

Institutionerna för
Teknisk fysik och Fundamental fysik
Chalmers tekniska högskola
Göteborg

KVANTFYSIK

DEL 2

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

XI APPROXIMATIONSMETODER	1
11.1 Variationsmetoden	1
11.2 Störningsräkning	1
XII ELEKTRONENS SPINN	5
12.1 Experimentell bakgrund	5
12.2 Spinnhypotesen	7
12.3 Spinnbankoppling	8
12.4 Addition av rörelsemängdsmoment	10
12.5 Formeln för finstrukturuppsplittringen	12
12.6 Den allmänna zeemaneffekten	13
XIII VÄXELVERKAN MELLAN ATOMER OCH ELEKTROMAGNETISK...	15
13.1 Lägsta ordningens tidsberoende störningsteori	15
13.2 Harmoniskt tidsberoende störning och "gyllene regeln"	16
13.3 Specialfallet med tidsberoende störning	19
13.4 Växelverkan mellan en bunden elektron och det elektromagnetiska strålningsfältet	19
XIV ENKEL TEORI FÖR FLERELEKTRONATOMER	22
14.1 Centralfältsapproximationen	22
14.2 Identiska partiklar och pauliprincipen	24
14.3 Grundämnenas elektronstruktur	25
14.4 Det periodiska systemet	27
14.5 Hur räknar man i dag på material och molekyler?	28
XV SPEKTROSKOPI	31
15.1 Karakteristiska röntgenspektra	31
15.2 Alkalimetallernas optiska spektra	33
15.3 Röntgenfotoemission (ESCA)	36
XVI TERMUPPSPALTNING	38
16.1 Rörelsekonstanter i centralfältsapproximationen	38
16.2 Termuppspaltning vid LS-koppling	40

16.3 Tillåtna LS-termer för några olika konfigurationer	43
16.4 Hunds regler	47
16.5 Termuppspaltning vid j-j-koppling	47
16.6 Urvalsregler	49
XVII TILLÄMPNING PÅ HELIUM	50
17.1 Grundtillståndets energi	50
17.2 Termuppspaltning för det lägsta exciterade tillståndet	53
17.3 Heliums spektrum	54
XVIII MOLEKYLFYSIK	57
18.1 Kemisk bindning	58
18.2 Olika bindningstyper	59
18.3 Elementär diskussion av vågfunktionens förändring vid bindning	59
18.4 Vätemolekyljonen	62
18.5 Vätemolekylen; repulsion mellan heliumatomer	64
18.6 Klassificering av tillstånden för tvåatomiga molekyler	66
18.7 Molekylorbitaler	67
18.8 Bindning i tvåatomiga molekyler	69
18.9 Hybridisering	71
18.10 Dubbel och trippelbindningar	72
18.11 Molekylers dynamik	75
18.12 Rotations- och vibrationsrörelse i tvåatomiga molekyler	75
18.13 Molekylspektra	78
18.14 Avslutande kommentar	80

XI APPROXIMATIONSMETODER

Vi har tidigare studerat den tidsberoende schrödingerekvationen för vissa speciella potentialer, t ex den harmoniska oscillatorpotentialen och coulombpotentialen. I dessa fall har det visat sig möjligt att lösa ekvationen exakt, men för mera allmänna potentialer kan man i regel inte finna exakta lösningar. Man tillgriper då olika approximationsmetoder, och vi skall här studera några av dessa.

11.1 Variationsmetoden

Detta är en metod som lämpar sig bäst för att bestämma grundtillståndet. Variationsmetoden grundar sig på konstaterandet att grundtillståndets energi är den lägsta energi systemet kan ha. För en given hamiltonoperator $\hat{H}$ kan ekvation (10.10) användas för den olikhet, som är grunden till variationsmetoden. Ersättes varje energieigenvärde i (10.10) med det lägsta, dvs det för grundtillståndet, E_0 , får man olikheten

$$\langle \hat{H} \rangle \geq E_0 \sum_{i=1}^n |C_i|^2.$$

Eftersom ekvation (10.8) gäller för en normerad funktion Ψ , blir olikheten

$$\langle \hat{H} \rangle \geq E_0.$$

När Ψ inte är normerad, kan detta uppenbart skrivas som

$$\frac{\int d^3r \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \Psi(\mathbf{r})}{\int d^3r \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r})} \geq E_0.$$

Variationsmetoden används normalt på följande sätt. Med ledning av utseendet på $\hat{H}$ "gissar" vi oss till en rimlig form på vågfunktionen i grundtillståndet, säg $u(\mathbf{r}, \alpha, \beta, \gamma, \dots)$. Här är $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ett antal parametrar vars värden vi vill bestämma så att u blir så lik den exakta vågfunktionen som möjligt. För att komma så nära det sanna grundtillståndet som möjligt bör vi därför välja parametrarna så att väntevärdet

$$f(\alpha, \beta, \gamma, \dots) = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int d^3r u^*(\mathbf{r}, \alpha, \beta, \gamma, \dots) \hat{H} u(\mathbf{r}, \alpha, \beta, \gamma, \dots)}{\int d^3r u^*(\mathbf{r}, \alpha, \beta, \gamma, \dots) u(\mathbf{r}, \alpha, \beta, \gamma, \dots)}, \quad (11.1)$$

blir så litet som möjligt. Detta medför att

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = \frac{\partial f}{\partial \beta} = \dots = 0. \quad (11.2)$$

I allmänhet har dessa ekvationer flera lösningar, och man väljer då de värden på $\alpha, \beta, \dots$ som ger minsta värdet på $f = \langle \hat{H} \rangle$, som inte kommer att vara mindre än grundtillståndets energi E_0 .

11.2 Störningsräkning

En vanlig situation är att hamiltonoperatoren har formen

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{\Omega}, \quad (11.3)$$

där $\hat{H}_0$ är en relativt enkel operator, vars egenvärden och egenfunktioner kan beräknas exakt,

$$\hat{H}_0 v_n = E_n^{(0)} v_n. \quad (11.4)$$

Närvaron av "störningen" $\hat{\Omega}$ gör emellertid att vi inte kan finna exakta lösningar till schrödingerekvationen med den fullständiga hamiltonoperatoren $\hat{H}$. I vissa fall kan man finna en lösning genom att göra ansatsen

$$u = \sum_m a_m v_m, \quad (11.5)$$

och bestämma koefficienterna a_m ur villkoret

$$\hat{H}u = Eu. \quad (11.6)$$

Detta leder till

$$\hat{H} \sum_m a_m v_m = E \sum_m a_m v_m. \quad (11.7)$$

Multiplicera nu från vänster med v_n^* och integrera, så erhålles

$$\int v_n^* \hat{H} \sum_m a_m v_m d^3r = \int v_n^* E \sum_m a_m v_m d^3r = E a_n. \quad (11.8)$$

Om vi kastar om ordningen mellan integration och summation i vänstra ledet kan vi skriva

$$\sum_m H_{nm} a_m = E a_n, \quad (11.9)$$

där vi har infört det s k **matriselementet** H_{nm}

$$H_{nm} = \int v_n^* \hat{H} v_m d^3r. \quad (11.10)$$

Om vi skriver ut ekvation (11.9) för olika n får vi systemet

$$\begin{aligned} n = 1: & (H_{11} - E)a_1 + H_{12}a_2 + H_{13}a_3 + \dots = 0 \\ n = 2: & H_{21}a_1 + (H_{22} - E)a_2 + H_{23}a_3 + \dots = 0 \\ n = 3: & H_{31}a_1 + H_{32}a_2 + (H_{33} - E)a_3 + \dots = 0 \end{aligned} \quad (11.11)$$

Enligt teorin för ekvationssystem måste koefficientdeterminanten uppfylla villkoret

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \dots \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \dots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0, \quad (11.12)$$

om icke-triviala lösningar skall existera. Denna ekvation ger energieigenvärdena $E_1, E_2, \dots$, och för varje värde på E fås en uppsättning $a_1, a_2, \dots$, d v s motsvarande egenfunktion. Förutsättningen för att denna lösningsmetod skall vara exakt är att ansatsen (11.5) är riktig, vilket enligt vad vi lärde oss i avsnitt 10.1 i allmänhet innebär att man måste ta med ett oändligt antal termer. Determinanten i ekvation (11.12) blir då också oändlig, och ekvationen blir i praktiken omöjlig att hantera. Om vi däremot sänker ambitionsnivån och endast söker approximativa lösningar kan vi nöja oss med ett ändligt antal termer i ansatsen (11.5). Man får då från fall till fall på basis av fysikalisk förståelse avgöra vilka termer som man bör ta med.

Ovannämnda lösningsmetod kan, åtminstone i princip, användas oavsett om störningen $\hat{\Omega}$ är stor eller liten. I många teoretiskt och praktiskt intressanta fall gäller dock att $\hat{\Omega}$ är liten, eller mera precist uttryckt att bidraget från $\hat{\Omega}$ till väntevärdet av $\hat{H}$ är mycket mindre än bidraget från $\hat{H}_0$. Problemet kan då lösas med s k **störningsräkning**. Vi utgår liksom förut från att vi har löst problemet $\hat{H}_0 v_n = E_n^{(0)} v_n$, och att uppgiften är att lösa ekvation (11.6) med $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{\Omega}$. Vi sätter nu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{\Omega} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{\omega}, \quad (11.13)$$

där λ är ett litet och reellt tal, vilket vi i fortsättningen betraktar som en variabel. Vi kan då utveckla egenvärdena och egenfunktionerna i potenser av λ :

$$\begin{aligned} E_l &= E_l^{(0)} + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \dots \\ u_l &= v_l^{(0)} + \lambda v_l^{(1)} + \lambda^2 v_l^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (11.14)$$

Vi har här valt att beteckna de "ostörda" egenfunktionerna, svarande mot $\lambda = 0$, med $v_l^{(0)}$ i stället för som tidigare v_l . Motsvarande energier betecknas liksom förut med $E_l^{(0)}$. Insättning i schrödingerekvationen ger nu

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{\omega}) (v_l^{(0)} + \lambda v_l^{(1)} + \lambda^2 v_l^{(2)} + \dots) &= \\ = (E_l^{(0)} + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \dots) (v_l^{(0)} + \lambda v_l^{(1)} + \lambda^2 v_l^{(2)} + \dots), \end{aligned} \quad (11.15)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 v_l^{(0)} + \lambda [\hat{\omega} v_l^{(0)} + \hat{H}_0 v_l^{(1)}] + \lambda^2 [\hat{\omega} v_l^{(1)} + \hat{H}_0 v_l^{(2)}] + \dots &= \\ = E_l^{(0)} v_l^{(0)} + \lambda [E_l^{(1)} v_l^{(0)} + E_l^{(0)} v_l^{(1)}] + \lambda^2 [E_l^{(2)} v_l^{(0)} + E_l^{(1)} v_l^{(1)} + E_l^{(0)} v_l^{(2)}] + \dots \end{aligned} \quad (11.16)$$

Om denna relation skall gälla för godtyckligt λ måste koefficienterna för de olika potenserna av λ vara lika var för sig, d v s

$$\lambda^0 : \quad \hat{H}_0 v_l^{(0)} = E_l^{(0)} v_l^{(0)}, \quad (11.17a)$$

$$\lambda^1 : \quad \hat{H}_0 v_l^{(1)} + \hat{\omega} v_l^{(0)} = E_l^{(1)} v_l^{(0)} + E_l^{(0)} v_l^{(1)}, \quad (11.17b)$$

$$\lambda^2 : \quad \hat{H}_0 v_l^{(2)} + \hat{\omega} v_l^{(1)} = E_l^{(2)} v_l^{(0)} + E_l^{(1)} v_l^{(1)} + E_l^{(0)} v_l^{(2)}. \quad (11.17c)$$

...

Eftersom ett godtyckligt tillstånd alltid kan skrivas som en superposition av stationära tillstånd kan vi speciellt välja att uttrycka det störda tillståndet i de ostörda stationära tillstånden

$$v_l^{(1)} = \sum_{n \neq l} a_n^{(1)} v_n^{(0)}, \quad v_l^{(2)} = \sum_{n \neq l} a_n^{(2)} v_n^{(0)}. \quad (11.18)$$

Insättning i ekvation (11.17b) ger då

$$\hat{H}_0 \sum_{n \neq l} a_n^{(1)} v_n^{(0)} + \hat{\omega} v_l^{(0)} = E_l^{(1)} v_l^{(0)} + E_l^{(0)} \sum_{n \neq l} a_n^{(1)} v_n^{(0)}, \quad (11.19)$$

varefter multiplikation med $v_k^{(0)*}$ och integration ger

$$\sum_{n \neq l} a_n^{(1)} E_n^{(0)} \langle k|n \rangle + \langle k|\hat{\omega}|l \rangle E_l^{(1)} \langle k|l \rangle + E_l^{(0)} \sum_{n \neq l} a_n^{(1)} \langle k|n \rangle. \quad (11.20)$$

Vi har här infört det förkortade skrivsättet

$$\langle k|l \rangle = \int v_k^{(0)*} v_l^{(0)} d^3r = \delta_{kl},$$

där den sista likheten uttrycker ortogonaliteten hos $v_l^{(0)}$, och

$$\langle k|\hat{\omega}|l \rangle = \int v_k^{(0)*} \hat{\omega} v_l^{(0)} d^3r = \omega_{kl}. \quad (11.21)$$

Om $k = l$ ger ekvation (11.20)

$$E_l^{(1)} = \langle l|\hat{\omega}|l \rangle = \frac{1}{\lambda} \langle l|\hat{\Omega}|l \rangle, \quad (11.22)$$

och om $k \neq l$ får vi

$$a_k^{(1)} E_k^{(0)} + \langle k|\hat{\omega}|l \rangle = E_l^{(0)} a_k^{(1)}. \quad (11.23)$$

Vi har därmed funnit **första ordningens approximation** energiegenvärdena och egenfunktionerna:

$$\boxed{E_l = E_l^{(0)} + \langle l | \hat{\Omega} | l \rangle = E_l^{(0)} + \Omega_{ll}} \quad , \quad (11.24)$$

$$\boxed{u_l = v_l^{(0)} + \sum_{k \neq l} \frac{\langle k | \hat{\Omega} | l \rangle}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} v_k^{(0)}} \quad . \quad (11.25)$$

På liknande sätt kan vi ur ekvation (11.17c) härleda ett uttryck för andra ordningens approximation. För energiegenvärdena finner vi resultatet

$$\boxed{E_l = E_l^{(0)} + \Omega_{ll} + \sum_{k \neq l} \frac{\Omega_{lk} \Omega_{kl}}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}}} \quad . \quad (11.26)$$

Eftersom nämnarna i ekvationerna (11.25) och (11.26) innehåller energiskillnaderna mellan olika stationära tillstånd förutsätter metoden egentligen icke-degenererade egenvärden. Ofta fungerar den emellertid också i det degenererade fallet genom att matrisen Ω_{lk} är sådan att de “farliga” termerna innehåller nollor i täljarna. Dessa termer kan då helt enkelt uteslutas. I själva verket är det alltid möjligt att välja de ostörda egenfunktionerna så att detta inträffar, men vi avstår här från att gå närmare in på denna så kallade **degenererade störnings-räkning**.

XII ELEKTRONENS SPINN

I vår behandling av väteatomen fann vi att atomens tillstånd kan beskrivas med hjälp av tre kvanttal: huvudkvanttalet n , bankvanttalet l och det magnetiska kvanttalet m . Vi konstaterade också att en liknande beskrivning är approximativt tillämplig även för atomer med flera elektroner, om en av elektronerna rör sig på ett väsentligt större avstånd från kärnan än de andra. Sådana "enelektronatomer" är framför allt alkaliatomerna Na, K, etc, men i många sammanhang kan också ädelmetallatomerna Cu, Ag och Au behandlas på detta sätt. Detsamma gäller om vissa joner, sådana som Mg^+ och Al^{2+} .

Man fann tidigt att ovannämnda beskrivning av enelektronatomer inte är helt fullständig. För att förklara vissa experimentella resultat tvingades man införa ytterligare ett kvanttal, svarande mot en inre frihetsgrad hos elektronen. Denna nya egenskap hos elektronen fick namnet **spinn** eftersom den närmast till hands liggande klassiska tolkningen är att elektronen roterar kring sin axel och alltså har ett inre rörelsemängdsmoment och ett inre magnetiskt moment. Denna klassiska bild är emellertid i vissa avseenden missvisande, och i grunden måste man betrakta elektronens spinn som ett rent kvantmekaniskt fenomen utan klassisk motsvarighet. Innan vi går in på en mera detaljerad framställning skall vi först ge en kort översikt över de experimentella fakta som tvingade fram spinnhypotesen.

12.1 Experimentell bakgrund

Det var framför allt tre fenomen som visade att något saknades i den enkla teorin: a) finstrukturen i optiska spektra, b) den så kallade anomala zeemaneffekten, och c) resultatet av ett experiment utfört år 1922 av Otto Stern och Walther Gerlach.

a) Finstrukturen i optiska spektra

Om man använder mätinstrument med tillräckligt god upplösning finner man att de flesta linjerna i atomära spektra i själva verket består av två eller flera mycket tätt liggande komponenter. Man kallar denna uppsplätning av linjerna för **finstruktur** och komponenterna säges bilda "multipletter" (dubletter, tripletter etc). Det mest kända exemplet är kanske den gula så kallade D-dubletten i natriumspektrum, vilken består av två komponenter med våglängderna 589.0 och 589.6 nm. Även i väteatomens spektra finner man en sådan finstruktur, fastän uppsplätningen här är mindre än för natrium. Finstrukturen förklaras inte i Bohrs atommodell och inte heller i den kvantmekaniska behandlingen, baserad på schrödingerekvationen, som vi tidigare genomfört.

b) Zeemaneffekten

I samband med den allmänna diskussionen av centralrörelse fann vi att en elektron med laddningen $-e$, som rör sig i en sluten bana, enligt klassisk fysik ger upphov till ett magnetiskt moment μ^{ban} vars storlek är

$$\mu^{\text{ban}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L}, \quad (12.1)$$

där μ_B är Bohrmagnetonen ($\mu_B = e\hbar/2m_e$) och $\mathbf{L}$ elektronens rörelsemängdsmoment. I närvaro av ett magnetfält med flödestätheten $\mathbf{B}$, riktad längs z -axeln, får elektronen därför en potentiell energi som anges av formeln

$$V_B = -\mu^{\text{ban}} \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_B B}{\hbar} L_z. \quad (12.2)$$

Som vanligt kan vi direkt ta över det klassiska uttrycket för energin till kvantfysiken, men ingående storheter måste behandlas kvantmekaniskt. Det betyder i detta fall att L_z i ovanstående ekvation endast kan anta värdena $m_l \hbar$, där $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Vi använder här beteckningen m_l i stället för m som beteckning för det magnetiska kvanttalet, eftersom vi strax kommer att introducera ytterligare ett m -kvanttal, associerat med elektronens spinn. Ur ekv (12.2) finner vi alltså att energitillskottet på grund av växelverkan med det yttre magnetfältet är

$$\Delta E = \mu_B B m_l, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l. \quad (12.3)$$

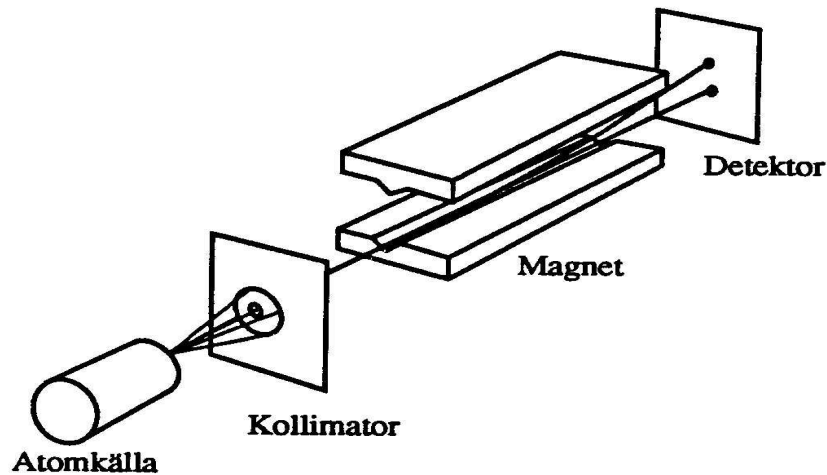
Varje energinivå uppsplittras således av magnetfältet i $2l+1$ nivåer, vilket leder till en motsvarande uppsplittring av linjerna i atomspektra. Man fann emellertid att den experimentellt observerade uppsplittringen stämde med ekv (12.3) endast i vissa speciella fall (normal Zeeman-effekt) medan man i andra fall fann avvikelser både i fråga om antalet linjer och deras inbördes avstånd (**anomal zeemaneffekt**). Detta pekar ju ganska klart på att det i atomerna existerar magnetiska moment som inte har att göra enbart med elektronernas banrörelse.

c) Stern-Gerlachs experiment

Vi har just sett att man kan få information om en atoms magnetiska egenskaper genom att undersöka hur dess spektrum ändras i närvaro av ett yttre magnetfält. Ett annat och mera direkt sätt att få sådan information är att studera hur atomen rör sig i det pålagda magnetfältet. Enligt klassisk fysik gäller att atomen påverkas av en kraft som bestäms av gradienten av den potentiella energin V_B . Med hjälp av ekv (12.2) finner vi att kraften är

$$\mathbf{F} = -\nabla V_B = \nabla \left(-\frac{\mu_B B}{\hbar} L_z \right) = -\frac{\mu_B L_z}{\hbar} \nabla B, \quad (12.4)$$

där vi förutsatt att flödestätheten $\mathbf{B}$ är riktad längs z -axeln för alla punkter i atomens bana. Man ser att om magnetfältet är homogent så är kraften noll (däremot påverkas atomen av ett vridande moment som gör att dess magnetiska moment μ precesserar kring magnetfältets riktning). För att få en nettokraft som ändrar atomens bana måste magnetfältet göras inhomogent så att ∇B är skild från noll. Ett sådant experiment utfördes första gången år 1922 av Stern och Gerlach, och deras experimentanordning visas schematiskt i figur 12.1.



Figur 12.1

En stråle av silveratomer fick passera mellan polerna på en lämpligt utformad magnet och atomerna detekterades då de efter passagen träffade en skärm. Av ekv (12.4) framgår att kraften på en atom beror av rörelsemängdsmomentets komponent L_z , och eftersom atomerna i strålen kan antas slumpmässigt orienterade väntar man sig enligt klassisk fysik en kontinuerlig breddning av strålen. Enligt kvantfysiken kan emellertid L_z endast anta värdena $m_l \hbar$, där $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$, och man väntar sig därför en uppsplittring av strålen i $2l+1$ diskreta komponenter. Vad Stern och Gerlach fann var att strålen uppsplittrades i två diskreta komponenter, vilket var mycket förbryllande. Det skulle ju nämligen svara mot att $l = 1/2$, fastän vi vet att banrörelsemängdsmomentets kvanttal l måste vara ett heltal. I själva verket borde man för silveratomer inte vänta sig någon uppsplittring alls, eftersom de allra flesta atomerna i strålen måste befinna sig i sitt grundtillstånd, vilket för silveratomen svarar mot $l = 0$. Återigen ser vi att de experimentella resultaten antyder att det i atomerna finns andra magnetiska moment än de som kommer av banrörelsen.

12.2 Spinnhypotesen

För att förklara de ovannämnda experimentella resultaten gjorde Uhlenbeck och Goudsmith antagandet att elektronen har spinn, d v s ett inre rörelsemängdsmoment $\mathbf{S}$ och ett därmed associerat inre magnetiskt moment $\boldsymbol{\mu}^{\text{spinn}}$. Spinnets storlek och riktning anges av två kvanttal, s och m_s , på samma sätt som banrörelsemängdsmomentet $\mathbf{L}$ anges av kvanttalen l och m_l . Det betyder att de möjliga värdena för spinnets belopp och dess komponent längs en godtyckligt vald z -riktning bestäms av uttrycken

$$\boxed{\mathbf{S}^2 = s(s+1)\hbar^2}, \quad (12.5)$$

$$\boxed{S_z = m_s \hbar}, \quad (12.6)$$

För elektronen gäller att kvanttalet s alltid har värdet $1/2$, och man säger att elektronen har "spinn en halv". Det existerar också partiklar med "spinn noll" (t ex π -mesoner) och "spinn ett" (t ex fotoner). Kvanttalet m_s kan i analogi med m_l ta värdena $-s, -s+1, \dots, s$, och för elektronens del finns alltså bara de två möjligheterna $m_s = \pm 1/2$. Ofta talar man om dessa två alternativ som "spinn upp" respektive "spinn ned". Vi har tidigare visat att de stationära vågfunktionerna för en partikel i ett centralkraftsfält kan skrivas på formen

$$\Psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (12.7)$$

men vi måste nu komplettera dessa funktioner så att de också ger information om partikelns spinttillstånd. Formellt gör vi detta genom att skriva

$$\Psi_{nlsm_l m_s}(\mathbf{r}, \sigma) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\chi_{sm_s}(\sigma). \quad (12.8)$$

där $\chi_{sm_s}(\sigma)$ är "vågfunktionen i spinnrummet". Vi avstår här från att behandla den formella teorin för sådana spinnfunktioner och nöjer oss med konstaterandet att de är funktioner av partikelns inre frihetsgrader, symboliserade av variabeln σ . För fortsättningen behöver vi bara hålla i minnet att $\chi_{sm_s}(\sigma)$ definitionsenligt beskriver ett tillstånd med bestämda värden på s och m_s och alltså uppfyller egenvärdesrelationerna

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \chi_{sm_s}(\sigma) = s(s+1)\hbar^2 \chi_{sm_s}(\sigma) \quad , \quad (12.9)$$

$$\hat{S}_z \chi_{sm_s}(\sigma) = m_s \hbar \chi_{sm_s}(\sigma) \quad , \quad (12.10)$$

Man bör lägga märke till analogin med motsvarande relationer för operatorerna $\hat{\mathbf{L}}^2$ och L_z verkande på klotytefunktionerna, även om analogin haltar en smula genom att kvanttalet s i motsats till l endast kan anta ett enda värde (ofta bryr man sig därför inte om att explicit skriva ut s , om det inte är nödvändigt). Låt oss också påpeka att partikeln inte nödvändigtvis måste befinna sig i ett tillstånd med ett bestämt värde på m_s (eller på n, l och m_l), utan vi kan på vanligt sätt bilda en allmän vågfunktion som en linjärkombination av två eller flera av funktionerna i ekv (12.8).

När spinnhypotesen infördes tänkte man sig elektronen närmast som en roterande laddad sfär. Utgående från en sådan modell visar man lätt att det bör råda samma förhållande mellan det inre magnetiska momentet $\boldsymbol{\mu}^{\text{spinn}}$ och spinnet $\mathbf{S}$ som mellan $\boldsymbol{\mu}^{\text{ban}}$ och $\mathbf{L}$ enligt ekv (12.1). För att kunna förklara den allmänna zeemaneffekten tvingades man emellertid anta att detta förhållande ("det gyromagnetiska förhållandet") är dubbelt så stort för spinnrörelsen som för banrörelsen:

$$\boldsymbol{\mu}^{\text{spinn}} = -2\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{S} \quad . \quad (12.11)$$

Bilden av elektronen som en roterande sfär är alltså i detta avseende missvisande, och det är också svårt att se hur en sådan modell skulle kunna leda till något annat än heltaliga värden på kvanttalet s . Man gör därför bäst i att acceptera elektronens spinn som en rent kvantmekanisk effekt utan klassisk motsvarighet. I själva verket visade den engelske fysikern Dirac år 1928 att spinnet kan härledas som en nödvändig konsekvens vid en relativistisk behandling av elektronen. Till skillnad från Uhlenbeck och Goudsmith behövde Dirac alltså inte "för hand" införa spinnet som ett explicit antagande. Också det faktum att det gyromagnetiska förhållandet är dubbelt så stort för spinnet som för banrörelsen kommer fram automatiskt ur Diracs teori. Senare har man

förfinat såväl teorin som experimenten och därvid funnit små avvikelser från Diracs förutsägelser. Bland annat gäller att ekv (12.11) egentligen skall ersättas med

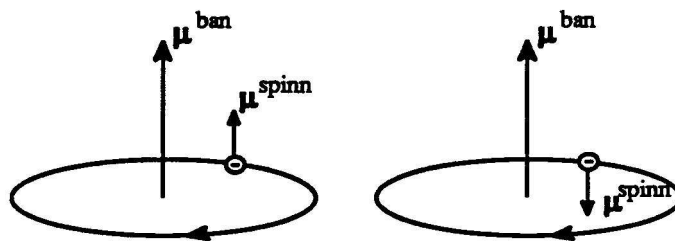
$$\boxed{\mu^{\text{spinn}} = -g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}} \quad , \quad (12.12)$$

där faktorn g_e inte är exakt 2 utan har värdet 2,0023192 enligt både teori och experiment.

Det är lätt att se hur spinnhypotesen förklarar resultatet av Stern-Gerlachs experiment. I sil-
veratomens grundtillstånd gäller att banrörelsemängdsmomentet är noll och atomens magnetiska
moment kommer alltså enbart från spinnet. Dess komponent längs ett yttre magnetfält kan, som
vi sett, endast anta två olika värden, och strålen splittras därför upp i två komponenter. Det är
också lätt att se hur den ”anomala” zeemaneffekten uppkommer, även om det är en smula svårare
att härleda ett formellt uttryck för den. Vad man har att göra är att i ekv (12.2) lägga till en
term som innehåller det magnetiska momentet associerat med spinnet enligt ekv (12.11) och det
är uppenbart att man då får ett annat resultat än det som gavs i ekv (12.3). Den fullständiga
behandlingen av zeemaneffekten innehåller emellertid komplikationer som vi för ögonblicket skall
avstå från att fördjupa oss i. Först skall vi ägna en del uppmärksamhet åt ett annat fenomen,
som kallas spinnbankoppling, och som är den direkta orsaken till den förut nämnde finstrukturen
i atomspektra.

12.3 Spinnbankoppling

Låt oss börja med en ”halvklassisk” betraktelse i stil med Bohrs atommodell. Vi tänker oss
elektronen som en liten magnetisk dipol som kretsar i en cirkulär bana och därvid påverkas av en
elektrostatisk centralkraft svarande mot en viss potentiell energi $V(r)$. För väteatomen är denna
en ren coulombpotential, men vi betraktar här ett mera allmänt fall, så att $V(r)$ t ex kan beteckna
den effektiva potentiella energin för den yttersta elektronen i natriumatomen. Enligt den vanliga
klassiska teorin för elektromagnetism gäller att en magnetisk dipol, som rör sig i ett elektrostatiskt
fält, påverkas av en kraft som är proportionell mot hastigheten och fältstyrkan. Det uppstår alltså
en koppling mellan elektronens inre magnetiska moment och dess banrörelse, och det är denna effekt
som går under namnet **spinnbankoppling**. Ett resultat av spinnbankopplingen är att systemets
energi beror av hur elektronens spinn är orienterat relativt banplanet. Vi har nyss konstaterat att
det enligt kvantmekaniken bara finns två möjligheter, ”spinn upp” och ”spinn ned”, vilket på ett
något förenklat sätt illustreras i figur 12.2.



Figur 12.2

Slutsatsen är att mot varje elektronbana svarar två olika energivärden, beroende på om spinnet
är parallellt eller antiparallellt med banplanets normal. Det är denna uppsplittring som orsakar
finstrukturen i atomernas spektra. Vi betraktar här endast enelektronatomer, men motsvarande
fenomen uppträder också i flerektronatomer med den skillnaden att energinivåerna då kan upp-
splittras i flera än två finstrukturnivåer.

Låt oss nu, fortfarande inom ramen för vår halvklassiska modell, försöka bestämma storleken av
finstrukturuppsplittringen. Man kan med hjälp av klassisk elektromagnetisk teori visa att bidraget
till energin från spinnbankopplingen har formen

$$H_{\text{SB}}^{\text{klassisk}} = \frac{1}{\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (12.13)$$

där μ är systemets reducerade massa och c är ljushastigheten. För att uppskatta storleksordningen betraktar vi nu väteatomen, där vi låter $V(r)$ vara en ren coulombpotential,

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (12.14)$$

Om vi dessutom bortser från skillnaden mellan den reducerade massan μ och elektronmassan m_e får vi

$$H_{\text{SB}}^{\text{klassisk}} = \frac{e^2}{m_e^2 c^2 4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}{m_e^2 c^2 r^2} V(r). \quad (12.15)$$

Här är r av storleksordningen Bohrradien ($a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / e^2 m_e$), medan $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ båda är av storleksordningen $\hbar$. Spinnbankopplingstermen är alltså av storleksordningen

$$H_{\text{SB}}^{\text{klassisk}} \sim \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c \hbar} \right)^2 V(r). \quad (12.16)$$

Faktorn inom parentesen har fått namnet **finstrukturkonstanten** och betecknas konventionellt med α . Den har värdet

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c \hbar} \approx \frac{1}{137}, \quad (12.17)$$

och det är alltså kvadraten på detta tal som enligt ekv (12.16) bestämmer storleksordningen av energibidraget från spinnbankopplingen i förhållande till den elektrostatiska potentiella energin. Vi drar slutsatsen att finstrukturuppsplittringen verkligen är mycket liten i jämförelse med atomens totala energi.

Den halvklassiska modell vi hittills diskuterat är tillräcklig för att ge en kvalitativ förståelse av spinnbankopplingen och finstrukturen, men för att kunna göra kvantitativa beräkningar måste man använda en korrekt kvantmekanisk teori. Strängt taget måste man utgå från relativistisk kvantmekanik, eftersom hela fenomenet är av relativistiskt ursprung. Man finner att de relativistiska korrektonerna ändrar det klassiska uttrycket i ekv (12.13) med precis en faktor 1/2, vilket ger

$$H_{\text{SB}} = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (12.18)$$

Vid en kvantmekanisk beskrivning har vi dessutom att ersätta alla fysikaliska storheter med motsvarande operatorer. Den fullständiga hamiltonoperatoren för enelektronatomen med hänsyn tagen till spinnbankopplingen kan då skrivas på formen

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (12.19)$$

där vi infört beteckningen

$$\xi(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr}, \quad (12.20)$$

och där $\hat{H}_0$ betecknar den "ostörda hamiltonoperatoren"

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r). \quad (12.21)$$

Problemet är nu att bestämma energierna för de stationära tillstånden svarande mot $\hat{H}$. Till att börja med skall vi fråga oss vilka kvanttal som kan användas för att karakterisera dessa.

Låt oss först betrakta den ostörda hamiltonoperatoren $\hat{H}_0$ i frånvaro av spinnbankoppling. Dess egenfunktioner kan skrivas på den form som anges i ekv (12.8) och de karakteriseras alltså av kvanttalen n , l , s , m_l och m_s . Kvanttalerna l och m_l anger storleken och riktningen av banrörelsemängdsmomentet $\mathbf{L}$, medan s och m_s anger storleken och riktningen av spinnet $\mathbf{S}$. Förutsättningen för att de stationära (=tidsberoende) tillstånd skall kunna karakteriseras på detta sätt är uppenbarligen att $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ är rörelsekonstanter. Detta är också fallet så länge man försummar spinnbankopplingen. Banrörelsemängdsmomentet $\mathbf{L}$ är en rörelsekonstant eftersom elektronen rör

sig i ett centralfält, och spinnet är en rörelsekonstant därför att hamiltonoperatoren är spinnoberoende. Vi skall använda beteckningen **goda kvanttal** för sådana kvanttal som svarar mot rörelsekonstanter och som alltså kan användas för att karakterisera stationära tillstånd. I frånvaro av spinnbankoppling är alltså n , l , s , m_l och m_s goda kvanttal. Enligt den allmänna teorin för rörelse i ett centralfält gäller vidare att energinivåerna är oberoende av kvantalet m_l , och de är också uppenbarligen oberoende av spinnkvanttalen. Varje energinivå är därför $2(2l+1)$ -faldigt degenererad, varvid faktorn $2l+1$ anger antalet olika m_l -värden och faktorn 2 anger antalet olika m_s -värden (kvantalet s har ju det bestämda värdet $1/2$).

Vi övergår nu till att betrakta den fulla hamiltonoperatoren inklusive spinnbankopplingen. Låt oss för ett ögonblick återgå till den halvklassiska modellen. Genom att jämföra ekv (12.13) med ekv (12.2) ser vi att spinnbankopplingen kan tolkas som att spinnrörelsen påverkas av ett magnetfält orsakat av banrörelsen och omvänt. Vi vet å andra sidan att en magnetisk dipol under inverkan av ett magnetfält precesserar runt detta på samma sätt som en gyrosnurra precesserar i ett tyngdkraftsfält. Slutsatsen är att spinnbankopplingen leder till att vektorerna $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ ömsesidigt precesserar runt varandra. Därvid ändras inte vektorernas belopp, vilket innebär att l och s fortfarande är goda kvanttal. Det faktum att vektorerna ständigt ändrar riktning vid precessionen innebär emellertid att komponenterna L_z och S_z inte längre är rörelsekonstanter, och följaktligen är m_l och m_s inte längre goda kvanttal. För att ersätta dessa kvanttal måste vi hitta någon annan rörelsekonstant, och det är faktiskt ganska lätt. En av fysikens mest allmänna lagar är nämligen rörelsemängdsmomentlagen som säger att det totala rörelsemängdsmomentet för ett isolerat system alltid är en rörelsekonstant. Vi skall beteckna det **totala rörelsemängdsmomentet** med $\mathbf{J}$, och i detta fall gäller alltså att

$$\boxed{\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}}. \quad (12.22)$$

På samma sätt som $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ kan $\mathbf{J}$ karakteriseras av två kvanttal, j och m_j , så att de möjliga värdena på $\mathbf{J}^2$ och J_z är

$$\boxed{\mathbf{J}^2 = j(j+1)\hbar^2}, \quad (12.23)$$

$$\boxed{J_z = m_j\hbar}, \quad (12.24)$$

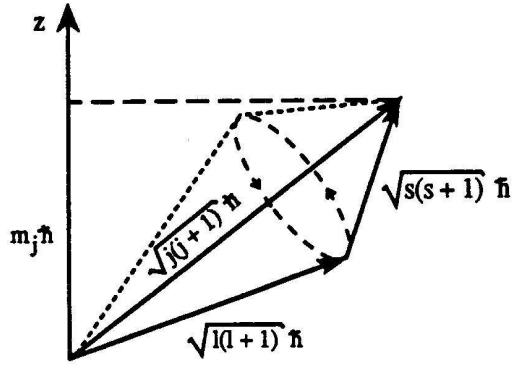
där m_j för givet värde på j kan anta värdena $-j, -j+1, \dots, j-1, j$. De goda kvanttalen vid spinnbankoppling är alltså n, l, s, j och m_j . Dessa duger givetvis även i frånvaro av spinnbankoppling, och i detta fall har vi alltså funnit två alternativa uppsättningar av goda kvanttal, n, l, s, m_l, m_s respektive n, l, s, j och m_j . De är relaterade till varandra genom att egenfunktionerna svarande mot bestämda värden på j och m_j utgör linjärkombinationer som blandar funktioner med olika värden på m_l och m_s . Det är en allmän regel att om en energinivå är degenererad så är motsvarande egenfunktioner inte entydigt bestämda, utan alla linjärkombinationer duger lika bra.

Det återstår en viktig fråga att besvara, nämligen vilka värden kvanttalen j och m_j kan anta för givna värden på l och s . Vi adderar alltså två rörelsemängdsmoment $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ med givna längder men ospecificerade riktningar och frågar efter möjliga storlekar och riktningar för det resulterande rörelsemängdsmomentet $\mathbf{J}$.

