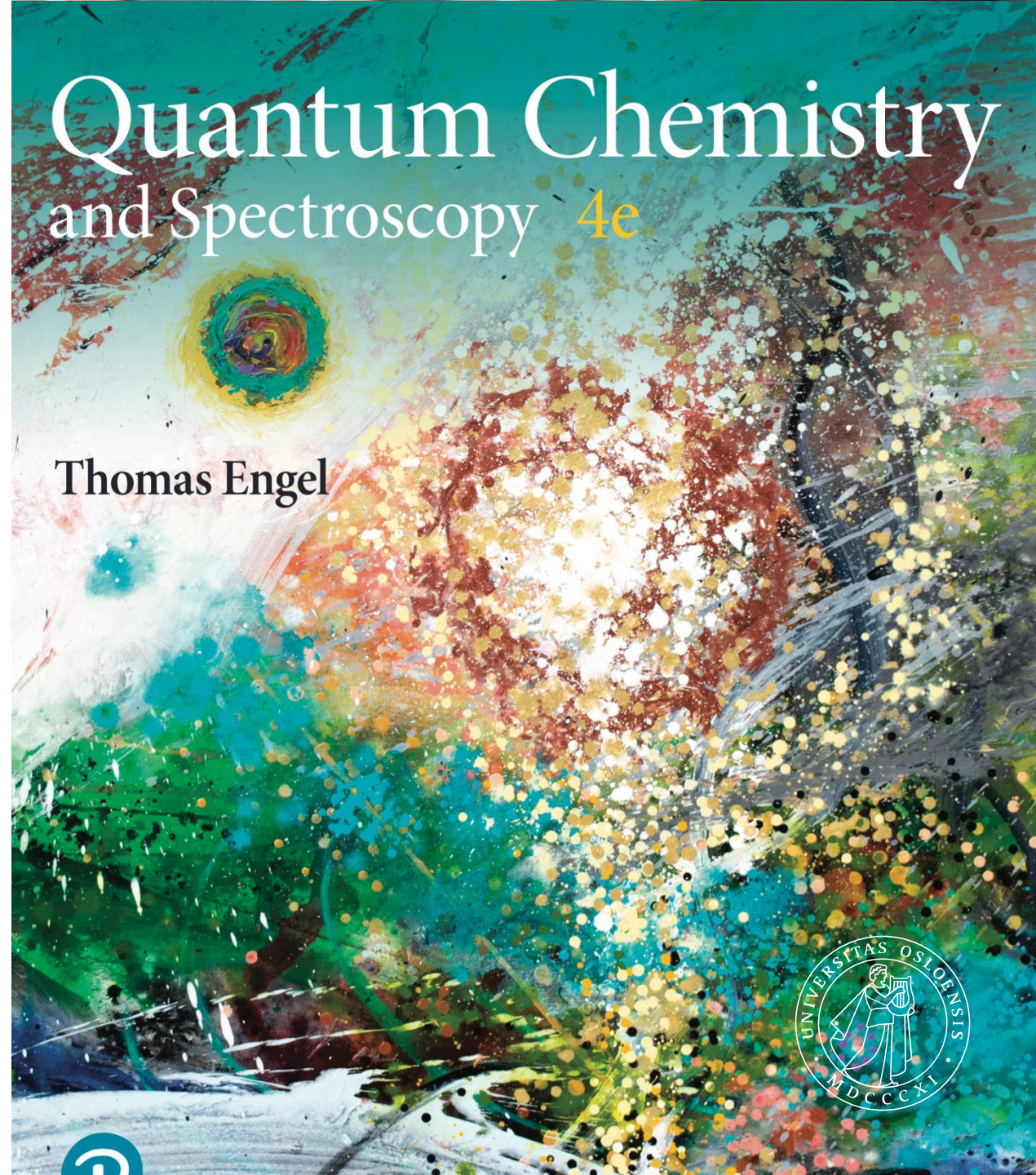


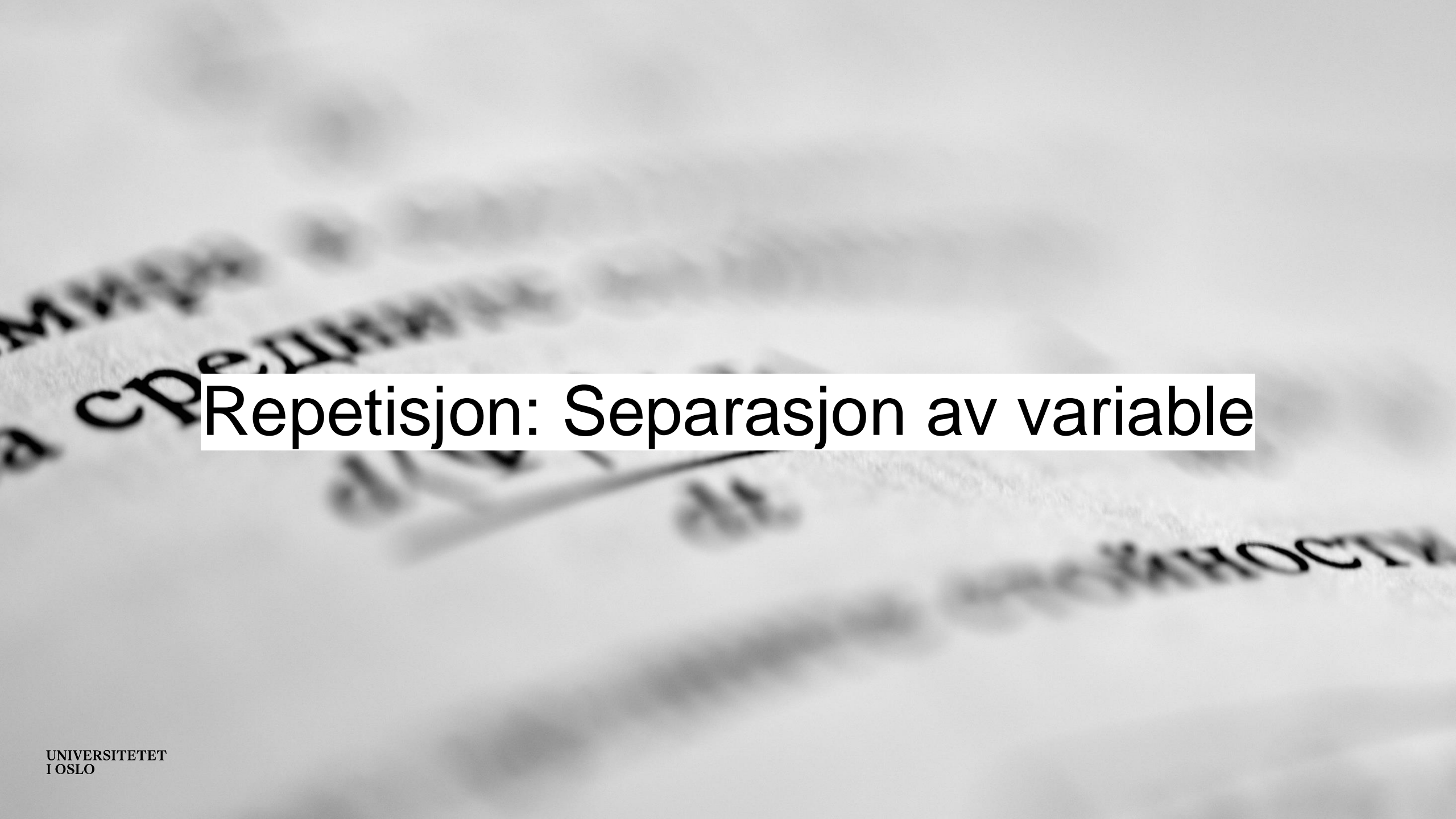
UNIVERSITETET I OSLO

KJM2601 – forelesning 15

Simen Kvaal (simen.kvaal@kjemi.uio.no)
Førsteamanuensis
Hylleraassenteret

23/10/2024






Repetisjon: Separasjon av variable

Et tilbakeblikk på løsningen av H-atomet

- Vi går igjennom på tavla
- Separasjon av variable
- Identifikasjon av angulærmoment som sentralt konsept

Schrödinger i kulekoordinater

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$



$$\hat{\ell}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right]$$

Angulærmoment fra
rigid rotor i 3D !

$$\hat{\ell}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Kuleflatefunksjonene

$$\frac{1}{2m_e} \left[-\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \hat{\ell}^2 + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

«Ny» SL!

