använda allmänt. För en klassisk partikel har vi att $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$, vilket ger grupphastigheten

$$v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = v \quad (91)$$

En partikel beskrivs alltså av ett vågpaket!

Uppgifter

- [1] En stråle av 1 eV elektroner träffar en kristall, vars kristallplan befinner sig på avståndet 0,025 nm från varandra. Bestäm den vinkel ϕ i vilken det första diffraktionsmaximet ses. Uppträder högre ordningens diffraktionsmönster? (B & M 4.4).
- [2] En proton i en kärna känner av den starka kraften, då den befinner sig på avstånd mindre än 10^{-15} m från andra nukleoner. Uppskatta utgående från detta den bundna protonens energi. Vad kan man säga om den potentiella energin? (B & M 4.7).

VI. Kvantmekanik

Werner Heisenberg och Erwin Schrödinger utvecklade var för sig kvantmekaniken i medlet av 1920-talet. Heisenbergs kvantmekanik arbetar med matriser och är något mera abstrakt. Schrödingers kvantmekanik brukar också kallas för vågmekanik. Schrödingers vågekvation färdigställdes med Max Borns hjälp år 1926.

VI.1. Schrödingerekvationen

Vi skall nu visa hur Schrödingerekvationen kan motiveras. Den allmänna vågekvationen i en dimension är

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (92)$$

där vågens hastighet är v och dess utslag från jämviktsläget är $u = u(x, t)$. I förra kapitlet lärde vi oss att en partikel kan betraktas som ett vågpaket. För en fri partikel gäller en överlagring av ett oändligt antal fortskridande monokromatiska vågor, enligt

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (93)$$

Vi bildar följande derivator:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = (ik)^2 \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

Med

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{mv^2}{2\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{(\hbar k)^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

kan vi skriva

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (94)$$

som är *Schrödingerekvationen för en fri partikel*. Vi betraktar sedan energiekvationen

$$\frac{p^2}{2m} = E$$

Schrödingerekvationen kan göras till en abstrakt energioperatorekvation enligt

$$\frac{p^2}{2m}\Psi = E\Psi$$

eller

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\Psi = \hbar\omega\Psi \quad (95)$$

om vi utför följande substitutioner:

$$p^2 \rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

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

enligt receptet [egenvärde] \rightarrow [operator] och låter operatorerna operera på vågfunktionen. Om potentialenergin tas med fås den allmännare Schrödingerekvationen

$$\frac{p^2}{2m}\Psi + V\Psi = E\Psi$$

eller

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (96)$$

VI.2. Sannolighetstolkningen

Den komplexa vågfunktionen är inte fysikaliskt mätbar. En mätbar storhet är däremot kvadraten på vågfunktionen, $\Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = ||\Psi(x, t)||^2$, som ger sannolikheten att finna partikeln i läget x vid tiden t . Sannolikheten att finna partikeln i intervallet $[x_1, x_2]$ ges av

$$P([x_1, x_2]) = \int_{x_1}^{x_2} ||\Psi(x, t)||^2 dx \quad (97)$$

Detta förutsätter att Ψ är normaliserad, d.v.s. att

$$\int_{-\infty}^{\infty} ||\Psi(x, t)||^2 dx = 1 \quad (98)$$

Vad säger vågfunktionen Ψ om partikeln själv? Vågfunktionen innehåller svar på alla tänkbara fysikaliska frågor som berör den partikel som vågfunktionen är associerad med, men den kan även uppfattas som en abstrakt matematisk beskrivning utan någon direkt fysikalisk motsvarighet.

Vi beräknar nu hur sannolikhetsfunktionen ändrar med tiden.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial P}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t}(\Psi^* \Psi) \\
&= \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \\
&= \Psi^* \left(-\frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi \right) \\
&= -\frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi \right) \\
&= -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right) \\
&= -\frac{\partial}{\partial x} j(x, t)
\end{aligned} \tag{99}$$

där $j(x, t)$ är sannolikhetsströmmen. Vi har erhållit

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) + \frac{\partial}{\partial x}j(x, t) = 0 \quad (100)$$

VI.3. Stationära tillstånd

Vi vet att atomerna har bestämda energitillstånd som inte förändras med tiden — spektrallinjerna sitter stilla på sina bestämda platser. Man säger att de är *stationära*. Det betyder att Schrödingerekvationen som beskriver det tillstånd atomens elektroner befinner sig i, måste ha tidsberoende lösningar och att vågfunktionen kan skrivas som en produkt av en x -beroende funktion och en t -beroende funktion, enligt

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t) \quad (101)$$

En insättning i Schrödingerekvationen (SE) ger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} \phi + V(x)\psi\phi = i\hbar\psi \frac{d\phi}{dt}$$

Division med $\psi\phi$ ger

$$\frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi}{\psi} = \lambda = \frac{i\hbar \frac{d\phi}{dt}}{\phi}$$

Det vänstra ledet beror bara av x , och det högra bara av t . Dessa kan endast bindas samman med en konstant λ som varken beror av x eller t . Vi erhåller två ekvationer. Vi löser först den tidsberoende och skriver

$$i\hbar \frac{d\phi}{dt} = \lambda\phi \quad (102)$$

$$\Rightarrow \int \frac{d\phi}{\phi} = - \int \frac{i}{\hbar} \lambda dt$$

$$\Rightarrow \ln \phi = -i\lambda t/\hbar$$

och erhåller slutligen

$$\phi = e^{-i\lambda t/\hbar} = e^{-i\omega t} \quad (103)$$

Vi utnyttjar här villkoret att vågfunktionen har en bestämd vinkelfrekvens ω . Detta ger $\frac{\lambda}{\hbar} = \omega$, varav följer att $\lambda = \hbar\omega = E$.

$$\hbar \frac{\lambda}{\hbar} = \lambda = E = \hbar\omega$$

Vi kan nu skriva om ekvation (102) som

$$i\hbar \frac{d\phi}{dt} = E\phi \quad (104)$$

Detta är en egenvärdesekvation, alltså en ekvation av typen [operator] [funktion] = [operator-egenvärde] · [funktion], i detta specifika fall

$$E_{\text{operator}}\psi = E_{\text{egenvärde}} \cdot \psi \quad (105)$$

Vi kan under förutsättning att Ψ är separerbar i funktioner som var för sig bara beror av x eller t multiplicera in ψ i detta uttryck och erhåller då den endimensionella Schrödingerekvationens *energioperator* (under separeringsförutsättningen)

$$E_{op} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (106)$$

Den andra ekvationen ger oss

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (107)$$

och kallas för *den tidsberoende Schrödingerekvationen*, toSE. Vi noterar att den har formen av en egenvärdesekvation. Av denna anledning kallas lösningarna $\psi = \psi(x)$ för *egenfunktioner*. Vågekvationen kan nu skrivas

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (108)$$

Sannolikhetsfunktionen antar utseendet

$$P(x, t) = \|\Psi(x, t)\|^2 = \|\psi(x)\|^2 e^{iEt/\hbar} e^{-iEt/\hbar} = \|\psi(x)\|^2 = P(x) \quad (109)$$

Tidsberoendet försvinner helt ur P . Sannolikhetsfunktionen är alltså en stående våg, med fixerade noder och en fixerad amplitud i tiden.

VI.4. Lösning av den tidsberoende Schrödingerekvationen

I fortsättningen kommer vi att behöva lösningen $\psi(x)$ av den tidsberoende Schrödingerekvationen (toSE) då vi ser på några konkreta situationer, och därför löser vi den redan här.

toSE är en linjär differentialekvation av andra ordningen, som kan skrivas

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m(E - V)}{\hbar^2}\psi(x) = \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0 \quad (110)$$

Om potentialen är konstant och inte beror av x , så är alla koefficienter i toSE konstanta, och vi kan använda följande lösningsmetod.

Den karakteristiska ekvationen är

$$0 = r^2 + 0 \cdot r + k^2 = r^2 + \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \quad (111)$$

som har lösningarna

$$r_{1,2} = \pm ik = \pm i \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{\hbar} \quad (112)$$

vilket ger den allmänna lösningen till toSE som

$$\psi(x) = C_1 e^{r_1 x} + C_2 e^{r_2 x} = C_1 e^{+ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad (113)$$

där C_1 och C_2 är (möjligtvis komplexa) koefficienter. Genom att utveckla exponentialuttrycken erhåller vi

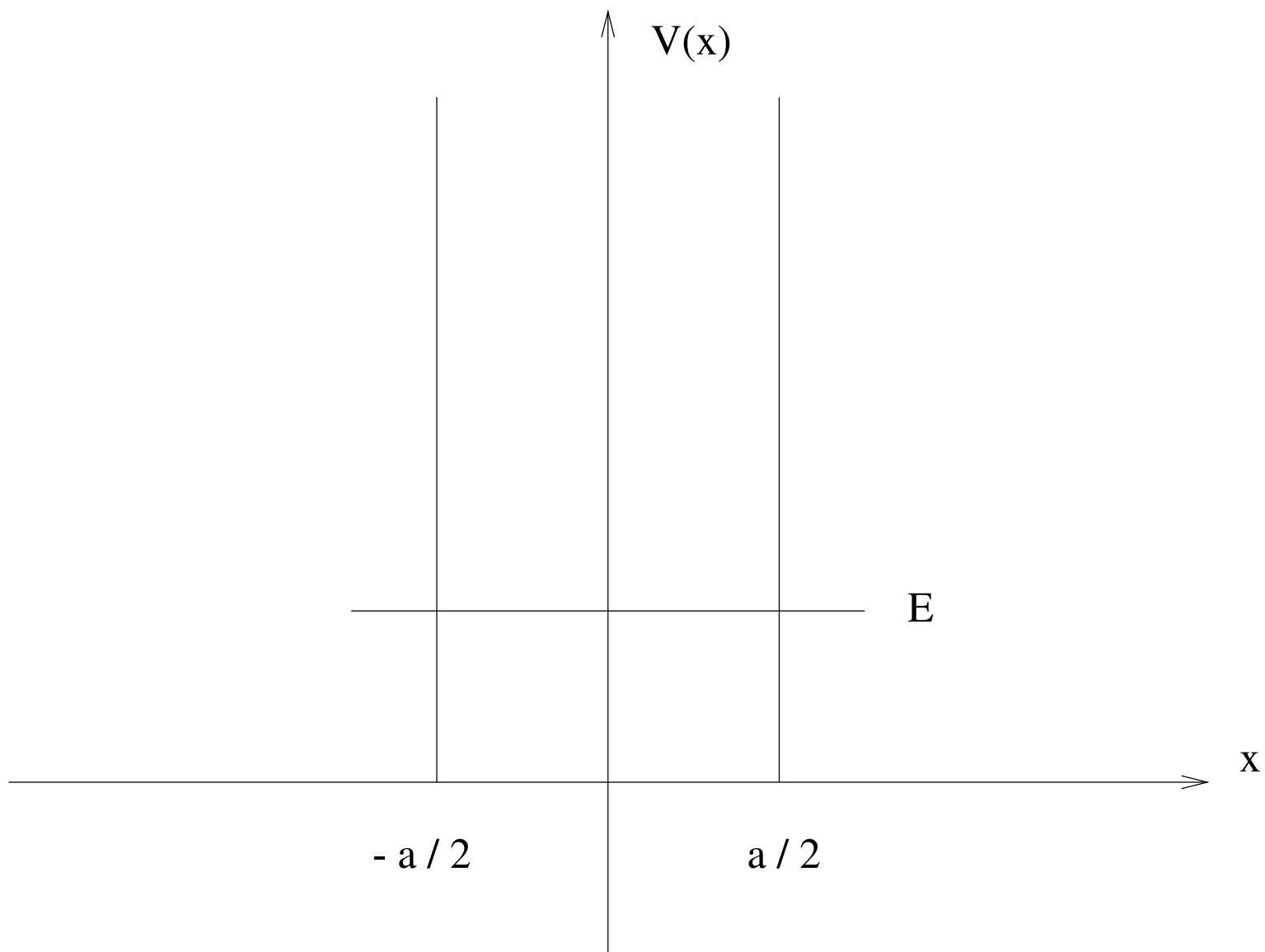
$$\psi(x) = D_1 \cos kx + D_2 \sin kx \quad (114)$$

där D_1 och D_2 är komplexa koefficienter.

VI.5. Den endimensionella lådan med oändligt höga kanter

En partikel med energin E befinner sig i en "potentiallåda"

$$V(x) = \begin{cases} 0 & , \text{ då } |x| < a/2 \\ \infty & , \text{ då } |x| > a/2 \end{cases} \quad (115)$$



Partikeln är nu begränsad till utrymmet $x \in [-a/2, a/2]$. Utanför detta intervall är $\psi(x) = 0$.
toSE blir för detta intervall

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (116)$$

eller

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \quad (117)$$

Lösningen kan med stöd av ovan direkt skrivas

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (118)$$

Vågfunktionen och dess derivata skall vara kontinuerlig i intervalländpunkterna:

$$A \cos(ka/2) + B \sin(ka/2) = 0$$

$$A \cos(-ka/2) + B \sin(-ka/2) = 0$$

eller

$$A \cos(ka/2) = 0$$

$$B \sin(ka/2) = 0$$

Båda kan inte uppfyllas på samma gång. Vi får

$$k = \frac{\pi}{a}n, \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (119)$$

från $A \cos(ka/2) = 0$ och

$$k = \frac{\pi}{a}n, \quad n = 2, 4, 6, \dots \quad (120)$$

från $B \sin(ka/2) = 0$. Allmänt gäller att

$$k = \frac{\pi}{a}n, \quad n \in \mathbb{N} \quad (121)$$

Vi erhåller energin

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 = n^2 E_1, \quad n \in \mathbb{N} \quad (122)$$

där

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Egenfunktionerna är

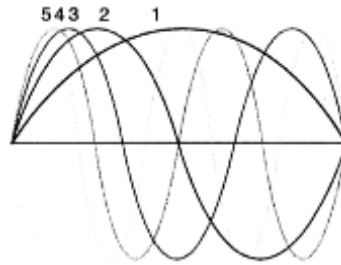
$$\psi_n(x) = \begin{cases} A \cos \frac{n\pi x}{a} & , \text{ då } n = 1, 3, 5, \dots \\ B \sin \frac{n\pi x}{a} & , \text{ då } n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (123)$$

Egenfunktionerna måste normaliseras innan de kan användas. Vi normaliserar den första egenfunktionen ($n = 1$):

$$\begin{aligned}
1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \|\psi(x)\|^2 dx \\
&= \int_{-a/2}^{a/2} A^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx \\
&= 2 \|A\|^2 \frac{a}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta d\theta \\
&= 2 \|A\|^2 \frac{a}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{2} (1 + \cos 2\theta) d\theta \\
&= 2 \|A\|^2 \frac{a}{\pi} \frac{\pi}{4}
\end{aligned}$$

som ger $A = \sqrt{2/a}$. Den första vågfunktionen kan alltså skrivas

$$\Psi_1(x, t) = \sqrt{2/a} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) e^{-iE/\hbar} \quad (124)$$



Figur 19: De första fem vågfunktionerna för partikeln i en låda.

Man kan visa att ju fler noder (nollställen) en egenfunktion har, desto större är den energi som denna egenfunktion svarar mot:

flera noder \rightarrow större energi

VI.6. Paritet, ortogonalitet och noder

Vi introducerar nu *paritetsoperatorn* P , som har den effekten på Ψ (och ψ) att den speglar läget x genom origo, till $-x$. Man kan visa att om potentialen är symmetrisk kring origo så har egenfunktionerna till toSE alltid en bestämd *paritet*.⁵ Man skriver

$$P_{op}\psi(x) = \psi(-x) = P\psi(x) \quad (125)$$

Operera en gång till med P :

$$P_{op}^2\psi(x) = \psi(x) = P^2\psi(x)$$

P har alltså egenvärdena 1 och -1 . ψ har jämn paritet om $P = 1$ och udda paritet om $P = -1$.

Egenfunktionerna till toSE har också en annan egenskap: De är *ortogonala* (i överförd mening, se nedan), d.v.s.

⁵Om potentialen är symmetrisk kring x_0 så är den tidsberoende Schrödingerekvationens lösningar egenfunktioner till den paritetsoperator som speglar läget kring x_0 .

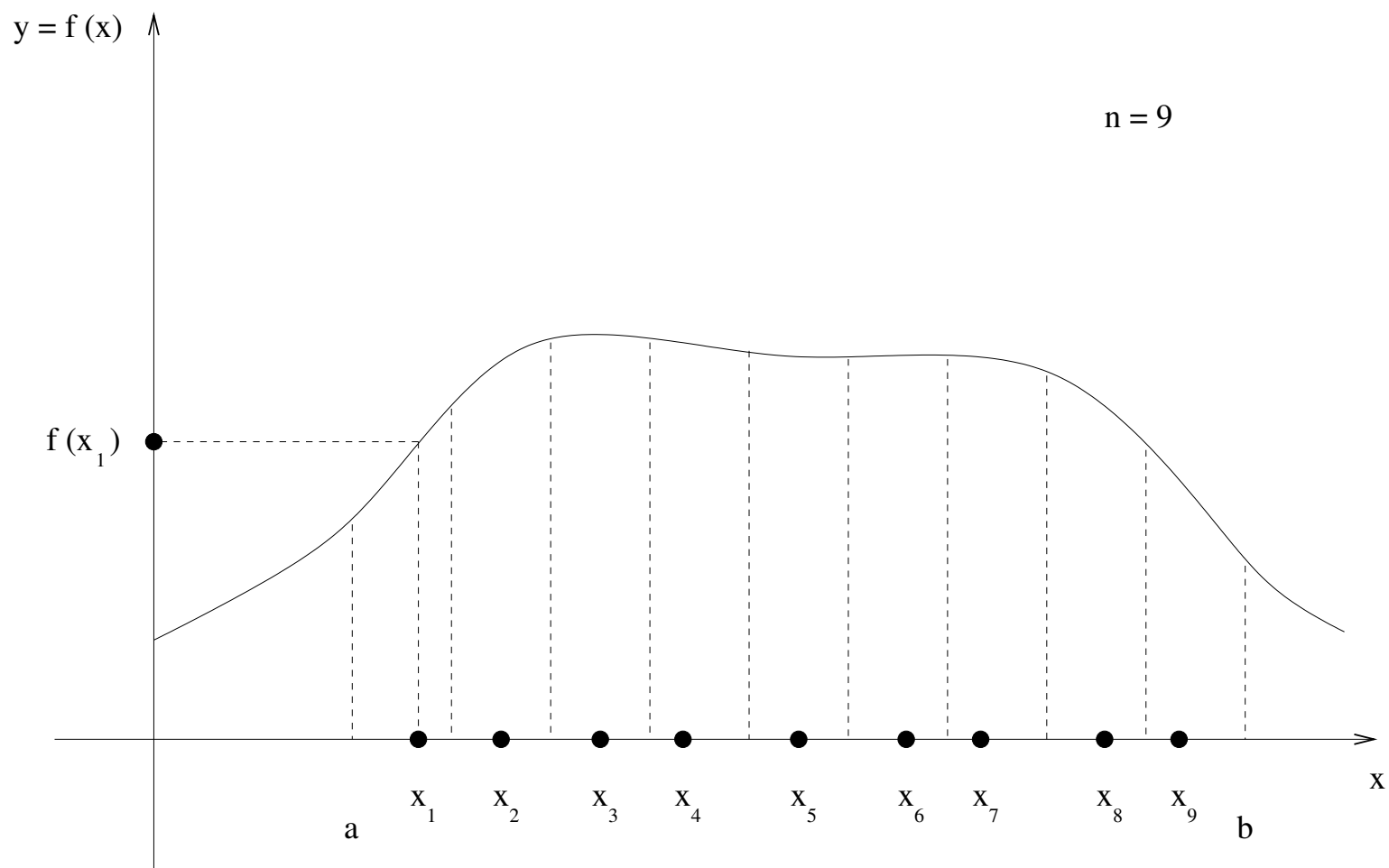
$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'}^* \psi_n dx = 0, \quad \text{om } n' \neq n \quad (126)$$

Mera om ortogonalitet. Två vektorer $\mathbf{f} = (f_1, \dots, f_n)$ och $\mathbf{g} = (g_1, \dots, g_n)$ är ortogonala om och endast om

$$0 = \mathbf{f} \cdot \mathbf{g} = \sum_{i=1}^n f_i g_i$$

Vi gör nu varje koordinat av vektorerna \mathbf{f} och \mathbf{g} beroende av x , enligt $f_i = [f(x)]_i = f(x_i)$ och $g_i = [g(x)]_i = g(x_i)$. Sedan multiplicerar vi uttrycket med en konstant Δ , som inte beror av i . Därefter tar vi ett gränsvärde. Vi får då

$$0 = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\sum_{i=1}^n f(x_i) g(x_i) \Delta \right)$$



Figur 20: Exempel på approximation av integral med hjälp av Riemannsumma. x_i -värdena kan väljas fritt inom de enskilda intervallen $[a, a + i\Delta]$.

Vi väljer $\Delta = \frac{b-a}{n}$, och noterar att uttrycket reduceras till

$$\begin{aligned} 0 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\sum_{i=1}^n f(x_i)g(x_i) \frac{b-a}{n} \right) \\ &\equiv \int_a^b f(x)g(x)dx \end{aligned}$$

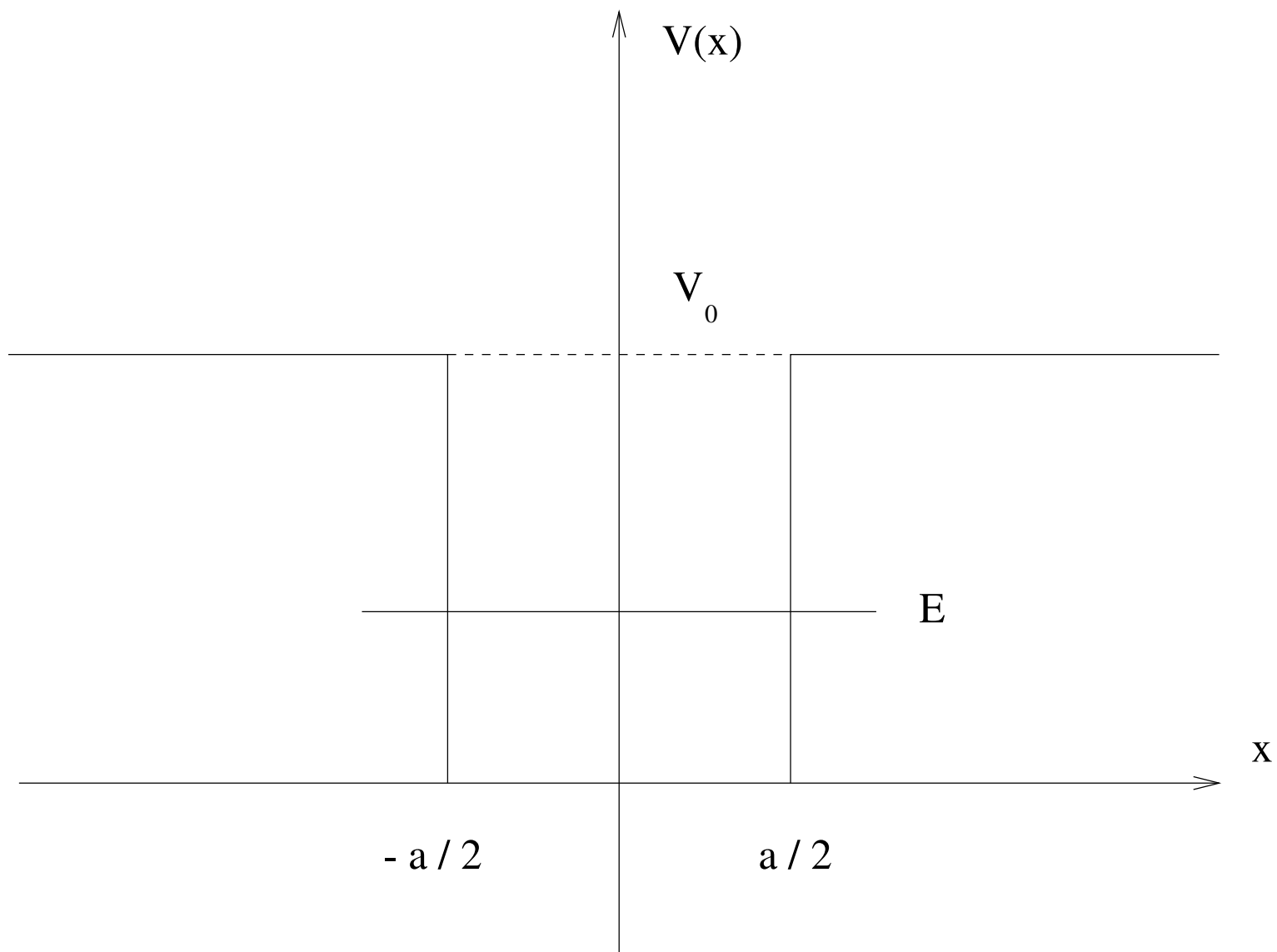
enligt definitionen på Riemannsumma. Se Figur 20. På detta sätt kan man förstå "ortogonaliteten" i ekvationen ovan.

VI.7. Den endimensionella lådan med ändligt höga kanter

I detta exempel har vi en potential av följande utseende:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 > 0 & , \text{ då } |x| > a/2 \\ 0 & , \text{ då } |x| < a/2 \end{cases} \quad (127)$$

där $V_0 > E$, d.v.s. partikeln skulle ha negativ energi i området där potentialenergin är $V(x) = V_0$.



Vi löser nu ut egenfunktionerna. I intervallet $x \in [-a/2, a/2]$ är toSE

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

eller

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \quad (128)$$

och lösningen helt allmänt

$$\psi(x) = A' \cos k_1 x + B' \sin k_1 x, \quad k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (129)$$

Vi vill nu ha egenfunktionen för grundtillståndet. Den allmänna lösningen är en blandning av sinus- och cosinusfunktionerna. Vi vet från tidigare att den jämna lösningen (cos) har minst energi, så vi väljer

$$\psi(x) = A' \cos k_1 x \quad (130)$$

Utanför intervallet $x \in [-a/2, a/2]$ är toSE

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - V_0)\psi$$

eller

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \quad (131)$$

och då vi betecknar

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} = \frac{i\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = i\kappa_2 \quad (132)$$

blir lösningen helt allmänt

$$\psi(x) = C_1 e^{+ik_2 x} + C_2 e^{-ik_2 x} = C_1 e^{-\kappa_2 x} + C_2 e^{\kappa_2 x} \quad (133)$$

Eftersom vi inte vill att vågfunktionen skall blåsa upp i oändligheten och ge en oändligt stor

sannolikhet att finna partikeln i ett klassiskt sett förbjudet område, så kastar vi bort den andra termen som växer exponentiellt med x , och behåller den första. Vågfunktionen för $|x| > a/2$ blir alltså

$$\psi(x) = C_1 e^{-\kappa_2 x} \quad (134)$$

Nu återstår att lappa ihop vågfunktionerna i $x = -a/2$ och $x = a/2$. Detta gör vi med kraven att både vågfunktionen och dess x -derivata skall existera i punkterna i fråga. Då vi bara har två obekanta A och C_1 nöjer vi oss med de två ekvationerna

$$\begin{aligned} \psi_1(a/2) &= \psi_2(a/2) \\ \psi_1'(a/2) &= \psi_2'(a/2) \end{aligned}$$

som ger

$$A \cos \frac{k_1 a}{2} = C_1 e^{-\kappa_2 a/2}$$

$$-k_1 A \sin \frac{k_1 a}{2} = -\kappa_2 C_1 e^{-\kappa_2 a/2}$$

Division av den andra med den första ger

$$\tan \frac{k_1 a}{2} = \frac{\kappa_2}{k_1}$$

eller

$$\tan \frac{\sqrt{2mE}a}{2\hbar} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}} = \sqrt{\frac{V_0 - E}{E}} \quad (135)$$

\tan går mot ∞ då argumentet går mot $\pi/2$. Detta motsvaras av att V_0 går mot ∞ (en låda med oändligt höga kanter) och

$$\frac{\sqrt{2mEa}}{2\hbar} = \frac{\pi}{2} \quad (136)$$

eller

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = E_1 \quad (137)$$

där vi noterat att denna energi svarar mot grundtillståndets energi för en låda med oändligt höga kanter (se föregående sektion). Ekvation (135) löses grafiskt eller numeriskt — sök skärningspunkten mellan

$$y_1(E) = \tan \frac{\sqrt{2mEa}}{2\hbar}$$

och

$$y_2(E) = \sqrt{\frac{V_0 - E}{E}}$$

VI.8. Den harmoniska oskillatorn

Vi introducerar nu den första ickekonstanta potentialen

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (138)$$

Partikelns bana styrs nu av den harmoniska kraften $F = -kx$ som ger upphov till en svängande (oskillerande) rörelse. toSE antar utseendet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \quad (139)$$

Genom att skriva denna i formen

$$\frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(\frac{\sqrt{mk}}{\hbar} x^2 - \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} \right) \psi \quad (140)$$

och införa

$$\xi^2 = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} x^2 = C^2 x^2 \quad (141)$$

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (142)$$

och notera att

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} &= \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} \right) \\ &= \frac{d}{dx} \left(C \frac{d}{d\xi} \right) = C \frac{d}{d\xi} \left(C \frac{d}{d\xi} \right) \\ &= C^2 \frac{d^2}{d\xi^2} \end{aligned}$$

kan ekvation (140) skrivas som

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = (\xi^2 - \lambda^2)\psi \quad (143)$$

Vi söker lösningar i formen

$$\psi(\xi) = H(\xi)e^{-\xi^2/2} \quad (144)$$

där H betecknar ett polynom, som kallas för ett *hermitiskt polynom*. Insättning och lösning visar att

$$H(\xi) = H_n(\xi) = \begin{cases} \sum_{\text{even } k=0}^n a_k \xi^k & , \text{ för jämna } n \\ \sum_{\text{odd } k=1}^n a_k \xi^k & , \text{ för udda } n \end{cases} \quad (145)$$

och där

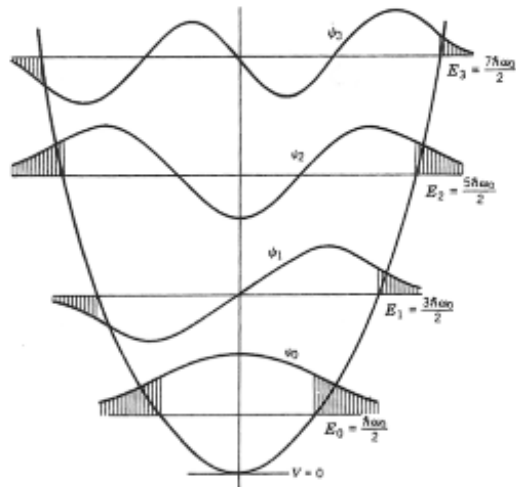
$$a_{k+2} = \frac{2(k-n)}{(k+1)(k+2)} a_k \quad (146)$$

Det visar sig att

$$\lambda = \lambda_n = 2n + 1$$

Energien ges som

$$E = E_n = \frac{\hbar\omega}{2}\lambda = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (147)$$



Figur 22: Energinivåer och vågfunktioner för de fyra lägsta tillstånden i den harmoniska oskillatorn

VI.9. Väntevärden, egenvärden och egenfunktioner

Medelvärdet av A_1, A_2, \dots skrivs som

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i k_i A_i}{\sum_i k_i}$$

där k_i är "vikterna". I det kontinuerliga fallet skriver man

$$\langle A \rangle = \frac{\int k A(k) dk}{\int k dk}$$

Inom kvantmekaniken skrivs medelvärdet av A som

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A P(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) A \Psi(x, t) dx \quad (148)$$

Detta kallas för *väntevärde*. Observera att vi här måste använda operatorer. Väntevärdet för rörelsemängden skrivs som

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) p_{op} \Psi(x, t) dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) dx
\end{aligned}
\tag{149}$$

där p_{op} opererar på vågfunktionen. Väntevärdet är alltid ett egenvärde till operatören i fråga. Om vi definierar en allmän operator Ω_{op} och låter denna operera på vågfunktionen Ψ fås

$$\Omega_{op} \Psi = \omega \Psi$$

Där ω är operatorns egenvärde och Ψ egenfunktion. I tabellen nedan listas några vanliga storheter och deras operatorer.

Storhet	Operator
x	x
x^2	x^2
V	V
p	$\hbar/i\partial/\partial x$
p^2	$-\hbar^2\partial^2/\partial x^2$
E	$i\hbar\partial/\partial t$

Tabell 1: Några vanliga storheter och deras operatorer.

Exempel:

$$\begin{aligned}
 (1.) \quad \Omega_{op} &= \frac{d}{dx}, \Psi = e^{\alpha x} \\
 \Rightarrow \frac{d}{dx} e^{\alpha x} &= \alpha e^{\alpha x} \\
 \text{d.v.s } \alpha &= \text{egenvärde}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 e^{\alpha x} &= \text{egenfunktion} \\
 (2.) \quad \Omega_{op} &= \frac{d}{dx}, \Psi = e^{\alpha x^2} \\
 \Rightarrow \frac{d}{dx} e^{\alpha x^2} &= 2\alpha x e^{\alpha x^2} = 2\alpha x \Psi
 \end{aligned}$$

(150)

Den sista är ingen egenvärdesekvation. D.v.s. Ψ är ingen egenfunktion.