12.4 Addition av rörelsemängdsmoment

Vi har sett att storleken av banrörelsemängdsmomentet karakteriseras av ett kvanttal l , som är ett heltal, medan storleken av spinnet karakteriseras av ett kvanttal s , som för elektronen är $1/2$ och som för andra partiklar kan vara halvtaligt eller heltaligt. För det totala rörelsemängdsmomentet gäller likaså att dess storlek anges av ett kvanttal j , som är antingen heltaligt eller halvtaligt. I elektronens fall är det totala rörelsemängdsmomentet summan av ett heltaligt och ett halvtaligt rörelsemängdsmoment, och det föga förvånande resultatet är att j i detta fall måste vara halvtaligt, d v s j kan anta värdena $1/2, 3/2, 5/2, \dots$

Addition av rörelsemängdsmoment kan illustreras med hjälp av den så kallade **vektormodellen** enligt figur 12.3, som visar hur vektorerna $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ precesserar under inverkan av spinnbankopplingen på sådant sätt att vektorn $\mathbf{J}$ förblir konstant.



Figur 12.3

Vi ser att de tre talen $\sqrt{j(j+1)}\hbar$, $\sqrt{s(s+1)}\hbar$ och $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, som anger längderna av respektive vektorer, måste vara sådana att de kan bilda sidor i en triangel. För givna värden på l och s måste därför j uppfylla triangelolikheten,

$$\sqrt{j(j+1)} < \sqrt{s(s+1)} + \sqrt{l(l+1)}. \quad (12.25)$$

Man kan genom direkt insättning visa att olikheten är uppfylld för $j = l + s$, men ej för exempelvis $j = l + s + 1$. Det största värde som j kan anta är alltså $l + s$, och på motsvarande sätt visar man att det minsta värdet j kan anta är $|l - s|$. De möjliga värdena på j är då

$$j = |l - s|, |l - s| + 1, \dots, l + s - 1, l + s. \quad (12.26)$$

Mot varje värde på j svarar i vanlig ordning $2j + 1$ olika värden på riktningskvanttalet m_j . På grund av ekv (12.22) måste det alltid gälla att

$$m_j = m_l + m_s, \quad (12.27)$$

och i figur 12.3 svarar detta mot att z -komponenterna av $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ visserligen varierar under precessionsrörelsen men på sådant sätt att deras summa i varje ögonblick är $m_j\hbar$. Från en mera formell synpunkt innebär ekv (12.27) att vågfunktionen svarande mot ett bestämt värde på m_j endast får innehålla linjärkombinationer av termer med sådana värden på m_l och m_s att likheten är uppfylld för varje term. Utgående från ekv (12.8) kan vi till exempel bilda vågfunktionen

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = R_{n1}(r) \left[Y_{10}(\theta, \varphi) \chi_{1/2, 1/2}(\sigma) + Y_{11}(\theta, \varphi) \chi_{1/2, -1/2}(\sigma) \right], \quad (12.28)$$

vilket är en egenfunktion till $\hat{J}_z$ med egenvärdet $m_j = 1/2$, sammansatt av en term med $m_l = 0$, $m_s = 1/2$ och en annan term med $m_l = 1$, $m_s = -1/2$. Inom parentes sagt kan det också visas att detta är en egenfunktion till $\hat{\mathbf{J}}^2$, svarande mot egenvärdet $j = 3/2$.

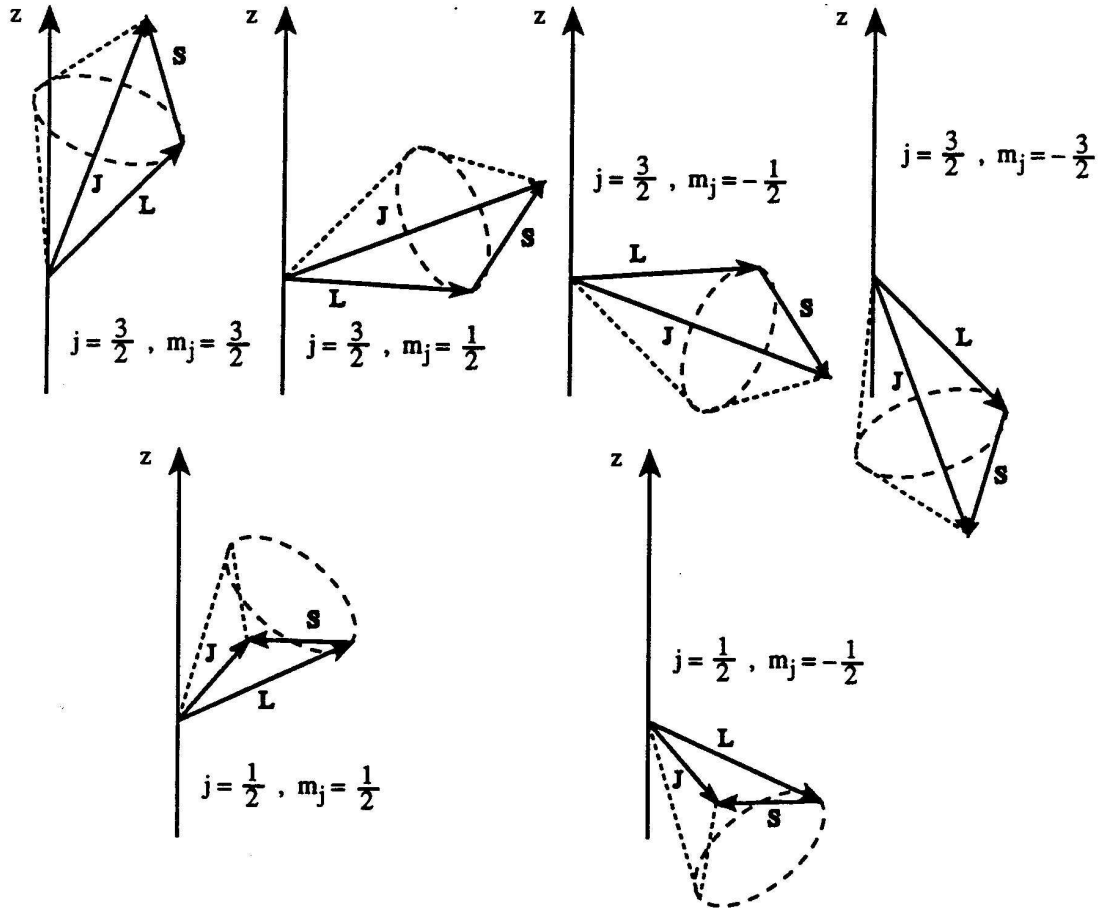
Ekv (12.26) och (12.27) gäller allmänt vid addition av rörelsemängdsmoment, men vi är här intresserade av det fall då $s = 1/2$. Vi ser då att j endast kan anta två olika värden, nämligen

$$j = l \pm \frac{1}{2}. \quad (12.29)$$

I det speciella fallet att $l = 0$ (s-tillstånd) kan j bara anta ett enda värde, nämligen $j = 1/2$, vilket är naturligt eftersom det enda rörelsemängdsmomentet som då existerar är spinnet.

I figur 12.4 illustreras de möjliga kombinationerna av j och m_j för det fall att $l = 1$ och $s = 1/2$. Eftersom varje j -värde svarar mot $2j + 1$ m_j -värden gäller allmänt att totala antalet tillstånd som kan konstrueras från ekv (12.29) är

$$\left[2 \left(l + \frac{1}{2} \right) + 1 \right] + \left[2 \left(l - \frac{1}{2} \right) + 1 \right] = 2(2l + 1). \quad (12.30)$$



Figur 12.4

Å andra sidan har vi förut sett att detta är precis det antal tillstånd som kan konstrueras genom alla möjliga val av m_j och m_s . Oavsett om vi väljer att beskriva tillstånden med kvanttalen j och m_j eller med kvanttalen m_l och m_s får vi alltså lika många oberoende tillstånd, vilket naturligtvis är nödvändigt om båda beskrivningarna skall vara fullständiga.

12.5 Formeln för finstrukturuppsplittringen

Låt oss nu gå tillbaka till uttrycket i ekv (12.19) för den totala hamiltonoperatoren. Vi påminner oss att spinnbankopplingen utgör en mycket liten störning i jämförelse med $\hat{H}_0$ och vi kan därför använda lägsta ordningens störningsteori. De ostörda energinivåerna betecknar vi med E_{nl}^0 , och som ostörda egenfunktioner väljer vi sådana som svarar mot bestämda värden på kvanttalen n , l , s , j och m_j , eftersom vi vet att dessa förblir goda kvanttal även i närvaro av spinnbankoppling. Energin blir då

$$E = E_{nl}^0 + \langle nlsjm_j | \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | nlsjm_j \rangle, \quad (12.31)$$

där den sista termen betecknar väntevärdet av störningen. Vi kan här göra omskrivningen

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \left[(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 \right] = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2), \quad (12.32)$$

och eftersom vågfunktionerna är egenfunktioner till alla tre operatorerna i den sista parentesens reduceras ekv (12.31) till

$$E = E_{nl}^0 + \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \langle nlsjm_j | \xi(r) | nlsjm_j \rangle. \quad (12.33)$$

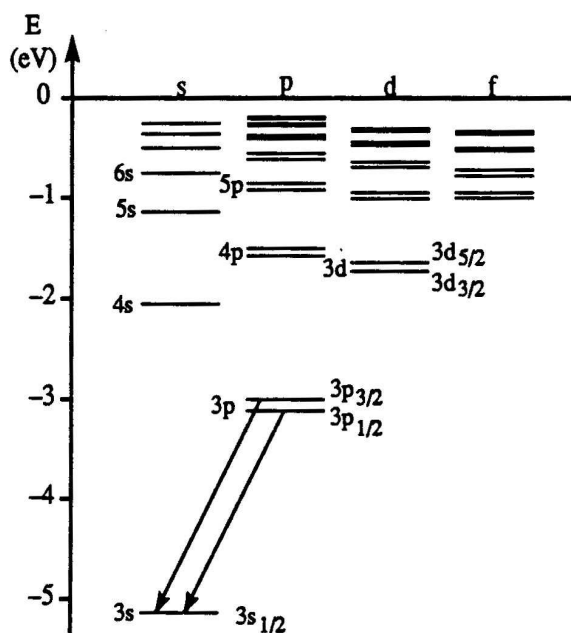
Väntevärdet av $\xi(r)$ kan endast bero av den radiella delen av vågfunktionen, vilken i sin tur endast beror av kvanttalen n och l . Vi kan alltså skriva resultatet på formen

$$E_{nlj} = E_{nl}^0 + \frac{\hbar^2}{2} \xi_{nl} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right], \quad (12.34)$$

där vi explicit satt $s = 1/2$, och där

$$\xi_{nl} = \int_0^\infty \xi(r) |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \int_0^\infty \frac{dV(r)}{dr} |R_{nl}(r)|^2 r dr. \quad (12.35)$$

Varje energinivå (utom s-nivåerna) splittras alltså upp i två finstrukturnivåer svarande mot de två möjliga värdena på j enligt ekv (12.29). Man karakteriserar dessa finstrukturnivåer genom den spektroskopiska beteckningen nl_j , där kvantalet $l = 0, 1, 2, \dots$ liksom tidigare anges med bokstäverna s, p, d, En nivå med $n = 2$, $l = 1$ och $j = 1/2$ anges alltså med beteckningen $2p_{1/2}$.



Figur 12.5

Figur 12.5 illustrerar finstrukturuppsplittringen för några av natriumatomens energinivåer, men det bör observeras att uppsplittringens storlek har starkt överdrivits i figuren. Vi har också angivit de övergångar som ger upphov till den tidigare nämnda gula D-dubblotten.

12.6 Den allmänna zeemaneffekten

Vi skall avsluta detta kapitel med en kortfattad beskrivning av den allmänna zeemaneffekten. Redan förut har vi noterat att ett yttre magnetfält kopplar till atomens totala magnetiska moment, sammansatt av bidragen från spinn- och banrörelsen. Detta kan skrivas på formen

$$\mu = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (12.36)$$

och i närvaro av ett magnetfält med flödestätheten B längs z -axeln blir alltså hamiltonoperatoren

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \xi(r)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{\mu_B B}{\hbar}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z). \quad (12.37)$$

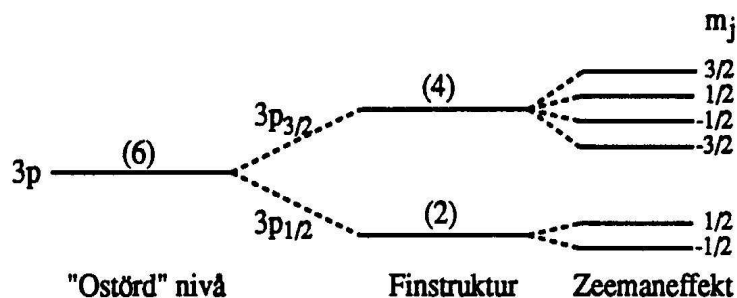
Med hjälp av lägsta ordningens störningsräkning eller med hjälp av vektormodellen kan man visa att energinivåerna, som redan är uppsplittrade efter olika j -värden genom spinnbankopplingen, av magnetfältet också splittras upp efter olika värden på m_j . Det visar sig att energinivåerna kan skrivas på formen

$$E_{nljm_j} = E_{nlj} + g_j \mu_B B m_j; \quad (m_j = -j, \dots, j), \quad (12.38)$$

där g_j är Landés g -faktor,

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}. \quad (12.39)$$

Formeln förutsätter att magnetfältet är svagt så att Zeeman-uppsplittringen är liten jämfört med finstrukturuppsplittringen, så som illustreras i figur 12.6 för en 3p-nivå. Siffrorna inom parentes anger degenerationsgraden för respektive nivåer.

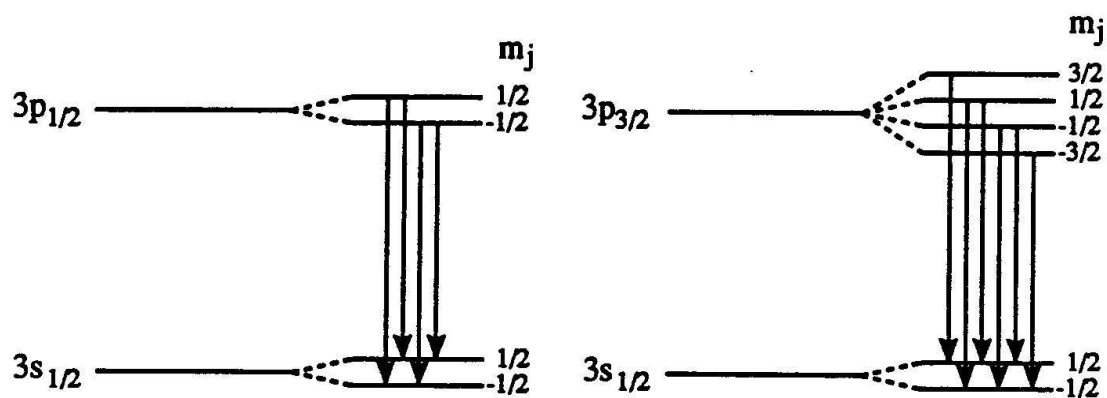


Figur 12.6

Vid undersökningar av atomspektra observerar man inte energinivåerna direkt, utan vad man ser är linjer svarande mot övergångar mellan dem. För övergångarna gäller enligt kapitel XIII vissa urvalsregler, så att endast sådana övergångar är tillåtna för vilka ändringarna i kvanttal är

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \\ \Delta m_j &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (12.40)$$

Figur 12.7 visar de tillåtna övergångarna för zeeman-effekten i natriums D-dubblett. Man ser att de två komponenterna av dubbletten uppsplittras i 4 respektive 6 linjer.



Figur 12.7

XIII VÄXELVERKAN MELLAN ATOMER OCH ELEKTRO- MAGNETISK STRÅLNING

När man experimentellt undersöker egenskaperna hos atomer, molekyler, kristaller och liknande fysikaliska system, använder man ofta elektromagnetisk strålning som hjälpmedel. Man studerar till exempel hur inkommande strålning sprids eller absorberas av systemet, eller också undersöker man den strålning som spontant utsänds av systemet, sedan det på något sätt exciterats från sitt grundtillstånd (optiska emissionsspektra, ESCA, karakteristiska röntgenspektra, m m).

I de flesta fallen är det elektromagnetiska strålningsfältet mycket svagt i jämförelse med de inre fälten i atomen. Kopplingen mellan en atom och strålningsfältet uppträder därför som en liten störningsterm i hamiltonoperatoren för atomen, och schrödingerekvationen kan lösas med hjälp av lägsta ordningens störningsräkning. Vi är intresserade av att finna sannolikheten för att atomen under inverkan av störningen skall gå över från ett givet begynnelsestillstånd till något annat tillstånd. För att beräkna sådana **övergångssannolikheter** måste vi lösa den tidsberoende schrödingerekvationen. Motsvarande form av störningsteori kallas **tidsberoende störningsteori** till skillnad från stationär störningsteori (kapitel XI), som används när man vill beräkna hur systemets energinivåer ändras.

13.1 Lägsta ordningens tidsberoende störningsteori

Vi betraktar ett system med hamiltonoperatoren $\hat{H}_0$, och vi antar att vi har lyckats bestämma energierna E_n och vågfunktionerna Ψ_n för systemets stationära tillstånd,

$$\hat{H}_0 \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (13.1)$$

För enkelhetens skull antar vi tills vidare att energinivåerna bildar ett diskret spektrum. En allmän lösning till den tidsberoende schrödingerekvationen kan skrivas som en linjärkombination av stationära tillstånd enligt formeln

$$\Phi_0(t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Psi_n e^{-(i/\hbar)E_n t}, \quad (13.2)$$

där c_n är konstanter, som bestäms av begynnelsevillkoren. Vi har förut sett att $|c_n|^2$ ger sannolikheten för att man vid en mätning skall finna systemet i tillståndet n . Av det faktum att c_n är tidsberoende följer bland annat att om systemet från början är i ett visst bestämt stationärt tillstånd så förblir systemet i detta tillstånd för alla tider. Låt oss nu lägga på en svag tidsberoende störning, så att systemets hamiltonoperator blir

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t). \quad (13.3)$$

Eftersom de ostörda vågfunktionerna Ψ_n bildar ett fullständigt funktionssystem kan vi fortfarande uttrycka den allmänna lösningen till den tidsberoende schrödingerekvationen som en linjärkombination av dessa vågfunktioner, men koefficienterna c_n blir nu tidsberoende:

$$\Phi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(t) \Psi_n e^{-(i/\hbar)E_n t}. \quad (13.4)$$

På samma sätt som förut kan vi tolka $|c_n(t)|^2$ som sannolikheten att finna systemet i tillståndet n vid tiden t . Speciellt kan vi därur beräkna sannolikheten för att systemet under tiden t skall gå över från ett tillstånd till ett annat. För att bestämma koefficienterna $c_n(t)$ och därmed

övergångssannolikheterna sätter vi in uttrycket för $\Phi(t)$ enligt ekv (13.4) i den tidsberoende schrödingerekvationen

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)] \Phi(t). \quad (13.5)$$

Med användning av ekv (13.1) får vi då

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[i\hbar \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \right] \Psi_n e^{-(i/\hbar)E_n t} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(t) \hat{V}(t) \Psi_n e^{-(i/\hbar)E_n t}. \quad (13.6)$$

Vi multiplicerar sedan båda leden i ekvationen skalärt med Ψ_k^* ($k = 0, 1, 2, \dots$) och utnyttjar det faktum att dessa funktioner bildar ett ortogonalt system. Resultatet är ett ekvationssystem av formen

$$i\hbar \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} = \sum_{n=0}^{\infty} \langle k | \hat{V}(t) | n \rangle e^{i\omega_{kn}t} c_n(t), \quad (k = 0, 1, 2, \dots), \quad (13.7)$$

där vi infört beteckningen

$$\omega_{kn} = \frac{1}{\hbar}(E_k - E_n). \quad (13.8)$$

Vi har ännu inte använt antagandet att störningen är svag, och ekvationssystemet ovan är alltså exakt ekvivalent med schrödingerekvationen (13.5). Låt oss nu betrakta det fall att systemet vid tiden $t = 0$ prepareras så att det befinner sig i ett bestämt tillstånd s , vilket innebär att

$$c_n(0) = \delta_{ns}. \quad (13.9)$$

Om störningen är svag blir sannolikheten för övergångar till andra tillstånd liten, och vi kan approximera $c_n(t)$ i högerledet av ekv (13.7) med $c_n(0)$ enligt ekv (13.9). Detta leder till ekvationen

$$i\hbar \frac{\partial c_k(t)}{\partial t} = \langle k | \hat{V}(t) | s \rangle e^{i\omega_{ks}t}, \quad (13.10)$$

och efter integration fås

$$c_k(t) = \delta_{ks} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle k | \hat{V}(t') | s \rangle e^{i\omega_{ks}t'} dt', \quad (13.11)$$

vilket är det allmänna uttrycket för resultatet av första ordningens tidsberoende störningsteori. Om man så önskar kan man generera högre ordningens termer i störningsutvecklingen genom att sätta in $c_k(t)$ enligt ekv (13.11) i högerledet av ekv (13.7) och upprepa proceduren. Vi noterar att ur ekv (13.11) tillsammans med tolkningen av $c_k(t)$ följer att sannolikheten för övergång från ett tillstånd s till ett annat tillstånd k är proportionell mot kvadraten på matriselementet av störningsoperatoren mellan dessa tillstånd. Detta är ett mycket allmänt och användbart resultat.

13.2 Harmoniskt tidsberoende störning och "gyllene regeln"

En störning orsakad av monokromatisk elektromagnetisk strålning med vinkelfrekvensen ω representeras i hamiltonoperatoren av en term som varierar harmoniskt i tiden:

$$\hat{V}(t) = \hat{V} \cos(\omega t). \quad (13.12)$$

Vi kan då explicit utföra tidsintegrationen i ekv (13.11), och resultatet är

$$c_k(t) = \delta_{ks} + \frac{V_{ks}}{2\hbar} \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{ks} + \omega)t}}{\omega_{ks} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{ks} - \omega)t}}{\omega_{ks} - \omega} \right], \quad (13.13)$$

där vi infört beteckningen

$$V_{ks} = \langle k | \hat{V} | s \rangle. \quad (13.14)$$

Som redan nämnts anger $|c_k(t)|^2$ sannolikheten för att systemet efter tiden t skall ha gått över från begynnelsestillståndet s till sluttillståndet k . Om vi väljer $k \neq s$ finner vi ur ekv (13.13) att

$$P_{s \rightarrow k}(t) = |c_k(t)|^2 = \frac{|V_{ks}|^2}{\hbar^2} f(\omega_{ks}, t), \quad (13.15)$$

där

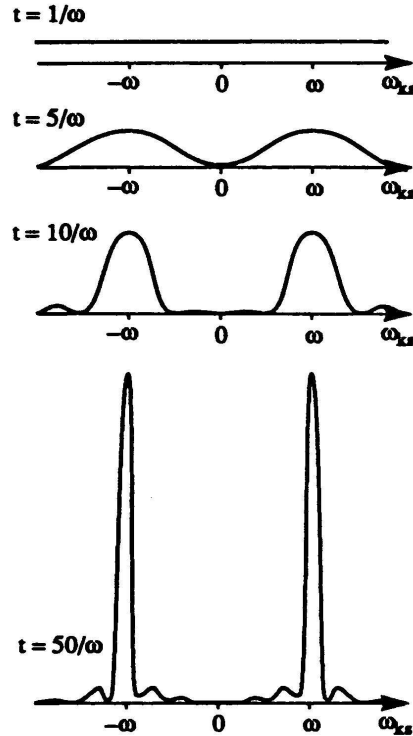
$$f(\omega_{ks}, t) = \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{ks} + \omega}{2}t\right)}{(\omega_{ks} + \omega)^2} + \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{ks} - \omega}{2}t\right)}{(\omega_{ks} - \omega)^2} + \frac{2 \sin\left(\frac{\omega_{ks} + \omega}{2}t\right) \sin\left(\frac{\omega_{ks} - \omega}{2}t\right)}{\omega_{ks}^2 - \omega^2} \cos(\omega t). \quad (13.16)$$

Vi noterar att uttrycket innehåller resonansnänare, som gör att övergångssannolikheten blir särskilt stor om $\omega_{ks} = \omega$ eller $\omega_{ks} = -\omega$, d v s om energiskillnaden mellan begynnelsestillstånd och sluttillstånd har storleken $\pm \hbar\omega$. Resultatet påminner alltså om Bohrs villkor för absorption och emission av strålning.

Hittills har vi antagit att det ostörda systemet har en uppsättning diskreta och exakt bestämda energinivåer, och ekv (13.15) anger tillsammans med ekv (13.16) sannolikheten för övergångar mellan två sådana nivåer. Verkliga fysikaliska system är emellertid inte fullt så enkla. För det första innehåller energispektret vanligen en kontinuerlig del, till exempel svarande mot joniserade tillstånd i atomer, och för det andra är de "diskreta" energinivåerna alltid något oskarpa. Det senare beror på att varje exciterat tillstånd har en ändlig medellivslängd τ , efter vilken systemet återgår till grundtillståndet genom att sända ut strålning. Enligt Heisenbergs osäkerhetsrelation måste då energin för det exciterade tillståndet ha en osäkerhet ΔE av storleksordningen $\hbar/\tau$. Det innebär att ifrågavarande energinivå egentligen utgörs av ett smalt kontinuerligt spektrum med bredden ΔE .

Det faktum att energispektret är kontinuerligt påverkar i och för sig inte giltigheten av ekv (13.15) och (13.16). Härledningen fungerar fortfarande, om summor över diskreta index byts ut mot integraler över kontinuerliga index. Däremot ändras i viss mening den fysikaliska tolkningen av resultatet. Det är nu meningslöst att fråga efter övergångssannolikheten mellan två exakt bestämda tillstånd, eftersom varje enskilt tillstånd i en kontinuerlig fördelning har "vikten noll". Vad vi i stället frågar efter (och experimentellt mäter) är totala sannolikheten för övergångar mellan tillstånd med energier i vissa givna intervall. Dessa totala övergångssannolikheter anges av integraler över funktionen $f(\omega_{ks}, t)$ med avseende på den kontinuerliga variabeln ω_{ks} .

Av figur 13.1 framgår hur funktionen $f(\omega_{ks}, t)$ beror av ω_{ks} för några olika värden på t . Skalorna har valts så att ytorna under alla kurvorna i figuren är lika stora. Efter tillräckligt lång tid ($t \gg 1/\omega$) utgörs funktionen av två mycket skarpa toppar, som är centrerade kring ω_{ks} och har bredder av storleksordningen $2\pi/t$. Den högra toppen ($\omega_{ks} = \omega$) beskriver processer i vilka systemet absorberar ett energikvantum av storleken $\hbar\omega$ och därigenom exciteras till ett högre energitillstånd (**resonansabsorption**). På motsvarande sätt kan den vänstra toppen ($\omega_{ks} = -\omega$) associeras med processer i vilka systemet går över till ett tillstånd med lägre energi och därvid avlämnar ett energikvantum av storleken $\hbar\omega$ (**stimulerad emission**). Den senare processen bildar grunden för maser- och laserverkan, men för att behandla dessa fenomen måste man gå utöver lägsta ordningens störningsräkning. I förbigående noterar vi att sannolikheten för övergång från tillståndet s till tillståndet k genom absorption är lika med sannolikheten för övergång från tillståndet k till tillståndet s genom stimulerad emission. Denna regel går under namnet **principen för detaljerad balans**, och följer av att högerledet i ekv (13.15) inte ändras om vi kastar om index s och k .



Figur 13.1

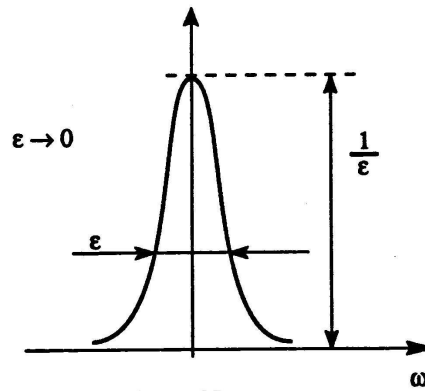
Bredden $\Delta\omega$ för vardera toppen i figur 13.1 är som nämnts av storleksordningen $2\pi/t$, där t är den tid under vilken störningen pågått. Denna bredd kan tolkas som en osäkerhet ΔE i energin för strålningsfältets kvanta. Vi finner alltså att ΔE är av storleksordningen $\hbar/t$, i överensstämmelse med Heisenbergs osäkerhetsrelation (jämför den föregående diskussionen av breddningen hos exciterade energinivåer på grund av deras ändliga livstid). Vid praktiska experiment är tiden t enormt mycket större än perioden för störningen ($t \gg 2\pi/\omega$), vilket betyder att bredden är försumbart liten. Ytan under topparna kan vi bestämma genom att integrera funktionen $f(\omega_{ks}, t)$ över ω_{ks} . Detta ger

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega_{ks}, t) d\omega_{ks} = \pi t \left(1 + \frac{\sin 2\omega t}{2\omega t} \right), \quad (13.17)$$

där den andra termen i parentesen kan försummas för stora värden på t . Ytan under vardera toppen är alltså $\pi t/2$. Resultatet kan sammanfattas i formeln

$$f(\omega_{ks}, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{\pi t}{2} \{ \delta(\omega_{ks} + \omega) + \delta(\omega_{ks} - \omega) \}, \quad (13.18)$$

där $\delta(\omega)$ är en så kallad "generaliserad funktion" som kallas **Diracs deltafunktion**. Vi kan för praktiska ändamål tänka oss $\delta(\omega)$ som gränsvärdet av en smal och hög topp centrerad runt $\omega = 0$, för vilken bredden går mot noll och höjden går mot oändligheten på ett sådant sätt att totala ytan under kurvan är 1 (se figur 13.2).



Figur 13.2

Deltafunktionens viktigaste egenskap är att

$$\int_{x_1}^{x_2} \delta(x - a) g(x) dx = g(a), \quad (13.19)$$

om a ligger i intervallet (x_1, x_2) och $g(x)$ är en godtycklig "hygglig" funktion. Av ekv (13.18) framgår att övergångssannolikheten växer linjärt med tiden. Vi har alltså en **konstant övergångssannolikhet per tidsenhet**. Om vi betecknar denna med w får vi alltså enligt ekv (13.15) och (13.18) resultatet

$$w_{s \rightarrow k} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |V_{ks}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{ks}) + \delta(\omega - \omega_{ks}) \}. \quad (13.20)$$

Denna formel går under namnet "**gyllene regeln**". Förutom energikonserveringslagen, som uttrycks av deltafunktionerna, innehåller formeln också den förut nämnda informationen att sannolikheten för en viss övergång är proportionell mot kvadraten på störningens matriselement mellan sluttillståndet och begynnelsestillståndet. Det händer ofta att matriselementen för vissa övergångar är noll av symmetriskäl och dessa övergångar är därför förbjudna. Man talar då om **urvalsregler**, och vi skall senare ge exempel på sådana i samband med atomspektra.

13.3 Specialfallet med tidsberoende störning

Tidsberoende störningsteori kan användas även för det fall att störningen inte är explicit tidsberoende, vilket svarar mot att vi sätter $\omega = 0$ i ekv (13.12). Problemet är fortfarande detsamma, nämligen att bestämma sannolikheten för att systemet under inverkan av störningen efter tiden t skall ha gått över till tillståndet k , om det vid tiden noll befann sig i tillståndet s . Denna sannolikhet anges liksom förut av ekv (13.15), och genom att sätta $\omega = 0$ i ekv (13.16) finner vi att uttrycket för $f(\omega_{ks}, t)$ förenklas till

$$f(\omega_{ks}, t) = 4 \frac{\sin^2(\omega_{ks} t/2)}{\omega_{ks}^2}. \quad (13.21)$$

Vidare finner vi att integralen av $f(\omega_{ks}, t)$ över alla ω_{ks} är

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega_{ks}, t) d\omega_{ks} = 2\pi t, \quad (13.22)$$

vilket vi också kan erhålla genom att låta ω gå mot noll i ekv (13.17). För stora värden på t har funktionen $f(\omega_{ks}, t)$ en skarp topp (bredd $\sim 1/t$) i punkten $\omega_{ks} = 0$, och liksom förut kan vi beskriva den med hjälp av Diracs deltafunktion,

$$f(\omega_{ks}, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\pi t \delta(\omega_{ks}). \quad (13.23)$$

Övergångssannolikheten per tidsenhet är alltså konstant och enligt ekv (13.15) finner vi

$$W_{s \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{ks}|^2 \delta(\omega_{ks}). \quad (13.24)$$

Detta är den form som gyllene regeln får vid en tidsberoende störning. I detta fall sker alltså övergångar endast till tillstånd med praktiskt taget samma energi som begynnelsestillståndet.

13.4 Växelverkan mellan en bunden elektron och det elektromagnetiska strålningsfältet

Vi skall nu tillämpa den allmänna teorin på en elektron som utsätts för elektromagnetisk strålning. Den ostörda hamiltonoperatoren antas vara av formen

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r), \quad (13.25)$$

där μ är elektronens reducerade massa och $V(r)$ är en centralpotential. Formeln gäller uppenbarligen för elektronen i en väteatom, men den kan också beskriva en elektron i en mera komplicerad atom, om $V(r)$ tolkas som en medelpotential sammansatt av Coulombfälten från atomkärnan och alla de andra elektronerna (centralfältsapproximationen).

Ett allmänt elektromagnetiskt fält karakteriseras av den elektriska fältstyrkan $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ och den magnetiska flödestätheten $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$. Dessa kan i sin tur uttryckas i den skalära potentialen $\varphi(\mathbf{r}, t)$ och vektorpotentialen $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ genom relationerna

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}, \quad (13.26)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (13.27)$$

I den klassiska analytiska mekaniken visar man att hamiltonfunktionen för en partikel med laddningen q , som rör sig under inverkan av ett elektromagnetiskt fält, erhålles genom att man i den ostörda hamiltonfunktionen byter $\mathbf{p}$ mot $\mathbf{p} - q\mathbf{A}$, och dessutom lägger till den elektrostatiska potentiella energin $q\varphi$. Vi följer samma recept i den kvantmekaniska behandlingen och sätter alltså

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} [\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 + V(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}, t). \quad (13.28)$$

För enkelhets skull skall vi anta att strålningsfältet utgörs av en planpolariserad våg, som utbreder sig i z -riktningen med vinkelfrekvensen ω och våglängden $\lambda = 2\pi c/\omega$. En sådan våg erhålles om vi väljer

$$\begin{aligned} A_x(\mathbf{r}, t) &= A_0 \cos\left(\frac{\omega}{c}z - \omega t\right), \\ A_y(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ A_z(\mathbf{r}, t) &= 0 \end{aligned} \quad (13.29)$$

och

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (13.30)$$

Genom insättning i ekv (13.26) och (13.27) finner vi nämligen att detta ger en våg vars elektriska fält är riktat längs x -axeln och vars magnetiska flödestäthet är riktad längs y -axeln. Båda fältkomponenterna innehåller faktorn $\sin(\omega z/c - \omega t)$ vilket visar att vågen utbreder sig längs z -axeln.

Som tidigare nämnts kan man i allmänhet betrakta strålningen som en svag störning, och vi kan därför försumma den kvadratiske termen i $\mathbf{A}$, som ingår i ekv (13.28). Med användning av ekv (13.29) och (13.30) finner vi då

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{\mu} \hat{p}_x A_0 \cos\left(\frac{\omega}{c}z - \omega t\right), \quad (13.31)$$

där $\hat{H}_0$ är den ostörda hamiltonoperatoren enligt ekv (13.25). En ytterligare förenkling uppkommer om vi observerar att fasvinkeln $\omega z/c$ kan skrivas som $2\pi z/\lambda$, där λ är strålningens våglängd och där koordinaten z begränsas av atomens utsträckning. För den strålning som är av intresse i samband med atomära spektra gäller att $\lambda \gg z$. Som exempel kan nämnas att en typisk våglängd för synligt ljus är 500 nm, medan atomens utsträckning är av storleksordningen 0.1 nm. Vi kan alltså med god noggrannhet skriva

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{\mu} \hat{p}_x A_0 \cos \omega t. \quad (13.32)$$

Denna approximation, som innebär att vi försummar fältets lägeberoende inom den volym som atomen upptar, kallas för **dipolapproximationen**. Namnet kommer av att operatoren $e\hat{\mathbf{p}}/\mu$, som enligt ekvationen ovan bestämmer kopplingen till strålningsfältet, representerar tidsderivatan av atomens elektriska dipolmoment $-e\mathbf{r}$. Från det elektromagnetiska fältets synpunkt uppträder atomen alltså som en svängande elektrisk dipol, och den strålning som den utsänder eller absorberar är **elektrisk dipolstrålning**. De övergångar som därvid induceras kallas för **elektriska dipolövergångar**.

Vi kan nu använda "gyllene regeln" enligt ekv (13.20). Övergångssannolikheten bestäms av matriselementet V_{ks} som vi kan skriva på formen

$$V_{ks} = \frac{eA_0}{\mu} \langle k | \hat{p}_x | s \rangle = \frac{eA_0}{\mu} \langle n + \Delta n, l + \Delta l, m_l + \Delta m_l, m_s + \Delta m_s | \hat{p}_x | n, l, m_l, m_s \rangle, \quad (13.33)$$

där vi infört kvanttalen n, l, m_l och m_s för begynnelsestillståndet och betecknat ändringarna i kvanttalen vid den aktuella övergången med $\Delta n, \Delta l, \Delta m_l$ och Δm_s . Vi har förutsatt att spinnbankopplingen kan försummas, d v s att m_l och m_s är "goda" kvanttal. Vågfunktionerna för de stationära tillstånden kan då skrivas

$$\Psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma), \quad (13.34)$$

där $R_{nl}(r)$ är den radiella vågfunktionen, $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ är en klotytfunktion, och $\chi_{m_s}(\sigma)$ är vågfunktionen i spinnrummet. Av klotytfunktionernas egenskaper följer att matriselementet i ekv (13.33) är skilt från noll endast om $\Delta l = \pm 1$ och $\Delta m_l = \pm 1$. Om man tar hänsyn till att strålningen kan ha annan infallsriktning och annan polarisation än vi här förutsatt, finner man också möjligheten

att $\Delta m_l = 0$. Tar vi slutligen i beaktande att växelverkan är spinnoberoende kan vi sammanfatta resultatet i följande **urvalsregler för elektriska dipolövergångar**:

$$\boxed{\begin{array}{l} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \\ \Delta m_s = 0 \end{array}}. \quad (13.35)$$

Övergångar som inte uppfyller dessa villkor är "förbjudna", och motsvarande spektrallinjer saknas normalt i experimentellt uppmätta spektra. Under speciella omständigheter kan dock förbjudna övergångar observeras som resultat av högre ordningars processer (magnetiska dipolövergångar, elektriska kvadropolövergångar etc).

Vid en detaljerad analys av atomära spektra måste man ta hänsyn till spinnbankopplingen, som ger upphov till finstruktur i spektret. Kvanttalerna m_l och m_s svarar då inte längre mot rörelsekonstanter, utan i stället måste vi införa kvanttalerna j och m_j för det totala rörelsemängdsmomentet. Man kan visa att urvalsreglerna för elektriska dipolövergångar då får formen

$$\boxed{\begin{array}{l} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{om } j = 0 \text{ dock endast } \Delta j = 1) \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \end{array}}. \quad (13.36)$$

Som redan nämnts kan resultaten i detta avsnitt tillämpas inte bara på enelektronatomer utan också på flerektronatomer, under förutsättning att elektronerna antages röra sig oberoende av varandra under inverkan av en centralpotential. Om man går utöver denna approximation, vilket i allmänhet är nödvändigt, blir problemet mera komplicerat. Fortfarande gäller dock att växelverkan med fältet (och därmed urvalsregler och spektrallinjernas intensitet) i första ordningens approximation bestäms av matriselementen av atomens dipolmoment.

