

Foredlesningsnotater

K7M1060

høsten 2005

T. Helgaker

# Kapittel I: Bølger og partikler

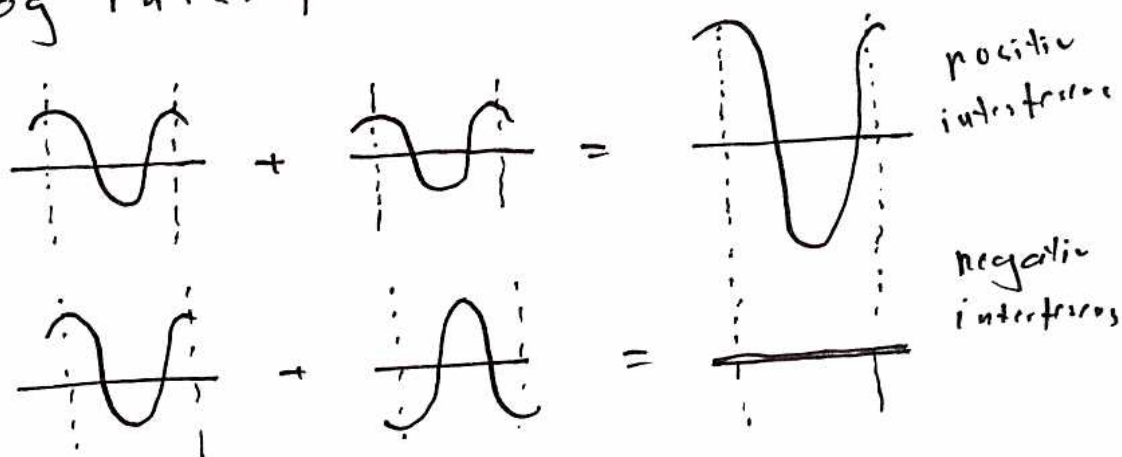
→ I klassisk mekanikk skiller det skarpt mellom materie bestående av partikler og (elektromagnetisk) stråling beskrevet av bølger

→ Partikler:

- lokalisert i rommet
- to partikler kan ikke være på samme sted
- karakterisert ved energi  $E$  og bevegelsesmengde (driv)  $p$
- følger Newtons lover

→ Bølger:

- delokalisert i rommet
- flere bølger kan være på samme sted og interferere:

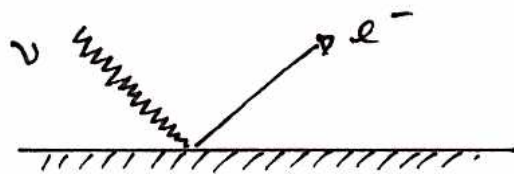


- karakterisert ved frekvens  $\nu$  (bølger pr. tidsenhet), bølgelengde  $\lambda$  (avstand mellom to toppar), og amplitude  $A$  (utslog)
- elektromagnetiske bølger følger Maxwells ligninger

$$v\lambda = c = 299792458 \text{ m/s (vakuum)}$$

# Elektromagnetisk stråling og fotoner

→ Når en metallplate bestråles, vil den kunne sende ut elektroner



- elektronenes kinetiske energi  $T$  avhenger kun av frekvensen  $\nu$ , ikke av strålingens intensitet
- elektroner slås kun løs hvis  $\nu > \nu_0$

→ Vi tolker denne fotoelektriske effekt ved å anta at strålingen består av partikler kalt fotoner

- hvert foton er en energipakke, med energi

$$E = h\nu \quad (\text{Einstein})$$

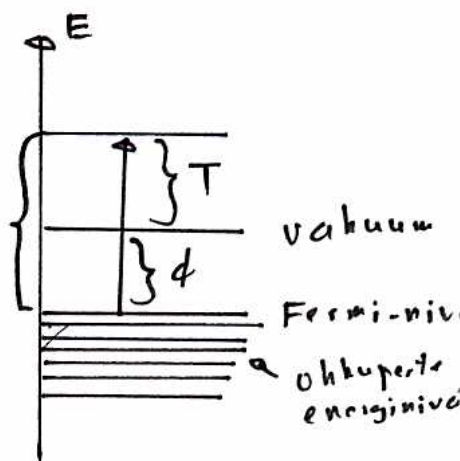
↪ Plancks konstant ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ )

→ Når fotonet slår et elektron løs, går noe av energien med til å frigjøre elektronet ( $\phi$ ), resten blir kinetisk energi ( $T$ ):

$$h\nu = \phi + T$$

↙ work function                      ↘ kinetisk energi

- elektroner observeres kun når  $h\nu > \phi$
- $\phi$  er karakteristisk for metallet



→ I fotoelektron spektroskopi (PES) anvendes den fotoelektriske effekt på molekyler

$$h\nu = I_i + T$$

↪ ionisasjonspotensialer, karakteristiske for molekylet

# Fotoner (forts.)

→ Vi har sett at lys består av fotoner med energi  $E = h\nu$ , men hva er deres bevegelsesmengde?

→ La oss ta utgangspunkt i det klassiske uttrykket for bevegelsesmengden av en partikkel:

$$p = mv$$

- fotonets hastighet er gitt ved

$$v = c = \lambda\nu \text{ (konstant)}$$

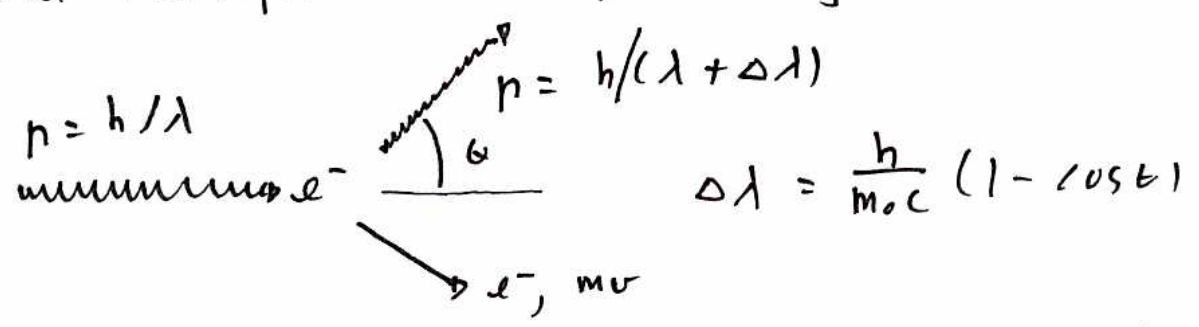
- fotonet har ingen hvilemasse, men vi kan benytte Einsteins generelle formel  $E = mc^2$ :

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2}$$

- vi får da følgende uttrykk for et foton:

$$p = mv = \frac{h\nu}{c^2} c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

→ Denne formelen ble bekreftet av Compton i 1923, ved kollisjoner mellom fotoner og <sup>stillestående</sup> elektroner



- fotonets bølgelengde øker (avhengig av  $\theta$ ), slik man vil forvente fra kravet om bevaring av energi og bevegelsesmengde i elastiske kollisjoner

→ Vi konkluderer at fotonets energi og bevegelsesmengde er gitt ved formelene

$E = h\nu, p = h/\lambda$

## Partikkels bølgenatur

→ Hvis stråling har partikkel-natur, kanskje da også partikler har bølgenatur?

→ I 1924 foreslo de Broglie nettopp dette: alle partikler har en assosiert bølge, med bølgelengde

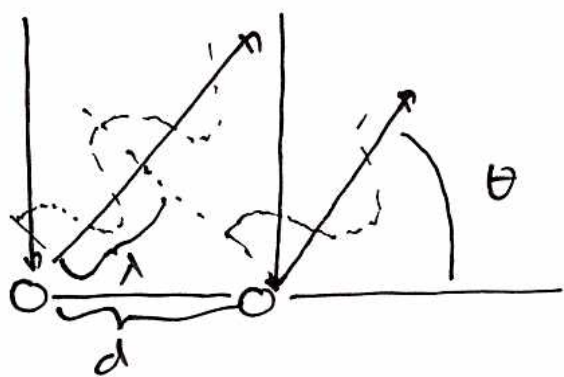
$$\lambda = h/p \quad \leftarrow \text{de Broglies relasjon}$$

→ Dette uttrykket ble bekreftet av Davisson og Germer, som i 1927 påviste diffraksjon av elektroner

→ La oss tenke oss to elektroner, som kolliderer samtidig med to atomer:

- elektronene kan i prinsippet reflekteres i alle retninger

- i praksis reflekteres de kun i visse retninger der deres bølger interfererer konstruktivt:



↓ bølgelengde  
↘ avstand mellom atomer

$$\lambda = d \sin \theta$$

↑  
sprednings vinkel

- hvis vi kjenner elektronens bevegelsesmengde  $p$ , kan vi finne beregne  $\lambda$  og dermed avstanden mellom de to atomer, hvis vi har målt  $\theta$ .

→ Elektrodiffraksjon kan benyttes til å bestemme struktur av metaller og molekyler.

## Komplekse tall

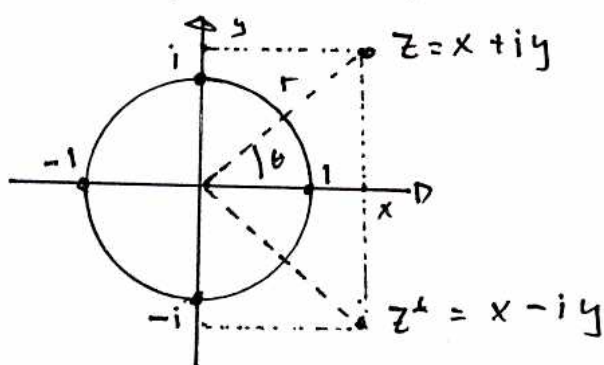
→ Som en generalisering av reelle tall innfører vi komplekse tall:

$$z = x + iy, \quad \boxed{i^2 = -1} \quad (\sqrt{-1})$$

$x = \operatorname{Re} z$  reell del

$y = \operatorname{Im} z$  imaginær del

→ det komplekse tallplan



$$z = x + iy$$

↓

$$z^* = x - iy$$

kompleks-  
konjugasjon

→ absoluttverdi

$$r = |z| = \sqrt{z z^*} = \sqrt{(x + iy)(x - iy)} = \sqrt{x^2 + y^2}$$

→ enhetssirkelen:

$$\cos \theta + i \sin \theta = e^{i\theta}$$

$$(e^{i\theta})^* = e^{-i\theta}, \quad |e^{i\theta}| = \sqrt{e^{i\theta} e^{-i\theta}} = 1$$

→ Eulers formel

$$\cos \theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}, \quad \sin \theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$

→ polar form

$$x + iy = r e^{i\theta}$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

$$\theta = \arctan \frac{x}{y}$$

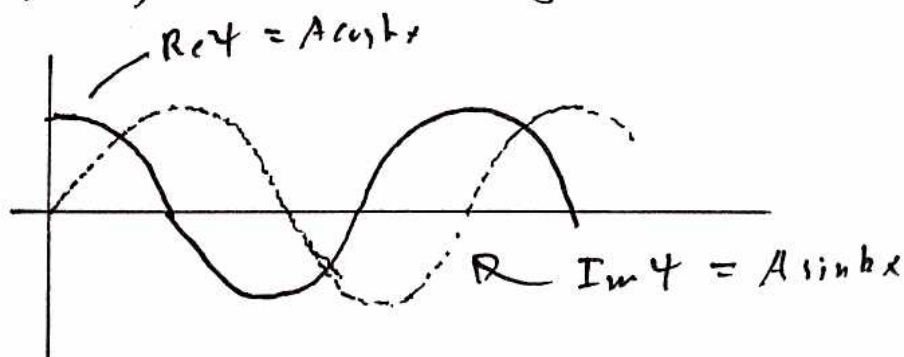
## Bølgefunksjonen for en fri partikkel i én dimensjon

- En partikkel beveger seg fritt langs  $x$ -aksen, med konstant (kjent)  $p$  og ukjent  $x$
- Ifølge de Broglie kan vi med denne partikkelen assosiere en bølge med bølglengde  $\lambda = h/p$
- Vi kan skrive denne bølgefunksjonen som

$$\psi = A e^{ikx} = A (\cos kx + i \sin kx)$$

↙ amplitude      ↘ vinkelbølgetall, bølgevektor

- a)  $\psi$  er kompleks, med en reell og en imaginær komponent



- b)  $\psi$  er periodisk, med periode  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} \psi(x + \lambda) = \psi(x) &\Rightarrow \cos(kx + k\lambda) = \cos kx \\ &\Rightarrow k\lambda = 2\pi \Rightarrow \boxed{k = 2\pi/\lambda} \end{aligned}$$

- Bevegelsesmengden er gitt ved

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} k \quad \leftarrow \text{vinkelbølgetallet}$$

$$\hbar = h/2\pi \quad \leftarrow \text{Diracs konstant}$$

- $\psi$  er uavhengig av  $t$ , da situasjonen ikke endres seg med tiden

— hvor er partikkelen?

— hva er  $A$ ?


## Fri partikkel (forts.)


$$\psi = A e^{ikx}, \quad k = 2\pi/\lambda$$

→ Hva er partikkels kinetiske energi?

$$\left. \begin{aligned} T &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \text{ (klassisk)} \\ p &= \frac{h}{\lambda} = \hbar k \text{ (de Broglie)} \end{aligned} \right\} \Rightarrow T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2}$$

— kinetisk energi er relatert til krumning av bølget.

 ← høy kinetisk energi

 ← lav kinetisk energi

→ I hvilken retning beveger partiklen seg?

— hvis  $p > 0$  svarer til bevegelse mot høyre,  
så svarer  $p < 0$  til bevegelse mot venstre

— la oss sammenligne de to bølgefunksjonene:

$$\psi_+ = A e^{ikx} = A \cos kx + i A \sin kx$$

$$\psi_- = A e^{-ikx} = A \cos kx - i A \sin kx$$

der vi har brukt  $\cos(-x) = \cos x$ ,  $\sin(-x) = -\sin x$

— de to bevegelsesretningene har ulik fase mellom den reelle og imaginære komponenten av bølgefunksjonene

— informasjon om bevegelsesretning krever en kompleks bølgefunksjon



## Borns interpretasjon

→ Bølgefunktjonen er en abstrakt størrelse og kan ikke observeres direkte.

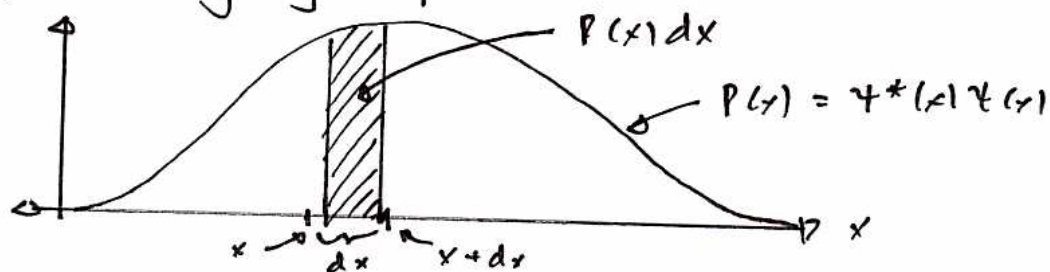
→ I 1926 ga Max Born følgende tolking av bølgefunktjonen:

Hvis  $\psi(x)$  er partikkelens bølgefunktjon, så er sannsynligheten for å finne partiklen i et lite intervall mellom  $x$  og  $x+dx$  proporsjonal med  $\psi^*(x)\psi(x)dx$ .

→ Bemerk: Selv om  $\psi(x)$  er kompleks, så er alltid  $\psi^*(x)\psi(x)$  et ikke-negativt reelt tall:

$$P(x) = \psi^*(x)\psi(x) \geq 0$$

→ Vi kaller  $P(x)$  partikkelens sannsynlighetstetthet (dvs. sannsynlighet pr. lengdeenhet)



→ For en fri partikkel er  $P(x)$  konstant:

$$P(x) = \psi^*\psi = (Ae^{ikx})^*(Ae^{ikx}) = A^*e^{-ikx}Ae^{ikx} = A^*A$$

-dvs: sannsynligheten for å finne partiklen er den samme overalt

→ Bemerk:  $P(x)$  sier oss kun hva sannsynligheten er for å finne partiklen et sted; den sier intet om hvor partiklen er før den blir funnet!

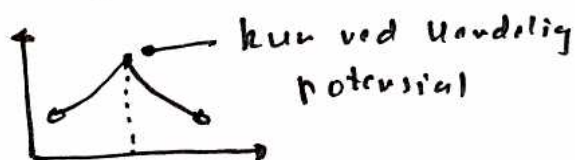
## Noen egenskaper av bølgefunksjonen

- Generelt er bølgefunksjonen for en partikkel en funksjon av 3 romkoordinater og av tiden  $\Psi(x, y, z, t)$
- Vi skal kun studere stasjonære tilstander, dvs. systemer der sannsynlighets tettheten ikke endrer seg med tiden
  - slike tilstander beskrives av tidsuavhengige bølgefunksjoner  $\Psi(x, y, z)$
  - bemerk: partiklen beveger seg også i en stasjonær tilstand men slik at sannsynlighets tettheten er konstant
- For at en funksjon skal kunne være en bølgefunksjon, må den oppfylle visse krav:

1)  $\Psi(x)$  må være entydig



2)  $\Psi(x)$  og  $\Psi'(x)$  må være kontinuert [unntak:  $\Psi'(x)$  kan være diskontinuert ved uendelig potensial]



3)  $\Psi(x)$  skal være kvadratisk integrerbar:

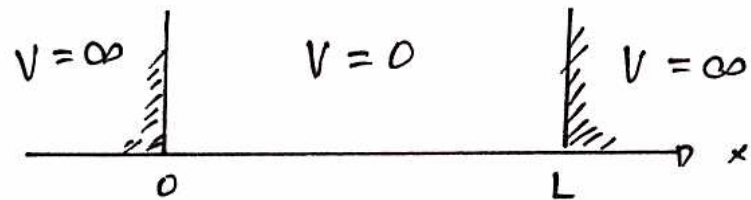
$$\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx = \int P(x) dx = 1$$

[vi har dermed satt sannsynligheten for å finne partiklen ett eller annet sted til 1]

- bemerk: dette kravet frafaller for fri partikler

## Kapittel 2: Partikkel i en endimensjonal boks

→ La oss tenke oss en partikkel som er begrenset til en "endimensjonal boks"  $0 \leq x \leq L$  fordi potensialet er uendelig utenfor boksen



→ Da partiklen ikke kan være utenfor boksen, må bølgefunktjonen være null der.

→ Vi må derfor bestemme  $\psi(x)$  i boksen  $0 \leq x \leq L$  under betingelsene

$$\psi(0) = \psi(L) = 0$$

— kravet om en kontinuerlig bølgefunktjon gir to grensebetingelser

→ Disse grensebetingelsene utelukker samme bølgefunktjon som for en fri partikkel da

$$\psi_{\pm} = A e^{\pm i k x} = A \cos k x \pm i A \sin k x \neq 0$$

— dette er ikke så underlig da disse bølgefunktjonene svarer til tilstander der partiklen hele tiden beveger seg i samme retning

→ Klassisk tenker vi oss at partiklen beveger seg i begge retninger med samme sannsynlighet

— vi produser derfor en bølgefunktjon av formen

$$\psi = A e^{i k x} \pm A e^{-i k x}$$

## Partikkel i boks (forts.)

→ For å oppfylle betingelsen  $\psi(0) = 0$  må vi velge

$$\begin{aligned}\psi(x) &= A(e^{ikx} - e^{-ikx}) \\ &= 2Ai \sin kx = N \sin kx \quad (N = 2Ai)\end{aligned}$$

→ Den andre betingelsen gir nå

$$\begin{aligned}\psi(L) &= N \sin kL = 0 \Rightarrow \\ k &= n\pi/L, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\end{aligned}$$

→ Vi har nå en rekke mulige bølgefunksjoner

$$\psi_n(x) = N \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

bemerk:  $n = 0$  er utelattet da bølgefunksjonen da ville vært 0  
 $n < 0$  er utelattet da det gir samme løsning som  $n$   
(ved justering av  $N$ )

→ Hva er energien for disse tilstandene?

- kinetisk energi

$$T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (n\pi)^2}{(2\pi)^2 2m L^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8m L^2}$$

- vi har ingen potensiell energi

- total energien er da gitt ved

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8m L^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

→ Kun visse energier er tillatt!

- energien sies å være kvantisert  
(pga grensebetingelsene)

-  $n$  kalles et kvantetal

## Partikkel i boks: normering av bølgefunksjonen

→ Bølgefunksjonen er gitt ved

$$\psi_n(x) = N \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots$$

der  $N$  kalles normeringskonstanten.

