

7.1

Et system bestående av to interagerende hydrogenatomer

A og B har en elektronisk Hamiltonoperator

$$H_{AB} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} \\ - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} \\ + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

altid kinetisk energi til hvert av de to elektronene, tiltrekking av de to elektronene til de to kjernene, samt elektron repulsjon. Når systemene ikke interagerer, dvs. at de er langt fra hverandre, vil  $r_{12} \rightarrow 0$  og enten  $r_{1A} \rightarrow 0$  og  $r_{2B} \rightarrow 0$  eller  $r_{1B} \rightarrow 0$  og  $r_{2A} \rightarrow 0$ . Hvilket elektron vi kaller 1 og 2 er uinteressant i denne sammenheng, og vi kan velge f.eks  $r_{1B} \rightarrow 0$  og  $r_{2A} \rightarrow 0$ .

Dette gir

$$H_{AB} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}}$$

eller

$$(*) H_{AB} = H_A + H_B$$

der  $H_A$  og  $H_B$  er Hamiltonoperatorne for enkeltstående hydrogenatomer, f.eks er

$$H_A = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}}$$

## 7.1 forts.

Bølgefunksjonen til et slikt system av ikke interagerende hydrogenatomer vil være et produkt av bølgefunksjonene til to enkeltstående hydrogenatomer,

$$\underline{\underline{\psi_{AB} = \psi_A \cdot \psi_B}}$$

Dette kan vises ved antagelse om at  $\psi_{AB}$  kan skrives på produktformen over og deretter sette denne inn i Schrödingers ligning, gitt  $H_{AB}$  ved (4),

$$H_{AB} \psi_{AB} = (H_A + H_B) \psi_A \cdot \psi_B \stackrel{!}{=} E_{AB} \psi_{AB}$$

Da  $H_A$  kun virker på  $\psi_A$  og  $H_B$  kun virker på  $\psi_B$  får vi ved å dividere på  $\psi_{AB} = \psi_A \cdot \psi_B$

$$\frac{1}{\psi_A \cdot \psi_B} \left( (H_A \psi_A) \psi_B + \psi_A (H_B \psi_B) \right) \stackrel{!}{=} E_{AB}$$

eller

$$\frac{H_A \psi_A}{\psi_A} + \frac{H_B \psi_B}{\psi_B} \stackrel{!}{=} E_{AB}$$

Da dette må gjelde for alle verdier av  $\vec{r}_1$  og  $\vec{r}_2$  må første og andre ledd begge være konstanter.

Kaller vi disse  $E_A$  og  $E_B$  ser vi at

$$H_A \psi_A = E_A \psi_A, \quad H_B \psi_B = E_B \psi_B$$

og at  $E_{AB} = E_A + E_B$ , der  $E_A, E_B, \psi_A$  og  $\psi_B$  er løsninger av Schrödingers ligning for to H-atomer ■

7.2

Vi skal her skrive ned singlet spinorbital-  
bølgefunksjonen til den første eksiterte tilstanden  
til heliumatomet (med ett elektron i 1s og ett i 2s).

Denne tilstanden kan skrives som et produkt  
av en symmetrisk romfunksjon og en antisymmetrisk  
spinnfunksjon

$$\psi_{1s2s}^{\text{singlet}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1s(1) 2s(2) + 1s(2) 2s(1) \right) \cdot \left( \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) \right)$$

7.3

Vi skal vise at

$$\psi(1,2) = \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_a(2) \\ \psi_b(1) & \psi_b(2) \end{vmatrix}$$

er antisymmetrisk ved ombytte av elektron 1 og 2

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \\ &= - \left( \psi_a(2)\psi_b(1) - \psi_b(2)\psi_a(1) \right) \\ &= - \begin{vmatrix} \psi_a(2) & \psi_a(1) \\ \psi_b(2) & \psi_b(1) \end{vmatrix} = -\psi(2,1) \quad \square \end{aligned}$$

Vi har vist at  $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$ , mao. at  $\psi(1,2)$  er  
antisymmetrisk mhp. ombytte av elektronene 1 og 2.

