

# KVANTRÖV 10

Kapitel 13 Tidsberoende störningsräkning,  
elektriska dipolövergångar

(se också röv. 8)

• Tidsberoende störningsräkna.:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$

$$\hat{H}u_n = E_n u_n, \quad E_n \approx E_n^{(0)} + \underbrace{\langle u_n^{(0)} | \hat{V} | u_n^{(0)} \rangle}_{V_{nn}}$$

$$u_n \approx u_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} u_m$$

$$(V_{mn} = \langle u_m^{(0)} | \hat{V} | u_n^{(0)} \rangle)$$

• Tidsberoende:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ ,  $\hat{H}\psi_n = i\hbar \frac{\partial \psi_n}{\partial t}$  (S.E.)

$$\psi_n(r,t) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m(t) u_m^{(0)} e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar}$$

$|c_m(t)|^2$  ger slh. för att finna systemet i tillst.  $|u_m^{(0)}\rangle$  vid tid  $t$ .

Begynnelsevillkor i vanligen  $c_m^{(0)} = \delta_{mn}$ . Sätt in ansatzen

i S.E., Integrera m.a.p.  $t$

$$\Rightarrow c_m(t) = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \underbrace{\langle u_m^{(0)} | \hat{V}(t') | u_n^{(0)} \rangle}_{V_{mn}(t')} e^{i\omega_{mn}t'}$$

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}$$

OBS: Speciellt är slh. för en övergång  $m \rightarrow n$   
prop. mot  $|V_{mn}|^2 \Rightarrow$  urvalsregler, uppskattningar...

XIII 2

H i gr.-tillst. i plankondensator

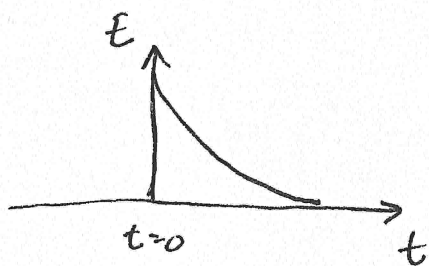
Tidsber. spänning över plattorna, homogent

E-fält:

$$E = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ E_0 e^{-t/\tau} & t \geq 0 \end{cases}$$

Söket: slk för  $\langle 2s \rangle$  då  $t \rightarrow \infty$

Använd 1:a ordn. tidsber. störn. räkna.



$$\Psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(t) \psi_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Vid  $t < 0$ :  $|C_{100}|^2 = 1$     Skriv  $C_k = C_{200}$   
 $C_s = C_{100}$

$$\Rightarrow C_k(t) = \delta_{ks} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle k | V(t') | s \rangle e^{i\omega_{ks} t'} dt'$$

$$F = -\nabla V = eE \hat{z}, \quad V = -\int F_z dz = -\int e\theta(t) E_0 e^{-t'/\tau} dz = -e z \theta(t) E_0 e^{-t/\tau}$$

$$\begin{aligned} \langle 2s | V(t') | 1s \rangle &= \int dV \psi_{200}^*(r) e E_0 e^{-t'/\tau} \underbrace{r \cos\theta}_{=z} \psi_{100}(r) = \\ &= e E_0 e^{-t'/\tau} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi \int_0^{\infty} dr \dots \end{aligned}$$

Men  $\int_0^{\pi} \sin\theta \cos\theta d\theta = \int_0^{\pi} \frac{1}{2} \sin(2\theta) d\theta = \frac{1}{4} [-\cos(2\theta)]_0^{\pi} = 0$

$\Rightarrow C_k(t) = 0$

Oberoende av  $t$ ! Dvs E-fältet kan aldrig excitera atomen! Detta beror på att ingen oscillerande del finns.

XIII 3

H i gr. tillst. för  $t \leq 0$

Vid  $t > 0$ : Yttre störning, potential:

$$V(r, t) = V_0 z e^{-t/\tau} \sin \omega t$$

Dvs exponentiellt avtagande del gånger oscillerande del.