Separasjon av variable

- Hamiltonoperatoren er en sum av to enklere operatorer ...

- Vi prøver med bølgefunksjon på produktform

- Vi setter inn og får radiallikningen. $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

- Det som skjedde var konsekvenser av at

$$[\hat{H}, \hat{\ell}^2] = 0$$



En mye enklere
likning!

The background is a grayscale, out-of-focus image of a document. Faint Cyrillic text is visible, including the word "средний" (average) and "стабильности" (stability).

Kommuterende observable

Kommuterende observabler

- Et konsept vi brukte for å løse H-atomet var kommuterende observable
- Anta at A er en observabel som kommuterer med H :

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0$$

- For H-atomet: H var en sum av to ledd som virket på ulike koordinater – da kommuterer de
- Eksempler på tavla
- To viktige konsekvenser:
 - H og A har felles egenvektorsett. Forenkler løsning av SL
 - A er en bevart størrelse under tidsutvikling



Viktig konsept i
kvantermekanikken

Felles egenvektorsett

- For kommuterende observable, egenverdilikning tilfredsstilles samtidig:

$$\hat{H}\psi_{ij} = E_i\psi_{ij} \quad \hat{A}\psi_{ij} = a_j\psi_{ij}$$

- Vi kan måle verdien for begge observablene presist samtidig
- Indeksene i, j er generelle «kvantetall» – de teller egenverdiene
- Bølgefunksjonen får «kvantetall» fra begge operatorene
- I H-atomet, tre innbyrdes kommuterende observable:

$$\hat{A}_1 = \hat{\ell}^2, \quad \hat{A}_2 = \hat{\ell}_z \quad [\hat{H}, \hat{A}_i] = 0, \quad [\hat{A}_1, \hat{A}_2] = 0$$

Kvantetallene er n, l og m

Bevaring under tidsutvikling

- Vi beviser på tavla:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = -i\hbar \langle \psi(t) | [\hat{A}, \hat{H}(t)] | \psi(t) \rangle = 0$$

- Eksempel: H-atom i elektrisk felt langs z-aksen:

$$\hat{H}(t) = \hat{H} + ez\mathcal{E}(t) \quad z = r \cos \theta$$

$$\hat{\ell}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \implies [\hat{\ell}_z, \hat{H}(t)] = 0$$

- Dette betyr at tidsutviklingen ikke kan endre *m-kvantetallet*
- Vi vil ikke se overganger mellom ulike *m* ! (Dersom dipoltilnærmingen er ok)
 - Vi skal komme tilbake til dette i sammenheng med termer

Gode kvantetall for lette atomer

Vi må finne «gode kvantetall»

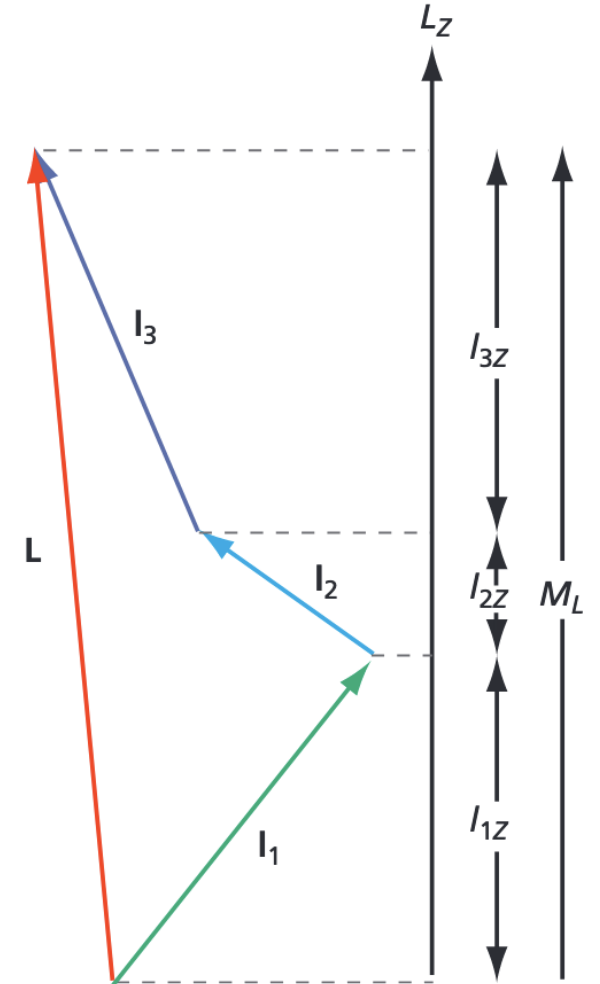
- Gode kvantetall = komplett sett med kvantetall for energinivåene
- For H-atomet med spinn er operatorer og kvantetall slik:

$$\begin{array}{cccc}\hat{H}, & \hat{\ell}^2, & \hat{\ell}_z, & \hat{s}_z \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ n & l & m_l & m_s\end{array}$$

- Hva er gode kvantetall for N -elektronatomer?
- Boka skiller mellom $Z < 40$ og $Z > 40$
 - For tunge atomer vil spinn-bane-vekselvirkning endre bildet
 - Uten spinn-bane-vekselvirkning er beskrivelsen enklere

Addisjon av dreiemoment (eks. spinn og angulærmoment)

- Figuren viser addisjon av klassiske vektorer i rommet
- For å addere vektorer må vi kjenne komponentene
- Men kvantemekanisk dreiemoment sine komponenter kommuterer ikke:
 - Ikke entydig bestemte verdier samtidig for alle komponentene
 - Kun totallengden og, feks, z-komponent kjent samtidig
- Dette gir opphav til regneregler for addisjon av kvantemekanisk dreiemoment



Regler for addisjon av dreiemoment

- To kvantemekaniske dreiemoment L_1 og L_2 adderes

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2 \qquad \hat{L}_z = \hat{L}_{z,1} + \hat{L}_{z,2}$$

- Gitt kvantetall L_1 og L_2 for \mathbf{L}_1^2 og \mathbf{L}_2^2 , hva er de mulige kvantetallene til \mathbf{L}^2 ?

$$|L_1 - L_2| \leq L \leq |L_1 + L_2|$$

- (Heltallige steg)

- Hva med kvantetallet M_L for L_z ?

$$-L \leq M_L \leq L$$

- (Heltallige steg)

Eksempel

- Hydrogenatomet

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{\ell}} + \hat{\mathbf{s}}$$

- Kvantetallet for j :

$$|\ell - 1/2| \leq j \leq |\ell + 1/2|$$

- $l = 0 : j = 1/2$
- $l > 0: j = l - 1/2, l + 1/2$

- Vi har ikke snakket om *tilstandene*, vare egenverdiene. Det er tilstrekkelig for oss
 - «Clebsch-Gordan-koeffisienter» er nøkkelord

For $Z < 40$

- Totalt angulærmoment og totalt spinn:

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_i^{\text{ufylte skall}} \hat{\boldsymbol{\ell}}_i, \quad \hat{\mathbf{S}} = \sum_i^{\text{ufylte skall}} \hat{\mathbf{s}}_i$$

Holder å ta med disse, de fylte skallene bidrar ikke

- Lengde og z-projeksjon gir innbyrdes kommuterende observable:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \left(\sum_i^{\text{ufylte skall}} \hat{\boldsymbol{\ell}}_i \right)^2, \quad \hat{\mathbf{S}}^2 = \left(\sum_i^{\text{ufylte skall}} \hat{\mathbf{s}}_i \right)^2$$

$$\hat{L}_z = \sum_i^{\text{ufylte skall}} \hat{\ell}_{z,i}, \quad \hat{S}_z = \sum_i^{\text{ufylte skall}} \hat{s}_{z,i}$$

\hat{H}	$\hat{\mathbf{L}}^2$	\hat{L}_z	$\hat{\mathbf{S}}^2$	\hat{S}_z
↓	↓	↓	↓	↓
n	L	M_L	S	M_S

viktigst!