7.4

Første ioniseringsenergi til Na, K og Rb er oppgitt til å være hhv. 5,14 eV, 4,34 eV og 4,17 eV. Vi skal basert på likning (7.37), gitt ved

$$E = 13,6 \times \left[ \frac{Z-\sigma}{n} \right]^2 \text{ eV}$$

beregne den effektive kjerneladningen ( $Z_{\text{eff}} = (Z-\sigma) \cdot e$ ) de ytterste s-elektronene opplever. For det ytterste elektronet er  $n=3, 4$  og  $5$  for hhv. Na, K og Rb. Ved relasjon

$$Z_{\text{eff}} = n \sqrt{\frac{E}{13,6 \text{ eV}}} e$$

får vi effektiv kjerneladning  $Z_{\text{eff}}^{\text{Na}} = 1,84 e$ ,  $Z_{\text{eff}}^{\text{K}} = 2,26 e$  og  $Z_{\text{eff}}^{\text{Rb}} = 2,77 e$ .

7.5

Andre ioniseringsenergi i Li er 75,6 eV. Vi skal her beregne den effektive kjerneladningen erfart av et 1s elektron. Vi må da se bort fra effekten 2s elektronene eventuelt har for skjerming av 1s elektrone. Dette er ikke urimelig da 2s elektronene i gjennomsnitt er mye lengere fra kjernen enn 1s elektronene. Benytter vi formelen over (fra 7.4)

får vi  $Z_{\text{eff}}^{\text{Li}, 1s} = 2,36 e$ , dvs en skjerming på 0,64 e.

Dette er andel, men ikke nok til å skjerme det andre elektronet i 1s fra kjernen.

7.6

I kovalente enkeltbindinger er radiusen til

Na  $0,154 \text{ nm}$  og til Mg  $0,136 \text{ nm}$ .

Vi skal her forklare hvorfor radiusen blir mindre på tross av at de to ytterste elektronene i Mg frastøter hverandre.

Da de to elektronene i 3s ikke skjermer hverandre i særlig grad vil effekten

av å pke kjerneladningen med en være

at de to elektronene i 3s orbitalen

til Mg føler en større effektiv kjerneladning

enn 3s elektronet i Na. Resultatet

blir mindre radius.

7.7

Hartree-Fock SCF beregninger indikerer at energien til 4s-orbitalen til vanadium ligger høyere enn 3d-orbitalen i grunntilstanden;

$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ . Vi skal forklare hvorfor  $[\text{Ar}] 3d^4 4s^1$  og  $[\text{Ar}] 3d^5$  begge er mindre stabile enn grunntilstanden.

Svaret her er ikke helt åpenlyst, så oppgaven egner seg best til å eksemplifisere vanskelighetene som oppstår for enkelte innkuddsmetaller (fordi 4s og 3d orbitalenergiene er svært like).

## 7.7 forts

Hadde man sett bort fra skjerming ville energiene

$3d = 3p = 3s$ , men pga. høyere angulært

moment vil  $3d > 3p > 3s$  da  $3d$  elektronene

er lengere bort fra kjernen enn  $3p$  elektronene og

derfor vil bli mer skjermet. Skjermingen har så mye

å si, at i de fleste tilfeller vil  $4s < 3d$  mens

det for noen innkuddsmetaller er motsatt;  $3d < 4s$ .

På tross av dette vil f.eks.  $[Ar] 3d^3 4s^2$  være mer

stabilt enn både  $[Ar] 3d^4 4s^1$  og  $[Ar] 3d^5$

Før vi kommer med en forklaring på dette bør vi nevne

at i Hartree-Fock metoden vil interaksjonene mellom

elektronene være midlet, og tar derfor ikke godt nok

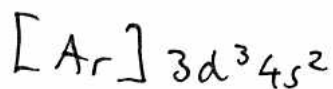
hensyn til elektronrepulsjonen mellom elektronene.

Fyller vi ett elektron i  $3d$ -orbitalen til vanadium

er fremdeles  $3d < 4s$ , men dersom vi prøver å

legge enda et elektron i  $3d$  vil elektronrepulsjonen

føre til at  $3d > 4s$ . Som et resultat av dette vil



være mest stabilt.

7.8

Pauli prinsippet sier at for fermioner, som for eksempel elektroner, må den totale bølgefunksjonen være antisymmetrisk. Av dette følger Paulis eksklusjonsprinsipp som sier at to fermioner ikke kan være i samme tilstand, mao. kan det kun være ett elektron i hver spinnorbital eller to i hver romorbital.

