

# Föreläsning 9, Fysik B för D2

Thomas Nilsson

November 26, 1997

## 30 Atomära spektra

Som sades tidigare så emitterar/absorberar atomer ljus med karakteristiska våglängder som överensstämmer med övergångar mellan olika kvanttillstånd i atomen. Vi har tidigare bara diskuterat tillstånd där huvudkvanttalet  $n$  skiljer sig. Vi har i fig. 42.14 en del av vätes nivåschema, och kan se att det finns tillstånd med  $\ell = 0, 1, 2$ . För så kallade *tillåtna övergångar* gäller **urvalsregeln**:

$$\begin{aligned}\Delta\ell &= \pm 1 \\ \Delta m_\ell &= 0, \pm 1\end{aligned}$$

Andra övergångar kallas *förbjudna* vilket inte innebär att de inte existerar, men sannolikheten för dessa är marginell jämfört med de tillåtna.

Då banimpulsmomentet ändras vid övergången kräver detta att fotonen måste medföra banimpulsmoment. Detta sker på ett sätt som är överensstämmande med att fotonen har spinnet **1**.

Fig. 42.15 visar jonisationsenergin som en funktion av  $Z$ , vi kan se hur den stiger kraftigt vid fyllda skal (ädelgaser).

### 30.1 Flerelektronatomer

Vi hade tidigare för väteliknande system att energierna ökade med Coulombväxelverkan:

$$E_n = -\frac{13.6Z^2}{n^2} eV \quad (1)$$

Detta är endast korrekt då vi har endast **en** elektron som är bunden till atomen, då det är flera så kommer de inre elektronskalen att skärma av kärnans laddning från de yttre elektronerna och vi får en effektiv laddning  $Z_{eff}$  som beror av  $n$  och  $\ell$  vilket ger

$$E_n = -\frac{13.6Z_{eff}^2}{n^2} eV \quad (2)$$

## 31 Röntgenstrålning

Röntgenstrålning är fotoner som emitteras vid de-excitation av atomen efter att en av elektronerna i ett inre skal har slagits ut. Typiskt sker detta genom att en metall bombarderas med högenergetiska elektroner som kolliderar med de atomära elektronerna. Man får då ut fotonenergier som är  $> 10000 eV$ , med våglängder mellan  $0.001 nm$  och  $0.1 nm$ . Röntgenstrålning är ett exempel på **joniserande strålning**, strålning som har tillräckligt hög energi för att slå ut elektroner från en atom och på så sätt jonisera denna. Ett röntgenspektrum visas i fig. 42.16 med de **karakteristiska**  $K_\alpha$ - och  $K_\beta$ -topparna. Dessa härrör från övergångar till grundtillståndet ( $K$ -skalet) från  $L$ - respektive  $M$ -skalet, i det senare fallet får vi alltså kortare våglängd - högre fotonenergi. Det "hål" som skapas av den utslagna elektronen kommer genom succesiv fotonemission att "vandra" uppåt i tillstånden.

Man kan approximativt studera hur energin hos  $K_\alpha$ -fotonerna varierar med atomnumret genom att använda (2). Det ryms två elektroner i  $K$ -skalet och dessa skärmar delvis varandra från kärnans laddning så vi kan anta att  $Z_{eff} = (Z - 1)e$ . Då blir elektronens energi i  $K$ -skalet enligt (2):

$$E_K = -13.6(Z - 1)^2 \quad (3)$$

För  $L$ -skalet kan vi anta att skärmning endast sker från den elektron som befinner sig i  $K$ -skalet, vilket också ger  $Z_{eff} = (Z - 1)e$  med energin:

$$E_L = -\frac{13.6(Z - 1)^2}{4} \quad (4)$$

För en  $K_\alpha$ -foton fås då energin:

$$E_{K_\alpha} = E_L - E_K = 13.6(Z-1)^2\left(1 - \frac{1}{4}\right) = C((Z-1)^2) \quad (5)$$

Man kan då göra en Moseley-plot av  $\sqrt{1/\lambda_{K_\alpha}}$ , vilket är proportionellt mot  $E_{K_\alpha}$ , som en funktion av  $Z$  varvid man får en rät linje enligt

$$\sqrt{1/\lambda_{K_\alpha}} = D(Z-1) \quad (6)$$

Se fig. 42.17. Moseley kunde använda denna plot för att förutsäga atomnumret för ett antal tidigare okända grundämnen.

