

Kompendium i Kjemisk binding, spektroskopi og kinetikk (KJ1041)

Einar Baumann

18. januar 2014

Innledning

Dette kompendiet er primært skrevet ut ifra boka “Physical Chemistry” av Atkins, og tallene i parentes referer til kapitler i denne boka.

L^AT_EX kildekoden til kompendiet finnes på https://github.com/einar90/binding_kompendium, og jeg oppfordrer alle som føler de har noe å bidra med til å hjelpe til med å utvide og forbedre dette kompendiet. Jeg kommer ikke selv til å legge til mere innhold, ettersom det er alt for lenge siden jeg har hatt kjemi, men jeg vil antageligvis rette opp på formateringen der det trengs, og jeg skal etterhvert få byttet ut figurene med noen hjemmelagde.

Hvis du vil hjelpe til med å gjøre kompendiet bedre, men ikke vet hvordan, kan du lese guiden på denne adressen: <https://help.github.com/articles/fork-a-repo>. Alle bidrag vil nevnes i denne innledningen etterhvert som de blir tatt inn.

Innhold

0	Symboler, konstanter og operatorer	i
0.1	Symboler	i
0.2	Konstanter	iii
0.3	Operatorer	iii
0.4	Bølgefunksjoner	iii
I	Kvanteteori	1
1	Introduksjon og prinsipper (7)	2
1.1	Energikvantisering	2
1.1.1	“Black-body radiation”	2
1.1.2	Varmekapasitet	3
1.1.3	Atom- og molekylspektre	3
1.2	Bølge-partikkel dualitet	3
1.2.1	Partikkel-naturen til elektromagnetisk stråling	3
1.2.2	Bølgekarakteren til partikler	4
1.3	Schrödinger ligningen	4
1.3.1	Tidsuavhengig	4
1.3.2	Tidsavhengig	5
1.4	Born fortolkningen av en bølgefunksjon	5
1.4.1	Normalisering	7
1.4.2	Kvantisering	7
1.5	Informasjonen i en bølgefunksjon	7
1.5.1	Operatorer, egenverdier og egenfunksjoner	8
1.5.2	Konstruksjon av operatorer	8
1.5.3	Hermiteke operatorer	9
1.5.4	Forventningsverdier	9
1.6	Usikkerhetsprinsippet	12
2	Teknikker og applikasjoner (8)	14
2.1	Partikkel i endimesjonal boks	14
2.1.1	De akseptable løsningene	14
2.1.2	Egenskapene til løsningene	15

2.2	Bevegelse i to og flere dimensjoner	16
2.2.1	Separasjon av variable	16
2.2.2	Degenerasjon	17
2.3	“Tunnelling”	17
2.4	Energinivåene	19
2.5	Bølgefunksjonene til en harmonisk oscillator	19
2.5.1	Formene til bølgefunksjonene	19
2.5.2	Egenskapene til oscillatorer	21
2.6	Rotasjon i to dimensjoner: partikkel på en ring	22
2.6.1	Den kvalitative begrunnelsen for kvantisert rotasjon	22
2.6.2	Kvantisering av dreieimpuls	24
2.7	Rotasjon i tre dimensjoner	24
2.7.1	Schrödingerligningen	24
2.7.2	Vinkelmoment	25
2.7.3	Romkvantisering	26
2.7.4	Vektormodellen	26
2.8	Spinn	27
3	Atomstruktur og -spekter (9)	28
3.1	Strukturen til hydrogeniske atomer	29
3.1.1	Separasjon av variable	29
3.1.2	De radielle løsningene	29
3.2	Atomorbitaler og deres energier	30
3.2.1	Spesifisering av orbitaler	30
3.2.2	Energinivåene	31
3.2.3	Ioniseringsenergier	31
3.2.4	Skall og underskall	31
3.2.5	s-orbitalene	31
3.2.6	Radiell distrubusjon funksjoner	32
3.2.7	p-orbitalene	32
3.2.8	d-orbitalene	32
3.3	Spektroskopiske overganger og overgangsregler (“selection rules”)	33
3.4	Orbitalaproximasjonen	34
3.4.1	Pauli-prinsippet	34
3.4.2	Penetrering og skjerming	36
3.4.3	Ioniseringsenergier og elektronaffiniteter	36
3.5	Selvstendig felt orbitaler (self-consistent field orbitals)	36
3.6	Singlet og triplet tilstander	37
3.7	Spinn-bane kobling	38
3.7.1	Totalt vinkelmoment	38
3.8	Termsymboler og overgangsregler	38
3.8.1	Det totale orbital vinkelmomentet.	38
3.8.2	Multiplisiteten	39
3.8.3	Totalt vinkelmoment	39
3.8.4	Overgangsregler	40

II	Struktur	42
4	Molekylstruktur (10)	43
4.1	Homonukleære diatomiske molekyler	44
4.2	Fleratomige molekyler	45
4.3	Hydrogen molekylionet	46
4.3.1	Lineærkombinasjoner av atomorbitaler	46
4.3.2	Bindende orbitaler	46
4.3.3	Antibindende orbitaler	47
4.4	Homonukleære diatomiske molekyler	49
4.4.1	σ Orbitaler	49
4.4.2	π Orbitaler	50
4.4.3	Overlapp integralet	50
4.4.4	Den elektroniske strukturen til homonukleære diatomiske molekyler . . .	51
4.4.5	Fotoelektron spektroskopi	51
4.5	Heteronukleære diatomiske molekyler	52
4.5.1	Polare bindinger	52
4.5.2	Elektronegativitet, χ	53
4.5.3	Variasjonsprinsippet	53
4.6	Hückel approksimasjonen	56
4.6.1	Eten og grenseorbitaler	56
4.6.2	Matriseformuleringen av Hückelmetoden	57
4.6.3	Butadien og π -elektron bindingsenergi	57
4.6.4	Benzen og aromatisk stabilitet	57
4.7	Beregningskjemi	58
4.7.1	Hartree-Fock ligningene	58
4.7.2	Semiempiriske og ab initio (!?) metoder	59
4.7.3	Tetthetsfunksjonalteori	59
4.8	Forutsigelse av molekylegenskaper	60
4.8.1	Elektrontetthet og elektrostatisk potensial-flater	60
5	Molekylsymmetri (11)	61
5.1	Operasjoner og symmetrielementer	61
5.1.1	Notasjon	61
5.1.2	Kriteriet for å være en gruppe	63
5.2	Symmetriklassifisering av molekyler	63
5.3	Umiddelbare konsekvenser av symmetri	64
5.3.1	Polaritet	64
5.3.2	Kiralitet	64
5.4	Karaktertabeller og symmetribenevninger ("labels")	65
5.5	Forsvinnende integraler og orbitaloverlapp	65
5.5.1	Kriteriet for forsvinnende integraler	66
5.5.2	Orbitaler med overlapp ulik null	66
5.5.3	Symmetritilpassede lineærkombinasjoner	67
5.6	Forsvinnende integraler og overgangsregler	69

III Molekylær Spektroskopi 71

6 Rotasjons- og vibrasjonsspektre (12)	72
6.1 Overgangsregler og overgangsmomenter	72
6.2 Trehetsmomenter	73
6.3 Rotasjonsenerginivåene	73
6.3.1 Stark effekten	73
6.4 Rotasjonsoverganger	74
6.4.1 Rotasjons overgangsregler	74
6.4.2 Opptredenen til rotasjonsspektre	74
6.5 Rotasjons Raman spektre	75
6.6 Molekylære vibrasjoner	76
6.7 Overgangsregler	77
6.8 Anharmonisitet	77
6.9 Vibrasjon-rotasjon spektre	77
6.9.1 Spektralgrener	78
6.9.2 Kombinasjonsforskjeller	78
6.10 Vibrasjons Raman spektre av diatomære molekyler	78
6.11 Normal moduser	78
6.12 Symmetriaspektene ved molekylære vibrasjoner	79
6.12.1 Den infrarøde aktiviteten til normalmoduser	79
6.12.2 Raman aktiviteten til normalmoduser	79
7 Elektroniske overganger (13)	80
7.1 Intensitetsmålinger	80
7.2 Elektroniske spektre til diatomære molekyler	81
7.2.1 Termsymboler	81
7.2.2 Overgangsregler	83
7.2.3 Vibrasjonsstruktur	84
7.2.4 Rotasjonsstruktur	84
7.3 Elektroniske spektre til polyatomære molekyler	84
7.3.1 d-d overganger	84
7.3.2 Ladningsoverføringsoverganger	84
7.4 Fluorescens og fosforescens	85
7.4.1 Fluorescens	85
7.4.2 Fosforescens	85
7.5 Dissosiasjon og predissosiasjon	86

IV Kinetikk 87

8 Hastigheten til kjemiske reaksjoner (21)	88
8.1 Eksperimentelle teknikker	88
8.2 Reaksjonsrater	88
8.2.1 Definisjonen på rate	88
8.2.2 Rate lover og rate konstanter	89
8.2.3 Reaksjonsorden	90

8.2.4	Bestemmelsen av rate loven	90
8.3	Integrerte rate lover	90
8.3.1	Førsteordens reaksjoner	90
8.3.2	Halveringstider og tidskonstanter	90
8.3.3	Andreordens reaksjoner	91
8.4	Reaksjoner som går mot likevekt	92
8.4.1	Førsteordens reaksjoner nær likevekt	92
8.4.2	Avspenningsmetoder	92
8.5	Temperaturavhengigheten til reaksjonsrater	92
8.5.1	Arrhenius parameterene	92
8.5.2	Tolkningen av parameterene	93
V	Matematikk	94
VI	Tillegg etter øvinger	97

Kapittel 0

Symboler, konstanter og operatorer

0.1 Symboler

Symbol	Definisjon	Enhet
λ	Bølgelengde	
ν	Frekvens	1Hz = 1s ⁻¹
$\tilde{\nu}$	Bølgetall, $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$	1cm ⁻¹
v	Energiniivå	
ρ	Tilstandstetthet	1J/m ⁴
ε	Energitetthet	1J/m ³
E	Energi	
k	Boltzmanns konstant, $k = 1,381 \times 10^{-23}$	1J/K
h	Plancks konstant, $h = 6,626 \times 10^{-34}$	1J · s
\hbar	$\hbar = h/2\pi = 1,0557 \cdot 10^{-34}$	1J · s
P	Sannsynlighet, $P = \Psi ^2 \cdot V$	
p	Bevegelsesmengde / impuls	
E_k	Kinetisk ennergi	
V	Potensiell energi	
J	Vinkelmoment	
I	Treghetsmoment eller ioniseringsenergi. $I = mr^2$ eller $I = hcR_H$ (hydrogen)	
Z	Atomnummer	
R_H	Rydbergkonstanten for hydrogen, $R_H = 109\,677$	cm ⁻¹
μ	Redusert masse, $1/\mu = 1/m_e + 1/m_N$	
a_0	Bohr-radiusen, $a_0 = 52,9\,pm$	
j_0	$j_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$	

Symbol	Definisjon	Enhet
μ_{fi}	Overgangsdipolmoment, $\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$	
$\vec{\mu}$	Permament elektrisk dipolmoment	
K	Kvantetall, angir et element på hovedaksen	
J	Rotasjonskvantetall	
j^2	Kvadratet av størrelsen til vinkelmomentet, $j^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$	
\tilde{B}	Rotasjonskonstanten til et molekyl, $\tilde{B} = \frac{h}{4\pi c I}$, og $\tilde{A} = \frac{h}{4\pi c I_{\parallel}}$, $\tilde{B} = \frac{h}{4\pi I_{\perp}}$	
$\tilde{F}(J)$	Energi til rotasjonstilstand. Rotasjonsuttrykket. $\tilde{F}(J) = \tilde{B}J(J+1)$	
k_f	Kraftkonstanten til en binding	
m_{eff}	Effektiv masse, $m_{eff} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$	
ε	Molar absorpsjons koeffisient	$\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$ eller $\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \times \text{cm}}$
ξ_J	Reaksjonsomfang for komponent J	
ν_J	Støkiometrisk tall for komponent J	
v	Reaksjonsrate	$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$ eller $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
n	Hovedkvantetall	
l	Orbitalt vinkelmoment kvantetall	
m_l	Magnetisk kvantetall (proj. av l på z -aksen), $m_l = l, l-1, \dots, -l$	
s	Spinnkvantetall. $s = 1/2$ for elektroner.	
m_s	Spinn magnetisk kvantetall, $m_s = s, s-1, \dots, -s$	
j	Totalt vinkelmoment kvantetall, $j = l \pm s$	
L	Totalt orbitalt vinkelmoment kvantetall, $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 $	
M_L	$M_L = L, L-1, \dots, -L$	
S	Totalt spinn kvantetall, $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, s_1 - s_2 $	
M_S	$M_S = S, S-1, \dots, -S$	
J	Totalt vinkelmoment kvantetall, $J = L + s$ eller $J = L - s$	
Σ	$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S$	
\propto	“Proporsjonal med”	
\simeq	“Asymptotically equal to” - Asymptotisk lik med	
$\int d\tau$	Integrasjon over alle hele rommet	
Λ	$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$	

0.2 Konstanter

Navn	Symbol	Verdi
Boltzmanns konstant	k	$1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
Lyshastigheten	c	$3 \times 10^8 \text{ m/s}$
Plancks konstant	h	$6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $\hbar = 1,055 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Rydberg konstanten (hydrogen)	R_H	$109\,677 \text{ cm}^{-1}$
Vakuumpervitiveteten	ε_0	$8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
Bohr-radius	a_0	$52,9 \text{ pm}$

0.3 Operatorer

Operator	Verdi
\hat{H} , Hamiltonoperatoren	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$
∇^2 , Laplacian	$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
\hat{H} for hydrogenisk atom	$\hat{H} = \hat{E}_{k, \text{elektron}} + \hat{E}_{k, \text{kjerne}} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$
\hat{p} , Impuls/moment	$\vec{p} = [\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z] = \frac{\hbar}{i} \nabla$, $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$
\vec{r} , posisjon	$\vec{r} = [\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}]$, $\hat{x} = x$ (altså multiplikasjon med x)
\hat{E}_k	$\hat{E}_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$
\hat{V}	$\hat{V} = \frac{1}{2} kx^2$ der k er en konstant.
\hat{l} , Orbitalt vinkelmoment	$\hat{l} = \vec{r} \times \vec{p} = (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)\vec{i} - (\hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_x)\vec{j} + (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x)\vec{k}$
$\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$	$\hat{l}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$, $\hat{l}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$, $\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
\hat{l}^2	$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = \hbar^2 \Lambda^2$
\hat{H} , H_2^+	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V$ $V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$
$\hat{\mu}$, El. dipolmoment for hydrogenisk atom	$\hat{\mu} = -e\vec{r}$, $\hat{\mu}_x = -ex$, $\hat{\mu}_y = -ey$, $\hat{\mu}_z = -ez$

0.4 Bølgefunksjoner

1D	$\Psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$
Partikkel i 1D boks	$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$ $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$ $n = 0, 1, 2, \dots$ $0 \leq x \leq L$
Elektron i hydrogenisk atom	Radiell: $\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$ (Se Tabell 2.2 for Y) Angulær: Se Tabell 3.1

Del I

Kvanteteori

Kapittel 1

Introduksjon og prinsipper (7)

1.1 Energikvantisering

1.1.1 “Black-body radiation”

Black-body radiation En ideell utsender som er et objekt som kan sende ut og absorbere alle bølgelengder av stråling uniformt.

Alle varme objekter emitterer elektromagnetisk stråling.

Energitettheten er gitt ved $d\varepsilon(\lambda, T) = \rho(\lambda, T) d\lambda$, og den totale energitettheten over et område er integralet over alle bølgelengder:

$$\varepsilon(T) = \int_0^{\infty} \rho(\lambda, T) d\lambda \quad (1.1.1)$$

Der ρ er proporsjonalitetskonstanten mellom $d\varepsilon$ og $d\lambda$, og kalles tilstandstettheten. En stor tilstandstetthet ved temp. T og og bølgelengde λ betyr at det er mye energi assosiert med bølgelengdene mellom λ og $\lambda + d\lambda$ ved den temperaturen.

Totalenergien E er videre gitt ved energitettheten multiplisert med volumet:

$$E(T) = V\varepsilon(T) \quad (1.1.2)$$

ligningen for tilstandstettheten er gitt ved Rayleigh-Jeans lov:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (1.1.3)$$

der k er Boltzmann's konstant: $k = 1,381 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$. Loven fungerer bra ved lange bølgelengder, men fungerer ikke ved korte.

Planck rettet på dette ved å si at

$$E = nh\nu \quad n = 1, 2, \dots$$

der h er Plancks konstant: $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$. Ut ifra dette utledet han *Planckdistribusjonen*:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)} \quad (1.1.4)$$

og ut ifra dette får vi et nytt uttrykk for energitettheten:

$$\varepsilon(T) = \int_0^\infty \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)} d\lambda = aT^4 \quad \text{der} \quad a = \frac{8\pi^5 k^4}{15 (hc)^3} \quad (1.1.5)$$

1.1.2 Varmekapasitet

Molar varmekapasitet ved konstant volum, Debye formelen:

$$C_{V,m} = 3Rf_D(T) \quad f_D(T) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \theta_D = \frac{h\nu_0}{k} \text{ (Debye temp.)} \quad (1.1.6)$$

1.1.3 Atom- og molekylspektre

Spektroskopi gir ganske dirkete beviser for kvantiseringen av energi. Man ser at atomer og molekyler bare emitterer stråling ved diskrete bølgelengder, altså med bestemt energi. Det kan forstås hvis energien til atomer og molekyler også er begrenset til diskrete verdier, for da kan energi bare absorberes og avgis i diskrete mengder.

Hvis energien til et atom avtar med ΔE , er energien til den utsendte strålingen med frekvens ν gitt ved Bohrs frekvensforhold:

$$\Delta E = h\nu \quad (1.1.7)$$

1.2 Bølge-partikkel dualitet

1.2.1 Partikkel-naturen til elektromagnetisk stråling

Det at elektromagnetisk stråling med frekvensen ν bare kan ha energiene $0, h\nu, 2h\nu, \dots$ antyder at man kan se på det som at det består av $0, 1, 2, \dots$ partikler, der hver partikkel har energien $h\nu$. Disse partiklene kalles for *fotoner*. Energien til et foton generert av en energiovergang er gitt ved $\Delta E = h\nu$.

Når et foton med tilstrekkelig høy energi treffer et metall, sendes det ut et elektron med kinetisk energi

$$E_k = \frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi \quad (1.2.1)$$

der Φ er karakteristisk for metallet og kalles dets *arbeidsfunksjon*, og er energien som kreves for å fjerne elektronet fra metallet til uendelig langt borte (tilsvarende ioniseringsenergien til et individuelt atom/molekyl). Dette fenomenet kalles *den fotoelektriske effekt*.

Ser fra Ligning 1.2.1 at elektronet ikke kan sendes ut hvis fotonet har lavere energi enn Φ , og at energien til det utsendte fotonet vil øke lineært med frekvensen til strålingen. Ser også at når et foton kolliderer med et elektron, gir den fra seg all energien sin, dermed sendes elektronet ut umiddelbart.

1.2.2 Bølgekarakteren til partikler

Man kan se at partikler har bølgeegenskaper ved f.eks. å sende de gjennom en krystall / gullfolie, og se på diffraksjonen som oppstår. Har blitt gjort med bl.a. elektroner, protoner, og α -partikler. Bølgelengden til partikler er gitt ved *de Broglie forholdet*:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.2.2)$$

der $p = mv$ (bevegelsesmengden/impulsen).

1.3 Schrödinger ligningen

Schrödingerligningen erstatter Newtons 2. lov: $\vec{F} = m\vec{a}$.

1.3.1 Tidsuavhengig

Den tidsuavhengige Schrödinger ligningen for en partikkel med masse m og energi E i et system som ikke endrer seg med tiden (f.eks. volumet endrer seg ikke). Faktoren V er den potensielle energien til partikkelen. Den andre faktoren angir den kinetiske energien.

$$1D : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (1.3.1)$$

$$3D : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (1.3.2)$$

Se matematikk delen for ∇^2 i sfæriske systemer.

Schrödinger ligningen på den generelle formen skrives gjerne

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.3.3)$$

Der \hat{H} er Hamiltonoperatoren for systemet:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (1.3.4)$$

1.3.2 Tidsavhengig

Hvis systemet forandrer seg over tid, må man løse den tidsavhengige Schrödingerligningen:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (1.3.5)$$

1.4 Born fortolkningen av en bølgefunksjon

Et sentralt prinsipp i kvantemekanikken er at bølgefunksjonen inneholder *all* dynamisk informasjon om systemet den beskriver. Her konsentrerer vi oss om informasjonen den inneholder om posisjonen til partikkelen. *Borns fortolkningsregel* sier at:

Hvis bølgefunksjonen til en partikkel har verdien Ψ i et punkt x , er sannsynligheten for å finne partikkelen mellom x og $x+dx$ proporsjonal med $|\Psi|^2 dx$.

Dette kommer fra bølgeteorien for lys, der man ser på kvadratet av amplituden som intensiteten, og dermed et mål for sannsynligheten for å finne et foton i området.

Dermed er $|\Psi|^2$ sannsynlighetstettheten:

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi \quad (1.4.1)$$

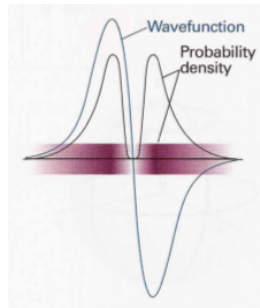
og for å finne sannsynligheten må den multipliseres med lengden til det infinitesimale området dx (Figur 1.4.2). Selve bølgefunksjonen Ψ^2 kalles sannsynlighetsamplituden.

For en partikkel i tre dimensjoner, avhenger bølgefunksjonen av punktet r , med koordinatene x, y, z , og tolkningen av $\Psi(r)$ blir Borns fortolkning følgende:

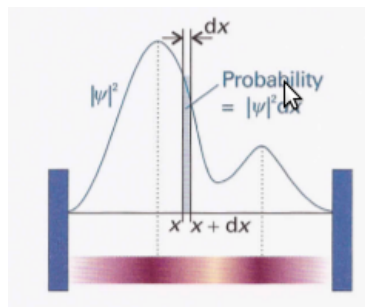
Hvis bølgefunksjonen til en partikkel har verdien Ψ i et punkt r , er sannsynligheten for å finne partikkelen i et infinitesimalt volum $d\tau = dxdydz$ i det punktet proporsjonal med $|\Psi|^2 d\tau$.

Born fortolkningen gjør at vi ikke trenger å tenke på betydningen av en negativ / kompleks verdi av Ψ , fordi $|\Psi|^2$ er reell og aldri negativ. Om bølgefunksjonen har positiv eller negativ/kompleks verdi har ingen direkte betydning. Både positive og negative verdier av Ψ kan gi en høy sannsynlighet for å finne partikkelen i området (Figur 1.4.1).

Men de kan likevel ha indirekte betydning, fordi det fører til en mulighet for interferens mellom forskjellige bølgefunksjoner.



Figur 1.4.1: Sannsynlighetstetthet



Figur 1.4.2: Sannsynlighet = $|\Psi|^2 dx$

1.4.1 Normalisering

En matematisk egenskap ved Schrödingerligningen er at hvis Ψ er en løsning, er $N\Psi$ også det, der N er en hvilken som helst konstant. Dermed kan man alltid finne en normaliseringskonstant N . En bølgefunksjon er normalisert hvis $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau = 1$ (dvs. at sannsynligheten for å finne partikkelen i partikkelen hvor som helst i rommet er lik 1).

$$P = N^2 \int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \implies N = \frac{1}{\sqrt{\int \Psi^* \Psi d\tau}} \quad (1.4.2)$$

1.4.2 Kvantisering

Borns fortolkningsregel fører til en del begrensninger:

- Ψ kan ikke være uendelig noen steder. $\int \Psi^* \Psi d\tau$ ville da blitt uendelig, og man ser fra Ligning 1.4.2 at normaliseringskonstanten da ville blitt 0, slik at bølgefunksjonen ville blitt 0 overalt, untatt der den er uendelig, noe som er fysisk sett uakseptabelt.
- Ψ må være entydig bestemt. Man kan tenke seg løsninger på Schrödingerligningen som gir flere enn en verdi av $|\Psi|^2$ i hvert punkt, men det ville vært absurd om en partikkel hadde mer enn én sannsynlighet for å befinne seg i et punkt.
- Den andrederiverte av Ψ må være definert fordi Schrödingerligningen er en andreordens diff. ligning. Den må altså:
 - Være kontinuerlig
 - Ha en kontinuerlig krumning
- Ψ kan ikke være 0 overalt, fordi partikkelen den beskriver må være et sted.

Det er altså ganske strenge begrensninger for hva som er en akseptabel bølgefunksjon, slik at de aller fleste verdier av E ikke har noen akseptable funksjoner. Man ser altså at en konsekvens av Schrödingerligningen er at energien til en partikkel er kvantisert.

1.5 Informasjonen i en bølgefunksjon

Schrödingerligningen for en partikkel med masse m som kan bevege seg fritt parallelt med x-aksen uten potensiell energi får man ved å sette $V = 0$ i Ligning 1.3.1:

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

som gir at

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

der A og B er konstanter.

1.5.1 Operatorer, egenverdier og egenfunksjoner

Når Schrödingerligningen skrives på formen $\hat{H}\Psi = E\Psi$ er den en egenverdiligning, en ligning på formen

$$(\text{operator})(\text{egenfunksjon}) = (\text{egenverdi}) \times (\text{egenfunksjon})$$

som kan skrives

$$\hat{\Omega}\Psi = \omega\Psi$$

der ω er egenverdien og Ψ er egenfunksjonen til operatoren $\hat{\Omega}$.

Man kan altså si at å løse Schrödingerligningen er det samme som å finne egenverdiene og egenfunksjonene til hamiltonoperatoren til systemet.