Energins väntevärde kan beräknas med följande operation

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) E_{op} \Psi(x, t) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x) e^{-iE_n t/\hbar} dx \\
 &= E_n \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx
 \end{aligned}$$

$$= E_n \quad (151)$$

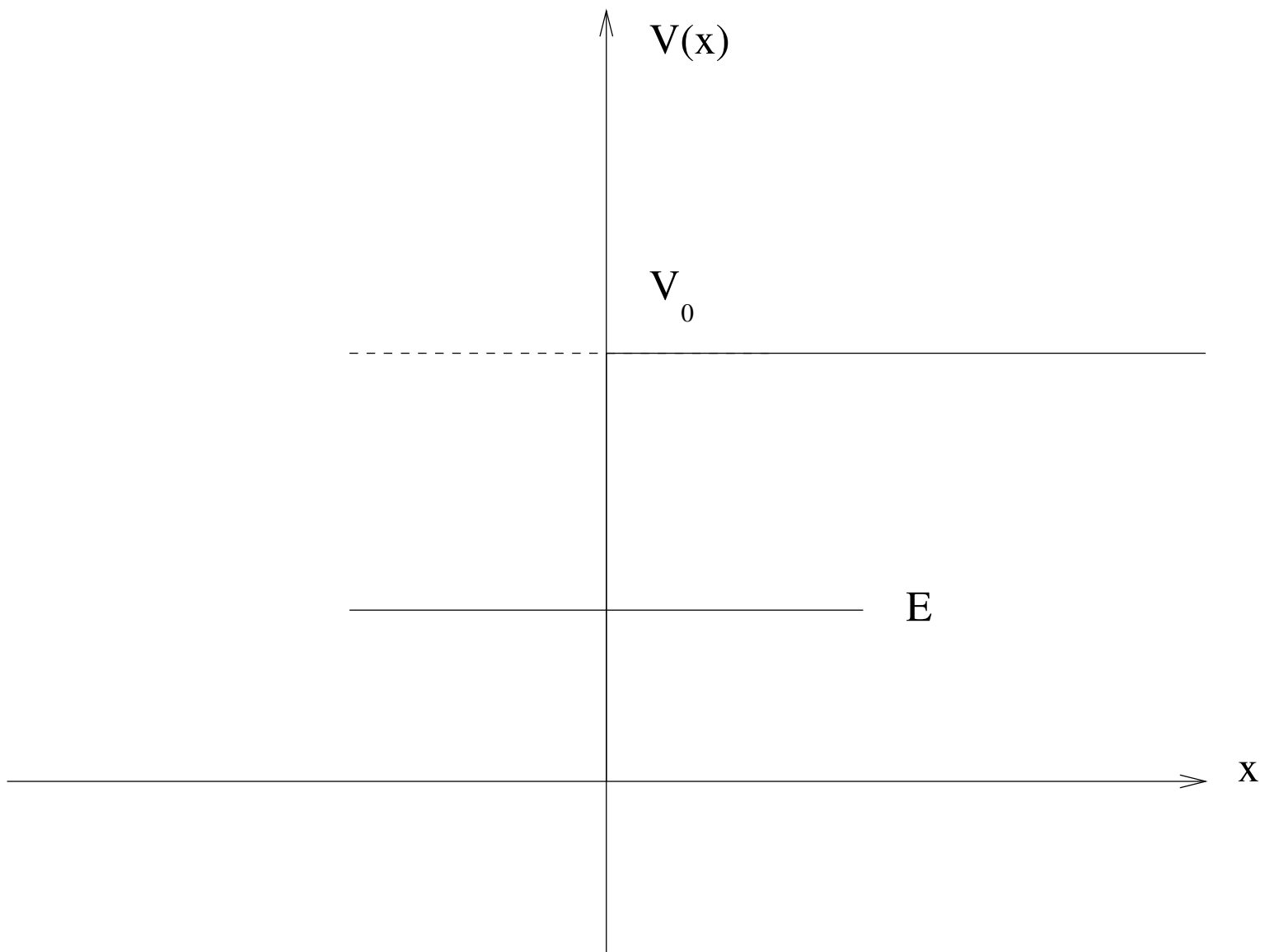
Egenvärdet p_x kan vi beräkna enligt

$$\begin{aligned} P_{xop} \Psi &= p_x \Psi \Rightarrow \\ \frac{\hbar d\Psi}{i dx} &= \frac{\hbar}{i} A \frac{de^{ikx}}{dx} \\ &= \frac{\hbar}{i} A i k e^{ikx} \\ &= k\hbar A e^{ikx} \\ &= k\hbar \Psi \\ \Rightarrow p_x &= k\hbar \end{aligned} \quad (152)$$

VI.10. Potentialsteget

Vi återgår nu till våra exempel på konstanta potentialer. I detta fall har vi

$$V(x) = \begin{cases} V_0 > 0 & , \text{ då } x > 0 \\ 0 & , \text{ då } x < 0 \end{cases} \quad (153)$$



Om den inkommande partikeln har en energi som är större än V_0 kommer den att passera potentialkanten och gå in i det andra området. Om dess energi är mindre än V_0 kommer sannolikheten att den studsar tillbaka att vara stor, men det kommer ändå att existera en viss sannolikhet att finna partikeln bakom potentialkanten — dock avtar denna sannolikhet snabbt med inträngningsdjupet. Jämför med potentiallådan med ändligt höga kanter! Vi koncentrerar oss här på det senare fallet, $E < V_0$.

Enligt tidigare sektioner kommer lösningarna på toSE att vara

$$\psi(x) = \begin{cases} A \cos k_1 x + B \sin k_1 x & x < 0 \\ C e^{-\kappa_2 x} & x > 0 \end{cases} \quad (154)$$

där

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (155)$$

$$\kappa_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (156)$$

Vågfunktionen och dess x -derivata skall vara kontinuerliga vid gränsen $x = 0$. Vi får

$$\begin{aligned} A &= C \\ k_1 B &= -\kappa_2 C \end{aligned}$$

Vi har tre obekanta men bara två ekvationer. Vi väljer C som parameter och skriver vågfunktionen som

$$\psi(x) = \begin{cases} C \left(\cos k_1 x - \frac{\kappa_2}{k_1} \sin k_1 x \right) & x < 0 \\ C e^{-\kappa_2 x} & x > 0 \end{cases} \quad (157)$$

Man kan krångla till den första delen av vågfunktionen och få den i formen

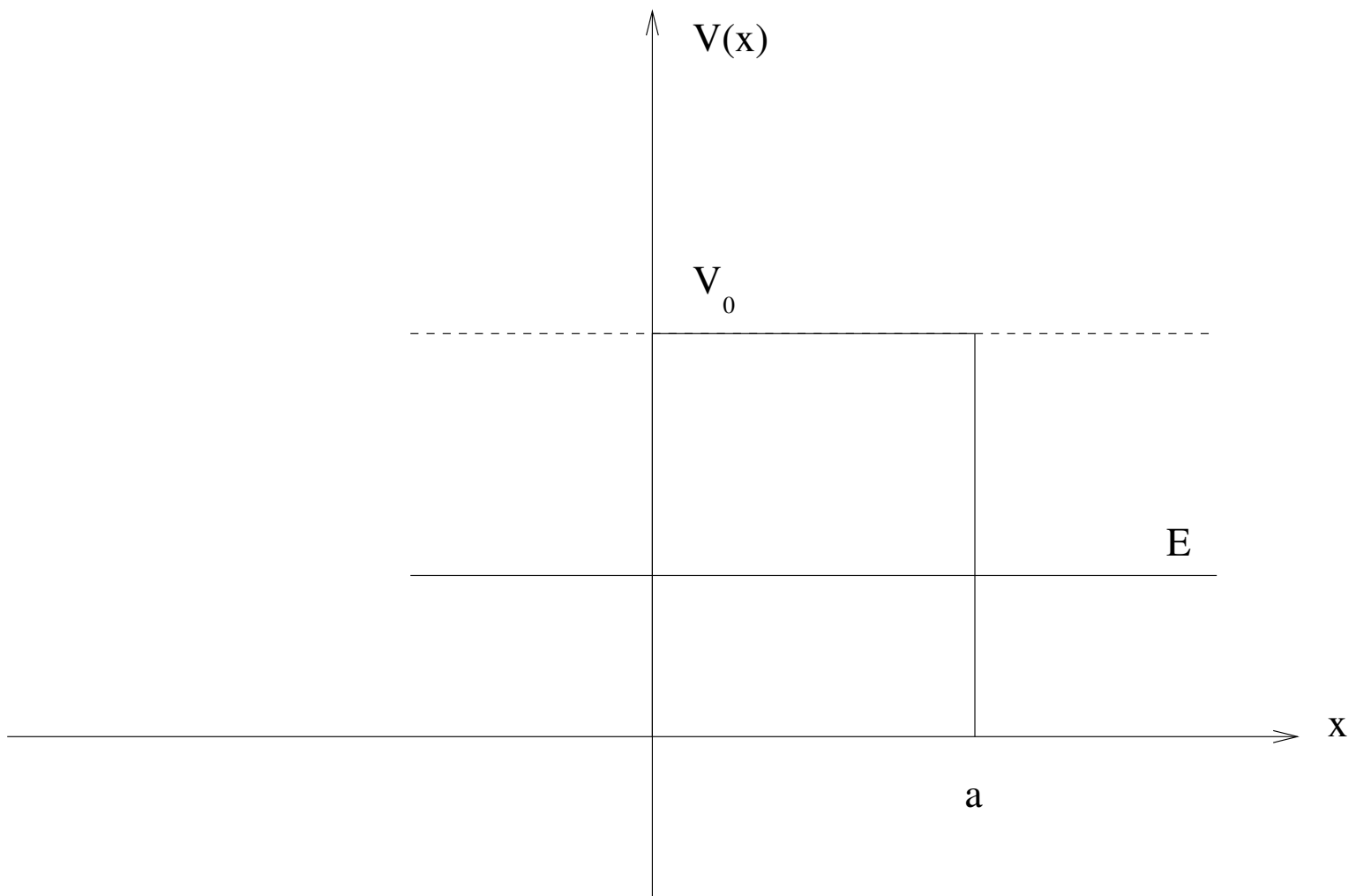
$$\psi(x) = \frac{C}{2} \left(1 + i \frac{\kappa_2}{k_1} \right) e^{ik_1 x} + \frac{C}{2} \left(1 - i \frac{\kappa_2}{k_1} \right) e^{-ik_1 x} \quad (158)$$

Vågfunktionen till vänster om potentialkanten är alltså en summa av en inkommande och en reflekterad våg.

VI.11. Potentialbarriären och barriärgenomträngning

Om potentialbarriären ovan inte är oändligt bred, så kan partikeln tränga igenom till andra sidan. Vi har nu potentialen

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & , \text{ då } 0 < x < a \\ 0 & , \text{ då } x < 0, x > a \end{cases} \quad (159)$$



Figur 24: Potentialbarriären.

Lösningen av toSE sker analogt som ovan, och man erhåller lösningen

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} & , \text{ då } x < 0 \\ Ce^{-\kappa_2x} + De^{\kappa_2x} & , \text{ då } 0 < x < a \\ Ee^{ik_1x} + Fe^{-ik_1x} & , \text{ då } x > a \end{cases} \quad (160)$$

där

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (161)$$

$$\kappa_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (162)$$

Ae^{ik_1x} representerar den inkommande vågen framför barriären och Be^{-ik_1x} den reflekterade. Vi kan inte ha en våg (egentligen partikel) som kommer in från $x = \infty$ då det enda vi skickar in är en våg (egentligen partikel) från vänster, så $F = 0$. Vi koncentrerar oss på utseendet före och efter barriären, och skriver den totala vågfunktionen som

$$\Psi(x, t) = \begin{cases} Ae^{ik_1x-\omega t} + Be^{-ik_1x-\omega t} = \Psi_{in} + \Psi_{ref} & x < 0 \\ Ee^{ik_1x-\omega t} = \Psi_{trans} & x > a \end{cases} \quad (163)$$

Vågfunktionen är kontinuerlig, så också dess derivata. Detta ger oss fyra villkor:

$$\begin{aligned} \psi(0-) &= \psi(0+) \\ \psi'(0-) &= \psi'(0+) \\ \psi(a-) &= \psi(a+) \\ \psi'(a-) &= \psi'(a+) \end{aligned} \quad (164)$$

Insättning ger

$$A + B = C + D$$

$$\begin{aligned}
ik_1(A - B) &= -\kappa_2(C - D) \\
Ce^{-\kappa_2 a} + De^{\kappa_2 a} &= Ee^{ik_1 a} \\
-\kappa_2(Ce^{-\kappa_2 a} - De^{\kappa_2 a}) &= ik_1 Ee^{ik_1 a}
\end{aligned}$$

Med fem obekanta och fyra villkor inser vi att vi inte kan lösa systemet fullständigt. Vi väljer därför en av de obekanta (t.ex. E) till parameter. Lösningen är

$$\left| \frac{A}{E} \right|^2 = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\kappa_2}{k_1} + \frac{k_1}{\kappa_2} \right) \sinh^2 \kappa_2 a \quad (165)$$

$$\left| \frac{B}{E} \right|^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\kappa_2}{k_1} + \frac{k_1}{\kappa_2} \right) \sinh^2 \kappa_2 a \quad (166)$$

$$\left| \frac{C}{E} \right|^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{k_1^2}{\kappa_2^2} + 1 \right) e^{2\kappa_2 a} \quad (167)$$

$$\left| \frac{D}{E} \right|^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{k_1^2}{\kappa_2^2} + 1 \right) e^{-2\kappa_2 a} \quad (168)$$

där

$$\sinh \kappa_2 a = \frac{1}{2}(e^{\kappa_2 a} - e^{-\kappa_2 a})$$

Enligt definitionen på sannolikhetsström $j(x, t) = \frac{\hbar}{2im}(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi)$ (sektion 5.2) får vi nu

$$\begin{aligned} j &= \frac{\hbar}{2im} \left[(A^* e^{-ik_1 x} + B e^{ik_1 x}) ik_1 (A e^{ik_1 x} - B e^{-ik_1 x}) - (-ik_1) (A^* e^{-ik_1 x} - B^* e^{ik_1 x}) (A e^{ik_1 x} - B e^{-ik_1 x}) \right] \\ &= \frac{\hbar}{2im} \left[A^* A ik_1 - B^* B ik_1 + A^* A ik_1 - B^* B ik_1 \right] \\ &= \frac{\hbar k_1}{2m} \left[2|A|^2 - 2|B|^2 \right] \\ &= \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2 - \frac{\hbar k_1}{m} |B|^2 \\ &= j_{in} + j_{ref} \end{aligned}$$

Vi har erhållit

$$j_{in} + j_{ref} = j = \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2 - \frac{\hbar k_1}{m} |B|^2 \quad (169)$$

$$j_{trans} = \frac{\hbar k_1}{m} |E|^2 \quad (170)$$

Man definierar en reflexionskoefficient R och en transmissionskoefficient T enligt

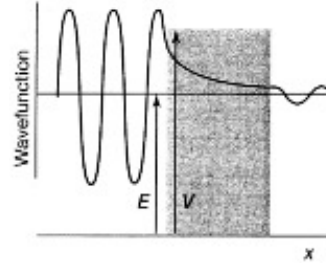
$$R = \left| \frac{j_{ref}}{j_{in}} \right| \quad (171)$$

$$T = \left| \frac{j_{trans}}{j_{in}} \right| \quad (172)$$

som anger hur stor andel av den inkommande sannolikhetsströmmen som reflekteras respektive transmitteras från potentialbarriären. Det gäller naturligtvis att $R + T = 1$. Tillämpat på den aktuella situationen ger detta

$$T = \left| \frac{E}{A} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\kappa_2}{k_1} + \frac{k_1}{\kappa_2} \right)^2 \sinh^2 \kappa_2 a} \quad (173)$$

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{B}{E} \right|^2 \left| \frac{E}{A} \right|^2 \\ &= \frac{\frac{1}{4} \left(\frac{\kappa_2}{k_1} + \frac{k_1}{\kappa_2} \right)^2 \sinh^2 \kappa_2 a}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\kappa_2}{k_1} + \frac{k_1}{\kappa_2} \right)^2 \sinh^2 \kappa_2 a} \end{aligned} \quad (174)$$



Figur 25: Partikeln framför barriären har en oskillerande vågfunktion (summa av inkommande och reflekterad våg). Inne i barriären har man inga oskillationer.

Exempel 1.

Vi kan testa ekvation 173 för transmissionskoefficienten. Vi har elektroner med energin 2 eV som träffar en 10 eV potentialenergibarriär, som har tjockleken 0,1 nm.

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = 7,29(\text{nm})^{-1}$$

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = \sqrt{\frac{V_0 - E}{E}} k_1 = \sqrt{\frac{10 - 2}{2}} k_1 = 2k_1$$

$$k_2 a = 1,45$$

En insättning i ekvation (173) ger $T \approx 0,14$. Elektronerna har alltså en 14 % chans att tränga igenom barriären. Elektronernas tunneleffekt utnyttjas t.ex. i elektroniska komponenter.

Exempel 2.

α -sönderfall som observeras i naturen kan förklaras med tunneleffekten. Vid α -sönderfall av ^{232}Th har en α -partikel tillgång till energin 4 MeV inne i kärnan. α -partikelns frigörelse hindras dock av Coulombvallen (= Coulombrepulsionen mellan α -partikel och restkärnan). Coulombvallens strolek är 28 MeV. Med en mycket låg sannolikhet kan α -partikeln komma ut ur moderkärnan. Den låga sannolikheten leder till en lång halveringstid för α -sönderfallet.

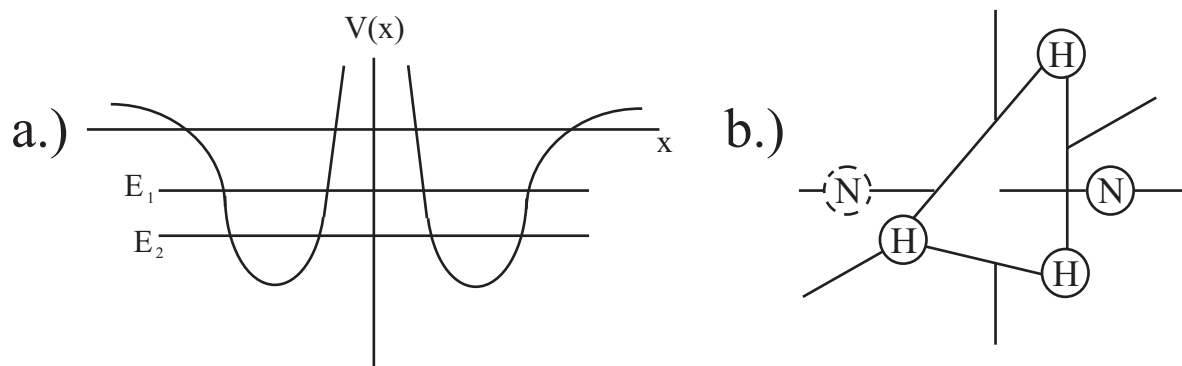
Exempel 3.

NH_3 -molekylen har en tetraeder struktur, där de tre väteatomerna bildar ett plan, som utgör pyramidens bas, se figur 26, medan kväveatomen kan befinna sig i två symmetriska lägen (i pyramidens spets) i förhållande till basplanet. Kvävemolekylens lägen kan beskrivas med två symmetriska potentialenergikurvor.

Kvävemolekylen tunlar mellan de båda jämviktslägena med en bestämd frekvens. Frekvensen är

23870 MHz och den användes som standard för de första atomklockorna. Då kväveatomen har energierna E_1 respektive E_2 i de olika lägena kan oskillationsfrekvensen bestämmas som

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$



Figur 26: Potentialfunktionen för två likvärdiga lägen. De båda lägena åtskiljs av en potentialvall. Då kväveatomen rör sig till de två möjliga lägena i ammoniakmolekylen (NH_3), tunnlrar den igenom potentialvallen med en bestämd frekvens.

VI.12. Den fria partikeln

För en fri partikel gäller att $V(x) = 0$. Insättning i den tidsoberonde SE (toSE) ger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (175)$$

som har lösningen

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad A, B \in \mathbb{C}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (176)$$

Plustecknet motsvarar en partikel som rör sig i den positiva x -axelns riktning och har en positiv rörelsemängd $\hbar k$, vilket också ges av egenvärdesekvationen

$$p_{op}\Psi_+(x, t) = p_{op}Ae^{ikx}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} A e^{ikx} \\
&= \hbar k \Psi_+(x, t) \\
&= p \Psi(x, t)
\end{aligned}$$

Enligt osäkerhetsrelationen borde läget vara fullständigt obestämt då vi känner rörelsemängden exakt. Vi visar detta.

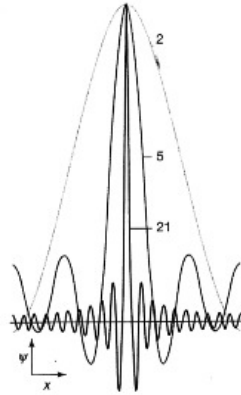
$$\begin{aligned}
\langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} x e^{ikx} dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} x dx \\
&= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} (t^2 - (-t)^2)
\end{aligned}$$

$$= 0 \quad (177)$$

Det förväntade läget är $x = 0$, men förutsägelsen är behäftad med en stor osäkerhet, som vi skall visa. Den kvadrerade avvikelser definieras som

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 dx - 0^2 \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} (t^3 - (-t)^3) \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2}{3} t^3 \\ &= \infty \end{aligned} \quad (178)$$

vilket ger oss att $\Delta x = \infty$ eller att partikeln är helt utspridd på x -axeln. Om vi vill lokalisera partikeln måste vi bilda ett vågpaket, men då blir värdet på rörelsemängden och läget osäkert.



Figur 27: Vågfunktionen för en partikel kan uppfattas som superpositionen av många vågfunktioner.

VI.13. Den tredimensionella lådan

I tre dimensioner skrivs energiekvationen som

$$\frac{p^2}{2m} + V(x, y, z) = E \quad (179)$$

Operatorsubstitutionerna är

$$p_i \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad i \in 1, 2, 3$$

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

vilket ger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + V(x, y, z)\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (180)$$

som skrivs

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + V(x, y, z)\Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (181)$$

I stället för att som tidigare integrera över x -axeln så integrerar vi nu över alla rumsaxlar, så att dx ersätts med

$$dV = d^3r = dxdydz = d\tau \quad (182)$$

Normaliseringen är

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, y, z, t)\Psi(x, y, z, t)dxdydz = 1 \quad (183)$$

Man får lösningar för de olika riktningarna x , y och z , och betecknar dessa

$$\psi_{n_1}(x), \psi_{n_2}(y) \text{ och } \psi_{n_3}(z)$$

Den totala tidsberoende vågfunktionen är

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \psi_{n_1}(x) \cdot \psi_{n_2}(y) \cdot \psi_{n_3}(z)$$

Det är enklare att lösa problemet då man har sfärisk symmetri. T.ex. i atomen har man en elektron som befinner sig på avståndet r från atomens kärna. I kapitel 8 löses detta problem.

Uppgifter

- [1]** En partikel i en endimensionell låda är bunden till intervallet $[-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}]$ och befinner sig i sitt första exciterade tillståndet. Beräkna sannolikheten för att finna partikeln i subintervallet $[\frac{a}{8}, \frac{3a}{8}]$. (B & M 5.6).
- [2]** Vi antar att rörelsen hos en atom i en metall kan jämföras med rörelsen hos en partikel fäst vid en fjäder. Anta att fjäderkonstanten för en kopparatom definieras av vinkelfrekvensen $\omega_0 = 10^{13}$ rad/s. Beräkna atomens amplitud i det lägsta energitillståndet. Kopparatomens massa kan antas vara 63 vätemassor. (B & M 5.14).
- [3]** Vi undersöker egenskaperna hos en vågfunktion (= egenfunktion) som konstrueras för

en lådpotential med djupet V_0 och bredden a . Vi låter egenfunktionen tränga in i det klassiskt förbjudna området. Vi definierar inträngningssjupet d som en sträcka över vilken sannolikhetsdensiteten minskar med faktorn $1/e$ i det förbjudna området. Härled en formel för d och beräkna inträngningssjupet för en elektron för vilken gäller $V_0 - E = 3\text{eV}$. (B & M 5.22).

[4] Anta att en partikel i en endimensionell låda befinner sig i sitt första exciterade tillstånd. Beräkna väntevärdena $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p \rangle$ och $\langle p^2 \rangle$. Uppskatta osäkerheterna Δx och Δp samt beräkna produkten av dessa. (B & M 5.28).

[5] En partikel med energin E träffar en barriär med höjden V_0 , $E > V_0$. Partikeln närmar sig barriären, som i princip är oändligt lång, från vänster. Bestäm vågfunktionen för detta fall, med beaktande av alla bidrag till denna. (B & M 5.34).

[6] Transmissionskoefficienten vid barriärgenomträngning kan ges som

$$T = \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_1}{k_2} \right)^2 \sinh^2 k_2 a \right]^{-1}. \text{ Härled det approximativa uttrycket}$$

$$T = 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) e^{-2k_2 a}$$

Detta gäller då a är betydligt större än $\frac{1}{k_2}$. (B & M 5.37).

VII. Rörelsemängdsmomentets kvantisering

VII.1. Klassiskt rörelsemängdsmoment

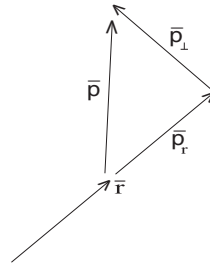
Rörelsemängdsmomentet för massan $\mu = mM/(m + M)$ definieras klassiskt som

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times \mu \mathbf{v} = \mathbf{r} \times \mu \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad (184)$$

Vi antar att kraften är en Coulombkraft och skriver tidsderivatan av rörelsemängdsmomentet som

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{L}}{dt} &= \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mu \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \mathbf{r} \times \mu \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \\ &= \mathbf{0} + \mathbf{r} \times \mathbf{F}_{Coulomb} \\ &= \mathbf{0} \end{aligned} \quad (185)$$

då Coulombkraften är radiell, enligt



Figur 28: Separation av rörelsemängden i ett vinkelberoende och ett radiellt beroende.

$$\mathbf{F}_{Coulomb} = -\frac{dV}{dr} \mathbf{r}^\circ = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Qq}{r} \mathbf{r}^\circ \quad (186)$$

där \mathbf{r}° är enhetsvektorn i radiens riktning. Om tidsderivatan av rörelsemängdsmomentet är noll, så är rörelsemängdsmomentet en tidskonstant vektor som alltid pekar i samma riktning. Rörelsen sker därför i ett plan.

Vi delar nu upp rörelsemängden i två vinkelräta komponenter, enligt

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_r + \mathbf{p}_\perp = \mu \frac{dr}{dt} \mathbf{r}^\circ + \mu r \frac{d\chi}{dt} \mathbf{r}_\perp^\circ \quad (187)$$

Vi har nu separerat det radiella beroendet och vinkelberoendet. Vi får:

$$p^2 = p_r^2 + p_\perp^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \quad (188)$$

eftersom

$$L = \|\mathbf{L}\| = \|\mathbf{r} \times \mathbf{p}\| = rp \sin(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = rp_\perp \quad (189)$$

Energiekvationen blir

$$\begin{aligned} E &= K + V \\ &= \frac{p^2}{2\mu} + V \\ &= \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V \end{aligned} \quad (190)$$

eller

$$E = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{\text{eff}} \quad (191)$$

Vi kommer att försöka omvandla denna till en operatorkvation i den följande sektionen.

VII.2. Schrödingerekvationen i sfäriska koordinater

Den tidsberoende Schrödingerekvationen är i kartesiska (x, y, z) -koordinater

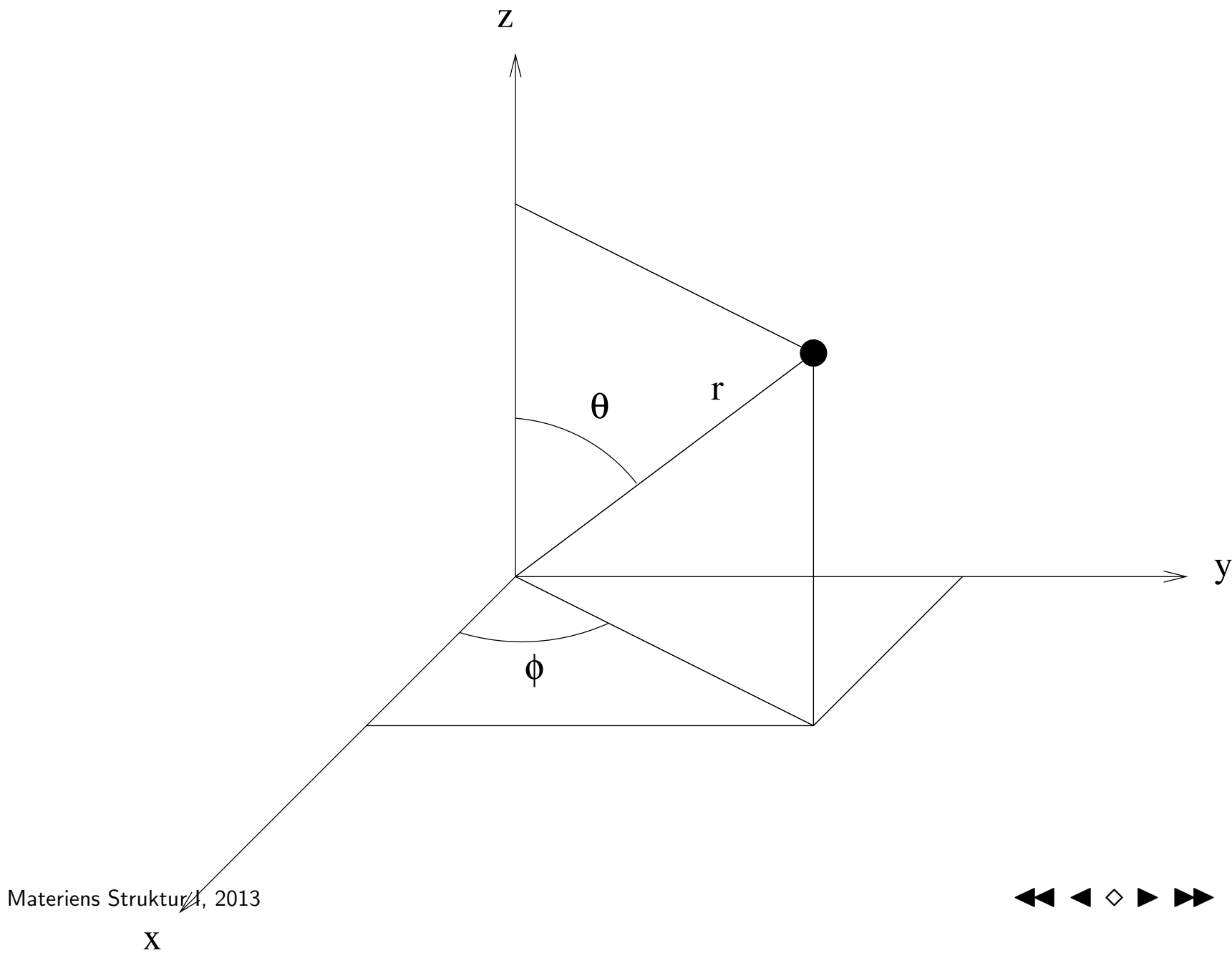
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V(x, y, z)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (192)$$

Vi vill nu skriva denna med hjälp av de sfäriska koordinaterna (r, θ, ϕ) . Den sfäriska transformationen är

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (193)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (194)$$

$$z = r \cos \theta \quad (195)$$



Figur 29: Den sfäriska transformationen.

Vi gör oss först av med $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Vi antar nu specialfallet att det som ∇^2 opererar på endast beror av r (och eventuellt av t), och inte av θ eller ϕ .

Allmänt gäller att

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Vi använder regeln för derivering av yttre och inre funktioner:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial x} &= \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} \\ &= \frac{x}{r} \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial r} \end{aligned} \tag{196}$$

Vi fortsätter och använder ytterligare regeln för derivering av produkt:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \\
&= \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + x \frac{\partial r^{-1}}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \\
&= \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} - \frac{x^2}{r^3} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{x^2}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2}
\end{aligned} \tag{197}$$

För y och z erhålls motsvarande uttryck, med x utbytt mot respektive variabel. Man får slutligen:

$$\nabla^2 \Psi(r, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \tag{198}$$

eller

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \Psi) \quad (199)$$

Vi har nu fått en ny operator p_r^2 :

$$p_r^2 \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \quad (200)$$

Nu återstår att finna uttrycket för den effektiva potentialen

$$V_{\text{eff}} = \frac{L^2}{2\mu r^2} + V \quad (201)$$

i Schrödingerekvationen, d.v.s. att skriva L^2 i explicit form. Vi vet att

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (202)$$

$$L_x = yp_z - zp_y \quad (203)$$

$$L_y = zp_x - xp_z \quad (204)$$

$$L_z = xp_y - yp_x \quad (205)$$

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (206)$$

$$p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \quad (207)$$

$$p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (208)$$

och att $L^2/2\mu r^2$ endast beror av vinklarna θ och ϕ . L^2 -operatorn kommer således endast att innehålla θ - och ϕ -derivator. Vi beräknar L_z explicit:

$$L_z = xp_y - yp_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \left(r \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (209)$$

Vi utnyttjar nu deriveringsregeln,

$$\frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\partial x}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial z} = -r \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial y} + 0$$

vilken tillsammans med ekvation 209 direkt ger

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

Vi har nu erhållit ytterligare en ny operator L_z :

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (210)$$

På motsvarande sätt kan de övriga komponenterna av L beräknas. Slutligen erhålls

$$L^2 \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \Lambda^2 \quad (211)$$

Vår tredje nya operator är L^2 :

$$L^2 \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \Lambda^2 \quad (212)$$

Schrödingerekvationen i sfäriska koordinater är alltså

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \Lambda^2 \Psi \right) + V(r)\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (213)$$

Vi gör nu en ansats

$$\Psi = \psi(r, \theta, \phi) e^{-iEt/\hbar} \quad (214)$$

som analogt med det endimensionella fallet i föregående kapitel ger oss

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi \quad (215)$$

och *den tidsberoende Schrödingerekvationen i sfäriska koordinater (toSE)*

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \Lambda^2 \psi \right) + V(r)\psi = E\psi \quad (216)$$

VII.3. Separering av variabler

Vi gör följande ansats för att lösa toSE:

$$\psi = \psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) = RY \quad (217)$$

där Y kallas *klotytfunktion*. Insättning ger

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} Y \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) RY = -R\Lambda^2 Y$$

Division med RY ger

$$\frac{1}{R} \left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) R \right) = -\frac{\Lambda^2 Y}{Y}$$

I vänstra ledet förekommer endast r -beroende, och i högra ledet endast θ - och ϕ -beroende. Vi

sätter bägge led lika med en konstant λ i analogi med det endimensionella fallet. Vi erhåller två ekvationer:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) R = \lambda R \quad (218)$$

och

$$-\Lambda^2 Y = \lambda Y \quad (219)$$

Vi löser ekvation (219) först. Vi gör ansatsen

$$Y = Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) = \Theta\Phi \quad (220)$$

och erhåller efter insättning och division med $\Theta\Phi$:

$$\frac{1}{\Phi} \left(-\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} \right) = \frac{1}{\Theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta \Theta \right) \quad (221)$$

På samma sätt som ovan erhåller vi

$$-\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = m^2\Phi$$

eller

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (222)$$

där vi denna gång valt att skriva konstanten som m^2 , och

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta \Theta = m^2\Theta$$

eller

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0 \quad (223)$$

Ekvation (222) har lösningarna

$$\Phi(\phi) = Ce^{im\phi} \quad (224)$$

där m kan vara positivt eller negativt och C är en komplex koefficient, vars värde erhålls ur normaliseringen

$$1 = \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = \int_0^{2\pi} ||C||^2 d\phi = 2\pi ||C||^2$$

som ger $C = 1/\sqrt{2\pi}$. Φ skall upprepa sig efter ett helt varv, så vi får kravet

$$\Phi(\phi + 2\pi) = e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} e^{im2\pi} = e^{im\phi} = \Phi(\phi)$$

som ger

$$e^{im2\pi} = \cos(m2\pi) + i \sin(m2\pi) = 1$$

eller

$$m \in \mathbb{Z} = \{0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots\} \quad (225)$$

Vi övergår nu till att lösa ekvation (223). Vi utför substitutionen $z = \cos \theta$ (z är en tillfällig hjälpvariabel, inte den tredje komponenten av läget), så att $dz = -\sin \theta d\theta$. Vi skriver $\Theta_{m=0}(\theta) = P_l(z)$ och erhåller efter insättning en ny differentialekvation:

$$\frac{d}{dz} \left((1 - z^2) \frac{dP}{dz} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P = 0 \quad (226)$$

Vi granskar först specialfallet $m = 0$:

$$\frac{d}{dz} \left((1 - z^2) \frac{dP_l}{dz} \right) = -\lambda P_l$$

Vi gör ansatsen att P_l är ett polynom av graden l , d.v.s. $P_l(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots + a_l z^l = \dots + a_l z^l$. Insättning ger

$$\dots + l(l - 1)a_l z^{l-2} - l(l + 1)a_l z^l = -\dots \lambda a_l z^l$$

Vi identifierar koefficienterna framför z av samma grad. Den högsta graden på z i ekvationen ovan är z^l :

$$-l(l+1)a_l z^l = -\dots \lambda a_l z^l$$

λ uppfyller alltså

$$\lambda = l(l+1)$$

Man kan sedan visa att funktionen

$$\begin{aligned} \Theta_{lm}(\theta) = P_{lm}(z = \cos \theta) &= (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(z)}{dz} \\ &= (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz} \left(\sum_{k=0}^l a_k z^k \right), \quad m > 0 \end{aligned} \quad (227)$$

med

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - l(l+1)}{(k+1)(k+2)} a_k$$

löser den ursprungliga differentialekvationen där $m \geq 0$. P_l kallas *Legendrepolyinom*. Man kan också visa att

$$l \in \mathbb{N}_0 = \{0, 1, 2, 3, \dots\} \quad (228)$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (229)$$

Klotytfunktionerna kan då skrivas

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_{lm}(\phi) = N P_{lm}(z = \cos \theta) e^{im\phi} \quad (230)$$

där N är en normaliseringsfaktor. Klotytfunktionerna finns listade i Tabell 6.1, för några värden på l och m . Den matematiska lösningen har gett oss talen m och l , som kallas för det magnetiska kvanttalet och bankvanttalet eller sidokvanttalet l . Dessa kvanttal har en central betydelse, som vi senare skall visa, då vi behandlar atomer med en elektron.