→ Vi bestemmer  $N$  ved å kreve at sannsynligheten for å finne partiklen ett eller annet sted i boksen er lik en:

$$\int_0^L \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = 1$$

→ Innsatt gir dette

$$N^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

→ ved å benytte relasjonen  $\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos 2x)$ , finner vi

$$\begin{aligned} \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx &= \frac{1}{2} \int_0^L \left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right] dx \\ &= \frac{1}{2} \int_0^L dx = \frac{1}{2}L \end{aligned}$$

☞ gir 0 ved integrasjon

→ Normeringskravet gir da

$$\frac{1}{2} N^2 L = 1 \Rightarrow N = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

som gir bølgefunksjonen

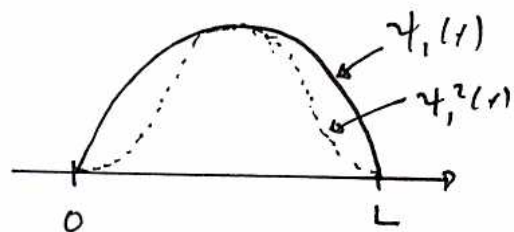
$$\underline{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)}$$

Partikkel i boks: bølgefunksjoner og energinivåer

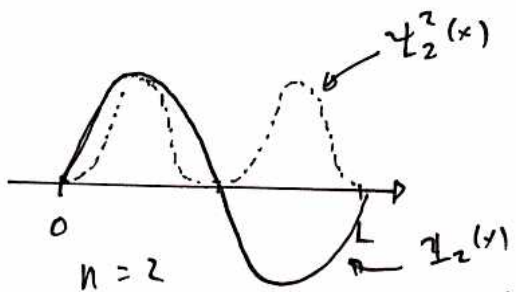
$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad 0 \leq x \leq L, \quad n=1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

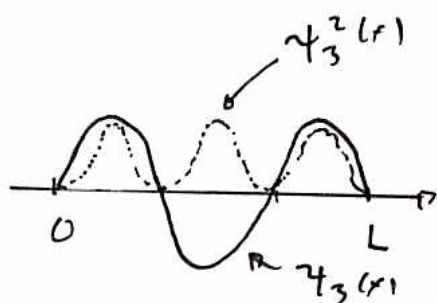
$$E / \frac{h^2}{8mL^2}$$



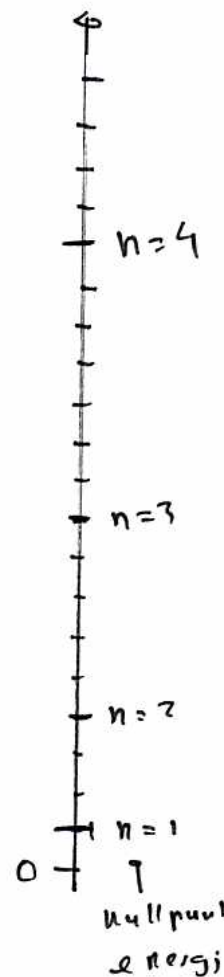
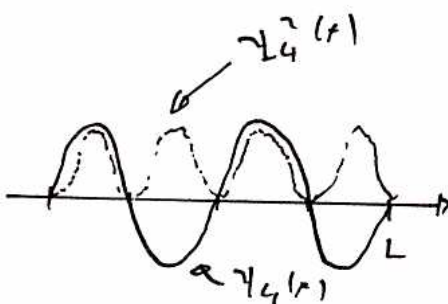
$n=1$  (grunntilstanden)



$n=2$  (første eksiterte tilstand)



$n=3$  (andre eksiterte tilstand)



→ stående bølger med bølglengde  $\lambda = 2L/n$

$n-1$  noder (punkt der bølgefunksjonen skifter fortegn)

$n$  antinoder (bølgetopp eller bølgebunn)

→ energien er kvantisert  $E_n = n^2 h^2 / 8mL^2, n = \text{kvantetall}$

– øker med økende kvantetall  $n$

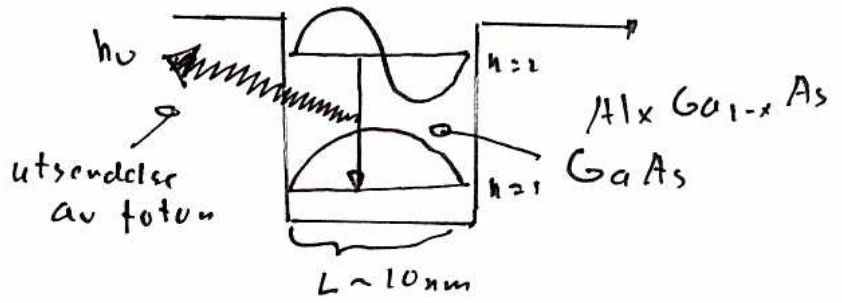
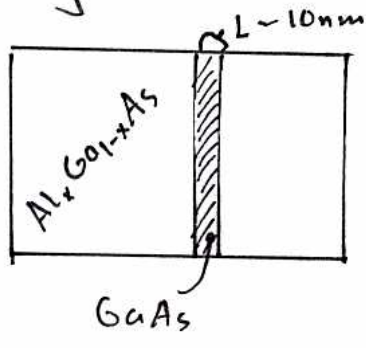
– avtar med økende  $m$  og  $L$

→ systemet har nullpunktenergi ( $h^2 / 8mL^2$ ),

som det er umulig å fjerne

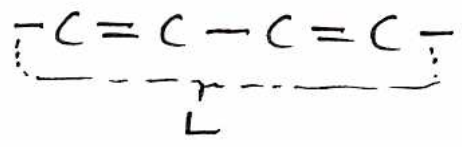
Partikkel i boks: eksempler

a) En kvantebredde dannes ved å innsette et tynt lag av en halvleder inn i en annen halvleder



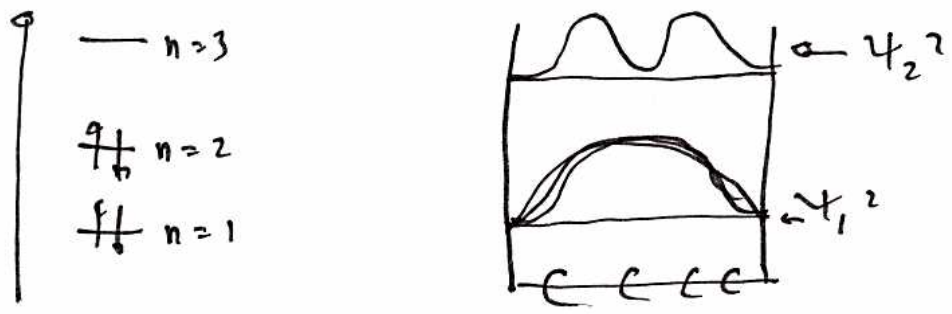
- elektroner holdes i kvantebredde da potensialet der (GaAs) er lavere enn utfor (AlxGa1-xAs)
- energinivåene i kvantebredde svarer til nivåene for en partikkel i boks, hvis vi bytter en effektiv masse ( $m^* = 0.067m_e$ )
- ved å tilpasse L kan overganger svarende til ulike frekvenser dannes - viktig teknologisk

b)  $\pi$ -elektronssystemer i konjugerte lineære molekyler

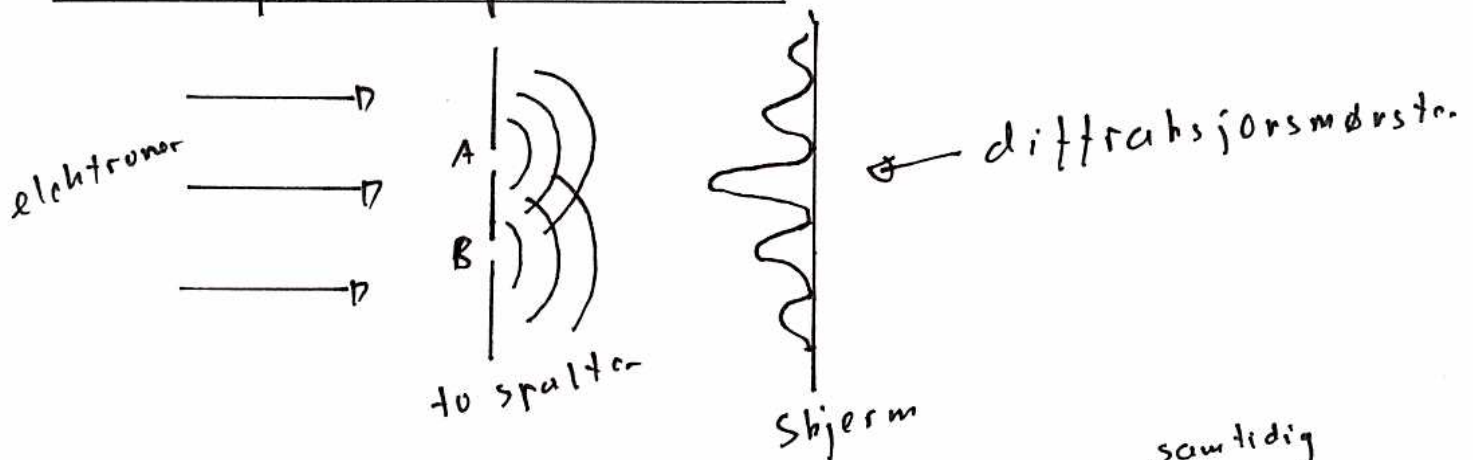


←  $\pi$ -elektroner beveger seg tilnærmet fritt i en boks av lengde  $L = 4 \times \text{C-C-avstander}$

- energinivåene for  $\pi$ -elektroner svarer til nivåene for en partikkel i boks
- hvert nivå kan okkuperes av to elektroner, med motsatt spin



## dobbelspalte eksperimentet



→ en strøm av elektroner som sendes <sup>samtidig</sup> gjennom de to åpne spaltene danner ~~det~~ et diffraksjonsmønstre, på samme måte som bølger

→ hvis vi sender ett elektron av gangen, finner vi  
a) hvert elektron treffer skjermen på ett sted og danner en prikk

b) etter lang tid vil disse prikkene danne akkurat det samme diffraksjonsmønstre som dannes av mange <sup>samtidige</sup> elektroner.

Bemerk: dette mønstret dannes ikke hvis vi for hvert elektron lukker en av spaltene

→ konklusjon:

hvert elektron går gjennom begge spalter og interfererer med seg selv

a) vi kan ikke forutsi bevegelsen av hver enkelt partikkel

b) vi kan si noe statistisk om bevegelsene av mange partikler



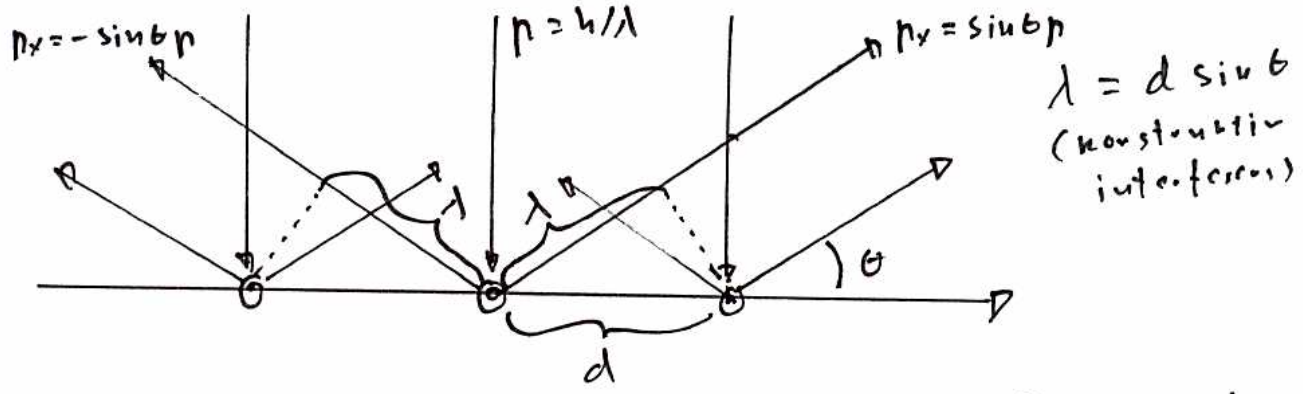
Usikkerhet i posisjon og bevegelsesmengde

→ klassisk fysikk er deterministisk:

$x_0, p_0$  kjent ved  $t=0 \Rightarrow x(t), p(t)$  alltid kjent  
(med vilkårlig nøyaktighet)

→ kvantemekanikken er ikke deterministisk

- pga partikklenes bølgenatur kan vi ikke spesifisere  $x$  og  $p$  presist samtidig, ved noe tidspunkt



g) usikkerhet i posisjon ved diffraksjon (langs x-aksen)

$\Delta x \sim d$  (ellers ville partiklen ikke kunne ha interferert med seg selv)

h) usikkerhet i bevegelsesmengde langs x-aksen

$$\Delta p_x \approx p \sin \theta = \frac{h}{\lambda} \frac{d}{d} = \frac{h}{d}$$

(fordi partiklen kan spres i to retninger,  $p_x = \pm \sin \theta p$ )

g) produkt av de to usikkerhetene:

$$\Delta x \Delta p_x \sim h \leftarrow \text{Plancks konstant}$$

→ produktet av usikkerhetene i posisjon og bevegelsesmengde er uavhengig av detaljene i systemet - det involverer kun en naturkonstant  $h$

# Heisenbergs usikkerhetsprinsipp

→ La oss beregne  $\Delta x$  og  $\Delta p_x$  for en partikkel i boks

- usikkerhet i posisjon

$$\Delta x = L/2, \text{ L er boksens lengde}$$

- usikkerhet i bevegelsesmengde

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \ \& \ E = \frac{p_x^2}{2m} \Rightarrow p_x = \pm \frac{nh}{2L} \Rightarrow \Delta p_x = \frac{nh}{2L}$$

- produktusikkerhet

$$\Delta x \Delta p_x = \cancel{\frac{1}{4} nh} \frac{1}{4} nh \leftarrow \begin{matrix} \text{uavhengig av L,} \\ \text{minst i grunn tilstanden} \end{matrix}$$

→ Generelt gjelder for alle systemer

$$\boxed{\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2} \leftarrow \text{Heisenbergs usikkerhetsrelasjon}$$

- vi kan ikke spesifisere samtidig og med vilkårlig nøyaktighet en partikkels posisjon og bevegelsesmengde

- Usikkerhetsrelasjonen er en fundamental egenkap ved naturen og ikke et resultat av unøyaktige målinger (unøyaktig apparatur o.l.)

→ Nullpunktsenergien for en partikkel i boks kan nå forstås på lys av usikkerhetsrelasjonen

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} > 0 \text{ for alle tilstander}$$

- hvis  $E=0$ , så måtte vi konkludere at  $p_x=0$  (da  $E=p^2/2m$ ), dvs  $\Delta p_x = 0$

- da  $\Delta x = L/2$ , ville vi videre få at

$$\Delta x \Delta p_x = 0 \leftarrow \text{i uoverensstemmelse med usikkerhetsrelasjonen}$$

- en partikkel kan ikke ligge i ro i boksen pga usikkerhetsrelasjonen, dvs  $E > 0$  alltid

# Usikkerhetsrelasjonen for en fri partikkel og lokalisert partikkel (18)

a) fri partikkel

$$\psi = A e^{ikx} \Rightarrow P(x) dx = \psi^* \psi dx = A^2 dx$$

- alle punkter er like sannsynlige:

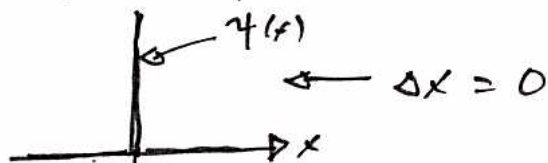
$\Delta x = \infty$   $\leftarrow$  uendelig usikkerhet, helt delokalisert partikkel

- bevegelsesmengden kjennes eksakt:

$$p_x = \hbar k \Rightarrow \Delta p_x = 0$$

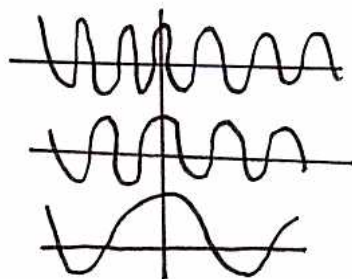
b) lokalisert partikkel

- vi kjenner partikkels posisjon eksakt



- vi kan lage en slik bølgefunksjon ved å superponere bølger  $\cos kx$  med alle mulige verdier av  $k$

bølgene vil interferere konstruktivt ved  $x=0$  og destruktivt alle andre steder.



- disse bølger har alle mulige  $p_x$  bølglengder og dermed alle mulige bevegelsesmengder:

$$\Delta p_x = \infty$$

	$\Delta x$	$\Delta p_x$
fri partikkel	0	$\infty$
lokalisert partikkel	$\infty$	0

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$$

Schrödinger-ligningen

→ de Broglies relasjon  $\lambda = h/p$  kan kun benyttes til å bestemme bølgefunktionen i enkle situasjoner (konstant potensial, én dimensjon)

→ mer generelt må bølgefunktionen bestemmes fra en differensialligning, som kan tenkes fremkomme som følger:

1) alle bølgefunksjoner til nå har vært løsninger av følgende annenordens differensialligning (bølgeligning):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi, \quad k = 2\pi/\lambda \quad \leftarrow \text{sjekk dette for } e^{ikx}, \cos kx, \sin kx$$

2) fra de Broglies relasjon  $\lambda = h/p$  følger:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k \Rightarrow T = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^2 = \frac{2mT}{\hbar^2}$$

vi kan da skrive differensialligningen over som

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mT}{\hbar^2}\psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = T\psi \quad \leftarrow \text{kinetisk energi}$$

3) hvis potensialet  $V(x)$  endrer seg med  $x$ , så er totalenergien

$$E = T + V(x)$$

og ikke den kinetiske energi konstant, og vi skriver

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - V(x))\psi$$

→ dette er Schrödingers ligning i én dimensjon:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi} \quad (1926)$$

– en fundamental kvantemekanisk ligning, som ikke kan utledes av andre, "mer" fundamentale ligninger

– ligningen rettferdiggjøres ikke ved utledning, men ved at den stemmer med virkeligheten

## Harmonisk oscillator: klassisk beskrivelse

(20)

→ Vi tenker oss en partikkel med masse  $m$  som vibrerer om  $x = 0$  på  $x$ -aksen

→ kraften er proporsjonal med utslaget

$$F = -kx \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow \text{Hookes lov} \\ \leftarrow \text{kraftkonstanten} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{kraften trekker alltid} \\ \text{partikkelen tilbake til origo} \end{array} \right.$$

→ Newtons annen lov:

$$F = ma \Rightarrow -kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \leftarrow \text{annens ordens differensialligning}$$

→ en løsning av denne ligningen er gitt ved

$$x(t) = A \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}} t\right), \quad A = \text{amplitude}$$

- dette kan lett vises ved å derivere  $x(t)$  to ganger

$$x'(t) = \sqrt{\frac{k}{m}} A \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}} t\right)$$

$$x''(t) = -\frac{k}{m} A \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}} t\right) = -\frac{k}{m} x(t)$$

→ partikkelen oscillerer, med periode (tid for hver svingning)

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} \leftarrow \text{sjekk at } x(t+T) = x(t)!$$

→ vibrasjonsfrekvensen  $\nu$  er antall svingninger pr. tidsenhet:

$$\nu = T^{-1} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

- frekvensen øker med kraftkonstanten  $k$  og avtar med  $m$

- frekvensen er uavhengig av amplituden  $A$

# Harmonisk oscillator: kvantermekanisk beskrivelse

→ Bølgefunksjonen skal oppfylle Schrödinger-ligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$

der massen  $m$  og potensialet  $V(x)$  avhenger av systemet.