1.5.2 Konstruksjon av operatorer

Egenverdi ligning mønsteret gjentas for andre observable, dvs. målbare egenskaper til systemet. F.eks. impulsen eller det elektriske dipolmomentet. Man kan altså ofte skrive

$$(\text{Operator som svarer til en observabel})\Psi = (\text{verdi av observabel}) \times \Psi$$

Symbolet $\hat{\Omega}$ tolkes da som en operator, f.eks. Hamiltonoperatoren hvis den observable er energi, eller \hat{p}_x hvis den observable er bevegelsesmengde.

For å komme fram til operatoren for kinetisk energi, bruker man relasjonen $E_k = p_x^2/2m$ og at $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ og finner at

$$\hat{E}_k = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (1.5.1)$$

Når vi også har at

$$\hat{V} = \frac{1}{2}kx^2 \quad (1.5.2)$$

finner vi at operatoren for total energi, hamiltonoperatoren, er

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V} \quad (1.5.3)$$

Når en bølgefunksjon er sterkt kurvet, er bidraget til kinetisk energi stort. Den totale kinetiske energien er lik integralet av alle bidragene av kinetisk energi i hvert område. Vi kan dermed forvente at en partikkel har høy kinetisk energi hvis kurvaturen til bølgefunksjonen er stor.

Definisjon 1.1. Kurvatur

$$\frac{d^2 f/dx^2}{(1 + d^2 f/dx^2)^{3/2}} \quad (1.5.4)$$

1.5.3 Hermiteske operatorer

Alle kvantemekaniske operatorer som svarer til observable har en spesiell matematisk egenskap: der er "hermiteske". En hermitesk operator er en der følgende er sant:

$$\int \Psi_i^* \hat{O} \Psi_j d\tau = \left\{ \int \Psi_j^* \hat{O} \Psi_i d\tau \right\}^* \quad i \neq j \quad (1.5.5)$$

Dvs. at det ikke har noen betydning om man lar operatoren virke på Ψ_j og så integrere, eller om man i stedet lar den virke på Ψ_i , integrere og så ta komplekskonjugatet

Fra forelesninger:

En hermitesk operator må oppfylle følgende :

$$\int \Psi^*(x) H \phi(x) dx = \int \phi^*(x) H \Psi(x) dx^* \quad (1.5.6)$$

$$\langle \Psi | H \phi \rangle = \langle H \Psi | \phi \rangle \quad (1.5.7)$$

$$H \Psi = E \Psi, \quad E \in \mathbb{R} \quad (1.5.8)$$

- Egenverdiene til en hermitesk operator er reelle.
- *Egenfunksjonene til en hermitesk operator er ortogonale. dvs. at integralet over hele rommet av produktet deres er lik 0: $\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0, i \neq j$.*
Generelt: bølgefunksjonene som tilsvarer forskjellige egenverdier til en hermitesk operator er ortogonale.
- Sett med funksjoner som er normaliserte og innad ortogonale kalles *ortonormale*.

1.5.4 Forventningsverdier

Ser på bølgefunksjonen

$$\Psi = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$$

og setter $A = B$. Hvis vi vil finne bevegelsesmengden til partikkelen den beskriver får vi fort problemer hvis vi bruker operator-metoden. Hvis vi opererer med \hat{p}_x finner vi at

$$\hat{p}_x \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi}{dx} = \frac{2\hbar}{i} A \frac{d \cos kx}{dx} = \frac{-2k\hbar}{i} A \sin kx$$

Dette er ikke en egenverdiligning, fordi funksjonen til venstre er ulik funksjonen til høyre ($\cos kx \neq \sin kx$).

Siden bølgefunksjonen ikke er en egenfunksjon til en operator, har ikke operatoren en bestemt verdi. Men i dette eksempelet er ikke bevegelsesmengden helt ubestemt, fordi cosinusbølgefunksjonen er en lineærkombinasjon (superposisjon) av e^{ikx} og e^{-ikx} , som individuelt svarer til

bestemte bevegelsesmengder. Dette kan skrives

$$\Psi = \underbrace{\Psi_{\rightarrow}}_{\substack{\text{Parikkel med} \\ \text{bevegelsesmengde} \\ +k\hbar}} + \underbrace{\Psi_{\leftarrow}}_{\substack{\text{Partikkel med} \\ \text{bevegelsesmengde} \\ -k\hbar}}$$

Tolkningen av denne sammensatte bølgefunksjonen er at hvis man måler bevegelsesmengden til partikkelen mange ganger, vil størrelsen alltid være $k\hbar$, men fordi de to opptrer i like stor grad i superposisjonen, vil halvparten av observasjonene vise at partikkelen beveger seg til høyre ($p_x = +k\hbar$), og halvparten vil vise at den beveger seg til venstre ($p_x = -k\hbar$). Vi kan ikke forutsi i hvilken retning partikkelen vil bevege seg, vi kan bare si at sjansen for at vi observerer at den beveger seg mot høyre er den samme som for at den beveger seg mot venstre.

Den samme tolkningen gjelder for en bølgefunksjon skrevet som en kombinasjon av en egenfunksjon og en operator. Man antar derfor at bølgefunksjonen kan skrives som en lineærkombinasjon av mange lineær bevegelsesmengde egenfunksjoner og kan skrives som lineærkombinasjonen

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots = \sum_k c_k \Psi_k \quad (1.5.9)$$

der c_k er numeriske (muligens komplekse) koeffisienter og Ψ_k tilsvarende forskjellige bevegelsesmengdetilstander (*moment-/impuls-tilstander*). Man har da videre fra kvantemekanikken at

1. Når momentet måles, vil man med en enkelt måling finne en av egenverdiene som tilsvarende til Ψ_k som bidrar til superposisjonen.
2. Sansynligheten for å måle en bestemt egenverdi i en serie av observasjoner er proporsjonal med $|c_k|^2$ til den tilsvarende koeffisienten i lineærkombinasjonen.
3. Gjennomsnittsverdien til et stort antall observasjoner er gitt ved forventningsverdien, $\langle \Omega \rangle$, til operatoren som tilsvarende den observablen man er interessert i.

Definisjon 1.2. Forventningsverdien til en operator $\hat{\Omega}$ er definert som

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau \quad (1.5.10)$$

Denne er kun gyldig for normaliserte bølgefunksjoner.

For ikke normalisert bølgefunksjon:

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (1.5.11)$$

(integralet under brøkstreken blir 1 hvis bølgefunksjonen er normalisert)

Har videre at hvis Ψ er en normalisert egenfunksjon av $\hat{\Omega}$ med egenverdi ω , er forventningsverdien til $\hat{\Omega}$

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \underbrace{\hat{\Omega} \Psi}_{\omega \Psi} d\tau = \int \Psi^* \omega \Psi d\tau = \omega \int \underbrace{\Psi^* \Psi}_{|\Psi|^2} d\tau = \omega \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx dy dz = \omega$$

Dette tolkes som at, fordi alle observasjoner av egenskapen Ω resulterer i verdien ω (fordi bølgefunksjonen er en egenfunksjon av $\hat{\Omega}$, er gjennomsnittsverdien av alle målingene også ω).

En bølgefunksjon som ikke er en egenfunksjon av operatoren man er interessert i kan bli skrevet som en lineærkombinasjon av egenfunksjoner. Vi antar her at bølgefunksjonen er en sum av to egenfunksjoner, da har man at

$$\begin{aligned}\langle \Omega \rangle &= \int (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2)^* \hat{\Omega} (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) d\tau \\ &= \int (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2)^* (c_1 \hat{\Omega} \Psi_1 + c_2 \hat{\Omega} \Psi_2) d\tau \\ &= \int (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2)^* (c_1 \omega_1 \Psi_1 + c_2 \omega_2 \Psi_2) d\tau \\ &= c_1^* c_1 \omega_1 \underbrace{\int \Psi_1^* \Psi_1 d\tau}_1 + c_2^* c_2 \omega_2 \underbrace{\int \Psi_2^* \Psi_2 d\tau}_1 + c_2^* c_1 \omega_1 \underbrace{\int \Psi_2^* \Psi_1 d\tau}_0 + c_1^* c_2 \omega_2 \underbrace{\int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau}_0\end{aligned}$$

De to første integralene blir 1 for de er individuelt normalisert, de to siste blir 0 fordi de tilsvarer forskjellige egenverdier for en hermiteske operator og dermed er ortogonale. Dermed har vi at

$$\langle \Omega \rangle = |c_1|^2 \omega_1 + |c_2|^2 \omega_2$$

Altså: forventningsverdien er summen av de to egenverdiene ganget med sansynligheten for at hver av dem vil bli funnet i en serie med målinger.

Eksempel 1.1. Kalkuler avstanden til et elektron fra kjernen i hydrogenatomet ved den laveste energitilstanden.

Den gjennomsnittlige radien er forventningsverdien til operatoren som tilsvarer avstanden fra atomkjernen, som er multiplikasjon med r . For å evaluere $\langle r \rangle$ må vi vite den normaliserte bølgefunksjonen (se eks. 7.4, side 764), og så evaluere integralet i ligning 1.5.10:

$$\langle r \rangle = \int \Psi^* r \Psi d\tau = \int r |\Psi|^2 d\tau$$

som evalueres med sfæriske koordinater: $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$:

$$\langle r \rangle = \frac{1}{\pi a_0^3} \underbrace{\int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr}_{3a_0^4/2^3} \underbrace{\int_0^\pi \sin \theta d\theta}_2 \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} = \frac{3}{2} a_0$$

Dvs. at gjennomsnittet av et stort antall målinger vil bli $\frac{3}{2} a_0$. Hver enkelt observasjon vil ikke bli det, da bølgefunksjonen ikke er en egenfunksjon av operatoren som svarer til r .

Kinetisk energi til partikkel i en dimensjon

Den kinetiske energien til en partikkel i en dimensjon er gitt ved

$$\langle E_k \rangle = \int \Psi^* \hat{E}_k \Psi dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi^* \frac{d^2 \Psi}{dx^2} dx$$

1.6 Usikkerhetsprinsippet

Heisenbergs usikkerhetsprinsipp: Det er umulig å bestemme både momentet og posisjonen til en partikkel nøyaktig samtidig.

Altså: hvis vi vet posisjonen til en partikkel helt nøyaktig, kan vi ikke si noe om momentet til partikkelen og vice versa.

Matematisk kan dette skrives

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (1.6.1)$$

der Δp er usikkerheten i lineært moment parallellt med aksene q , og Δq er usikkerheten i posisjon langs den aksene, der Δp og Δq er gitt ved

$$\Delta p = \left\{ \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \right\}^{1/2} \quad \Delta q = \left\{ \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 \right\}^{1/2}$$

Se side 276-277 for utledning.

Man ser at hvis man er helt sikker på momentet til partikkelen, $\Delta p = 0$, kan Ligning 1.6.1 kun tilfredsstilles hvis $\Delta q = \infty$, som vil si total usikkerhet for posisjonen.

NB! Disse relasjonene sier bare noe om moment og posisjon langs samme akse. Man kan godt bestemme moment parallellt x-aksen nøyaktig samtidig som man bestemmer posisjonen langs y-aksen nøyaktig.

Komplementære observable

To observable Ω_1 og Ω_2 er komplementære hvis

$$\hat{\Omega}_1 (\hat{\Omega}_2 \Psi) \neq \hat{\Omega}_2 (\hat{\Omega}_1 \Psi) \quad (1.6.2)$$

Effekten av to operatorer kommuterer hvis operatorene er uavhengige av rekkefølgen:

$$[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = 0 \quad (1.6.3)$$

Når effekten av to operatorer avhenger av rekkefølgen deres, sier man at de *ikke* kommuterer. De forskjellige utfallene av effekten av å bruke $\hat{\Omega}_1$ og $\hat{\Omega}_2$ i forskjellige rekkefølger uttrykkes ved å innføre kommutatoren til de to operatorene, som er definert som

$$[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1 \quad (1.6.4)$$

Kommutatoren for operatorene for posisjon og lineært moment er

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = -\frac{\hbar}{i} = i\hbar \quad (1.6.5)$$

Med kommutatorer kan man også få en mer generell form for heisenbergs usikkerhetsprinsipp:

$$\Delta\Omega_1\Delta\Omega_2 \geq \frac{1}{2} \left| \left\langle [\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] \right\rangle \right| \quad (1.6.6)$$

Det er umulig å samtidig bestemme, helt nøyaktig, verdien til et tilfeldig par med observable med operatorer som ikke kommuterer.

Kapittel 2

Teknikker og applikasjoner (8)

2.1 Partikkel i endimesjonal boks

Man ser her på en partikkel i boks med masse m , mellom to vegger ved $x = 0$ og $x = L$. Den potensielle energien er 0 inne i boksen, og stiger raskt til ∞ ved veggene.

2.1.1 De akseptable løsningene

Man kommer fram til løsningene

$$\Psi_k(x) = C \sin kx + D \cos kx \quad E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (2.1.1)$$

For en fri partikkel vil alle verdier av E_k tilsvare en akseptabel løsning, men når partikkelen er inne i et avgrenset område, må bølgefunksjonen tilfredsstille grenseforholdene. Bølgefunksjonen må være 0 når $V = \infty$, altså kan ikke partikkelen være ved veggen, altså ved $x = 0$ og $x = L$. Altså:

$$\begin{aligned} \Psi_k(0) &= 0 \\ \Psi_k(L) &= 0 \end{aligned}$$

Dette antyder energikvantisering:

Ser på veggen i $x = 0$. Ifølge Ligning 2.1.1 har man at $\Psi(0) = D$, og fordi $\Psi(0) = 0$ må $D = 0$. Bølgefunksjonen er altså på formen $\Psi(x) = C \sin kx$ ved $x = 0$.

Ved den andre veggen, $x = L$ har man $\Psi(L) = C \sin kL$ som også må være 0. $C = 0$ gir $\Psi_k(x) = 0$ for alle verdier av x , som er i konflikt med Born fortolkningen (partikkelen må være et sted). Derfor må kL velges slik at $\sin kL = 0$, som man får når

$$kL = n\pi \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.1.2)$$

($n = 0$ utelukkes fordi det antyder at $k = 0$ og $\Psi_k(x) = 0$ overalt fordi $\sin 0 = 0$). Negative verdier endrer bare fortegnet til $\sin kL$, de gir ikke opphav til en ny bølgefunksjon. Dermed er (de normerte) bølgefunksjonene

$$\Psi_n(x) = C \sin(n\pi x/L) \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.1.3)$$

Og C finnes ved

$$C = \sqrt{\int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx} = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (2.1.4)$$

Merknad 2.1. Hvis $|\Psi|^2$ er uavhengig av x , er posisjonen til partikkelen fullstendig uforutsigbar.

2.1.2 Egenskapene til løsningene

Nar man finner verdiene for C i ligninen over, kommer man frem til den endelige løsningen på bølgefunksjonen:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.1.5)$$

der n er kvantetallet, som angir tilstanden til systemet. For en partikkel i boks er det et uendelig antall gyldige løsninger, og kvantetallet n spesifiserer den vi er interessert i. Kvantetallet kan i tillegg brukes til å kalkulere energien som tilsvarer tilstanden og skrive ut bølgefunksjonen eksplisitt.

Det lineære momentet til en bølgefunksjon er ikke veldefinert, fordi bølgefunksjonen $\sin kx$ ikke er en egenfunksjon av lineært moment operatoren. Men hver bølgefunksjon er en superposisjon av moment egenfunksjoner:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} = \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{L}} (e^{ikx} - e^{-ikx}) \quad k = \frac{n\pi}{L} \quad (2.1.6)$$

halvparten av målinger vil gi at momentet er $+\hbar k$ og halvparten vil gi $-\hbar k$, partikkelen beveger seg altså mot høyre halvparten av tiden og mot venstre andre halvparten av tiden.

Fordi n ikke kan være lik 0, er den laveste energien en partikkel kan ha ikke lik 0, men

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{8mL^2} \quad (2.1.7)$$

Dette kalles *nullpunktsenergien*. Den fysiske forklaringen på nullpunktsenergi, er at usikkerhetsprinsippet sier at en partikkel må ha kinetisk energi hvis den befinner seg innenfor et endelig område: hvis plasseringen ikke er helt usikker, kan ikke bevegelsesmengden være 0.

Separasjonen mellom to energinivåer er gitt ved

$$E_{n+1} - E_n = (2n + 1) \frac{\hbar^2}{8mL^2} \quad (2.1.8)$$

denne blir mindre når lenden på boksen øker, og separasjonen blir 0 når avstanden mellom veggene går mot uendelig. Atomere og molekyler i laboratoriebeholdere kan derfor behandles som at overgangsenegiene deres ikke er kvantiserte, og overgangsenegien til helt frie partikler er ikke kvantiserte.

Sannsynlighetstettheten til en partikkel i boks er

$$\Psi^2(x) = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} \quad (2.1.9)$$

og varierer med posisjon.

2.2 Bevegelse i to og flere dimensjoner

Ser her på en todimensjonal versjon av “partikkel i boks”. Området avgrenses en rektangulær overflate med lengde L_1 i x-retning og L_2 i y-retning. Den potensielle energien er 0 overalt untatt ved veggene der den er uendelig.

Schrödingerligningen er nå en partiell diff. ligning:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = E\Psi \quad (2.2.1)$$

2.2.1 Separasjon av variable

Med separasjon av variable kan man skrive om en funksjon: $\Psi(x, y) = X(x)Y(y)$. Man kan separare Ligning 2.2.1 til to ordinære diff. ligninger, en for hvert koordinat:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x X \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y Y \quad E = E_x + E_y \quad (2.2.2)$$

der E_x er energien til partikkelen som er assosiert med bevegelse av partikkelen parallelt med x-aksen, og tilsvarende for E_y . $X(x)$ er bølgefunksjonen for partikkelens bevegelse parallelt med x-aksen, og tilsvarende for $Y(y)$.

Siden hver av de to delene er lik bølgefunksjonen for endimensjonal partikkel i boks, kan vi sette at

$$X_{n_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_1}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \quad Y_{n_2}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_2}} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2} \quad (2.2.3)$$

Så, fordi $\Psi = XY$ og $E = E_X + E_Y$, får vi bølgefunksjon og energi til en partikkel i todimensjonal boks:

$$\Psi_{n_1, n_2}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{L_1 L_2}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2} \quad (2.2.4)$$

$$E_{n_1, n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad 0 \leq x \leq L_1, \quad 0 \leq y \leq L_2 \quad (2.2.5)$$

der kvantetallene har verdiene $n_1 = 1, 2, \dots$ og $n_2 = 1, 2, \dots$ uavhengig av hverandre.

Partikkel i tredimensjonal boks

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2} \sin \frac{n_3 \pi z}{L_3} \quad (2.2.6)$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad 0 \leq x \leq L_1, \quad 0 \leq y \leq L_2, \quad 0 \leq z \leq L_3 \quad (2.2.7)$$

2.2.2 Degenerasjon

Når man ser på løsningen for partikkel i todimensjonal boks med kvadratisk flate, $L_1 = L_2 = L$, blir ligningene over

$$\Psi_{n_1, n_2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \quad E_{n_1, n_2} = (n_1^2 + n_2^2) \frac{h^2}{8mL^2} \quad (2.2.8)$$

og når man tar tilfellene $n_1 = 1, n_2 = 2$ og $n_1 = 2, n_2 = 1$ finner man at

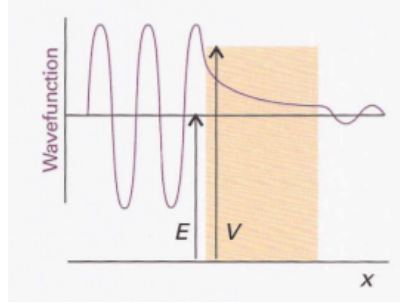
$$\begin{aligned} \Psi_{1,2} &= \frac{2}{L} \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi y}{L} & E_{1,2} &= \frac{5h^2}{8mL^2} \\ \Psi_{2,1} &= \frac{2}{L} \sin \frac{2\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} & E_{2,1} &= \frac{5h^2}{8mL^2} \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

Man ser at selv om bølgefunksjonene blir forskjellige, er energinivåene like, dvs. *degenererte*. Her er det to bølgefunksjoner med lik energi, vi sier derfor at energinivået $5 (h^2/8mL^2)$ er dobbelt degenerert.

Degenerasjonen kommer av symmetrien til systemet. Hvis man roterer $\Psi_{1,2}$ 90 grader får man $\Psi_{2,1}$. Hvis planet ikke var kvadratisk, ville ikke dette vært mulig, og bølgefunksjonene ville ikke vært degenerert.

2.3 “Tunnelling”

“Tunnelling” er penetrering inn i eller gjennom klassisk forbudte områder. Overføringssansynligheten synker eksponentielt med tykkelsen til barrieren og kvadratroten av massen til partikkelen.



Figur 2.3.1: Tunnelling

Hvis den potensielle energien til en partikkel ikke går mot uendelig ved veggene til beholderen, og $E < V$, vil ikke bølgefunksjonen gå brått mot 0. Hvis veggene er tynne (slik at partikkelens potensielle energi går mot 0 igjen etter en endelig avstand), vil bølgefunksjonen oscillere inne i boksen, så variere jevnt inne i området som representerer veggen, så oscillere igjen på andre siden (Figur 2.3.1).

Slik kan en partikkel finnes utenfor boksen selv om den ifølge klassisk mekanikk ikke har høy nok energi til å trenge gjennom. Dette kalles “tunnelling”.

Schrödingerligningen kan brukes til å beregne sannsynligheten for at en partikkel med masse m går gjennom en endelig barriere fra venstre. På venstre side av barrieren ($x < 0$) er bølgefunksjonen den for en partikkel med $V = 0$, så vi får at

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k\hbar = \sqrt{2mE_k}$$

Se side 297 og 298 for mere.

Vibrerende-/svingningsbevegelse

En partikkel gjennomgår en harmonisk bevegelse hvis den opplever en “Hooke’s lov” gjenopprettende kraft som er proporsjonal med forflytningen fra likevektsposisjonen:

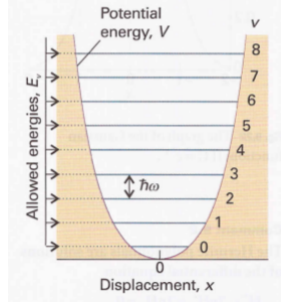
$$F = -k_f x \quad (2.3.1)$$

der k_f er en kraftkonstant. Fordi kraftens forhold til potensiell energi er uttrykt ved $F = -dV/dx$, tilsvarer kraften i Ligning 2.3.1 den potensielle energien

$$V = \frac{1}{2}k_f x^2 \quad (2.3.2)$$

videre har man at Schrödingerligningen for partikkelen er gitt ved

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}k_f x^2 \Psi = E\Psi \quad (2.3.3)$$



Figur 2.4.1: Energinivåer i en harmonisk oscillator

2.4 Energinivåene

Kvantisering av energinivåer utledes fra grenseforholdene til Ligning 2.3.3: oscillatoren kan ikke finens med uendelig stor avstand fra likevektsposisjonen, så man må ha at $\Psi = 0$ ved $x = \pm\infty$. De tillatte energinivåene er

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \omega = \sqrt{\frac{k_f}{m}} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.4.1)$$

og man ser ut ifra Ligning 2.4.1 at separasjonen mellom energinivåer er

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \quad (2.4.2)$$

som er lik for alle v (Se Figur 2.4.1). Energiseparasjonen er negliserbar for objekter med stor masse, men har stor betydning for objekter med masse som et atom. Siden den laveste tillatte verdien av v er 0, får man fra Ligning 2.4.1 at en harmonisk oscillator har nullpunktsenergi:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (2.4.3)$$

og begrunnelsen er den samme som i seksjon 2.1.2.

2.5 Bølgefunksjonene til en harmonisk oscillator

2.5.1 Formene til bølgefunksjonene

Detaljerte løsninger av Ligning 2.3.3 er en bølgefunksjon på formen

$$\Psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2} \quad y = \frac{x}{\alpha} \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk_f}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.5.1)$$

Tabell 2.1: Hermiteske polynomer

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Et viktig integral er:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'} H_v e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0 & \text{hvis } v' \neq v \\ \sqrt{\pi} \cdot 2^v v! & \text{hvis } v' = v \end{cases}$$

der N_v er en normaliseringskonstant og faktoren $H_v(y)$ er et Hermiteisk polynom (Se Tabell 2.1).

Bølgefunksjonen for grunntilstanden, $v = 0$, $H_0(y) = 1$, er da

$$\Psi_0 = N_0 e^{-x^2/2\alpha^2} \quad (2.5.2)$$

og sannsynlighetstettheten er

$$\Psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-x^2/\alpha^2} \quad (2.5.3)$$

De Hermiteske polynomene har en rekke egenskaper som forenkler mange kvantemekaniske beregninger.

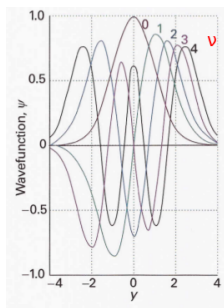
De Hermiteske polynomene er løsninger på diff. ligningen

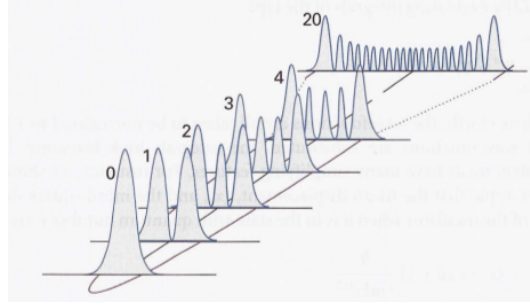
$$H_v'' - 2yH_v' + 2vH_v = 0 \quad (2.5.4)$$

der ' angir derivering. De tilfredsstiller rekursjonsrelasjonen

$$H_{v+1} - 2yH_v + 2vH_{v-1} = 0 \quad (2.5.5)$$

Noen av egenskapene til bølgefunksjonene for en harmonisk oscillator er illustrert i Figur 2.5.1


 Figur 2.5.1: Bølgefunksjoner for forskjellige verdier av ν



Figur 2.5.2: Sansynlighetsfordelinger for de første fem tilstandene til en harmonisk oscillator, og tilstanden med $v = 20$. Områdene med høyest sansynlighet er der vendepunktene er.

Se side 303 for nærmere forklaring.