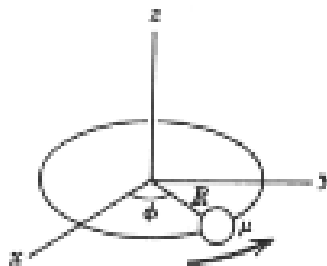
$l = 0$	$m = 0$	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
$l = 1$	$m = 1$	$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{10} = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
	$m = -1$	$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin^2 \theta e^{-i\phi}$
$l = 2$	$m = 2$	$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$
	$m = 1$	$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$
	$m = 0$	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$m = -1$	$Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$
	$m = -2$	$Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$

Tabell 2: De första sfäriskt harmoniska funktionerna

VII.4. Rotationsrörelse

Rotationen är en naturlig rörelse hos en molekyl. Vi kan förvänta oss att rotationsrörelsen är kvantiserad på mikronivån.

Vi skall nu studera en partikel som är bunden till att röra sig i cirkulär bana. Partikeln har rörelsemängden $M\mathbf{v}$ och rörelsemängdsmomentet $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{p} = \mathbf{R} \times M\mathbf{v}$, $|\mathbf{L}| = MvR$, då $\mathbf{R} \perp \mathbf{v}$.



Figur 30: Partikelrörelse i en cirkel

Partikelns tröghetsmoment är $I = MR^2$. Rotationsenergin är $E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2$, där $\omega = \frac{v}{R}$ vinkelhastigheten.

För vår partikel gäller $L = MvR = MR^2\frac{v}{R} = I\omega \Rightarrow$

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I\left(\frac{L}{I}\right)^2 = \frac{L^2}{2I} \quad (231)$$

Vi utnyttjar nu de Broglievåglängden för partikeln och påstår att bara ett helt antal vågor kan accepteras, vilket ger

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2\pi R, & n &= 1, 2, \dots \\ \Rightarrow p &= \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2\pi R} = \frac{n\hbar}{R}, & n &= 1, 2, \dots \\ \Rightarrow L &= Rp = n\hbar \\ \Rightarrow E_{rot} &= n^2\frac{\hbar^2}{2I}, & n &= 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Med vårt utgångsantagande visar vi att energin är kvantiserad och finner ett uttryck för den kvantiserade energin i detta fall.

VII.5. Egenvärdesekvationer och kvanttal

Med ansatsen

$$\Psi = \psi(r, \theta, \phi)e^{-iEt/\hbar} \quad (232)$$

kunde vi skriva den tidsberoende Schrödingerekvationen

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \Lambda^2 \Psi \right) + V(r)\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (233)$$

i formen

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \Lambda^2 \psi \right) + V(r)\psi = E\psi \quad (234)$$

och med ansatsen

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (235)$$

kunde denna splittras upp i två differentialekvationer

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r))R = \lambda R = l(l+1)R, \quad l \in \mathbb{N}_0 \quad (236)$$

och

$$-\Lambda^2 Y = \lambda Y = l(l+1)Y, \quad l \in \mathbb{N}_0 \quad (237)$$

Den senare kunde ytterligare splittras upp i två differentialekvationer, av vilken den enklare hade lösningen

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (238)$$

så att $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Om t.ex. $l = 2$ så kan m bara anta värdena $-2, -1, 0, 1, 2$. På vägen upptäckte vi två operatorer,

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (239)$$

och

$$L^2 \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \Lambda^2 \quad (240)$$

Ekvation 240 = ekvation 211. Dessa opererar på klotytfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Vi använder dessa för att skriva två egenvärdesekvationer (ekvationer av typen [operator] [funktion] = [operatoregenvärde] \times [funktion]).

$$\begin{aligned} L_z Y &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial Y}{\partial \phi} \\ &= \frac{\hbar}{i} i m Y \\ &= \hbar m Y \end{aligned} \quad (241)$$

som uttrycker att z -komponenten av rörelsemängdsmomentet är kvantiserad och bara kan anta värden som är heltalsmultipler av \hbar . Vi beräknar egenvärdet för L^2 via egenvärdesekvationen och utnyttjar ekvation 237.

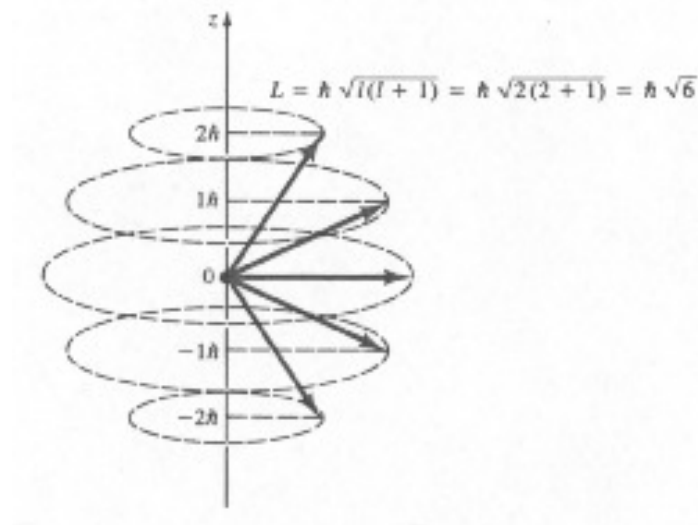
$$\begin{aligned}
 L^2 Y &= \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \Lambda^2 Y \\
 &= -\left(\frac{\hbar^2}{-1}\right) (-\Lambda^2 Y) \\
 &= \hbar^2 \lambda Y \\
 &= \hbar^2 l(l+1) Y
 \end{aligned} \tag{242}$$

som uttrycker att rörelsemängdsmomentet är kvantiserat enligt

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \tag{243}$$

Jämför med Bohrs postulat $L = n\hbar$! För stora l gäller $L \approx \hbar \sqrt{l^2} = \hbar l$.

Mot varje värde på l (*sidokvanttal* eller *bankvanttal*) svarar $2l + 1$ stycken värden på m (*magnetiskt kvanttal*). Det betyder att för varje absolutvärde på rörelsemängdsmomentet så finns det $2l + 1$ möjliga z -komponenter av detta.



Figur 31: Rörelsemängdsmomentets vektormodell ($l = 2$).

VII.6. Paritet

Vi granskar nu paritetsoperatoren P i tre dimensioner. När P opererar på Ψ (eller ψ) så speglas läget (x, y, z) genom origo. Under förutsättning att potentialen är symmetrisk kring origo (vilket den är om $V = V(r)$) så gäller det att

$$P_{op}\psi = P\psi$$

Vi skriver:

$$\begin{aligned} P_{op}\psi(x, y, z) &= P_{op}\psi(r, \theta, \phi) \\ &= \psi(r, \pi - \theta, \pi + \phi) = R(r)\Theta(\pi - \theta)\Phi(\pi + \phi) \\ &= (-1)^l R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \\ &= (-1)^l \psi(r, \theta, \phi) \\ &= P\psi(x, y, z) \end{aligned} \tag{244}$$

och ser att

$$P = (-1)^l$$

Vågfunktionen ψ har alltså jämn paritet om l är jämnt, och udda paritet om l är udda.

VII.7. Allmänt om den radiella vågfunktionen

Den radiella differentialekvationen är

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) R = \lambda R = l(l+1)R, \quad l \in \mathbb{N}_0 \quad (245)$$

eller

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) \right) R = ER \quad (246)$$

∇^2 -operatoren kan som vi visade tidigare skrivas på två olika sätt 198 och 199. Då vi utnyttjar den andra formen 199 och multiplicerar med r fås

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + V_{\text{eff}}(rR) = E(rR) \quad (247)$$

där

$$V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) \quad (248)$$

Vi ser en viss likhet med den endimensionella toSE

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Det är redan klart att R kommer att bero av l , eftersom denna parameter ingår i den radiella ekvationen. I analogi med det endimensionella fallet, där vi erhöLL indexet (energikvanttalet) n , antar vi att vi också i detta fall kommer att erhålla ett energikvanttal från lösningen av den radiella ekvationen, vars lösning då kan betecknas $R = R_{nl}$. Energin kommer att bero av n , men också av l , så vi skriver $E = E_{nl}$. Den totala vågfunktionen kan då skrivas

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) e^{-iE_{nl}t/\hbar} \quad (249)$$

Den radiella ekvationen löses i följande kapitel.

VII.8. Ytterligare om egenvärdesekvationer

Vi repeterar nu de tre viktigaste egenvärdesekvationerna som vi stött på i samband med Schrödingerekvationen i sfäriska koordinater. När vi gjorde ansatsen $\Psi(r, \theta, \phi, t) = \psi(r, \theta, \phi)e^{-iEt/\hbar}$ erhöll vi ekvationen

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi$$

När vi kvantiserade rörelsemängdsmomentet dök operatorerna

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (250)$$

och

$$L^2 \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \Lambda^2 \quad (251)$$

upp. Dessa opererar på klotytfunktionerna Y_{lm} , men också på den totala vågfunktionen Ψ_{nlm} (eftersom vinkelberoendet endast förekommer i klotytfunktionerna blir nettoresultatet att de enbart verkar på Y_{lm}). Dessa tre uttryck säger att Ψ_{nlm} är en samtidig egenfunktion till energin, rörelsemängdsmomentet och rörelsemängdsmomentets z -komponent. *Dessa tre storheter kan samtidigt mätas exakt, mellan dem existerar inga osäkerhetsrelationer.*

VII.9. Mera om väntevärden samt ortogonalitet

Vågfunktionen Ψ_{nlm} måste normaliseras innan den kan användas. För volymelementet $d\tau$ gäller

$$d\tau = dV = d^3r = dx dy dz = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = r^2 dr d\Omega \quad (252)$$

Vi erhåller (se figur 32

$$1 = \int_{\text{hela världen}} ||\Psi_{nlm}||^2 d\tau \quad (253)$$

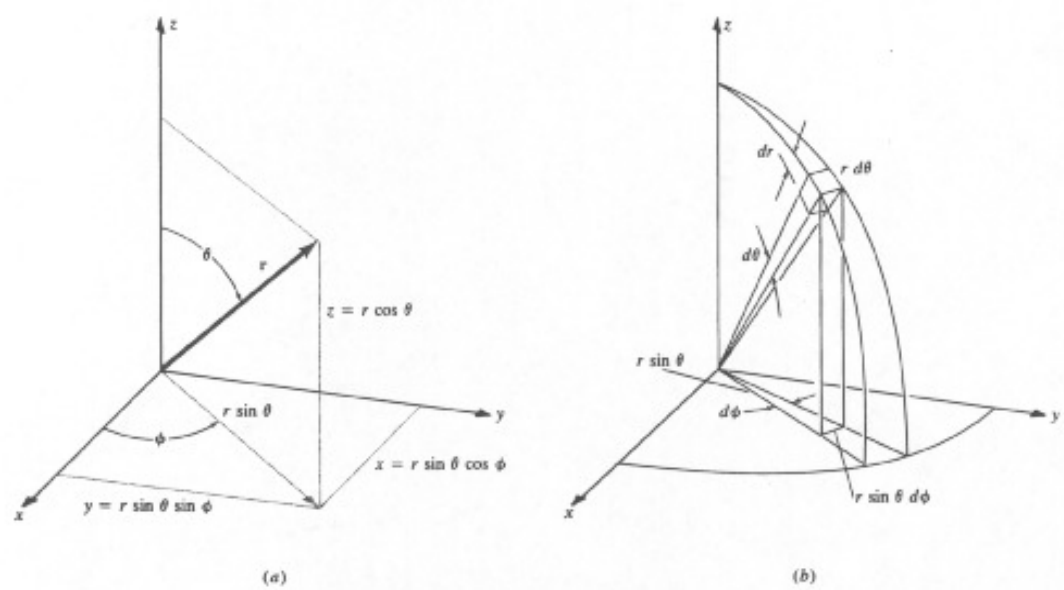
$$= \int_0^\infty ||R_{nl}||^2 r^2 dr \int_{\text{alla rymdvinklar}} ||Y_{lm}||^2 d\Omega$$

$$= \int_0^\infty r^2 ||R_{nl}||^2 dr \quad (254)$$

$$= \int_0^{\infty} P_{nl}(r) dr \quad (255)$$

då klotytfunktionerna i Tabell 7.1 är normaliserade. Sannolikheten att finna partikeln på avståndet r från origo är alltså $P_{nl}(r)$.

Väntevärdet av en storhet F skrivs allmänt som



Figur 32: Volymelementet $d\tau$ i sfäriska koordinater.

$$\langle F \rangle = \int \Psi_{nlm}^* F \Psi_{nlm} d\tau \quad (256)$$

Vi beräknar tre viktiga väntevärden.

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \int \Psi_{nlm}^* E_{op} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi_{nlm}^* i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi_{nlm}^* E_{nl} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= E_{nl} \int \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} d\tau \\
&= E_{nl}
\end{aligned} \tag{257}$$

$$\begin{aligned}
\langle L_z \rangle &= \int \Psi_{nlm}^* L_{z(op)} \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi_{nlm}^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Psi_{nlm} d\tau
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int \Psi_{nlm}^* \hbar m \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \hbar m \int \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \hbar m
\end{aligned} \tag{258}$$

$$\begin{aligned}
\langle L^2 \rangle &= \int \Psi_{nlm}^* L_{op}^2 \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi_{nlm}^* \left(-\hbar^2 \Lambda^2 \right) \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \int \Psi_{nlm}^* \hbar^2 l(l+1) \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \hbar^2 l(l+1) \int \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} d\tau \\
&= \hbar^2 l(l+1)
\end{aligned} \tag{259}$$

Ortogonalitetssegenskaperna hos egenfunktionerna ψ_{nlm} skrivs

$$\int \Psi_{n'l'm'}^* \Psi_{nlm} d\tau = 0, \quad \text{om } (n', l', m') \neq (n, l, m) \quad (260)$$

Två vågfunktioner som inte har något med varandra att göra är *ortogonal*. Egenfunktionerna måste höra till samma tillstånd, för att ekvationerna ovan skall gälla.

Det gäller också att

$$\int Y_{l'm'}^* Y_{lm} d\Omega = 0, \quad \text{om } (l', m') \neq (l, m) \quad (261)$$

Uppgifter

- [1]** Härled $\nabla^2 \Psi(r, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right)$ (6.15) och $\nabla^2 \Psi(r, t) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \Psi)$ (6.16)
- [2]** a.) Gå igenom de räknesteg, som leder fram till bestämningen av konstanten $\lambda = l(l+1)$.
b.) l och m är kvanttal. Ge en beskrivning i ord hur man kommit fram till dessa.
- [3]** En partikel med massan μ rör sig fritt på en yta med radien R . Ange den klassiska energin

med tillhjälp av rörelsemängdsmomentet \mathbf{L} och använd operatorformuleringen för att erhålla Schrödingerekvationen. Låt funktionen Ψ vara en energiegenfunktion med energiegenvärdet E och den tidsberoende delen av ψ . Hur ser differentialekvationen för ψ ut? (B & M 6.7).

- [4]** Ta klotytfunktionen Y_{22} ur tabell 6.1 och visa att den satisfierar operatorkvationen $-\Lambda^2 Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm}$ och normaliseringsvillkoret $\int |Y_{lm}|^2 d\Omega$. (B & M 6.8).

VIII. Atomer med en elektron

VIII.1. En speciallösning till den radiella ekvationen

Den radiella differentialekvationen är

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) \right) R = ER \quad (262)$$

Vi sätter in Coulombpotentialen för en atom med en elektron,

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (263)$$

Vi granskar först specialfallet att $l = 0$ (som ger $m = 0$). Ekvationen ovan blir efter förenkling

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER \quad (264)$$

Vi gör ansatsen $R = Ae^{-r/a}$ och gör en insättning i SE. Efter förenkling erhåller vi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} - E \right) + \left(\frac{\hbar^2}{\mu a} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} = 0 \quad (265)$$

som är sant om bägge termer var för sig (konstanten och koefficienten framför $1/r$) är noll, eftersom termerna är lineärt oberoende. Vi får efter förenkling

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Ze^2\mu} = \frac{m a_0}{\mu Z} \quad (266)$$

som kallas *längdparametern* (vi använde Bohrradien a_0 (ekv. 3.31)), och

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} = -\frac{\mu}{m} Z^2 E_0 \quad (267)$$

där E_0 är Rydbergenergin (ekv. 3.36). Den erhållna energin är grundtillståndets energi, som sammanfaller med Bohrmodellens förutsägelse.

VIII.2. Den allmänna lösningen till den radiella ekvationen

Vi skriver nu den radiella differentialekvationen som (se 247)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2(rR)}{dr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1)R = ER \quad (268)$$

och utför substitutionerna

$$r = \rho a \quad (269)$$

och

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \eta \quad (270)$$

Ansatsen (270) är central, emedan uttrycket kommer att ge atomernas energinivåer. Insättning i den radiella ekvationen och förenkling ger

$$\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho R) + 2R - \frac{l(l+1)}{\rho}R = \eta\rho R \quad (271)$$

Ansatsen

$$R = e^{-\sqrt{\eta}\rho} \frac{F(\rho)}{\rho} \quad (272)$$

ger efter förenkling

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} - 2\sqrt{\eta} \frac{dF}{d\rho} + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) F = 0 \quad (273)$$

Vi antar nu att F är ett polynom enligt

$$F(\rho) = A(a_1\rho^{l+1} + a_2\rho^{l+2} + \dots + a_n\rho^n) \quad (274)$$

Vi noterar först att för grundtillståndet $l = 0$ gäller lösningen

$$R = Ae^{-\rho}$$

Detta motsvaras av

$$F(\rho) = A\rho$$

som ger oss

$$a_1 = 1 \tag{275}$$

och

$$n = 1$$

Vi noterar också att n är större än $l + 1$ (antagandet i ekvation 274), vilket ger oss $l \leq n - 1$ eller

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1 \quad (276)$$

En insättning av polynomet $F(\rho)$ i differentialekvationen för F ger en summa av termer med olika grader på ρ , och att summan har värdet noll, enligt mönstret

$$(A_{00}\rho^0 + \dots + A_{0j_0}\rho^0) + (A_{10}\rho^1 + \dots + A_{1j_1}\rho^1) + \dots + (A_{k0}\rho^k + \dots + A_{kj_k}\rho^k) = 0$$

Detta är möjligt om koefficienten framför alla ρ av olika grad är noll, enligt

$$\begin{aligned} A_{00} + \dots + A_{0j_0} &= 0 \\ A_{10} + \dots + A_{1j_1} &= 0 \\ &\dots \\ A_{k0} + \dots + A_{kj_k} &= 0 \end{aligned}$$

eftersom $\rho^0 = 1, \rho^1 = \rho, \rho^2, \dots, \rho^k$ alla är lineärt oberoende av varandra. Från ρ^{n-1} -termen får man

$$-2\sqrt{\eta}na_n + 2a_n = 0$$

eller

$$\sqrt{\eta} = \frac{1}{n}$$

Man kan också härleda rekursionsformeln

$$a_{k+1} = \frac{2(k/n - 1)}{k(k+1) - l(l+1)} a_k \quad (277)$$

Den radiella vågfunktionen är alltså

$$R_{nl} = e^{-\rho/n} \frac{F(\rho)}{\rho}, \quad \rho = r/a \quad (278)$$

där polynomet F (med det allmänna utseendet ovan) konstrueras utgående från kvanttalen n och l , med hjälp av rekursionsformeln ovan för koefficienterna i polynomet. De färdiga radiella vågfunktionerna listas i Tabell .

$n = 1$	$l = 0$	$R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a^3}}e^{-\rho}$
$n = 2$	$l = 0$	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a^3}}(1 - \frac{\rho}{2})e^{-\rho/2}$
	$l = 1$	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a^3}}\rho e^{-\rho/2}$
$n = 3$	$l = 0$	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3a^3}}(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2)e^{-\rho/3}$
	$l = 1$	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6a^3}}\rho(1 - \frac{\rho}{6})e^{-\rho/3}$
	$l = 2$	$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30a^3}}\rho^2 e^{-\rho/3}$

Tabell 3: De första radiella vågfunktionerna. Parametern $\rho = r/a$.

Energien ges av ekvation (270), och då vi beaktar att $\eta = 1/n^2$ (se resultatet ovan) får vi

$$E_{nl} = -\frac{\mu}{m} Z^2 \frac{E_0}{n^2} = E_n \quad (279)$$

som motsvarar Bohrmodellens resultat.

De radiella vågfunktionerna har liknande ortogonalitetsegenskaper som ψ och Y :

$$\int R_{n'l'}^* R_{nl} r^2 dr = 0, \quad \text{om } (n', l') \neq (n, l) \quad (280)$$

VIII.3. Degeneration

Vi har kommit fram till att en elektron med massan m och en atomkärna med massan M , vilka rör sig i cirkelformade banor runt ett gemensamt masscentrum är ekvivalent med en reducerad massa $\mu = mM/(m + M)$ som rör sig runt M . För detta system kan vi bilda en Schrödingerekvation. Förutsatt att energierna är stationära och att potentialen är en Coulombpotential, så kan Schrödingerekvationens lösning skrivas som

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}Y_{lm}e^{-iE_n t/\hbar} \quad (281)$$

och den tidsberoende som

$$\psi_{nlm} = R_{nl}Y_{lm} = R_{nl}\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \quad (282)$$

Detta är elektronens (den reducerade massans) vågfunktion, och den har tre kvanttal (n, l, m) , för vilka gäller

$$n \in \mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\} \quad (283)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (284)$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l \quad (285)$$

n kallas *huvudkvanttal*, l sidokvanttal och m magnetiskt kvanttal. Se tabellen nedan. Huvudkvanttalet n definierar energin samt elektronskal i atommodellen.

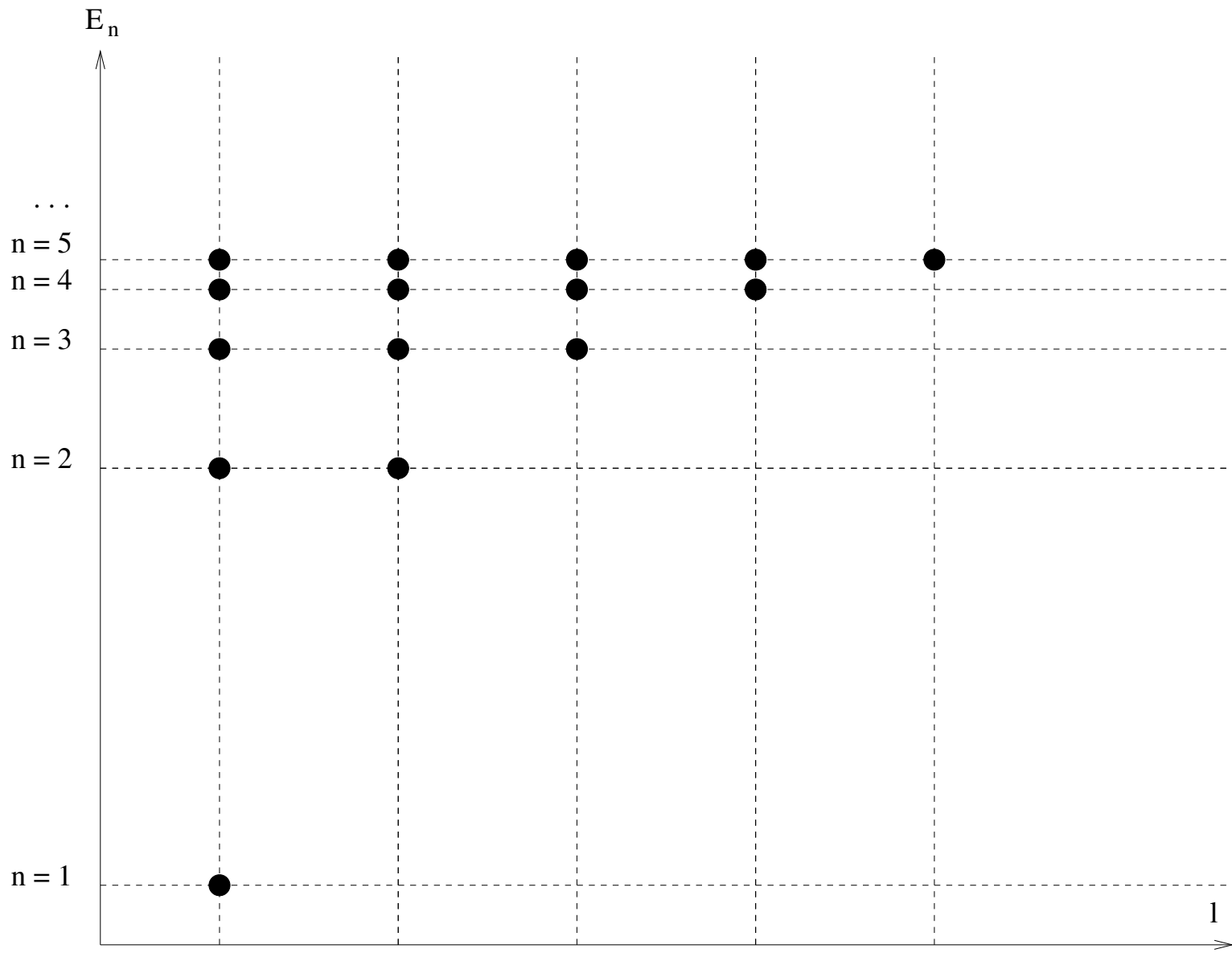
Huvudkvanttal n	Skal
1	K
2	L
3	M
4	N
5	O
6	P
\vdots	\vdots
Sidokvanttal l	Orbital
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
5	h
\vdots	\vdots

Tabell 4: Spektroskopisk notation.

Elektronens energi är

$$E_n = -\frac{\mu}{m} Z^2 \frac{E_0}{n^2} \quad (286)$$

Då ett värde på n ger lika många värden på l (enligt ekvation 284), och ett värde på l ger $2l + 1$ värden på m , ser vi att det finns flera tillstånd med samma energi. Detta kallas *degeneration*. Degenerationen illustreras i figur 33.



Figur 33: Energinivåer i en atom med en elektron

Exempel:

Väteatomens grundtillstånd ges av $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$. Elektronen i grundtillståndet är alltså i orbitalen 1s. Grundtillståndets vågfunktion Y_{100} är

$$R_{10} = 2\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a}}$$
$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$
$$\Rightarrow Y_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$$

VIII.4. Sannolikhetsfunktionen och väntevärden

Sannolikheten att finna elektronen i volymselementet $d\tau = r^2 dr d\Omega$ ges av

$$\begin{aligned} P_{nlm} d\tau &= ||\Psi_{nlm}||^2 d\tau = ||R_{nl}||^2 r^2 dr ||Y_{lm}||^2 d\Omega \\ &= r^2 (R_{nl})^2 dr ||Y_{lm}||^2 d\Omega \\ &= r^2 (R_{nl}(r))^2 dr ||\Theta_{lm}||^2 \sin \theta d\theta ||\Phi_{lm}(\phi)||^2 d\phi \\ &= r^2 (R_{nl}(r))^2 dr ||\Theta_{lm}||^2 \sin \theta d\theta d\phi \\ &= P_{nl} r^2 dr P_{lm} d\Omega \end{aligned} \tag{287}$$

då $||\Phi_{lm}(\phi)||^2 d\phi = e^{-im\phi} e^{im\phi} d\phi = d\phi$. P_{nl} är den radiella sannolikhetsfördelningen. $R_{nl}^* = R_{nl}$ eftersom den radiella vågfunktionen alltid är reell. Sannolikhetsfördelningen beror alltså bara av radien r och polärvinkeln θ , vilket medför att den är symmetrisk kring z -axeln. Fördelningen är sfärisk endast för $(n, l, m) = (1, 0, 0)$.

Här gäller att

$$\begin{aligned} \int_{\text{hela världen}} ||\Psi_{nlm}||^2 d\tau &= \int_0^\infty P_{nl} r^2 dr \int_{\text{alla rymdvinklar}} P_{lm} d\Omega \\ &= 1 \cdot 1 = 1 \end{aligned}$$

Väntevärdet av den allmänna storheten $F(r, \theta, \phi)$ beräknas som

$$\langle F \rangle = \int_{\text{hela världen}} \Psi_{nlm}^* F_{op}(r, \theta, \phi) \Psi_{nlm} d\tau \quad (288)$$

Om F endast beror av radien r så fås

$$\langle F \rangle = \int_0^\infty R_{nl}^* F_{op}(r) R_{nl} r^2 dr \quad (289)$$

Vi listar nu några användbara väntevärden.

$$\langle r \rangle = an^2 \left(1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right) \quad (290)$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{an^2} \quad (291)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{a^2 n^3 (2l+1)} \quad (292)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{2}{a^3 n^3 l(l+1)(2l+1)} \quad (293)$$

$$\langle V \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 an^2} \quad (294)$$

Vi exemplifierar med det ickedegenererade grundtillståndet $(n, l, m) = (1, 0, 0)$. Den tidsoberoende vågfunktionen är (se Tabell 7.1 och 6.1)

$$\psi_{100} = R_{10}Y_{00} = \frac{2}{\sqrt{a^3}}e^{-\rho}\sqrt{\frac{1}{4\pi}} = \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi}\sqrt{a^3}} \quad (295)$$

Den radiella sannolikhetsfördelningen är

$$P_{10} = r^2 R_{10}^2 = \frac{4}{a^3}r^2 e^{-2r/a} \quad (296)$$

Den förväntade radien är då

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int_0^\infty R_{nl}^* r R_{nl} r^2 dr \\ &= \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2 dr = \int_0^\infty r P_{10} dr \\ &= \int_0^\infty \frac{4}{a^3} r^3 e^{-2r/a} dr \\ &= \frac{3}{2}a \end{aligned} \quad (297)$$

där vi i det sista steget använt ekvation (301). Den förväntade radien är enligt ekvation (290)

$$\langle r \rangle = a \left(1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{0}{1} \right) \right) = \frac{3}{2}a \quad (298)$$

vilket alltså överensstämmer med resultatet (297).

Vi söker nu det värde på radien som maximerar P_{10} :

$$0 = \frac{dP_{10}}{dr} = \frac{8}{a^3} r e^{-2r/a} + \frac{4}{a^3} r^2 \left(-\frac{2}{a} \right) e^{-2r/a} = \frac{8}{a^3} r \left(1 - \frac{r}{a} \right) e^{-2r/a} \quad (299)$$

eller

$$r = a \quad (300)$$

Väntevärdet sammanfaller alltså inte med maximet för sannolikhetsfördelningen!

Exempel: Normalisering av vågfunktionen för väte

Det sfäriska volymelementet är

$$d\tau = dS \cdot dr = r^2 d\Omega dr = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$$

Volymen av den lilla lådan är $dS \cdot dr = r dr \sin \theta d\phi r \cdot r d\theta \cdot dr = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$.

Vågfunktionen Ψ_{100} normaliseras som

$$\begin{aligned} \int |\Psi_{100}|^2 d\tau &= \int \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr d\Omega \\ &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr \\ &= \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \\ &= \frac{4}{a_0^3} 2! \left(\frac{a_0}{2}\right)^3 = 1 \end{aligned}$$

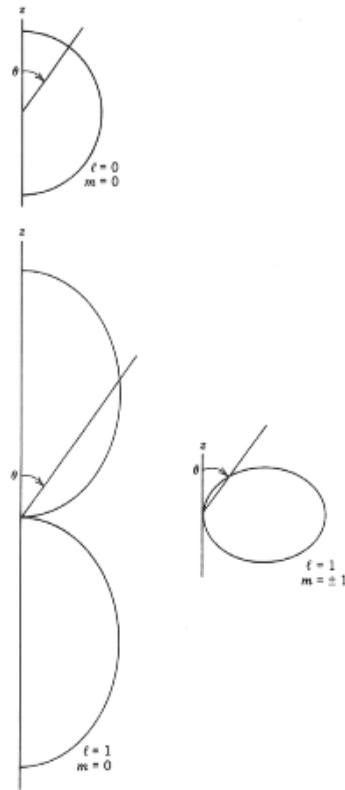
Den givna vågfunktionen Ψ_{100} är alltså normaliserad. Här har vi utnyttjat den användbara integralen

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-r/r_0} dr = n! r_0^{n+1} \quad (301)$$

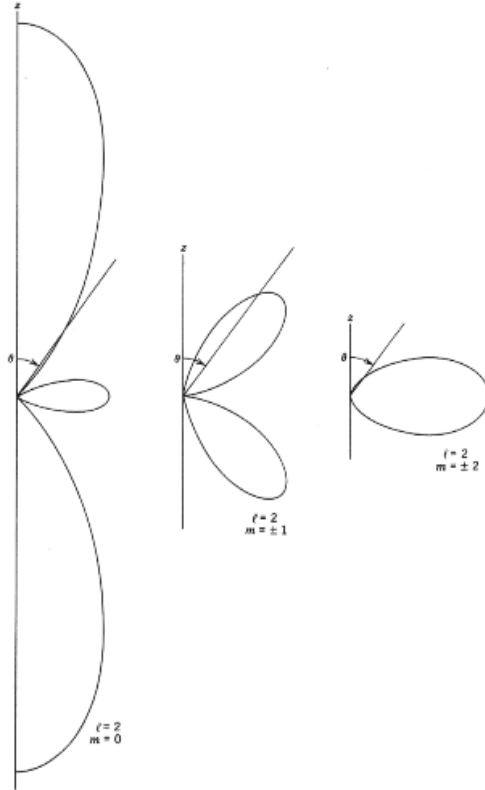
Härledning av 301. Vi integrerar partiellt. Sätt $f_1(r) = r^n$ och $f_2'(r) = e^{-r/r_0}$.

