

Frumeinda- og ljósfræði:

Alkalí frumefnin

Kafli 4

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

4. vika vor 2020

Hvelin og lotukerfið

- Fyrir fjölrafeinda atóm getum við ekki sett fram nákvæman Hamiltonian
- En með viðeigandi nálgunum má útskýra uppbyggingu fjölrafeinda atóm
- Í grunnástandi raða rafeindir sér á atóm þannig að orka heildarkerfisins sé lágmörkuð
- Rafeindirnar setjast ekki allar í lægsta hvelið með $n = 1$ (K hvelið) vegna þess að einsetulögmál Pauli setur mörk á hve margar rafeindir sitja í hverju hveli
 - tvær rafeindir geta ekki haft sömu skammtatölur

Hvelin og lotukerfið

- Þetta leiðir til þess að rafeindirnar fylla hærri og hærri hvel með hækandi atómtölu Z
- Full hvel finnast við $Z = 2, 10, \dots$ sem svara til helíns og annara eðalgasa
- Þessum eðalgösum var upphaflega raðað saman, í dálkinn yst hægri í lotukerfinu vegna líkra efnafræðilegra eiginleika– sem sagt það var erfitt að fjarlægja rafeind frá lokuðu hveli sem aftur þýðir að efnahvörf við þau eru ekki auðveld
- Hins vegar má örva þau með því að beina að þeim rafeindum í afhleðslu – sem t.d. kemur er notað í leysum og dæmi um slíkt er He-Ne leysir

Hvelin og lotukerfið

- Fyrst skoðum við uppbyggingu lotukerfisins
- Frá skammtafræði vitum við að rafeind á atómi er lýst með fjórum skammtatölum $|n, l, m_l, s\rangle$

$$n = 1, 2, \dots$$

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

$$m_l = -l, \dots, l$$

$$s = -1/2 \text{ or } 1/2$$

þar sem n er aðalskammtatalan, l er hverfipungatalan, m_l er z -þáttur hverfipunga eða segulspunatalan, og s er z -þáttur spuna

- Segulspunatalan m_l , getur tekið $(2l + 1)$ gildi $-l$ til l

Hvelin og lotukerfið

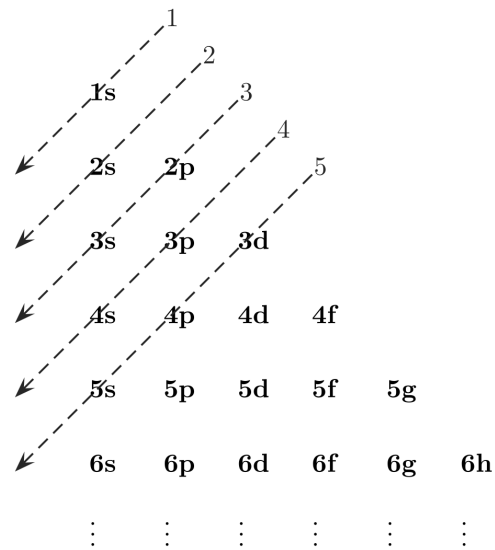
- Fyrir rafeindir á atómum ritum við gjarnan $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$ ástönd, þar sem talan er aðalskammtatalan, n , og bókstafirnir s, p, d, f svara til brautar hverfipunga rafeindanna ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$)
- Þessar brautir geta tekið við $2, 6, 10, 14, \dots$ rafeindum, og innihaldið bæði spunaástönd
- Samkvæmt einsetulögmáli Pauli getur sérhvert ástand verið settið af tveimur rafeindum með andstæða spuna
- Þegar fjöldi rafeinda er í tilteknu atómi þá höfum við áhuga á að vita hvaða ástönd eru fyllt og hver eru ósetin
- Um þetta gilda tvær reglur **Aufbau reglan** og **regla Madelung**

Hvelin og lotukerfið

- Til þess að ákvarða hvaða ástönd eru setin eru tvær reglur
 - **Aufbau reglan:** Þegar brautir eru fylltar er byrjað með lægsta mögulega orkuástandi. Hver braut skal fyllt áður en byrjað er á næstu braut.
 - **Regla Madelung:** Orku röðunin er frá lægsta $n + l$ gildi til hins stærsta; og þegar tvær brautir hafa sama gildi á $n + l$, þá er sú sem hefur lægra n fyllt fyrst

Hvelin og lotukerfið

- Þetta er sýnt á myndinni hér að neðan



Frá Simon (2013)

- Fyrir nitur með 7 rafeindir ritum við þá



Hvelin og lotukerfið

- Lotukerfið var sett fram 1869 af Dmitri Mendeleev
- Það byggir á því að frumefni með svipaða efnafræðilega eiginleika liggja í sama dálki
- Sem dæmi þá hafa frumefnin, kolefni, kísill og german svipaða eiginleika og eru öll í dálki IV
- Efnafræðin er mikið til ákvörðuð af rafeindum á ysta hvelinu
- Þannig hafa kolefni, kísill og german bara tvær rafeindir í hlutfylltu *p*-hveli

Hvelin og lotukerfið

Periodic Table of the Elements

IA 1 H Hydrogen 1.00784	IIA 2 Li Lithium 6.941	Be Beryllium 9.012182																	VIIA 17 F Fluorine 18.9984	VIIIA 18 Ne Neon 20.1797
3 Na Sodium 22.98977	4 Mg Magnesium 24.3050																	9 Cl Chlorine 35.4527	10 Ar Argon 39.948	
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.9559	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.93805	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.93320	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92159	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80			
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90685	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29			
55 Cs Cesium 132.9054	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.9665	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)			
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium 226.025	89-103 Ac-Lr	104 Unq Ununquadium (261)	105 Unp Ununpentium (262)	106 Unh Ununhexium (263)	107 Uns Ununseptium (264)	108 Uno Ununoctium (265)	109 Uue Ununennium (266)	110 Uun Unbinilium (267)	111 Uuu Untrium (272)										
		57 La Lanthanum 138.9055	58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.965	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.9303	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967				
		89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)				

Hvelin og lotukerfið

1s (2) H, He	4s (2) K, Ca	5p (6) In → Xe
2s (2) Li, Be	3d (10) Transition metals Sc → Zn	6s (2) Cs, Ba
2p (6) B → Ne	4p (6) Ga → Kr	4f (14) Rare earths Ce → Lu
3s (2) Na, Mg	5s (2) Rb, Sr	5d (10) Transition metals La → Hg
3p (6) Al → Ar	4d (10) Transition metals Y → Cd	6p (6) Tl → Rn

Frá Ibach and Lüth (2009)

- Uppbygging lotukerfisins – byggir á því hvernig rafeindahvelin eru fyllt
- Til vinstri í hverjum dálki er það rafeindahvel sem verið er að fylla
- Í sviga er heildar fjöldi rafeinda sem er leyfður á viðkomandi hveli

