

Kvant röv. 10

XV. 1, 2, 5, 9, (11)

XIV. 1, 2, (3, 4, 5, 6)

XVI. 1, (4), 6

Redan behandlade uppg. XIII. 2, 3

Nästa vecka: E1 & E2

Tisdag 11/11 13.15 - 15.00

FL 72

XV.1 / Givet: Tabell över spektraltermener

T_{nl} för Li, $n \in \{2, \dots, 5\}$, $l \in \{s, \dots, f\}$

a) Beräkna kvantdefektterna δ_{nl} för dessa termer.

Visa att δ_{nl} konstanta för fixt l .

b) Vilka termer är mest vätelika?

Def. Kvantdefekt δ_{nl} :

$$E_{nl} = - \frac{Z_{\text{eff}}^2 \hbar^2}{2\mu a_0^2 (n - \delta_{nl})^2} = - \frac{Z_{\text{eff}}^2 R \hbar c}{(n - \delta_{nl})^2}$$

Där R är Rydbergs konst:

$$R = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \frac{1}{a_0} = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3} ; \mu \rightarrow m_e : R_{\infty} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3} \approx 1.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Def. Spektralterm: T_{nl}

$$T_{nl} = - \frac{E_{nl}}{\hbar c} ; \text{ i.e. negativ energi mätt i omvänt längd m}^{-1}.$$

El. struktur för Li: $1s^2 2s$, $Z=3$

$$\Rightarrow Z_{\text{eff}} = 3 - 2 = 1 \text{ (alltid 1 för alkaliatomer)}$$

Alltså: $T_{nl} = \frac{R Z_{\text{eff}}^2}{(n - \delta_{nl})^2} \Rightarrow \delta_{nl} = n - \sqrt{\frac{R Z_{\text{eff}}^2}{T_{nl}}} = n - \sqrt{\frac{R}{T_{nl}}}$

n	δ_{ns}	δ_{np}	δ_{nd}	$\delta_{nf} = n - \sqrt{\frac{R}{T_{nl}}}$
2	0,411	0,0406	-	-
3	0,404	0,0442	0,00123	-
4	0,402	0,0457	0,00158	≈ 0
5	-	-	0,000299	≈ 0

a) Se tab.
 \approx konst för fixt l .

b) minst $\delta_{nl} \Leftrightarrow$ mest vätelikt.

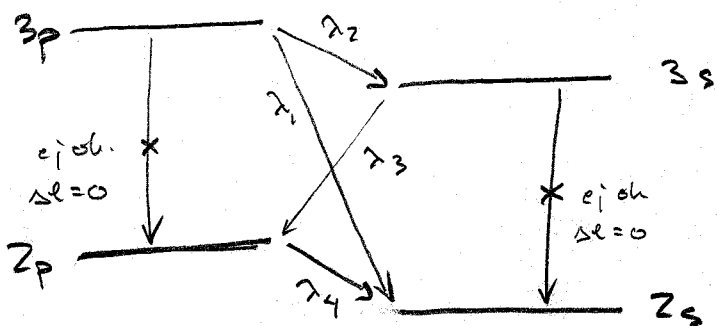
\Rightarrow f-tillst mest vätelika. Ty penetrerar 1s skatet minst.

XV.2 / Givet: Li fundamental term $T_{2s} = 43\,486\text{ cm}^{-1}$

Vilka spektrallinjer fås vid $3p \rightarrow 2s$ övergången.

Direkt övergång: $\lambda_1 = 3233\text{ \AA}$.