2.5.2 Egeneskapene til oscillatorer

Forventningsverdien til en observabel Ω kan beregnes ved å evaluere integraler av typen

$$\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_v^* \hat{\Omega} \Psi_v dx \quad (2.5.6)$$

Disse integralene kan forenkles mye pga. de Hermiteske polynomene. F.eks. har man at den gjennomsnittlige forflytningen fra likevektsposisjonen, $\langle x \rangle$, og kvadratet av den, $\langle x^2 \rangle$, til en harmonisk oscillator med kvantetall ν er

$$\langle x \rangle = 0 \quad \langle x^2 \rangle = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{\sqrt{mk_f}} \quad (2.5.7)$$

Resultatet $\langle x \rangle = 0$ viser at oscillatoren har like stor sansynlighet for å finne seg på begge sider av $x = 0$. Resultatet av $\langle x^2 \rangle$ viser at det midlere forskyvningskvadratet øker med kvantetallet ν . Dette er illustrert i Figur

Den gjennomsnittlige potensielle energien til en oscillator, forventningsverdien til $V = \frac{1}{2}kx^2$, blir da

$$\langle V \rangle = \left\langle \frac{1}{2}k_f x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k_f}{m}} = \frac{1}{2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (2.5.8)$$

og fordi den totale energien i tilstanden med kvantetall ν er $(\nu + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ har man at

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} E_\nu \quad (2.5.9)$$

og siden den totale energien er summen av den potensielle og den kinetiske, må den kinetiske energien til oscillatoren være

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} E_v \quad (2.5.10)$$

Vi ser altså at potensiell og kinetisk energi er lik for en harmonisk oscillator, og dette er et spesialtilfelle av "The Viral Theorem":

Hvis den potensielle energien til en partikkel har formen $V = ax^b$, er forholdet mellom midlere potensiell og kinetisk energi gitt ved

$$2 \langle E_k \rangle = b \langle V \rangle \quad (2.5.11)$$

og for en harmonisk oscillator er $b = 2$, så $\langle E_k \rangle = \langle V \rangle$.

2.6 Rotasjon i to dimensjoner: partikkel på en ring

Ser på en partikkel med masse m som kan bevege seg i en sirkulær bane med radius r i xy -planet med konstant potensiell energi, som kan settes lik null. Den totale energien er altså lik den kinetiske energien: $E = E_k = \frac{p^2}{2m}$.

Ifølge klassisk mekanikk er vinkelmomentet rundt z -aksen, J_z gitt ved

$$J_z = \pm pr \quad (2.6.1)$$

så energien kan uttrykkes

$$E = \frac{J_z^2}{2mr^2} = \frac{J_z^2}{2I} \quad (2.6.2)$$

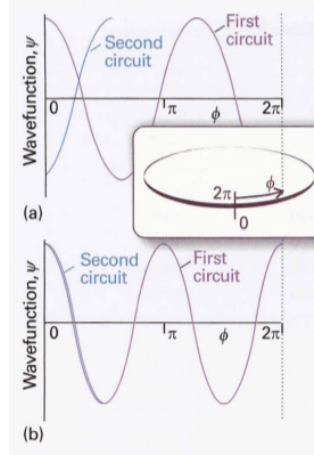
Men ikke alle verdier for vinkelmoment er tillatt, derfor er vinkelmoment og rotasjonsenergi kvantisert.

Merknad 2.2. Treghetsmomentet I er gitt ved $I = mr^2$

2.6.1 Den kvalitative begrunnelsen for kvantisert rotasjon

Fordi $J_z = \pm pr$ og de Broglie forholdet gir $p = h/\lambda$, er vinkelmomentet om z -aksen gitt ved $J_z = \pm \frac{hr}{\lambda}$ der forskjellige fortegn betegner forskjellige bevegelsesretninger. Vi ser at kortere bølgelengde gir større bevegelsesmengde. Altså: grunnen til at vinkelmomentet er kvantisert er at bølgelengden er begrenset til diskrete verdier.

Bølgelengden er begrenset til diskrete verdier fordi verdiene bølgefunksjonen gir må gjenta seg selv når vinkelengår flere omganger fra 0 til 2π . Ikke alle bølgefunksjoner har denne egenskapen (se Figur 2.6.1 der b) ikke er tillatt og a) er tillatt).



Figur 2.6.1: Ikke-tillatte / Tillatte bølgelengder

De eneste tillatte bølgelengdene er

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m_l} \quad (2.6.3)$$

der m_l er det magnetiske kvantetallet.

Merknad 2.3. $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ og beskriver momentet til orbitalen. l er orbitalt vinkelmomentkvantetall, $l = 0, 1, 2, \dots$ der 0 tilsvarer s -orbitalen, 1 tilsvarer p osv.

Verdien $m_l = 0$ tilsvarer $\lambda = \infty$, altså en bølge med uendelig bølgelengde og konstant høyde ved alle verdier av ϕ . Vinkelmomentet til partikkel på en ring er derfor begrenset til verdiene

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda} = \frac{m_l hr}{2\pi r} = \frac{m_l h}{2\pi} = m_l \hbar \quad m_l = l, l-1, \dots, -l \quad (2.6.4)$$

Positive verdier av m_l tilsvarer rotasjon med klokken rundt z -aksen, negativ verdi mot klokken. Man får da videre at energien er begrenset til verdiene. BRUK HØYREHÅNDSREGEL!

$$E = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} \quad (2.6.5)$$

og bølgefunksjonen er

$$\Psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l \phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

2.6.2 Kvantisering av dreieimpuls

Vinkelmomentoperatoren

Definisjonen på orbitalt vinkelmoment:

$$l_z = xp_y - yp_x$$

der p_x er komponenten til det lineære momentet som er parallelt med x-aksen og p_y tilsvarende for y-aksen.

Operatoren for orbital vinkelmoment om z-aksen, \hat{l}_z er

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (2.6.6)$$

som uttrykt ved r og ϕ blir

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.6.7)$$

I tre dimensjoner er orbital vinkelmomentoperatoren \hat{l}

$$\hat{l} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)\vec{i} - (\hat{x}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_x)\vec{j} + (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x)\vec{k} \quad (2.6.8)$$

2.7 Rotasjon i tre dimensjoner

Ser her på en partikkel med masse m som kan bevege seg hvor som helst på overflaten av en sfære med radius r .

2.7.1 Schrödingerligningen

Hamiltonoperatoren for bevegelse i tre dimensjoner:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.7.1)$$

Der ∇^2 kalles laplacian'en. Vi har at $V = 0$ for en partikkel for en partikkel på overflaten av en sfære når den kan bevege seg fritt og radiusen er konstant. Bølgefunksjonen er derfor en funksjon av ϕ og θ (se Sfæriske koordinater i Matematikk delen). Schrödingerligningen er

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E \Psi \quad (2.7.2)$$

Tabell 2.2: De sfæriske harmoniske funksjonene

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\theta}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
	± 3	$\mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

og med separasjon av variable får man ligningene

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 \quad \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \varepsilon \sin^2 \theta = m_l^2 \quad (2.7.3)$$

der Θ er en funksjon av kun θ og Φ er en funksjon av kun ϕ .

Fra den andre løsningen finner man at de akseptable bølgefunksjonene er spesifisert av to kvantetall: l og m_l . De akseptable funksjonene kalles de sfæriske harmoniske funksjonene, $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ (Tabell 2.2)

Det følger også fra løsnignene av Schrödingerligningen at energien til partikkelen er begrenset av verdiene

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (2.7.4)$$

Vi ser at energien er kvantisert og uavhengig av m_l . Fordi det finnes $2l+1$ forskjellige bølgefunksjoner (en for hver m_l) som tilsvarer samme energi, er et nivå med kvantetall l $(2l+1)$ -ganger degenert.

2.7.2 Vinkelmoment

Man får fra Ligning 2.7.4 og det klassiske forholdet $E = J^2/2I$ at størrelsen til vinkelmomentet er kvantisert og lik

$$\sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (2.7.5)$$

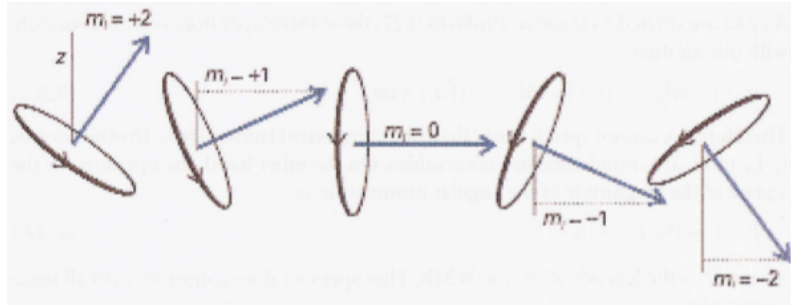
vi ser også at vinkelmomentet om z-aksen er kvantisert og har verdiene

$$l_z = m_l \hbar \quad m_l = l, l-1, \dots, -l \quad (2.7.6)$$

Det at antallet noder øker med l reflekterer at høyere vinkelmoment antyder høyere kinetisk energi, og derfor en skarpere kurvet bølgefunksjon.

2.7.3 Romkvantisering

Man ser fra seksjon 2.7.3 at vinkelmomentet om z-aksen kun kan ha $2l + 1$ forskjellige verdier. Dette vil si at rotasjonsplanet til partikkelen kun kan ha et visst antall diskrete orienteringer (Figur 2.7.1). Dette impliserer videre at orienteringen til et roterende legeme er kvantisert.



Figur 2.7.1: Tillatte orienteringer av vinkelmoment når $l = 2$

Den kvantemekaniske implikasjonen er at et roterende legeme ikke kan innta en tilfeldig orientering i forhold til en spesifisert akse (f.eks. et eksternt magnetisk / elektrisk felt) og kalles romkvantisering.

2.7.4 Vektormodellen

Operatorene for orbitalt vinkelmoment er

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{l}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2.7.7)$$

Disse operatorene kommuterer ikke med hverandre, man har at:

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y \quad (2.7.8)$$

og derfor kan vi ikke spesifisere mere enn en komponent, med mindre $l = 0$. Med andre ord: l_x , l_y og l_z er komplementære observable. Operatoren for kvadratet av størrelsen til vinkelmomentet er

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = \hbar^2 \Lambda^2 \quad (2.7.9)$$

og den kommuterer med alle de tre komponentene:

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_q] = 0 \quad q = x, y, z \quad (2.7.10)$$

Dermed har vi at selv om vi kan bestemme størrelsen til vinkelmomentet dersom l_z er kjent, er det umulig å bestemme verdiene til de to andre komponentene l_x og l_y .

2.8 Spinn

Bevegelsen til elektronet om sin egen akse kalles *spinn* (også et vinkelmoment).

Forklaringen på spinn kommer relativistisk kvantemekanikk.

Spinnet til et elektron om sin egen akse trenger ikke tilfredsstille de samme grenseforholdene som en partikkel som sirkulerer rundt et sentralt punkt må, og har derfor andre restriksjoner. For å skille spinn vinkelmomentet fra orbitalt vinkelmoment bruker vi *spinn kvantetallet* s , og *spinn magnetisk kvantetall* m_s for projeksjon på z -aksen.

Størrelsen til spinn vinkelmomentet er $\sqrt{s(s+1)}\hbar$ og komponenten $m_s\hbar$ er begrenset til $2s+1$ verdier med

$$m_s = s, s-1, \dots, -s \quad (2.8.1)$$

Detaljert analyse av spinn til en partikkel viser at det ikke skal tolkes som en faktisk spinnbevegelse, det er heller en iboende egenskap, på samme måte som masse eller ladning.

For et elektron er bare en verdi av s tillatt, $s = 1/2$, som tilsvarer et halvt vinkelmoment av størrelsen $\sqrt{3/4}\hbar$. Dette spinnavinkelmomentet er en iboende egenskap til elektronet, på samme måte som massen og ladningen. Spinnet kan ha $2s+1$ orienteringer. Den ene orienteringen tilsvarer $m_s = +1/2 = \alpha = \uparrow$, den andre tilsvarer $m_s = -1/2 = \beta = \downarrow$.

Andre elementærpartikler har også spinn. F.eks. har protoner og nøytroner $s = 1/2$, fotoner og noen atomkjerner har $s = 1$.

Partikler med halvtallig ("half integral") spinn kalles *fermioner*, partikler med heltallig (inkludert 0) spinn kalles *bosoner*. Alle elementærpartikler som utgjør materie er fermioner, mens partiklene som er ansvarlige for kreftene som binder sammen fermionene er bosoner.

Se side 316 for mere.

Kapittel 3

Atomstruktur og -spekter (9)

Merknad 3.1. Alle symbolene Ψ i dette kapitlet skal erstattes med ψ , da alle bølgefunksjonene er for en-elektron atomer. Gi beskjed hvis jeg har glemt noen!

Definisjon 3.1. Et hydrogenisk atom er et atom eller ion med kun ett elektron, et en-elektron atom. Eksempler er H , He^+ , O^{7+} , U^{91+} .

Hver linje i emisjonsspekteret til hydrogenatomer kan beskrives av uttrykket

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109\,677\,cm^{-1} \quad (3.0.1)$$

der $n_1 = 1$ (Lyman serien), 2 (Balmer serien), 3 (Paschen serien) og i hvert tilfelle av n_1 er $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$

Formen til Ligning 3.0.1 antyder at hver spektrallinje kan skrives som differansen mellom to termer, hver på formen $T_n = \frac{R_H}{n^2}$ som gir en formel for bølgetallet til en spektrallinje:

$$\tilde{\nu} = T_1 - T_2 \quad (3.0.2)$$

Så hvis hver spektroskopisk term representerer en energi $E = hcT$, er differansen i energi når atomet går mellom to tilstander gitt ved

$$\Delta E = hcT_1 - hcT_2 \quad (3.0.3)$$

og i henhold til Bohrs frekvensforhold ($\Delta E = h\nu$) er frekvensen til den emiterte strålingen gitt ved

$$\nu = cT_1 - cT_2 \quad (3.0.4)$$

Prinsippet gjelder for alle atomer, men kun for hydrogeniske atomer har termen den enkle formen (*konstant*)/ n^2 .

3.1 Strukturen til hydrogeniske atomer

Den potensielle Coulomb energien til et elektron i et hydrogenisk atom med atomnummer Z og dermed kjerneladning Ze er

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.1.1)$$

der r er avstanden til elektronet og $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ er vakuumpermittiviteten. Hamiltonoperatoren for elektronet og en kjerne med masse m_N er dermed

$$\hat{H} = \hat{E}_{k, \text{elektron}} + \hat{E}_{k, \text{kjerne}} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.1.2)$$

der subskriptene på ∇^2 indikerer derivasjon med hensyn til elektronets eller kjernens koordinater.

3.1.1 Separasjon av variable

Med separasjon av variable får vi delt opp Schrödingerligningen i to ligninger. En for bevegelsen til atomet og en for bevegelsen til elektronet i forhold til elektronkjernen. Schrödingerligningen for bevegelsen til elektronet i forhold til kjernen er

$$-\frac{\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \Psi \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \quad (3.1.3)$$

der deriveringen nå skjer med hensyn på elektronets koordinater i forhold til kjernen. μ kalles redusert masse og er svært lik massen til elektronet, siden m_N er mye større enn m_e , og derfor $1/\mu \approx 1/m_e \implies \mu \approx m_e$, så den reduserte massen kan som regel bare erstattes med m_e . Fordi den potensielle energien er sentrosymmetrisk, altså uavhengig av vinkel, kan bølgefunksjonen deles opp i en radiell bølgefunksjon ($R(r)$) og en angulær bølgefunksjon ($Y(\theta, \phi)$):

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1) Y \quad (3.1.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{eff} u = E u \quad u(r) = rR(r), \quad V_{eff} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (3.1.5)$$

3.1.2 De radielle løsningene

De tillatte energiene til de tillatte løsningene av den radielle bølgefunksjonen er gitt ved

$$E_n = \frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1.6)$$

Den radielle bølgefunksjonen avhenger på samme måte av verdiene av både n og l (ikke m_l). Bølgefunksjonen for et elektron med kvantetall n og l er den reelle funksjonen

Tabell 3.1: Hydrogeniske radielle bølgefunksjoner

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{\sqrt{243}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$\frac{1}{\sqrt{486}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$\frac{1}{\sqrt{2430}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2} \quad \rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52,9 \text{ pm} \quad (3.1.7)$$

Der $L(\rho)$ er et polynom kalt det “normerte (assosiater) Laguerre polynomet” og faktoren N sørger for at den radielle funksjonen er normalisert til 1 ($\int_0^\infty R_{n,l}(r)^2 r^2 dr = 1$).

De forskjellige radielle bølgefunksjonene er oppgitt i Tabell 3.1

3.2 Atomorbitaler og deres energier

En atomorbital er en en-elektronbølgefunksjon for et elektron i et atom. Hver orbital er definert av tre kvantetall: n , l og m_l . Et elektron er beskrevet av en av disse bølgefunksjonene, kan man si at det er i tilstanden $|n, l, m_l\rangle$. For eksempel er et elektron beskrevet av bølgefunksjonen $\psi_{1,0,0}$ som er i tilstanden $|1, 0, 0\rangle$ i orbitalen med $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$.

3.2.1 Spesifisering av orbitaler

Kvantetallet n er hovedkvantetallet, og bestemmer energien til elektronet. Et elektron i en orbital med hovedkvantetall n har energi gitt av Ligning 3.1.6.

De to andre kvantetallene, l og m_l , kommer fra de angulære løsningene og spesifiserer vinkelmomentet til elektronet rundt kjernen.

- Et elektron i en orbital med kvantetall l har vinkelmoment gitt ved $J = \sqrt{l(l+1)}\hbar$.
- Et elektron i en orbital med kvantetall m_l har en z -komponent av vinkelmoment gitt ved $J_z = m_l\hbar$.

For å definere tilstanden til et elektron i et hydrogenisk atom fullstendig, må vi også spesifisere spinn-tilstanden.

For å spesifisere tilstanden til et elektron i et hydrogenisk atom fullstendig, må vi altså bestemme de fire kvantetallene: n , l , m_l , m_s .

3.2.2 Energinivåene

Rydberg konstanten for henholdvis et hydrogen atom og en kjerne med uendelig masse er

$$R_H = \frac{\mu_H}{m_e} R_\infty \quad R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \quad (3.2.1)$$

3.2.3 Ioniseringsenergier

Ioniseringsenergien I til et elektron er den minste energien som kreves for å fjerne elektronet fra grunntilstanden i et elektron i gassfase. Elektronet er ionisert når det er i tilstanden som tilsvarer $n = \infty$. Energien som må tilføres et elektron i et hydrogenatom for å ionisere det er

$$I = hcR_H = 2,179 \text{ aJ} = 13,60 \text{ eV} \quad (3.2.2)$$

3.2.4 Skall og underskall

Man sier at alle elektroner med en gitt verdi av n danner et *skall*. Skallene er navngitt med bokstaver:

$$\begin{array}{cccccc} n = & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots \\ & K & L & M & N & \dots \end{array}$$

Orbitalene med samme verdi av n men forskjellige verdier av l danner underskall:

$$\begin{array}{cccccccccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & \dots \\ & s & p & d & f & g & h & i & k & \dots \end{array}$$

Generelt er antall orbitaler i et skall med hovedkvantetall n lik n^2 . Så for hydrogeniske atomer er hvert energinivå n^2 -ganger degenerert.

3.2.5 s-orbitalene

Bølgefunksjonen for et elektron med $n = 1$ (og derfor $l = 0$ og $m_l = 0$) og $Z = 1$ er

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (3.2.3)$$

Virial theorem med $b = -1$ (Ligning 2.5.11) gir $\langle E_k \rangle = -1/2 \langle V \rangle$ og dermed

$$E = \langle E_k \rangle + \langle V \rangle = 1/2 \langle V \rangle \quad (3.2.4)$$

3.2.6 Radiell distribusjon funksjoner

Ser på sansynligheten for å finne et elektron mellom de to veggene til et sfærisk skall med tykkelse dr ved radius r . Sansynligheten for at elektronet finnes mellom den indre og den ytre vegg i dette skallet er sansynlighetstettheten ved radius r multiplisert med volumet av skallet, $|\psi|^2 \times 4\pi r^2 dr$. Dette uttrykket har formen $P(r) dr$ der $P(r) = 4\pi r^2 \psi^2$.

Det mer generelle uttrykket, som også gjelder for ikke-sfærisk-symmetriske orbitaler, er

$$P(r) = r^2 R(r)^2 \quad (3.2.5)$$

der $R(r)$ er den radielle bølgefunksjonen for orbitalen det gjelder.

For en 1s orbital har man

$$P(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{2Zr/a_0} \quad (3.2.6)$$

Mest sannsynlig radius

Den radiusen r^* der det er høyest sannsynlighet for å finne et elektron (i et hydrogenisk atom) er gitt ved

$$r^* = \frac{a_0}{Z} \quad (3.2.7)$$

3.2.7 p-orbitalene

De tre p-orbitalene skilles av de tre verdiene m_l kan ha når $l = 1$. Fordi kvantetallet m_l gir oss det orbitale vinkelmomentet rundt en akse, angir de forskjellige verdiene for m_l orbitaler med forskjellige orbitale vinkelmoment rundt en z-akse, men momentet har samme størrelse (fordi l er lik). For eksempel har orbitalen med $m_l = 0$ null vinkelmoment rundt z-aksen, og har maks verdier på hver side av kjernen langs z-aksen.

Bølgefunksjonen for en 2p orbital med $m_l = 0$ (p_z) er

$$\psi_{P_0} = r \cos \theta f(r) = z f(r) \quad (3.2.8)$$

Se side 337 for mere.

Bølgefunksjonene til 2p orbitalene med $m_l = \pm 1$ har formen

$$\psi_{p\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} r \sin \theta e^{\pm i\phi} f(r) \quad (3.2.9)$$

3.2.8 d-orbitalene

Se side 338.

3.3 Spektroskopiske overganger og overgangsregler (“selection rules”)

Energien til hydrogeniske atomer er gitt ved Ligning 3.1.6. Når et elektron gjennomgår en overgang, en endring i tilstand, fra en orbital med kvantetall n_1, l_1, m_{l1} til en annen orbital (med lavere energi) med kvantetall n_2, l_2, m_{l2} , gjennomgår den en energiforandring ΔE , og overskuddsenergien sendes ut som et foton med frekvens ν gitt av Bohr frekvensforhold ($E = h\nu$).

Ikke alle energioverganger er mulige, pga. et fotons iboende spinn vinkelmoment, $s = 1$. Fordi totalt vinkelmoment er bevart, må elektronets vinkelmoment kompensere for vinkelmomentet som forsvinner med fotonet. Dermed kan ikke et elektron i en d orbital ($l = 2$) gå inn i en s orbital ($l = 0$), fordi et foton ikke kan “ta med seg” nok vinkelmoment. Av lignende grunner kan ikke et elektron gå fra en s orbital til en annen s orbital, ettersom det da ikke ville vært noen endring i vinkelmomentet til elektronet som gjør opp for vinkelmomentet som fraktes bort av fotonet.

En utvelgsregel sier noe om hvilke overganger som er tillatte. De er, for atomer, utledet ved å identifisere overgangene som bevarer vinkelmomentet når et foton emitteres eller absorberes. For hydrogeniske atomer er utvalsreglene

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

Hovedkvantetallet n har ingen betydning, ettersom det ikke er direkte relatert til vinkelmomentet.

Overgangsdipolmoment

Overgangsdipolmomentet er gitt ved

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad (3.3.1)$$

der $\hat{\mu}$ er den elektriske dipolmoment operatoren, mellom starttilstanden ψ_i og slutttilstanden ψ_f .

$$\hat{\mu} = -e\vec{r} \quad \mu_x = -ex, \mu_y = -ey, \mu_z = -ez \quad (3.3.2)$$

Hvis overgangsdipolmomentet er null, er overgangen forbudt, hvis den ikke er null, er overgangen tillatt.

Strukturen til mange-elektron atomer

Schrödingerligningen for mange-elektron atomer er svært komplisert, fordi elektronene vekselvirker med hverandre. En viktig konsekvens av det, er at orbitaler med samme verdi av n , men forskjellige verdier av l ikke lenger er degenererte i mange-elektron atomer.

Ingen analytiske uttrykk for orbitalene og energiene kan gis for atomer med flere elektroner, heller ikke helium, så vi må gjøre approksimasjoner.

3.4 Orbitalaprosimasjonen

Bølgefunksjonen til et mangeelektronatom er en funksjon av posisjonen til alle elektronene og kan skrives

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad (3.4.1)$$

der \vec{r}_i er vektoren fra kjernen til elektron i .

Merknad 3.2. Ψ brukes gjerne for mange-elektron bølgefunksjoner, og ψ for en-elektron bølgefunksjoner.

I *orbitalaprosimasjonen* antar vi at en rimelig aproksimasjon til denne bølgefunksjonen finnes ved å se på det som at hvert enkelt elektron okkuperer sin egen orbital:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \dots \quad (3.4.2)$$

Vi kan se på det som at hver enkelt orbital ligner de hydrogeniske orbitalene, men de svarer til kjerneladninger modifisert av tilstedeværelsen av de andre elektronene.

3.4.1 Pauli-prinsippet

Pauli utelukkingsprinsippet sier at

Maksimalt to elektroner kan være i en gitt orbital, og hvis to elektroner befinner seg i samme orbital må de ha paret spinn.

Elektroner med paret spinn (skrives $\uparrow\downarrow$) har totalt null spinn vinkelmoment fordi de kanselerer hverandre.

Prinsippet gjelder for alle par med identiske fermione, altså protoner, nøytroner, ^{13}C -kjerner (alle har spinn $1/2$), ^{35}C -kjerner (som har spinn $3/2$). Det gjelder ikke for bosoner. Alle bosoner kan være i samme tilstand og dermed beskrives av samme bølgefunksjon.

Pauli *utelukkings* prinsippet er et spesialtilfelle av det generelle *Pauli prinsippet*:

Når identitetene til to identiske fermioner byttes om, endrer den totale bølgefunksjonen fortegn. Når identitetene til to identiske bosoner byttes om, forblir fortegnet til bølgefunksjonen det samme.

Med total bølgefunksjon menes hele bølgefunksjonen, inkludert spinnet til partiklene.

