

Föreläsning 8, Fysik B för D2

Thomas Nilsson

November 24, 1997

30 Tidiga atommodeller

De äldsta föreställningarna om atomen under 1800-talet var att den var en hård liten sfär, vilket stämde bra med kinetisk gasteori. Senare upptäcktes elektronen, vilket gjorde att denna bild fick revideras. J.J. Thomson antog i sin **russinkaksmodell** att elektronerna satt fördelade i en positiv massa som russin i en kaka.

Detta var emellertid oförenligt med de experiment som Rutherford gjorde 1911, där man lät α -partiklar från ett radioaktivt preparat träffa en mycket tunn guldfolie. De flesta partiklarna passerade igenom folien utan större effekt, men ett fåtal spreds tillbaka i stora vinklar. Rutherford drog slutsatsen att atomens massa var koncentrerad till en liten **atomkärna** i atomens mitt. Elektronerna cirkulerade i banor omkring denna atomkärna och utgjorde den dominerande delen av atomens volym.

Som vi såg tidigare så har denna modell några fundamentala problem: de kvantiserade energierna kan inte förklaras i denna klassiska modell, och en (centripetal-)accelererad laddning strålar ut energi.

31 Bohrs atommodell - kvantmekaniskt

Vi såg tidigare att Bohrs atommodell kunde förklara de tillåtna energierna i utmärkt överensstämmelse med experimentella data. Emellertid var de argument som användes något "luddiga", så vi ska nu istället använda den vågformalism som har gått igenom senare.

Den potentiella energin runt en proton (vätekärnan) är:

$$U(r) = -k_e \frac{e^2}{r} \quad (1)$$

där k_e är Coulomb-konstanten och r avståndet

mellan protonen och elektronen. Vi kan nu sätta in potentialen i Schrödingerekvationen och lösa denna (fast i 3 dimensioner), men här nöjer vi oss med att bara titta på några lösningar av denna. För de tillåtna energierna fås:

$$E_n = -\left(\frac{k_e e^2}{2a_0}\right) \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} eV \quad (2)$$

Detta är exakt vad vi fick tidigare.

Jämfört med de 1-dimensionella problem som fanns tidigare har vi nu fler frihetsgrader, 3 st. Dessa kommer till uttryck i de **kvanttal** som krävs för att beskriva systemet. Dessa är:

n huvudkvanttal - $[1, \infty]$

ℓ banimpulsmoment - $[0, n - 1]$

m_ℓ magnetiskt banimpulsmoment $[-\ell, \ell]$

Elektroner med samma huvudkvanttal $n = 1, 2, 3, \dots$ sägs forma **skal** med beteckningarna K, L, M, \dots , och tillstånden med samma banimpulsmoment sägs forma **subskal**, med beteckningarna s, p, d, f, g, h, \dots för $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

32 Väteatomens vågfunktioner

Den enklaste tänkbara vågfunktionen för väteatomen är $1s$, alltså $n = 1, \ell = 0$. Den skrivs på följande sätt:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (3)$$

där a_0 som tidigare är Bohrradien. För sannolikheten gäller som tidigare att den är $|\psi_{1s}|^2 dV$ för att finna elektronen i en volym dV . Denna vågfunktion är sfäriskt symmetrisk, och vi kan

definiera en radiell sannolikhetsfördelning genom att kompensera för det sfäriska skal som varje volym $dV = 4\pi r^2 dr$ upptar. Då fås:

$$P(r) = 4\pi r^2 |\psi_{1s}|^2 = \left(\frac{4r^2}{a_0^3}\right) e^{-2r/a_0} \quad (4)$$

Genom att ta fram maximum för detta fås $r_{mp} = a_0$, men medelvärde av r är större och vi har en diffus elektronfördelning i enlighet med Heisenbergs osäkerhetsrelation.

Nästa vågfunktion är $2s$ -tillståndet, med $n = 2$, $\ell = 0$ som skrivs:

$$\psi_{2s}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0} \quad (5)$$

Se fig. 42.8 för de radiella sannolikhetsfördelningarna.

För nästa tillstånd, $2p$ gäller inte längre att vågfunktionen är sfäriskt symmetrisk, utan den ser ut som i fig. 42.3 med symmetri längs x-, y- respektive z-axeln för $m_\ell = 1, 0, -1$.

33 Kvanttal

33.1 Banimpulsmoment

Vi hade i Bohrs enkla modell att banimpulsmomentet var kvantiserat. Detta måste modifieras eftersom det sade att väteatomens grundtillstånd, $n = 1$ hade ett banimpulsmoment. Vi kan generellt säga att en atom med huvudkvanttalet n kan ha följande kvantiserade värden på banimpulsmomentet:

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar \quad \ell = 1, 2, 3, \dots, n-1 \quad (6)$$

33.2 Magnetiskt banimpulsmoment

Om vi applicerar ett svagt magnetiskt fält kring vår atom så kommer detta att definiera en riktning i rummet (z-axeln). Då banimpulsmomentet är en vektor, kommer den att ha en riktning relativt detta. Vi får då **projektionen** L_z på z-axeln:

$$L_z = m_\ell \hbar \quad (7)$$

För ett givet värde på ℓ har vi då enligt (6) $L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$. Projektionen på z-axeln kommer då att kunna anta värden enligt $-\ell\hbar, -(\ell-1)\hbar, \dots, 0, \dots, (\ell-1)\hbar, \ell\hbar$ Se fig. 42.10. L har enligt Heisenbergs osäkerhetsrelation inte en fixerad riktning i rymden utan precesserar i en kon.