Nivå schema:



Sökt: $\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$

Övergångs regler: $\Delta l = \pm 1$

Våglängd & spektraltermener:

$$\frac{1}{\lambda_{21}} = T_{n_1, l_1} - T_{n_2, l_2}$$

$$3p \rightarrow 2s: \frac{1}{\lambda_1} = 30\,391\text{ cm}^{-1} = T_{2s} - T_{3p} \Rightarrow$$

$$T_{3p} = 12\,554\text{ cm}^{-1}$$

Skärnings eff. genom kvantdefekter.

$$\delta_{n,l} = n - \sqrt{\frac{Z_{\text{eff}}^2 R}{T_{n,l}}} = \frac{Z_{\text{eff}}^2 R}{T_{n,l}} = n - \sqrt{\frac{R}{T_{n,l}}}$$

$Z_{\text{eff}}=1$
alkali
met

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} \delta_{3p} &= 3 - \sqrt{\frac{R}{T_{3p}}} \approx 0,043 \\ \delta_{2s} &= 2 - \sqrt{\frac{R}{T_{2s}}} \approx 0,41 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Vill ber skärna} \\ \text{spektraltermener:} \\ T_{3s}, T_{2p}. \end{array}$$

Utnyttja $\delta_{n,l} \approx \text{konst}$ för fix l .

$$\Rightarrow \delta_{3s} \approx \delta_{2s} \quad \& \quad \delta_{2p} \approx \delta_{3p}$$

$$\Rightarrow T_{3s} = \frac{R}{(n - \delta_{3s})^2} \approx \frac{R}{(n - \delta_{2s})^2} \approx 16\,353\text{ cm}^{-1}$$

$$T_{2p} = \frac{R}{(n - \delta_{2p})^2} \approx \frac{R}{(n - \delta_{3p})^2} \approx 28\,643\text{ cm}^{-1}$$

Vagl.

$$\lambda_2 = (T_{3s} - T_{3p})^{-1} \approx 26\,300\text{ \AA}$$

$$\lambda_3 = (T_{2p} - T_{3s})^{-1} \approx 8140\text{ \AA}$$

$$\lambda_4 = (T_{2s} - T_{2p})^{-1} \approx 6740\text{ \AA}$$

XV.5 / Kvantdefekter för Na $\left\{ \begin{array}{l} \delta_s = 1.37 \\ \delta_p = 0.90 \\ \delta_d = 0.01 \end{array} \right.$

Låt spektraltermerna repr. av uttrycket: $T_{nl} = \frac{R(Z-\sigma)^2}{n^2}$ (*)

Beräkna: σ_{nl} för $n=3$, $l = s, p, d$
 Vad beskriver σ_{nl} ?

Def. Kvantdefekt $\sigma_{nl} \approx \delta_l$

$$T_{nl} = \frac{Z_{\text{eff}}^2 R}{(n - \delta_l)^2}$$

$$(*) \Rightarrow \frac{Z_{\text{eff}}^2 R}{(n - \delta_l)^2} = \frac{R(Z - \sigma)^2}{n^2} \Rightarrow \sigma = Z - \frac{Z_{\text{eff}} n}{n - \delta_l}$$

Na: $Z=11$, $Z_{\text{eff}}=1$ (alkali metall), $n=3$

$$\Rightarrow \sigma_{3l} = 11 - \frac{3}{3 - \delta_l} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \sigma_{3s} \approx 9.16 \\ \sigma_{3p} \approx 9.57 \\ \sigma_{3d} \approx 10.0 \end{array} \right.$$

Tolkning: Na har en valens elektron (grund tillstånd 3s).

Övriga 10 st. el. är i slutna skal & skärmar kärnan för 3s el., kärnladdn. $Z=11$.

$\Rightarrow \sigma$ är ett mått på skärmningen av kärnan.

för Na, $\sigma=10 \Rightarrow$ perfekt skärmning.

Större $l \Rightarrow$ bättre skärmning då el. ej penetrerar de inre slutna skalen i samma utsträckning.