Hvelin og lotukerfið

$1s$ (2) H, He	$4s$ (2) K, Ca	$5p$ (6) In → Xe
$2s$ (2) Li, Be	$3d$ (10) Transition metals Sc → Zn	$6s$ (2) Cs, Ba
$2p$ (6) B → Ne	$4p$ (6) Ga → Kr	$4f$ (14) Rare earths Ce → Lu
$3s$ (2) Na, Mg	$5s$ (2) Rb, Sr	$5d$ (10) Transition metals La → Hg
$3p$ (6) Al → Ar	$4d$ (10) Transition metals Y → Cd	$6p$ (6) Tl → Rn

Frá Ibach and Lüth (2009)

- Útfrá uppbyggingu vetnisatómsins myndum við vænta þess að eftir að $3p$ ástöndin eru orðin full, að næsta ástand væri $3d$
- Sú er þó ekki raunin því að eftir að $3p$ -ástöndin eru fyllt eru það næst $4s$ -ástöndin sem eru fyllt

Hvelin og lotukerfið

1s (2) H, He	4s (2) K, Ca	5p (6) In → Xe
2s (2) Li, Be	3d (10) Transition metals Sc → Zn	6s (2) Cs, Ba
2p (6) B → Ne	4p (6) Ga → Kr	4f (14) Rare earths Ce → Lu
3s (2) Na, Mg	5s (2) Rb, Sr	5d (10) Transition metals La → Hg
3p (6) Al → Ar	4d (10) Transition metals Y → Cd	6p (6) Tl → Rn

Frá Ibach and Lüth (2009)

- Fylling $3d$ -ástanda leiðir til **hliðar málma** (e. transition metals) ($3d$ -málma)
- Einnig má finna $4d$ - og $5d$ -hliðar málma
- Fylling f -ástanda leiðir svo til **rare earths**

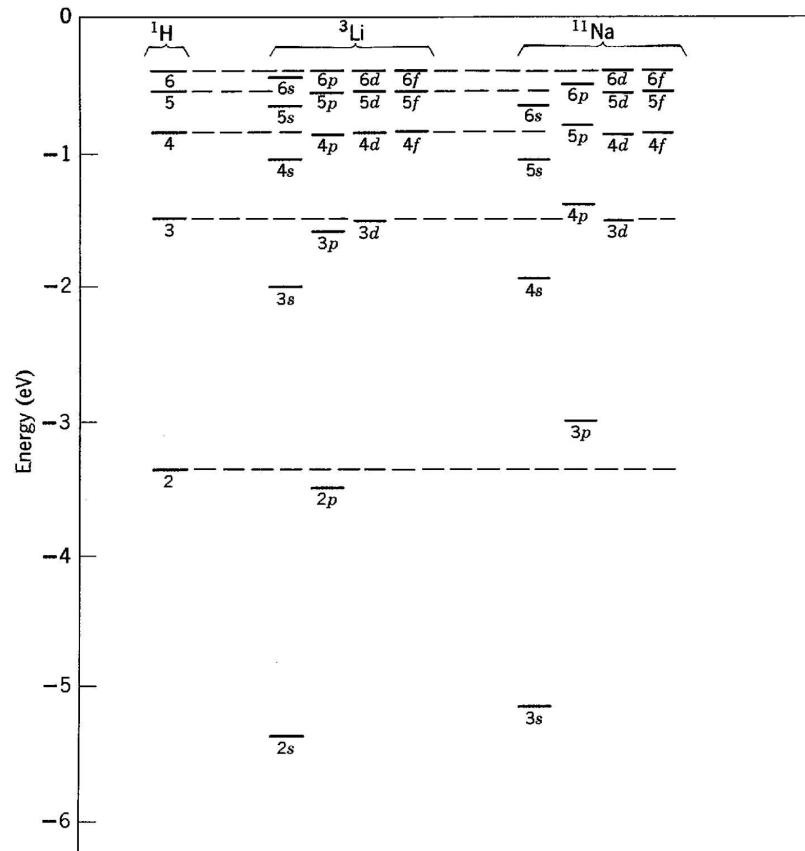
Hvelin og lotukerfið

- Mættið sem sérhver rafeind sér, ræðst af áhrifum allra hinna rafeindanna, og þeim er lýst sem samfelldri fastri hleðsludreifingu sem, að einhverju leyti, skýlir fyrir mætti kjarnans
- Fyrir natrín (Na) sem hefur 11 rafeindir og fylltar brautir 1s, 2s, og 2p eru fylltar og síðan er ein rafeind á 3s braut
- Það eru þá 10 rafeindir á innri hvelum svo að þessi eina 3s rafeind sér virka hleðslu +1, sem gefur tiltölulega veika bindingu þessarar síðustu rafeindar, sem er þá tiltölulega auðvelt að fjarlægja
- Rafeindir á s-hvelinu hafa einhverjar líkur á vera innan kjarnans og þar með minnkar áhrif skýlingar vegna þeirra – Rafeindir á s-hveli hafa lægri orku.

Hvelin og lotukerfið

- Við hefjum skoðun á fjölrafeina atóm með því að skoða einfaldasta tilfallið: alkalí frumefni
- Í grunnástandi hafa þessi atóm fyllt hluthvel, og það sem hefur hæstu orku er p hluthvel, og eina rafeind að auki í næsta s hveli
- Greining á rófi alkalí frumefna er tiltölulega einföld vegna þess að í örveru ástandi má lýsa með því að lýsa þessari einu ljósvirku rafeind og líta má framhjá hinum fylltu hluthvelum
- Heildar orka kjarnans og fylltu hluthvelanna breytist ekki, svo að líta má á heildarorku atómsins sem jafna ljósvirku rafeindarinnar

Hvelin og lotukerfið



Frá Eisberg and Resnick (1985)

- Sum orkustig vetnis, litíns og natríns

Hvelin og lotukerfið

- Grunnástand alkalí frumefna hefur röðunina:

litín Li $1s^2 2s$

natrín Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s$

kalín K $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$

rubidium Rb $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s$

caesium Cs $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s$

- Við tökum eftir að hlut-hvel þyngri alkalí frumeinda eru ekki fyllt á sama hátt og hydrogenic orkustig, þ.e. rafeindir setjast í 4s í kalíni á undan 3d stiginu

Hvelin og lotukerfið

- Við sjáum að eðalgös hafa full hlut-hvel: Argon hefur $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ með 3d hluthvelið ósetið
- Sérhvert alkalí frumefni situr næst eðalgasi í lotukerfinu
- Mest af efnafræði alkalí frumefna má útskýra með því að þau hafi eina óparaða rafeind utan við lokuð hlut-hvel sem umkringja kjarnann
- Þessi óparaða gildisrafeind ákvarðar efnabindingareiginleikana, það er auðvelt að losa þessa rafeind, og þess vegna mynda þau auðveldlega jón og eru fremur hvarfgjörn
- En það er meira í alkalí frumefnum en þessi einfalda mynd segir