Sökt: slh för  $|2p\rangle$  efter lång tid. Anv. störn. räk. ✓

Gr. tillst.  $\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$

$$|C_{2,1}(t)|^2 = |C_{2,1,-1}(t)|^2 + |C_{2,1,0}(t)|^2 + |C_{2,1,1}(t)|^2$$

$$(n=2, l=1 \Rightarrow m = -1, 0, +1)$$

Kvantmekanik trevlig och linjär:

$$C_{2p}(t) = \delta_{ks} - \frac{1}{\hbar} \int_0^t \langle 2,1|V(t')|1,0,0\rangle e^{i\omega_{2p,10}t'} dt' =$$
$$= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\langle 2,1,-1| + \langle 2,1,0| + \langle 2,1,1|) V(t') |1,0,0\rangle e^{i\omega t'} dt'$$

Först:  $\psi_{2,1,\pm 1} = \pm \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$

$\Rightarrow$  Matriselementet  $\langle 2,1,\pm 1|V(t)|1,0,0\rangle$  innehåller  $\int_0^{2\pi} e^{\pm i\varphi} d\varphi = 0$

$\Rightarrow \langle 2,1,\pm 1|V(t)|1,0,0\rangle = 0$

$\Rightarrow |C_{2p}(t)|^2 = \left| -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle 2,1,0|V(t')|1,0,0\rangle e^{i\omega t'} \right|^2 =$

$$\left\{ \psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta \right\}$$

$$= \left| -\frac{i}{\hbar} \int dt' dV dt' \psi_{210}^* V(t) \psi_{100} e^{i\omega_{2p,10}t'} \right|^2 = \dots =$$

$$= \left( \frac{V_0 2^8 a_0}{3^5 \sqrt{2} \hbar} \right)^2 \left( \frac{\omega^2}{(\omega^2 + \omega_{2p,10}^2 + 1/\tau^2)^2 + \frac{4\omega_{2p,10}^2}{\tau^2}} \right) \neq 0$$

(!) Beträffar på oscillerande  $\sin \omega t$ -termer!

(E2) Visa urvalsregeln  $\Delta N = \pm 1$  för elektriska dipolövergångar mellan olika vib.-nivåer.

(13.33) ; kompendiet :  $V_{ks} = \frac{eA_0}{\mu} \langle k | \hat{p} | s \rangle$ , från gyllene regeln (13.20), matriselement för övergångar  $|s\rangle \rightarrow |k\rangle$ . Sth. för övergång noll då  $V_{ks} = 0$ .

$$\text{XIII 4} \Rightarrow \langle k | e | s \rangle = i\mu\omega_{ks} \langle k | e | s \rangle$$

$$\Rightarrow V_{ks} = 0 \text{ då } \langle k | r | s \rangle = 0.$$

Idé: Använd stegoperatorer för harm. osc.:

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad a \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right)$$

$$a^\dagger \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right)$$

$$\text{Uttryck } \hat{x} \text{ i } a \text{ \& } a^\dagger: \hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger)$$

$$\text{Kom ihåg: } a|N\rangle = \sqrt{N}|N-1\rangle$$

$$a^\dagger|N\rangle = \sqrt{N+1}|N+1\rangle$$

$$\text{Alltså: } V_{ks} \sim \langle N | \hat{x} | N' \rangle \sim \langle N | a + a^\dagger | N' \rangle = \langle N | a | N' \rangle + \langle N | a^\dagger | N' \rangle$$

$$\begin{matrix} \uparrow \\ |k\rangle = |N\rangle \end{matrix}$$

$$|s\rangle = |N'\rangle$$

$$\sim \langle N | N'-1 \rangle + \langle N | N'+1 \rangle$$

$$= \delta_{N, N'-1} + \delta_{N, N'+1}$$

Dvs nollskilt om  $|N - N'| \equiv \Delta N = \pm 1$ ,

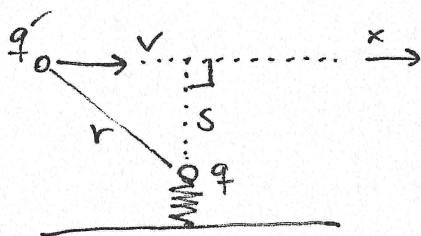
vilket skulle visas!

