

Spektroskopi I

1

- elektroniska transitioner: i atomer

$\tilde{\nu} \rightarrow \text{rup}$

banimpuls moment $S=1$

- banimpulsmomentet måste konserveras

\Rightarrow elektronen mottar eller bärar ett kvantum av banimpulsmoment av en photon.

dvs: $S \rightarrow P$ ok

$S \rightarrow D \neq \text{ok}$! osv.

- urvalsregel 1: $\Delta l = \pm 1$

$\Delta m_l = 0, \pm 1$

mer generellt: $\langle i | \hat{\mu} | f \rangle = \mu_{fi}$

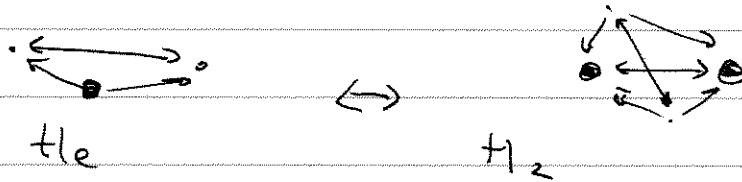
dipolmoment operatorn

$$\hat{\mu} = -e(x, y, z)$$

$E(\mathbf{r})$ är dipolärt \rightarrow dipol-dipol koppling!
(elektrisk)

Flerelektronssystem

- S.E. för fler-elektronssystem är mycket invecklad: 3-body problematiken
 → He: 1 + 2, ingen analytisk lösning



Orbital approximationen: (viktigt!!)

- Den elektroniska w.f. är normalt en lösning av 3/4 * nel. dimensioner!
- Orbitalapprox: Vi antar att vi kan skriva $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N)$
- Detta betyder rent matematiskt att dessa lösningar (orbitaler) av en variabel är totalt oberoende av varandra!

$\psi_1(r_1)$ påverkas inte av $\psi_2(r_2)$ oberoende av var elektron r_2 värdet bestäms sig

3

- Orbitaapproximationen är exakt
i fall vi kan skriva vår
Hamiltonoperator som

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi(r_1, r_2) &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \\ &= (E_1 + E_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\end{aligned}$$

- Men! så är inte fallet (men nästan 99%)

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{a,b} \frac{z_a z_b}{R_{ab}} + \sum_{ia} \frac{e z_a}{R_{ia}} + \sum_{ij} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

Pauliprincipen

- Pauliprincipen kan också uttryckas:

Vågfunktionen för fermioner måste vara anti-symmetrisk i respekt till utbyte av två partiklar $\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1)$

- Detta är en fundamental egenskap hos w.f. till fermioner, och manifesterar det faktum att alla fermioner måste ha ett unikt set av kvant tal!

- Hur konstruera en anti-symmetrisk w.f.

antag: $\psi_a(r_1) = \psi_b(r_1)$ (samma orbital a, b)

$$\Psi = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2) = \psi_a(r_2)\psi_b(r_1) = \cancel{\Psi}$$

symmetrisk!

med spin: $\Psi(r_1, r_2)\sigma(r_1, r_2)$

$$\sigma_{++}(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2) \quad \text{sym.}$$

$$\sigma_{--}(1, 2) = \beta(1)\beta(2) \quad \text{sym.}$$

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

$$\sigma_{-}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad \text{anti-sym!}$$

Pauliprincipen

- För fermioner gäller generellt:

[Två partiklar kan aldrig
bedinna sig i exakt samma
tillstånd!]

- För elektroner i orbitalbilden
gäller:

[Två elektroner kan aldrig ha
exakt samma uppsättning kvanttal]

⇒ varje orbital rymmer 2 elektroner!
rymd $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Denna regel gäller för alla
 $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ partiklar! (fermioner)

men inte för $s = 0, 1, \dots$ bosoner!

inte bara elektroner är fermioner:

C^{13} , $(e^{35}(\frac{3}{2}))$, prot., neutroner, O^{16}



rotation $\left[\begin{array}{l} CO_2^{16} \\ CO_2^{18} \end{array} \right] !!$

6

$$\sigma_-(1,2) = -\sigma_-(2,1) !$$

Vår totala w.f. är således

$$\Psi(1,2) = \psi_a(1)\psi_a(2)\sigma_-(1,2) = -\Psi(2,1)$$

elektroner kan ej numreras!

