

**Frumeinda- og ljósfræði:**

# **Alkalí frumefnin**

## **Kafli 4**

**Jón Tómas Guðmundsson**

**tumi@hi.is**

**4. vika vor 2021**

## Hvelin og lotukerfið

- Fyrir fjölrafeinda atóm getum við ekki sett fram nákvæman Hamiltonian
- En með viðeigandi nálgunum má útskýra uppbyggingu fjölrafeinda atóma
- 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 eðalgösnum 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  $|n, l, m_l, m_s\rangle$

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

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

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

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

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

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

## Hvelin og lotukerfið

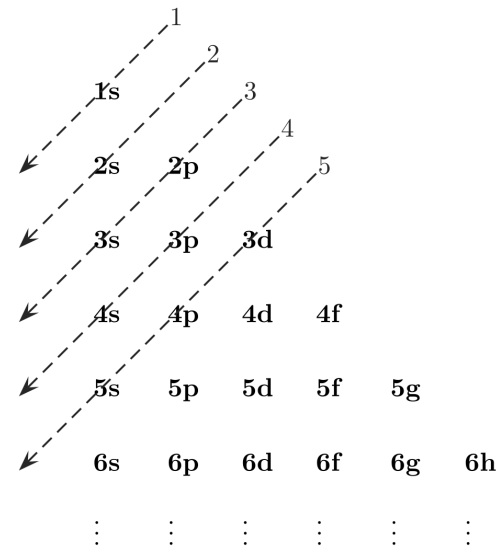
- Fyrir rafeindir á atómum ritum við gjarnan  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$  ástönd, þar sem talan er aðalskammtatalan,  $n$ , og bókstafirnir  $s, p, d, f$  svara til brautar hverfipunga rafeindanna ( $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ )
- Þessar brautir geta tekið við 2, 6, 10, 14,  $\dots$  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 ákvörðun 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 <b>H</b> Hydrogen 1.00784	IIA 2 <b>Li</b> Lithium 6.941	<b>Be</b> Beryllium 9.012182																	VIIA 17 <b>F</b> Fluorine 18.9984	VIIIA 18 <b>Ne</b> Neon 20.1797
3 <b>Na</b> Sodium 22.98977	4 <b>Mg</b> Magnesium 24.3050																	9 <b>Cl</b> Chlorine 35.4527	10 <b>Ar</b> Argon 39.948	
19 <b>K</b> Potassium 39.0983	20 <b>Ca</b> Calcium 40.078	21 <b>Sc</b> Scandium 44.9559	22 <b>Ti</b> Titanium 47.867	23 <b>V</b> Vanadium 50.9415	24 <b>Cr</b> Chromium 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganese 54.93805	26 <b>Fe</b> Iron 55.845	27 <b>Co</b> Cobalt 58.93320	28 <b>Ni</b> Nickel 58.6934	29 <b>Cu</b> Copper 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.39	31 <b>Ga</b> Gallium 69.723	32 <b>Ge</b> Germanium 72.61	33 <b>As</b> Arsenic 74.92159	34 <b>Se</b> Selenium 78.96	35 <b>Br</b> Bromine 79.904	36 <b>Kr</b> Krypton 83.80			
37 <b>Rb</b> Rubidium 85.4678	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.90685	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.90638	42 <b>Mo</b> Molybdenum 95.94	43 <b>Tc</b> Technetium (98)	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.9055	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silver 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.411	49 <b>In</b> Indium 114.818	50 <b>Sn</b> Tin 118.710	51 <b>Sb</b> Antimony 121.760	52 <b>Te</b> Tellurium 127.60	53 <b>I</b> Iodine 126.90447	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29			
55 <b>Cs</b> Cesium 132.9054	56 <b>Ba</b> Barium 137.327	57-71 <b>La-Lu</b>	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalum 180.9479	74 <b>W</b> Tungsten 183.84	75 <b>Re</b> Rhenium 186.207	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.217	78 <b>Pt</b> Platinum 195.08	79 <b>Au</b> Gold 196.9665	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.3833	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.980	84 <b>Po</b> Polonium (209)	85 <b>At</b> Astatine (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)			
87 <b>Fr</b> Francium (223)	88 <b>Ra</b> Radium 226.025	89-103 <b>Ac-Lr</b>	104 <b>Unq</b> Ununquadium (261)	105 <b>Unp</b> Ununpentium (262)	106 <b>Unh</b> Ununhexium (263)	107 <b>Uns</b> Ununseptium (264)	108 <b>Uno</b> Ununoctium (265)	109 <b>Uue</b> Ununennium (266)	110 <b>Uun</b> Unbinilium (267)	111 <b>Uuu</b> Untrium (272)										
		57 <b>La</b> Lanthanum 138.9055	58 <b>Ce</b> Cerium 140.115	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.90765	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.965	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.92534	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> Holmium 164.9303	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.93421	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.04	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967				
		89 <b>Ac</b> Actinium 227.028	90 <b>Th</b> Thorium 232.0381	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.03588	92 <b>U</b> Uranium 238.0289	93 <b>Np</b> Neptunium 237.048	94 <b>Pu</b> Plutonium (244)	95 <b>Am</b> Americium (243)	96 <b>Cm</b> Curium (247)	97 <b>Bk</b> Berkelium (247)	98 <b>Cf</b> Californium (251)	99 <b>Es</b> Einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> Fermium (257)	101 <b>Md</b> Mendelevium (258)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> 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**