XIV ENKEL TEORI FÖR FLER-ELEKTRONATOMER

Vi har flera gånger nämnt att vissa atomer kan behandlas som enelektronatomer trots att det verkliga antalet elektroner är stort. Typiska exempel är alkaliatomer som natrium och kalium. I dessa atomer är den yttersta elektronen mycket svagare bunden än de övriga, och den rör sig därför på jämförelsevis stort avstånd från kärnan. De övriga elektronernas huvudsakliga effekt är att de ger upphov till “**skärmning**”, dvs ett elektriskt medelfält som modifierar coulombfältet från kärnan. Vi skall i detta kapitel se hur idén om enelektronatomer kan generaliseras för behandling av allmänna flerelektronatomer. Utgångspunkten är antagandet att var och en av elektronerna i atomen rör sig i ett centralfält som härrör från atomkärnan och från alla de övriga elektronerna. Inom ramen för denna **centralfältsapproximation** reduceras alltså flerelektronproblemet till ett enelektronproblem, och varje elektron i atomen kan då tillordnas en uppsättning kvanttal n , l , m_l och m_s . För att få en korrekt beskrivning av grundämnenas elektronstruktur måste man emellertid komplettera teorin med den så kallade **pauliprincipen**, som i korthet innebär att det i en atom inte får finnas två eller flera elektroner med samma uppsättning kvanttal n , l , m_l , m_s . Som vi skall se visar det sig att pauliprincipen på ett mycket enkelt och direkt sätt förklarar huvuddragen i det periodiska systemet.

14.1 Centralfältsapproximationen

Låt oss börja med att skriva ned den fullständiga hamiltonoperatoren för en atom eller jon med N elektroner och atomnummer Z . Vi betecknar rörelsemängden för den i :te elektronen med $\mathbf{p}_i$ och dess avstånd från kärnan med r_i . Avståndet mellan den i :te och den j :te elektronen betecknar vi med r_{ij} . Hamiltonoperatoren får då formen

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (14.1)$$

där den första termen är elektronernas totala kinetiska energi, den andra termen är den potentiella energin för den inbördes växelverkan mellan elektronerna och kärnan, och den tredje termen är den potentiella energin för inbördes växelverkan mellan elektronerna. Vi har här försummat spinnbankopplingen och andra spinnberoende bidrag till hamiltonoperatoren, eftersom dessa endast ger upphov till små korrekationer (finstruktur, hyperfinstruktur). Problemet är nu att lösa schrödingerekvationen

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N), \quad (14.2)$$

där $\mathbf{r}_i$ och σ_i betecknar lägevektorn respektive spinnkoordinaten för den i :te elektronen. Vi har tidigare inte haft anledning att syssla med vågfunktioner för flera partiklar, men sådana vågfunktioner kan tolkas på motsvarande sätt som enpartikelvågfunktioner. Produkten $\Psi^*\Psi$ anger alltså sannolikhetstätheten för att samtidigt finna partikel 1 i punkten $\mathbf{r}_1$, partikel 2 i punkten $\mathbf{r}_2$, etc.

Det är uppenbart att ekvation (14.2) är mycket komplicerad, och den kan inte lösas utan approximationer. Som nämndes inledningsvis kan vi konstruera en användbar approximation utgående från antagandet att varje enskild elektron “i medeltal” uppfattar de andra elektronerna som ett sfäriskt laddningsmoln, vilket omger kärnan och skärmar coulombpotentialen från denna. Centralfältsapproximationen består i att vi tar hänsyn till den skärmade medelpotentialen men försummar andra effekter av växelverkan mellan elektronerna. Det betyder alltså att vi ersätter den verkliga atomen med ett system av N elektroner, som oberoende av varandra rör sig i ett gemensamt centralfält. Man ser lätt att schrödingerekvationen för ett sådant system är separerbar,

så att den totala vågfunktionen kan skrivas som en produkt av enpartikelvågfunktioner. Centralfältapproximationen karakteriseras alltså av de två ekvationerna

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = A\Psi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2\sigma_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N), \quad (14.3)$$

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V_{\text{CF}}(r) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}\sigma) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}\sigma), \quad (14.4)$$

där $V_{\text{CF}}(r)$ är den skärmade potentialen. Av skäl som skall diskuteras har vi i ekv. (14.3) inkluderat en symbol A , som tills vidare kan tolkas som en normeringskonstant.

Det återstår att ange hur man bestämmer centralpotentialen $V_{\text{CF}}(r)$. I själva verket kan man tänka sig flera mer eller mindre sofistikerade metoder att göra detta, och vi skall här beskriva den som är lättast att förstå ur den klassiska fysikens synvinkel. Man utgår helt enkelt från vanlig klassisk teori som säger att den elektrostatiska kraften från den i :te elektronen bestäms av den potentiella energin

$$V_{\text{CF}}(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \int \frac{e^2 \overline{\rho_i(\mathbf{r}')}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d^3r', \quad (14.5)$$

där $\rho_i(\mathbf{r})$ är partikeltätheten för övriga elektroner. Strecket över $\rho_i(\mathbf{r})$ indikerar att man gör en medelvärdesbildning över alla riktningar av $\mathbf{r}$, så att den resulterande potentialen verkligen blir en centralpotential. Den klassiska partikeltätheten motsvaras i kvantfysiken av sannolikhetstätheten, vilken bestäms av vågfunktionen $\Psi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$. Vi stöter här på en svårighet: För att kunna bestämma potentialen ur ekv. (14.4) måste man känna vågfunktionerna, och för att bestämma vågfunktionerna ur ekv. (14.4) måste man känna potentialen. Man tvingas därför tillgripa ett förfarande med successiva approximationer (iteration) enligt följande schema:

1. "Gissa" en rimlig centralpotential.
2. Bestäm med denna potential vågfunktionerna ur ekv. (14.4).
3. Använd de erhållna vågfunktionerna för att finna en bättre potential ur ekv. (14.5)

Proceduren upprepas till dess att den konvergerar, dvs tills dess att potentialen inte ändras nämnvärt mellan varje steg. En approximation av denna typ kallas för en "**self-consistent field theory**" (SCF), eftersom den potential som används vid beräkningen måste vara konsistent med de lösningar som erhålles ur densamma. Liknande beräkningar förekommer i många olika sammanhang inom kärnfysik, atomfysik, statistisk fysik och fasta tillståndets fysik. Den speciella approximation som vi har beskrivit, och som baseras på ekv (14.5) kallas för "**Hartree-approximationen**". Ofta använder man mera avancerade metoder som till exempel "Hartree-Fock-approximationen" och "Kohn-Sham-metoden", som får korta beskrivningar i slutet av kapitlet.

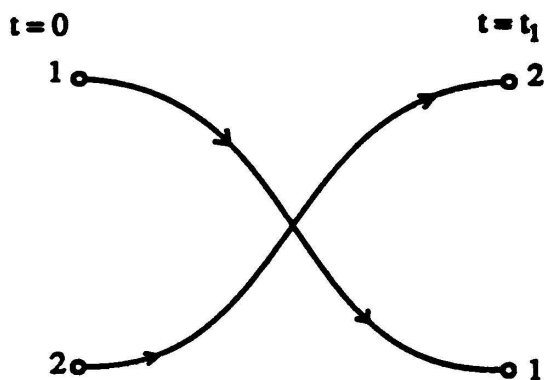
Låt oss nu lämna frågan om hur man bestämmer centralpotentialen och i stället undersöka vad man helt allmänt kan dra för slutsatser om atomernas elektronstruktur inom ramen för centralfältapproximationen. Vi skall införa termen **orbitaler** för att beteckna de enelektrontillstånd som beskrivs av lösningarna till ekv (14.4). Enligt den allmänna teorin för rörelse i centralfält kan orbitalerna karakteriseras av kvanttalen n , l , m_l och m_s , och för att fullständigt beskriva atomens tillstånd måste man ange dessa kvanttal för samtliga elektroner. Energin är emellertid oberoende av m_l och m_s , och därför nöjer man sig med att ange atomens **konfiguration**, dvs hur elektronerna är fördelade på kvanttalen n och l . Konfigurationen $1s^2 2s^2 2p^3$ innebär till exempel att två elektroner befinner sig i 1s-orbitaler ($n = 1, l = 0$), två elektroner befinner sig i 2s-orbitaler ($n = 2, l = 0$) och tre elektroner befinner sig i 2p-orbitaler. Totala energin för detta tillstånd är i centralfältapproximationen

$$E = 2E_{1s} + 2E_{2s} + 3E_{2p}, \quad (14.6)$$

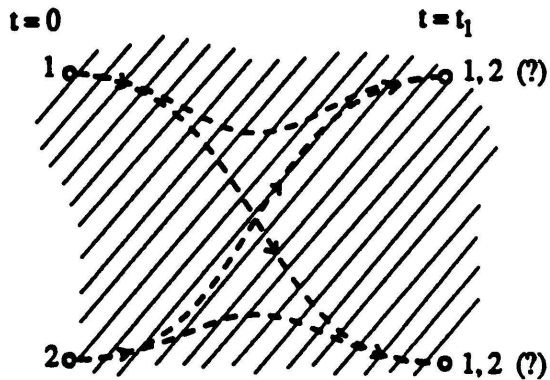
där E_{1s} , E_{2s} och E_{2p} är de orbitalenergier, som erhålls ur ekv. (14.4). Eftersom 1s-orbitalerna alltid har den lägsta energin skulle man vänta sig att grundtillståndet för en atom med N elektroner svarar mot konfigurationen $1s^N$. Detta stämmer emellertid bara för väte och helium, vilkas grundtillstånd har konfigurationerna $1s$ respektive $1s^2$, men det spricker sedan för litium, vars grundtillstånd har konfigurationen $1s^2 2s$ i stället för $1s^3$. Tydligt är inte alla tänkbara konfigurationer tillåtna, och vi skall nu diskutera orsaken till detta.

14.2 Identiska partiklar och pauliprincipen

Vi nämnde förut att vågfunktionen $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$ kan användas för att bestämma sannolikhetstätheten för att finna partikel nummer 1 i punkten $\mathbf{r}_1$, partikel nummer 2 i punkten $\mathbf{r}_2$ etc. Utan diskussion tog vi därvid för givet att det är möjligt att på något sätt numrera partiklarna. Om systemet består av **identiska** partiklar, som elektronerna i en atom, stöter man emellertid på vissa problem som sammanhänger med materiens vågnatur. Låt oss först se på det klassiska fallet, illustrerat i figur 14.1.



Figur 14.1



Figur 14.2

Man kan där tänka sig att man i ett visst begynnelseläge numrerar alla partiklar, exempelvis genom att referera till begynnelselägena $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ etc. Även om partiklarna är identiska kan man sedan hålla isär dem genom att helt enkelt följa dem i deras banor enligt figuren. Kvantmekaniskt ställer sig saken annorlunda, vilket illustreras i figur 14.2. I samband med diskussionen av Heisenbergs osäkerhetsrelation konstaterade vi att en partikels bana inte är väldefinierad, och om två partiklars vågfunktioner överlappar kan man därför inte särskilja dem som i klassisk fysik. I den situation som figuren illustrerar kan man visserligen vid tiden $t = 0$ numrera de två partiklarna, men det är principiellt omöjligt att avgöra vilken som är vilken vid en senare tidpunkt.

Utan att gå in på detaljer konstaterar vi att man utgående från ovannämnda argument kan dra slutsatsen att vågfunktionen för ett system av identiska partiklar måste vara sådan att alla mätbara storheter är oberoende av hur man råkat numrera partiklarna. Det betyder att beloppet av vågfunktionen, som ju bestämmer sannolikhetsfördelningen, inte får ändras om man kastar om numren på två partiklar:

$$|\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)| = |\Psi(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|. \quad (14.7)$$

Vid en närmare undersökning finner man att det bara finns två möjligheter: vågfunktionen måste vara antingen jämn eller udda vid utbyte av två partiklar. Båda alternativen förekommer i naturen. Det visar sig nämligen att partiklar med heltaligt spinn (**bosoner**) alltid beskrivs av jämna vågfunktioner och att partiklar med halvtaligt spinn (**fermioner**) alltid beskrivs av udda vågfunktioner:

$$\Psi_{\text{boson}}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \Psi_{\text{boson}}(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N), \quad (14.8)$$

$$\Psi_{\text{fermion}}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = -\Psi_{\text{fermion}}(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N). \quad (14.9)$$

Elektroner har som bekant spinn $1/2$ och är därför fermioner. Således måste vågfunktionen vara udda vid utbyte av två elektroner, vilket betyder att vågfunktionen i ekv. (14.3) egentligen inte är riktig. Den måste ersättas med en antisymmetriserad summa över alla möjliga sätt att numrera elektronerna, och vi kan nu låta symbolen A i ekv. (14.3) beteckna en operator som åstadkommer en sådan antisymmetrisering. Låt oss som exempel betrakta en atom med två elektroner. Om den ena elektronen befinner sig i en orbital med kvanttalen n_1, l_1, m_{l1}, m_{s1} och den andra i en orbital

med kvanttalerna n_2, l_2, m_{l2}, m_{s2} , så kan vi bilda den antisymmetriska vågfunktionen

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Big\{ & \Psi_{n_1l_1m_{l1}m_{s1}}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\Psi_{n_2l_2m_{l2}m_{s2}}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \\ & - \Psi_{n_1l_1m_{l1}m_{s1}}(\mathbf{r}_2\sigma_2)\Psi_{n_2l_2m_{l2}m_{s2}}(\mathbf{r}_1\sigma_1) \Big\}. \end{aligned} \quad (14.10)$$

Vi observerar nu att om båda elektronerna befinner sig i samma orbital så blir $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2)$ lika med noll, dvs ett sådant tillstånd kan inte existera. Detta är **Paulis uteslutningsprincip** som framfördes år 1924 som en hypotes för att förklara det periodiska systemet:

I en atom kan det inte finnas mer än en elektron i varje orbital.

Pauliprincipen förklarar omedelbart det förut nämnda förhållandet att litiums grundtillstånd inte har konfigurationen $1s^3$ utan $1s^22s$. Det finns nämligen bara två olika $1s$ -orbitaler, svarande mot $m_s = \pm 1/2$, och den tredje elektronen måste därför placeras i närmast högre orbital. På analogt sätt kan vi bygga upp elektronstrukturen för mera komplicerade atomer.

14.3 Grundämnenas elektronstruktur

Centralfältsapproximationen och pauliprincipen ger tillsammans en mycket enkel princip för hur man "konstruerar" atomer. Allt man har att göra är att successivt placera varje ny elektron i den obesatta orbital som har den lägsta energin. Den första uppgiften blir därför att ordna orbitalenergierna E_{nl} efter ökande energi. Vi vet att om centralpotentialen är en ren coulombpotential så är energierna oberoende av l -kvanttalet och kan ordnas efter växande värden på n . Om potentialen avviker från coulombpotentialen får man däremot också ett l -beroende hos energinivåerna. I allmänhet växer energin med ökande värden på l , eftersom elektroner med små värden på l tränger djupare in i elektronmolnet (jmf. ekv. (8.22)) och därvid känner den starka attraktiva potentialen från kärnan. För de lättaste atomerna bestäms ordningsföljden mellan orbitalenergierna i första hand av huvudkvanttalet n , men för tyngre element blir l -beroendet kraftigare så att ordningsföljden inte längre följer de enkla regler som gäller för väteliknande atomer. Ur experiment och teoretiska beräkningar finner man i huvudsak följande ordningsföljd:

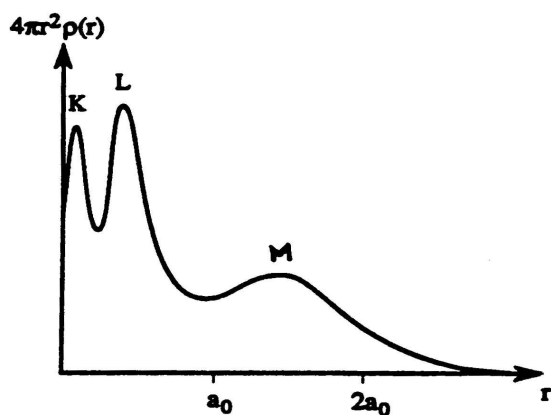
$$\begin{aligned} E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} < E_{5s} < E_{4d} \\ < E_{5p} < E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p} < E_{7s} < E_{5f} < E_{6d}. \end{aligned} \quad (14.11)$$

Det finns enstaka grundämnen vars elektronstruktur avviker från vad man skulle vänta sig med utgångspunkt från denna ordning. Detta är knappast förvånande, eftersom centralfältsapproximationen inte är något annat än en approximation, och det som i sista hand bestämmer grundtillståndets konfiguration är den totala energin, beräknad ur den fullständiga hamiltonoperatoren i ekv (14.1).

Innan vi går vidare skall vi införa ett par ny termer. Orbitaler med samma värde på huvudkvanttalet säges bilda ett **skal**, och man använder speciella bokstavsbezeichnungar för dessa. Sålunda svarar K-skalet mot $n = 1$, L-skalet mot $n = 2$, M-skalet mot $n = 3$, etc. Beteckningen skal speglar det faktum att elektronernas medelavstånd från kärnan är större ju större n är. Detta illustreras klart i figur 14.3, som visar den radiella elektrontätheten för argonatomen. Varje skal kan indelas i **subskal**, svarande mot olika värden på l , men dessa avspeglar sig inte så markant i elektrontätheten. En speciell roll spelar **slutna skal**, dvs skal eller subskal i vilka alla orbitaler är besatta.

I varje subskal får det plats $2(2l+1)$ elektroner svarande mot antalet möjliga kombinationer av m_l och m_s . Antalet elektroner i ett fyllt skal är $2n^2$ vilket fås genom att summera över alla subskal (se tabell XIV.1).

Vi har nu klargjort dels ordningsföljden med avseende på energin för de olika orbitalerna, dels hur många orbitaler som finns i varje subskal. Resultatet är sammanfattat i figur 14.4, som också visar den relativa storleken av energigapen mellan subskalerna.



Figur 14.3

Skal	Konfiguration för fyllt skal	Antal elektroner
K	$1s^2$	2
L	$2s^2 2p^6$	8
M	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	18
N	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$	32

Tabell XIV.1

Utgående från denna figur kan man bygga upp elektronstrukturen för atom efter atom och vi hänvisar här till tabellen i appendix A som visar grundtillståndets elektronstruktur för samtliga kända element ordnade efter atomnummer (= kärnladdning Z).

Vi ser att fram till ca nummer 20 Ca sker uppbyggnaden genom att nytillkomna elektroner hamnar i yttersta skalet. Från och med 21 Sc till och med 29 Cu placeras emellertid de nytillkomna elektronerna i 3d-orbitaler innanför de redan besatta 4s-orbitalerna, i överensstämmelse med ordningsföljden i figur 14.4. Dessa grundämnen går under namnet **övergångselement**. De har ganska likartade kemiska egenskaper, eftersom det är de yttersta elektronerna som är mest aktiva vid kemiska processer. Två av dessa övergångselement uppvisar avvikelser från vad man väntar sig utgående från figur 14.4, nämligen Cr som har konfigurationen $(\dots)3d^5 4s^1$ i stället för $(\dots)3d^4 4s^2$, och Cu, som har konfigurationen $(\dots)3d^{10} 4s^1$ i stället för $(\dots)3d^9 4s^2$.

Samma typ av anomali uppträder för de andra ädelmetallatomerna, Ag och Au, och för en hel del andra element högre upp i listan. Det finns ytterligare två serier med övergångselement av samma typ som de nyss nämnda, nämligen 39 Y – 47 Ag och 71 Lu – 79 Au. En speciell typ av övergångselement utgörs av de så kallade **sällsynta jordartsmetallerna**, **Alkaliska jordartsmetallerna** eller **lantaniderna**. Här placeras nytillkomna elektroner i djupt liggande 4f-orbitaler, och dessa elektroner påverkar nästan inte alls de kemiska egenskaperna.

Detta är orsaken till att det är så svårt att skilja lantaniderna från varandra med vanliga kemiska analysmetoder. De så kallade aktiniderna 89 Ac – 103 Lw utgör en annan serie med liknande egenskaper.

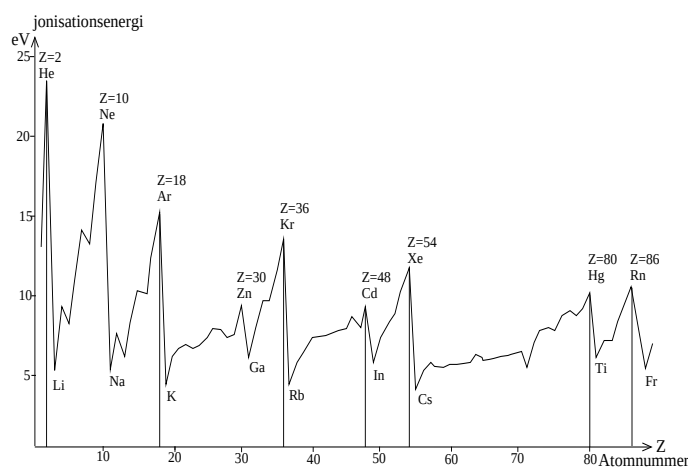
Aktinider	(	_____	5f	14
		_____	7s	2
		_____	Rn	
		_____	6p	6
Lu – Au	(	_____	5d	10
Lantanider	(	_____	4f	14
		_____	6s	2
		_____	Xe	
		_____	5p	6
		_____	4d	10
Y – Ag	(	_____	5s	2
		_____	Kr	
		_____	4p	6
Sc – Cu	(	_____	3d	10
		_____	4s	2
		_____	Ar	
		_____	3p	6
		_____	3s	2
		_____	Ne	
		_____	2p	6
		_____	2s	2
		_____	He	
		_____	1s	2

Figur 14.4

14.4 Det periodiska systemet

Vi har redan nämnt att ett elements kemiska egenskaper huvudsakligen bestäms av elektronerna i de yttersta skalerna. Av tabellen i Appendix A framgår att likartade yttre elektronkonfigurationer återkommer periodiskt, och det ligger då nära till hands att ordna elementen i rader och kolumner (perioder och grupper) så att ämnen med liknande elektronstruktur i görligaste mån kommer att stå under varandra. Som framgår av Appendix B blir resultatet praktiskt taget identiskt med det periodiska system som man kan ställa upp utgående från rent kemiska egenskaper. Den enda markanta skillnaden uppträder vid klassificeringen av helium.

Om man utgår från elektronstrukturen skulle He placeras i grupp 2a tillsammans med Be, Mg, Ca etc, vilka liksom He har två s-elektroner i det yttersta skalet. Enligt den kemiska klassificeringen hör emellertid He till **ädelgaserna**. Orsaken är att He har ett fyllt skal och att energigapet till närmaste högre nivå är stort, (se figur 14.4) så att elektronkonfigurationen är mycket stabil. Detta är karakteristiskt för ädelgaserna, och det leder till att de blir kemiskt inaktiva och till att deras **jonisationsenergi** (=den energi som behövs för att ta bort en elektron) blir hög. I figur 14.5, som visar hur jonisationsenergin beror av atomnumret, lägger man märke till periodiciteten och särskilt de markanta nedgångarna efter varje ädelgas.



Figur 14.5

Dessa beror på att det som vi nyss nämnde finns ett stort energigap mellan det slutna ädelgasskalet och närmaste högre nivå, vilket gör att en elektron som adderas utanför ett ädelgasskal blir relativt svagt bunden. Där ligger förklaringen till de karakteristiska egenskaperna hos **alkalimetallerna** i grupp 1a. Ädelmetallerna i grupp 1b har visserligen liksom alkalimetallerna en ensam s-elektron i det yttersta skalet, men dess orbitalenergi är endast obetydliga högre än d-elektronerna i närmaste lägre skal. Till skillnad från alkalimetallerna, som alltid uppträder som envärda joner i kemiska föreningar, kan ädelmetallerna därför förekomma i tvåvärd och trevärd form (t ex Cu^{2+} och Au^{3+}). Motsvarande skillnad finns mellan de tvåvärda alkaliska jordartsmetallerna i grupp 2a och elementen i grupp 2b.

Elementen i grupp 3a har två s-elektroner och en p-elektron i de yttersta skalerna, vilket förklarar att dessa ämnen lätt bildar trevärda föreningar. I grupperna 4a–7a ökar antalet p-elektroner successivt, och hos halogenerna i grupp 7a fattas en p-elektron för att skalet skall vara fyllt. Genom att uppta en elektron kan dessa ämnen bilda joner med samma stabila elektronstruktur som ädelgaserna. Halogenerna utmärkas därför av höga värden på den så kallade **elektronaffiniteten**, dvs den energi som frigörs då en neutral atom upptar en elektron och bildar en envärd negativ jon.

I grupperna 3b – 8 finns de tidigare diskuterade övergångsmetallerna, inklusive lantanider och aktinider. På grund av sina inbördes mycket likartade kemiska egenskaper får lantaniderna (liksom aktiniderna) samsas inom en ruta i systemet.

14.5 Hur räknar man i dag på material och molekyler? (DFT)

Kvantfysiken med dess schrödingerekvation gäller också för system av många partiklar, t. ex. atomer, molekyler och material. Det är dock "jobbigt" att hålla reda på alla partiklar (cirka 10^{23} i en kub med 1 cm sida), för att inte tala om att hålla reda på alla slags detaljerade resultat man skulle kunna räkna ut.

Den i dag viktigaste metoden till att hantera kvantfysiken för ett system av många partiklar är **täthetsfunktionalteorin** (DFT; density-functional theory), utvecklad av Walther Kohn m. fl. [1, 2]. DFT är egentligen en omformulering av schrödingerekvationen och är i sin grund lika exakt. I praktiken tar man dock till approximationer, och det är därför av stor vikt att man med DFT kan skriva stora delar av systemets energi exakt och endast måste approximera delar av energin som ger numerisk små bidrag till systemets totala energi.

Alla formler och uttryck i detta avsnittet anges i Rydberg atomära enheter, som är vanligt val av enheter inom DFT. Det vill bli säga att $m_e = e = \hbar = a_0 = 1$, att längd mäts i bohr-radier och energin i Rydberg. Se t ex Physics Handbook.

Problemet i stort formuleras ovan med hamiltonoperator i ekv (14.1) och egenvärdesproblem i ekv (14.2). Hamiltonoperatoren för ett system av många partiklar består av partiklarnas kinetiska energi T , elektron-elektron växelverkan V_{ee} , samt elektronernas växelverkan med omgivningen, t ex med atomkärnor och påtryckta fält, V_{ext}

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} . \quad (14.12)$$

Det eleganta steget i DFT är att först fokusera på grundtillståndet (vågfunktion ψ_g där index "g" anger "grundtillstånd") hos systemet, fråga efter energin i detta tillstånd, $E_g = \langle \psi_g | H | \psi_g \rangle$ m hj a variationsmetoden, och sedan avstå från en massa egenskaper hos vågfunktionen ψ_g och nöja sig med grundtillståndets elektrontäthet $n_g(\mathbf{r})$. Det senare är ofta OK p g a elektronernas "närsynthet", för att använda Kohn-terminologi.

I dag använder tiotusentals molekyl- och materialfysiker och -kemister världen över DFT. Med snabba datorer och effektiva algoritmer ger DFT-beräkningar verklighetsnära resultat för en rad molekyler (t ex dem i nya mediciner) och material (både nya och etablerade) och används som vägledning för och komplement till experiment.

Variationsprincipen. I DFT söker man grundtillståndets egenskaper genom att enligt variationsmetoden minimera energin,

$$E = \min \langle \psi | H | \psi \rangle, \quad (14.13)$$

där ψ är normerad och antisymmetriserad. DFT-tricket är att formulera detta så att minimeringen är över tätheter i stället för vågfunktioner ψ .

Vi definierar en funktional $F[n] = \min_{\psi} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle = \min_{\psi} \langle \psi | T | \psi \rangle + \min_{\psi} \langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle$ där med $\min_{\psi}$ menas minimering över alla de ψ som ger upphov till elektrontätheten $n(\mathbf{r})$. Växelverkan med omgivningen kan skrivas m hj a en potential $v(\mathbf{r})$, $\langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle = \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$, där den yttre potentialen $v(\mathbf{r})$ antas koppla till bara tätheten $n(\mathbf{r})$, vilket typiskt är fallet (t. ex. för elektrostatiken mellan kärna och elektroner). Därmed kan grundtillståndsens energi skrivas som en minimering över alla elektrontätheter $n(\mathbf{r})$

$$E_g = \min_n E[n] = \min_n \left(F[n] + \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right) . \quad (14.14)$$

Under minimeringen måste det totala antalet elektroner $N = \int d^3r n(\mathbf{r})$ i systemet bevaras vilket vi uppnår genom att introducera en Lagrange-multiplikator μ som tar hand om detta villkoret

$$\delta \left(E[n] - \mu \int d^3r n(\mathbf{r}) \right) = 0 . \quad (14.15)$$

Detta ger

$$0 = \delta F[n] + \delta \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \mu \delta \int d^3r n(\mathbf{r}) = \int d^3r \left\{ \frac{\delta F[n]}{\delta n} + v(\mathbf{r}) - \mu \right\} \delta n(\mathbf{r}) \quad (14.16)$$

Ekvationen ovan ska gälla för alla variationer $\delta n(\mathbf{r})$ och därför krävs att

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n} + v(\mathbf{r}) = \mu. \quad (14.17)$$

I det speciella fallet där systemets elektroner inte växelverkar med varandra reduceras $F[n]$ till att vara (det icke-växelverkande systems) kinetiska energin $T_s[n]$ (subskript 's' anger att det rör sig om det icke-växelverkande systemet).

$T_s[n]$ kan skrivas som en summa

$$T_s[n] = \min_{\{\psi_i\}} \sum_i \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (14.18)$$

där $\psi_i(\mathbf{r})$ är vågfunktionerna för de enskilda, icke-växelverkande elektronerna. Här ses bort från spinn. Med $F[n] = T_s[n]$ i det icke-växelverkande systemet blir (14.17)

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_s(\mathbf{r}) = \mu \quad (14.19)$$

där den externa potentialen $v_s(\mathbf{r})$, den så kallade Kohn-Sham-potentialen [3], är en funktional av tätheten $n(\mathbf{r})$ och väljs så att μ , den kemiska potentialen, blir samma som i det generella fallet (14.17).

För det generella, växelverkande systemet skriver vi nu $F[n]$ som en summa av den kinetiska energin $T_s[n]$ i det motsvarande icke-växelverkande systemet, coulomb-växelverkan mellan systemets elektroner $U[n]$, samt en term $E_{xc}[n]$ som innehåller "allt annat", dvs mångpartikel-bidrag från skillnaderna $\min_{\psi} \langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle - U[n]$ och $\min_{\psi} \langle \psi | T | \psi \rangle - T_s[n]$,

$$F[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n]. \quad (14.20)$$

Här är utbytes-korrelations-funktionalen $E_{xc}[n]$ introducerad. Det är den som innehåller alla de mångpartikelbidrag, som är svåra att lösa ut i en allmän behandling, men där DFT ger unika möjligheter. Coulomb-växelverkan är

$$U[n] = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (14.21)$$

och vi har från (14.20) att energifunktionalen (ekv (14.14) innan minimering m a p n) ges av

$$E[n] = F[n] + \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (14.22)$$

En-partikel Schrödingerekvationen. Vågfunktionerna $\psi_i(\mathbf{r})$ som ingår under optimeringen av den totala elektrontätheten $n(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$ måste vara normerade. Detta leder till villkoret

$$0 = \delta \left(E[n] - \sum_i \varepsilon_i \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \right) \quad (14.23)$$

där ε_i är N stycken Lagrange-multiplikatorer. Detta måste gälla variationen av var och en av de N en-partikel vågfunktionerna ψ_i (och ψ_i^*) och just dessa normeringsvillkor leder (nedan) fram till den viktiga konklusionen att systemet kan beskrivas som N stycken en-partikel schrödingerekvationer.

Den externa potentialen i det icke-växelverkande systemet, $v_s(\mathbf{r})$, väljs enligt ovan så att μ blir samma som i det generella fallet (14.17). Det betyder då att

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta U[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = v(\mathbf{r}) + v_{\text{Coul}}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (14.24)$$

där vi använd oss av att potentialen motsvarande Coulomb-växelverkan skrivs $v_{\text{Coul}}(\mathbf{r}) = \delta U[n]/\delta n = \int d^3r' n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ och att potentialen motsvarande utbytes-korrelations-funktionalen $E_{xc}[n]$ är $v_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[n]/\delta n$.

Genom lite räkningar ledar normeringsvillkoren på ψ_i till att

$$0 = -\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + v_s(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (14.25)$$

Vi ser att (14.25) motsvarar den vanliga en-partikel schrödingerekvationen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_{\text{Coul}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (14.26)$$

med potentialen $v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_{\text{Coul}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, trots att vi här har att göra med ett system av flera växelverkande elektroner! Vi kan alltså, om vi kan gissa v_{xc} , lösa ett sätt av N sådana oberoende schrödingerekvationer på samma sätt som beskrivit i början av kapitel 14, men med en mer komplicerat potential. Detta är alltså den schrödingerliknande ekvationen (14.3)–(14.4) (fast egentligen allmännare, eftersom V_{CF} betyder att man tagit sfäriskt medelvärde, vilket bara är aktuellt för sfäriska system såsom atomer). För sådana enpartikel-schrödingerekvationer har ett stort antal mycket effektiva lösningsmetoder utvecklats, ofta paradexempel på den traditionella matematiska fysikens slagkraft.

Kohn-Sham-metoden behandlar $T_s[n(\mathbf{r})]$ exakt, och vi behöver bara bekymra oss om $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$. Detta är rimligt, eftersom $T_s[n(\mathbf{r})]$ typiskt utgör en stor del av energin, medan $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ är en mindre korrektion.

Utbytes-korrelations-funktionalen. Hit har allt vi skrivit varit exakt. Vårt problem är att vi *inte* känner utbytes-korrelations-funktionalen $E_{\text{xc}}[n]$ eller dens potential $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ på en exakt och användbar form. Att lösa problemet med en *exakt* $E_{\text{xc}}[n]$ motsvarar att lösa schrödingerekvationen för mång-partikel-problemet exakt! Vi måste alltså introducera en approximation för $E_{\text{xc}}[n]$ och den bör ha följande egenskaper:

- Den skall vara icke-empirisk, eftersom kvantfysik är en komplett teori;
- Den skall vara universell, eftersom den skall vara oberoende av vilket system som studeras (atom, molekyl, fast ämne, yta) och vilken karaktär bindningen i systemet har (kovalent, jonisk, metallisk, van der Waals- eller vätebindning);
- Den skall vara enkel, för att uppnå förståelse av dess funktion och för att enkelt använda den i praktiska räkningar;
- Den skall vara tillräckligt noggrann för att kunna användas i beräkningar för reella system.

Det är dessbättre möjligt att ställa upp ett komplicerat men formellt exakt uttryck för $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ [4]. Denna så kallade “adiabatic connection formula” kan användas för att generera approximativa $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ för direkt användning i beräkningar, såsom lokaltäthetsapproximationen (LDA) [4] och allmänna gradientapproximationen (GGA) [5], som successivt lett fram till allt bättre resultat för kovalenta bindningar i molekyler och för hårda material. För glesa system, t.ex. löst bundna molekyler, biologiska system och mjuka material, är en ny $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ -funktional under utveckling med hittills mycket lovande resultat [6], vilket betyder att nya viktiga typer av tillämpningar kan göras.

En typisk DFT-beräkning på en PC för en atom går i dag “blixtnabbt”, så som illustreras i en av kursens datorlaborationer. På superdatorer och grid-system kan man i dag beräkna värdefulla resultat för mycket stora och komplexa molekyler och material.

Litteraturförteckning

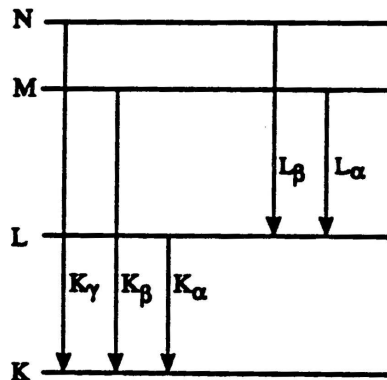
- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] Walter Kohn fick nobelpriset i kemi 1998.
- [3] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [4] D.C. Langreth and J.P. Perdew, Solid State Commun. **17**, 1425 (1975); Phys. Rev. B **15**, 2884 (1977); O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [5] J.P. Perdew *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992); **48**, 4978(E) (1993).
- [6] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S.I. Simak, D.C. Langreth, and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **91**, 126402 (2003); M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).

XV SPEKTROSKOPI

De viktigaste källorna till vår kunskap om grundämnenas elektronstruktur är olika slag av spektroskopiska undersökningar. Principen för alla sådana experiment är att man på något sätt exciterar atomen från grundtillståndet till ett tillstånd med högre energi och därvid mäter antingen den energi som atomen absorberar vid övergången (**absorptionsspektra**) eller den strålning som atomen utsänder då den återgår till grundtillståndet (**emissionsspektra**). I det senare fallet inträffar det ofta att återgången sker i flera steg. De flesta atomer har mycket komplicerade spektra, åtminstone i det optiska området, och tolkningen av dessa är en hel vetenskap i sig själv. Vi skall här nöja oss med att studera några enkla men viktiga specialfall.

15.1 Karakteristiska röntgenspektra

Strålningen från ett röntgenrör utgörs som bekant dels av kontinuerlig röntgenstrålning dels av **karakteristisk röntgenstrålning**. Den förra är oberoende av materialet i katoden och orsakas av att elektronerna på grund av sin elektriska laddning måste utsända strålning när de bromsas upp. Den senare är däremot som namnet antyder karakteristisk för atomerna i katoden, och den uppkommer genom att en av de inkommande elektronerna slår ut en elektron ur något av de inre skalerna, varefter en elektron från ett yttre skal "faller in" och fyller den uppkomna vakansen. Därvid utsänds strålning med en frekvens som bestäms av Bohrs frekvensregel. De spektrallinjer som uppstår vid övergångar till K-skalet bildar den så kallade **K-serien**, och på motsvarande sätt uppstår andra serier som **L-serien** och **M-serien**. För att särskilja de olika linjerna i en serie används beteckningarna K_α , K_β etc., på det sätt som schematiskt illustreras i figur 15.1. Vid en detaljerad analys måste man ta hänsyn till att varje skal egentligen är uppsplittrat i flera energinivåer, men vi bortser här från detta.

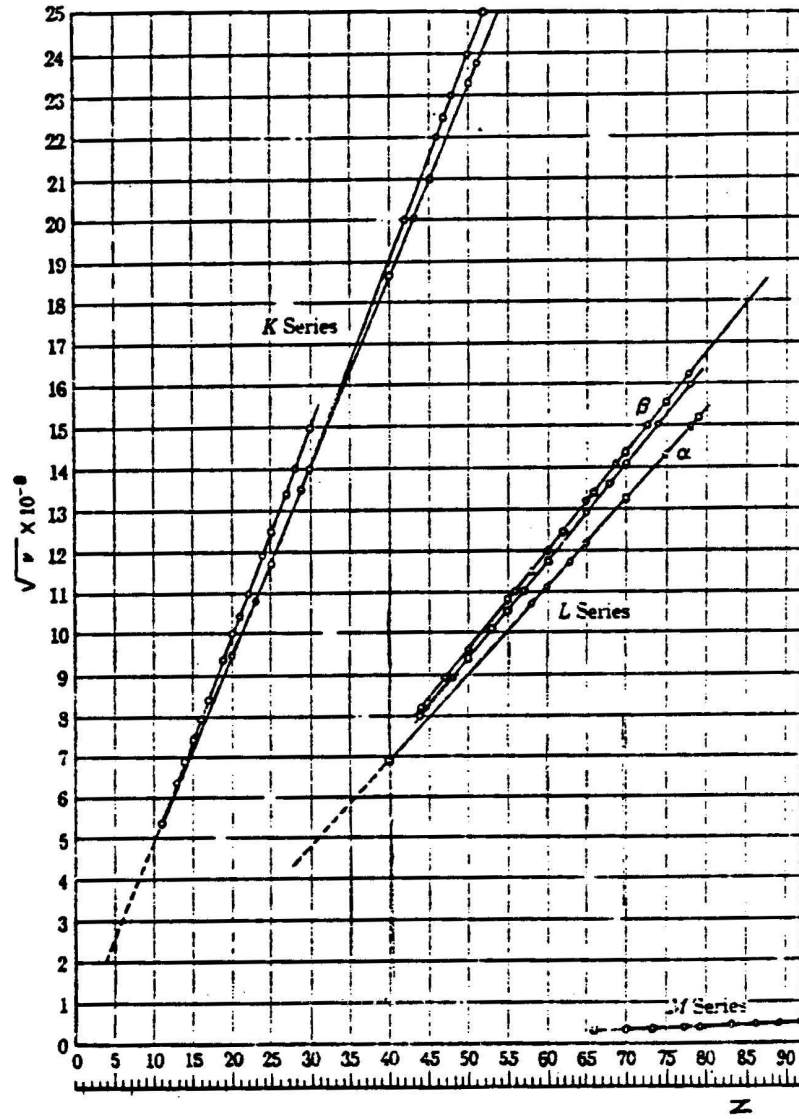


Figur 15.1

De första systematiska undersökningarna av röntgenspektra gjordes 1913–1914 av H.G.J. Moseley. Han fann att om man i ett diagram ritat upp kvadratroten ur frekvensen ν för en viss övergång som funktion av atomnumret Z , så får man en kurva som är nästan en rät linje (se figur 15.2). Detta resultat går under namnet "Moseleys lag", och det nämnda diagrammet kallas för ett moseleydiagram. Moseleys lag kan förklaras mycket enkelt med utgångspunkt från att den potentiella energin för elektronerna i de inre skalerna domineras av den attraktiva coulombpotentialen från kärnan.

