

## Radialligning med isotropt potensial

[PCH 5.6 ; DFG 4.1 ; IØ 5.4]

Fra før:

- $\hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r)$   
med  $\hat{K}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$  og  $\hat{K}_L = \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$
- Kan finne felles egenfunksjoner for  $\hat{H}$  og  $\hat{L}^2$ , siden  $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$
- Vet at  $Y_{lm}$ , og dermed  $\Psi = R \cdot Y_{lm}$ , er egenfunkt. til  $\hat{L}^2$  med egenr.  $\hbar^2 l(l+1)$ ;  $l=0,1,2,\dots$

Da er  $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$  løsning av TUSL,

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Vi bruker  $\hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r)$ , setter inn  $\Psi = R \cdot Y_{lm}$ , lar  $\hat{L}^2$  operere ( $\Rightarrow \hbar^2 l(l+1)$ ), dividerer lign. med  $Y_{lm}$ , multipliserer lign. med  $-2\mu/\hbar^2$  og får:

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0$$

Lurt å innføre  $u(r) = r \cdot R(r)$ :

$$\left. \begin{aligned} R' &= (u/r)' = u'/r - u/r^2 \\ R'' &= u''/r - 2u'/r^2 + 2u/r^3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow R'' + \frac{2}{r} R' = \frac{u''}{r}$$

Ligningen for  $u$  multipliseres med  $-\hbar^2 r / 2\mu$ :

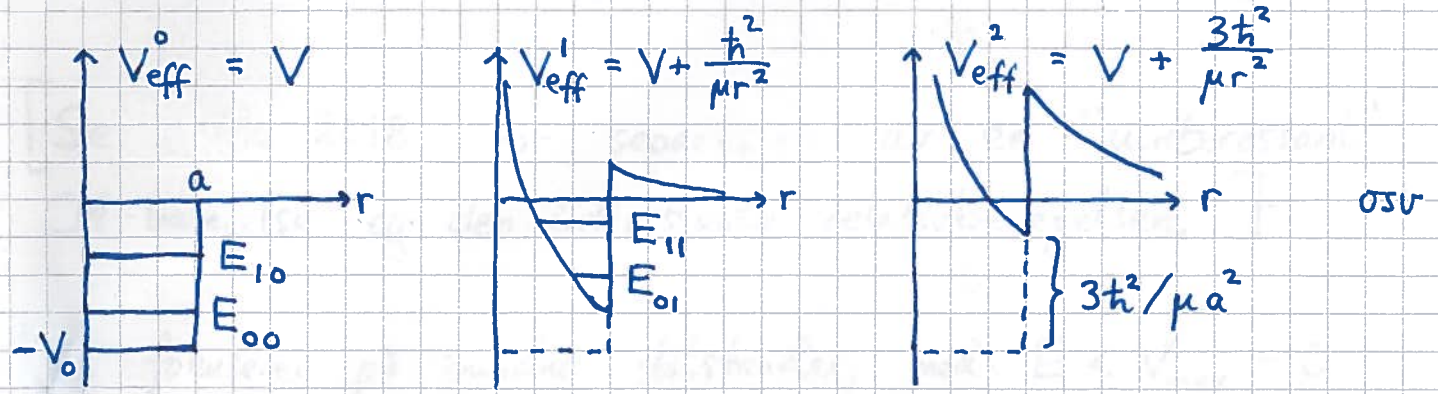
$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l u = E u$$

som er en endimensjonal TUSL med et effektivt potensial

$$V_{\text{eff}}^l(r) = \underbrace{V(r)}_{\text{reelt 3D potensial}} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{sentrifugalledd}}$$

der sentrifugalleddet representerer en slags potensialbarriere i nærheten av  $r=0$  når dreieimpulsen er ulik null ( $l > 0$ ).

Eks: Kulebrønn,  $V(r) = -V_0$  ( $r < a$ ),  $V = 0$  ( $r > a$ )



Forventer bundne tilstander med energi  $E_{n_r, l}$  med radielt kvantetall  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  for gitt  $l = 0, 1, 2, \dots$ ; grunntilstander  $u_{0l}$  uten nullpunkter og (eventuelle) eksiterte tilstander  $u_{n_r, l}$  med  $n_r$  nullpunkter.

Degenerasjonsgrad  $g_l = 2l + 1$  (pga  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ ).

Normalt ingen ytterligere degenerasjon; bortsett fra  $g_s = 2$  pga spinn, selvsagt.