## 32 Atomära övergångar - LASER

Röntgenstrålning var ett specialfall av **atomära övergångar**, vi ska nu titta på dessa mer generellt. Atomära övergångar sker normalt genom att en foton emitteras eller absorberas. Fig. 42.19 visar **stimulerad absorption** av en foton som har energin  $hf = \Delta E$  där  $\Delta E$  är energiskillnaden mellan de atomära initial- och finaltillstånden. Efter absorptionen är atomen i ett **exciterat tillstånd**. Ett exciterat tillstånd kommer normalt att mycket snabbt desexciteras (typiskt efter ett fåtal nanosekunder) genom att skicka ut en foton samtidigt som elektronen "faller ner" till grundtillståndet igen. Detta kallas **spontan emission** och visas i fig. 42.20.

En tredje process är **stimulerad emission**, där vi har en atom i ett exciterat tillstånd  $E^* = E_2 - E_1$  och en inkommande foton med energin  $hf = E^*$ , se fig. 42.21. Då ökar den inkommande fotonens elektromagnetiska fält sannolikheten för att den exciterade atomen ska desexciteras, och vi har därefter två fotoner med samma energi i fas med varandra. Vanligtvis befinner sig långt fler atomer i det lägre energitillståndet än i det högre (Boltzmannfördelningen), så sannolikheten för att en foton ska stimulera en desexcitation är långt mindre än att fotonen absorberas. Om vi ska kunna få någon typ av "kedjereaktion" som i en LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) krävs det att vi ändrar förutsättningarna:

**I** det krävs att vi har fler atomer i tillståndet med högre än i tillståndet med lägre energi, så kallad **inverterad population**

**II** det exciterade tillståndet måste vara relativt långlivat, **metastabilt**, så att stimulerad emission är vanligare än spontan emission

**III** de emitterade fotonerna måste hinna stimulera ytterligare emission innan de försvinner ut ur systemet så att en kedjereaktion är möjlig

För att uppfylla villkor **I** krävs det att vi exciterar det aktiva mediet genom exempelvis optisk pumpning med en blixtlampa eller genom att energitiska elektroner slår ut atomära elektroner.

Att tillfredsställa villkor **II** kräver ett noggrant val av övergång, vanligtvis är det lägre av tillstånden i den övergång som används **inte** grundtillståndet. Om vi då, som i exempelvis He-Ne-lasern (fig. 42.23) genom yttre energitillförsel (i He-Ne-lasern sker detta genom att man exciterar He med elektronstötter, denna desexciteras genom kollisioner med Ne-atomerna) har exciterat somliga atomer till  $E_3$ , så kommer dessa att desexciteras genom två konsekutiva fotoner med energierna  $E_3 - E_2$  och  $E_2 - E_1$ . Om den första av dessa övergångar är den som ger oss laserljus, och om nivån med energin  $E_3$  har längre livslängd än nivån med energin  $E_2$  så kommer fler atomer att befinna sig i den förra, alltså är villkor **II** uppfyllt.

Villkor **III** kan man uppfylla genom att stänga in det lasrande mediet i en kavitet med en totalreflekterande spegel på ena sidan och en med mycket liten transmission på andra (ca. 99% reflektion), se fig 42.22.

### 32.1 Tillämpningar

Serway tar upp ett antal användningsområden för lasrar, exempelvis mättekniska, kirurgiska och hologram. Andra användningsområden är välkända, som tex. CD-spelare och "laserpeppinnar".

Inom forskning i atomfysik idag används mycket ofta **färgämneslasrar** som fungerar i två steg; en kraftig laser används för att optiskt pumpa en kavitet med ett organiskt färgämne, genom att ersätta den totalreflekterande spegeln med ett gitter och variera gittrets lutningsvinkel kan man välja vilken våglängd man vill ha. Att på detta sätt kunna få koherent laserljus med valfri våglängd gör att många användningsområden öppnar sig, exempelvis kan man studera katalytiska reaktioner i realtid.

Laserljus kan även användas för att kyla atomer i en stråle, exempelvis i en **lagringsring**, eller stationära atomer i en **laserfälla**.

## 33 Molekyler

Efter att ha studerat atomer, så kommer nästa steg relativt naturligt; hur sätts atomerna ihop till **molekyler** och **fasta ämnen**?