**E1**

Linj. harm. osc. påverkas av homogent E-fält, kan behandlas som tidsber. störning:

$$E(t) = \frac{A}{t^2 + \tau^2} \quad (A \ \& \ \tau \text{ konstanter})$$

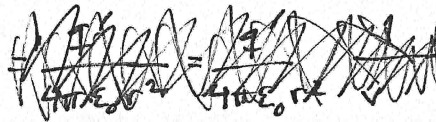
Fysiken bakom fältet:



Coulombkraft mellan de två laddade partiklarna:

$$F = \frac{q q'}{4\pi\epsilon_0 r^2} ; E = \frac{F}{q} = \dots$$

Pythagoras sats



$$E = \frac{F}{q} = \frac{q'}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{q'}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(vt)^2 + s^2} = \frac{q'}{4\pi\epsilon_0 v^2} \frac{1}{t^2 + (\frac{s}{v})^2} \equiv \frac{A}{t^2 + \tau^2}$$

Dvs:  $A = \frac{q'}{4\pi\epsilon_0 v^2}$  ,  $\tau = \frac{s}{v}$

Potential:  $V(z, t) = \int F dz = q \int E dz = q \frac{A}{t^2 + \tau^2} \int dz = \frac{A q z}{t^2 + \tau^2}$

Tidsber. störn. räkn. :  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$

Sökt:  $P_{ex}(t) = \sum_{n>0} |C_n(t)|^2$  där  $t \rightarrow \infty$  (slk för exciterad harm. osc.)

$$C_n(t) = \delta_{n0} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle n | \hat{V} | 0 \rangle e^{i\omega_n t'} = \{n>0\} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle n | z | 0 \rangle \frac{A q}{t'^2 + \tau^2} e^{i\omega_n t'}$$

Börja med matriselementet  $V_{n0}$

$$\langle n | z | 0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | a + a^\dagger | 0 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | 1 \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \delta_{n,1}$$

$$\Rightarrow C_n(t) = -\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{i A q}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \frac{e^{i\omega_n t'}}{t'^2 + \tau^2} \delta_{n,1} \quad \text{Låt } t \rightarrow \infty$$

$$\Rightarrow C_n(\infty) = -\frac{i A q}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{t^2 + \tau^2} e^{i\omega t} \stackrel{FT}{=} \frac{-i q A}{\sqrt{2m\omega\hbar}} 2\pi \frac{1}{2\tau} e^{-\omega\tau} \dots$$

$$\dots \Rightarrow |C_0(\infty)|^2 = |C_1(\infty)|^2 = \frac{A^2 q^2 \pi^2}{2m\omega\tau} \frac{e^{-2\omega_{10}\tau}}{\tau^2}$$

(varför ger det ett annat resultat att beräkna  
 $1 - |C_0(t)|^2 = 1 - 1 = 0$  ?)

$$\text{Se på } \tau: \tau \rightarrow \infty \Rightarrow |C_1(\infty)|^2 \rightarrow 0 \quad (1)$$

$$\tau \rightarrow 0 \Rightarrow |C_1(\infty)|^2 \rightarrow \infty \quad (2)$$

TOLKNING:

$$(1) \tau \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{s}{v} \rightarrow \infty \Rightarrow v \rightarrow 0$$

Dvs "q"-partikeln stilla  $\Rightarrow$  inget fält skapas  
 (bara statiskt)

$\Rightarrow$  slk. för excitation null!

$$(2) \tau \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{s}{v} \rightarrow 0 \Rightarrow v \rightarrow \infty$$

Ofysikaliskt enligt speciell relativitetsteori!  
 slk. går mot oändligheten. Ofysikaliskt.

XIV 1

Hartreepotential för en 1s resp. 2s-elektron i litiums grundtillståndskonfig.

$$V_H(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \int \frac{e^2 \overline{\rho_j(\vec{r}')}}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}'|} d^3r', \text{ där } \overline{\rho_j(\vec{r}')}$$

medelvärdet (riktnings-medelv.) av laddningsfördelningen av de övriga elektronerna. Hartreepot.  $V_H(r_i)$  är alltså definierad för elektron  $i$ . Dessa uppfattar övriga elektroner som ett sferiskt symmetriskt "laddningsmoln".

Räkna ut medelvärdet över vinklarna:

$$\begin{aligned} \overline{\rho_j(\vec{r}')} &= \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \sum_{j \neq i} |\psi_j|^2 = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2 |Y_j(\theta, \varphi)|^2 \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2 \end{aligned}$$

Li:  $Z=3$

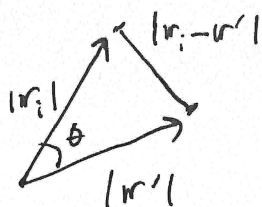
$$\Rightarrow V_{H,1s}(r_i) = -\frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{d^3r'}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \frac{1}{4\pi} (|R_{1s}(r')|^2 + |R_{2s}(r')|^2)$$

$$V_{H,2s}(r_i) = -\frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{d^3r'}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \frac{1}{4\pi} \times 2 |R_{1s}(r')|^2$$

Återstår:  $\int \frac{d^3r'}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \frac{1}{4\pi} \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2 = ?$

...