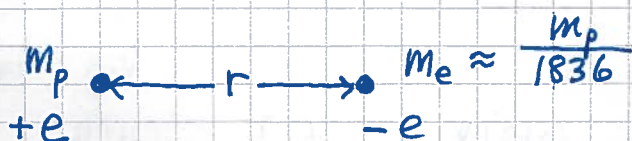
# Coulombpotensialet [PCH 5.7; DFG 4.2; IØ 5.5] (17)

$$\text{H-atomet: } V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} \cdot Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}^{\ell}(r) u = E u$$

$$V_{\text{eff}}^{\ell}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$$



$m_p$   $\leftarrow$   $r$   $\rightarrow$   $m_e \approx \frac{m_p}{1836}$   
 $+e$   $-e$

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = 0.9995 m_e \approx m_e$$

[Se s. 97, 2018 for separasjon av en "uinteressant" CM-beregelse og den interessante relativberegelsen.]

Vi fokuserer på bundne tilstander, med  $E < V_{\text{max}} = 0$ .

For store  $r$  er  $V_{\text{eff}}^{\ell} \approx 0$ , slik at

$$u'' \approx -\frac{2\mu E}{\hbar^2} u = \kappa^2 u; \quad \kappa = \sqrt{-2\mu E} / \hbar$$

med løsning

$$u(r) \sim e^{-\kappa r}; \quad R(r) \sim \frac{1}{r} e^{-\kappa r}$$

For små  $r$ , dvs  $r \rightarrow 0$ :

Hvis  $\ell > 0$ , er  $V_{\text{eff}}^{\ell}(r) \approx \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \gg E$ , slik at

$$u'' \approx \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u \Rightarrow u(r) \sim r^{\ell+1} \Rightarrow R(r) \sim r^{\ell}$$

(evt.  $u(r) \sim r^{\ell+1} e^{-\kappa r}$ , men  $e^{-\kappa r} \approx 1$  når  $r \rightarrow 0$ )

Hvis  $l=0$ , er  $V_{\text{eff}}^{\circ}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ , dvs  $|V_{\text{eff}}^{\circ}| \gg E$  (118)

$$\Rightarrow u'' + \frac{2}{ar} u \approx 0 \quad ; \quad a = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / \mu e^2$$

$$\Rightarrow u(r) \sim r e^{-r/a} \quad ; \quad R(r) \sim e^{-r/a}$$

Med verdifull oversikt over "asymptotikken" til  $u(r)$  kan vi gå løs på "hele" ligningen. Divider lign. med  $4E$  og innfør dim. løse størrelser

$$\rho = \sqrt{-8\mu E / \hbar^2} r \quad ; \quad \lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}}$$

Det gir

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right\} u = 0$$

For store  $\rho$ :

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{1}{4} u \approx 0 \quad \Rightarrow \quad u(\rho) \sim e^{-\rho/2}$$

(dvs:  $u(r) \sim e^{-\hbar r/a}$ , som vi visste fra før)

$\Rightarrow$  Vi prøver

$$u(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot v(\rho)$$

$$\Rightarrow v'' - v' + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} v = 0$$

For små  $r$ :  $u(r) \sim r^{l+1}$

$$\Rightarrow v(\rho) \sim \rho^{l+1}$$

$$\Rightarrow \text{Prøver } v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^{l+1+k}$$



Gir rekursjonsformelen

$$\frac{C_k}{C_{k-1}} = \frac{l+k-\lambda}{k(2l+1+k)} ; k = 1, 2, 3, \dots$$

For store  $k$ :  $C_k/C_{k-1} \approx 1/k$

$$\Rightarrow v(\rho) \sim e^\rho \left( = \sum_k \frac{\rho^k}{k!} \Rightarrow \frac{C_k}{C_{k-1}} = \frac{(k-1)!}{k!} = \frac{1}{k} \right)$$

$$\Rightarrow u(\rho) \sim e^{-\rho/2} \cdot e^\rho = e^{\rho/2} \rightarrow \infty \text{ n\u00e5r } \rho \rightarrow \infty$$

$\Rightarrow$  Potensrekke for  $v(\rho)$  m\u00e5 bryte av

$$\Rightarrow \lambda = \text{heltall} \gg l+1$$

$$\Rightarrow \lambda = n = l+1 + n_r ; n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Med  $l = 0, 1, 2, \dots$  blir  $n = 1, 2, 3, \dots$

For gitt  $n$  er  $l < n$

Energiegenverdier:

$$\lambda = n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \sqrt{\frac{\mu}{-2E_n}}$$

$$\Rightarrow E_n = -\mu c^2 \cdot \frac{\alpha^2}{2n^2} \approx -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} ; n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c \approx 1/137 = \text{finstrukturkonstanten}$$

Hvis kjerne med  $Z$  protoner (dvs ion med ladning  $+(Z-1)e$ ):

$$e \cdot e \rightarrow (Ze) \cdot e \Rightarrow \alpha \rightarrow Z\alpha$$

$$\Rightarrow E_n = -\mu c^2 \cdot (Z\alpha)^2 / 2n^2 \approx -Z^2 \cdot 13.6 \text{ eV} / n^2$$

Degenerasjon :

$$n = l + 1 + n_r$$

For gitt  $n$  kan vi ha  $l = 0, 1, \dots, n-1 \Rightarrow n$  mulige  $l$ -verdier

For gitt  $l$  kan vi ha  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l \Rightarrow 2l+1$  mulige  $m$ -verdier

$$\begin{aligned} \Rightarrow g_n &= \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) \\ &= 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) \quad [n \text{ ledd}] \\ &= \{1 + 2n-1\} + \{3 + 2n-3\} + \dots \quad [\frac{n}{2} \text{ ledd}] \\ &= 2n \cdot \frac{n}{2} = \underline{\underline{n^2}} \end{aligned}$$

Coulombpotensialet  $V(r) \sim -1/r$  er spesielt siden  $E$  avhenger av summen av de to kvantetallene  $\equiv n_r$  og  $l$ .