XV. 9 / Röntgen spektrum från mineralprov.

Identifierar 3 st. K_{α} -linjer ^{varar} från kända ämnen.

$$\lambda_1 = 40,029 \text{ pm} : K_{\alpha} \text{ från Cs } (Z_1 = 55)$$

Vilket ämne $\rightarrow \lambda_2 = 29,845 \text{ pm} : K_{\alpha}$ från okänt ämne.

motsv. $\lambda_2 ? \quad \lambda_3 = 23,666 \text{ pm} : K_{\alpha}$ från Pb ($Z_3 = 70$)

K_{α} motsv. : $L \rightarrow K$ överg.
($n=2$) ($n=1$)

Rydbergs formel: $\nu = Z^2 R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

$K_{\alpha} \Rightarrow \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} = \frac{3}{4} ; \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow \lambda = \frac{4}{3Z^2 R}$

$\Rightarrow Z = \sqrt{\frac{4}{3R\lambda}}$; Med skärmning. $Z \rightarrow (Z - \sigma)$

$\Rightarrow \lambda_1 \Rightarrow (Z_1 - \sigma_1) = 55,09 \quad \& \quad Z_1 = 55 \Rightarrow \sigma_1 = 0,09$

$\lambda_2 \Rightarrow (Z_2 - \sigma_2) = 63,81 \quad Z_2 = ?$

$\lambda_3 \Rightarrow (Z_3 - \sigma_3) = 71,65 \quad \& \quad Z_3 = 70 \Rightarrow \sigma_3 = 1,65$

Z_2 måste vara heltaligt $\Rightarrow \sigma_2 = -0,19; 0,81; 1,81$
ofysikaliskt.

Trend: $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$

$\Rightarrow \sigma_2 = 0,81 \Rightarrow Z_2 = 63$

\Rightarrow Ämnet är Europium (Eu)

XIV - 1/ Skriv ner Hartree potentialen för en 1s resp. 2s elektron i Li grundtillst.

Elektronstruktur: Li: $1s^2 2s$, $Z=3$

Def. Hartree pot. (central pot. visas snart)

$$V_H(r_i) = V_H(r_j) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \int \frac{e^2 \overline{g_i(r')}}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r'|} d^3r'$$

(ekv. 14.5)

$\overline{g_i(r')}$: laddnings fördelningen av alla elektroner förutom elektron i , medelvärdes bildad över ^{alla} rymdvinklar.

$$\Rightarrow \overline{g_i(r')} = \tilde{g}_i(r') = \underbrace{|\psi_{00}|^2}_{\text{sferisk sym.}} \int d\Omega \sum_{j \neq i} \underbrace{|\psi_j|^2}_{\text{laddn. täthet}} = |\psi_{00}|^2 \int d\Omega \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2 |\psi_j(\theta, \varphi)|^2$$

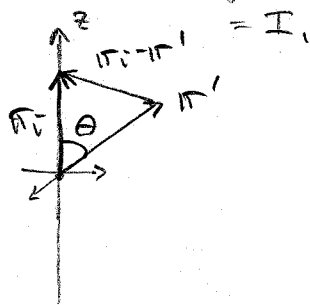
$$\int d\Omega |\psi_j|^2 = 1 \Rightarrow \sum_{j \neq i} |\psi_{00}|^2 |R_j(r')|^2 ; |\psi_{00}|^2 = \frac{1}{4\pi}$$

$$\Rightarrow V_H(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{Z}{r_i} + \frac{1}{4\pi} \int \frac{\sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2}{|r_i - r'|} d^3r' \right]$$

Utred vinkel ber i I_1 :

Def z-axeln i r_i -riktu. \Rightarrow

$$\Rightarrow |r_i - r'|^2 = r_i^2 + r'^2 + 2r_i r' \cos\theta$$



$$\Rightarrow I_1 = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty dr' r'^2 \int_0^\pi d\theta \frac{\sin\theta}{\sqrt{r_i^2 + r'^2 + 2r_i r' \cos\theta}} \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2$$

$$I_2 = \int \frac{-ds}{\sqrt{r_i^2 + r'^2 + 2r_i r' s}} = -\left[\frac{2}{2r_i r'} \sqrt{r_i^2 + r'^2 + 2r_i r' s} \right]$$