...



cosinussatsen:  $(r_i \equiv |r_i|, r' \equiv |r'|)$

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

$$\Rightarrow \int d^3 r' \frac{1}{|r_i - r'|} \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \frac{1}{\sqrt{r_i^2 + r'^2 - 2r_i r' \cos \theta}}$$

(OBS!  $r'$ -integralen ska vara över alla  $r'$  egentligen!)  $\rightarrow \int_0^\infty r'^2 dr' \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2$ , där

$$\int_0^\pi d\theta \frac{\sin \theta}{\sqrt{r_i^2 + r'^2 - 2r_i r' \cos \theta}} = \left\{ \begin{array}{l} x = \cos \theta \\ dx = -\sin \theta d\theta \\ \Rightarrow d\theta = -dx / \sin \theta \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \cos 0 = 1 \\ \cos \pi = -1 \end{array} \right\}$$

$$= \int_{-1}^{-1} -\frac{dx}{\sqrt{r_i^2 + r'^2 - 2r_i r' x}} = \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{r_i^2 + r'^2 - 2r_i r' x}} = \left[ -\frac{\sqrt{r_i^2 + r'^2 - 2r_i r' x}}{2r_i r'} \right]_{-1}^1$$

$$= -\frac{1}{r_i r'} \left( \sqrt{r_i^2 + r'^2 - 2r_i r'} - \sqrt{r_i^2 + r'^2 + 2r_i r'} \right) = -\frac{1}{r_i r'} \left( \sqrt{(r_i - r')^2} - \sqrt{(r_i + r')^2} \right)$$

$$= \frac{1}{r_i r'} (|r_i + r'| - |r_i - r'|) = \left\{ \begin{array}{l} |r_i - r'| = r_s - r_c \\ |r_i + r'| = r_i + r' = r_s + r_c \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} r_i r' = r_s r_c \\ \text{där } \left\{ \begin{array}{l} r_s = \max(r_i, r') \\ r_c = \min(r_i, r') \end{array} \right\} \end{array} \right\}$$

$$= \frac{1}{r_s r_c} (r_s + r_c - r_s + r_c) = \frac{2r_c}{r_s r_c} = \frac{2}{r_s}$$

$$\Rightarrow \int d^3 r' \frac{1}{|r_i - r'|} \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2 = 2\pi \int_0^\infty r'^2 dr' \frac{2}{r_s} \sum_{j \neq i} |R_j(r')|^2 \dots$$



... Alltså:

$$V_{H,1s}(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{3}{r_i} + \int_0^\infty dr \frac{r^2}{r_i} (|R_{1s}(r)|^2 + |R_{2s}(r)|^2) \right)$$

$$V_{H,2s}(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{3}{r_i} + \int_0^\infty dr \frac{r^2}{r_i} 2 |R_{1s}(r)|^2 \right)$$

XIV 2

"Beräkna hartreepotentialen för ett fyllt p-skal, t ex  $2p^6$  för att visa att potentialen i det fallet är central".

När vi beräknade  $\overline{p_i(r)}$  försvann vinkelberoendet, eftersom vi medelvärdesbildade över alla vinklar.

$$\left( \int d\Omega |Y_j(\theta, \varphi)|^2 = 1 \quad \forall j \right)$$

Vi får alltså hartreepotentialen på samma sätt som i XIV 1, men med  $R_{1s}$  osv utbytt mot relevanta R-funktioner.

XIV 3

Vilken av nedanstående egenskaper ändras periodiskt med atomnumret?