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} r^n e^{-r/r_0} dr &= \left(\lim_{r \rightarrow \infty -} r^n (-r_0) e^{-r/r_0} - \lim_{r \rightarrow 0 +} r^n (-r_0) e^{-r/r_0} \right) \\ &\quad - \int_0^{\infty} n r^{n-1} (-r_0) e^{-r/r_0} dr \\ &= 0 + r_0 n \int_0^{\infty} r^{n-1} e^{-r/r_0} dr \\ &= r_0^2 n(n-1) \int_0^{\infty} r^{n-2} e^{-r/r_0} dr \\ &= \dots \end{aligned}$$

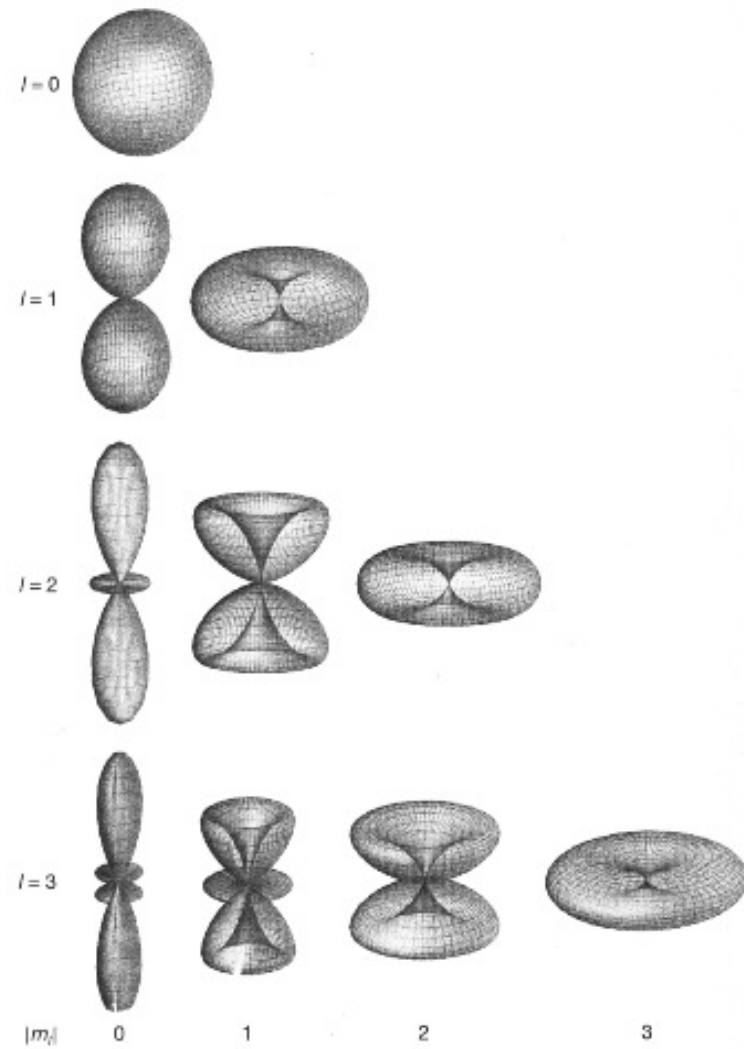
$$\begin{aligned} &= r_0^n n! \int_0^\infty e^{-r/r_0} dr \\ &= r_0^{n+1} n! \end{aligned}$$



Figur 34: Vågfunktionerna för $l = 0, 1$



Figur 35: Vågfunktionerna för $l = 2$



Figur 36: Vågfunktionerna en gång till i 3D

VIII.5. Urvalsregler

Vi vet att strålning avges från atomen då elektronen byter energitillstånd. Vi vet också att oskallerande elektriska dipoler utsänder elektromagnetisk strålning. Av detta kan man göra en semiklassisk modell för att matematiskt förklara strålningen.

Vi använder väntevärdet av dipolmomentet:

$$-e \langle \mathbf{r} \rangle = -e \int \Psi^* \mathbf{r} \Psi d\tau$$

Ψ kan inte svara mot ett egentillstånd i atomen, för då skulle dipolmomentet vara tidsberoende och ingen strålning skulle utsändas. Detta bekräftar Bohrs postulat om ickestrålande stationära elektronbanor i atomen. Eftersom strålning sänds ut då elektronen byter energitillstånd, d.v.s. byter vågfunktion, kan vi tänka oss att Ψ svarar mot en överlagring av två tillstånd — det som elektronen lämnar och det som den kommer till. Det visar sig att detta leder till ett dipolmoment som är tidsberoende.

Vi skriver superpositionen av de två tillstånden som

$$\Psi = A\psi_{nlm}e^{-iE_{nl}t/\hbar} + B\psi_{n'l'm'}e^{-iE_{n'l'}t/\hbar}$$

där A, B är komplexa koefficienter. Dipolmomentet blir

$$-e \langle \mathbf{r} \rangle = -e\mathbf{r} \int (||A\psi_{nlm}||^2 + A^*B\psi_{nlm}^*\psi_{n'l'm'}e^{i\omega t} + \dots \\ \dots + B^*A\psi_{n'l'm'}^* \psi_{nlm}e^{-i\omega t} + ||B\psi_{n'l'm'}||^2)d\tau$$

där vi betecknar $\omega = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}$, som är vinkelfrekvensen för den utsända elektromagnetiska strålningen (kvantumet $h\nu = \hbar\omega$) då elektronen går från tillståndet (n, l, m) till (n', l', m') . Faktorn

$$\int \psi_{n'l'm'}^* \mathbf{r} \psi_{nlm} d\tau$$

i den tredje termen kallas *dipolövergångsamplituden*. Integralen definierar en vektorkvantitet i vilken \mathbf{r} har komponenterna $(r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta)$, vilket ger följande komponenter i övergångsamplituden

$$\int \psi_{n'l'm'}^*(x, y, z) \psi_{nlm} d\tau = \int \psi_{n'l'm'}^*(r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta) \psi_{nlm} d\tau$$

som har komponenterna

$$\int_0^\infty R_{n'l'} r R_{nl} r^2 dr \int Y_{l'm'}^* \sin \theta \cos \phi Y_{lm} d\Omega$$

$$\int_0^\infty R_{n'l'} r R_{nl} r^2 dr \int Y_{l'm'}^* \sin \theta \sin \phi Y_{lm} d\Omega$$

$$\int_0^\infty R_{n'l'} r R_{nl} r^2 dr \int Y_{l'm'}^* \cos \theta Y_{lm} d\Omega$$

Åtminstone en av dessa komponenter skall vara skild från noll för att strålning skall sändas ut. Detta leder till vissa restriktioner på kvanttalen (n', l', m') och (n, l, m) . Restriktionen på m är lättast att visa. De tre integralerna ovan kan alla var för sig uttryckas som en produkt av en integral i r , en integral i θ och en integral i ϕ . Vi plockar ut de inalles tre ϕ -integralerna:

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} \cos \phi e^{im\phi} d\phi$$

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} \sin \phi e^{im\phi} d\phi$$

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} e^{im\phi} d\phi$$

Genom att skriva om de trigonometriska uttrycken med exponentialfunktioner enligt

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x \quad (302)$$

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \quad (303)$$

$$\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i} \quad (304)$$

kan man lätt visa att dessa integraler är skilda från noll om

$$m' = m - 1, m \text{ eller } m + 1$$

Man kan också visa att θ -integralerna är skilda från noll om

$$l' = l - 1 \text{ eller } l + 1$$

Således gäller att endast sådana energiövergångar som uppfyller

$$\Delta m = -1, 0, 1 \quad (305)$$

$$\Delta l = -1, 1 \quad (306)$$

är tillåtna. Detta är den elektromagnetiska strålningens *urvalsregler*.

Egenfunktionerna ψ har bestämd paritet, eftersom Coulombpotentialen är symmetrisk vid spegling genom origo. Denna paritet uttrycks med $(-1)^l$. Kombinerar vi detta med regeln för hur l ändrar

vid en energiövergång ser vi att pariteten alltid förändras vid en fotonemission. Den emitterade fotonen har alltid pariteten -1 .

Då rörelsemängdsmomentet bevaras vektoriellt betyder detta att också L_z -komponenterna bevaras. Vi beaktar att $m' = m - 1, m$ eller $m + 1$ efter fotonemissionen och noterar att $m_\gamma = -1, 0$ eller 1 . Då $l' = l \pm 1$ måste $l_\gamma = 1$ vara skilt från noll (och ≤ 2), alltså $l = 1$. Fotonen bär således också iväg med rörelsemängdsmomentet $L_\gamma = \hbar$.

Uppgifter

- [1] En roterande vätemolekyl kan uppfattas som en rotation av två massiva klot bundna till varandra så , att avståndet mellan kloten hålls konstant. Rita upp energinivådiagrammet för de bundna tillstånden i detta system och ange vilka kvanttal och vilken degenerering varje energinivå har. Avståndet mellan väteatomerna är $0,075$ nm. Beräkna det numeriska värdet för energiskalans enhet $\frac{\hbar^2}{I}$, där I är beteckningen för tröghetsmomentet. Bestäm energin för de tillåtna övergångarna som följer urvalsregeln $\Delta l = \pm 2$. Vilken våglängd har övergången $l = 2 \rightarrow l = 0$. (B & M 6.10).
- [2] Verifiera ortogonalitetsegenskaperna hos de två paren av klotytfunktioner Y_{21} och Y_{20} samt Y_{21} och Y_{11} genom beräkning av integralerna $\int Y_{21}^* Y_{20} d\Omega$ och $\int Y_{21}^* Y_{11} d\Omega$. (B & M 6.17).
- [3] För varje värde på l har den radiella lösningen för en atom med en elektron formen

$R = e^{-\rho/n} \frac{F(\rho)}{\rho}$ med $\rho = \frac{r}{a}$, där $F(\rho) = A \sum_{k=l+1}^n a_k \rho^k$ är ett n :te gradens polynom med $a_{l+1} = 1$. Härled rekursionsformeln $a_{k+1} = 2 \frac{k/n-1}{k(k+1)-l(l+1)} a_k$ som relaterar de successiva koefficientterna i polnomet. (B & M 7.3).

- [4]** Låt en atom vara i ett grundtillstånd med kvanttalen $n = 2$ och $l = 1$. Bestäm det mest sannolika avståndet mellan elektronen och kärnan. Beräkna väntevärdena $\langle r \rangle$ och $\langle V \rangle$ via integrering och jämför resultaten med de resultat som formlerna i kompendiet ger. (B & M 7.7).
- [5]** Elektronen i en atom med en elektron befinner sig i sitt grundtillstånd. Beräkna sannolikheten för att elektronen skall befinna sig utanför det första Bohr-orbitalet. (B & M 7.9).
- [6]** Härled en formel för elektronens medelhastighet runt kärnan i en atom med en elektron. Jämför resultatet med det som hittats för elektronens hastighet i Bohratomen. (B & M 7.10).

IX. Spinn- och magnetisk växelverkan

För att undvika sammanblandning kommer vi nu att förtydliga beteckningarna från tidigare kapitel. Vi skriver nu elektronmassan m_e (inte m som tidigare) och det magnetiska kvanttalet som m_l (inte m).

IX.1. Atomer i magnetfält

Ett experiment som P. Zeeman utförde år 1896 visade att spektret från en atom ändrade, då atomen placerades i ett magnetfält — spektrallinjerna blev tjockare. Lorentz räknade ut att varje spektrallinje skulle splittras i flera linjer, då atomen utsattes för ett magnetiskt fält. Man kallade denna splittring för den normala Zeemaneffekten. Men senare undersökningar visade att splittringen inte var sådan som Lorentz förutsagt. Man kallade detta för den anomala Zeemaneffekten. Ytterligare undersökningar visade att linjerna splittrades i multipletter även utan inverkan av yttre magnetfält. Detta kallades finstruktur.

IX.2. Magnetiskt dipolmoment

Det magnetiska dipolmomentet ("magnetiskt moment" i fortsättningen) definieras som

$$\mu = iA\mathbf{n}^\circ \quad (307)$$

där i är en ström som innesluter den plana ytan A och \mathbf{n}° är ytans normalvektor. För en elektron i cirkelbana runt en atomkärna gäller

$$\mu = -\frac{e}{T}\pi r^2\mathbf{n}^\circ = -\frac{e}{2\pi r/v}\pi r^2\mathbf{n}^\circ = -\frac{evr}{2}\mathbf{n}^\circ$$

Coulombkraften är central, vilket gör att \mathbf{L} bevaras.

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = rm_e v \mathbf{n}^\circ$$

Vi erhåller

$$\mu = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{L}$$

Minustecknet kommer från det att elektronen rör sig åt motsatt håll jämfört med strömmen (som normalt tänkes bestå av positiva partiklar). Vi har här använt m_e för den roterande partikeln, när vi förut använde den reducerade massan μ . Detta är en approximation som vi främst använder för att inte blanda samman det skalära värdet på det magnetiska momentet med den reducerade massan.

Man kan allmänt skriva

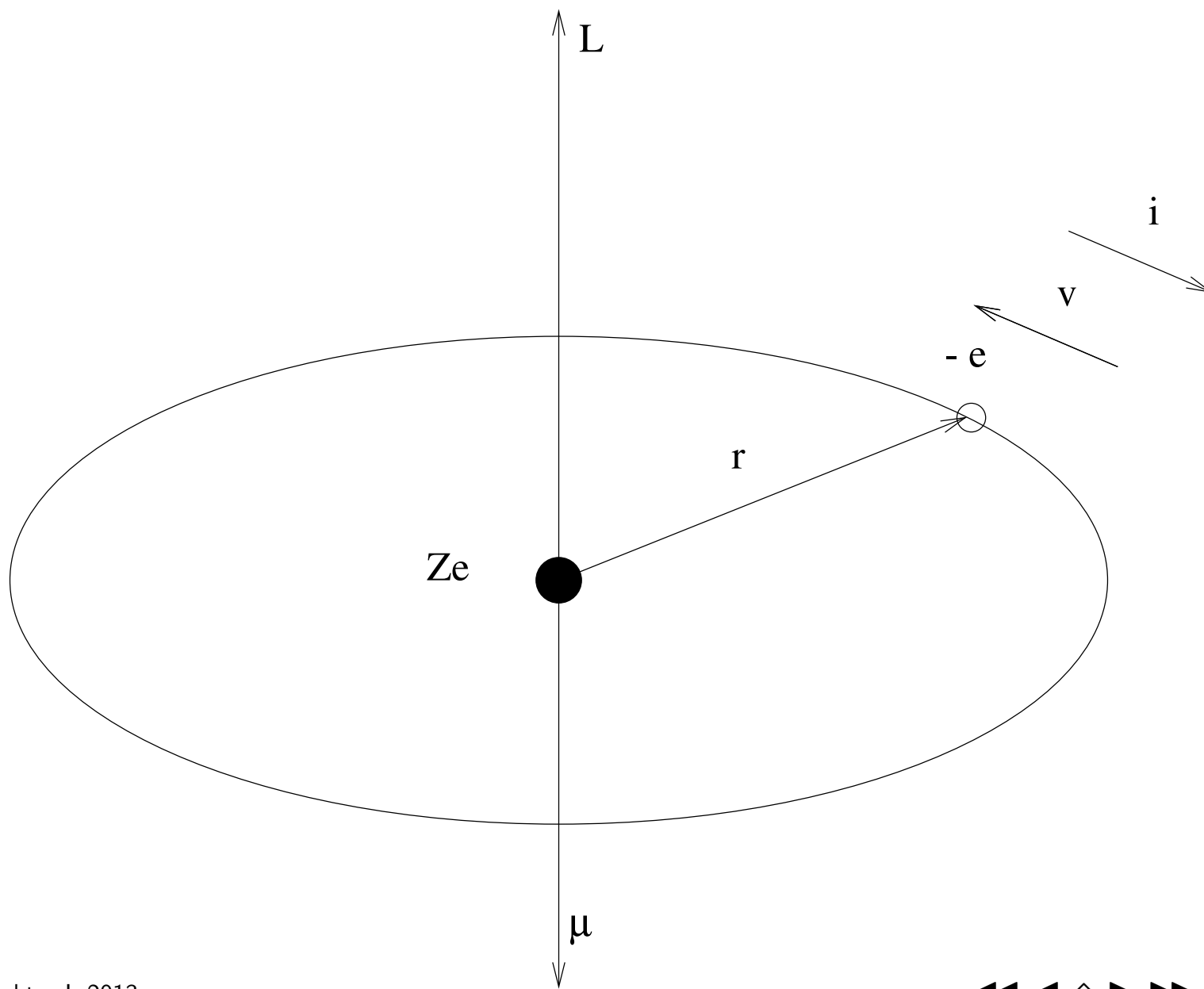
$$\mu = g\frac{Q}{2M}\mathbf{L}$$

för en roterande laddningsfördelning Q med massan M och rörelsemängdsmomentet \mathbf{L} . g -faktorn (eller den *gyromagnetiska faktorn*) bestäms av laddningsfördelningen. I detta fall är $g = 1$. Om man också introducerar *Bohrmagnetonen*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$$

kan det magnetiska momentet för elektronen skrivas som

$$\mu = -g\mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar}, \quad g = 1 \quad (308)$$

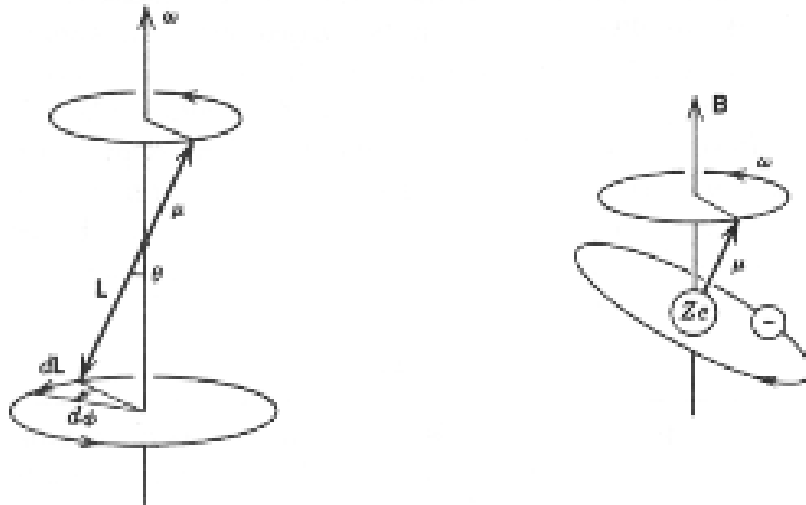


Figur 37: Det magnetiska dipolmomentet.

Emedan μ växelverkar med ett magnetfält \mathbf{B} kommer rörelsemängdsmomentsvektorn \mathbf{L} att börja precessera runt z -axeln med *Larmorfrekvensen*

$$\omega = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \quad (309)$$

μ och \mathbf{L} är motsatt riktade. I vår matematiska modell ritas vektorn att börja i centrum för elektronens bana. Vi härleder nu uttrycket för Larmorfrekvensen (38) och antar att magnetfältet har styrkan B_0 i banrörelsens centrum. Kraftmomentet $\tau = \mu \times \mathbf{B}_0$ där $\tau \perp \mu$, \mathbf{B}_0 verkar på den magnetiska dipolen. Kraftmomentet τ ger upphov till en förändring $d\mathbf{L}$. Enligt Newtons II lag är $\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \tau$.



Figur 38: Hur μ och L beter sig enligt $\frac{dL}{dt} = \omega \times L$. Dynamiken förorsakar en Larmor precession av det magnetiska momentet runt det pålagda magnetfältets riktning

Ur figur 39 fås

$$dL = (L \sin \theta) d\phi$$

eller $\frac{dL}{dt} = L \sin \theta \frac{d\phi}{dt} = \omega L \sin \theta = |\omega \times \mathbf{L}|$. Vi kombinerar de båda uttryckena $\omega \times \mathbf{L}$ och $\mu \times \mathbf{B}_0$ för kraftmomentet τ och sätter in värdet på μ .

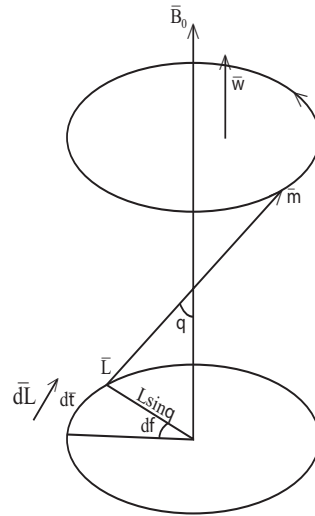
$$\tau = \frac{dL}{dt} = |\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}| = |\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0| = \left| -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \times \mathbf{B}_0 \right|$$

Vi löser ut ω

$$\Rightarrow \omega = \frac{e}{2m_e} B_0 \quad (310)$$

som är Larmorfrekvensen. Enligt vår terminologi är ω vinkelhastigheten; frekvensen blir

$$\nu_L = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{e}{4\pi m_e} B_0 \quad (311)$$



Figur 39: Vridmomentet

Man brukar även införa $\gamma = \frac{e}{2m_e} =$ magnetogyriska kvoten.

IX.3. Den normala Zeemaneffekten (utan elektronspinn)

När man nu kopplar på ett yttre magnetfält så kommer elektronens energi att få ett tillskott

$$V_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (312)$$

som är en *magnetisk växelverkningsenergi* eller dipolens potentiella energi i förhållande till magnetfältet. Om magnetfältet är riktat i z -axelns riktning så att $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ får man

$$V_M = -\mu_z B_z \quad (313)$$

Om atomen befinner sig i ett egentillstånd Ψ_{nlm_l} erhålles väntevärdena

$$\langle \mu_z \rangle = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \langle L_z \rangle = -g\mu_B m_l \quad (314)$$

och

$$\langle V_M \rangle = - \langle \mu_z \rangle B_z = g\mu_B B_z m_l \quad (315)$$

Energien för tillståndet (n, l, m_l) som är $E_n = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 \frac{E_0}{n^2} \approx -\frac{Z^2 E_0}{n^2}$ (då den reducerade massan μ sätts lika med elektronmassan m_e) kommer alltså att få ett tillskott $\delta E_M = g\mu_B B_z m_l$ och blir

$$E_{\text{Zeeman}} = E_n + \delta E_M \quad (316)$$

Detta upplöser delvis degenerationen från tidigare, där energin bara berodde av n . Antalet degenererade tillstånd är

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l + 1 = 1 + (2 + 1) + (4 + 1) + \dots + (2(n - 1) + 1) = n^2 \quad (317)$$

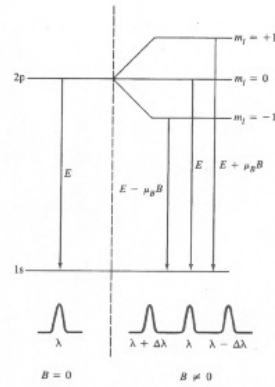
Linjerna i Lyman-, Balmer-, Paschen- och de andra serierna splittras upp på grund av detta. Några exempel i tabellen nedan.

Lyman α	Från (n', l', m_l') till (n, l, m_l)
	$(2, 1, -1)$	$(1, 0, 0)$
	$(2, 1, 0)$	$(1, 0, 0)$
	$(2, 1, 1)$	$(1, 0, 0)$
Lyman β	Från (n', l', m_l') till (n, l, m_l)
	$(3, 2, -2)$	$(1, 0, 0)$
	$(3, 2, -1)$	$(1, 0, 0)$
	$(3, 2, 0)$	$(1, 0, 0)$
	$(3, 2, 1)$	$(1, 0, 0)$
	$(3, 2, 2)$	$(1, 0, 0)$
	$(3, 1, -1)$	$(1, 0, 0)$
	$(3, 1, 0)$	$(1, 0, 0)$
	$(3, 1, 1)$	$(1, 0, 0)$

Tabell 5: Lyman α - och Lyman β -övergångar.

Frekvensen för spektrallinjen är nu

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{E_n + \delta E_M}{h} = \frac{E_n + g\mu_B B_z m_l}{h} \quad (318)$$



Figur 40: I ett magnetiskt fält, leder övergångar från ett p ($l = 0$) till ett s ($l = 1$) *tillstånd*, till tre spektrallinjer.

IX.4. Stern-Gerlach-experimentet

O. Stern och W. Gerlach utförde år 1922 ett experiment för att undersöka atomernas finstruktur (spektrallinjernas splittring då atomens spektrallinjer *inte* inte påverkas av ett magnetiskt fält).

När atomen är i ett variabelt magnetfält $\mathbf{B}(z) = (0, 0, B_z(z))$ så kommer den att känna av en kraft

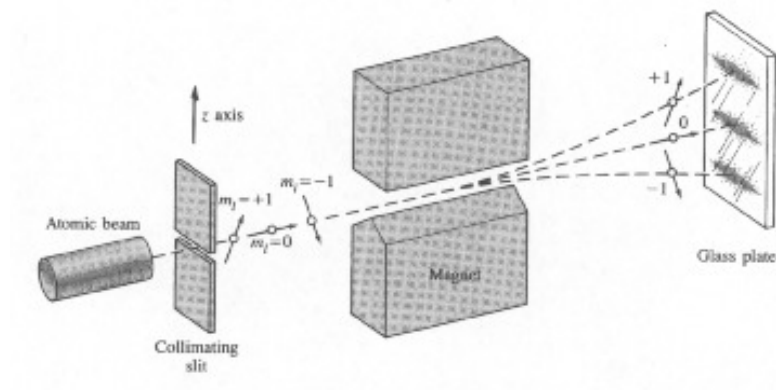
$$F_M = -\nabla V_M = -\nabla(-\mu_z B_z(z)) = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

Väntevärdet är

$$\langle F_M \rangle = \langle \mu_z \rangle \frac{\partial B_z}{\partial z} = -g\mu_B m_l \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

Stern och Gerlach utförde ett experiment med en atomstråle i ett variabelt magnetfält. I ett experiment med en atom med en elektron med kvanttalet l i detta variabla magnetfält, så väntar vi oss $2l + 1$ stycken fläckar på skärmen bortom magnetfältet. Stern och Gerlach erhöll alltid

två fläckar (figur 41). 1925 upprepades experimentet av Phipps och Taylor, och då använde man väteatomer i grundtillståndet $l = 0$ (som ger $m_l = 0$). Även i detta fall såg man två fläckar på skärmen, då man ju enligt ovan borde få $2 \cdot 0 + 1 = 1$ fläck! Man kom fram till att elektronen måste ha ett inbyggt magnetiskt moment μ_S som skiljer sig från det tidigare μ (som nu betecknas μ_L). Då μ_L härrör från elektronens rörelse runt atomkärnan, så kommer μ_S från elektronens rörelse runt sin egen axel. Denna rörelse kallas *spinn*. Man inför nu termerna *banrörelsemängdsmoment* \mathbf{L} och *spinnrörelsemängdsmoment* \mathbf{S} för att beteckna elektronens rörelsemängdsmoment då den roterar runt atomkärnan respektive runt sin egen axel.



Figur 41: Stern-Gerlachs apparatur. Atomerna går från en ugn till ett inhomogent magnetiskt fält vilket spiltrar strålen i $(2l + 1)$ komponenter. Det förväntade mönstret för $(l = 1)$ visas på glasplattan.

IX.5. Elektronspinn

Det magnetiska momentet för banrörelsen skrivs nu

$$\mu_L = -g_L \mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar}, \quad g_L = 1 \quad (319)$$

och för spinnrörelsen

$$\mu_S = -g_S \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar} \quad (320)$$

Vi tar över formalismen från sektionen som behandlade rörelsemängdsmomentets kvantisering och skriver

$$S^2 = \hbar^2 s(s + 1) \quad (321)$$

$$S_z = \hbar m_s \quad (322)$$

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, 0, \dots, s - 1, s \quad (323)$$

Det uttryck som Stern-Gerlach-experimentet skulle verifiera var

$$\langle F_M \rangle = \langle \mu_z \rangle \frac{\partial B_z}{\partial z} = -g_L \mu_B m_l \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (324)$$

Vi korrigerar detta till

$$\langle F_M \rangle = \langle \mu_z \rangle \frac{\partial B_z}{\partial z} = -g_S \mu_B m_s \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (325)$$

Betyder detta att det resonemang som ledde fram till ekvation (324) är felaktigt? Inte nödvändigtvis. Elektronens spinnmagnetiska moment μ_S växelverkar helt enkelt starkare än dess banmagnetiska moment μ_L med ett yttre magnetfält – åtminstone i de fall som studerades av Stern och Gerlach samt Phipps och Taylor.

Experimentet gav endast två fläckar, d.v.s. m_s har endast två värden. Detta ger

$$s = \frac{1}{2} \quad (326)$$

$$m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (327)$$

$S_z = -1/2 \hbar$ kallas *spinn ner*, och $S_z = 1/2 \hbar$ kallas *spinn upp*.

Spinnet är ett fjärde kvanttal, vilket gör att vi skriver den totala vågfunktionen (för ett stationärt tillstånd) symboliskt som

$$\Psi_{nlm_l m_s} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) e^{-iE_n t/\hbar} (\uparrow \text{ eller } \downarrow) \quad (328)$$

Vi återkommer till utseendet hos den spinnberoende delen av vågfunktionen ("spinnfunktionen") i kapitel 9. Varje tillstånd i atomen kan nu beskrivas med (n, l, m_l, m_s) . Vi kommer ihåg att energin bara är beroende av n , så degenenerationen är dubbelt så stor då spinnet tas med, nämligen $2n^2$. För den *spinngyromagnetiska faktorn* (spinn g-faktorn) g_S gäller

$$g_S = 2 \quad (\text{ganska exakt})$$

enligt relativistisk kvantteori.

IX.6. Addition av spinn- och banrörelsemängdsmomentet

Det totala rörelsemängdsmomentet definieras som

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (329)$$

Enligt vår tidigare formalism skriver vi

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad j \geq 0 \quad (330)$$

$$J_z = \hbar m_j \quad (331)$$

$$m_j = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j \quad (332)$$

Additionen av \mathbf{L} och \mathbf{S} medför då att

$$m_j = m_l + m_s$$

och att m_j är halvtaligt. En insättning ger

$$j = l \pm 1/2, \quad l > 0 \quad (333)$$

I början betecknade vi tillstånden i atomen med (n, l, m_l) . När spinnet introducerades som ett fjärde kvanttal fick vi uppsättningen (n, l, m_l, m_s) . När vi nu introducerat det totala rörelsemängdsmomentet kan vi lika gärna använda uppsättningen (n, l, j, m_j) när vi betecknar ett tillstånd i atomen. Om vi t.ex. har en spinn upp elektron i L -skalet, ($l = 1$) och med det magnetiska kvanttalet $m_l = -1$, så betecknar vi detta tillstånd $(n, l, m_l, m_s) = (2, 1, -1, 1/2)$. Med den alternativa metoden betecknar vi samma tillstånd $(n, l, j, m_j) = (2, 1, 1 + 1/2, -1 + 1/2) = (2, 1, 3/2, -1/2)$ och refererar till det som $nL_j = 2P_{3/2}$. Än så länge är det ingen skillnad vilken metod vi använder för att identifiera tillstånden, men vi skall senare se att det har en betydelse.

IX.7. Spinnbankoppling

Vi skall nu räkna oss fram till finstrukturen och lägga grunden för beskrivningen av den anomala Zeemaneffekten. Det visar sig att vi måste beakta den växelverkan som elektronens magnetiska moment åstadkommer tillsammans med det magnetfält som atomkärnan utvecklar. I det system där kärnan är i vila rör sig elektronen med hastigheten \mathbf{v} . I det system där elektronen momentant är i vila rör sig då kärnan med hastigheten $-\mathbf{v}$. Enligt Biot och Savarts lag utvecklar kärnan då (relativt elektronen) magnetfältet

$$\begin{aligned}\mathbf{B} &= \frac{\mu_0 \mathbf{j} \times (-\mathbf{r})}{4\pi ||-\mathbf{r}||^3} && (334) \\ &= \frac{\mu_0 -Ze\mathbf{v} \times (-\mathbf{r})}{4\pi ||-\mathbf{r}||^3} \\ &= -\frac{\mu_0 Ze\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{4\pi ||\mathbf{r}||^3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\mu_0 Z e \mathbf{v} \times \mathbf{r}}{4\pi r^3} \\
&= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e \mathbf{v} \times \mathbf{r}}{c^2 r^3}
\end{aligned} \tag{335}$$

där vi använde $\mu_0\epsilon_0 = 1/c^2$. \mathbf{j} betecknar strömtätheten som ger upphov till magnetfältet (relativt elektronen). Då vi utnyttjar definitionen på elektronens rörelsemängdsmoment

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}$$

får vi kärnans magnetfält som

$$\mathbf{B} = \frac{Z e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{L}}{m_e c^2 r^3} \tag{336}$$

Elektronens spinnmagnetiska moment μ_S kommer att växelverka med detta interna fält i atomen. Växelverkningsenergin skriver vi som

$$\begin{aligned}
V_{SL} &= -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} \\
&= \left(+g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \right) \cdot \left(\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 r^3} \mathbf{L} \right) \\
&= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}
\end{aligned}$$

Där vi beaktat att $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ och $g_s = 2$. En noggrannare analys (Thomas precession, som beaktar den relativistiska energin) visar att vi måste införa en extra faktor på 1/2:

$$V_{SL} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2m_e^2 c^2 r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (337)$$

Vi kan nu införa finstrukturkonstanten $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$ och får

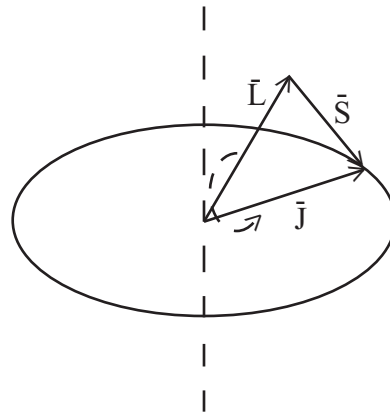
$$V_{SL} = Z\alpha \frac{\hbar}{2m_e^2 c} \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}}{r^3}$$

Vi kan ytterligare utnyttja relationen $J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ och får

$$V_{SL} = Z\alpha \frac{\hbar}{4m_e^2 c} \frac{J^2 - L^2 - S^2}{r^3} \quad (338)$$

Detta är det tillskott i energi som elektronen får p.g.a. att elektronens spinn växelverkar med atomkärnans magnetfält. Eftersom atomens energitillstånd är konstanta i tiden, betyder det att V_{SL} och indirekt $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ måste vara konstanta. Detta inträffar om vinkeln mellan \mathbf{S} och \mathbf{L} är fixerad. De bildar tillsammans vektorsumman \mathbf{J} och precesserar samordnat kring vektorn \mathbf{J} .

Vektorn \mathbf{J} i sin tur kan precessera kring en godtycklig kvantiseringssaxel, se figur (42). I detta fall är j och m_j goda kvanttal. Om vektorerna \mathbf{L} och \mathbf{S} kan röra sig oberoende av varandra är l , s samt m_l och m_s i sin tur goda kvanttal.



Figur 42: Spinnbankopplingen kopplar vektorerna \mathbf{L} och \mathbf{S} . De kopplade vektorerna \mathbf{L} och \mathbf{S} precesserar kring summavektorn \mathbf{J} , som i sin tur har en godtycklig position i förhållande till kvantiseringssaxeln.

Vi ser att spinnrörelsemängdsmomentet och banrörelsemängdsmomentet är kopplade till varandra.

Vi bärknar nu väntevärdet av V_{SL} .

$$\langle V_{SL} \rangle = Z\alpha \frac{\hbar^3}{4m_e c} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= Z\alpha \frac{\hbar^3}{4m_e c} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \frac{2}{a^3 n^3 l(l+1)(2l+1)} \\
&= \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_0 \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)} \tag{339}
\end{aligned}$$

där vi i det sista räknesteget använt oss av ekvation (293) samt uttrycken för Bohrradien a och Rydbergenergin E_0 . Om vi sätter in $j = l + 1/2$ respektive $j = l - 1/2$ får vi

$$\langle V_{SL} \rangle_{j=l+1/2} = \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3 (l+1)(2l+1)} \tag{340}$$

respektive

$$\langle V_{SL} \rangle_{j=l-1/2} = -\frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3 l(2l+1)} \tag{341}$$

Vi söker nu en alternativ skrivning till växelverkningsenergin V_{SL} i ekvation (337) genom att notera elektronernas potentialenergi i kärnans elfält är

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

som ger

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Vi kan nu skriva växelverkningsenergin som

$$V_{SL} = \frac{1}{2m_e^2 c^2 r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \xi \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (342)$$

$$\langle V_{SL} \rangle = \langle \xi \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle \quad (343)$$

fås

$$\langle V_{SL} \rangle = \langle \xi \rangle \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \quad (344)$$

som ger

$$\langle V_{SL} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi \rangle \begin{cases} l & , \text{ då } j = l + 1/2 \\ -l - 1 & , \text{ då } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (345)$$

Tidigare (före införandet av spinnbankopplingen) hade vi att energin endast berodde av n , enligt $E_n = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 \frac{E_0}{n^2} \approx -\frac{Z^2 E_0}{n^2}$ (då $\mu \approx m_e$). Mot denna energi svarade en degenerering på $2n^2$, d.v.s. så här många vågfunktioner hade samma energi. När vi inkluderar spinnbankopplingen minskar denna degenerering, eftersom energin nu visar sig också bero av l . Mot varje l svarar två j -värden, så varje (n, l) -energitillstånd klyvs i två energitillstånd. Energiskillnaden mellan dessa, som är

$$\langle V_{SL} \rangle_{j=l+1/2} - \langle V_{SL} \rangle_{j=l-1/2} = \frac{Z^4 \alpha^2 E_0}{n^3 l(l+1)}$$

kallas *spinnbansplittringen*.