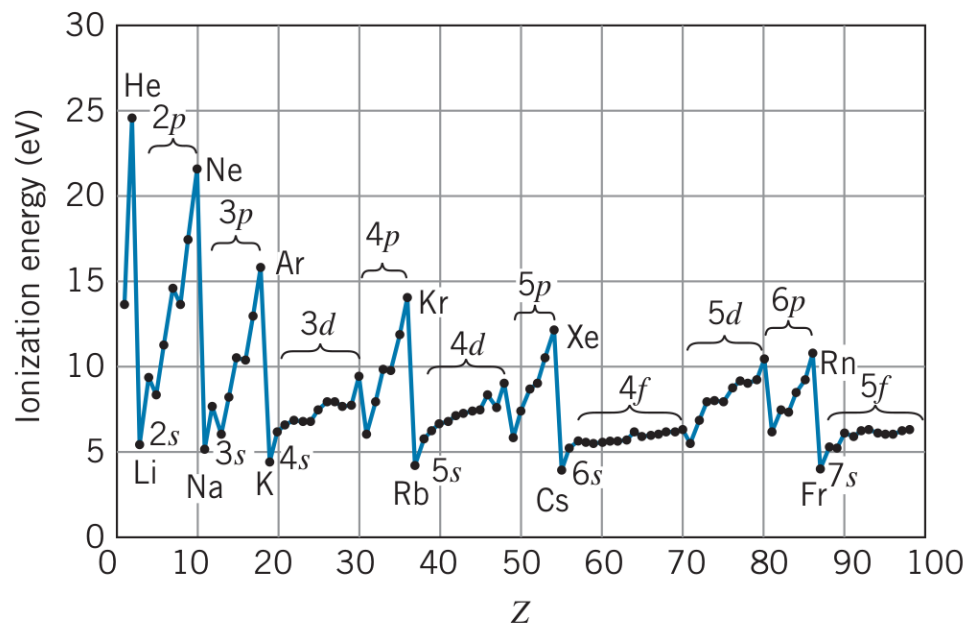
Hvelin og lotukerfið

Element	Z	IE (eV)
He	2	24.6
Li	3	5.4
Ne	10	21.6
Na	11	5.1
Ar	18	15.8
K	19	4.3
Kr	36	14.0
Rb	37	4.2
Xe	54	12.1
Cs	55	3.9

Frá Foot (2005)

- Jónunarorka eðalgasa og alkalí frumefna

Hvelin og lotukerfið



Frá Krane (2012)

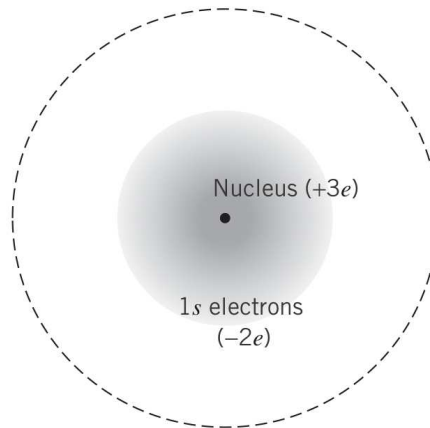
- Jónunarorka frumefnanna

⇒ Dæmi 4.1

Hvelin og lotukerfið

- Við sjáum að litín ($1s^2 2s$) gefur auðveldlega frá sér $2s$ rafeind og myndar jákvæða jón Li^+
- Jónunarorka Li er 5.39 eV sem er umtalsvert lægri en jónunarorka vetnis (13.6 eV)
- Við myndnum vænta að orka rafeindar á atómi sé í réttu hlutfalli við Z^2
- Rafeindir innan $n = 1$ brauta hafa nálega 100% líkur á að vera innan kúlunnar og heildar hleðslan innan kúlunnar er þá kjarninn ($+3e$) og tvær $n = 1$ rafeindir ($-2e$) þannig að heildar hleðslan er $+e$

Hvelin og lotukerfið



Frá Krane (2012)

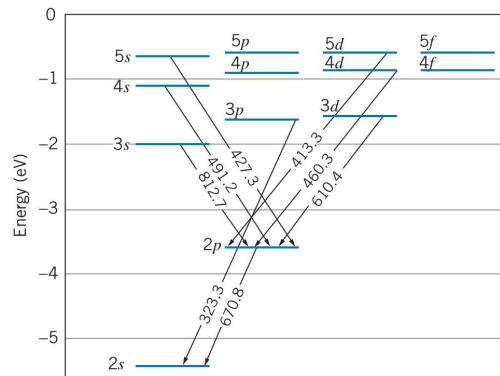
- Góð nálgun er að líta á litín atóm sem einnar rafeindar atóm með rafeind á $n = 2$ braut um kjarna með virka hleðslu $+e$
- Orka slíkrar rafeindar með $n = 2$ þegar virk hleðsla $Z_{\text{eff}}e = +e$ er þá

$$E_n = (-13.60 \text{ eV}) \frac{Z_{\text{eff}}}{n^2} = -3.40 \text{ eV}$$

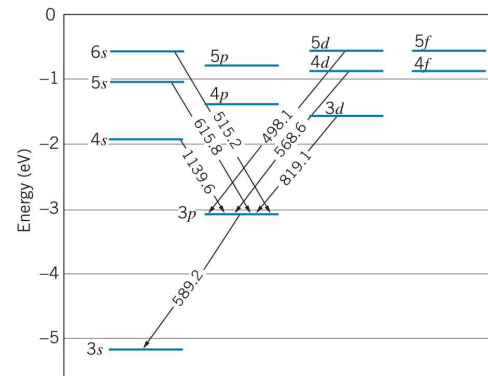
Hvelin og lotukerfið

- Þetta einfalda líkan gefur jónunarorku 3.40 eV sem er lægra en mælda gildið 5.49 eV en er nær réttu gildi heldur en ef við hefðum notað $Z^2 = 9$
- Munurinn á mældu og metnu gildi stafar af smugi s rafeindar um kjarnann
- 2s rafeindin er stundum mun nær kjarnanum en meðalbraut hennar segir til um og jafnvel innan $n = 1$ hvelsins
- Þegar það gerist finnur rafeindin fyrir allri +3e hleðslu kjarnans og þar með er bindiorkan hærri

Hvelin og lotukerfið



(a)



(b)

Frá Krane (2012)