Som en första approximation kan vi försumma elektron-elektron-växelverkan och använda det kända resultatet för väteliknande atomer. Energinivåerna bestäms då av uttrycket

$$E_n = -\frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu a_0^2 n^2}; \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad , \quad (15.1)$$



Figur 15.2

och för övergångsfrekvenserna får vi Rydbergs formel

$$\nu = Z^2 R c \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (n = 1, 2, 3, \dots, m = n + 1, n + 2, \dots) \quad (15.2)$$

där R är rydbergskonstanten för väte och c är ljushastigheten. Om vi här ersätter den verkliga kärnladdningen med en skärmad laddning kan vi skriva resultatet på formen

$$\nu = (Z - \sigma)^2 R c \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (15.3)$$

där σ är en skärminingskonstant. Detta ger direkt Moseleys lag. Vid en noggrannare behandling måste man dock ta hänsyn till att skärmningen är olika för olika orbitaler. Man kan fenomenologiskt beskriva detta genom att för varje orbital införa en skärmad kärnladdning av formen

$$Z_{SC} = Z - \sigma(n, l), \quad (15.4)$$

där $\sigma(n, l)$ är **skärminingskonstanten** för ifrågasatt orbital. Orbitalenergierna kan då skrivas på formen

$$E_{nl} = -\frac{[Z - \sigma(n, l)]^2 \hbar^2}{2\mu a_0^2 n^2}, \quad (15.5)$$

vilket i själva verket kan anses vara en definition av skärmningskonstanten. Ett resultat av Moseleys upptäckt var att man fick en tillförlitlig metod att bestämma atomnumret för ett givet ämne. Tidigare hade det funnits en viss tvekan ifråga om ordningsföljden för vissa övergångselement, vars platser i det periodiska systemet var svåra att fastställa med kemiska metoder. Karakteristiska röntgenspektra utgör fortfarande ett viktigt hjälpmedel vid kemisk analys, bl a därför att de inre elektronskalen förblir relativt opåverkade av atomens omgivning.

15.2 Alkalimetallernas optiska spektra

I samband med behandlingen av väteatomen konstaterade vi att de olika serierna i dess spektrum kunde beskrivas med hjälp av Rydbergs formel

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right); \quad (n = 1, 2, 3, \dots; m = n + 1, n + 2, \dots). \quad (15.6)$$

Vid sina undersökningar av alkaliatomernas spektra fann Rydberg att också dessa innehåller liknande serier som kan beskrivas med den mera allmänna formeln

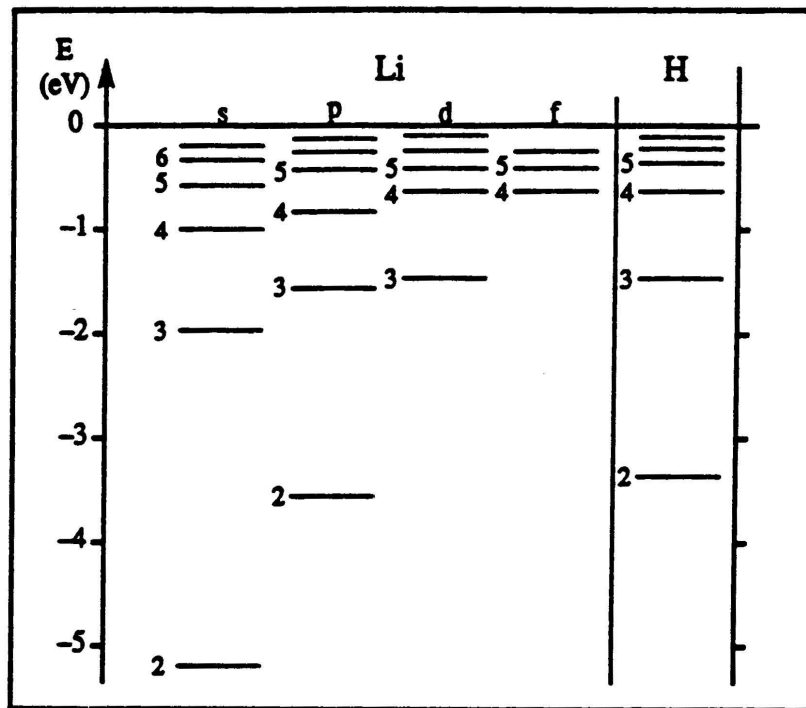
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{(n + c_1)^2} - \frac{1}{(m + c_2)^2} \right), \quad (15.7)$$

där c_1 och c_2 är konstanta inom varje serie. Vi skall här ge en enkel beskrivning av hur dessa serier uppkommer.

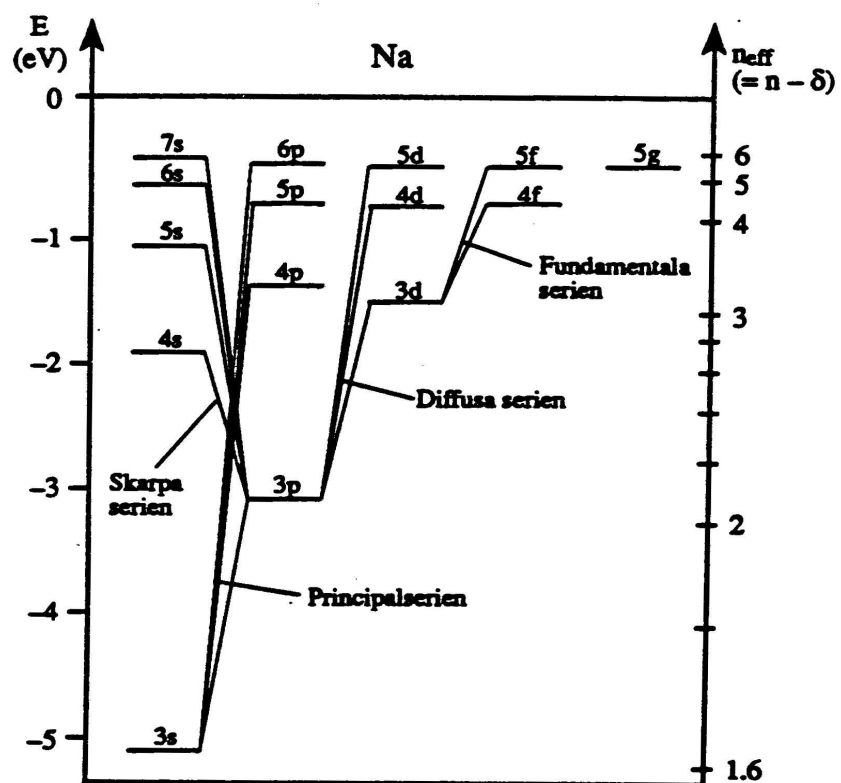
Alkalimetallerna Li, K, Na, Cs och Rb har elektronkonfigurationer som svarar mot slutna ädelgasskal plus ytterligare en elektron ("valenselektronen"). Detsamma gäller för joner som Mg^+ , Ca^+ , etc eller B^{2+} , Al^{2+} , etc. Eftersom det krävs stora energier för att excitera någon av elektronerna i de inre skalerna bestäms de optiska egenskaperna för dessa atomer nästan enbart av valenselektronens energinivåer. Vidare gäller på grund av de slutna skalens sfäriska symmetri att centralfältsapproximationen ger en mycket god beskrivning av valenselektronens rörelse, och energinivåerna kan alltså klassificeras med hjälp av kvanttalen n och l . Den väsentliga skillnaden jämfört med väteatomen är att centralfältet för alkalimetallerna inte är ett rent coulombfält, och därför beror energiegenvärdena av både n och l . Figur 15.3 visar nivåskemat för Li i jämförelse med nivåskemat för väte, och vi observerar att l -beroendet är mest markant för små värden på n medan energinivåerna för stora värden på n blir mer och mer väteliknande. Detta är lätt att förstå med hänsyn till att valenselektronen om n är stort rör sig långt utanför de inre elektronskalen. Det resulterande fältet på valenselektronen blir då praktiskt taget en ren coulombpotential. För små värden på n tränger däremot valenselektronen in bland de övriga elektronerna och känner då en starkare attraktiv kraft från kärnan, vilket sänker energin. Som framgår av figuren är denna effekt (penetrering) mera markerad ju mindre l är vilket är vad vi bör vänta oss eftersom orbitaler med små l -värden är de som tränger längst in mot kärnan.

Det är energinivåernas l -beroende som gör att spektra för alkalimetallerna blir mera komplicerade än för väteatomen. Detta illustreras i figur 15.4, som visar ett energinivådiagram för natrium, där de övergångar som ger upphov till de viktigaste spektralserierna inritats. Vi erinrar oss här att enligt urvalsreglerna för dipolstrålning observerar vi endast övergångar som uppfyller villkoret $\Delta l = \pm 1$. Som framgår av figuren har de olika spektralserierna tillordnats speciella namn av historiskt ursprung. Den serie som svarar mot övergångar mellan grundtillståndet och exciterade tillstånd kallas för **principalserien**, och det är den enda som under normala betingelser kan observeras i absorptionsspektra. Den **skarpa serien** och den **diffusa serien** har uppenbarligen fått sina namn efter utseendet hos motsvarande linjer, och båda svarar mot övergångar till det lägsta exciterade tillståndet, i detta fall 3p-tillståndet. Den **fundamentala serien** ligger i det infraröda området och upptäcktes därför senare än de tre andra. Det kan kanske vara av intresse att notera att det är dessa serier som gett upphov till beteckningarna s, p, d och f för tillstånd med $l = 0, 1, 2, 3$.

Vi observerar till exempel att principalserien svarar mot övergångar från p-tillstånd, den skarpa serien mot övergångar från s-tillstånd osv.



Figur 15.3



Figur 15.4

För att bestämma våglängderna för linjerna i de olika spektralserierna måste vi finna energinivåerna E_{nl} . Det ligger nära till hands att införa en skärmningskonstant på samma sätt som vi gjorde i samband med förklaringen av Moseleys lag för röntgenspektra (se ekv (15.5)). I detta sammanhang visar det sig dock bättre att skriva energinivåerna på formen

$$E_{nl} = -\frac{Z_{\text{eff}}^2 \hbar^2}{2\mu a_0^2 [n - \delta_{nl}]^2}, \quad (15.8)$$

där Z_{eff} är den totala laddningen för kärnan och de inre elektronerna. För alkalimetallerna är alltså $Z_{\text{eff}} = 1$, för Ca^+ -jonen är $Z_{\text{eff}} = 2$ och för B^{2+} -jonen är $Z_{\text{eff}} = 3$. Konstanten δ_{nl} kallas för **kvantdefekten** eller **rydbergskorrekturen**. I och för sig innehåller naturligtvis ekv. (15.8) ingen som helst fysikalisk information utan är bara en definition av δ_{nl} , på samma sätt som ekv. (15.5) definierar skärmningskonstanten σ_{nl} . Poängen med definitionen är att kvantdefekten δ_{nl} visar sig vara praktiskt taget oberoende av n för givet värde på l . För s-tillstånd i natrium får man till exempel följande tabell:

	3s	4s	5s	6s	7s
δ_{nl}	1.374	1.357	1.353	1.351	1.350

Av definitionen framgår vidare att kvantdefekten är en korrektion som kommer av att valenselektronen tränger in i de inre elektronskalerna. Om valenselektronen skulle röra sig helt och hållet utanför de inre skalerna skulle energinivåerna som förut nämnts vara väteliknande, dvs δ_{nl} skulle vara noll i ekv. (15.8). Tydligt beror penetrationen av de inre skalerna huvudsakligen av l och i långt mindre utsträckning av n . Av den föregående diskussion följer att kvantdefekten bör bli mindre ju större l är och det visar sig också vara fallet. För natrium är $\delta_{np} = 0.86$, $\delta_{nd} \approx 0.01$ och $\delta_{nf} \approx 0.00$.

Med utgångspunkt från ovanstående argument kan vi nu lätt förklara Rydbergs empiriska formel i ekv (15.7). Eftersom kvantdefekten är praktiskt taget oberoende av n skriver vi den som δ_l , och ur ekv (15.8) tillsammans med Bohrs frekvensregel följer då att våglängden svarande mot övergången $ml_2 \rightarrow nl_1$ anges av

$$\frac{1}{\lambda} = Z_{\text{eff}}^2 R \left[\frac{1}{(n - \delta_{l_1})^2} - \frac{1}{(m - \delta_{l_2})^2} \right], \quad (15.9)$$

vilket är precis ekv (15.7) om vi observerar att $Z_{\text{eff}} = 1$ för alkalimetallerna och att l_1 och l_2 är konstanter för varje spektralserie.

I detta sammanhang kan det vara lämpligt att nämna att man i spektroskopiska sammanhang ofta skriver uttrycket för inversa våglängden på formen

$$\frac{1}{\lambda} = T_{nl_1} - T_{ml_2}, \quad (15.10)$$

där T_{nl} är den spektroskopiska termen svarande mot energinivån E_{nl} . Vi finner då sambanden

$$E_{nl} = -chT_{nl} = -\frac{chZ_{\text{eff}}^2 R}{(n - \delta_{nl})^2}, \quad (15.11)$$

och en spektroskopisk term är alltså samma sak som en energinivå, fastän den uttrycks som en invers längd i stället för som en energi.

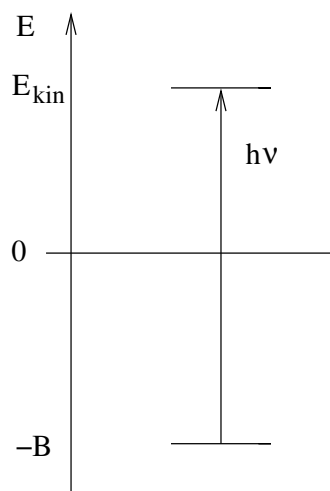
Spektralserier av den typ som vi här diskuterar uppträder inte bara för alkaliatomer och liknande atomer utan för alla grundämnen. I sin egenskap av "enelektronatomer" är alkaliatomerna dock enklare att analysera än andra. Vi kommer senare också att diskutera ett typiskt "tvåelektron-spektrum", nämligen heliumatomens.

15.3 Röntgenfotoemission (ESCA)

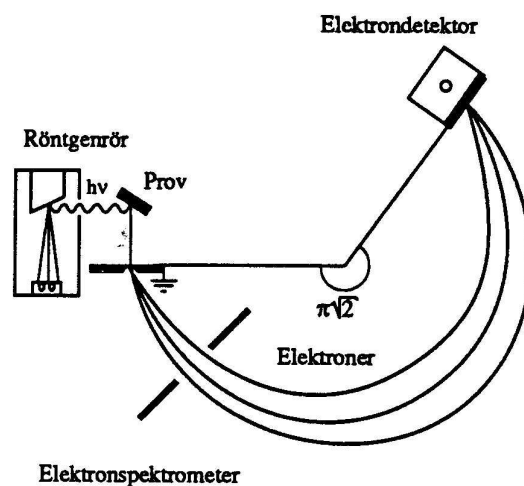
Om elektromagnetisk strålning absorberas av ett stycke materia kan som bekant elektroner frigöras på grund av den fotoelektriska effekten. Genom att mäta de utkastade elektronernas kinetiska energi E_{kin} för en given fotonenergi $h\nu$ kan man bestämma vilken **bindningsenergi** B elektronerna hade innan de frigjordes. Energilagen ger nämligen sambandet

$$E_{\text{kin}} + B = h\nu, \quad (15.12)$$

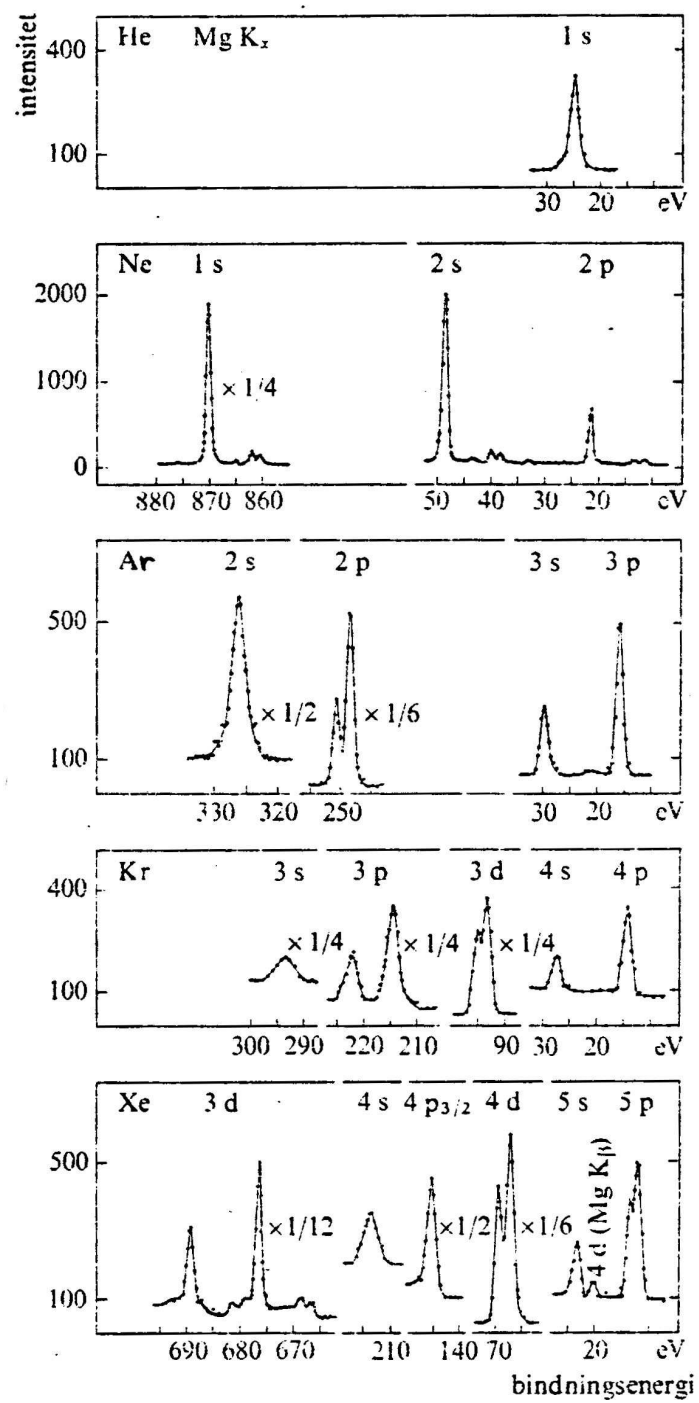
enligt diagrammet i figur 15.5. För att med denna metod studera bindningsenergin för olika atomära orbitaler använder man karakteristisk röntgenstrålning som fotonkälla, och fotoelektronerna analyseras i en elektronspektrometer enligt principskissen i figur 15.6. I figur 15.7 visas experimentella resultat för ädelgasatomerna, erhållna med denna metod, varvid K_α -linjen för Mg har använts som strålningskälla. Topparna i diagrammet ger direkt elektronernas bindningsenergi. Ett viktigt användningsområde för denna typ av elektronspektroskopi är kemisk analys. Energierna för de hårt bundna innerskalelektroner, som kan slås ut med röntgenstrålning, är ju enligt avsnitt 15.1 karakteristiska för atomen ifråga. Med hög upplösning ger metoden också viss information om atomens läge, eftersom en mera detaljerad analys visar att bindningsenergierna för elektronerna beror av atomens omgivning och ändras när atomen ingår i kemiska föreningar. Metoden går därför under också namnet ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).



Figur 15.5



Figur 15.6



Figur 15.7

XVI TERMUPPSPALTNING

Enligt centralfältsapproximationen är energinivåerna för en atom degenererade genom att energin endast beror av konfigurationen men ej av elektronernas fördelning på kvanttal m_l och m_s . Experimentellt finner man emellertid en viss uppsplittring, så att en given konfiguration svarar mot flera näraliggande energinivåer. Denna så kallade **termuppspaltning** har två orsaker. För det första är de elektrostatiska krafterna mellan elektronerna inte exakt ekvivalenta med en centralkraft, utan det finns en restterm som inte kan byggas in i centralfältsapproximationen. Med en klassisk analogi kan man säga att bidraget till atomens energi från växelverkan mellan två elektroner beror av hur deras banor är orienterade i förhållande till varandra. För det andra finns det en koppling mellan elektronernas spinn och deras banrörelse, och vi har redan förut sett hur denna koppling ger upphov till finstruktur i spektret för enelektronatomer som väteatomen och alkaliatomerna. I lättare atomer dominerar den första effekten, medan den andra blir mera betydelsefull för de tyngsta atomerna. Vi skall i detta kapitel studera hur termuppspaltningen uppkommer, och vi skall börja med att undersöka olika fysikaliska storheter som under olika förutsättningar är rörelsekonstanter för atomen. Frågan är av intresse därför att vi vet att de stationära tillstånden kan klassificeras med hjälp av rörelsekonstanterna.

16.1 Rörelsekonstanter i centralfältsapproximationen

I centralfältsapproximationen skriver man som bekant hamiltonoperatoren på formen

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + V_{\text{CF}}(r_i) \right\}, \quad (16.1)$$

där potentialen $V_{\text{CF}}(r_i)$ inkluderar dels elektronernas växelverkan med kärnan, dels "centralfältsdelen" av elektronernas inbördes växelverkan. Vi observerar att $\hat{H}_0$ inte innehåller några kopplingstermer mellan olika elektroner, och de enskilda elektronernas energier $H_1, H_2, H_3, \dots, H_N$ är alltså var för sig rörelsekonstanter. På grund av att varje elektron rör sig i ett spinnoberoende centralfält gäller vidare att rörelsemängdsmomenten $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \mathbf{L}_3, \dots, \mathbf{L}_N$ och spinnen $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \dots, \mathbf{S}_N$ är rörelsekonstanter. Detsamma gäller givetvis för alla linjärkombinationer av dem, som till exempel $\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \mathbf{L}_2 + \dots + \mathbf{L}_N$, $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 + \dots + \mathbf{S}_N$ eller $\mathbf{L}_1 + \mathbf{S}_1, \mathbf{L}_2 + \mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{L}_N + \mathbf{S}_N$. Bland alla dessa rörelsekonstanter kan man på i princip godtyckligt sätt välja ut så många som behövs för att fullständigt karakterisera de stationära tillstånden. Urvalet måste dock göras så att de valda storheterna kommuterar med varandra för att de alla skall kunna tillordnas bestämda värden. Det urval som ligger närmast till hands, och som svarar mot vår tidigare behandling av centralfältsapproximationen, är $H_1, \mathbf{L}_1^2, L_{1z}, S_{1z}, \dots, H_N, \mathbf{L}_N^2, L_{Nz}, S_{Nz}$. Motsvarande vågfunktioner anges med kvanttal $n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}, \dots, n_N, l_N, m_{l_N}, m_{s_N}$, varvid man skall hålla i minnet att om två uppsättningar kvanttal skiljer sig endast i fråga om numreringen av elektronerna så anger de en och samma vågfunktion. Egenvärdesekvationen för $\hat{H}_0$ får alltså formen

$$\hat{H}_0 u_{(nl)(m_l m_s)} = E_{nl} u_{(nl)(m_l m_s)} \quad , \quad (16.2)$$

där symbolen (nl) anger konfigurationen, d v s elektronernas fördelning på kvanttal n och l , och där $(m_l m_s)$ på motsvarande sätt anger fördelningen på kvanttal m_l och m_s . Av vad som ovan sagts framgår emellertid att detta inte är den enda möjliga sättet att karakterisera de stationära tillstånden. Eftersom energin i ekv (16.2) endast beror av konfigurationen gäller att alla linjärkombinationer av formen

$$u = \sum_{m_l m_s} c_{(m_l m_s)} u_{(nl)(m_l m_s)} \quad , \quad (16.3)$$

också är egenfunktioner till $\hat{H}_0$ med egenvärdet $E_{(nl)}$ och vi kan alltså finna alternativa uppsättningar av egenfunktioner. Detta svarar mot den förut nämnda möjligheten att välja olika uppsättningar av rörelsekonstanter för att karakterisera tillstånden.

Så länge man inte går utanför centralfältsapproximationen är alla möjliga uppsättningar av linjärt oberoende egenfunktioner lika berättigade, och man kan utgå från vilken som helst utan att råka i några svårigheter. Om man däremot vill använda centralfältsapproximationen som utgångspunkt för en störningsräkning bör man välja att karakterisera de stationära tillstånden med hjälp av kvanttal som förblir "goda" (d v s svarar mot rörelsekonstanter) även i närvaro av störningen. De storheter som kan bli aktuella i detta sammanhang är dels atomens totala banrörelsemängdsmoment och totala spinn,

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i \quad , \quad (16.4)$$

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \quad , \quad (16.5)$$

dels de enskilda elektronernas totala rörelsemängdsmoment,

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i \quad , \quad (16.6)$$

samt slutligen hela atomens totala rörelsemängdsmoment,

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{J}_i \quad . \quad (16.7)$$

Dessa storheter kvantiseras enligt de vanliga reglerna för rörelsemängdsmoment, och vi skall beteckna motsvarande kvanttal med L , m_L , S , m_S , j_i , m_{j_i} , J och m_J , så att respektive storheter kan anta värdena

$$\mathbf{L}^2 = L(L+1)\hbar^2 \quad , \quad (16.8)$$

$$L_z = m_L \hbar, \quad (m_L = -L, -L+1, \dots, L) \quad , \quad (16.9)$$

$$\mathbf{S}^2 = S(S+1)\hbar^2 \quad , \quad (16.10)$$

$$S_z = m_S \hbar, \quad (m_S = -S, -S+1, \dots, S) \quad , \quad (16.11)$$

$$\mathbf{J}_i^2 = j_i(j_i+1)\hbar^2 \quad , \quad (16.12)$$

$$J_{iz} = m_{j_i} \hbar, \quad (m_{j_i} = -j_i, -j_i+1, \dots, j_i) \quad , \quad (16.13)$$

$$\mathbf{J}^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad , \quad (16.14)$$

$$J_z = m_J \hbar, \quad (m_J = -J, -J+1, \dots, J) \quad . \quad (16.15)$$

Kvanttalet L är alltid heltaligt och j_i är alltid halvtaligt, medan S och J beroende på omständigheterna kan vara heltaliga eller halvtaliga (de enskilda elektronernas kvanttal m_{j_i} måste såklart uppfylla villkoren i avsnitt 12.4).

Fastän alla de ovannämnda storheterna är rörelsekonstanter i centralfältsapproximationen kan inte alla samtidigt användas för att klassificera de stationära tillstånden, eftersom vissa av dem inte kommuterar med varandra. Till exempel kommuterar $\mathbf{J}^2$ och J_z med $\mathbf{L}^2$ och $\mathbf{S}^2$ men inte med L_z och S_z , och $\mathbf{J}_i^2$ kommuterar med $\mathbf{J}^2$ och J_z men inte med $\mathbf{L}^2$ och $\mathbf{S}^2$. Det är alltid lämpligt att inkludera $\mathbf{J}^2$ och J_z bland de storheter som används vid klassificeringen av tillstånden, eftersom det totala rörelsemängdsmomentet alltid är en exakt rörelsekonstant för en atom (i frånvaro av yttre fält). Med denna begränsning finner man att det bara finns två alternativa sätt att konstruera en fullständig uppsättning egenfunktioner utöver det sätt som redan angivits i ekv (16.2). Det ena alternativet är att utgå från rörelsekonstanterna H_1 , $\mathbf{L}_1^2$, $\dots$, H_N , $\mathbf{L}_N^2$, $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ och J_z , så att egenvärdesekvationen i centralfältsapproximationen får formen

$$\hat{H}_0 u_{(nl)LSJm_J} = E_{(nl)LSJm_J} \quad . \quad (16.16)$$

Detta sätt att konstruera egenfunktioner kallas för **LS-koppling** eller Russel-Saunders koppling och är en lämplig utgångspunkt om $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ var för sig är approximativa rörelsekonstanter, d v s om spinnbankopplingen är svag. Det andra alternativet är att klassificera tillstånden med hjälp av

storheterna $H_1, \mathbf{L}_1^2, \mathbf{J}_1^2, \dots, H_N, \mathbf{L}_N^2, \mathbf{J}_N^2, \mathbf{J}^2, J_z$ och de relevanta kvanttalerna är då (nlj) , J och m_J . Egenvärdesekvationen skrivs i detta fall på formen

$$\hat{H}_0 u_{(nlj)Jm_J} = E_{(nl)} u_{(nlj)Jm_J}. \quad (16.17)$$

Denna så kallade **j-j-koppling** används som startpunkt om man vill studera atomer för vilka spinnbankopplingen är relativt stark medan växelverkan mellan olika elektroner är svag, så att varje elektrons totala rörelsemängdsmoment är en approximativ rörelsekonstant.

16.2 Termuppspaltning vid LS-koppling

Låt oss undersöka vad som händer om man tar hänsyn till hela bidraget från coulombväxelverkan mellan elektronerna men fortfarande försummar alla spinnberoende termer i hamiltonoperatoren. Denna kan då skrivas på formen

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{ee} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (16.18)$$

där symbolen $\hat{H}_{ee}$ betecknar den del av elektron-elektron-växelverkan som ej medtagits i centralfältsapproximationen. Eftersom korrektionen inte har formen av ett centralfält finns det ingen anledning att vänta sig att banrörelsemängdsmomenten för de enskilda elektronerna skall förbli konstanta under rörelsen. Däremot väntar man sig att det totala banrörelsemängdsmomentet $\mathbf{L}$ skall vara en rörelsekonstant, eftersom systemet inte påverkas av några yttre kraftmoment. Man kan formellt bevisa detta genom att beräkna kommutatorn $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}]$, ty villkoret för att en storhet skall vara en rörelsekonstant är ju att motsvarande operator kommuterar med hamiltonoperatoren. Med hjälp av räkneregler för kommutatorer finner man lätt att

$$[\hat{\mathbf{L}}_i, \hat{H}] = -i\hbar \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3}, \quad (16.19)$$

och härur följer att

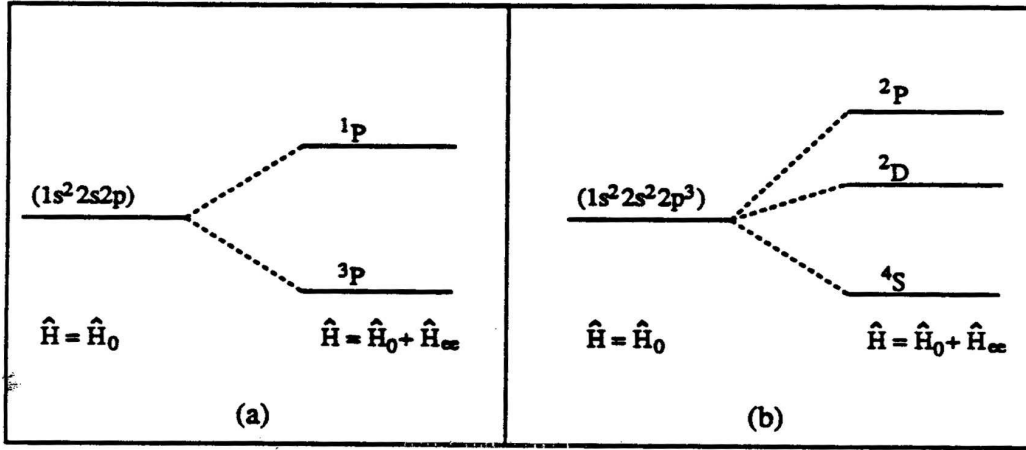
$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = \sum_{i=1}^N [\hat{\mathbf{L}}_i, \hat{H}] = 0, \quad (16.20)$$

vilket bekräftar att $\mathbf{L}$ i motsats till $\mathbf{L}_i$ är en rörelsekonstant. Det är uppenbart att också det totala spinnet $\mathbf{S}$ är en rörelsekonstant, eftersom hamiltonoperatoren i ekv (16.18) är spinnoberoende. De exakta egenfunktionerna kan därför klassificeras med hjälp av kvanttalerna L, S, m_L och m_S . Alternativt kan de två sistnämnda utbytas mot kvanttalerna J och m_J , svarande mot det totala rörelsemängdsmomentet, och som vi tidigare sett blir detta utbyte nödvändigt när man skall ta hänsyn till spinnbankopplingen.

Låt oss nu anta att $\hat{H}_{ee}$ kan behandlas som en liten korrektion till centralfältsapproximationen, så att man kan använda lägsta ordningens störningsteori vid beräkning av energinivåerna. Dessa erhålles då helt enkelt genom att man beräknar väntevärdet av hamiltonoperatoren i ekv (16.18) med användning av centralfältsapproximationens vågfunktioner. Vi har nyss konstaterat att $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ förblir exakta rörelsekonstanter i närvaro av störningen, och vi skall därför välja de ostörda vågfunktioner som svarar mot LS-koppling enligt ekv (16.16). Resultatet kan skrivas på formen

$$\begin{aligned} E_{(nl)LS} &= \langle (nl)LSJm_J | \hat{H}_0 + \hat{H}_{ee} | (nl)LSJm_J \rangle \\ &= E_{(nl)} + \langle (nl)LSJm_J | \hat{H}_{ee} | (nl)LSJm_J \rangle. \end{aligned} \quad (16.21)$$

Varje konfiguration splittras alltså upp i ett antal **termer**, svarande mot olika värden på L och S , på det sätt som illustreras med ett par exempel i figur 16.1. Energin är oberoende av kvanttalerna J och m_J , eftersom dessa endast anger riktningarna av $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ (de kan ju bytas ut mot m_L och m_S) och hamiltonoperatoren inte innehåller någon riktningsberoende term. Däremot beror



Figur 16.1

energin av kvanttalet S , vilket kan synas överraskande, då vi ju försummat alla spinnberoende termer i hamiltonoperatoren. Orsaken är att pauliprincipen leder till ett samband mellan spinnet och den lägeberoende delen av vågfunktionen. Kravet att den totala vågfunktionen skall vara antisymmetrisk vid utbyte av två partiklar innebär nämligen att om den spinnberoende delen av vågfunktionen är symmetrisk så måste rumsdelen vara antisymmetrisk och omvänt.

Som framgår av figur 16.1 använder man speciella spektroskopiska beteckningar för att särskilja termerna, så att kvanttalet L anges med bokstäverna S, P, D, F, ... och kvanttalet S anges genom att multipliciteten $2S + 1$ sätts som index uppe till vänster. Beteckningen 3P skall alltså tolkas som att $L = 1$ och $S = 1$. Vi skall senare återkomma till frågan om vilka termer som kan uppkomma ur en given konfiguration och vilken ordningsföljden är mellan dem med avseende på energin.

Som redan påpekats har vi i ovanstående behandling försummat spinnbankopplingen. För att ta hänsyn till denna måste man till hamiltonoperatoren i ekv (16.1) addera ytterligare en term, som approximativt kan skrivas på formen

$$\hat{H}_{\text{SB}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i, \quad (16.22)$$

där funktionen $\xi(r_i)$ bestäms av den effektiva centralfältpotentialen enligt formeln

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2m_e^2 c^2 r_i} \frac{dV_{\text{CF}}(r_i)}{dr_i}. \quad (16.23)$$

På samma sätt som för enelektronatomer får vi en finstrukturuppsplittring efter olika värden på kvanttalet J , därför att energin i närvaro av spinnbankopplingen beror av hur $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ är orienterade i förhållande till varandra. Uppsplittringens storlek kan beräknas med lägsta ordningens störningsräkning, vilket ger

$$E_{(nl)LSJ} = E_{(nl)LS} + \left\langle (nl)LSJm_J \left| \hat{H}_{\text{SB}} \right| (nl)LSJm_J \right\rangle. \quad (16.24)$$

Förutsättningen för att denna form av störningsräkning skall fungera är att finstrukturuppsplittringen är liten jämfört med uppsplittringen mellan de olika LS-termerna. Om så är fallet kan man visa att

$$\left\langle (nl)LSJm_J \left| \hat{H}_{\text{SB}} \right| (nl)LSJm_J \right\rangle = \xi_{(nl)LS} \left\langle (nl)LSJm_J \left| \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \right| (nl)LSJm_J \right\rangle, \quad (16.25)$$

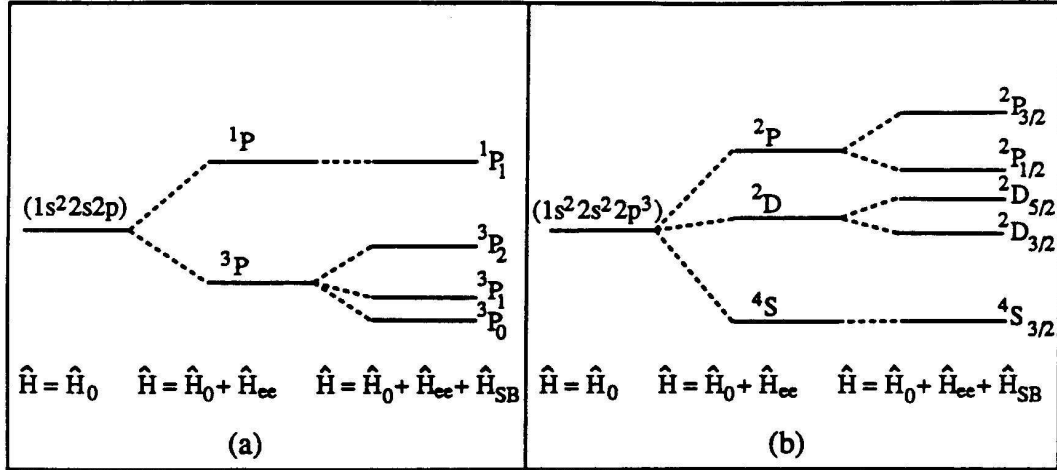
där $\xi_{(nl)LS}$ är den så kallade spinnbankopplingskonstanten för ifrågavarande LS-term. Precis som i vår tidigare behandling av enelektronatomer kan vi nu göra omskrivningen

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \left[\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 \right], \quad (16.26)$$

vilket leder till

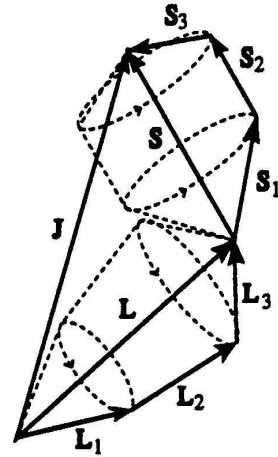
$$E_{(nj)LSJ} = \xi_{(nl)LS} + \xi_{(nl)LS} \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] . \quad (16.27)$$

Som exempel visas i figur 16.2 samma konfigurationer som i figur 16.1, men nu med hänsyn tagen till finstrukturuppsplittringen på grund av spinnbankopplingen. De olika finstrukturkomponenterna är fortfarande degenererade med avseende på kvanttalet m_J , eftersom energin är oberoende av det totala rörelsemängdsmomentets riktning för en isolerad atom. För att häva denna återstående degeneration, d v s splittra upp finstrukturnivåerna efter olika värden på m_J , krävs någon form av yttre fält, exempelvis ett magnetfält (Zemaneffekt). Som framgår av figuren skiljer man mellan de olika finstrukturkomponenterna genom att sätta kvanttalen J som index nere till höger på den spektroskopiska beteckningen.