Med andre isotrope  $V(r)$  vil  $E$  avhenge av både  $n_r$  og  $l$ .



Radial funksjonene :

$$R = \frac{u}{r} = \frac{u}{r} e^{-\rho/2} \quad ; \quad \rho = \sqrt{-8\mu E/\hbar^2} r$$

$$u = \sum_{k=0} c_k \rho^{l+1+k}$$

$$= \rho^{l+1} \sum_k c_k \rho^k$$

$$c_k = c_{k-1} \cdot \frac{l+k-n}{k(2l+1+k)} \quad ; \quad k=1, 2, \dots, n-l-1$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad ; \quad l = 0, 1, \dots, n-1$$

$$n_r = n - l - 1 = 0, 1, 2, \dots$$

Her har vi bare to (og ikke tre) uavhengige kvantetall ; for gitt  $l$  og  $n$  (evt  $n_r$ ) er  $n_r$  (evt  $n$ ) også gitt.

Vanlig å bruke hovedkvantetallet  $n$  og dreieimpulskvantetallet  $l$  til å indeksere radial funksjonene :

$$R_{nl} \sim \rho^l \cdot e^{-\rho/2} \cdot L(\rho)$$

der

$$\rho = \rho(n) = \sqrt{-8\mu E_n/\hbar^2} r \quad \left( E_n = -\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2n^2} \right)$$

$$= \sqrt{4\mu^2 c^2 \alpha^2 / n^2 \hbar^2} r$$

$$= \frac{2r}{na}$$

$$a = \frac{\hbar}{\mu c \alpha} \approx a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \approx 0.529 \text{ \AA} = \text{Bohrradius}$$

$L(\rho) = \text{polynom av grad } n-l-1 \quad (= n_r)$

(122)

= Laguerre - og tilordnede Laguerre - polynomer

Eks:  $n=3, l=1 \quad (\Rightarrow n_r=1)$

$$c_1 = c_0 \cdot \frac{1+1-3}{1 \cdot (2+1+1)} = -\frac{1}{4} c_0$$

$$c_2 = c_1 \cdot \frac{1+2-3}{2 \cdot (2+1+2)} = 0$$

$$\Rightarrow R_{31} \sim \rho(3) \cdot e^{-\rho(3)/2} \cdot (c_0 - \frac{1}{4} c_0 \rho(3)) ; \rho(3) = \frac{2r}{3a}$$

$$\sim \frac{r}{a} e^{-r/3a} \cdot (1 - \frac{r}{6a})$$

$n$	$l$	$n_r$	$R_{nl}(r)$	Navn
1	0	0	$\exp(-r/a)$	1s
2	0	1	$(1 - r/2a) \exp(-r/2a)$	2s
2	1	0	$(r/a) \exp(-r/2a)$	2p
3	0	2	$(1 - 2r/3a + 2r^2/27a^2) \exp(-r/3a)$	3s
3	1	1	$(r/a - r^2/6a^2) \exp(-r/3a)$	3p
3	2	0	$(r/a)^2 \exp(-r/3a)$	3d