- Myndin sýnir orkustig Li og Na ásamt færslum sem uppfylla valregluna

$$\Delta l = \pm 1$$

- Örvuð ástönd koma fram þegar ytri rafeindin er flutt í hærra ástand

⇒ Dæmi 4.2

⇒ Dæmi 4.3

Hvelin og lotukerfið

- Línur rófsins sem er geislað út frá alkalí frumefnum sýnir fíngerðar-klofnun sem segir að öll orkustigin séu tvöföld nema þau sem eru $l = 0$
- Þetta stafar af víxlverkun spuna og brautar – vegna víxlverkunar segultvípóls rafeindarinnar og innra segulsviðs sem hún finnur fyrir þegar hún ferðast um rafsvið atómsins
- Klofnun orkustiga alkalí frumeinda vegna víxlverkunar spuna og brautar má sjá út frá víxlverkunarorkunni

$$\overline{\Delta E} = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \overline{\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}}$$

Hvelin og lotukerfið

- Eins og fyrir einnar rafeindar atóm eru eiginföllin sem lýsa ljósvirku rafeindinni á alkalí frumeindum táknuð með skammtölunum n, l, j, m_j

- Þessar skammtatölur uppfylla sömu reglur og áður

$$s = 1/2$$

$$l = 1/2, l + 1/2$$

$$j = l - 1/2, l + 1/2 \quad \text{fyrir } l \neq 0$$

$$j = 1/2 \quad \text{fyrir } l = 0$$

$$m_j = -j, -j + 1, \dots, +j - 1, +j$$

Hvelin og lotukerfið

- Fyrir $l = 0$ sést að víxlverkunarorkan er $\overline{\Delta E} = 0$
- Fyrir önnur gildi á l fær $\overline{\Delta E}$ tvö gildi sem ráðast af hvort $j = l + 1/2$ eða $j = l - 1/2$ og hvert orkustig er þess vegna klofið í tvo þætti

Table 10-1 Spin-Orbit Splittings in a Number of Alkali Atoms

Element	${}^3\text{Li}$	${}^{11}\text{Na}$	${}^{19}\text{K}$	${}^{37}\text{Rb}$	${}^{55}\text{Cs}$
Subshell	$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p$
Spin-orbit splitting (eV)	0.42×10^{-4}	21×10^{-4}	72×10^{-4}	295×10^{-4}	687×10^{-4}

Frá Eisberg and Resnick (1985)

- Stærð $dV(r)/dr$ eykst með stærri atómtölu Z

Hvelin og lotukerfið

- Róflínur alkalí frumeinda er geislað út vegna færslna sem uppfylla eftirfarandi valreglur

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

- Þessar valreglur fyrir ljósvirkar rafeindir alkalí frumeinda eru þær sömu og gilda fyrir einnar rafeindar atóm

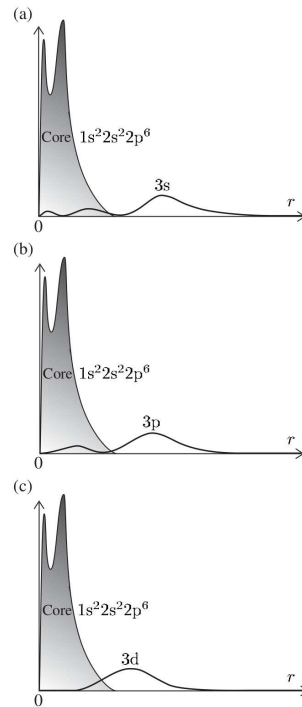
⇒ Dæmi 4.4

⇒ Dæmi 4.5

Skammta frávik

- Orka rafeindar í mætti er í réttu hlutfalli við $1/r$ og er aðeins háð meginskammtatölunni n – í vetni hafa 3s, 3p, og 3d allar sömu heildarorku
- Þessir þrjú orkustig eru ekki margfeldin í natríni, eða nokkur öðru frumefni sem hefur fleiri en eina rafeind
- Myndin sýnir líkindaþéttleika 3s-, 3p-, og 3d-rafeinda í natríni
- Bylgjuföll natríns hafa lögun svipaða því sem gerist í vetni

Skammta frávik



Frá Foot (2005)

- Líkindaþéttleiki rafeinda á natrín atómi sem fall af r
- Við sjáum að smug um kjarnan minnkar með hækkandi l – $3d$ rafeindir liggja að mestu utan kjarnans

Skammta frávík

- 3d bylgjufallið hefur einn lobe utan við kjarnann, sem þá finnur fyrir svipuðu mætti og á vetnisatómi, þess vegna hefur þessi rafeind, og aðrar d raðanir í natríni með $n > 3$, svipaða bindiorku og rafeindir í vetnisatómi
- Bylgjuföll s-rafeinda hafa verulegt framlag fyrir lítil r – þær smjúga inn í kjarnann og 'sjá' meir af kjarnhleðslunni
- Vegna þessa er skermun kjarnhleðslunnar með öðrum rafeindum atómsins ekki eins virk fyrir ns röðunina og fyrir nd , s-rafeindir hafa lægri orku en d-rafeindir, þó að þær hafi sömu meginskammtatölu
- np -rafeindir liggja þar á milli

Skammta frávik

- Eftirfarandi breytt Bohrjafna virkar vel til að meta orkustigin

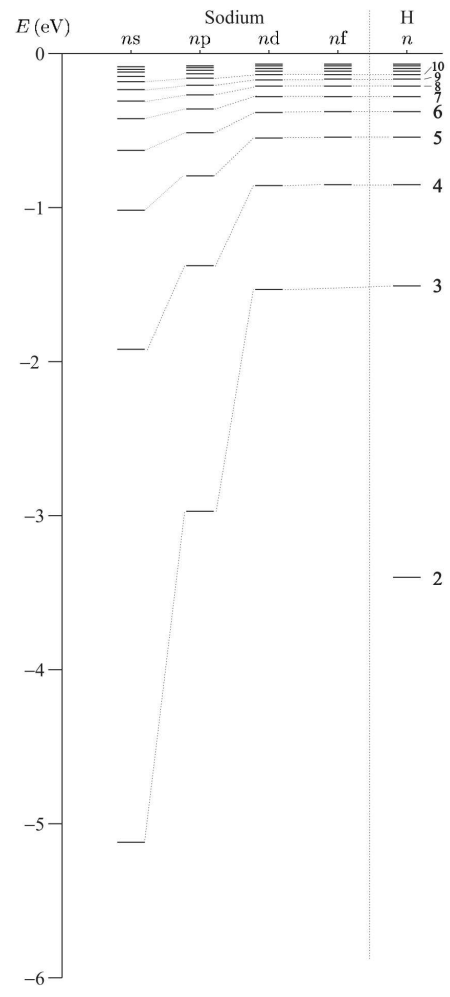
$$E(n, l) = -hc \frac{R_\infty}{(n - \delta_l)^2} = -\frac{13.605 \text{ eV}}{(n - \delta_l)^2}$$

