

## KAPITEL VI. SPIN OG PAULIPRINCIP.

- 43 Spin
- 43A Additionsteoremet
- 44 Finstruktur i énelektronsystemer
- 45 Zeeman effekt i énelektronsystemer
- 46 Flerpartikelsystemer
- 47 Fermioner og bosoner
- 48 Paulis udelukkelsesprincip
- 48A Hartree-Fock metoden
- 49 Om røntgenspektre
- 50 Røntgentermerne
- 51 Det periodiske system

## KAPITEL VI. SPIN OG PAULIPRINCIP.

- 43 Spin
- 43A Additionsteoremet
- 44 Finstruktur i énelektronsystemer
- 45 Zeeman effekt i énelektronsystemer
- 46 Flerpartikelsystemer
- 47 Fermioner og bosoner
- 48 Paulis udelukkelsesprincip
- 48A Hartree-Fock metoden
- 49 Om røntgenspektre
- 50 Røntgentermerne
- 51 Det periodiske system

## KAPITEL VI: SPIN OG PAULIPRINCIP.

### 43. SPIN

Som omtalt viser eksperimenterne, at for énelektronsystemer må kvantetallene  $n$  og  $l$  suppleres med kvantetallet  $j$ . For  $s$ -tilstande er  $j = \frac{1}{2}$ , og for  $l > 0$  har  $j$  de to værdier  $l + \frac{1}{2}$  og  $l - \frac{1}{2}$ . Endvidere var multipliciteten af de finstrukturopspaltede niveauer  $2j+1$ .

I det følgende forudsættes additionsteoremet for impulsmomenter (appendix 43A) bekendt. Ud fra dette teorem, der i alt væsentligt var forstået af Landé og andre inden for den gamle kvantemekaniks rammer, er - og var - det oplagt, at  $j$  skal fortolkes som impulsmomentkvantetallet for et impulsmoment  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , hvor  $\vec{L}$  er elektronens baneimpulsmoment. Betegnes kvantetallene for  $\vec{J}$  og  $\vec{S}$  hhv.  $j$ ,  $m_j$  og  $s$ ,  $m_s$ , får man iflg. additionsteoremet de eksperimentelle  $j$ -værdier såfremt

$$s = \frac{1}{2} .$$

Som nævnt blev fortolkningen af bidraget  $\vec{S}$  fundet af Uhlenbeck og Goudsmit i 1925.  $\vec{S}$  er elektronens spin, elektronens indre impulsmoment, og ikke fx. et bidrag fra den atomare core, en tanke, man tidligere havde været inde på. Som vi ser siden, indgår spinnet i de led i energien, der giver finstrukturen og den anomale Zeeman effekt. Uhlenbecks og Goudsmits begrundelse for spin hypotesen var netop, at det derved blev muligt at forstå disse fænomener.

For elektronens spin  $\vec{S}$  har kvantetallet  $s$  kun den ene værdi  $\frac{1}{2}$ . Ifølge afsnit 23 er derfor  $\vec{S}^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$  en konstant, og værdierne af  $m_s$  bliver  $\pm\frac{1}{2}$ , som allerede nævnt side 38.6 .

I det følgende ser vi, at  $\vec{S}$  er ombyttelig med  $\vec{r}$  og med  $\vec{p}$  (og derfor med  $\vec{L}$ , hvad der er forudsætningen for, at additionsteoremet kan anvendes). Da  $\vec{r}$  er en vektor relativt til  $\vec{L}$ , er  $\vec{r}$  således også en vektor relativt til  $\vec{J}$ . Af Heisenbergs formel for overgangssandsynlighederne og udvalgsreglen for vektorer følger nu udvalgsreglen  $\Delta j = 0, \pm 1$  for tilladte overgange, i overensstemmelse med de eksperimentelle erfaringer omtalt side 40.7.

Erfaringen har vist, at alle elementarpartikler har et spin

$\vec{S}$ , hvis kvadrat er en konstant. Ifølge afsnit 23 må  $\vec{S}^2 = s(s+1)\hbar^2$ , hvor  $2s$  er et helt, ikke negativt, tal. Man siger kort, at partiklen har spin  $s$ .

Elektronen har således spin  $\frac{1}{2}$ . Også protonen har spin  $\frac{1}{2}$ , og det samme gælder neutronen. Spin  $\frac{1}{2}$  er derfor af speciel betydning i atomfysikken.

Spin  $\frac{1}{2}$  kan ikke realiseres i Schrödingers formalisme<sup>†</sup>.

Den nødvendige generalisation skyldes som nævnt tidligere Pauli (1927).

I Paulis teori er kvantemekanikkens principper uændrede, men bølgefunktionerne er af en ny type. Vi holder os her til spin  $\frac{1}{2}$ , hvor spektret for  $S_z$  skal være  $m_s\hbar$ ,  $m_s = \pm\frac{1}{2}$ .

Man kan motivere Paulis generalisation af bølgemekanikken ved følgende betragtninger.

For en partikel med spin  $\frac{1}{2}$  må bølgefunktionen  $\psi$  bestemme sandsynligheden for at finde partiklen i et givet område af rummet med værdien  $\frac{1}{2}\hbar$  for  $z$ -komponenten af spinnet. Lad  $W(\vec{r}, \frac{1}{2})$  være den tilsvarende sandsynlighedstæthed. På samme måde må  $\psi$  bestemme en sandsynlighedstæthed  $W(\vec{r}, -\frac{1}{2})$ , når  $z$ -komponenten af spinnet har værdien  $-\frac{1}{2}$ .

Bølgefunktionen skal således bestemme to sandsynlighedsfordelinger i rummet.

Det er derfor nærliggende at supplere  $\vec{r}$  med endnu en variabel  $\mu$ , der kun antager to værdier og gå over til bølgefunktioner af typen  $\psi(\vec{r}, \mu)$ . Hvad de to værdier af  $\mu$  kaldes, er ligegyldigt. Vi vælger her  $\mu$ -værdierne  $\frac{1}{2}$  og  $-\frac{1}{2}$ .

Hvorledes skalarproduktet skal vælges, ser man, når Borns formel for sandsynlighedstætheden generaliseres på den naturlige måde. Vi fastsætter: når  $\psi$  er normeret, skal

$$W_\psi(\vec{r}, \frac{1}{2}) = |\psi(\vec{r}, \frac{1}{2})|^2, \quad W_\psi(\vec{r}, -\frac{1}{2}) = |\psi(\vec{r}, -\frac{1}{2})|^2.$$

Det er klart, at sandsynligheden

$$\int W_\psi(\vec{r}, \frac{1}{2}) d\tau + \int W_\psi(\vec{r}, -\frac{1}{2}) d\tau,$$

<sup>†</sup> Thi i denne formalisme kan man vise, at en operator, der er ombyttelig med alle  $\vec{p}$ 'erne og  $\vec{r}$ 'erne, er proportional med enhedsoperator.

der omfatter alle muligheder, må være 1. Når  $\psi$  er normeret, skal altså

$$\int |\psi(\vec{r}, \frac{1}{2})|^2 d\tau + \int |\psi(\vec{r}, -\frac{1}{2})|^2 d\tau = 1 .$$

Skalarproduktet skal derfor defineres som

$$\langle \varphi, \psi \rangle = \sum_{\mu} \int \varphi^*(\vec{r}, \mu) \psi(\vec{r}, \mu) d\tau ,$$

hvor der summeres over de to værdier af  $\mu$ .

De tidligere betragtede operatorer  $\vec{r}$ ,  $\vec{p}$ ,  $V(\vec{r})$  etc. beholder deres mening i Paulis teori.

Det afgørende bliver, at spin  $\frac{1}{2}$  nu kan realiseres.

Som hjælpemiddel indfører vi to funktioner  $\alpha$  og  $\beta$ , der kun afhænger af den variable  $\mu$ . Funktioner af denne type kaldes spinfunktioner. Vi definerer  $\alpha$  og  $\beta$  ved at tabellere funktionsværdierne<sup>†</sup>:

$$\begin{array}{ll} \alpha(\frac{1}{2}) & = 1 & \beta(\frac{1}{2}) & = 0 \\ \alpha(-\frac{1}{2}) & = 0 & \beta(-\frac{1}{2}) & = 1 . \end{array}$$

Det er klart, at en Paulibølgefunktion  $\psi$  kan skrives

$$\psi(\vec{r}, \mu) = u(\vec{r})\alpha(\mu) + v(\vec{r})\beta(\mu) ,$$

hvor  $u$  og  $v$  ikke afhænger af  $\mu$ . Thi sættes  $\mu = \frac{1}{2}$  og  $\mu = -\frac{1}{2}$ , står der

$$u(\vec{r}) = \psi(\vec{r}, \frac{1}{2}) , \quad v(\vec{r}) = \psi(\vec{r}, -\frac{1}{2}) .$$

Bogstaverne  $u, v$  bruges konsekvent om funktioner, der kun afhænger af  $\vec{r}$ , og kaldes ofte rumbølgefunktioner.

Vi skriver nu kort

$$\psi = u\alpha + v\beta$$

og giver Paulis definition af spin operatoren for spin  $\frac{1}{2}$ :  $\vec{S}$  virker kun på spinfunktionerne

$$\vec{S}\psi = u\vec{S}\alpha + v\vec{S}\beta , \tag{*}$$

og for disse gælder tabellen<sup>†</sup>

$$\begin{array}{lll} S_x\alpha & = \frac{\hbar}{2}\beta & S_y\alpha & = i\frac{\hbar}{2}\beta & S_z\alpha & = \frac{\hbar}{2}\alpha \\ S_x\beta & = \frac{\hbar}{2}\alpha & S_y\beta & = -i\frac{\hbar}{2}\alpha & S_z\beta & = -\frac{\hbar}{2}\beta . \end{array} \tag{**}$$

<sup>†</sup> $\alpha$  og  $\beta$  er de hyppigst benyttede betegnelser. En anden ofte benyttet betegnelse er  $\chi_{\frac{1}{2}}$  ( $=\alpha$ ) og  $\chi_{-\frac{1}{2}}$  ( $=\beta$ ). Der er mange andre.

<sup>‡</sup>Se (23.7) side 23.7.

Bemærk, at herved bliver  $u\alpha$  egenfunktion for  $S_z$  med egenværdien  $\frac{\hbar}{2}$  og  $v\beta$  egenfunktion for  $S_z$  med egenværdien  $-\frac{\hbar}{2}$ .

Af denne definition får man umiddelbart

$$S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \frac{1}{4}\hbar^2,$$

$$S_x S_y = i\frac{\hbar}{2}S_z = -S_y S_x$$

$$S_y S_z = i\frac{\hbar}{2}S_x = -S_z S_y$$

$$S_z S_x = i\frac{\hbar}{2}S_y = -S_x S_z,$$

hvoraf  $\vec{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$  og  $\vec{S} \times \vec{S} = i\hbar\vec{S}$ . Men som man ser, har spin  $\frac{1}{2}$  ret specielle egenskaber. For eksempel antikommuterer komponenterne af  $\vec{S}$  parvis.

Bemærk, at

$$\sum_{\mu} \alpha(\mu)^2 = \sum_{\mu} \beta(\mu)^2 = 1$$

$$\sum_{\mu} \alpha(\mu)\beta(\mu) = 0.$$

For skalarproduktet af  $\psi_1 = u_1\alpha + v_1\beta$  og  $\psi_2 = u_2\alpha + v_2\beta$  har man derfor

$$\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = \int u_1^* u_2 d\tau + \int v_1^* v_2 d\tau.$$

Da iflg. definitionen

$$S_y \psi = -i\frac{\hbar}{2}(v\alpha - u\beta),$$

har man

$$\langle \psi, S_y \psi \rangle = -i\frac{\hbar}{2} \int (u^*v - v^*u) d\tau,$$

hvor højre side er reel. På denne måde viser man let, at komponenterne af  $\vec{S}$  er hermiteske.

I overensstemmelse med (23.7) får man ud fra (\*\*\*) de nyttige formler

$$\begin{aligned} S_+ \alpha &= 0 & S_+ \beta &= \hbar\alpha & & (***) \\ S_- \alpha &= \hbar\beta & S_- \beta &= 0. & & \end{aligned}$$

Bemærk også, at  $\vec{S}$  er ombyttelig med  $\vec{r}$  og  $\vec{p}$  og generelt med alle de operatorer, vi hidtil har betragtet.

I anvendelserne sætter man ofte

$$\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}.$$

Operatorerne  $\vec{\sigma}$  kaldes Paulis spin-operatorer. Af formlerne øverst

på foregående side får man disse operatorers algebraiske egenskaber

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1$$

$$\begin{aligned}\sigma_x \sigma_y &= i \sigma_z = -\sigma_y \sigma_x \\ \sigma_y \sigma_z &= i \sigma_x = -\sigma_z \sigma_y \\ \sigma_z \sigma_x &= i \sigma_y = -\sigma_x \sigma_z ,\end{aligned}$$

og af (\*\*)

$$\begin{aligned}\sigma_x \alpha &= \beta & \sigma_y \alpha &= i\beta & \sigma_z \alpha &= \alpha \\ \sigma_x \beta &= \alpha & \sigma_y \beta &= -i\alpha & \sigma_z \beta &= -\beta .\end{aligned}$$

Det er oplagt, at en Paulibølgefunktion  $\psi$  kan identificeres med det ordnede funktionspar  $u, v$ . Denne version af Paulis formalisme står i (43.8).

(43.1) Øvelse. Løs ligningen  $S_x \psi = \frac{\hbar}{2} \psi$ .

(43.2) Øvelse. Lad  $\psi = \sqrt{\frac{2}{3}} R_{21} Y_{10} \alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} R_{21} Y_{11} \beta$ , hvor  $R_{nl}$  og  $Y_{lm}$  har den sædvanlige betydning.

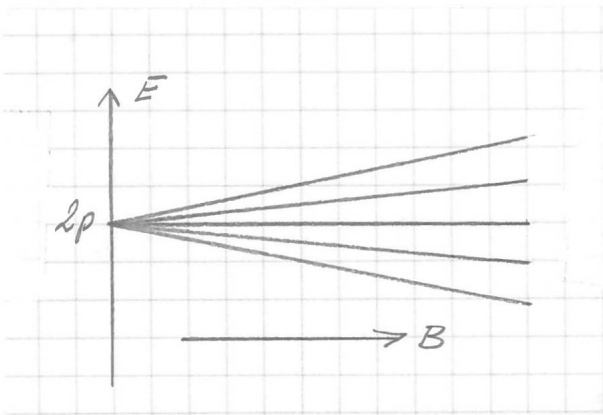
Beregn middelværdi og spredning for  $S_y$  og  $L_z$ .

(43.3) En model. Lad  $\vec{B}$  være et konstant magnetfelt og betragt (for spin  $\frac{1}{2}$ )

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(r) - \vec{\mu} \cdot \vec{B},$$

hvor  $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_0 c} (\vec{L} + g\vec{S})$ . Her er  $g$  en konstant.

Det forudsættes, at  $V$  er som i afsnit 25.



Antag, at 2p-niveauet splletter op som vist på tegningen. Hvilke oplysninger giver dette om  $g$ ? (Sæt  $\vec{B} = (0, 0, B)$ . Så er  $u_{nlm}^\alpha$  og  $u_{nlm}^\beta$  egenfunktioner for  $H$ ).

(43.4) Opgave. Vis, at når  $\vec{\pi}$  er ombyttelig med Paulis spinoperatorer, er

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 = \vec{\pi}^2 + i\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} \times \vec{\pi}.$$

(43.5) Lad  $\vec{A}$ , med  $\text{div} \vec{A} = 0$ , betegne vektorpotentialet for et magnetfelt  $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}$ .

Vis først, at (operatorligning!)

$$\vec{p} \times \vec{A} + \vec{A} \times \vec{p} = -i\hbar \vec{B}.$$

Sæt  $\vec{\pi} = (\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})$ . Se afsnit 32, brug (43.4) og vis

$$\frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m_0} = \frac{(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m_0} + 2\frac{\mu_0}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}.$$

Vis, at i et konstant magnetfelt bliver

$$\frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m_0} = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} - \vec{\mu} \cdot \vec{B} + B^2\text{-leddet},$$



hvor

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_0}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S}) .$$

(43.6) Spin s. For spin s har kvantetallet  $m_s$  ialt  $2s+1$  værdier. Bølgefunktionerne bliver af typen  $\psi(\vec{r}, \mu)$ , hvor  $\mu$  antager  $2s+1$  forskellige værdier. Det er notationsmæssigt bekvemt at vælge værdierne af  $\mu$  som  $s, s-1, \dots, -s$ . I det følgende bruges  $\chi$  som betegnelse for spinfunktioner.

Man kan konstruere spin s på følgende måde: Først vælges  $2s+1$  spinfunktioner  $\chi_{m_s}$ ,  $m_s = s, s-1, \dots, -s$ , så

$$\sum_{\mu=-s}^s \chi_{m_s}^*(\mu) \chi_{m'_s}(\mu) = \delta_{m_s m'_s} .$$

Eksemplet  $\chi_{m_s}(\mu) = \delta_{\mu m_s}$  viser, at det kan lade sig gøre.

Man ser let, at

$$\psi(\vec{r}, \mu) = \sum_{m_s} u_{m_s}(\vec{r}) \chi_{m_s}(\mu) ,$$

hvor

$$u_{m_s}(\vec{r}) = \sum_{\mu} \chi_{m_s}^*(\mu) \psi(\vec{r}, \mu) .$$

Dernæst fastsættes som i (\*) side 43.3

$$\vec{S}\psi = \sum_{m_s} u_{m_s} \vec{S} \chi_{m_s} ,$$

og svarende til (\*\*) samme side defineres  $\vec{S} \chi_{m_s}$  ved

$$S_z \chi_{m_s} = m_s \hbar \chi_{m_s}$$

$$S_+ \chi_{m_s} = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)} \chi_{m_s+1}$$

$$S_- \chi_{m_s} = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)} \chi_{m_s-1} .$$

Som i (23.7) og (23.8) viser man, at  $\vec{S}$  er et impulsmoment, og  $\vec{S}^2 = s(s+1)\hbar^2$ .

Analyserer man problemet, indser man, at der ikke er andre muligheder end en konstruktion af denne type, og at det fysiske indhold ikke afhænger af valget af  $\chi_{m_s}$ .

For  $s = \frac{1}{2}$  svarer det specielle valg  $\chi_{m_s}(\mu) = \delta_{\mu m_s}$  til  $\alpha = \chi_{\frac{1}{2}}$  og  $\beta = \chi_{-\frac{1}{2}}$ .

(43.7) Kernespinn. En atomkernes indre impulsmoment kaldes kernespinnet  $\vec{I}$  (kvantetal  $I, M_I$ ). I atomfysikken kan man i en god

approximation behandle kernen som en elementarpartikel, hvis spin er værdien af  $I$  i kernens grundtilstand, idet der som nævnt sædvanligvis ikke er energi til rådighed til at eksitere kernen.

(43.8) Tokomponentformuleringen.

Vi identificerer  $\psi = u\alpha + v\beta$  med det ordnede funktionspar

$$\underline{\psi} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} .$$

Funktionsparret svarende til fx.  $S_y \psi$  noteres  $\underline{S}_y \underline{\psi}$ . Man ser let, at  $\underline{S} = \frac{1}{2} \hbar \underline{\sigma}$ , hvor

$$\underline{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \underline{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \underline{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} .$$

(Paulis spinmatricer). Svarende til  $\vec{p}$ , har vi

$$\vec{p} \underline{\psi} = \begin{pmatrix} -i\hbar \nabla u \\ -i\hbar \nabla v \end{pmatrix} .$$

Bemærk, at

$$\underline{\alpha} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad \underline{\beta} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} .$$

Som nævnt i (23.7), kaldes  $\underline{\sigma}$  Paulis spinmatricer. Deres matrix algebra er naturligvis operatoralgebraen for  $\vec{\sigma}$ .

Eksempel: (43.1) bliver  $\underline{\sigma}_x \underline{\psi} = \underline{\psi}$ , som giver  $\begin{pmatrix} v \\ u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$  med løsningen  $\underline{\psi} = w \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ , hvor  $w = w(\vec{r})$  er vilkårlig.

(43.9) Betragt en elektron og  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} - \frac{Ze^2}{r}$ . De fælles egenfunktioner for  $H$ ,  $\vec{L}^2$ ,  $L_z$  og  $S_z$  bliver  $|n\ell m m_s\rangle$ , hvor

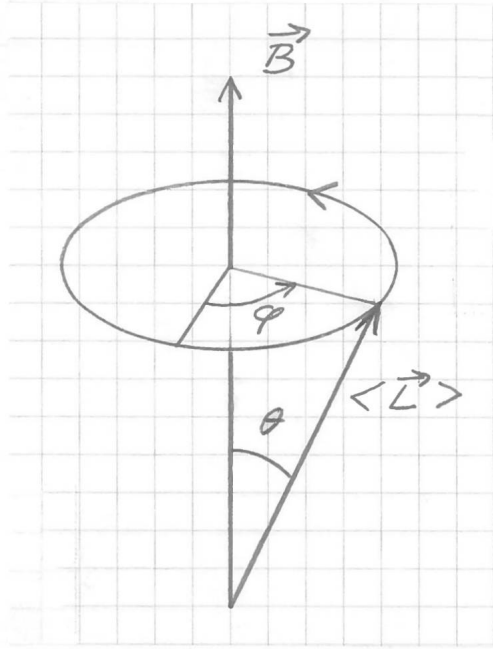
$$|n\ell m m_s\rangle = \begin{cases} u_{n\ell m}^\alpha , & m_s = \frac{1}{2} \\ u_{n\ell m}^\beta , & m_s = -\frac{1}{2} . \end{cases}$$

Heisenbergs formel for overgangssandsynlighederne gælder fortsat. Overvej påny opgave (42.1).

(43.10) Opgave. Betragt

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(r) + \frac{e}{2m_0 c} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} ,$$

hvor  $\vec{B}$  er et konstant magnetfelt. Beregn  $\frac{d}{dt} \langle \vec{L} \rangle$ , og vis, at  $\langle \vec{L} \rangle$  præcesserer om  $\vec{B}$  med konstant længde, med  $\langle \vec{L} \rangle \cdot \vec{B}$  konstant, og med vinkelhastigheden  $\dot{\varphi} = \omega_L$ , hvor  $\omega_L = eB/2m_0 c$  (Larmor frekvensen). Samme opgave for  $\langle \vec{S} \rangle$ . (Se tegningen næste side.)



43A. ADDITIONSTEOREMET

I dette appendix er  $\vec{L}$  og  $\vec{S}$  to ombyttelige impulsmomenter. Komposanterne kommuterer parvis. Man ser let, at ombytningsreglerne  $\vec{J} \times \vec{J} = i\hbar \vec{J}$  i dette tilfælde også gælder for summen

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Da  $\vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z$  kommuterer parvis, kan vi vælge en ortonormal basis, der består af fælles egenfunktioner  $|\alpha L M_L S M_S\rangle$  for disse fire operatorer<sup>†</sup>. Her er  $\alpha$  et indeks, der tager hensyn til udartningen.

Da  $\vec{L}^2$  kommuterer med  $\vec{L}$  og med  $\vec{S}$ , er  $\vec{L}^2$  ombyttelig med  $\vec{J}$ . Det samme gælder  $\vec{S}^2$ . Altså er også  $\vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J_z$  parvis ombyttelige. Der findes således også en ortonormal basis med kvantetal  $L, S, J, M_J$ . I praksis er det af stor betydning at kende sammenhængen mellem to sådanne baser.

Vi tager  $|\alpha L M_L S M_S\rangle$  som udgangspunkt. Holdes  $\alpha, L$  og  $S$  faste, udspænder disse vektorer et  $(2L+1)(2S+1)$ -dimensionalt underrom  $H(\alpha LS)$ .

Af afsnit 23 følger, at  $L_z$  og  $L_{\pm}$ , og derfor  $\vec{L}$ , afbilder  $H(\alpha LS)$  ind i sig selv. Det samme gælder  $\vec{S}$  og derfor  $\vec{J}$ .

Vi betragter nu  $\vec{J}$  som operator i  $H(\alpha LS)$ . Da dimensionen af  $H(\alpha LS)$  er endelig, er denne operator  $\vec{J}$  selvadjungeret i den elementære lineære algebras forstand.

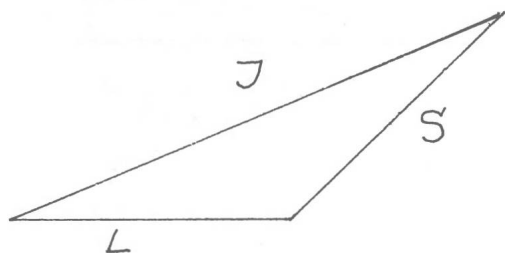
Additionsteoremet: I  $H(\alpha LS)$  er det fælles spektrum for  $\vec{J}^2$  og  $J_z$  ikke udartet, og værdierne af kvantetallet  $J$  er  $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ .

Et umiddelbart corollar er, at der findes en ortonormal basis  $|\alpha L S J M_J\rangle$  i  $H(\alpha LS)$ , der består af fælles egenfunktioner for  $\vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J_z$ , og som fremkommer af  $|\alpha L M_L S M_S\rangle$  ved en unitær transformation i  $(2L+1)(2S+1)$  dimensioner.

-----  
<sup>†</sup> I dette afsnit kaldes kvantetallene for  $\vec{L}$  og  $\vec{S}$  og  $\vec{J}$  hhv.  $L, M_L$  hhv.  $L, M_L$  og  $S, M_S$  og  $J, M_J$ . Vi forudsætter, at  $|\alpha L M_L S M_S\rangle$  er konstrueret ud fra  $|\alpha L L S S\rangle$ , så de sædvanlige formler for  $L_{\pm}$  og  $S_{\pm}$  gælder.

Før beviset nogle kommentater.

Teoremets værdier for  $J$  betyder:  $L+S-J$  er et helt tal, og  $L$ ,  $S$  og  $J$  kan være sider i en trekant.



Det sidste er korrespondensmæssigt i orden.

Ifølge teoremet skal dimensionen af  $H(\alpha LS)$  også være venstre

side af

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1) .$$

Man ser let, at venstre side har denne sum.

Som eksempel beregner vi spektret for  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ . Da  $\vec{L}$  og  $\vec{S}$  kommuterer, bliver  $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}[\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2]$ . I basis  $|\alpha LSJM_J\rangle$  giver dette egenverdierne

$$\vec{L} \cdot \vec{S} |\alpha LSJM_J\rangle = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] |\alpha LSJM_J\rangle ,$$

hvor værdierne af  $J$  står i teoremet. Lader man  $L$  og  $S$  løbe, har man egenverdiproblemets løsning.

Bemærk også, at summen af to heltallige impulsmomenter såvel som summen af to halvtallige impulsmomenter er heltallig. Derimod er summen af et heltalligt impulsmoment og et halvtalligt impulsmoment halvtallig.

En partikels baneimpulsmoment er et heltalligt impulsmoment. Som omtalt i afsnit 43 er elementarpartiklers spin enten halvtalligt eller heltalligt. Ved addition af de enkelte partiklers bidrag får man således enten heltallige eller halvtallige impulsmomenter. Det stemmer med sidste sætning i afsnit 23.

