

Atomer og det periodiske system

(81)

For H-atomet "løste" vi TUSL og fant de romlige orbitalene $\Psi_{nlm_l}(\vec{r})$, dvs Ψ_{100} (1s), Ψ_{200} (2s), Ψ_{21-1} , Ψ_{210} , Ψ_{211} (2p) osv.

For atomer med to eller flere elektroner klarer vi ikke å løse TUSL eksakt, men numeriske løsningsmetoder viser at vi får en lignende "struktur" som i H-atomet, med en kulesymmetrisk 1s-tilstand med lavest energi osv. I følge Pauliprinsippet vil da f.eks He-atomet, med 2 elektroner, ha en grunntilstand med begge elektronene i denne 1s-tilstanden, ett med spinn opp ($\chi_{1/2}$) og ett med spinn ned ($\chi_{-1/2}$). Totalt spinn i He-atomet er derfor null, og siden begge elektronene har $l=0$, blir total dreieimpuls for de to elektronene lik null.

Vi angir elektronkonfigurasjonen til He som $1s^2$.

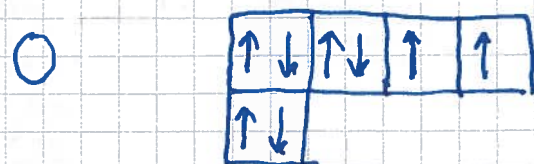
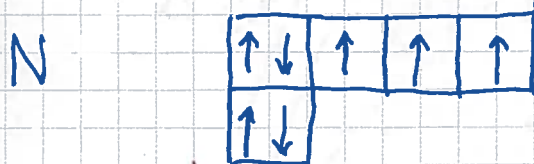
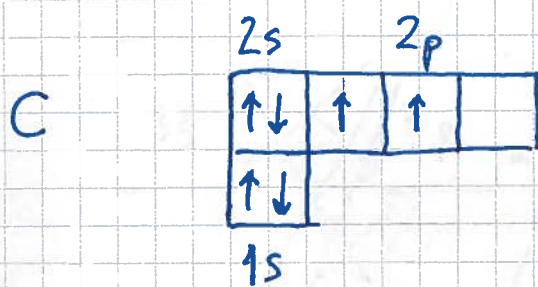
Li har tre elektroner; nr 3 kan ikke være i 1s-orbitalen, men må okkupere orbitalen med nest lavest energi, 2s. Gir elektronkonfig. for Li : $1s^2 2s$

Os: Be $1s^2 2s^2$
 B $1s^2 2s^2 2p$
 C $1s^2 2s^2 2p^2$

- He (2 e.), Ne (10), Ar (18), Kr (36), Xe (54)
 Har fylte skall, elektronkonfig. hhv $1s^2$,
 $1s^2 2s^2 2p^6$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$
 $4s^2 4p^6$
 og $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
 Har lite ønske om å dele sine elektroner med andre
 atomer. Er derfor edelgasser; lite reaktive.
- Li, Na, K, ...
 Ett svakt bundet elektron i ytterste skall, som lett
 kan avgis / deles med et annet atom, f.eks. et halogen.
- F, Cl, Br, ...
 Halogener. Mangler ett elektron i ytterste skall, tar
 gjerne i mot et elektron, f.eks. fra Li, Na, K, ...
 (Høy elektronegativitet.)
 ⇒ Danner salter som NaCl, LiF osv

- Tilfeldig at E ikke avhenger av l (bare n) (83)
i H-atomet. I atomer med to eller flere elektroner
er $E_{2s} < E_{2p}$ osv. Ofte er $E_{4s} < E_{3d}$ osv,
men ikke alltid.
- Hund's regel: Grunntilstanden i et atom har
så stort totalspinn som mulig, bare Pauliprinsippet
er oppfylt.

Eks:



Begrunnelse: Lavest totalenergi oppnås med å
minimere frastøtningen mellom elektronene. Oppnås med
så antisymmetrisk romlig (orbital) bølgefunksjon som
mulig. Da må spinn delen være så symmetrisk som mulig,
som oppnås med mest mulig parallelle spinn.