$n \uparrow \quad \uparrow l$

Normering:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

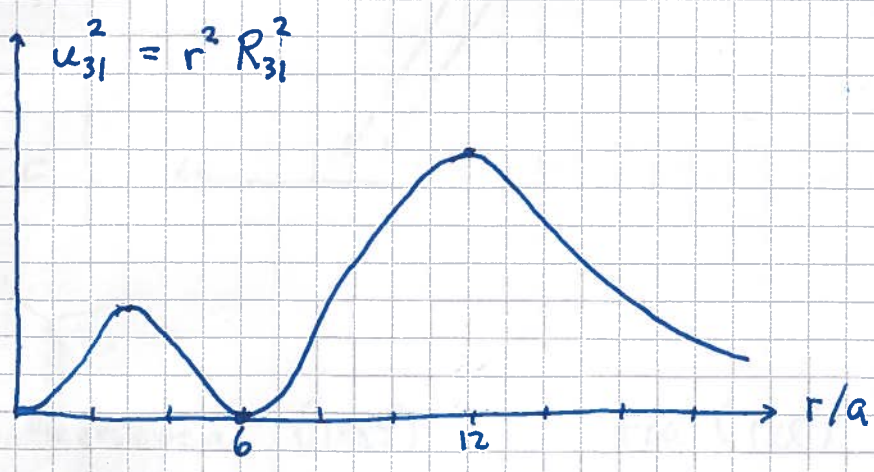
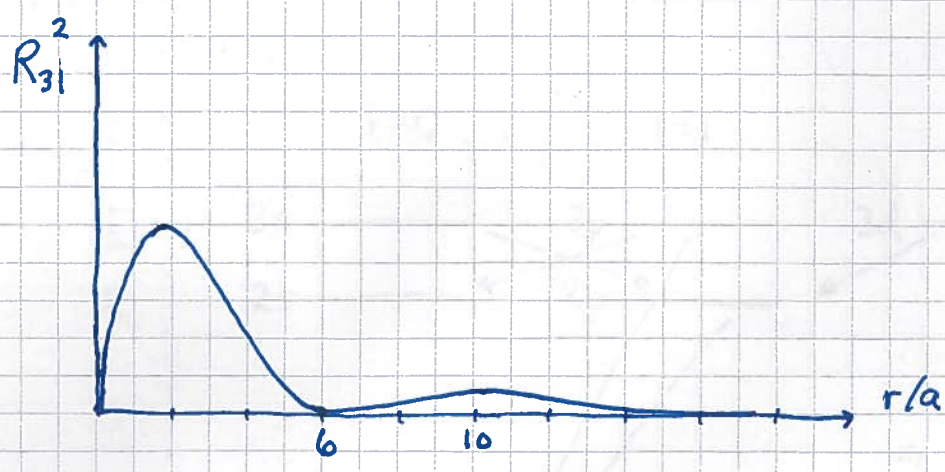
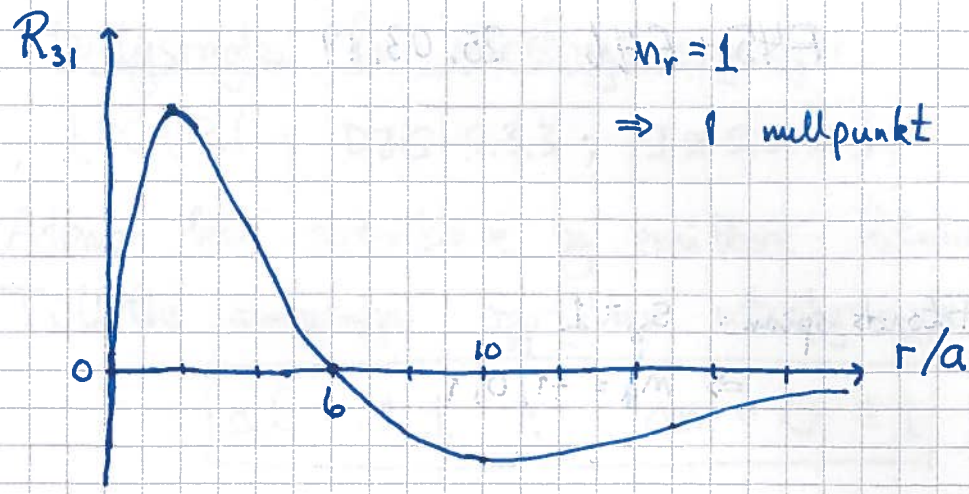
$$\int |\Psi|^2 d^3r = \underbrace{\int_0^\infty R^2 r^2 dr}_{=1} \underbrace{\int_{\theta=0}^\pi \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y|^2 \sin\theta d\theta d\varphi}_{=1} = 1$$

hvis  $R$  og  $Y$  er normerte

$$\Rightarrow \int_0^\infty u^2 dr = 1 \quad \Rightarrow u^2 dr = \text{sanns. for \ddot{a} finne elektronet mellom } r \text{ og } r+dr = dP$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dr} = u^2 = \text{radialtettheten ; } u(r) = r \cdot R(r)$$