IX.8. Relativistisk korrektion till spinnbankopplingen

Elektronens relativistiska rörelseenergi är

$$\begin{aligned} K' &= \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2} - m_e c^2 \\ &= m_e c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_e^2 c^2}} - m_e c^2 \\ &\approx m_e c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_e^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_e^4 c^4} \right) - m_e c^2 \\ &= \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} \end{aligned} \tag{346}$$

$$= K + K_{rel} \tag{347}$$

där vi betecknar den ledande korrektionen till den klassiska rörelseenergin som K_{rel} . Vi tar väntevärdet av denna i tillståndet (n, l, j, m_j) :

$$\begin{aligned}
 \langle K_{rel} \rangle &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left\langle \left(\frac{p^2}{2m_e} \right)^2 \right\rangle \\
 &= -\frac{1}{2m_e c^2} \langle (E - V)^2 \rangle \\
 &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\langle E^2 \rangle - 2 \langle V E \rangle + \langle V^2 \rangle \right)
 \end{aligned}
 \tag{348}$$

I detta räknesteg utnyttjar vi den klassiska definitionen på den totala energin $E = \frac{p^2}{2m} + V$, där E alltså inte innehåller den relativistiska energin mc^2 .

De tre väntevärdena är

$$\langle E^2 \rangle = E_n^2$$

$$\langle VE \rangle = E_n \langle V \rangle = -\frac{Ze^2 E_n}{4\pi\epsilon_0 a n^2}$$

där vi använt ekvation (294), och

$$\begin{aligned} \langle V^2 \rangle &= \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \\ &= \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2}{a^2 n^3 (2l + 1)} \end{aligned}$$

där vi använt ekvation (292). Vi förenklar sedan dessa uttryck genom att införa finstrukturkonstanten α , och erhåller slutligen

$$\langle K_{rel} \rangle = -\frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} m_e c^2 \left(-\frac{3}{8n} + \frac{1}{2l+1} \right)$$

Det slutliga energitillskottet blir

$$\begin{aligned} \langle V_{SL} \rangle + \langle K_{rel} \rangle &= \frac{Z^4 \alpha^4}{2n^3} m_e c^2 \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(2l+1)} - \frac{2}{2l+1} + \frac{3}{4n} \right) \\ &= -\frac{Z^4 \alpha^4}{2n^3} m_e c^2 \left(\frac{2}{2j+1} - \frac{3}{4n} \right) \\ &= -\frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_0 \left(\frac{2}{2j+1} - \frac{3}{4n} \right) \end{aligned} \quad (349)$$

Energien för tillståndet (n, l, j, m_j) i en atom med en elektron är alltså

$$E_{nj} = E_n - \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_0 \left(\frac{2}{2j+1} - \frac{3}{4n} \right) \quad (350)$$

Urvalsreglerna för energiövergångar i en atom med spinnbankoppling är då

$$\Delta l = \pm 1 \quad (351)$$

$$\Delta j = -1, 0, 1 \quad (352)$$

$$\Delta m_j = -1, 0, 1 \quad (353)$$

Observera att $j : 0 \rightarrow 0$ är förbjudet.

IX.9. Zeemaneffekten

Vi skall nu behandla den normala och anomala Zeemaneffekten med hänsyn till spinnbankopplingen. Den tidigare behandlingen av den normala Zeemaneffekten är inte sanningsenlig, eftersom man då varken tog hänsyn till elektronens spinn eller dess möjliga koppling till banspinnet (rörelsemängdsmomentet i förhållande till atomkärnan). Vi kommer att undersöka båda fallen i denna sektion.

Zeemansplittringen av spektrallinjerna uppkommer för att elektronens magnetiska moment växelverkar med ett yttre magnetfält. Växelverkningsenergin är

$$V_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

Vi är som tidigare intresserade av väntevärdet, som blir

$$\langle V_M \rangle = -\langle \mu_z \rangle B_z$$

då magnetfältet är riktat i z -axelns riktning. Elektronens totala magnetiska moment är vektorsumman av ban- och egenspinndelarna, enligt

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} - g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$$

Där vi valt $g_l = 1$ och $g_s = 2$. Vi skiljer nu på två fall. I det första är B_z tillräckligt starkt för att det interna magnetfältet i atomen skall kunna negligeras (approximeras till noll), d.v.s. \mathbf{L} och \mathbf{S} kan anses vara okopplade och utför självständiga precessionsrörelser kring den magnetiska axeln (z -axeln i det här fallet). Vi får

$$\langle \mu_z \rangle = -\frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\hbar m_l + \hbar m_s) = -\mu_B (m_l + 2m_s)$$

Växelverkningsenergin är då

$$\langle V_M \rangle = -\langle \mu_z \rangle B_z = \mu_B B_z (m_l + 2m_s) \quad (354)$$

Energitillstånden för en atom i ett starkt yttre magnetfält är

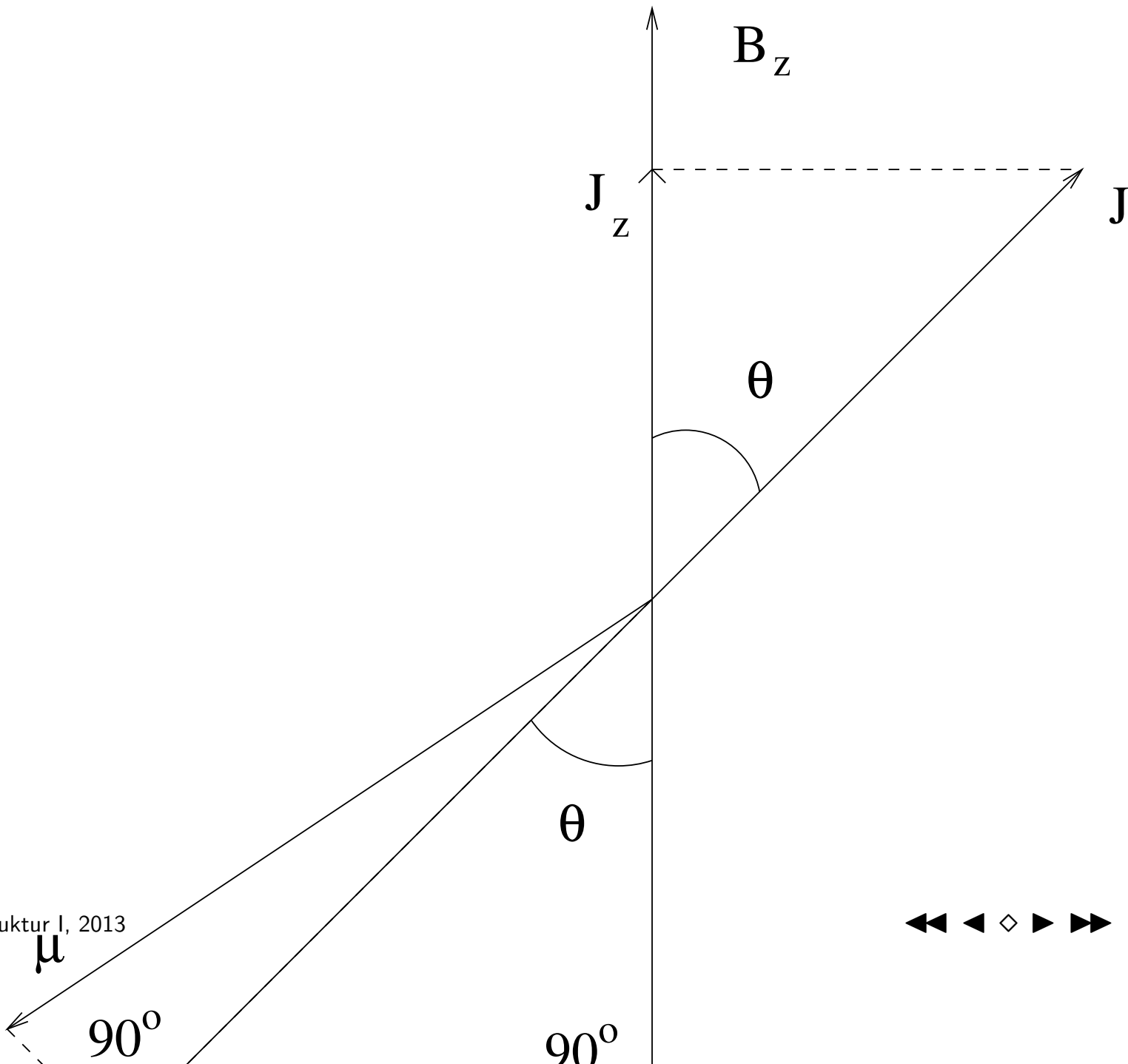
$$E_{nm_l m_s} = E_n + \mu_B B_z (m_l + 2m_s) \quad (355)$$

Vi övergår nu till fallet att *det yttre magnetfältet är relativt svagt*, så att spinnbankopplingen är betydande. Vi såg tidigare att i detta fall är (n, l, j, m_j) *goda kvanttal* och att rörelsemängdsmoment är $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Vi skriver allmänt

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \quad (356)$$

och förväntar oss att växelverkningsenergin ges av

$$\langle V_M \rangle = - \langle \mu_z \rangle B_z$$



Tidigare såg vi att det magnetiska momentet var (anti)parallellt med rörelsemängdsmomentet. Vi kräver att detta skall gälla också här, d.v.s. vi vill ha att $\mu_J \parallel \mathbf{J}$. Se Figur 43.

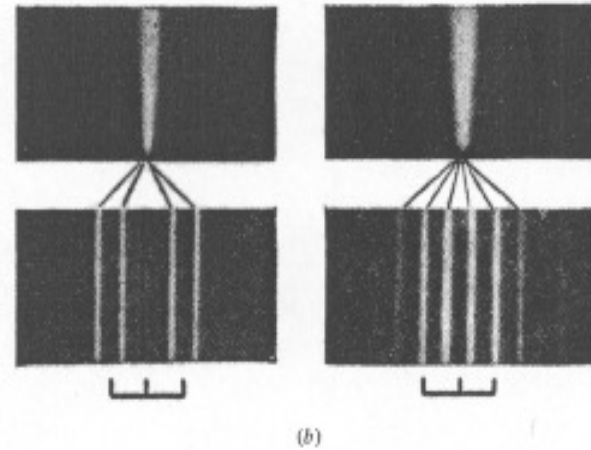
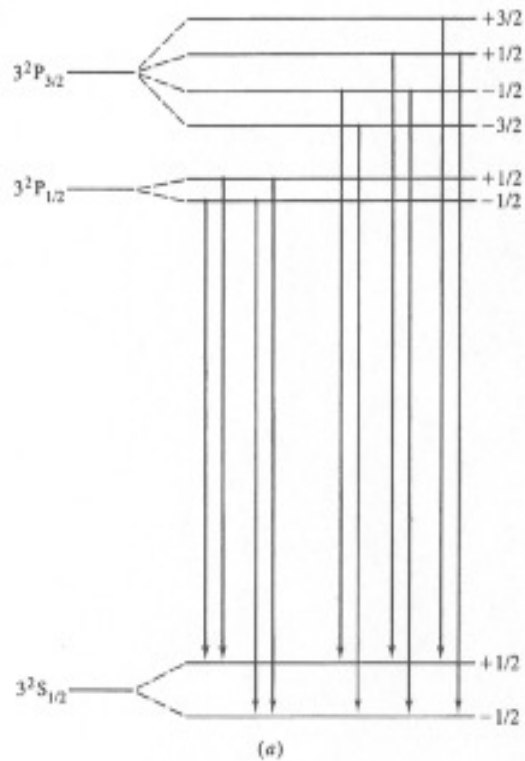


Figure 9.11 (a) Splitting of the $3^2S_{1/2}$, $3^2P_{1/2}$, and $3^2P_{3/2}$ states of sodium by a magnetic field. (b) In a magnetic field the allowed transitions from the $3^2P_{1/2}$ states to the $3^2S_{1/2}$ states result in four lines; the allowed transitions from the $3^2P_{3/2}$ states to the $3^2S_{1/2}$ states result in six lines. (Harvey Elliot White, Introduction to Atomic Spectra, McGraw Hill, New York, 1934, p. 152.)

Figur 44: Uppspjälkningen av $3^2S_{1/2}$, $3^2P_{1/2}$ och $3^2P_{3/2}$ tillstånden i natrium i ett magnetfält. (a) I magnetfältet resulterar de tillåtna övergångarna från $3^2P_{1/2}$ tillstånden till $3^2S_{1/2}$ tillstånden i fyra linjer. (b) De tillåtna övergångarna från $3^2P_{3/2}$ tillstånden till $3^2S_{1/2}$ tillstånden resulterar i sex linjer.

Vi projicerar nu det totala magnetiska momentet på \mathbf{J} och får vektorkomponenten

$$\mu_J = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{J}}{||\mathbf{J}||^2} \mathbf{J} \quad (357)$$

$$= \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{J}}{||\mathbf{J}||} \mathbf{J}^\circ \quad (358)$$

$$= \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{J}}{J} \mathbf{J}^\circ \quad (359)$$

Skalärkomponenten är

$$\begin{aligned} \mu_J &= \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{J}}{J} \\ &= \frac{-\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S})}{J} \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar J} (L^2 + 2S^2 + 3\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\mu_B}{\hbar J}(L^2 + 2S^2 + \frac{3}{2}(J^2 - L^2 - S^2)) \\
&= -\frac{\mu_B}{2\hbar J}(3J^2 - L^2 + S^2)
\end{aligned} \tag{360}$$

Vi behöver z -komponenten:

$$\mu_z = \mu_J \cos \theta = \mu_J \frac{J_z}{J}$$

Vi multiplicerar med J^2 och tar väntevärdet:

$$\begin{aligned}
\hbar^2 j(j+1) \langle \mu_z \rangle &= \langle \mu_z J^2 \rangle \\
&= \langle J_z J \mu_J \rangle \\
&= -\frac{\mu_B}{2\hbar} \langle J_z (3J^2 - L^2 + S^2) \rangle \\
&= -\frac{\mu_B}{2\hbar} \hbar^2 (3j(j+1) - l(l+1) + 3/4) \langle J_z \rangle
\end{aligned}$$

Förenkling ger

$$\begin{aligned}\langle \mu_z \rangle &= -\frac{\mu_B}{2\hbar} \frac{3j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{j(j+1)} \langle J_z \rangle \\ &= -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \langle J_z \rangle\end{aligned}\quad (361)$$

där g_J kallas *Landes g-faktor* och har värdet

$$g_J = \frac{3j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)} = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)} \quad (362)$$

Växelverkningsenergin är

$$\begin{aligned}\langle V_M \rangle &= -\langle \mu_z \rangle B_z \\ &= g_J \frac{\mu_B}{\hbar} B_z \langle J_z \rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= g_J \frac{\mu_B}{\hbar} B_z \hbar m_j \\
&= g_J \mu_B B_z m_j
\end{aligned} \tag{363}$$

Energitillstånden för en atom i ett svagt yttre magnetfält är då

$$E_{nljm_j} = E_{nj} + g_J \mu_B B_z m_j \tag{364}$$

Uppgifter

- [1]** I ett Stern-Gerlach-experiment får en vätestråle från en ugn med temperaturen 500 K gå en halv meter genom ett magnetfält med fältgradienten 20 T/m. Beräkna avståndet mellan de avlänkade strålarna, då de kommer ut ur magnetfältet. Varför är det acceptabelt att anta att väteatomerna är i sitt grundtillstånd? (B & M 8.8).
- [2]** 3D-nivån i en atom med en elektron består av tio olika tillstånd, som har samma energi i den teoretiska beskrivningen om inte relativistiska effekter beaktas eller om inget yttre magnetfält uppträder. Vi inför ett yttre magnetfält B med en styrka, som betydligt överskrider styrkan för det inre fältet som ger upphov till spinnbankopplingen. Bestäm det energitillskott som varje subtillstånd på energinivån 3D erhåller och rita upp ett energinivådiagram, där de olika nivåerna

är identifierade med sina kvanttal. Är den tiofaldiga degenereringen av 3D-nivån fullständigt bruten i detta fall? (B & M 8.20).

X. Atomer med många elektroner

X.1. Centrfältsmodellen

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

$$\frac{p_1^2}{2m_e} + \dots + \frac{p_Z^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) = E \quad (365)$$

Vi utför operatorsubstitutionerna

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

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

och får

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2 \right) \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (366)$$

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:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j=1}^Z \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \quad (367)$$

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

$$V_c(r_i) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} Z_{eff}(r_i) \quad (368)$$

så att

$$\begin{aligned}\lim_{r \rightarrow 0} V_c &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \\ \lim_{r \rightarrow \infty} V_c &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}\end{aligned}\tag{369}$$

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

$$V = V_c(r_1) + \dots + V_c(r_Z) = \sum_{i=1}^Z V_c(r_i)\tag{370}$$

Den tidsberoende Schrödingerekvationen blir

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2 \right) \Psi + (V_c(r_1) + \dots + V_c(r_Z)) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}\tag{371}$$

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

$$\Psi = \psi(r_1, \dots, r_Z)\phi(t) \quad (372)$$

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

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2 \right) \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_Z \phi \\ & + (V_c(r_1) + \dots + V_c(r_Z)) \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_Z \phi \\ = & i\hbar \left(\frac{d\phi_1}{dt} \phi_2 \cdot \dots \cdot \phi_Z + \dots + \frac{d\phi_Z}{dt} \phi_1 \cdot \dots \cdot \phi_{Z-1} \right) \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_Z \end{aligned} \quad (373)$$

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

$$\begin{aligned}
& \psi_2 \cdot \dots \cdot \psi_Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \psi_1 + (V_c(r_1) - \lambda) \psi_1 \right) + \\
& \dots \\
& + \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_{Z-1} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_Z^2 \psi_Z + (V_c(r_Z) - \lambda) \psi_Z \right) \\
& = 0
\end{aligned} \tag{374}$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \psi_i + V_c(r_i) \psi_i = E_i \psi_i, \quad i = 1, \dots, Z \tag{375}$$

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

$$\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_Z) = \psi_1(r_1)e^{-iE_1t/\hbar} \cdot \dots \cdot \psi_Z(r_Z)e^{-iE_Zt/\hbar} \quad (376)$$

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 (375) 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).

X.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 atomen med många elektroner. På detta sätt har man lyckats bestämma energiordningen för de olika subskalen. Subskalen 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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\Psi_{3s} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi_{3s} + V_{ee}\Psi_{3s} = E\Psi_{3s} \quad (377)$$

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 6: 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.

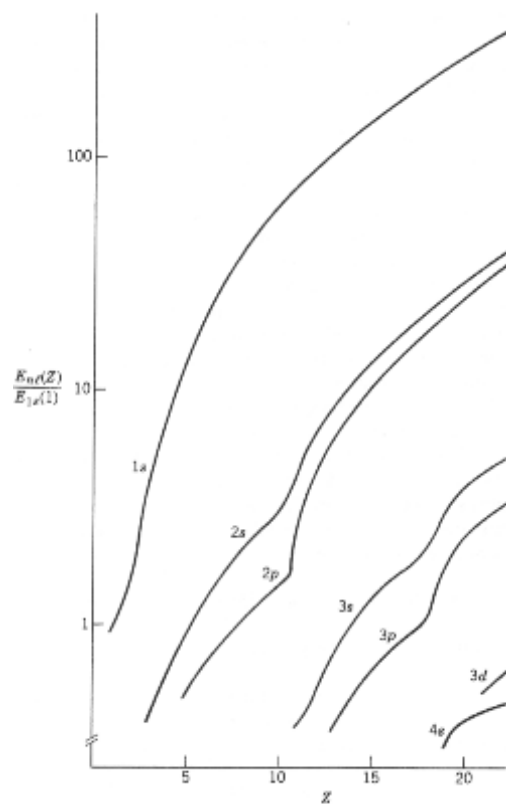
T.ex. med tre elektroner i $2p$ -skalet fås $2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$.

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 $4s^2$.

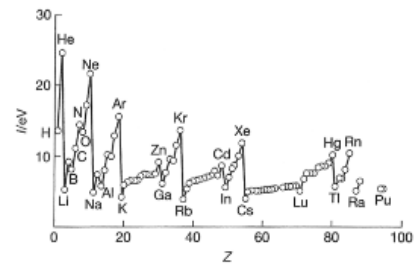
Slutna skal uppträder då subskalen blir fyllda enligt regeln $2(2l + 1)$. De fyllda elektronskalen uppträder vid följande värden på ordningstalet Z .

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

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*.

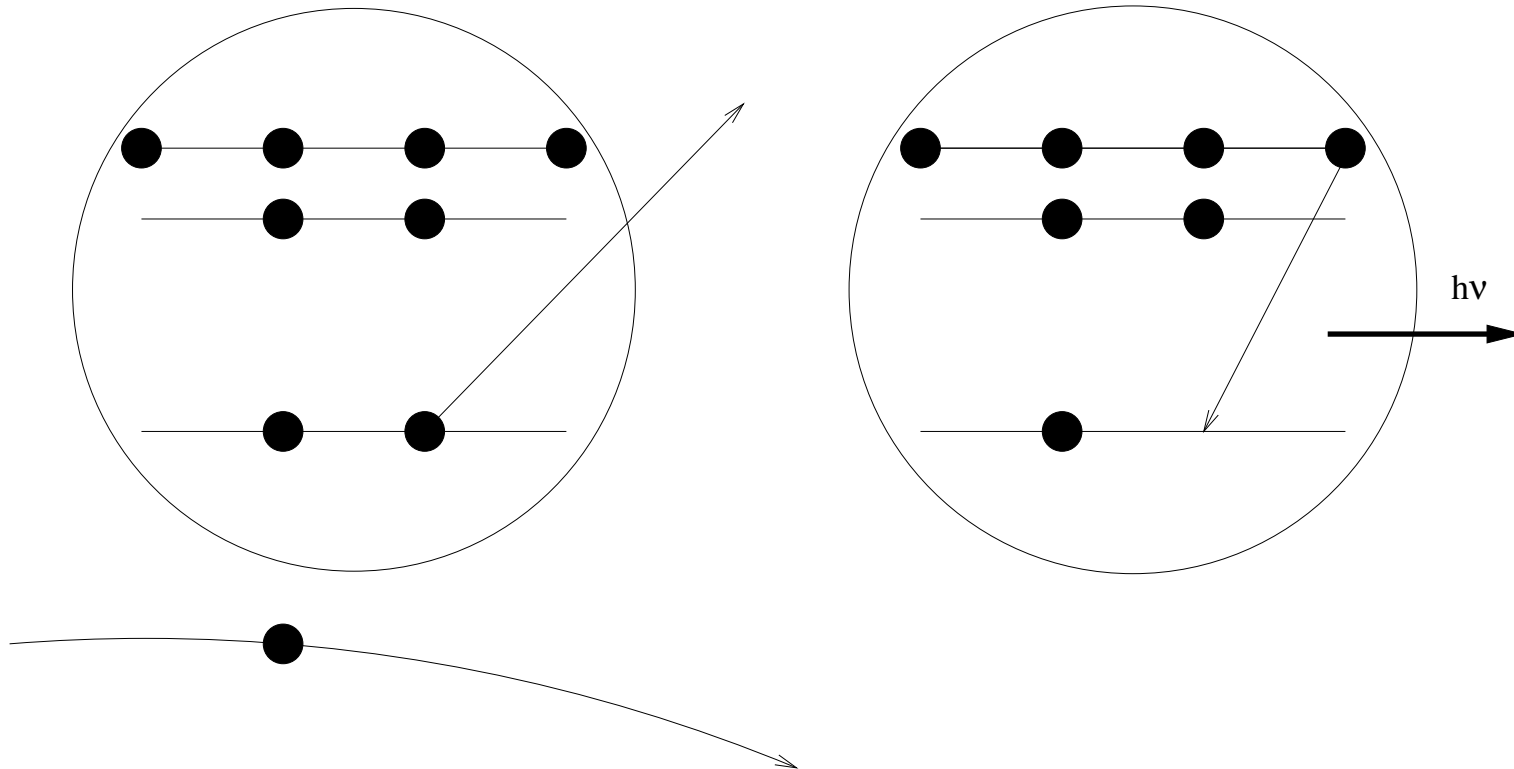


Figur 45: Enelektronenergier som funktion av Z för de lägsta elektronorbitalerna.



Figur 46: Jonisationsenergin som funktion av atomnumret Z .

X.3. Röntgenstrålning och spinnbankkoppling



Figur 47: 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

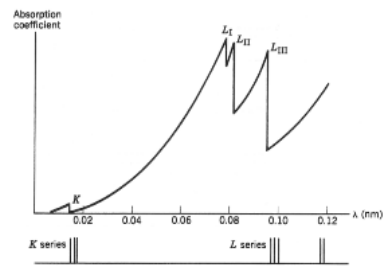
$$h\nu_{L_1 \rightarrow K} = \frac{hc}{\lambda_K} - \frac{hc}{\lambda_{L_1}} \quad (378)$$

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

Med beaktande av absorptionskoefficienten μ_x fås absorptionslagen

$$I = I_0 e^{-\mu_x x} \quad (379)$$

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 48: K och L absorptionskanterna i bly.

X.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

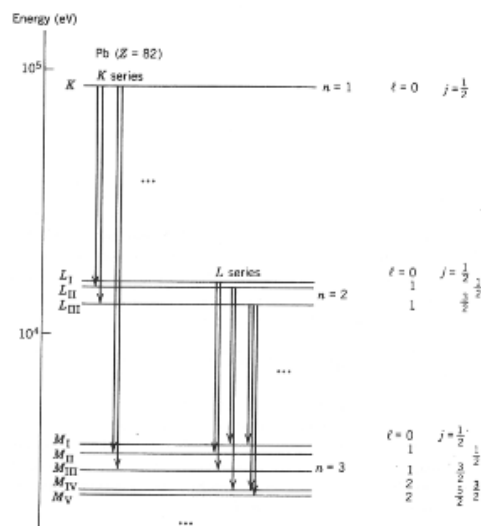
$$||\Psi(1, 2, t)||^2 = ||\Psi(\mathbf{r}_1, S_{1z}, \mathbf{r}_2, S_{2z}, t)||^2 = ||\Psi(\mathbf{r}_2, S_{2z}, \mathbf{r}_1, S_{1z}, t)||^2 = ||\Psi(2, 1, t)||^2$$

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 49: Röntgennivåer och tillåtna elektriska dipolövergångar i bly.

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

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

och

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

där spinndelen av vågfunktionen symboliskt betecknas med χ .⁶ 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

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

⁶I 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

$$\psi_c^A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \end{vmatrix} \quad (380)$$

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

$$\psi_A(1, 2, \dots, Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_Z(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_Z(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(Z) & \psi_2(Z) & \dots & \psi_Z(Z) \end{vmatrix} \quad (381)$$

X.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

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

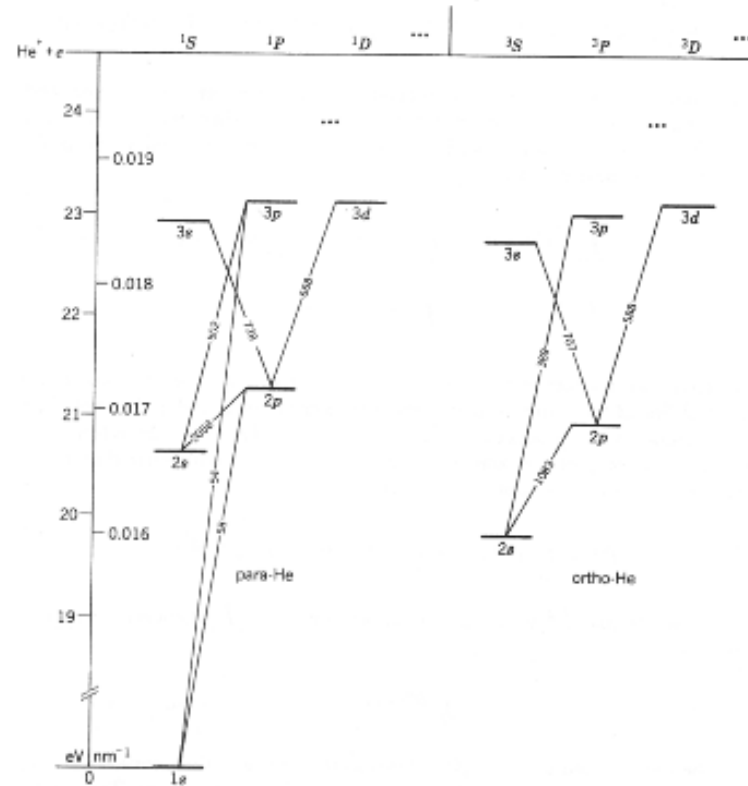
för att erhålla en antisymmetrisk, sammansatt egenfunktion som ett elektronsystem bör ha. Om vi har två elektroner så är de möjliga symmetriska, sammansatta spinn-egenfunktionerna

$$\chi_{-1}^S = \chi_{-}(1)\chi_{-}(2) \quad (382)$$

$$\chi_0^S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) + \chi_{-}(1)\chi_{+}(2)) \quad (383)$$

$$\chi_1^S = \chi_{+}(1)\chi_{+}(2) \quad (384)$$

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 50: 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

$$S^2 = \hbar s(s + 1) \quad (385)$$

$$S_z = \hbar m_s \quad (386)$$

$$m_s = m_{s1} + m_{s2} \quad (387)$$

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, 0, \dots, s - 1, s \quad (388)$$

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).

X.6. Alkalimetallerna

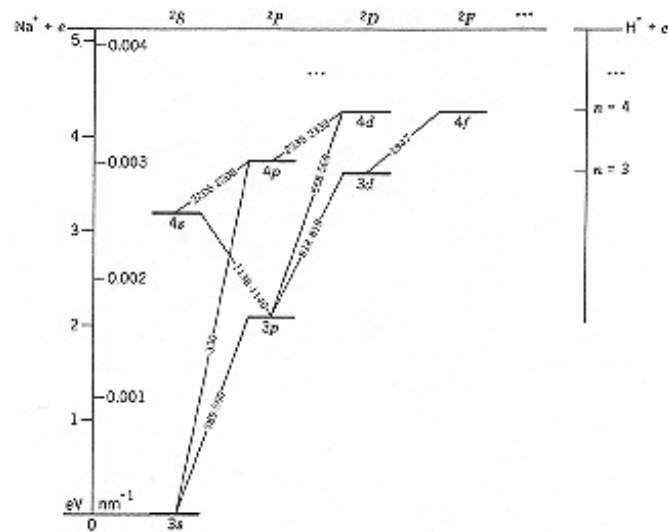
Alkalimetallerna har en elektron i det yttersta skalet. De slutna elektronsystemen (i engelskan *core*) är t.ex. $1s^2$ (för litium) och $1s^22s^22p^6$ (för natrium). Valenselektronen bestämmer atomens spektroskopiska och kemiska egenskaper. Genom att addera z -komponenterna av \mathbf{L}_i och \mathbf{S}_i 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".



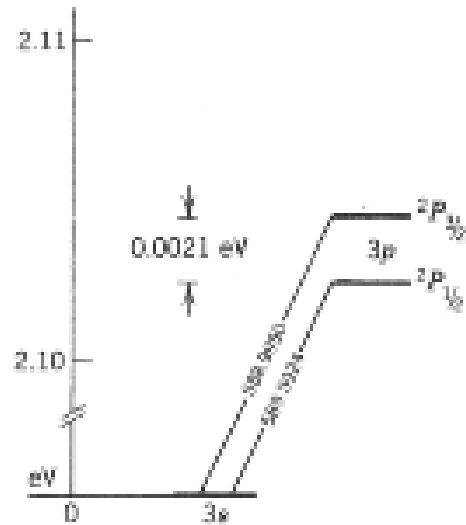
Figur 51: Energinivåer i natrium. Vätets energinivåer visas även.

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

$$\langle V_{SL} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi_c \rangle \begin{cases} l & , \text{ då } j = l + 1/2 \\ -l - 1 & , \text{ då } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (389)$$

enligt ekvation (345).



Figur 52: Spinnbansplittringen av $3p$ nivån i natrium. $3p \rightarrow 3s$ övergången producerar två närliggande D-linjer i natriums spektrum (gult ljus).

X.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 $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$.

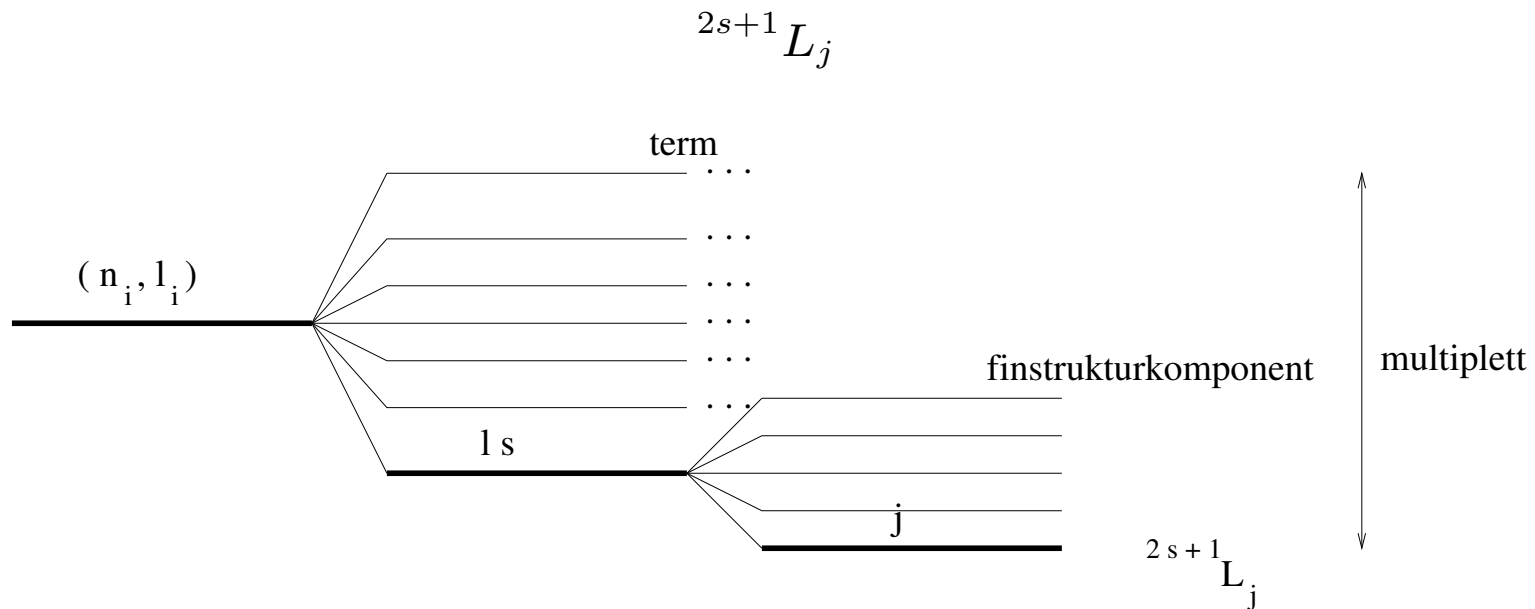
Goda kvanttal är nu (l, m_l, s, m_s) , med vilka man beskriver tillstånden i atomen. Energitillstånden är degenererade då de beror på l och s , men inte på m_l eller m_s . Degenerationen för tillståndet l_s är då $(2l + 1)(2s + 1)$. Man kan införa det totala rörelsemängdsmomentet $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, 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 53: 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 53.