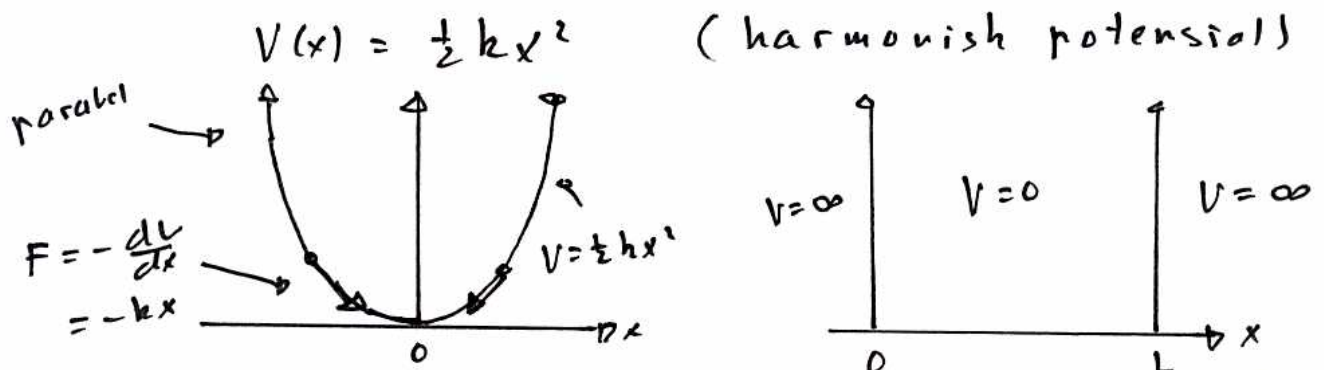
→ Potensialet er generelt relatert til kraften som

$$F = -\frac{dV(x)}{dx} \quad \text{↔ relasjon mellom kraft og pot.}$$

→ For en harmonisk oscillator (HO) er kraften gitt ved Hookes lov

$$F = -kx \quad \text{↔ kraft proporsjonal med utslaget}$$

→ Vi kan derfor skrive potensialet som



Sml. av harmonisk pot. med partikkel i boks

→ Dette gir følgende Schrödinger-ligning for en harmonisk oscillator

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$$

som skal løses med grensebetingelsene

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = 0 \quad \text{↔ kvadratisk integrert}$$

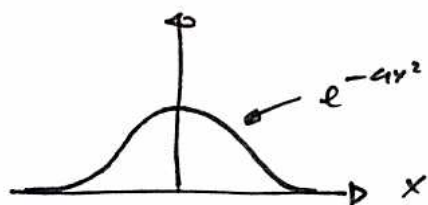
# Løsning av Schrödinger-ligningen (H0)

→ For Schrödinger-ligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi = E \psi$$

forsøker vi produktløsningen

$$\psi_0 = N_0 e^{-ax^2}, \quad a > 0 \quad \leftarrow \text{må bestemme } a$$



→ Derivasjon gir

$$\frac{d\psi_0}{dx} = N_0 \frac{d}{dx} e^{-ax^2} = -2ax N_0 e^{-ax^2} = -2ax \psi_0$$

$$\frac{d^2\psi_0}{dx^2} = -2a \frac{d}{dx} (x \psi_0) = -2a \psi_0 - 2ax \frac{d\psi_0}{dx} = (4a^2 x^2 - 2a) \psi_0$$

→ Innsatt i Schrödinger-ligningen gir dette:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (4a^2 x^2 - 2a) \psi_0 + \frac{1}{2} k x^2 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

- vi dividerer nå med  $\psi_0$  på begge sider og omordner litt:

$$\left(-\frac{2a^2 \hbar^2}{m} + \frac{1}{2} k\right) x^2 = E_0 - \frac{\hbar^2 a}{m}$$

- for at denne ligningen skal gjelde for alle verdier av  $x$ , må begge sider være null:

$$-\frac{2a^2 \hbar^2}{m} + \frac{1}{2} k = 0 \quad \& \quad E_0 - \frac{\hbar^2 a}{m} = 0$$

⇓

$$a = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} \quad \& \quad E_0 = \frac{\hbar^2 a}{m} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

→ Vi har dermed bestemt følgende løsning:

$$\psi_0 = N_0 e^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} x^2}, \quad E_0 = \frac{1}{2} \hbar \nu, \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

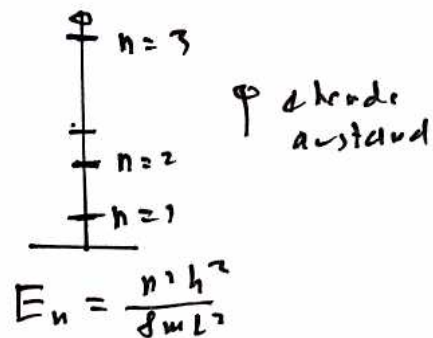
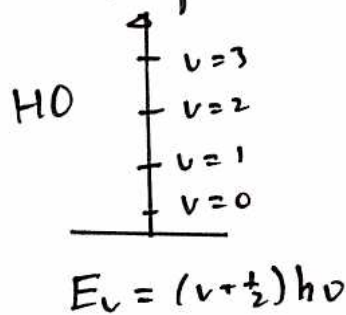
- dette må være grunntilstanden, da den ikke har noen noder

# Harmonisk oscillator: generell løsning

→ En generell løsning av Schrödinger-ligningen gir følgende energinivåer:

$$E_\nu = (\nu + \frac{1}{2}) h\nu, \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

- nullpunktsenergi  $\frac{1}{2} h\nu$  (usikkerhetsrelasjon)
- konstant avstand mellom energinivåene  $h\nu$
- smil. med partikkel i boks



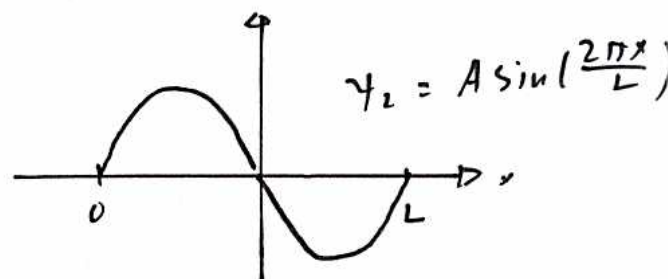
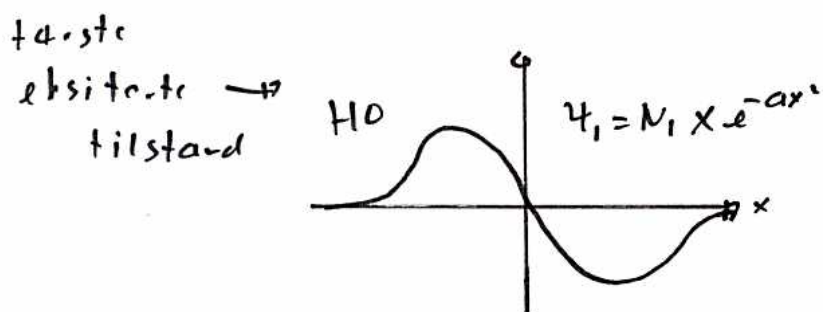
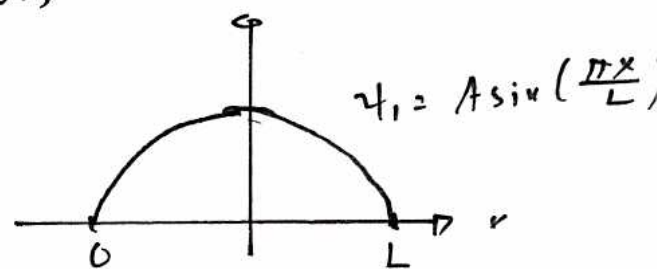
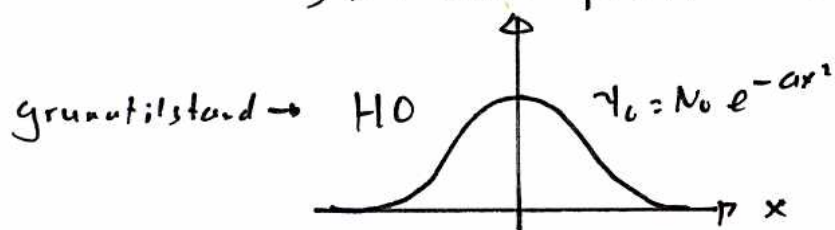
→ Balgefunktisjonen er gitt ved

$$\psi_\nu(x) = N_\nu H_\nu(\sqrt{2a}x) e^{-ax^2}, \quad a = \frac{\sqrt{km}}{2\hbar}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

- Hermite-polynomier

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2$$

- smil. med partikkel i boks



- samme nodestruktur som for partikkel i boks, men  $\psi_\nu(x) \neq 0$  også for store  $|x|$ .



### Harmonisk oscillator: klassisk forbudte områder

→ For en klassisk HO partikkel er totalenergien

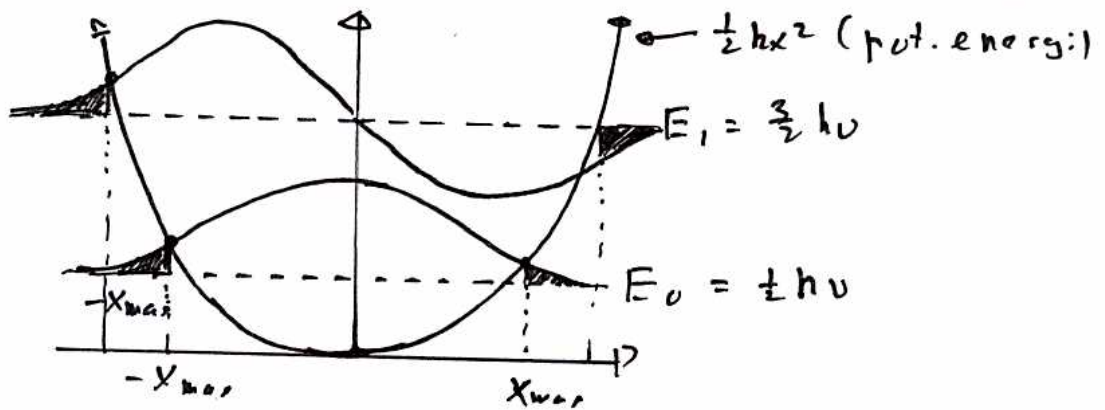
$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad (\text{kin. + pot. energi})$$

→ Partiklen snur når den kinetiske energien er null:

$$E = 0 + \frac{1}{2}kx_{max}^2 \Rightarrow x_{max} = \sqrt{\frac{2E}{k}} \leftarrow \text{vendepunkt}$$

→ klassisk er partiklen alltid i området  $-x_{max} \leq x \leq x_{max}$

→ En kvantemekanisk HO partikkel kan derimot også befinne seg i de klassisk forbudte områdene (skravet):



→ Hvordan kan partiklen befinne seg i klassisk forbudte område

Svar: 1) partiklen befinner seg ikke et spesielt sted før vi måler posisjonen x

2) ved en slik måling endres bølgefunksjonen kraftig og det innføres en stor usikkerhet (uskarpheten) i energien slik at problemet med negativ kinetisk energi forsvinner

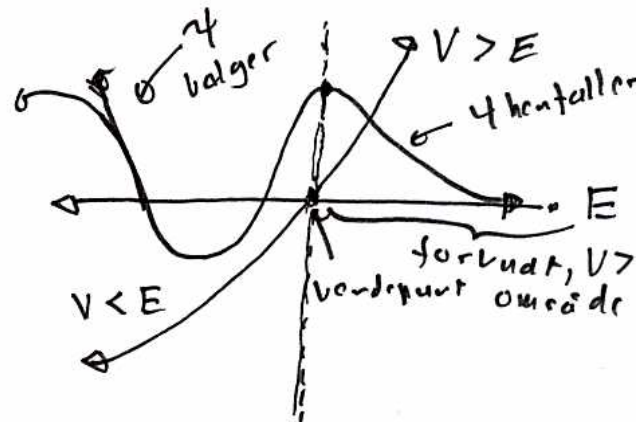
→ Bølgefunksjoner krummer ulikt i tillatte og forbudte områder:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = (E - V(x))\psi(x)$$

⇓

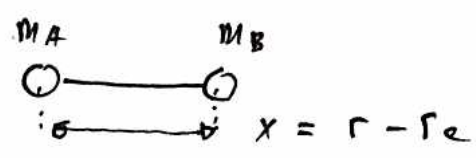
a)  $\psi''$  og  $\psi$  har motsatte fortegn i klassisk tillatte områder

b)  $\psi''$  og  $\psi$  har samm fortegn i klassisk forbudte områder



# Vibrasjoner av diatomer

→ I et diatom holdes atomene sammen av en kraft som (til en god approksimasjon) er proporsjonal med avviket  $x$  fra likevektsbindingsavstanden  $r_e$



$$F = -kx \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Hooke's lov} \\ \text{kraftkonstanten} \end{array} \right.$$

→ Schrödinger-ligningen for vibrasjonsbevegelsen er da

$$-\frac{\hbar^2}{\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi, \quad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

der vi har innført den reduserte masse  $\mu$ .

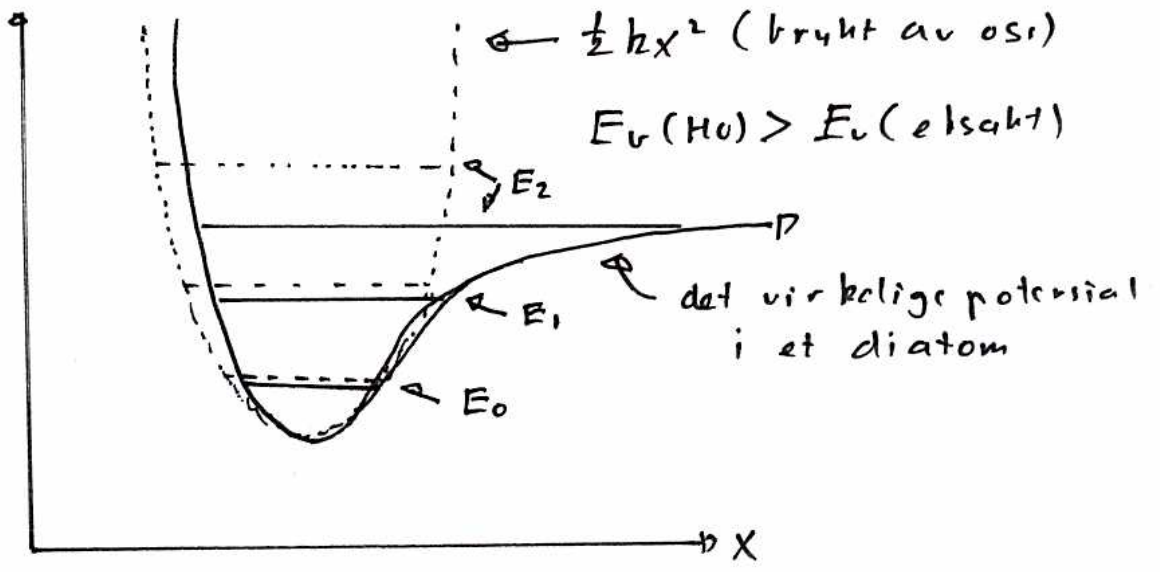
- Bemerk: dette er HO-ligningen for en fiktiv partikkel med masse  $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$

→ Løsning av Schrödinger-ligningen gir

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_0, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\psi_v = N_v H_v(\sqrt{2a}x) e^{-ax^2/2}, \quad a = \frac{\sqrt{k\mu}}{2\hbar}$$

→ Disse energiene og bølgefunksjonene avviker litt fra de eksakte løsningene da virkelige potensial ikke er helt harmonisk



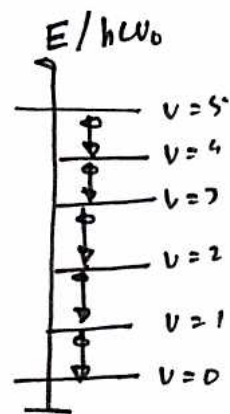
# Infrarøde spektra (forts.)

- Når et molekyl bestråles, kan det oppta (absorbere) eller avgje (emittere) et foton samtidig som det går over i en annan (her vibrasjonell) tilstand
- Ikke alle overganger er mulige. Utvalgsregler forteller oss hvilke overganger som er tillatt.

→ Utvalgsregler for vibrasjon:

1)  $\Delta v = \pm 1$

2) dipolmomentet må endre seg under vibrasjon



→ Endringen i molekylets energi ved absorpsjon er da gitt ved

$$\Delta E_v = E_{v+1} - E_v = h\omega_0$$

→ Fotonets frekvens er da

$$\Delta E_v = h\nu = h\omega_0 \Rightarrow \nu = \omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

→ Ved å måle frekvens av det absorberte lys kan vi altså bestemme molekylets kraftkonstant, hvis vi kjenner den reduserte masse  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ :

$$k = 4\pi^2 \nu^2 \mu = \frac{4\pi^2 c^3 \mu}{\lambda^2}$$

→ Ofte brukt enheten bølgetall (antall bølger pr lengdeenhett)

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \text{ da } \nu\lambda = c$$

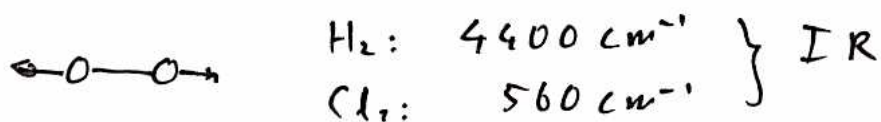
I bølgetall får vi da

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

# Vibrasjoner i fleratomige molekyler

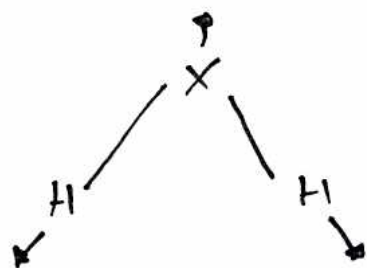
→ Alle molekyler vibrerer, ikke bare diatomer

→ Diatomer kan kun vibrere på én måte

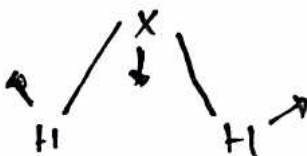


→ Fleratomige molekyler vibrerer på en mer komplisert måte. Deres vibrasjoner kan imidlertid alltid dekomponeres i  $3N-6$  såkalte normalvibrasjoner ( $3N-5$  for lineære molekyler), der  $N$  er antall atomer.

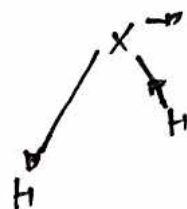
→ Eksempel: et ikke-lineært treatomig molekyl har  $3 \cdot 3 - 6 = 3$  normalvibrasjoner



symmetrisk strekk



bøyg



antisymmetrisk strekk

$\text{H}_2\text{O}$	$3652 \text{ cm}^{-1}$	$1595 \text{ cm}^{-1}$	$3756 \text{ cm}^{-1}$
$\text{H}_2\text{S}$	$2611 \text{ cm}^{-1}$	$1290 \text{ cm}^{-1}$	$2684 \text{ cm}^{-1}$

→ Ved å analysere vibrasjonene kan informasjon om molekylens struktur og bindingsforhold fås

→ Alternativt kan molekylenes spektra benyttes til identifikasjon, omtrent som fingeravtrykk

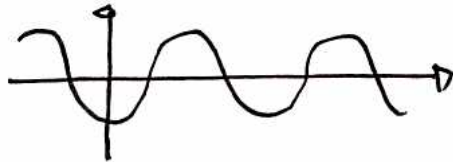
# Kvantemekanisk tunnelling

→ En bølgefunksjon kan eksistere både i klassiske tillatte ( $E > V(x)$ ) og forbudte ( $E < V(x)$ ) områder, men vil oppføre seg forskjellig

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = [E - V(x)] \psi(x)$$

a) tillatt område:  $\psi(x)$  oscillerer da  $\psi''(x)$  og  $\psi(x)$  har motsatt fortegn

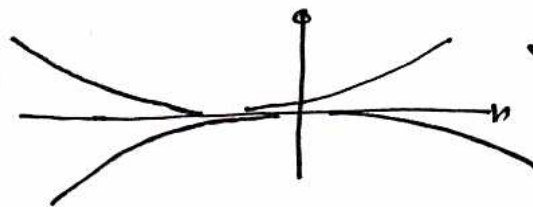
$$\psi \sim e^{\pm ikx}$$
$$\psi'' \sim -k^2 e^{\pm ikx}$$



←  $\psi > 0, \psi'' < 0$   
←  $\psi < 0, \psi'' > 0$

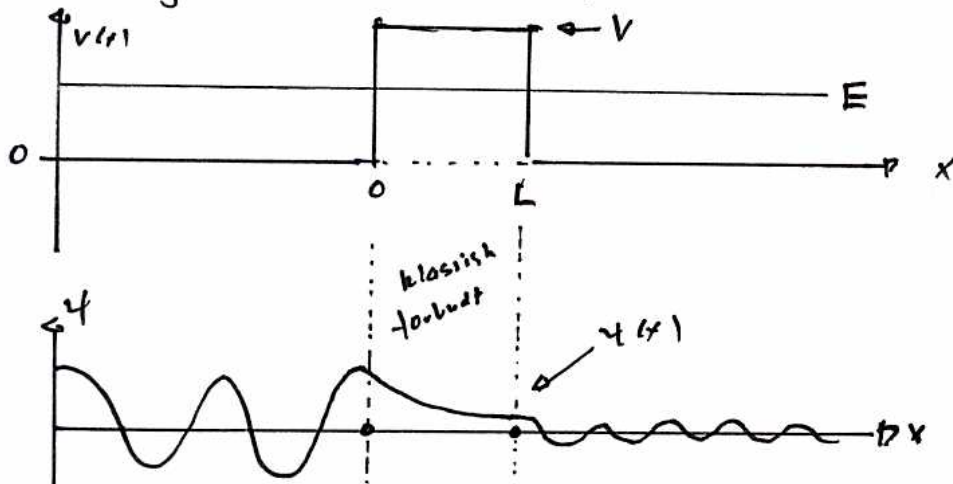
b) forbudt område:  $\psi(x)$  avtar eller vokser eksponentielt da  $\psi''$  og  $\psi$  har samme fortegn

$$\psi \sim e^{\pm kx}$$
$$\psi'' \sim k^2 e^{\pm kx}$$



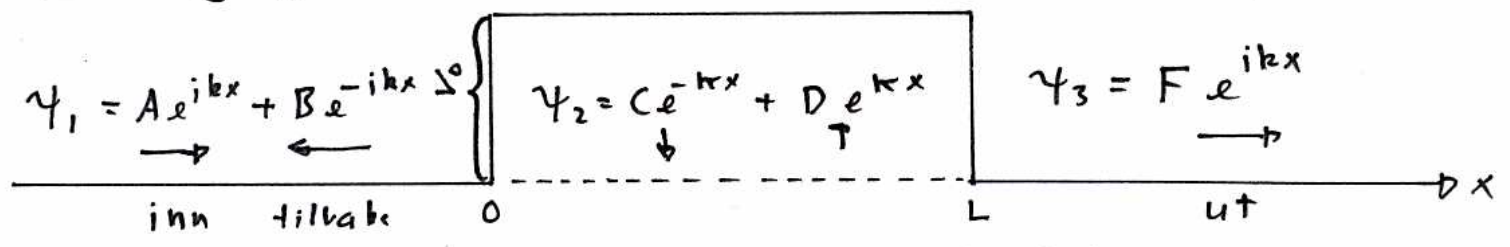
←  $\psi > 0, \psi'' > 0$   
←  $\psi < 0, \psi'' < 0$