For å se at Pauli prinsippet impliserer Pauli utelukkingsprinsippet ser vi på en bølgefunksjon for to elektroner, $\psi(1, 2)$. Fra Pauli prinsippet får vi at om vi bytter om på identitetene 1 og 2, må vi endre fortegnet:

$$\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2) \quad (3.4.3)$$

Anta at elektronene okkuperer hver sin orbital ψ . Da har vi fra orbitalaprosimasjonen at den totale bølgefunksjonen er $\psi(1)\psi(2)$. For å bruke Pauli prinsippet, må vi se på den totale bølgefunksjonen, inkludert spinn. Det er flere muligheter med to spinn: begge α ($\alpha(1)\alpha(2)$), begge β ($\beta(1)\beta(2)$), og en α og en β ($\alpha(1)\beta(2)$ eller $\alpha(2)\beta(1)$). Fordi vi ikke kan vite hvilket

elektron som er α og hvilket som er β (noe skrivemåten i det siste uttrykket antyder at vi kan), uttrykkes det siste tilfellet som de (normaliserte) lineærkombinasjonene:

$$\begin{aligned}\sigma_+(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)\} \\ \sigma_-(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)\}\end{aligned}\quad (3.4.4)$$

Disse lineærkombinasjonene lar ett spinn være α og ett spinn være β med lik sannsynlighet. Den totale bølgefunksjonen er derfor produktet av orbitaldelen og en av de fire spinntilstandene:

$$\begin{aligned}\psi(1) \psi(2) \alpha(1) \beta(2) & \quad \psi(1) \psi(2) \beta(1) \beta(2) \\ \psi(1) \psi(2) \sigma_+(1, 2) & \quad \psi(1) \psi(2) \sigma_-(1, 2)\end{aligned}\quad (3.4.5)$$

Vi har fra Pauli prinsippet at når man bytter om på identitene 1 og 2, må bølgefunksjonen bytte fortegn. Dette er *ikke* tilfelle for tilstandene $\alpha(1) \alpha(2)$ og $\beta(1) \beta(2)$, ettersom det ikke har noen betydning hvilken rekkefølge man ganger dem sammen i. Hvis man gjør det for $\sigma_+(1, 2)$ får man $\sigma_+(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(2) \beta(1) + \beta(2) \alpha(1)\} = \sigma_+(1, 2)$, til slutt, hvis man gjør det for σ_- får man $\sigma_-(2, 1) = -\sigma_-(1, 2)$. Den siste, σ_- , endrer altså tegn, og er *antisymmetrisk*. Produktet $\psi(1) \psi(2) \sigma_-(1, 2)$ endrer også tegn under en partikkelutveksling, og er derfor akseptabel.

Korollar 3.1. *Funksjonen $\psi(1) \psi(2) \sigma_-(1, 2)$ er altså den eneste akseptable fra Ligning 3.4.5, og σ_- er altså den eneste tillatte tilstanden når to elektroner er parete. Bølgefunksjonen må være antisymmetrisk.*

Definisjon 3.2. En bølgefunksjon er antisymmetrisk dersom man har at $\psi(1, 2) = -\psi(2, 1)$.

Et siste punkt er at den akseptable produkt bølgefunksjonen kan uttrykkes som en determinant:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi(1) \alpha(1) & \psi(2) \alpha(2) \\ \psi(1) \beta(1) & \psi(2) \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi(1) \alpha(1) \psi(2) \beta(2) - \psi(2) \alpha(2) \psi(1) \beta(1)\} = \psi(1) \psi(2) \sigma_-(1, 2)\quad (3.4.6)$$

Slater determinanter

Alle akseptable bølgefunksjoner for “closed-shell species” kan uttrykkes som en Slater determinant.

Merknad 3.3. “Closed-shell” vil si at skillet er fullt.

En Slater-determinant er en aproksimativ måte å skrive en mange-elektron bølgefunksjon som garanterer at funksjonen er antisymmetrisk under utveksling av elektronpar. En Slater-determinant for N elektroner i orbitalene $\psi_a, \psi_b \dots$ kan skrives

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_a(1) \alpha(1) & \psi_a(2) \alpha(2) & \psi_a(3) \alpha(3) & \dots & \psi_a(N) \alpha(N) \\ \psi_a(1) \beta(1) & \psi_a(2) \beta(2) & \psi_a(3) \beta(3) & \dots & \psi_a(N) \beta(N) \\ \psi_b(1) \alpha(1) & \psi_b(2) \alpha(2) & \psi_b(3) \alpha(3) & \dots & \psi_b(N) \alpha(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_z(1) \beta(1) & \psi_z(2) \beta(2) & \psi_z(3) \beta(3) & \dots & \psi_z(N) \beta(N) \end{vmatrix}$$

Fordi en Slater determinant tar stor plass, er det vanlig å bare skrive elementene på diagonalen, som i

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_a^\alpha(1) \psi_a^\beta(2) \psi_b^\alpha(3) \dots \psi_z^\beta(N)| \quad (3.4.7)$$

3.4.2 Penetrering og skjerming

Man sier at et elektron i et mange-elektron atom opplever en skjermet kjerneladning, og differansen mellom kjerneladningen Z og den effektive kjerneladningen Z_{eff} kalles skjermingskonstanten, σ .

$$Z_{eff} = Z - \sigma \quad (3.4.8)$$

3.4.3 Ioniseringsenergier og elektronaffiniteter

Energien som kreves for å fjerne det første elektronet fra et mange-elektron atom i gassfase kalles den *første ioniseringsenergien*. For det andre elektronet kalles energien den *andre ioniseringsenergien* osv. Standard ioniseringsentalpi er gitt ved

$$\Delta_{ion} H^\ominus(T) = I_1 + \frac{1}{5} RT \quad (3.4.9)$$

3.5 Selvstendig felt orbitaler (self-consistent field orbitals)

Den potensielle energien til elektronene er gitt ved

$$V = - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.5.1)$$

Tegnet ' på den andre summen indikerer at $i \neq j$, og faktoren $1/2$ hindrer at elektronpar repulsjoner telles to ganger (1 vekselvirker med 2 er det samme som 2 vekselvirker med 1). Det første uttrykket er de totale tiltrekkende kreftene mellom elektronene og kjernen, det andre er de totale frastøtenede kreftene mellom elektronene, r_{ij} er avstanden mellom elektronene i og j .

Hartree-Fock self-consistent field (HF-SCF) metoden brukt på ett av 2p elektronene i Ne atomet gir oss følgende schrödingerligning:

$$\hat{H}(1) \psi_{2p}(1) + V(\text{andre elektroner}) \psi_{2p}(1) - V(\text{exchange correction}) \psi_{2p}(1) = E_{2p} \psi_{2p}(1) \quad (3.5.2)$$

Den avhenger av bølgefunksjonene til alle de andre okkuperte orbitalene i atomet. Lignende ligninger kan settes opp for 1s og 2s orbitalene i atomet. De forskjellige uttrykkene er:

- Det første til venstre er bidraget fra kinetisk energi og tiltrekning fra kjernen, akkurat som i hydrogen.
- Det andre tar hensyn til repulsjonene fra andre elektroner.
- Det tredje tar hensyn til spinn vekselvirkninger.

Ligningen kan ikke løses analytisk, men kan løses numerisk hvis vi gjetter formen på alle orbitalene untatt 2p og gjentar prosedyren for de andre orbitalene i atomet. Syklusen kan gjentas for å få mer nøyaktige resultater.

3.6 Singlet og triplet tilstander

Ser her på He atomet med 2 elektroner. I grunntilstanden er elektronkonfigurasjonen $1s^2$, og vi vet at en av de mulige eksiterte tilstandene er en der ett av elektronene har gått opp i en 2s orbital. slik at konfigurasjonen er $1s^1 2s^1$, og *det er denne spesifikke tilstanden vi ser på her*. Elektronene trenger ikke være paret fordi de er i forskjellige orbitaler og ifølge Hunds regel har en tilstand der elektronene har parallell spinn lavere energi enn en tilstand der spinnen er paret. Begge tilstander er her tillatte og kan bidra til spekteret.

Parallell og antiparallell (paret) spinn har forskjellig totalt spinn-vinkelmoment. I tilfellet der spinnen er paret, kanselerer spinnen til elektronene hverandre, og summen blir null. Tilfellet der de har paret spinn kalles *singlet*. Det er tilstanden vi kalte σ_- tidligere:

$$\sigma_-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2) \} \quad (3.6.1)$$

Vinkelmomentet til to parallelle spinn gir total spinn ulik null, denne tilstanden kalles *triplet*. Det er tre måter å oppnå total spinn ulik null, og det er de tre symmetriske kombinasjonene fra tidligere, som nå er tillatte fordi elektronene er i forskjellige orbitaler:

$$\sigma_+(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1) \alpha(2) + \alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2) + \beta(1) \beta(2) \} \quad (3.6.2)$$

Det faktum at konfigurasjonen med parallell (uparet) spinn har lavere energi enn konfigurasjonen med antiparallell (paret) spinn kan altså også sies *“triplet tilstanden til $1s^1 2s^1$ konfigurasjonen til He har lavere energi enn singlet tilstanden til samme konfigurasjon”*. Dette gjelder også generelt for andre atomer og molekyler:

For (spinn-) tilstander med samme elektronkonfigurasjon, har generelt triplet tilstanden lavere energi enn singlet tilstanden.

Årsaken til energidifferansen ligger i effekten av spinn korrelasjonen/vekselvirkningen på Coulomb-kreftene mellom elektronene. Fordi coulomb-kreftene mellom elektronene er sterke, kan differansen i energi mellom singlet og triplet tilstandene være store. For eksempel kan de for He være 0,8 eV.

Spekteret til atomært helium er spekteret til atomært hydrogen, men det er to ting som forenkler det. Den ene tingen er at den eneste eksiterte tilstanden man trenger å ta hensyn til er $1s^1 n l^1$, altså at bare ett elektron er eksitert. Det er fordi energien som kreves for å eksitere begge elektronene er høyere enn ioniseringsenergien, slik at man får He^+ før det andre elektronet eksiteres fra 1s. Den andre tingen er at ingen strålingsoverganger kan skje mellom singlet og triplet

tilstandene, ettersom den relative orienteringen til de to elektronspinnene ikke kan forandres i overgangen, dermed får man et spektrum fra overganger mellom triplet tilstandene, og mellom singlet tilstandene (inkludert grunntilstanden), men ikke mellom de to. Begrunnelsen for dette ligger i at overgangsdipolmomentet vil bli null (se Seksjon 3.3).

3.7 Spinn-bane kobling

3.7.1 Totalt vinkelmoment

Det totale vinkelmomentet til et elektron beskrives av kvantetallene j og m_j , der $j = l + 1/2$ når de to vinkelmomentene (l og s) er i samme retning eller $j = |l - 1/2|$ når de er i motsatt retning.

3.8 Termsymboler og overgangsregler

Termsymboler kan se ut som $^2P_{3/2}$ eller 3D_2 , og formidler informasjon om elektronkonfigurasjonen. Små bokstaver brukes for å betegne orbitaler og store bokstaver brukes for å betegne den totale tilstanden. Et termsymbol gir tre stykker med informasjon:

- Bokstaven indikerer det totale vinkelmomentkvantetallet, L .
- Det venstre superskriptet angir multiplisiteten til termen.
- Det høyre subskriptet er verdien til det totale vinkelmomentkvantetallet, J .

3.8.1 Det totale orbital vinkelmomentet.

Når det er flere elektroner til stede, må man ta hensyn til hvordan vinkelmomentene deres adderer til hverandre eller går imot hverandre. *Det totale orbital vinkelmomentkvantetallet, L* , gir oss størrelsen på vinkelmomentet gjennom $\sqrt{L(L+1)}\hbar$. Det har $2L+1$ orienteringer angitt av kvantetallet $M_L = L, L-1, \dots, -L$. Man har også lignende for totalt spinnkvantetall S og kvantetallet M_S , og det totale vinkelmomentkvantetallet J og kvantetallet M_J .

Verdien av L , et positivt heltall, finnes ved sammenkobling av de individuelle orbital vinkelmomentene ved å bruke Clebsch-Gordan serien:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (3.8.1)$$

Maks. verdien av L , $L = l_1 + l_2$, får man når de to vinkelmomentene er i samme retning, den laveste verdien, $|l_1 - l_2|$, får man når de er i motsatte retninger.

For to p-elektroner, der $l_1 = l_2 = 1$, $L = 2, 1, 0$, konverteres verdiene av L til bokstaver på samme måte som for l , men med store bokstaver:

$$\begin{array}{cccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \dots \\ & S & P & D & F & G & H & I & \dots \end{array}$$

en p^2 konfigurasjon kan altså gi opphav til D , P og S termer. Termene har forskjellig energi pga. forskjellig romlig distribusjon av elektronene og dermed forskjellig repulsjon mellom elektronene.

Et lukket skall har null orbital vinkelmoment fordi alle de individuelle orbitalvinkelmomentene har sum lik null. Derfor har vi at når vi skal finne termsymboler, trenger vi bare å se på elektronene i ufylte skall. Når det bare er ett elektron utenfor et lukket skall, er verdien av L den samme som verdien av l .

Hvis det er mere enn to elektroner, finnes L ved å først finne L' for de to første verdiene av l , og så kombinere hver av verdiene av L' med l fra det siste elektronet for å finne alle verdiene av L . **Eksempel 3.1.** Finn termene til en p^3 -konfigurasjon:

Kobler først to av elektronene: Clebch-Gordan serien brukes for å finne den laveste verdien, slik at man vet hvor man skal stoppe: $|1 - 1| = 0$. Der for har man at $L' = 1+1, 1+1-1, \dots = 2, 1, 0$.

Deretter kobles l_3 $L' = 2$, og man får $L = 3, 2, 1$, $L' = 1$ gir $L = 2, 1, 0$ og $L' = 0$ gir $L = 1$.

Det gir totalt at $L = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0$, altså en F, to D, tre P og en S term.

3.8.2 Multiplisiteten

Når det er flere elektroner man må ta hensyn til, må vi se på det totale spinn vinkelmomentet, S , et positivt heltall eller halvtall. Bruker igjen Clebsch-Gordan serien:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \quad (3.8.2)$$

Et elektron har f.eks. $s = 1/2$, som gir $S = 1, 0$ for to elektroner. Hvis man har flere enn to elektroner, finnes S på samme måte som L . Tre elektroner vil da gi $S = 3/2$ og $S = 1/2$.

Multiplisiteten til en term er verdien av $2S + 1$.

Tilstanden med $S = 0$ (f.eks. et lukket skall med kun parede elektroner, f.eks. $1s^2$) gir kun én verdi av M_S , $M_S = 0$, og $2 \times S + 1 = 1$, det er dermed en *singlet*.

Ett enkelt elektron, f.eks. konfigurasjonen $[Ne] 3s^1$, har $S = s = 1/2$, som gir $2S + 1 = 2$ og $M_S = 1/2, -1/2$, og er altså en *dublett*.

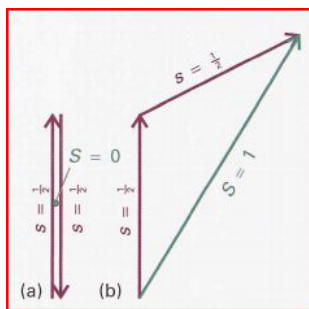
To uparede elektroner gir $S = 1$, som gir $2S + 1 = 3$ og $M_S = 1, 0, -1$, og er altså en *triplet*. En triplet er f.eks. 3D .

Se Figur 3.8.1

3.8.3 Totalt vinkelmoment

Det totale vinkelmomentkvantetallet, J , er et positivt hel- eller halvtall, og sier noe om den relative orienteringen til spinn og orbitalvinkelmomentet for flere elektroner på samme måte som j gjør det for ett elektron.

Hvis det finnes *ett enkelt elektron* utenfor et lukket skall, er $J = j$ der $j = l + 1/2$ eller $j = |l - 1/2|$. $[Ne] 3s^1$ konfigurasjonen har $l = 0$, $S = s = 1/2$ ($M_S = 1/2, -1/2$) og dermed multiplisitet



Figur 3.8.1: Totalt spinn vinkelmoment

$2S + 1 = 2$, som gir $j = l + 1/2 = 1/2$, og dermed termen $^2S_{1/2}$. $[Ne] 3p^1$ konfigurasjonen har $l = 1$ og dermed $j = 3/2, 1/2$. 2P termen har altså to nivåer: $^2P_{3/2}$ og $^2P_{1/2}$.

Hvis det finnes flere enn ett elektron utenfor et lukket skall, må vi ta hensyn til koblingen av alle spinnene og alle orbital vinkelmomentene. Dette problemet kan forenkles når spinn-orbital koblingen er svak, som i elektroner med lavt atomnummer. Vi kan da bruke *Russel-Saunders koblingsskjema*. De tillatte verdiene av J er da gitt av *Clebsch-Gordan* serien:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (3.8.3)$$

Tar 3D termen til konfigurasjonen $[Ne] 2p^1 3p^1$, som har $J = 3, 2, 1$ (fordi $L = 2$ og $S = 1$), så termen har tre nivåer, $^3D_3, ^3D_2$ og 3D_1 .

Når $L \geq S$, er multiplisiteten lik antall nivåer. F.eks. har en 2P term to nivåer $^2P_{3/2}$ og $^2P_{1/2}$, og 3D har tre nivåer $^3D_3, ^3D_2$ og 3D_1 .

Russel-Saunders kobling kan ikke brukes når spinn-orbital koblingen er stor, altså i *tunge atomer*. I det tilfellet kobles de individuelle spinnene og orbital momentene til elektronene sammen til individuelle j -verdier, som deretter kombineres til en J -verdi. Dette kalles *jj-kobling*. For eksempel, i en p^2 konfigurasjon, er de individuelle verdiene av j for hvert elektron $3/2$ og $1/2$. Hvis spinnen og orbital vinkelmomentet er koblet sterkt sammen, er det best å se på hvert elektron som en partikkel med vinkel moment $j = 3/2$ eller $j = 1/2$. Disse kobles videre sammen på følgende måte:

$$\begin{array}{lll} j_1 = \frac{3}{2} & \text{og} & j_2 = \frac{3}{2} & J = 3, 2, 1, 0 \\ j_1 = \frac{3}{2} & \text{og} & j_2 = \frac{1}{2} & J = 2, 1 \\ j_1 = \frac{1}{2} & \text{og} & j_2 = \frac{3}{2} & J = 2, 1 \\ j_1 = \frac{1}{2} & \text{og} & j_2 = \frac{1}{2} & J = 1, 0 \end{array}$$

3.8.4 Overgangsregler

Alle overganger til et atom, og alle spektraloverganger, kan spesifiseres ved bruk av termsymboler. Tar som eksempel overgangene som gir opphav til den gule natrium-dubletten:

$$3p^1 \ ^2P_{3/2} \rightarrow 3s^1 \ ^2S_{1/2} \quad 3p^1 \ ^2P_{1/2} \rightarrow 3s^1 \ ^2S_{1/2}$$

Konvensjonen er at den øvre termen skrives før den nedre, de tilsvarende absorpsjonene skrives derfor

$$^2P_{3/2} \leftarrow ^2S_{1/2} \quad ^2P_{1/2} \leftarrow ^2S_{1/2}$$

Vi ser at overgangsreglene kommer fra bevaringen av vinkelmoment i overgangen, og at et foton har spinn lik 1. Videre analyse gir følgende overgangsregler:

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \text{ men } J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0 \quad (3.8.4)$$

der symbolet $\leftarrow | \rightarrow$ indikerer en forbudt overgang.

Regelen om $\Delta S = 0$ (ingen endring i total spinn) stammer fra at lys ikke påvirker spinn direkte. Reglene om ΔL og Δl kommer fra at orbital vinkelmomentet til ett individuelt elektron må endre seg ($\Delta l = \pm 1$), men om det fører til en total endring kommer an på koblingen.

Utvalsreglene over gjelder der Russel-Saunders kobling gjelder, altså i lette atomer. De svikter gradvis etterhvert som atomene blir tyngre, fordi S og L blir dårligere definerte etterhvert som jj -kobling blir mer passende. Av disse grunnene er overganger mellom singlet og triplet tilstandene ($\Delta S = \pm 1$) tillatt for tunge atomer.

Merknad 3.4. Russel-Saunders termsymbolene er bare en praktisk måte å navngi termene til tunge atomer; det er ikke noe direkte forhold mellom termsymbolene og de faktiske vinkelmomentene til elektronen i et tungt atom.

Del II

Struktur

Kapittel 4

Molekylstruktur (10)

Born-Oppenheimer approksimasjonen

Born-Oppenheimer approksimasjonen Man antar at atomkjernen, fordi den er så mye tyngre enn elektronene, beveger seg relativt sakte, og dermed kan ses på som stasjonær. Man løser så Schrödingerligningen for kun bølgefunksjonen til elektronene.

Eksperimentelle observasjoner viser at denne antakelsen holder vann; kjernen i et H_2 -atom beveger seg bare ca. 1 pm på tiden elektronene til atomet brukerr på å bevege seg 1000 pm.

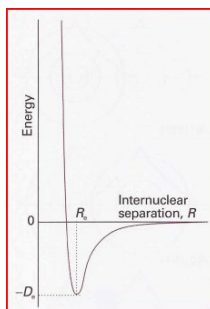
Det finnes tilfeller der antakelsen ikke er gyldig, f.eks. grunntilstandene til enkelte typer kationer og noen eksiterte polyatomiske molekyler; begge disse tilfellene er viktige i fotoelektronspektroskopi og massespektrometri.

Born-Oppenheimer approksimasjonen lar oss velge en avstand mellom kjernene i et diatomisk molekyl, og så løse Schrödingerligningen for elektronene ved den internukleære separasjonen. Man velger så flere forskjellige avstander og gjentar beregningene; slik kan man finne ut hvordan energien til molekylet varierer med bindingslengden og finne en molekylær potensiell energi kurve. Det kalles *potensiell* energi kurve fordi den kinetiske energien til de stasjonære kjernene er null. På denne måten kan man finne likevektsbindingslengden til molekylet; lengden der den potensielle energien er lavest (R_e på Figur 4.0.1), og disosiasjonsenergien D_0 .

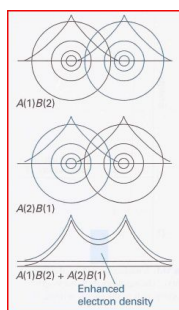
Når man endrer på mere enn en parameter i et polyatomært molekyl, f.eks. bindingslengder og -vinkler, får man en potensiell energi *flate*; likevektsformen til molekylet tilsvarer det globale minimumet til flaten.

Valensbånd teorien

Valensbåndteorien var den første kvantemekaniske teorien for binding som ble utviklet.



Figur 4.0.1: Potensiell energi kurve



Figur 4.1.1: Lineærkombinasjonen

4.1 Homonukleære diatomiske molekyler

Vi ser på den enkleste bindingen; bindingen i H_2 . Den romlige bølgefunksjonen for et elektron på hvert av to H-atomer som er langt fra hverandre er

$$\psi = \chi_{H1s_A}(r_1) \chi_{H1s_B}(r_2)$$

Hvis elektron 1 er på atom A og elektron 2 er på atom B. χ brukes her for å angi atomorbitaler.

For enkelhetens skyld skriver vi nå funksjonen som $\psi = A(1)B(2)$. Når atomene er nær hverandre er det umulig å vite om det er elektron 1 eller elektron 2 som er på atom A. Derfor er $\psi = A(2)B(1)$ like gyldig. Når de to utfallene er like sansynlig, lager vi en superposisjon av dem for å beskrive tilstanden: $\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$. Den kombinasjonen med lavest energi er den med +, så valensbånd bølgefunksjonen til elektronene i H_2 molekylet er

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1) \quad (4.1.1)$$

Grunnen til at denne lineærkombinasjonen har lavere energi enn de separate atomene eller lineærkombinasjonen med negativt tegn er at man får konstruktiv interferens mellom bølgemønstrene fra termene $A(1)B(2)$ og $A(2)B(1)$ (Figur 4.1.1).

Elektrondistribusjonen beskrevet av Ligning 4.1.1 kalles en σ -binding. En σ -binding har sylindrisk symmetri rundt den internukleære aksens. Den har fått navnet fordi den ser ut som to

elektroner i en s-orbital hvis man ser den langs den internukleære aksens, og σ er det greske motstykket til s.

Når man får en spinn-paring mellom elektroner i to p-orbitaler, vil det, sett langs den internukleære aksens, se ut som to elektroner i p-orbital; dette kalles en π -binding.

Elektronparing i VB-teori

Se *Justification*, side 373.

4.2 Fleratomige molekyler

Når man har mange elektroner i orbitaler med forskjellig form, vil bølgefunksjonene interferere med hverandre, og gi opphav til en ny *hybridorbital*. Hvis man da har fire elektroner i fire forskjellige orbitaler (f.eks. $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ i C), vil de fire orbitalene interferere med hverandre destruktivt noen steder og konstruktivt andre steder, og gi opphav til fire ekvivalente orbitaler.

sp^3 hybridorbitalene:

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

sp^2 hybridorbitalene

$$\begin{aligned} h_1 &= s + \sqrt{2}p_y \\ h_2 &= s + \sqrt{3/2}p_x - \sqrt{1/2}p_y \\ h_3 &= s - \sqrt{3/2}p_x - \sqrt{1/2}p_y \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

sp hybridorbitalene

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_z \\ h_2 &= s - p_z \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

Molekylorbital teori

Forskjellen på VB-teori og MO-teori, er at i MO-teori er ikke elektronene lokaliserte; de tilhører ikke en bestemt binding, men er spredt over hele molekylet.

4.3 Hydrogen molekylionet

Skal først se det aller enkleste molekylspesiet; H_2^+ . Hamiltonoperatoren for et enkelt elektron i H_2^+ er

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R}\right) \quad (4.3.1)$$

der r_{A1} og r_{B2} er avstanden til elektronet fra de to atomkjernene A og B, og R er avstanden mellom kjernene. $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ brukes mye, og skrives gjerne bare j_0 .

Schrödingerligningen kan løses analytisk for H_2^+ -molekylet, men bølgefunksjonene er veldig kompliserte funksjoner, og løsningen kan ikke utvides til polyatomære systemer. Man bruker derfor en enklere, aproksimativ metode som kan utvides til andre molekyler.