En atomkerne består af  $Z$  protoner og  $A-Z$  neutroner, der alle har spin  $\frac{1}{2}$ . Impulsmomentet er derfor heltalligt, når  $A$  er lige, halvtalligt når  $A$  er ulige.

Tilsvarende gælder for  $N$  elektroner.

#### Bevis for additionsteoremet

I beviset holdes  $\alpha$ ,  $L$  og  $S$  faste, og vi bruger forkortelsen  $|M_L M_S\rangle = |\alpha L M_L S M_S\rangle$ . Disse vektorer er en ortonormal basis i  $H(\alpha LS)$ .

I beviset ser vi kun på tilfældet  $L \geq S$ . Det er naturligt nok.

Først nogle forberedelser.

Da  $J_z = L_z + S_z$  er  $J_z |M_L M_S\rangle = (M_L + M_S) \hbar |M_L M_S\rangle$ , som udstiller egenverdierne for  $J_z$ . Den maksimale værdi af  $M_J$  er åbenbart  $L+S$ . Ifølge afsnit 23 er dette også den maksimale værdi af  $J$  (i  $H(\alpha LS)$ ).

Ifølge afsnit 23 findes der en anden ortonormal basis i  $H(\alpha LS)$ , der består af fælles egenfunktioner  $|JM_J \kappa\rangle$ ,  $\kappa = 1, \dots, D(J)$ , for  $\vec{J}^2$  og  $J_z$ , og således at formlerne  $(J_{\pm})$  i (23.3) gælder. I beviset bliver det afgørende, at  $D(J) -$  multipliciteten af punktet  $J(J+1)\hbar^2$ ,  $M_J \hbar$  i det fælles spektrum - ikke afhænger af værdien af  $M_J$ . Bevis herfor: Ved at kopiere teknikken i (23.3) ser man, at formlerne  $(J_{\pm})$  overfører et ortonormalsystem i et ortonormalsystem. Lad et øjeblik  $\kappa = 1, \dots, D(J, M_J)$ . Brug af  $(J_+)$  giver  $D(J, M_J+1) \geq D(J, M_J)$ , medens  $(J_-)$  giver  $D(J, M_J-1) \geq D(J, M_J)$ , og resultatet følger. (Det samme står i (23.5).)

Ifølge teoremet er  $D(J) = 1$ . Det skal også vises.

Lad dernæst  $g(M_J)$  betegne multipliciteten af egenværdien  $M_J \hbar$  for  $J_z$  (som operator i  $H(\alpha LS)$ ). Vi får kun brug for  $g(M_J)$ , når  $M_J \geq 0$ , og denne ulighed er forudsat i det følgende.

Vi kommer nu til det egentlige bevis. Ideen er at bestemme  $g(M_J)$  på to måder, dels ud fra  $|JM_J \kappa\rangle$ , dels ud fra  $|M_L M_S\rangle$ .

Betragt først ortonormalsystemet  $|JM_J \kappa\rangle$ . Det er klart, at egenrummet, der hører til egenværdien  $M_J \hbar$  for  $J_z$  udspændes af samtlige  $|JM_J \kappa\rangle$  med  $J \geq M_J$  ( $M_J \geq 0$  er jo forudsat). Da der for hver værdi af  $J$  er  $D(J)$  værdier af  $\kappa$ , må

$$g(M_J) = \sum_{J \geq M_J}^{L+S} D(J) . \quad (*)$$

På den anden side kan  $g(M_J)$  bestemmes ud fra  $|M_L M_S\rangle$ . Det gør vi her skridtvis. I resten af beviset er alle  $|>$ -vektorer elementer fra basis  $|M_L M_S\rangle$ . For eksempel:  $|L, S\rangle$  betyder  $|M_L = L, M_S = S\rangle$ .

Til den maksimale værdi  $L+S$  for  $M_J$  hører kun egenvektoren  $|L, S\rangle$  for  $J_z$ . Altså er  $g(L+S) = 1$ . Af (\*) får man  $g(L+S) = D(L+S)$ , så  $D(L+S) = 1$ .

Til  $M_J = L+S-1$  hører (når  $S > 0$ ) de to egenvektorer  $|L, S-1\rangle$  og  $|L-1, S\rangle$  for  $J_z$ . Altså er  $g(L+S-1) = 2$ . Af (\*) får man  $2 = 1+D(L+S-1)$  og således  $D(L+S-1) = 1$ . Bemærk, at dette betyder, at J-værdien  $L+S-1$  optræder.

Vi bruger nu induktion og antager, at vi ved at gå skridtvis frem på denne måde har fundet J-værdierne  $L+S, L+S-1, \dots, L+S-\nu+1$ , hvor  $\nu \leq 2S$ , og at alle tilhørende  $D(J) = 1$ .

Til  $M_J = L+S-\nu$  hører egenvektorerne  $|L, S-\nu\rangle, |L-1, S-\nu+1\rangle, \dots, |L-\nu, S\rangle$  for  $J_z$ , som giver  $g(L+S-\nu) = \nu+1$ . Bemærk, at  $\nu \leq 2S$  sikrer, at  $S-\nu$  er en tilladelig  $M_S$ -værdi. Af (\*) får man  $\nu+1 = \nu+D(L+S-\nu)$  og dermed  $D(L+S-\nu) = 1$  og J-værdien  $L+S-\nu$ .

For  $\nu = 2S$  slutter processen med J-værdien  $L-S$ . Vi minder om  $L \geq S$ .

Vi har hermed fået teoremets J-værdier med  $D(J) = 1$ . I ortonormalsystemet  $|JM_J\rangle$  kan  $\kappa$  nu undværes. At vi har fundet alle J-værdier følger af, at

$$\sum_{J=L-S}^{L+S} (2J+1) = \dim H(\alpha LS),$$

som allerede nævnt side 43A.2.

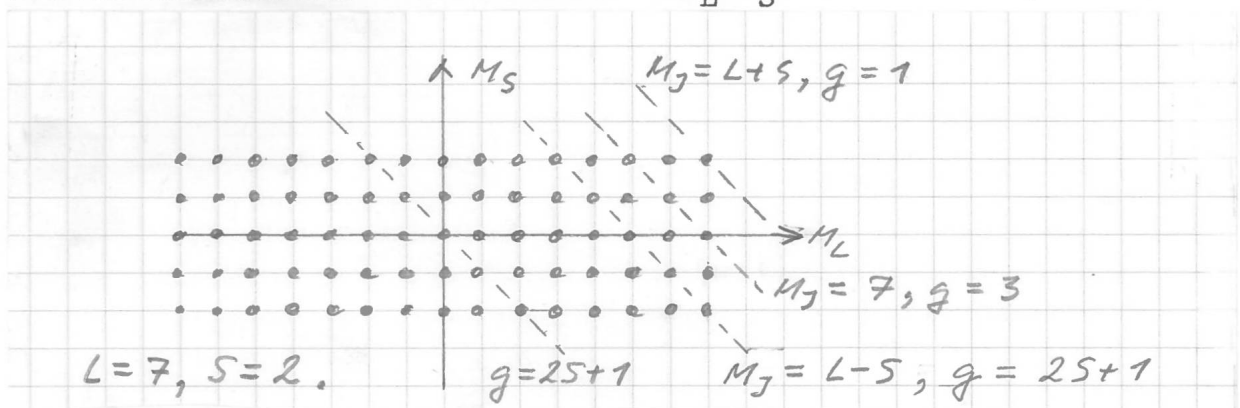
-----

(43A.1) Matrixelementerne af den i corrolaret nævnte unitære transformation er koefficienterne i

$$|\alpha LSJM_J\rangle = \sum_{M_L M_S} |\alpha LM_L SM_S\rangle \langle \alpha LM_L SM_S | \alpha LSJM_J\rangle .$$

Man kan vise, at man kan opnå, at matrixelementerne, der kaldes Clebsch-Gordan koefficienterne, ikke afhænger af  $\alpha$ . Til praktisk brug er de tabellagte.

(43A.2) Om beviset. Figuren viser  $(M_L, M_S)$  for  $L = 7$  og  $S = 2$ . Vi



startede i øverste højre hjørne og sluttede på diagonalen, hvor  $M_J = L - S$ . Her har  $g(M_J)$  sin maksimale værdi. Da der kun er  $2S + 1$  forskellige  $M_S$ -værdier, er der højst  $2S + 1$  vektorer  $|M_L M_S\rangle$  med given sum  $M_L + M_S$ , når  $L \geq S$ .

(43A.3) Eksempel. Lad  $H(LSJM_J)$  være underrummet, der består af de fælles egenvektorer for  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{J}^2$  og  $J_z$ , for hvilke egenværdierne karakteriseres af de noterede kvantetal. I praksis vælger man en ortonormal basis  $|\alpha LSJJ\rangle$  i  $H(LSJJ)$ , hvor altså

$$\langle \alpha' LSJJ | \alpha LSJJ \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} ,$$

og konstruerer  $|\alpha LSJM_J\rangle$  ved metoden i (23.3). Herved bliver  $|\alpha LSJM_J\rangle$  en ortonormal basis i  $H(LSJM_J)$ .

Udnyt først projektionssætningen for vektorer side 42A.3 og dernæst

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} [\vec{J}^2 - \vec{L}^2 + \vec{S}^2]$$

og vis ( $J > 0$ )

$$\langle \alpha' L' S' J M_J' | S_z | \alpha LSJM_J \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{M_J M_J'} \frac{J(J+1) - L(L+1) \overset{+}{S(S+1)}}{2J(J+1)} M_J \hbar .$$



(43A.4) Eksempel. I praksis konstrueres vektorerne  $|\alpha_{LM_L SM_S}\rangle$  side 43A.1 ud fra  $|\alpha_{LLSS}\rangle$  ved metoden i (23.3), så de sædvanlige formler gælder for såvel  $L_-$  som  $S_-$  og derfor også for  $L_+$  og  $S_+$ .

Lad  $W$  være ombyttelig med såvel  $\vec{L}$  som  $\vec{S}$ . Udnyt side 42A.4 og vis

$$\langle \alpha_{LM'_L SM'_S} | W | \alpha_{LM_L SM_S} \rangle = \delta_{M'_L M_L} \delta_{M'_S M_S} \langle \alpha_{LLSS} | W | \alpha_{LLSS} \rangle .$$

Vælges  $|\alpha_{LLSS}\rangle$  normeret, er  $|\alpha_{LM_L SM_S}\rangle$  en ortonormal basis i  $H(\alpha_{LS})$  (se side 43A.1). I denne basis er matricen for  $W$  altså tallet  $\langle \alpha_{LLSS} | W | \alpha_{LLSS} \rangle$  gange enhedsmatrix. Det samme må derfor gælde i enhver anden ortonormal basis. Altså er også

$$\langle \alpha_{LSJ' M'_J} | W | \alpha_{LSJ M_J} \rangle = \delta_{J' J} \delta_{M'_J M_J} \langle \alpha_{LLSS} | W | \alpha_{LLSS} \rangle .$$

Vis nu, at

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{L'S'J'M'_J} | W \vec{L} \cdot \vec{S} | \alpha_{LSJ M_J} \rangle &= \delta_{L'L} \delta_{S'S} \delta_{J'J} \delta_{M'_J M_J} \cdot \\ &\cdot \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \hbar^2 \langle \alpha_{LLSS} | W | \alpha_{LLSS} \rangle . \end{aligned}$$

(43A.5) Opgave<sup>†</sup>. Lad  $\vec{A}$  være ombyttelig med  $\vec{S}$  og en vektor relativt til  $\vec{L}$ , og lad  $\vec{B}$  være ombyttelig med  $\vec{L}$  og en vektor relativt til  $\vec{S}$ .

Bemærk, at så er også  $\vec{B} | \alpha_{LSJ M_J} \rangle$  egenvektor for  $\vec{L}^2$  med egenværdien  $L(L+1)\hbar^2$ .

Det forudsættes, at  $|\alpha_{LM_L SM_S}\rangle$  og  $|\alpha_{LSJ M_J}\rangle$  er valgt, så de sædvanlige formler gælder for  $L_{\pm}$ ,  $S_{\pm}$  og  $J_{\pm}$ .

Lad både  $L > 0$  og  $S > 0$ . Vis, at

$$\langle \alpha_{LSJ M_J} | \vec{A} \cdot \vec{B} | \alpha_{LSJ' M'_J} \rangle = \delta_{J J'} \delta_{M_J M'_J} \cdot \eta \cdot \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] ,$$

hvor

$$\eta = \frac{\langle \alpha_{LLSS} | (\vec{A} \cdot \vec{L}) (\vec{B} \cdot \vec{S}) | \alpha_{LLSS} \rangle}{L(L+1)S(S+1)\hbar^2} .$$

(Begynd med at bruge projektionssætningen to gange; dernæst (43A.4).)

Vis også, at når  $L = 0$  og/eller  $S = 0$ , er ovenstående matrixelement af  $\vec{A} \cdot \vec{B}$  lig med 0.

<sup>†</sup> Johnson, Phys.Rev. 38, 1635 (1931)

#### 44. FINSTRUKTUR I ÉNELEKTRONSYSTEMER

Årsagen til finstrukturen er relativistiske korrektionsled til Hamiltonoperatoren. I dette afsnit betragter vi et forholdsvis simpelt tilfælde, en elektron i et sfærisk-symmetrisk felt  $V(r)$ , der stammer fra en sfærisk-symmetrisk ladningsfordeling  $\rho(r)$ .

I den systematiske teori er den relativistiske énelektronligning, Diracs ligning<sup>†</sup>, udgangspunktet. Ud fra Diracs ligning får man Paulis teori for spin  $\frac{1}{2}$  i den urelativistiske grænse, med  $H = \vec{p}^2/2m_0 + V(r)$  som Hamiltonoperator: I næste approximation får man desuden et perturbationsled, finstrukturopoperatoren,

$$U(fs) = U(kin) + U(Th) + U(D) ,$$

som en sum af tre bidrag.

Det første af disse er et korrektionsled til den kinetiske energi,

$$U(kin) = - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2}$$

og er umiddelbart forståeligt, idet i den klassiske mekanik

$$c\sqrt{p^2+m_0^2c^2} - m_0c^2 = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3c^2} + \dots$$

Det andet led,

$$U(Th) = \frac{1}{2m_0^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

kaldes Thomas-leddet. Generelt kaldes et bidrag til energien af typen  $W(r)\vec{L} \cdot \vec{S}$  et spin-orbit led. Thomas-leddet er altså et spin-orbit led. Også Thomas-leddet har en semiklassisk fortolkning, der omtales i næste afsnit. Det gælder derimod ikke det tredje led, Darwin-leddet,

$$U(D) = \frac{\pi \hbar^2 e}{2m_0^2 c^2} \rho ,$$

hvor, som man ser,  $\hbar$  optræder explicit i kombinationen  $\hbar_0 = \hbar/m_0c$ , elektronens Comptonbølgelængde.

Hverken  $\vec{L}$  eller  $\vec{S}$  kommuterer med  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ . Derimod ser man let, at det totale impulsmoment  $\vec{J}$  er en bevægelseskonstant. (Bemærk, at  $\rho$  er forudsat sfærisk symmetrisk.) Det samme gælder  $\vec{L}^2$  og  $\vec{S}^2$ , der jo begge kommuterer med såvel  $\vec{L}$  som  $\vec{S}$ .

<sup>†</sup>Se fx. J.J. Sakurai, Advanced Quantum Mechanics.

Finstrukturoperatoren behandles som en perturbation.

Schrödinger-teoriens egenfunktioner for den urelativistiske Hamiltonoperator  $H = \vec{p}^2/2m_0 + V(r)$  betegnes fortsat  $u_{n\ell m} = R_{n\ell} Y_{\ell m}$  med  $H u_{n\ell m} = E_{n\ell} u_{n\ell m}$ . Multipliseres disse rumbølgefunktioner med  $\alpha$  og  $\beta$ , får vi fælles egenfunktioner for  $H$ ,  $\vec{L}^2$ ,  $L_z$  og  $S_z$ . Vi bruger betegnelsen  $|n\ell m m_s\rangle$ , hvor

$$|n\ell m, \frac{1}{2}\rangle = u_{n\ell m} \alpha, \quad |n\ell m, -\frac{1}{2}\rangle = u_{n\ell m} \beta,$$

og har

$$S_z |n\ell m m_s\rangle = m_s \hbar |n\ell m m_s\rangle.$$

Vi udnytter dernæst additionsteoremet og skifter til fælles egenfunktioner  $|n\ell j m_j\rangle$  for  $\vec{L}^2, \vec{J}^2, J_z$ . Da kvantetallet  $s$  kun har den ene værdi  $\frac{1}{2}$ , noteres dette kvantetal ikke. Naturligvis vælges  $|n\ell j m_j\rangle$  som et ortonormalsystem. Da disse funktioner, for fastholdte værdier af  $n$  og  $\ell$ , er linearkombinationer af  $|n\ell m m_s\rangle$ , bliver de af formen

$$|n\ell j m_j\rangle = R_{n\ell}(r) \Phi_{\ell j m_j}(\theta, \varphi, \mu).$$

Her er  $|n\ell j m_j\rangle$  normeret og  $R_{n\ell}$  normeret på den sædvanlige måde, hvorefter følger

$$\sum_{\mu} \int |\Phi_{\ell j m_j}|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1 \quad (*)$$

Funktionerne  $\Phi_{\ell j m_j}$  er linearkombinationer af  $Y_{\ell m} \alpha$  og  $Y_{\ell m} \beta$  og er naturligvis kendte. Vi får imidlertid ikke her brug for disse formler.

Da  $U(fs)$  er ombyttelig med  $\vec{L}^2$  og  $\vec{J}^2$ , viser standardargumentet, at matricen  $\langle n\ell' j' m_j' | U(fs) | n\ell j m_j \rangle$  diagonaliserer. Første ordens energikorrektionen svarende til den uperturberede bølgefunktion  $|n\ell j m_j\rangle$  bliver derfor diagonalelementet,

$$E_{n\ell j}^{(1)} = \langle n\ell j m_j | U(fs) | n\ell j m_j \rangle.$$

I (44.1) vises, at

$$E_{n\ell}^{(1)}(\text{kin}) = -\frac{1}{2m_0 c^2} \langle (E_{n\ell} - V)^2 \rangle_{n\ell}$$

$$E_{n\ell}^{(1)}(\text{D}) = \frac{1}{8} \lambda_0^2 4\pi e \langle \rho \rangle_{n\ell},$$

idet vi bruger betegnelsen

$$\langle f(r) \rangle_{n\ell} = \int_0^\infty f(r) R_{n\ell}^2 r^2 dr .$$

Ved at udnytte  $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2]$  samt normeringen (\*) på forrige side, får man

$$E_{n\ell j}^{(1)}(\text{Th}) = \frac{1}{2} \chi_0^2 \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{n\ell} \frac{1}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}] .$$

For  $\ell = 0$  er  $j = \frac{1}{2}$ , og den kantede parentes på højre side bliver  $0^\dagger$ .

Spin-orbit leddet perturberer ikke s-tilstande. Det gælder generelt for et spin-orbit led.

For  $\ell > 0$  får man af ovenstående formel

$$E_{n\ell j}^{(1)}(\text{Th}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \chi_0^2 \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{n\ell} \cdot \frac{\ell}{2} , & \text{for } j = \ell + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \chi_0^2 \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{n\ell} \cdot \frac{\ell+1}{2} , & \text{for } j = \ell - \frac{1}{2} . \end{cases}$$

Vi betragter først et afskærmet Coulombfelt, hvor alle energierne  $E_{n\ell}$  er forskellige. Da bidragene  $E_{n\ell}^{(1)}(\text{kin})$  og  $E_{n\ell}^{(1)}(\text{D})$  ikke afhænger af  $j$ , giver disse bidrag ingen finstrukturopspaltning, men kun en lille forskydning af det uperturberede niveau. Vi ser derfor kun på bidraget fra Thomas leddet.

Formlen ovenfor viser, at bortset fra s-tilstande, spalter det uperturberede energiniveau  $E_{n\ell}$  op i to niveauer med indbyrdes afstand

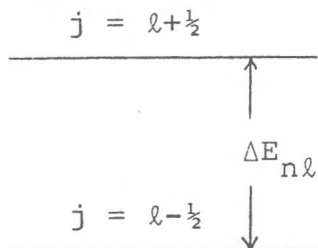
$$\Delta E_{n\ell} = E_{n\ell, j=\ell+\frac{1}{2}}^{(1)} - E_{n\ell, j=\ell-\frac{1}{2}}^{(1)} ,$$

som bliver

$$\Delta E_{n\ell} = \frac{1}{2} \chi_0^2 \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{n\ell} (\ell + \frac{1}{2}) , \quad \ell > 0 .$$

For et afskærmet Coulombfelt er kraften tiltrækkende,  $dV/dr > 0$ . I det opspaltede energiniveau har  $j = \ell + \frac{1}{2}$  tilstanden iflg. denne formel den største energi.

<sup>†</sup>I kernens nærhed er  $\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \approx \frac{Ze^2}{r^3}$ . Regnes kernen for en punktladning, divergerer  $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n0}$  for s-tilstande (se side 26.6). En nøjere undersøgelse viser imidlertid, at  $E_{n0\frac{1}{2}}^{(1)}(\text{Th}) = 0$  også gælder i dette tilfælde.



Det nærliggende eksempel er naturligvis centralfeltapproximationens énelektronmodel for alkalimetallerne. Her er finstrukturopsplitningen af P-termerne meget større end opspaltningen af de andre termer med  $l > 0$ .

Beregner man det centrale felt, og dernæst middelværdien af  $\frac{1}{r}dV/dr$ , får man resultater for P-termerne, der kun størrelsesordensmæssigt er rigtige. Med den bedre Hartree-Fock metode finder man, at en væsentlig del af doubletopspaltningen af P-termerne stammer fra Thomas-leddet.

For at få fuldstændig overensstemmelse med målingerne, må atomet imidlertid behandles som et mange-elektronsystem, og også den såkaldte Breitvekselvirkning, relativistiske korrektionsled til elektron-elektron vekselvirkningen, må tages i betragtning.

At den elementære énelektronmodel må forlades, viser sig direkte i opspaltningen af D-termerne i fx. natrium og kalium. Disse er inverterede, dvs.  $j = 3/2$  har større energi end  $j = 5/2$ . For natrium nævnte vi dette side 40.7. Som vi så ovenfor, fører énelektronmodellen til det modsatte resultat. Derimod er D-termerne i fx. lithium normale - ikke inverterede.

Vi betragter dernæst brintlignende systemer, hvor  $V = -Ze^2/r$  og  $E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$ . Her kan alle tre bidrag beregnes vha. formler side 26.6. Vi anfører resultatet og henviser til (44.2). Man finder

$$E_{n\ell}^{(1)}(\text{kin}) = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{\ell + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) |E_n| .$$

For  $\ell > 0$  er  $E_{n\ell}^{(1)}(D) = 0$ , medens for s-tilstande

$$E_{n0}^{(1)}(D) = \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} n |E_n| , \quad \ell = 0 .$$

For s-tilstande er Thomas-leddets bidrag som nævnt 0, medens for  $\ell > 0$

$$E_{n\ell j}^{(1)}(\text{Th}) = \begin{cases} \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \frac{n}{(2\ell+1)(\ell+1)} |E_n| , & j = \ell + \frac{1}{2} \\ -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \frac{n}{(2\ell+1)\ell} |E_n| , & j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} .$$

Adderes disse tre bidrag, får man

$$E_{n\ell j}^{(1)}(\text{fs}) = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) |E_n| \quad (*)$$

i alle tilfælde.

Thi bemærk først, at for  $j = \ell + \frac{1}{2}$  får man bidraget fra Darwin-leddet, når man sætter  $\ell = 0$  i formlen for Thomas-leddets bidrag. For  $j = \ell + \frac{1}{2}$  bliver summen af de tre led således for alle  $\ell$  lig med  $-(Z^2 \alpha^2 / n^2) |E_n|$  multipliceret med faktoren

$$\frac{n}{\ell + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} - \frac{n}{(2\ell+1)(\ell+1)} = \frac{n}{\ell+1} - \frac{3}{4} ,$$

som netop er  $\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4}$  for  $j = \ell + \frac{1}{2}$ . For  $j = \ell - \frac{1}{2}$ ,  $\ell > 0$ , får man i stedet faktoren

$$\frac{n}{\ell + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} + \frac{n}{(2\ell+1)\ell} = \frac{n}{\ell} - \frac{3}{4} ,$$

der, med  $j = \ell - \frac{1}{2}$ , ligeledes stemmer med  $\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4}$ .

Side 9.9 omtalte vi det tilsvarende led i Sommerfelds teori. Som man let ser, kan dette skrives

$$-\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) |E_n| ,$$

hvor de mulige værdier af  $k$  var  $1, 2, \dots, n$ . Bemærk, at de mulige værdier af  $j + \frac{1}{2}$  netop bliver det samme. For s-tilstande er  $j + \frac{1}{2} = 1$ , og for  $\ell > 0$  giver de to  $j$ -muligheder  $\ell + 1$  og  $\ell$ , og da den maksimale værdi af  $\ell$  er  $n-1$ , bliver  $j + \frac{1}{2}$  heltallig med  $n$  som den største værdi. Finstrukturniveauerne bliver derfor som i Sommerfelds teori og stemmer som nævnt med målingerne med ca 7 betydende cifre.

Men  $j+\frac{1}{2}$  har en anden betydning end Sommerfelds  $k$ . Specielt er udvalgsreglen  $\Delta j = 0, \pm 1$ , hvor  $\Delta j = 0$  er tilladt. I den gamle kvantemekanik var udvalgsreglen for baneimpulsmoment-quantetallet (opnået vha. Bohrs korrespondensprincip)  $\Delta k = \pm 1$ , hvilket som nævnt side 9.10 ikke stemmer med eksperimenterne.

I Sommerfelds teori blev der kun taget hensyn til relativitetsteoriens formel for den kinetiske energi. Det svarer i vor regning til kun at medtage  $E_{nl}^{(1)}$  (kin) og er korrekt for en partikel uden spin, men giver altså  $1/(\ell+\frac{1}{2})$  i stedet for  $1/(j+\frac{1}{2})$  og derfor en forkert finstruktur for en elektron.

I Diracs teori kan problemet løses exakt, og resultatet bliver Sommerfelds finstrukturformel med  $k = j+\frac{1}{2}$ , en betegnelse, der ofte anvendes. For en partikel uden spin får man i den relativistiske kvanteteori den tilsvarende formel med  $k$  erstattet af  $\ell+\frac{1}{2}$ , således som det fx. fremgår af Foldys tidligere citerede artikel.

I ovenstående så vi bort fra kernens medbevægelse. Som omtalt side 9.9 skal man naturligvis bruge den reducerede masse  $m$  ved beregning af den uperturberede energi  $E_n$ . Om denne korrektion medtages i faktoren  $|E_n|$  i  $E_{nlj}^{(1)}$  er, som nævnt, her ligegyldigt.

(44.1) Opgave. Lad  $T = \vec{p}^2/2m_0$ . Bemærk, at  $U(\text{kin}) = -T^2/2m_0c^2$ . Udnyt  $(T+V)|n\ell jm_j\rangle = E_{n\ell}|n\ell jm_j\rangle$  samt at  $T$  er hermiteske og vis formelen for  $E_{n\ell}^{(1)}(\text{kin})$  side 44.2. Vis også formelen samme side for  $E_{n\ell}^{(1)}(D)$ .