Utvalgsregler for strålingsoverganger

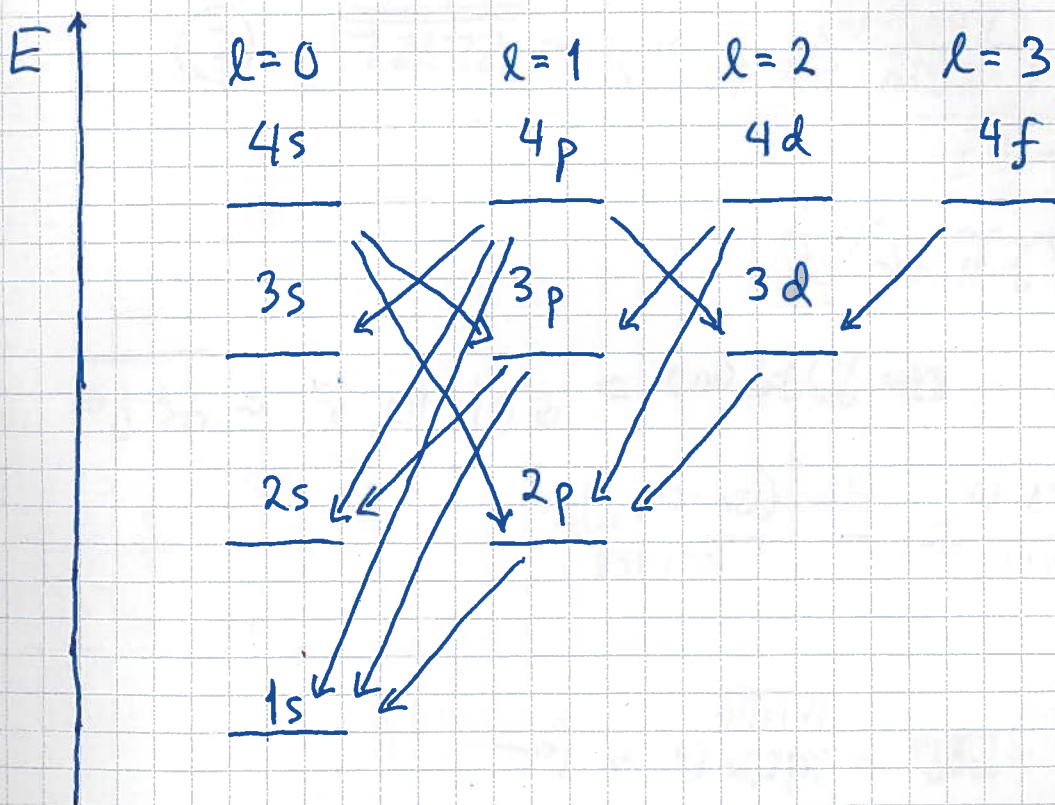
Fotonet er en partikkel med heltallig spinn lik 1.

Når et atom absorberer eller emitterer et foton, må systemets totale dreieimpuls være bevart. Tillatte "overganger"

oppfyller utvalgsreglene

$$\Delta l = \pm 1 ; \Delta m_l = 0, \pm 1$$

Nivåskjema for H-atomet:



Levetid for elektron i 2p : ca 1 ns

—————"———— 2s : ca 0.1 s ($\approx \infty$)

Balmer-serien : Fra $n > 2$ til 2

Lyman —"—— : Fra $n > 1$ til 1

Paschen —"—— : Fra $n > 3$ til 3

Fra atomer til molekyler og faste stoffer



H-atom: Elektronet i atomær orbital $1s$ (ψ_{100}) med spin opp ($\chi_{1/2}; \uparrow$) eller ned ($\chi_{-1/2}; \downarrow$)

H_2 -molekyl: Elektronene i molekylorbitaler, inntil to i en gitt orbital, ett $\uparrow$ og ett $\downarrow$.

Ikke mulig å regne ut eksakte molekylorbitaler, men rimelig å uttrykke dem som lineærkombinasjoner av atomære orbitaler i H-atomet.

Ψ = molekylorb. (MO) = enpartikkeltilstand i molekylet

ϕ = atomær orb. (AO) = ——— " ——— atomet

Pga symmetrien til H_2 -molekylet må vi lage symmetriske

$|\Psi|^2$ av ϕ_{1s} i de to H-atomene:

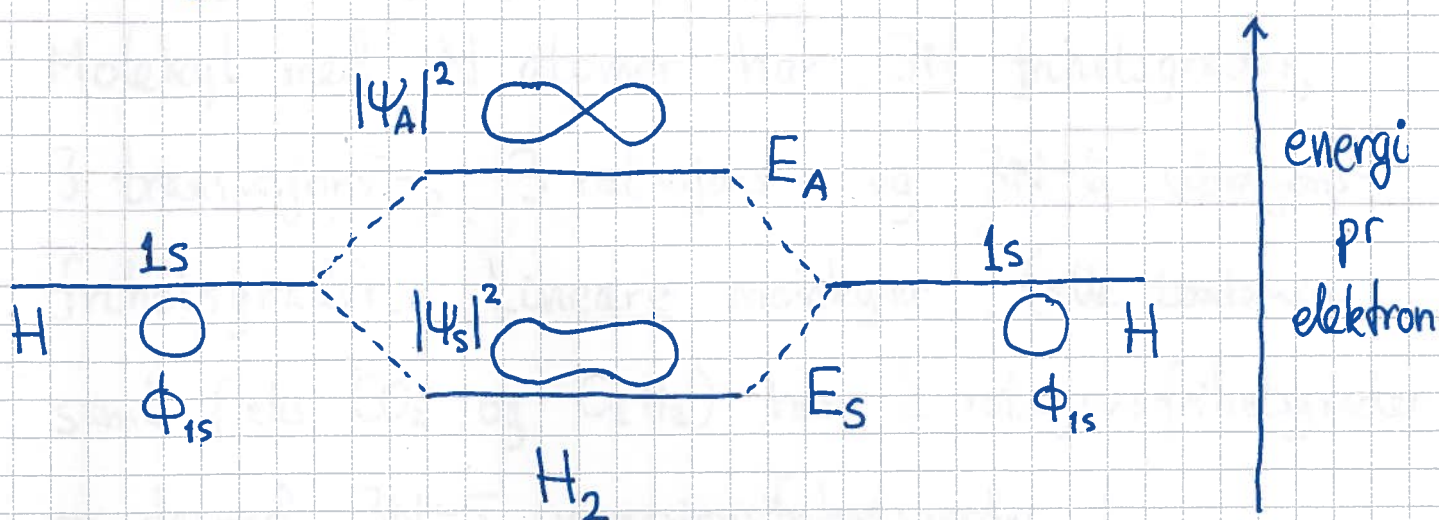
$$\Psi_S = \phi_{1s}^{(1)} + \phi_{1s}^{(2)} = \text{"bindende" MO}$$

$$\Psi_A = \phi_{1s}^{(1)} - \phi_{1s}^{(2)} = \text{"antibindende" MO}$$

Grunntilstanden i H_2 er da begge elektroner i den MO som har lavest energi, ett $\uparrow$ og ett $\downarrow$.
Beregninger gir $E_S < E_A$.

Energidiagram :

(86)



Fra "partikkel i boks" : Økende energi med økende antall nullpunkter i $\psi(x)$.

Tilsvarende for MO : Økende energi med økende antall "nodeplan" (dvs: der $\psi=0$).

Her har ψ_s ingen nodeplan, mens ψ_A har ett
 $\Rightarrow E_S < E_A$

Stabilt molekyl H_2 fordrer at

$$\Delta E = E(H_2) - 2E(H) < 0$$

Exp. er $\Delta E \approx -4.5 \text{ eV}$, som blir bindingsenergien til H_2 -molekylet.

Molekyler og spektroskopi

Molekyl med N atomer har $3N$ frihetsgrader, 3 translasjons-, 3 rotasjons- og $3N-6$ vibrasjonsfriehtsgrader. Lineære molekyler (alle ~~toatomige~~, samt f.eks. CO_2 og C_2H_2) har 2 rotasjonsfriehtsgrader og dermed $3N-5$ vibrasjonsfriehtsgrader.

Translasjon:

Kvantisert energi K_{trans} i f.eks. en liten potensialboks, men normalt et kontinuerlig spektrum for K_{trans} .

Rotasjon:

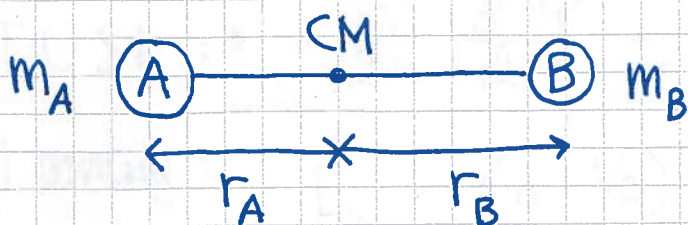
Kvantisert energi K_{rot} fordi dreieimpulsen er kvantisert:

$L = I\omega$; I = treghetsmoment, ω = vinkel fart

$$K_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I (L/I)^2 = L^2 / 2I$$

Siden $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ (med $l=0,1,2,\dots$) er

$$K_{\text{rot}}^{(l)} = l(l+1)\hbar^2 / 2I$$



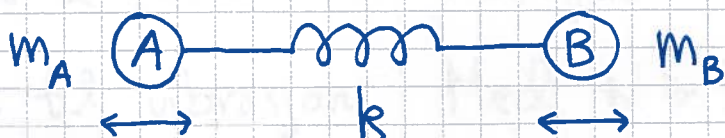
$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2$$

Eks: CO; $K_{\text{rot}}^{(l)} = l(l+1) \cdot 0.24 \text{ meV}$
 $= 0, 0.48 \text{ meV}, 1.44 \text{ meV}, \dots$

Ultralgsregel ved absorpsjon/emisjon av foton: $\Delta l = \pm 1$

Vibrasjon:

Enklest å se på toatomig molekyl:



Tilnærmet en enkel harmonisk oscillator med potensial

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (k = m \omega^2)$$

der x = avviket fra likevekts-bindingslengden

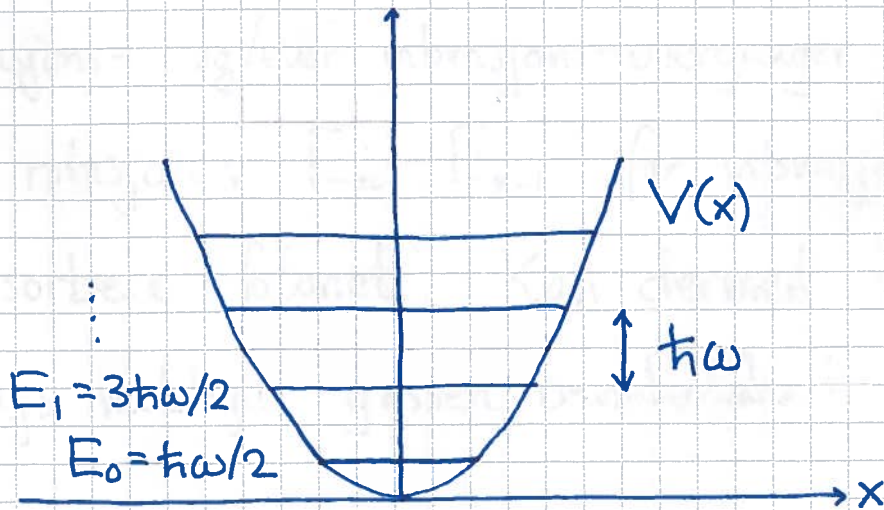
$$m = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B) = \text{molekylets}$$

reduserte masse (kun relativ bevegelse
 avgjør verdien av x)

$$\text{TUSL: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi = E\psi \quad (89)$$

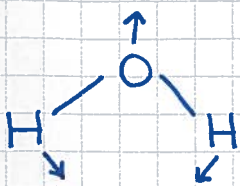
$$\text{Løsning: } E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

(se f.eks. PCH 3.5 for tilhørende bølgefunk. $\psi_n(x)$)



Med $N=2$ atomer har molekylet kun $3N-5=1$ frihetsgrad knyttet til vibrasjon. Med $N \geq 3$ atomer kan molekylet vibrere i $3N-6$ (evt $3N-5$) såkalte normale moder (da de ulike vibrasjonsbevegelserne på sett og vis er ortogonale).

Eks: H_2O ; $N=3 \Rightarrow 3N-6 = 9-6 = 3$ normale moder



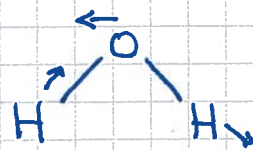
"bøy"

$$\frac{1}{\lambda} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$$



"symmetrisk strekk"

$$\approx 3700 \text{ cm}^{-1}$$



"asymmetrisk strekk"

$$\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$$

Ultralgsregel ved absorpsjon/emisjon av foton: $\Delta n = \pm 1$ (90)

Spektroskopi: Send EM-bølger (fotoner) inn mot gass av molekyler. Hvis fotonenergien t.w "matcher" rotasjons- og/eller vibrasjons-overganger (dvs $E_l - E_{l-1}$ for rotasjon; $E_n - E_{n-1}$ for vibrasjon), vil gassen absorbere fotonet. Kan dermed finne ut hva slags molekyler gassen inneholder!

Eks: EM-bølger med "alle mulige" bølglengder inn mot vanndamp