### 33.1 Molekylär bindning

För att två atomer ska bilda en molekyl måste detta vara energetiskt fördelaktigt. Bindningen mellan två atomer har två komponenter, en attraktiv och en repulsiv del. Den attraktiva verkar på långa intranukleära avstånd, medan den repulsiva dominerar för små avstånd, detta kan approximativt beskrivas med hjälp av en potential enligt:

$$U = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (7)$$

Se fig. 43.1. Potentialens minimum ger då den separation där molekylerna är i ekvilibrium, och djupet hur stor bindningsenergin är. Vi behandlar här fyra typer av molekylär bindning:

**Jonbindning** beror på Coulombväxelverkan mellan joner med olika laddning. Det mest kända exemplet är **NaCl**, vanligt bordssalt, där *Na* har en elektron utanför ett fyllt skal och därför är lätt att jonisera, med endast  $5.1\text{eV}$  jonisationsenergi. *Cl* saknar en elektron för att få ett fyllt skal och därför är  $\text{Cl}^-$ -jonen ett stabilare system. *Cl* har en **elektronaffinitet** på  $3.6\text{eV}$ , detta är den energi som frigörs då en elektron binds till kloratomen. Molekylerna *NaCl* har en bindningsenergi på  $-4.2\text{eV}$ , detta innebär att totalt frigörs  $3.6 - 5.1 + 4.2 = 2.7\text{eV}$  när den bildas från *Na*- och *Cl*-atomer. För små avstånd stiger repulsionen kraftigt då de fyllda skalerna börjar överlappa varandra. Detta är en effekt av Pauliprincipen.

**Kovalent bindning** är vanlig i diatomiska molekyler. Det innebär att de båda molekylerna delar på elektronerna som befinner sig i en **molekylär orbital**.  $\text{H}_2$  är en typiskt kovalent bunden molekyl. Mer komplicerade kovalenta bindningar finns i

föreningar som  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  och  $\text{CH}_4$ . Se fig. 43.4.

**Van der Waals bindning** är en svag effekt som binder även atomer som inte bildar jon- eller kovalenta bindningar, exempelvis ädelgaser som förvätskas vid låga temperaturer. Den attraktiva kraften kommer från fluktuationer hos dipolmomentet hos molekylerna.

**Vätebindning** är viktig i biologiska molekyler, till skillnad från kovalent bindning binds väteatomen till två molekyler. Dessa binds på ett sätt liknande kovalent bindning till varandra genom att dela på **protonen** i väte.

### 33.2 Molekylära energispektra

Vi såg i termodynamikdelen av kursen hur gasers specifika värme kunde relateras till de excitationssmoder som var möjliga. Vi ska här titta på detta igen med ett kvantmekaniskt synsätt. En molekyls totala energi kan skrivas:

$$E = E_{el} + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}$$

där termerna betecknar elektrisk, translation-, rotations- och vibrationsenergi. Vi ska här behandla de tre sista termerna.

#### 33.2.1 Rotation

Vi nämnde tidigare att en diatomisk molekyl bara har två rotationsfrihetsgrader, båda vinkelräta mot symmetriaxeln. Se fig. 43.6. För rotationsenergin gäller då:

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (8)$$

där  $I$  är tröghetsmomentet som ges av

$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)r^2 = \mu r^2 \quad (9)$$

där  $m_1$  och  $m_2$  är molekylmassorna och  $\mu$  den **reducerade massan** enligt

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Rörelsemängdsmomentet,  $I\omega$  är emellertid **kvantiserat** och kan bara anta värdena

$$I\omega = \sqrt{J(J+1)}\hbar, J = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

där  $J$  är rotationskvanttalet. (10) i (8) ger de tillåtna rotationsenergierna:

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \\ &= \frac{1}{2}I\omega^2 \\ &= \frac{1}{2I}(I\omega)^2 \\ &= \frac{(\sqrt{J(J+1)}\hbar)^2}{2I} \\ &= \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \end{aligned}$$

Dessa ligger vanligtvis i mikrovågsområdet. För övergångar mellan olika rotationstillstånd gäller urvalsregeln:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (11)$$

Detta ger för energierna vid transitioner mellan  $J$  och  $J-1$ :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \\ &= E_J - E_{J-1} \\ &= \frac{\hbar^2}{2I}[J(J+1) - (J-1)J] \\ &= \frac{\hbar^2}{I}J \\ &= \frac{h^2}{4\pi^2 I}J \end{aligned}$$

Vi har dessutom att  $\Delta E = hf$  för den emitterade/absorberade fotonen. För transitionen  $J = 0 \rightarrow J = 1$  gäller då att  $f_1 = h^2/(4\pi I)$ , för nästa är  $f_2 = h^2/(2\pi I) = 2f_1$  osv. Vi får alltså ett absorptionspektrum med ekvidistanta toppar.