# Utvalgsregler for strålingsoverganger

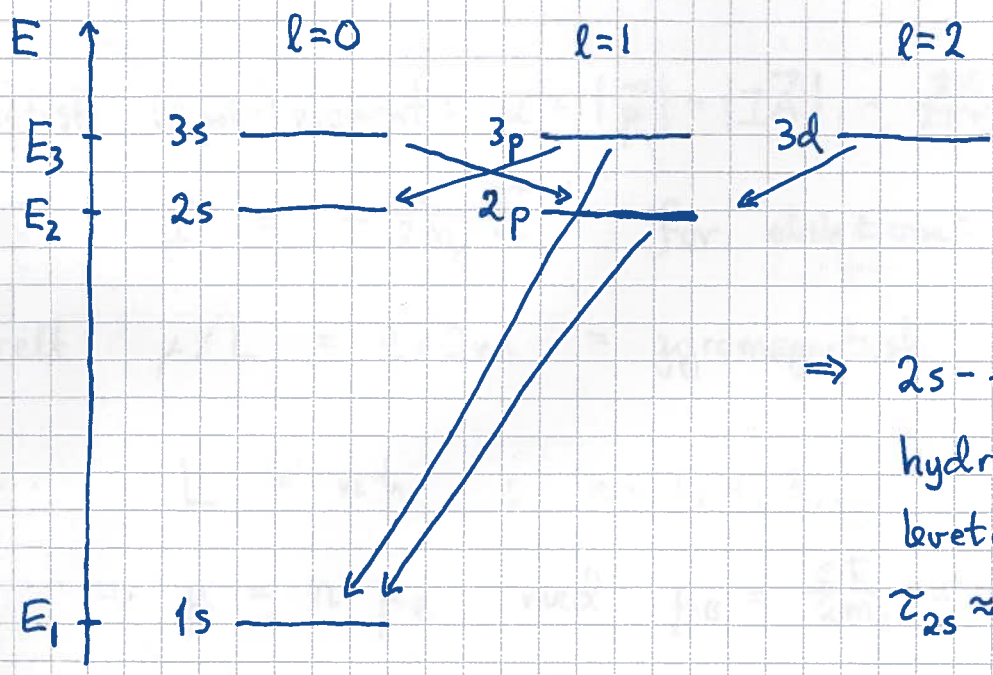
[PCH 9.1 ; DTG 9.3.3 ; IØS.S.c]

Atomer kan absorbere og emitte fotoner.

Tillatte overganger oppfyller utvalgsreglene

$$\Delta l = \pm 1 ; \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

(pga dreieimpulsbevarelse)



⇒ 2s-tilstanden i hydrogen har lang levetid:  
 $\tau_{2s} \approx 0.1s \gg \tau_{2p} \approx 1ns$

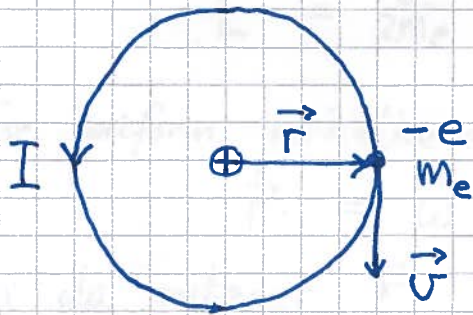
- Balmerserien (1885) : Fra (Til)  $n > 2$  til (fra) 2
- Lymanserien (1906) : — " —  $n > 1$  — " — 1
- Paschenserien (1908) : — " —  $n > 3$  — " — 3



Dreieimpuls, magnetfelt og spinn

[PCH 8.3; DFG 4.4; IØ 6.1.1.c, 12.1]

Klassisk elektron i atom:



Strøm:

$$I = q/T = \frac{-e}{2\pi r/v} = \frac{ev}{2\pi r}$$

Dreieimpuls (bandedreieimpuls):

$$L = |\vec{L}| = |\vec{r} \times m_e \vec{v}| = r m_e v$$

Magnetisk (dipol-) moment:  $\mu = |\vec{\mu}| = |I\vec{A}| = \frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2} evr$ Dermed:  $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$  for elektronetGenerelt:  $\mu/L = q/2m =$  gyromagnetisk forholdBohr:  $L = n\hbar$  ;  $n = 1, 2, 3, \dots$ 

$$\Rightarrow \mu = n \cdot \mu_B \quad \text{med} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 1 \text{ Bohr-magneton}$$

Schrödinger:  $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$  ;  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ 

$$L_z = m\hbar \quad ; \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

Magnetisk dipol i magnetfelt  $\vec{B}$ :

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \text{dreiemoment på dipolen}$$

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \text{potensiell energi}$$

$$\vec{F} = -\nabla V = \nabla (\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \text{kraft på dipolen}$$

ders:  $\vec{F} = 0$  i uniformt magnetfelt

Larmor - preesjon :

Newtons 2. lov,  $\vec{z} = d\vec{L}/dt$ , med  $\vec{z} = \vec{\mu} \times \vec{B}$  og  
 $\vec{\mu} = -(e/2m_e) \vec{L}$  gir diff.ligningen(e)

$$\dot{\vec{L}} = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \times \vec{L}$$

For uniform sirkelbevegelse vet vi at  $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}$ , dvs

$$\dot{\vec{r}} = \vec{\omega} \times \vec{r},$$

og da roterer  $\vec{r}$  om rotasjonsaksen  $\hat{\omega}$  med  
 vinkelfrekvens (evt vinkelhastighet)  $\omega$ . Med  $\vec{\omega} = \omega \hat{z}$  :

$$x(t) = r \cos \omega t, \quad y(t) = r \sin \omega t, \quad z = \text{konst.}$$