→ Vi kan nå skissere bølgefunksjonen for en partikkel som skytes inn mot en barriere  $V > E$ :



- a) klassisk vil partiklen ikke kunne trenge gjennom barrieren
- b) da  $P(x) = \psi^*(x)\psi(x) \geq 0$  for  $x > L$  er det en viss sannsynlighet for å finne partiklen til høyre for barrieren ved måling — dette kalles tunnelling

# Sannsynlighet for tunnelering



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' = [E - V(x)] \psi \Rightarrow \begin{cases} k = \sqrt{2mE} / \hbar \\ \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar \end{cases}$$

→ Vi er interesserte i sannsynligheten for tunnelering:

$$P = \frac{\text{utgående tetthet}}{\text{inngående tetthet}} = \frac{(F e^{ikx})^* (F e^{ikx})}{(A e^{ikx})^* (A e^{ikx})} = \frac{F^* F}{A^* A}$$

→ Vi må bestemme F/A og benytte grensbetingelsene ved vridningspunktene  $x = 0$  og  $x = L$ :

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0), & \psi_1'(0) &= \psi_2'(0) \\ \psi_2(L) &= \psi_3(L), & \psi_2'(L) &= \psi_3'(L) \end{aligned}$$

→ En detaljert løsning gir (etter en del algebra)

$$P = \frac{8(V_0 - E)E}{V_0^2 \cosh(2L\kappa) - V_0^2 + 8(V_0 - E)E}, \quad \cosh x = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x})$$

→ Hvis vi antar at  $E \ll V_0$ , kan vi skrive

$$P \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2L\sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar}$$

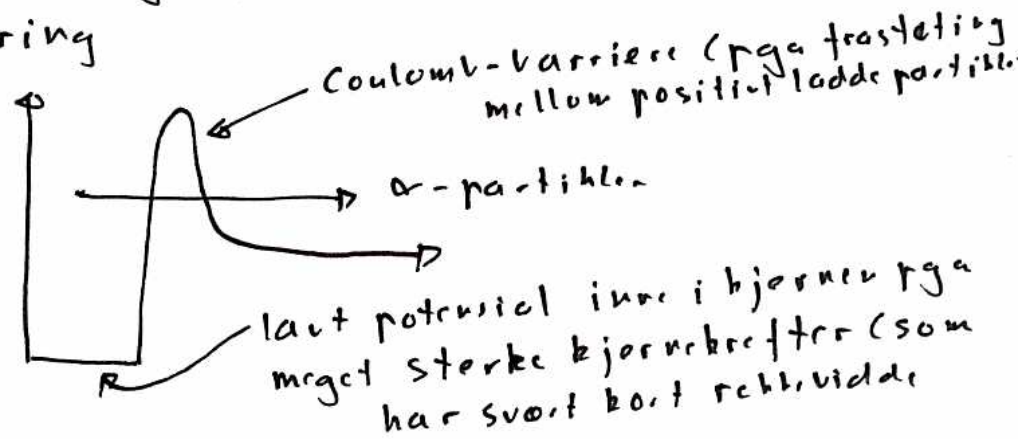
- eksponential faktoren er her den viktigste, da den kan bli svært liten
- Løreboka gir en forenklet utledning, som kun gir den eksponentielle faktoren - les den!

→ Tunneleringssannsynligheten avhenger eksponentielt av partikkelens masse, barrierens lengde og dens høyde, og den avtar meget hurtig når disse størrelsene øker

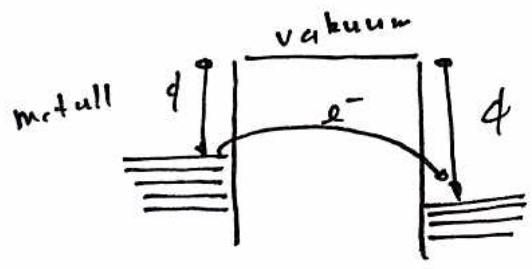
(x) Det er ikke meningen at utledningen skissert på denne siden skal beherskes i detalj - den er gitt for komplettets skyld (med tanke på lørens forenklede fremstilling)

# Tunneling: eksempler

- 1) Tunneling gjør at mange kjemiske reaksjoner går langt raskere enn de ellers ville ha gjort (Særlig protonoverføringer, pga protonets lille masse)
- 2) Radioaktiv desintegrasjon og kjernefusjon skjer ved tunneling



- 3) Scanning tunneling microscopy (STM) benytter tunneling av elektroner ~~gjennom~~ gjennom vakuum



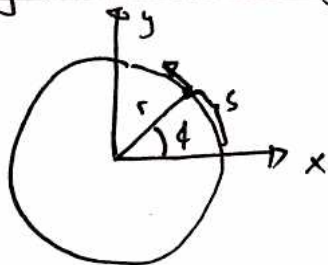
- 1) lact potensial i metallene, høgt ~~ut~~ i vakuum
- 2) en pålagt spenningsforskjell gjør at det ene metallet har lavere potensial og tiltreker e<sup>-</sup>

- i STM føres en liten nål langs en overflate av atomer
- når nåla er nær overflaten, vil det gå en svak strøm
- ved feedback sørger man for at det går en jevn tunnelingsstrøm, ved å flytte nåla opp og ned mens den beveger seg langs overflaten, alltid i samme (lille) avstand fra overflateatomene
- ved å registrere nålas bevegelser dannes det et detaljert bilde av overflaten

# Kapittel 5: Rotasjonsbevegelse

## Partikkel på ring - sirkelbevegelse

rotasjon om z-aksen



masse m

r konstant (sirkelbevegelse)

$$V(r) = 0$$

$$s = \phi r$$

↳ bue lengde

→ For rotasjon om z-aksen er polarkoordinater fornuftig:

$$x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi \quad \Leftrightarrow \quad \phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right), \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

- partikkelens posisjon bestemmes av  $\phi$  (kun én koordinat)

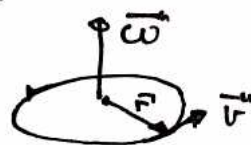
- bølgefunktjonen vil da kun avhenge av  $\phi$

→ Det er da hensiktsmessig å bytte andre størrelser enn  $\vec{v}$ , m og  $\vec{p} = m\vec{v}$

→ Fra enkle analogi betraktninger finner vi

g) vinkelhastigheten  $\omega = d\phi/dt$ :

$$\omega = \frac{d\phi}{dt} = \frac{1}{r} \frac{ds}{dt} = \frac{v}{r}$$



$$\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}$$

h) treghetsmomentet  $I = mr^2$ :

hvis energien uttrykkes uha  $\omega$  istedenfor  $v$ , er det naturlig å innføre  $I$  istedenfor  $m$ :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}I\omega^2 \Rightarrow I = m\left(\frac{v}{\omega}\right)^2 = mr^2$$

i) angulærmomentet  $L = pr$ :

hvilken størrelse erstatter bevegelsesmengden  $p$ ?

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{L^2}{2I} \Rightarrow L = \sqrt{\frac{I}{m}} p = pr = mvr = I\omega$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = I\vec{\omega}$$

Altså:

lineær bevegelse	<del>x</del>	v	m	p
sirkelbevegelse	$\phi$	$\omega$	I	L

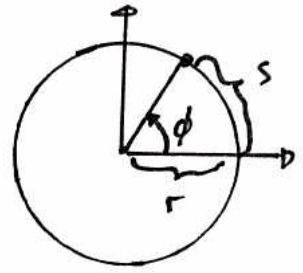


## Sirkelbevegelse: Schrödinger-ligningen

32

→ For en fri partikkel som beveger seg langs x-aksen er Schrödinger-ligningen gitt ved

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi, \quad V(x) = 0$$



→ Partiklen beveger seg nå på en sirkel med radius  $r$ , der veilengden måles i  $s$  istedenfor  $x$  (se figur). I analogi med en fri partikkel skriver vi da

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{ds^2} = E\psi, \quad V(s) = 0$$

→ Fra relasjonen

$$s = r\phi \Rightarrow ds = r d\phi \quad (r \text{ konstant})$$

finner vi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{ds^2} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi}{d\phi^2}, \quad I = mr^2$$

→ Schrödinger-ligningen for en partikkel på en sirkel med et konstant potensial er da gitt ved

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi}{d\phi^2} = E\psi, \quad I = mr^2$$

der treghetsmomentet spiller samme rolle som masse gjør for lineær bevegelse

→ En mer stringent fremgangsmåte ville være å sette opp Schrödinger-ligningen i to dimensjoner

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) = E\psi(x, y)$$

og foreta en overgang til polarkoordinater ved substitusjonene  $x = r\cos\phi$ ,  $y = r\sin\phi$

## Sirkelbevegelse: løsning av Schrödinger-ligningen

(33)

→ En generell løsning av Schrödinger-ligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} \psi(\phi) = E \psi(\phi), \quad I = mr^2$$

er gitt ved

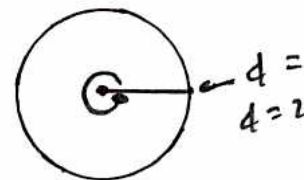
$$\psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_c \phi} \quad \leftarrow m_c \text{ ukjent konstant}$$

Bevis:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi}{d\phi^2} = \left(-\frac{\hbar^2}{2I}\right) (im_c)^2 \psi = \frac{\hbar^2 m_c^2}{2I} \psi \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 m_c^2}{2I}$$

→ Vi må nå kreve at bølgefunktjonen er entydig  
(pga Borns interpretasjon)

$$\psi(0) = \psi(2\pi) \Rightarrow e^{i0} = e^{2\pi i m_c}$$



$$\Rightarrow \cos(0) + i \sin(0) = \cos(2\pi m_c) + i \sin(2\pi m_c)$$

$$\Rightarrow m_c = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ (periodiske funksjoner)}$$

→ De mulige bølgefunktjoner og energier er da gitt ved

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_{m_c}(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_c \phi} \\ E_{m_c} &= \frac{\hbar^2 m_c^2}{2I} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \psi_{m_c}(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_c \phi} \\ E_{m_c} &= \frac{\hbar^2 m_c^2}{2I} \end{aligned}} \right\} m_c = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

→ Bølgefunktjonen er normert:

$$\int_0^{2\pi} \psi_{m_c}^* \psi_{m_c} d\phi = \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_c \phi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_c \phi} d\phi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi = 1$$

## Sirkel bevegelse: kvantisering av angulærmoment

(3)

→ For en partikkel på ring gjelder:

$$\psi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi}, \quad E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

- energien er kvantisert (som for en partikkel i boks, men i motsetning til en fri partikkel)
- energinivåene er dobbeldegenererte (unntatt for  $m_l = 0$ )
- ingen nullpunktsenergi

→ Degenerasjon: ulike tilstander har samme energi

→ Hva er angulærmomentet av partiklen?

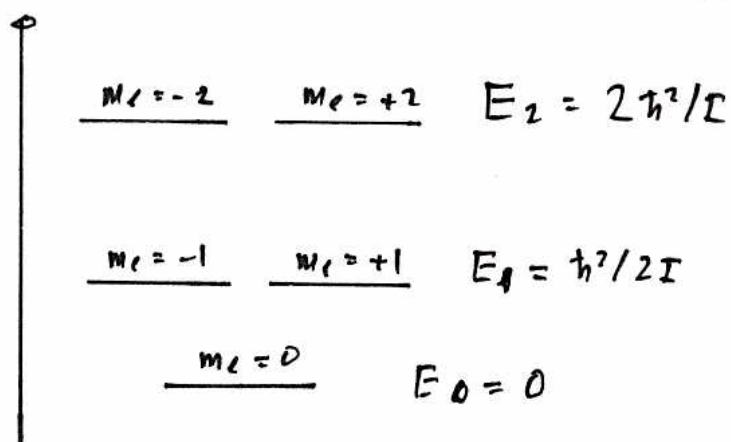
$$E = \frac{L^2}{2I} \Rightarrow L = \pm \sqrt{2IEI} = \pm \sqrt{\hbar^2 m_l^2} = \pm \hbar |m_l|$$

- angulærmomentet om z-aksen er gitt ved

$$L_{m_l} = \hbar m_l, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

- angulærmomentet er kvantisert - partiklen kan ikke rotere vilkårlig fort!
- degenerasjonen for  $m_l \neq 0$  skyldes at partiklen kan rotere i to ulike retninger
- kvantisering av rotasjon er et generelt kvante mekanisk fenomen

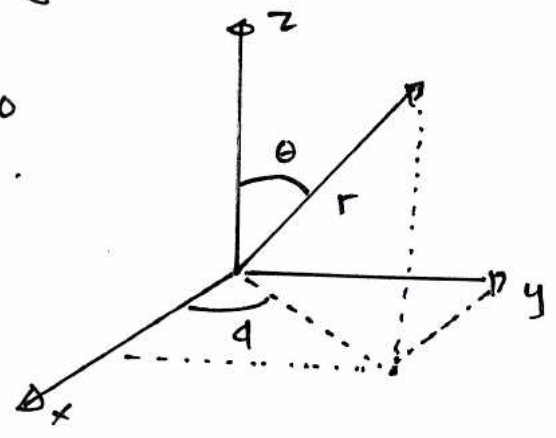
→ Vi kan nå sette opp et energinivådiagram:



# Partikkel på kuleflate: klassisk beskrivelse

→ For å beskrive bevegelse på en kuleflate er det naturlig å bruke polarkoordinater

$V(\theta, \phi) = 0$   
 $r = \text{konst.}$

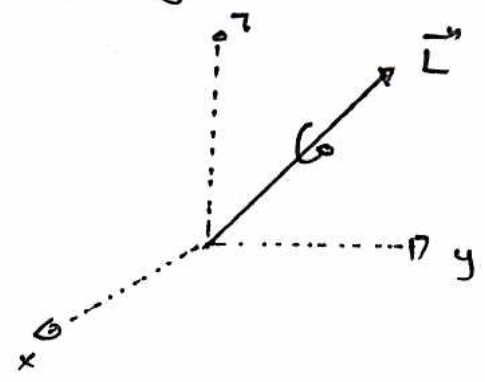


$$x = r \sin \theta \cos \phi$$
$$y = r \sin \theta \sin \phi$$
$$z = r \cos \theta$$

→ En klassisk partikkel vil rotere om en fast rotasjonsakse, med konstant angulært moment

- partikkelens bevegelse er fastlagt ved å oppgi de tre komponentene av

$$\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$$



→ Alle verdier av  $\vec{L}$  er tillatt - dvs. partikkelen kan rotere vilkårlig fort, om en vilkårlig valgt akse

→ Partikkelens energi er gitt ved

$$E = L^2 / 2I$$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

$$I = m r^2$$

## Partikkel på en kuleflate: Schrödinger-ligningen

→ Schrödinger-ligningen for en partikkel som beveger seg i tre dimensjoner er generelt gitt ved

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(x, y, z) \psi = E \psi$$

der vi har innført Laplace-operatoren

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \leftarrow \text{"måler" krumning i alle tre retninger}$$

→ For en partikkel på en kuleflate er  $r$  konstant, og vi benytter derfor sfæriske koordinater.

→ Ved koordinatskifte  $(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$  finner vi at Laplace-operatoren får formen

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

der Legendre-operatoren er gitt ved

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

→ Da  $r$  er konstant, vil bølgefunksjonen være en funksjon  $\psi(\theta, \phi)$  uavhengig av  $r$ . Vi kan derfor utelate den delen av  $\nabla^2$  som deriverer mhp.  $r$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2 \psi(\theta, \phi) = E \psi(\theta, \phi), \quad I = mr^2$$

↻ Schrödinger-ligningen for en partikkel på en kuleflate

## Partikkel på en kuleflate: kuleflatefunksjonene

- Periodiske randbetingelser gir i én dimensjon (partikkel på ring) kvantisering med ett kvantetall.
- Vi forventer derfor at slike betingelser i to dimensjoner (partikkel på kuleflate) gir to kvantetall.
- Løsning av Schrödinger-ligningen gir

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Lambda^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = E_l Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \begin{cases} l = 0, 1, 2, \dots \\ m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{cases}$$

- Kuleflatefunksjonene (spherical harmonic functions)

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$$

opptrer i mange ulike sammenhenger og består av to faktorer

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi} \quad \leftarrow \text{øst-vest-bevegelse}$$

- samme funksjoner som for partikkel på ring

$$\Theta_{lm}(\theta) = \text{polynomi } \cos\theta \text{ og } \sin\theta \quad \leftarrow \text{nord-syd-bevegelse}$$

- eksempler gis senere

- Energien er uavhengig av  $m_l$ :

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad \leftarrow \text{konstant av } l \text{ og } I = mr^2$$

- ingen nullpunktse energi

- degenerasjon  $2l+1$

(da energien er den samme for alle kvantetall

$$m_l = \underbrace{-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l}_{2l+1 \text{ mulige verdier av } m_l}$$

$2l+1$  mulige verdier av  $m_l$

## Anguløermoment (dreieimpuls)

→ For en partikkel på en kuleflate er energi og totalanguløermomentet relatert som

$$E = L^2/2I, \quad L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

- fra  $E_l = l(l+1)\hbar^2/2I$  finner vi da at

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

→ Fra en partikkel på en ring vet vi videre at z-komponenten av anguløermomentet er gitt ved

$$L_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

→ Dette gir den fundamentale betydningen av  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ :  
kuleflatefunksjonene  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  representerer tilstander med:

(i) totalanguløermomentet

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$l$  = det azimutale kvantetallet

(ii) anguløermomentets z-komponent

$$L_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$$

$m_l$  = det magnetiske kvantetallet

→ Vi kan nå skjønne begrensningen  $|m_l| \leq l$ :

$$L^2 \geq L_z^2 \Rightarrow l(l+1)\hbar^2 \geq m_l^2 \hbar^2 \Rightarrow \sqrt{l(l+1)} \geq |m_l| \Rightarrow l \geq |m_l|$$

→ For en partikkel på en kuleflate er energien kun avhengig av totalanguløermomentet ( $l$ ) og ikke dets orientering i rommet ( $m_l$ ) - derfor er energien bestemt av  $l$  og ikke av  $m_l$ :  $E_l = l(l+1)\hbar^2/2I$   
Bemerk: I et magnetfelt vil energien også avhenge av  $m_l$  (hvis partiklen er ladet)

# Angulørmomentets kvantisering

→ Angulørmomentet er fullstendig bestemt av  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ :

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad L_z = m\hbar$$

- vi kan kun skarpt bestemme angulørmomentets størrelse og én av de tre komponentene ( $L_z$ )
- de andre to komponentene ( $L_x$  og  $L_y$ ) er ubestemte

→ Eksempel:  $l=0, m=0$

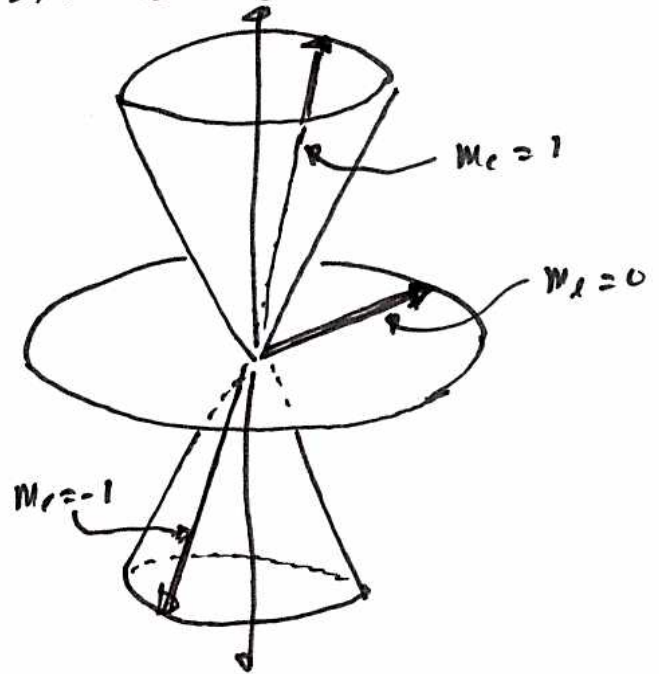
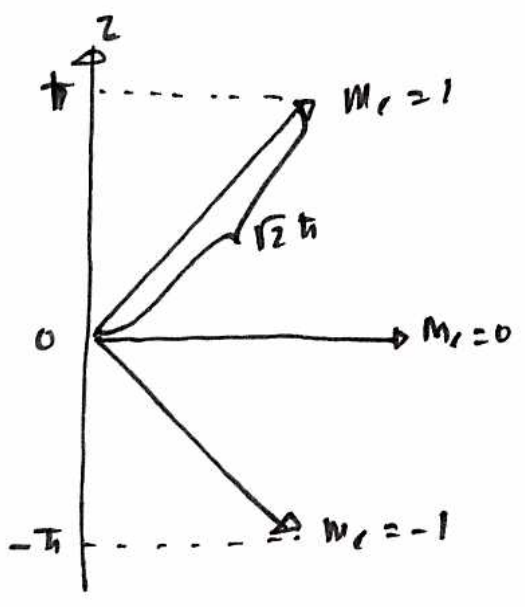
$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad L=0, \quad L_z=0 \quad \leftarrow \text{ingen rotasjon}$$

→ Eksempel:  $l=1, m = -1, 0, 1$

$$Y_{1,-1}(\theta, \phi) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin\theta e^{i\phi}, \quad L = \sqrt{2}\hbar, \quad L_z = -\hbar$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta, \quad L = \sqrt{2}\hbar, \quad L_z = 0$$

$$Y_{1,1}(\theta, \phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin\theta e^{-i\phi}, \quad L = \sqrt{2}\hbar, \quad L_z = \hbar$$

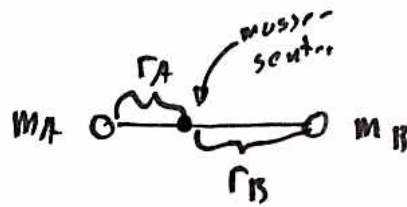


→ Konklusjon: angulørmomentet er kvantisert ikke bare i størrelse, men også i orientering (romlig kvantisering): ikke alle orienteringer er tillatt!