- a) valens, dvs antalet  $e^-$  i yttesta skalet. Periodiskt.
- b) atomvolymer, periodiskt, liten radie till höger i periodiska systemet (kärnladdning ökar), men börjar om när ett nytt skal påbörjas (inne elektroner skärmar den kärnan)
- c) smältpunkt, ej periodiskt
- ~~d)~~ karakteristiskt röntgenspektrum, ej periodiskt.
- d) Moseleys lag:  $\sqrt{\nu} = a(Z-b)$ . Beror på kärnan.
- e) Jonisationspotential, periodisk, stor potential till höger i per. syst., med mer fyllda skal (och starkare kärnladdn.)
- f) Elektronaffinitet, periodisk, se d)

XIV 4

Betrakta figur visande jonisationspotential och ångbildningsvärme för en rad element som funktion av  $Z$ . Varför har de samma slags periodicitet?

Svar: Ångbildningsvärmen anger hur mycket termisk energi som krävs för att få atomerna att sluta växelverka med varandra, så att de inte längre bildar en vätska. Ju mer slutna skalerna är, desto mindre benägna är atomerna att växelverka med varandra.

På samma sätt är det lättare att jonisera en atom när elektronerna inte är så hårt bundna, dvs när skalet inte är slutet.

XIV 5

Antalet protoner är viktiga för kemien eftersom de är laddade och bestämmer hur elektronerna binder ihop till en ~~atom~~ atom. Elektronerna avgör i sin tur hur atomerna växelverkar med varandra. Neutronerna tillför bara massa.

XIV 6

Jonisationsenergin beror också på avståndet elektron-kärna. (och  $E \propto \frac{1}{n^2}$ )  
( $V_{\text{Coulomb}} \propto \frac{1}{r}$ )

XIV 7

Varför ökar 1:a jonisationspot. i allmänhet från Li till Ne?

Li  $2s$  ← en valens- $e^-$ !

Be  $2s^2$

B  $2s^2 2p$

C  $2s^2 2p^2$

N  $2s^2 2p^3$

O  $2s^2 2p^4$

F  $2s^2 2p^5$

Ne  $2s^2 2p^6$  ← Fullt skal! ( $n=2; l=0 \Rightarrow m_l=0, l=1 \Rightarrow m_l=-1, 0, 1; m_s = \pm \frac{1}{2}$ )

(Pauliprincipen)

XIV 8

C:  $2p$   $\uparrow\downarrow$  ( $\uparrow \Leftrightarrow m_s = \frac{1}{2}, \downarrow \Leftrightarrow m_s = -\frac{1}{2}$ )  
 $2s$   $\uparrow\downarrow$   
 $1s$   $\uparrow\downarrow$

Dvs 4:e elektronen lättare att ta bort (för då fullt skal) än den 5:e (går då från fullt ~~skal~~ skal till en valens- $e^-$ )

## Kap. 15, Spektroskopi

$$\text{Väteatomen: } E_n = -\frac{Z^2 R h}{n^2}$$

$$\Rightarrow \nu = \frac{E_m - E_n}{h} = Z^2 R c \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Tyngre element:  $Z \rightarrow Z - \delta_{nl}$

$$\text{Skärmning: } E_{nl} = -\frac{Z^2 R h}{(n - \delta_{nl})^2} \quad \delta_{nl} = \text{"kvanntdefekt"}$$

$$\text{Spektroskopisk "term" } T_{nl} \equiv -\frac{E_{nl}}{hc}$$

avs energi, fast uttrycket: invers längd (typiskt  $\text{cm}^{-1}$ )

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

$Z_{\text{eff}}$  = total laddning för kärnan och innerliggande (ej valens-) elektroner

(XVI)

Givet: tabell över spektrallinjer hos Li

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

$$R = \frac{h^2}{2\mu h c} \frac{1}{a_0^2} = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 c h^3}, \quad R_{\infty} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 c h^3} \approx 1,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Li:  $1s^2 2s \Rightarrow Z_{\text{eff}} = 3 - 2 = 1$  (alltid 1 för alkali)

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

tabell...