- Stærðin δ_l er nefnd skammta frávik (e. quantum defect), og er dregin frá meginskanntatölunni til að fá fram virka skammtatölu

$$n^* = n - \delta_l$$

- Gildi skammtafráviksins fyrir hvert l má meta með því að skoða orkustigin á myndinni

Skammta frávik



Frá Foot (2005)

Skammta frávik

- d-rafeindirnar hafa mjög lítið skammtafrávik $\delta_d \simeq 0$, þar sem orka þeirra er vetnisleg
- Við sjáum að 3p röðunin í natríni hefur svipaða orku og $n = 2$ hvel vetnis, og sama gildir fyrir 4p og $n = 3$, þar með er $\delta_p \sim 1$
- Það er einnig ljóst að skammtafrávik fyrir s-rafeindir er stærra en fyrir p-rafeindir
- Nákvæm greining sýnir að öll orkustig natríns má finna með ofangreindri jöfnu og þremur skammtafrávikum

$$\delta_s = 1.35, \quad \delta_p = 0.85 \quad \delta_d = 0.01, \quad \delta_l \approx 0.00,$$

fyrir $l > 2$

Skammta frávik

- Við höfum tekið eftir að flest alkalí fruefnin hafa svipaða jónunarorku þrátt fyrir breytilega atómtölu

Element	Z	IE (eV)
He	2	24.6
Li	3	5.4
Ne	10	21.6
Na	11	5.1
Ar	18	15.8
K	19	4.3
Kr	36	14.0
Rb	37	4.2
Xe	54	12.1
Cs	55	3.9

Frá Foot (2005)

Skammta frávik

- Þar með er virk meginskammtatala

$$n^* = \left(\frac{13.6 \text{ eV}}{E_{iz}} \right)^{1/2}$$

alltaf mjög svipuð fyrir alkalí frumefnin

- Í kalíni veldur lækkun í orku fyrir 3s-rafeindirnar því að 4s hlut-hvelið er fyllt á undan 3d
- Fyrir sesín hefur 6s röðunin lægri orku en 4f ($\delta_f \simeq 0$ fyrir Cs)
- Við höfum sem sagt lýst alkalí frumeind sem einni rafeind sem ferðast umhverfis kjarna sem hefur heildarhleðslu +1e, þ.e. kjarninn er umvafinn $N - 1$ rafeind

⇒ Dæmi 4.6

Miðju-sviðs nálgunin

- Þannig getum við metið orkuna sem þarf til að fjarlægja eina rafeind
- Við getum líka skoðað orku allra rafeindanna
- Hamiltonian fyrir N rafeindir í Coulomb mætti frá hleðslu $+Ze$ er

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2/4\pi\epsilon_0}{r_i} + \sum_{j>i}^N \frac{e^2/4\pi\epsilon_0}{r_{ij}} \right\}$$

- Fyrstu tveir liðirnir eru hreyfi- og mættisorkan fyrir hverja rafeind í Coulomb mætti frá kjarna Z
- Liðurinn með $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ í nefnaranum er rafstöðu fráhrindikrafturinn milli tveggja rafeinda við \mathbf{r}_i og \mathbf{r}_j
- Summan er tekin yfir allar rafeindir með $j > i$ til að forðast tvítalningu

Miðju-sviðs nálgunin

- Fráhrindikrafturinn er of stór til að beita megi truflanareikningi – í raun styttr fráhrindikrafturinn út mest af aðdráttarkraftinum þegar fjarlægðir eru miklar
- Við gerum þá nálgun að stærstan hluta fráhrindingar milli rafeindar megi meðhöndla sem miðjumætti $S(r)$
- Þetta kemur til vegna þess að lokuðu hlut-hvelin innan kjarnans hafa kúlulaga hleðsludreifingu og þess vegna er víxlverkun á milli ólíkra hvela og milli hvela og gildisrafeindar líka kúlusamhverf
- Í þessari miðju-sviðs nálgun er heildar stöðuorkan aðeins háð radíal hnitinu

$$V_{\text{CF}}(r) = -\frac{e^2/4\pi\epsilon_0}{r} + S(r)$$

Miðju-sviðs nálgunin

- Í þessari nálgun er Hamiltonian

$$H_{\text{CF}} = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{CF}}(r_i) \right\}$$

- Fyrir þess konar mætti má rita Schrödinger jöfnuna fyrir N rafeindir

$$H\psi = E_{\text{atom}}\psi$$

sem N einnar rafeindar jöfnur

- Þá má rita heildar bylgjufallið sem margfeldi einnar rafeinda bylgjufalla eða

$$\psi_{\text{atom}} = \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_N$$

Miðju-sviðs nálgunin

- Þetta gefur N jöfnur á forminu

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_{\text{CF}}(r_1) \right\} \psi_1 = E_1 \psi_1$$

og svipaðar fyrir rafeindir $i = 2$ til N

- Þessi aðferð gerir ráð fyrir að allar rafeindirnar sjái sama mættið, sem er ekki alveg augljóst
- Það er gott að byrja með þetta samhverfa bylgjufall – en við vitum þó að heildar bylgjufallið fyrir rafeindir, sem inniheldur þá spuna, á að vera andsamhverft með tilliti til skipta á merkingum agna
- Heildarorka kerfisins er

$$E_{\text{atom}} = E_1 + E_2 + E_3 + \cdots + E_N$$

Miðju-sviðs nálgunin

- Schrödinger jöfnuna fyrir sérhverja rafeind má kljúfa til að gefa bylgjuföllin á forminu

$$\psi_1 = R(r_1)Y_{l_1, m_1} \psi_{\text{spin}}(1)$$

- Hverfþungi er varðveittur í miðju sviði og hornjafnan gefur brautarhverfþungabylgjuföllin, eins og í vetni
- Í radíal jöfnunni höfum við $V_{\text{CF}}(r)$ í stað mættis sem gengur eins og $1/r$ svo að jafnan fyrir

$$P(r) = rR(r)$$

er

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{CF}}(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right\} \psi_1 = E_1 \psi_1$$

Miðju-sviðs nálgunin

- Til að leysa þessa jöfnu verðum við að þekkja formið á $V_{CF}(r)$ og reikna bylgjfallin tölulega
- Við getum hins vegar lært ýmislegt um kerfið með því að skoða nokkur form
- Fyrir stuttar fjarlægðir skynjar rafeindin alla kjarnhleðsluna og því er rafsviðið

$$\mathbf{E}(r) \longrightarrow \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{\mathbf{r}}$$

- Fyrir langar vegalengdir skerma hinar $N - 1$ rafeindirnar mestu af hleðslu kjarnans svo að sviðið er nálega