Figur 16.2

Den ovan beskrivna principen för LS-koppling kan illustreras med hjälp av vektormodellen på det sätt som visas i figur 16.3 för en konfiguration med tre elektroner. På grund av den icke-centralla delen av elektron-elektron-växelverkan varierar de enskilda elektronernas banrörelsemängdsmoment i tiden, men i frånvaro av spinnbankoppling är variationerna sådana att det totala banrörelsemängdsmomentet $\mathbf{L}$ är konstant. Om avvikelserna från centralfälts-approximationen är små gäller att $\mathbf{L}_1^2$, $\mathbf{L}_2^2$ och $\mathbf{L}_3^2$ är approximativa rörelsekonstanter, vilket betyder att vektorerna $\mathbf{L}_1$, $\mathbf{L}_2$ och $\mathbf{L}_3$ i huvudsak utför ren precessionsrörelse kring vektorn $\mathbf{L}$.



Figur 16.3

På grund av kravet att den fullständiga vågfunktionen skall vara antisymmetrisk kan spinnen inte variera oberoende av banrörelsemängdsmomenten, och det visar sig att $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$ och $\mathbf{S}_3$ på likartat sätt måste utföra en precessionsrörelse kring den totala spinnvektorn $\mathbf{S}$, som liksom $\mathbf{L}$ är en rörelsekonstant i frånvaro av spinnbankoppling. Tar man hänsyn till spinnbankopplingen så blir också $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ tidsberoende, så att de gemensamt precesserar kring den totala rörelsemängdsmomentvektorn $\mathbf{J}$. Förutsättningen för att LS-kopplingen skall ge en god beskrivning av atomen är att spinnbankopplingen är svag jämfört med den icke-centralla elektron-elektron-växelverkan, vilket

betyder att precessionen av $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$ kring $\mathbf{J}$ skall vara mycket långsam jämförd med precessionsrörelserna hos $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \mathbf{L}_3$ och $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ kring $\mathbf{L}$ respektive $\mathbf{S}$.

16.3 Tillåtna LS-termerna för några olika konfigurationer

I samband med behandlingen av spinnbankopplingen för enelektronatomer studerade vi hur två rörelsemängdsmoment $\mathbf{L}_1$ och $\mathbf{L}_2$ sammansätts till ett totalt rörelsemängdsmoment $\mathbf{L}$. Vi fann därvid att kvanttalet L , som bestämmer storleken av $\mathbf{L}^2$, kan anta värdena

$$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2, \quad (16.28)$$

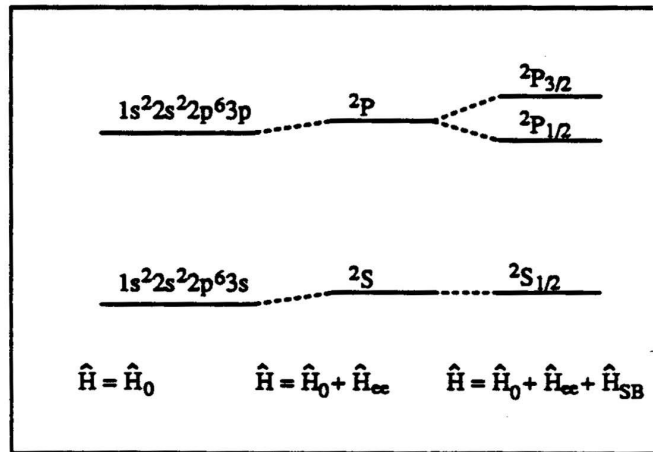
där l_1 och l_2 är kvanttalen svarande mot $\mathbf{L}_1^2$ och $\mathbf{L}_2^2$. Genom upprepning av proceduren finner man att vid addition av N rörelsemängdsmoment kan L anta en serie värden av formen

$$L = L_{\min}, L_{\min} + 1, L_{\min} + 2, \dots, l_1 + l_2 + \dots + l_N, \quad (16.29)$$

där det minsta möjliga L -värdet får bestämmas från fall till fall genom upprepad användning av ekv (16.28). Fastän vi använt symbolen $\mathbf{L}$ fungerar proceduren naturligtvis lika bra för spinn som för banrörelsemängdsmoment, och det förefaller därför vara en enkel sak att bestämma de möjliga LS-termerna för en given konfiguration. Låt oss som exempel betrakta tre elektroner i konfigurationen $1s2p3d$. För dessa gäller att $l_1 = 0, l_2 = 1, l_3 = 2$ och att $s_1 = s_2 = s_3 = 1/2$, och vi finner lätt att de möjliga värdena på L och S är $L = 1, 2, 3$ och $S = 1/2, 3/2$. Det innebär att konfigurationen $1s2p3d$ splittras upp i sex termer, nämligen $^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D$ och 4F . På samma sätt kan man analysera andra konfigurationer, men vid närmare betraktelse visar det sig ofta att vissa av de erhållna LS-termerna måste förkastas eftersom de strider mot pauliprincipen. I ovanstående exempel hade alla tre elektronerna olika värden på såväl n - som l -kvanttalen, och pauliprincipen var därför automatiskt uppfylld. Om däremot två eller flera av elektronerna är **ekvivalenta**, d v s har samma värden på n och l (= tillhör samma subskal), så måste man göra en mera detaljerad undersökning. Vi skall här visa hur man går till väga genom att som exempel behandla några enkla men viktiga typer av konfigurationer.

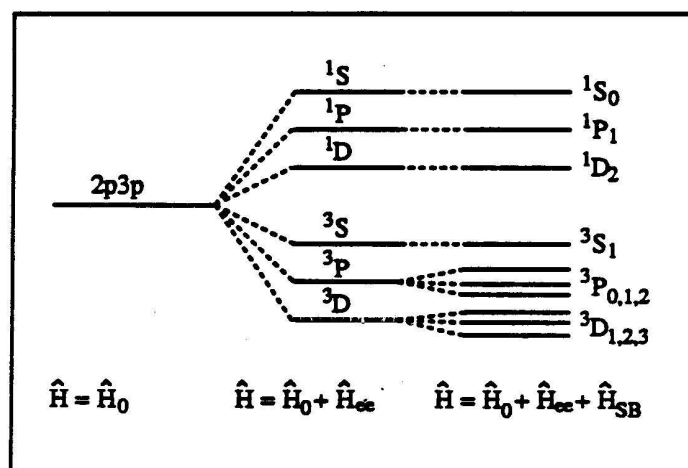
De allra enklaste konfigurationer som kan förekomma är sådana som endast innehåller **slutna subskal**, t ex $1s^2, 1s^22s^2, 1s^22s^22p^6$. Det karakteristiska för sådana konfigurationer är att samtliga orbitaler är besatta, vilket betyder att elektronernas fördelning på kvanttalen m_l och m_s är entydigt bestämd, så att motsvarande energinivå är ickedegenererad. Den kan alltså inte uppsplittras av vare sig elektron-elektron-växelverkan eller spinnbankoppling, utan svarar mot en enda LS-term med ett enda värde på J . Av det faktum att alla kombinationer av m_l och m_s är representerade följer vidare att summorna m_L, m_S och m_J är noll oavsett hur z -axeln är riktad, och det betyder i sin tur att L, S och J måste vara noll. **En konfiguration bestående av slutna subskal svarar alltså alltid mot en 1S_0 -term.** Dessutom visar man lätt att laddningsfördelningen för ett slutet subskal är sfäriskt symmetrisk, och detta är en viktig orsak till att centralfältsapproximationen fungerar så bra som den gör. De konfigurationer, som man har anledning att intressera sig för utgörs nu i allmänhet av ett fåtal elektroner utanför slutna skal. Eftersom de slutna skalerna inte ger några bidrag till $\mathbf{L}, \mathbf{S}$ och $\mathbf{J}$ kan vi i fortsättningen helt lämna dem ur räkningen när vi diskuterar vilka LS-termerna som kan förekomma för en given konfiguration.

Konfigurationer med **en elektron utanför slutna subskal** har vi redan behandlat i avsnittet om alkaliatomernas spektra. Dessa konfigurationer har ren enelektronkaraktär, och därför sker ingen termuppsplättning på grund av elektron-elektron-växelverkan. Däremot ger spinnbankopplingen en uppsplittring i två finstrukturnivåer, utom för termer med $L = 0$. Som exempel visas i figur 16.4 finstrukturuppsplittringen av de två lägsta termerna för natriumatomen.

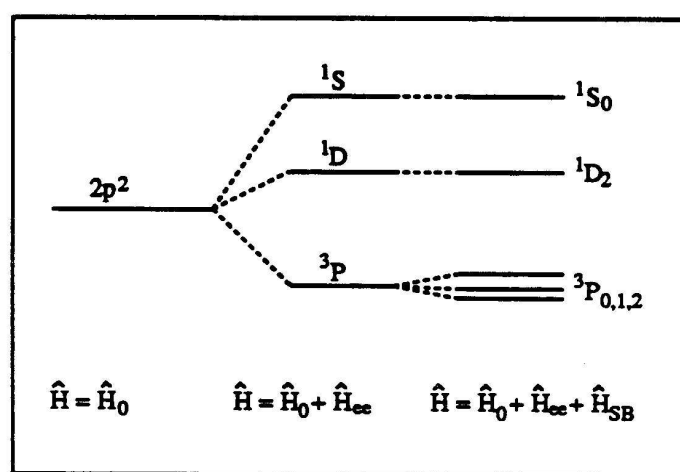


Figur 16.4

Låt oss härnäst betrakta konfigurationer med två elektroner utanför slutna subskal. Om de två elektronerna inte är ekvivalenta kan vi lätt finna de möjliga LS-termerna genom direkt tillämpning av ekv (16.28). För konfigurationen 2p3p gäller till exempel att L kan anta värdena 0, 1 och 2, och att S kan anta värdena 0 och 1. Varje kombination av L och S svarar i sin tur mot ett antal J -värden på det sätt som schematiskt illustreras i figur 16.5. Om konfigurationen däremot är av formen $2p^2$, så är de båda elektronerna ekvivalenta, och vi måste explicit ta hänsyn till pauliprincipen vid analysen av termuppspaltningen. Det gör vi genom att systematiskt skriva ned alla de möjliga kombinationerna av m_l och m_s på det sätt som visas i tabell XVI.1. Varje rad representerar ett möjligt tillstånd, och kryssen anger kvanttalen m_l och m_s för de två elektronerna. På grund av pauliprincipen får de två elektronerna inte ha samma kvanttal, vilket betyder att de två kryssen måste placeras i olika rutor. Totalt finner vi 15 olika tillstånd, och får vart och ett kan vi räkna ut kvanttalen m_L och m_S , svarande mot z -komponenterna av $\mathbf{L}$ och $\mathbf{S}$, genom att helt enkelt addera de båda elektronernas m_l -kvanttal respektive m_s -kvanttal. Resultatet framgår av de två kolumnerna längst till höger. Utgående från dessa kan vi sedan ställa upp tabell XVI.2, som visar hur många tillstånd som svarar mot varje kombination av m_L och m_S . Vi har förut funnit att de LS-termer som kan tänkas uppkomma genom kombination av två p-elektroner är 1S , 1P , 1D , 3S , 3P och 3D (jämför figur 16.5), och av tabell XVI.3 framgår vilka kombinationer av m_L och m_S som dessa ger upphov till. Genom jämförelse mellan tabellerna XVI.2 och XVI.3 ser vi att av de sex tänkbara LS-termerna är bara tre tillåtna om elektronerna är ekvivalenta, nämligen 1S , 1D och 3P . Situationen illustreras i figur 16.6, vilken bör jämföras med figur 16.5.



Figur 16.5



Figur 16.6

Den ovan beskrivna metoden att bestämma de möjliga LS-termerna är helt allmän, och i tabell XVI.4 anges de resultat man erhåller för några olika två-elektronkonfigurationer. Man kan lägga märke till en allmän symmetriegenskap, som exemplifieras av att de tillåtna LS-termerna för fyra p-elektroner är desamma som för två p-elektroner. Orsaken är att ett p-skal med fyra elektroner kan betraktas som ett fyllt p-skal med två "hål", och dessa hål uppträder väsentligen som två elektroner, fast med motsatt laddning. Tabell XVI.1, som visar de möjliga tillstånden för två p-elektroner, kan också användas för att visa de möjliga tillstånden för fyra p-elektroner, om man låter kryssen och de tomma rutorna byta plats och samtidigt byter tecken på m_L och m_S . Slutresultatet blir i båda fallen detsamma. På samma sätt ger fem p-elektroner samma LS-termer som en p-elektron, och åtta d-elektroner ger samma LS-termer som två d-elektroner, o s v.

Nr	$m_l = -1$		$m_l = 0$		$m_l = 1$		m_L	m_S
	$m_s = -\frac{1}{2}$	$m_s = \frac{1}{2}$	$m_s = -\frac{1}{2}$	$m_s = \frac{1}{2}$	$m_s = -\frac{1}{2}$	$m_s = \frac{1}{2}$		
1	x	x					-2	0
2	x		x				-1	-1
3	x			x			-1	0
4	x				x		0	-1
5	x					x	0	0
6		x	x				-1	0
7		x		x			-1	1
8		x			x		0	0
9		x				x	0	1
10			x	x			0	0
11			x		x		1	-1
12			x			x	1	0
13				x	x		1	0
14				x		x	1	1
15					x	x	2	0

Tabell XVI.1

$m_S \backslash m_L$	-2	-1	0	1	2
1		(7)	(9)	(14)	
0	(1)	(3) (6)	(10) (5) (8)	(12) (13)	(15)
-1		(2)	(4)	(11)	

Tabell XVI.2

$m_S \backslash m_L$	-2	-1	0	1	2
1	3D	3P 3D	4S 3P 3D	3P 3D	3D
0	1D 3D	1P 1D 3P 3D	1S 1P 1D 3S 3P 3D	1P 1D 3P 3D	1D 3D
-1	3D	3P 3D	3S 3P 3D	3P 3D	3D

Tabell XVI.3

Skal	Tillåtna tillstånd
s	2S
s^2	1S
ss	1S , 3S
sp	1P , 3P
sd	1D , 3D
sf	1F , 3F
p (el. p^5)	2P
p^2 (el. p^4)	1S , 3P , 1D
pp	1S , 3S , 1P , 3P , 1D , 3D
pd	1P , 3P , 1D , 3D , 1F , 3F
pf	1D , 3D , 1F , 3F , 1G , 3G
d (el. d^9)	2D
d^2 (el. d^8)	1S , 3P , 1D , 3F , 1G
df	1S , 3S , 1P , 3P , 1D , 3D , 1F , 3F , 1G , 3G
d $\bar{f}$	1P , 3P , 1D , 3D , 1F , 3F , 1G , 3G , 1H , 3H
f (el. f^{13})	2F
f^2 (el. f^{12})	1S , 3P , 1D , 3F , 1G , 3H , 1I
ff	1S , 3S , 1P , 3P , ..., 1I , 3I

Tabell XVI.4

16.4 Hunds regler

Den analys vi gjort säger oss vilka termer en given konfiguration ger upphov till, men den säger ingenting om ordningen mellan energierna för de olika termerna. Den fullständiga ordningsföljden kan man bara få fram genom direkta numeriska beräkningar, men i allmänhet följer ordningsföljden **“Hunds regler”**, som är tre till antalet:

1. Termen med det största S -värdet har den lägsta energin.
2. Om flera termer har samma S -värde, så har bland dessa termen med störst L -värde den lägsta energin.
3. Bland de olika J -värdena i en term ger det minsta J -värdet den lägsta energin, om subskalet är mindre än halvfyllt, och det största J -värdet den lägsta energin, om skalet är mer än halvfyllt (**fnstrukturegeln**).

Hunds första regel kan sägas vara en konsekvens av pauliprincipen. Ett stort S -värde innebär att många elektroner har parallella spinn, och dessa elektroner undviker varandra för att inte bryta mot pauliprincipen. Av det faktum att vågfunktionen är antisymmetrisk följer nämligen att den är noll om två elektroner med samma spinn har samma rumskoordinater. Genom att elektronerna undviker varandra nedbringas coulombväxelverkan mellan dem och energin sänks. Hunds andra regel säger att ett stort L -värde är gynnsamt för att få låg energi. Ett stort värde på L innebär att många elektroner kretsar i samma riktning runt kärnan, och dessa elektroner har stora möjligheter att undvika varandra, varigenom energin nedbringas. Hunds tredje regel har också en rationell förklaring som det dock skulle föra för långt att gå in på i detta sammanhang. Exempel på användning av Hunds regler finner man i figurerna 16.2, 16.4, 16.5 och 16.6, där samtliga nivåer har ordnats i enlighet med nämnda regler. Det bör dock understrykas att reglerna egentligen bara är helt pålitliga när det gäller att avgöra vilken term som har den lägsta energin.

16.5 Termuppspaltning vid j-j-koppling

Som redan påpekats ger LS-kopplingen en god beskrivning av atomer för vilka spinnbankopplingen kan behandlas som en liten korrektion i förhållande till den icke-centralla delen av elektron-elektron-växelverkan ($\hat{H}_{\text{SB}} \ll \hat{H}_{\text{ee}}$). Detta är väl uppfyllt för atomer med små värden på atomnumret Z , men det visar sig att bidraget till energin från elektron-elektron-växelverkan växer långsammare med Z än vad spinnbankopplingstermen gör, och för de allra tyngsta atomerna är det den senare termen som ger det största bidraget. Detta kan inträffa också för lättare atomer om konfigurationen i fråga består av orbitaler med mycket olika radiell utsträckning (t ex $1s2p$). Vid en approximativ beräkning av energinivåerna börjar man då lämpligen med att försumma den icke-centralla elektron-elektron-växelverkan och man skriver alltså

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SB}}, \quad (16.30)$$

där $\hat{H}_0$ är hamiltonoperatoren i centralfältsapproximationen och $\hat{H}_{\text{SB}}$ är spinnbankopplingstermen enligt ekv (16.22).

Centralfältsapproximationen förutsätts fortfarande vara en god utgångspunkt för störningsräkning, men i enlighet med diskussionen i avsnitt 16.1 skall vi nu använda j-j-koppling i stället för LS-koppling. Det betyder att man börjar med att koppla ihop banrörelsemängdsmomentet och spinnet för varje enskild elektron till ett totalt rörelsemängdsmoment för elektronen ifråga på samma sätt som vid behandlingen av spinnbankopplingen i enelektronatomer. De ostörda egenfunktionerna karakteriseras alltså av kvanttalen $(n \ l \ j \ m_j)$ eller ekvivalent av $(n \ l \ j) \ J \ m_J$ enligt ekv (16.17). Lägsta ordningens störningsräkning på ovanstående hamiltonoperator ger då energinivåerna

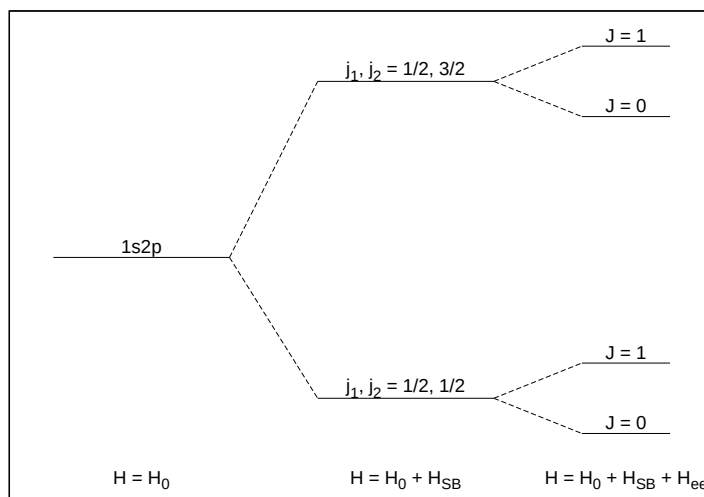
$$E_{(nlj)} = E_{(nl)} + \left\langle (nlj) J m_J \left| \hat{H}_{\text{SB}} \right| (nlj) J m_J \right\rangle, \quad (16.31)$$

där den sista termen kan beräknas på liknande sätt som i kapitel XII. Varje konfiguration uppsplittras alltså i ett antal nivåer som skiljer sig genom elektronernas fördelning på olika j -kvanttal. Om

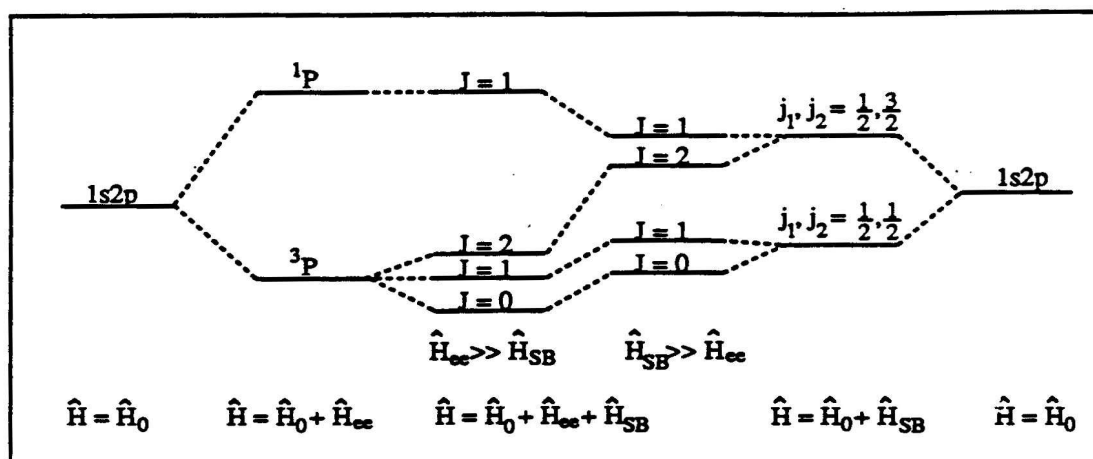
man går vidare och också tar hänsyn till termen i hamiltonoperatoren så uppsplittras varje sådan j-j-nivå i sin tur efter olika värden på det totala rörelsemängdsmomentkvanttalet J . Resultatet kan skrivas

$$E_{(nlj)} = E_{(nlj)} + \left\langle (nlj) J m_j \left| \hat{H}_{ee} \right| (nlj) J m_j \right\rangle, \quad (16.32)$$

förutsatt att lägsta ordningens störningsteori är tillämplig ($\hat{H}_{ee} \ll \hat{H}_{SB}$). I figur 16.7 visas schematiskt j-j-kopplingen för en s-elektron och en p-elektron. Man kan illustrera relationen mellan j-j-koppling och LS-koppling genom tankeexperimentet att man kontinuerligt varierar styrkan av termerna $\hat{H}_{ee}$ och $\hat{H}_{SB}$ i hamiltonoperatoren. Det skulle då vara möjligt att gå från det ena extremfallet till det andra på det sätt som visas i figur 16.8. I praktiken visar det sig ofta att det verkliga förhållandet ligger någonstans mitt mellan de två gränfallen, vilket betyder att varken LS-koppling eller j-j-koppling är tillämplig, och man får då tillgripa mera allmänna metoder.



Figur 16.7



Figur 16.8

16.6 Urvalsregler

Vi har redan tidigare diskuterat urvalsreglerna för dipolövergångar vid växelverkan mellan en enelektronatom och det elektromagnetiska strålningsfältet. Enligt gyllene regeln är övergångssannolikheten proportionell mot kvadraten på matriselementet av atomens elektriska dipolmoment, och detta resultat gäller oförändrat för atomer med flera elektroner. Om spinnbankopplingen försummas kan man härur härleda följande urvalsregler:

$$\begin{aligned}\Delta L &= 0, \pm 1, \quad (\Delta L = 0 \text{ ej tillåtet om } L = 0) \\ \Delta m_L &= 0, \pm 1, \\ \Delta S &= 0.\end{aligned}\tag{16.33}$$

I närvaro av spinnbankoppling får motsvarande urvalsregler formen

$$\begin{aligned}\Delta J &= 0, \pm 1, \quad (\Delta J = 0 \text{ ej tillåtet om } J = 0) \\ \Delta m_J &= 0, \pm 1, \\ \Delta S &= 0.\end{aligned}\tag{16.34}$$

för lätta atomer, som kan beskrivas med LS-koppling. En urvalsregel som alltid är giltig är att **pariteten måste vara olika** för begynnelsestillstånd och sluttillstånd. Orsaken är att dipolmomentet har udda paritet, och om båda tillstånden har samma paritet blir matriselementet en integral av en udda funktion, vilket ger värdet noll.

XVII TILLÄMPNING PÅ HELIUM

För att konkretisera teorin för flerelektronatomer skall vi i detta kapitel studera det enklaste exempel som står att finna, nämligen en atom med två elektroner. Vi skall speciellt koncentrera oss på helium, men behandlingen är också tillämpbar för jonerna H^- , Li^+ , Be^{2+} , $\dots$, O^{6+} , $\dots$, Fe^{24+} , $\dots$ ("heliums isoelektroniska serie"). Det kan i detta sammanhang nämnas att högt joniserade tvåelektronjoner har stort intresse inom astrofysiken, eftersom de existerar i solkronan, som är mycket hetare än solens yta. Om man noggrant känner dessa joners spektra kan man identifiera dem i kronans spektrum, och genom att jämföra intensiteter för olika element kan man uppskatta de relativa mängderna och även kronans temperatur. Utöver de rena tvåelektronssystemen finns det också atomer och joner som approximativt kan behandlas som tvåelektronatomer, till exempel atomerna i grupp 2a i det periodiska systemet (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). Orsaken är att grundtillståndskonfigurationerna för dessa atomer utgörs av två elektroner utanför slutna ädelgasskal, och de förhåller sig alltså till helium på liknande sätt som alkalimetallerna förhåller sig till väte.

17.1 Grundtillståndets energi

Utgångspunkten för diskussionen skall i princip vara den exakta hamiltonoperatoren för systemet, men vi försummar redan från början spinnbankopplingen, eftersom dess effekt är mycket liten för lätta atomer som helium. Vi skriver alltså hamiltonoperatoren på formen

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (17.1)$$

där Z är kärnladdningen ($Z = 2$ i detta fall), och där den sista termen kommer av coulombväxelverkan mellan de två elektronerna. Strängt taget har vi här försummat inte bara spinnbankopplingen utan också en rad andra termer som till exempel relativistiska korrekationer, kopplingen till kärnspinn och korrekationen orsakade av kärnans ändliga massa. Samtliga dessa ger upphov till små men mätbara effekter, som emellertid faller utanför ramen för vår behandling.

Eftersom vi inte har någon möjlighet att lösa tvåelektronproblemet analytiskt skall vi använda centralfältsapproximationen för att uppskatta grundtillståndets energi. Konfigurationen i grundtillståndet är som bekant $1s^2$, och i centralfältsapproximationen har vågfunktionen därför formen

$$u_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{4\pi} R_{1s}(r_1)R_{1s}(r_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(\sigma_1)\chi_{-1/2}(\sigma_2) - \chi_{1/2}(\sigma_2)\chi_{-1/2}(\sigma_1)], \quad (17.2)$$

där vi tagit hänsyn till att elektronerna är fermioner, så att vågfunktionen måste vara antisymmetrisk med avseende på utbyte av $\mathbf{r}_1$, σ_1 mot $\mathbf{r}_2$, σ_2 . Den radiella vågfunktionen $R_{1s}(r)$ erhålles ur vågekvationen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + V_{CF}(r) \right] r R_{1s}(r) = E_{1s} r R_{1s}(r), \quad (17.3)$$

där $V_{CF}(r)$ är den effektiva centralpotentialen, och E_{1s} är orbitalenergin. Problemet är nu att finna en lämplig form på $V_{CF}(r)$, och vi skall med några exempel visa vilka resultat som erhålles med olika ansatser.

(a) Oskärmad centralpotential. En dålig men mycket enkel approximation får man genom ansatsen

$$V_{\text{CF}}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (17.4)$$

vilken innebär att man helt och hållet försummar elektron-elektronväxelverkan. Ekvation (17.3) blir då densamma som för väteatomen, och man finner lösningen

$$R_{1s}(r) = 2 \left[\frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} e^{-(Zr/a_0)}, \quad (17.5)$$

med orbitalenergin

$$E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (17.6)$$

Atomens grundtillståndsenergi är i denna approximation

$$E_0 = 2E_{1s}, \quad (17.7)$$

vilket för $Z = 2$ ger $E_0 = -108.8 \text{ eV}$. Det är uppenbart att det erhållna värdet är för lågt, eftersom den term som försumrats alltid ger ett positivt bidrag.

Trots att denna term inte kan betraktas som liten skall vi försöka uppskatta den med hjälp av lägsta ordningens störningsteori. Vi finner då att

$$E_0 = \langle 1s^2 | \hat{H} | 1s^2 \rangle = 2E_{1s} + \Delta E, \quad (17.8)$$

där

$$\Delta E = \frac{1}{(4\pi)^2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 R_{1s}^2(r_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} R_{1s}^2(r_2), \quad (17.9)$$

och funktionen $R_{1s}(r)$ är densamma som i ekv (17.5). Den spinnberoende delen av vågfunktionen i ekv (17.2) spelar ingen roll för energin, då hamiltonoperatoren är oberoende av spinnet. Man kan analytiskt utföra integrationerna i ovanstående uttryck, och resultatet är

$$\Delta E = \frac{5Ze^2}{32\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (17.10)$$

Numeriskt finner man $\Delta E = 34.0 \text{ eV}$, vilket ger $E_0 = -74.8 \text{ eV}$. Eftersom energin vid lägsta ordningens störningsräkning erhålles som ett väntevärde av den fullständiga hamiltonoperatoren ligger resultatet enligt variationsprincipen alltid över den exakta grundtillståndsenergin. Vi kan alltså dra slutsatsen att det korrekta värdet ligger någonstans mellan -108.8 eV och -74.8 eV . Experimentellt finner man $E_0 = -79.0 \text{ eV}$, vilket betyder att resultatet av störningsräkningen inte slår fel på mer än 5%, fastän man utgått från en mycket grov approximation.

(b) Centralpotential med skärmningskonstant. Man kan på ett enkelt sätt förbättra föregående approximation genom att införa en skärmningskonstant σ i centralpotentialen. Denna får då formen

$$V_{\text{CF}}(r) = -\frac{(Z - \sigma)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (17.11)$$

och den fysikaliska innebörden är att vardera elektronen ser en reducerad kärnladdning på grund av den andra elektronens närvaro. Den vågfunktion som erhålles ur ekv (17.3) får nu formen

$$R_{1s}(r) = 2 \left[\frac{Z - \sigma}{a_0} \right]^{3/2} e^{-[(Z - \sigma)r/a_0]}, \quad (17.12)$$

och motsvarande orbitalenergies är

$$E_{1s} = -\frac{(Z - \sigma)^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (17.13)$$

För att bestämma ett numeriskt värde på skärmningskonstanten skall vi använda variationsmetoden. Vi beräknar alltså väntevärdet för den fullständiga hamiltonoperatoren i ekv (17.11) med användning av vågfunktionen (17.12) för båda elektronerna,

$$\langle \hat{H} \rangle = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 R_{1s}(r_1) R_{1s}(r_2) \hat{H} R_{1s}(r_1) R_{1s}(r_2), \quad (17.14)$$

och om man utför integrationerna får man resultatet

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{e^2}{32\pi\epsilon_0 a_0} (8\sigma^2 - 5\sigma + 5Z - 8Z^2). \quad (17.15)$$

Det bästa värdet på σ är enligt variationsprincipen det som ger den lägsta energin, och härur finner vi lätt att

$$\sigma = \frac{5}{16}, \quad (17.16)$$

Grundtillståndets energi är alltså approximativt

$$E_0 = \langle \hat{H} \rangle_{\min} = - \left(\frac{25}{32} + 8Z^2 - 5Z \right) \frac{e^2}{32\pi\epsilon_0 a_0}, \quad (17.17)$$

och för $Z = 2$ får man $E_0 = -77.5$ eV, vilket avviker från det experimentella värdet med 1.9%. Det kan anmärkas att samma uttryck för E_0 som ovan fås om vi utgår från ekv (17.13) och bildar summan av de två orbitalenergierna,

$$E_0 = 2E_{1s} = -2 \frac{(Z - 5/16)^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} - \left(\frac{25}{32} + 8Z^2 - 5Z \right) \frac{e^2}{32\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (17.18)$$

I allmänhet gäller dock att väntevärdet av energin skiljer sig från summan av orbitalenergierna, vilket ju var vad som inträffade när vi använde en oskärmad centralpotential. Summan av orbitalenergierna blev då -108.8 eV, medan väntevärdet av energin blev -74.8 eV. Man skall i sådana fall ha klart för sig att det är $\langle \hat{H} \rangle$ som ger det bästa värdet på atomens totala energi.

(c) Mer avancerade approximationer. Man kan visa att den bästa möjliga centralfältsapproximationen är Hartree-approximationen (egentligen Hartree-Fock-approximationen, som för konfigurationen $1s^2$ är identisk med Hartree-approximationen). Denna leder till betydligt mer komplicerade beräkningar än den nyss beskrivna metoden, men resultatet blir inte särskilt mycket bättre. Man finner $E_0 = -77.9$ eV, d v s en avvikelse på 1.4% från det korrekta värdet. För att nå bättre resultat än detta måste man i sin ansats i variationsmetoden gå utanför enelektronapproximationen, d v s använda vågfunktioner som inte kan faktoriseras i en funktion som beror av r_1 och en som beror av r_2 . Här kan man ge fantasin fritt spelrum, och ett exempel på detta är vågfunktionen

$$\begin{aligned} U = & e^{-1.860556s} (1 - 0.087026s + 0.467736u - 0.049206s^{-1}u^2 + 0.001292u^{-1}t^2 + \\ & + 0.030099s^{-1}t^2 + 0.057891s^2 + 0.008079su - 0.160571u^2 + 0.076577s^{-1}u^3 - \\ & - 0.013293s^{-2}u^4 + 0.002071u^{-1}t^2s + 0.226660t^2 - 0.155282s^{-1}ut^2 + \\ & + 0.039716s^{-2}u^2t^2 - 0.011656s^3 + 0.002128s^2u + 0.028827su^2 + \\ & + 0.014535u^3 - 0.012758s^{-1}u^4 - 0.022154st^2 + 0.005221ut^2 + \\ & + 0.003594s^{-1}u^2t^2 + 0.001025s^4 + 0.00252s^3u - 0.002328s^2u^2 - \\ & - 0.000112su^3 - 0.007997u^4 + 0.005655s^{-1}u^5 + 0.005852s^2t^2 + \\ & + 0.003172u^2t^2 + 0.000555t^4 - 0.000137su^4 + 0.001326u^5 - \\ & - 0.000939s^{-1}u^6 - 0.000200s^3t^2 - 0.001060u^3t^2 + 0.000105u^4t^2 - \\ & - 0.000002u^6) \end{aligned} \quad (17.19)$$

där $s = r_1 + r_2$, $t = r_2 - r_1$ och $u = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Denna funktion, som föreslagits av Kinoshita, ger ett energivärde som faller väl inom de experimentella felgränserna. När man utför så detaljerade beräkningar måste man givetvis vid jämförelsen med experimenten också ha hänsyn till spinnbanskoppling och andra effekter som vi här har försummat.

17.2 Termuppspaltning för det lägsta exciterade tillståndet

Grundtillståndet för heliumatomen svarar som vi sett mot att båda elektronerna befinner sig i 1s-orbitaler. Genom att placera den ena elektronen (eller båda) i orbitaler med högre energi kan man generera exciterade tillstånd för atomen. Vi skall här studera det lägsta exciterade tillståndet, som har konfigurationen 1s2s. Till skillnad från grundtillståndskonfigurationen är denna konfiguration degenererad, d v s motsvaras av mer än en vågfunktion. Vardera elektronen har nämligen två olika spinnstillstånd att välja mellan, och vi får alltså fyra olika tillstånd som vi kan särskilja med hjälp av spinnkvanttalerna $m_{s1} = \pm 1/2$ och $m_{s2} = \pm 1/2$. Motsvarande vågfunktioner kan skrivas på formen

$$u_{\uparrow\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_{1s}(\mathbf{r}_1)u_{2s}(\mathbf{r}_2) - u_{1s}(\mathbf{r}_2)u_{2s}(\mathbf{r}_1) \right] \chi_{1/2}(\sigma_1)\chi_{1/2}(\sigma_2), \quad (17.20)$$

$$u_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_{1s}(\mathbf{r}_1)u_{2s}(\mathbf{r}_2)\chi_{1/2}(\sigma_1)\chi_{-1/2}(\sigma_2) - u_{1s}(\mathbf{r}_2)u_{2s}(\mathbf{r}_1)\chi_{1/2}(\sigma_2)\chi_{-1/2}(\sigma_1) \right], \quad (17.21)$$

$$u_{\downarrow\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_{1s}(\mathbf{r}_1)u_{2s}(\mathbf{r}_2)\chi_{-1/2}(\sigma_1)\chi_{1/2}(\sigma_2) - u_{1s}(\mathbf{r}_2)u_{2s}(\mathbf{r}_1)\chi_{-1/2}(\sigma_2)\chi_{1/2}(\sigma_1) \right], \quad (17.22)$$

$$u_{\downarrow\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_{1s}(\mathbf{r}_1)u_{2s}(\mathbf{r}_2) - u_{1s}(\mathbf{r}_2)u_{2s}(\mathbf{r}_1) \right] \chi_{-1/2}(\sigma_1)\chi_{-1/2}(\sigma_2), \quad (17.23)$$

där vi tagit hänsyn till att elektronerna är fermioner genom att antisymmetrisera vågfunktionerna. Eftersom hamiltonoperatoren är spinnoberoende är det emellertid lämpligare att välja vågfunktioner som kan faktoriseras i en lägesberoende del och en spinnberoende del. Detta är fallet för den första och den sista av ovanstående vågfunktioner, men inte för de två mellersta. Det är dock lätt att bilda linjärkombinationer som har den önskade egenskapen, och vi kan därigenom finna fyra linjärt oberoende vågfunktioner av formen

$$u_{11} = u_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{11}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (17.24)$$

$$u_{10} = u_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{10}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (17.25)$$

$$u_{1-1} = u_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{1-1}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (17.26)$$

$$u_{00} = u_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{00}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (17.27)$$

där $u_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ och $u_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ är antisymmetriska respektive symmetriska kombinationer av vågfunktioner i lägerummet,

$$u_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_{1s}(\mathbf{r}_1)u_{2s}(\mathbf{r}_2) - u_{1s}(\mathbf{r}_2)u_{2s}(\mathbf{r}_1) \right], \quad (17.28)$$

$$u_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_{1s}(\mathbf{r}_1)u_{2s}(\mathbf{r}_2) + u_{1s}(\mathbf{r}_2)u_{2s}(\mathbf{r}_1) \right], \quad (17.29)$$

och där de spinnberoende funktionerna är

$$\chi_{11}(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{1/2}(\sigma_1)\chi_{1/2}(\sigma_2), \quad (17.30)$$

$$\chi_{10}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{1/2}(\sigma_1)\chi_{-1/2}(\sigma_2) + \chi_{1/2}(\sigma_2)\chi_{-1/2}(\sigma_1) \right], \quad (17.31)$$

$$\chi_{1-1}(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{-1/2}(\sigma_1)\chi_{-1/2}(\sigma_2), \quad (17.32)$$

$$\chi_{00}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{1/2}(\sigma_1)\chi_{-1/2}(\sigma_2) - \chi_{1/2}(\sigma_2)\chi_{-1/2}(\sigma_1) \right]. \quad (17.33)$$

Vågfunktionerna i ekv (17.24) – (17.27) är sådana att en antisymmetrisk funktion av lägevektorerna kombineras med en symmetrisk spinnfunktion och omvänt, vilket naturligtvis är nödvändigt för att den fullständiga vågfunktionen skall vara antisymmetrisk. Det kan visas att spinnfunktionerna i ekv (17.30) – (17.33) är egenfunktioner svarande mot det totala spinnet $\mathbf{S}$, så att

$$\mathbf{S}^2 \chi_{Sm_s}(\sigma_1, \sigma_2) = S(S+1) \hbar^2 \chi_{Sm_s}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (17.34)$$

$$S_z \chi_{Sm_s}(\sigma_1, \sigma_2) = m_s \hbar \chi_{Sm_s}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (17.35)$$

och ekv (17.24) – (17.27) ger alltså vågfunktionerna vid LS-koppling för konfigurationen $1s2s$. Kvanttalet L är givetvis noll för alla fyra vågfunktionerna, eftersom ingen av elektronerna har något banrörelsemängdsmoment.