33.3 Spinn

Stern och Gerlach gjorde 1921 ett försök med silveratomer som fick passera igenom ett inhomogent magnetiskt fält. Strålen splittrades upp i två komponenter beroende på hur det magnetiska momentet μ_z linjerades upp. För att förklara detta räckte det inte med att anta att det magnetiska momentet beror på banimpulsmomentet enbart. Om man dessutom antar att elektronen har **spinn** så kan man förklara Stern-Gerlachs experiment. Spinn har historiskt förståtts som om elektronen spinner kring sin egen axel, vilket är en bild som är felaktig. Spinn har ingen makroskopisk motsvarighet utan måste förstås som en kvantmekanisk egenskap hos elektronen. **Spinnkvanttalet** s är $\frac{1}{2}$ för elektronen, och **spinnbanimpulsmomentet** blir då analogt med L :

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (8)$$

Vi har på samma sätt ett **magnetiskt spinnkvanttal** $m_s = \pm\frac{1}{2}$ vilket ger en z-komponent av spinnbanimpulsmomentet enligt:

$$S_z = m_s \hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar \quad (9)$$

Se fig. 42.12. Vi säger att elektronerna med $m_s = +1/2$ har "spinn upp" och de med $m_s = -1/2$ har "spinn ned". Magnetiska momentet är relaterat till spinnets genom

$$\mu_s = -\frac{e}{m} \mathbf{S} \quad (10)$$

med z-komponenten

$$\mu_{sz} = \pm\frac{e\hbar}{2m} \quad (11)$$

Detta ger uppsplittringen i två komponenter.

34 Uteslutningsprincipen

Vi har sett att det krävs fyra kvanttal för att karakterisera en elektron, n, ℓ, m_ℓ, m_s . Hur många elektroner kan ha en viss uppsättning kvanttal? Detta behandlas i Paulis uteslutningsprincip:

Ingen elektron kan ha samma uppsättning kvanttal som en annan elektron.

Vi har sett tidigare för väteatomen att det första tillståndet har lägst energi, vilket också gäller för

tyngre atomer. Utan uteslutningsprincipen skulle alla elektroner hamna i grundtillståndet. Nu fylls istället skalerna succesivt på tills dess tillräckligt många elektroner finns för att balansera kärnans laddning.

En **orbital** är ett elektrontillstånd som definieras av kvanttalen n, ℓ, m_ℓ . Då vi har från tidigare att $m_s = \pm \frac{1}{2}$ kan varje orbital maximalt ha två elektroner.

För att ta fram antalet möjliga orbitaler för ett givet huvudkvanttal måste man summera alla kombinationsmöjligheter som är tänkbara enligt urvalreglerna för n, ℓ, m_ℓ . För antalet elektroner med ett givet n kan ℓ, m_ℓ anta

$$\begin{aligned} & \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) \\ &= 1 + 3 + \dots + (2(n-2) + 1) + (2(n-1) + 1) \\ &= n \frac{2(n-1) + 2}{2} \\ &= n^2 \end{aligned}$$

värden, alltså $2n^2$ då m_s tas med.

Då man succesivt adderar elektroner till en atom (se fig. 42.13) så har ofta flera möjliga tillstånd samma energi. De fylls då i den ordning som följer **Hunds regel**:

ordningen som orbitalerna fylls är sådan att ett maximalt antal elektroner har oparade spinn.

35 Periodiska systemet

Dmitri Mendeljev sorterade 1871 de då kända grundämnena i en tabell efter deras massor och kemiska egenskaper. Detta var det första **periodiska systemet**. De luckor som fanns var ännu inte upptäckta element som sedan kunde identifieras inom några decennier.

I periodiska systemet är grundämnena sorterade så att alla element i en kolumn har liknande kemiska egenskaper. Detta kan förklaras av **elektronstrukturen** som bestämmer hur grundämnet reagerar. Element i samma kolumn har liknande yttre elektroner, exempelvis har ädelgaserna ett fyllt yttre elektron(sub)skal, så det är svårt att bryta loss någon elektron därifrån. Likaledes är det svårt att addera en elektron till atomen då den

i så fall hamnar i ett nytt elektronskal vilket ligger på en betydligt högre energi. Ädelgaser deltar därför svårigen i kemiska reaktioner. Hos alkalimetallerna (Li, Na, K, ...) är den sista elektronen den enda i det yttre skalet och avges lätt, dessa är därför mycket reaktiva.