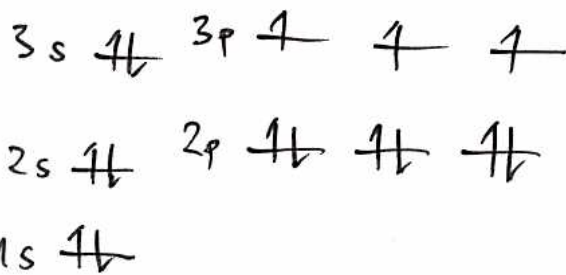
Hunds regel sier at av tilstander hvis forskjell kun er en tall uparrede elektroner vil tilstanden(e) med flest uparrede elektroner ha lavest energi.

Fluor F,  $Z=9$



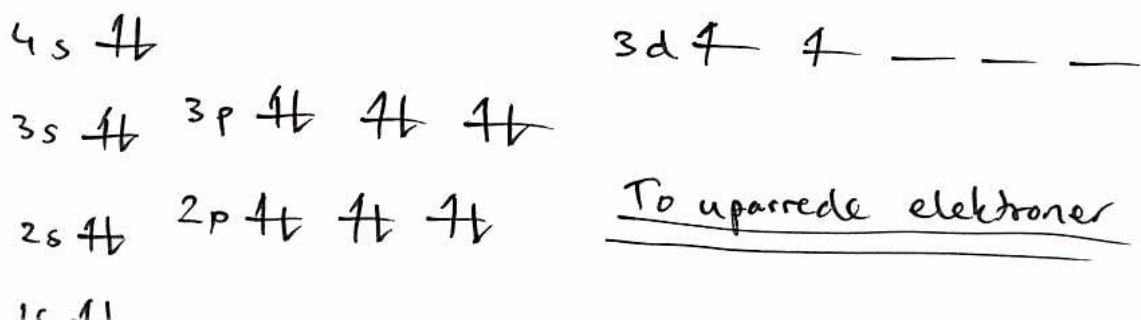
Ett uparret elektron

Fosfor P,  $Z=15$



Tre uparrede elektroner

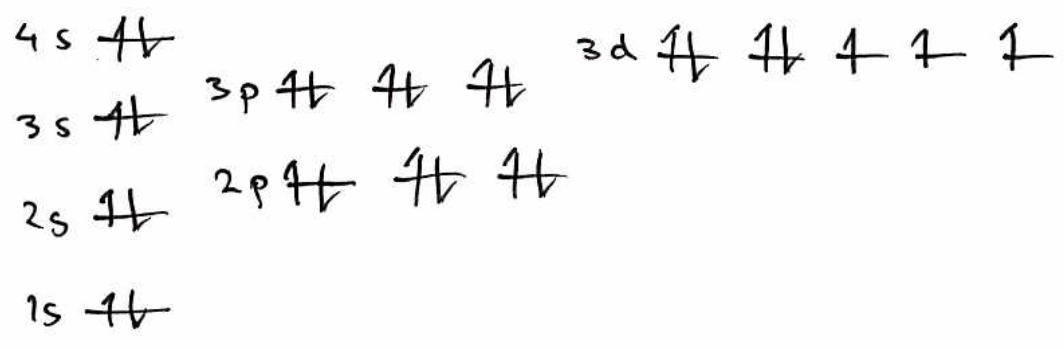
Titanium Ti,  $Z=22$



To uparrede elektroner

7.8 ferts.

Kobolt Co, Z=27



Three unpaired electrons

7.9

Ioniseringsenergien til svovel er mindre enn for fosfor på tross av at trenden er økende ioniseringsenergi når Z øker fra 11 til 18.

Den generelle trenden kan forklares med at den effektive kjerneladningen de ytterste elektronene opplever blir større og større med økende Z, fordi skjermingen bare er delvis. Når man går fra fosfor til svovel gjelder også dette. I tillegg må to elektroner fylle samme romorbital, noe som fører til økt elektron-repulsjon. Av de to effektene er altså elektron-repulsjonen størst (pga. ioniseringsenergien).

Fosfor Z=15

Svovel Z=16