Vi skall nu undersöka energin för de olika tillstånden, och vi kan därvid glömma bort de spinnberoende faktorerna i ekv (17.24) – (17.27), eftersom vi försummat alla spinnberoende termer i hamiltonoperatoren. Spinnet kommer bara in indirekt genom att det påverkar symmetrin för rumsdelen av vågfunktionen. Man bör därför vänta sig att få två olika energivärden, svarande mot **tripletten** ($S = 1$), som beskrivs av en antisymmetrisk vågfunktion i rummet, och **singletten** ($S = 0$) som beskrivs av en symmetrisk funktion. Som utgångspunkt för diskussionen väljer vi den enklaste formen av centralfältsapproximationen, d v s vi försummar till att börja med all växelverkan mellan elektronerna. Hamiltonoperatoren är då av formen

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}, \quad (17.36)$$

och vågfunktionen $u_{1s}(\mathbf{r})$ och $u_{2s}(\mathbf{r})$ anges av de kända formlerna för väteliknande atomer. Motsvarande energi har värdet

$$E_{(1s2s)} = E_{1s} + E_{2s} = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{1}{4}\right). \quad (17.37)$$

Eftersom energin bara är en summa av två oberoende bidrag, ett för varje elektron, spelar det ingen roll hur man numrerar partiklarna, och därför får man samma resultat för den symmetriska funktionen $u_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ som för den antisymmetriska funktionen $u_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Denna typ av degeneration kallas **utbytesdegeneration**, och vi skall se hur den upphävs när man tar hänsyn till elektron-elektronväxelverkan. Vi adderar alltså termen

$$\hat{H}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (17.38)$$

till den ostörda hamiltonoperatoren och beräknar dess bidrag till energin med hjälp av lägsta ordningens störningsräkning, utgående från de ostörda vågfunktionerna i ekv (17.28) och (17.29). Resultatet är

$$E_{(1s2s)S} = E_{1s} + E_{2s} + I \pm K, \quad (17.39)$$

där

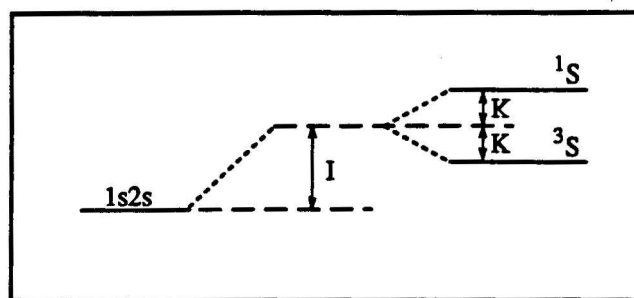
$$I = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |u_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |u_{2s}(\mathbf{r}_2)|^2, \quad (17.40)$$

$$K = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 u_{1s}^*(\mathbf{r}_1) u_{2s}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_{2s}^*(\mathbf{r}_2) u_{1s}(\mathbf{r}_2), \quad (17.41)$$

och plustecknet i ekv (17.39) avser singletten medan minustecknet avser tripletten. Integralen I kallas för den **direkta integralen** eller **coulombintegralen** och den har samma form som den elektrostatiske energin vid växelverkan mellan två klassiska laddningsfördelningar (jämför Hartree-approximationen). Integralen K , som kallas för **utbytesintegralen**, är däremot en rent kvantmekanisk effekt utan klassisk motsvarighet. Den uppträder på grund av att elektronerna är identiska partiklar som inte kan numreras, och vi ser att den skiljer sig från den direkta integralen just genom att man kastat om index på $\mathbf{r}_1$ och $\mathbf{r}_2$ i två av funktionerna. Bidraget till energin från utbytesintegralen har olika tecken beroende på om vågfunktionen är symmetrisk eller antisymmetrisk, och resultatet blir att tripletten får lägre energi än singletten i överensstämmelse med Hunds första regel. Den fysikaliska orsaken till detta är som vi tidigare påpekat att elektronerna i det tillstånd som har en antisymmetrisk vågfunktion i rummet undviker att komma i närheten av varandra, varigenom energin från coulombrepulsionen minskar. Resultatet illustreras schematiskt i figur 17.1.

17.3 Heliums spektrum

Man kan på samma sätt som ovan studera alla konfigurationer av formen $1snl$, och man finner likartade resultat. Alla dessa konfigurationer spaltas upp i en tripplett och en singlett, och resultatet är det termschema som framgår av tabell XVII.1 och figur 17.2. I figuren har en del tillåtna

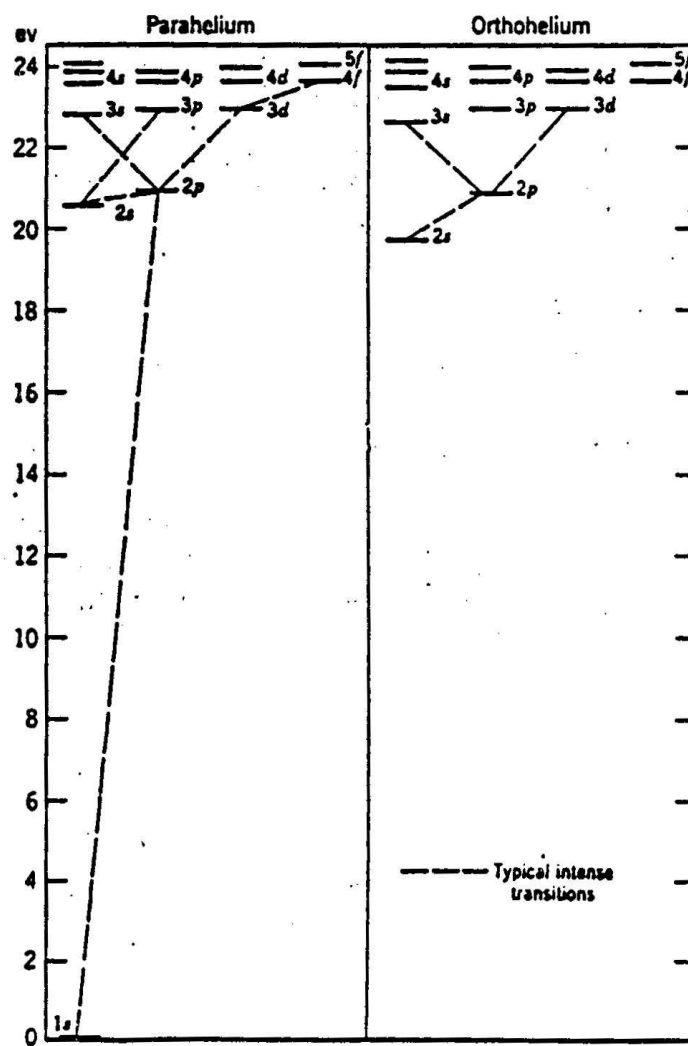


Figur 17.1

övergångar inritats, och man lägger märke till att inga övergångar kan ske mellan tripletterna och singletterna. Detta beror på urvalsregeln $\Delta S = 0$, som kommer av att växelverkan mellan atomen och det elektromagnetiska fältet är spinnberoende om spinnbankopplingen är svag. Resultatet blir att heliums spektrum ser ut som om det vore sammansatt av två något olika spektra svarande mot två olika sorters helium. Man brukar använda beteckningarna parahelium för singletterna och orthohelium för tripletterna, och för var och en av dessa får man ett antal spektralserier av samma typ som alkalimetallernas (principalserien, diffusa serien, skarpa serien, fundamentalserien). Orthohelium avviker dock från mönstret genom att 1s-tripletten saknas, eftersom de två elektronerna i grundtillståndet måste ha antiparallella spinn.

Configuration	Term	Helium − <i>E</i> cm ^{−1}	singlet-triplet diff. cm ^{−1}	hydrogenic − <i>E</i> cm ^{−1}
1s ²	³ S	missing		109,678 (<i>n</i> = 1)
	¹ S	198,311		
1s2s	³ S	38,461	6,422	27,419 (<i>n</i> = 2)
	¹ S	32,039		
1s2p	³ P	29,230	2,048	
	¹ P	27,182		
1s3s	³ S	15,080	1,628	12,186 (<i>n</i> = 3)
	¹ S	13,452		
1s3p	³ P	12,752	645	
	¹ P	12,107		
1s3d	³ D	12,215	3	
	¹ D	12,212		
1s4s	³ S	8,019	643	6,854 (<i>n</i> = 4)
	¹ S	7,376		
1s4p	³ P	7,100	276	
	¹ P	6,824		
1s4d	³ D	6,872	2	
	¹ D	6,870		
1s4f	³ F	6,864.4	0.6	
	¹ F	6,863.8		

Tabell XVII.1



Figur 17.2

XVIII MOLEKYLFYSIK

En atom är en samling elektroner bundna till en kärna. En molekyl är en samling elektroner bundna till flera kärnor. Molekyler är stabila i sitt grundtillstånd, dvs det krävs en viss minsta energi för att sönderdela dem i sina beståndsdelar. Därför kan vi kalla en molekyl för ett bundet tillstånd av atomer.

Vi skall i detta kapitel studera hur molekyllära bindningar uppkommer, och vi skall också studera molekyllernas energinivåer och spektra. Molekyllära spektra skiljer sig på ett karakteristiskt sätt från atomära spektra. Skillnaderna orsakas av att atomkärnorna i en molekyl kan röra sig i förhållande till varandra. Denna relativa rörelse är i allmänhet en komplicerad blandning av rotations och vibrationsrörelser. Vi skall därför i huvudsak nöja oss med att studera de enklaste molekyllerna, de som har två kärnor. Även dessa är mer komplicerade system än atomer pga det ökade antalet frihetsgrader. Exempelvis har den allra enklaste molekylen H_2^+ , som består av två protoner och en elektron, sex inre frihetsgrader: tre för elektronen och tre för protonernas relativa rörelse.

Kemisk bindning är ett centralt begrepp inom kemisk fysik och kemi. Begreppet är synonymt med molekyllär bindning. Det kommer in i en rad olika sammanhang. Ett perspektiv rör universums utveckling under de senaste år-miljarderna, från det skede, då materien helt enkelt utgjordes till 99.9% av väte och helium. Allteftersom temperaturen sjönk, bildades H_2 men inte He_2 . Varför? Den för jordetillvaron så väsentliga H_2 molekylen har unika egenskaper. Hur kan det komma sig? Levande organismer har uppstått som slutsteg i långa urvalsprocesser, som börjar med H, He och några föroreningsatomer. Hur fungerar de kemiska steg, som ingår? Ett annat perspektiv är det tekniska, vid framställning av nyttokemikalier och vid undvikandet av oönskade bieffekter på t ex miljön. I alla fall av dessa slag finns det grundläggande frågor angående den kemiska bindningen: När, varför och hur uppstår den? Hur bestämmer bindningen det kemiska ämnets övriga egenskaper?

Information om molekyllär struktur och bindning får man främst genom molekyllära spektra. Detta har blivit möjligt genom utveckling av alltmer förfinade spektroskopier och genom teoretiska landvinningar inom uttolkningen av spektra. Elektronspektra ökar vår förståelse av kemisk valens. Vibrationsspektra informerar om krafter mellan atomerna och om dissociationsenergies. Rotationspektra ger geometriska data om molekylen. På så sätt uppnås kunskap om olika egenskaper hos de individuella molekyllerna. Detta leder t ex till förståelse av fysikaliska och kemiska egenskaper hos motsvarande gaser och till förutsägelser om kemiska jämvikter. Andra viktiga resultat av molekyllärspektroskopin är identifiering av tidigare okända molekyler. Till exempel har CH, OH och C_2 identifierats som fria molekyler under speciella förhållanden. Aktuella tillämpningar på detta finns inom astrofysik, där t ex molekyler i interstellär och intergalaktisk materia identifierats, och ytfysik, där t ex adsorberade molekyler och reaktionsfragment på katalytiska ytor identifierats.

Förhoppningsvis ger de nämnda exemplen en antydning om varför en ökad kunskap om molekylers dynamik och struktur är av mycket stor vikt för vår grundläggande förståelse av naturen. Kvantfysiken spelar en nyckelroll i detta sammanhang. Utgångspunkten för den kvantmekaniska beskrivningen är hamiltonoperatoren för den molekyl, som studeras. Betrakta en molekyl bestående av N kärnor och M elektroner. Vi numrerar kärnorna med index k ($k = 1, 2, \dots, N$) och elektronerna med index i ($i = 1, 2, \dots, M$). Om man försummar spinnbankopplingen och andra relativistiska effekter kan man skriva systemets hamiltonoperator på formen

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & - \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l=1 \\ (k \neq l)}}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}, \end{aligned} \quad (18.1)$$

där $\mathbf{r}_i$ och $\mathbf{R}_k$ är Ortsvektorer för elektron i , respektive kärna k , och där Z_k och M_k betecknar ifrågakärnans atomnummer och massa. De olika termerna representerar i tur och ordning elektronernas kinetiska energi, kärnornas kinetiska energi, den potentiella energin för elektron-elektron-växelverkan, den potentiella energin för elektron-kärn-växelverkan och den potentiella energin för kärn-kärn-växelverkan.

Att lösa den fullständiga schrödingerekvationen med en så komplicerad hamiltonoperator är en i det närmaste hopplös uppgift, även om man har tillgång till avancerade datorer. Man måste därför tillgripa approximationer. En mycket god sådan är den så kallade **adiabatiska approximationen**, som föreslogs av Born och Oppenheimer under slutet av tjugotalet, men som fortfarande är en av hörnstenarna i molekylfysiken. Den grundar sig på den enkla iakttagelsen att då kärnorna är så mycket tyngre än elektronerna kan de i princip betraktas som orörliga vid beräkningen av elektronrörelsen. Avsnitt 18.1–18.10 utnyttjar den adiabatiske approximationen för en diskussion av kemisk bindning. Hur separationen av elektron och kärnrörelse sker i denna approximation beskrivs i avsnitt 18.11. Avsnitt 18.12–18.13 ägnas åt en beskrivning av kärnornas vibrations och rotationsrörelse och åt molekylspektra.

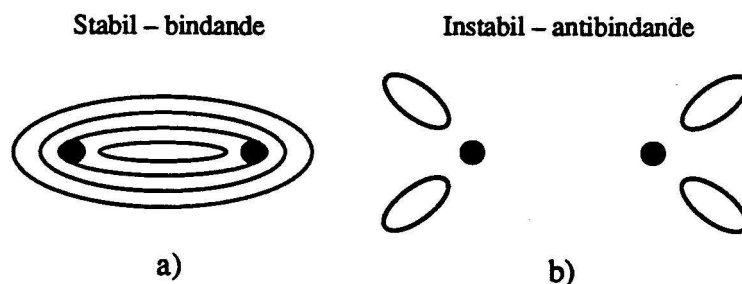
18.1 Kemisk bindning

Bindning i ett fysikaliskt system uppstår, när den totala energin, dvs summan av kinetisk och potentiell energi, för det sammansatta systemet är lägre än summan av delarnas totalenergi. En molekyl AB är **stabil**, när $E_{AB} < E_A + E_B$, där E_i ($i = A, B$ eller AB) är den totala energin för resp delsystem. Drivkraften bakom den molekylära bindningen är coulombattraktionen mellan elektroner och kärnor. I vissa fall kan därvid elektronerna bättre komma i åtnjutande av kärnornas attraktion. En stabil molekyl kan då bildas. I andra fall blir elektronfördelningen ofördelaktig för stabilitet.

Elektronfördelningen och den kemiska bindningen bestäms av de kvantmekaniska lagarna. Stor forskarmöda läggs fortfarande ner på att lösa det omfattande kvantmekaniska mångpartikelproblem, som beskrivningen av en molekyl utgör. Minst lika viktig som en kvantitativ beskrivning av den kemiska bindningen är en kvalitativ förståelse av dess natur. Härvid är vissa kvalitativa överläggningar och modeller av stort värde, liksom enkla beräkningar på modellsystem. De närmaste avsnitten tar upp sådana aspekter.

En i många sammanhang mycket användbar typ av överläggning utgår från kraftbegreppet. I en stabil molekyl måste den totala kraften på varje kärna vara noll. Denna kraft består av dels attraktionen från de negativt laddade elektronerna och dels av repulsionen från de övriga kärnorna (att detta resultat gäller också kvantmekaniskt visas på övningarna). Enligt elektrostatiken leder detta till vissa inskränkningar i elektronernas fördelning i rummet. Ett system enligt figur 18.1(a) torde vara stabilt men det i (b) instabilt. Man talar om **bindande** respektive **antibindande** elektronstrukturer.

Även om molekylerna innehåller många elektroner, behöver vi ej ta hänsyn till alla vid ett resonemang kring den kemiska bindningen. Det är bara de yttersta elektronerna, som ej är i slutna skal (valenselektronerna), som har en chans att bidra till bindningen. Dessutom skall vi se, att inte alla valenselektroner bidrar på samma sätt. Den kemiska bindningen beror starkt på närvaron av oparade valenselektroner.



Figur 18.1

18.2 Olika bindningstyper

Vid en kvalitativ diskussion av bindningsegenskaper hos materia kan man särskilja fyra idealtyper av bindning. För att inse hur dessa typer kan uppstå, är det bra att först konstatera vad som kan hända med en elektron i en atom, när den senare närmar sig en annan atom. Atomen kan behålla elektronen, vilket sker om elektronen är hårt bunden, eller i annat fall kan den avge en elektron. Energikostnaden för detta är jonisationsenergin för atomen. Atomen kan också ta upp en elektron. Energivinsten för detta är elektronaffiniteten. En atoms värden på jonisationsenergin och affiniteten anger dess benägenhet att göra det ena eller det andra.

En typ av bindning är den mycket svaga attraktion, som uppträder mellan t ex ädelgasatomer. Dessa har hög jonisationsenergi och ingen eller mycket låg affinitet. Även om de är elektriskt neutrala, fluktuerar laddningen i tiden, så att elektronerna på den ena atomen kan känna av rörelsen i närbelägna atomer och på så sätt få en svag attraktion. Denna typ av bindning brukar man kalla **van der Waals-bindning**. Den har betydelse t ex vid gasers kondensation och svarar också för bindningen hos ädelgaser i fast form och hos andra kondenserade gaser som H_2 och HCl . En annan typ är **jonbindningen**, vilken svarar för bindningen i kristallina salter, t ex $NaCl$, eller i sådana molekyler som HCl . Den uppstår för molekyler som innehåller både lättjoniserade atomer och atomer med hög affinitet. Vid molekylens bildande förs en eller flera elektroner över från en atom till en annan. Joner bildas. Bindningen är av elektrostatisk natur.

Den tredje typen är **metallbindningen**. En metall består av lättjoniserade atomer, som avger elektroner till en gemensam **elektron gas**. Elektronerna i en metall delas sålunda av alla atomerna på ett sätt som leder till bindning.

Den fjärde huvudtypen av bindning är den **kovalenta bindningen**, alias valensbindningen. Den svarar för stabiliteten i sådana molekyler som H_2 , O_2 och CH_4 och i kovalenta kristaller som Si , Ge och C (diamant). Också denna bindning baseras på atomers benägenhet att avge elektroner. Den avviker från metallbindningen genom att dessa elektroner delas på ett mera lokalt sätt. De hamnar typiskt i s k valensbindningar, som är lokaliserade i området mellan två atomer som binds samman och där vanligen elektroner uppträder parvis (elektronparsbindning). Vi skall i detta kapitel uteslutande behandla denna typ av bindning. Främst skall vi diskutera det enklaste fallet, nämligen tvåatomiga molekyler.

Endast de viktigaste bindningstyperna har nämnts här. Sällan uppträder en bindningstyp renodlat. Vanligen finns en blandning av olika typer. Klassificeringen är trots detta mycket värdefull.

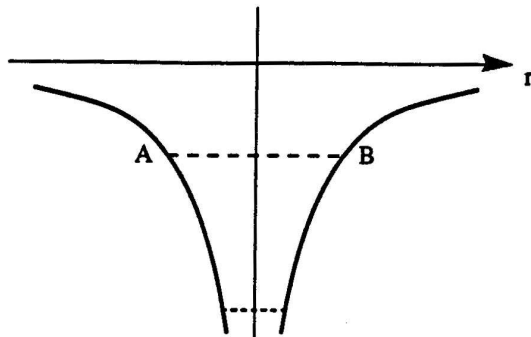
18.3 Elementär diskussion av vågfunktionens förändring vid bindning

Låt oss först kvalitativt betrakta vad som händer när två fria atomer förs samman för att bilda en molekyl. När de närmar sig varandra börjar de yttre elektronhöljerna att överlagras och den slutgiltiga överlagringen är ofta så stark, att molekylaxelns mittpunkt ligger ungefär där tätheten hos valenselektronerna i den fria atomen har maximum. Detta innebär att valenselektronernas tillstånd förändras starkt vid övergång från atomära till molekylära förhållanden, medan de inre elektronskalen är relativt oförändrade. För en stabil molekyl resulterar dessa förändringar i en

minskning av valenselektronernas energi, dvs de ger bindning.

Vi skall nu till en början betrakta potentialen och tillstånden i en isolerad atom och sedan diskutera hur dessa förändras vid övergången till en molekyl.

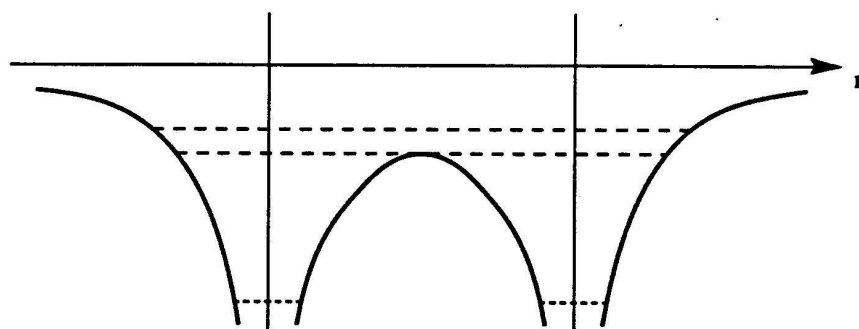
Potentiella energin för en elektron utanför en kärna går från värdet noll på oändligt avstånd till minus oändligheten enligt $-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ (Z är atomnumret). En sådan potentialkurva återges i figur 18.2.



Figur 18.2

De horisontella linjerna i figuren representerar diskreta energinivåer för elektronerna som vi kan få genom att lösa schrödingerekvationen med den aktuella potentialen (jämför väteatomen). Om en elektron rör sig med en sådan energi kan den enligt den klassiska mekanikens lagar endast röra sig i det område, där dess kinetiska energi är positiv, dvs i området AB i figur 18.2. Enligt kvantmekaniken kan elektronen tränga in i områden svarande mot negativ kinetisk energi, men vågfunktionen dämpas där exponentiellt mot noll. Vågfunktionen och därmed sannolikheten att påträffa elektronen är sålunda skild från noll även utanför området AB. Maximum för tätheten ligger dock alltid inom detta område. Elektronen är sålunda bunden till atomen av en potentialbarriär, vars höjd för valenselektronerna är av storleksordningen flera elektronvolt.

Om nu två atomer närmar sig varandra och om de har ofullständigt fyllda yttre elektronskal, så skulle det kunna vara möjligt för en elektron att gå över från den ena atomen till den andra. Detta förhindras emellertid effektivt av den höga barriären. Även fast en övergång i princip är möjlig på grund av den kvantmekaniska tunneeffekten, är den mycket osannolik med en barriär av höjden flera elektronvolt och tjockleken flera ångström. När atomerna kommer tillräckligt nära varandra, börjar barriären dock bli lägre och samtidigt tunnare. När de kommit varandra så nära, som schematiskt visas i fig. 18.3, har potentialbarriären praktiskt taget försvunnit, och elektronen kan utan nämnvärt hinder röra sig från den ena atomen till den andra.

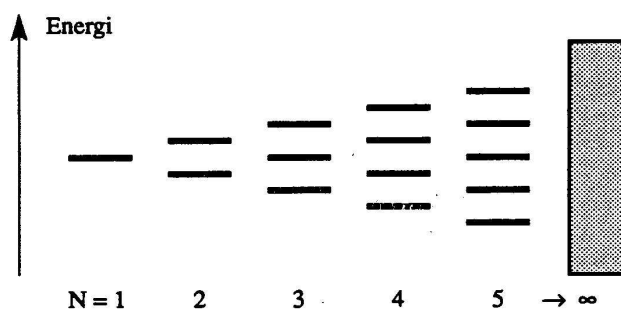


Figur 18.3

Detta leder emellertid till en mycket viktig effekt: den diskreta energinivån hos valenselektronen

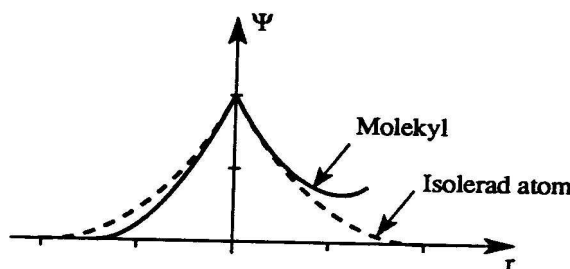
i den isolerade atomen övergår till två nivåer vilkas energiskillnad är av storleksordningen någon elektronvolt. När två atomer kommer varandra tillräckligt nära, för att elektronen skall kunna hoppa över från den ena till den andra med tillräckligt hög frekvens (tillräckligt ofta) kommer energinivåerna att spaltas upp. Den totala energiuppspaltningen är approximativt den som svarar mot övergångsfrekvensen mellan atomerna. Detta är helt analogt med vad som händer två pendlar om de kopplas ihop. Kopplingen ger upphov till två nya frekvenser, med en frekvensskillnad som beror på graden av koppling.

För en molekyl bestående av ett fåtal (N st) atomer spaltas nivåerna upp i några få komponenter, medan i en kristall kommer den diskreta nivån att breddas ut till nära nog ett kontinuum av nivåer (fig. 18.4).



Figur 18.4

För att förstå hur kemisk bindning uppstår, måste man närmare studera förändringen i elektronens vågfunktion. Denna förändring för en bindande vågfunktion åskådliggörs schematiskt i figur 18.5.



Figur 18.5: Skiss på elektronens vågfunktion med atomkärnan i origo och molekylens andra atom placerat någonstans åt höger.

Elektronens kinetiska energi bestäms av vågfunktionens gradient. Vi ser att genom den delokalisering som sker i molekylen, får den bindande vågfunktionen en mjukare variation i området mellan kärnorna. Härigenom kan en viss reduktion i bidraget till den kinetiska energin från detta område uppnås. Denna delokalisering kan leda till en sänkning av den totala energin och sålunda favorisera bindning. Det som ytterst håller en molekyl samman är den attraktiva växelverkan mellan elektronernas negativa laddningar och kärnornas positiva laddningar. För att binda samman atomer till molekyler genom denna elektrostatiska attraktion mellan valenselektroner och jonkärnor (kärna plus innerskalelektroner) kan det göras fyra saker, som inte alla är helt förenliga:

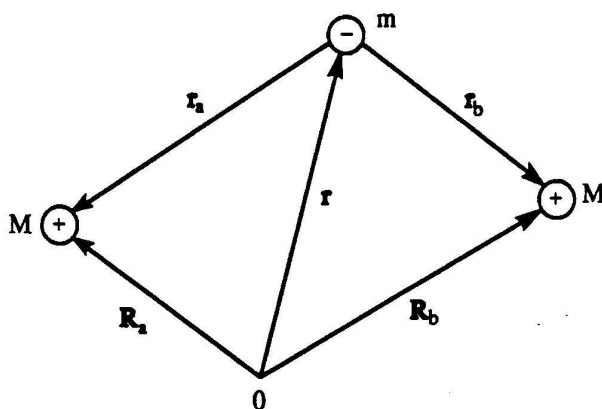
1. De positiva jonerna skall hållas åtskilda för att minimera coulombrepulsionen mellan lika laddningar;
2. Valenselektronerna skall hållas isär;
3. Valenselektronerna skall hållas nära de positiva jonkärnorna för att maximera coulombattraktionen mellan olika laddningar;

4. Dessa tre åtgärder kan sänka den potentiella energin hos systemet, men de måste genomföras på ett sådant sätt att den kinetiska energin hos systemet inte ökas för mycket. Enligt kvantteorin tenderar varje lokalisering av elektroner att öka den kinetiska energin. Det kan lättast inses med hjälp av Heisenbergs osäkerhetsrelation. Det kan också ses från fig. 18.5, där sammandragningen (kontraktionen) till kärnans närhet leder till större gradienter i detta område och därigenom till större bidrag till kinetiska energin. Delokalisering över flera atomer å andra sidan, ger möjlighet till en reduktion av den kinetiska energin, som i ovanstående enkla exempel.

För att diskutera bindning måste vi jämföra den totala energin hos molekylerna, kinetisk plus potentiell, med energin hos samma antal fria, neutrala atomer på oändligt avstånd från varandra. En molekyl kan bara vara stabil om dess totala energi är lägre än den totala energin för de fria atomerna. Skillnaden (energin för fria atomer - molekylenergin) definieras som **bindningsenergin**.

18.4 Vättemolekyljonen

Det är i allmänhet mycket svårt att lösa elektronproblemet för en molekyl utan att tillgripa approximationer. Ett undantag är vättemolekyljonen, som består av två protoner och en elektron. Problemet kan lösas med metoder från den matematiska fysiken, men för vårt syfte är en grovare men mer fysikaliskt grundad metod mer givande. Denna approximativa metod har visat sig användbar också för mera komplicerade molekyler.



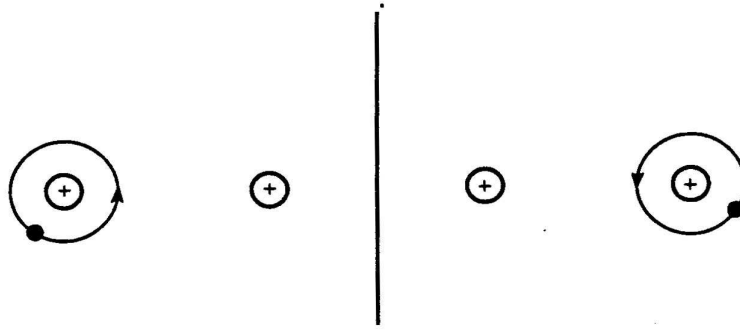
Figur 18.6

Med koordinater enligt figur 18.6 kan vi skriva Hamiltonoperatoren (kinetisk plus potentiell energi) som

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}, \quad (18.2)$$

där vi för enkelhets skull betraktar kärnorna som fasta punktladdningar ($M \gg m$) och därmed bortser från (det konstanta) bidraget till energin som kommer från kärnornas växelverkan. Låt oss först anta att dessa befinner sig på mycket stort avstånd från varandra. I så fall väntar vi oss att elektronen skall vara lokaliserad kring en av protonerna. Vi får alltså två fall enligt fig. 18.7 och det lägsta energitillståndet svarar mot en av de två vågfunktionerna (a_0 = Bohrradien)

$$\begin{aligned} \Phi_1(r_a) &= \Phi_1(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_a/a_0}, \\ \Phi_2(r_b) &= \Phi_2(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_b/a_0}. \end{aligned} \quad (18.3)$$

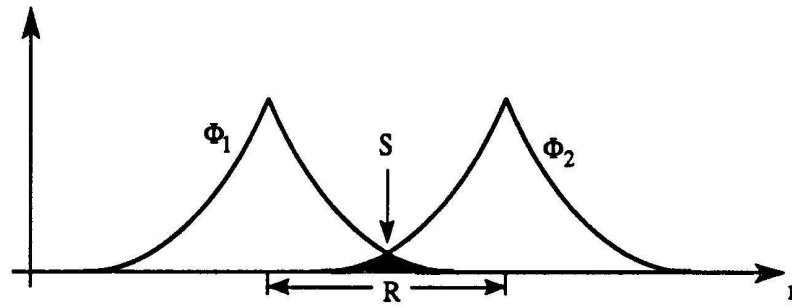


Figur 18.7 Fall 1 (vänster) och fall 2 (höger).

Dessa ger samma energi, dvs grundtillståndet är degenererat. Om protonerna däremot är nära varandra behöver elektronen inte bara vara lokaliserad till en av dem, utan vågfunktionen beror av både $\mathbf{r}_a$ och $\mathbf{r}_b$.

För att ge elektronen en möjlighet att vara både på 1 och 2 ansätter vi som en första ordningens approximation en linjärkombination av Φ_1 och Φ_2 , innehållande två tills vidare obekanta reella koefficienter, C_1 och C_2 :

$$\Psi(\mathbf{r}) = C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2. \quad (18.4)$$



Figur 18.8 R är avståndet mellan de två atomkärnorna.

Funktionerna Φ_1 och Φ_2 är inte ortogonala, vilket innebär att

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S, \quad (18.5)$$

där $S = \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle$ är den så kallade **överlappsintegralen** mellan Φ_1 och Φ_2 (se fig. 18.8). Den kan beräknas, och resultatet är

$$S = e^{-R/a_0} \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right]. \quad (18.6)$$

där R är avståndet mellan de två atomkärnorna. För att bestämma koefficienterna C_1 och C_2 använder vi variationsmetoden. Vi beräknar alltså

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (18.7)$$

och använder villkoren

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0. \quad (18.8)$$

Om vi sätter

$$\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle = H_{ij}, \quad (18.9)$$

får vi ekvationssystemet

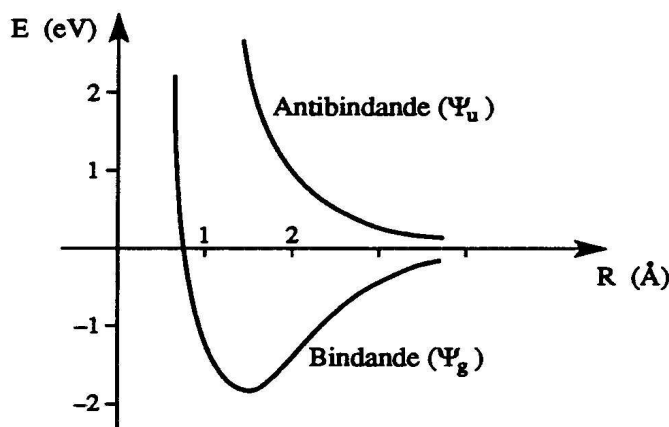
$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & \frac{1}{2}(H_{12} + H_{21}) - SE \\ \frac{1}{2}(H_{12} + H_{21}) - SE & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (18.10)$$

Villkoret för att få icke-triviala lösningar är att determinanten är noll. Vi löser sekularekvationen, stoppar in energieigenvärdena var för sig i ekvation (18.10) och får de två lösningarna (med $H_{11} = H_{22}$; $H_{12} = H_{21}$)

$$\Psi_g = \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{med energin} \quad E = \frac{H_{11} + H_{12}}{1+S}, \quad (18.11)$$

$$\Psi_u = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{\sqrt{2(1-S)}} \quad \text{med energin} \quad E = \frac{H_{11} - H_{12}}{1-S}. \quad (18.12)$$

Ψ_g är symmetrisk och Ψ_u är antisymmetrisk med avseende på mittpunkten mellan protonerna. I figur 18.9 visas kvalitativt hur elektronenergin varierar med avståndet R mellan protonerna.



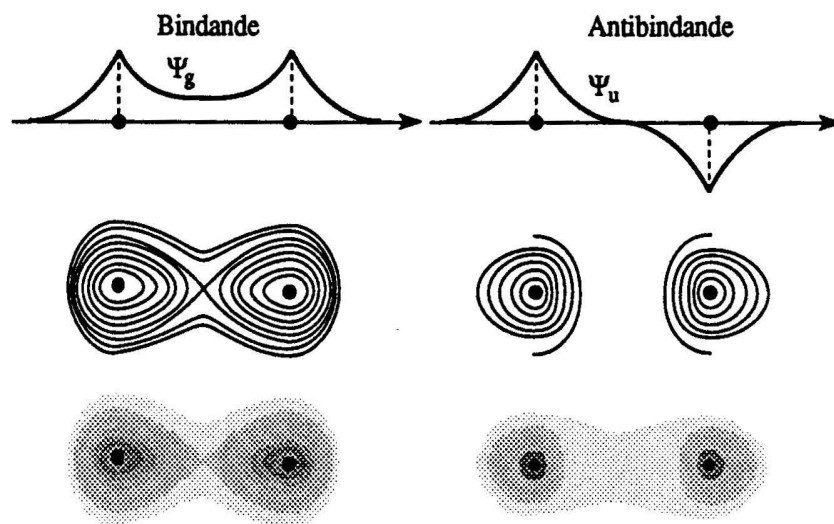
Figur 18.9

Vi ser att den symmetriska vågfunktionen ger ett minimum i potentialen, svarande mot ett bundet tillstånd, medan den antisymmetriska vågfunktionen inte ger något bundet tillstånd. Kvalitativt kan vi förstå detta genom att studera vågfunktionernas utseende i fig 18.10. I det symmetriska tillståndet befinner sig elektronen oftast **mellan** protonerna och är därför bindande, medan i det antisymmetriska tillståndet elektronen oftast befinner sig på "utsidan". Detta slag av tillstånd kallas **antibindande**. Jämför med figur 18.1.

18.5 Vätemolekylen; repulsion mellan heliumatomer

Ett analogt resonemang kan användas för vätemolekylen H_2 . Här finns det två elektroner att hålla reda på. Dessas spinn spelar en väsentlig roll, ty den totala vågfunktionen måste vara antisymmetrisk med avseende på ett byte av de båda elektronerna. Detta innebär, att den symmetriska vågfunktionen Ψ_g kan ta de båda elektronerna bara om de har motsatta spinn. En av elektronerna måste gå in i den övre antibindande orbitalen om de har samma spinn. Men då försvagas bindningen. I praktiken bryts molekylen sönder. Vi kan dra slutsatsen, att vätemolekylen inte kan existera med parallella elektronspinn.

Liksom för H_2^+ är elektronenergierna degenererade då kärnavståndet R är mycket stort. Situationen svarar mot en elektron kring respektive proton. Då de båda protonerna närmar sig varandra



Figur 18.10

ökar sannolikheten för elektronerna att gå fram och tillbaka. Detta leder till en splittring av energin. Denna splittring ökar då protonerna ytterligare närmar sig varandra (jfr figur 18.9). Detta innebär för tillståndet, som svarar mot den undre (bindande) nivån, en attraktiv kraft, som drar ihop atomerna. Detta kan sedan ske ända tills repulsionen mellan de båda protonerna dominerar minskningen i elektronisk energi, och de inte kan tryckas ihop längre. På detta sätt erhålls potentialenergikurvor lika dem i figur 18.9.