### 33.2.2 Vibration

Atomerna i en diatomisk molekyl kan ses som sammanlänkade av en fjäder vilket gör det lätt att föreställa sig att de kan vibrera relativt varandra. Fig. 43.7b visar hur potentialen ser ut som en funktion av det relativa avståndet mellan atomerna, för små vibrationer kring jämviktsläget kan vi approximera potentialen med en parabel och behandla problemet som den harmoniska oscillatorn, den kvantmekaniska motsvarigheten till fjädersvängning. Lösningarna till detta har behandlats tidigare och är av formen

$$E_{vib} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, n = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

eller, med Serways beteckningar

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2})hf, v = 0, 1, 2, \dots \quad (13)$$

där  $\omega = 2\pi f = \sqrt{k/\mu}$  och  $\mu$  är den reducerade massan.  $k$  fås från potentialen  $U$  genom att beräkna

$$k = \frac{d^2U}{dr^2}(r_0) \quad (14)$$

Även här finns urvalsregeln

$$\Delta v = \pm 1 \quad (15)$$

och på samma sätt som i harmoniska oscillatorn ser vi att tillstånden finns på ekvidistanta energintervall med

$$\Delta E_{vib} = hf \quad (16)$$

Avstånden mellan vibrationstillstånden är stort jämfört med  $k_B T$ , så de flesta molekyler befinner sig i  $v = 0$  tillstånd. Övergångarna ligger i det infraröda området.

### 33.2.3 Molekylära spektra

Vi har behandlat **rotationstillstånd** och **vibrationstillstånd** hos diatomiska molekyler. Dessa kan approximativt behandlas var för sig, så den totala energin hos en molekyl kan skrivas som en summa av (11) och (13):

$$E = \frac{\hbar^2}{2I}[J(J+1)] + (v + \frac{1}{2})hf \quad (17)$$

Då energintervallen mellan vibrationstillstånd är större än mellan rotationstillstånd kommer nivåschemaschemat att se ut som i fig. 43.9. Vid absorption kan endast övergångar som följer urvalsreglerna (11) och (15) förekomma, i figuren har alla övergångar  $\Delta v = 1$  och är grupperade efter  $\Delta J = -1$  respektive  $\Delta J = 1$ . Om  $J$  betecknar det *initiala* värdet, så kommer absorptionsenergierna att bli för de båda fallen:

$$\begin{aligned} \Delta E &= hf + \frac{\hbar^2}{I}(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots (\Delta J = 1) \\ \Delta E &= hf - \frac{\hbar^2}{I}J \quad J = 1, 2, 3, \dots (\Delta J = -1) \end{aligned}$$

I det ena fallet kommer alltså ekvidistanta linjer i energispektrum **ovanför** differensen i vibrationsenergi att genereras, i det andra ekvidistanta linjer **under**. Ett exempel kan ses i fig. 43.10 från  $HCl$ , här finns även en ytterligare struktur som beror på att olika klorisotoper ( $^{35}Cl$  och  $^{37}Cl$ ) ingår i molekylerna.

## 34 Bindning i fasta material

Kristallina fasta material är periodiskt ordnade strukturer av ett stort antal atomer. Typerna av bindning är i stort sett desamma som för molekyler. Vi ska titta närmare på **jonbindning**.

Återigen använder vi  $NaCl$  som exempel, se fig. 43.11. Varje  $Na^+$ -jon är omgiven av 6 st.  $Cl^-$ -joner och vice versa. Den attraktiva potentialen ger en bindningsenergi som är  $-6k_e e^2/r$ , där  $r$  är avståndet mellan  $Na$  och  $Cl$ . På avståndet  $\sqrt{2}r$  finns 12  $Na^+$ -joner som ger ett repulsivt bidrag som är  $-12k_e e^2/(\sqrt{2}r)$ , och så vidare. Nettoeffekten är en attraktiv potential som kan skrivas

$$U_{attraktiv} = -\alpha k_e \frac{e^2}{r} \quad (18)$$

där  $\alpha$  är en numerisk konstant, **Madelungkonstanten**, som endast beror av kristallstrukturen. På samma sätt som för molekyler, kommer den attraktiva potentialen att snabbt bli repulsiv vid små avstånd, vi får som i (7) en potential enligt:

$$U_{total} = -\alpha k_e \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^m} \quad (19)$$

Läs resten av kap. 43.3 på egen hand.