Tabell över  $\delta_{nl}$ :

$n$	$\delta_{ns}$	$\delta_{np}$	$\delta_{nd}$	$\delta_{nf}$
2	0,411	0,0106	—	—
3	0,404	0,0442	0,00123	—
4	0,402	0,0457	0,00158	0
5	—	—	0,000289	0

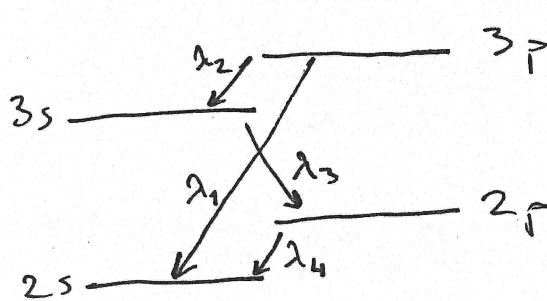
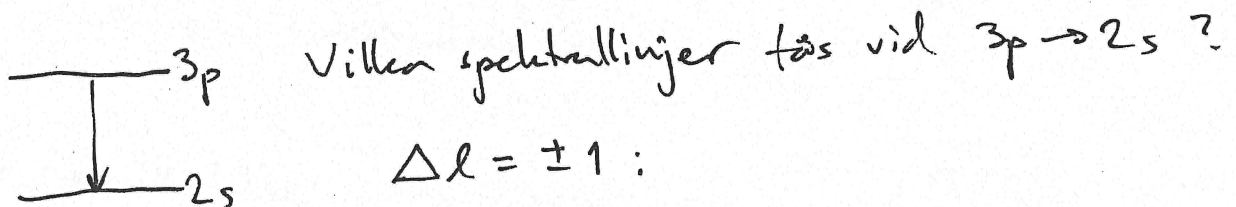
minskande  $\delta_{nl}$ , dvs mer värdelikt

Höjsat konstant för varje  $l$ -kvanttal.

~~Min värdelikt på låga  $l$ -kvanttal penetrerar kärnan mer.~~

Låga  $l$ -kvanttal innebär att elektronen penetrerar kärnan mer, och där blir atomen mindre värdelikt.

(XIV 2) "Fundamentala termen" för Li:  $T_{2s} = 43486 \text{ cm}^{-1}$



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

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

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

$$3p \rightarrow 2s: \frac{1}{\lambda_1} = 30391 \text{ cm}^{-1} = T_{2s} - T_{3p} \Rightarrow T_{3p} = 12554 \text{ cm}^{-1}$$

Skärmning!  $\delta_{nl} = n - \sqrt{\frac{Z_{\text{eff}}^2 R}{T_{nl}}} = n - \sqrt{\frac{R}{T_{nl}}} \quad (Z_{\text{eff}} = 1, \text{alkali})$

...  $\delta_{nl}$  funktion av  $l$  endast (i stort sett).

$$\delta_{np} = 3 - \sqrt{\frac{3}{T_{3p}}} = 0,043, \quad \delta_{ns} = 2 - \sqrt{\frac{3}{T_{2s}}} = 0,41$$

$$\Rightarrow T_{3s} = \frac{R}{(n - \delta_{ns})^2} = 16353 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_{2p} = \frac{R}{(n - \delta_{np})^2} = 28643 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \lambda_2 = (T_{3p} - T_{3s})^{-1} = 26300 \text{ \AA}$$

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

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

(XV 5) "Kvantdefekt" i Na: 
$$\begin{cases} \delta_s = 1,37 \\ \delta_p = 0,90 \\ \delta_d = 0,01 \end{cases}$$

Låt "termen" representeras av  $T_{nl} = \frac{R(Z - \delta_{nl})^2}{n^2}$

Beräkna  $\delta_{nl}$  för  $T_{3s}$ ,  $T_{3p}$  &  $T_{3d}$

Na:  $Z_{\text{eff}} = 1$ ,  $Z = 11$  
$$T_{nl} = \frac{Z_{\text{eff}}^2}{(n - \delta_{nl})^2} = \frac{R(Z - \delta_{nl})^2}{n^2}$$

$$\Leftrightarrow (Z - \delta_{nl})^2 = \frac{n^2 Z_{\text{eff}}^2}{(n - \delta_{nl})^2} \Leftrightarrow \delta_{nl} = Z - \frac{n Z_{\text{eff}}}{n - \delta_{nl}} = 11 - \frac{n}{n - \delta_{nl}}$$