Kvantetallene

Eksempel:

- Total spinnprojeksjon for disse (på tavla):

$$\psi(1, 2) = [\phi\bar{\phi}] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(1)\alpha(1)\phi(2)\beta(2) - \phi(1)\beta(1)\phi(2)\beta(1)]$$

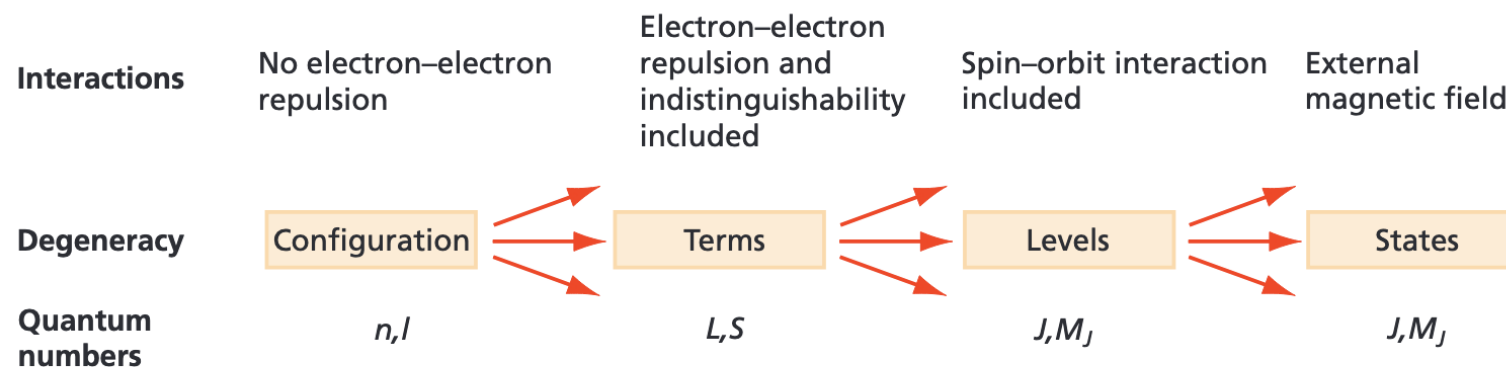
$$\psi(1, 2, 3) = [1s^2 2p_z]$$

$$\psi(1, 2, 3) = [1s^2 \overline{2p_z}]$$

- Generell regel: $M_S = \text{antall alfa} - \text{antall beta}$

«Konfigurasjoner, termer, nivåer, og tilstander»

- Elektron-konfigurasjoner en nyttig notasjon, fordeling av elektroner i Hartree-Fock-nivåer
- Men ikke hele historien! Det virkelige atomet har vekselvirkende elektroner!



- HF: konfigurasjon spesifiserer energien fullstendig; hvert elektrons kvantetall »gode nok»
- Vekselvirkningene løfter degenerasjon, kvantetallene L og S bestemmer energien

Singlett og triplett-tilstander

- Tilfellet 2 spinn: S kan ta verdiene 0 og 1
- $VS=0$: 3 tilstander, $S=1$: 1 tilstand

$$\begin{aligned} S = 0 \quad \psi_{singlet} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ S = 1 \quad \psi_{triplet} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \times \\ &\quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \quad \text{or} \\ \beta(1)\beta(2) \quad \text{or} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (11.3)$$

- Singlett: Symmetrisk i rom
- Triplett: Antisymmetrisk i rom

Senker energien!

Hever energien!

Eksempler: Konfigurasjoner -> termener

• H: $1s$

$$L = 0, \quad S = \frac{1}{2}$$

• He: $1s^2$

$$L = 0, \quad S \in \{0, 1\}$$

Pauli

• Li: $1s^2 2p$

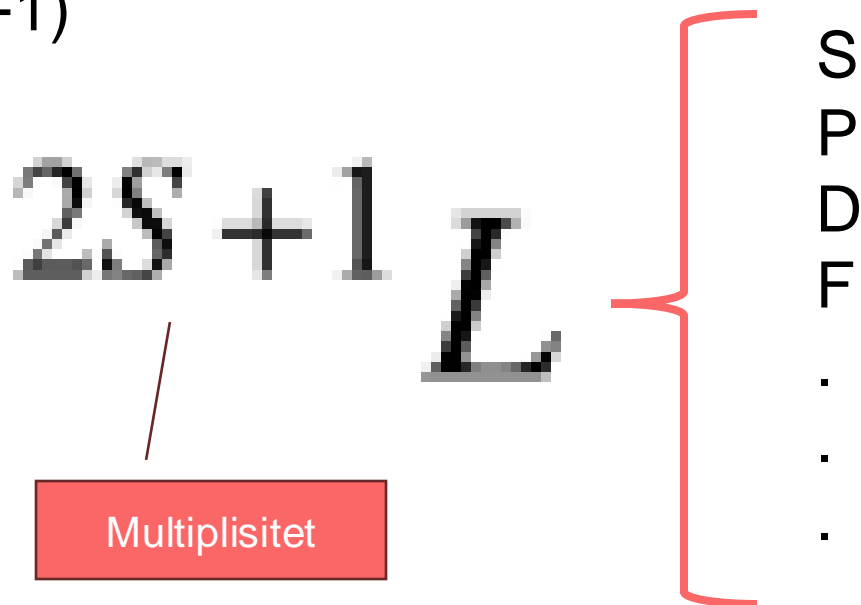
$$L = 1, \quad S = \frac{1}{2}$$

• Be: $1s^2 2p^2$

$$L \in \{0, 1, 2\}, \quad S \in \{0, 1\}$$

Term-symboler

- For $Z < 40$, energien essensielt uavhengig av M_L , M_S
 - Energien bestemt av L , S
- Praktisk notasjon for en atomær term – settet med tilstander av samme energi
- Total degenerasjon: $(2S+1)(2L+1)$



Å generere termer

- Fylte skall/underskall tilfredsstiller

$$M_L = M_S = 0$$

- Kun uparede elektroner og ikke-fylte underskall trenger å tas med i betraktningen

- $1s^2 2s^2 2p^2 \dots$



Fylte underskall

- Generell teori: Clebsh-Gordan-ekspansjon

Eksempler

- Hydrogen

$$\psi_{nlm}$$

- Kun en verdi for totalspinn

$$2s+1 \, l = 2 \, l$$

- Vi ender opp med termene: $^2S \quad ^2P \quad ^2D \quad \dots$

- Alle disse har samme m

- Husker at m ikke ble påvirket av elektrisk felt ... Naturlig at m ikke er med i termene.