(44.2) Opgave. Beregn  $E_{n\ell}^{(1)}(\text{kin})$  samt  $E_{n\ell}^{(1)}(\text{Th})$  for et brintlignende system (se side 26.6).

For brintlignende systemer er  $\rho = 0$  uden for kernen. Da kerne-radius er meget mindre end  $a_0$ , kan man sætte

$$4\pi \int_0^\infty \rho R_{n\ell}^2 r^2 dr = R_{n\ell}(0)^2 Ze.$$

Beregn nu  $E_{n\ell}^{(1)}(D)$  (se side 26.6).

(44.3) Eksempel. Den røde  $H_\alpha$ -linie i brint svarer til overgangene  $3s \rightarrow 2p$ ,  $3p \rightarrow 2s$  og  $3d \rightarrow 2p$ . Af disse har  $3d \rightarrow 2p$  størst intensitet. På grund af finstrukturen spalter  $3d \rightarrow 2p$  op i tre linier ( $\Delta j = 0, \pm 1$ ). Som i Na har  $3d_{3/2} \rightarrow 2p_{3/2}$  forholdsvis svag intensitet. De to stærke komponenter i  $H_\alpha$  er de to andre overgange fra  $3d$  til  $2p$  og kaldes  $H_{\alpha 1}$  og  $H_{\alpha 2}$ .

Bølgetallene blev målt med klasiske metoder af Drinkwater, Richardson og Williams, der fandt ( $\text{cm}^{-1}$ )

$$H_{\alpha 1}: \quad 15\,233.3868(32)$$

$$H_{\alpha 2}: \quad 15\,233.0670(14)$$

Skitser energiniveauerne og indtegn disse to overgange.

Vis, at for  $\ell > 0$  er finstrukturopspaltningen

$$\Delta E_{n\ell} = \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell+1)} Ry,$$

og dernæst, at termospaltningen  $\Delta T_{n\ell} = \Delta E_{n\ell}/hc$  bliver

$$\Delta T_{n\ell} = 5.84 \frac{Z^4}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell+1)} \text{cm}^{-1}.$$

Sammenlign med de målte værdier.

Beregn  $R_H$ , bølgetallet for  $H_\alpha$  ud fra Bohrs formel, og dernæst bølgetal og bølgelængder for  $H_{\alpha 1}$  og  $H_{\alpha 2}$  ud fra finstrukturformlen.



(44.4) Opgave. (Fortsættelse af (44.3).)

For deuterium, hvor kernen er isotopen D, deutronen, var de tilsvarende bølgetal

$$D_{\alpha 1}: \quad 15\,237.5317(28)$$

$$D_{\alpha 2}: \quad 15\,237.2112(13) \text{ .}$$

Beregn deutronens masse (med  $m_p$  som enhed).

Deuterium blev første gang påvist og kernens masse målt på denne måde i 1932 af Urey, Brickwedde og Murphy.

(44.5) Lamb effekten.

Figuren på næste side viser niveauet  $n = 2$  i brint. Til venstre for den stiplede linie er de forskellige bidrag til finstrukturen illustreret grafisk.

Da kun  $n$  og  $j$  står i finstrukturformlen, har  $2s_{\frac{1}{2}}$  og  $2p_{\frac{1}{2}}$  samme energi iflg. denne formel. Afstanden op til  $2p_{\frac{3}{2}}$  er  $5.84 \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{2} \text{ cm}^{-1} \approx 0.36 \text{ cm}^{-1}$ .

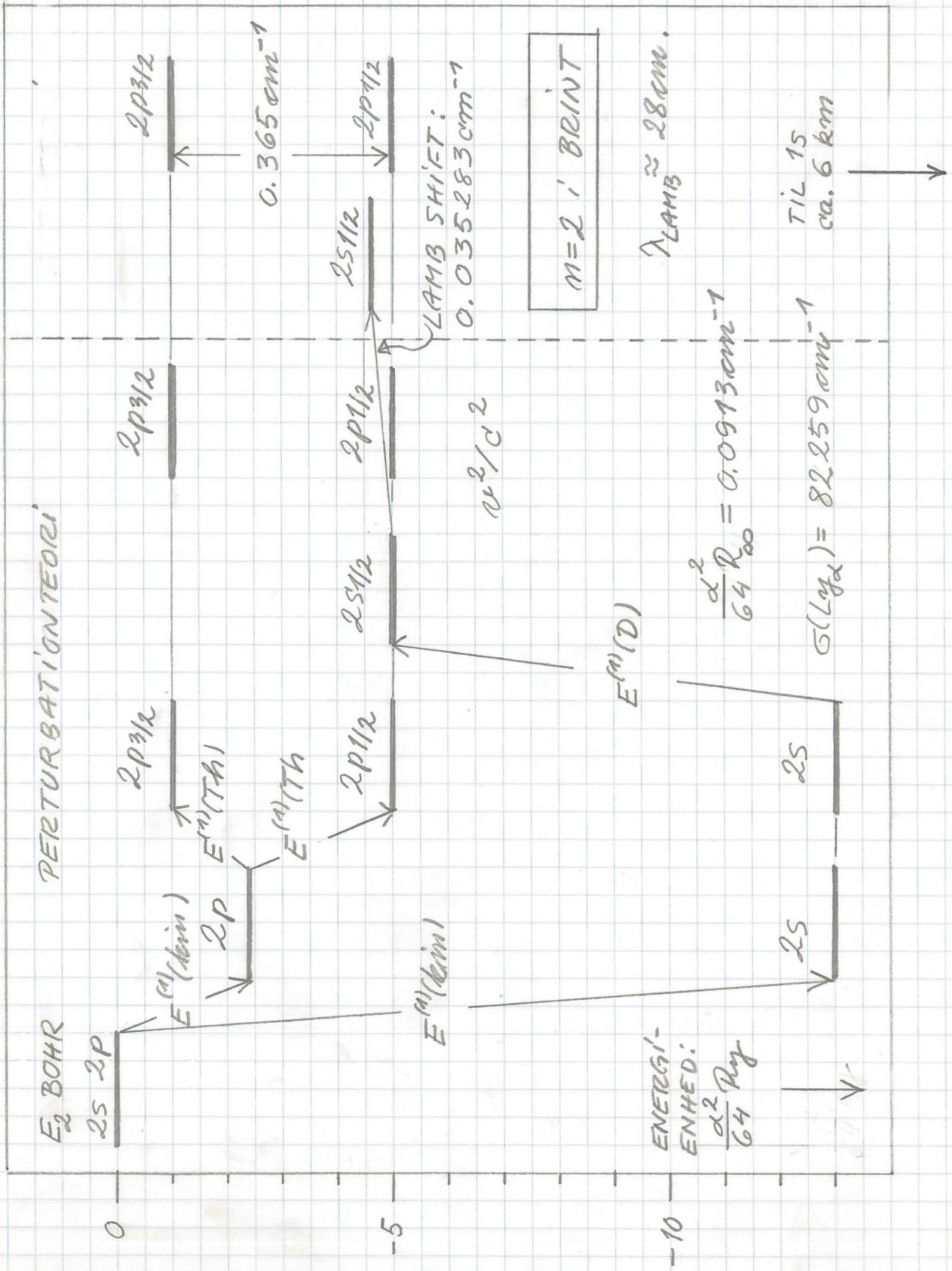
I slutningen af 30'erne havde spektroskopikerne, bl.a. Houston og Williams, imidlertid fundet tegn på afvigelser fra finstrukturformlens bølgetal.

Ved en analyse af de eksperimentelle målinger viste Pasternak i 1938, at disse kunne forklares, hvis man antog, at  $2s_{\frac{1}{2}}$ -niveauet var forskudt opad med ca  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  i forhold til  $2p_{\frac{1}{2}}$ -niveauet.

De nævnte afvigelser var imidlertid på grænsen af, hvad man med sikkerhed kunne måle med den optiske spektroskopis metoder, og Pasternaks fortolkning af målingerne kunne ikke anses for tvivlende.

Udviklingen af radarvåbnet under anden verdenskrig betød en revolution i mikrobølgeteknikken, og vha. denne nye teknik lykkedes det i 1947 Lamb og Rutherford at måle frekvensen af overgangen  $2s_{\frac{1}{2}} \rightarrow 2p_{\frac{1}{2}}$  direkte.

Denne overgang er tilladt, men da energidifferensen er uhyre lille, gælder det samme overgangssandsynligheden pga. faktoren  $\omega^3$  i Heisenbergs formel. I virkeligheden er den forbudte overgang  $2s_{\frac{1}{2}} \rightarrow 1s_{\frac{1}{2}}$ , der sker ved tofotonhenfald, mere sandsynlig, omend overgangssandsynligheden også her er lille. Levetiden af  $2s_{\frac{1}{2}}$  er ca  $1/7$  sek. Man kalder en sådan tilstand metastabil.



I laboratoriet er det derfor muligt at arbejde med en stråle af brint (eller ioniseret helium), i hvilket et stort antal atomer er i  $2s_{\frac{1}{2}}$ -tilstanden. I eksperimentet fremkaldte Lamb og Rutherford  $2s_{\frac{1}{2}} \rightarrow 2p_{\frac{1}{2}}$  ved bestråling med mikrobølger, altså som stimuleret emission.

I de første eksperimenter fandt Lamb og Rutherford, at frekvensen for overgangen  $2s_{\frac{1}{2}} \rightarrow 2p_{\frac{1}{2}}$  er ca 1000 MHz. Hertil svarer bølgetallet  $10^9/c = 0.033 \text{ cm}^{-1}$ , i overensstemmelse med Pasternaks fortolkning, og en bølgelængde på ca 30 cm.

Senere målinger af Lamb og andre har givet værdien på figuren side 44.9.

Dette skift af 2s-tilstandens energi kaldes Lamb-effekten eller Lamb-skiftet.

#### (44.6) Bethes forklaring på Lamb-effekten.

Senere på året gav H.A. Bethe en forklaring på Lamb-effekten.

Denne er en såkaldt strålingskorrektur, idet den skyldes vekselvirkningen mellem elektronen og det kvantiserede elektromagnetiske strålingsfelt, fotonsystemet. I kvanteelektrodynamikken behandles denne vekselvirkning som en perturbation. Bethe beregnede den urelativistiske del af energikorrektionen pga. denne vekselvirkning vha. anden ordens perturbationsteori og fandt for  $2s_{\frac{1}{2}}$  en energikorrektion på ca 1000 MHz, medens 2p-niveauerne næsten ikke perturberes.

Beregninger af denne type er af flere grunde komplicerede.

Selv for en fri elektron giver en sådan regning en energikorrektion. På basis af en tankegang, der bl.a. går tilbage til H.A. Kramers, kunne Bethe godtgøre, at dette bidrag principielt måtte være uagttageligt, og at i anden ordens perturbationsteori må det virkelige skift af de atomare niveauer være differensen mellem energikorrektionen for en bunden elektron og en fri elektron. Bethes resultat, ca 1000 MHz, er netop en sådan differens.

Beregningerne kompliceres imidlertid af, at begge de nævnte bidrag strengt taget er divergente integraler.

Vanskeligheder af denne type er indbygget i Diracs oprindelige

kvanteelektrodynamik. I anden (og højere) ordens perturbations-teori fører alle beregninger til resultater, der har form af divergente integraler.

Omkring 1948 blev disse vanskeligheder delvis overvundet af J. Schwinger og andre, der supplerede kvanteelektrodynamikken med den såkaldte renormaliseringsteori. I den kombinerede teori, der helt er i overensstemmelse med relativitetsteorien, er alle perturbationsteoretiske bidrag konvergente.

For tiden er der fuld harmoni mellem de målte strålingskor-rektioner og de teoretiske beregninger.

Teorien kan dog ikke anses for at være fuldt ud tilfredsstillende, idet det endnu ikke er lykkedes at formulere renormaliserings-teorien undtagen i tilknytning til de enkelte led i perturbations-rækken.

Nutidens teori for vekselvirkningen mellem elektroner og fotoner er således kun perturbationsteoretisk naturbeskrivelse.

Bethes berømte regning finder man fx. i J.J. Sakurai, Advanced Quantum Mechanics (1967). I bogens sidste afsnit omtales den komplicerede renormaliseringsteori.

#### (44.7) Funktionerne $\Phi_{\ell jm_j}$ .

Man har vist<sup>†</sup>:

For  $\ell = 0$  er  $\Phi_{0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = Y_{00}\alpha$ ,  $\Phi_{0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = Y_{00}\beta$ .

For  $\ell > 0$  er

$$\Phi_{\ell, j=\ell+\frac{1}{2}, m_j} = \sqrt{\frac{\ell+\frac{1}{2}+m_j}{2\ell+1}} Y_{\ell, m_j-\frac{1}{2}}\alpha + \sqrt{\frac{\ell+\frac{1}{2}-m_j}{2\ell+1}} Y_{\ell, m_j+\frac{1}{2}}\beta,$$

$$\Phi_{\ell, j=\ell-\frac{1}{2}, m_j} = -\sqrt{\frac{\ell+\frac{1}{2}-m_j}{2\ell+1}} Y_{\ell, m_j-\frac{1}{2}}\alpha + \sqrt{\frac{\ell+\frac{1}{2}+m_j}{2\ell+1}} Y_{\ell, m_j+\frac{1}{2}}\beta,$$

(for simpelhedsskyld er her  $Y_{\ell m} \equiv 0$  når  $|m| > \ell$ ). Da  $\Phi_{\ell jm_j}$  er normerede og fælles egenfunktioner for  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{J}^2$  og  $J_z$ , må

$$\int_{\mu} \Phi_{\ell' j' m_j'}^* \Phi_{\ell j m_j} \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell' \ell} \delta_{j' j} \delta_{m_j' m_j}.$$

-----  
<sup>†</sup>Angående beviset, se (44.8).

(44.8) Om formlerne i (44.6).

Da de mulige værdier af  $m_j$  er  $m+m_s$ , må

$$\Phi_{\ell, j=\ell+\frac{1}{2}, m_j=\ell+\frac{1}{2}} = Y_{\ell\ell}^{\alpha},$$

i overensstemmelse med den første del af formlerne i (44.7). Brug af  $J_- = L_- + S_-$  giver

$$\begin{aligned} & \sqrt{(\ell+\frac{1}{2})(\ell+\frac{3}{2}) - (\ell+\frac{1}{2})(\ell-\frac{1}{2})} \Phi_{\ell, j=\ell+\frac{1}{2}, m_j=\ell-\frac{1}{2}} = \\ & = \frac{1}{\hbar} (L_- + S_-) Y_{\ell\ell}^{\alpha} = \sqrt{\ell(\ell+1) - \ell(\ell-1)} Y_{\ell, \ell-1}^{\alpha} + Y_{\ell\ell}^{\beta}, \end{aligned}$$

hvoraf

$$\Phi_{\ell, j=\ell+\frac{1}{2}, m_j=\ell-\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2\ell}{2\ell+1}} Y_{\ell, \ell-1}^{\alpha} + \frac{1}{\sqrt{2\ell+1}} Y_{\ell\ell}^{\beta},$$

i overensstemmelse med den første formel i (44.7).

Også  $\Phi_{\ell, j=\ell-\frac{1}{2}, m_j=\ell-\frac{1}{2}}$  må være en linearkombination af  $Y_{\ell, \ell-1}^{\alpha}$  og  $Y_{\ell\ell}^{\beta}$ , og da denne skal være ortogonal på ovenstående, kan man vælge

$$\Phi_{\ell, j=\ell-\frac{1}{2}, m_j=\ell-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{\sqrt{2\ell+1}} Y_{\ell, \ell-1}^{\alpha} + \sqrt{\frac{2\ell}{2\ell+1}} Y_{\ell\ell}^{\beta}.$$

Som man let ser, er denne funktion normeret. En anden mulighed er at vise ved beregning, at  $J_+ = L_+ + S_+$  på denne funktion giver 0. Som man ser, stemmer denne funktion med den anden af formlerne i (44.7).

Beviset kan læseren nu let fuldføre ved induktion efter af-tagende værdier af  $m_j$  og brug af formlerne for  $J_-$ ,  $L_-$  og  $S_-$ .

(44.9) Tabel. Vi anfører de første få funktioner  $\Phi_{\ell jm_j}$ :

$$\begin{aligned}\Phi_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}} &= Y_{00}\alpha, & \Phi_{0\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} &= Y_{00}\beta, \\ \Phi_{1\frac{3}{2}\frac{3}{2}} &= Y_{11}\alpha \\ \Phi_{1\frac{3}{2}\frac{1}{2}} &= \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{10}\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{11}\beta \\ \Phi_{1\frac{3}{2}-\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{1-1}\alpha + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{10}\beta \\ \Phi_{1\frac{3}{2}-\frac{3}{2}} &= Y_{1-1}\beta \\ \Phi_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} Y_{10}\alpha + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{11}\beta \\ \Phi_{1\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} &= -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1-1}\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{10}\beta.\end{aligned}$$

## 45. ZEEMAN EFFEKT I ÉNELEKTRONSYSTEMER

### Den normale Zeemann effekt

Vi vender et øjeblik tilbage til teorien for en negativt ladet partikel uden spin i afsnit 32. Som vi så, var det banemagnetiske moment, som her betegnes  $\vec{\mu}_L$ , proportionalt med baneimpulsmomentet

$$\vec{\mu}_L = -\mu_0 \vec{L} / \hbar,$$

hvor

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0c} = 0.425434(2) \cdot 10^{-9} \frac{\text{Ry}}{\text{gauss}}$$

er Bohr magnetonen.

Som i afsnit 32 ser vi i dette afsnit bort fra  $B^2$ -leddet.

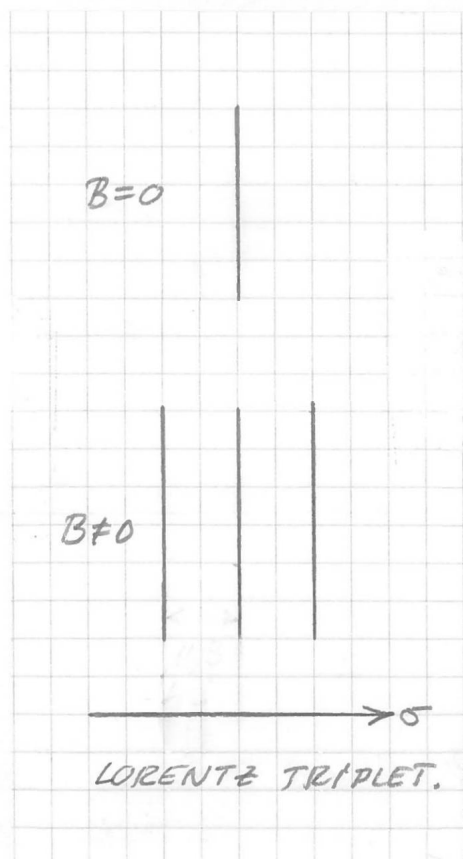
I et konstant magnetfelt fandt vi side 32.2, at energiniveauet  $E_{n\ell}$  spalter op i  $2\ell+1$  niveauer  $E_{n\ell} + \mu_0 B \cdot m$ . Ved en overgang  $n\ell m \rightarrow n'\ell'm'$  fører dette til energidifferenserne  $E_{n\ell} - E_{n'\ell'} + \mu_0 B \cdot \Delta m$ , hvor  $\Delta m = m - m'$ . Imidlertid følger det af side 42A.3, at for elektrisk dipolstråling gælder udvalgsreglen  $\Delta m = 0, \pm 1$ .

Spektrallinien, der for  $B = 0$  har bølgetallet  $\sigma =$

$= (E_{n\ell} - E_{n'\ell'}) / hc$ , spalter således efter denne teori op i tre linier med bølgetal  $\sigma$  og  $\sigma \pm \mu_0 B / hc$ . Bemærk, at Plancks konstant går ud i  $\mu_0 B / hc = eB / 4\pi m_0 c^2$ .

Omkring århundredeskiftet havde Lorentz udledt denne opspaltning i tre spektrallinier med afstande  $eB / 4\pi m_0 c^2$  ud fra den klassiske elektronteori, og en sådan opspaltning kaldes en Lorentz triplet, og fænomenet blev kaldt den normale Zeeman effekt. Zeeman effekten var opdaget af Zeeman i 1896.

Den normale Zeeman effekt, den klassiske Lorentz triplet, observeres fx. i toelektronsystemers singlet system. Afvigelser fra Lorentz' resultat blev kaldt anomal Zeeman effekt. Disse historiske navne bruges også i vore dage.



### Elektronens magnetiske moment

Erfaringen har vist, at elementarpartikler har et såkaldt spinmagnetisk moment, et magnetisk dipolmoment, der er proportional med spinnet. For elektronen sættes det spinmagnetiske moment lig med  $\vec{\mu}_s = -g_s \mu_0 \vec{S} / \hbar$ , hvor  $g_s$  er en dimensionsløs proportionalitetsfaktor.

Af Diracs teori får man værdien 2 for  $g_s$ , og indtil 1947, hvor målinger af Foley og Kusch viste, at  $g_s$  er ca 1 promille større end 2, var dette den accepterede værdi. Senere målinger har vist, at

$$g_s = 2 \cdot 1.0011596389(31) .$$

Afvigelsen fra Diracs værdi 2 kaldes elektronens anomale magnetiske moment. I 1947 viste J. Schwinger, at det anomale magnetiske moment skyldes elektronens vekselvirkning med fotonfeltet og således, ligesom Lamb effekten, er en strålingskorrektion. Schwinger fandt, at i første approximation er

$$g_s = 2 \cdot (1 + \alpha / 2\pi) ,$$

hvor  $\alpha$  er Sommerfelds finstrukturkonstant.

For simpelhedens skyld vil vi imidlertid her gå videre med den approximative værdi  $g_s = 2$ , hvor elektronens totale magnetiske moment  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_s$  bliver

$$\vec{\mu} = -\mu_0 (\vec{L} + 2\vec{S}) / \hbar .$$

Vi betragter påny forrige afsnits eksempel, hvor Hamiltonoperatoren i den urelativistiske grænse er

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(r) .$$

Som bekendt fra den klassiske elektrodynamik er den potentielle energi af et magnetisk dipolmoment  $\vec{\mu}_s$  i et magnetfelt lig med  $-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$ . I et konstant magnetfelt har vi fra afsnit 32 bidraget  $-\vec{\mu}_L \cdot \vec{B}$ . Idet vi fortsat ser bort fra  $B^2$ -leddet, får vi således i et konstant magnetfelt  $\vec{B} = (0, 0, B)$  Hamiltonoperatoren

$$H + U(fs) + \mu_0 B (L_z + 2S_z) / \hbar .$$

Det mest systematiske er at behandle de to sidste led under ét som en perturbation. Det fører imidlertid til lidt komplicerede regninger. I stedet betragter vi her de to grænsetilfælde, svagt og stærkt magnetfelt (dog ikke så stærkt at  $B^2$ -leddet får betydning).



### Anomal Zeeman effekt

I et tilstrækkeligt svagt magnetfelt kan B-leddet behandles som en perturbation af de finstrukturopspaltede energiniveauer  $E_{n\ell j}$ . De tilsvarende egenfunktioner for det uperturberede system er  $|n\ell jm_j\rangle$ . Bemærk, at perturbationen er  $\mu_0 B (J_z + S_z) / \hbar$  og betragt matrixelementerne

$$\langle n\ell' jm_j' | \mu_0 B (J_z + S_z) / \hbar | n\ell jm_j \rangle .$$

Det er klart, at da  $J_z |n\ell jm_j\rangle = m_j \hbar |n\ell jm_j\rangle$ , diagonaliserer bidraget fra  $J_z$ . Ifølge eksempel (43A.3) gælder det samme bidraget fra  $S_z$ . For diagonalelementerne, der bliver første ordens energikorrektionerne, finder man af (43A.3)

$$E_{n\ell jm_j}^{(1)} = g \mu_0 B \cdot m_j ,$$

hvor

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)} .$$

Bortset fra betegnelserne blev faktoren  $g$ , der kaldes Landé's  $g$ -faktor, fundet ad empirisk vej af Landé i 1923.

I et svagt magnetfelt spalter  $E_{n\ell j}$  således op i  $2j+1$  niveauer med ækvidistant afstand  $g\mu_0 B$ . Er fx.  $B = 10\,000$  gauss (svarende til  $1$  weber/m<sup>2</sup>), får man ud fra værdien af  $\mu_0$  side 45.1

$$\frac{\mu_0 B}{hc} = 0.425 \cdot 10^{-5} \cdot R_\infty = 0.467 \text{ cm}^{-1} .$$

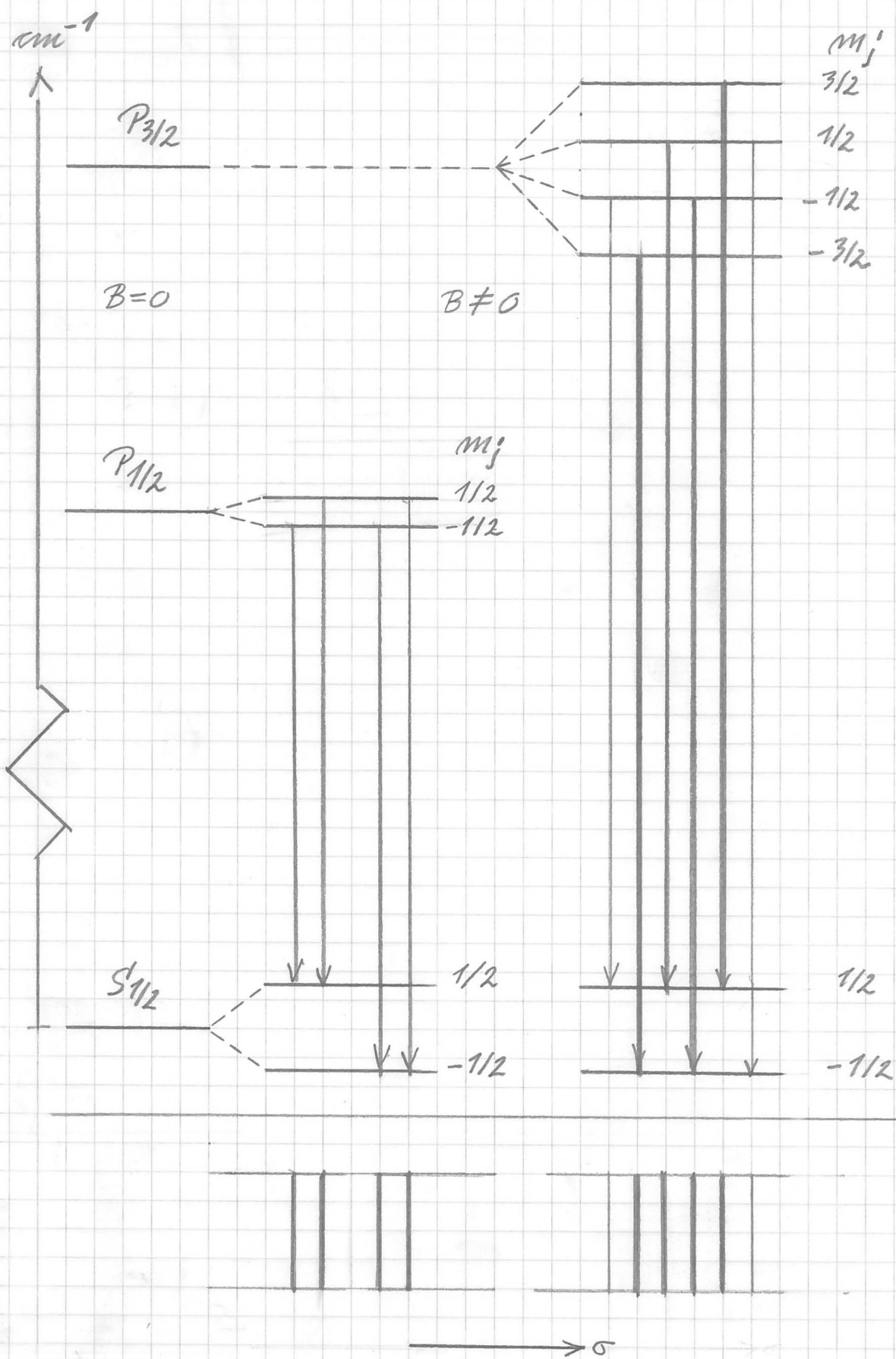
Betingelsen for, at den her benyttede regnemetode er tilladelig, altså for at B-feltet kan betragtes som svagt, er naturligvis, at opspaltningen pga. B-feltet er betydeligt mindre end finstrukturopspaltningen.