4.3.1 Lineærkombinasjoner av atomorbitaler

Hvis et elektron kan finnes i en atomorbital som hører til atom A, og også i en atomorbital som hører til atom B, er den totale bølgefunksjonen en superposisjon av de to atomorbitalene:

$$\psi_{\pm} = N(A \pm B) \quad (4.3.2)$$

der, for H_2^+ , A er χ_{H1s_A} , B er χ_{H1s_B} , og N er en normaliseringsfaktor.

En molekylorbital som har sylindrisk symmetri om den internukleære aksen, som den vi diskuterer i H_2^+ , kalles en σ -orbital, fordi den sett langs aksen ser ut som en s orbital, eller mer presist, *fordi den har null orbital vinkelmoment rundt den internukleære aksen*.

4.3.2 Bindende orbitaler

Sansynlighetstettheten for bølgefunksjonen ψ_+ i Ligning 4.3.2 er

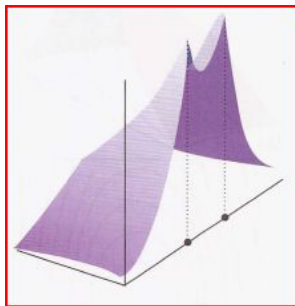
$$\psi_+^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB) \quad (4.3.3)$$

og plottet er vist i Figur 4.3.1. En viktig egenskap blir observert når man ser på området mellom kjernene, der begge orbitalene har ganske lik amplitude. Ifølge Ligning 4.3.2, er sannsynlighetstettheten proporsjonal med

- A^2 , sannsynlighetstettheten dersom elektronet bare kunne være i atomorbital A.
- B^2 , sannsynlighetstettheten dersom elektronet bare kunne være i atomorbital B.
- $2AB$, et ekstra bidrag til tettheten fra begge atomorbitalene.

Det siste bidraget, overlapp-tettheten, er svært viktig, fordi det representerer en økt sansynlighet for å finne elektronet i området mellom kjernene. Bidraget stammer fra konstruktiv interferens mellom de to atomorbitalene: begge har positiv amplitude i området mellom kjernene, så den totale amplituden er større enn hvis elektronet var begrenset til bare 1 orbital.

Figur 4.3.1: Elektrontettheten fra Ligning 4.3.2



Bindinger dannes altså når elektroner samles i områder der orbitaler overlapper og interferer konstruktivt.

Den nevnte σ -orbitalen er en bindende orbital, dvs. en orbital som hvis den er okkupert, bidrar til å binde sammen atomene i et molekyl. Mer spesifikt kaller vi den en 1σ orbital, fordi det er σ orbitalen med lavest energi. Et elektron som okkuperer en σ -orbital kalles et σ -elektron, og, hvis det er det eneste elektronet som er tilstede i molekylet, sier vi at konfigurasjonen til molekylet er $1\sigma^1$.

Energien $E_{1\sigma}$ til 1σ orbitalen er

$$E_{1\sigma} = E_{H1s} + \frac{j_0}{R} - \frac{j+k}{1+S} \quad (4.3.4)$$

der E_{H1s} er energien til en $H1s$ orbital, j_0/R er den potensielle energien til repulsjonen mellom to atomkjerner, og

$$S = \int AB d\tau = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0} \quad (4.3.5)$$

$$j = j_0 \int \frac{A^2}{r_B} d\tau = \frac{j_0}{R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right\} \quad (4.3.6)$$

$$k = j_0 \int \frac{AB}{r_B} d\tau = \frac{j_0}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0} \quad (4.3.7)$$

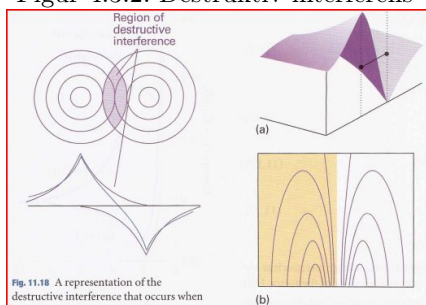
4.3.3 Antibindende orbitaler

Lineærkombinasjonen ψ_- i Ligning 4.3.2 svarer til en høyere energi enn ψ_+ . Fordi ψ_- også er en σ orbital, kaller vi den 2σ . Denne orbitalen har et internukleært nodalplan der A og B utligner hverandre nøyaktig (Figur 4.3.2).

Sannsynlighetstettheten er gitt ved

$$\psi_-^2 = N^2 (A^2 + B^2 - 2AB) \quad (4.3.8)$$

Figur 4.3.2: Destruktiv interferens



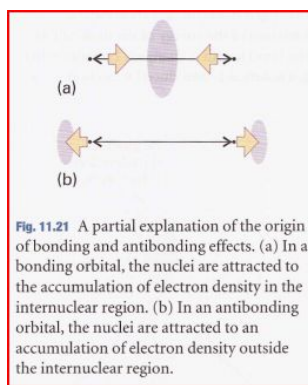
Og man ser ut ifra ligningen (samme argument som i seksjonen for bindende orbitaler) at det er en reduksjon i sannsynlighetstettheten mellom kjernene, pga. $-2AB$ termen. Det er altså destruktiv interferens der de to orbitalene overlapper.

2σ orbitalen er et eksempel på en antibindende molekylorbital. En orbital som, hvis den er okkupert, bidrar til å redusere bindekraften mellom to atomer og øke energien til molekylet.

Energien $E_{2\sigma}$ til 2σ orbitalen er gitt ved

$$E_{2\sigma} = E_{H1s} + \frac{j_0}{R} - \frac{j - k}{1 - S} \quad (4.3.9)$$

der S , j og k er det samme som tidligere.



Figur 4.3.3: Kort forklaring av årsaken til bindende og antibindende effekter.

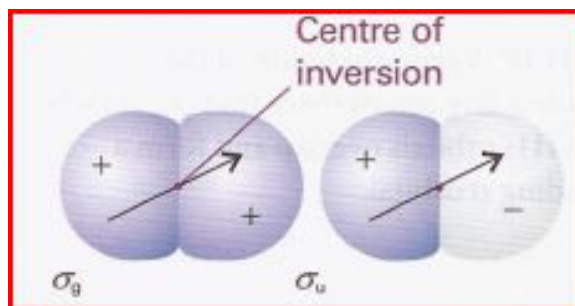
Man har også at $|E_- - E_{H1s}| > |E_+ - E_{H1s}|$, altså er antibindende orbitaler mer antibindende enn bindende orbitaler er bindende.

Merknad 4.1. Antibindende orbitaler merkes ofte med en stjerne (*), så 2σ orbitalen kan også skrives $2\sigma^*$.

For homonukleære, diatomiske molekyler (f.eks. N_2) er det nyttig å benevne molekylorbitalene i forhold til *inversjonssymmetrien*, måten bølgefunksjonen oppfører seg på når den inverteres gjennom sentrum (inversjonssenteret til molekylet) (Se Figur 4.4.1). Vi har da at hvis vi ser på et hvilket som helst punkt på den bindende σ orbitalen, og projiserer det gjennom sentrum av molekylet og like langt ut på den andre siden, kommer vi til en identisk verdi for bølgefunksjonen. Dette kalles *gerade symmetri* (fra det tyske ordet for “like”), og benevnes med en g som subskript, som i σ_g . Hvis man bruker den samme fremgangsmåten på en antibindende molekylorbital, får man samme amplitude, men motsatt fortegn. Dette kalles *ungerade symmetri* (“ulik” symmetri), og benevnes med en u som subskript, som i σ_u . Denne metoden kan ikke brukes på heteronukleære diatomiske molekyler, fordi de ikke har inversjonssentrum.

Når man bruker denne notasjonen med g og u , benevnes hvert sett av orbitaler separat, så det vi hittil har kalt 1σ blir $1\sigma_g$, og dens antibindende partner, som vi hittil har kalt 2σ , blir $1\sigma_u$.

4.4 Homnukleære diatomiske molekyler



Figur 4.4.1: Inversjonssentrum, bindende og antibindende

Oppbyggingsprinsippet for molekyler

1. Elektronene fra atomene plasseres i orbitalene slik at man får en lavest mulig totalenergi. Man må ta hensyn til Paulis prinsipp.
2. Hvis flere degenererte molekylorbitaler er tilgjengelige, legges elektroner til hver enkelt orbital en og en, før to pares i en orbital (for å minimere e^-e^- repulsjoner)
3. I henhold til Hunds regel er energien lavere hvis elektroner i degenererte orbitaler har parallell spin.

4.4.1 σ Orbitaler

Et generelt prinsipp i MO-teori er at alle orbitaler med passende symmetri bidrar til en molekylorbital. Dermed har man at når man skal sette opp en σ orbital i H_2 , setter man opp en

lineærkombinasjon av alle orbitalene som har sylinderisk symmetri om den internukleære aksens. Dette inkluderer 2s og $2p_z$ fra begge atomene. Den generelle formen til σ orbitalene som kan bli dannet blir dermed

$$\psi = c_{A2s}\chi_{A2s} + c_{B2s}\chi_{B2s} + c_{A2p_z}\chi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\chi_{B2p_z} \quad (4.4.1)$$

Fra disse fire atomorbitalene kan vi danne fire molekylorbitaler med σ symmetri ved riktig valg av koeffisientene c .

Vi antar foreløpig at 2s og $2p_z$ kan behandles separat fordi de har forskjellige energier. Da vil altså de fire σ orbitalene kunne deles opp i to sett, ett med orbitaler på formen

$$\psi = c_{A2s}\chi_{A2s} + c_{B2s}\chi_{B2s} \quad (4.4.2)$$

$$\psi = c_{A2p_z}\chi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\chi_{B2p_z} \quad (4.4.3)$$

Fordi atomene A og B er identiske, er energiene til deres 2s orbitaer også like, så koeffisientene blir like (bortsett fra en mulig forskjell i fortegn). Det samme gjelder $2p_z$ orbitalene. Dermed har de to settene med orbitaler formen $\chi_{A2s} \pm \chi_{B2s}$ og $\chi_{A2p_z} \pm \chi_{B2p_z}$.

2s orbitalene overlapper og gir en bindende og en antibindende σ orbital, de kalles $1\sigma_g$ og $1\sigma_u$. De to $2p_z$ orbitalene er rettet langs den internukleære aksens og overlapper sterkt. De kan interferere konstruktivt eller destruktivt, og gi enten en bindende eller en antibindende σ orbital. Disse kalles $2\sigma_g$ og $2\sigma_u$.

4.4.2 π Orbitaler

Ser nå på $2p_x$ og $2p_y$ orbitalene til hvert av atomene i H_2 molekylet. De er vinkelrett på den internukleære aksens, og kan overlappe med bredsidenes. De kan interferere konstruktivt eller destruktivt, og gi bindende eller antibindende π orbitaler. De to $2p_x$ orbitalene overlapper og gir en bindende og en antibindende π_x , mens de to $2p_y$ orbitalene gir to π_y orbitaler. De bindende π_x og π_y orbitalene er degenerte, det er også de antibindende partnerene. De bindende π orbitalene benevnes π_u , og de antibindende π orbitalene benevnes π_g .

4.4.3 Overlapp integralet

I hvor stor grad to orbitaler overlapper beregnes med overlapp integralet, S :

$$S = \int \chi_A^* \chi_B d\tau \quad (4.4.4)$$

Hvis atomorbitalen χ_A er liten overalt der χ_B er stor, er produktet, og dermed integralet, lite. Hvis χ_A og χ_B begge er store et sted i rommet, kan S være stor. Hvis de to normaliserte atomorbitalene er identiske (f.eks. 1s orbitaler på samme kjerne) er $S = 1$.

4.4.4 Den elektroniske strukturen til homonukleære diatomiske molekyler

For å danne MO energinivå diagrammet for homonukleære diatomiske molekyler i 2. periode, danner vi åtte molekylorbitaler fra de åtte valensskallorbitalene (fire fra hvert atom). I noen tilfeller er π orbitaler mindre bindende enn σ orbitaler fordi det maksimale overlappet ikke skjer på aksen.

Bindingsordenen b til et diatomisk molekyl er gitt ved

$$b = \frac{1}{2}(N - N^*) \quad (4.4.5)$$

Der N er antall elektroner i bindende orbitaler og N^* er antall elektroner i antibindende orbitaler. H_2 har $b = 1$, som stemmer overens med enkeltbindingen. He_2 har $b = 0$, altså er det ingen binding, som stemmer med at He atomer ikke danner He_2 molekyler. N_2 har $b = 3$, altså er det en trippelbinding, og det stemmer bra med Lewis strukturen : $N \equiv N$.

- Høyere bindingsorden \implies kortere binding.
- Høyere bindingsorden \implies sterkere binding.

Se side 385-386 for mere.

4.4.5 Fotoelektron spektroskopi

Fra at totalenergien alltid er bevart har man at når et foton ioniserer en prøve, må summen av den kinetiske energien til det utsendte fotoelektronet og ioniseringsenergien til elektronet være lik energien til det innkommende fotonet:

$$\underbrace{h\nu}_{\text{Fotonenergi}} = \underbrace{\frac{1}{2}m_e v^2}_{\text{Kinetisk energi til fotoelektron}} + \underbrace{I_i}_{\text{Ioniseringsenergi til fotoelektron fra orbital } i}$$

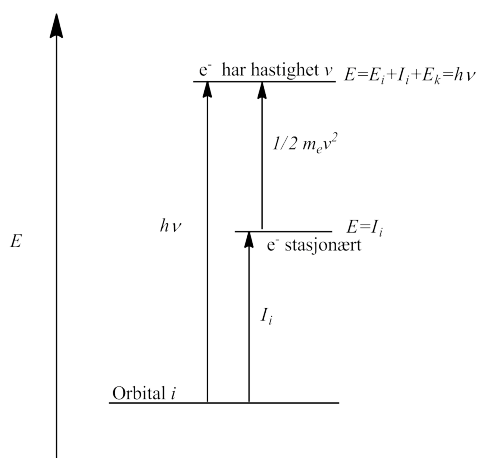
Hvis man da måler den kinetiske energien det utsendte fotoelektronet og frekvensen ν , kan man regne ut ioniseringsenergien, som er energien som tilføres elektronet for å eksitere det fra grunntilstand til å være et fritt elektron (Figur 4.4.2).

Koopmanns teorem: "Ioniseringsenergien I_i til et elektron som sendes ut fra orbital i er lik orbitalenergien til det utsendte elektronet."

Ioniseringsenergien til et elektron er altså lik energien til orbitalen det befinner seg i.

Koopmanns teorem er bare en approksimasjon fordi det ikke tar hensyn til at de gjenværende elektronene tilpasser seg til ioniseringen.

Det observeres ofte at fotoeieksjon resulterer i kationer som er i eksiterte vibrasjonstilstander. Fordi forskjellige energimengder kreves for å eksitere de forskjellige vibrasjonstilstandene av ionet, vil fotoelektronene observeres med forskjellig kinetisk energi. Resultatet er en vibrasjonell finstruktur, en progresjon av linjer med forskjeller mellom frekvensene som tilsvarer vibrasjonsfrekvensen til molekylet.



Figur 4.4.2: Ioniseringsenergi

4.5 Heteronukleære diatomiske molekyler

Elektrondistribusjonen i et heteronukleært diatomisk molekyl er ikke lik rundt begge atomene, fordi det er energimessig mer gunstig for elektronene å være nærmere det ene atomet enn det andre. Dette gir polare bindinger. Man har da en partiell negativ ladning på det ene atomet, δ^- , og en partiell positiv ladning på det andre, δ^+ .

4.5.1 Polare bindinger

En polar binding består av to elektroner i en bindende molekylorbital på formen

$$\psi = c_A A + c_B B \quad (4.5.1)$$

med ulike koeffisienter. Andelen av atomorbital A i bindingen er $|c_A|^2$, andelen av B er $|c_B|^2$. En upolar binding har $|c_A|^2 = |c_B|^2$, og en ren ionisk binding har en koeffisient lik null ($A^+ B^-$ ville hatt $c_A = 0$, $c_B = 1$). Atomorbitalen med laveest energi bidrar mest til den bindnende molekylorbitalen. Atomorbitalen med høyest energi bidrar mest til den *antibindende* orbitalen.

Ser på molekylet HF. Den generelle formen til molekylorbitalen er $\psi = c_H \chi_H + c_F \chi_F$ der χ_H er eb H1s orbital og χ_F er en F2p_z orbital. H1s orbitalen ligger 13,6 eV under energi nullpunktet (energien for et separert proton og elektron) og F2p_z ligger 17,4 eV under. Den bindende σ orbitalen har dermed hovedsakelig F2p_z karakter og den antibindende σ har hovedsakelig H1s karakter. De to elektronene har høyest sansynlighet for å være i F2p_z orbitalen, så det er en partiell positiv ladning på H atomet og en partiell negativ ladning på F atomet.

4.5.2 Elektronegativitet, χ

Når man diskuterer ladningsdistribusjonen i bindinger, brukes gjerne elektronegativiteten χ til grunnstoffene som er involvert. Elektronegativitet er et mål på et atoms evne til å tiltrekke seg elektroner når det er i en binding.

De mest elektronegative grunnstoffene er de nær F (untatt edelgassene). De minst elektronegative er de nær Cs.

Pauling elektronegativitet defineres ved hjelp av bindings disosieringsenergier, D_0 :

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{D_0(AB) - 1/2[D_0(AA) + D_0(BB)]} \quad (4.5.2)$$

der $D_0(AA)$ og $D_0(BB)$ er disosiasjonsenergiene til A-A og B-B bindinger og $D_0(AB)$ er disosiasjonsenergien til en A-B binding, alle oppgitt i elektronvolt.

Mulliken's elektronegativitet skala bygger på at et grunnstoff sannsynligvis har høy elektronegativitet hvis det har høy elektronegativitet (det trekker godt på elektronene) og høy elektroaffinitet:

$$\chi_M = 1/2(I + E_{ea}) \quad (4.5.3)$$

der I er ioniseringsenergien til grunnstoffet og E_{ea} er elektronaffiniteten, begge i elektronvolt.

For å konvertere mellom de to:

$$\chi_P = 1,35\sqrt{\chi_M} - 1,37 \quad (4.5.4)$$

4.5.3 Variasjonsprinsippet

En mer systematisk måte å diskutere bindingspolaritet og å finne koeffisientene i lineærkombinasjoner får man fra *variasjonsprinsippet*:

Hvis en vilkårlig bølgefunksjon brukes til å beregne energien, er den beregnede verdien aldri mindre enn den egentlige energien.

Dette prinsippet er grunnlaget for alle moderne strukturberegninger. Den vilkårlige bølgefunksjonen kalles test bølgefunksjonen. Prinsippet antyder at hvis vi varierer koeffisientene i test bølgefunksjonen til man får den laveste energien (ved å evaluere forventningsverdien til Hamiltonoperatoren for hver bølgefunksjon), vil de koeffisientene man kommer fram til være de mest korrekte.

Man kan komme fram til lavere energier hvis man bruker mer kompliserte bølgefunksjoner, f.eks. lineærkombinasjoner av flere atomorbitaler på hvert atom, men vi skal se på den optimale molekylorbitalen, altså den med lavest energi, som kan bygges opp av et valgt basis sett, det gitte settet med atomorbitaler.

Koeffisientene er gitt ved løsningene av de to sekulære ligningene:

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0 \quad (4.5.5)$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0 \quad (4.5.6)$$

Parameteret α kalles Coulomb integralet. Det er negativt og kan tolkes som *energien til elektronet* når det okkuperer A (for α_A) eller B (for α_B). I et homonukleært diatomisk molekyl er $\alpha_A = \alpha_B$. β kalles et resonans integral, det forsvinner når orbitalene ikke overlapper, og ved likevektsbindingslengder er det som regel negativt.

$$\alpha_A = \int A \hat{H} A d\tau \quad \alpha_B = \int B \hat{H} B d\tau \quad (4.5.7)$$

$$\beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau \quad (4.5.8)$$

(Justification side 390)

For å løse de sekulære ligningene for koeffisientene må vi vite energien E til orbitalen. De sekulære ligningene har en løsning hvis den *sekulære determinanten*, determinanten til koeffisientene er null:

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0 \quad (4.5.9)$$

For et *homonukleært diatomisk molekyl* kan vi sette $\alpha_A = \alpha_B$ og få

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (4.5.10)$$

For $\beta < 0$ er E_+ løsningen med lavest energi. For *heteronukleære diatomiske molekyler* kan vi approksimere at $S = 0$ og få

$$E_{\pm} = 1/2(\alpha_A + \alpha_B) \pm 1/2(\alpha_A - \alpha_B) \sqrt{1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B}\right)^2} \quad (4.5.11)$$

Eksempel 4.1. *HF molekylet.* Ioniseringsenergien til H1s og F2p elektroner er henholdsvis 13,6 eV og 17,4 eV. Når man da bruker H1s og F2p_z orbitalene som basism har man at $\alpha_H = -13,6$ eV og $\alpha_F = -17,4$ eV. Setter $\beta = -1,0$ eV (en typisk verdi) og $S = 0$. Satt inn i Ligning 4.5.11 gir det $E_+ = -17,6$ eV og $E_- = -13,4$ eV. Hadde man brukt $S = 0,2$, en annen typisk verdi, hadde man fått andre verdier.

En viktig egenskap ved Ligning 4.5.11 er at når energidifferansen $|\alpha_A - \alpha_B|$ mellom de vekselvirkende atomorbitalene øker, avtar de bindende og antibindende effektene. Dermed har vi at når $|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$ kan vi gjøre approksimasjonen $\sqrt{1+x} \approx 1 + 1/2x$ og få

$$E_+ \approx \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad E_- \approx \alpha_B - \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad (4.5.12)$$

Som disse uttrykkene viser, har man at når energidifferansen er veldig stor, vil energiene til de resulterende molekylobitalene avvike svært lite fra energiene til atomorbitalene der er basert på, som igjen antyder at de bindende og antibindende effektene er små. Det gir “*orbital bidrag kriteriet*”:

De sterkeste bindende og antibindende effektene får man når de to orbitalene som bidrar har energier som er nære hverandre.

Differansen i energi mellom kjerneelektroner og valenselektroner er begrunnelsen for å neglisjere bidragene deres til bindinger. Kjerneelektronene til ett atom har energier som er ganske like energiene til et annet atom, men overlappet, og dermed β er så lite at interaksjonene er neglisjerbare.

Verdiene til koeffisientene i lineærkombinasjonen i Ligning 4.5.1 fås ved å løse de sekulære ligningene med de to energiene man får fra den sekulære determinanten. Den laveste energien, E_+ , gir koeffisientene for den bindende molekylorbitalen, mens E_- gir koeffisientene for den antibindende. De sekulære ligningene gir uttrykk for forholdene mellom koeffisientene:

$$c_B = -\left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES}\right) c_A \quad (4.5.13)$$

Bølgefunksjonen skal også være normalisert, vi må altså sørge for at

$$\int \psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1 \quad (4.5.14)$$

og med litt triksing får man:

Homonukleært diatomisk molekyl

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} \quad c_B = c_A \quad (4.5.15)$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} \quad c_B = -c_A \quad (4.5.16)$$

Heteronukleært diatomisk molekyl

Hvis man approksimerer at det er null overlapp, $S = 0$:

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta}\right)^2}} \quad c_B = -\left(\frac{\alpha_A - E}{\beta}\right) c_A \quad (4.5.17)$$

med verdier $E = E_{\pm}$ tatt fra Ligning 4.5.11. E_- gir da koeffisientene for den antibindende ψ_- og E_+ gir for den bindende ψ_+ .

Molekylorbitaler for polyatomære systemer

En molekylorbital har den generelle formen

$$\psi = \sum_o c_o \chi_o \quad (4.5.18)$$

der χ_o er en atomorbital og summen går over alle valensorbitalene til alle atomene i molekylet. For å finne koeffisientene setter vi opp de sekulære ligningene og den sekulære determinanten, løser determinanten for energiene, og bruker energiene til å finne koeffisientene for hver atomorbital for hver molekylorbital.

4.6 Hückel approksimasjonen

Selv om klassifiseringen av en orbital som σ eller π strengt tatt bare er gyldig i lineære molekyler, brukes det også til å angi den lokale symmetrien med hensyn på en gitt A-B bindingsakse.

π molekylorbital energinivå diagrammene til konjugerte molekyler ved å bruke en rekke approksimasjoner foreslått av Erich Hückel. I denne tilnærmingen behandles π orbitalene separat fra σ orbitalene. σ orbitalene danner en stiv ramme som bestemmer den generelle formen til molekylet. F.eks. i eten, ser vi på σ bindingen som fast og konsentrerer oss om å finne π bindingen og antibindingen.

4.6.1 Eten og grenseorbitaler

Vi uttrykker π orbitalene som lineærkombinasjoner av $C2p$ atomorbitalene som er vinkelrett på molekylplanet. I eten kan man da skrive

$$\psi = c_A A + c_B B \quad (4.6.1)$$

der A er en $C2p$ orbital på atom A osv. Videre finnes de optimale koeffisientene og energiene med variasjonsprinsippet, altså ved å løse den sekulære determinanten, som i eten med $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ gir

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4.6.2)$$

Man kan ta hensyn til alle resonansintegralene og overlappene, men kan få en indikasjon på hvordan MO energidiagrammet ser ut hvis man gjør Hückel approksimasjonene:

1. Alle overlappintegralene S settes lik null.
2. Alle resonansintegralene β mellom ikke-naboer settes lik null.
3. Alle gjenværende resonansintegraler settes til å være like β . Altså $\beta_a = \beta_b = \dots = \beta$

Dette gir følgende struktur for den sekulære determinanten:

- Alle diagonale elementer: $\alpha - E$
- Alle elementer som ikke er på diagonalen og er mellom nabo-atomer: β
- Alle andre elementer: 0

Da blir Ligning 4.6.2

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \quad (4.6.3)$$

og røttene til ligningen er

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta \quad (4.6.4)$$

Der + gir den bindende kombinasjonen (negativ β) og – gir den antibindende kombinasjonen.