Hunds regler

Hunds 1. og 2. regel

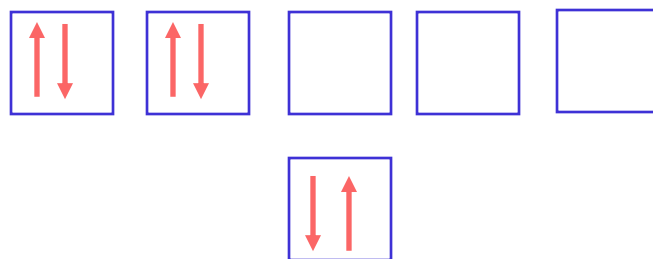
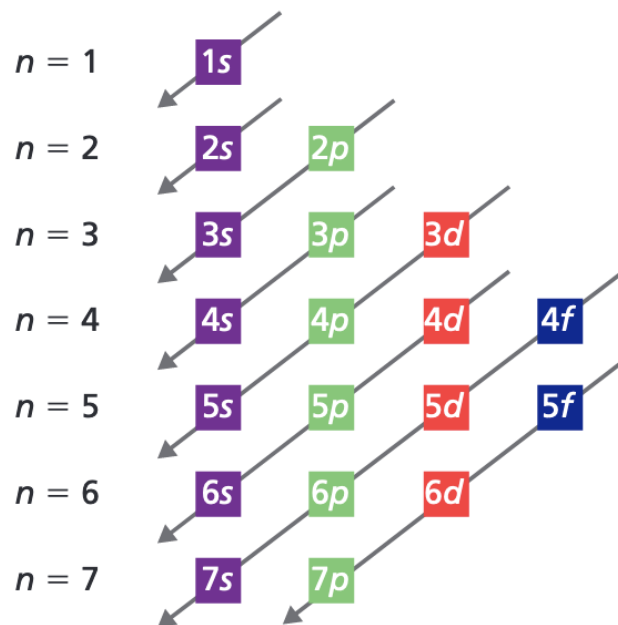
- Hva er den relative energien til ulike spektroskopiske termer?
- **Regel 1:** Termen med lavest energi er den med størst spinn-multiplisitet
- **Regel 2:** For termer med samme spinn-multiplisitet, er det termen med størst angulærmoment som har lavest energi

Eksempel

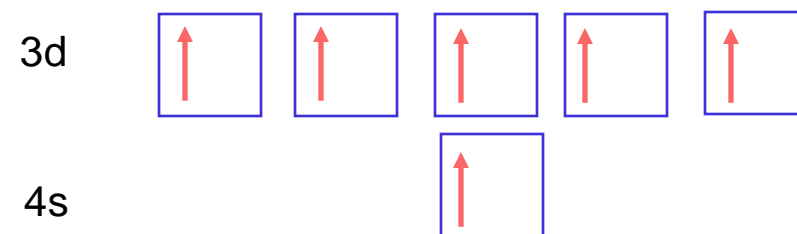
- $2p^2$
- Kombinasjon av spinn og angulærmoment gir disse kandidatene:
 - 1S ~~1P~~ 1D
 - ~~3S~~ 3P ~~3D~~
- Elimineringen må gjøre systematisk (Tabell 11.1 i boka)
- Regel 1: 3P lavere energi enn 1S og 1D
- Regel 2: 1D lavere enn 1S
 - $^1D < ^1S < ^1D$
- Alle termer for en konfigurasjon kan således ordnes!

Konsekvens av Hunds regel

- Plassering av elektroner i atomers grunntilstand: Tillegg til aufbau
- Antall uparede elektroner må maksimeres først
- Cr-atomet eksempel på hvor vi har unntak fra aufbau



Aufbau



Hunds regel

Table 5.2 Electronic structure of some atoms

	1s	2s	2p	
Hydrogen	<div>↑</div>			$1s^1$
Helium	<div>↑↓</div>			$1s^2$
Lithium	<div>↑↓</div>	<div>↑</div>		$1s^2 2s^1$
Beryllium	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div>		$1s^2 2s^2$
Boron	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div>	<div>↑</div>	$1s^2 2s^2 2p_x^1$
Carbon	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div>	<div>↑</div> <div>↑</div>	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
Nitrogen	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div>	<div>↑</div> <div>↑</div> <div>↑</div>	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
Oxygen	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div> <div>↑</div> <div>↑</div>	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
Fluorine	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div> <div>↑↓</div> <div>↑</div>	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$
Neon	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div>	<div>↑↓</div> <div>↑↓</div> <div>↑↓</div>	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$

Spinn-bane-kobling

Spinn-Bane-kobling splitter termer i nivåer

- $Z > 40$: Spinn-bane-kobling begynner å bli stor
- H: Elektronet ser et magnetfelt satt opp av protonet. Magnetfeltet kobler til spinnet

$$\hat{H}_{\text{spinn-bane}} = \hat{H} + \alpha \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$$

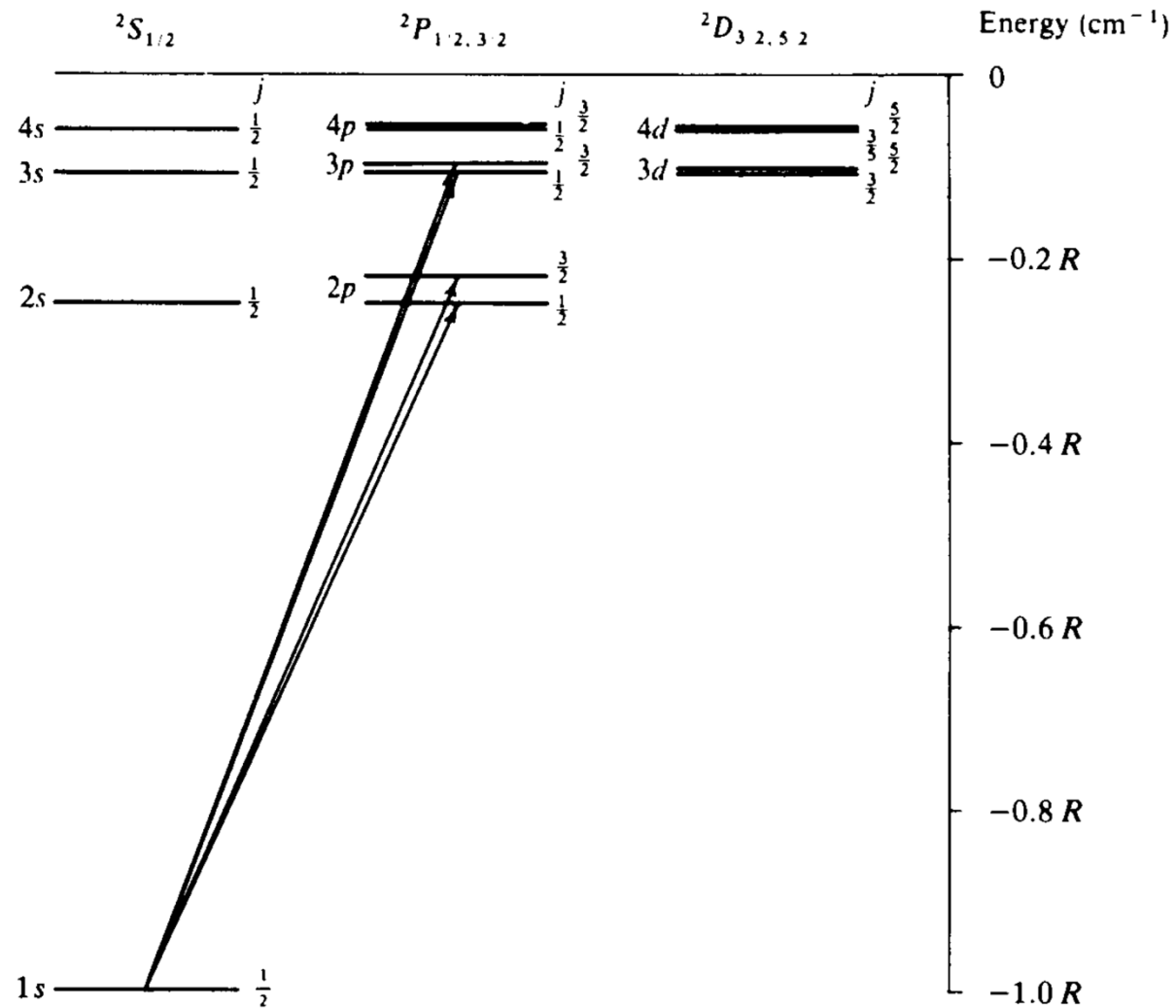
- \mathbf{L} ikke lenger kommuterende, men $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$ kommuterer!
 - Vi må gå fra total \mathbf{L} til total \mathbf{J}
- Kvantetallene J og M_J bestemmer nå energien

$$2S+1 L_J$$

For tunge atomer må vi ha med J for å bestemme energien.