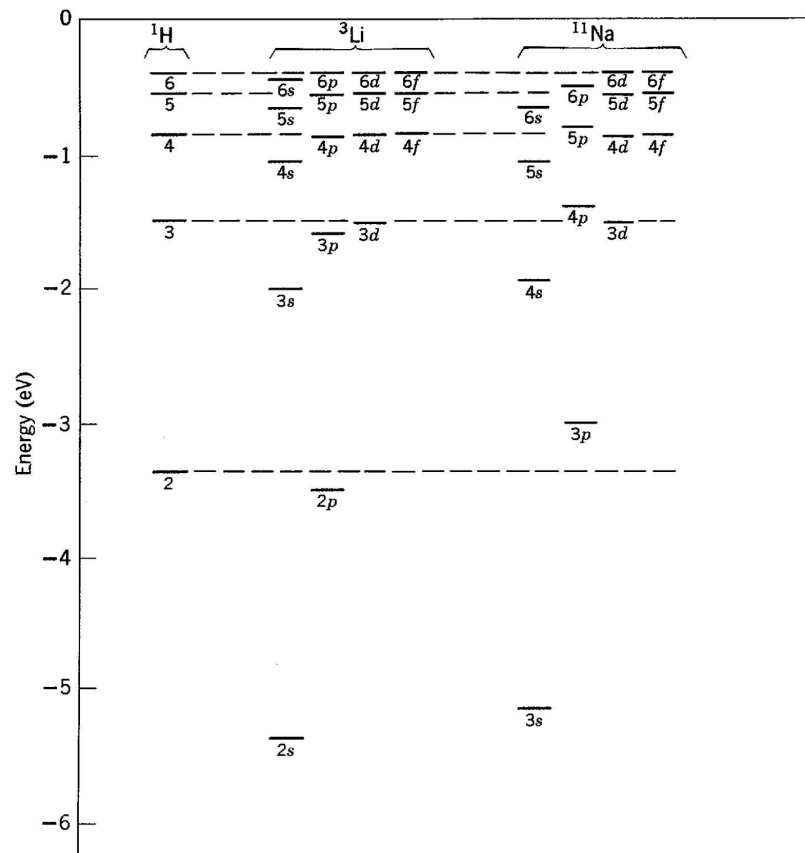
## Hvelin og lotukerfið

- 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 fjölrafeinda atómum 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