Beregner man Landé's  $g$ -faktor for en s-tilstand, hvor  $j = \frac{1}{2}$ , og for p-tilstandene  $p_{\frac{1}{2}}$  med  $j = \frac{1}{2}$  og  $p_{\frac{3}{2}}$  med  $j = \frac{3}{2}$ , får man opspaltningen vist på side 45.4.

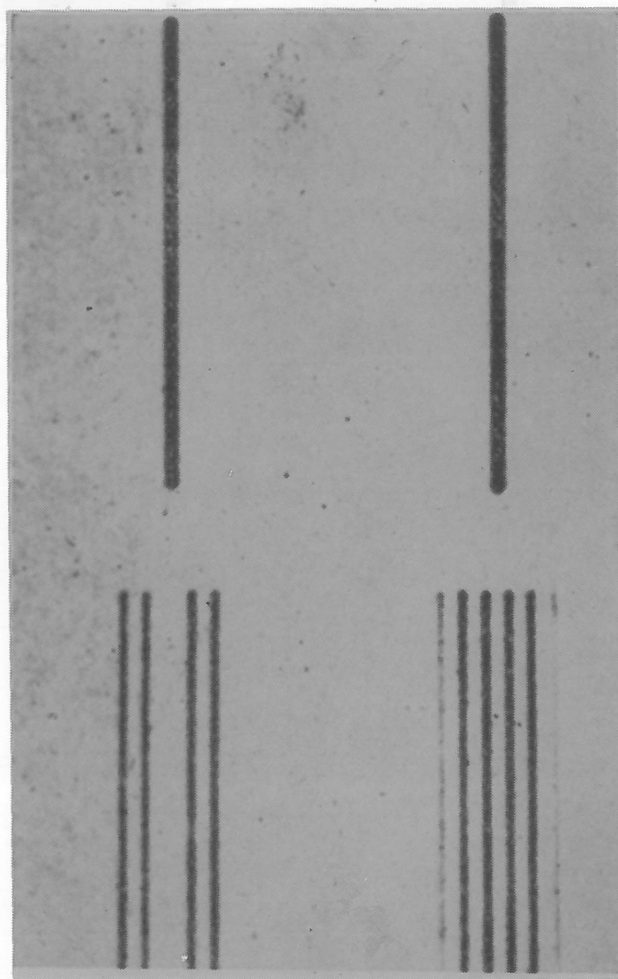
Som omtalt side 43.1 nederst gælder udvalgsreglen  $\Delta j = 0, \pm 1$ , da  $\vec{r}$  er en vektor relativt til  $\vec{J}$ . Af side 42A.3 får man desuden udvalgsreglen

$$\Delta m_j = 0, \pm 1 ,$$

som giver de på figuren næste side viste overgange. Under figuren, der er tegnet relativt nøjagtigt, er den tilsvarende opspaltning af de to finstrukturkomponenter  $p_{\frac{1}{2}} \rightarrow s_{\frac{1}{2}}$  og  $p_{\frac{3}{2}} \rightarrow s_{\frac{1}{2}}$  vist.



without  
field



with  
field

PLATE 8. Anomalous Zeeman effect of Na resonance lines  $3\ ^2S_{1/2} - 3\ ^2P_{3/2}$  (5890 Å) and  $3\ ^2S_{1/2} - 3\ ^2P_{1/2}$  (5896 Å). (E. Back & A. Landé, *Zeeman-effekt u. Multiplettstruktur*, Springer, 1925).

Den gengivne spektroskopiske optagelse viser fænomenet for den gule natrium-linie.

#### Paschen-Back effekten

I 1912 opdagede Paschen og Back, at når magnetfeltets styrke vokser, går den anomale Zeeman opspaltning gradvis over i den klassiske Lorentz triplet.

Denne effekt forstår man, når man betragter det modsatte grænsetilfælde, hvor  $\mu_0 B$  er meget større end finstrukturopspaltningen. I denne grænse er det finstrukturopoperatoren, der kan behandles som en perturbation.

Med forrige afsnits betegnelse  $|n\ell m m_s\rangle$  for de fælles egen-

funktioner for  $H$ ,  $\vec{L}^2$ ,  $L_z$  og  $S_z$  har vi for det uperturberede system

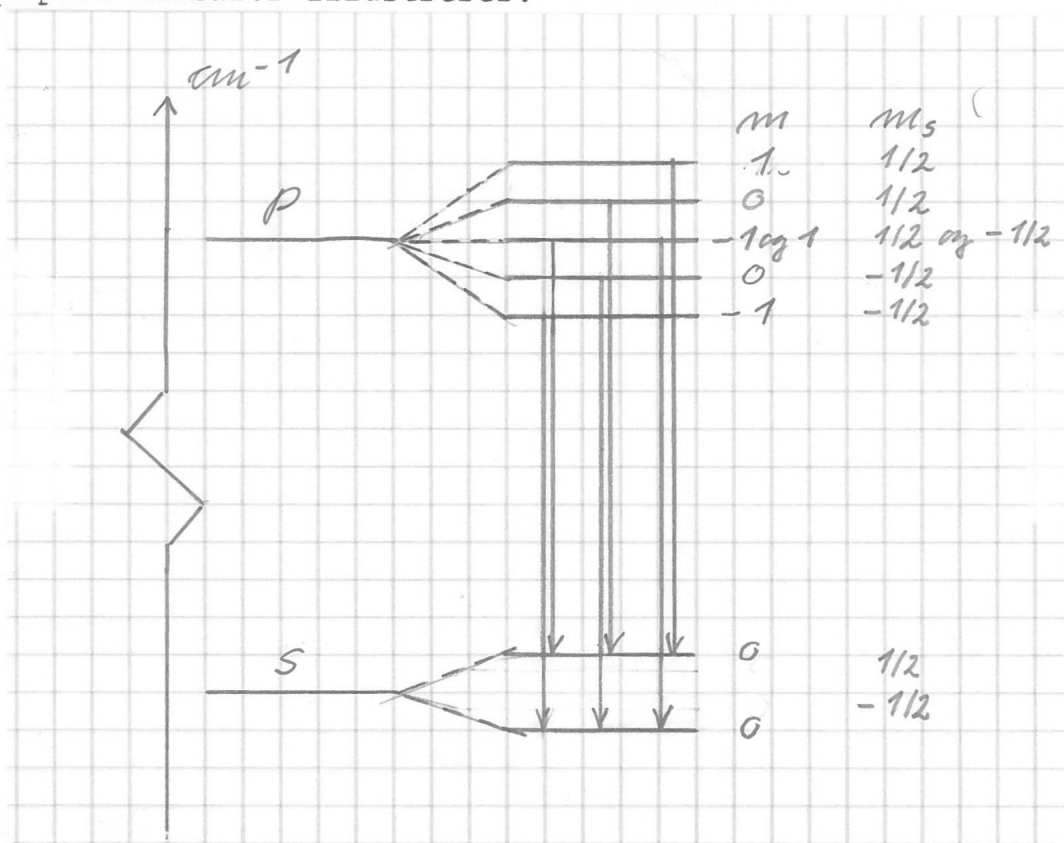
$$(H + \mu_0 B (L_z + 2S_z) / \hbar) |n\ell m m_s\rangle = (E_{n\ell} + \mu_0 B (m + 2m_s)) |n\ell m m_s\rangle,$$

som viser, at det uperturberede systems energier er  $E_{n\ell} + \mu_0 B (m + 2m_s)$ . Er B-feltet tilstrækkeligt stærkt, får perturbationsleddet  $U(fs)$  ingen betydning, og for simpelhedens skyld ser vi her bort fra perturbationsbidraget.

Med  $\ell$ ,  $m$  og  $m_s$  som kvantetal har vi udvalgsreglerne  $\Delta\ell = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$  og desuden, da  $S_z$  er ombyttelig med  $\vec{r}$ ,

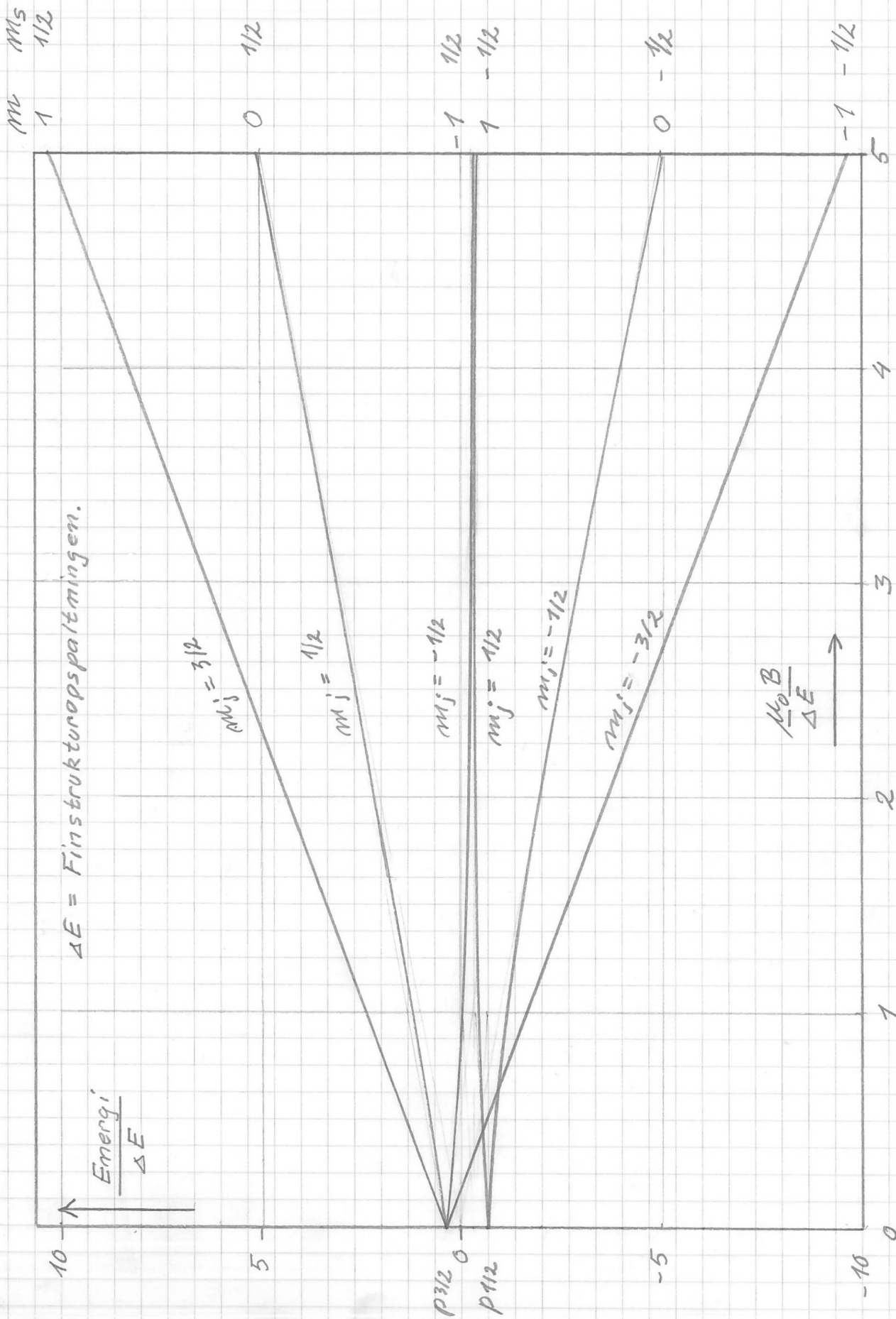
$$\Delta m_s = 0.$$

Herved går  $m_s$  ud i energidifferenserne, som bliver de samme som på side 45.1, og resultatet bliver påny den klassiske Lorentz triplet. Eksemplet nedenfor illustrerer.



Behandler man de to sidste led i Hamiltonoperatoren side 45.2 under ét som en perturbation, får man det på næste side viste resultat for en p-tilstand. Figuren illustrerer den gradvise overgang mellem de to ovenfor betragtede grænsetilfælde. På figuren er energienheden finstrukturopspaltningen.

Ovenfor satte vi  $g_s = 2$ . Alle regninger kan imidlertid gennem-



føres med  $g_s$  som ukendt parameter, og dette bliver udgangspunktet ved eksperimentel bestemmelse af  $g_s$ .

(45.1) Opgave. Vis, at Landé's g-faktor for et énelektronsystem er

$$g = \frac{j + \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}} .$$

(45.2) Opgave. Beregn opspaltningen vist nederst side 45.4.

(45.3) Opgave. Studér den fotografiske optagelse side 45.5. Hvad var den magnetiske feltstyrke?

(45.4) Opgave. Som man ser af figuren side 45.7 er  $\mu_0 B / \Delta E$  den relevante parameter. Beregn B så  $\mu_0 B / \Delta E = 1$  for 2p-niveauet i brint og 3p-niveauet i natrium.

(45.5) Opgave. Tegn et diagram svarende til side 45.4 for en d→p overgang. Hvorledes ville  $H_{\alpha_1}$  og  $H_{\alpha_2}$  opspalte i et svagt magnetfelt iflg. et sådant diagram?

(45.6) Om Thomas leddet.

Thomas leddet blev oprindeligt udledt ved semiklassiske betragtninger, som her skitseres.

Betragt en elektron, der bevæger sig i et elektrostatisk felt  $\vec{E}$ , der stammer fra en ladningstæthed  $\rho$ . Lad  $\vec{v}$  betegne elektronens øjeblikkelige hastighed. Set fra elektronens øjeblikkelige hvilesystem bevæger ladningstætheden sig med hastigheden  $-\vec{v}$ . Den her til svarende elektriske strømtæthed er årsag til et magnetfelt, der iflg. den klassiske elektrodynamik er  $\vec{E} \times \frac{\vec{v}}{c} + \dots$ , hvor de udeladte led er af højere orden i  $v/c$ . Den tilsvarende potentielle energi af det magnetiske moment  $\vec{\mu}_S$  er  $-\vec{\mu}_S \cdot \vec{E} \times \frac{\vec{v}}{c}$ .

Betragt forrige afsnits eksempel, hvor  $-e\vec{E} = -\text{grad}V(r) = -\frac{\vec{r}}{r} dV/dr$ . Sættes  $\vec{\mu}_S = -2\mu_0 \vec{S} / \hbar$ , bliver ovennævnte potentielle energi

$$\frac{2\mu_0}{e\hbar c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{r} \times \vec{v} \cdot \vec{S} = \frac{1}{m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} ,$$

som er det dobbelte af Thomas leddet og ville give en forkert finstrukturopspaltning.

På grund af den manglende faktor  $\frac{1}{2}$  accepterede fx. Pauli

(i modsætning til Bohr) ikke spinhypotesen i 1925. Denne blev først almindeligt anerkendt, da Thomas i 1926 på basis af den gamle kvantemekaniks perturbationsteori kunne forklare faktoren  $\frac{1}{2}$  som resultat af en relativistisk kinematisk effekt<sup>†</sup>.

Ud fra Diracs teori får man, som nævnt i forrige afsnit, uden videre det korrekte Thomas led.

Også den lave værdi af atomkernernes magnetiske momenter, der er af størrelsesordenen  $10^{-3}$  gange Bohr magnetonen, var en vanskelighed for Uhlenbecks og Goudsmits hypotese i 1925. På daværende tidspunkt bestod atomkernen af elektroner og protoner. Neutronen blev først opdaget af Chadwick i 1932.

---

<sup>†</sup>Den såkaldte Thomas præcession. Se C. Møller, *The Theory of Relativity*, §46, side 121.



#### 46. FLERPARTIKELSYSTEMER

Betragt først to partikler med spin og lad  $\vec{r}_1, \mu_1$  være de variable for den ene og  $\vec{r}_2, \mu_2$  de variable for den anden partikel. Produktbølgefunktioner  $\varphi_1(\vec{r}_1, \mu_1)\varphi_2(\vec{r}_2, \mu_2)$  og linearkombinationer af sådanne må være eksempler på topartikelbølgefunktioner, der derfor generelt bliver af typen  $\psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2)$ . I skalarproduktet skal man integrere over de rumlige variable samt summere over de to spinvariable  $\mu_1$  og  $\mu_2$ .

Enpartikeloperatorer overføres på den naturlige måde. Eksempler er  $\vec{p}_2 = -i\hbar\nabla_2$  og multiplikation med  $V(r_1)$ . På tilsvarende måde har for eksempel spinoperatoren  $\vec{S}_2$  samme betydning i relation til  $\mu_2$  som i énpartikelteorien. Er for eksempel  $\vec{S}_2$  spin  $\frac{1}{2}$ , er

$$\psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2) = \psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \frac{1}{2})\alpha(\mu_2) + \psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, -\frac{1}{2})\beta(\mu_2) .$$

Operatoren  $\vec{S}_2$  virker kun på de to udskrevne spinfunktioner og for  $\vec{S}_2\alpha(\mu_2)$  og  $\vec{S}_2\beta(\mu_2)$  gælder (\*\*) side 43.3, og derfor også (\*\*\*) side 43.4, med  $\vec{S}$  erstattet af  $\vec{S}_2$ . For eksempel bliver

$$S_{2+}\psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2) = \hbar\psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, -\frac{1}{2})\alpha(\mu_2) .$$

Er også  $\vec{S}_1$  spin  $\frac{1}{2}$ , kan man af  $\alpha(\mu_1), \beta(\mu_1)$  og  $\alpha(\mu_2), \beta(\mu_2)$  danne fire produkter, der er topartikelspinfunktioner. Det er hensigtsmæssigt at benytte en lignende konvention som på side 34.1 og lade det være underforstået, at i f.ex.  $\alpha\beta$  er første faktor funktion af  $\mu_1$  og anden faktor funktion af  $\mu_2$ , altså at

$$(\alpha\beta)(\mu_1, \mu_2) = \alpha(\mu_1)\beta(\mu_2) .$$

Med denne konvention verificerer man let værditavlen

$\mu_1$	$\mu_2$	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$	$\beta\beta$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0	0	0
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	1	0	0
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	1	0
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	1

Heraf ses umiddelbart, at en topartikelbølgefunktion er en

linearkombination

$$\psi = a\alpha\alpha + b\alpha\beta + c\beta\alpha + d\beta\beta \quad ,$$

hvor  $a, b, c$  og  $d$  er rumbølgefunktioner. For eksempel er  $c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1, -\frac{1}{2}, \vec{r}_2, \frac{1}{2})$ .

Denne formalisme kan umiddelbart generaliseres til mere end to partikler. For eksempel får man for tre spin  $\frac{1}{2}$  partikler ialt  $2^3 = 8$  lineært uafhængige spinfunktioner  $\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \dots, \beta\beta\beta$ , hvor det er underforstået, at den  $i$ 'te faktor er funktion af  $\mu_i$ . En trepartikelbølgefunktion bliver en linearkombination

$$\psi = a\alpha\alpha\alpha + b\alpha\alpha\beta + c\alpha\beta\alpha + \dots + h\beta\beta\beta \quad ,$$

hvor  $a, b, c, \dots, h$  kun afhænger af  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ . I en sådan explicit fremstilling virker f.ex.  $S_{2x}$  kun på anden faktor i hver enkelt af de 8 spinfunktioner.

Notation for atomernes elektronsystemer.

Det totale impulsmoment er  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , hvor  $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$  er det totale baneimpulsmoment og  $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$  er det totale spinimpulsmoment. Kvantetallene betegnes med store bogstaver  $JM_J, LM_L, SM_S$  som i appendix 43A. Kvantetallet L er altid heltalligt, medens S, og derfor J, er halvtalligt, når antallet af elektroner er ulige og heltalligt, når dette antal er lige.

I spektroskopien erstattes værdien af L oftest med det tilsvarende store bogstav:

L =	0	1	2	3	4	5	6	7	...
	S	P	D	F	G	H	I	K	.

Når en kvantetilstand karakteriseres ved bestemte værdier af kvantetallene L, S og J, er den spektroskopiske betegnelse  $^{2S+1}L_J$ , med L erstattet af det pågældende bogstav. Eksempel:  $^2F_{7/2}$ . Man må her erindre, at de mulige værdier af J er givet ud fra værdierne af L og S som anført i additionsteoremet.

Alt efter værdierne af 2S+1 bruges navnene

S	2S+1		
0	1	singlet	} tilstand .
$\frac{1}{2}$	2	doublet	
1	3	triplet	
$\frac{3}{2}$	4	kvartet	
...	...	...	

For eksempel har man for en triplet D-tilstand, hvor S = 1 og L = 2 de tre muligheder  $^3D_3, ^3D_2$  og  $^3D_1$ . For en triplet S-tilstand er der kun den ene mulighed  $^3S_1$ .

For de ædle luftarter er grundtilstanden en singlet S-tilstand  $^1S_0$ . I énpartikelmodellen for alkalimetallerne og den elementære topartikelmodel for de alkaliske jordarter gælder det samme den atomare ædelgaslignende core. Det er derfor forståeligt, at alkalimetallernes optiske termsystem bliver et doublet system, og at det optiske termsystem for de alkaliske jordarter består af triplet og singlet tilstande, idet addition af to spin  $\frac{1}{2}$  netop giver mulighederne S =  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  og S =  $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ .

I forrige kapitel knyttede vi provisorisk betegnelserne singlet og triplet til rumbølgefunktionernes symmetriegenskaber. At det var i orden ser vi i følgende afsnit. Som forberedelse betragter vi her spinfunktionerne for to elektroner nøjere.

-----

Det totale spin for to spin  $\frac{1}{2}$  partikler.

De fire spin-funktioner  $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha$  og  $\beta\beta$  er fælles egenfunktioner for  $S_{1z}$  og  $S_{2z}$ . Kaldes egenværdierne henholdsvis  $m_{s1}$  og  $m_{s2}$ , har man

	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$	$\beta\beta$
$m_{s1} =$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$m_{s2} =$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$M_S =$	$1$	$0$	$0$	$-1$

Da  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ , er de desuden egenfunktioner for  $S_z$  med egenværdien  $M_S$ , hvor  $M_S = m_{s1} + m_{s2}$  har de i tredje række anførte værdier.

For det totale spin har  $S$  som nævnt værdierne  $S = 1$  og  $S = 0$ . Der må derfor også findes 4 spinfunktioner  $\chi_{SM_S}$ , hvor  $M_S = 0$  når  $S = 0$  og  $M_S = 0, \pm 1$  når  $S = 1$ , som er fælles egenfunktioner for  $\vec{S}^2$  og  $S_z$ ,

$$\vec{S}^2 \chi_{SM_S} = S(S+1)\hbar^2 \chi_{SM_S}, \quad S_z \chi_{SM_S} = M_S \hbar \chi_{SM_S}.$$

Man vælger disse, så formlerne i (23.3) gælder for  $S_{\pm}$ . Et muligt valg er

$$\chi_{11} = \alpha\alpha, \quad \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha), \quad \chi_{1-1} = \beta\beta,$$

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha).$$

Man kan for eksempel argumentere således: At  $\alpha\alpha$  hører til  $M_S = 1$  står i tabellen på denne side. At  $\alpha\alpha$  desuden hører til  $S = 1$ , følger nu af  $S_+ \alpha\alpha = (S_{1+} \alpha)\alpha + \alpha(S_{2+} \alpha) = 0$  og side 23.4.

Vi udnytter dernæst metoden i (23.3) og definerer  $\chi_{10}$  ved

$$\sqrt{1(1+1)-1(1-1)} \chi_{10} = S_- \alpha = \beta \alpha + \alpha \beta ,$$

som giver formelen for  $\chi_{10}$  nederst på side 46.4. På samme måde får man  $\chi_{1-1}$  ud fra  $\sqrt{2} \chi_{1-1} = S_- \chi_{10}$ .

At  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$  hører til  $M_S = 0$ , får man af forrige side. Desuden er

$$S_+ (\alpha\beta - \beta\alpha) = \alpha \beta \alpha - \beta \alpha \alpha = 0 ,$$

og det følger nu af side 23.4, at betegnelsen  $\chi_{00}$  er korrekt.

Når  $S = 1$ , bruger man talemåden, at de to spin  $\frac{1}{2}$  er parallelle og når  $S = 0$ , at de er anti-parallelle.

Man ser let, at

$$\chi_{1M_S}(\mu_1, \mu_2) = \chi_{1M_S}(\mu_2, \mu_1) .$$

Disse tre spin funktioner er således symmetriske i  $\mu_1$  og  $\mu_2$ . Derimod er

$$\chi_{00}(\mu_1, \mu_2) = -\chi_{00}(\mu_2, \mu_1)$$

anti-symmetrisk.

(46.1) Eksempel. Betragt to spin  $\frac{1}{2}$  partikler og

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad .$$

De fælles egenfunktioner for  $H$ ,  $\vec{S}^2$  og  $S_z$  bliver  $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{SM_S}$ , hvor

$$Hu = Eu$$

i den spinløse kvantemekaniks forstand.

Er den potentielle energi af den specielle form  $V(r)$ , hvor  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ , kan man eliminere tyngdepunktsbevægelsen som i afsnit 27, og den indre energi bliver igen  $\vec{p}^2/2m + V(r)$ . De indre tilstande beskrives af bølgefunktioner af typen  $\psi(\vec{r}, \mu_1, \mu_2)$ . I forhold til den spinløse kvantemekanik bliver antallet af kvantetilstande her forøget med en faktor 4. For eksempel kan de stationære tilstande beskrives ved  $u_{n\ell m}(\vec{r}) \chi_{SM_S}(\mu_1, \mu_2)$ .

Dette gælder for eksempel for elektron proton systemet. Når vi hidtil har fortiet den ekstra faktor 2 på grund af protonens spin, skyldes det, at de tilknyttede fysiske effekter er uhyre små, og først viser sig på hyperfinstruktur niveau.