For lette atomer *kan* vi ta med J , men tilstandene er degenerert

Finstruktur i hydrogen



Fra «Fundamentals of
Molecular Spectroscopy»
av Banwell

Figure 5.6 Some of the lower energy levels of the hydrogen atom, showing the inclusion of j -splitting. The splitting is greatly exaggerated for clarity.

Eksempel på tavla

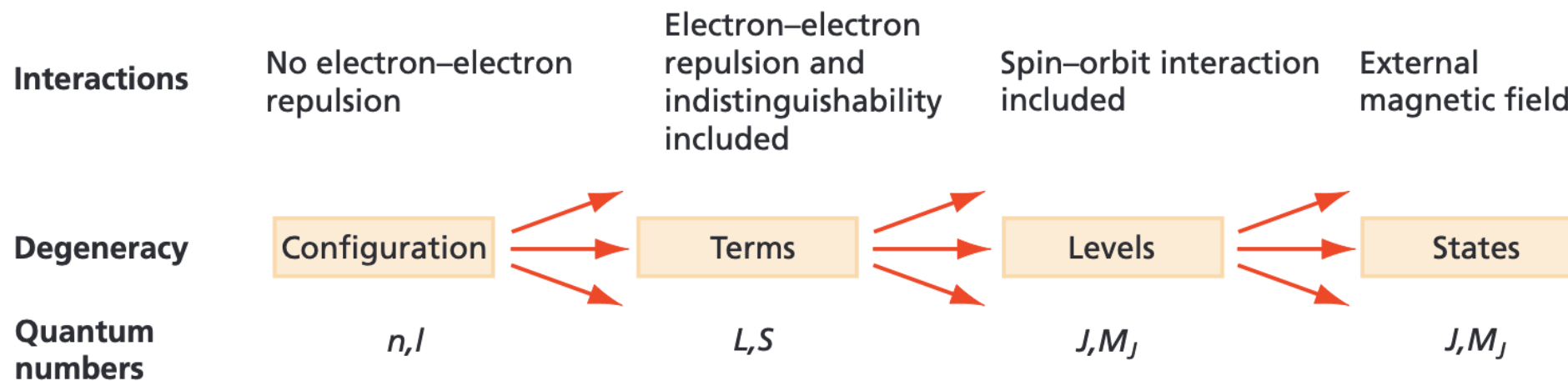
EXAMPLE PROBLEM 11.5

What values of J are consistent with the terms 2P and 3D ? How many states with different values of M_J correspond to each?

Hunds regel

•Regel 3:

- Hvis det ufylte underskall er eksakt halvfullt eller mer, er det høyest J som har lavest energi.
- Dersom underskallet er mindre enn halvfullt, er det lavest J som har lavest energi



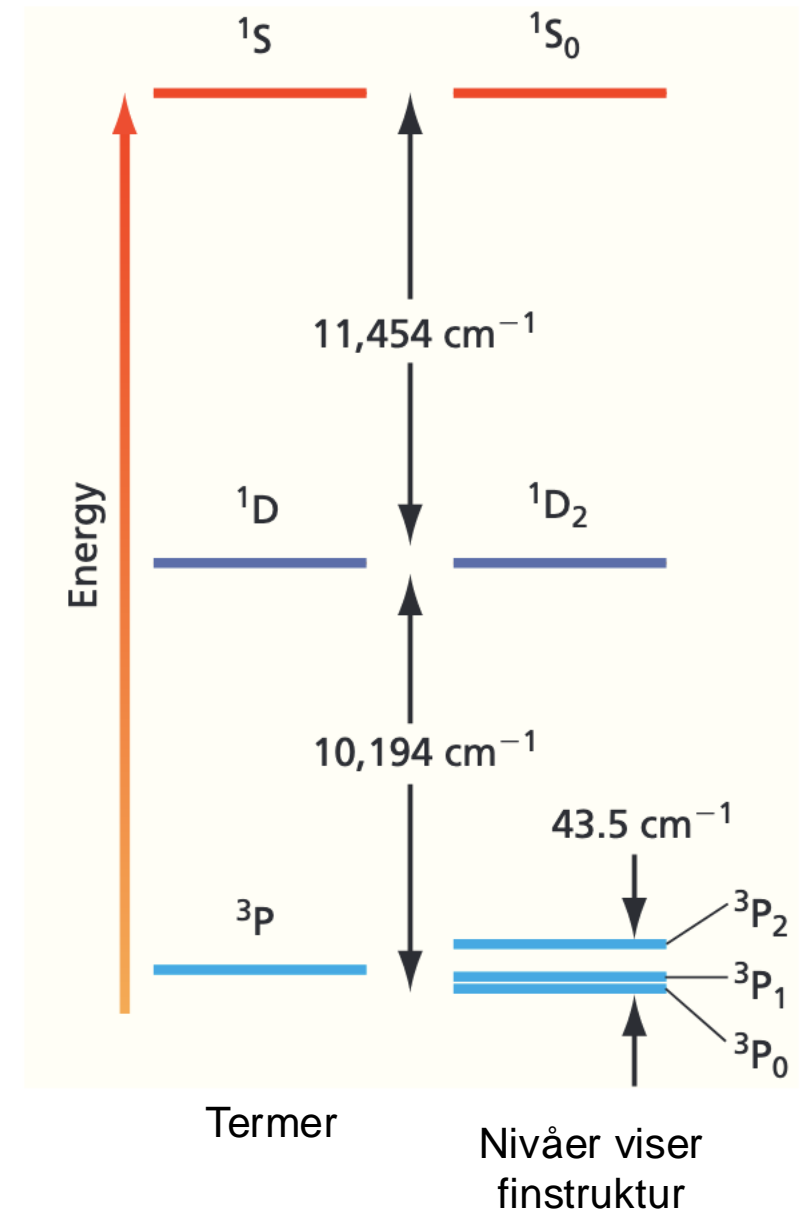
Eksempel: Karbon i grunntilstand

- Konfigurasjon: $1s^2 2s^2 2p^2$
- $l_1 = l_2 = 1, s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$
- Mulige verdier for L er 0, 1, 2 \rightarrow S, P, D-termer
- Mulige verdier for S er 0 og 1 \rightarrow singlett og triplett

$^1S, \cancel{^1P}, ^1D,$
 $\cancel{^3S}, ^3P, \cancel{^3D}$

- S og D vil ha symmetriske romfunksjoner, P antisymmetrisk
 - Dette eliminerer $3S, 1P, 3D$

- Vi kan bruke Hunds regel for å ordne energiene



Atomspektroskopi

Recap og intro

- Vi har gått fra konfigurasjoner til termer og nivåer
- Grupperingen er *praktisk* for de reflekterer strukturen til spekteret
 - Termer viser «grovstruktur»
 - Termer splittes i nivåer: viser finstruktur på termene
 - Nivåer splittes i tilstander: ved magnetisk felt
- Nå skal vi snakke om atomspektroskopiske eksperimenter
 - EM-stråling induserer overganger i atomene
 - UV, VIS, Røntgen
 - Veldig nyttig for å identifisere elementer i en prøve
 - Særlig metaller