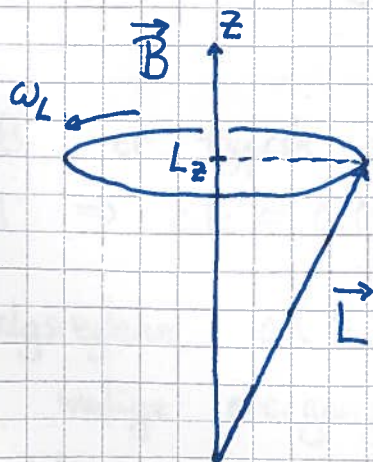
Dermed, med  $\vec{B} = B \hat{z}$  :  $\vec{L}$  roterer ("preeserer")  
 om z-aksen med vinkelfrekvens

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_e} = \text{Larmorfrekvensen}$$

med

$$L_x(t) = L_0 \cos \omega_L t, \quad L_y(t) = L_0 \sin \omega_L t, \quad L_z = \text{konst.}$$

$$(L_0^2 = L^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2)$$





## Zeemaneffekt:

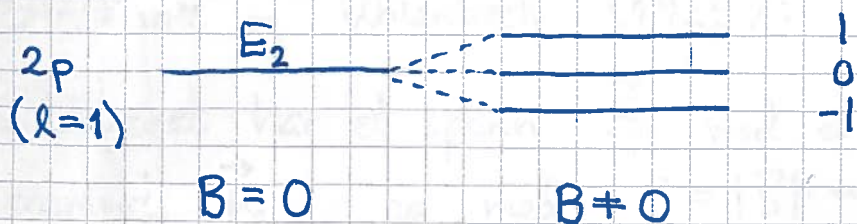
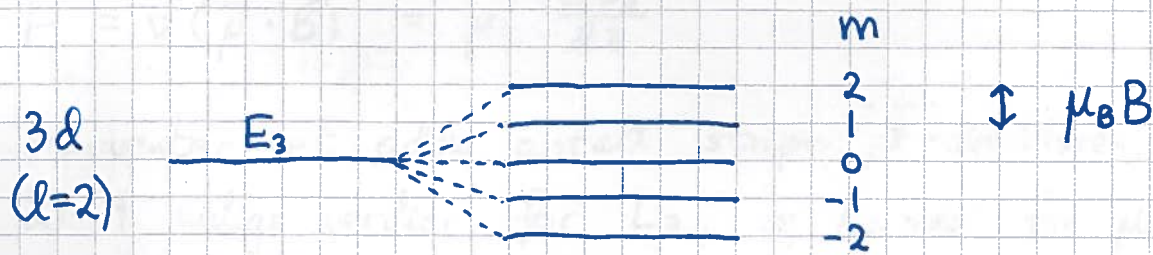
P. Zeeman, 1897, NP 1902

Siden  $V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ , vil system med  $L > 0$  få pot. energi som avhenger av  $B$ .

Anta H-atom, med  $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$ , i felt  $\vec{B} = B \hat{z}$ :

$$V = \frac{e}{2m_e} L_z B = m \mu_B B ; \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} ; m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

Dus, magnetfeltet opphever degenerasjon for tilstander med  $l > 0$ :



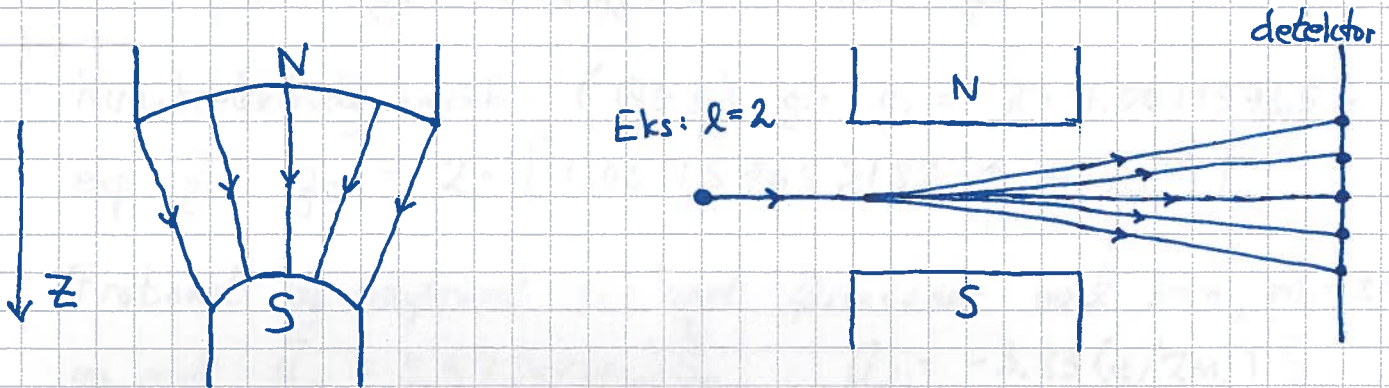
$\Delta E = \mu_B B$  er typisk en liten oppsplitting  
( $B = 1\text{ T} \Rightarrow \Delta E \approx 0.06\text{ meV}$ )