Oppbyggingsprinsippet gir konfigurasjonen $1\pi^2$, fordi hvert karbonatom gir ett elektron til π systemet. HOMO i eten er 1π orbitalen, LUMO er 2π (som også kan skrives $2\pi^*$). Disse to dannet sammen grenseorbitalene til molekylet, og er viktige fordi de er ansvarlige for mange av de kjemiske og spektroskopiske egenskapene til molekylet. F.eks. er $2|\beta|$ eksitasjonsenergien for $\pi^* \leftarrow \pi$ for eten, dvs. energien som kreves for å eksitere et elektron fra 1π til 2π .

4.6.2 Matriseformuleringen av Hückelmetoden

Se side 397-499

4.6.3 Butadien og π -elektron bindingsenergi

Større antall internukleære noder gir høyere energi for orbitalen (tegnes som + del mot - del i illustrasjoner).

Den totale π -elektron bindingsenergien, E_{π} er summen av energiene til hvert π elektron. for eten er energien

$$E_{\pi} = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

og i butadien er den

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 1,62\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta) = 4\alpha + 4,48\beta$$

Energien til butadien molekylet er altså $0,48\beta$ (ca. 110 kJ/mol) lavere enn summen av to individuelle π bindinger. Denne ekstra stabiliseringen av et konjugert system sammenlignet med et sett lokaliserte π bindinger kalles delokaliseringsenergien til molekylet.

π -binding dannelsesenergien, E_{bf} er energien som frigjøres når en π binding dannes.

$$E_{bf} = E_{\pi} - N_C \alpha \quad (4.6.5)$$

der N_C er antall karbonatomer i molekylet.

4.6.4 Benzen og aromatisk stabilitet

Stabiliteten til benzen kommer av geometrien til ringen og den høye delokaliseringsenergien.

Se side 400-401.

4.7 Beregningskjemi

Antagelsene som gjøre i Hückel metoden kan nå lett unngås ved å bruke dataprogrammer til å beregne former og energier til molekylorbitaler, i tillegg til strukturen og reaktiviteten til molekyler.

4.7.1 Hartree-Fock ligninene

Utgangspunktet er å skrive ned mange-elektron bølgefunksjonen som et produkt av en-elektron bølgefunksjoner:

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1) \psi_a^\beta(2) \dots \psi_z^\beta(N_e) \quad (4.7.1)$$

Dette er bølgefunksjonen for et lukket-skall molekyl med N_e elektroner, der elektron 1 er i orbitalen ψ_a med spinn α , elektron 2 er i molekylorbital ψ_a med spinn β osv. Vi skal her kun se på spesier med lukket skall. Bølgefunksjonen må tilfredsstille Pauliprinsippet og forandre fortegn under ombytting av et hvilket som helst par av elektroner. Vi skriver derfor bølgefunksjonen som en sum av alle mulige arrangeringer med passende fortegn som en Slater determinant:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_a^\alpha(1) & \psi_a^\beta(1) & \dots & \psi_z^\beta(1) \\ \psi_a^\alpha(2) & \psi_a^\beta(2) & \dots & \psi_z^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_a^\alpha(N_e) & \psi_a^\beta(N_e) & \dots & \psi_z^\beta(N_e) \end{vmatrix} \quad (4.7.2)$$

der den første faktoren sørger for at bølgefunksjonen er normalisert så lenge komponentorbitalene er normaliserte.

Når bølgefunksjonen man får fra Ligning 4.7.2 kombineres med variasjonsprinsippet, må de optimale bølgefunksjonene (de med lavest energi) tilfredsstille en modifisert versjon av Schrödingerligningen, skrevet som et sett med Hartree-Fock ligninger:

$$f_1 \psi_m(1) = \varepsilon_m \psi_m(1) \quad (4.7.3)$$

for hver MO ψ_m .

Fock operatoren, f_1 , har termer som matematisk uttrykker

- Den kinetiske energien til elektronet i ψ_m
- Den potensielle energien til vekselvirkningene mellom elektronet i ψ_m og kjernene i molekylet
- De repulsive interaksjonene mellom elektronet i ψ_m og andre elektroner i molekylet.
- Effekten av spinn-vekselvirkningene mellom elektronene i molekylet.

Fordi Fock operatoren inkluderer effekten av alle de andre elektronene på elektron 1, avhenger formen dennes av bølgefunksjonen til alle de andre elektronene. Videre må vi da gjette formen til de bølgefunksjonene, bruke dem til å definere Fock operatoren, og løse Hartree-Fock ligninene. Man finner da nye bølgefunksjoner som brukes i en ny syklus. Prosessen gjentas til energien

og bølgefunksjonene ikke lenger endres innenfor en viss ramme. Dette er opphavet til uttrykket “selvstendig felt” for denne typen prosedyre.

For å løse Hartree-Fock ligningene uttrykkes molekylorbitalene som lineærkombinasjoner av N_b atomorbitaler χ_o (N_b er størrelsen på basissettet):

$$\psi_m = \sum_{o=1}^{N_b} c_{om} \chi_o \quad (4.7.4)$$

For et gitt basissett innebærer å “løse Hartree-Fock ligningene for ψ_m ” å bestemme verdiene til koeffisientene c_{om} . Man får da et sett med ligninger som kan uttrykkes i en matriseform som kalles *Roothaan ligningene*:

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (4.7.5)$$

der F er en matrise dannet av Fock operatoren med elementer $F_{ab} = \int \chi_a(1) f_1 \chi_b(1) d\tau_1$, S er matrisen av overlappintegralene med elementer $S_{ab} = \int \chi_a(1) \chi_b(1) d\tau_1$, og c og ε er matriser dannet av henholdsvis orbitalkoeffisientene c_{om} og molekylorbitalenergiene ε_m .

4.7.2 Semiempiriske og ab initio (!?) metoder

Det er to hovedstrategier videre:

I De *semiempiriske metodene* estimeres mange av integralene ved å se på spektroskopiske data og fysikalske egenskaper som ioniseringsenergi, i tillegg til at en rekke regler brukes for å sette mange av integralene lik null.

I *ab initio* metoder prøver man å beregne alle integralene i Fock og overlapp matrisene.

Begge metodene krever svært store mengder datakraft.

4.7.3 Tetthetsfunksjonalteori

Tetthetsfunksjonalteori (DFT) er en av de mest brukte metodene for å beregne molekylstrukturer. Hovedfokuset i DFT er elektrontettheten ρ , ikke bølgefunksjonen ψ . “Funksjonal” delen av navnet kommer fra at energien i et molekyl er en funksjon av elektrontettheten, $E[\rho]$, og elektrontettheten er selv en funksjon av posisjonen, $\rho(r)$, og i matematikken kalles en funksjon av en funksjon for en funksjonal. De okkuperte orbitalene brukes til å konstruere elektrontettheten fra

$$\rho(r) = \sum_m |\psi_m(r)|^2 \quad (4.7.6)$$

og kalkuleres fra Kohn-Sham ligningene, som er som Hartree-Fock ligningene, bortsett fra en term V_{XC} , “exchange-correlation” potensialet.

4.8 Forutsigelse av molekylegenskaper

Resultatene av MO beregninger er bare approksimative, og avvikene fra eksperimentelle verdier øker med størrelsen på molekylet. I beregningskjemi ser man derfor gjerne heller etter trender i egenskaper til molekylene enn å finne ekstremt nøyaktige verdier.

4.8.1 Elektrontetthet og elektrostatisk potensial-flater

Se boka.

Kapittel 5

Molekylsymmetri (11)

Den systematiske diskusjonen om symmetri kalles *gruppeteori*.

Symmetrielementene til objekter

En handling som ikke forandrer hvordan et objekt ser ut kalles en symmetrioperasjon. Typiske operasjoner er rotasjon, refleksjon og inversjon. Hver symmetrioperasjon har et tilsvarende symmetrielement, som er punktet, linja eller planet som symmetrioperasjonen utføres med hensyn på. For eksempel utføres en rotasjon (en symmetrioperasjon) om en akse (det tilsvarende symmetrielementet).

Molekyler kan klassifiseres ved å identifisere symmetrielementene deres, og gruppere molekylene som har samme sett med symmetrielementer.

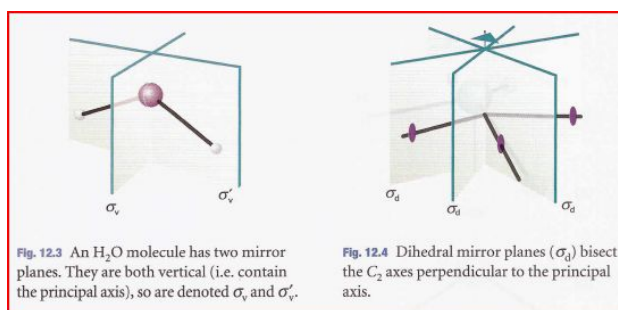
5.1 Operasjoner og symmetrielementer

Klassifiseringen av objekter i henhold til symmetrielementer som svarer til operasjoner som etterlater minst ett punkt uforandret gir opphav til *punktgrupper*. Det finnes fem typer symmetrioperasjoner, og dermed typer symmetrielementer, av denne typen.

5.1.1 Notasjon

Identiteten, E

Identiteten, E , består av å gjøre ingenting; det tilsvarende symmetrielementet er hele objektet. Alle objekter innehar identitetselementet fordi det ikke kan skilles fra seg selv hvis ingenting gjøres.

Figur 5.1.1: Speiling, σ **Rotasjon, C_n^x**

n -foldig rotasjon om en n -foldig symmetriakse, med symmetrielementet C_n , er en $360^\circ/n$ rotasjon. Operasjonen C_1 er en 360° rotasjon, og er ekvivalent med identiteten E .

Et H_2O molekyl har en tofoldig akse, C_2 . Det er bare 1 tofoldig rotasjon forbundet med en C_2 akse, fordi en rotasjon på 180° med (C_n^-) og mot (C_n^+) klokken har samme utfall.

Et NH_3 molekyl har en trefoldig akse, C_3 , som er assosiert med to symmetrioperasjoner, den ene er en rotasjon på 120° med klokken og den andre mot.

En femkant har en C_5 akse, assosiert med to rotasjoner på 72° , den ene rotasjonen med og den andre mot klokken. Den har også en C_5^2 akse, dvs. to C_5 rotasjoner etter hverandre, altså rotasjoner på 144° med og mot klokken.

En kube har tre C_4 akser, fire C_3 akser og seks C_2 akser. En sfære har uendelig mange symmetriakser med alle mulige verdier av n .

Merknad 5.1. Hvis et molekyl har flere rotasjonsakser, settes den med høyest n som hovedaksen.

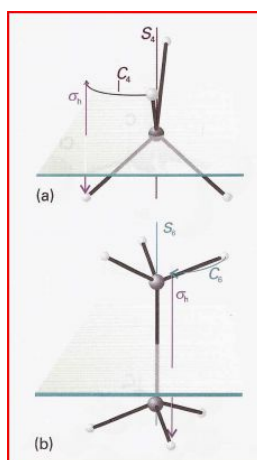
Speiling, σ

En speiling gjennom et speilplan, σ , kan inneholde hovedaksen til et molekyl eller være vinkelrett på den. Se Figur 5.1.1.

Hvis planet er parallelt med hovedaksen, sier man at det er vertikalt, og det skrives σ_v . Et H_2O molekyl har to vertikale speilplan (σ_v og σ'_v) og et NH_3 molekyl har tre.

Et vertikalt speilplan som halverer vinkelen mellom to C_2 akser et "dihedral" plan, det skrives σ_d .

Når speilplanet er vinkelrett på hovedaksen sier man at det er horisontalt, og det skrives σ_h .

Figur 5.1.2: Inversjon + speiling, S_n **Inversjon, i**

Inversjon gjennom et symmetrisentrum, i , går ut på at man tar hvert punkt i et molekyl og flytter det til inversjonssentrumet, og like langt ut på motsatt side. Altså: punktet (x, y, z) blir $(-x, -y, -z)$. Bl.a. sfærer, kuber og oktaedre har inversjonssentrum.

Inversjon + speiling, S_n

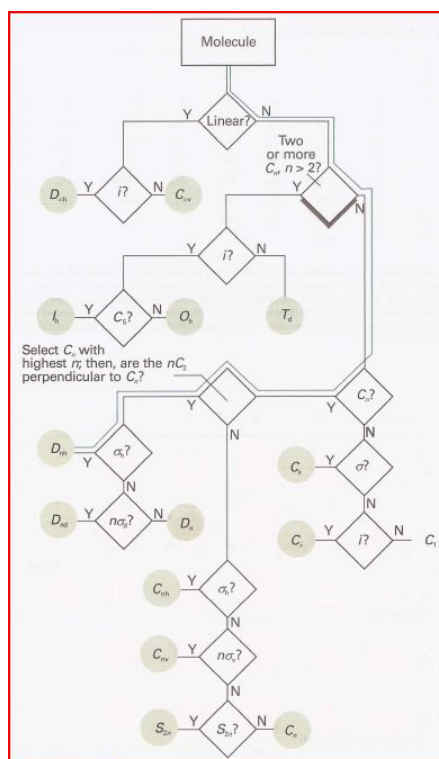
To transformasjoner etter hverandre: Først en rotasjon gjennom $360^\circ/n$, så en speiling gjennom planet vinkelrett på rotasjonsaksen; operasjonene trenger ikke hver for seg å være en symmetrioperasjon. Se Figur 5.1.2.

5.1.2 Kriteriet for å være en gruppe

Se side 419.

5.2 Symmetriklassifisering av molekyler

For å klassifisere molekyler i henhold til symmetriene, setter man først opp en liste over symmetrielementene molekylet innehar, og finner ut hvilken punktgruppe den tilhører ved å f.eks. se på følgende flytskjema (finnes på side 421 i boka):



f.eks. Furan har symmetrielementene E , C_2 , $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$, og det gir $G = \{E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)\} = C_{2v}$.

Se boka side 422-424 for mere.

5.3 Umiddelbare konsekvenser av symmetri

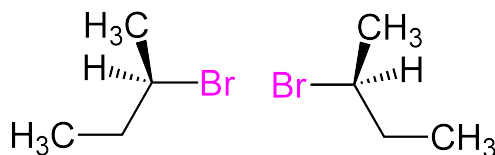
Man kan si en del ting om egenskapene til et molekyl når punktgruppen er bestemt.

5.3.1 Polaritet

Bare molekyler som tilhører C_n , C_{nv} og C_s kan ha permanent elektrisk dipolmoment.

5.3.2 Kiralitet

Definisjon 5.1. Et *kiralt molekyl* er et molekyl som ikke kan “legges over” sitt eget speilbilde. Et *akiralt* molekyl er et molekyl som *kan* legges over sitt eget speilbilde.



Kirale molekyler er optisk aktive; de roterer planet til polarisert lys. Et kiralt molekyl og dets speilbilde utgjør et *enantiomert par* av optiske isomere, og roterer planet til polarisert lys like mye, men i motsatte retninger.

Et molekyl kan være kiralt, og demed optisk aktivt, kun hvis det ikke har en “axis of improper rotation”, S_n .

En slik akse trenger ikke være nevnt eksplisitt, den kan også være implisert av andre operasjoner, for eksempel C_n pluss σ_h eller bare i eller σ .

Anvendelser i MO teori og spektroskopi

5.4 Karaktertabeller og symmetribenevninger (“labels”)

Se boka her.

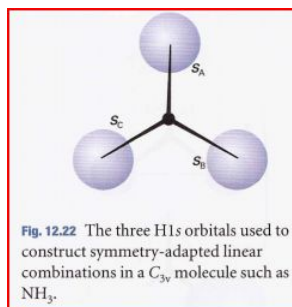
- Karakteren til en operasjon oppsummerer effekten av en symmetrioperasjon på en funksjon; det er summen av diagonalelementene til en matrise som representerer effen av operasjonen.
- Radene under “label”-ene til symmetrioperasjonene i en karaktertabell uttrykker symmetriegenskapene til basisen og er merket med symmetrispesiene.
- Karakteren til identitetsopersjonen E er degenerasjonen til orbitalene som danner basisen.

5.5 Forsvinnende integraler og orbitaloverlapp

Anta at vi må evaluere integralet

$$I = \int f_1 f_2 d\tau \quad (5.5.1)$$

der f_1 og f_2 er funksjoner. f_1 kan f.eks. være en atomorbital A på ett atom og f_2 kan være en atomorbital B på et annet atom. I er da overlappintegralet deres. Hvis vi vet at integralet er null, kan vi si at en molekylorbital ikke er et resultat av (A, B) overlapp i det molekylet. Vi skal her se at karaktertabeller gir en rask måte å bedømme om et integral må være null.

Figur 5.5.1: NH_3 -molekyl med orbitaler

5.5.1 Kriteriet for forsvinnende integraler

Verdien til integralet I , og da spesielt når det gjelder overlapp, er uavhengig av orienteringen til molekylet; I endres ikke under en symmetrioperasjon på molekylet, hver operasjon gir transformasjonen $I \rightarrow I$.

Fordi volumelementet $d\tau$ ikke endres under en symmetrioperasjon, er integralet ulik null kun hvis produktet $f_1 f_2$ ikke forandres av at en symmetrioperasjon utføres på punktgruppen.

Hvis integranden $f_1 f_2$ endrer fortegn under symmetrioperasjonen, er integralet summen av like store og motsatte bidrag, og er dermed null. En hver symmetrioperasjon må altså gi overgangen $f_1 f_2 \rightarrow f_1 f_2$, og karakterene til alle operasjonene må være lik $+1$.

Har dermed at for at I ikke skal være null, må integranden $f_1 f_2$ ha symmetrispesien A_1 .

Følgende prosedyre brukes for å finne spesien utspent av produktet $f_1 f_2$ og altså for å se om det utspenner A_1 :

Se boka, side 434.

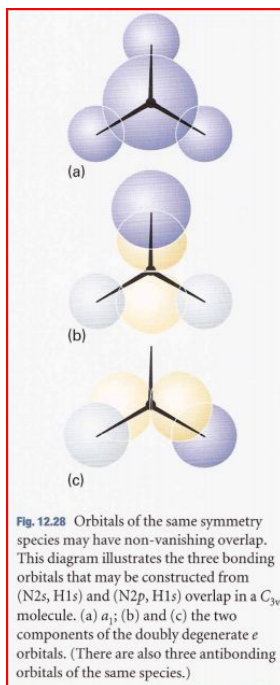
5.5.2 Orbitaler med overlapp ulik null

Reglene gjennomgått hittil lar oss bestemme hvilke orbitaler som kan overlappe i et molekyl.

Har tidligere vist at s_N (s orbitalen på N atomen i sentrum, Figur 5.5.1) og $s_1 = s_A + s_B + s_C$ kan overlappe, så (s_N, s_1) overlapp kan altså danne bindende og antibindende orbitaler.

Den generelle regelen er at *kun orbitaler med samme symmetri spesier kan overlappe*, så kun orbitaler med samme symmetri spesier kan danne bindende og antibindende kombinasjoner.

MOene som dannes fra et spesifikt sett med AOer med overlapp ulikt null, benevnes med den lille bokstaven som svarer til symmetri spesiet. (s_N, s_1) -overlapp orbitalene kalles altsp a_1 orbitaler (eller a_1^* hvis man vil få fram at de er antibindende).

Figur 5.5.2: s_1 , s_2 og s_3 som nevnt i teksten

Linærkombinasjonene $s_2 = 2s_A - s_B - s_C$ og $s_3 = s_B - s_C$ har symmetrispesien E (se karaktertabellen for C_{3v}). Har N atomet i NH_3 orbitaler som danner overlapp med s_2 og s_3 , og dermed gir opphav til e MOer? Ser fra Figur 5.5.2 at $N2p_x$ og $N2p_y$ gjør det. Dette bekreftes ved å se i karaktertabellen for C_{3v} at både x og y tilhører symmetrispesien E. Derfor tilhører $N2p_x$ og $N2p_y$ også E, og kan overlappe med s_2 og s_3 .

Man kan også se ut ifra karaktertabellen til C_{3v} at d_{z^2} orbitalen på N har A_1 symmetri, og at parene $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ og (d_{yz}, d_{zx}) begge transformeres som E. Man har altså at MOer kan dannes av (s_1, d_{z^2}) overlapp og av overlapp av (s_2, s_3) kombinasjonene med E d orbitalene.

5.5.3 Symmetritilpassede lineærkombinasjoner

Så langt har vi bare sett på formene av lineærkombinasjonene, f.eks. s_1 , som har en bestemt symmetri. Gruppeteori lar oss også ta en vilkårlig *basis*, et sett med atomorbitaler (s_A , s_B osv.), og generere kombinasjoner av den spesifiserte symmetrien. Fordi disse kombinasjonene er tilpasset symmetrien til molekylet, kalles de symmetritilpassede lineærkombinasjoner (SALC). SALC er byggeklossene til MOer basert på lineærkombinasjoner av atomorbitaler (LCAO). Å lage SALC er det første skrittet i all MO behandling av molekyler.

Tabell 5.1: Effekten av operasjoner på hver orbital i NH_3

	s_N	s_A	s_B	s_C
E	s_N	s_A	s_B	s_C
C_3^+	s_N	s_B	s_C	s_A
C_3^-	s_N	s_C	s_A	s_B
σ_v	s_N	s_A	s_C	s_B
σ'_v	s_N	s_B	s_A	s_C
σ''_v	s_N	s_C	s_B	s_A

Det formelle uttrykket for å sette opp SALC'er er:

$$\psi^{(n)} = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(n)}(R)^* R\phi_i \quad (5.5.2)$$

der $\psi^{(n)}$ er den symmetritilpassede lineærkombinasjonen vi vil lage for symmetrispesien $\Gamma^{(n)}$, h er ordenen til gruppen, R er en operasjon i gruppen, $\chi^{(n)}(R)$ er karakteren for den operasjonen og ϕ_i er en av basisfunksjonene. Den muntlige tolkningen av dette er:

1. Konstruer en tabell som viser effekten av hver operasjon på hver orbital i den opprinnelige basisen (vist for NH_3 i Tabell 5.1).
2. For å generere kombinasjonen av et spesifikt symmetrispesie, ta en og en kolonne og:
 - (a) Multipliser hvert medlem av kolonnen med karakteren til den tilsvarende operasjonen
 - (b) Legg sammen alle orbitalene i hver kolonne med faktorene som ble bestemt i (a)
 - (c) Del summen på ordenen til gruppen

Eksempel 5.1. Fra (s_N, s_A, s_B, s_C) basisen i NH_3 setter man opp Tabell 5.1. For å generere A_1 kombinasjonen, tar man karakterene for A_1 (dvs. $(1, 1, 1, 1, 1, 1)$). Da gir reglene (a) og (b)

$$\psi \propto s_N + s_N + \dots = 6s_N$$

Ordenen til gruppen er $h = 6$, så kombinasjonen med A_1 symmetri som kan genereres fra s_N er s_N selv.

Når man gjør det samme med kolonnen under s_A får man

$$\psi = 1/6 (s_A + s_B + s_C + s_A + s_B + s_C) = 1/3 (s_A + s_B + s_C)$$

og de to andre kolonnene gir den samme kombinasjonene. Kombinasjonen vi nå har dannet er s_1 kombinasjonen vi har brukt tidligere, bortsett fra den numeriske faktoren.

Merknad 5.2. Symbolet \propto , propto, betyr "proporsjonal med".

Man kan nå danne den fullstendige MO'en ved å sette opp en lineærkombinasjon av alle SALC'ene til den spesifiserte symmetrispesien. I tilfellet for eksempelet over, blir da a_1 MO'en

$$\psi = c_N s_N + c_1 s_1$$

Koeffisientene finnes ved å løse schrödingerligningen.

5.6 Forsvinnende integraler og overgangsregler

Integraler på formen

$$I = \int f_1 f_2 f_3 d\tau \quad (5.6.1)$$

er også vanlige i kvantemekanikk, fordi de inkluderer matriseelementene til operatorer, og det er viktig å vite når de må være null. For at integralet skal være ulikt null, må:

Produktet $f_1 f_2 f_3$ må spenne ut A_1 (eller noe tilsvarende), eller inneholde en komponent som utspenner A_1 .

For å finne ut om det er slik, multipliseres hver kolonne sammen på samme måte som nevnt tidligere.

Se boka, side 439-440 for eksempel.

Vi har sett i tidligere kapitler at intensiteten til en spektrallinje fra en molekylær overgang mellom en starttilstand med ψ_i og slutttilstand ψ_f avhenger av det elektriske overgangsdipolmomentet, μ_{fi} . z-komponenten til denne vektoren er definert som

$$\mu_{z,fi} = -e \int \psi_f^* z \psi_i d\tau \quad (5.6.2)$$

der $-e$ er ladningen til et elektron. Overgangsmomentet har samme form som integralet i Ligning 5.6.1, så når vi vet symmetrispesiet til tilstandene, kan vi bruke gruppeteori til å formulere overgangsreglene for overgangene.

Som et eksempel ser vi på om et elektron i en a_1 orbital i H_2O (i gruppen C_{2v}) kan gjøre en elektrisk dipolovergang til en b_1 orbital. Vi må da undersøke de tre komponentene til overgangsdipolmomentet, og ta f_2 i Ligning 5.6.1 som x , y og z etter tur (fordi hvis man ser på Ligning 5.6.2, har z plassen som tilsvarer f_2 , og vi må undersøke overgangsdipolmomentet langs alle de tre aksene, altså $\mu_{x,fi}$, $\mu_{y,fi}$ og $\mu_{z,fi}$). Fra karaktertabellen til C_{2v} får man at x , y og z transformeres som henholdsvis B_1 , B_2 og A_1 . Beregningene gir:

	x-komponent				y-komponent				z-komponent				
	E	C_2	σ_v	σ'_v	E	C_2	σ_v	σ'_v	E	C_2	σ_v	σ'_v	
f_3	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_1
f_2	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	
f_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_1
$f_1 f_2 f_3$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	

Bare det første produktet (altså det med $f_2 = x$) utspenner A_1 , så kun x -komponenten til overgangsdipolmomentet kan være ulikt null. Derfor er den elektriske dipolovergangen mellom a_1 og b_1 tillatt.

Man kan videre si at strålingen som emitteres er x-polarisert, altså at den elektriske feltvektoren er i x-retningen.