Såsom resonemanget här förts, gäller dessa kurvor för energin hos enskilda elektrontillstånd. Avgörande för molekylers stabilitet är storleken på den totala energin. I den allra enklaste formen av enelektronapproximation fås den senare genom att summera de enskilda elektronernas energier. Den totala energins storlek blir då en fråga om hur de molekylära enelektrontillstånden besätts. Om fler bindande tillstånd besätts än antibindande, är det troligt att molekylen är stabil (för att slutgiltigt avgöra stabiliteten med teoretiska hjälpmedel måste man gå utöver enelektronapproximationen. Sådana förfinade beräkningar ger stöd åt det kvalitativa resonemang som förts här).

För H_2 finner vi, att den mest stabila konfigurationen erhålles om båda elektronerna sätts i den **symmetriska**, bindande konfigurationen. Dess vågfunktion karakteriseras av att elektrontätheten är större i området mellan kärnorna än vad den var innan en koppling var möjlig mellan de båda väteatomerna. Detta ger upphov till en elektrostatisk attraktion mellan kärnorna och elektronmolnet som resulterar i bindning. Mot den antisymmetriska vågfunktionen svarar en elektrontäthet, som är reducerad i området mellan atomerna och man får i detta fall i regel ingen bindning.

Villkoret för att kunna placera båda elektronerna i det fördelaktiga symmetriska tillståndet är att det nya tillståndet kan hålla båda elektronerna. Har vi, som vi här implicit förutsatt, utgått från två atomer med precis en elektron per atom, är detta givetvis möjligt genom att placera **båda** elektronerna med motsatt spinn i det lägsta av tillstånden. Däremot är det p g a pauliprincipen ej möjligt att låta de båda elektronernas spinn vara parallella. Vätemolekylen är ett exempel på en sådan situation, där vi får en stark bindning genom att para elektroner med motsatt spinn, en s k **elektronparsbindning**.

Hade vi i stället utgått från atomer där nivån varit maximalt besatt hos båda atomerna skulle bindningsegenskaperna förändrats. Endast hälften av elektronerna ryms nu i den bindande symmetriska nivån, och de övriga får placeras i de ickebindande tillstånden. Man får i detta fall i regel ingen stabil molekyl. Ett exempel på denna situation är det fall, då de båda atomerna är He-atomer. Av de totalt fyra elektronerna hamnar två i bindande och två i antibindande enelektrontillstånd. Ingen stabil kovalent bindning uppstår. Växelverkan mellan två heliumatomer är repulsiv (sånär som på den svaga van der Waalsbindningen).

18.6 Klassificering av tillstånden för tvåatomiga molekyler

I kapitel XVI beskrevs hur atomära tillstånd kan klassificeras. Vi såg att symmetriegenskaper hos hamiltonoperatoren svarar mot goda kvanttal hos atomen, och att en allt noggrannare specificering av hamiltonoperatoren svarar mot en allt större precisering av kvanttalen. Molekyler har en annan symmetri än atomer, och därför är andra kvanttal aktuella. Det finns naturligtvis många olika slags molekyler och klassificeringar. Vi skall här i korthet bara beröra några symmetrier och kvanttal, som är aktuella för tvåatomiga molekyler.

I detta avsnitt försummar vi alla finstruktureffekter beroende av relativistiska effekter, såsom spinnbankoppling. Hamiltonoperatoren för elektroner i molekyler har alltså formen

$$\hat{H}_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,g} \frac{Z_g e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ig}} + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum'_{g,g'} \frac{Z_g Z_{g'} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{gg'}}, \quad (18.13)$$

där index i står för elektronerna och g för kärnorna.

I motsats till förhållandena för atomer är för molekyler det totala banrörelsemängdsmomentet ej konserverat, då det fält som påverkar elektronerna ju ej längre har sfärisk symmetri. För tvåatomiga molekyler har emellertid fältet axial symmetri med avseende på axeln genom de båda kärnorna. Sålunda är komponenten av banrörelsemängdsmomentet längs molekylen axel en rörelsekonstant. Man betecknar vanligtvis **absolutvärdet** av denna komponent med Λ ($\hbar = 1$). Den kan anta värdena 0, 1, 2, ... och vi kan använda detta kvanttal för klassificeringen av tillstånden. Denna klassificering motsvarar L i atomspektroskopin, och man betecknar vanligtvis tillstånden med stora grekiska bokstäver svarande mot de latinska bokstäverna för olika L för atomer. Exempelvis betecknar vi tillstånd med $\Lambda = 0, 1, 2$ som Σ -, Π - resp. Δ -tillstånd.

En annan användbar observabel för klassificering är liksom för atomer det totala spinnet S för alla elektronerna. För $S \neq 0$ har varje tillstånd degenerationsgraden $2S + 1$ med avseende på spinnets z -komponent, vilken degenerationsgrad man kallar multipliciteten hos nivå, och i likhet med atomer betecknas termerna

$$^{2S+1}\Lambda. \quad (18.14)$$

Exempelvis betecknar $^3\Pi$ en term med $\Lambda = 1$ och $S = 1$.

Hamiltonoperatoren för molekylen är vidare invariant under **spegling** i ett godtyckligt plan genom molekylen axel. Vi observerar att banrörelsemängdsmomentets komponent längs axeln byter tecken under en sådan spegling. Alltså är alla termer för $\Lambda \neq 0$ tvåfaldigt degenererade (vilket vi f ö kan inse utan denna överläggning). I fall då $\Lambda = 0$ finns ingen sådan degenerering; Σ -termerna är alltså ej degenererade. Vågfunktionen för ett sådant tillstånd kan alltså bara multipliceras med en konstant som resultat av speglingen. Då resultatet av två speglingar i samma plan är identitetstransformationer kan denna konstant endast antaga värdena ± 1 . Man får sålunda skilja mellan sådana Σ -tillstånd, för vilka vågfunktionen ej förändras, och sådana, där vågfunktionen byter tecken, och man betecknar dessa med Σ^+ respektive Σ^- .

Om molekylen byggs upp av två identiska atomer, tillkommer ytterligare en symmetri, som vi kan utnyttja för klassificeringen. För en sådan molekyl är mittpunkten av förbindelselinjen symmetricentrum. Med denna punkt som origo är hamiltonoperatoren invariant under transformationen $\mathbf{x}_i \rightarrow -\mathbf{x}_i$ för alla elektroner i . Då **inversions**operatoren också kommuterar med banrörelsemängdsmomentets komponent längs molekylen axel, kan vi för givet Λ klassificera tillstånden efter deras paritet och kalla de tillstånd, där vågfunktionen ej ändras vid inversionen, för jämna tillstånd, g-tillstånd (g = "gerade"), och de, där vågfunktionen byter tecken för **udda** tillstånd, u-tillstånd (u "ungerade"). Vi skriver detta i term-beteckningarna som Π_u , Π_g o s v.

Man har empiriskt funnit, att för de allra flesta stabila tvåatomiga molekyler är **vågfunktionen i grundtillståndet** fullständigt symmetrisk, dvs att **vågfunktionen är invariant under samtliga symmetrioperationer för molekyler**. Vidare är det totala spinnet S noll för de flesta molekyler i grundtillståndet. Grundtillståndet för en molekyl är alltså i regel $^1\Sigma^+$ och $^1\Sigma_g^+$ för + -molekyler uppbyggda av två identiska atomer.

18.7 Molekylorbitaler

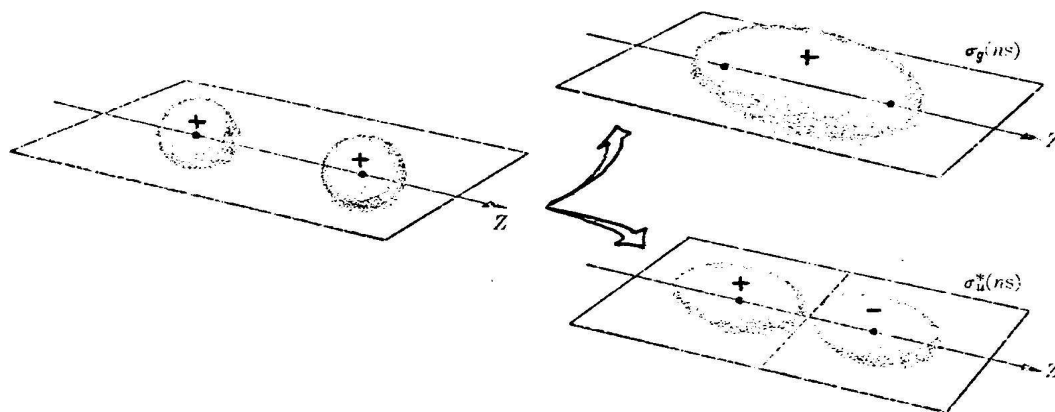
Den i föregående avsnitt använda metoden att bilda approximativa vågfunktioner genom linjärkombination av atomära vågfunktioner går under namnet LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). De vågfunktioner som erhålles på detta sätt kallas för molekylorbitaler och med deras hjälp kan man ange elektronstrukturen för molekyler på liknande sätt som vi tidigare gjort för atomer. I exemplet med vätemolekyljonen bildade vi molekylorbitaler ur två atomära 1s-orbitaler men det finns naturligtvis många andra tänkbara kombinationer, t ex två 2p-orbitaler. Molekylorbitaler kan inte på samma sätt som atomorbitaler klassificeras med kvanttal l och m , eftersom rörelsemängdsmomentet $\mathbf{L}$ för en elektron i en molekyl inte är konstant. Detta beror på att molekyler inte är rotationssymmetriska. För tvåatomiga molekyler gäller emellertid att rörelsemängdsmomentets komponent längs symmetriaxeln är en rörelsekonstant, vars belopp kan anta värdena $\lambda\hbar$, där λ är ett heltal. För sådana molekyler använder man ofta följande beteckningar på molekylorbitaler:

- 1 Molekylorbitalerna klassificeras efter impulsmomentets komponent längs rotationsaxeln, λ d v s som σ^- , π^- , δ^- -tillstånd etc för $\lambda = 0, 1$ resp. 2.
- 2 Transformationsegenskaperna anges vid spegling i ett plan genom molekylen axel, ofta vid spegling i ett plan genom molekylen axel, σ^+ resp. σ^- , π^+ resp. π^- , o s v.
- 3 För molekyler av identiska atomer anges symmetrikaraktären vid en inversion m a p symmetri-centrum, σ_g , σ_u , π_g , π_u etc.

Utöver denna symmetrirelaterade klassificering använder man också ofta ytterligare symboler för att ange karaktären hos molekylorbitalen:

- 4 Antibindande molekylorbitaler betecknas med en asterisk.
- 5 Inom parentes anges de atomorbitaler, som främst bidrar till molekylorbitalen.

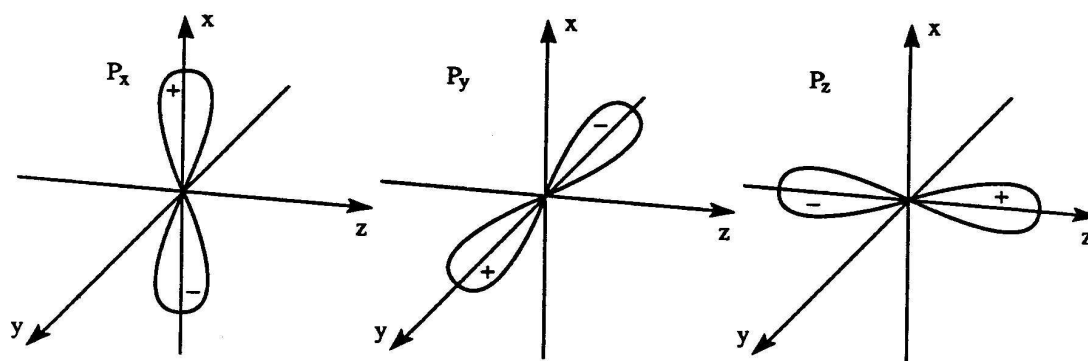
De två molekylorbitaler som vi konstruerade för vätemolekyljonen i föregående avsnitt illustreras i fig. 18.11. Figuren visar schematiskt hur sannolikhetstätheten för elektronen ser ut i de två fallen, och vågfunktionens tecken i olika områden har också angetts.



Figur 18.11

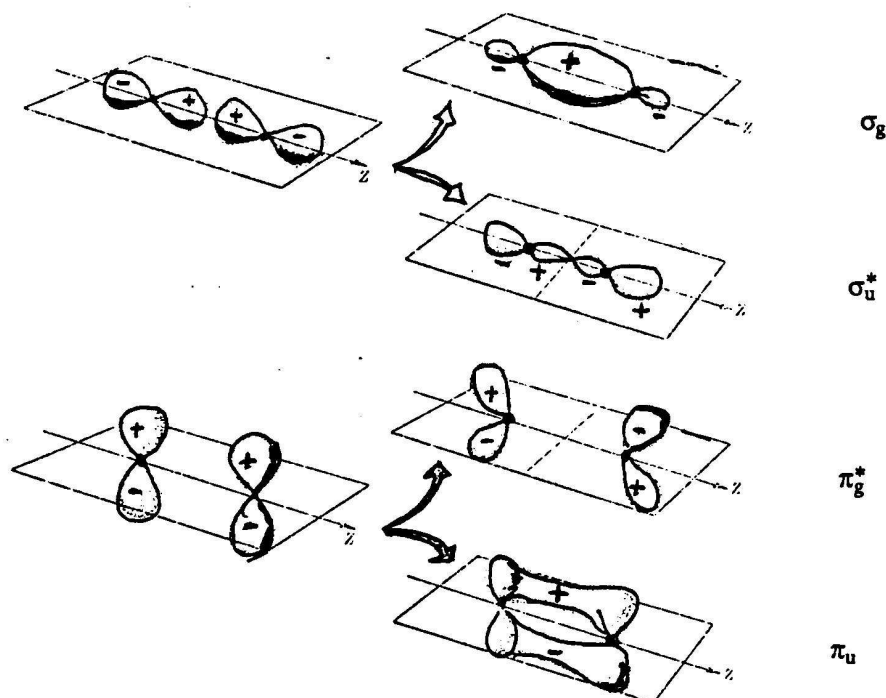
Vi kan nu gå vidare och bilda molekylorbitaler genom att till exempel kombinera två atomära p-orbitaler med varandra. Det är p-orbitalernas speciella riktningsberoende som förklarar formen hos många enkla molekyler.

För vardera kärnan finns som bekant tre olika atomära p-orbitaler svarande mot olika riktningar av rörelsemängdsmomentet, och dessa kan väljas på så sätt som framgår av figur 18.12. Med hänsyn



Figur 18.12

tagen till villkoret att komponenten av L längs molekylens symmetriaxel skall ha en bestämd storlek får vi sex olika kombinationsmöjligheter, och dessa visas i figur 18.13.

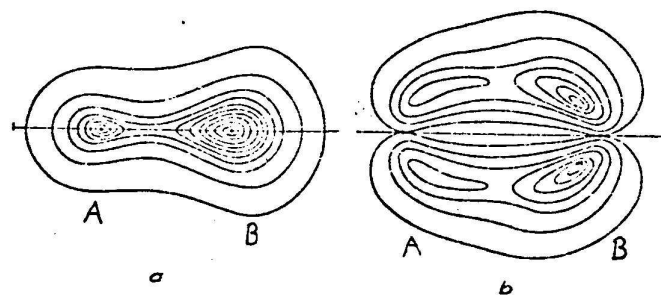


Figur 18.13

Figuren innehåller visserligen endast fyra kombinationer, men ytterligare två erhålles genom att vrida de två nedersta ett kvarts varv kring symmetriaxeln. Med utgångspunkt från atomära p-orbitaler kan man alltså bilda tre bindande och tre antibindande molekylorbitaler. På liknande sätt erhåller man mera komplicerade molekylorbitaler genom att kombinera atomära d-orbitaler, f-orbitaler o s v. De så erhållna molekylorbitalerna utgör basfunktioner vid en beskrivning av molekylers elektronstruktur på samma sätt som atomorbitalerna utgör basfunktioner vid beskrivningen av atomers elektronstruktur. Utan att göra några räkningar kan vi extrapolera erfarenheterna från våra tidigare diskussioner, och vi väntar oss då, att av **två elektronvågfunktioner i en atom kommer den, som överlappar starkast med en orbital från en annan atom, att bilda den starkare bindningen med denna atom, samt vidare att bindningen bildad av en viss orbital kommer att ligga i den riktning, i vilken orbitalens laddningstäthet är koncentrerad.**

Jämför vi nu s- och p-orbitalerna, ser vi att s-orbitalen har sfärisk symmetri och sålunda kan binda en bindning i vilken riktning som helst, medan de tre p-orbitalerna är riktade längs de tre koordinataxlarna och sålunda tenderar att bilda bindningar i dessa riktningar. Vidare kan vi sluta oss till att emedan p-bindningar är mycket starkt orienterade, har de möjlighet att vara starkare än s-bindningar. Enligt denna schematiska beskrivning skulle alltså p-bindningarna alltid vara ortogonala. Detta kan jämföras med experiment och stämmer kvalitativt hyggligt i en del fall. Sålunda är vinkeln i H-S-H omkring 92° . I regel är dock vinkeln större än 100° . I t ex vatten är vinkeln 104.5° . Avvikelser från ortogonaliteten i detta såväl som i ett antal andra fall kan förklaras m h a hybridisering (se nedan) och av den partiella jonkaraktären hos bindningarna; man får i vatten en resulterande positiv laddning omkring väteatomerna, varigenom dessa repellerar varandra och sålunda ger en ökning i vinkeln.

Om de två kärnorna i molekylen inte är identiska blir problemet något mera komplicerat än vad som framgått här. Molekylorbitalerna kan då inte längre klassificeras som udda eller jämna med avseende på punkten mitt emellan kärnorna. I allmänhet uppkommer en viss asymmetri, som bland annat visar sig som ett permanent elektriskt dipolmoment hos molekylen. Elektronmolnet blir alltså större och tätare kring en av kärnorna så som fig. 18.14 visar. Ett extremt exempel är NaCl molekylen, som kan enklast beskrivas genom att säga att en elektron har flyttat över från natriumatomen till kloratomen. Denna typ av bindning kallas för jonbindning i motsats till kovalent bindning, som är vad vi här har diskuterat. För de flesta tvåatomiga molekyler gäller att bindningen är ett mellanting mellan jonbindning och kovalent bindning.

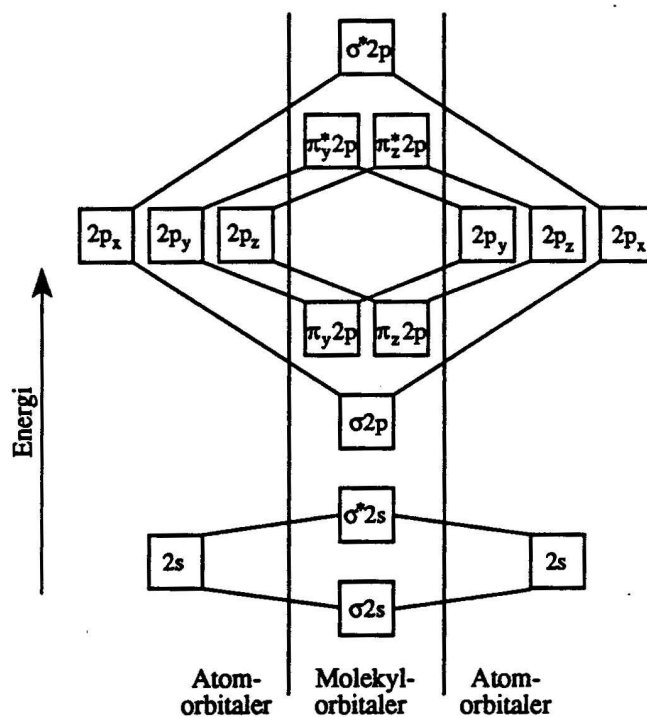


Figur 18.14: Elektrontäthetsfördelning inom elektronmolnet för en orbital, som binder de icke-identiska atomerna A och B. (a) σ -bindning. (b) π -bindning.

18.8 Bindning i tvåatomiga molekyler

Pauliprincipen leder till liknande uppbyggnadsregler för molekyler som för atomer. I varje molekylorbital finns det sålunda plats för två elektroner med motsatta spinn. En sådan fylld molekylorbital brukar inom kemin kallas för en **enkelbindning** och symboliseras med beteckningen H-H (exemplifierat med vätemolekylen). Ett annat och ur fysikalisk synpunkt bättre namn är **elektronparsbindning** och en alternativ beteckning är H:H. Elektronparsbindningen är starkare än enelektronbindningen, som förekommer i vätemolekyljonen och symboliseras med beteckningen $H\cdot H^+$. Det kan också finnas treelektronbindningar som till exempel i heliummolekyljonen $He\cdots He^+$. Bindningen formas där av två bindande elektroner och en antibindande elektron. Det finns då bara plats för ytterligare en antibindande elektron, men en molekyl med två bindande och två antibindande elektroner är inte stabil. Därför finns det inte några stabila He_2 -molekyler.

Det är normalt bara elektronerna i det yttersta skalet som deltar i bindningen. Ett schematiskt energinivådiagram för de lägsta molekylorbitalerna i tvåatomiga molekyler visas i fig. 18.15 och i tabell XVIII.1 anges bindningsstrukturen för några molekyler formade av elementen i period två av det periodiska systemet.



Figur 18.15: Bildning av molekylorbitaler vid bindning mellan två lika atomer tillhörande period två (relative positioner av energinivåerna i detta exempel gäller för O_2 och F_2).

σ^*2p	-	-	-	-	-	-	-	↑	↑
π_y^*2p, π_z^*2p	--	--	--	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
π_y2p, π_z2p	--	--	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma2p$	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
σ^*2s	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
$\sigma2s$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Li_2	(Be_2)	N_2, CO CN^-, NO^+	NO	O_2	O_2^-	F_2 O_2^{2-}	Ne_2^+	(Ne_2)

Tabell XVIII.1: Elektronfördelning i molekylorbitaler för molekyler bestående av två atomer tillhörande period två.

Med användandet av molekylorbitaler (MO) kan vi nu diskutera strukturen hos några diatomiska molekyler, bestående av samma atomer (homonukleära).

H_2 - De två elektronerna kan gå in i var sin $\sigma_g 1s$ -orbital, som har lägre energi än de ursprungliga atomära $1s$ -orbitalerna (fig. 18.11).

He_2 - Bara två av de fyra elektronerna kan gå in i en bindande $1s$ -orbital, de andra två måste gå till en antibindande $\sigma_u^* 1s$ -orbital (fig. 18.11). Nettoenergin är större än för två separerade He-atomer, varför ingen molekyl bildas.

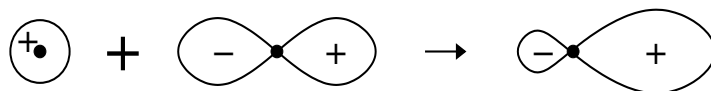
Li_2 - Li har konfigurationen $1s^2 2s$; $2s$ -elektronerna är således oparade och de kan forma en $\sigma_g 2s$ bindande orbital.

C_2 - Atomens struktur är $1s^2 2s^2 (2p)^2$, varje atom har två oparade elektroner och de har möjligheten att vara i vilken som helst av de tre möjliga p-orbitalerna, varför vi kan forma två MO: $\sigma_g 2p \pi_u 2p$.

O_2 - O har fyra valenselektroner, $(2p)^4$. Med molekylära orbitaler kan vi bilda 3 bindningar $\sigma_g 2p \pi_u 2p$ (fig 18.13), men vi får två elektroner över. Dem måste vi stoppa in i en antibindande orbital, där de skall undvika varandra så mycket som möjligt, tex i ett triplettillstånd (parallella spinn) med en i π_y^* och en i π_z^* osv.

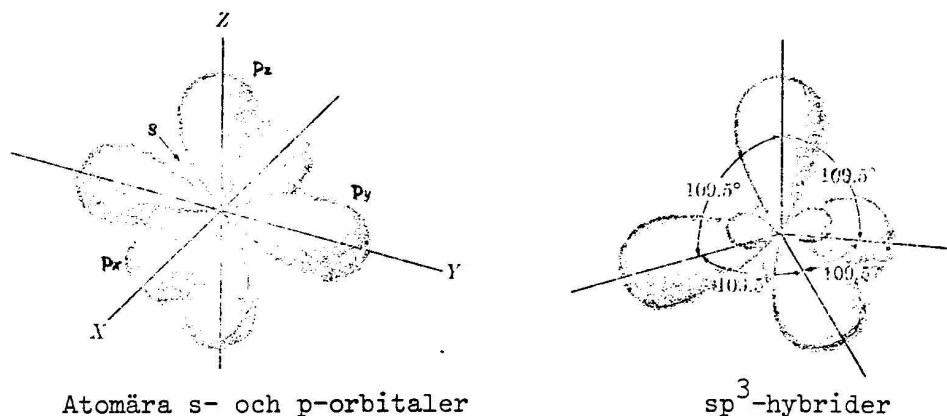
18.9 Hybridisering

Det finns emellertid exempel på komplikationer, som visar på naturens mångsidighet, men som samtidigt leder till en ökad insikt om den kemiska bindningens natur. En kolatom har två valenselektroner och man kan därför anta, att det finns en molekyl CH_2 , som liknar vatten. Men så är ej fallet. I stället finns CH_4 . Detta beror på att även om kolatomen har grundtillståndet $1s^2 2s^2 2p^2$ skiljer sig detta tillstånd ganska lite från $1s^2 2s^2 2p^3$ i energi. Skillnaden är inte större än att den i molekylen kan uppvägas energimässigt genom de starka bindningar som kan bildas ur det senare tillståndet. De atomära 2s- och 2p-orbitalerna i C ligger tillräckligt nära i energi för att tillåta linjärkombinationer av dem som likvärdiga byggstenar i t ex LCAO-beräkningar. Sådana linjärkombinationer kan ge större överlapp med angränsande atomers orbitaler och därigenom leda till en starkare bindning. Figur 18.16 åskådliggör en sådan linjärkombination, som uppenbarligen har en mycket större resulterande amplitud i en viss riktning än i den motsatta.



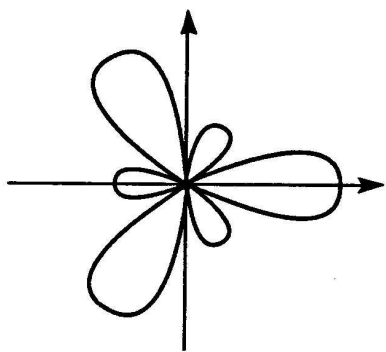
Figur 18.16

Denna "blandning" är mycket vanligt förekommande och kallas för **hybridisering**. I fallet CH_4 leder den till den typiska tetraederformen (figur 18.17) och benämns **tetrahedral** eller **sp^3 -hybridisering**.

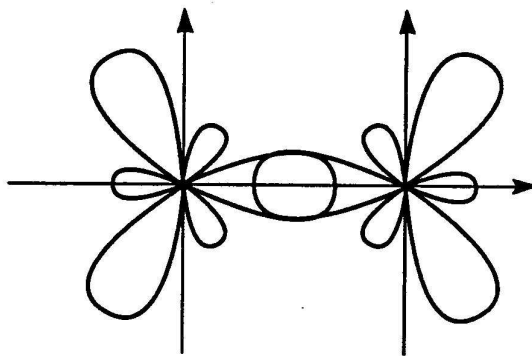


Figur 18.17

Man kan också finna hybridorbitaler bildade av en s-orbital och två p-orbitaler eller av en s-orbital och en p-orbital. Exempel på en molekyl med sp^2 -hybridisering är eten, C_2H_4 (fig 18.19). I den trigonala eller sp^2 -hybridiseringen lämnas en av de ursprungliga p-banorna oförändrad och tre ortogonala linjärkombinationer av s och de två övriga p-funktionerna införs. Dessa har amplitudmaxima i planet vinkelrätt mot den återstående p-funktionen och bildar 120° vinkel med varandra (fig. 18.18).

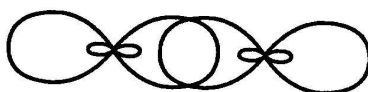


Figur 18.18



Figur 18.19

I den **diagonala** eller **sp-hybriden** är två av p-funktionerna oförändrade, och s-funktionen och den återstående p-funktionen kombineras till två motsatt riktade hybrider. Denna form används tex för beskrivning av **acetylen** ($\text{HC} \equiv \text{CH}$):

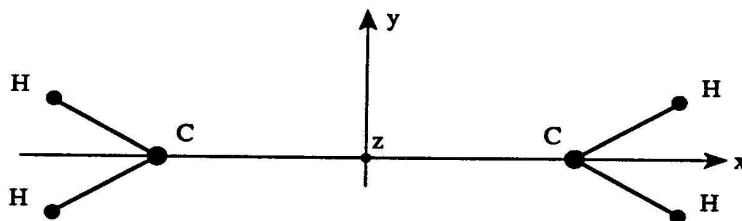


Figur 18.20

Vi kan på grundval av hybridiseringen förstå kolets bindningar. I tex paraffinserien (dvs molekyler av typen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, metan, etan, propan, butan etc) tänks varje atom tetrahedralt hybridiserad. Varje C-H-bindning bildas av en av dessa hybridorbitaler tillsammans med en väteorbital, och varje C-C-bindning bildas av två hybridorbitaler, en från vardera kolatomen. På motsvarande sätt beskrivs bindningen i diamant. Samtliga är exempel på **enkelbindningar**.

18.10 Dubbel och trippelbindningar

Vi betraktar som exempel på **dubbelbindning** etylenmolekylen $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$. Man vet att atomerna i denna molekyl ligger i ett plan i följande arrangemang:



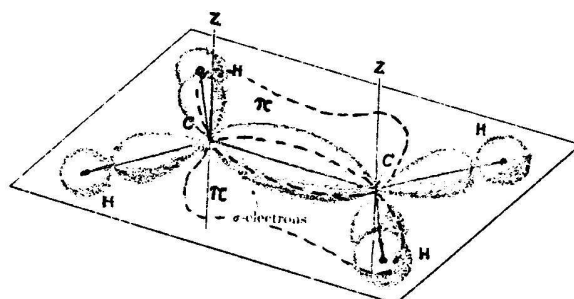
Figur 18.21

xy -planet är ett symmetriplan. Vid spegling $z \rightarrow -z$ måste enelektronvågfunktionerna vara symmetriska eller antisymmetriska. De symmetriska är 1s-tillstånd för de fyra väteatomerna, två 2s-tillstånd, två $2p_x$ - och två $2p_y$ -tillstånd hos kolatomen, dvs totalt 10 stycken. Ur dessa tio atomära tillstånd konstruerar vi nu fem bindande molekylbanor och placerar två elektroner med motsatta spinn i varje. Detta ger fyra C-H-bindningar och en C-C-bindning av σ -typ.

Vi har på så sätt placerat tio av de tolv elektronerna. De två återstående $2p_z$ -tillstånd kombineras till ytterligare en bindande molekylorbital, vilken är antisymmetrisk i xy -planet, och vilken brukar benämnas **π -tillstånd**. Vi placerar de två återstående elektronerna i detta tillstånd och erhåller sålunda två bindningar mellan kolatomerna, en av σ -typ och en av π -typ.

Denna kvalitativa diskussion har baserats på de ursprungliga atomära tillstånden. Det är givetvis lämpligare att i detta fall direkt införa sp_2 -hybriderna, vilka direkt ger H-C-H-vinkeln 120° , vilket värde stämmer väl med erfarenheten.

Dubbelbindningen $C = C$ består sålunda av en σ -bindning, förmedlad av trigonala orbitaler, samt en π -bindning (figur 18.22). Jämfört med enkelbindningarna i föregående fall får man här en totalt starkare bindning, vilket visar sig på så sätt, att C-C-avståndet är kortare i en dubbelbindning (1.34 Å) än i motsvarande enkelbindning (1.54 Å). En liknande beskrivning gäller för ett stort antal andra molekyler, t ex bensen.

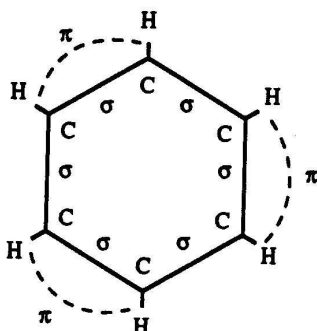


Figur 18.22

Ur figur 18.22 kan vi lätt se varför etylenmolekylen är plan. Om z -axeln för den ena kolatomen skulle vara vinkelrät mot den för den andra, skulle nämligen de båda p_z -tillstånd vara exakt ortogonala och ingen π -bindning skulle finnas. Omvänt inträffar den maximala överlagringen och därmed den starkaste bindningen när de båda atomernas z -axlar är parallella. Molekylen är då plan.

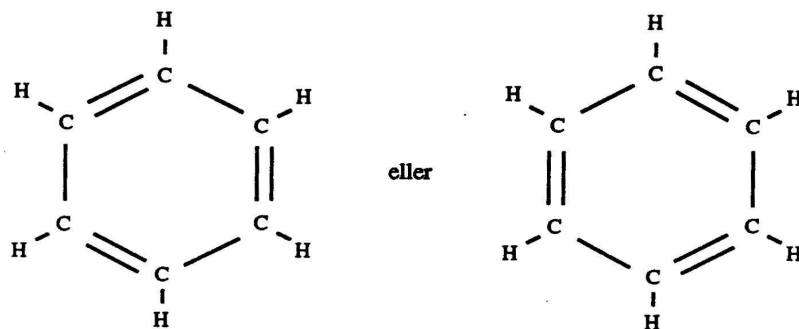
I de fall vi tidigare omnämnt har man kunnat föreställa sig de kemiska bindningarna som lokaliserade. För en stor grupp molekyler, bl a bensen, gäller, att vi ej kan förstå deras egenskaper om vi antar en bestämd anordning av lokaliserade kovalenta bindningar. Dessa s k **konjugerade och aromatiska molekyler** egenskaper kunde ej förklaras av den äldre valensteorin. Vi betraktar här bensen, C_6H_6 , som ett representativt exempel.

Man vet att bensenmolekylen är plan och har följande struktur:



Figur 18.23

med två ekvivalenta placeringar av dubbelbindningarna:

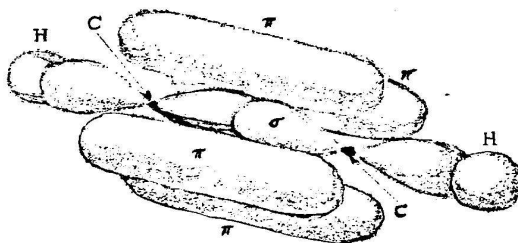


Figur 18.24

I en kvantmekanisk beskrivning måste båda strukturerna uppträda i den fullständiga vågfunktionen med lika vikter. Fysikaliskt kan vi tolka detta så, att molekylen uppför sig som om bindningarna är delvis i den ena positionen och delvis i den andra, dvs att vi har "resonans" mellan dessa båda möjligheter. Dessa idéer kan lätt generaliseras till andra molekyler, där fler möjligheter att ordna de kovalenta bindningarna kan uppträda; den fullständiga vågfunktionen måste skrivas som en linjär kombination av de vågfunktioner som svarar mot de olika möjligheterna att anordna bindningarna. Hamiltonoperatoren har matriselement mellan olika vågfunktioner. Man brukar kalla dem "resonansintegraler" och de bidrar till en särskild term i energin, den s k **resonansenergin**, vilken ofta är av avsevärd storlek och leder till, att totala energin blir avsevärt **lägre** än den svarande mot någon av de enskilda strukturerna.

De båda möjliga formerna av bensen som visas ovan har naturligtvis samma energi. Detta nödvändiggör en analys av beteendet i termer av ett tvånivåsystem. Varje tillstånd representerar en av konfigurationerna ovan. Det finns en viss ändlig sannolikhet att alla elektronerna hoppar över i det andra tillståndet. Denna möjlighet till transformation mellan de båda tillstånden leder till en sänkning av systemets totala energi, jämfört med om vi skulle räkna ut den för endera av de två möjliga konfigurationerna. Detta är i exakt analogi med vad vi tidigare stötte på i vätemolekylen, där det möjliga utbytet av elektroner ledde till en sänkning av energin (bindande tillstånd). Liksom vi där fann ett antibindande tillstånd finns också för bensen detta övre tillstånd, vilket visar sig genom att bensen har en mycket stark absorption av ljus i ultraviolett vid en energi som just överensstämmer med den man förväntar sig för skillnaden mellan det bindande och antibindande tillståndet.

I trippelbindningen i acetylen, $\text{HC} \equiv \text{CH}$, utnyttjas både p_y - och p_z -tillstånden för π -bindningen (figur 18.25) sp -hybriderna, vilka har valensvinkeln 180° , kan användas för C–H-bindningarna och σ -bindningen mellan koltatomerna.



Figur 18.25 Molekylorbitaler i acetylen

Trippelbindningen i acetylen sammansätts sålunda av en σ -bindning och två π -bindningar. En intressant egenskap hos multipelbindningarna är, att de praktiskt taget endast förekommer bland de lättaste grundämnena O, N, C, B och möjligen Be.

18.11 Molekylers dynamik

Den avgörande faktorn för en insikt i molekylers dynamiska egenskaper är kärnans större tyngd än elektronens, $M/m \approx 10^4$. Således är kärnans rörelse så mycket långsammare. Det betyder att elektronerna hinner anpassa sig till kärnornas rörelse, så att i varje ögonblick elektronsystemets tillstånd är nästan detsamma, som det skulle vara, om kärnorna vore orörliga i de lägen de för ögonblicket råkar inta. Denna sk **adiabatiska approximation** föreslogs av Born och Oppenheimer år 1927. På matematisk form tar detta sig uttryck på så sätt att schrödingerekvationen delar upp sig i två delar, där den ena beskriver elektronrörelsen och den andra kärnrörelsen.

För att se detta söker vi en vågfunktion $\Psi(r, R)$, där r är en sammanfattande beteckning för elektronkoordinater och R för kärnkoordinater, som uppfyller följande schrödingerekvation:

$$[K_R + K_r + U(r, R)]\Psi(r, R) = E \Psi(r, R). \quad (18.15)$$

Där $K_R(K_r)$ är kärnornas (elektronernas) kinetiska energi och $U(r, R)$, är den potentiella energin som består av coulombväxelverkan mellan elektroner och kärnor, elektron-elektron-repulsion och repulsionen mellan kärnorna. Låt $\hat{H}_0 = K_r + U(r, R)$ vara den hamiltonoperator som beskriver elektronrörelsen för en viss **fix** uppsättning av kärnpositioner R . Vi kan i princip lösa

$$\hat{H}_0 u_n(r, R) = e_n(R) u_n(r, R), \quad (18.16)$$

där både egenfunktioner och egenvärden beror på valet av R , dvs den aktuella positionen av kärnorna. Då u_n är ett fullständigt funktionssystem kan vi utveckla Ψ enligt

$$\Psi(r, R) = \sum_n \Phi_n(R) u_n(r, R), \quad (18.17)$$

där koefficienterna Φ_n bestäms ur ekvation (18.15),

$$K_R \sum_n \Phi_n u_n + \sum_n e_n \Phi_n u_n = E \sum_n \Phi_n u_n. \quad (18.18)$$

Den adiabatiska approximationen går nu ut på att då $K_R \propto \nabla_R^2$ verkar på $\sum \Phi_n(R) u_n(r, R)$ kan R -beroendet i u_n försummas. Den senare funktionen beskriver ju elektronrörelsen, vilken är mycket snabbare än kärnrörelsen. Den påverkas därför väldigt lite, dvs $K_R \sum \Phi_n u_n \approx \sum (K_R \Phi_n) u_n$. Tar vi sedan skalärprodukten med $u_m(r, R)$ och använder ortogonaliteten mellan de olika funktionerna u_m , får vi

$$K_R \Phi_n(R) + e_n(R) \Phi_n(R) = E \Phi_n(R). \quad (18.19)$$

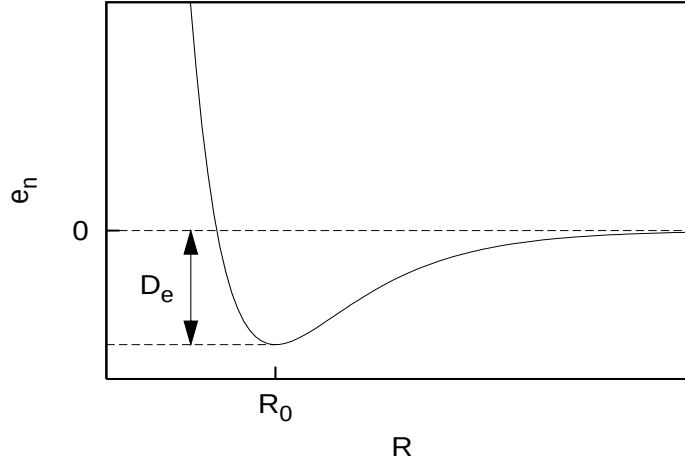
Detta är inget annat än schrödingerekvationen för kärnrörelsen i en potential $e_n(R)$, dvs den elektroniska energin vid den givna kärnkonfigurationen R (se figur 18.9).