(46.2) Eksempel. I isotopen  $\text{He}^4$  er kernen  $\alpha$ -partiklen, som har spin 0, og bølgefunktionerne for trepartikelsystemet bliver af typen  $\psi(\vec{r}^{(1)}, \mu_1, \vec{r}^{(2)}, \mu_2, \vec{r}_A)$ . Efter elimination af tyngdepunktsbevægelsen som i afsnit 33, får man påny hamiltonoperatoren side 33.2 i den urelativistiske grænse, men nu med bølgefunktioner af typen  $\psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2)$ . Formelt har man et system af to spin  $\frac{1}{2}$  partikler, hvis masser er den reducerede masse.

Var talen i stedet om  $\text{He}^3$ , hvor kernen har spin  $\frac{1}{2}$ , ville den indre bevægelse blive beskrevet af bølgefunktioner af typen  $\psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2, \mu_A)$ , hvor  $\mu_A$  er kernens spinvariable.

For  $\text{He}^4$  skulle man ud fra dette afsnit tro, at grundtilstanden var udartet, idet spinnet kunne være både 0 og 1. Men som allerede omtalt i teksten er grundtilstanden en singlet S-tilstand.

(46.3) Opgave. Betragt to spin  $\frac{1}{2}$  partikler og

$$H_{\text{total}} = \frac{\vec{p}_1^2}{2M} + \frac{\vec{p}_2^2}{2M} + \left( \frac{1}{2} + \frac{2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{\hbar^2} \right) V(r) .$$

Den indre energi bliver

$$H = \frac{\vec{p}^2}{M} + \left( \frac{1}{2} + \frac{2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{\hbar^2} \right) V(r)$$

med bølgefunktioner  $\psi(\vec{r}, \mu_1, \mu_2)$  som i (46.1).

Gør rede for, at  $\vec{S}$  er en bevægelseskonstant, og betragt fælles egenfunktioner for  $H$ ,  $\vec{S}^2$  og  $S_Z$ . Kald disse  $u_{\chi_{1M_S}}$  og  $v_{\chi_{00}}$ . Vis at egenværdiligningen for  $H$  bliver

$$\frac{\vec{p}^2}{M} + V(r) u = E u \quad (\text{triplet})$$

$$\frac{\vec{p}^2}{M} - V(r) v = E v \quad (\text{singlet}) .$$

$$(\text{Vink } \vec{S}^2 = \frac{3}{2} \hbar^2 + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) .$$

Lad  $\chi(\mu_1, \mu_2)$  være en topartikelspinfunktion og sæt

$$\tilde{\chi} = \left( \frac{1}{2} + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 / \hbar^2 \right) \chi .$$

Vis at

$$\tilde{\chi}(\mu_1, \mu_2) = \chi(\mu_2, \mu_1) .$$

(Udnyt, at  $\chi_{S M_S}$  er en basis for spinfunktioner og de side 46.5 angivne symmetriegenskaber).

Et led  $(\frac{1}{2} + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 / \hbar^2) V(r)$  i Hamilton operatoren omtales af denne grund som spin-exchange forces, og operatoren  $\frac{1}{2} + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 / \hbar^2$  kaldes spin-exchange operatoren.

#### 47. FERMIONER OG BOSONER

Betragt et system, som består af identiske partikler, der alle har samme masse, ladning, spin, magnetisk moment etc. Et eksempel er elektroner, et andet neutroner.

Ifølge det foregående beskrives et sådant system ved bølgefunktioner af typen  $\psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2, \dots, \vec{r}_N, \mu_N)$ , hvor  $N$  er antallet af partikler, idet naturligvis de variable  $\mu$  mangler for spin 0 partikler. For simpelheds skyld forkorter vi  $\vec{r}_\mu$  til  $\xi$  og skriver  $\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ .

Funktioner med den specielle egenskab, at

$$\begin{aligned}\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) &= \\ &= \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N)\end{aligned}$$

i ethvert punkt i definitionsområdet og for ethvert  $i, j$ -par, kaldes symmetriske i de  $N$  variable  $\xi_1, \dots, \xi_N$ .

Er derimod stedse

$$\begin{aligned}\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) &= \\ &= -\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N),\end{aligned}$$

kaldes psi anti-symmetrisk.

For to identiske partikler er enhver bølgefunktion en sum af en symmetrisk og en anti-symmetrisk funktion. Det gælder ikke for  $N > 2$ .

Det er klart, at de symmetriske funktioner for sig udgør et vektorrum med skalarprodukt. Man kunne nu basere en kvantemekanik på dette vektorrum i stedet for det indtil nu betragtede større funktionsrum, hvor symmetrikrav ikke blev stillet. Det ville naturligvis betyde en radikal ændring af teoriens fysiske indhold. I en sådan teori kan kun operatorer med den specielle egenskab, at de altid afbilder en symmetrisk funktion i en symmetrisk funktion, repræsentere observable. For eksempel indser man let, at  $-i\hbar\nabla_1$  ikke er en observabel i en sådan teori. Endvidere vil antallet af stationære tilstande formindskes, da der stilles et supplerende



krav til Hamiltonoperatorens egenfunktioner.

Når denne kvantemekanik, i modsætning til den vi hidtil har betragtet, er den korrekte, kaldes partiklerne bosoner.

Tilsvarende udgør de antisymmetriske funktioner for sig et vektorrum, og når kvantemekanikken skal baseres på dette vektorrum, kaldes partiklerne fermioner.

Et stort erfaringsmateriale har vist, at partikler med heltalligt spin er bosoner, partikler med halvtalligt spin fermioner.

At partikler med halvtalligt spin, altså for eksempel elektroner, er fermioner, er den præcise formulering af Pauliprincippet og diskuteres i næste afsnit.

I den statistiske fysik viser man, at for fermioner gælder den såkaldte Fermi-Dirac statistik, for bosoner den såkaldte Bose-Einstein statistik. For eksempel har en fermiongas og en bosongas forskellige termodynamiske egenskaber. Experimenterne viser Fermi-Dirac statistik for halvtalligt spin, f.ex. for en elektrongas, og Bose-Einstein statistik for heltalligt spin, f.ex. for en fotongas. Man omtaler af denne grund ovenstående understregede sætning som forbindelsen mellem spin og statistik.

En begrundelse for denne sammenhæng (spin-statistik teoremet) blev givet af Pauli (1940) på basis af enkle og plausible antagelser i den relativistiske kvantefeltteori. Inden for den Galilei invariante fysiks rammer er der intet kendt argument for spin-statistik teoremet.

Består et system af flere slags identiske partikler, har bølgefunktioner, der beskriver tilstande, der forekommer i naturen, de nævnte symmetriegenskaber for hver partikeltype for sig.

Et eksempel er stoffet helium, for eksempel flydende helium. For den normale helium isotop  $\text{He}^4$  er kernen  $\alpha$ -partiklen, der har spin 0, og således er en boson. Bølgefunktionerne skal her være antisymmetriske som funktion af elektronernes variable, men symmetriske som funktion af  $\alpha$ -partiklernes positioner. Består stoffet i stedet af  $\text{He}^3$ , hvor kernen har spin  $\frac{1}{2}$ , skal bølgefunktionen i stedet være antisymmetrisk i  $\text{He}^3$ -kernernes variable. Af denne grund har flydende  $\text{He}^4$  og flydende  $\text{He}^3$  forskellige fysiske egen-

skaber. For eksempel er  $\text{He}^4$  superfluidt,  $\text{He}^3$  er det ikke.

Et andet eksempel, der historisk har spillet en stor rolle for opklaringen af forbindelsen mellem spin og statistik, er toatomige molekyler. Bølgefunktionerne skal her være antisymmetriske som funktion af elektronernes variable. Er de to kerner forskellige, er der ikke andre symmetrikrav. Et eksempel er  $\text{C}_2$ -molekylet, hvor den ene kerne er  $\text{C}^{12}$  og den anden  $\text{C}^{13}$ . Er de to kerner derimod identiske, skal bølgefunktionen være symmetrisk i kernerens variable, når de er bosoner, og antisymmetrisk, når de er fermioner.

I praksis kan man se bort fra vekselvirkningen mellem en atomkernes spin og molekylets øvrige frihedsgrader, således at kernespinnene ikke indgår i molekylets hamiltonoperator. De stationære tilstande beskrives derfor af produktbølgefunktioner  $\varphi \chi(\mu_A, \mu_B)$ , hvor  $\chi$  er kernerens spinfunktion og faktoren  $\varphi$  afhænger af elektronernes variable og kernerens positioner, men ikke af de to kernerens spinvariable  $\mu_A$  og  $\mu_B$ .

Er de to kerner identiske og  $\varphi$  symmetrisk ved ombytning af de to kerner, skal  $\chi$  være symmetrisk ved ombytning af  $\mu_A$  og  $\mu_B$ , når kernerne er bosoner, men antisymmetrisk når kernerne er fermioner. Er  $\varphi$  antisymmetrisk, er det omvendt. Antallet af spinfunktioner med den påkrævede symmetri kommer her ind som en faktor i energiniveauernes multiplicitet. Det er ikke vanskeligt at vise, at forholdet mellem antallet af antisymmetriske og antallet af symmetriske spinfunktioner for to partikler med spin  $I$  er  $I/(I+1)$ .\*) Da symmetriske og antisymmetriske spinfunktioner er indbyrdes ortogonale, er alle overgange for identiske kerner overgange mellem tilstande, hvor faktoren  $\varphi$  har samme symmetriarakter. For bosoner er overgange, hvor  $\varphi$  er antisymmetrisk i de to kerner, svækket i forhold til overgange, hvor  $\varphi$  er symmetrisk i de to kerner, med faktoren  $I/(I+1)$ . Er kernerne fermioner, er det omvendt. Er specielt  $I = 0$ , mangler den ene type af overgange helt for identiske kerner.

Ved at studere spektrene, og her er specielt de såkaldte

-----

\*) Bemærk at dette stemmer for  $I = 0$  og  $\frac{1}{2}$ .

rotationsspektre velegnede, kan man måle, hvorledes intensiteten veksler fra spektrallinie til spektrallinie og herudfra bestemme den statistiske faktor  $I/(I+1)$  og dermed kernespinnet. På basis af teorien for toatomige molekyler kan man endvidere afgøre, om de overgange, der viser sig svækkede, svarer til tilstande, hvor faktoren  $\phi$  er symmetrisk i de to kerner eller til tilstande, hvor faktoren  $\phi$  er antisymmetrisk i de to kerner, og således experimentelt afgøre, hvorvidt kernerne er bosoner eller fermioner.

Er de to kerner forskellige, viser eksperimenterne, at intensiteten ikke veksler.

I eksemplerne på næste side er spektrene optaget ved Raman spredning, hvilket betyder uelastisk fotonspredning. I  $O_2^{16}$ -spektret mangler hveranden spektrallinie svarende til  $I/(I+1) = 0$ , således at  $O^{16}$  har spin 0. Ud fra teorien viser man, at spektrets overgange svarer til tilstande, der er symmetriske i de to kerner, således at  $O^{16}$  er en boson, i overensstemmelse med spin-statistik teoremet.

I det andet eksempel er kernen  $N^{14}$ . Intensiteten veksler med faktoren  $I/(I+1) = \frac{1}{2}$ , som giver kernespin 1, og analysen viser, at  $N^{14}$  er en boson.\*)

Oprindeligt blev  $N^{14}$  identificeret som boson med spin 1 på denne måde af Rasetti i 1930, et historisk berømt eksempel, fordi man som nævnt side 45.10 på dette tidspunkt betragtede protoner og elektroner som atomkernernes byggestene. Det efterfølgen-

-----

\*) Teorien for toatomige molekyler, der nu hører under kemien, falder uden for disse forelæsningers rammer. En kort introduktion (nok til at man kan forstå eksperimenter af den viste type) finder man i: Bethe & Jackiw, Intermediate Quantum Mechanics, siderne 175 - 186, som kan læses separat.

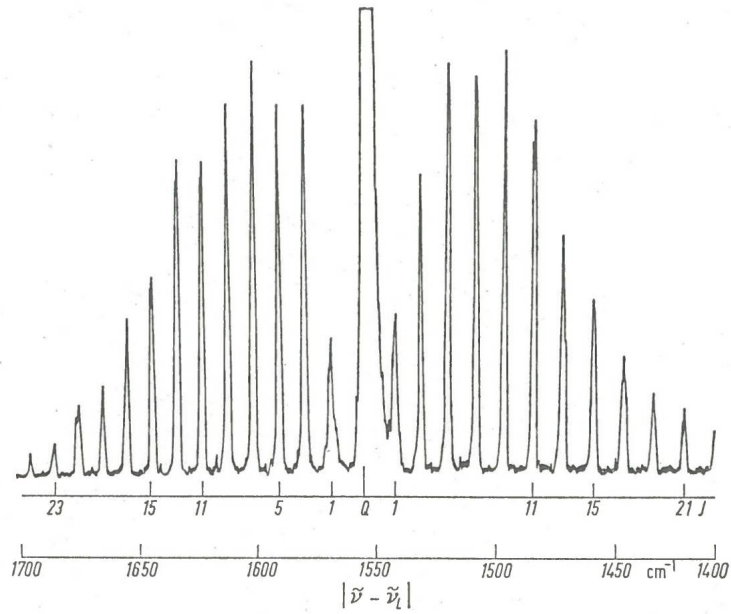


Abb. 30.2. Rotations-Schwingungs-Raman-Spektrum von Sauerstoff  $^{16}\text{O}_2$ . ( $0 \rightarrow 1$ )-Bande. Schwingungswellenzahl  $\omega_e = 1556 \text{ cm}^{-1}$ . S- und O-Zweig nach Gl. (28.8). Die Linien des Q-Zweiges ( $\Delta J = 0$ ) fallen zusammen im Zentrum der Bande. Die Linien mit geradem  $J$  fallen wegen  $I = 0$  aus. Erregung durch Ar-Ion-Laser mit gewissen Intensitätsschwankungen. Nach BARRETT und ADAMS (1968).

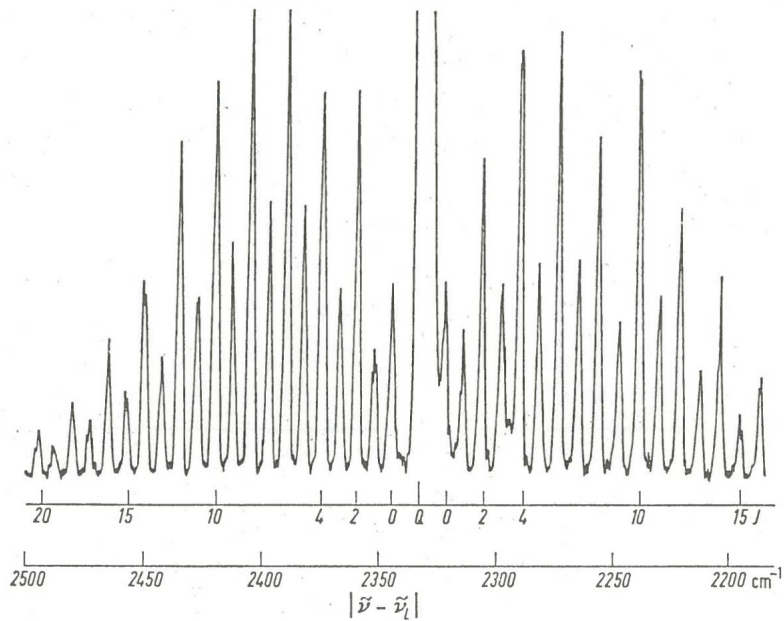


Abb. 30.3. Rotations-Schwingungs-Raman-Spektrum von  $\text{N}_2$ , ( $0 \rightarrow 1$ )-Bande, Schwingungswellenzahl  $\omega_e = 2330 \text{ cm}^{-1}$ . S- und O-Zweig nach Gl. (28.8). Die Linien des Q-Zweiges ( $\Delta J = 0$ ) fallen im Zentrum der Bande zusammen. Wegen  $I = 1$  Intensitätswechsel der Rotationslinien im Verhältnis 1 : 2. Nach BARRETT und ADAMS (1968).

de citat er fra F. Hund's artikel i bind XXIV af Handbuch der Physik, der udkom i 1932.

Daß die Kerne von He, C<sub>12</sub> und O<sub>16</sub>, deren Atomgewicht durch 4 teilbar ist, keinen Spin haben, erscheint sehr befriedigend. Dagegen ist das Ergebnis

634 Kap. 4. F. HUND: Allgemeine Quantenmechanik des Atom- und Molekülbaues. Ziff. 24.

eines Kernspins 1 und der Bosestatistik für den N<sub>14</sub>-Kern sehr überraschend. Wenn man Atomgewicht und Atomnummer verstehen will, muß man annehmen, daß der N<sub>14</sub>-Kern 14 Protonen und 7 Elektronen hat. Wenn jedes dieser Partikel den Spin ½ mitbringt, kann nur ein Kern mit halbzahligem Spin (½, 3/2 . . .) entstehen. Andererseits erwarten wir für Kerne aus einer ungeraden Zahl von Partikeln (mit der Summe aus Protonenzahl und Elektronenzahl ist auch die Differenz, also die Atomnummer, ungerade) die Fermi-

Tabelle 3. Intensitätswechsel, Kernspin und Statistik.

Kern	Gemessenes Intensitätsverhältnis	Kernspin	Statistik
1 H <sub>1</sub>	1:3	1/2	F
2 He	0	0	B
3 Li <sub>7</sub>	3:5	3/2	F
6 C <sub>12</sub>	0	0	
7 N <sub>14</sub>	1:2	1	B
8 O <sub>16</sub>	0	0	B
9 F	1:3?	1/2?	
11 Na	≈1:1	groß	
15 P	1:3?	1/2?	
16 S	0	0	
17 Cl <sub>35</sub>	≈5:7	≈5/2	
53 J	≈1:1	groß	

statistik, für Kerne aus einer geraden Zahl von Partikeln die Bosestatistik. Diese beiden Widersprüche beim N<sub>14</sub>-Kern dürften sehr tief rühren und die Verletzung bisher für allgemeingültig gehaltener Sätze in der Quantenmechanik der Kerne bedeuten<sup>1</sup>.

Neben den normalen Bandenlinien der O<sub>2</sub>-Molekel hat man noch andere sehr feine Linien gefunden. Sie wurden von GIAUQUE und JOHNSTON durch neue O-Isotope erklärt und den Molekeln O<sub>16</sub>—O<sub>17</sub> und O<sub>16</sub>—O<sub>18</sub> zugeschrieben<sup>2</sup>. Diese Banden zeigen keinen Intensitätswechsel; die Kerne sind ja auch verschieden. (O<sub>17</sub>)<sub>2</sub> und (O<sub>18</sub>)<sub>2</sub> müßten Intensitätswechsel haben, die Linien sind aber sehr schwach zu erwarten und noch nicht gefunden. Auf ähnliche Weise hat man Molekeln C<sub>12</sub>C<sub>13</sub> und N<sub>14</sub>N<sub>15</sub> entdeckt<sup>3</sup>, deren Banden auch keinen Intensitätswechsel zeigen.

Neben den normalen Banden-

N<sup>14</sup>-paradokset opklaredes først efter neutronens opdagelse i 1932 og forståelsen af, at N<sup>14</sup> består af 7 protoner og 7 neutroner, altså et lige antal spin ½ partikler, hvilket giver et heltalligt kernespin.

(47.1) Eksempel. Vi vender tilbage til den elementære teori for to-elektronsystemer baseret på Hamiltonoperatoren side 41.6. De fælles egenfunktioner for  $H$ ,  $\vec{S}^2$  og  $S_z$  bliver produkter  $u\chi_{SM_S}$ , hvor  $Hu = Eu$  i den spinløse kvantemekaniks forstand. Da elektroner er fermioner, skal

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_{SM_S}(\mu_1, \mu_2) = -u(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\chi_{SM_S}(\mu_2, \mu_1) .$$

Ifølge side 46.5 er  $\chi_{SM_S}$  symmetrisk når  $S = 1$ , men  $\chi_{00}$  antisymmetrisk. Med terminologien side 46.3 følger nu, at  $u$  skal være antisymmetrisk for triplet tilstande ( $S=1$ ) og symmetrisk for singlet tilstande ( $S=0$ ), i overensstemmelse med terminologien i forrige kapitel.

Bemærk, at på denne indirekte måde kommer energierne via exchange fænomenet til at afhænge af værdien af kvantetallet  $S$  på trods af, at spinoperatorerne ikke indgår i modellens Hamiltonoperator. Noget tilsvarende gælder for mere end to elektroner.

(47.2) Opgave. For simpelheds skyld forudsætter vi, at alle egenverdier  $E_{nl}$  for  $p^2/2m+V(r)$  er forskellige.

Betragt nu et topartikelsystem med Hamiltonoperatoren

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + V(r_1) + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} + V(r_2) .$$

Har de to partikler spin 0, og er de forskellige, har energiniveauet  $E_{10} + E_{20}$  multipliciteten 2 svarende til de to egenfunktioner

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{100}u_{200} + u_{200}u_{100}) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{100}u_{200} - u_{200}u_{100}) . \end{aligned}$$

Er de identiske, er de bosoner, kun den symmetriske løsning kan bruges, og multipliciteten bliver 1.

Har de to partikler spin  $\frac{1}{2}$ , men er de forskellige, kan de to egenfunktioner begge multipliceres med de 4 spinfunktioner  $\chi_{SM_S}$  og multipliciteten bliver 8. Er de identiske skal den symmetriske rumbølgefunktion multipliceres med  $\chi_{00}$ , den antisymmetriske med  $\chi_{1M_S}$  og multipliciteten bliver 4.

I nedenstående tabel over de angivne energiers multiplicitet har vi nu udfyldt anden række

	SPIN 0		SPIN $\frac{1}{2}$	
	FORSKELLIGE	IDENTISKE	FORSKELLIGE	IDENTISKE
$2 E_{10}$ $E_{10} + E_{20}$ $E_{10} + E_{21}$ $2 E_{21}$ $E_{21} + E_{31}$	2	1	8	4

Udfyld de øvrige fire rækker.

(47.3) Opgave. Lad  $\chi(\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots)$  være en spin funktion for 3 eller flere partikler med spin  $\frac{1}{2}$ .

Vis, at hvis  $\chi$  er antisymmetrisk er  $\chi = 0$ .

(47.4) Opgave. Giv et eksempel, der illustrerer bemærkningen i næstsidste afsnit side 47.1 med  $N = 3$ . (For eksempel kan produktbølgefunktioner bruges).

(47.5) Opgave. Læs (43.7) side 43.7. Med denne notation er der  $2I+1$  spinfunktioner  $\chi_{M_I}$ ,  $M_I = I, I-1, \dots, -I$ , der er egenfunktioner for  $I_z$  med egenverdier  $M_I \hbar$ . Se også (43.6).

For to partikler af denne type får man  $(2I+1)^2$  produkter  $\chi_{M_I} \chi_{M_I'}$ , hvor det er underforstået, at første faktor afhænger af  $\mu_1$ , anden af  $\mu_2$ . Herudfra kan man danne  $N_{\text{sym}}$  symmetriske

$$\chi_{M_I} \chi_{M_I'} + \chi_{M_I'} \chi_{M_I}$$

og  $N_{\text{asym}}$  antisymmetriske

$$\chi_{M_I} \chi_{M_I'} - \chi_{M_I'} \chi_{M_I}$$

topartikelspinfunktioner.

Bestem  $N_{\text{sym}}$  og  $N_{\text{asym}}$  og vis, at  $N_{\text{sym}} + N_{\text{asym}} = (2I+1)^2$  og

$$\frac{N_{\text{asym}}}{N_{\text{sym}}} = \frac{I}{I+1} ,$$

således som nævnt side 47.3.



(47.6) Toelektronsystemer. Vi genoptager diskussionen af toelektronsystemer, idet vi nu har et nyt grundlag for at forstå disse systemer: Elektroner er spin  $\frac{1}{2}$  fermioner.

Indledningsvis vender vi tilbage til den elementære teori baseret på Hamiltonoperatoren  $H$  side 41.6, der åbenbart kommuterer med det totale spin  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ . De fælles egenfunktioner for  $H$ ,  $\vec{S}^2$  og  $S_z$  bliver produkter  $v(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{SM_S}$ , hvor  $\chi_{SM_S}$  er spinfunktionerne side 46.4, og hvor  $v$  er egenfunktion for  $H$  i den spinløse kvanteteoris forstand. Da elektroner er fermioner, skal

$$v(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{SM_S}(\mu_1, \mu_2) = -v(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \chi_{SM_S}(\mu_2, \mu_1) .$$

Ifølge side 46.5 er  $\chi_{SM_S}$  anti-symmetrisk når  $S = 0$  og symmetrisk når  $S = 1$ . Det modsatte må derfor gælde for  $v$ : Når  $S = 0$  er  $v$  symmetrisk, når  $S = 1$  er  $v$  antisymmetrisk. Som vi ved fra afsnit 36 og fra (41.3) i afsnit 41 betyder dette, at for Grotriandiagrammernes singlet tilstande er spinnet 0, for triplet tilstande er spinnet  $1^\dagger$ .

Da den approximative Hamiltonoperator  $H$  desuden er ombyttelig med det totale baneimpulsmoment  $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ , kan de stationære tilstande beskrives ved fælles egenfunktioner  $|nLM_L SM_S\rangle$  for  $H$ ,  $\vec{L}^2$ ,  $L_z$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $S_z$ , hvor

$$H |nLM_L SM_S\rangle = E_{nLS} |nLM_L SM_S\rangle .$$

Da singlet og triplet spektrene er forskellige, afhænger egenverdierne (på grund af exchange fænomenet) af spin kvantetallets værdi, på trods af, at spinoperatoren ikke indgår i  $H$ .

Betragt som eksempel Berylliums singlet system. Svarende til konfigurationen  $2s n\ell$  havde vi side 41.6 i en første approximation som egenfunktioner de symmetriske rumbølgefunktioner i toelektronbølgefunktionerne

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (u_{2s} u_{n\ell m} + u_{n\ell m} u_{2s}) \chi_{00} ,$$

---

<sup>†</sup>Bemærk, at dette stemmer med den side 46.3 omtalte terminologi, som jo strengt taget foregreb begivenhedernes gang.

der således er en approximation til singlet systemets egenfunktioner. Hvis denne funktion var ortogonal på denne konfigurations eksakte singlet egenfunktion, ville den være fuldstændig ubrugelig som approximation. Men det ved vi, den ikke er. Vi går derfor fornuftigvis ud fra, at den eksakte og den approximative bølgefunktion ikke er indbyrdes ortogonale.

Som omtalt side 36.2, er den udskrevne approximative bølgefunktion egenfunktion for  $\vec{L}^2$  og  $L_z$  med egenverdierne  $\ell(\ell+1)\hbar^2$  og  $m\hbar$ . Da også den eksakte bølgefunktion er egenfunktion for  $\vec{L}^2$  og  $L_z$ , må kvantetallenes værdier stemme overens. I modsat fald var de to funktioner jo indbyrdes ortogonale. Det er et vigtigt resultat: For kvantetilstande, der svarer til excitation af en enkelt elektron, stemmer kvantetallene  $L, M_L$  overens med konfigurationskvantetallene  $\ell, m$ .

Det samme gælder naturligvis for triplet tilstande. Argumentet kan jo gentages.