Se boka side 440 for eksempel med overgang mellom to p -orbitaler. Symmetrien (A_1, B_1 osv.) til p -orbitaler finnes også i gruppetabellen. Det er x (p_x), y (p_y) og z (p_z). Videre er de symbole-
ne/koordinatene til høyre for de igjen for d orbitaler.

Eksempel: Furan (fra theoretical assignment)

Man har følgende symmetrioperasjoner:

- Identitetsoperasjonen. (E) (E er en operasjon som gjør at den er tilbake til der den opprinnelig var. f.eks. 360° rotasjon)
- 1 180° rotasjon om z-aksen gjennom oksygen. (C_2) (2 i (C_2) fordi $360^\circ/2 = 180^\circ$)
- Speiling om yz-planet. (σ_v)
- Speiling om xz-planet. (σ_v)

Det gir punktgruppen $G = \{E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)\} = C_{2v}$

x har B_1 symmetri, y har B_2 symmetri og z har A_1 symmetri.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$h = 4$
$\{1s(H1), 1s(H4)\}$	2	0	2	0	$A_1 + B_1$
$\{1s(H2), 1s(H3)\}$	2	0	2	0	$A_1 + B_1$
$\{1s(C1), 1s(C4)\}$	2	0	2	0	$A_1 + B_1$
$\{1s(C2), 1s(C3)\}$	2	0	2	0	$A_1 + B_1$
$\{2s(O)\}$	1	1	1	1	A_1
$\{2p_x(C1), 2p_x(C4)\}$	2	0	2	0	$A_1 + B_1$
$\{2p_x(C2), 2p_x(C3)\}$	2	0	2	0	$A_1 + B_1$
$\{2p_y(C1), 2p_y(C4)\}$	2	0	-2	0	$A_2 + B_2$
$\{2p_y(C2), 2p_y(C3)\}$	2	0	-2	0	$A_2 + B_2$
$\{2p_z(C1), 2p_z(C4)\}$	2	0	2	0	$A_1 + B_1$
$\{2p_z(C2), 2p_z(C3)\}$	2	0	2	0	$A_1 + B_1$
$\{2p_x(O)\}$	1	-1	1	-1	B_1
$\{2p_y(O)\}$	1	-1	-1	1	B_2
$\{2p_z(O)\}$	1	1	1	1	A_1

Overganger (to av dem):

$$\begin{aligned} \int A_1 x B_2 d\tau &= \int A_1 B_1 B_2 d\tau = \int A_2 d\tau = 0 \\ \int A_1 y B_2 d\tau &= \int A_1 B_2 B_2 d\tau = \int A_1 d\tau \neq 0 \implies \text{Overgangen er tillatt fordi } \int A_1 y B_2 d\tau \neq 0 \\ \int A_1 z B_2 d\tau &= \int A_1 A_1 B_2 d\tau = \int B_2 d\tau = 0 \end{aligned}$$

$B_1 \rightarrow B_2$

$$\begin{aligned} \int B_1 x B_2 d\tau &= \int B_1 B_1 B_2 d\tau = \int B_2 d\tau = 0 \\ \int B_1 y B_2 d\tau &= \int B_1 B_2 B_2 d\tau = \int B_1 d\tau = 0 \implies \text{Overgangen er ikke tillatt} \\ \int B_1 z B_2 d\tau &= \int B_1 A_1 B_2 d\tau = \int A_2 d\tau = 0 \end{aligned}$$

Del III

Molekylær Spektroskopi

Kapittel 6

Rotasjons- og vibrasjonsspektre (12)

Merknad 6.1. Det mangler notater fra ganske mye i dette kapitlet.

Molekylære spektre er mer komplekse enn atomære spektre, fordi energien til et molekyl ikke bare kan forandre seg pga. elektroniske overganger, men også pga. endringer i rotasjons- og vibrasjonstilstand. Molekylspektre inneholder også mere informasjon; bindingslengder, -vinkler og -styrker, kan bestemmes i tillegg til egenskaper som dipolmoment.

Rene rotasjonsspektre, der bare rotasjonstilstanden til molekylet forandres, kan observeres i gassfase. Vibrasjonsspektre av gassprøver viser egenskaper som stammer fra rotasjonsoverganger som følger med vibrasjonseksitering.

Generelt

Absorpsjonsspektroskopi Nettoabsorpsjonen til strålingen overvåkes, og frekvensen varieres.

Raman spektroskopi Forandringer i den molekylære tilstanden utforskes ved å undersøke frekvensen til strålingen som blir spredt av molekylerne. Noen få av fotonene (1 av 10^7) kolliderer med molekylerne, gir fra seg litt energi, og kommer ut med lavere energi. Disse utgjør *Stokes strålingen* fra prøven. Andre kan kolliderer med molekylerne og ta til seg litt energi (hvis molekylet allerede er eksitert), og komme ut som *anti-Stokes stråling* med høyere energi.

Energien $h\nu$ til et emittert eller absorbert foton og dermed frekvensen ν , er gitt ved $h\nu = |E_1 - E_2|$.

6.1 Overgangsregler og overgangsmomenter

Overgangsdipolmomentet:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad (6.1.1)$$

Størrelsen på det beregnede overgangsdipolmomentet kan ses på som et mål på ladningsredistribusjonen som finner sted i overgangen. En overgang er aktiv (altså genererer eller absorberer fotoner) kun hvis overgangsdipolmomentet er ulikt null, $\mu_{fi} \neq 0$.

En grov overgangsregel spesifiserer egenskapene et molekyl på å ha for å ha et spektrum av en gitt type. For eksempel: Et molekyl har et rotasjonsspektrum kun hvis det har et permanent elektrisk dipolmoment.

Rene rotasjonsspektre

6.2 Treghetsmomenter

Den viktigste tingen vi trenger å vite om molekylet, er *treghetsmomentet* I .

Treghetsmomentet til et molekyl er definert som massen til hvert atom multiplisert med kvadratet av atomets avstand til rotasjonsaksen som går gjennom molekylets massesentrum:

$$I = \sum_i m_i x_i^2 \quad (6.2.1)$$

der x_i er den vinkelrette avstanden til atomet i til rotasjonsaksen.

Generelt kan rotasjonsegenskapene til et hvert molekyl uttrykkes ved treghetsmomentene om tre vinkelrette akser gjennom molekylet; I_a , I_b og I_c , der aksene er valgt slik at $I_c \geq I_b \geq I_a$. For lineære molekyler er I rundt den internukleære aksens alltid null, fordi $x_i = 0$ for alle atomer.

Se side 450 for liste over treghetsmomentene til noen molekyler.

6.3 Rotasjonsenerginivåene

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (6.3.1)$$

Se boka, side 452-455 for ligninger for forskjellige symmetrier.

6.3.1 Stark effekten

Degenerertheten assosiert med kvantetallet M_J (orienteringen til rotasjonen i rommet), fjernes delvis når et elektrisk felt påføres et polart molekyl. Splittingen av tilstander av et elektrisk felt kalles *Stark effekten*.

6.4 Rotasjonsoverganger

6.4.1 Rotasjons overgangsregler

For at et molekyl skal ha et rent rotasjonsspektrum, må det ha et permanent elektrisk dipol moment, altså;

For at et molekyl skal kunne gi et rent rotasjonsspektrum, må det være polart.

For et lineært molekyl, forsvinner overgangsmomentet hvis ikke følgende betingelser oppfylles:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (6.4.1)$$

Der overgangen $\Delta J = +1$ tilsvarer absorpsjon og $\Delta J = -1$ tilsvarer emisjon. Den tillatte endringen i ΔJ stammer fra bevaringen av vinkelmomentet for et foton, som er en spinn-1 partikkel, emitteres eller absorberes.

Man finner også at overgangen $J + 1 \leftrightarrow J$ er proporsjonal med

$$|\mu_{J+1,J}|^2 = \left(\frac{J+1}{2J+1} \right) \mu_0^2 \quad (6.4.2)$$

Der μ_0 er det permanente elektriske dipolmomentet til molekylet.

Overgangsreglene, oppsummert

Lineære rotorer $\Delta J = \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$ Symmetriske rotorer $\Delta J = \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0$

6.4.2 Opptredenen til rotasjonsspektre

Når disse overgangsreglene brukes på uttrykkene for energinivåer, får man at bølgetallene for de tillatte $J + 1 \leftarrow J$ absorpsjonene er

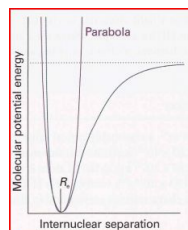
$$\tilde{\nu}(J + 1 \leftarrow J) = \tilde{F}(J + 1) - \tilde{F}(J) = 2\tilde{B}(J + 1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (6.4.3)$$

Når man tar hensyn til sentrifugal forvridding, får man at

$$\tilde{\nu}(J + 1 \leftarrow J) = 2\tilde{B}(J + 1) - 4\tilde{D}_J(J + 1)^3 \quad (6.4.4)$$

Har også at

$$J_{max} \approx \sqrt{\frac{kT}{2hc\tilde{B}}} - \frac{1}{2} \quad (6.4.5)$$



Figur 6.6.1: Molekylær potensiell energi kurve

6.5 Rotasjons Raman spektre

For Raman overganger må molekylet være anisotropisk polariserbart.

Forvridningen av et molekyl i et elektrisk felt er avhengig av polariserbarheten α til molekylet. Hvis styrken til feltet er ϵ , får molekylet et induisert dipolmoment

$$\mu = \alpha \epsilon$$

i tillegg til et evt. permanent dipolmoment det har fra før av. Et atom og en sfærisk rotor er *isotropisk* polariserbar; den samme vridningen skjer uavhengig av retningen til feltets retning i forhold til molekylet. Ikke-sfæriske rotorer sin polariserbarhet avhenger av feltets retning i forhold til molekylet, og er derfor *anisotropisk* polariserbare.

Alle lineære molekyler har anisotropiske polariserbarheter, og er derfor rotasjonelt Raman aktive.

Overgangsreglene er:

Lineære rotorer $\Delta J = 0, \pm 2$
Symmetriske rotorer $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta K = 0$

Brukt på ligningene for energi gir det bølgetallene til Stokes-linjene i spekteret ($\tilde{\nu}_i$ er bølgetallet til den innfallende strålingen) :

$$\tilde{\nu}(J+2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - \left\{ \tilde{F}(J+2) - \tilde{F}(J) \right\} = \tilde{\nu}_i - 2\tilde{B}(2J+3) \quad (6.5.1)$$

og anti-Stokes linjene:

$$\tilde{\nu}(J-2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - \left\{ \tilde{F}(J) - \tilde{F}(J-2) \right\} = \tilde{\nu}_i + 2\tilde{B}(2J-1) \quad (6.5.2)$$

Vibrasjoner i diatomære molekyler

6.6 Molekylære vibrasjoner

Diskusjonen er basert på Figur 6.6.1 som viser en typisk potensiell energi kurve for et diatomisk molekyl. I områder nær R_e kan energien aproksimeres av en parabel, så man har at

$$V = 1/2 k_f x^2 \quad x = R - R_e \quad (6.6.1)$$

der k_f er kraftkonstanten til bindingen. Brattere vegger \implies høyere kraftkonstant.

Vi kan se hvordan den potensielle energien varierer rundt et punkt (her bunnpunktet ved $x = 0$) ved å bruke en Taylor serie:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \dots \quad (6.6.2)$$

Notasjonen $(\dots)_0$ betyr at man først utfører derivasjonen, så setter $x = 0$. $V(0)$ kan settes til null. Den første derivasjonen er null ved bunnpunktet, så den første overlevende termen er proporsjonal med kvadratet av forflytningen. Ved små forflytninger kan vi ignorere høyere termer, og skrive

$$V(x) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 \quad (6.6.3)$$

Dermed kan kraftkonstanten skrives

$$k_f = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 \quad (6.6.4)$$

Schrödingerligningen for den relative bevegelsen til to atomer med masse m_1 og m_2 med parabolisk potensiell energi er

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{eff}} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k_f x^2 \psi = E\psi \quad (6.6.5)$$

der m_{eff} er den effektive massen:

$$m_{eff} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.6.6)$$

De tillatte *vibrasjonsenerginivåene* til et diatomisk molekyl er videre gitt ved

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \omega = \sqrt{\frac{k_f}{m_{eff}}} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (6.6.7)$$

Vibrasjonstermene til et molekyl, energiene til vibrasjonstilstandene uttrykt som bølgetall, skrives som $\tilde{G}(v)$, med $E_v = hc\tilde{G}(v)$, så

$$\tilde{G}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{v} \quad \tilde{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_f}{m_{eff}}} \quad (6.6.8)$$

Vibrasjonsbølgefunksjonene er de samme som de diskutert i seksjon 2.5 (8.5 i boka).

Legg merke til at vibrasjonstermene avhenger av den effektive massen, ikke den totale massen. Dette kommer av at hvis atom 1 er tungt som en murvegg, er $m_{eff} \approx m_2$, massen til det lette atomet. Vibrasjonen blir da som vibrasjonen til det lette atomet i forhold til en stasjonær vegg. Et eksempel er HI molekylet, der I atomet knapt beveger seg og $m_{eff} \approx m_H$.

6.7 Overgangsregler

For en forandring i vibrasjonstilstand forårsaket av absorpsjon eller emisjon av et foton har man at *det elektriske dipolmomentet til molekylet må forandre seg når atomene forflyttes i forhold til hverandre*. Slike vibrasjoner sier man er *infrarødt aktive*. Merk at molekylet *ikke* trenger å være en permanent dipol. Regelen krever bare at dipolmomentet endres, også fra null.

Den spesifikke overgangsregelen er

$$\Delta v = \pm 1$$

Overganger med $\Delta v = +1$ svarer til absorpsjon, og $\Delta v = -1$ svarer til emisjon. Bølgetallene til de tillatte vibrasjonsovergange, som skrives $\Delta \tilde{G}_{v+\frac{1}{2}}$ for overgangen $v+1 \leftarrow v$, er

$$\Delta \tilde{G}_{v+\frac{1}{2}} = \tilde{G}(v+1) - \tilde{G}(v) = \tilde{\nu} \quad (6.7.1)$$

og $\tilde{\nu}$ ligger i det infrarøde området i EM spekteret.

6.8 Anharmonisitet

Se boka, side 465-467.

6.9 Vibrasjon-rotasjon spektre

Hver linje i et høyoppløst vibrasjonsspektrum av et heteronukleært diatomisk molekyl i gass-fase består av et stort antall komponenter med liten avstand mellom hverandre. Molekylspektre kalles derfor ofte for *båndspektre*. Avstanden mellom komponentene er mindre enn 10 cm^{-1} , som tyder på at strukturen kommer av rotasjonsoverganger som følger med vibrasjonsovergangen. En forandring i rotasjonen er å forvente, ettersom vi kan tenke oss at en vibrasjonsovergang fører til en plutselig endring i øyeblikkelig bindingslengde. På samme måte som at skøyteløpere roterer forttere med armene nær kroppen, vil da den molekylære rotasjonen påvirkes av vibrasjonsovergangen.

6.9.1 Spektralgrenener

En detaljert analyse av kvantemekanikken bak samtidige endringer i vibrasjon og rotasjon viser at rotasjonskvantetallet J endres med ± 1 under en vibrasjonsovergang i et diatomisk molekyl. Hvis molekylet i tillegg har vinkelmoment om aksen sin, tillater overgangsreglene også $\Delta J = 0$.

Se boka, side 468-469 for mer, inkl. bølgetall og kombinert vibrasjon-rotasjon term \tilde{S} .

6.9.2 Kombinasjonsforskjeller

Boka.

6.10 Vibrasjons Raman spektre av diatomære molekyler

Overgangsregelen for vibrasjonelle Raman overganger er at polariserbarheten til molekylet skal endres når det vibrerer. Siden homo- og heteronukleære diatomiske molekyler sveller opp og trekkes sammen når de vibrerer, vil kjernens kontroll over elektronet variere, og dermed vil den molekylære polariserbarheten endres. Begge typer er derfor vibrasjonelt Raman aktive. Den spesifikke overgangsregelen i den harmoniske approksimasjonen er $\Delta v = \pm 1$.

Linjene der den resulterende strålingen har høy frekvens, anti-Stokes linjene, er de der $\Delta v = -1$. De med lav frekvens, Stokes-linjene, svarer til $\Delta v = +1$.

Se boka for ligninger for bølgetall.

Vibrasjoner til polyatomære molekyler

For diatomære molekyler finnes det bare en vibrasjonsmodus; strekning av bindingen. I polyatomære molekyler finnes det flere moduser, fordi alle bindingsvinklene og -lengdene kan endres.

6.11 Normal moduser

Et ikke-lineært molekyl som består av N atomer har $3N - 6$ uavhengige vibrasjonsmoduser. Hvis molekylet er lineært, er det $3N - 5$ uavhengige moduser.

Videre skal vi finne de beste beskrivelsene av modusene.

Se boka, side 471-472 for eksempel med CO_2 .

Generelt: en *normalmodus* er en uavhengig, synkron bevegelse av atomer eller grupper av atomer som kan eksiteres uten at det fører til eksitering av en annen normalmodus, og uten å involvere overganger eller rotasjon av molekylet som helhet.

Hver normalmodus q oppfører seg som en uavhengig harmonisk oscillator, så hver har en serie med termer

$$\tilde{G}_q(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_q \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_q}{m_q}} \quad (6.11.1)$$

der $\tilde{\nu}_q$ er bølgetallet til modusen q og avhenger av kraftkonstanten k_q for modusen og den effektive massen for modusen m_q .

6.12 Symmetriaspektene ved molekylære vibrasjoner

En av de beste måtene å takle normalmoduser, er ved å klassifisere dem i forhold til symmetriene deres. Hver normalmodus må tilhøre en av symmetrispesiene til den molekylære punktgruppen.

6.12.1 Den infrarøde aktiviteten til normalmoduser

Det er best å bruke gruppeteori for å bedømme aktiviteten til mer komplekse vibrasjonsmoduser:

Hvis symmetrispesien til en normalmodus er den samme som en av symmetrispesiene til x , y eller z , så er modusen infrarødt aktiv.

6.12.2 Raman aktiviteten til normalmoduser

Gruppeteori gir oss også en eksplisitt oppskrift for å bedømme Raman aktiviteten til en normalmodus:

Hvis symmetrispesien til en normalmodus er den samme som symmetrispesien til en kvadratisk form (xy , x^2 etc.), så er modusen Raman aktiv.

Kapittel 7

Elektroniske overganger (13)

Mengden energi som trengs for å endre elektrondistribusjonen i et molekyl er flere elektronvolt, og 1 eV tilsvarer omtrent 8000 cm^{-1} , eller 100 kJ/mol. Dermed vil den emitterte strålingen ligge i den synlige og ultrafiolette delen av spekteret.

Kjennetegn ved elektroniske overganger

Nå elektrondistribusjonen i et molekyl endres, begynner atomkjernene i molekylet å vibrere rundt nye likevektsposisjoner, og vibrasjonsovergangne som følger med de elektroniske overgangene gir opphav til *vibrasjonsstrukturen* til en elektronisk overgang.

Denne strukturen kan bestemmes for gassprøver, men i væsker og faste stoffer vil linjene ofte smelte sammen og gi et bredt, nesten ensformig bånd.

I tillegg til vibrasjonsovergangene som følger med en elektronisk overgang, kan man i tillegg se en struktur som stammer fra rotasjonsoverganger.

7.1 Intensitetsmålinger

Det er funnet empirisk at den gjennomfallende intensiteten I varierer med lengden L til prøven og den molare konsentrasjonen $[J]$ til den absorberende spesien J i henhold til *Beer-Lamberts lov*:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon [J] L} \quad (7.1.1)$$

Der I_0 er den innfallende intensiteten, og ε kalles den molare absorpsjons koeffisienten. ε avhenger av til den innfallende strålingen. SI enheten er m^2/mol .

De spektrale egenskapene til en prøve omtales gjerne som *transmittansen*, T , til prøven, ved en gitt frekvens:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (7.1.2)$$

og *absorbansen*, A , til en prøve:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (7.1.3)$$

Forholdet mellom dem er gitt ved

$$A = -\log T \quad (7.1.4)$$

Og Beer-Lamberts lov blir da:

$$A = \varepsilon [J] L \quad (7.1.5)$$

Merknad 7.1. Produktet $\varepsilon [J] L$ var tidligere kjent som den *optiske tettheten* til prøven.

Den maksimale verdien til en molar absorpsjons koeffisient, ε_{max} , er en indikasjon på intensiteten til en overgang. Men siden absorpsjonsbåndene som regel er spredt over en rekke bølgetall, bruker man gjerne *den integrerte absorpsjons koeffisienten*, \mathcal{A} :

$$\mathcal{A} = \int_{b\ddot{a}nd} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (7.1.6)$$

som er summen av absorpsjonskoeffisientene over hele båndet.

7.2 Elektroniske spektre til diatomære molekyler

Overgangsreglene for elektroniske overganger i diatomære molekyler kan uttrykkes med termsymboler.

7.2.1 Termsymboler

I et lineært molekyl, mer spesifikt et diatomært ett, Representerer en stor gresk bokstav det totale orbitale vinkelmomentet til elektronene rundt den internukleære aksen. Hvis denne komponenten til orbitalt vinkelmoment er $\Lambda\hbar$ med $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, bruker vi følgende betegnelser:

$$\begin{array}{cccc} |\Lambda| & 0 & 1 & 2 & \dots \\ & \Sigma & \Pi & \Delta & \end{array} \quad (7.2.1)$$

der betegnelsene er analogene til S, P, D, ... for atomer med tilsander $L = 0, 1, 2, \dots$

For å bestemme verdien av L for atomenem måtte vi bruke Clebch-Gordan serien til å koble de individuelle vinkelmomentene. Prosedyren for å bestemme Λ er mye enklere i diatomære molekyler fordi vi bare adderer verdiene til de individuelle komponentene til hvert elektron, $\lambda\hbar$:

$$\Lambda = \lambda_1, \lambda_2, \dots \quad (7.2.2)$$

Ett enkelt elektron i en σ orbital har $\lambda = 0$: orbitalen er sylinderisk symmetrisk og har ingen angulære noder når den ses langs den internukleære aksens. Så hvis det er den eneste typen av elektroner som er til stede, $\Lambda = 0$. Termsymbolet for grunntilstanden til H_2 med elektronkonfigurasjonen $1\sigma_g^2$ er derfor Σ .

Et π elektron i et diatomært molekyl har en enhet av orbitalt vinkelmoment om den internukleære aksens ($\lambda = \pm 1$) og, hvis det er den eneste typen elektron som er til stede, får man en Π term.

Hvis det er to π elektroner til stede, som i grunntilstanden til O_2 med konfigurasjonen $\dots 1\pi_g^2$ er det to mulige utfall. Hvis elektronene går i motsatte retninger, så er $\lambda_1 = +1$ og $\lambda_2 = -1$ eller omvendt, og $\Lambda = 0$. Men man kan også ha at de er i samme π orbital $\lambda_1 = \lambda_2 = +1$ eller -1 , og da er $\Lambda = \pm 2$, som tilsvarer en Δ term. I O_2 er det energimessig for elektronene å være i forskjellige orbitaler, så $\Lambda = \Sigma$ i grunntilstanden.

Som i atomer, bruker vi et superskript på venstre side med verdien $2S + 1$ for å angi multiplisiteten til en term, der S er det totale spinn kvantetallet til elektronene. For H_2^+ , har man at fordi det bare er ett elektron, så må $S = s = \frac{1}{2}$, og termsymbolet er $^2\Sigma$, en dublett term.

I O_2^+ , fordi grunntilstanden til de to π elektronene er i forskjellige orbitaler, kan de ha parallell eller antiparallell spinn, og den laveste energien får man med parallell spinn, så $S = 1$ og grunntilstanden er $^3\Sigma$.

Den totale *pariteten* til tilstanden (symmetrien under inversjon gjennom sentrum av molekylet) legges til som et høyre subskript til termsymbolet. For H_2^+ i grunntilstanden, er pariteten til den eneste okkuperte orbitalen $1\sigma_g$ g, så termen selv er også g, som gir $^2\Sigma_g$.

Hvis det er flere elektroner kalkuleres pariteten ved å notere pariteten til hver okkuperte orbital og bruke

$$g \times g = g \quad u \times u = g \quad u \times g = u \quad (7.2.3)$$

Disse reglene er generert ved å tolke g som +1 og u som -1.

Termsymbolet for grunntilstanden til et hvilket som helst lukket-skall homonukleært diatomært molekyl er $^1\Sigma_g$, fordi spinnen er null (en singlet term der alle spinnene er paret), det er ikke noe vinkelmoment fra et lukket skall, og den totale pariteten er g.

Pariteten til O_2 i grunntilstand er også $g \times g = g$, så den skrives $^3\Sigma_g$.

Hvis molekylet er heteronukleært, er pariteten irrelevant, og grunntilstanden til et spesie med lukket skall, som f.eks. CO, er $^1\Sigma$.

Eksempel 7.1. En eksitert konfigurasjon av O_2 er $\dots 1\pi_g^2$ der begge π elektronene er i samme orbital. Da er $|\Lambda| = 2$ (som bevist tidligere), som representeres ved Δ , og de to elektronene må være paret hvis de er i samme orbital, så $S = 0$. Den totale pariteten er $g \times g = g$. Derfor er termsymbolet $^1\Delta_g$.

Vi har tidligere sett at vinkelmoment er et aspekt ved symmetrien til forskjellige tilstander. Dette gjelder også for lineære molekyler, og man kan også se på termsymbolene som en måte å navngi de

forskjellige aspektene ved rotasjons- og inversjonssymmetrien til den elektriske bølgefunksjonen til molekylet. Men det er også en ekstrea symmetrioperasjon som skiller de forskjellige typene Σ termer: refleksjon i et plan som inneholder den internukleære aksen. Et $+$ superskript på Σ brukes for å benevne en bølgefunksjon som *ikke* endrer fortegn under en inversjon, og et $-$ tegn angir en bølgefunksjon som endrer tegn.