Med utvalgsreglene  $\Delta l = \pm 1$  og  $\Delta m = 0, \pm 1$  fås her i alt 9 mulige overganger for emisjon/absorpsjon av foton, med 3 ulike energier;  $E_3 - E_2$ ,  $E_3 - E_2 \pm \mu_B B$

Stern-Gerlach - eksperimentet:

1921-22; NP 1943 O. Stern

Sølvatomer ble sendt gjennom et inhomogent magnetfelt  $\vec{B}(z)$  med  $dB_z/dz \neq 0$ :



$$\vec{F} = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \mu_z \frac{dB_z}{dz}$$

Forventer et odde antall striper på detektoren, pga  $2l+1$  mulige verdier for  $L_z$ , og dermed for  $\mu_z$

Eksperimentene gav 2 striper !?

Goudsmit og Uhlenbeck (1925):

Elektronet har et spinn  $\vec{S}$ , med et tilhørende magnetisk moment  $\vec{\mu}_s$ , og med  $S = |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$  og  $S_z = m_s \hbar$ . Exp. viser nå  $m_s = -s, \dots, s$  med to mulige verdier for  $m_s$ ; og siden  $m = -l, -l+1, \dots, l$ , "må" vi ha  $m_s = -1/2$  og  $m_s = -1/2 + 1 = +1/2$ , dvs  $s = 1/2$ .



## Kommentarer:

- Klassisk forventes  $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m_e} \vec{S}$  (som for banebevegelsen)
- Relativistisk QM (Dirac ligningen) gir  

$$\vec{\mu}_s = g_s \cdot \left(-\frac{e}{2m_e}\right) \vec{S} \quad \text{med } g_s = 2$$
- Kvanteelektrodynamikk (QED) gir  $g_s = 2 \cdot 1.00115965$  ;  
 exp. gir  $g_s = 2 \cdot [1.001159652187 \pm 4 \cdot 10^{-12}]$
- Protonet og nøytronet er også fermioner med  $s = \frac{1}{2}$ ,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ,  
 og med  $\vec{\mu}_p = 5.59 (e/2m_p) \vec{S}_p$ ,  $\vec{\mu}_n = -3.83 (e/2m_n) \vec{S}_n$
- Total dreieimpuls for spinn- $\frac{1}{2}$ -partikler:  

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}; \quad J^2 = j(j+1)\hbar^2; \quad j = |l \pm 1/2|$$

- Spinn; egentilstander og operatorer:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Spinn "opp": } m_s = +\frac{1}{2}, \quad \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \text{Spinn "ned": } m_s = -\frac{1}{2}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \langle \chi_+, \chi_+ \rangle = (10) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \\ \langle \chi_-, \chi_- \rangle = (01) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \\ \langle \chi_+, \chi_- \rangle = (10) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z \\ \hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x \\ \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y \end{array} \right\} \begin{array}{l} \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z = \text{Pauli} \\ \text{spinnmatriser;} \\ \text{hermiteske; oppfyller samme} \\ \text{algebra som } \hat{L}_j \quad (j = x, y, z) \end{array}$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} \\ &= \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$\chi_{\pm}$  er egentilstander til  $\hat{S}_z$  og  $\hat{S}^2$ :

$$\hat{S}_z \chi_{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \chi_{\pm}; \quad \hat{S}^2 \chi_{\pm} = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_{\pm} = s(s+1)\hbar^2 \chi_{\pm}$$



# Atomer og det periodiske system

Pauliprinsippet [PCH 8.5 ; DFG 5.1 ; IØ 6.1.1]

Elektroner er identiske : Ombytte av to elektroner har ingen målbar effekt.

$$\Rightarrow |\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$$

der 1 og 2 repr. koord. til elektron nr 1 og 2 :

$$1 \hat{=} (\vec{r}_1, s_1) ; \quad 2 \hat{=} (\vec{r}_2, s_2)$$

To muligheter :  $\Psi(1,2) = \pm \Psi(2,1)$

Bosoner :  $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$ , dvs symmetrisk ved ombytte  $1 \leftrightarrow 2$ . Eks: Foton

Fermioner :  $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$ , dvs antisymmetrisk ved ombytte  $1 \leftrightarrow 2$ . Eks: Elektron, proton, nøytron

[ Anyoner :  $\Psi(1,2) = e^{i\alpha} \Psi(2,1)$  ; Leinaas og Myrheim (Uio, NTNU), Il Nuovo Cimento B, 37, 1-23 (1977) ]

For to elektroner som ikke vekselvirker med hverandre, har TUSL løsninger på produktform,  $\phi_i(1)\phi_j(2)$ , og antisymmetrikravet oppfylles med

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_i(2)\phi_j(1) \}.$$

Vi ser at  $\Psi_A(1,2) = 0$  dersom  $\phi_i = \phi_j$ .