Overgangssandsynlighederne er proportionale med kvadratet på matrixelementet

$$\langle n'L'M'_L S'M'_S | (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) | nLM_L SM_S \rangle.$$

Da  $\vec{r}_1 + \vec{r}_2$  er en vektor relativt til  $\vec{L}$ , følger udvalgsreglen  $\Delta L = 0, \pm 1$  af appendix 42A. For enkeltexciterede tilstande viser eksperimenterne som nævnt i afsnit 41, at udvalgsreglen er  $\Delta \ell = \pm 1$ , altså, da  $L = \ell$ ,  $\Delta L = \pm 1$ . At  $\Delta L = 0$  er forbudt for sådanne tilstande, ser vi nu ved et paritetsargument.

For partikler med spin defineres pariteten ved reflexionen  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \rightarrow -\vec{r}_1, -\vec{r}_2, \dots$  uden ændring af de spin variable  $\mu_1, \mu_2, \dots$ . Er bølgefunktionen en lige funktion

$$\psi(-\vec{r}_1, \mu_1, -\vec{r}_2, \mu_2, \dots) = \psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2, \dots),$$

er pariteten +1 (også kaldet lige paritet). Er bølgefunktionen ulige

$$\psi(-\vec{r}_1, \mu_1, -\vec{r}_2, \mu_2, \dots) = -\psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2, \dots),$$

er pariteten -1 (også kaldet ulige paritet). Bølgefunktioner med forskellig paritet er indbyrdes ortogonale.

Man ser let, at Hamiltonoperatoren  $H$  side 41.6 afbilder en

lige funktion i en lige funktion og en ulige funktion i en ulige funktion. Egenfunktionerne kan derfor vælges med en bestemt paritet. Af (24.4) side 24.9 får vi

$$u_{2s}(-\vec{r}_1)u_{nlm}(-\vec{r}_2) = (-1)^{\ell} u_{2s}(\vec{r}_1)u_{nlm}(\vec{r}_2)$$

og naturligvis samme faktor  $(-1)^{\ell}$  for  $u_{nlm}u_{2s}$ . Den approximative bølgefunktion side 47.10 har således pariteten  $(-1)^{\ell}$ . Det samme må gælde den eksakte egenfunktion. Ellers var de to funktioner indbyrdes ortogonale. For tilstande, der svarer til enkeltexcitationer er pariteten altså  $(-1)^L$ , idet  $L$  jo har samme værdi som  $\ell$ . Men når  $\Delta L = 0$  er  $L = L'$  i matrixelementet på forrige side. For enkeltexcitationer har de to bølgefunktioner altså samme paritet når  $\Delta L = 0$ . Men det er klart, at  $\vec{r}_1 + \vec{r}_2$  skifter pariteten, og matrixelementet bliver nul.

For enkeltexciterede tilstande har vi altså udvalgsreglen

$$\Delta L = \pm 1 \quad ,$$

og dermed  $\Delta \ell = \pm 1$ , i overensstemmelse med de experimentelle erfaringer.

For dobbeltexcitationer har vi  $\Delta L = 0, \pm 1$ , og at pariteten skifter (Laportes regel).

At triplet og singlet tilstande ikke kombinerer, så vi ved et andet symmetriargument side 42.4 nederst. Åbenbart kan denne regel nu formuleres

$$\Delta S = 0 \quad ,$$

og er umiddelbart forståelig, da  $\vec{S}$  kommuterer med  $\vec{r}_1 + \vec{r}_2$ , således at også  $(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) |nLM_L S M_S\rangle$  er egenfunktion for  $\vec{S}^2$  med egenværdien  $S(S+1)\hbar^2$ .

Finstruktur. Som for énelektronsystemer, forårsages finstrukturopsplætningen af relativistiske korrektionsled, som vi her repræsenterer ved et perturbationsled  $U$  adderet til Hamiltonoperatoren  $H$  side 41.6.

Perturbationsleddet  $U$  indeholder en række bidrag. For hver enkelt elektron er der et korrektionsled til den kinetiske energi, et Thomas led og et Darwin led af samme type som i énelektronteorien.

Desuden indeholder  $U$  den såkaldte Breit vekselvirkning, der som nævnt side 44.4 er relativistiske korrektionsled til elektron-elektron vekselvirkningen. Breit vekselvirkningen, der kan forstås på basis af den klassiske fysiks love, omtales kort i (47.8). Det eneste vi her vil udnytte er, at det viser sig, at  $U$  er ombyttelig med det totale impulsmoment  $\vec{J}$ .<sup>†</sup>

Som i énelektronteorien er det derfor en fordel, at gå over til egenfunktioner af typen  $|nLSJM_J\rangle$  for det uperturberede system, hvis energier vi fortsat betegner  $E_{nLS}$ . Da  $U$  er en skalar, diagonaliserer perturbationsmatricen, således at første ordens energikorrektionerne bliver diagonalelementerne

$$E_{nLSJ}^{(1)} = \langle nLSJM_J | U | nLSJM_J \rangle .$$

Da  $U$  er en skalar (relativt til  $\vec{J}$ ), afhænger værdien ikke af kvantetallet  $M$ .

Værdien af  $J$  følger af additionsteoremet. For singlet systemet, hvor  $S = 0$ , er der kun den ene  $J$ -værdi  $J = L$ . Perturbationerne forskyder energien en smule, men der er ingen finstrukturopspløtning. For triplet systemets  $S$ -tilstande, hvor  $S = 1$  og  $L = 0$  er der igen kun 1  $J$ -værdi,  $J = 1$ . Heller ikke disse tilstande er finstrukturopspløttede. For de øvrige triplet tilstande, hvor  $L \geq 1 = S$  får man de tre  $J$ -værdier  $L+1$ ,  $L$  og  $L-1$  og svarende hertil tre første ordens energikorrektioner, som (naturligvis) viser sig at være forskellige. Disse tilstande spaltes således op i tre finstruktur-niveauer.

Som det fremgår af afsnit 41 svarer dette fuldstændigt til målingerne.

Da  $\vec{r}_1 + \vec{r}_2$  er ombyttelig med  $\vec{S}$  og en vektor relativt til  $\vec{L}$  er  $\vec{r}_1 + \vec{r}_2$  en vektor relativt til  $\vec{J}$  og vi har udvalgsreglen

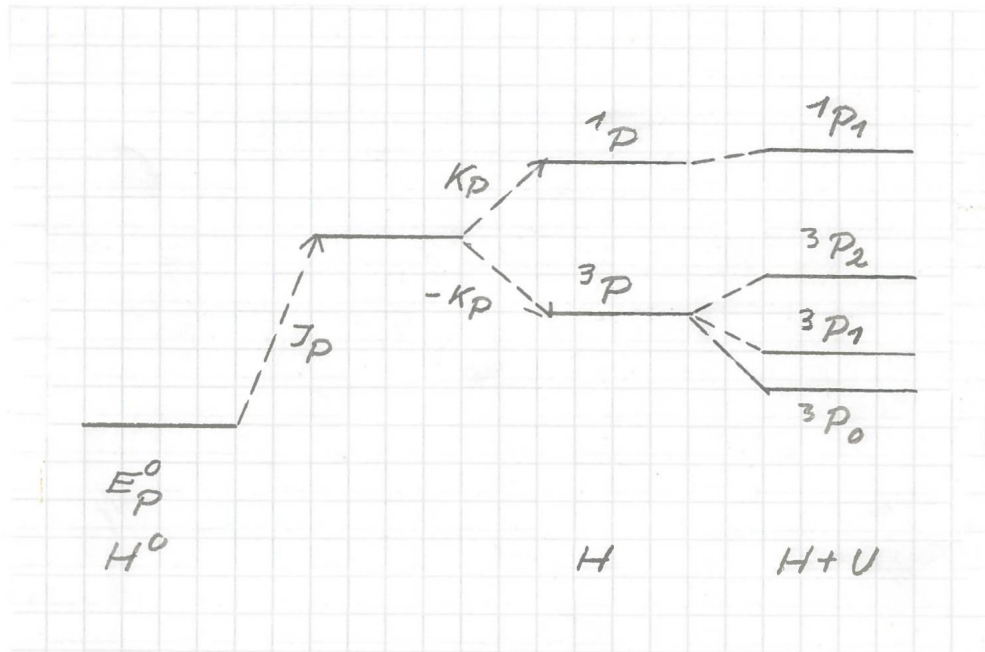
$$\Delta J = 0, \pm 1 .$$

Den spektroskopiske termbetegnelse  $^{2S+1}L_J$  med  $L$  erstattet af den tilsvarende bogstavbetegnelse, blev forklaret side 46.3. Med denne notation får vi for eksempel  $P$ -termene  $^1P_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  og  $^3P_0$  og

<sup>†</sup>Men  $U$  er ikke ombyttelig med  $\vec{L}^2$  og  $\vec{S}^2$ .

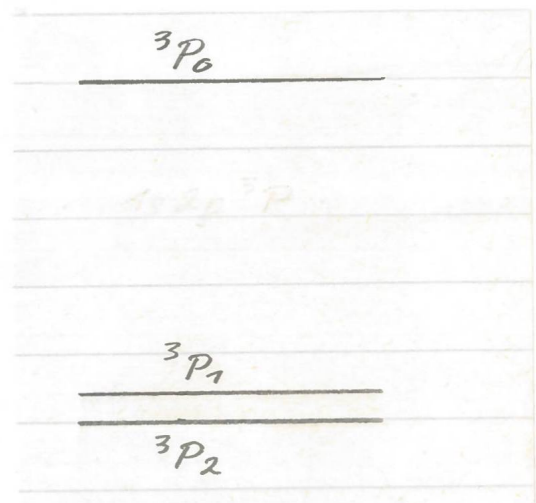
D-termer  $^1D_2$ ,  $^3D_3$ ,  $^3D_2$  og  $^3D_1$ . En spektrallinie i triplet systemets diffuse serie kommer således til at indeholde seks finstrukturkomponenter:  $^3D_3 \rightarrow ^3P_2$ ,  $^3D_2 \rightarrow ^3P_2$  og  $^3P_1$  samt  $^3D_1 \rightarrow ^3P_2$ ,  $^3P_1$  og  $^3P_0$ .

Den skematiske figur, hvor vi har valgt som eksempel en P-term,



illustrerer de overvejelser, vi hidtil har gjort os vedrørende to-elektronsystemer, og er en videre udbygning af den skematiske figur på side 36.4. Til venstre er vist egenværdien for  $H^0 = H - e^2/r_{12}$ . Coulombbidraget  $J_P$  løfter denne energi, og exchangeintegralet  $\pm K_P$  spalter niveauet i et øvre singlet og et nedre triplet niveau. Finstrukturbidraget forskyder singlet niveauet en smule, men spalter triplet niveauet op i de tre niveauer  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  og  $^3P_0$ . Når rækkefølgen er som på den viste skematiske figur, taler man om en regulær multiplet.

Skitsen viser  $1s2p^3P$ -niveauet i helium, som åbenbart ikke svarer til en regulær multiplet. Målinger af Lamb og Mailand (1954) gav afstandene  $^3P_0 - ^3P_1 = 0.99 \text{ cm}^{-1}$  og  $^3P_1 - ^3P_2 = 0.08 \text{ cm}^{-1}$ . De komplicerede middelværdier  $E_{211J}^{(1)}$  blev første gang beregnet af Breit (1930), der med ret primitive helium bølgefunktioner fandt de nævnte afstande til 0.94 og 0.07.



Zeeman effekt. I et konstant magnetfelt  $\vec{B} = (0,0,B)$  bidrager den i'te elektron med tillægsleddet  $\mu_0 B(L_{iz} + 2S_{iz})/\hbar$  til H, idet vi fortsat ser bort fra  $B^2$ -led. Summen af disse bidrag bliver

$$\mu_0 B(L_z + 2S_z)/\hbar ,$$

som skal adderes til H+U. I et svagt magnetfelt kan dette led betragtes som en perturbation af finstrukturniveauerne  $E_{nLSJ} = E_{nLS} + E_{nLSJ}^{(1)}$ , der er  $2J+1$  gange udartede svarende til de  $2J+1$  stationære tilstande  $|nLSJM_J\rangle$ .

Matrixelementerne af perturbations matricen bliver, idet  $\vec{L} + 2\vec{S} = \vec{J} + \vec{S}$ ,

$$\langle nLSJM_J' | \mu_0 B(J_z + S_z)/\hbar | nLSJM_J \rangle$$

For  $J=0$ , og derfor  $M_J' = M_J = 0$  er matrixelementet 0, således som anført i projektionssætningen side 42A.3. For  $J>0$  er det klart, at bidraget fra  $J_z$  diagonaliserer. Ifølge (43A.3) gælder det samme bidraget fra  $S_z$ . Energikorrektionerne er derfor diagonalelementerne, og ved at udnytte (42A.3) verificerer læseren let, at disse bliver

$$g\mu_0 BM_J ,$$

hvor g, Landés g-faktor, er

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} . (J>0)$$

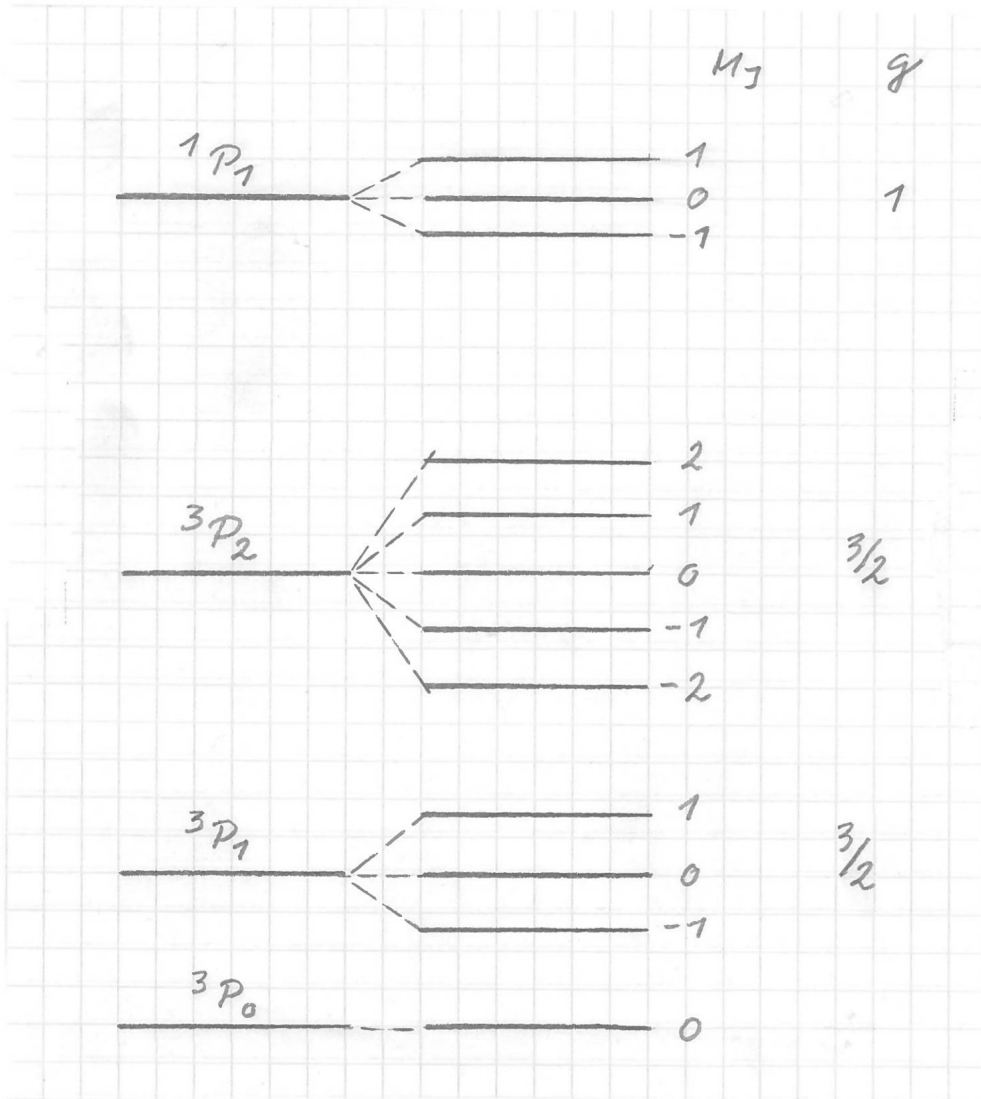
Vi har blot gentaget argumentet side 45.3

Som eksempel fortsætter vi den skematiske figur side 47.14. Man finder let, at for de fire typer af P-termer er Landés g-faktor som anført i tabellen:

	S	L	J	g
$^1P_1$	0	1	1	1
$^3P_2$	1	1	2	3/2
$^3P_1$	1	1	1	3/2
$^3P_0$	1	1	0	ingen Zeeman effekt,

og deraf opspaltningen vist på næste side.

Udvalgsreglerne for  $M_J$  finder man i



appendix 42A nederst side 42A.3. Bemærk også opgave (42A.3) side 42A.6.

Beregner man på basis af ovenstående spektralliniernes Zeeman opspaltning, får man fuld overensstemmelse med de eksperimentelle observationer.

(47.7). Opgave. Vis, at i singlet spektret ser man kun den normale

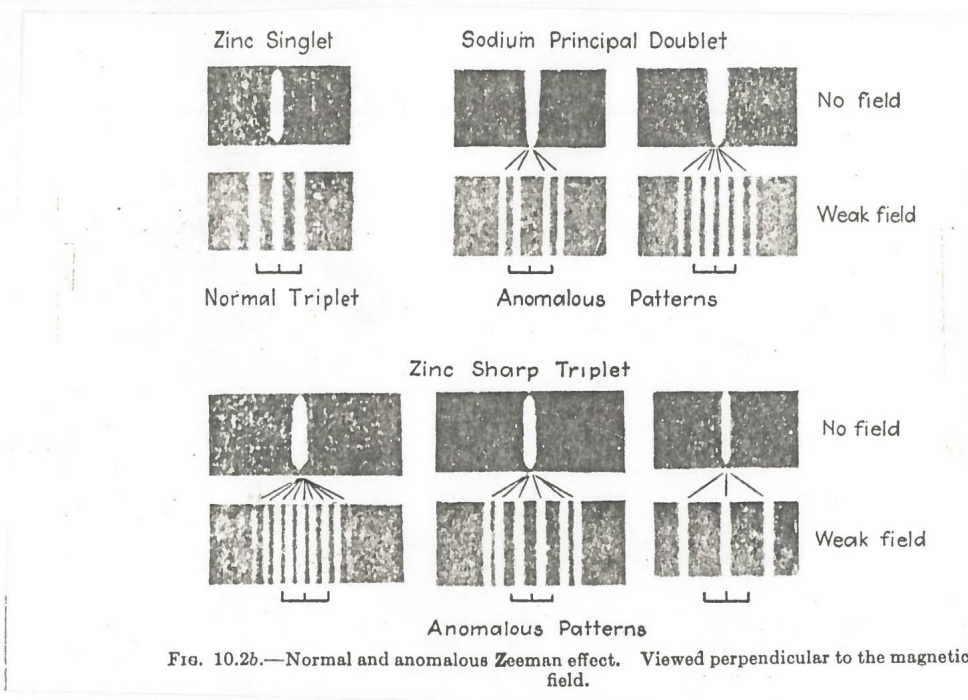


FIG. 10.2b.—Normal and anomalous Zeeman effect. Viewed perpendicular to the magnetic field.

Lorentz triplet.

Undersøg Zeeman effekten for triplet systemets sharp serie, hvor begyndelsestilstandene er  $^3S_1$  tilstande og sluttetilstanden enten  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  eller  $^3P_0$ .

Fotografiet viser disse opspaltninger for zink. Fotografiet i nederste venstre hjørne er ikke godt reproduceret. Der er 9 ækvivalente linier, hvoraf de to yderste har svag intensitet. Under fotografierne er afstandene for den normale Lorentz triplet markeret til sammenligning.



48. PAULIS UDELUKKELSESPRINCIP

Som eksempel på fermioner betragter vi her N elektroner.

I mange anvendelser beskrives de stationære tilstande i en første approximation ved produkter af énpartikelbølgefunktioner, som vi her betegner  $\varphi_{\kappa}(\xi)$ , hvor  $\kappa$  er en kort betegnelse for de benyttede énpartikelkvantetal. Et eksempel er centralfeltapproximationen i atomfysikken, hvor  $\kappa$  fx. kan være sættet  $n\ell j m_j$ .

Den elementære konstruktion  $\varphi_{\kappa_1}(\xi_1)\varphi_{\kappa_2}(\xi_2)\dots\varphi_{\kappa_N}(\xi_N)$  kan imidlertid ikke være bølgefunktion for elektronsystemet, idet dette produkt ikke er antisymmetrisk i de variable  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$ . Løsningen på problemet er naturligvis at antisymmetrisere denne produktbølgefunktion. Det simpleste er at udnytte determinantbegrebet. Ud fra de valgte N værdier af det multiple indeks  $\kappa$  defineres den såkaldte tilhørende Slater-determinant  $\psi_{\kappa_1\kappa_2\dots\kappa_N}$  ved forskriften:

$$\psi_{\kappa_1\kappa_2\dots\kappa_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\kappa_1}(\xi_1)\varphi_{\kappa_1}(\xi_2)\dots\varphi_{\kappa_1}(\xi_N) \\ \varphi_{\kappa_2}(\xi_1)\varphi_{\kappa_2}(\xi_2)\dots\varphi_{\kappa_2}(\xi_N) \\ \dots\dots\dots \\ \varphi_{\kappa_N}(\xi_1)\varphi_{\kappa_N}(\xi_2)\dots\varphi_{\kappa_N}(\xi_N) \end{vmatrix},$$

hvor  $1/\sqrt{N!}$  er en normeringsfaktor, og anden faktor på højre side er determinanten af  $N \times N$ -matricen med matrixelementer  $\varphi_{\kappa_i}(\xi_j)$ ,  $i, j = 1, 2, \dots, N$ .

Det er klart, at den herved definerede N-partikelbølgefunktion, Slater-determinanten  $\psi_{\kappa_1\kappa_2\dots\kappa_N}$ , er antisymmetrisk, idet ombytning af  $\xi_i$  og  $\xi_j$  svarer til ombytning af to søjler i determinanten, hvorved denne skifter fortegn. Slater-determinanten er således anvendelig som bølgefunktion for N fermioner.

Bemærk, at det er ligegyldigt hvorledes de valgte N  $\kappa$ -værdier  $\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_N$  ordnes i rækkefølge, idet en permutation af  $\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_N$  svarer til en permutation af determinantens rækker. Herved skifter Slater-determinanten eventuelt fortegn, men det ændrer jo ikke bølgefunktionens fysiske betydning.

I kemien, og ofte også i fysikken, kaldes énpartikelkvante-

tilstandene orbitaler eller, da spinnets her er medtaget, spin-orbitaler.

Når systemet beskrives ved en sådan Slater-determinant, bruger man talemåden, at de  $N$  énpartikelkvantetilstande  $\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_N$  er besat, og taget under ét - og uden hensyn til rækkefølgen - kaldes  $\kappa_1 \kappa_2 \dots \kappa_N$  systemets konfiguration.

Bemærk nu, at alle  $N$  énpartikelkvantetilstande må være forskellige. Thi er to  $\kappa$ -værdier ens, er to af rækkerne i Slater-determinanten ens, og determinanten er 0. For fermionerne kan der således ikke være to eller flere partikler i samme kvantetilstand i Slater-determinanten.

Når de stationære tilstande beskrives på denne approximative måde, er dette den effektive version af Pauliprincippet, der i denne version ofte omtales som Paulis udelukkelsesprincip. Paulis oprindelige formulering, der byggede på Bohrs og Sommerfelds kvantemekanik, refererede imidlertid ikke til en approximativ beskrivelse af atomerne, som det fremgår af nedenstående citat fra Paulis artikel i Zeitschrift f. Phys. 31, 765-83 (1925):

Es kann niemals zwei oder mehrere äquivalente Elektronen im Atom geben, für welche in starken Feldern die Werte aller Quantenzahlen  $n, k_1, k_2, m_1$  (oder, was dasselbe ist,  $n, k_1, m_1, m_2$ ) übereinstimmen. Ist ein Elektron im Atom vorhanden, für das diese Quantenzahlen (im äußeren Felde) bestimmte Werte haben, so ist dieser Zustand „besetzt“.

Den endelige formulering af Pauliprincippet, at elektronerne er fermioner, skyldes som nævnt tidligere Fermi og Dirac.

Når systemet beskrives ved en Slater-determinant svarende til fx. konfigurationen  $1s^2 2s^2 2p^6 \dots$ , siger man i praksis, at der er to elektroner i K-skallen, to i 2s-underskallen, seks i 2p-underskallen etc. Det er en udmærket terminologi, men man må naturligvis erindre, at det er uden mening fx. at tilordne seks bestemte elektroner til 2p-underskallen. At der er seks elektroner i denne underskal betyder blot, at seks af orbitalerne i

Slater-determinanten svarer til værdierne  $n = 2$  og  $l = 1$  for kvantetallene  $n$  og  $l$ .

Når fx. grundtilstanden af et atom beskrives ved en Slater-determinant, er orbitalerne naturligvis ikke på forhånd kendte. I den såkaldte Hartree-Fock metode bestemmes disse ved variationsmetoden i afsnit 35 med samtlige tænkelige Slater-determinanter for  $N$  elektroner som den side 36.1 omtalte funktionsfamilie. Dette lidt komplicerede variationsproblem omtales indledningsvis i appendix 48A.

Resultatet bliver, at orbitalerne skal opfylde de såkaldte Hartree-Fock ligninger, der er af lignende natur som Hartree ligningerne. Der er imidlertid to afgørende forskelle på de to metoder. I Hartree-Fock ligningerne er den resulterende effektive énpartikel Hamiltonoperator den samme for alle  $N$  orbitaler, der derfor kan vælges som et ortonormalsystem. I Hartrees metode er dette ikke muligt, idet hver enkelt orbital har sin private potentielle energi, som det fremgår af side 38A.1. Hertil kommer, at i Hartree-Fock metoden medtages exchange bidrag til energien af lignende type, som vi mødte for toelektronsystemet. Som det ligeledes fremgår af side 38A.1, er dette ikke tilfældet i Hartrees oprindelige metode. Det er især af denne grund, at Hartree-Fock metoden er bedre end Hartree metoden.

48A. HARTREE-FOCK METODEN

Vi har tidligere omtalt Hartrees metode, hvor et mangeelektronsystem beskrives ved en produktbølgefunktion, altså ved en bølgefunktion, der ikke er antisymmetrisk. Denne metode blev forbedret af Fock, der erstattede produktbølgefunktionen med en Slater-determinant, og videreudviklet af Fock, Slater, Hartree, Dirac og andre.

Er  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  énelektronbølgefunktioner, kan man danne Slater-determinanten

$$\psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\xi_1) \varphi_1(\xi_2) \dots \varphi_1(\xi_N) \\ \varphi_2(\xi_1) \varphi_2(\xi_2) \dots \varphi_2(\xi_N) \\ \dots \\ \varphi_N(\xi_1) \varphi_N(\xi_2) \dots \varphi_N(\xi_N) \end{vmatrix} .$$

Erstattes fx.  $\varphi_1$  med  $\varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_N \varphi_N$ , ændres determinanten ikke. Der er derfor intet specielt i at antage, at énpartikelbølgefunktionerne er valgt som et ortonormalsystem, og i det følgende er det forudsat, at de er valgt på denne måde. Som vist side 48A.9, er så  $\|\psi\| = 1$ .