$$= \frac{1}{r_i r'} \left[-\sqrt{r_i^2 + r'^2 - 2r_i r'} + \sqrt{r_i^2 + r'^2 + 2r_i r'} \right] = \frac{|r' + r_i| - |r' - r_i|}{r_i r'} = \begin{cases} \frac{1}{r_i} (r + r_i - r + r_i), & r > r_i \\ \frac{1}{r_i} (r + r_i - r + r'), & r < r_i \end{cases}$$

$$= \frac{2}{\max(r', r_i)}$$

XIV. 1 forts / $I_1 = \frac{2\pi}{24\pi} \frac{Z}{\max(r, r')} = \frac{1}{\max(r, r')}$

$\Rightarrow V_H(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{Z}{r_i} + \int_0^\infty dr' \frac{r'^2}{\max(r_i, r')} \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2 \right]$

$\Rightarrow V_H(r_i) = V_H(r_i) \Rightarrow V_H$ är en centralpotential!

för Li 1s : kommer av en 1s el 2 en 2s el.

$Z=3$

$\Rightarrow V_H^{(1s)}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{3}{r} + \int_0^\infty dr' \frac{r'^2}{\max(r, r')} (|R_{10}(r')|^2 + |R_{20}(r')|^2) \right]$

pss. $V_H^{(2s)}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{3}{r} + \int_0^\infty dr' \frac{r'^2}{\max(r, r')} (2|R_{10}(r')|^2) \right]$

2s el kommer av
2st. 1s elektr.

XIV. 2 / (Konstigt uppgift.) Beräkna Hartree pot. från ett fyllt p-shal. tex. Zp^6 , för att visa att potentialen i det fallet är central.

Problem: Hartree pot. $V_H(r) = V_H(r)$ (visat i XIV.1) dvs. alltid en centralpot.

Däremot kan vi visa att även elektron densiteten för Zp^6 är sfärisk symmetrisk.

$Zp: n=2, l=1, m_l = -1, 0, 1 \left. \vphantom{Zp} \right\} \Rightarrow g_{Zp^6}(r) = \sum_{m_l, m_s} |R_{21}(r)|^2 |Y_{1, m_l}|^2 |X_{m_s}|^2$

$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$
 $Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x+iy}{r}$
 $Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x-iy}{r}$

$g(r) = 2 \sum_{m_l} |R_{12}|^2 |Y_{1, m_l}|^2 = 2 \frac{3}{4\pi} \frac{z^2 + x^2 + y^2}{r^2} = \frac{6}{4\pi} |R_{12}|^2 = 6 |R_{12} Y_{00}|^2 = g(r)$

∴ Ett slutet Zp skal är sfäriskt symmetriskt!

utan att medelvärdesbildas över Y_{1, m_l} .

Generellt: alla slutna skal är sfäriskt symmetriskt!

XIV. 3/ Vilka följande egenskaper ändras periodiskt map. atomnumret?

a) Valens: periodiskt, för varje fyllt skal börjar vi om från "noll".

b) Atom volym: periodiskt.

- minskar med grupp nummer: Kärnladdningen ökar medan de nya el. läggs i samma skal, där dom inte skärmar varandra effektivt.
=> hårdare bindning => mindre atom radie
- ökar med period nummer: samma valens elektron struktur men ökande n => orbitaler längre bort från kärnan => större radie.

c) Smältpunkt: ej periodiskt?

Doch liknande kemiska egenskaper inom grupper med gemensamma trender för tex. smältpkt.

Ej inom perioder: där: metall \rightarrow metalloids \rightarrow non-met
(halvledare)

d) Jonisations pot: periodisk.

- ökar med grp no. : Ökad kärnladdn & el. i samma skal.

max för ädelgaserna med fullständigt fyllda skal.

e) Karakteristiskt röntgen spektrum: ej periodiskt.
Moseley's lag: $\sqrt{\nu} = a(Z - b)$

f) Elektron affinitet: periodiskt.