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

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

X.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

$$\langle V_{SL} \rangle_{j_{min}} = \begin{cases} -As(l+1)\hbar^2 & \text{då } j = l - s \\ -Al(s+1)\hbar^2 & \text{då } j = s - l \end{cases} \quad (390)$$

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 .

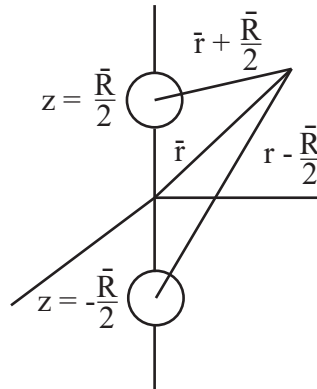
XI. Molekyler

I en molekyl binds två eller flera atomer till varandra. Bindningen är *kovalent*, då två atomer delar på två elektroner eller en *jonbindning*, då två atomjoner med olika laddning attraherar varandra. Dessa två typer av bindningar kan även förekomma inom samma molekyl (som då måste ha åtminstone tre atomer). Svagare bindningar är sk. *van der Waals-bindningar*, där atomernas elektriska dipolmoment utövar den attraktiva kraftverkan. Dessutom finns det *metallbindningar* o.s.v. Typiska excitationer i atomen är rotations- och vibrationsexcitationen, men givetvis förekommer även elektronexcitationer.

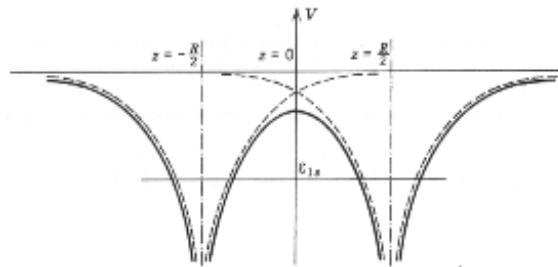
XI.1. "Kvanttunneleffekten" i H_2^+ -molekylen

Vätgas består av H_2 -molekyler. Vi skall först betrakta en jon H_2^+ av denna moleky. De båda atomkärnorna delar alltså på en elektron. Man kan säga att elektronen, som kretsar runt de båda kärnorna (protonerna) håller ihop molekylen. Vi antar att atomkärnorna har fasta positioner.

Elektronen känner av den kraftigaste attraktionen i lägen $-R/2$ och $R/2$ på z -axeln, där R är avståndet mellan protonerna (figur 54). Mitt emellan protonerna blir potentialenergifunktionen symmetrisk, då de båda kurvorna anpassas till varandra (figur 55).



Figur 54: De molekylära koordinaterna för H_2^+ .



Figur 55: Elektronens potentialenergi i H_2^+ , då den rör sig längs symmetriaxeln.

Grundtillståndets vågfunktion för elektronen nära den ena protonen betecknas $\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2)$ och

nära den andra $\phi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2)$, se figur 54. Pga symmetrin hos potentialen bör energierna i de båda lägena vara lika stora, ϵ_{1s} .

Sannolikheten för elektronen då den är i läget $\mathbf{r} = -\mathbf{R}/2$ är $P(-\mathbf{r})$ och denna är lika med sannolikheten $P(\mathbf{r})$ då elektronen är i läget $\mathbf{r} = \mathbf{R}/2$. Detta leder till

$$\psi(-\mathbf{r}) = \pm\psi(\mathbf{r})$$

Den jämna vågfunktionen skrivs som

$$\psi_+(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2) + \phi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a + \phi_b)$$

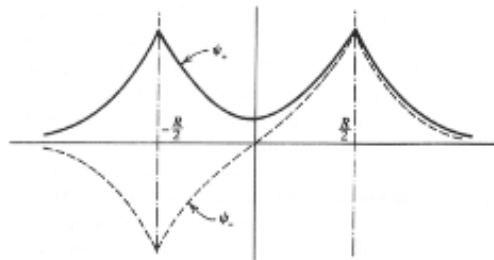
och den udda som

$$\psi_-(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2) - \phi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a - \phi_b)$$

Energien beräknas som

$$\langle \epsilon \rangle = \epsilon_{\pm} = \int \psi_{\pm}^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\pm} d\mathbf{r} = \dots = \epsilon_{1s} + G + S$$

där G är medelvärdet av Coulombväxelverkan mellan elektronen och kärnan i de båda lägena $\mathbf{R}/2$ och $-\mathbf{R}/2$ och S är en interferensterm eller överlapp mellan de två lägena ovan. Denna term är viktig då man med den förklarar hur molekylén binds ihop. Då elektronen den mesta tiden är i närheten av den ena eller andra protonen kommer rörelsen mellan dessa lägen att ge upphov till en bindning.



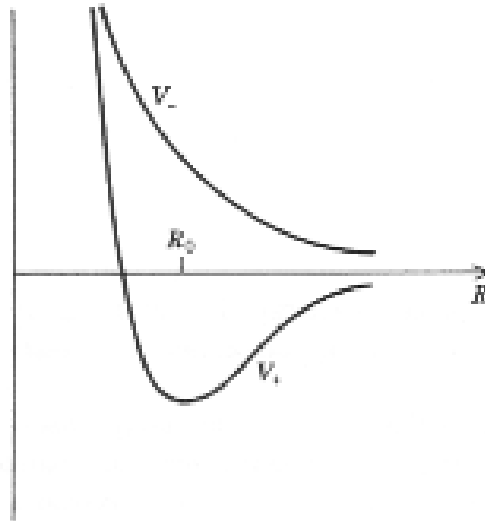
Figur 56: Egenfunktionerna $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$ för H^{2+} . Emedan den symmetriska vågfunktionen ψ_+ ger en större sannolikhet för elektronen att vistas i området mellan kärnorna, minskas repulsionen mellan kärnorna vilket leder till att en bindning uppstår.

Kvanttunneleffekten som omnämndes i rubriken syftar på det att en barriär i potentialenergikurvan uppträder mitt emellan de två attraktiva lägena närmast kärnorna. Elektronen tunnlar mellan dessa lägen. En analys av energiuttrycket ovan visar att $\epsilon_{\pm} \rightarrow \epsilon_{1s}$ då avståndet mellan kärnorna växer. De båda atomerna separeras. ϵ_{-} -termen är negativ vilket gör att ϵ_{+} ligger lägre i energi. En noggrannare analys visar att ϵ_{+} -tillståndet är grundtillståndet i molekylen medan ϵ_{-} inte är bundet.

Vi inför beteckningen

$$V_{\pm} = \epsilon_{\pm} - \epsilon_{1s}$$

som anger potentialenergifunktionen för de båda kärnorna. V_{-} är repulsiv och V_{+} attraktiv. R_0 anger jämviktsläget. Se Figur 57. En beräkning ger $V_{+} = 2,79$ eV och $R_0 = 0,106$ nm.



Figur 57: Den effektiva potentialen för proton-proton systemet i H_2^+ , som funktion av avståndet mellan protonerna. Protonerna binds ihop av elektronen, som har energierna V_+ och V_- . Minimum för kurvan V_+ ger jämviktstillståndet vid avståndet R_0 mellan protonerna.

XI.2. Kovalent bindning i H₂-molekylen samt σ - och π -orbitalen

Grundtillståndet för ett system med två elektroner är $1s^2$:

$$\psi(1, 2) = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)\chi^A(1, 2)$$

Vågfunktionen är antisymmetrisk för ett fermionsystem. Då vi beaktar att kärnorna är separerade kan vi i första approximation tillskriva de båda protonerna varsin elektron.

$$\psi(1, 2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2 + \mathbf{R}/2)\chi^A(1, 2)$$

Nu har vi svårt att avgöra vilken elektron som tillhör vilken proton och därför blandar vi de båda möjligheterna.

$$\psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2 + \mathbf{R}/2) + \phi_{1s}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}/2)) \chi^A(1, 2)$$

Nu är spinnvågfunktionen antisymmetrisk. Tar man den symmetriska spinnvågfunktionen måste den spatiala vågfunktionen vara antisymmetrisk:

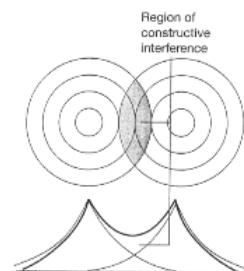
$$\chi^S(1, 2) = \begin{cases} \chi_1^S(1, 2) & = \chi_+(1)\chi_+(2) \\ \chi_0^S(1, 2) & = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)) \\ \chi_{-1}^S(1, 2) & = \chi_-(1)\chi_-(2) \end{cases} \quad (391)$$

Vi erhåller

$$\psi_T(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2 + \mathbf{R}/2) - \phi_{1s}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}/2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}/2)) \chi^S(1, 2)$$

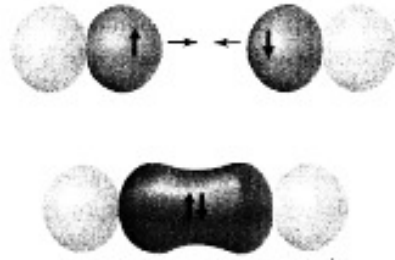
Undre indexen S och T avser i den totala vågfunktionen singlett och triplett i spindelen. Då vi kvadrerar vågfunktionerna får vi en interferensterm som beror på överlappet av vågfunktionerna i

området mellan de båda kärnorna. Denna förklarar bindningen. *Singlettillståndet är bundet, men inte triplettillståndet.*



Figur 58: Konstruktiv interferens då två $1s$ orbitaler överlappar i H_2 och bildar en σ_- bindning.

Bindningarna i vätemolekylen är beroende av elektrondensiteten i området mellan kärnorna. Sett i tre dimensioner har elektrondensiteten i detta område cylindrisk symmetri i förhållande till molekylen axel. De båda elektronerna har motsatt spinn i detta område (singlett). En elektron som befinner sig i detta område sägs vara i en σ -orbital. σ -orbitalen är uppbyggd på en $1s$ -orbital, där $l = 0$.



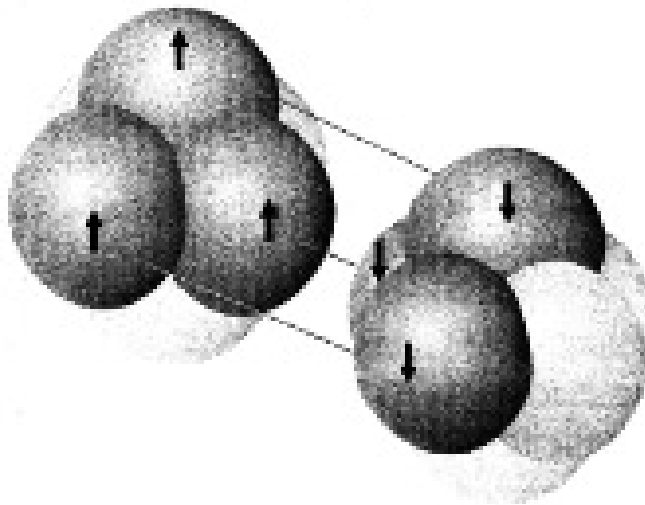
Figur 59: Schematisk bild över hur en σ bindning bildas av överlappningen mellan två p orbitaler.

Energierna för singlett- och triplettillstånden betecknar vi nu som

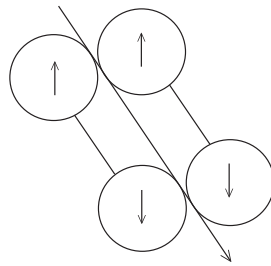
$$\epsilon_{S(+),T(-)} = 2\epsilon_{1s} + G' \pm S'$$

S' beror av elektronernas överlapp och har olika tecken för singlett (+) och triplett (-).

Även molekyler med många elektroner ger upphov till σ -orbital. Vi kan som exempel ta kväve N_2 . Elektronkonfigurationen i kväve är $[1s^2]2s^22p_x^12p_y^12p_z^1$. De två p_z -elektronerna bildar en σ -bindning, med cylindrisk symmetri, p_x och p_y orbitalen har sina elektronfördelningar orienterade \perp mot molekylaxeln z . $2p_x$ - och $2p_y$ - orbitalen i vardera atomen, bildar två π -orbitaler. Dessa har rörelsemängdsmomentet 1 runt molekylaxeln. Elektronparen är spinnparade (singlett) med antisymmetri över bindningen.



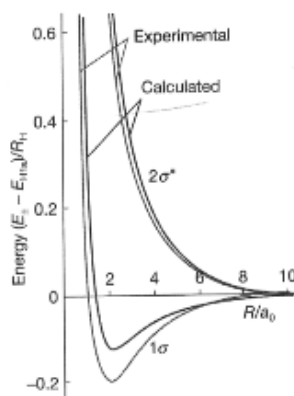
Figur 60: Bindningsstrukturen i en kvävemolekyl. Det finns en σ - bindning och två π - bindningar. Elektrondensiteten har cylindrisk symmetri i förhållande till den internukleära axeln.



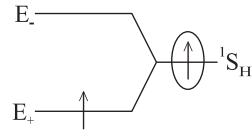
Figur 61: Bildandet av en π -orbital

XI.3. Elektronstrukturen för diatomiga molekyler

Vi studerar nu energinivåstrukturen för H_2^+ med tillhjälp av molekylorbitalen, som introducerades i föregående avsnitt. Vi får två molekylorbitaler σ_+ och σ_- genom att kombinera två vågfunktioner ($\psi_{1s}(A)$ och $\psi_{1s}(B)$). Den ena är bindande (σ_+) och den andra antibindande (σ_-).

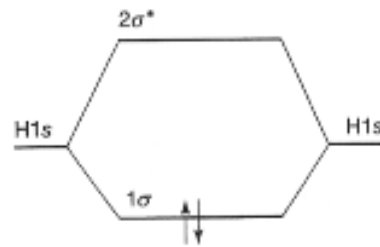


Figur 62: Den beräknade och experimentella molekylära potentialenergin för en vätemolekyljon.



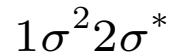
Figur 63: Energin för H_2^+

Vi kan nu göra upp följande modell för vätemolekylen H_2 : med två $1s$ -orbitaler kommande från två väteatomer fås en bindande (σ_+) och en antibindande (σ_-) molekylorbital. Elektronkonfigurationen kan skrivas som $\sigma_+^2\sigma_-^0$.

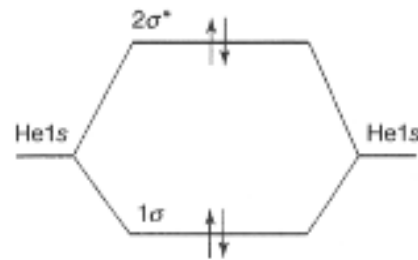


Figur 64: Ett molekylärt orbitalenergidigram. Detta är konstruerat från överlappningen av $H1s$ orbitaler.

Det är även vanligt att använda en beteckning där σ_+ ersätts med σ och σ_- med σ^*



Molekylorbitaldiagrammet för He_2 är $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$. Se Figur 65. Här har vi lika många bindande och antibindande orbitaler. Resultatet är nollbindning, eller ingen bindning alls.



Figur 65: Grundkonfigurationen för elektronerna i den hypotetiska fyra elektrons molekyl He_2 .

Ett mått på nettobindningen i en molekyl är *bindningsordningen* b , definerad som

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (392)$$

Exempel:

$$\text{H}_2^+ \quad b = \frac{1}{2}(1 - 0) = 0,5$$

$$\text{H}_2 \quad b = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

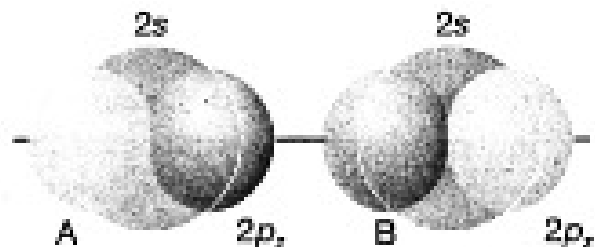
$$\text{He}_2^2 \quad b = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

Bindningsordningen $b = 0$ för He_2 tyder på att He_2 inte existerar, utan helium bildar enatomiga molekyler.

Molekylorbital i period 2

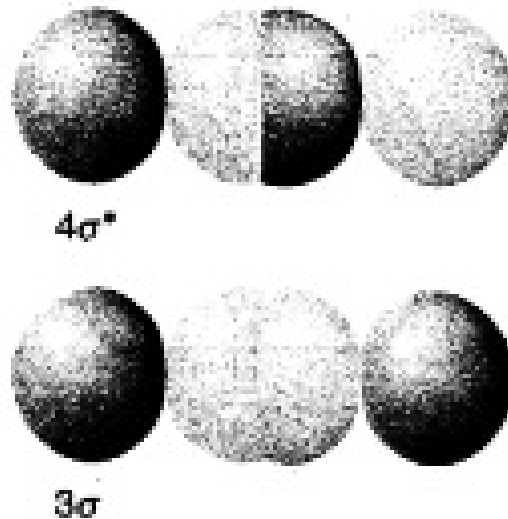
Då vi har flere elektroner i molekylen blir som följande orbital $2s$ - och $3p$ - orbitalerna involverade (period 2). Den allmänna principen är att alla orbitaler med den rätta symmetrin ger upphov till molekylorbitaler. De har stort överlapp i rummet (överlappsintegralen $S = \int \Psi_A^* \Psi_B d\tau$). De aktuella orbitalerna är $2s$ och $2p_z$. σ -orbitalen bildas som

$$\psi = C_{A2s}\psi_{A2s} + C_{B2s}\psi_{B2s} + C_{A2p_z}\psi_{A2p_z} + C_{B2p_z}\psi_{B2p_z}$$



Figur 66: Enligt molekylär orbitalteori, är σ orbitaler byggda av alla orbitaler med passlig symmetri. I homonukleära diatomiga molekyler från period 2 betyder detta att två $2s$ och två $2p$ orbitaler borde användas. Från dessa fyra kan man sedan konstruera fyra molekylorbitaler.

Överlappsintegralen har ett stor värde om ψ_A och ψ_B samtidigt är stora på samma område. Om orbitalerna är identiska t.ex. $1s$ eller $2s$ är $S = 1$. Typiska värden för $n = 2$ orbitaler är $S = 0, 2 \rightarrow 0, 3$. I regel har man ingen överlapp mellan s , och p_x och p_z orbitalerna.



Figur 67: Bindande och antibindande σ -orbitaler byggda från överlappen av två p -orbitaler.

Energimässigt kan vi dela in de fyra molekylorbitalerna i två grupper

$$\psi = C_{A2s}\psi_{A2s} + C_{B2s}\psi_{B2s}$$

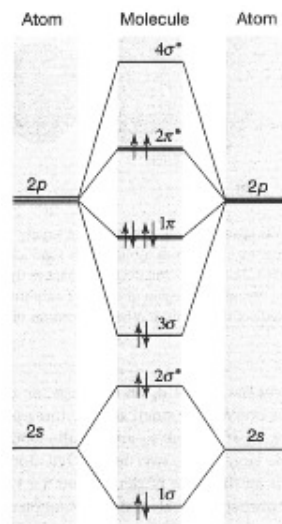
$$\psi = C_{A2p_z}\psi_{A2p_z} + C_{B2p_z}\psi_{B2p_z}$$

Då A och B är identiska blir koefficienterna lika och därför fås

$$\psi_{A2s} \neq \psi_{B2s} \text{ och } \psi_{A2p_z} \neq \psi_{B2p_z}$$

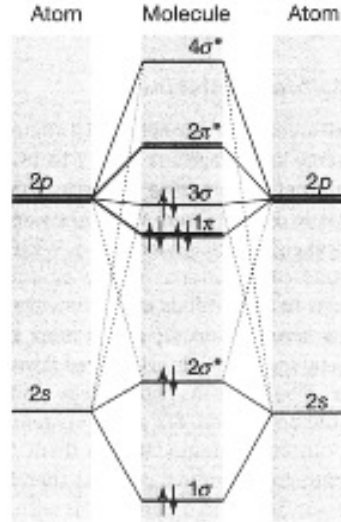
Dessa får beteckningarna 1σ och $2\sigma^*$. Se fig. 68.

$2p_z$ orbitalen ger upphov till molekylbindningarna 3σ och $4\sigma^*$. Numreringen ger en antydning om energiordningen. $2p_x$ och $2p_y$ -orbitalerna är orienterade \perp molekylens axel, där $2s$ och p_z -orbitalen är orienterade. Överlappet mellan p_x och p_y -orbitalerna kan antingen vara konstruktiv eller destruktiv, vilket antingen ger de bindande π -orbitalerna eller de antibindande π^* orbitalerna.

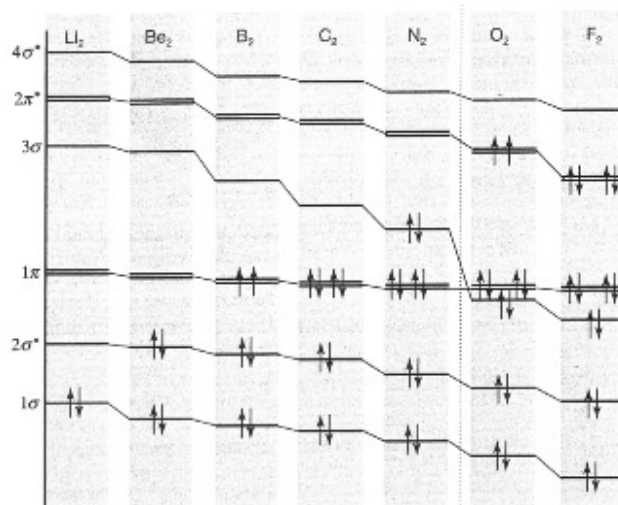


Figur 68: Molekylorbital diagrammet för diatomiga homonukleära molekyler. Kan användas för O_2 och F_2 .

Vi har nu gjort en approximation och denna gäller i O_2 och F_2 , men inte i N_2 . I N_2 måste man beakta att $2s$ - och $2p_z$ -orbitalen likvärdigt bygger upp fyra σ -orbitaler. Detta ger energinivåföljden, som visas i Fig. 69.



Figur 69: Ett alternativt diagram för homonukleära diatomiga molekyler. Detta kan användas för N_2 och lättare två atomiga molekyler.



Figur 70: Variationen av orbitalenergierna för homonukleära diatomiga molekyler i period 2.

Strukturen hos homonukleära molekyler, Period 2

Exempel: N_2 med 10 valenselektroner

Fyra elektronpar placeras på 1σ och $2\sigma^*$ -orbitalerna, 6 är kvar. Fyra placeras på de två π -orbitalerna och två på 3σ -orbitalen vilket ger $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$ för grundtillståndet.

Bindningsordningen är $\frac{1}{2}(8 - 2) = 3$.

Grundtillståndet för O₂ med 12 valenselektroner blir

$$1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$$

$$b = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

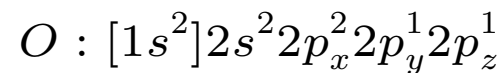
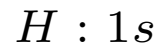
Här är de två $2\pi^*$ -elektronerna på olika orbitaler ($2\pi_x^*$ och $2\pi_y^*$) vilket möjliggör parallella spinn. Nettospinnet för O₂ är då $S = 1$.

F₂ molekylen får konfigurationen (14 elektronen)

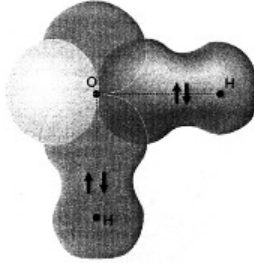
$$1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4} \Rightarrow b = 1$$

XI.4. Polyatomära molekyler

Exempel: Vatten H₂O



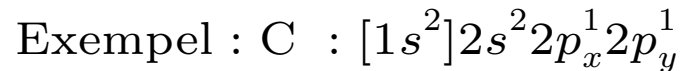
Två σ_{OH} -orbitaler fås, med vinkeln 90° mellan dem i den teoretiska modellen. Experiment visar att vinkeln är något större, $104,5^\circ$.



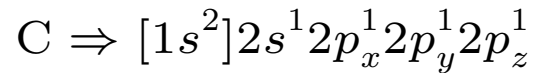
Figur 71: En approximativ förklaring till valensbindningen i H_2O . Varje σ - binding kommer från överlappen mellan en $\text{H}1s$ orbital och en av $\text{O}2p$ orbitalerna. Denna modell ger således en vinkel på 90° för bindningen, som inte helt överensstämmer med det experimentella värdet.

XI.5. Hybridisering

Hybridisering innebär att vi bildar nya sk. hybridorbitaler utgående från valensorbitalen.



Emedan kol oftast uppträder med valensen fyra fås fyra valenselektroner genom att excitera en $2s$ -elektron till $2p$ -orbitalen:



Vi får nu följande hybridorbital

1. $2s + \text{tre } 2p - \text{orbitaler} \Rightarrow 4 \text{ st } sp^3$
2. $2s + \text{två } 2p - \text{orbitaler} \Rightarrow 3 \text{ st } sp^2$
3. $2s + \text{en } 2p - \text{orbital} \Rightarrow 2 \text{ st } sp$

sp^3 ger följande fyra ekvivalenta hybridorbital

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

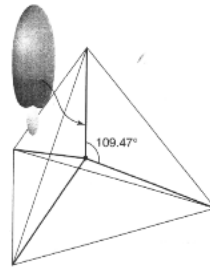
$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

Man kan placera in en elektron i varje hybridorbital, som sedan kan bilda ett elektronpar med en lämplig partner.

Ett exempel man brukar nämna i detta sammanhang är CH_4 (metan):

Rymdmodellen för CH_4 placerar de fyra väteatomerna i hörnen av en tetraeder, medan kol-atomerna finns i centrum. Fyra sp^3 -hybridorbitaler i kol bildar en σ -bindning med väteets $1s$ -orbital. Bindningarna bildar vinkeln $109,47^\circ$ med varandra. σ -orbitalen kan vi skriva som

$$\sigma : \Psi(\text{CH}) = h_1^C(1)H_{1s}(2) + h_1^C(2)H_{1s}(1)$$



Figur 72: En sp^3 hybrid orbital skapad av superpositionen mellan en s och en p orbital i samma atom.

sp^2 hybridiseringen används för att förklara bindningen i eten $H_2C = CH_2$. Vi har tre hybridorbitaler

$$h_1 = s + \sqrt{2}p_y$$

$$h_2 = s + \sqrt{3/2}p_x - \sqrt{1/2}p_y$$

$$h_3 = s - \sqrt{3/2}p_x - \sqrt{1/2}p_z$$

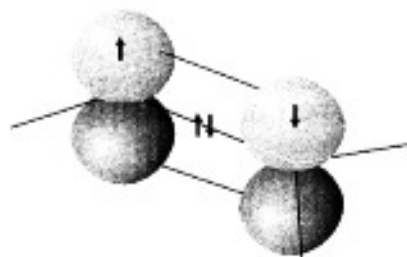
Dessa ligger i ett plan och pekar mot hörnen i en liksidig triangel. Kolatomen bildar tre σ -bindningar

dels med den andra kolatomen och dels med väteatomens $1s$ -orbital. C-H och C-C bindningarna bildar 120° vinkel med varandra. De två elektronerna i de ohybridiserade $2p$ -orbitalerna bildar π -bindningar.

Man kan med en liknande beskrivning förklara bindningen i etyn. $\text{HC} \equiv \text{CH}$. Här har man sp -hybridisering med hybridorbitalerna

$$h_1 = s + p_z$$

$$h_2 = s - p_z$$



Figur 73: Illustration av strukturen för den dubbla bindningen i eten.

Koordinationstal	Struktur	Beståndsdelar
2	Lineär	sp, pd, sd
	Med vinkel	sd
3	Trigonalt plan	sp^2, p^2d
	Osymmetriskt plan	spd
	Trigonal pyramid	pd^2
4	Tetraeder	sp^3, sd^3
	Oregelbunden tetraeder	spd^2, p^3d, pd^3
	Kvadratisk plan	p^2d^2, sp^2d
5	Trigonal bipyramid	sp^3d, spd^3
	Tetragonal pyramid	sp^2d^2
	Pentagonal, plan	p^2d^3
6	Oktaeder	sp^3d^2
	Trigonalt prisma	spd^4, pd^5
	Trigonalt antiprisma	p^3d^3

Tabell 7: Hybridisations schema

XI.6. Molekylorbital för mångatomiga molekyler

Då man går till mera komplexa system kan man i princip beräkna vågfunktionerna utgående från de enskilda elektronernas vågfunktioner och sedan söka fram alla kombinationer. Man försöker därför förenkla beräkningarna genom olika hjälpmedel.

- I den semiempiriska metoden ersätter man integralerna i energiuttrycket med experimentellt bestämda värden.
- I de s.k. ab initio (från början) metoderna beräknas alla integraler numeriskt och analytiskt.
- Hückelapproximationen

Hückelapproximationen används främst för beräkningar av aromatiska kolvätesystem. I dessa spelar π -orbitalerna en stor roll. I Hückelapproximationen

- behandlas π -orbitalen oberoende av σ -orbitalen
- σ -orbitalen ger molekylens struktur
- kolatomerna behandlas lika, vilket betyder att alla Coulombintegraler kan sättas lika
- alla överlapsintegraler sätts till noll

- även alla resonansintegraler mellan ickegrannar sätts till noll
- alla övriga resonansintegraler sätts lika ($=\beta$)

Exempel: Coulombintegralerna betecknas med α . De diagonala elementen i sekulärdeterminanten är $\alpha - E$. E är den energi vi söker. De icke diagonala elementen betecknas med β och eller andra $= 0$, vilket ger

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \Rightarrow E_{\pm} = \alpha \pm \beta$$

+ tecknet ger en bindande kombination och - tecknet en ickebindande. Mera om detta kan läsas i kurslitteraturen (Atkins).

XI.7. Tvåatomiga molekyler med olika kärnor; Jonbindningen

Dessa molekyler är t.ex. CO, HCl, ... Elektronfördelningen i den kovalenta bindningen fördelar sig inte jämnt mellan atomerna. T.ex. i HCl är det energetiskt fördelaktigare att den uppträder som H^+Cl^- , d.v.s. det bildas ett extra elektronpar i Cl. Den kovalenta bindningen har nu stark influens av jonbindning och den kallas för polärbindning. Då alkalimetallerna är inblandade är bindningen i stort sätt en jonbindning (Na^+Cl^- , Li^+F^- ...)

Typiska molekyler där jonbindning uppstår är en förening mellan en alkalimetall och en halogen. Vi tar som exempel LiF. Elektronkonfigurationen för fluor är $1s^2 2s^2 2p^5$ där sju elektroner rör sig utanför det slutna skalet $1s^2$. En åttonde elektron i valensskalet $2s^2 2p^5$ binds i stort sett som de andra sju och sannolikheten för detta är stor. Den energi som frigörs då en elektron binds till en neutral atom kallas *elektronaffinitet*.

I litium ($1s^2 2s$) behövs det 5,4 eV för att frigöra valenselektronen i orbitalen $2s$. 3,4 eV frigörs då elektronen binds till fluor. Då de båda jonerna binds till en molekyl frigörs energin 8 eV vilket kompenserar för energiförlusten vid jonisation. Till siffervärdena kan tilläggas att elektronaffiniteten för litium är 0,6 eV medan jonisationsenergin för fluor är 17,4 eV. Jonbindningen blir alltså Li^+F^- och inte Li^-F^+ .

där R är avståndet mellan jonerna. Molekylens elektriska dipolmoment definieras som $p = eR$, experimentellt har man funnit att $p = 2,11 \cdot 10^{-29}$ Cm och $R = 0,156$ nm. Det teoretiska värdet är $p = 2,5 \cdot 10^{-29}$ Cm. Om man vill kan man säga att bindningen till 85 % är en jonbindning. Det finns även en komponent av den kovalenta bindningen i denna.

Vågfunktionen för den polära bindningen är

$$\psi = C_A A + C_B B$$

Om bindningen är en kovalent bindning blir $C_A = C_B$ och om den är en jonbindning är den ena koefficienten = 0.

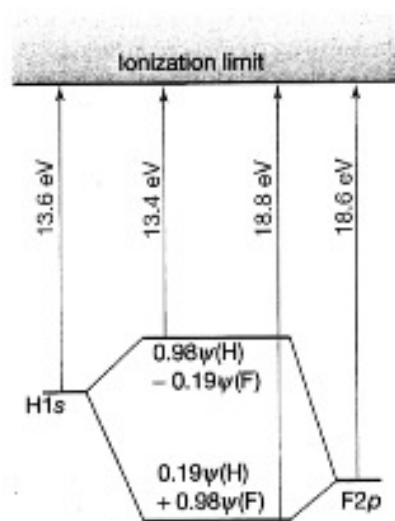
Exempel: HF konfigurationen för fluor är $1s^2 2s^2 2p^5$

Elektronen i väte är bunden med 13,6 eV. Valenselektronen i fluor ($2p$) är bunden med 18,6 eV. $1s$ - elektronen kommer att känna av attraktionen från fluorkärnan och vistas största delen av sin tid nära denna.

Det mest sannolika molekylltillståndet har en vågfunktion, som man kan lösa utgående från $\psi = C_H \psi_H + C_F \psi_F$ med användande av variationsprincipen.

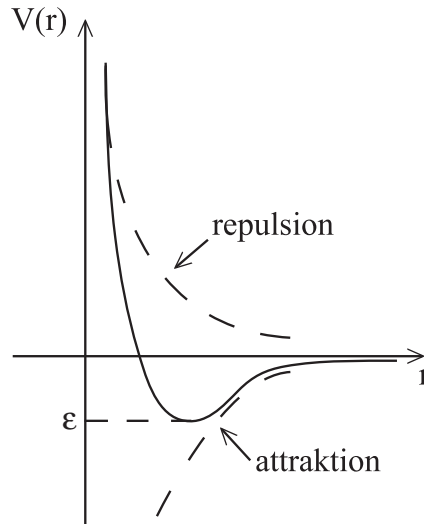
$$\psi = 0,19\psi(H) + 0,98\psi(F)$$

Jonbindingen: H^+F^- ger tilläggsstabilitet.



Figur 74: Energinivåerna i molekylen HF för väte och fluor samt energierna för de gemensamma molekylorbitalerna.

Det allmänna utseendet för en molekyls potentialenergikurva ger i figur 75.



Figur 75: Potentialenergikurvan för en molekyl.