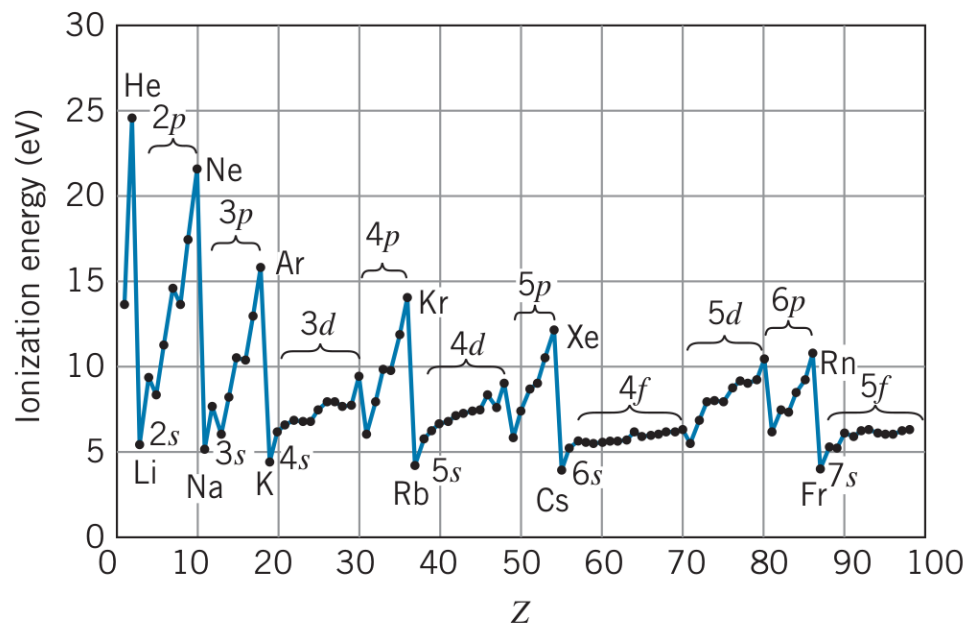
## Hvelin og lotukerfið

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)

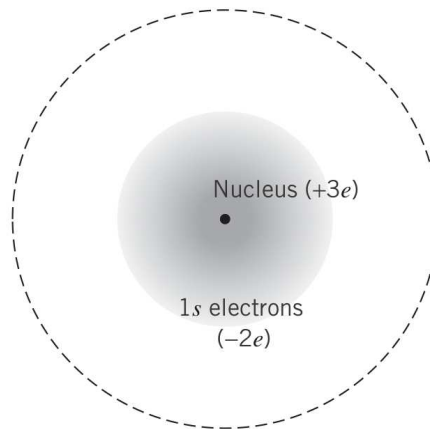
- Jónunarorka frumefnanna

⇒ Dæmi 4.1

## Hvelin og lotukerfið

- Við sjáum að litín ( $1s^2 2s$ ) gefur auðveldlega frá sér  $2s$  rafeind og myndar jákvæða jón  $\text{Li}^+$
- Jónunarorka Li er  $5.39 \text{ eV}$  sem er umtalsvert lægri en jónunarorka vetnis ( $13.6 \text{ eV}$ )
- 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)

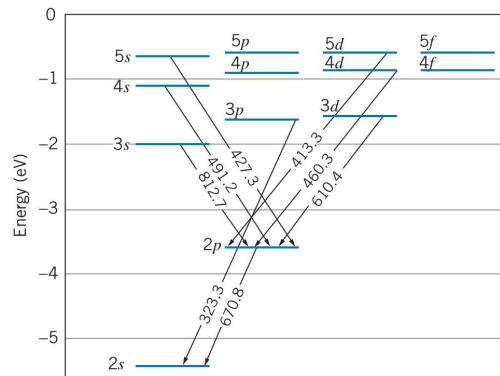
- Góð nálgun er að líta á litín atóm sem einnar rafeindar atóm með rafeind á  $n = 2$  braut um kjarna með virka hleðslu  $+e$
- Orka slíkrar rafeindar með  $n = 2$  þegar virk hleðsla  $Z_{\text{eff}}e = +e$  er þá

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

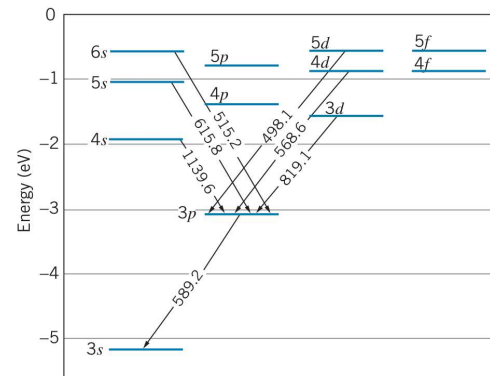
## Hvelin og lotukerfið

- 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)	$0.42 \times 10^{-4}$	$21 \times 10^{-4}$	$72 \times 10^{-4}$	$295 \times 10^{-4}$	$687 \times 10^{-4}$