Slater determinanter

En kompakt sätt att anti-symmetrisera en w.f. är Slater-det.

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

$$\text{eller } \Psi(1,2,\dots,N) = \begin{vmatrix} \psi_a\alpha(1) & \psi_a(2)\alpha(2) & \dots & \psi_a(N)\alpha(N) \\ \psi_a\beta(1) & \psi_a(2)\beta(2) & & \psi_a(N)\beta(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_n\alpha(1) & & & \psi_n(N)\alpha(N) \\ \psi_n\beta(1) & & & \psi_n(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

- I fall två rader eller kolumner i en det är identiska är determinanten noll! = Pauliprincipen.

Aufbau principen

(7)

① Energi kriteriet: Energi nivåerna fylls upp så att de lägsta nivåerna fylls först (egentligen: Följ Pauli-principen så att lägsta möjliga energi uppnås!), med varje orbital dubbelt ockuperad

② Hund's regel: degenererade orbitaler fylls först med max antal oparade spin: spin korrelation

Orsak: antag:
$$\begin{bmatrix} \psi_a(r_1) & \psi_b(r_2) & (a \neq b) \\ \sigma_+(1,2) & \sigma_-(1,2) \end{bmatrix}$$

Vi kan skapa en anti-symmetrisk w.f. på två vis:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1))$$

\Rightarrow lovliga w.f. $\psi_+(1,2)\sigma_-(1,2)$ $\psi_-(1,2)\sigma_+(1,2)$

← oparade spin

$\psi_-(1,2) = 0$ då $r_1 = r_2$, dvs.

↑ parade spin

sannolikheten för elektronerna att vara där är noll \Rightarrow lägre Coulomb repulsion!

Skärmning, penetrering och degenerering

- I hydrogen har alla nivåer med samma n lika energi
- I flerelctronsystem bryts denna degenerering till följd av skärmning och

pga olika radial distributions func för elektroner med olika l → olika $Z_{eff} = Z - \sigma$

(notera Z_{eff} 's variation i periodiska systemet! relativt)

generellt gäller $s < p < d < f$
men undantag finns.

- Spektroskopi och Rydberg tillset.

För högt exciterade, diffusa tillstånd har vi $Z_{eff} \approx 1$ och Bohrs modell gäller nästan igen:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{hc} \approx \frac{R}{n^2}$$

HF - SCF

9

- Vi såg tidigare att i fall elektronerna är oberoende av varandra så är vår W.f. ansatz exakt: $\Psi = \Psi_a \Psi_b \Psi_c \dots$

- Problemet är att elektronerna är beroende

$$V = - \sum_{ia} \frac{Ze^2}{R_{ia}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

↑
repulsion

- Ett sätt att approximativt lösa problemet är betrakta en orbital och en "elektron" i taget, där elektronen rör sig i en effektiv potential (orb. bilden är exakt för en elektron...).

$$H(1)\Psi_a(1) + V_c(2 \dots N)\Psi_a(1) - \underbrace{V_{ex}(2 \dots N)}_{\text{bara } \sigma^+} \Psi_a(1) = E_a \Psi_a(1)$$

egenvärde problem för en part.

$$\Rightarrow \Psi(1 \dots N) = |\Psi_a(1)\Psi_a(2) \dots \Psi_N(N)\Psi_N(N)\rangle$$

- Denka ehv. kan lösas genom att vi gissar en ansatz för $\Psi_a \dots \Psi_N(1)$, beräknar $V_c - V_{ex}$, löser equationen för $\Psi_a \dots \Psi_N$

(- Variationsprincipen!)