$3s$ :  $n=3$ ,  $l=0$ ,  $\delta_{nl} = 1,37 \Rightarrow \sigma_{3s} = 9,16$

$3p$ :  $n=3$ ,  $l=1$ ,  $\delta_{nl} = 0,90 \Rightarrow \sigma_{3p} = 9,57$

$3d$ :  $n=3$ ,  $l=2$ ,  $\delta_{nl} = 0,01 \Rightarrow \sigma_{3d} = 10,0$

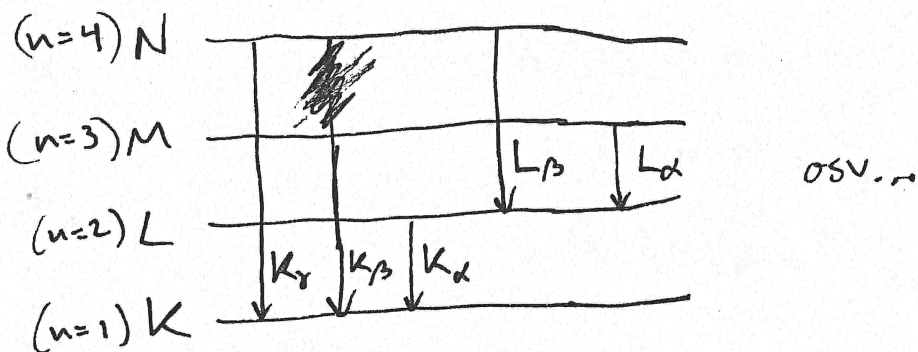
XV 9

Röntgenspektrum från mineralprov:

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

$$\lambda_2 = 29,845 \text{ pm} : \text{antag } K_{\alpha}, \text{ vilket grundämne?}$$

$$\lambda_3 = 23,666 \text{ pm} : K_{\alpha} \text{ från Yb } (Z=70)$$



$$\nu = Z^2 R c \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), K_{\alpha} \Rightarrow \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{3}{4}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow \lambda = \left( Z^2 R \frac{3}{4} \right)^{-1} = \frac{4}{3Z^2 R} \Leftrightarrow Z = \sqrt{\frac{4}{3R\lambda}}$$

$$\text{Egentligen är detta } (Z - \sigma) = \sqrt{\frac{4}{3R\lambda}}$$

$$\lambda_1 = 40,029 \cdot 10^{-12} \text{ m} \Rightarrow (Z_1 - \sigma_1) = 55,09, \text{ vet: } Z_1 = 55$$

$$\lambda_3 = 23,666 \cdot 10^{-12} \text{ m} \Rightarrow (Z_3 - \sigma_3) = 71,65, \text{ vet: } Z_3 = 70$$

$$\lambda_2 = 29,845 \cdot 10^{-12} \text{ m} \Rightarrow (Z_2 - \sigma_2) = 63,81$$

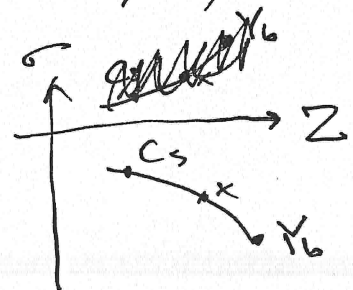
$$\Rightarrow \sigma_1 = -0,094, \sigma_3 = 1,65, \sigma_2 = -0,81 \text{ eller } -1,81,$$

men bör ligga mellan  $\sigma_1$  &  $\sigma_3$ :

$$\text{Alternativ: } \sigma_2 = -0,81$$

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

$\Rightarrow$  grundämnet är Eu (Europium)





XVI 1

Möjliga LS-termer för konfig. med en p-elektron och en d-elektron utanför slutna skal.

Anges spektralbeteckningarna!

Lösning:  $l_1 = 1, l_2 = 2 \Rightarrow L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 = 1, 2, 3$

$s_1 = 1/2, s_2 = 1/2 \Rightarrow S = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2 = 0, 1$

$J = |L - S|, \dots, L + S$

Tabell:

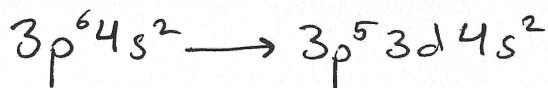
L	S	J
1	0	1
	1	0, 1, 2
2	0	2
	1	1, 2, 3
3	0	3
	1	2, 3, 4

Dus 12 möjliga termer.  
Eftersom  $l_1 \neq l_2$  behöver vi inte kolla Pauliprincipen!

Spektralbeteckningar:  ${}^1P_1, {}^3P_{0,1,2}, {}^1D_2, {}^3D_{1,2,3}, {}^1F_3, {}^3F_{2,3,4}$

XVI 4

Foton absorberas av Ca i gr. tillst. s.a.