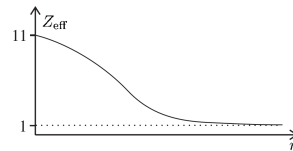
$$\mathbf{E}(r) \longrightarrow \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{\mathbf{r}}$$

Miðju-sviðs nálgunin

- Þessi tvö markgildi má setja fram sem miðlægt svið

$$\mathbf{E}(r) \longrightarrow \frac{Z_{\text{eff}} e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{\mathbf{r}}$$

- Virka atómtalan $Z_{\text{eff}}(r)$ hefur markgildi $Z_{\text{eff}}(0) = Z$ og $Z_{\text{eff}}(r \rightarrow \infty) \rightarrow 1$

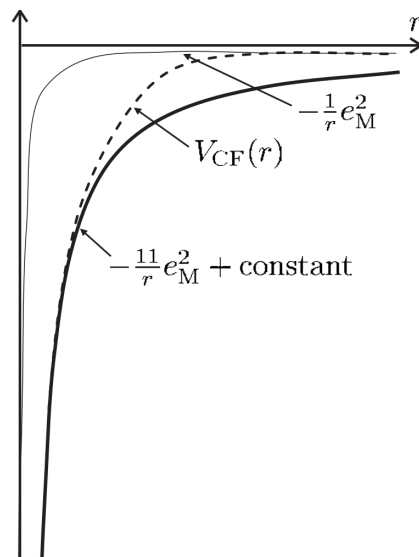


Frá Foot (2005)

- Stöðuorka rafeindar í miðlægu sviði er fengin með tegrnun frá óendanlegu

$$V_{\text{CF}}(r) = e \int_{\infty}^r |\mathbf{E}_{\text{CF}}(r')| dr'$$

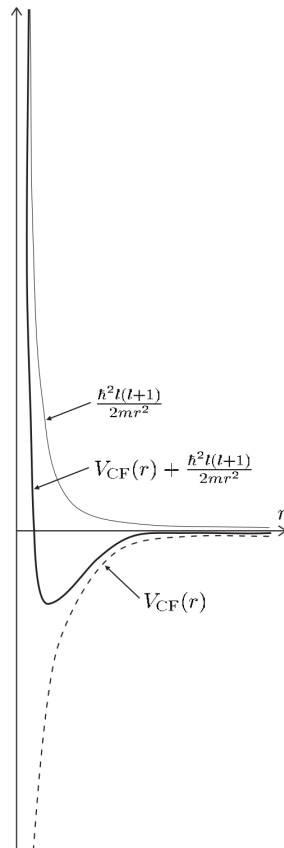
Miðju-sviðs nálgunin



Frá Foot (2005)

- Stöðuorka rafeindar fundin með miðlægu sviði fyrir natrín atóm
- Stefnir á $e^2/4\pi\epsilon_0 r$ fyrir mikla fjarlægð og í $11e^2/4\pi\epsilon_0 r + \text{fasti}$ við stuttar fjarlægðir
- Fastinn V_{offset} er fundin með tegrinu hér að ofan

Miðju-sviðs nálgunin



Frá Foot (2005)

Miðju-sviðs nálgunin

- Hingað til höfum við litið framhjá því að miðju sviðið sjálf er háð röðun rafeindanna á atómið
- Til setja fram nákvæmari lýsingu verður að tillit til áhrifa ytri rafeindarinnar á hinar rafeindirnar og þar með á miðju sviðið
- Orka alls atómsins er summa orkunnar fyrir sérhverja rafeind
- T.d. fyrir natrín í 3s röðun er orkan

$$E(1s^2 2s^2 2p^6 3s) = 2E_{1s} + 2E_{2s} + 6E_{2p} + E_{3s} = E_{\text{core}} + E_{3s}$$

- Þetta er orka hlutlauss atóms umfram beran kjarna (Na^{11+})

Miðju-sviðs nálgunin

- Það er gagnlegra að meta bindiorku Na^+ með orku

$$E(1s^2 2s^2 2p^6) = 2E'_{1s} + 2E'_{2s} + 6E'_{2p} = E'_{\text{core}}$$

- Jónunarorkan er

$$E_{\text{iz}} = E_{\text{atom}} - E_{\text{ion}} = (E_{\text{core}} - E'_{\text{core}}) + E_{3s}$$

- Skammtafrávik er byggt á reynslu og hægt er að nota þessa aðferð til að fá mat á orkustig rafeinda
- Til að raunverulega finna orkustigin þarf að reikna bylgjuföllin tölulega eins og lýst er hér á eftir

Tölulegar lausnir Schrödinger jöfnunnar

- Radíal jafnan hefur formið

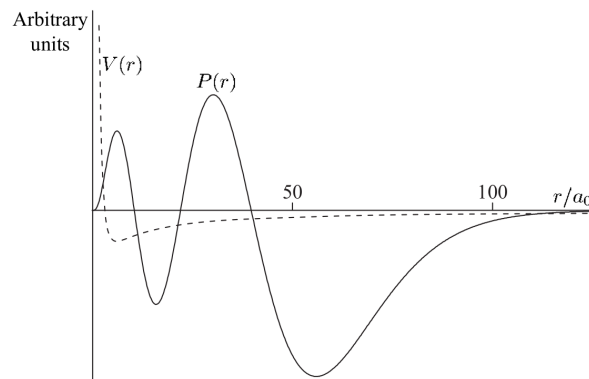
$$\frac{d^2 P}{dr^2} = -\frac{2m_e}{\hbar^2} \{E - V(r)\} P$$

þar sem mættið $V(r)$ inniheldur brautarhverfiþunga liðinn

- Í sígldum skilningi er ögnin hremmd innan svæðis þar sem $E - V(r) > 0$ þar sem hreyfiorkan verður að vera jákvæð
- Staðan þar sem $E = V(r)$ eru sígildir snúningspunktar þar sem ögnin stöðvast í augnablik eins og endapunktur sveiflu pendúls
- Bylgjuföllin sveiflast innan svæðisins sem sígild framsetning leyfir en krappinn og fjöldu hnútpunkta eykst með hækkandi $E - V(r)$

Tölulegar lausnir Schrödinger jöfnunnar

- Byljuföllin smjúga inn á svæðin sem ekki eru leyfð sígilt $E - V(r) < 0$ en deyja hratt út



Frá Foot (2005)

- Mættið í miðju-sviðs nálguninni sem inniheldur lið sem er í réttu hlutfalli við $l(l + 1)/r^2$ teiknað fyrir $l = 2$
- Fallið $P(r) = rR(r)$ er dregið fyrir $n = 6$ og $l = 2$