For at forklare ideen i metoden, betragter vi først middelværdien af Hamiltonoperatoren, når tilstanden er en sådan Slater-determinant.

Ser man bort fra alle andre kræfter end Coulombkraften, er Hamiltonoperatoren

$$H^0 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_j} \right) + \sum_{\text{par}} \frac{e^2}{r_{ij}} .$$

For at forenkle notationen indfører vi énpartikeloperatoren

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

og sætter

$$H(i) = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} .$$

Endvidere indfører vi betegnelsen  $V$  for topartikeloperatoren, der

beskriver to elektroners gensidige Coulomb frastødning i to-partikelteorien, og forkortelsen

$$V(ij) = \frac{e^2}{r_{ij}} .$$

Med denne notation er

$$H^0 = \sum_{i=1}^N H(i) + \sum_{\text{par}} V(ij) .$$

Første skridt er som nævnt, at beregne  $\langle \psi, H^0 \psi \rangle$ .

Betragt for simpelhedens skyld først et toelektronsystem, hvor Slater-determinanten er

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1\varphi_2 - \varphi_2\varphi_1)$$

og  $H^0 = H(1) + H(2) + V(1,2)$ . Et øjeblik overvejelse vil vise, at beregningen af  $\langle \psi, H^0 \psi \rangle$  skridt for skridt forløber som i afsnit 36, og at resultatet må blive

$$\begin{aligned} \langle \psi, H^0 \psi \rangle &= \langle \varphi_1, H\varphi_1 \rangle_{(1)} + \langle \varphi_2, H\varphi_2 \rangle_{(1)} + \\ &+ \langle \varphi_1\varphi_2, V\varphi_1\varphi_2 \rangle_{(2)} - \langle \varphi_1\varphi_2, V\varphi_2\varphi_1 \rangle_{(2)} , \end{aligned}$$

hvor det næstsidste led svarer til Coulombintegralet  $J$  og det sidste led til exchange-bidraget  $K$ . At  $\langle \psi, (H(1) + H(2)) \psi \rangle$  netop er  $\langle \varphi_1, H\varphi_1 \rangle_{(1)} + \langle \varphi_2, H\varphi_2 \rangle_{(1)}$  ser man let. De nedre indices på skalarprodukterne refererer naturligvis til, at skalarprodukterne har samme betydning som i hhv. énelektron- og toelektronteorien.

Altså for eksempel

$$\langle \varphi_1, H\varphi_1 \rangle_{(1)} = \sum_{\mu} \int \varphi_1^* \left( \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_1 d\tau ,$$

og

$$\langle \varphi_1\varphi_2, V\varphi_2\varphi_1 \rangle_{(2)} = \sum_{\mu\mu'} \int \varphi_1^*(\xi) \varphi_2^*(\xi') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_2(\xi) \varphi_1(\xi') d\tau d\tau' .$$

Fock viste, at for  $N$  elektroner får man

$$\begin{aligned} \langle \psi, H^0 \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i, H\varphi_i \rangle_{(1)} + \\ &+ \sum_{\text{par}} (\langle \varphi_i\varphi_j, V\varphi_i\varphi_j \rangle_{(2)} - \langle \varphi_i\varphi_j, V\varphi_j\varphi_i \rangle_{(2)}) , \end{aligned} \quad (*)$$

hvilket er hvad man på forhånd kunne forvente: Hver énpartikelbølgefunktion bidrager med middelværdien af énelektronenergien  $H$ , og hvert par med et bidrag af fuldstændig samme type, som når systemet kun består af to elektroner.

Beviset for Focks formel finder læseren i (48A.2) og (48A.3) i slutningen af dette appendix.

Da som nævnt nederst side 48A.1  $\|\psi\| = 1$ , er venstre side af (\*) middelværdien af energien.

Vi retter nu opmærksomheden mod en af énpartikelbølgefunktionerne og isolerer de bidrag til  $\langle H^0 \rangle_\psi$ , hvori denne bølgefunktion forekommer. Det er klart, at der ikke er noget specielt i netop at betragte  $\varphi_1$ . Da summen over par er det samme som summen over alle  $i, j$ -par med  $i < j$ , er

$$\begin{aligned} \langle H^0 \rangle_\psi &= \langle \varphi_1, H\varphi_1 \rangle_{(1)} + \\ &+ \sum_{j \geq 2} (\langle \varphi_1 \varphi_j, V\varphi_1 \varphi_j \rangle_{(2)} - \langle \varphi_1 \varphi_j, V\varphi_j \varphi_1 \rangle_{(2)}) + \\ &+ \text{resten} , \end{aligned}$$

hvor  $\varphi_1$  ikke optræder i bidraget: resten. Strukturen af dette ikke-udskrevne led vender vi tilbage til.

Vi betragter nu strukturen af bidragene fra topartikeloperatoren  $V$ . Først noterer vi

$$\langle \varphi_1 \varphi_j, V\varphi_1 \varphi_j \rangle_{(2)} = \sum_{\mu\mu'} \int \varphi_1^*(\xi) \varphi_j^*(\xi') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_1(\xi) \varphi_j(\xi') d\tau d\tau' .$$

Man ser heraf, at

$$\sum_{j \geq 2} \langle \varphi_1 \varphi_j, V\varphi_1 \varphi_j \rangle_{(2)} = \langle \varphi_1, \tilde{U}\varphi_1 \rangle_{(1)} ,$$

hvor

$$\tilde{U}(\vec{r}) = \int \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \sum_{j \geq 2} \sum_{\mu'} |\varphi_j(\vec{r}', \mu')|^2 d^3\vec{r}' ,$$

kan fortolkes som en potentiel Coulombenergi ligesom  $U_j(\vec{r})$  side 38A.1 i Hartrees metode. Dette bidrag er således, hvad man umiddelbart ville vente ud fra en semiklassisk betragtning.

Dernæst noterer vi

$$\langle \varphi_1 \varphi_j, V\varphi_j \varphi_1 \rangle = \sum_{\mu\mu'} \int \varphi_1^*(\xi) \varphi_j^*(\xi') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_j(\xi) \varphi_1(\xi') d\tau d\tau' ,$$

som viser, at

$$\sum_{j \geq 2} \langle \varphi_1 \varphi_j, V\varphi_j \varphi_1 \rangle = \sum_{\mu\mu'} \int \varphi_1^*(\xi) \tilde{K}(\xi, \xi') \varphi_1(\xi') d\tau d\tau' ,$$

hvor integralkernen  $\tilde{K}$  er

$$\tilde{K}(\xi, \xi') = \sum_{j \geq 2} \varphi_j(\xi) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j^*(\xi') .$$

Vi definerer énpartikeloperatoren  $\tilde{U}_{\text{exc}}$  (læs: exchange) som

$$\tilde{U}_{\text{exc}} \varphi = - \sum_{\mu'} \int \tilde{K}(\xi, \xi') \varphi(\xi') d\tau' ,$$

og har

$$- \sum_{j \geq 2} \langle \varphi_1 \varphi_j, V \varphi_j \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_1, \tilde{U}_{\text{exc}} \varphi_1 \rangle .$$

Med disse notationer har vi nu

$$\langle H^0 \rangle_{\psi} = \langle \varphi_1, \tilde{H}_{\text{HF}} \varphi_1 \rangle + \text{resten} ,$$

hvor

$$\tilde{H}_{\text{HF}} = H + \tilde{U} + \tilde{U}_{\text{exc}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + \tilde{U} + \tilde{U}_{\text{exc}} ,$$

og vi minder om, at  $\varphi_1$  hverken forekommer i  $\tilde{H}_{\text{HF}}$  eller i leddet resten. Men naturligvis afhænger  $\tilde{H}_{\text{HF}}$  af de andre énpartikelbølgefunktioner  $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N$ , fordi disse bølgefunktioner indgår i definitionerne af operatorerne  $\tilde{U}$  og  $\tilde{U}_{\text{exc}}$ .

Se et øjeblik bort fra Pauliprincippet og betragt den normerede produktbølgefunktion  $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N$ . En regning, der er langt simple end ovenstående, viser, at beregner man middelværdien af  $H^0$  for denne produktbølgefunktion, og isolerer man de bidrag, der indeholder  $\varphi_1$ , bliver summen af disse bidrag netop  $\langle \varphi_1, (H + \tilde{U}) \varphi_1 \rangle$  (1). Ifølge appendix 38A om Hartrees metode, er

$$(H + \tilde{U}) \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 ,$$

og de tilsvarende ligninger for de andre orbitaler, grundligningerne i Hartrees metode.

I Hartree-Fock metoden, hvor man i stedet får

$\langle \varphi_1, (H + \tilde{U} + \tilde{U}_{\text{exc}}) \varphi_1 \rangle$ , er grundligningerne i stedet

$$(H + \tilde{U} + \tilde{U}_{\text{exc}}) \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 ,$$

og tilsvarende ligninger for  $\varphi_i$ , med  $i > 1$ . Det ekstra led  $\tilde{U}_{\text{exc}}$ , kaldet exchange energien, skyldes antisymmetriseringen, altså Pauliprincippet eller, sagt på en anden måde, at elektroner er fermioner.

Ligningssystemet

$$(H + \tilde{U} + \tilde{U}_{\text{exc}}) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1)$$

kaldes Hartree-Fock ligningerne. Vi minder om, at såvel  $\tilde{U}$  som  $\tilde{U}_{\text{exc}}$  afhænger af de andre énpartikelbølgefunktioner. Ligningssystemet

må derfor løses ved iteration på lignende måde som Hartree ligningerne, idet man fortsætter iterationsprocessen, indtil  $\tilde{U}$  og  $\tilde{U}_{\text{exc}}$  ikke ændrer sig i næste skridt. Erfaringen viser, at denne metode giver bedre resultater end Hartrees oprindelige metode, hvilket er rimeligt, da Pauliprincippet fuldt ud er respekteret. På grund af exchange-leddet er beregningerne betydeligt mere komplicerede. Med nutidens elektroniske regnemaskiner er dette dog ikke noget større problem.

I (35.2) side 35.5 omtalte vi Schrödingers variationsprincip.

Hartree-Fock ligningerne kan udledes ved et tilsvarende variationsprincip, idet betingelsen for, at  $\langle \psi, H^0 \psi \rangle$  har en stationær værdi, altså at  $\delta \langle \psi, H^0 \psi \rangle = 0$  ved en vilkårlig variation af funktionerne  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  er, at  $\varphi$ 'erne er løsninger til Hartree-Fock ligningerne. Som det fremgår af princippet i variationsmetoden i afsnit 35, har dette bl.a. den betydning, at for grundtilstanden giver metoden den bedst mulige Slaterdeterminant for denne tilstand. Beviset for, at Hartree-Fock ligningerne kan udledes på denne måde, finder læseren i (48A.5). Vi nævner, at arbejder man i stedet med produkt bølgefunktioner, giver et tilsvarende variationsprincip Hartree-metodens ligninger.

Vi viser nu, at Hartree-Fock metodens ligninger (1) har den fordel, at operatoren i den  $i$ 'te ligning ikke afhænger af  $i$ . Det modsatte var tilfældet for den tilsvarende operator i Hartree metoden. Det ser man således: I stedet for  $\tilde{U}(r)$  og  $\tilde{K}(\xi, \xi')$  side 48A.3 og 4 indfører vi de tilsvarende størrelser, hvor der summeres over alle værdier af  $j$ ,

$$U(\vec{r}) = \int \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \sum_{j=1}^N \sum_{\mu'} |\varphi_j(\vec{r}', \mu')|^2 d\tau' ,$$

$$K(\xi, \xi') = \sum_{j=1}^N \varphi_j(\xi) \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_j^*(\xi') ,$$

og ud fra  $K$  definerer vi  $U_{\text{exc}}$  på samme måde som  $\tilde{U}_{\text{exc}}$  side 48A.4, dvs.

$$U_{\text{exc}} \varphi = - \sum_{\mu'} \int K(\xi, \xi') \varphi(\xi') d\tau' .$$



Skriver man de tilføjede bidrag fra  $\varphi_1$  ud, ser man let, at disse to led hæver i  $(U+U_{exc})\varphi_1$ , således at denne funktion er lig med  $(\tilde{U}+\tilde{U}_{exc})\varphi_1$ . På denne måde ser man, at Hartree-Fock ligningerne er ensbetydende med

$$(H+U+U_{exc})\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \quad (2)$$

hvor

$$H_{HF} = H + U + U_{exc},$$

den såkaldte Hartree-Fock operator, er den samme for alle  $N$  ligninger.

Det er klart, at  $H$  og  $U$  er hermiteske, og af definitionen af integralkernen  $K$  fremgår, at

$$K(\xi, \xi') = K(\xi', \xi)^*,$$

hvoraf følger, at også  $U_{exc}$  er hermitesk, som man let ser. Hartree-Fock operatoren er således hermitesk. Heraf følger, at de  $N$  funktioner i  $\varphi_i$  i Hartree-Fock ligningerne kan vælges som et ortonormalsystem. I Hartrees metode afhang den potentielle energi i ligningen for den  $i$ 'te bølgefunktion af  $i$ , således at bølgefunktionerne i produktet ikke var indbyrdes ortogonale.

Betragt nu en løsning til Hartree-Fock ligningerne. Da  $\epsilon_i = \langle \varphi_i, H_{HF} \varphi_i \rangle (1)$ , får man for summen af egenverdierne

$$\begin{aligned} \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N &= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i, H \varphi_i \rangle + \\ &+ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle \varphi_i \varphi_j, V \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j, V \varphi_j \varphi_i \rangle). \end{aligned}$$

Her går bidraget fra  $i = j$  ud, og ved tilbageregning får man

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N = \langle \psi, \left( \sum_i H(i) + \sum_{i \neq j} V(ij) \right) \psi \rangle,$$

hvor der i det sidste led skal summeres over alle  $i, j$  med  $i \neq j$ . Men som bemærket side 33.1, er  $\sum_{\text{par}} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}$ . Altså er

$$\epsilon_1 + \dots + \epsilon_N = \langle \psi, H^0 \psi \rangle + \langle \psi, \sum_{\text{par}} V(ij) \psi \rangle.$$

Et tilsvarende resultat får man i Hartrees metode. I summen af egenverdierne bliver det sidste led i  $H^0$  side 48A.1 talt med to gange. Når man har løst Hartree-Fock ligningerne, må energien

svarende til den fundne løsning altså beregnes som

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \langle \psi, \sum_{\text{par}} V(i,j) \psi \rangle .$$

Approximativt kan egenverdierne i Hartree-Fock ligningerne imidlertid fortolkes på den side 38A.3 nævnte måde. Det følger af strukturen af det led, vi kaldte "resten" side 48A.3, som jo er

$$\begin{aligned} \text{resten} = & \sum_{i=2}^N \langle \varphi_i, H \varphi_i \rangle (1) + \\ & + \sum_{2 \leq i < j} (\langle \varphi_i \varphi_j, V \varphi_i \varphi_j \rangle (2) - \langle \varphi_i \varphi_j, V \varphi_j \varphi_i \rangle) , \end{aligned}$$

hvor  $\sum_{2 \leq i < j}$  er summen over alle  $i, j$ -par, hvor hverken  $i$  eller  $j$  er lig med 1. Sammenholder man med Fock's formel side 48A.2, ser man, at leddet er middelværdien af energien af et system med  $N-1$  elektroner, når tilstanden er den Slater-determinant for  $N-1$  elektroner, der kan konstrueres ud fra  $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N$ .

Nu er disse funktioner løsninger til Hartree-Fock ligningerne for  $N$  elektroner og ikke for  $N-1$  elektroner. Havde det sidste været tilfældet, er det klart, at  $\epsilon_1$  ville have været Hartree-Fock metodens værdi for den energi, der kræves for at løsrive en elektron og efterlade kvantetilstanden  $\varphi_1$  ubesat.

Imidlertid svarer Hartree-Fock energien som nævnt til en stationær værdi af middelværdien af energien. En ændring af énpartikelbølgefunktionerne  $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N$  giver derfor kun en ændring af anden orden i middelværdien af energien for  $N-1$  elektroner. Hartree-Fock egenverdierne  $\epsilon_1$  kan derfor i en god approximation fortolkes som det nævnte løsrivelsesarbejde (Koopmans teorem).

På basis af en løsning til Hartree-Fock ligningerne kan man i næste skridt inddrage relativistiske korrektionsled til energien ved perturbationsregning.

(48A.1) Om Slaterdeterminanter

I det følgende er  $\psi$  Slaterdeterminanten side 48A.1.

Vi viser, at såfremt  $\Psi$  er antisymmetrisk, er

$$\langle \psi, \Psi \rangle = \sqrt{N!} \langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N, \Psi \rangle . \quad (1)$$

Denne formel er meget anvendelig.

Indledningsvis betragtes bølgefunktioner for  $N$  partikler med spin  $\frac{1}{2}$  uden krav om symmetri. For at forenkle noterer vi skalarproduktet som

$$\langle \Phi, \Psi \rangle = \int \Phi^*(\xi_1, \dots, \xi_N) \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) d\tau ,$$

hvor man kan lade summation over spin variable være underforstået.

Lad  $\pi$  være en permutation af tallene  $1, 2, \dots, N$ . Da det er uden betydning, hvorledes integrations- og summationsvariable betegnes, må

$$\langle \Phi, \Psi \rangle = \int \Phi^*(\xi_{\pi(1)}, \dots, \xi_{\pi(N)}) \Psi(\xi_{\pi(1)}, \dots, \xi_{\pi(N)}) d\tau$$

være en identitet.

Idet  $\pi^{-1}$  betegner den inverse permutation,  $\pi(\pi^{-1}(k)) = k$ ,  $k = 1, 2, \dots, N$ , er

$$\int \Phi^*(\xi_{\pi(1)}, \dots, \xi_{\pi(N)}) \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) d\tau = \quad (2)$$

$$= \int \Phi^*(\xi_1, \dots, \xi_N) \Psi(\xi_{\pi^{-1}(1)}, \dots, \xi_{\pi^{-1}(N)}) d\tau$$

et umiddelbart corrolar.

Som bekendt kan en permutation opbygges ved successiv ombytning af par. Er antallet af sådanne ombytninger lige, kaldes  $\pi$  lige, er det ulige, er  $\pi$  ulige. Permutationens signatur betegner vi

$$\text{sgn} \pi = \begin{cases} 1, & \text{når } \pi \text{ er lige} \\ -1, & \text{når } \pi \text{ er ulige} \end{cases} .$$

Er  $\Psi$  antisymmetrisk, bliver således

$$\Psi(\xi_{\pi(1)}, \dots, \xi_{\pi(N)}) = \text{sgn} \pi \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) .$$

Bemærk, at de bekendte explicitte formler for en determinant giver dels

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sgn} \pi \varphi_{\pi(1)} \varphi_{\pi(2)} \dots \varphi_{\pi(N)} ,$$

dels

$$\psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sgn} \pi \varphi_1(\xi_{\pi(1)}) \dots \varphi_N(\xi_{\pi(N)}) .$$

Af denne formel og (2) får man

$$\langle \psi, \Psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sgn} \pi \int \varphi_1^*(\xi_1) \dots \varphi_N^*(\xi_N) \Psi(\xi_{\pi^{-1}(1)}, \dots, \xi_{\pi^{-1}(N)}) d\tau .$$

Er  $\Psi$  antisymmetrisk, er altså

$$\langle \psi, \Psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \text{sgn} \pi \cdot \text{sgn} \pi^{-1} \langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N, \Psi \rangle .$$

Men  $\text{sgn} \pi^{-1} = \text{sgn} \pi$ , og da  $(\text{sgn} \pi)^2 = 1$ , er alle  $N!$  bidrag ens, og vi har bevist (1) øverst side 48A.8.

Som omtalt side 48A.1 kan man vælge  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  som et ortonormalsystem. Vi viser nu, at i dette tilfælde er Slaterdeterminanten normeret,  $\|\psi\| = 1$ . Dette er naturligvis forklaringen på faktoren  $1/\sqrt{N!}$  i definitionen.

Af (1) får vi

$$\langle \psi, \psi \rangle = \sqrt{N!} \langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N, \psi \rangle$$

Vi udnytter her determinantformlen <sup>næst</sup> nederst side 48A.8 og

har

$$\begin{aligned} \|\psi\|^2 &= \sum_{\pi} \text{sgn} \pi \langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N, \varphi_{\pi(1)} \varphi_{\pi(2)} \dots \varphi_{\pi(N)} \rangle = \\ &= \sum_{\pi} \text{sgn} \pi \langle \varphi_1, \varphi_{\pi(1)} \rangle (1) \langle \varphi_2, \varphi_{\pi(2)} \rangle (1) \dots \langle \varphi_N, \varphi_{\pi(N)} \rangle (1) . \end{aligned}$$

På grund af ortogonaliteten bidrager kun  $\pi(k) = k$ ,  $k = 1, \dots, N$  med  $\text{sgn} \pi = 1$ , og da  $\langle \varphi_k, \varphi_k \rangle (1) = 1$ , får vi  $\|\psi\| = 1$ .

(48A.2) Énpartikeloperatorer. Med notationen side 48A.1 får man af (1) side 48A.4

$$\langle \psi, \sum_{i=1}^N H(i) \psi \rangle = \sqrt{N!} \langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N, \sum_{i=1}^N H(i) \psi \rangle ,$$

da anden faktor i skalarproduktet er antisymmetrisk. Med lignende teknik som ovenfor giver dette

$$\langle \psi, \sum_{i=1}^N H(i) \psi \rangle = \sum_{\pi} \text{sgn} \pi \langle \varphi_1 \dots \varphi_N, \sum_{i=1}^N H(i) \varphi_{\pi(1)} \dots \varphi_{\pi(N)} \rangle .$$

Bidraget fra  $H(1)$  bliver

$$\sum_{\pi} \text{sgn} \pi \langle \varphi_1, H \varphi_{\pi(1)} \rangle (1) \langle \varphi_2, \varphi_{\pi(2)} \rangle (1) \dots \langle \varphi_N, \varphi_{\pi(N)} \rangle (1) .$$

På ganske samme måde som ved beviset for, at  $\psi$  er normeret, ser man, at når  $\varphi_1, \dots, \varphi_N$  er et ortonormalsystem, er dette bidrag lig med  $\langle \varphi_1, H \varphi_1 \rangle (1)$ . Tilsvarende viser man, at bidraget fra  $H(i)$

bliver  $\langle \varphi_i, H\varphi_i \rangle (1)$ , og vi har vist

$$\langle \psi, \sum_{i=1}^N H(i)\psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i, H\varphi_i \rangle (1) .$$

Ganske det samme gælder naturligvis, når H erstattes af en anden énpartikeloperator.

(48A.3) Topartikeloperatorer. Lad dernæst V betegne en topartikeloperator og lad  $V(ij)$  have en lignende betydning som  $V$  på side 48A.1. Som ovenfor får vi

$$\begin{aligned} \langle \psi, \sum_{\text{par}} V(ij)\psi \rangle &= \\ &= \sum_{\pi} \text{sgn}\pi \langle \varphi_1\varphi_2 \dots \varphi_N, \sum_{\text{par}} V(ij)\varphi_{\pi(1)}\varphi_{\pi(2)} \dots \varphi_{\pi(N)} \rangle . \end{aligned}$$

Bidraget fra  $V(12)$  bliver

$$\sum_{\pi} \text{sgn}\pi \langle \varphi_1\varphi_2, V\varphi_{\pi(1)}\varphi_{\pi(2)} \rangle (2) \langle \varphi_3, \varphi_{\pi(3)} \rangle (1) \dots \langle \varphi_N, \varphi_{\pi(N)} \rangle (1) .$$

Når  $\varphi$ 'erne er et ortonormalsystem, må  $\pi(3) = 3, \dots, \pi(N) = N$ . Tilbage står to muligheder:  $\pi(1) = 1, \pi(2) = 2$  ( $\pi$  lige) og  $\pi(1) = 2, \pi(2) = 1$  ( $\pi$  ulige). Altså bidrager  $V(12)$  med

$$\langle \varphi_1\varphi_2, V\varphi_1\varphi_2 \rangle (2) - \langle \varphi_1\varphi_2, V\varphi_2\varphi_1 \rangle (2) .$$

På samme måde ser man, at når 1 her erstattes med  $i$  og 2 med  $j$ , får man bidraget fra  $V(ij)$ .

Vi har hermed vist, at

$$\langle \psi, \sum_{\text{par}} V(ij)\psi \rangle = \sum_{\text{par}} (\langle \varphi_i\varphi_j, V\varphi_i\varphi_j \rangle (2) - \langle \varphi_i\varphi_j, V\varphi_j\varphi_i \rangle (2)) .$$

(48A.4) Eksempel. Vi vender her tilbage til notationen side 48.1 og betragter  $N+1$  énpartikelbølgefunktioner  $\varphi_{\kappa_1'}, \varphi_{\kappa_1}, \varphi_{\kappa_2}, \dots, \varphi_{\kappa_N}$ , valgt som et ortonormalsystem. De to Slaterdeterminanter  $\psi_{\kappa_1'\kappa_2 \dots \kappa_N}$  og  $\psi_{\kappa_1\kappa_2 \dots \kappa_N}$  er således  $N$ -partikel bølgefunktioner. Med betegnelserne i (48A.2) viser vi

$$\langle \psi_{\kappa_1'\kappa_2 \dots \kappa_N}, \sum_{i=1}^N H(i)\psi_{\kappa_1\kappa_2 \dots \kappa_N} \rangle = \langle \varphi_{\kappa_1'}, H\varphi_{\kappa_1} \rangle (1) . \quad (3)$$

Som i (48A.2) får vi, at venstre side er

$$\sum_{\pi} \text{sgn}\pi \langle \varphi_{\kappa_1'}\varphi_{\kappa_2} \dots \varphi_{\kappa_N}, \sum_{i=1}^N H(i)\varphi_{\kappa_{\pi(1)}}\varphi_{\kappa_{\pi(2)}} \dots \varphi_{\kappa_{\pi(N)}} \rangle .$$

Bidragene fra  $i > 1$  indeholder faktoren  $\langle \varphi_{\kappa_1}, \varphi_{\kappa_{\pi(1)}} \rangle (1)$ , som er nul pgr. af ortogonaliteten. For bidraget fra  $H(1)$  får man på samme måde som i (48A.2), at det netop bliver højre side af (3), som således er en korrekt formel.

Formlen gælder naturligvis også, når  $H$  erstattes af en anden énpartikeloperator. I afsnit 50 udnyttes (3) for  $N-1$  elektroner på formen

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{\kappa_1 \kappa_3 \kappa_4 \dots \kappa_N}, (\vec{r}_1 + \dots + \vec{r}_{N-1}) \psi_{\kappa_2 \kappa_3 \kappa_4 \dots \kappa_N} \rangle = \\ & = \langle \varphi_{\kappa_1}, \vec{r} \varphi_{\kappa_2} \rangle (1) . \end{aligned}$$

#### (48A.5) Udledning af Hartree-Fock ligningerne

Vi tager (\*) side 48A.2 som udgangspunkt og viser, at betingelsen for, at middelværdien af energien er stationær ved variation af ortonormalsystemet  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  i Slaterdeterminanten  $\psi$  er, at disse funktioner er løsninger til Hartree-Fock ligningerne.