Vilka LS-termer är tillåtna i sluttillståndet?

Urvalsregler: 
$$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1, \text{ men ej } 0 \text{ om } J=0 \\ \Delta m_J = 0, \pm 1 \\ \Delta S = 0 \end{cases}$$

Kompendiet, kap 16.3: En konf. bestående av slutna subskal svarar alltid mot en  $^1S_0$ -term.

I sluttillståndet har vi  $3p^5$  och  $3d$  att ta hänsyn till.

$$l_{1,2,3,4,5} = 1, l_6 = 2 \Rightarrow L_{\min} = 1, L_{\max} = 7$$

$$\Rightarrow L = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

$$s_{1,2,3,4,5,6} = 1/2 \Rightarrow S_{\min} = 0, S_{\max} = 3$$

$$\Rightarrow S = 0, 1, 2, 3$$

Urvalsregler:  $\Delta S = 0 \Rightarrow S = 0$  i sluttillst.

$$S = 0 \Rightarrow J = L. \text{ Börjar med } J = 0 \Rightarrow \underline{\underline{\Delta J = +1}}$$

Enda möjligheten är alltså  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  !

XVI 6

Bor-atom relaxerar  $1s^2 2s 2p 3p \rightarrow 1s^2 2s^2 2p$   
 (dvs  $2p \rightarrow 2s$ )

a) Hur många spektrallinjer fås? Bortse från spinn-ban-koppling.

• EXCITERAT TILLSTÄND:

Betraktar  $2s 2p 3p \Rightarrow$  Pauliprincipen automatiskt uppfyllt!

$l_1=0, l_2=l_3=1 \Rightarrow L=0, 1, 2$

$s_1=s_2=s_3=1/2 \Rightarrow S=1/2, 3/2$

$\Rightarrow$  Möjliga termer:  $^2S, ^4S, ^2P, ^4P, ^2D, ^4D$

• SLUTTILLSTÄND:

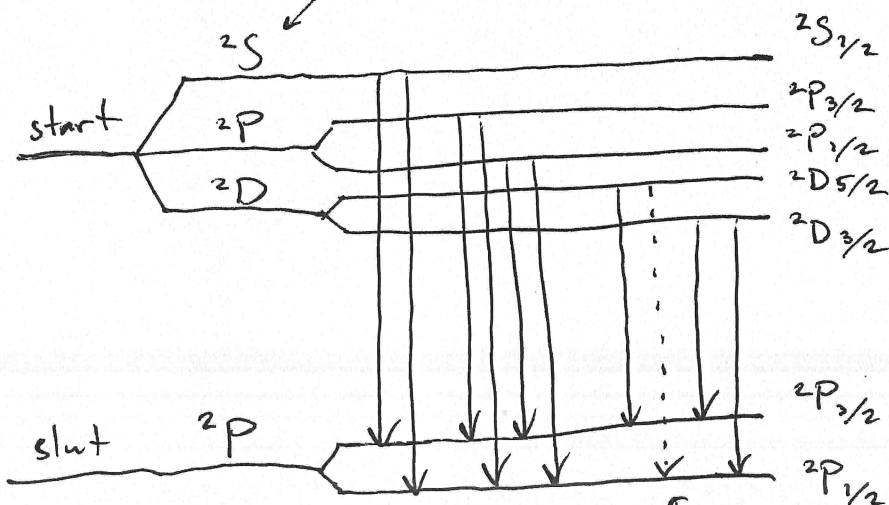
En valens- $e^- \Rightarrow L=l=1, S=s=1/2 \Rightarrow \underline{\underline{^2P}}$

Urvalsregler:  $\left. \begin{matrix} \Delta L=0, \pm 1 \\ \Delta m_L=0, \pm 1 \\ \Delta S=0 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \Delta S=0 \Rightarrow S_{\text{start}}=1/2 \\ \Delta L=0, \pm 1 \Rightarrow L_{\text{start}}=S, P, D \end{matrix}$

$\Rightarrow$  tre linjer  $^2S \rightarrow ^2P, ^2P \rightarrow ^2P, ^2D \rightarrow ^2D$

b) Hur många finstrukturkomponenter innehåller var och en?

Hund II: Störst L ger lägst E!



$\Rightarrow 2+4+3$

spektrallinjer!

förbjuden!  $\Delta J=2!$