Tölulegar lausnir Schrödinger jöfnunnar

- Hvernig má finna $P(r)$ án þess að þekkja $V(r)$?
- Það er gert með því að finna bylgjuföll fyrir mættið $V_{CF}(r)$ sem er skynsamlega valið
- Þá gerum við ráð fyrir að mættið svari til raunverulegs mættis

- Jafnan

$$\frac{d^2 P}{dr^2} = -\frac{2m_e}{\hbar^2} \{E - V(r)\} P$$

er annarar gráðu diffurjafna og við getum fundið $P(r)$ tölulega

- Til að finna mættið $V_{CF}(r)$ þurfum við að vita hvar rafeindirnar eru staðsettar – það er bylgjuföll rafeindanna, en til að finna bylgjuföllin verðum við að þekkja mættið

Tölulegar lausnir Schrödinger jöfnunnar

- Þetta gerum við með ítrun, byrjum með skynsamlegt mætti $V_{CF}(r)$, finnum bylgjuföll, sem við notum til að fá betra mat á mættinu og svo koll af kolli
- Breytingar á mættinu og bylgjuföllunum ættu að vera minni með hverri umferð og verða samleitnar að sjálf-samhverfri lausn – þessi aðferðafræði er kennd við Hartree
- Við sáum áður að fyrir helín að rafeinda bylgjuföllin tvö þurfa að vera andsamhverf með tilliti til skipta á merkingum rafeinda
- Þessu samhverfuskilyrði fyrir eins fermíeindir var mætt með því að búa til samhverf bylgjuföll sem væru línulegar samantektir á einföldum margfeldum

Tölulegar lausnir Schrödinger jöfnunnar

- Þægileg leið til að færa þessa aðferð yfir á N agnir er að rita bylgjufallið sem Slater ákveðu

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_a(2) & \dots & \psi_a(N) \\ \psi_b(1) & \psi_b(2) & \dots & \psi_b(N) \\ \psi_c(1) & \psi_c(2) & \dots & \psi_c(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_x(1) & \psi_x(2) & \dots & \psi_x(N) \end{vmatrix}$$

- Hér eru a, b, c, \dots, x möguleg mengi skammtatalna fyrir hverja einstaka rafeind og $1, 2, \dots, N$ eru merkingar rafeinda
- Breyting á formerki við víxlverkun milli tveggja dálka gerir bylgjufallið andsamhverft
- Hartree-Fock aðferðin notar slík samhverf bylgjuföll

Víxlverkun spuna og brautar

- Víxlverkun spuna og brautar $\beta s \cdot l$ klýfur orkustigin og gefa fíngerð
- Fyrir eingilda rafeind alkalí frumefnanna er mögulegt að meðhöndla þetta eins og fyrir vetni og nota vigra
- Í stað þess beitum við skammtafræðilegum aðferðum og notum vigur framsetninguna til að framkalla mynd af því sem á sér stað
- Möguleg gildi á heildar hverfipunga eru fengin með samlagningu á spuna rafeindanna $s = 1/2$ og hverfipungavigri eða $j = l + 1/2$ eða $j = l - 1/2$
- Um vigrana gildir að $\mathbf{j}^2 = j(j + 1)$, $\mathbf{l}^2 = l(l + 1)$ og $\mathbf{s}^2 = s(s + 1) = 3/4$, þar sem j og l eru skammtatölur hverfipunga

Víxlverkun spuna og brautar

- Við viljum ákvarða áhrif víxlverkunar á forminu $\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$ á horn eiginföllin

$$|lm_l sm_s\rangle$$

- Þetta eru eiginástönd virkjanna \mathbf{l}^2 , l_z , \mathbf{s}^2 , og s_z
- Það eru $2(2l + 1)$ margfeldin eiginástönd fyrir sérhvert gildi á l , vegna þess að orkan er ekki háð stefnu atóms í rúminu, eða stefnu spunans – orkan er óháð m_l og m_s
- Ástöndin $|lm_l sm_s\rangle$ eru ekki eiginástönd $\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$ vegna þess að virkinn er ekki víxlinn við l_z eða s_z

$$[\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}, l_z] \neq 0$$

$$[\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}, s_z] \neq 0$$

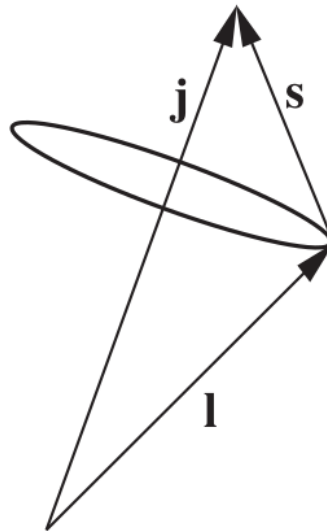
Víxlverkun spuna og brautar

- Eftir sem áður víxlast

$$[s \cdot l, l^2] = 0$$

$$[s \cdot l, s^2] = 0$$

- Þar með eru l og s góðar skammtatölur í fíngerð



Frá Foot (2005)

Víxlverkun spuna og brautar

- Góðar skammtatölur svara til hreyfingarfasta í sígildri eðlisfræði – stærðir l og s eru fastar en stefnur þessara vigra breytast vegna víxlverkunar þeirra
- Við skilgreinum virkja fyrir heildar hverfiþungann

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$$

- Virkinn \mathbf{j}^2 er víxlinn

$$[\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}, \mathbf{j}^2] = 0$$

$$[\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}, j_z] = 0$$

Þetta svarar til varðveislu heildar hverfiþunga og þáttarins sem liggur á z -ás

- Þar með eru j og m_j góðar skammtatölur

Víxlverkun spuna og brautar

- Til að finna væntigildin fyrir $s \cdot l$ eru eiginástöndin $|lsjm_j\rangle$
- Stærðfræðilega má rita

$$|lsjm_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} C(lsjm_j; m_l, m_s) |lm_l sm_s\rangle$$

- Sérhvert eiginfall táknað með l, s, j og m_j er línuleg samantekt á eiginföllum með sömu gildi á l og s breytileg gildi á m_l og m_s
- Stuðlarnir C eru Clebsch-Gordan stuðlarnir og má finna þá í töflum í betri bókum

Víxlverkun spuna og brautar

- Notum nú

$$\mathbf{j}^2 = \mathbf{l}^2 + \mathbf{s}^2 + 2\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$$

til að rita væntigildi fyrir víxlverkun spuna og brautar sem

$$\langle lsjm_j | \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} | lsjm_j \rangle = \frac{1}{2} \langle sjm_j | \mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2 | sjm_j \rangle$$

þar með er

$$\langle lsjm_j | \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} | lsjm_j \rangle = \frac{1}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}$$