## Molekylrotasjon

→ Et toatomig molekyl kan rotere om sitt massecenter



$R = r_A + r_B$  ← bindingslengde

$$m_A r_A = m_B r_B$$

$$r_B = \frac{m_A}{m_B} r_A$$

→ Det totale treghetsmomentet er gitt ved

$$\begin{aligned} I &= m_A r_A^2 + m_B r_B^2 = m_A r_A^2 + \frac{m_A^2}{m_B} r_A^2 = m_A \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) r_A^2 \\ &= \frac{m_A}{1 + \frac{m_A}{m_B}} \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right)^2 r_A^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \left(r_A + \frac{m_A}{m_B} r_A\right)^2 = \mu R^2 \end{aligned}$$

der  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  er den reduserte masse.

→ Den klassiske rotasjonsenergien er nå

$$E = \frac{\gamma^2}{2I}, \quad I = \mu R^2, \quad \gamma = \text{ang. mom. for molekylrotasjon}$$

→ Kvantisering gir nå som tidligere

$$E_\gamma = \frac{\gamma(\gamma+1)\hbar^2}{2I}, \quad \gamma = 0, 1, 2, \dots \quad m_\gamma = 0, \pm 1, \dots, \pm \gamma$$

→ I rotasjonspektroskop måler vi overganger mellom disse energinivåene, med utvalgsregelen

$$\Delta\gamma = \pm 1$$

→ Denne utvalgsregelen skyldes bevaringen av angulørmoment: hvert enkelt foton har ang. mom.  $\hbar$  (boson). Ved absorpsjon økes dermed ang. mom. med  $\hbar$  ( $\Delta\gamma = 1$ ); ved emisjon reduseres det med  $\hbar$  ( $\Delta\gamma = -1$ ).

→ Endringen i energi er derfor (absorpsjon):

$$\Delta E = E_{\gamma+1} - E_\gamma = \frac{(\gamma+1)(\gamma+2) - \gamma(\gamma+1)}{2I} \hbar^2 = \frac{2(\gamma+1)\hbar^2}{2I}$$

→ Ved å bruke  $\Delta E = h\nu$  kan vi bestemme  $I$  og dermed  $R$  (bindingsavstanden) ved å måle lysets frekvens  $\nu$ .

# Partikkelspinn

→ I tillegg til angulærmoment som skyldes bevegelse gjennom rommet, har mange partikler også spinn.

→ Spinn er en indre frihetsgrad, men kan betraktes som rotasjon om egen akse.

→ For elektronet er spinnotasjonskvantetallet  $s = 1/2$ , med z-komponent  $m_s = \pm 1/2$  på vanlig måte:

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} \hbar = \frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar$$

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar$$

- elektronet har altså to spinntilstander, begge med  $s = 1/2$ :

$$m_s = \begin{cases} 1/2 & \alpha & \uparrow & \text{(spinn opp)} \\ -1/2 & \beta & \downarrow & \text{(spinn ned)} \end{cases}$$

→ Spinn er like fundamentalt som masse og ladning.

→ Alle partikler kan deles i to klasser:

a) fermioner: halvtallig spinn (eks. elektron)

b) bosoner: heltallig spinn (eks. foton)

→ For kjerner benyttes spinntallene I og  $M_I$

- proton har  $I = 1/2$ ,  $M_I = \pm 1/2\hbar$

- dette gir  $\alpha$ - og  $\beta$ -spinn, akkurat som for elektronet

- pga større masse roterer kjernen mye langsommere enn elektronet (men med samme ang.mom.)

- i et pålogt magnetfelt vil  $\alpha$ - og  $\beta$ -tilstandene ha ulik energi

- i kjernemagnetisk resonans induseres overganger mellom disse nivåene, utga fotoner

# Kapittel 6: Hydrogenatomet

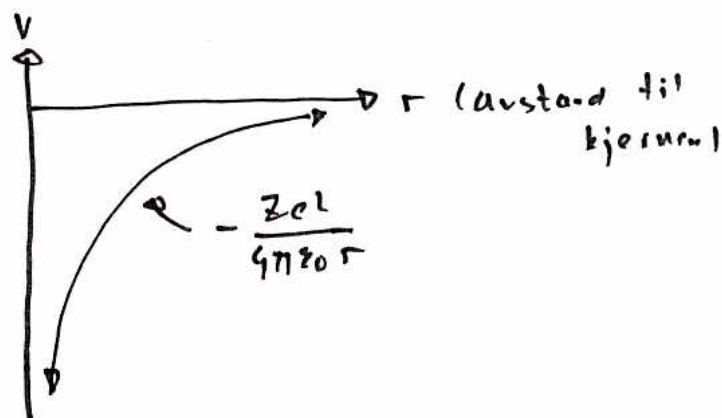
- et elektron med masse  $m_e$  og ladning  $-e$  beveger seg rundt en kjerne med masse  $M_p \gg m_e$  og ladning  $Ze$
- både kjernen og elektronet er i bevegelse
- vi kan betrakte kjernen som værende i ro hvis vi for elektronet benytter den reduserte masse

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$$

- elektronet og kjernen tiltrekkes hverandre med Coulomb-potensialet:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C/Vm}$   
(den elektriske konstant)



- potensialet er attraktivt og kulasymmetrisk (avhenger kun av  $r$ )
- klassisk ville elektronet falle ned mot kjernen. Hvorfor skjer ikke dette?

- Schrödinger-ligningen for elektronet er gitt ved

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

$$\nabla^2 = \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}}_{\text{kartesisk koor.}} = \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2}_{\text{polar koordinater}}$$

Legendre-operatorm

- pga kulasymmetri benyttes polar koordinater akkurat som for en partikkel på en kuleflate, men vi kan ikke legge neglisjere den radielle bevegelse

Hydrogenatomets bølgefunksjon: angular- og radialdel

→ Da potensialet kun avhenger av r, separeres bølgefunksjonen i en radialdel og en angulardel:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \underset{\text{radialdel}}{R(r)} \underset{\text{angulardel}}{Y(\theta, \phi)}$$

→ Innsatt i Schrödinger-ligningen gir dette at

a) angulardelen er en kuleflatefunksjon

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \begin{cases} l = 0, 1, 2, \dots & \leftarrow \text{kuleflatefunksjoner} \\ m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l \end{cases}$$

- samme angularbevegelse som på en kuleflate!
- rotasjonsenergi:  $l(l+1)\hbar^2 / 2\mu r^2$
- antall noder = l (det azimutale kvantetallet)

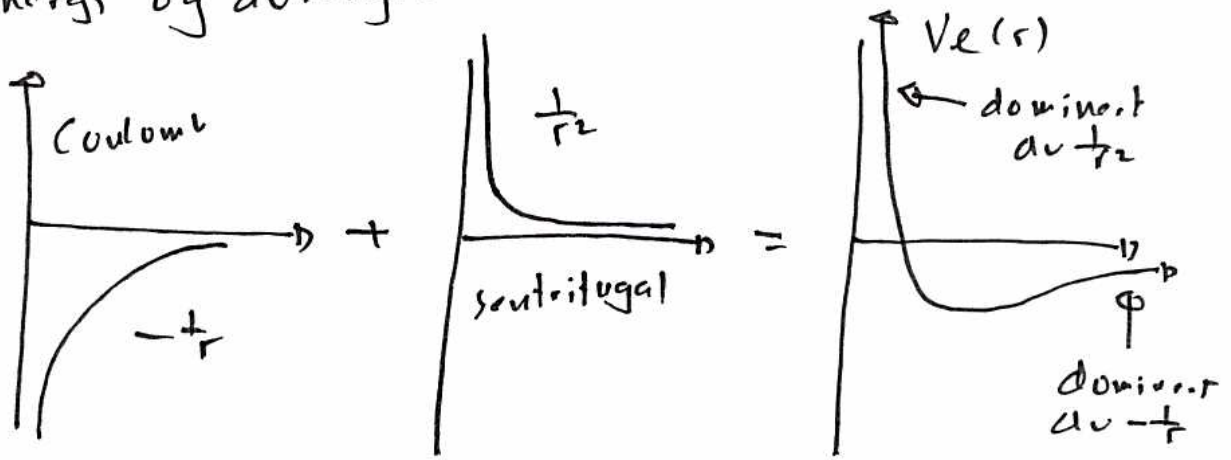
b) radialdelen fås ved å løse ligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + V_e(r) R(r) = E R(r)$$

der vi har innført det effektive potensialet

$$V_e(r) = \underbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{attraktivt Coulomb}} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{repulsivt (sentrifugal)}}$$

- det repulsive potensialet skyldes elektronets rotasjonsenergi og avhenger av det azimutale kvantetallet l



# Hydrogenatomets radialfunksjoner

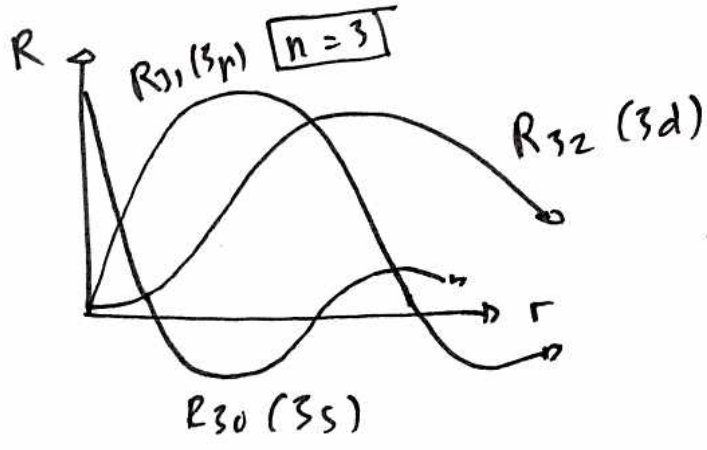
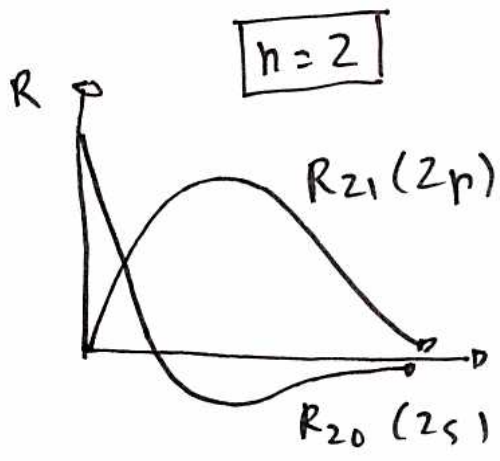
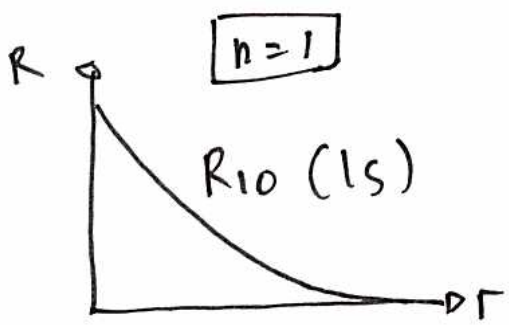
→ Løsning av radiallyingningen gir

$$R_{n\ell}(r) = \rho^l \underbrace{L_{n,\ell}(\rho)}_{\text{ass. Laguerre-polynom av grad } n-l} e^{-\rho/2}$$

$\left\{ \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, \dots \text{ hovedkvantetallet} \\ \ell = 0, 1, \dots, n-1 \text{ bibrantetallet} \\ \text{(asymmetriske kvantetallet)} \end{array} \right.$

$$\rho = \frac{Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 52.9 \text{ pm (Bohr-radius)}$$

→ Plot av  $R_{n\ell}(r)$



antall radielle noder  $n-l-1$   
 + antall angulærnoder  $l$   
 = tot. antall noder  $n-1$

→ Energien avhenger kun av  $n$  (dvs. av antall noder)

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$hcR = \frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = 2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Ⓢ Rydberg-konstanten

- overganger gir energiforskjellene

$$E_{n_2} - E_{n_1} = hcR \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

# Hydrogenatomets kvantetall

→ Hydrogenatomets bølgefunksjon

$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$  ← orbital (= en elektron-bølgefunksjon)

avhenger av tre kvantetall, som bestemmer

a) energien (hovedkvantetallet)

$E_n = -\frac{hcR}{n^2}, n = 1, 2, \dots$

	K	L	M	N	...
n	1	2	3	4	...

← skall

b) totalangulørmomentet (likvantetallet, azimutalkvantetallet)

$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar, l = 0, 1, \dots, n-1$

	s	p	d	f	g	...
l	0	1	2	3	4	...

← underskall

c) z-komponenten av angulørmomentet (mag. kvantetallet)

$L_z = m_l \hbar, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  ( $2l+1$  verdier)

skall	n	underskall	l	deg.
K	1	1s	0	1
L	2	2s	0	1
		2p	1	3
M	3	3s	0	1
		3p	1	3
		3d	2	5

}  $1 = n^2$   
}  $1+3 = 4 = n^2$   
}  $1+3+5 = 9 = n^2$

→ Degenerasjonen av energinivåene

$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$

→ I tillegg til den normale bevegelse (orbitalbevegelse) har elektronet spin (egenrotasjon, om egen akse)

$S = \hbar/2, m_s = -\hbar/2 (\beta); S = \hbar/2, m_s = \hbar/2 (\alpha)$

→ En fullstendig spesifisering av en tilstand krever nå fire kvantetall, eksemplvis

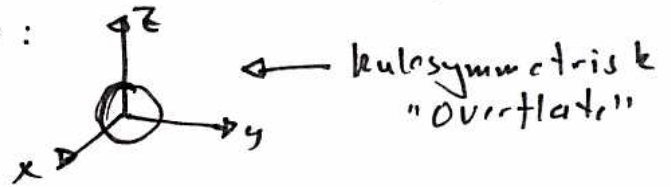
	n	l	$m_l$	$m_s$
1s $\alpha$	1	0	0	$\hbar/2$
2p $\beta$	2	1	1	$-\hbar/2$

← degenerasjonen er til sammen  $2n^2$

# S-orbitaler

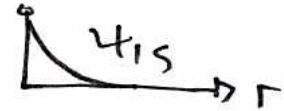
→ S-orbitaler representerer tilstander uten rotorjon ( $l=0$ ) og er kulesymmetriske:

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



→ S-orbitaler har størst amplitude på kjernen (ingen sentrifugalkraft) og har  $n-1$  radielle noder

$$\psi_{1s} \propto e^{-r/a_0}$$



$$\psi_{2s} \propto (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$$



→ 1s-orbitalen er det nærmeste elektronet kommer å ligge i ru på kjernen (Heisenbergs usikkerhetsrelasjon)

→ I hvilken avstand fra kjernen er det mest sannsynlig å finne et elektron i en 1s-orbital?

- sannsynligheten er gitt ved

[antall punkter i avstand  $r$ ]  $\times$  [sannsynlighet i hvert punkt]

- antall punkter i avstand  $r$

= volum av et tynt kuleskall i avstand  $r$

$$= 4\pi r^2 dr = dV$$

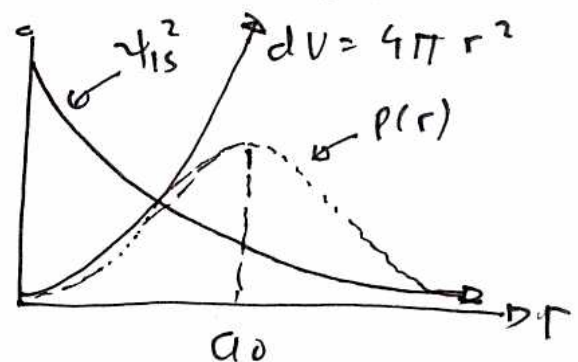
- sannsynligheten er derfor

$$\psi_{1s}^2(r) dV = 4\pi r^2 e^{-2r/a_0} dr = P(r) dr$$

- størst sannsynlighet

$$\frac{dP(r)}{dr} = 0 \Rightarrow (2r - \frac{2r^2}{a_0}) e^{-2r/a_0} = 0 \Rightarrow \boxed{r = a_0}$$

- Bohr-radius  $a_0$  representerer den mest sannsynlige avstand



p-orbitaler

- p-orbitaler svarer til tilstander med orbitalangulærmoment  $\sqrt{2} \hbar$  ( $l=1$ )
- for hvert hovedkvantetall  $n > 1$  fins det tre p-orbitaler svarende til tre ulike rotasjonsretninger:

$$\begin{aligned}
 Z_{p_1} &\propto r e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\phi} && m_l = 1 \\
 Z_{p_0} &\propto r e^{-r/2a_0} \cos \theta && m_l = 0 \\
 Z_{p_{-1}} &\propto r e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\phi} && m_l = -1
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} Z_{p_1} \\ Z_{p_0} \\ Z_{p_{-1}} \end{aligned}} \right\} \text{komplekse tilstander}$$

→ vi kan lage reelle kombinasjoner:

$$\begin{aligned}
 Z_{p_x} &= \frac{1}{2} (Z_{p_1} + Z_{p_{-1}}) = r e^{-r/2a_0} \sin \theta \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} \\
 &= r \sin \theta \cos \phi e^{-r/2a_0} = x e^{-r/2a_0}
 \end{aligned}$$

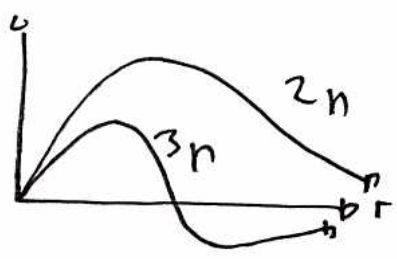
$$Z_{p_y} = \frac{1}{2i} (Z_{p_1} - Z_{p_{-1}}) = r \sin \theta \sin \phi e^{-r/2a_0} = y e^{-r/2a_0}$$

- dette gir oss de tre alternative orbitalene

$$\begin{aligned}
 Z_{p_x} &\propto x e^{-r/2a_0} \\
 Z_{p_y} &\propto y e^{-r/2a_0} \\
 Z_{p_z} &\propto z e^{-r/2a_0} \quad m_l = 0
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} Z_{p_x} \\ Z_{p_y} \\ Z_{p_z} \end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} \text{vlanding av} \\ m_l = -1 \text{ og } m_l = 1 \end{array} \text{ ikke skarpt} \\
 & \hspace{15em} \text{bestemt rotasjons-} \\
 & \hspace{15em} \text{retning}
 \end{aligned}$$

- disse reelle orbitalene har den samme energi og det samme totalangulærmomentet som de komplekse orbitalene, men ubestemt z-komp. av ang. mom.