Energi vinst vid mottagandet av extra el.

ökar m. grp. no., \sim konst. inom grp.

max för atomer som bara saknar en el. till fullt skal.

XIV. 4 / Ionisationspot. & Ångbildningsvärmnet.
Hur kommer det sig att dessa två så olika fysikaliska egenskaper har samma periodicitet?

Sefig: till uppg!

Periodicitet i Ionisationspot. se XIV. 3

Ångbildningsvärmnet: Den mängd värme energi som måste tillföras för förångna en viss mängd av ämnet.

Stark atom-atom växelverkan (vxx) ger högt Ångbildningsvärme ty svårt att slita loss atomer från vätska/kristall.

Spec. Ädelgaserna har slutna hårt bundna elektron skal => svag vxx med omgivande atomer
=> lågt ångbildningsvärme.

Generellt: Båda egenskaperna beror starkt på valens-elektron-strukturen vilken varierar periodiskt med atomnummret.

XIV. 5 / Vad är viktigast för Kemien: # neutroner eller # protoner.

Svar: # protoner pga. deras laddning (Coulomb vxx. med omgivningen.)

XIV. 6 / Varför är första jonisations energin större för första-skals-elementen H & He än andra-skals-el. Li & Ne?

Grort: H & He el. känner kärn laddn. starkare ty el. i 1a skalet närmare kärnan. Li & Ne: valens el. känner samma eff laddn. men är på större avst. till kärnan (2a skalet) => lägre jonisations-energi

XVI. 1 / Skriv ner alla LS-termer för en $n_1 p n_2 d$ konfiguration utanför slutna skal.

Slutna skal ger inget bidrag. (1S_0)

Rep. Spektroskopiska beteckningar:

$$\boxed{2S+1 \quad L \quad J}$$

ex: $^1S_0 \Rightarrow \begin{cases} S=0 \\ L=0 \\ J=0 \end{cases}$

$^3F_4 \Rightarrow \begin{cases} S=1, L=3 \\ J=4 \end{cases}$

$2S+1$: # för struktur nivåer!

Tillst. $n_1 p n_2 d \Rightarrow$ Två el. i olika skal! (*)

Ⓘ $n_1 = n_1, l_1 = 1, s = \frac{1}{2}$ Ⓜ $n_2, l_2 = 2, s = \frac{1}{2}$

$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} L_{\min} = |l_1 - l_2| = 1 \\ L_{\max} = l_1 + l_2 = 3 \end{array} \right\} \Rightarrow L \in \{1, 2, 3\}$

PSS: $S \in \{0, 1\} \Rightarrow$

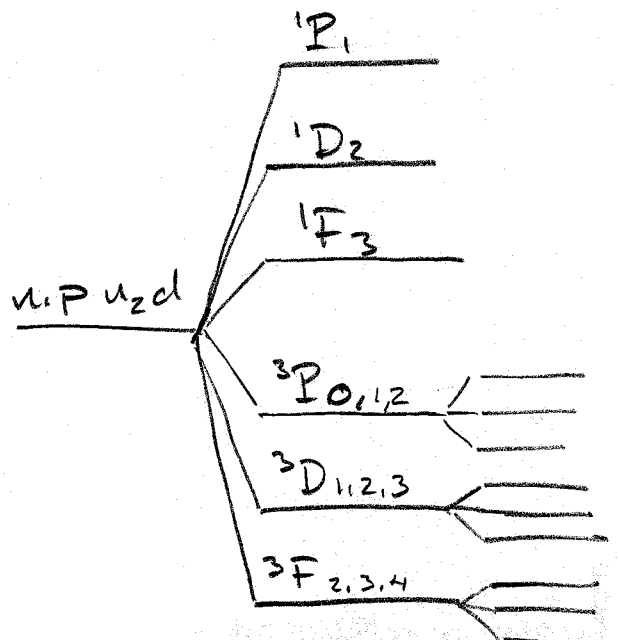
Möjliga LS-termer: $^1P, ^1D, ^1F$
 $^3P, ^3D, ^3F$