⇒ Dæmi 4.7

Fíngerð í alkalí frumefnum

- Fíngerð í alkalí frumefnum er vel nálgðuð með Landé jöfnunni

$$\Delta E_{\text{FS}} = \frac{Z_i^2 Z_o^2}{(n^*)^3 l(l+1)} \alpha^2 hc R_\infty$$

- Í nefnaranum er virkri meginshammatölu n^* skipt inn fyrir n
- Virku atómtölunni Z_{eff} er breytt í innri atómtölu $Z_i \sim Z$ þegar $r \rightarrow 0$ (þar sem rafeindin sér mest af kjarnhleðslunni) og utan kjarnans svarar þetta til ytri atómtölu $Z_o \simeq 1$ (fyrir hlutlaus atóm)
- Það má réttlæta Landé jöfnuna með því að sjá hvaða áhrif mið-sviðs nálgunin hefur á fíngerðina í vetni

Fíngerð í alkalí frumefnum

- Víxlverkun spuna og brautar er háð rafsviðinu sem rafeindin ferðast um; í alkalí frumefnum er þetta svið í réttu hlutfalli við $Z_{\text{eff}}(r)\mathbf{r}/r^3$ fremur en \mathbf{r}/r^3 eins og í vetni
- Væntigildi víxlverkunar spuna og brautar er háð

$$\left\langle \frac{Z_{\text{eff}}(r)}{r^3} \right\rangle \equiv \left\langle \frac{1}{er} \frac{\partial V_{\text{CF}}(r)}{\partial r} \right\rangle$$

fremur enn $\langle 1/r^3 \rangle$ eins og í vetni

- Niðurstaðan fyrir fíngerðina fyrir alkalí frumefni, gefið með Landé jöfnunni, skalast með Z^2 – þetta liggur milli Z^4 fyrir vetnisleg atóm, og óháð þegar skermun er fullkomin

Fíngerð í alkalí frumefnum

- Sem dæmi lítum á natrín ($Z = 11$) og sesíns ($Z = 55$)
- 3p röðun natríns hefur fíngerðarklofnun 1700 m^{-1} , svo að fyrir sesín leiðir Z^2 skölun til fíngerðar 6p sem nemur

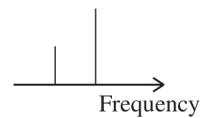
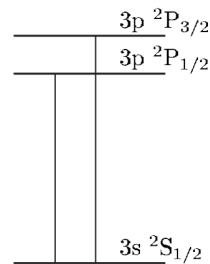
$$1700 \times \left(\frac{55}{11}\right)^2 \times \left(\frac{2.1}{2.4}\right)^3 = 28.5 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$$

sem er einungis helmingur raunverulegs gildis $55.4 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$, en eftur sem áður betra en ef Z^4 skölun hefði verið beitt

- Þessi fíngerð veldur því að hin þekkta gula lína í natríni samanstendur af tveimur bylgjulengdum $\lambda = 589.0 \text{ nm}$ og $\lambda = 589.6 \text{ nm}$
- Í sesíni gefur færslan milli 6s og 6p línur við $\lambda = 852 \text{ nm}$ og $\lambda = 894 \text{ nm}$ sem sagt fíngerðin er ekki mjög fín

Hlutfallslegur styrkur fíngerðar færslna

- Færslur á milli fíngerðar orkustiga í alkalí frumefnum fylgja sömu valreglum og í vetni
- Það krefst talsverðra reikninga að finna raunverulegan færsluhraða



Frá Foot (2005)

- Sem dæmi skoðum við p til s færslu í natríni
- Færslan $3S_{1/2} - 3P_{1/2}$ hefur helming styrks færslunnar $3S_{1/2} - 3P_{3/2}$

Hlutfallslegur styrkur fíngerðar færslna

- Þetta stafar af því að styrkur hvers þáttar er í réttu hlutfalli við vigt stiganna $(2j + 1)$, sem svara til 2:4 fyrir $j = 1/2$ og $3/2$

- Án fíngerðar er

$$R_{3p}(r)|lm_lsm_s\rangle$$

og hrörnunarhraði þessara ástanda (til $3s$) er óháður gildum m_l og m_s

- Línulegar samantektir á

$$R(r)|lm_lsm_s\rangle$$

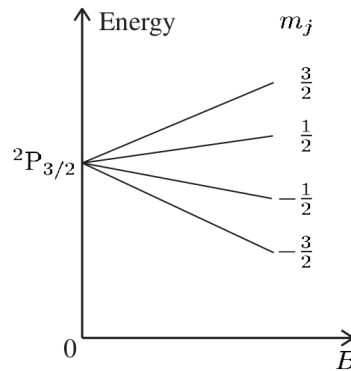
með mismunandi gildi á m_l og m_s (en sömu gildi á n , l og s og þar með sama líftíma) mynda eiginástönd fíngerðarinnar $|lm_lsm_s\rangle$

- Þess vegna hafa alkalí frumefni sömu líftíma fyrir sömu gildi á j

Hlutfallslegur styrkur fíngerðar færslna

- Ef sérhvert ástand hefur sama örvunarhraða og öll ástönd hafa sömu sætni og styrkur hvers þáttar er í réttu hlutfalli við fjölda m_j ástanda
- Á sama hátt hefur fíngerð færslu frá s til p eða $3P_{3/2} - 5S_{1/2}$ og $3P_{1/2} - 5S_{1/2}$ styrkhluftallið 2:1
- Spuni veldur klofnun orkustiga fyrir gefið n þegar l ástönd hafa mismunadi j
- Þessi fíngerð er margfeldin í m_j en ytra segulsvið fjarlægir þessa margfeldni
- Þegar aðeins er ein gildisrafeind, þá vegna framlags spunasegulvægis, koma fram afbrigðileg Zeeman hrif

Hlutfallslegur styrkur fíngerðar færslna



Frá Foot (2005)

- Klofnun fíngerðarinnar í $2j + 1$ ástönd (Zeeman hlut-stig) í álögðu sviði
- Í álögðu segulsviði hin fjögur ástönd fyrir mismunandi m_j fyrir ${}^2P_{3/2}$ stigið hafa orku

$$E_{\text{Zeeman}} = g_j \mu_B B m_j$$

- Þetta verður skoðað frekar síðar

Frekari upplýsingar

- Þessi kafli er að mestu byggður á kafla 4 hjá Foot (2005) og að einhverju leyti á kafla 10 hjá Eisberg and Resnick (1985).

Heimildir

Eisberg, R. and R. Resnick (1985). *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles* (2 ed.). New York, New York: John Wiley & Sons.

Foot, C. J. (2005). *Atomic Physics*. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press.

Ibach, H. and H. Lüth (2009). *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* (4 ed.). Berlin Heidelberg: Springer Verlag.

Krane, K. S. (2012). *Modern Physics* (3 ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

Simon, S. H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press.