Frá Eisberg and Resnick (1985)

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

## Hvelin og lotukerfið

- Róflínur alkalí frumeinda stafa at útgeislun 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

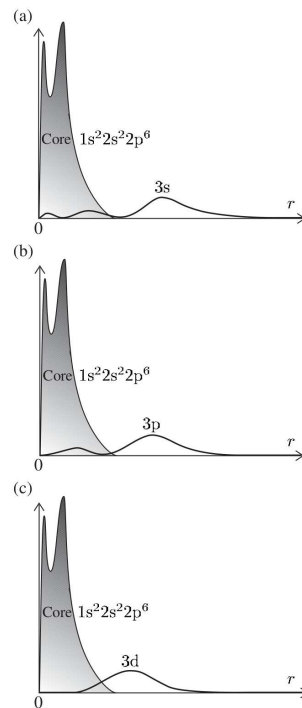
⇒ Dæmi 4.4

⇒ Dæmi 4.5

## Skammta frávik

- Orka rafeindar í mætti er í réttu hlutfalli við  $1/r$  og er aðeins háð megin-skammtatölunni  $n$ 
  - 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 kjarnann 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

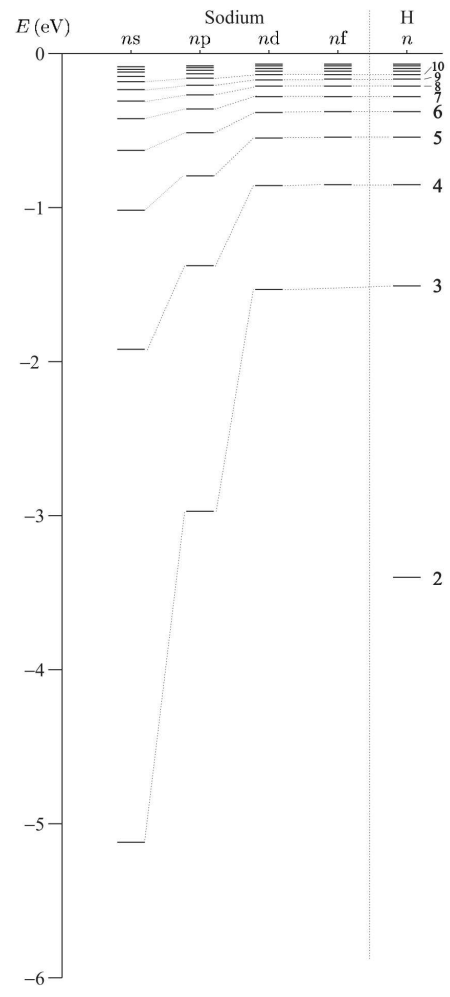
$$E(n, l) = -hc \frac{R_\infty}{(n - \delta_l)^2} = -\frac{13.605 \text{ eV}}{(n - \delta_l)^2}$$

- Stærðin  $\delta_l$  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

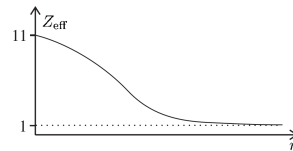
$$\mathbf{E}(r) \longrightarrow \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{\mathbf{r}}$$

## 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  $Z_{\text{eff}}(r \rightarrow \infty) \rightarrow 1$

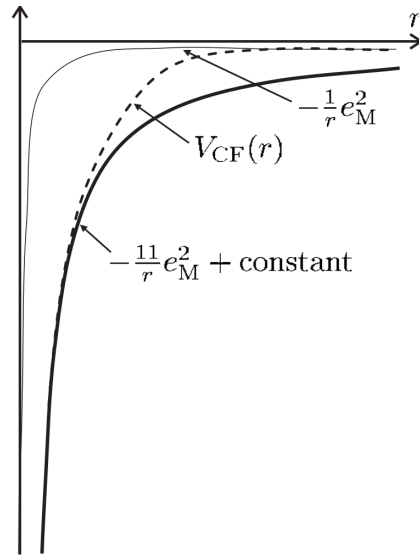


Frá Foot (2005)