Best möjliga J för varje term:

$J_{\min} = |L - S|, J_{\max} = L + S$

Hunds Regler:

- Ⓘ $\max S \Rightarrow \min E$
- Ⓜ $S_1 = S_2 : \max L \Rightarrow \min E$
- Ⓝ $\min J \Rightarrow \min E$ om subskal < halvfullt
 $\max J \Rightarrow \min E$ om subskal > halvfullt



(*) om el. i samma skal, pauliprincip kräver anv. av tab. XVI. 1-4!

XVI. 4 / Ca i grundtillst. + foton \Rightarrow $3p^1 e_l \rightarrow 3d$

dvs. $3p^6 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d 4s^2$

Änge vilka av LS-kopplings termerna i slutkonfig. som kan exciteras av fotonen & deras inbördes energiordning.

foton excitation \Rightarrow dipol övergång

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \\ \Delta S = 0 \end{cases}$$

Ca grundtillst: $3p^6 4s^2$ slutna skal \Rightarrow 1S_0
 $L=0, S=0, m_L=0$
 $J=0$

Exciterade tillst: $3p^5 3d$

$3p^5$ har tillst: 2P (från tabell XVI. 4)

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

$3d$ har $l = 2, s = \frac{1}{2}$

$$\Rightarrow L \in \{1, 2, 3\}, S \in \{0, 1\}$$

Exciterade LS-termar: $^1P_1, ^1D_2, ^1F_3$

$^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}, ^3F_{2,3,4}$

$$\Delta S = 0$$

$$\Rightarrow ^4P_1, ^1D_2, ^1F_3$$

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

$$\Rightarrow \boxed{^1P_1}$$

(Fel i facit som tar med 3P_1 tillst. går ej pga $\Delta S \neq 0$ kravet.)

XIV. 6 / Br atom i tillst. $1s^2 2s^2 2p^3$

Dipolstrålning $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p$.

a) Hur många spektrallinjer ger övergången uppkor till? (Bortsett från finstrukturen)

b) Hur många finstruktur komponenter innehåller var & en av dessa spektrallinjer?

Initial tillstånd: $\underbrace{1s^2}_{\text{slutet, el. i olika subskal.}} \underbrace{2s^2 2p^3}$

\Rightarrow Inga problem att uppfylla Pauliprincipen (Beh. ej tab. i kap XIV)

$2s^2 2p^3$: $\left. \begin{array}{l} l_1 = 0 \\ l_2 = 1 \\ l_3 = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} s_1 = s_2 = s_3 = \frac{1}{2} \\ \Rightarrow L \in \{0, 1, 2\}, S \in \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\} \end{array}$

$\Rightarrow {}^2S, {}^2P, {}^2D; {}^4S, {}^4P, {}^4D$

Slut tillstånd: $\underbrace{1s^2 2s^2}_{\text{sluten skal}} 2p \Rightarrow L=1, S=\frac{1}{2} \Rightarrow {}^2P$