Potentialenergikurvan för en molekyl har egenskapen

$$V \rightarrow \infty \text{ då } r \rightarrow 0$$

$$V = 0 \text{ då } r \rightarrow \infty$$

Potentialenergifunktionens analytiska uttryck för en jonbindning ges som

$$V(R) = \alpha e^{-aR} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (393)$$

där α och a bestäms experimentellt. Jämviktsläget R_0 fås via

$$\frac{dV(R_0)}{dR} = -a\alpha e^{-aR_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} = 0$$

som ger

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{aR_0}}{aR_0^2} \quad (394)$$

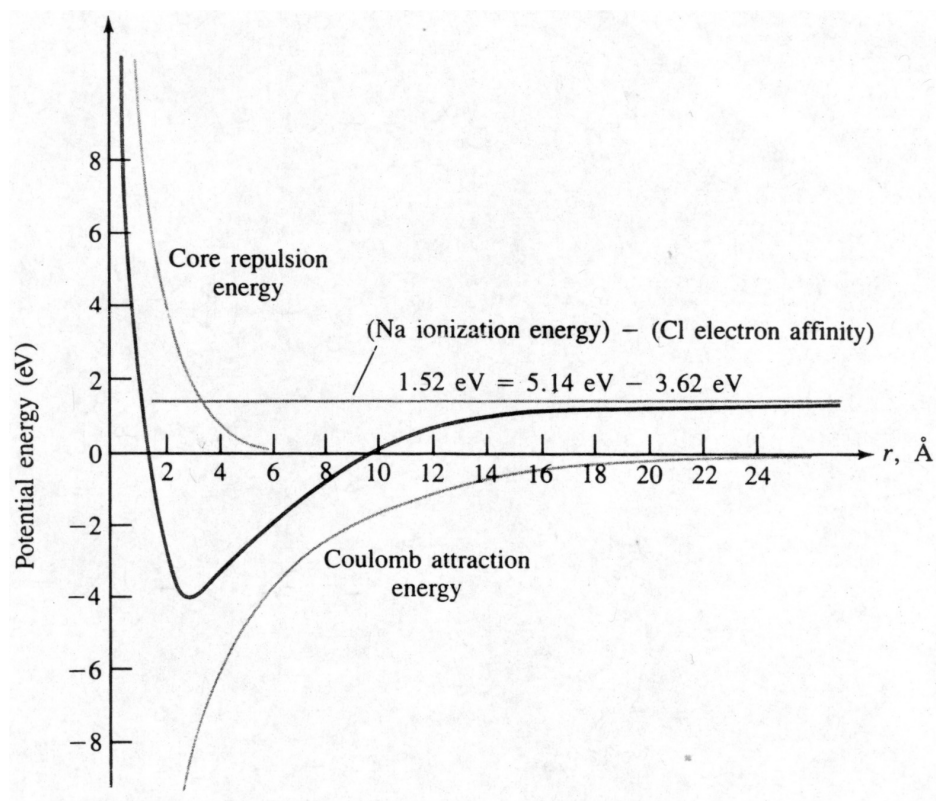
Andra derivatan ger

$$\frac{d^2V(R_0)}{dR^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{a}{R_0^2} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^3} = K$$

där K är kurvaturen vid $R = R_0$. Vi löser

$$a = \frac{1}{R_0} \left(2 + 4\pi\epsilon_0 \frac{KR_0^3}{e^2} \right) \quad (395)$$

Man kan bestämma R_0 och K experimentellt direkt.



Figur 76: Växelverkningsenergin i en $NaCl$ -molekyl visande de tre viktigaste bidragen som funktion av avståndet mellan kärnorna. Potentialenergin vid jämviktstillståndet $0,236 \text{ nm}$ är $-4,37 \text{ eV}$.

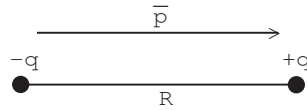
XI.8. Det elektriska dipolmomentet, polarisation och polarisabilitet

Molekylens elektriska och magnetiska egenskaper bestämmer i hög grad deras uppträdande i gaser och vätskor men även i det fasta tillståndet. Van der Waalsbindningen mellan molekyler förklaras med en växelverkan mellan elektriska dipoler och därför behandlar vi först den elektriska dipolen.

Det elektriska dipolmomentet definieras via ett system av två laddningar q och $-q$ på avståndet R från varandra

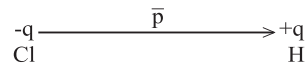
$$|\mathbf{p}| = qR \quad (396)$$

$p \approx 10^{-30}$ Cm i molekylen



Figur 77: Definitionen av det elektriska dipolmomentet.

En polär molekyl har ett permanent elektriskt dipolmoment (se även sektion 10.7). Icke polära molekyler kan erhålla ett inducerat dipolmoment. Mediet polariserat.



Figur 78: Den polära molekylen (HCl).

Polarisationen hos ett medium är densamma som densiteten av det elektriska dipolmomentet:

$$P = \langle p \rangle N$$

där N är antalet dipoler per volymenhet och $\langle p \rangle$ medelvärdet av molekylernas elektriska dipolmoment.

Mediet brukar man även kalla för ett *dielektricum*.

En isotropisk vätska har ingen polarisation om det yttre fältet är noll, emedan dipolerna får en slumpmässig orientering $\langle p \rangle = 0$. Då man sätter på ett fält fås $\langle p_z \rangle = \frac{p^2 \epsilon}{3kT}$, där z-axeln = fältet ϵ :s riktning.

Då man sätter på ett yttre fält kan både de permanenta dipolerna riktas och ett dipolmoment induceras i molekylen. Det inducerade dipolmomentet är

$$p^* = \alpha \epsilon \quad (397)$$

där α är molekylen polarisabilitet och ϵ fältstyrkan. Då det yttre fältet är starkt gäller i regel

$$p^* = \alpha \epsilon + \frac{1}{2} \beta \epsilon^2 + \dots$$

där β är hyperpolarisabiliteten.

Molekylen energi ändras då fältet sätts på

$$\Delta U = - \int_0^U p^* dU = - \int_0^U \alpha U dU = -\frac{1}{2}\alpha U^2$$

Polarisabiliteten för en molekyl är i regel anisotropisk. D.v.s. olika i olika riktningar av molekylens.

XI.9. Van der Waals växelverkan

Vi härleder först växelverkningsenergin mellan en laddning q_2 och en dipol ($p = lq_1$).



Figur 79: Växelverkningsenergin mellan en dipol och en laddning.

Systemets potentialenergi kan skrivas som

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{q_1 q_2}{r - l/2} + \frac{q_1 q_2}{r + l/2} \right) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r - l/2} + \frac{1}{r + l/2} \right)$$

Vi sätter $x = \frac{l}{2r}$ och beaktar att

$$\frac{1}{1 + x} = 1 - x + x^2 - \dots$$

samt

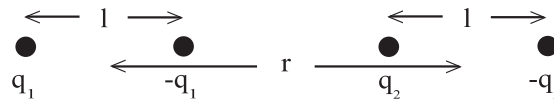
$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots$$

då $l \ll r$ ($x = \frac{l}{2r}$) fås

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} (-1 - x - x^2 - \dots + 1 - x + x^2 - \dots) \approx -\frac{2x q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$V \approx -\frac{q_1 q_2 l}{4\pi\epsilon_0 r^2} = -\frac{p_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Då vi har två dipoler som växelverkar fås på motsvarande sätt



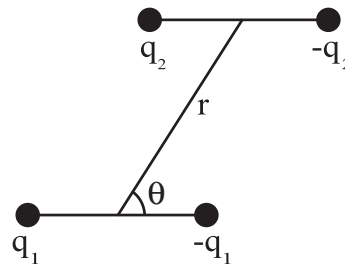
Figur 80: Två dipoler som växelverkar.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{q_1 q_2}{r+l} + \frac{q_1 q_2}{r} + \frac{q_1 q_2}{r} - \frac{q_1 q_2}{r-l} \right) = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{1+x} - 2 + \frac{1}{1-x} \right)$$

och

$$V \approx -\frac{2x^2 q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{p_1 p_2}{2\pi\epsilon_0 r^3}$$

Givetvis kan dipolmomenten vara riktade på olika sätt och då inför man ett riktningsberoende i formeln



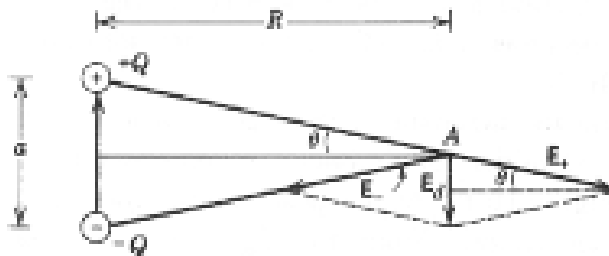
Figur 81: dipol-dipol växelverkan med annan orientering.

Fältet från en elektrisk punktladdning är $E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2}$. Fältet från en dipol kan beräknas som

$$E = \frac{p}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Med tillhjälp av figur 82 kan vi beräkna fältet E_d från en elektrisk dipol

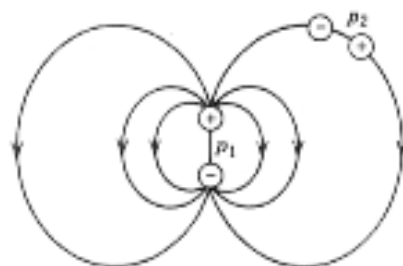
$$\begin{aligned} E_d &= 2 \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sin \theta}{r^2 + a^2/4} \\ &\approx 2 \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\frac{a}{2}/r}{r^2} \\ &= \frac{Qa}{4\pi\epsilon_0 r^3} \end{aligned} \tag{398}$$



Figur 82: Det elektriska fältet \mathbf{E}_d från en dipol \mathbf{p} .

Fältet från dipol 1 förmår inducera ett dipolmoment \mathbf{p}_2 i en annan atom eller molekyl:

$$\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E}_d$$



Figur 83: Fältet från dipolen \mathbf{p}_1 inducerar ett dipolmoment \mathbf{p}_2 i en annan atom.

där α är *polarisabiliteten*. Potentialenergin för dipol 2 är

$$V = -p_2 E_d = -\alpha E_d^2 = -\frac{\alpha p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = \alpha \frac{Q^2 a^2}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad (399)$$

Man kan visa att $\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3$, och får då

$$V = -\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(\frac{a}{r}\right)^6 = -I_0 \left(\frac{a}{r}\right)^6 \quad (400)$$

där I_0 är jonisationspotentialen. Ekvationerna (399) och (400) anger energin i Van der Waalsväxelverkan. Växelverkan har längre räckvidd än den kovalenta bindningen trots att man har ett $1/r^{-6}$ -beroende i energiformeln.

För två parallella dipoler kan man härleda växelverkningsenergin

$$V(r) = \frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} f(\theta)$$

där $f(\theta) = 1 - 3 \cos^2 \theta$.

Växelverkningsenergin för dipoler som är fria att rotera är

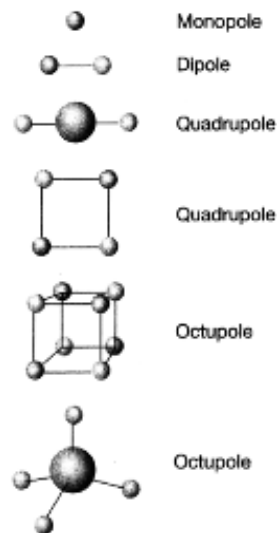
$$V(r) = -\frac{c}{r^6}$$

där $c = \frac{2p_1^2 p_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT}$,

Växelverkningens typ	Distansberoendet för potentialenergin	Den typiska energin (kJmol ⁻¹)	Kommentar
Jon - Jon	$\frac{1}{r}$	250	Endast joner emellan
Jon - Dipol	$\frac{1}{r^2}$	15	
Dipol - Dipol	$\frac{1}{r^3}$	2	Mellan stationära polära molekyler
	$\frac{1}{r^6}$	0,6	Mellan roterande polära molekyler
London (dispersion)	$\frac{1}{r^6}$	2	Mellan alla slag av molekyler

Tabell 8: Potentialenergierna för multipolernas växelverkan

Det finns även högre multipoler. Man kan ha kvadrupoler, oktopoler o.s.v. se fig. 84.



Figur 84: De olika multipolerna och deras form.

Vi kan nu summera vad vi ovan lärt oss om växelverkan mellan dipoler.

Växelverkan dipol - inducerad dipol

Växelverkningsenergin har enligt ekvationerna (399) och (400) formen

$$V = -\frac{c}{r^6}$$

Vi inför polarisabilitetsvolymen $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$, där α är polarisibiliteten och beräknas $c = \frac{p_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}$ enligt ekvation 399.

α'_2 är polarisabilitetsvolymen för molekyl 2 och p_1 är det permanenta dipolmomentet hos molekyl 1.

Växelverkan mellan två inducerade dipoler

$$V = -\frac{c}{r^6}$$

där $c = \frac{2}{3}\alpha'_1\alpha'_2\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}$ och kallas Londonformeln

I_1 och I_2 representerar jonisationsenergierna för molekyl 1 respektive molekyl 2.

Några andra molekylpotentialer

Vi skall nämna några potentialer. Mie potentialen:

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m} \quad (401)$$

där $n > m$ och termen $\frac{C_n}{r^n}$ står för repulsion och termen $\frac{C_m}{r^m}$ för attraktion.

Lennard-Jones potentialen ($n = 12, m = 6$) \Rightarrow

$$V = 4\epsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right]$$

där ϵ är gropens djup och r_0 separationen då $V = 0$. Kurvan har sitt minimum då $r = r_e = 2^{1/6}r_0$.

XI.10. Den relativa permittiviteten, brytningsindex

Den absoluta permittiviteten som gäller i vakuum betecknas med ϵ_0 . Den förekommer t.ex. i Coulombs lag

$$F_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Permittiviteten för ett medium är $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, där $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ är den relativa permittiviteten.

Det kvantitativa förhållandet mellan den relativa permittiviteten och de elektriska egenskaperna hos molekylerna anges i Debyes ekvation

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \rho \frac{P_m}{M}$$

där ρ = provets densitet, M = molekylens molmassa och P_m = molpolarisationen.

$$P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{p^2}{3kT} \right)$$

$\frac{p^2}{3kT}$ är det elektriska dipolmomentets termiska medeltal då ett fält är påkopplat. Om permanenta dipoler inte beaktas fås Clausius-Mossottis ekvation:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \rho \frac{N_A \alpha}{3M \epsilon_0}$$

Mediets brytningsindex definieras som

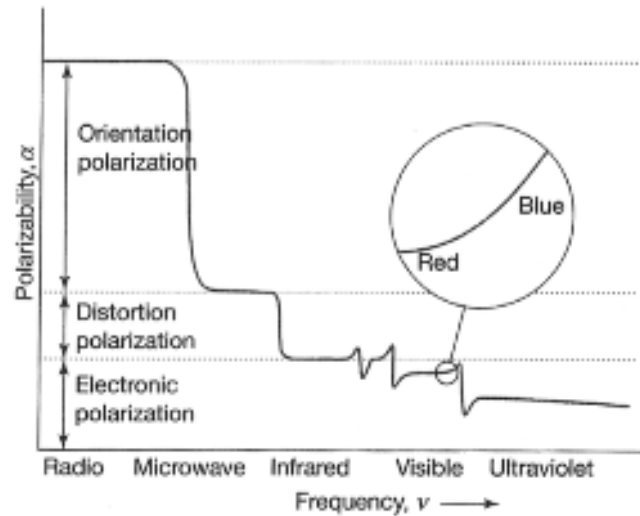
$$n_r = \frac{c}{v}$$

där c = strålningens hastighet i vakuum och v hastigheten i mediet.

Maxwells ekvationer ger att $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \Rightarrow v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_0}} (\mu_r = 1) = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \Rightarrow$

$$n_r = \sqrt{\epsilon_r}$$

Polarisabiliteten α kan alltså bestämmas via mätningar av brytningsindexet (Clausius-Mossottis ekvation).



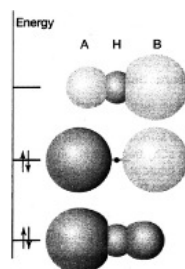
Figur 85: Den generella formen hos variationen av polarisabiliteten som funktion av det pålagda fältets frekvens.

Ett medium är dispersivt, då dess brytningsindex är beroende av vågrörelsens frekvens (eller våglängd).

Optiskt aktivitet: då EM-strålningens polarisationsplan vrids.

XI.11. Vätebindningen

Bindningen är av typen —A - H—B där A och B är elektronegativa atomer. Bindningen är en kombination av elektrostatisk bindning och kovalent bindning.



Figur 86: Molekylorbitalbilden av formationen av en A-H...B vätebindning.

Molekyler (t.ex. A, B och C) som inte har vätebindningar binds av Van der Waals växelverkan.

$$V = -\frac{C_6}{r^6}$$

Då vi har växelverkan mellan tre molekyler fås

$$V = -\frac{c_6}{r_{AB}^2} - \frac{c_6}{r_{BC}^2} - \frac{c_6}{r_{CA}^2} + \frac{c'}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3}$$

där det sista avståndet bestäms av geometrin.

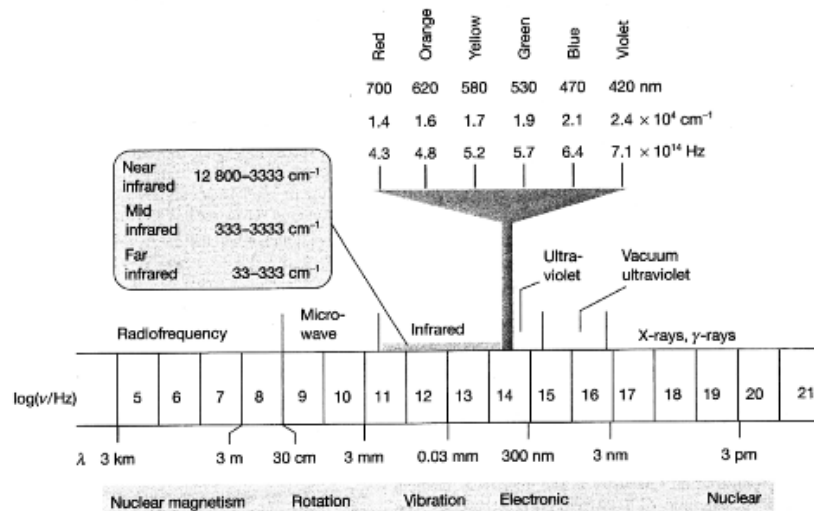
XII. Rotations- och vibrationspektra

XII.1. Experimentella metoder

Vi skall undersöka molekylen energitillstånd och börjar med rotation och vibration. Då molekylen sänder ut energi, fotoner, växelverkar dessa med materia. Det uppträder emission, absorption och spridning av fotoner.

Oftast ser vi en kombination av olika excitationer. Molekylen rotation och vibration, kan vara överlagrade på molekylen elektroniska excitationer.

Vi börjar med att betrakta rotationen. Rena rotationspektra kan vi få från gaser, emedan molekyler i dessa är friast.



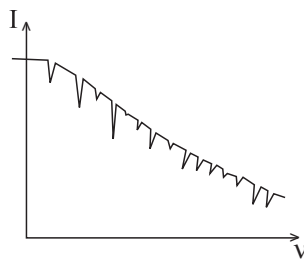
Figur 87: Det elektromagnetiska spektret och klassifikationen av de olika spektrala regionerna.

Då molekylens energi ändras från E_1 till E_2 avges energin

$$h\nu = E_1 - E_2; \quad \text{vågtalet } \bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

Molekylen kan absorbera samma energi och den exciteras då från den lägre energinivån till den högre.

Spektrometrar är instrument med vilka man kan detektera energin (frekvensen, våglängden) hos strålningen från molekyler. I en absorptionspektrometer analyseras strålningen som gått igenom ett preparat. Från den inkommande, kontinuerliga strålningen, försvinner intensitet som motsvarar excitation av molekyler i preparatet.



Figur 88: Strålningsintensiteten registrerad i en spektrometer.

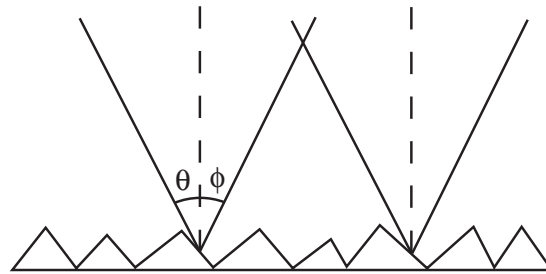
Strålningskällor

- svartkroppsstrålning från upphettade material
- glödtråd av wolfram (den vanliga glödlampan)
- kvarts-wolfram halogenlamppa (innehåller jordgas)
- gasurladdningslampa

- synkrotronstrålning från en lagringsring
- laser

Diffraktionsgitter

I spektrometrar används vanligen ett diffraktionsgitter, som ger upphov till interferens då strålningen reflekteras från detta. Gittret består vanligen av glas, eller keramik, vars yta innehåller närliggande rispor. Våglängden och linjens intensitet bestäms med spektrometern



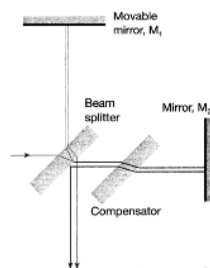
Figur 89: Konstruktiv interferens fås då $n\lambda = d(\sin \theta - \sin \phi)$, där $n = 1, 2, 3$ och $d =$ avtsåndet mellan risporna

Monokromatiskt ljus erhålls i diffractionen. Lasern ger monokromatiskt ljus.

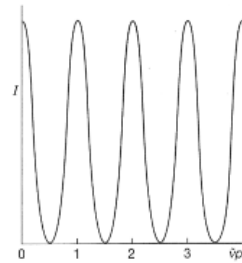
Molekylspektra utgörs av samlingar av band (linjer). Dessa kan upplösas till linjespektra, då man har hög upplösning.

Fourrierspektrometer

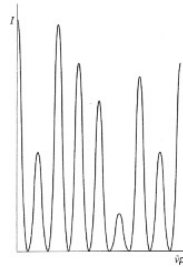
Hjärtat i en fourrierspektrometer är en Michelson-interferometer. I denna delas strålen i två. Den ena delen reflekteras från en fast spegel och den andra från en rörlig. Med den rörliga spegeln kan man variera vägskillnaden p mellan strålarna. Detektorn ser en sammansatt signal, men med fourrieranalys kan man uppdelas signalen i dess komponenter. De två komponenterna ger upphov till ett interferensmönster som ses i fig. 91. Om signalen består av olika frekvenser fås ett annat mönster. I fig. 92. har man tre olika frekvenser.



Figur 90: En Michelson interferometer.



Figur 91: Ett interferogram där vägskillnaden p ändras i interferometern. Endast en frekvens syns i detta interferogram.



Figur 92: Ett interferogram där vi ser flere (tre) frekvenser.

Intensiteten hos den detekterade signalen i intervallet $\tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ kan ges som

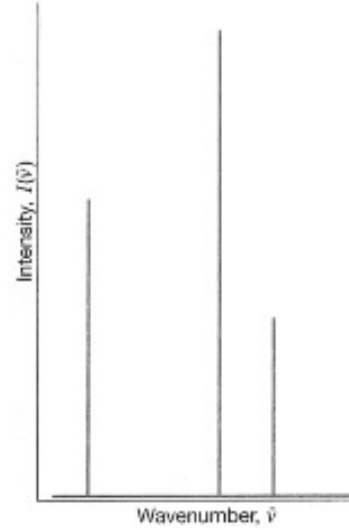
$$I(p, \tilde{\nu})d\tilde{\nu} = I(\tilde{\nu})(1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}p)d\tilde{\nu}$$

$$I(p) = \int_0^\infty I(p, \tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \int_0^\infty I(\tilde{\nu})(1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}p)d\tilde{\nu}$$

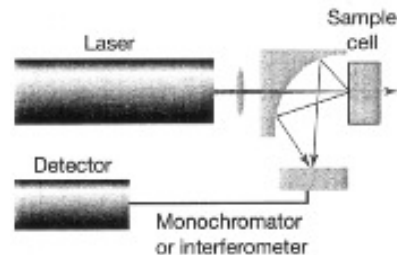
p = vägskillnaden mellan två strålar.

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow \cos 2\pi\tilde{\nu}p = \cos 2\pi\frac{p}{\lambda}$$

En fourrieranalys av interferogrammet i Fig. 92 visas i 93.



Figur 93: De tre frekvenskomponenterna och deras intensiteter, vilka bestämmer interferogrammet i fig 92.



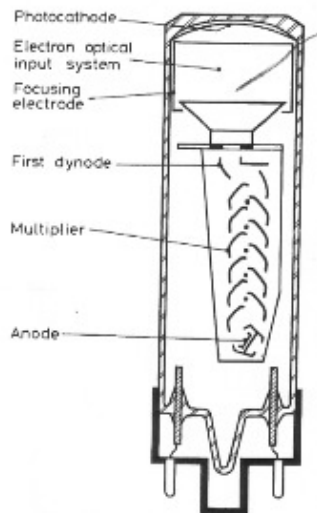
Figur 94: En vanlig uppställning för Raman spektroskopi. Laserstrålen går först genom en lens och sedan in i ett litet hål i en spegel med en böjd yta. Sedan träffar ljuset provet och sprids åt alla håll. Spektret analyseras av en monokromator eller interferometer.

Raman spektroskopi

I ramanspektroskopin belyses ett preparat med en laserstråle. Den spridda strålningen registreras. Fotonen i strålen avger energi till molekylna och har följaktligen en högre energi än de inkommande. Denna strålning kallas för Stokesstrålning. Fotonerna kan även motta energi från molekylna. Den strålning man då ser, kallas för anti-Stokesstrålning. Den spridda strålning som inte ändrar frekvens kallas för Rayleigh strålning.

Detektorer

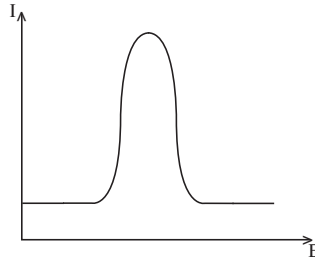
Det vanligaste instrumentet för detektering av fotoner är fotomultiplikatorröret.



Figur 95: Ett fotomultiplikatorrör.

Fotoner får träffa en fotokatod. Elektronerna lösgörs och dessa leds in i ett system av dynoder, där de får tilläggsenergi. Elektronerna samlas upp till en elektrisk puls, som registreras.

Foton → elektrisk puls.



Figur 96: Topp i ett spektrum. Fotonens energi och fotonernas antal kan bestämmas.

Andra typer av detektorer

- fotodiod
- CCD: charge-coupled device (platta med fotodioder)
- pyroelektriska apparater
- termistorer

Upplösning

En spektrometers upplösning beror på många faktorer. Här ingår spektrometerns geometri, komponenter, detektors egenskaper o.s.v. Man har alltså en instrumentell linjebredd. Till denna adderas linjens naturliga bredd, som är beroende av excitationsförhållandena.

Linjebredden för en fourrierspektrometer är

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2p_{max}}$$

Där p_{max} är den maximala skillnaden i väglängd.

Spektrallinjernas intensitet

Inkommande intensitet = I_0 och utgående intensitet = I . Detta ger

$$T = \frac{I}{I_0} = \text{transmittansen}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \text{absorbansen}$$

$$\Rightarrow A = -\log T$$

Beer - Lamberts lag $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon(J)l}$

l = provets längd

J = molkoncentrationen

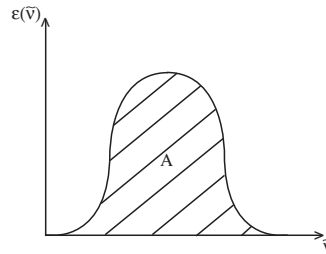
$\epsilon(J)$ är molabsorptionskoefficienten

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon(J)l = -A \Rightarrow A = \epsilon(J)l$$

Den integrerade absorptionskoefficienten är

$$A = \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

Här integrerar man över hela bandspektret.



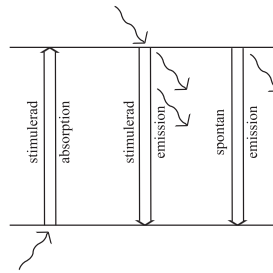
Figur 97: Den integrerade absorptionskoefficienten.

Absorptionsintensiteten, Stimulerad emission

Einstein utvecklade en teori för stimulerad absorption och emission. Vi skall beräkna övergångssannolikheten vid stimulerad absorption.

$$\frac{dP}{dt} = \omega = B\rho$$

B = en koefficient
 ρ = energidensiteten



Figur 98: Stimulerad emission.

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{Placks lag}) \quad (402)$$

Med N molekyler fås den totala absorptionshastigheten $W = N\omega$.

Einstein skrev den stimulerade emissionshastigheten som

$$W' = B'\rho$$

Molekyler kan även avge sin energi från det exciterade tillståndet via spontan emission. Den totala övergångshastigheten blir då

$$W' = A + B'\rho$$

A = emissionskonstant för spontan emission.

Den totala hastigheten är $W' = N'(A + B'\rho)$, där N' är populationen av det övre tillståndet.

Vid termisk jämvikt gäller

$$NB\rho = N'(A + B'\rho) \Rightarrow \rho \frac{N'A}{NB - N'B'} \Rightarrow$$

$$\rho = \frac{A/B}{N/N' - B'/B} = \frac{A/B}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - B'/B}$$

Där termen $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ kommer från Boltzmann fördelningen.

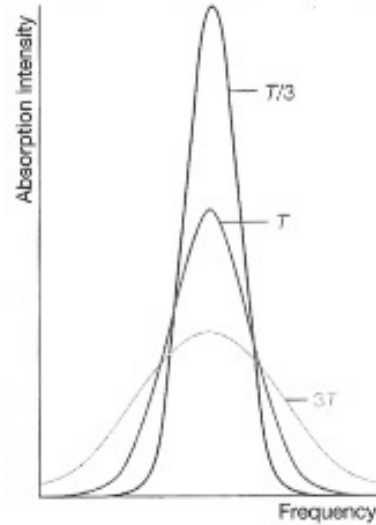
Med beaktande av uttrycket för ρ enligt Plancks lag fås, då $B'/B = 1$ (stimulerad absorption = stimulerad emission)

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\right)B \quad (403)$$

där, B = koefficientten för stimulerad emission och A = koefficientten för spontan emission.

Linjebredd

Spektrallinjens bredd ökar då temperaturen ökar. Detta beror på att molekylernas hastighet ökar, vilket medför en större Dopplerbreddning.



Figur 99: Den gaussiska formen av en dopplerbreddad spektrallinje ger en bild av hastighetsdistributionen i provet.

$$\nu_{bort} = \nu \sqrt{\frac{1 - s/c}{1 + s/c}}, \nu_{mot} = \nu \sqrt{\frac{1 + s/c}{1 - s/c}}$$

där c = ljushastigheten och s = molekylernas hastighet.

Då $s \ll c$ fås $\nu_{bort} \approx \frac{\nu}{1+s/c}$ och $\nu_{mot} \approx \frac{\nu}{1-s/c}$.

Man kan även härleda temperaturberoendet.

$$\delta\gamma_{obs} = \frac{Z\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln Z}{m}}$$

Livstidsbreddning

Enligt Heisenbergs osäkerhetsrelation gäller

$$\Delta E \cdot \tau = \hbar$$

där ΔE = osäkerheten i energi och τ = molekylnivåns livstid.

De normala energiövergångarna är i regel snabba $\sim 10^{-15}$ s, men det finns fördröjda övergångar. Dessa uppträder t.ex. i samband med fluorescens och fosforescens.

XII.2. Rotationspektroskopi

Rotationsenergin definieras som $E_a = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2$, där a indikerar att det är fråga om en rotation kring axeln a. Om molekylerna kan rotera kring flera axlar fås

$$E = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2 + \frac{1}{2}I_c\omega_c^2 = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}$$

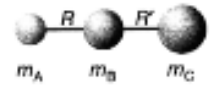
då $L_a = I_a\omega_a$. L = rörelsemängdsmomentet och I = tröghetsmomentet = $\sum_i m_i r_i^2$.

1. Diatomics

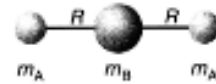


$$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$$

2. Linear rotors



$$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$$



$$I = 2m_A R^2$$

3. Symmetric rotors



$$I_{\parallel} = 2m_A R^2 (1 - \cos \theta)$$

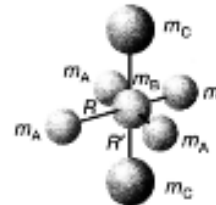
$$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos \theta) + \frac{m_A}{m} (m_B + m_C) R^2 (1 + 2 \cos \theta)$$

$$+ \frac{m_C R'}{m} \{ (3m_A + m_B) R' + 6m_A R \left[\frac{1}{3} (1 + 2 \cos \theta) \right]^{1/2} \}$$



$$I_{\parallel} = 2m_A R^2 (1 - \cos \theta)$$

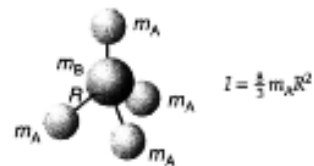
$$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos \theta) + \frac{m_A m_B}{m} R^2 (1 + 2 \cos \theta)$$



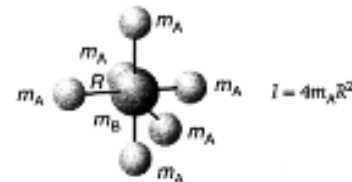
$$I_{\parallel} = 4m_A R^2$$

$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

4. Spherical rotors



$$I = \frac{8}{3} m_A R^2$$



$$I = 4m_A R^2$$

† In each case m is the total mass of the molecule.

En sfärisk rotor

I molekyler som CH_4 och SF_6 är $I_a = I_b = I_c$ vilket ger

$$E = \frac{L_a^2 + L_b^2 + L_c^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$$

Emedan $L^2 = J(J + 1)\hbar^2$ i mikrovärlden fås

$$E_J = J(J + 1)\frac{\hbar^2}{2I}, J = 0, 1, 2, \dots$$

Man brukar valigen ange energin som funktion av rotations konstanten B .

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \Rightarrow B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \Rightarrow$$

$$E_J = hcBJ(J + 1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (404)$$

Man brukar även använda rotationstermen $F(J)$:

$$\frac{E_J}{hc} = F(J) = BJ(J + 1) \Rightarrow$$

$$F(J) - F(J - 1) = 2BJ \quad (405)$$

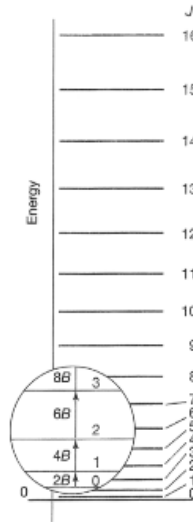
Symmetriska rotatorer

I en symmetrisk rotator är två tröghetsmoment lika (ex. CH₃Cl, NH₃ och C₆H₆).

Vi betecknar det olika tröghetsmomentet med I_{\parallel} och definierar att det är tröghetsmomentet i avseende å molekyllens huvudrotationsaxel. De andra tröghetsmomenten är I_{\perp} .

Om $I_{\parallel} > I_{\perp}$ är rotationens form oblat (diskus) och om $I_{\parallel} < I_{\perp}$ är rotationens form prolat (cigarr) \Rightarrow

$$E = \frac{L_b^2 + L_c^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_a^2}{2I_{\parallel}} \quad (406)$$



Figur 101: Rotationsnivåerna för en linerär sfärisk rotor.