Med hjälp av den adiabatiska approximationen kan man alltså separera elektronrörelsen och kärnrörelsen. Principen är att man först löser elektronproblemet (ekv. 18.16) och sedan använder de erhållna energierna för att bestämma kärnrörelsen enligt ekvation (18.19). Den adiabatiska approximationen är mycket god, men tyvärr är man i allmänhet tvingad att göra ytterligare approximationer innan problemet blir lösbart med någorlunda enkla metoder. I synnerhet gäller detta för elektrondelen av problemet, som vi studerat tidigare. Vi skall nu diskutera några enkla aspekter på kärnrörelsen utgående från ekvation (18.19) och därvid begränsa oss till att ånyo studera tvåatomiga molekyler typ N_2 , H_2 , HCl etc.

18.12 Rotations- och vibrationsrörelse i tvåatomiga molekyler

Energien (potentialen) $e_n(R)$ bestämmer enligt föregående avsnitt hur kärnrörelsen ser ut. $e_n(R)$ känner vi ej förrän vi löst elektronproblemet enligt ekvation 18.16, vilket vi kom in på en del i avsnittet om kemisk bindning, och vi kan därför dra en del enkla slutsatser om e_n :s generella uppförande.

För mycket små värden på R , dvs när de två kärnorna är mycket nära varandra, måste potentialen vara starkt repulsiv, dels på grund av coulombkraften mellan kärnorna, dels därför att elektronerna



Figur 18.26

av Pauliprincipen tvingas upp i högre energitillstånd när de packas ihop. För att molekylen skall vara stabil måste det emellertid finnas ett område där potentialen är attraktiv, och vi väntar oss därför att potentialen skall se ut ungefär som i figur 18.26 (se också figur 18.9). Minimipunkten R_0 anger det ungefärliga jämviktavståndet mellan kärnorna i molekylen. I praktiska tillämpningar har man ofta avstått från att försöka lösa elektronproblemet och i stället nöjt sig med att ansätta en potential med ett antal justerbara parametrar, som valts så att överensstämmelsen med experiment blir så god som möjligt. En potential som visat sig användbar är Morsepotentialen

$$e_n(R) = D_e(n) \left(e^{-2a(n)(R-R_0)} - 2e^{-a(n)(R-R_0)} \right). \quad (18.20)$$

Konstanten $D_e(n)$ anger bindingsenergin (positivt värde), dvs djupet av potentialen i minimipunkten, och konstanten $a(n)$ är en parameter, som kan bestämmas ur molekylen vibrationsfrekvens på ett sätt som vi strax skall komma till. Minimipunkten $R = R_0$ anger, som redan nämnts, jämviktsavståndet mellan kärnorna, och vi väntar oss att systemet skall utföra svängningar kring detta jämviktsläge. I närheten av jämviktsläget kan potentialen approximeras med en harmonisk oscillatorpotential utgående från Taylorutvecklingen

$$\begin{aligned} e_n(R) &= -D_e(n) + D_e(n)a(n)^2(R-R_0)^2 - D_e(n)a(n)^3(R-R_0)^3 + \dots \\ &\approx -D_e(n) + \frac{1}{2}k_n(R-R_0)^2 \end{aligned} \quad (18.21)$$

med

$$D_e(n)a(n)^2 = \frac{1}{2}k_n \quad \text{och} \quad k_n = \mu\omega_n^2, \quad (18.22)$$

där μ är systemets reducerade massa. Om vi försummar högre ordningens termer kommer alltså kärnorna att röra sig som harmoniska oscillatorer, dvs vibrera med "fjäders" bestående av elektronerna, som sitter emellan och binder med kraftkonstant k_n .

Villkoret, att utvecklingen i (18.21) skall vara god, är naturligtvis att vibrationernas amplitud är liten, så att R alltid är nära R_0 . Detta är ganska väl uppfyllt, så länge energin är väsentligt lägre än dissociationsenergin, dvs den energin som krävs för att molekylen skall falla sönder.

För en tvåatomig molekyl reduceras ekv (18.19) till

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2 + e_n(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \right\} \Phi_{n\alpha}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = E'_{n\alpha} \Phi_{n\alpha}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (18.23)$$

där vi använt oss av det faktum att potentialen av symmetriskäl endast kan bero av avståndet mellan de två kärnorna. Det är då enkelt att separera masscentrums rörelse från rörelsen relativt masscentrum på samma sätt som vi tidigare gjorde vid behandlingen av väteatomen. Masscentrums rörelse är en ren fripartikelrörelse, som vi här skall bortse från (Sätt $E'_{n\alpha} = E_{n\alpha} + E_K$, där E_K är

kinetiska energin för molekylen translationsrörelse). Den relativa rörelsen bestäms av ekvationen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + e_n(\mathbf{R}) \right\} \Phi_{n\alpha}(\mathbf{R}) = E_{n\alpha} \Phi_{n\alpha}(\mathbf{R}), \quad (18.24)$$

där vi infört beteckningen $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$. Detta är ett exempel på centralrörelse och lösningen kan alltså enligt kapitel 8 skrivas

$$\Phi_{n\alpha}(\mathbf{R}) = \mathcal{R}_{nvL}(R) Y_{LM_L}(\theta, \varphi), \quad (18.25)$$

eller, enligt kapitel XVI,

$$\Phi_{n\alpha}(\mathbf{R}) = \mathcal{R}_{nvJ}(R) Y_{JM_J}(\theta, \varphi), \quad (18.26)$$

där kvanttalet α uppdelats i tre komponenter av vilka J och M_J anger rörelsemängdsmomentet och v särskiljer de olika lösningarna till den radiella ekvationen. Denna har formen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + e_n(R) \right\} R \mathcal{R}_{nvJ}(R) = E_{nvJ} R \mathcal{R}_{nvJ}(R). \quad (18.27)$$

Använder vi den approximativa formen i ekvation (18.21) för e_n får ekvation (18.27) formen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} - D_e(n) + \frac{1}{2} k_n (R - R_0)^2 + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_0^2} \right\} R \mathcal{R}_{nvJ}(R) = E_{nvJ} R \mathcal{R}_{nvJ}(R), \quad (18.28)$$

där vi gjort ytterligare en approximation genom att ersätta R med R_0 i termen $\hbar^2 J(J+1)/2\mu R^2$. Därmed har den radiella schrödingerekvationen reducerats till ekvationen för en linjär harmonisk oscillator och vi kan direkt skriva ner uttrycket för energivärdena:

$$\boxed{E_{nvJ} = -D_e(n) + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_n + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_0^2}}. \quad (18.29)$$

De tre termerna i högerledet anger i tur och ordning elektronbidraget, vibrationsbidraget och rotationsbidraget till energin. Dessa tre termer är av olika storleksordning. Energiskillnaderna mellan två elektronnivåer kan väntas vara av samma storlek i molekyler som i atomer, (d v s jämför t ex väteatomens energinivåer)

$$\Delta E_{\text{elec}} \sim \frac{\hbar^2}{m_{\text{elec}} a_0^2} \sim \frac{\hbar^2}{m_{\text{elec}} R_0^2}, \quad (18.30)$$

där vi noterat att R_0 är av ungefär samma storlek som Bohrradien a_0 . För energiskillnaden mellan två på varandra följande vibrationsnivåer fås

$$\Delta E_{\text{vib}} = \hbar \omega_n \sim \hbar \omega_{\text{elec}} \sqrt{\frac{m_{\text{elec}}}{\mu}} = \Delta E_{\text{elec}} \sqrt{\frac{m_{\text{elec}}}{\mu}}, \quad (18.31)$$

och motsvarande resultat för rotationsnivåerna är

$$\Delta E_{\text{rot}} \sim \frac{\hbar^2}{\mu R_0^2} \sim \frac{m_{\text{elec}}}{\mu} \Delta E_{\text{elec}}. \quad (18.32)$$

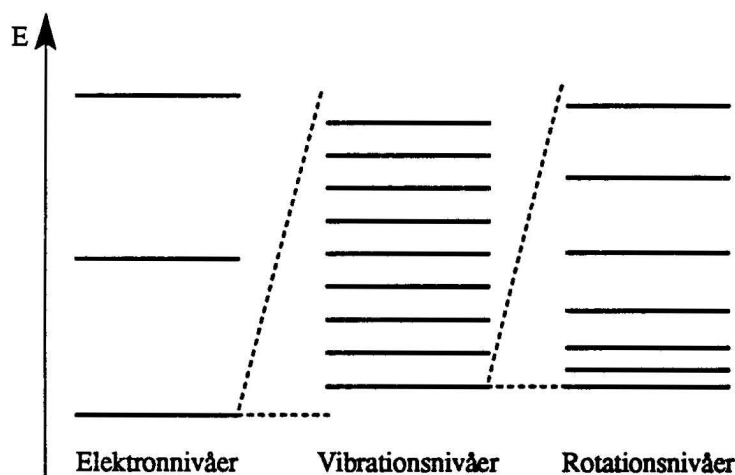
Vi finner alltså att

$$\Delta E_{\text{elec}} : \Delta E_{\text{vib}} : \Delta E_{\text{rot}} \sim 1 : \sqrt{\frac{m_{\text{elec}}}{\mu}} : \frac{m_{\text{elec}}}{\mu}. \quad (18.33)$$

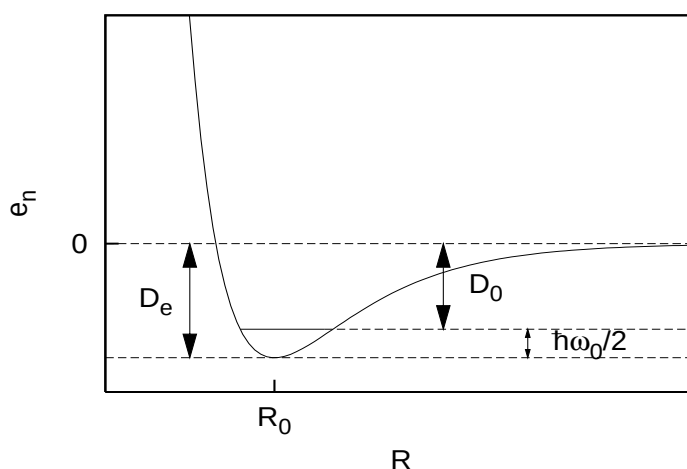
Eftersom kvoten m_{elec}/μ är av storleksordningen 10^{-4} får energinivådiagrammet den schematiska form som anges i figur 18.27. Varje elektronnivå uppsplittras i ett antal tätt liggande vibrationsnivåer, och var och en av dessa är i sin tur uppsplittrad i ännu tätare liggande rotationsnivåer.

Som illustrerat av kurvan i figur 18.28 över den elektroniska energins variation med kärnavståndet R , avviker den experimentellt mätta **dissociationsenergin**, D_0 från bindningsenergin D_e vid jämviktsavståndet R_0 . Enligt ekv. 18.29 gör nollpunktsenergin för vibrationsrörelsen att

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_0, \quad (18.34)$$



Figur 18.27



Figur 18.28

där ω_0 är vibrationsfrekvensen i grundtillståndet.

Låt oss avslutningsvis påminna om att uttrycket i ekv (18.29) endast är approximativt och att korrekteringsstermer kommer in speciellt när man betraktar högt exciterade tillstånd. Bland annat ersatte vi ju R med R_0 i uttrycket för rotationsenergierna, och därmed försummade vi en kopplings-term mellan rotationsrörelsen och vibrationsrörelsen. Med ett klassiskt språkbruk kan man säga att rotationsrörelsen ger upphov till en centrifugalkraft som gör att jämviktsavståndet blir något större än R_0 , och därvid ändras också vibrationsfrekvensen en aning.

18.13 Molekylspektra

Spektret för en molekyl kan indelas i tre delar med hänsyn till de olika typer av övergångar som kan förekomma. I den långvågiga kanten av det infraröda området ($1 \text{ mm} - 1 \text{ cm}$) finner man **rotationsspektra**, svarande mot övergångar mellan olika rotationsnivåer inom samma vibrationsnivå. I andra kanten av det infraröda området ($0.8 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$) uppträder rotationsvibrationsspektra som uppkommer vid övergångar mellan olika vibrationsnivåer, varvid också rotations-tillståndet ändras. I de synliga och ultraviolette områdena uppträder elektronspektra, som har att göra med övergångar mellan olika elektrontillstånd på samma sätt som i atomer. En väsentlig skillnad är dock att i molekyler kan också rotationstillståndet och vibrationstillståndet ändras vid övergången, så att molekylernas spektra utgörs av många tätt liggande spektrallinjer (bandspektra).

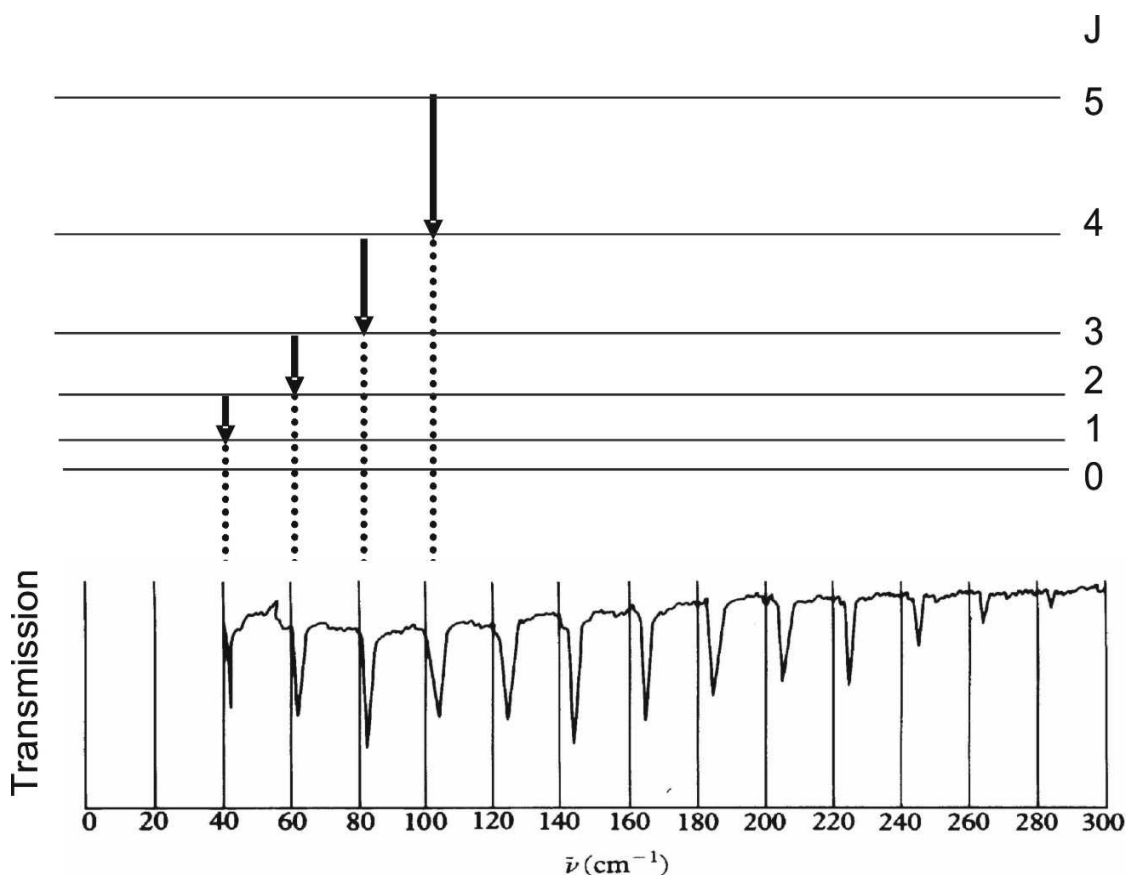
Det rena rotationsspektret illustreras i fig 18.29 och som exempel visas ett **absorptionsspektrum** för HCl. På grund av urvalsregeln $\Delta J = \pm 1$ uppträder övergångar bara mellan på varandra följande energinivåer. Enligt Bohrs frekvensregel fås

$$\nu = \frac{1}{h}(E_{nvJ} - E_{nv,J-1}) = \frac{\hbar}{2\pi\mu R_0^2}J, \quad (18.35)$$

vilket visar att frekvensskillnaden mellan två på varandra följande linjer är konstant och har värdet

$$\Delta\nu = \frac{\hbar}{2\pi\mu R_0^2}. \quad (18.36)$$

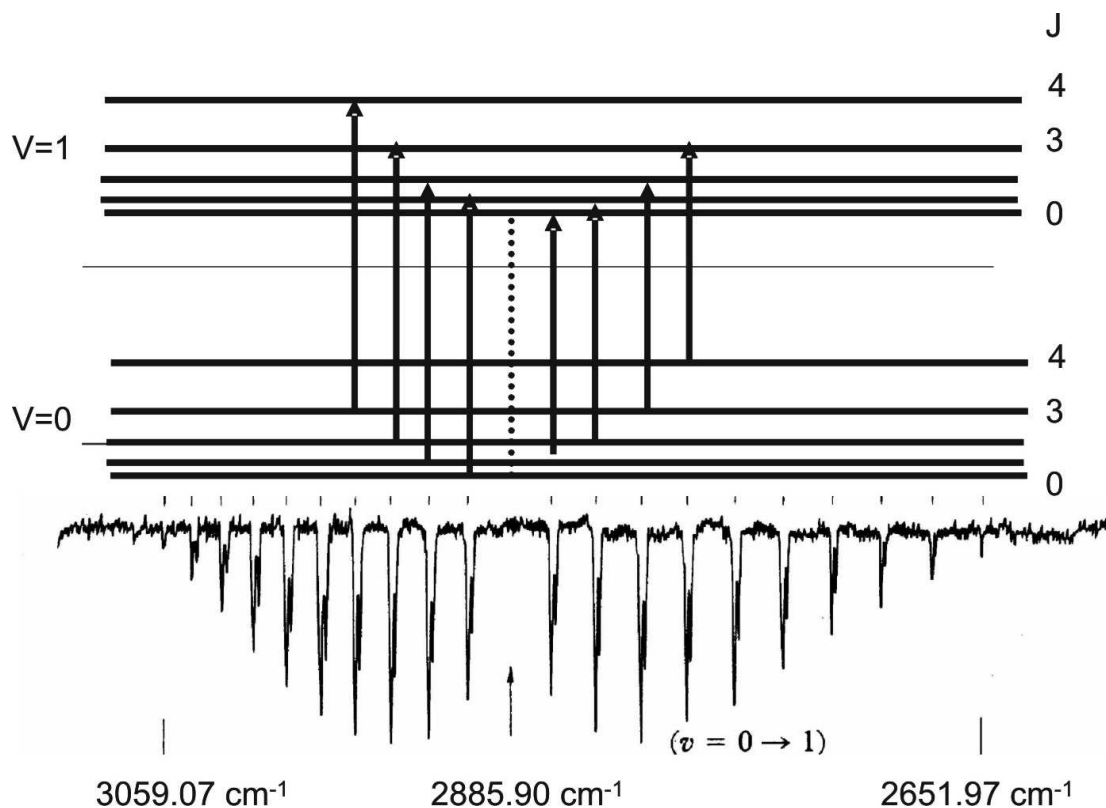
Ur mätningar på rotationsspektra kan man alltså enkelt bestämma molekylen tröghetsmoment $I = \mu R_0^2$.



Figur 18.29 Rotationsspektra hos HCl i gasform

Vid övergångar mellan olika vibrationsnivåer gäller enligt dipolapproximationen urvalsregeln $\Delta v = \pm 1$, och dessutom gäller fortfarande att $\Delta J = \pm 1$, så att också rotationstillståndet måste ändras vid övergången. Fig 18.30 visar schematiskt vilka övergångar som kan förekomma i ett rotationsvibrationsband, och liksom förut använder vi ett absorptionsspektrum för HCl som illustration. Frekvensskillnaden mellan två på varandra följande linjer är densamma som i ett rent rotationsband. En detalj som man kan lägga märke till är att det "fattas" en linje mitt i bandet på grund av att övergångar med $\Delta J = 0$ är förbjudna. Man ser också att alla topparna är dubbla, vilket beror på att provet innehåller en blandning av isotoperna ^{35}Cl och ^{37}Cl .

För både rotationsspektra och rotationsvibrationsspektra gäller att de under normala omständigheter kan observeras endast för sådana molekyler som har ett permanent elektriskt dipolmoment. Detta är fallet för molekyler som HCl, CO, H₂O o s v, men inte för molekyler bestående av två likadana atomer, som H₂, N₂, O₂ o s v.



Figur 18.30

18.14 Avslutande kommentar

I denna kurs har tillämpningarna främst tagits från atom- och molekylfysikens värld. Av tidsskäl har behandlingen också där blivit kortfattad. Kvantfysikens betydelse sträcker sig vida utöver detta område. Dess lagar styr uppförande hos system med många partiklar, tex metaller, halvledare och supraleutare. Den ger grunderna för kemin. Kvantfysiken styr skeendena i atomkärnornas inre, alldeles särskilt kräver elementarpartiklarna en kvantmekanisk beskrivning. Dess tillämpningsområde är så vitt, att det skulle leda för långt att försöka beskriva det här. Det finns i dag en sprudlande aktivitet inom alla dessa områden, stimulerad av nya experimentella resultat, tillkomsten av allt kraftfullare datorer och nya idéer.

Appendix A

The ground levels and their electron configurations for neutral atoms. (The number of electrons in each shell is specified in the table.)

Z	nl	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$	...	Ground level
1 H		1											$^2S_{1/2}$
2 He		2											1S_0
3 Li			1										$^2S_{1/2}$
4 Be			2										1S_0
5 B			2	1									$^2P_{1/2}$
6 C			2	2									3P_0
7 N			2	3									$^4S_{3/2}$
8 O			2	4									3P_2
9 F			2	5									$^2F_{3/2}$
10 Ne			2	6									1S_0
11 Na					1								$^2S_{1/2}$
12 Mg					2								1S_0
13 Al					2	1							$^2P_{1/2}$
14 Si					2	2							3P_0
15 P					2	3							$^4S_{3/2}$
16 S					2	4							3P_2
17 Cl					2	5							$^2P_{3/2}$
18 Ar					2	6							1S_0
19 K					2	6		1					$^2S_{1/2}$
20 Ca					2	6		2					1S_0
21 Sc					2	6	1	2					$^2D_{3/2}$
22 Ti					2	6	2	2					3F_2
23 V					2	6	3	2					$^4F_{3/2}$
24 Cr					2	6	5	1					7S_3
25 Mn					2	6	5	2					$^6S_{5/2}$
26 Fe					2	6	6	2					5D_4
27 Co					2	6	7	2					$^4F_{9/2}$
28 Ni					2	6	8	2					3F_4
29 Cu					2	6	10	1					$^2S_{1/2}$
30 Zn					2	6	10	2					1S_0
31 Ga					2	6	10	2	1				$^2P_{1/2}$
32 Ge					2	6	10	2	2				3P_0
33 As					2	6	10	2	3				$^4S_{3/2}$
34 Se					2	6	10	2	4				3P_2
35 Br					2	6	10	2	5				$^2P_{3/2}$
36 Kr					2	6	10	2	6				1S_0

Z	nl	$1s$	$2s, p$	$3s, p, d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$	$5s$	$5p$	$5d$	$5f$	$5g$	Ground level
37 Rb					2	6			1					$^2S_{1/2}$
38 Sr					2	6			2					1S_0
39 Y					2	6	1		2					$^2D_{3/2}$
40 Zr					2	6	2		2					3F_2
41 Nb					2	6	4		1					$^6D_{1/2}$
42 Mo					2	6	5		1					7S_3
43 Tc					2	6	5		2					$^6S_{5/2}$
44 Ru					2	6	7		1					5F_5
45 Rh					2	6	8		1					$^4F_{9/2}$
46 Pd					2	6	10							1S_0
47 Ag					2	6	10		1					$^2S_{1/2}$
48 Cd					2	6	10		2					1S_0
49 In					2	6	10		2	1				$^2P_{1/2}$
50 Sn					2	6	10		2	2				3P_0
51 Sb					2	6	10		2	3				$^4S_{3/2}$
52 Te					2	6	10		2	4				3P_2
53 I					2	6	10		2	5				$^2P_{3/2}$
54 Xe					2	6	10		2	6				1S_0

Z	nl	1s	2s, p	3s, p, d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	Ground level
55 Cs					2	6	10		2	6				1	$^2S_{1/2}$
56 Ba					2	6	10		2	6				2	1S_0
57 La					2	6	10		2	6	1			2	$^2D_{3/2}$
58 Ce					2	6	10	mixed configurations							$J = 4$
59 Pr					2	6	10	3	2	6				2	$^4I_{9/2}$
60 Nd					2	6	10	4	2	6				2	3I_4
61 Pm					2	6	10	5	2	6				2	$^6H_{5/2}$
62 Sm					2	6	10	6	2	6				2	7F_0
63 Eu					2	6	10	7	2	6				2	$^8S_{7/2}$
64 Gd					2	6	10	7	2	6	1			2	9D_2
65 Tb					2	6	10	8	2	6	1			2	$^8G_{13/2}$
66 Dy					2	6	10	10	2	6				2	5I_8
67 Ho					2	6	10	11	2	6				2	$^4I_{15/2}$
68 Er					2	6	10	12	2	6				2	3H_6
69 Tm					2	6	10	13	2	6				2	$^2F_{7/2}$
70 Yb		full	full	full	2	6	10	14	2	6				2	1S_0
71 Lu									2	6	1			2	$^2D_{3/2}$
72 Hf									2	6	2			2	3F_2
73 Ta									2	6	3			2	$^4F_{3/2}$
74 W									2	6	4			2	5D_0
75 Re									2	6	5			2	$^6S_{5/2}$
76 Os									2	6	6			2	5D_4
77 Ir									2	6	7			2	$^4F_{9/2}$
78 Pt						full			2	6	9			1	3D_3
79 Au									2	6	10			1	$^2S_{1/2}$
80 Hg									2	6	10			2	1S_0

Z	nl	1s	2s, p	3s, p, d	4s, p, d, f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	7s	Ground level
81 Tl						2	6	10			2	1			$^2P_{1/2}$
82 Pb						2	6	10			2	2			3P_0
83 Bi		full	full	full	full	2	6	10			2	3			$^4S_{3/2}$
84 Po						2	6	10			2	4			3P_2
85 At						2	6	10			2	5			$^2P_{3/2}$
86 Rn						2	6	10			2	6			1S_0
87 Fr						2	6	10			2	6		1	$^2S_{1/2}$
88 Ra						2	6	10			2	6		2	1S_0
89 Ac						2	6	10			2	6	1	2	$^2D_{3/2}$
90 Th						2	6	10			2	6	2	2	3F_2
91 Pa						2	6	10	2		2	6	1	2	$^4K_{11/2}$
92 U						2	6	10	3		2	6	1	2	5L_6
93 Np						2	6	10	4		2	6	1	2	$^6L_{11/2}$
94 Pu						2	6	10	6		2	6		2	7F_0
95 Am		full	full	full	full	2	6	10	7		2	6		2	$^8S_{7/2}$
96 Cm						2	6	10	7		2	6	1	2	9D_2
97 Bk						2	6	10	8?		2	6	1?	2	$^8G_{15/2}?$
98 Cf						2	6	10	10?		2	6		2	$^5I_8?$
99 E						2	6	10	11		2	6		2	$^4I_{15/2}$
100 Fm						2	6	10	12		2	6		2	3H_6
101 Mv						2	6	10	13		2	6		2	$^2F_{7/2}$
102 No						2	6	10	14		2	6		2	1S_0
103 Lw						2	6	10	14		2	6	1	2	$^2D_{3/2}$

Appendix B

Grundämnenas periodiska system

Grupp Period	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	1H 1s	2Li 2s	3Li 2s	4Be 2s	5B 2s 2p	6C 2s 2p	7N 2s 2p	8O 2s 2p	9F 2s 2p	10Ne 2s 2p	11Na 3s	12Mg 3s	13Al 3s 3p	14Si 3s 3p	15P 3s 3p	16S 3s 3p	17Cl 3s 3p	18Ar 3s 3p
1	1H 1s																	2He 1s
2	3Li 2s	4Be 2s											5B 2s 2p	6C 2s 2p	7N 2s 2p	8O 2s 2p	9F 2s 2p	10Ne 2s 2p
3	11Na 3s	12Mg 3s											13Al 3s 3p	14Si 3s 3p	15P 3s 3p	16S 3s 3p	17Cl 3s 3p	18Ar 3s 3p
4	19K 4s	20Ca 4s	21Sc 3d 4s	22Ti 3d 4s	23V 3d 4s	24Cr 3d 4s	25Mn 3d 4s	26Fe 3d 4s	27Co 3d 4s	28Ni 3d 4s	29Cu 3d 10 4s	30Zn 3d 10 4s	31Ga 4s 2 4p	32Ge 4s 2 4p	33As 4s 2 4p	34Se 4s 2 4p	35Br 4s 2 4p	36Kr 4s 2 4p
5	37Rb 5s	38Sr 5s	39Y 4d 5s	40Zr 4d 5s	41Nb 4d 5s	42Mo 4d 5s	43Tc 4d 5s	44Ru 4d 5s	45Rh 4d 5s	46Pd 4d 10	47Ag 4d 10 5s	48Cd 4d 10 5s	49In 5s 2 5p	50Sn 5s 2 5p	51Sb 5s 2 5p	52Te 5s 2 5p	53I 5s 2 5p	54Xe 5s 2 5p
6	55Cs 6s	56Ba 6s	57La — 71Lu	72Hf 5d 1 6s	73Ta 5d 1 6s	74W 5d 1 6s	75Re 5d 1 6s	76Os 5d 1 6s	77Ir 5d 1 6s	78Pt 5d 1 6s	79Au 5d 10 6s	80Hg 5d 10 6s	81Tl 6s 2 6p	82Pb 6s 2 6p	83Bi 6s 2 6p	84Po 6s 2 6p	85At 6s 2 6p	86Rn 6s 2 6p
7	87Fr 7s	88Ra 7s	89Ac — 103Lr	104Rf														

Index

- Absorptionsspektrum, 79
- Acetylen, 72
- Adiabatic connection formula, 30
- Adiabatisk approximation, 58
- Aktinider, 26
- Alkalimetaller, 26, 33
- Alkaliska jordartsmetaller, 26
- Andra ordningens approximation, 4
- Antibindande tillstånd, 58, 74
- Antisymmetrisk vågfunktion, 25, 64
- Approximation
 - andra ordning, 4
 - första ordning, 4
- Approximations metoder, 1
- Aromatisk molekyl, 73
- Atomnummer, 22, 26

- Bandspektrum, 78
- Bankvanttal (l), 5
- Banrörelsemängdsmoment, 6, 54
- Bensen, 73
- Bindande tillstånd, 61, 74
- Bindningsenergi
 - elektroners, 36
 - molekyls, 62, 76, 77
- Bohrmagneton, 5
- Boson, 24

- Coulombintegral, 54

- Degenererad störningsräkning, 4
- Detaljerad balans, principen för, 17
- DFT, 28
- Diagonal hybrid, 72
- Diffus serie, 33
- Dipolapproximation, 20
- Dirac och elektronspinn, 7
- Diracs deltafunktion, 18
- Direkt integral, 54
- Dissociationsenergi, 57, 76
- Dubbelbindning, 72

- Elektriska dipolövergångar, 20
 - urvalsregler för, 21
- Elektronaffinitet, 27, 59
- Elektrongas, 59
- Elektronnivå, 77
- Elektronparsbindning, 59, 65, 69
- Elektronpektrometer, 36
- Elektronpektrum, 57

- Elektronspinn, 5
- Emissionsspektrum, 15, 31
- Energini våddiagram
 - för natrium, 33
- Enkelbindning, 69, 72, 73
- ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), 15, 36
- Etylen, 72

- Fermion, 24
- Finstruktur, 5, 8
- Finstrukturkonstant, 9
- Finstrukturregel, 47
- Finstrukturuppsplittring
 - formel för, 12
 - med LS-koppling, 41
- Flerelektronatom, teori för, 22
- Fundamental serie, 33
- Första ordningens approximation, 4

- g_e -faktorn, 8
- g-tillstånd, 66
- Gerade-tillstånd, 66
- GGA, 30
- Glesa system, 30
- Goda kvanttal, 10
- Grundtillstånd, 1
- Grundämnens elektronstruktur, 22
- Gyllene regeln, 16
- Gyromagnetiska förhållandet, 7

- Halogen, 27
- Hamiltonoperatören
 - för elektroner i molekyler, 66
 - för en molekyl, 58
- Hartree-approximation, 23
- Hartree-Fock-approximation, 23
- Helium, 50
 - grundtillstånd energi, 50
 - isoelektroniska serie, 50
 - lägsta exciterade tillståndets termuppsplättning, 53
 - spektrum, 54
- Hunds regler, 47
- Hybridisering, 71
 - diagonal, 72
 - sp-, 72
 - sp²-, 71
 - sp³-, 71
 - tetrahedral, 72

- trigonal, 71
- Hål, 45
- Icke lokaliserade tillstånd, 73
- Identiska partiklar, 24
- Instabil molekyl, 58, 65
- Iteration, 23
- j-j-koppling, 40, 47
- Jonbindning, 59, 69
- Jonisationsenergi, 27, 59
- Jordartsmetaller
 - alkaliska, 26
 - sällsynta, 26
- Jämnt tillstånd, 66
- K-serie, 31
- Kemisk analys, 33, 36
- Kemisk bindning, 57, 58
 - olika typer av, 59
- Kohn-Sham-metod, 23
- Kohn-Sham-potentialen, 29
- Kolets bindningar, 72
- Kondenserad gas, 59
- Konfiguration, 23
- Konjugerad molekyl, 73
- Kovalent bindning, 59
- Kovalent kristall, 59
- Kristallin salt, 59
- Kvantdefekt, 35
- Kvanttal
 - ban (l), 5
 - goda, 10
 - huvud, 5
 - magnetisk, 5
 - spinn, 7
- L-serie, 31
- Landés g -faktor, 14
- Lantanider, 26
- LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), 67
- LDA, 30
- Litium, nivåschema för, 33
- LS-koppling, 39
- LS-term, 41
 - tillåten, 43
- M-serie, 31
- Matriselement, 2, 18, 20
- Medellivslängd, 17
- Metallbindning, 59
- Molekyl, 57
 - diatomisk homonukleär, 70
 - klassificering och beteckning av tillstånd för tvåatomig, 66
- Molekylfysik, 57
- Molekylorbital, 67
 - klassificering och beteckning av, 67
- Molekylspektra, 78
- Molekylär bindning, 58
- Molekylärspektroskopi, 57
- Morse-potential, 76
- Moseleydiagram, 31
- Moseleys lag, 31, 32
- Multipletter, 5
- Multiplicitet, 41
- Natrium
 - D-dubblen i spektrum för, 5, 13
 - finstrukturuppsplittring för, 13
 - med viktigaste spektralserier, 33
- Orbital, 23
- Orthohelium, 55
- Paraffinserie, 72
- Parahelium, 55
- Partikeltäthet, 23
- Paulis uteslutningsprincip, 22, 25
- Penetration, penetrering, 33
- Periodiska system, 22, 27, 83
- Principalserie, 33
- Resonansabsorption, 17
- Resonansenergi, 74
- Resonansnämnamre, 17
- Rotationsnivå, 77
- Rotationsrörelse i tvåatomig molekyl, 75
- Rotationsvibrationsspektrum, 79
- Russel-Saunders koppling, 39
- Rydbergkonstant, 32
- Rydbergs formel, 32, 35
- Rydbergskorrektion, 35
- Röntgenfotoemission, 36
- Röntgenstrålning
 - karakteristisk, 31, 36
 - kontinuerlig, 31
- Rörelsekonstant
 - i centralfältsapproximationen, 38
- Rörelsemängdsmoment
 - totalt, 10
- SCF (self-consistent field theory), 23
- Schrödingerekvation
 - för elektroner i molekyler, 66
 - för en molekyl, 58
 - för flera partiklar, 22
- Self-consistent field theory (SCF), 23
- Singlett, 54
- Skal, 25
 - slutet, 25
- Skarp serie, 33
- Skärmad laddning, 32
- Skärmad potential, 22
- Skärmning, 22, 32
- Skärmningskonstant, 32
- Slutet skal, 25

Slutet subskal, 25
 Spektroskopi, 31
 Spektroskopisk beteckning
 för finstrukturnivå, 13
 för LS-term, 41
 Spektroskopisk term, 35
 Spinn, 5, 24
 för elektron, 7
 för foton, 7
 för π -meson, 7
 Spinn ned, 7, 8
 Spinn upp, 7, 8
 Spinnbankoppling, 8
 med LS-koppling, 41
 Spinnfunktion, 7
 Spinnhypotesen, 7
 Stabil molekyl, 58
 Stern-Gerlachs experiment, 6
 Stimulerad emission, 17
 Störningsräkning, 1
 degenererad, 4
 Subskal, 25
 Symmetrisk vågfunktion, 64
 Sällsynta jordartsmetaller, 26

 Termuppspaltning, 38
 vid j-j-koppling, 47
 vid LS-koppling, 40
 Tetraedersymmetri, 71
 Tetrahedral hybrid, 71
 Tidsberoende störning, harmonisk, 16
 Tidsberoende störningsteori, 15
 Tidsberoende störning
 övergångssannolikhet vid, 19
 Totalt rörelsemängdsmoment, 10
 Trigonal hybrid, 71
 Triplett, 54
 Trippelbindning, 72, 74
 Två-elektronkonfiguration, 45
 Täthetsfunktionalteori, 28

 u-tillstånd, 66
 Udda tillstånd, 66
 Uhlenbeck-Goudsmith antagande, 7
 Ungerade tillstånd, 66
 Urvalsregler, 14, 18
 för elektriska dipolövergångar, 21
 för flerelektronatomer, 49
 Utbytes-korrelations-funktional, 29, 30
 Utbytesdegeneration, 54
 Utbytesintegralen, 54

 Valensbindning, 59
 Valenselektron, 33
 Valenselektronen
 och kemisk bindning, 58
 van der Waals-bindning, 59
 Variationsmetoden, 1

 Vektormodellen, 10
 för LS-koppling, 42
 Vibrationsfrekvens, molekyls, 76
 Vibrationsnivå, 77, 78
 Vibrationsrörelse i tvåatomig molekyl, 75
 Vågfunktion
 för flera partiklar, 22
 i spinnrummet, 7
 Vätemolekyl, 64
 Vätemolekyljon, 62

 Zeemaneffekt, 5, 6
 allmänna, 13
 anomal, 5, 6, 8
 normal, 6
 Ädelgas, 27, 59
 Ädelmetall, 5, 27
 Övergångselement, 26, 33
 Övergångsmetall, 27
 Övergångssannolikhet, 15, 18, 19
 Överlappsintegral, 63