Seleksjonsregler

- For lette atomer $Z < 40$:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta L = 0, \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0$$

- S kan ikke endres
 - Feks er singlett \rightarrow triplett ikke tillatt.
 - Multiplisitet kan ikke endres
- L endres med maks 1. I tillegg er $L=0 \rightarrow L=0$ forbudt
- J endres med maks 1. I tillegg er $J=0 \rightarrow J=0$ forbudt
- l endres med 1. I tillegg er $l=0 \rightarrow l=0$ forbudt
 - Dette sier at *pariteten til romlig bølgefunksjon må endres*
 - *Beskrivelse av paritet på tavla*

Overganger for hydrogen

- Kvantetallene er:
 - $S = \frac{1}{2}$, alltid.
 - $L = l$
 - $J = l$ pluss minus $\frac{1}{2}$
- Seleksjonsreglene gir:
 - $l \rightarrow l + 1$ eller $l - 1$
 - $n \rightarrow$ hva som helst
- Hvilke overganger fra 1s er tillatt?
 - np , n hva som helst

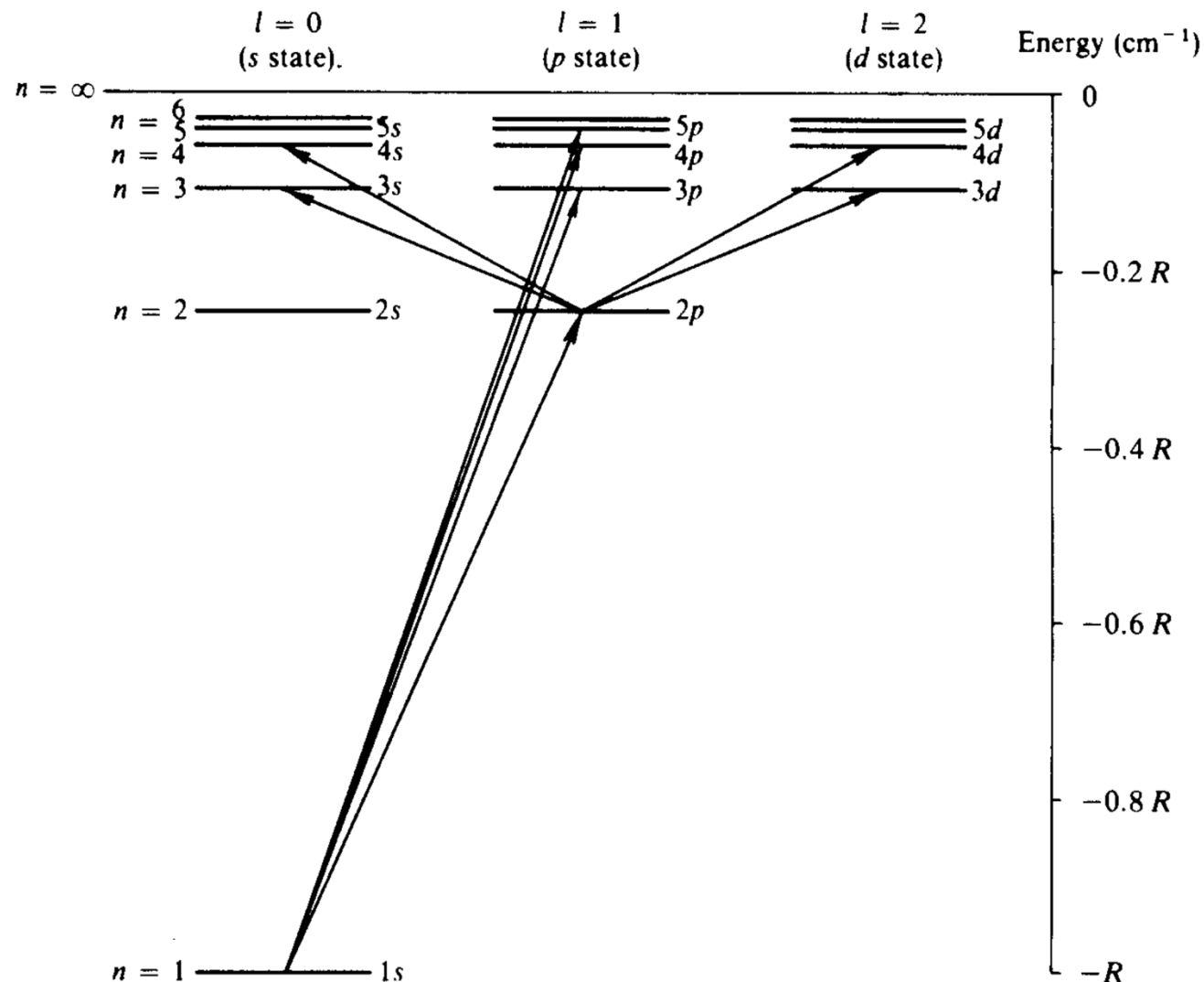


Figure 5.2 Some of the lower electronic energy levels and transitions between them for the single electron of the hydrogen atom.