Eksempel 7.2. Vi tenker at O_2 i grunntilstanden har ett elektron i $1\pi_{g,x}$, som endrer tegn under refleksjon i yz-planet, og et annet elektron i $1\pi_{g,y}$, som ikke endrer tegn under refleksjon i samme plan. Den totale refleksjonen er da

$$(\text{lukket skall}) \times (+) \times (-) = (-)$$

og det fulle termsymbolet til grunntilstanden til O_2 er $^3\Sigma_g^-$.

Som vi har sett med atomer, må man noen ganger angi det totale vinkelmomentet. For atomer benevnes det J , og finnes som et høyre subskript i termsymbolet, som i $^2P_{1/2}$, der forskjellige verdier av J tilsvarer forskjellige nivåer for termen. I et lineært molekyl er det bare vinkelmomentet om den internukleære aksen som er godt definert, det har verdien Ω . For lette molekyler, der spinn-orbital koblingen er svak, finner man Ω ved å addere komponentene til det orbital vinkelmomentet rundt aksen, altså verdien til Λ og komponenten til elektronspinn på den aksen. Den siste benevnes som Σ , der $\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S$. Da er

$$\Omega = \Lambda + \Sigma \quad (7.2.4)$$

Verdien til $|\Omega|$ kan så kobles til termsymbolet som et høyre subskript for å angi de forskjellige nivåene. Disse nivåene har forskjellig energi pga. spinn-orbital koblingen

Eksempel 7.3. Grunntilstanden til NO er $\dots\pi_g^1$, så det er en $^2\Pi$ term med $\Lambda = \pm 1$ og $\Sigma = \pm \frac{1}{2}$. Derfor har termen to nivåer, en med $\Omega = \pm \frac{1}{2}$ og en med $\Omega = \pm \frac{3}{2}$, om skrives henholdsvis $^2\Pi_{1/2}$ og $^2\Pi_{3/2}$. Hvert nivå er dobbelt degenerert (motsatte fortegn av Ω).

7.2.2 Overgangsregler

Overgangsreglene som angår endringer i vinkelmoment for observerte overganger i det elektroniske spekteret er:

$$\Delta\Lambda =, \pm 1 \quad \Delta S = 0 \quad \Delta\Sigma = 0 \quad \Delta\Omega = 0, \pm 1 \quad (7.2.5)$$

Det er to overgangsregler forbundet med endringer i symmetri, den første er:

For Σ termer, er bare $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ og $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ tillatt.

Den andre, *Laporte overgangsregelen* for sentrosymmetriske molekyler (de med inversjonssentrum) og atomer sier at *de eneste tillatte overgangen er overganger som følges av en endring i paritet*. Dvs:

For sentrosymmetriske molekyler er bare $u \rightarrow g$ og $g \rightarrow u$ tillatt.

En forbudt $g \rightarrow g$ overgang kan bli tillatt dersom symmetrisentrumet elimineres av en asymmetrisk vibrasjon. En slik overgang kalles en *vibronisk overgang*.

7.2.3 Vibrasjonsstruktur

Franck-Condon prinsippet brukes for å forklare vibrasjonsstrukturen i elektroniske spektre av molekyler:

Fordi kjernene er så mye mer massive enn elektronene, vil en elektronisk overgang foregå mye raskere enn det kjernene når å reagere på.

Se boka side 495-497 for forklaringer.

7.2.4 Rotasjonsstruktur

Vi antar at rotasjonskonstantene til den elektroniske grunntilstanden og den eksiterte tilstanden er henholdsvis \tilde{B} og \tilde{B}' . Rotasjonsenergien til start- og slutttilstanden er da

$$E(J) = hc\tilde{B}J(J+1) \quad E(J') = hc\tilde{B}'J'(J'+1) \quad (7.2.6)$$

Bølgetallene de forskjellige overgangene gir er:

$$\begin{aligned} \text{P gren } (\Delta J = -1) \quad \tilde{\nu}_P(J) &= \tilde{\nu} - (\tilde{B}' + \tilde{B})J + (\tilde{B}' - \tilde{B})J^2 \\ \text{Q gren } (\Delta J = 0) \quad \tilde{\nu}_Q(J) &= \tilde{\nu} + (\tilde{B}' - \tilde{B})J(J+1) \\ \text{R gren } (\Delta J = +1) \quad \tilde{\nu}_R(J) &= \tilde{\nu} + (\tilde{B}' + \tilde{B})(J+1) + (\tilde{B}' - \tilde{B})(J+1)^2 \end{aligned} \quad (7.2.7)$$

7.3 Elektroniske spektre til polyatomære molekyler

Absorpsjonen av et foton kan ofte spores til eksiteringen av spesifikke typer elektroner eller elektroner som tilhører en liten gruppe atomer i et polyatomært molekyl. F.eks. Observeres som regel absorpsjon ved 290 nm når en karbonylgruppe ($>C=O$), men den nøyaktige bølgelengden avhenger av resten av molekylet.

7.3.1 d-d overganger

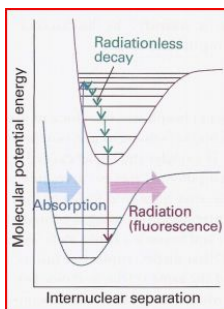
Generelt: d-d overganger er ansvarlig for fargen til mange d-metall komplekser.

Se boka, side 498-499.

7.3.2 Ladningsoverføringsoverganger

Ladningsoverføringsoverganger involverer ofte overføring av elektroner mellom ligandene og det sentrale metallatomet.

Se boka, side 500-503 for resten av seksjonen.



Figur 7.4.1: Fluorescens

Eksiterte tilstanders skjebne

En “radiative decay process” er en prosess der et molekyl kvitter seg med eksitasjonsenergien sin som et foton. En mer vanlig skjebne er “nonradiative decay”, der overskuddsenergien går over til vibrasjon, rotasjon og translasjonsbevegelse til de omkringliggende molekyler. Dette termiske forfallet konverterer eksitasjonsenergien fullstendig til termisk bevegelse i omgivelsene (dvs. varme). Et eksitert molekyl kan også ta del i en kjemisk reaksjon.

7.4 Fluorescens og fosforescens

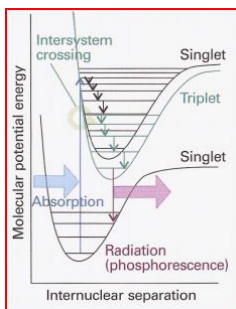
I *fluorescens* emitteres stråling noen få nanosekunder etter at den eksiterende strålingen er slukket. I *fosforescens* kan den spontane emisjonen fortsette i lange perioder, opp til flere timer, men som regel sekunder eller mindre.

7.4.1 Fluorescens

Figur 7.4.1 viser skrittene som er involvert i fluorescens. En absorbering fører først til at molekylet inntar en eksitert elektronisk tilstand. Molekylet utsettes så for kollisjoner med omkringliggende molekyler, og gir fra seg energi uten utstråling mens den går ned gjennom de forskjellige vibrasjonstilstandene til det laveste vibrasjonsnivået til den eksiterte elektroniske tilstanden. Nå kan det være at de omkringliggende molekylerne ikke kan ta imot den større energidifferansen ned til grunntilstanden, derfor kan det overleve lenge nok til å gjennomgå spontan emisjon og emitere den gjenværende energien som stråling.

7.4.2 Fosforescens

Figur 7.4.2 viser skrittene som er involvert i fosforescens for et molekyl med singlet grunntilstand. De første skrittene er de samme som i fluorescens, men tilstedeværelsen av en triplettilstand spiller en avgjørende rolle. Singlet- og triplettilstandene har en felles geometri om punktet der



Figur 7.4.2: Fosforescens

deres potensiell-energi kurver krysser. Dermed, hvis det finnes en mekanisme for å avpare to elektronspinn ($\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow$), kan molekylet gjennomgå en ikkestrålende overgang mellom tilstander med forskjellig multiplisitet, og få en triplettilstand.

Hvis et eksitert molekyl går over i en triplet tilstand, fortsetter det å avgi energi til omgivelsene, men det går nå ned gjennom tripletten sine vibrasjonstilstander, og den sitter fast på det nederste trinnet fordi triplettilstanden den er i har lavere energi enn den tilsvarende singleten. Løsemiddelet kan ikke absorbere den siste store kvanten med energi, og den kan ikke utstråles fordi overgangen er spinn-forbudt. Men overgangen er ikke helt forbudt pga. spinn-orbital koblingen som tillot den første overgangen mellom singlet og triplet også bryter overgangsregelen. Det kan derfor skje en svak emisjon som kan vare lenge.

7.5 Dissosiasjon og predissosiasjon

En til mulig skjebne for et elektronisk eksitert molekyl er *dissosiasjon*, bryting av bindinger.

Se boka, side 508.

Del IV

Kinetikk

Kapittel 8

Hastigheten til kjemiske reaksjoner (21)

8.1 Eksperimentelle teknikker

Se boka, side 782-785.

8.2 Reaksjonsrater

Reaksjonsrater avhenger av sammensetningen og temperaturen til reaksjonsblandingen.

8.2.1 Definisjonen på rate

Ser på en reaksjon på formen $A + 2B \rightarrow 3C + D$, der i ett øyeblikk konsentrasjonen av reagensen J er $[J]$, og volumet til systemet er konstant. Den øyeblikkelige forbruksraten til et av produktene er $d[R]/dt$, der R er A eller B. Denne raten er en positiv verdi. Dannelsesraten til et av produktene C eller D, som vi kaller P, er $d[P]/dt$. Denne raten er også positiv. Det følger fra støkiometrien til reaksjonen vi snakker om her at

$$\frac{d[D]}{dt} = 1/3 \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -1/2 \frac{d[B]}{dt}$$

Så reaksjonsraten er relatert til endringsraten til konsentrasjonen av produktene og reaktantene på flere måter.

Man bruker *reaksjonsomfang*, ξ , for å ha en bestemt måte å beskrive reaksjonen:

$$\xi = \frac{n_J - n_{J,0}}{\nu_J} \quad (8.2.1)$$

der ν_J er det støkiometriske tallet til spesien.

Reaksjonsraten v er videre definert som

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (8.2.2)$$

der V er volumet til systemet. Videre følger det at

$$v = \frac{1}{\nu_J} \times \frac{1}{V} \frac{dn_J}{dt} \quad (8.2.3)$$

Merknad 8.1. ν_J er negativ for reaktanter og positiv for produkter.

For en homogen reaksjon i et system med konstant volum kan volumet V tas inn i differensialen og vi kan bruke $[J] = n_J/V$ til å skrive:

$$v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d[J]}{dt} \quad (8.2.4)$$

For en heterogen reaksjon kan vi bruke det konstante overflatearealet A okkupert av spesien i stedet for V og bruke $\sigma_J = n_J/A$ til å skrive

$$v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d\sigma_J}{dt} \quad (8.2.5)$$

Reaksjonsraten til homogene reaksjoner rapporteres med benevnningen $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$. For heterogene reaksjoner brukes $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$.

8.2.2 Rate lover og rate konstanter

Reaksjonsraten er ofte proporsjonal med konsentrasjonen til reaktantene opphøyd i noe. f.eks.:

$$v = k_r [A] [B] \quad (8.2.6)$$

der begge er opphøyd i 1. Koeffisienten k_r kalles *ratekonstanten* til reaksjonen. Den er uavhengig av konsentrasjonene, men avhengig av temperaturen. En eksperimentelt bestemt ligning av denne typen kalles rate loven til reaksjonen. Mer formelt er en rate lov en ligning som uttrykker reaksjonsraten som en funksjon av konsentrasjonene til alle spesiene som er til stede i den totale kjemiske ligningen ved et tidspunkt:

$$v = f([A], [B], \dots) \quad (8.2.7)$$

For homogene reaksjoner i gassfase kan den uttrykkes i partialtrykk;

$$v = f(p_A, p_B, \dots) \quad (8.2.8)$$

Enheten til k_r er alltid slik at produktet av konsentrasjonene konverteres til en rate uttrykt som en forandring i konsentrasjon delt på tid. I Ligning 8.2.6 ville k_r blitt $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$.

8.2.3 Reaksjonsorden

Man har funnet at mange reaksjoner har rate lover på formen

$$v = k_r [A]^a [B]^b \quad (8.2.9)$$

Tallet et spesie (produkt eller reaktant) er opphøyd i kalles ordenen til reaksjonen med hensyn på den spesien. En reaksjon med rate loven i Ligning 8.2.6 er førsteordens med hensyn på A og førsteordens med hensyn på B. Den totale ordenen til en reaksjon med en rate lov som den i Ligning 8.2.9 er summen av de individuelle ordenene, $a + b + \dots$. Rate loven i Ligning 8.2.6 er derfor totalt andreordens.

En reaksjon trenger ikke ha en heltallig orden. Noen reaksjoner er også nulteordens, og er dermed uavhengig av konsentrasjonen til reaktantene. F.eks. er den katalytiske dekomponeringen av fosfen (PH_3) på varm tungsten ved høyt trykk gitt ved loven $v = k_r$.

Når loven ikke er på formen i Ligning 8.2.9, så har ikke reaksjonen en total orden, og har kanskje heller ikke en bestemt orden for hvert deltagende stoff.

8.2.4 Bestemmelsen av rate loven

Se boka, side 789-790.

8.3 Integrerte rate lover

8.3.1 Førsteordens reaksjoner

Den integrerte formen av den førsteordens rateloven

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (8.3.1)$$

er

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -k_r t \quad [A] = [A]_0 e^{-k_r t} \quad (8.3.2)$$

der $[A]_0$ er startkonsentrasjonen av A ved $t = 0$.

8.3.2 Halveringstider og tidskonstanter

Tiden det tar for $[A]$ å synke til $\frac{1}{2} [A]_0$ i en førsteordens reaksjon er gitt av Ligning 8.3.2 som

$$k_r t_{1/2} = -\ln \left(\frac{\frac{1}{2} [A]_0}{[A]_0} \right) = -\ln \frac{1}{2} = \ln 2 \quad (8.3.3)$$

dermed

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_r} \quad (8.3.4)$$

Ser altså at for en førsteordens reaksjon, er halveringstiden til en reaktant uavhengig av startkonsentrasjonen.

En annen indikasjon på raten til en førsteordens reaksjon er *tidskonstanten* τ , tiden det tar før konsentrasjonen til en reaktant har falt til 1/e av sin startverdi. Fra Ligning 8.3.2 får vi at

$$\tau = \frac{1}{k_r} \quad (8.3.5)$$

8.3.3 Andreordens reaksjoner

Den integrerte formen til den andreordens loven

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r [A]^2 \quad (8.3.6)$$

har en av følgende to former:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_r t \quad (8.3.7)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_r t [A]_0} \quad (8.3.8)$$

Ligning 8.3.7 viser at halveringstiden til et spesie A som forbrukes i en andreordens reaksjon er

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_r [A]_0} \quad (8.3.9)$$

og avhenger altså, i motsetning til for en førsteordens reaksjon, av startkonsentrasjonen.

Generelt for en n'te ordens reaksjon (med $n > 1$) på formen $A \rightarrow \text{produkter}$, avhenger halveringstiden av rate konstanten og startkonsentrasjonen til A etter

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_r [A]_0^{n-1}} \quad (8.3.10)$$

En annen type andreordens reaksjon er en der hver av to reaktanter A og B er av første orden:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r [A] [B] \quad (8.3.11)$$

og kan ikke integreres før vi vet hvordan konsentrasjonen til B avhenger av A. F.eks. hvis reaksjonen er $A + B \rightarrow P$ der P er produkter, og startkonsentrasjonene er $[A]_0$ og $[B]_0$, så tilfredsstiller konsentrasjonene følgende forhold etter tiden t :

$$\ln \left(\frac{[B] / [B]_0}{[A] / [A]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0) k_r t \quad (8.3.12)$$

8.4 Reaksjoner som går mot likevekt

Fordi alle ratelovene hittil ikke regner med at den motsatte reaksjonen kan være viktig, kan ingen av dem forklare den totale raten når en reaksjon er nær likevekt.

8.4.1 Førsteordens reaksjoner nær likevekt

Se boka, side 796-797.

8.4.2 Avspenningsmetoder

Uttrykket avspenning vil si at et system går tilbake til likevekt. I kinetikk brukes det for å indikere at en ekstern påvirkning har forskjøvet likevekten til en reaksjon, normalt plutselig, og reaksjonen tilpasser seg de nye forholdene.

Når en plutselig temperaturøkning påvirker en enkel $A \rightleftharpoons B$ likevekt som er førsteordens i begge retninger, vil sammensetningen avspennes eksponensielt til den nye likevektssammensetningen:

$$x = x_0 e^{-t/\tau} \quad \frac{1}{\tau} = k_r + k'_r \quad (8.4.1)$$

der x_0 er avviket fra likevekt like etter temp. hoppet, og x er avstanden fra likevekt ved den nye temperaturen ved tiden t .

8.5 Temperaturavhengigheten til reaksjonsrater

Rate konstantene i de fleste reaksjoner øker med temperaturen.

8.5.1 Arrhenius parameterene

Arrhenius ligningen er:

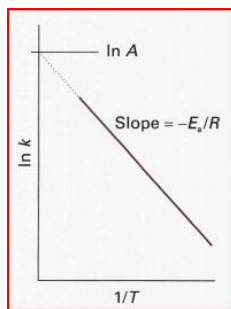
$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8.5.1)$$

Parameteren A , som svarer til skjæringen til linjen $1/T = 0$, kalles *pre-eksponensial faktoren* eller *frekvensfaktoren*. E_a , som finnes fra stigningstallet til linja $(-E_a/R)$, kalles *aktiveringsenergien*. Sammen kalles de *Arrhenius parameterene*.

Definisjonen på aktiveringsenergi er

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k_r}{dT} \right) \quad (8.5.2)$$

og er mer generell enn den som finnes fra den tidligere ligningen.



Figur 8.5.1: k_r plottet mot $1/T$

8.5.2 Tolkningen av parameterene

En alternativ form av Arrhenius ligningen er

$$k_r = Ae^{-E_a/RT} \quad (8.5.3)$$

Se boka, side 801-802 for mere.

Del V

Matematikk

Komplekskonjugert

Den komplekskonjugerte får man ved å erstatte i med $-i$:

$$z = x + iy \quad \implies \quad z^* = x - iy$$

Produktet av z og z^* skrives $|z|^2$ og kalles “square modulus” til z .

$$zz^* = |z|^2$$

$$|z|^2 = (x + iy)(x - iy) = x^2 + y^2$$

Sfæriske koordinater

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

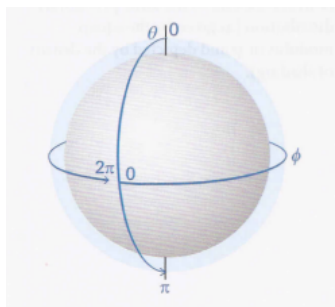
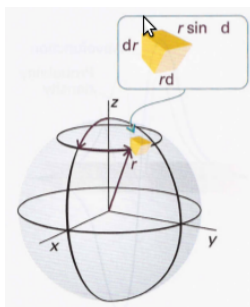
$$z = r \cos \theta$$

r går fra 0 til ∞ .

θ går fra 0 til π .

ϕ går fra 0 til 2π .

$$d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$



Operatorer

∇^2 i sfæriske systemer

∇^2 kan i systemer med sfærisk symmetri ha tre ekvivalente former:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad (8.5.4)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad (8.5.5)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad (8.5.6)$$

Der

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (8.5.7)$$

Del VI

Tillegg etter øvinger

Øving 1

Sannsynligheten for å finne en partikkel med bølgefunksjon $\psi_n(x)$ i et område $[a; b]$ i et endimensjonal rom er:

$$P_{[a,b]} = N^2 \int_a^b \psi_n^* \psi_n dx \quad (8.5.8)$$

Sannsynligheten for å finne et system med bølgefunksjon $\psi(x)$ i egentilstanden $\psi_1(x)$ er gitt ved

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi_1 \rangle^2 &= |c_1|^2 = P_1 \\ \langle \psi | \psi_1 \rangle^2 &= \left| \int \psi \psi_1 dx \right|^2 \end{aligned}$$

Merk: $\langle \psi | \psi_1 \rangle$ er et overlappintegral. Se seksjon 4.4.3

Øving 3

Skalarprodukter i kvantemekanikk

- Den kompakte notasjonen for skalarproduktet mellom to vektorer a og b er $\langle a | b \rangle$.
- Hvis $\psi = \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2$ er uttrykket $\lambda_1 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \lambda_2 \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle$ ekvivalent med $\int \psi^* \psi_2 dx$.
- Normeringskriteriet for en bølgefn. $N\psi(x)$ med skalarproduktnotasjonen er $N^2 \langle \psi(x) | \psi(x) \rangle = 1$.
- Uttrykket for forventningsverdien til Ω med bølgefn ψ skrevet med skalarproduktet er $\langle \Omega \rangle = \frac{\langle \psi | \Omega | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$.

Frekvens og energi

- $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Register

- absorbansen, 81
- angulær bølgefunksjon, 29
- anisotropisk, 75
- anti-Stokes stråling*, 72
- antisymmetrisk, 35
- arbeidsfunksjon, 4
- Arrhenius ligningen*, 92

- Bølgefunksjonene til en harmonisk oscillator, 19
- båndspektre, 77
- basis sett, 53
- Beer-Lamberts lov*, 80
- Bohrs frekvensforhold, 3
- Born-Oppenheimer approksimasjonen, 43
- Borns fortolkningsregel, 5
- bosoner*, 27

- Clebsch-Gordan serien, 38
- Closed-shell, 35
- Coulomb integralet, 54

- d-orbitalene, 32
- de Broglie forholdet*, 4
- degenererte*, 17
- den fotoelektriske effekt*, 4
- dissosiasjon*, 86
- dreieimpuls, 24

- egenverdiligning, 8
- Elektronegativitet, 53
- Elektronparing i VB-teori, 45
- enantiomert par*, 65
- energioverganger, 33
- Energitetthet, 2
- energitettheten, 3

- fermioner*, 27

- fluorescens*, 85
- Fock operatoren, 58
- Forventningsverdi*, 10
- funksjonal, 59

- gerade symmetri*, 49
- gruppeteori*, 61

- Hückel approksimasjonen, 56
- Hamiltonoperatoren, 5
- harmonisk bevegelse, 18
- Hartree-Fock, 36
- Hartree-Fock ligningene, 58
- Heisenbergs usikkerhetsprinsipp*, 12
- hermiteske operator, 9
- Hermiteiske polynom, 20
- hybridorbital, 45
- hydrogenisk atom, 28

- Identiteten, 61
- infrarødt aktive*, 77
- integrert absorpsjons koeffisient*, 81
- inversjonsymmetrien, 49
- Ioniseringsenergier, 31

- jj-kobling, 40

- kinetiske energien til en partikkel i en dimensjon, 11
- Kiralitet, 64
- Kohn-Sham ligningene, 59
- kommutator, 12
- kommutatorer, orbitalt vinkelmoment, 26
- kommutterer, 12
- kommutterer*, 27
- Komplementære observable, 12
- komplementære observable*, 27
- kraftkonstanten, 76

- kvantetall, 30
 laplacian, 24
 LCAO, 67
 magnetisk kvantetall, 23
 mangeelektronatom, 34
 molar absorpsjons koeffisient, 80
 Multiplisiteten til en term, 39
 Normal moduser, 78
 normaliseringskonstant, 7
 normert (assosiater) Laguerre polynom, 30
 nullpunktsenergi, 16, 19
 Operatorene for orbitalt vinkelmoment, 26
 optisk aktiv, 65
 optisk tetthet, 81
 orbital bidrag kriteriet, 54
 orbitalaproksimasjonen, 34
 orbitalt vinkelmomentkvantetall, 23
ortogonale, 9
 ortonormale, 9
 Overgangsdipolmoment, 33
 Overgangsregler, 40
 overgangsregler, 38
 Overlapp integralet, 50
 p-orbitalene, 32
pariteten, 82
 partikkel i boks, 14
 partikkel i todimensjonal boks, 17
 partikkel på en ring, 22
 Pauli prinsippet, 34
Pauli utelukkingsprinsippet, 34
 π -binding, 45
 π -binding dannelsesenergien, 57
 π -elektron bindingsenergien, 57
 Planckdistribusjonen, 3
 potensielle energien til en oscillator, 21
 \propto , propto, 68
 punktgrupper, 61
 radiell bølgefunksjon, 29
 reaksjonsomfang, 88
 Reaksjonsraten, 89
 redusert masse, 29
 resonans integral, 54
 Romkvantisering, 26
 Roothaan ligningene, 59
 Rotasjon i tre dimensjoner, 24
 rotasjonskvantetallet, 78
 Russel-Saunders kobling, 40
 Rydberg konstanten, 31
 s-orbitalene, 31
 SALC, 67
 sannsynlighetsamplituden, 5
Sannsynlighetstettheten til en partikkel i boks, 16
sannsynlighetstettheten, 5
sekulære determinanten, 54
 sekulære ligningene, 53
 selection rules, 33
 selvstendig felt, 59
 sentrosymmetrisk, 29
 sfæriske harmoniske funksjoner, 25
 σ -binding, 44
 singlet, 37
 Slater determinanter, 35
spinn, 27
 Stark effekten, 73
Stokes stråling, 72
 symmetrielement, 61
 symmetrioperasjon, 61
 Termsymboler, 38
 Tetthetsfunksjonalteori, 59
 The Viral Theorem, 22
 tidsavhengige Schrödingerligningen:, 5
tidskonstanten, 91
 tidsuavhengige Schrödinger ligning, 4
 tilstandstetthet, 2
 totalt orbital vinkelmomentkvantetall, 38
 totalt spinn vinkelmoment, 39
 totalt vinkelmomentkvantetall, 39
 transmittansen, 81
 Tregghetsmoment, 22
 tregghetsmoment, 73
 triplet, 37
ungerade symmetri, 49
 Valensbåndteorien, 43

Variasjonsprinsippet, 53
vibrasjonsenerginivåene, 76
vibrasjonsmodus, 78
vibrasjonsstrukturen, 80
Vibrasjonstermene, 76
vinkelmoment, 22, 25
vinkelmomentet til elektron, 30
Vinkelmomentet til partikkel på en ring, 23
Vinkelmomentoperatoren, 24
Viral theorem, 31