→ plot av radialdelen:



$$\begin{array}{l}
 n-2 \text{ radiale noder} \\
 1 \text{ angular node} \\
 \hline
 n-1 \text{ noder til sammen}
 \end{array}$$

- Vemerk: det er ingen sannsynlighet for å finne elektronet på kjernen (pga sentrifugalkraften)



# Kapittel 7: Flerelektronatomer

48

## Hamilton-operatoren

→ Schrödinger-ligningen skrives ofte på operator-formen

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

der  $\hat{H}$  er den kvantemekaniske Hamilton-operatoren

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z), \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

→ Hvordan fremkommer denne operatoren?

→ I Hamiltons klassiske mekanikk beskrives en partikkel ved dens posisjon og bevegelsesmengde:

$$\vec{r} = (x, y, z), \quad \vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$$

- energien er representert ved Hamilton-funksjonen

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (\text{gravør av ytre felt})$$

- Hamiltons bevegelsesligninger er gitt ved

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}}, \quad \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}}$$

→ For alle systemer dannes vi Hamilton-operatoren fra Hamilton-funksjonen ved å gjøre substitusjonene

$$p_x \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

- for det kinetiske energi-leddet finner vi

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \rightarrow \frac{1}{2m}(-i\hbar)^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

- på samme måte kan vi danne operatoren for alle størrelser fra klassisk mekanikk

# Operatorer og egenverdiligninger

→ En operator virker på en funksjon og danner en ny funksjon:

$$\hat{A} f(x) = g(x)$$

- eksempel:  $\hat{p}_x \cos x = -i\hbar \sin x$ ,  $\hat{p}_x = -i\hbar \partial/\partial x$

→ En egenverdiligning er en operatorligning av formen

$$\hat{A} f(x) = \overset{\text{tall}}{a} f(x) \quad \left\{ \begin{array}{l} a \text{ er et tall, kalt } \underline{\text{egenverdien}} \\ f(x) \text{ er tilsvarende } \underline{\text{egenfunksjon}} \end{array} \right.$$

- eksempel:  $\hat{p}_x e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$ ,  $\hat{p}_x = -i\hbar \partial/\partial x$

→ Schrödinger-ligningen er en egenverdiligning, der bølgefunktjonen er egenfunksjonen og energien er egenverdien

$$\hat{H} \psi = E \psi, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

→ Generelt har en egenverdiligning mange løsninger

$$\hat{A} f_n(x) = a_n f_n(x), \quad n = 1, 2, \dots$$

→ I Schrödinger-ligningen  $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) svarer hver slik løsning  $\psi_n(x)$  til en mulig fysisk tilstand, med energi  $E_n$

→ Generelt er alle målbare størrelser representert ved en operator  $\hat{Q}$ , med sine egenfunksjoner og egenverdier:

$$\hat{Q} \psi_n = \omega_n \psi_n$$

↑ mulig måleresultat  
↑ tilstand etter måling

- hver måling vil gi som resultat en av egenverdiene  $\omega_n$  etter målingen er systemet i tilsvarende tilstand  $\psi_n$

- vi kan ikke alltid forutsi resultatet  $\omega_n$  av en måling

# Fler elektron systemer og orbital approksimasjonen

→ Helium atomet er komplisert pga vekselvirkningen mellom elektronene

$$H(1,2) = h(1) + h(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

↖ Coulomb-tilnærning mellom elektronene

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

↖ enelektronoperatorer (Z=2 for helium)

→ I motsetning til enelektron systemer er flerelektron systemer ikke eksakt løsbare: flerpartikkelproblemet

- vi må gjøre tilnærmelser (approximasjoner), som gir en forenklet (men god) beskrivelse av systemet

→ Hvis vi utelater Coulomb-tilnærningen fra Hamilton-operatoren

$$H^{(0)}(1,2) = h(1) + h(2)$$

kan bølgefunksjonen skrives på produkt form

$$H^{(0)}(1,2) \psi_a(1) \psi_b(2) = (E_a + E_b) \psi_a(1) \psi_b(2)$$

der faktorene er spinn orbitaler (enelektron funksjoner)

$$\left. \begin{aligned} h(1) \psi_a(1) &= E_a \psi_a(1) \\ h(2) \psi_b(2) &= E_b \psi_b(2) \end{aligned} \right\} \text{(spinn)orbitaler}$$

→ Hvis Coulomb-tilnærningen ikke utelates, kan vi likevel skrive en tilnærmet bølgefunksjon som et produkt av (spinn)orbitaler

$$\psi(1,2) \approx \psi_a(1) \psi_b(2)$$

- dette er orbital approksimasjonen:

bølgefunksjonen skrives som et produkt av spinnorbitaler.

## Pauli-prinsippet

→ Ved bytte av identiske partiklers koordinater oppfører den eksakte bølgefunksjonen seg på følgende måte:

$$\begin{array}{l} \psi(1,2) = -\psi(2,1) \text{ fermioner} \\ \psi(1,2) = \psi(2,1) \text{ bosoner} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \psi(1,2) = -\psi(2,1) \\ \psi(1,2) = \psi(2,1) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{naturlov -} \\ \text{Pauli-prinsippet} \end{array}$$

→ Enkle produktfunksjoner har gal oppførsel:

$$\psi_a(1)\psi_b(2) \neq -\psi_a(2)\psi_b(1)$$

$$\psi_a(2)\psi_b(1) \neq -\psi_a(1)\psi_b(2)$$

- for å oppfylle Pauli-prinsippet med orbitalfunksjoner for to elektroner ha følgende form:

$$\psi(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)$$

$$\psi(2,1) = \psi_a(2)\psi_b(1) - \psi_a(1)\psi_b(2) = -\psi(1,2)$$

→ Generelt skriver vi i orbitalapproximasjonen bølgefunksjonen som et antisymmetrisk produkt av spinorbidaler:

$$\begin{aligned} \psi(1,2,3) = & a(1)b(2)c(3) - a(1)b(3)c(2) - a(2)b(1)c(3) \\ & + a(2)b(3)c(1) - a(3)b(2)c(1) + a(3)b(1)c(2) \end{aligned}$$

→ Matematisk kan slike antisymmetriske spinorbidalprodukter skrives som determinanter

$$\psi(1,2,3) = \begin{vmatrix} a(1) & b(1) & c(1) \\ a(2) & b(2) & c(2) \\ a(3) & b(3) & c(3) \end{vmatrix}$$

- bemerk: elektronene tilhører ikke bestemte spinorbidaler

# Paulis eksklusjonsprinsipp

→ Bølgefunksjon for to elektroner i orbitalapproximasjonen:

$$\Psi_{ab} = \begin{vmatrix} a(1) & b(1) \\ a(2) & b(2) \end{vmatrix} = a(1)b(2) - a(2)b(1)$$

→ Hvis vi har begge elektronene i samme spinorbital  $a = b$ , så forsvinner bølgefunksjonen:

$$\Psi_{aa} = \begin{vmatrix} a(1) & a(1) \\ a(2) & a(2) \end{vmatrix} = a(1)a(2) - a(2)a(1) = 0$$

→ Paulis eksklusjonsprinsipp:

Vi kan kun ha ett elektron i hver spinorbital

→ Fra hver orbital kan vi dann. to spinorbitaler

- eksempel:  $1s \rightarrow 1s\alpha, 1s\beta$

$$\begin{aligned} \Psi_{1s} &= \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix} = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1) \\ &= \underbrace{1s(1)1s(2)}_{\text{samme orbital}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{motsatt spin}} \end{aligned}$$

To elektroner kan okkupere samme orbital hvis de har motsatt spin ( $\alpha$  og  $\beta$ ).

→ Ifølge eksklusjonsprinsippet kan hver orbital okkuperes med 0, 1 eller 2 elektroner

- vi oppgir et systems elektronkonfigurasjon ved å spesifisere okkuperingsstallet for hver orbital:
- for helium har vi følgende muligheter:

$$1s^2 \text{ (grunntilstanden), } 1s2s, 1s2p, 2s^2, \dots$$

→ Eksklusjonsprinsippet gir materien struktur: alle elektronene kan ikke gå inn i 1s-orbitalen

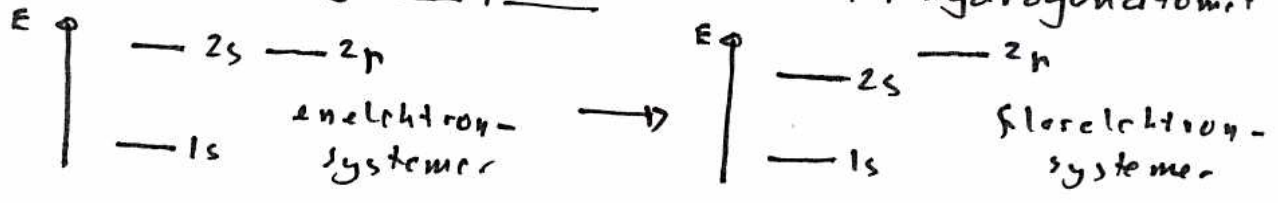
# Orbitalenergi og skjerming av kjerneladningen

→ I fler-elektronatomer tenkes elektronene å okkupere orbitaler av samme struktur som i hydrogenatomet:

$$1s, 2s, 2p, 3s, \dots$$

- pga større kjerneladning vil disse orbitalene være mer kompakte enn i hydrogenatomet

→ Dessuten er degenerasjonen lavere enn i hydrogenatomet



→ Denne splittingen av skallene skyldes skjerming av kjerneladningen:

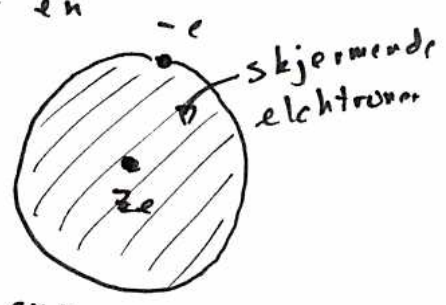
1) et elektron i avstand r fra kjernen føler

- 1) tiltrekning til kjernen med ladning Z
- 2) frastøtning fra de andre elektronene

- nettoeffekten er at elektronet føler en effektiv, skjermet kjerneladning -

$$Z_{eff}(r) = Z - \sigma(r)$$

$$Z_{eff}(0) = Z, \quad Z_{eff}(\infty) = 1$$



2) 2s-elektroner er oftere nær kjernen enn

2p-elektroner og føler den sterkeste effektive ladning

$$Z_{eff}^{2s}(r) > Z_{eff}^{2p}(r) \Rightarrow E_{2s} < E_{2p}$$

→ Generelt splittes skallene på følgende måte:

$$\left. \begin{matrix} 2s < 2p \\ 3s < 3p < 3d \\ 4s < 4p < 4d < 4f \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{høyere angulærmoment} \Rightarrow \\ \text{større avstand til kjernen} \Rightarrow \\ \text{sterre skjerming} \Rightarrow \text{høyere energi} \end{matrix}$$

→ Sammenlignes skallene, finner vi (fra beregninger)

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p \dots$$

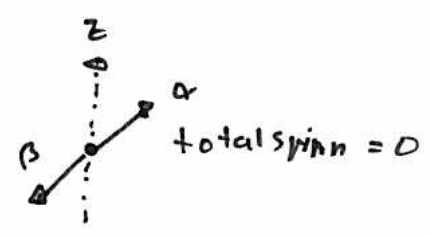
Heliumatomet: singlett og triplett-tilstander

→ For heliumatomet finner vi følgende energinivåer:

$$E_{1s^2} < E_{1s2s} < E_{1s2p} < \dots$$

→ I grunntilstanden er bølgefunksjonen

$$\psi_{1s^2} = \underbrace{1s(1)1s(2)}_{\text{symmetrisk}} \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{antisymmetrisk}}$$

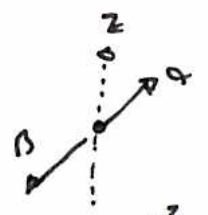


- elektronene har motsatt eller "parret" spin  $\uparrow\downarrow$

→ For 1s2s-konfigurasjonen har vi følgende muligheter:

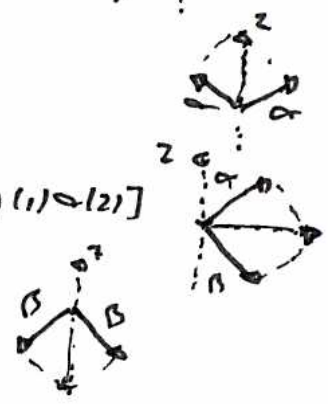
- singlett-tilstand med parret spin ( $\uparrow\downarrow$ ):

$${}^1\psi_{1s2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]}_{\text{symmetrisk}} \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{antisymmetrisk}}$$



- triplett-tilstander med uparret spin ( $\uparrow\uparrow$ ):

$${}^3\psi_{1s2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]}_{\text{antisymmetrisk}} \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$



→ Hvilke av disse tilstandene har lavest energi?

${}^1\psi_{1s2s}(r_1 = r_2) \neq 0$  → elektronene kan være på samme sted

${}^3\psi_{1s2s}(r_1 = r_2) = 0$  → elektronene kan ikke være på samme sted

- i triplett-tilstanden er elektronene lenger fra hverandre, noe som gir lavere energi:  ${}^3E_{1s2s} < {}^1E_{1s2s}$

→ Generelt gjelder Hunds regel:

For et atom i en gitt elektronkonfigurasjon vil den mest stabile tilstand være den som har flest uparrede elektroner.

→ For heliumatomet konkluderer vi derfor:

$$E_{1s^2} < {}^3E_{1s2s} < {}^1E_{1s2s} < E_{1s2p} \dots$$

# Aufbau-prinsippet

→ okkuper orbitalene i rekkefølgen (omtrentlig)

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d ...

i overensstemmelse med Pauli-prinsippet og Hunds regel

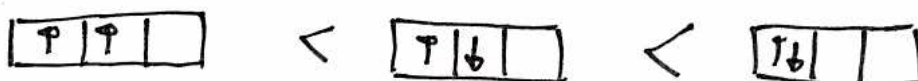
→ i et lukket skall er alle orbitalene dobbeltokkupert:

2 elektroner i s-skall	} 4l + 2 elektroner
6 elektroner i p-skall	
10 elektroner i d-skall	

→ i et åpent skall er noen orbitaler enkeltokkupert

- for disse gjelder Hunds regel: enkeltokkuper degenererte orbitaler i størst mulig grad, med parallelle spin

- eksempel: for 2 elektroner i et p-skall gjelder



→ Dette gir følgende elektronkonfigurasjoner:

H: 1s      åpent skall

He: 1s<sup>2</sup>      lukket skall

Li: 1s<sup>2</sup> 2s      åpent skall

Be: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>      lukket skall

B: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub>      [1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p]

C: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub> 2p<sub>y</sub>      [1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>]

N: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub> 2p<sub>y</sub> 2p<sub>z</sub>      [1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>]

O: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>2</sup> 2p<sub>y</sub> 2p<sub>z</sub>      [1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>]

F: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>3</sup> 2p<sub>y</sub><sup>2</sup> 2p<sub>z</sub>      [1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>]

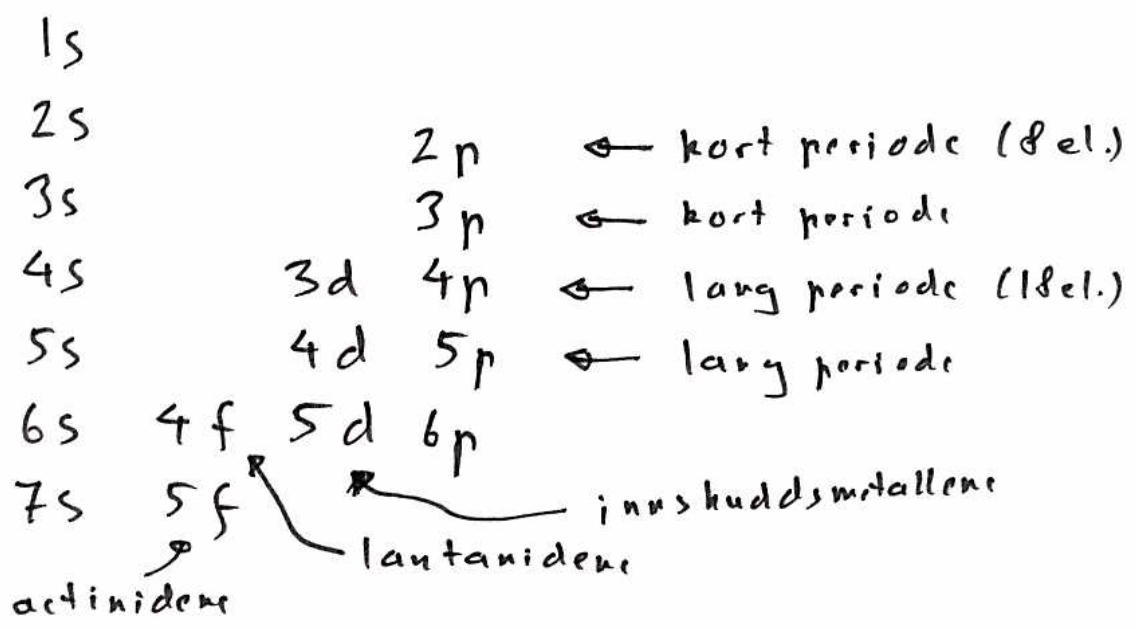
Ne: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>      lukket skall

} åpent skall

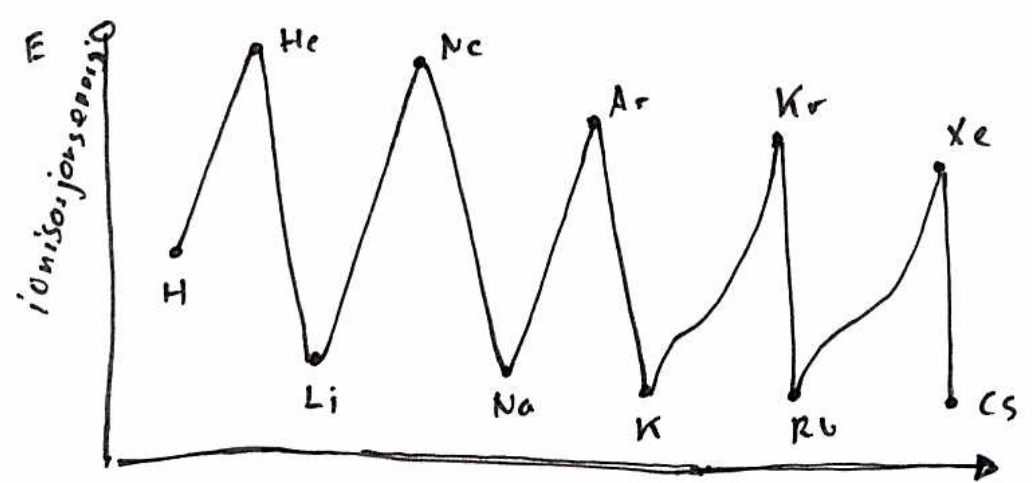
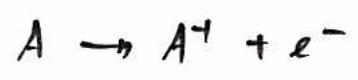


# Det periodiske system

- de kjemiske egenskaper er bestemt av elektronene i det ytterste skallet (valensskallet)
- ved hjelp av Aufbau-prinsippet kan vi da forutsi atomenes (elementenes) periodiske egenskaper



→ ioniseringsenergien er den energien som kreves for å fjerne et elektron fra et nøytralt, isolert atom:



- alkalimetallene: kjerneladningen er sterkt skjermet av core-elektronene
- edelgassatomene: kjerneladningen blir lite effektivt skjermet av de andre valens elektronene

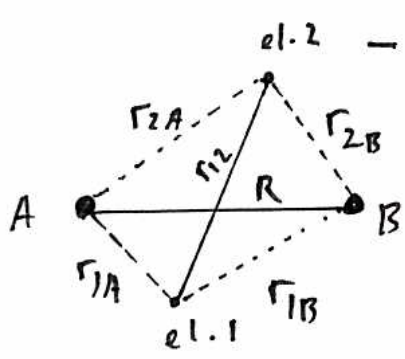
Kapittel 8: Molekylstruktur

Born-Oppenheimer-approximasjonen og elektroniske bølgefunksjoner

- Molekyler skiller seg fra atomer ved at de har to eller flere kjerner.
- Som i atomer beveger de tunge kjernene seg mye langsommere enn de lette elektronene.
- I Born-Oppenheimer-approximasjonen antar vi at kjernene er stasjonære i forhold til elektronene og bestemmer den elektroniske bølgefunksjonen for fastholdte kjerner.
- Hamilton-operatoren for et system av to elektroner og to fastholdte kjerner A og B, i avstand R fra hverandre:

$$\hat{H}(R) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} \quad \leftarrow \text{el. 1}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} \quad \leftarrow \text{el. 2}$$

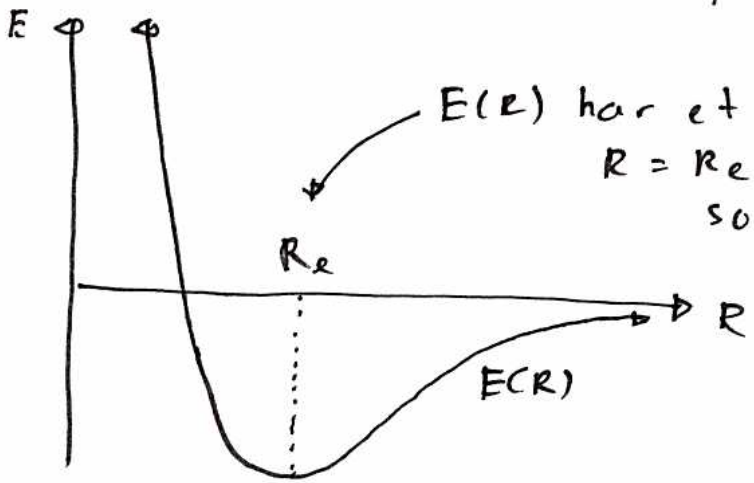


$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$\leftarrow$  elektron-elektronfrøstetning  
 $\leftarrow$  kjerne-kjernefrøstetning

→ For hver verdi av R har vi en ny elektronisk bølgefunksjon og en ny energi:

$$\hat{H}(R) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) = E(R) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$$



$E(R)$  har et minimum for  $R = R_e$  (likevektsavstanden), som gir et stabilt molekyl

### Mangepartikkelproblemet og variasjonsmetoden

- For fler elektron systemer (atomer og molekyler) kan vi ikke løse Schrödinger-ligningen eksakt: mangepartikkelproblemet
- For slike mangepartikkel systemer kan vi kun bestemme tilnærmede (approsimative) bølgefunksjoner  $\phi$ :

$$\hat{H}\phi \approx E\phi$$

- Hvordan bestemmes slike bølgefunksjoner?
- Vår ledetråd er variasjonsprinsippet:

- la  $\mathcal{E}[\phi]$  være forventningsverdien av energien for bølgefunksjonen  $\phi$  (eksakt eller tilnærmet):

$$\mathcal{E}[\phi] = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

← integrerer over hele rommet for alle elektroner.