Fra «Fundamentals of Molecular Spectroscopy» av Barwell

Grotrian-diagrammer

- Visualisering av atomære spektre
- Nyttig for å tolke observerte spektre

Diagram for He

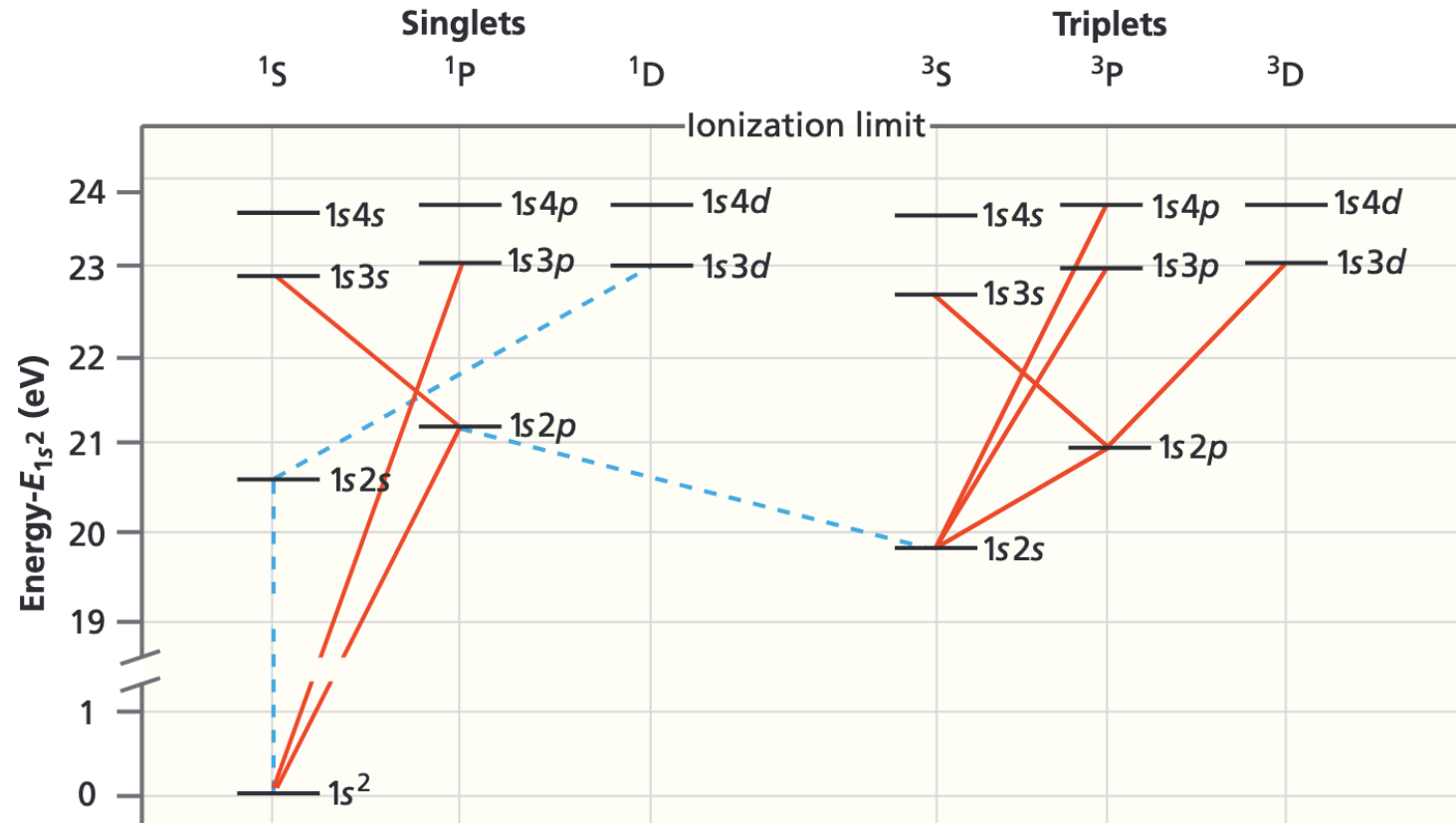
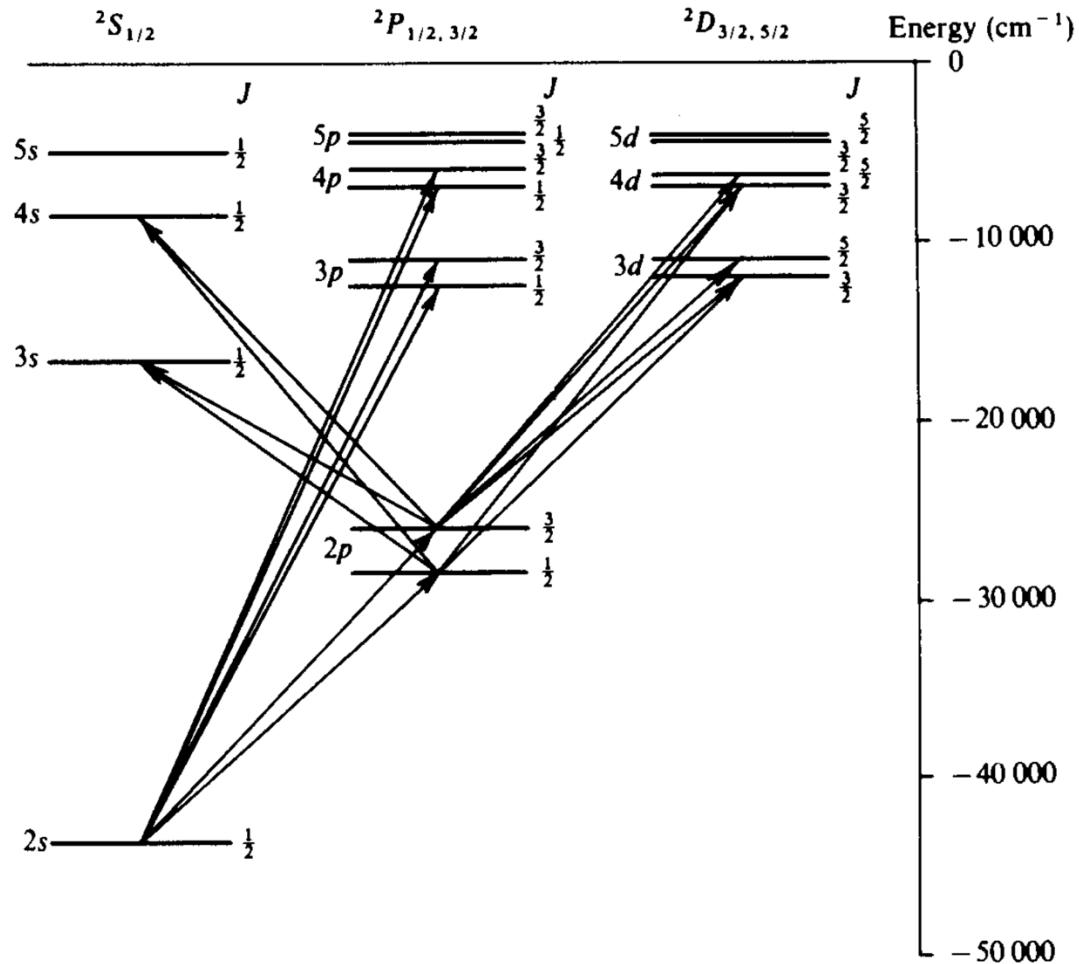


Figure 11.7

Grotrian diagram for He atom. The ground state and first few excited states of the He atom are shown on an energy scale. All terms for which $l > 2$ and $n > 4$ have been omitted to simplify the presentation. The top horizontal line indicates the ionization energy of He. Below this energy, all states are discrete. Above this level, the energy spectrum is continuous. Several, but not all, allowed (solid lines) and forbidden (dashed lines) transitions are shown. Which selection rule do the forbidden transitions violate?