Då $L^2 = L_a^2 + L_b^2 + L_c^2$ fås

$$E = \frac{L^2 - L_a^2}{2I_{\perp}} + \frac{L_a^2}{2I_{\parallel}} = \frac{L^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) L_a^2$$

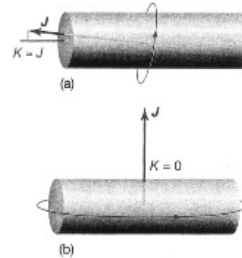
Då vi ersätter L_a^2 med $K^2\hbar^2$, $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$, där $K\hbar$ är komponenten av L_a på huvudaxeln, och inför rotationstermen $F(J, K)$ fås

$$\begin{aligned}
E &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}}\right)K^2\hbar^2 \\
&= hcA \\
\Rightarrow \frac{E}{hc} &= F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2
\end{aligned}$$

där $A = \frac{\hbar}{4\pi cI_{\parallel}}$, $B = \frac{\hbar}{4\pi cI_{\perp}}$

Lineära molekyler

I molekyler som CO₂, HCl och C₂H₂ kan man anse att atomerna är masspunkter och att rotationen sker kring en axel vinkelrätt mot molekylens axel.



Figur 102: Betydelsen av kvattalet K . (a.) När K är nära sitt maximivärde, J , är den största delen av molekylens rotation kring sin huvudaxel. (b.) Om $K = 0$ har molekylens inget rotationsmoment runt sin huvudaxel och rotationen sker vinkelrätt mot denna.

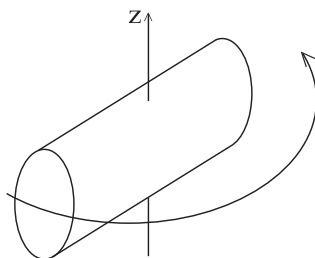
Rotationstermen kan skrivas som

$$F(J) = BJ(J + 1), J = 0, 1, 2, \dots$$

Rotationsrörelsen är i detta fall lika som den sfäriska rotorns. $K = 0$ och $A = B$. Det andra extremläget är $K \pm J$, som representerar en rotation kring symmetriaxeln (= huvudaxeln).

Vid värmerörelsen roterar molekylens kring sin interna axel, men om man sätter på ett yttre fält kommer molekylens att rotera kring den axel, som fältet definierar.

Om axeln är z - axeln kommer rörelsemängdsmomentet att ha en komponent på denna axel. Vi får på nytt $M_J\hbar$, där $M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$.



Figur 103: Rotation i ett fält riktat i z-axelns riktning.

I ett elektriskt fält får man energinivåerna

$$E(J, M_J) = hcBJ(J + 1) + a(J, M_J)p^2\epsilon^2$$

där ϵ = den elektriska fältstrykan och p = det elektriska dipolmomentet för molekylen.

Denna effekt på energinivåerna kallas för Stark effekt.

Rotations övergångar och urvalsregler

Rotationsövergångarna förklaras teoretiskt med det elektriska dipolmomentet. Dipolmomentet beräknas som ett väntevärde

$$\mathbf{p}_{fi} = \langle f | \mathbf{p} | i \rangle = \int \psi_f^* \mathbf{p} \psi_i d\tau$$

Där operatoren \mathbf{p} kopplar ihop utgångstillståndet i och sluttillståndet f . Molekylen bör ha ett permanent elektriskt dipolmoment för att man skall kunna iaktta rotationsövergångar. Man kan visa att följande urvalsregler för en övergång gäller

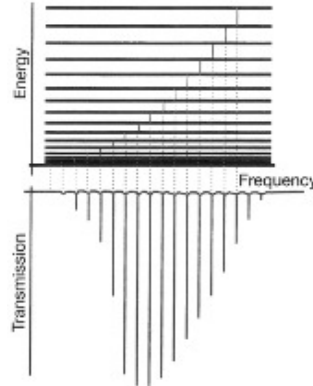
$$\Delta J = \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1$$

$\Delta J = +1$ står för absorption och $\Delta J = -1$ för emission.

För en symmetrisk eller linjär rotator fås för absorption $J \rightarrow j + 1$ vågtalen

$$\tilde{\nu}(J + 1 \leftarrow J) = 2B(J + 1), J = 0, 1, 2, \dots$$

Typiska värden på B är $0, 1 \rightarrow 10 \text{ cm}^{-1}$.



Figur 104: Rotationsnivåerna för en lineär rotor. De möjliga övergångarna regleras av urvalsregeln $\Delta J = \pm 1$. Ett typiskt rotationellt absorptionsspektrum, som visar rotationsenergierna.

Ramanrotationsspektra

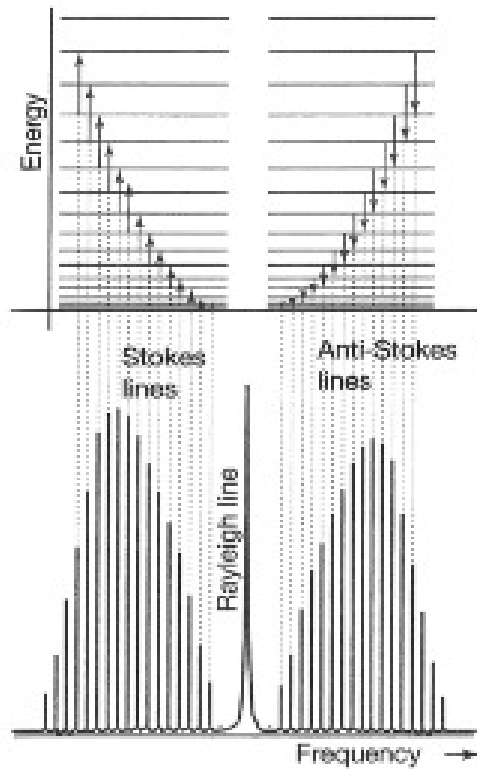
För att vi skall se Ramanrotationsspektra måste molekylerna vara anisotropiskt polariserbar.

Med polariserbarhet förstår vi molekylens deformation i ett elektriskt fält: elfältet inducerar ett elektriskt dipolmoment

$$p = \alpha \epsilon$$

där α = polarisabiliteten ϵ = den elektriska fältstyrkan. Molekylen bör ha den egenskapen att dipolmomentet p är beroende av polarisationsriktningen. På detta sätt kan det inducerade dipolmomentet byggas upp utöver det dipolmomentet som molekylen kan ha permanent.

Exempel på Ramanrotationsspektra visas i fig. 105. Urvalsreglerna för övergångarna är



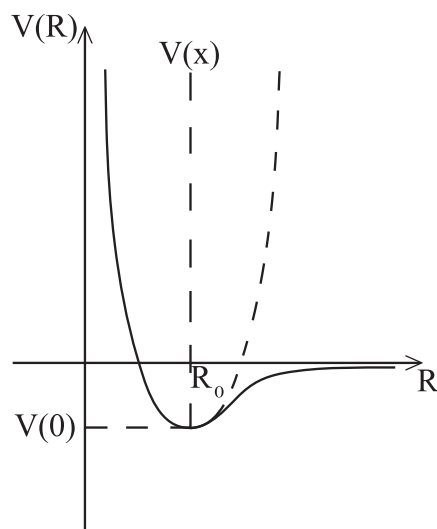
Figur 105: Rotationsnivåerna för en linjär rotor och övergångarna för urvalsregeln $\Delta J = \pm 2$.

Linjär rotor: $\Delta J = 0, \pm 2$

Symmetrisk rotor: $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0$

XII.3. Vibrationsspektroskopi

Utgående från den typiska potentialenergi kurvan för en molekyl, ser man att kurvan nära jämviktsläget har parabelform, vilket betyder att kraftverkan kan anses vara en harmonisk kraft.



Figur 106: Parabelformen på potentialenergi kurvan.

Vi har $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, om vi med x betecknar avståndet från jämviktsläget $x = R - R_0$.

Vi expanderar potentialenergiuttrycket med Taylorserien

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \dots$$

Vi sätter $V(0) = 0$ och beaktar att $\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 = 0$ i jämviktsläget

$$\Rightarrow V(x) \approx \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2$$

Vi betecknar $k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0$

Då vi löser Schrödingerekvationen för systemet använder vi den effektiva massan för en molekyl bestående av atomerna A och B.

$$m_{eff} = \frac{m_A + m_B}{m_A + m_B} \Rightarrow$$
$$-\frac{\hbar}{2m_{eff}} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi$$

Vi har tidigare löst denna ekvation och fick lösningen

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \omega = \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}}, \nu = 0, 1, 2, \dots$$

E_ν är molekylens vibrationsenergies.

Vi inför vibrationstermen $\sigma(\nu)$:

$$E_\nu = hc\sigma(\nu) \Rightarrow \sigma(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\tilde{\nu}\right)$$

där $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}}$

Urvalsregler

$$\Delta\nu = \pm 1 \begin{cases} \Delta\nu = +1 \text{ innebär absorption} \\ \Delta\nu = -1 \text{ innebär emission} \end{cases}$$

övergången $\nu + 1 \leftarrow \nu$ betecknar vi med $G_{\nu+\frac{1}{2}} \Rightarrow$

$$\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}} = G(\nu + 1) - G(\nu) = (\nu + 1 + \frac{1}{2})\tilde{\nu} - (\nu + \frac{1}{2})\tilde{\nu} = \tilde{\nu}$$

$\tilde{\nu}$ är det fundamentala vågtalet i vibrationsrörelsen.

Exempel: Kraftkonstanten i HCl är 516 Nm^{-1} . Den effektiva massan för $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ är $1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \Rightarrow$.

$$\omega = 5,63 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, \nu = 89,5 \text{ THz}, \tilde{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}$$

Vid rumstemperatur är de flesta molekylerna i sitt grundtillstånd, så den fundamentala vibrationsövergången är $1 \leftarrow 0$.

Anharmonicitet

Potentialenergikurvan för många molekyler avviker från parabelformen. Detta betyder att vi måste använda ett annat energiuttryck. En användbar potential är den sk. Morse-potentialen

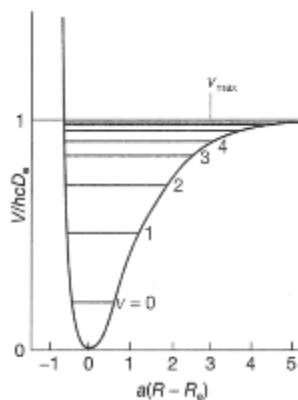
$$V = hcD_e \{1 - e^{-a(R-R_0)}\}^2, \quad a = \sqrt{\frac{m_{eff}\omega^2}{2hcD_e}} \quad (407)$$

D_e = potentialgropens djup.

Löser man Schrödingerekvationen med denna potential fås

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\chi_e\tilde{\nu}, \quad \chi_e = \frac{a^2\hbar}{2m_{eff}\omega} = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e}$$

χ_e är anharmonicitetskonstanten.



Figur 107: Morsepotentialens energikurva. Denna approximerar väldigt bra molekylens riktiga energikurva.

För tolkningen av experimentella spektra använder man uttrycket

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2\chi_e\tilde{\nu} + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3y_e\tilde{\nu} + \dots$$

där χ_e och y_e är experimentella konstanter.

Vågtalet i övergångar med $\Delta\nu = +1$ blir i detta fall

$$\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}} = \tilde{\nu} - 2(\nu + 1)\chi_e\tilde{\nu} + \dots$$

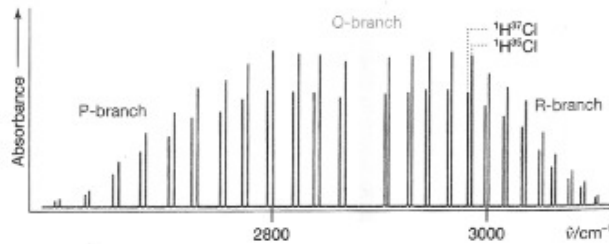
Vi ser alltså att lägre vågtal erhålls då vi ökar den anharmoniska rotationen.

Rotation + Vibration

Molekylspektra är ofta bandspektra. Då man upplöser banden ser man att de innehåller rotationsövergångar, med avstånden $1\delta'$ cm mellan linjerna. Då vi kombinerar rotations - och vibrationsrörelsen fås vibrations-rotationstermen S: (Om anharmoni inte beaktas)

$$S(\nu, J) = G(\nu) + F(J) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} + BJ(J + 1)$$

Då vibrationsövergången $\nu + 1 \leftarrow \nu$ inträffar, ändras J med \pm , eller 0. Absorptionen kan indelas i tre grenar. (P, Q, R) i spektret.



Figur 108: Ett högresolutions vibrations-rotations spektrum av HCl. Linjerna finns i par eftersom både H^{35}Cl och H^{37}Cl deltar i spektret.

P - grenen

$$\Delta\nu = +1, \Delta J = -1$$

$$E_{\nu,J} = \hbar\omega - 2BJ$$

$$\tilde{\nu}P(J) = S(\nu + 1, J - 1) - S(\nu, J) = \tilde{\nu} - 2BJ$$

linjer vid $\tilde{\nu} - 2B, \tilde{\nu} - 4B, \dots$

Q - grenen

$$\Delta\nu = +1, \Delta J = 0$$

$$E_{\nu, J} = \hbar\omega$$

$$\tilde{\nu}Q(J) = S(\nu + 1, J) - S(\nu, J) = \tilde{\nu} + 2BJ(J + 1)$$

(408)

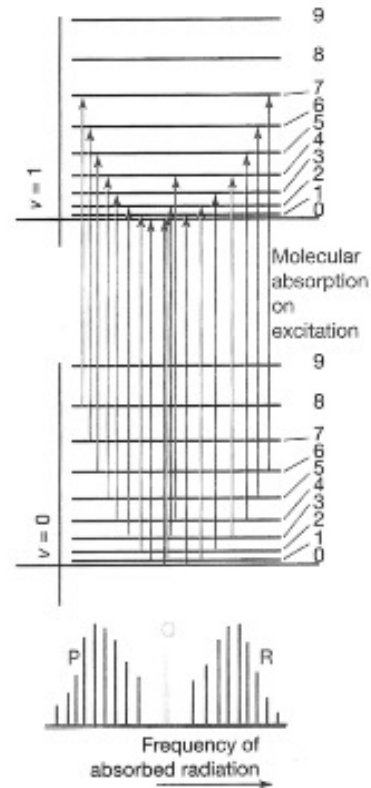
R - grenen

$$\Delta\nu = +1, \Delta J = +1$$

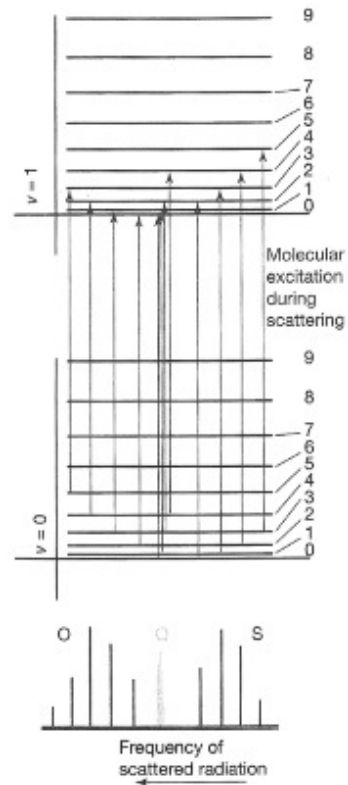
$$E_{\nu, J} = \hbar\omega + 2BJ(J + 1)$$

$$\tilde{\nu}R(J) = S(\nu + 1, J + 1) - S(\nu, J) = \tilde{\nu} + 2BJ(J + 1)$$

linjer vid $\tilde{\nu} + 2B$, $\tilde{\nu} + 4B$, ...



Figur 109: Bildandet av P, Q och R grenarna i ett rotations-vibrations spektrum.



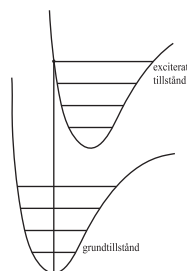
Figur 110: Bildandet av P, Q, och S grenarna i ett rotations-vibrations Ramanspektrum för en lineär molekyl.

XIII. Elektroniska övergångar i molekyler

XIII.1. Allmänt om elektronexcitationer

Den energi som behövs för att ändra elektronfördelningen i en molekyl är flera eV (1 eV motsvaras av 8000 cm^{-1}). Fotonerna som åstadkommer excitationen ligger då i det synliga eller ultravioletta området.

Kärnorna i molekylen hinner inte reagera genast på en elektronisk övergång, som sker mycket snabbt, men de börjar så småningom att vibrera som en följdreaktion till övergången. Molekylens vibrationsenergi är av storleksordningen 0,1 - 0,2 eV medan rotationsenergierna i sin tur är betydligt lägre $\approx 10^{-3} \text{ eV}$.



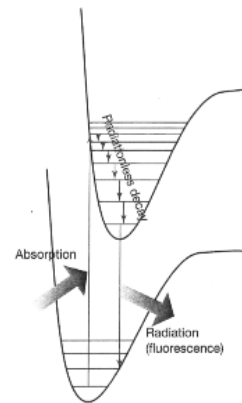
Figur 111: Elektronexcitation från grundtillståndet.

Molekylen kan alltså vibrera både, då den är i sitt grundtillstånd och då den exciterats via elektronexcitation. Vibrationsstrukturen beror på hur bred molekylens potentialenergigrop är (de horisontella linjerna i figuren). Den mest intensiva övergången är den som går vertikalt uppåt från grundtillståndet till det exciterade tillståndet: Franck-Gordon principen.

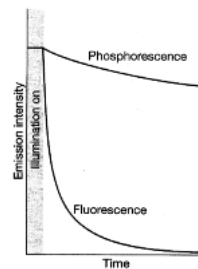
Man kan även ha rotationsexcitationer kopplade till vibrationerna, som är en följd av elektronexcitationer.

XIII.2. Fluorescens och fosforescens

I fluorescensen sker den spontana emissionen några få nanosekunder efter excitationen. I fosforescensen är denna fördröjning betydligt längre, sekunder → timmar.



Figur 112: De olika excitationsstegen som leder till fluorescens. Först absorberas fotonen. Sen tappar de övre vibrationstillstånd energi an efter utan att stråla och till slut faller man till ett lägre energitillstånd och strålning avges.



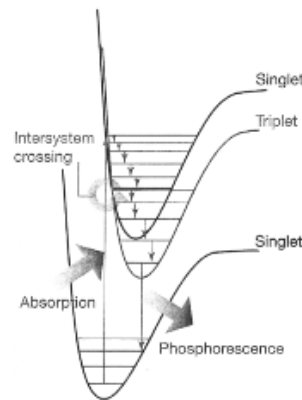
Figur 113: Den empiriska skillnaden mellan fluorescens och fosforescens.

I figur 112 visas hur en absorption leder till en elektronisk excitation med vibrationslinjer som följd. Det exciterade tillståndet sönderfaller till grundtillståndet med en fördröjning. Molekylerna avger sin vibrationsenergi via kollisioner med grannmolekylerna (icke radiativa övergångar), medan den elektroniska övergången sker via fotonemission. Fördröjningen beror på att fotonövergången är förbjuden.

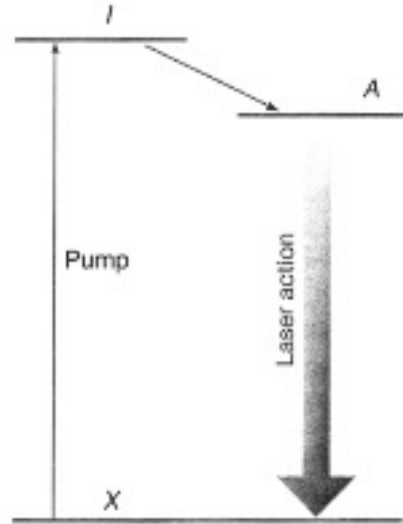
I fosforescensen (fig. 114) sker den elektroniska excitationen från ett singlettillstånd till ett exciterat singlettillstånd som via ickeradiativa övergångar (vibration) övergår till ett triplettillstånd. Detta tillstånd kan med mycket låg sannolikhet övergå till det underliggande singlettillstånd (fördröjning uppstår \Rightarrow fosforescens).

XIII.3. Lasrarna

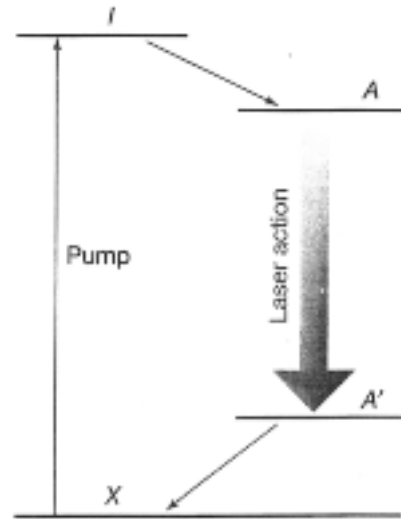
Principen för lasern är att man via elektronisk pumpning exciterar ($X \rightarrow I$) ett mellanliggande tillstånd som sönderfaller till lasertillståndet (A). Laserövergången ($A \rightarrow X$) sker efter stimulering. Se figurerna 115, 116 och 117.



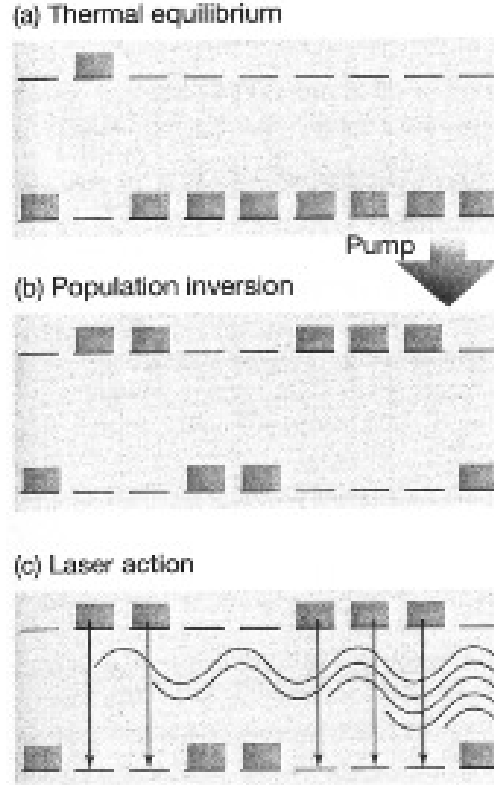
Figur 114: De olika stegen som leder till fosforescens. Den största skillnaden i jämförelse med fluorescens (see fig. 112) är övergången från ett singlett till ett triplett tillstånd.



Figur 115: Övergångarna i en modell av en tre-nivå laser.



Figur 116: Övergångarna i en fyranivå laser.



Figur 117: Om laserns funktionsprincip. (a.) Boltzmann populationen med flere atomer i grundtillståndet. (b.) När absorption i initialtillståndet sker, inverteras populationerna (atomerna pumpas till excitationstillståndet). (c.) En kaskad av strålning uppstår, då en emitterad foton stimulerar andra atomer att emittera strålning. Strålningen är koherent.

XIV. Magnetisk resonans

XIV.1. Inledning

Vi har tidigare behandlat atomens växelverkan med ett magnetiskt fält (kap. 8). Växelverkningsenergin mellan det magnetiska dipolmomentet μ och magnetfältet \mathbf{B} är

$$V_M = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

Atomens magnetiska dipolmoment byggs upp av elektronernas totala magnetiska dipolmoment som är

$$\mu = \mu_L + \mu_S = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} - g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$$

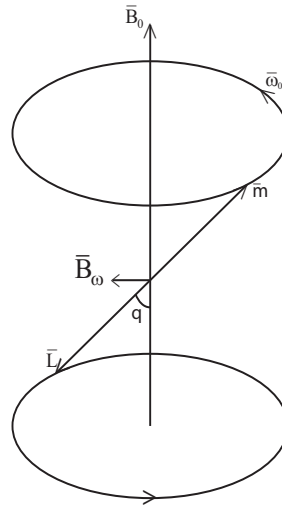
Vi beaktar att $g_L = 1$ och $g_S = 2$ (se kap. 8).

Zeemaneffekten beskriver uppspjälkningen av atomens energinivåer under inverkan av det yttre magnetfältet. Detta behandlas i kap. 8 liksom Stern-Gerlach experimentet som ledde till upptäckten av atomens spinn.

XIV.2. Larmorfrekvensen och magnetisk resonans

Då ett konstant magnetiskt fält \mathbf{B}_0 verkar på en magnetisk dipol μ kommer denna att börja precessera runt \mathbf{B}_0 med frekvensen

$$\omega_0 = \frac{eB_0}{2m_e} = \text{Larmorfrekvensen}$$



Figur 118: Det magnetiska fältet \mathbf{B}_0 och \mathbf{B}_ω verkar på dipolen μ . Det variabla magnetfältet tvingar atomerna att byta energitillstånd, då dess vinkelfrekvens är lika med Larmorfrekvensen \Rightarrow man har magnetisk resonans.

Vinkeln θ är konstant (se även avsnitt 8.2 samt fig. 111) då fältet är konstant. Men om man applicerar ett fält $\mathbf{B}_\omega \perp \mathbf{B}_0$ kan man få rotationsriktningen att ändra och även vinkeln θ . Om man låter \mathbf{B}_ω vara ett variabelt fält, som ändrar riktning i samma takt som precessionsrörelsen kan man motverka denna. Då $\omega = \omega_0$ talar man om magnetisk resonans. Vid denna frekvens överför det yttre fältet energi, som motsvarar energiskillnaden mellan två tillstånd

$$\delta V_M = g_l \mu_B B_0$$

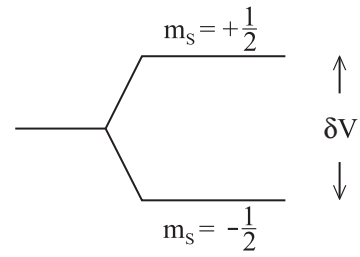
Fältet \mathbf{B}_ω överför energin $h\nu = \frac{h\omega}{2\pi} \Rightarrow$

$$\delta V_M = g_l \mu_B B_0 = g_l \mu_B \frac{e}{2m_e} B_0 \frac{2m_e}{e} = g_l \mu_B \omega_0 \frac{2m_e}{e} = g_l \cdot \frac{e\hbar}{2m_e} \omega_0 \frac{2m_e}{e} = g_l \hbar \omega_0$$

Man kan utnyttja resonansfenomenet för att bestämma den gyromagnetiska faktorn g_l för tillståndet. Om den gyromagnetiska faktorn är känd, som i ett fall där övergången sker mellan två tillstånd, med spinn upp ($m_s = +\frac{1}{2}$) och spinn ner ($m_s = -\frac{1}{2}$) kan resonansfenomenet användas för att bestämma B_0 . Växelverkningsenergin är i detta fall

$$\delta V = g_e \mu_B B_0$$

Detta kallas för elektronspinnresonans och används för att bestämma fältet inne i en molekyl.



Figur 119: Övergång mellan två tillstånd.

XIV.3. Kärnmagnetisk resonans och hyperfinstruktur

Atomens kärna har kärnspinnet \mathbf{I} :

$$I^2 = \hbar^2 i(i + 1)$$

där komponenten $I_z = m_I \hbar$

Vi inför kärnmagnetonen $\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p} = \frac{m_e}{M_p} \mu_B$. Där M_p är protonens massa.

Kärnans magnetiska moment kan i analogi med teorin för elektronstrukturen definieras som

$$\mu_I = g_I \mu_N \frac{\mathbf{I}}{\hbar}$$

Protonens g-faktor är $g_p = 2 \cdot 2,792847386$ (beteckningen har att göra med en jämförelse med teorin).

Hyperfinväxelverkan är den växelverkan man får mellan kärnans magnetiska moment och elektronens. I hyperfinväxelverkan är växelverkningsenergin $\propto \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$. Vi betraktar ett $l = 0$ tillstånd

i elektronkonfigurationen. Man kan beteckna hyperfinsplittningen $\delta E_{\delta f}$ för ett $S_{1/2}$ tillstånd och via ett kärnmagnetiskt resonansexperiment bestämma resonansfrekvensen.

$$h\nu_{hf} = \delta E_{hf} \Rightarrow \nu_{hf} = \frac{\delta E_{hf}}{h} = 1,420405751800 GHz$$

Övergången kan beskrivas som en spinnflip där elektronen och protonen har parallella spinn i utgångstillståndet och antiparallella i sluttillståndet.

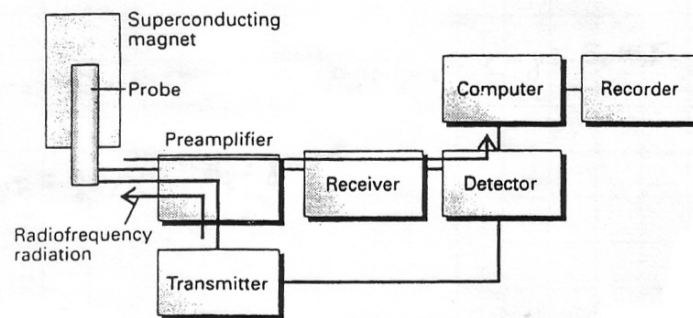
Figur 120: Spinnflipövergången.

Strålningen har våglängden 21 cm och observeras allmänt i kosmiska sammanhang. I själva verket kan den användas för att kartlägga väte i galaxerna.

XIV.4. Experiment med NMR

Kärnmagnetisk resonans (NMR) används för att undersöka molekylens struktur. I NMR-spektrometern har man ett permanent magnetiskt fält som produceras med en supraledande magnet. Den ger fält upp till 2T. Sedan har man en radiofrekvenskälla, som matar in energi i provet, som finns i en cylinder i magnetfältet.

NMR-spektrometern



Figur 121: En model av en NMR spektrometer.

XIV.5. Kemisk förskjutning

Det yttre magnetfältet påverkar elektronorbitalerna och inducerar därför ett litet tilläggsfält δB . Då det inre fältet är beroende av det yttre skriver vi

$$\delta B = -\sigma B_0$$

σ = skärmningskonstanten.

δB är beroende av den lokala elektronmiljön, strukturen. Vi kan nu skriva det totala lokala fältet som

$$B_{\text{lokal}} = B_0 + \delta B = (1 - \sigma)B_0$$

Larmorfrekvensen, som i detta fall anger som $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ blir

$$\nu_l = \frac{l}{4\pi m_e} (1 - \sigma) B_0 = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) B_0$$

där $\frac{e}{2m_e} = \gamma$.

Resonansfrekvensen är olika för kärnor i olika omgivning och man brukar därför relatera frekvensen till en standard ν° :

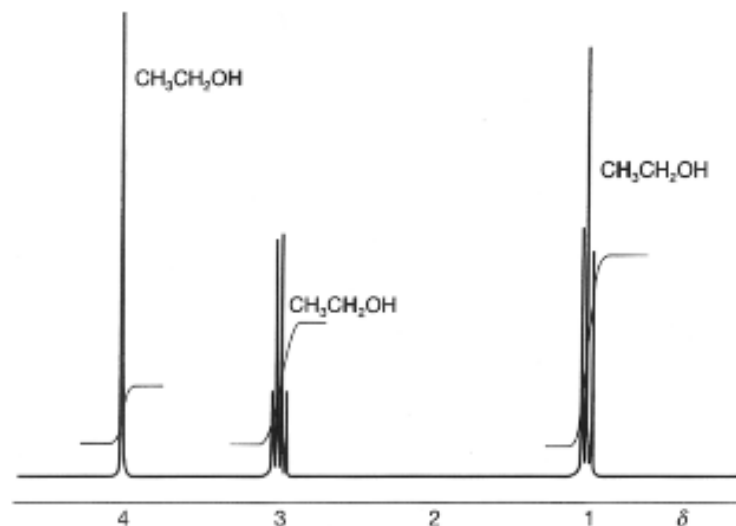
$$\delta = \frac{\nu - \nu^\circ}{\nu^\circ} \cdot 10^6 \quad (409)$$

Detta är den kemiska förskjutningen. Standarden är $^1\text{H}^{13}\text{C}$, men man använder också andra. Faktorn 10^6 anger att man arbetar i ppm-skalan.

Vi söker nu relationen mellan skärmningskonstanten σ och den kemiska förskjutningen δ :

$$\delta = \frac{(1 - \sigma)B_0 - (1 - \sigma^\circ)B_0}{(1 - \sigma^\circ)B_0} \cdot 10^6 = \frac{\sigma^\circ - \sigma}{1 - \sigma^\circ} \cdot 10^6 \approx (\sigma^\circ - \sigma) \cdot 10^6$$

XIV.6. Resonans för olika grupper av protoner



Figur 122: $^1\text{H-NMR}$ spektret för etanol. Siffrorna står för vilken proton som ger upphov till resonanstoppet. Den trappstegsliknande kurvan är den integrerade signalen.

Exempel: Etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Vi har kärnan (protonen) i tre olika omgivningar OH, CH_2 och CH_3 . Dessa ger alla upphov till olika

kemiska förskjutningar. $\delta \approx 1$ för CH_3 , ≈ 3 för CH_2 och ≈ 4 för OH (fig. 122). Ökande δ betyder skärmning (σ). Detta överensstämmer med vår modell att syre-atomen drar åt sig elektronen och protonen i OH - omgivningen blir avskärmd.

XV. Kvantstatistik

XV.1. Termiska fördelningsfunktioner

I Maxwell-Boltzmann-statistiken definierar man partitionfunktionen

$$Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

där ϵ_i är tillståndets energi. Antalet partiklar per tillstånd är

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon_i} \\ &= \frac{1}{e^\alpha e^{\beta\epsilon_i}} \end{aligned} \tag{410}$$

där det totala antalet partiklar är $N = \sum_i n_i$, och den totala energin är $E = \sum_i n_i \epsilon_i$. α är en Lagrangefaktor (Lagrange multiplier) och har en fysikalisk betydelse. Den bedöms alltså efter den fysikaliska situationen.

I Fermi-Dirac-statistik gäller

$$n_i = \frac{1}{e^\alpha e^{\beta\epsilon_i} + 1} \quad (411)$$

och i Bose-Einstein-statistik

$$n_i = \frac{1}{e^\alpha e^{\beta\epsilon_i} - 1} \quad (412)$$

XV.2. Fotonstatistik

Då fotoner (som är bosoner) relativt fritt emitteras och absorberas kan α sättas till noll. Man får fördelningsfunktionen

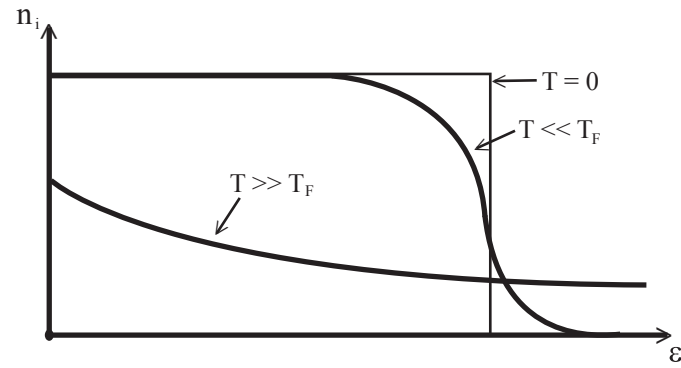
$$n_\nu = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (413)$$

XV.3. Fermi-Dirac-system vid låga temperaturer

Nu är $\alpha < 0$. Vi inför fermienergin $\epsilon_F(T)$ och skriver $\alpha = -\beta\epsilon_F$.

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i + \alpha} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \epsilon_F)}}$$

För $T = 0$ har vi en fördelning enligt figur 123 i boken. Upp till fermienergin finns det en partikel per energitillstånd. Då temperaturen stiger kan några partiklar exciteras till högre energinivåer.



Figur 123: Distributionen $n_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \epsilon_F)} + 1}$ uppritad för tre olika temperaturer. Vid $T = 0$ bildar kurvan en stegfunktion, där Fermienergin ϵ_F är den högsta energinivån som är ockuperad. Distributionen breder ut sig till högre energier, då temperaturen ökar.

Repetera vid behov kursen TERMOFYSIK.