- hvis  $\psi_{ex}$  er den eksakte grunntilstandsfunksjonen ( $H\psi_{ex} = E_{ex}\psi_{ex}$ ) og  $\phi$  er tilfeldig valgt, så gjelder

$$\mathcal{E}[\phi] \geq \mathcal{E}[\psi_{ex}] = E_{ex} \text{ (eksakt grunntilstandsenergi)}$$

- likhet gjelder kun når  $\phi = \psi_{ex}$

→ I variasjonsmetoden utnyttor vi dette resultatet og sier at  $\psi_a$  er bedre (mer nøyaktig) enn  $\psi_b$  hvis

$$\mathcal{E}[\phi_a] < \mathcal{E}[\phi_b]$$

→ Mer generelt kan vi bestemme approsimative bølgefunksjoner ved energioptimering:

$$E_{app} = \min_{\phi} \mathcal{E}[\phi] \geq E_{ex}$$

- i praksis minimerer vi over en begrenset klasse av tilnærmede bølgefunksjoner  $\phi$ .

## Hartree-Fock-metoden

→ La oss skrive bølgefunksjonen som en determinant:

$$\Phi(1, 2) = \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_b(1) \\ \varphi_a(2) & \varphi_b(2) \end{vmatrix} = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)$$

der  $\varphi_a$  og  $\varphi_b$  er spinorbitaler (orbitaler med  $\alpha$  eller  $\beta$  spin)

→ En slik bølgefunksjon kan aldri være eksakt for (vekselvirkende) elektroner.

→ Den beste determinantbølgefunksjonen får vi ved å anvende variasjonsmetoden: vi minimerer forventningsverdien av energien mhp formen av orbitalene:

$$\min_{\varphi_a, \varphi_b} \mathcal{E}[\Phi] = E_{\text{HF}} > E_{\text{ex}}$$

→ Denne fremgangsmåten gir oss Hartree-Fock-energien og Hartree-Fock-bølgefunksjonen

– for de fleste kjemiske systemer (atomer og molekyler) er feilen i HF-energien  $\sim 0.5\%$

→ HF-metoden gir en forenklet beskrivelse av vekselvirkningen mellom elektroner

– hvert elektron beveger seg i det midlere felt av alle andre elektroner

– elektronenes bevegelse er ikke korrelert i forhold til hverandre (utover at Pauliprinsippet er oppfylt)

→ Forbedrede beskrivelser tar hensyn til korrelasjonen mellom elektroner

– slike beregninger er mer kompliserte

– meget høy nøyaktighet kan oppnås

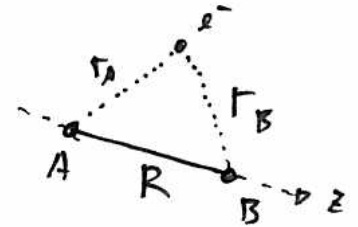
# H<sub>2</sub><sup>+</sup> - molekyl

→ Kun ett elektron - eksakt løsning mulig.

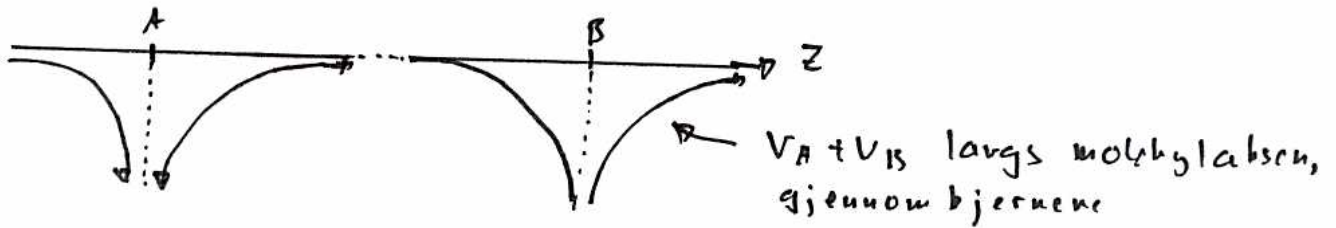
→ Hamilton-operatoren for H<sub>2</sub><sup>+</sup>:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_A + V_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$V_A = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} \quad V_B = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B}$$

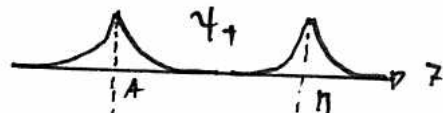


→ Anta først at kjernene er (uendelig) langt fra hverandre. Potensialet har da formen



- elektronet følger enten V<sub>A</sub> eller V<sub>B</sub> (aldri begge)
- bølgefunksjonen må ligne ± ψ<sub>1s</sub>(A) i nærheten av A og ± ψ<sub>1s</sub>(B) i nærheten av B. Dette kan realiseres på to måter:

$$\psi_+ = \psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)$$



$$\psi_- = \psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)$$



- elektron tettheten er identisk i de to tilfellene og den samme som i de separate atomene

$$\psi_+^2 = \psi_{1s}^2(A) + 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B) + \psi_{1s}^2(B) = \psi_{1s}^2(A) + \psi_{1s}^2(B)$$

$$\psi_-^2 = \psi_{1s}^2(A) - 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B) + \psi_{1s}^2(B) = \psi_{1s}^2(A) + \psi_{1s}^2(B)$$

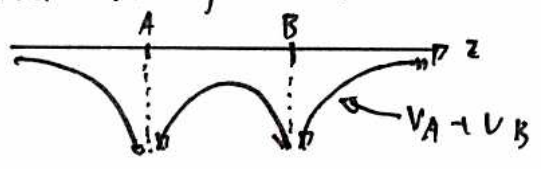
da ψ<sub>1s</sub>(A)ψ<sub>1s</sub>(B) = 0 (stor avstand mellom A og B)

- de to orbitalene ψ<sub>+</sub> og ψ<sub>-</sub> har derfor <sup>lik</sup> samme energi som ψ<sub>1s</sub> i atomene:

$$\hat{H}\psi_{\pm} = E_{1s}\psi_{\pm} \rightarrow \text{degenererte}$$

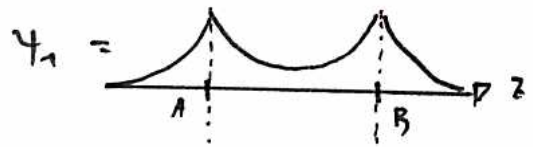
# H<sub>2</sub><sup>+</sup>-molekylet (forts.)

→ Anta nå at kjernene er nær hverandre

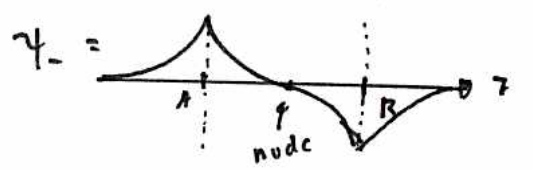


elektronet vil nå føle V<sub>A</sub> og V<sub>B</sub> samtidig.

→  $\psi_+$  og  $\psi_-$  har nå ulik tetthet



$$\psi_+^2 = \psi_{1s}^2(A) + \psi_{1s}^2(B) + \underbrace{2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)}_{\text{positivt overlapp}}$$



$$\psi_-^2 = \psi_{1s}^2(A) + \psi_{1s}^2(B) - \underbrace{2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)}_{\text{negativt overlapp}}$$

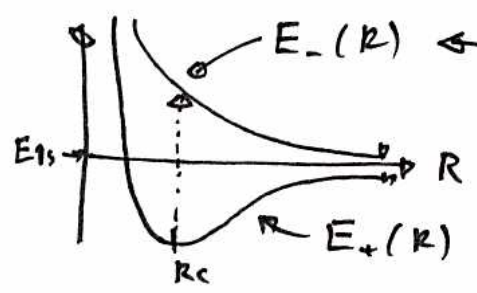
-  $\psi_+$  har nå økt tetthet mellom kjernene pga positivt overlapp (konstruktiv interferens)

-  $\psi_-$  har derimot reduert tetthet mellom kjernene pga negativt overlapp (destruktiv interferens) med node

→ Orbitalene er ikke lenger degenererte

$$E_+ < E_{1s} < E_- \quad \left[ \text{svl. part. i boks } \left[ \begin{array}{c} E_1 < E_2 \\ \psi_1 \quad \psi_2 \end{array} \right] \right]$$

→ Hvis vi plottes  $E_+$  og  $E_-$  som funksjoner av  $R$ , får vi



$E_-(R)$  ← ustabil, repulsiv tilstand; redusert ladning mellom kjernene gjør at molekylet dissosierer

$E_+(R)$  ← stabil, bundet tilstand; kjernene holdes sammen av elektronladningen mellom kjernene

→  $\psi_+$  kalles en bindende orbital (lavere energi enn  $\psi_{1s}$ )

$\psi_-$  kalles en antibindende orbital (høyere energi enn  $\psi_{1s}$ )

→ Ved å sende inn et foton, kan vi eksitere molekylet fra  $\psi_+$  til  $\psi_-$ . Molekylet faller da fra hverandre.

Dette kalles fotodissosiasjon (bindingsbrudd ved bestråling)

## Homonukleære diatomer

(62)

- Overgangen fra  $H_2^+$  (ett elektron) til  $H_2$  og andre homonukleære diatomer som  $N_2$  og  $O_2$  (flere elektroner) er den samme som overgangen fra hydrogenatomet (ett elektron) til tyngre atomer (flere elektroner)
- Vi anvender orbitalapprosimasjonen og okkuperer  $H_2^+$ -lignende orbitaler i stigende energetisk rekkefølge, med inntil to elektroner i hver orbital i henhold til Pauli-prinsippet og Hunds regel.
- For atomene ga denne fremgangsmåten (Aufbau-prinsippet) en forklaring på elementenes periødisitet (spesielt ionisasjonsenergien) ved å betrakte okkupasjonen av ualensskallet.
- For diatomene er det viktigste spørsmålet vi kan stille oss om de er stabile eller ustabile - dvs. er energien av et diatom lavere eller høyere enn energien av de tilsvarende separate atomene?
  - hvorfor danner ikke edelgassatomene stabile molekylar?
  - hvorfor er  $N_2$  mer stabilt enn  $O_2$ ?
  - hvorfor har  $O_2$  et magnetisk moment og ikke  $N_2$ ?
- For å kunne besvare disse spørsmålene må vi først vite noe om strukturen og energien av orbitalene i homonukleære diatomer.

# Orbitaler i homonukleære diatomer

(63)

→ I vår diskusjon av  $H_2^+$  brukket vi to orbitaler:

$$\psi_{\pm} = 1s_A \pm 1s_B$$

→ I virkeligheten eksisterer det uendelig mange  $H_2^+$ -orbitaler, svarende til ulike eksiterte tilstander av  $H_2^+$

- situasjonen er den samme som i H-atomet:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$$

→ Den enkleste måten å tenke seg  $H_2^+$ -orbitaler på er som lineærkombinasjoner av atomorbitaler (AOer)

$$\begin{aligned} \psi_+ &= 1s_A + 1s_B \\ \psi_- &= 1s_A - 1s_B \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \text{hvert par av (like) AOer danner} \\ \text{to molekylorbitaler (MOer)} \end{array} \right\}$$

- linear combination of atomic orbitals (LCAO)

→ Den eksakte formen av orbitalene i  $H_2^+$  er mer komplisert, men strukturen og den generelle formen er gitt ved slike enkle lineærkombinasjoner

→ Akkurat som for H-atomet bruktes en spesiell notasjon for molekylorbitalene i  $H_2^+$ , for klassifisering med hensyn på:

g) angulærmomentet om molekylaksen

$$L_z = m_l \hbar, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$ m_l $	$\sigma$	$\pi$	$\delta$
0	0	1	2

↳ inversjonssymmetri (paritet)

$$\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r}): \text{gerade (g)}$$

$$\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r}): \text{ungerade (u)}$$

↳ energi i forhold til tilsvarende AOer:

bindende MO: lavere enn for AOer

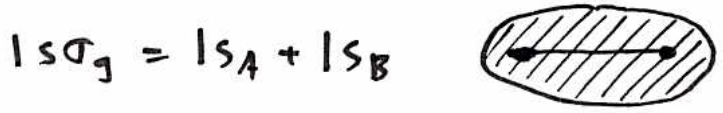
antibindende MO: høyere enn for AOer

(ergitt med asterisk)

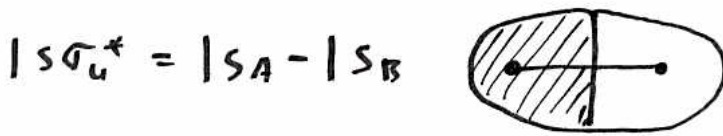


# σ-orbitaler

→ Fra 1s- og 2s-orbitalene kan vi lage følgende MOer:



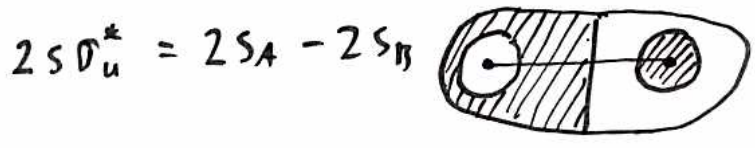
bindende  
- ingen noder



antibindende  
- nodeplan normalt på bindingen



bindende  
- intet nodeplan



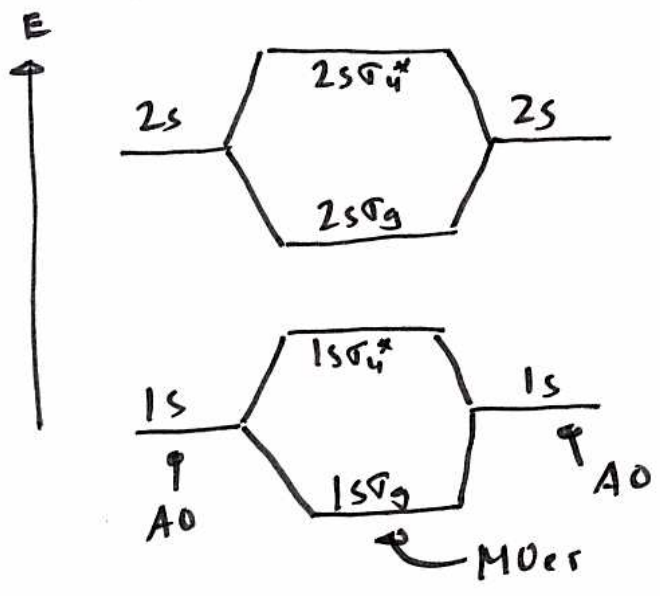
antibindende  
- nodeplan

→ Energirekkefølgen er gitt ved

$$1\sigma_g < 1s_A = 1s_B < 1\sigma_u^* < 2\sigma_g < 2s_A = 2s_B < 2\sigma_u^*$$

men avhenger av bindingsavstanden

→ Disse forholdene illustreres gjerne ved hjelp av et molekylorbitalenerginiivådiagram:



← diagrammet illustrerer degennerasjonen av 1s-orbitalene og av 2s-orbitalene ved uendelig avstand (separerte atomer) og splittingsen (hevingen) av denne degennerasjonen ved endelig avstand

→ Energiniivåene påvirkes av flere faktorer:

- kjerne ladning
- bindingsavstand
- antall elektroner (i et flerlektronssystem)

## 2pσ- og 2π-orbitaler

→ Vi må skille mellom p-orbitaler som ligger parallell med molekylaksen (z-aksen) og som står normalt på den: (69)

$$2p_z = 2p_0 \rightarrow \text{parallell med z-aksen, } m_l = 0$$

$$\left. \begin{aligned} 2p_x &= \frac{1}{2}(2p_1 + 2p_{-1}) \\ 2p_y &= \frac{1}{2i}(2p_1 - 2p_{-1}) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{står normalt på z-aksen} \\ &m_l = \pm 1 \end{aligned}$$

→ 2p<sub>z</sub>-orbitalene kan kombineres på følgende måte:

$$2p\sigma_g = 2p_{zA} - 2p_{zB} \quad \text{bindende}$$

$$2p\sigma_u^* = 2p_{zA} + 2p_{zB} \quad \text{antibindende}$$

- bevarer fortegn

- angulermomentet om molekylaksen er null (σ)

→ 2p<sub>x</sub>- og 2p<sub>y</sub>-orbitalene kan kombineres slik:

$$2p\pi_u = 2p_{xA} + 2p_{xB} \quad \text{bindende}$$

$$2p\pi_g^* = 2p_{xA} - 2p_{xB} \quad \text{antibindende}$$

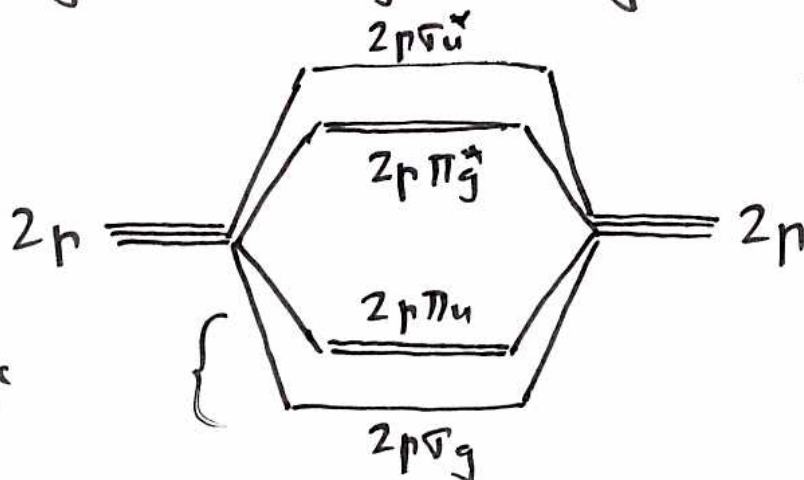
- tilsvarende for 2p<sub>y</sub>

- da 2p<sub>x</sub> og 2p<sub>y</sub> er degenererte, skriver vi gjerne

$$2p\pi_u \text{ og } 2p\pi_g^*$$

- angulermomentet om z-aksen er ±ħ (π)

→ Molekylorbitalenerginivådiagram



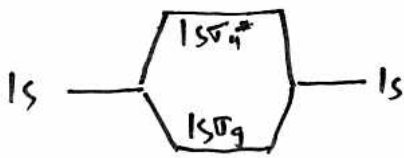
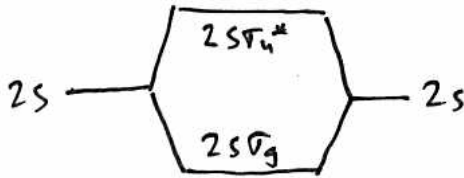
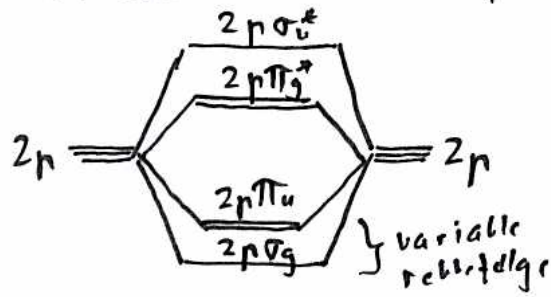
→ fra  $2 \times 3 = 6$  A-or  
dannes det  
 $1 + 2 + 2 + 1 = 6$  MO-er

→ degenerasjon  
er lavere i et  
diatom enn i  
et atom pga  
lavere symmetri

Variable  
rækkefølge

# Homonukleære diatomer

→ Vi anvender nå Aufbau-prinsippet på homonukleære diatomer



→ vi definerer bindingsorden som

$$b = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

der  $n$  = antall elektroner i bind. orbitaler

$n^*$  = antall elektroner i antibind. orb.