Grotrian-diagram for Li

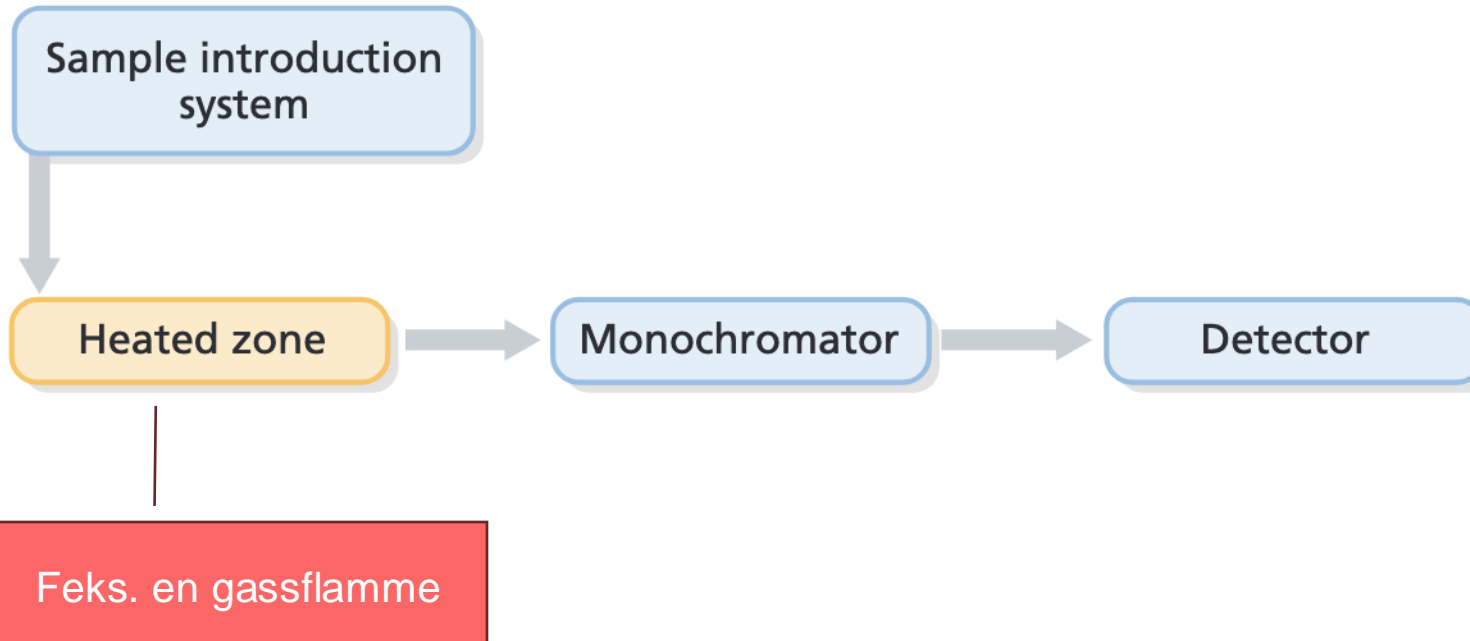


Fra «Fundamentals of Molecular Spectroscopy» av Banwell

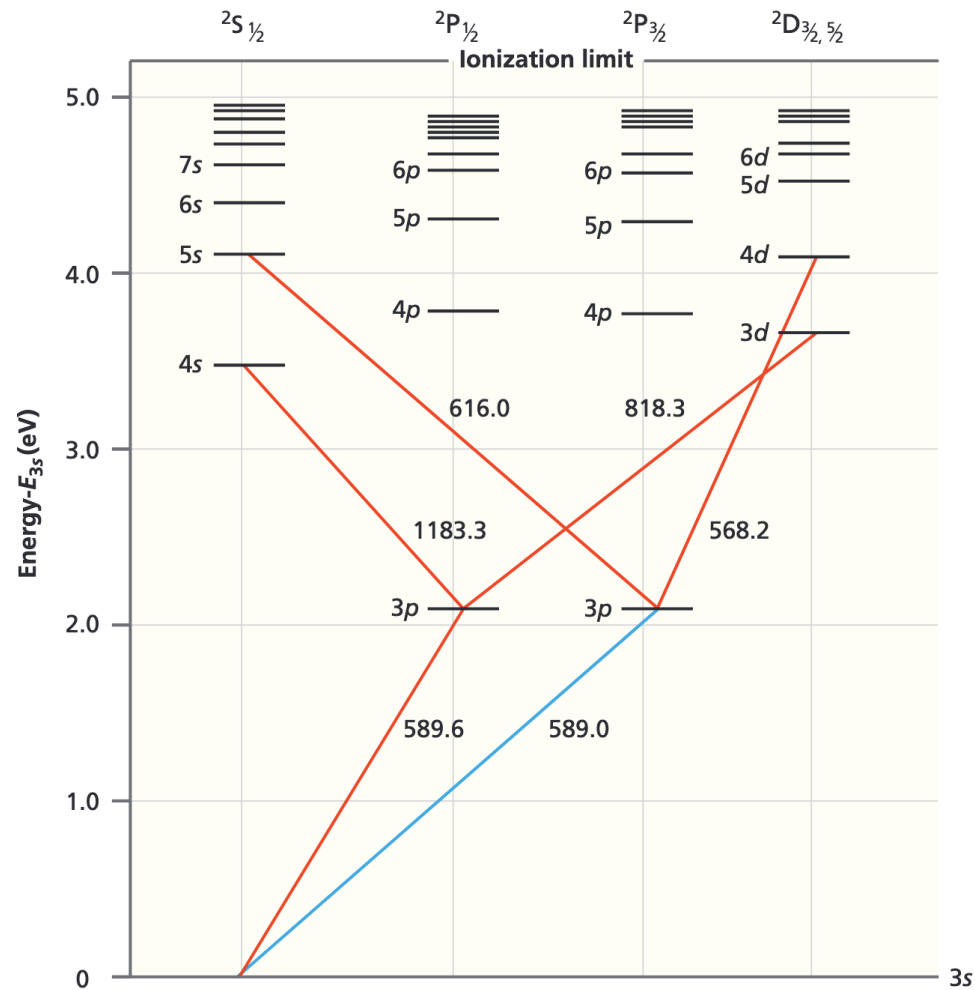
Atomær emisjonsspektroskopi

- En prøve blir varmet opp av feks en flamme, plasma bue-kilde ...
- Elektron-eksitasjoner til høytliggende nivåer, avgir lys/EM-stråling når de de-eksiteres
- Emittert intensitet målt som funksjon av frekvens

Atomic emission spectroscopy



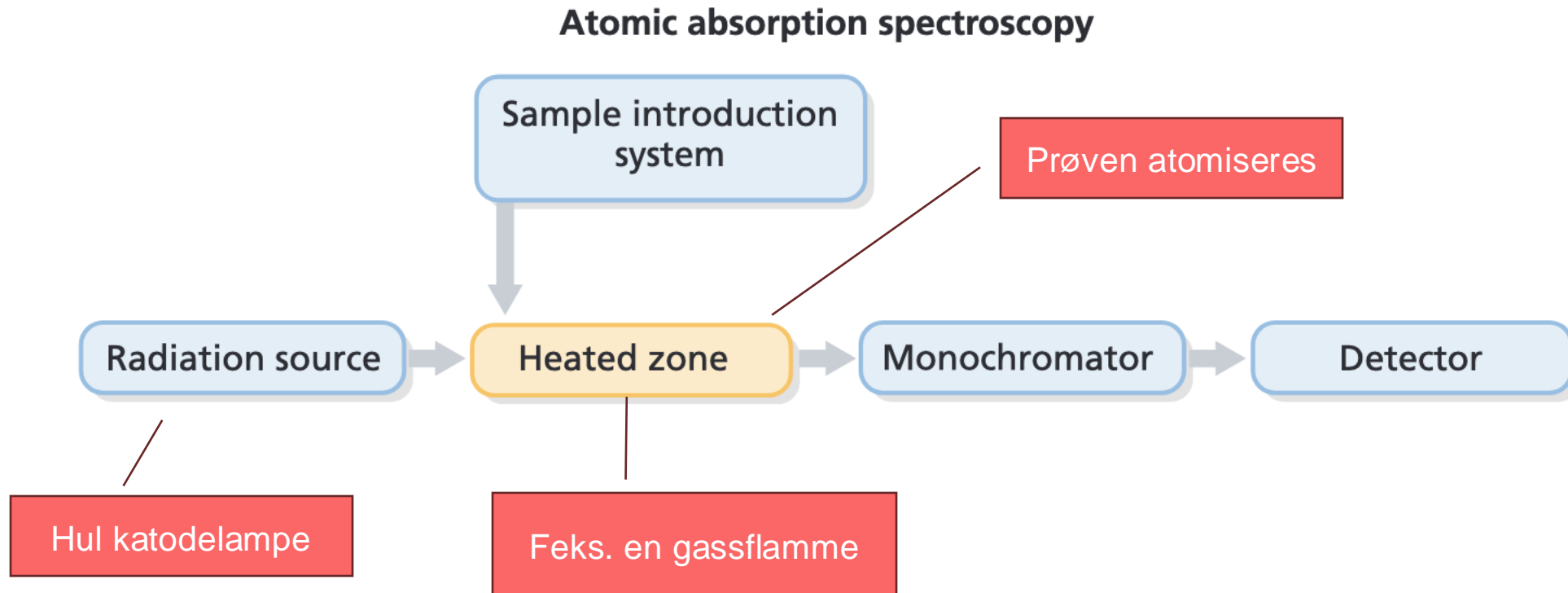
Grotrian for Na



Sodium atomic ions emitting light in a flame displays a brilliantly bright yellow emission at 588.9950 and 589.5924 nanometers wavelength.

Atomær absorpsjonsspektroskopi

- Svært mye brukt i analytisk kjemi
- Kan detektere metaller/metalloider i prøver, feks. vann
- Lavtliggende nivåer, kan styre ønsket overgang bedre



Hul katodelampe

- Lampen brukes til å generere lys på de karakteristiske frekvensene til prøven
- Forholdsvis rimelig teknologi
- Høy spenning ioniserer gassen (plasma)
- Plasma akselereres mot katoden
- Plasma river løs atomer fra katoden
- Atomene eksiteres i plasma
- Sender ut monokromatisk lys