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

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

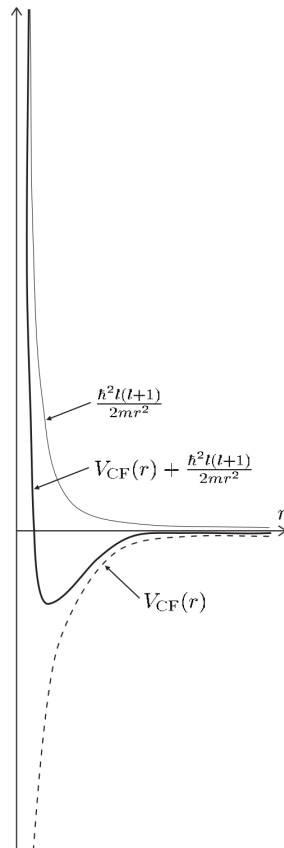
# Miðju-sviðs nálgunin



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  $V_{\text{offset}}$  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 ( $\text{Na}^{11+}$ )

## Miðju-sviðs nálgunin

- Það er gagnlegra að meta bindiorku  $\text{Na}^+$  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

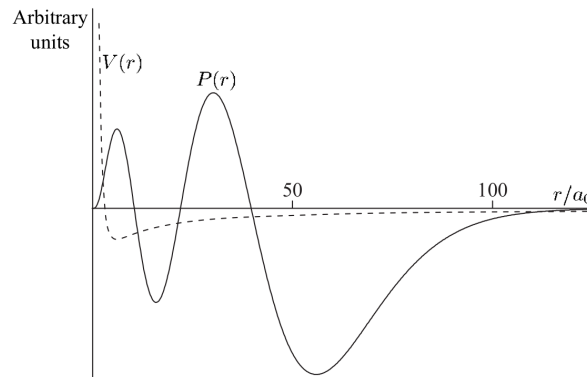
$$\frac{d^2 P}{dr^2} = -\frac{2m_e}{\hbar^2} \{E - V(r)\} P$$

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 fjöldi 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 möglulegt 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  $s_z$

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

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

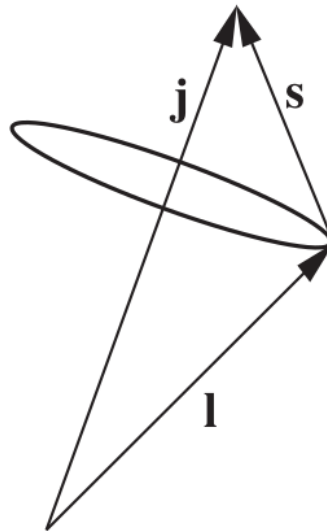
## Víxlverkun spuna og brautar

- 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  $|lsm_j\rangle$
- Stærðfræðilega má rita

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

- 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  $Z_{\text{eff}}$  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  $1700 \text{ m}^{-1}$ , svo að fyrir sesín leiðir  $Z^2$  skölun til fíngerðar 6p sem nemur

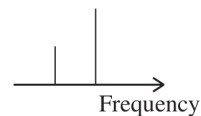
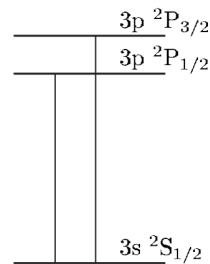
$$1700 \times \left(\frac{55}{11}\right)^2 \times \left(\frac{2.1}{2.4}\right)^3 = 28.5 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$$

sem er einungis helmingur raunverulegs gildis  $55.4 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$ , en eftir 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

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

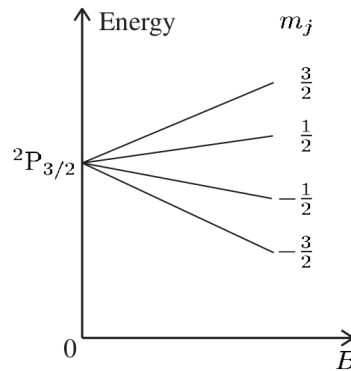
með mismunandi gildi á  $m_l$  og  $m_s$  (en sömu gildi á  $n$ ,  $l$  og  $s$  og þar með sama líftíma) mynda eiginástönd fíngerðarinnar  $|lm_lsm_s\rangle$

- 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 mismunandi  $j$
- 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) og kafla 8 í Krane (2012).

## 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.