$b = 1$  ← enkelbinding

$b = 2$  ← dobbelbinding

$b = 3$  ← trippelbinding

→ vi skiller også mellom dia- og paramagnetiske molekyler:

diamagnetisk: alle elektroner parret

paramagnetisk: noen elektroner ~~uparret~~

	elektronkonfigurasjon	b	$R_e$ (pm)	magnetisme
$H_2$	$1s\sigma_g^2$	1	74	dia
$He_2$	$1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2$	0	$\infty$	dia ← ustabil
$Li_2$	$[He_2] 2s\sigma_g^2$	1	267	dia
$Be_2$	$[He_2] 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2$	0	$\infty$	dia ← ustabil
$B_2$	$[Be_2] 2p\pi_u^2$	1	159	<u>para</u>
$C_2$	$[Be_2] 2p\pi_u^4$	2	124	dia
$N_2$	$[Be_2] 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2$	3	109	dia ← <u>most stabil</u>
$O_2$	$[Be_2] 2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p\pi_g^2$	2	121	<u>para</u>
$F_2$	$[Be_2] 2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p\pi_g^4$	1	144	dia
$Ne_2$	$[Be_2] 2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p\pi_g^4 2p\sigma_u^2$	0	$\infty$	dia ← ustabil

→ alle molekyler unntatt  $He_2$ ,  $Be_2$ , og  $Ne_2$  er stabile, i overensstemmelse med eksperiment.

→  $He_2$  (Helium-dimeren) er ikke observert, men er ikke bundet på klassisk kjemisk måte

→  $B_2$  og  $O_2$  er paramagnetiske - uparrede elektroner gir opphav til et magnetisk moment

→  $N_2$  er det mest stabile diatom (trippelbinding) og har meget kort bindingslengde  $R_e \approx 109$  nm

## Anvendelse av variasjonsmetoden

→ Anta at vi ønsker å bestemme den beste  
 valgfunksjonen av formen

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

der  $\psi_1$  og  $\psi_2$  er kjente funksjoner og der  
 $c_1$  og  $c_2$  er ukjente koeffisienter

→ Ifølge variasjonsprinsippet får vi den beste  
 valgfunksjonen ved å minimere

$$E(c_1, c_2) = \frac{\int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \bar{H} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) d\tau}{\int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) d\tau}$$

med hensyn på  $c_1$  og  $c_2$ . (Antar reelle størrelser.)

→ Vi innfører notasjonen

$$H_{ij} = \int \psi_i \bar{H} \psi_j d\tau \quad \leftarrow \text{Hamilton-integraler}$$

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau \quad \leftarrow \text{overlapp-integraler}$$

og kan da skrive

$$E(c_1, c_2) = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}$$

der vi har benyttet at  $S_{12} = S_{21}$  og at  
 $H_{12} = H_{21}$  (kan vises).

→ For å finne minimum av  $E(c_1, c_2)$  setter  
 vi gradienten lik null:

$$\frac{\partial E(c_1, c_2)}{\partial c_1} = 0 \quad \& \quad \frac{\partial E(c_1, c_2)}{\partial c_2} = 0$$

→ Etter litt algebra finner vi da følgende to ligninger:

$$H_{11}c_1 + H_{12}c_2 = E(S_{11}c_1 + S_{12}c_2)$$

$$H_{21}c_1 + H_{22}c_2 = E(S_{21}c_1 + S_{22}c_2)$$

Dette er sekulærligningene, hvis løsning gir bølgefunksjonen ( $c_1$  og  $c_2$ ) samt energien  $E$ .

→ Sekulærligningene kan skrives på matrisform:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

→ Hvis vi innfører matrisenotasjonen

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad \leftarrow \text{Hamilton-matrisen}$$

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad \leftarrow \text{Overlapp-matrisen}$$

$$C = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad \leftarrow \text{ekspansjonskoeffisienter (bølgefunksjonen)}$$

kan vi skrive sekulærligningene på følgende korte form:

$$HC = ESC \quad \leftarrow \text{gjelder for vilkårlig mange koeffisienter}$$

Bemerk: dette er et generalisert egenverdi-problem, som kan løses med generelle metoder i lineæralgebra

Løsning av sekulærligningene

→ Sekulærligningene kan skrives på formen

$$(H - ES)\Phi = 0$$

→ Vi ønsker løsninger der  $\Phi \neq 0$ . Slike løsninger eksisterer kun dersom determinanten av  $H - ES$  forsvinner:

$$\det(H - ES) = 0$$

→ For to ukjente gir dette kravet

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

som kan ekspanderes som

$$(H_{11} - ES_{11})(H_{22} - ES_{22}) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0$$

Dette er en annengradsligning med to løsninger.

→ Hvis vi antar at

$$S_{11} = S_{22} = 1 \quad \& \quad S_{12} = S_{21} = 0$$

(som ofte gjelder), kan disse løsningene skrives på formen

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \mp \sqrt{4H_{12}^2 + (H_{11} - H_{22})^2}$$

Av de to løsningene svarer  $E_+$  til et minimum og  $E_-$  til et maksimum. Vi tolker derfor  $E_+$  som grunntilstandsenergien og  $E_-$  som energien av en eksitert tilstand.

→ Straks vi har bestemt energiene  $E_+$  og  $E_-$ , kan vi sette disse inn i sekulærligningene (en av gangen) og finne de tilsvarende koeffisientene:

$$H C_{\pm} = E_{\pm} \mathcal{S} C_{\pm}$$

→ Vi har dermed bestemt to bølgefunksjoner

$$\psi_{\pm} = C_{1\pm} \psi_1 + C_{2\pm} \psi_2$$

med to tilhørende energier  $E_{\pm}$ .

→ Generelt vil løsningen av sekulærligningene

$$H C = E \mathcal{S} C$$

ha  $n$  løsninger, der  $n$  er antall koeffisienter i bølgefunksjonen:

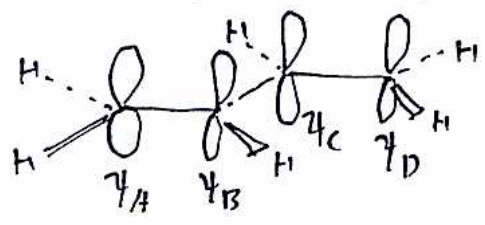
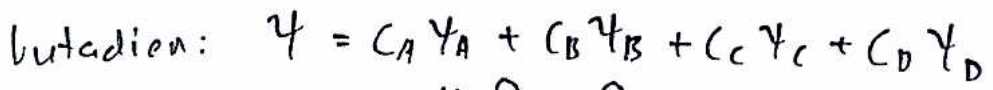
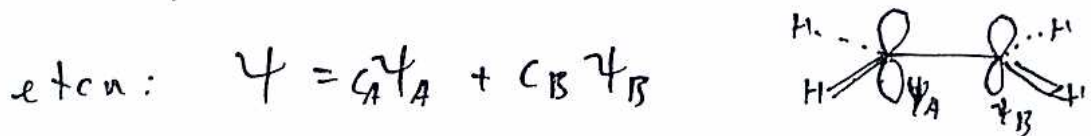
$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \psi_i$$

Disse løsningene representerer grunntilstanden og  $(n-1)$  eksiterte tilstander.

→ Sekulærligningene kan bestemmes med standard lineæralgebra metoder på regnemaskiner, med over en milliard ukjente koeffisienter  $C_i$ .

# Hückel-teori

- For generelle molekyler er bestemmelsen av MOer komplisert og kan kun gjennomføres via regnemaskiner.
- På 30-tallet utviklet Hückel en forenklet metode til bestemmelse av MOer, spesielt egnet til bestemmelse av  $\pi$ -orbitaler i konjugerte molekyler, dvs. molekyler med alternerende enkelt- og dobbeltbindinger.
- I konjugerte molekyler tenker vi oss at de lokaliserte  $\sigma$ -orbitalene bestemmer molekylenes generelle struktur, mens de delokaliserte  $\pi$ -orbitalene (som har høyere energi) bestemmer molekylenes kjemiske egenskaper.
- I Hückel-teori behandler vi kun  $\pi$ -elektron-systemet, som vi antar ikke vekselvirker med  $\sigma$ -elektron-systemet.
- $\pi$ -orbitalene skrives som lineærkombinasjoner av  $2p$ -orbitaler normalt på molekylplanet.





→ Hvis vi anvender variasjonsmetoden på  $\pi$ -elektron-systemene i eten og butadien, får vi følgende ligninger til å bestemme energien:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E S_{AA} & H_{AB} - E S_{AB} \\ H_{BA} - E S_{BA} & H_{BB} - E S_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{2. gradsligning}$$

sekulærdeterminanter

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E S_{AA} & H_{AB} - E S_{AB} & \dots & H_{AD} - E S_{AD} \\ H_{BA} - E S_{BA} & H_{BB} - E S_{BB} & \dots & H_{BD} - E S_{BD} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{DA} - E S_{DA} & H_{DB} - E S_{DB} & \dots & H_{DD} - E S_{DD} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{4. gradsligning}$$

→ Notasjon:

- $H_{AA}, H_{BB}, H_{CC}, H_{DD}$  ← Coulomb-integraler
- $H_{AB}, H_{AC}, H_{AD}, \dots, H_{CD}$  ← exchange- eller resonansintegraler
- $S_{AA}, S_{AB}, S_{AC}, \dots, S_{DD}$  ← overlapp-integraler.

→ I hydrokarboner er alle Coulomb-integralene identiske

$$H_{AA} = H_{BB} = H_{CC} = H_{DD} = \alpha < 0$$

→ I Hückel-teori gjør vi dessuten følgende forenklinger:

— alle resonansintegraler mellom naboatomer settes lik hverandre:

$$H_{AB} = H_{BC} = H_{CD} = \beta < 0$$

— alle andre resonansintegraler settes lik null:

$$H_{AC} = H_{AD} = H_{BD} = 0$$

— vi antar ortonormale  $z_p$ -orbitaler, dvs:

$$S_{AA} = S_{BB} = S_{CC} = S_{DD} = 1$$

$$S_{AB} = S_{AC} = S_{AD} = \dots = S_{CD} = 0$$

→ Med disse antagelser, forenkles sekulærdeterminanten betraktelig, og vi får følgende energiligninger:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \leftarrow \text{etcu}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \leftarrow \text{kvadranten}$$

→ Hückel-antagelserne er grove, men de gir oss en enkel og god modell for  $\pi$ -elektronene og deres orbitaler.

→ Løsning av energiligningen for etenmolekylet gir nå:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$
$$\Rightarrow \underline{E = \alpha \pm \beta}$$

→ For å bestemme orbitalens form, må vi gå tilbake til sekulærligningene:

$$H\psi = E\psi \Rightarrow \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = (\alpha \pm \beta) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow \begin{matrix} \alpha c_1 + \beta c_2 = (\alpha \pm \beta) c_1 \\ \beta c_1 + \alpha c_2 = (\alpha \pm \beta) c_2 \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} \beta c_2 = \pm \beta c_1 \\ \beta c_1 = \pm \beta c_2 \end{matrix} \Rightarrow c_2 = \pm c_1$$

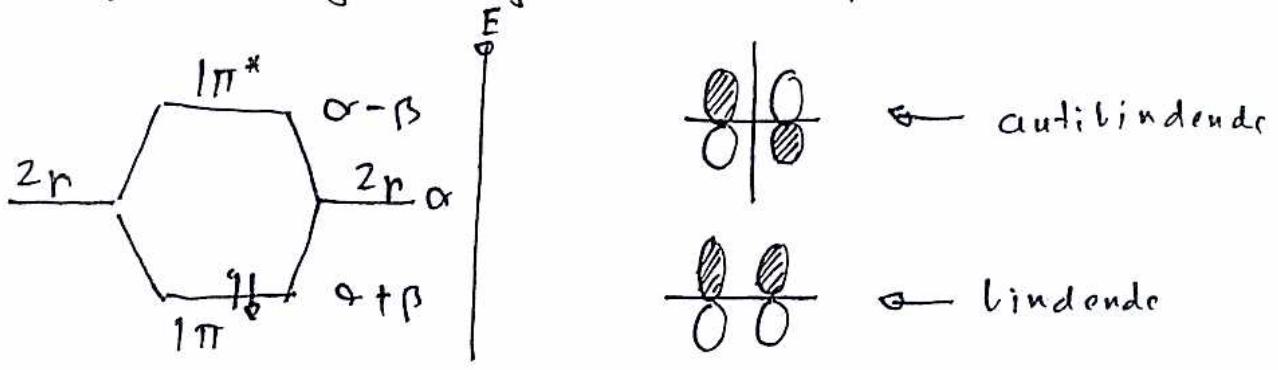
→ Hvis vi vilkårlig setter  $c_1 = 1$ , får vi følgende orbitaler:

$$\psi_+ = \psi_A + \psi_B, \quad E_+ = \alpha + \beta \quad \leftarrow \text{bindende}$$

$$\psi_- = \psi_A - \psi_B, \quad E_- = \alpha - \beta \quad \leftarrow \text{antibindende}$$

Hush: da  $\alpha < 0$  og  $\beta < 0$ , har vi at  $E_+ < E_-$

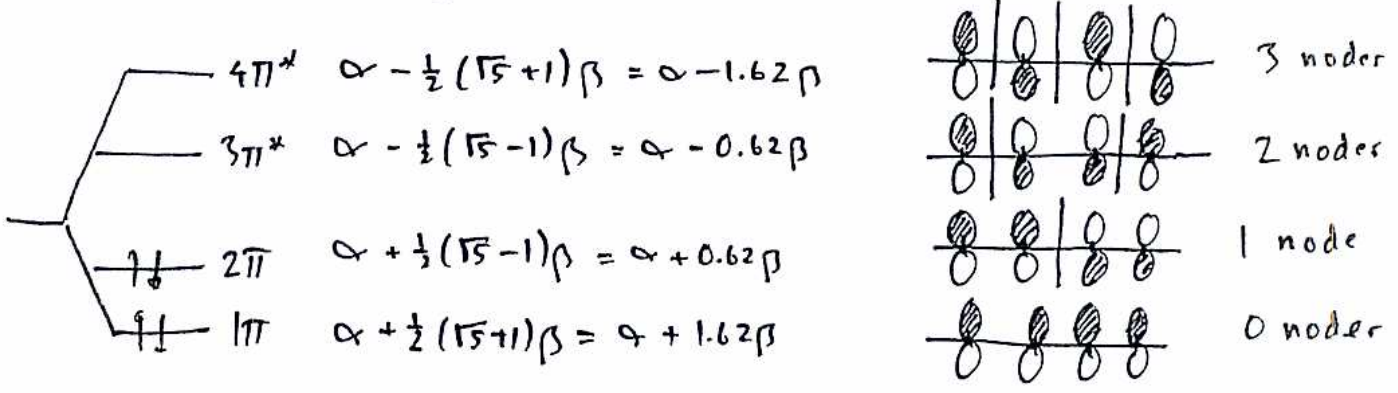
→ Energivåddiagram og orbitaler for eten:



- Hvert karbonatom bidrar med ett  $\pi$ -elektron
- begge elektronene går da i  $1\pi$ -orbitalen
- $\pi$ -elektronbindingsenergien er da gitt ved

$$E_{\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

→ For butadien gir Hückel-teori følgende beskrivelse:



- $\pi$ -elektron energien er nå

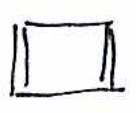
$$E_{\pi} = 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta$$

- Er denne energien lavere eller høyere enn energien av to separate etenmolekyler?

$$\begin{aligned} \epsilon &= E_{\pi} - 2 E_{\pi}(\text{eten}) = \text{delokaliseringsenergien} \\ &= 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 2(\sqrt{5}-2)\beta = 0.47\beta \end{aligned}$$

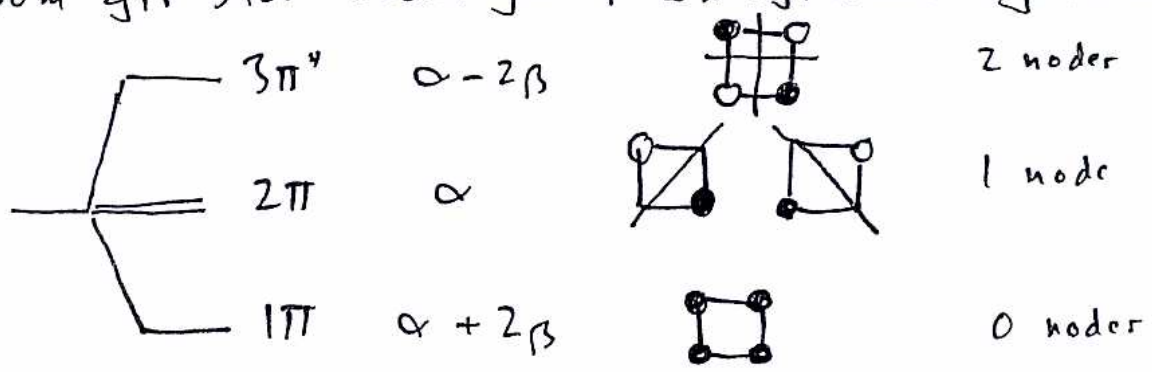
- Da  $\epsilon = 0.47\beta < 0$  sier vi at butadien-molekylet er stabilisert ved konjugasjon (resonans).

→ I syklobutadien har vi også to dobbeltbindinger, men flere naboatomer:



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

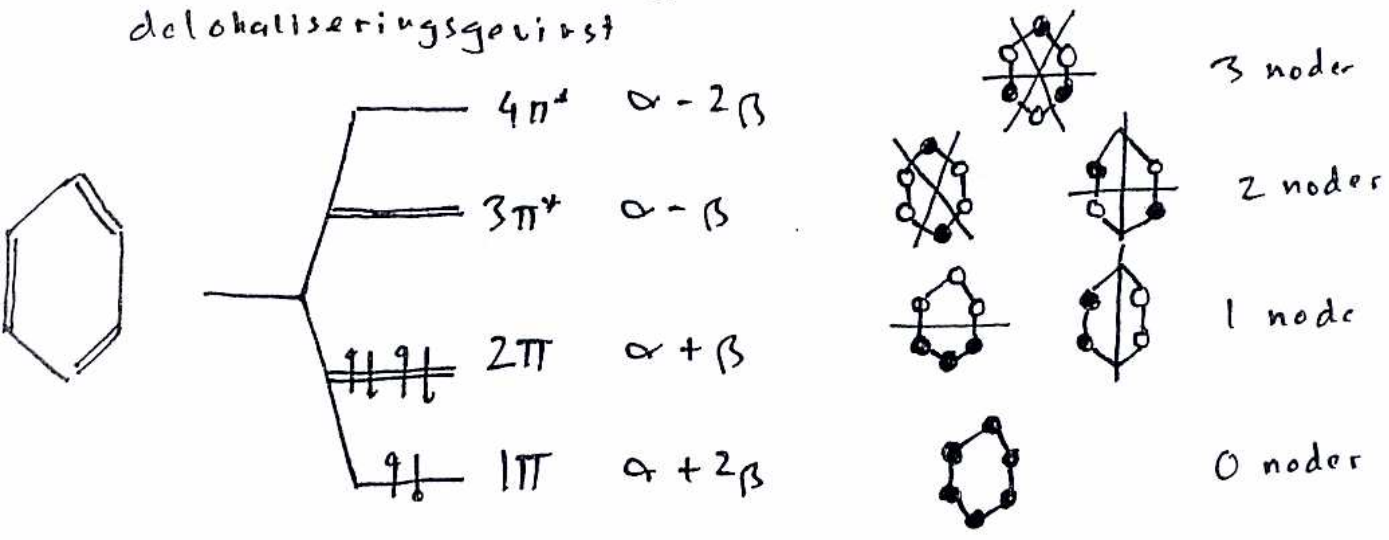
— bemærk  $\beta$  nederst til venstre og øverst til højre, som gir store ændringer i energinivådiagrammet:



— vi har nå ingen delokaliseringsevinst:

$$E_{\pi} = 4\alpha + 4\beta = 2E_{\pi}(\text{eten}), \quad \epsilon = 0$$

→ For benzen-molekylt gir imidlertid Hückel-teori stor delokaliseringsevinst



—  $\pi$ -elektronenergien:

$$E_{\pi} = 6\alpha + 8\beta$$

— delokaliseringsevinst:

$$\epsilon = E_{\pi} - 3E_{\pi}(\text{eten}) = 2\beta$$

— aromatisitet: 4n+2-regelen