=&gt;

To elektroner kan ikke være i samme enpartikkeltilstand.

Her er  $\Phi_j(\vec{r}, s) = \Psi_j(\vec{r}) \cdot \chi_{m_s}$  med romlig orbital  $\Psi_j(\vec{r})$  og spinntilstand  $\chi_{m_s}$ , som i 3D innebærer i alt 4 kvantetall ( $n, l, m, m_s$  evt.  $n, j, m_j, m_s$ ) som ikke alle kan være like for to elektroner i et gitt system.

For to bosoner oppnås symmetrisk bølgefunksjon med

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_i(1) \Phi_j(2) + \Phi_i(2) \Phi_j(1) \}$$

og  $\Phi_i = \Phi_j$  er ingen hindring for bosoner.

For  $N$  elektroner kan en Slater-determinant brukes:

$$\Psi_A(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_1(2) & \dots & \Phi_1(N) \\ \Phi_2(1) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(1) & \Phi_N(2) & \dots & \Phi_N(N) \end{vmatrix}$$

Ombytte av koordinater for to elektroner (f.eks.  $1 \leftrightarrow 2$ ) tilsvarer ombytte av to kolonner  $\Rightarrow$  Fortegnsskifte, OK!

To identiske enpartikkeltilstander (f.eks.  $\Phi_1 = \Phi_2$ ) betyr to like rader, og da er determinanten lik null, OK!



Atomer:

H: TUSL gav orbitaler  $\Psi_{nlm}(\vec{r})$ , dvs  $\Psi_{100} = 1s$ ,  
 $\Psi_{200} = 2s$ ,  $\Psi_{21-1}$ ,  $\Psi_{210}$ ,  $\Psi_{211} = 2p$  osv.

Grunntilstand: Det ene elektronet i  $1s$ .

Elektronkonfigurasjon:  $1s$

Med to eller flere elektroner er TUSL ikke eksakt løsbart, men numeriske løsningsmetoder gir en lignende "struktur" som i H-atomet, med lavest energi for kulesymmetrisk tilstand uten nullpunkter ( $1s$ ) osv.

He: Grunntilstand med begge elektroner i  $1s$ , ett med spinn opp ( $\chi_+$ ) og ett med spinn ned ( $\chi_-$ ).

Totalt spinn:  $S=0$

Total dreieimpuls:  $L=0$  ( $l=0$  i  $s$ -tilstander)

Elektronkonfigurasjon:  $1s^2$

Før H er "tilfeldigvis"  $E(2s) = E(2p)$ , dvs uavh. av  $l$ .

I atomer med to eller flere elektroner avhenger energien av både  $n$  og  $l$ , med  $E(2s) < E(2p) < E(3s) < E(3p)$  osv. Som regel er  $E(4s) < E(3d)$ . Dermed:

Li:  $1s^2 2s$  ( $S = \frac{1}{2}$ ,  $L = 0$ )

Be:  $1s^2 2s^2$  ( $S = 0$ ,  $L = 0$ )

B:  $1s^2 2s^2 2p$  ( $S = \frac{1}{2}$ ,  $L = 1$ )

C:  $1s^2 2s^2 2p^2$  (??)

N:  $1s^2 2s^2 2p^3$  (??)

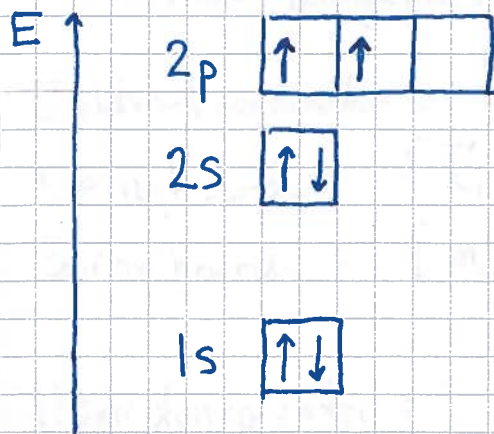
!



Hunds (første) regel:

Grunntilstanden i et atom har så stort totalspinn som mulig, konsistent med Pauliprinsippet.

Dermed, for karbon:



$\Rightarrow$  Totalspinn  $S=1$

For nitrogen:



Totalspinn  $S=\frac{3}{2}$

- Edelgasser: He, Ne, Ar... har fulle skall med elektronkonfigurasjon hhv  $1s^2$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , ... Stor energigapstand til nærmeste ledige tilstand (hhv 2s, 3s, 4s, ...). "Robust" elektronkonfigurasjon. Lite reaktive.
- Alkalimetaller: Li, Na, K... har ett løst bundet elektron i ytterste skall; kan lett avgis eller deles med andre atomer. (Lav elektronegativitet.)
- Halogener: F, Cl, Br... mangler ett elektron i ytterste skall; tar gjerne i mot eller deler et elektron med f.eks. et alkalimetall og danner salter (NaCl etc). (Høy elektronegativitet.)