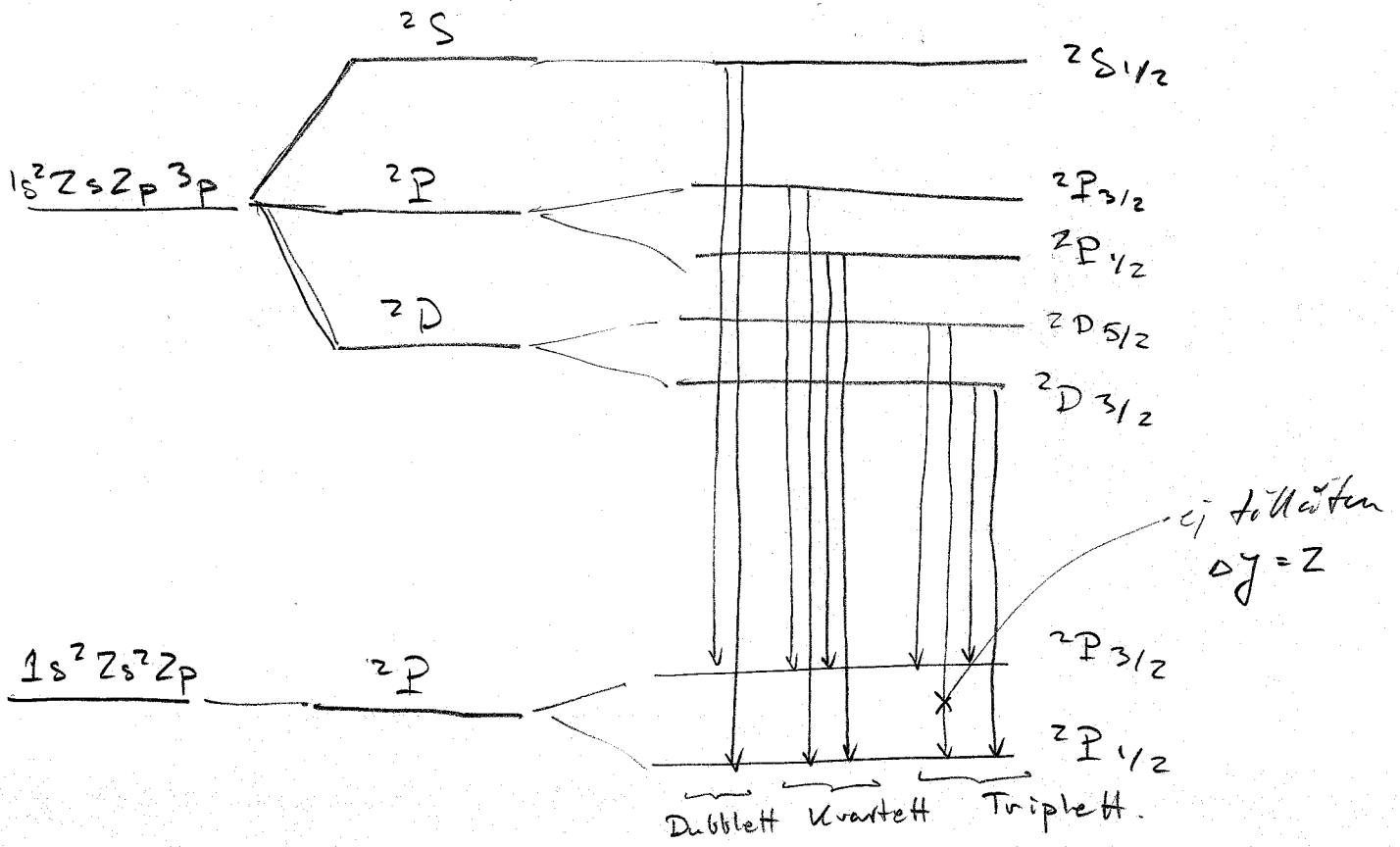
Övergångs regler: $\left. \begin{array}{l} \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta m_L = 0, \pm 1 \\ \Delta S = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \text{Om start + tillst är} \\ S = \frac{1}{2} \\ L \in \{0, 1, 2\} \end{array}$

\Rightarrow a) Tre spektral linjer, motsv. överg.

$\left. \begin{array}{l} {}^2S \\ {}^2P \\ {}^2D \end{array} \right\} \longrightarrow {}^2P$

XIV: 6 (forts)

Ta med finstruktur komponenterna



Övergångs regler:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{kolla!}$$

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

$$\Delta S = 0 \quad \text{du!}$$

b) Spektrallinjerna splittas i en Dublett en Triplet & en Kvartett.