Det simpleste er at bruge Lagranges multiplikator metode. Vi vil her specielt variere  $\varphi_1$ , medens de andre énpartikeltilstande, og derfor leddet 'resten' i formlen side 48A.4, fastholdes.

Vi indfører en multiplikator  $\varepsilon_1$  og multiplikatorer  $\lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_N$  og adderer multiplikatorleddet

$$-\varepsilon_1 (\langle \varphi_1, \varphi_1 \rangle (1) - 1) + \sum_{j=2}^N \lambda_j \langle \varphi_1, \varphi_j \rangle \langle \varphi_j, \varphi_1 \rangle$$

på højre side af formlen for  $\langle H^0 \rangle_{\psi}$  på den nævnte side 48A.4.

Variationen af  $\varepsilon_1$  giver  $\langle \varphi_1, \varphi_1 \rangle (1) = 1$ , altså at  $\varphi_1$  er normeret. Tilsvarende giver variationen af  $\lambda_j$ , at  $\varphi_1$  skal være ortogonal på  $\varphi_j$ . Ved beregning af betingelsen for  $\delta \langle H^0 \rangle_{\psi} = 0$  kan vi derfor nu variere  $\varphi_1$  frit. Da leddet resten ikke afhænger af  $\varphi_1$ , har vi at gøre med variationen af

$$\langle \varphi_1, \tilde{H}_{HF} \varphi_1 \rangle (1) - \varepsilon_1 (\langle \varphi_1, \varphi_1 \rangle (1) - 1) + \sum_{j \geq 2} \lambda_j \langle \varphi_1, \varphi_j \rangle \langle \varphi_j, \varphi_1 \rangle .$$

Bortset fra bidraget  $+\varepsilon_1$  er dette en kvadratisk form i  $\varphi_1$ . Som på side 35.5 får vi

$$\tilde{H}_{HF} \varphi_1 + \sum_{j=2}^N \lambda_j \varphi_j \langle \varphi_j, \varphi_1 \rangle = \varepsilon_1 \varphi_1$$

og har desuden  $\|\varphi_1\|^2 = 1$ ,  $\langle \varphi_j, \varphi_1 \rangle = 0$ ,  $j = 2, \dots, N$ . Løsningerne

hertil er naturligvis de samme som løsningerne til

$$\tilde{H}_{\text{HF}}\varphi_1 = \varepsilon_1\varphi_1 ,$$

suppleret med kravet, at  $\|\varphi_1\| = 1$  og ortogonal på de andre énpartikelbølgefunktioner.

Funktionerne  $\varphi_i$ ,  $i > 1$ , må naturligvis opfylde den tilsvarende ligning.

Som vi så i teksten, fører dette til Hartree-Fock ligningerne side 48A.4.

#### 49. OM RØNTGENSPEKTRE

I afsnit 4 i kapitel I omtalte vi indledningsvis bølgelængdespektret for røntgenstrålingen fra et røntgenrørs anode.

Når katodestrålens elektroner trænger ind i anoden, vekselvirker de elektromagnetisk med anodematerialets ladede partikler. Herved omsættes deres kinetiske energi til andre energiformer. Som den kraftige opvarmning af anoden viser, bliver en stor del af energien til varme. Den brøkdel af energien, der omsættes til røntgenstråling, er lille, i typiske tilfælde af størrelsesordenen 1 promille.

Når en elektron passerer tæt ved en af anodematerialets atomkerner, bliver banens vinkelafbøjning og dermed accelerationen stor. I dette tilfælde er der en tilsvarende stor sandsynlighed for, at elektronen udsender en foton, der medtager en væsentlig del af elektronens energi. Denne proces medvirker til at nedbremse elektronen, og disse fotoner udgør den kontinuerte del af røntgenspektret, den såkaldte bremsestråling. Intensiteten afhænger naturligvis af kerneladningen og dermed af  $Z$ , men iøvrigt er denne del af spektret ens for alle grundstoffer. Dette illustreres af Ulreys figurer i afsnit 4. Den kontinuerte del af spektret fortæller således intet om strukturen af atomernes elektronsystem.

Desuden indeholder spektret som nævnt et antal spektrallinier, hvis bølgelængder ikke afhænger af rørs্পændingen. Denne del af spektret er karakteristisk for det eller de grundstoffer, der forekommer i anoden. At dette såkaldte karakteristiske røntgenspektrum er udtryk for atomare egenskaber, ser man bl.a. af at, bortset fra små fine detaljer, genfindes et grundstofs røntgenspektrallinier for grundstoffets kemiske forbindelser. Ligesom de optiske spektre giver røntgenlinespektret oplysning om eksiterede atomare tilstande.

I det følgende diskuteres udelukkende denne del af spektret, det karakteristiske røntgenspektrum, som vi imidlertid for kortheds skyld blot omtaler som røntgenspektret.

Et eksempel er røntgenspektret fra en wolfram-anode. Forøges rørs্পændingen gradvis, fremkommer der ved ca 2500 volt et antal



linier, forholdsvis blød røntgenstråling, med bølgelængder, der er ca 6.5 Å, den såkaldte M-serie. Ved ca 12000 volt suppleres M-serien med L-serien, for hvilken bølgelængderne er omkring 1.3 Å, og ved knap 70 000 volt eksiteres slutteligt desuden den såkaldte K-serie med bølgelængder, der er ca 0.2 Å.

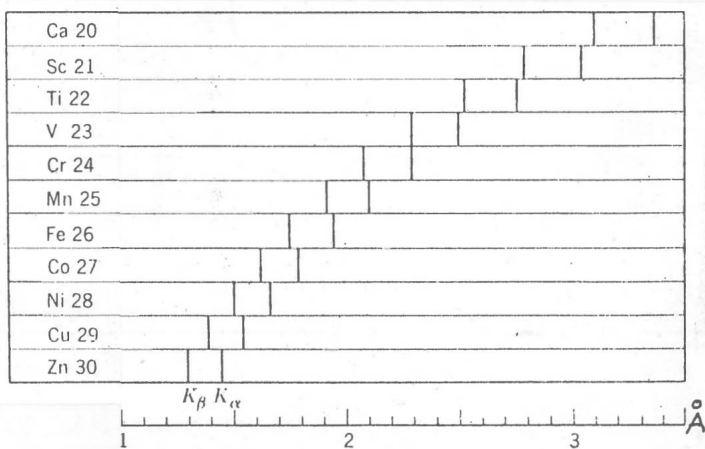
De to mest intense linier i K-serien kaldes  $K_{\alpha}$  og sædvanligvis  $K_{\beta_1}$ , undertiden dog blot  $K_{\beta}$ . Ulreys figur side 4.2 viser  $K_{\alpha}$  og  $K_{\beta_1}$  for molybdæn, hvor som nævnt tidligere  $K_{\alpha}$  ses til højre med den største bølgelængde. Figuren side 4.3 viser wolframs K-serie. Her er også vist den svagere linie  $K_{\beta_2}$ , samt at  $K_{\alpha}$  er finstruktur-opspaltet i  $K_{\alpha_1}$  og  $K_{\alpha_2}$ .

-----

Røntgenspektre adskiller sig i flere henseender på afgørende måde fra de optiske spektre.

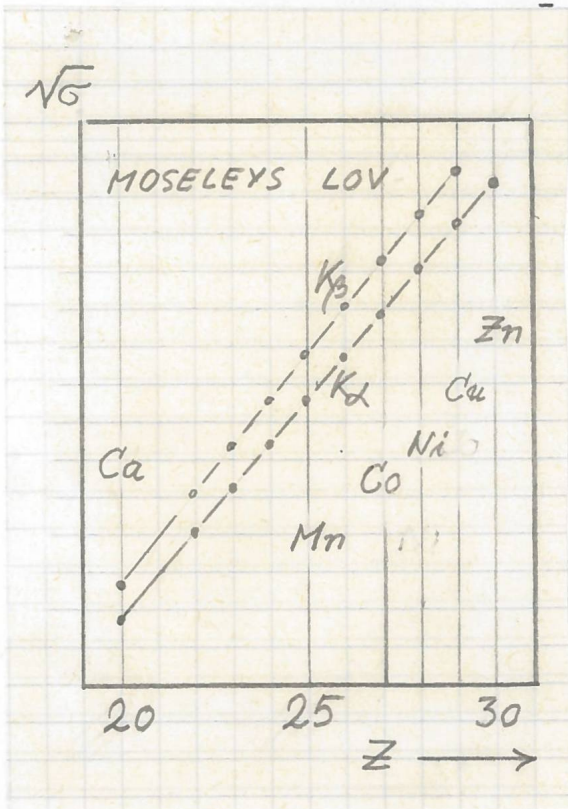
Fotonenergiene, og dermed de tilsvarende atomare energier, er langt større end i det optiske område, hvor fotonenergiene typisk er af størrelsesordenen 1 eV. For røntgenfotonerne er der tale om energier fra 1 keV op til ca 100 keV for de tunge grundstoffer. De atomare eksitationer må derfor være af en helt anden type end dem, der forårsager det optiske spektrum.

Men især er det bemærkelsesværdigt, at grundstoffernes røntgenspektre ændrer sig monotont med Z og ikke, som de optiske spektre, i takt med det periodiske system.



Denne regelmæssige gang med Z blev oprindeligt påvist af H.G.J. Moseley, der i 1913 systematisk undersøgte K-serien for grundstofferne fra Ca til Zn. Figuren illustrerer Moseleys resultater, som blev opnået med det dengang helt nye instrument, røntgenspektrometret.

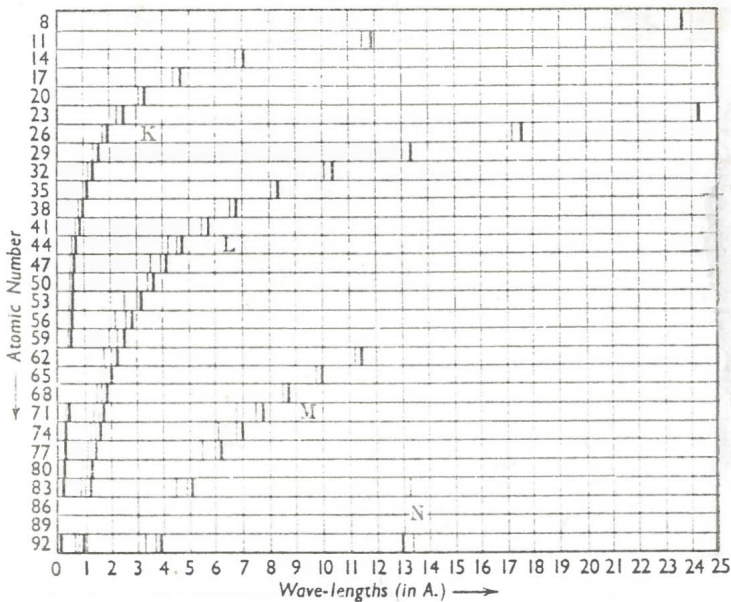
Figuren på næste side illustrerer de samme målinger, men her er vist kvadratroden af bølgetallet, der med god tilnærmelse er en lineær funktion af Z i det betragtede område. Denne lineære sammenhæng blev kaldt Moseleys lov, og diagrammer af denne type blev kaldt Moseley diagrammer.



Moseleys målinger viste iøvrigt, at man hidtil havde stillet Ni og Co i forkert rækkefølge i det periodiske system. Cobolts atomvægt 58.79 er en anelse større end nikkels atomvægt 58.65. Hidtil havde man derfor tildelt  $Z = 27$  til Ni og  $Z = 28$  til Co. Men som Moseleys målinger viser, må rækkefølgen være den modsatte.

Ad denne vej fik man en sikker metode til at fastlægge grundstoffernes atomnumre og iøvrigt også til at vise, at de dengang kendte grundstoffer efterlod huller i  $Z$ -rækken, fx. ved  $Z$ -værdierne 41, 61, 75, 85 og 87.

Den næste figur er fra M. Siegbahns bog, Spectroscopy of X-Rays (1925) og viser den regelmæssige gang med  $Z$  gennem det meste



af det periodiske system. For de lettere grundstoffer består spektret kun af K-serien, og M-serien viser sig først for de tungere grundstoffer. Desuden ser man, at for de tungeste grundstoffer optræder endnu en spektralserie, N-serien.

Figuren på næste side viser K-serien for rhodium og illustrerer en tredie karakteristisk

forskel på røntgenspektralserier og optiske spektralserier. Alle K-seriens linier har en fælles eksitationsenergi, der her er ca 23.2 keV. Skønt  $K_{\alpha}$ -fotonernes energi (ca 21 keV) er mindre end den nævnte eksitationsenergi, er det umuligt at eksitere  $K_{\alpha}$ -linien alene. I modsætning hertil kan man fx. eksitere brint, så kun  $Ly_{\alpha}$ -linien viser sig.

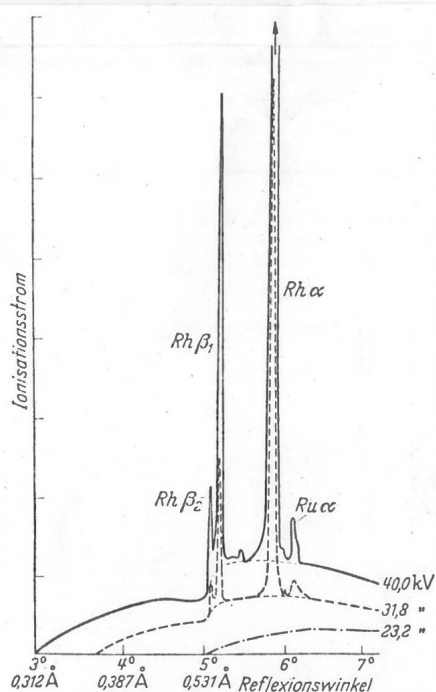


Fig. 9. Die Überlagerung des Bremspektrums und des charakteristischen Spektrums im Beispiel des Rhodiums bei drei verschiedenen Röhrenspannungen. Geringe Verunreinigungen durch Ruthenium. (Nach D. L. WEBSTER.)

Dette må naturligvis betyde, at de atomare overgange, der giver K-serien, har en fælles begyndelsestilstand. For en optisk spektralserie er det derimod sluttilstanden, der er fælles for seriens overgange.

Et fjerde eksempel ser vi i næste afsnit under omtalen af absorptionspektret.

På basis af Bohrs atommodel fra 1913 fandt Kossel året efter forklaringen på røntgenspektrene. Kossels teori blev videre udbygget af Bohr, bl.a. i samarbejde med Coster, og af Sommerfeld og andre.

Røntgenspektrene stammer fra eksitation af en elektron i en af de indre skaller i atomet. En sådan eksitation kan dels ske som ionisation, dels til en ubesat optisk kvantetilstand. I forhold til røntgenenergi er bindingsenergien i det sidstnævnte tilfælde imidlertid så lille, at man i en god approximation kan se bort fra bindingsenergien og betragte røntgen eksitationsenergien som den energi, der er nødvendig for at fjerne en elektron fra en af de lukkede skaller. Herved efterlades en ubesat kvantetilstand, et såkaldt hul, i den pågældende lukkede skal.

De fastest bundne elektroner er de to 1s-elektroner i K-skallen. Den største røntgen eksitationsenergi svarer derfor til en konfiguration af typen  $1s^2s^22p^63s^2\dots$ , hvor der er et 1s-hul i K-skallen. Den tilsvarende eksitationsenergi må være K-seriens eksitationsenergi.

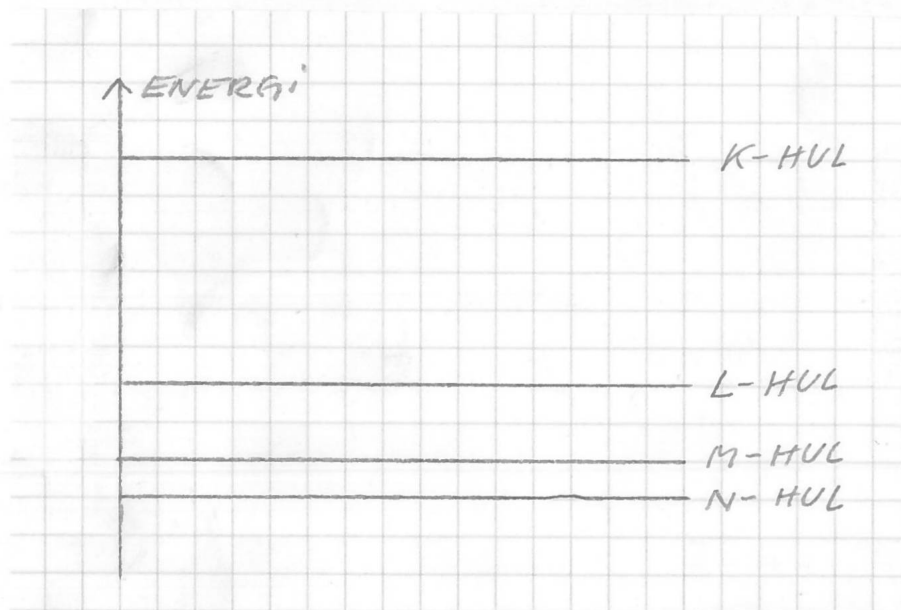
At dette giver en eksitationsenergi af den rigtige størrel-

sesorden ser man ved et elementært argument på basis af central-feltapproximationen.

Betragt som eksempel på ny wolfram, hvor K-seriens eksitationsenergi som nævnt er knapt 70 000 eV. De to 1s-elektroner bevæger sig nær ved kernen, hvor den potentielle energi i første tilnærmelse er  $-Ze^2/r$  (med  $Z = 74$ ). For en 1s-elektron giver dette bindingsenergien  $Z^2Ry$ , som for  $Z = 74$  er ca 75 000 eV. At den eksperimentelle værdi er noget mindre kan i næste skridt forstås som resultat af afskærmning, dels fra den anden 1s-elektron, dels fra elektronerne i de ydre skaller. Sætter man den målte eksitationsenergi lig med  $(Z-\sigma)^2Ry$ , finder man, at  $\sigma$  bliver ca lig med 3.

Et hul i L-skallen svarer til en væsentligt mindre energi. Dels pgr. af en faktor 1/4 fordi hovedkvantetallet er 2 i L-skallen, dels fordi afskærmningen her må være betydeligt større.

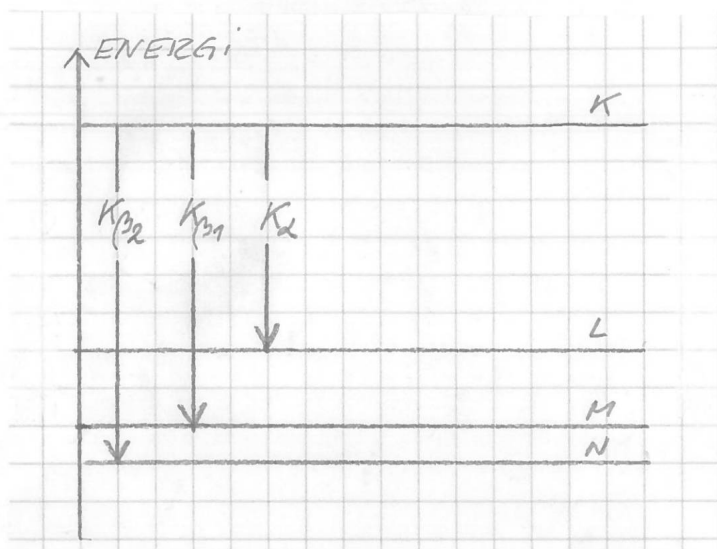
Vi ser indledningsvis bort fra, at man på forhånd må forvente, at en 2s-elektron er noget fastere bundet end en 2p-elektron, således at der svarende til de forskellige underskaller i L-skallen i virkeligheden må være flere forskellige røntgen energiniveauer. Vi tegner altså først et stærkt forenklet billede af røntgenenerginiveauerne. De udeladte detaljer diskuteres i næste afsnit.



Går man til M-skallen, bliver bindingsenergien pr elektron endnu mindre, etc. Skitsen, der blot er skematisk, illustrerer. Det er her forudsat, at  $Z$  er så stor, at der er en besat N-skal.

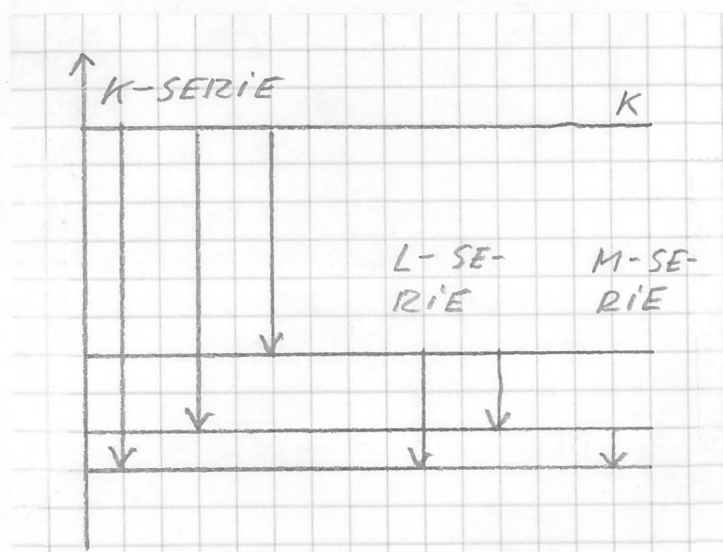
K-serien, der kræver den største eksitationsenergi, skyldes overgange fra diagrammets øverste

energiniveau til de lavere niveauer. Dette stemmer med, at seriens linier har en fælles eksitationsenergi. Da  $K_\alpha$  har større bølglængde end K-seriens andre linier, må  $K_\alpha$ , som vist på næste side, svare til overgangen fra et K-hul til et L-hul, eller med standardbetegnelsen, til overgangen  $K \rightarrow L$ . Som nævnt udviser  $K_\alpha$  finstruktur.



Denne skyldes, at L-niveauet er opspaltet, hvad vi jo på dette sted ser bort fra.

Som vist på næste skitse, svarer L-serien til overgange fra L-niveauet til de lavere energiniveauer. Tilsvarende er begyndelsestilstanden for M-serien en eksitation med et hul i M-skallen. Er  $Z$  tilstrækkelig stor, får man desuden en N-serie og endda en O-serie.



Bemærk, at  $K_{\alpha}$ -overgangen efterfølges af en linie i L-serien. Tilsvarende fremkalder  $K_{\beta_1}$  en linie i M-serien.

Men som nævnt er energidiagrammet i virkeligheden mere kompliceret, som vi ser i næste afsnit.

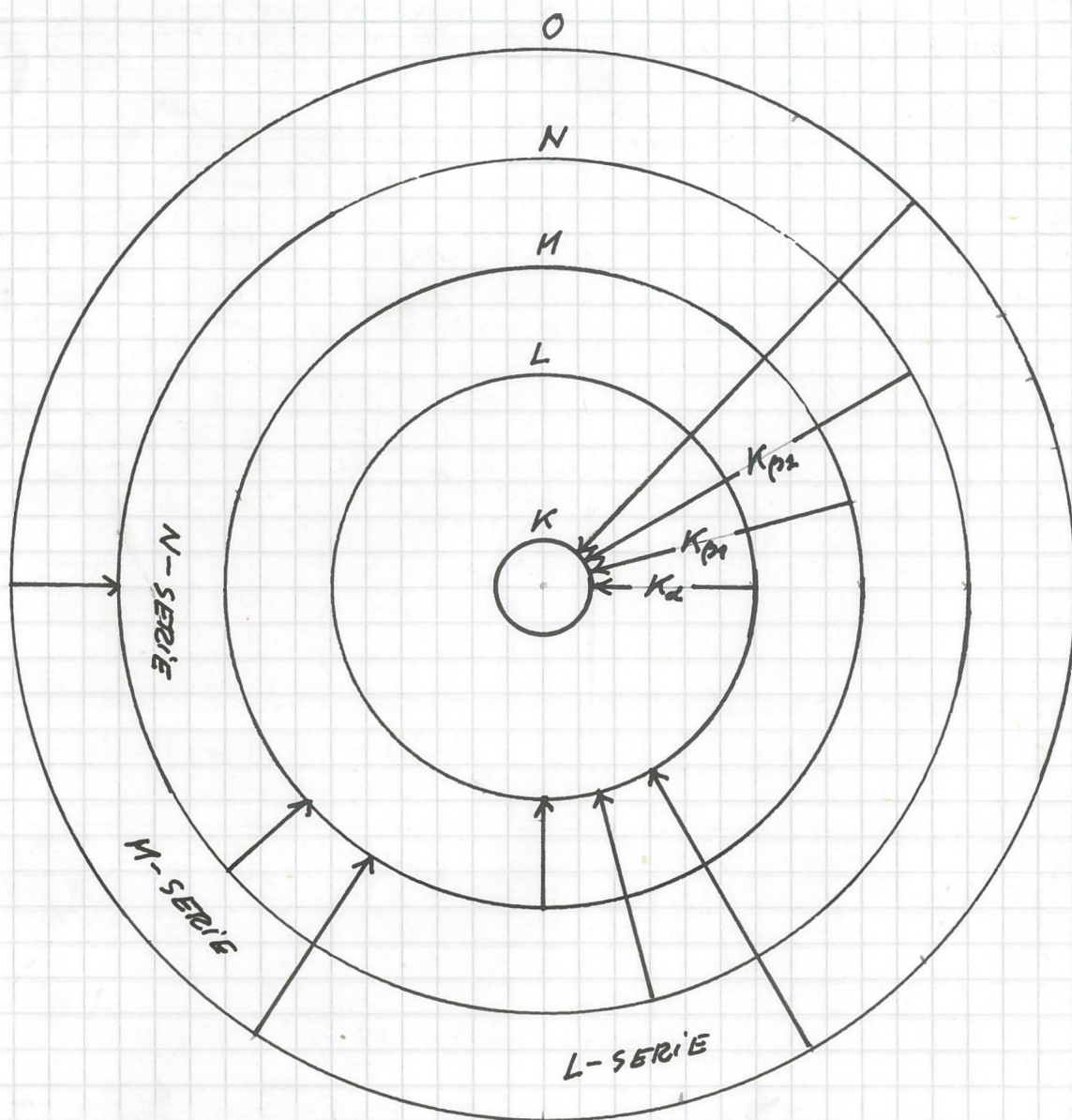
I den gamle kvantemekanik kunne man visualisere røntgen-

overgangene. For eksempel kunne overgangen fra et hul i K-skallen til et hul i L-skallen bogstaveligt opfattes som en overgang, hvor en bestemt elektron i L-skallen ved et kvantespring indtog den ledige plads i K-skallen under udsendelse af  $K_{\alpha}$ -stråling. Dette er stadig en brugbar modelforestilling. Blot må man erindre, at elektroner er fermioner, og at det derfor ikke har mening at knytte denne overgang til én bestemt af L-skallens elektroner.

Ud fra denne model er det nærliggende at forestille sig, at overgangssandsynligheder, og dermed udvalgsregler og intensiteter, kan beregnes som for énelektronsystemer, idet der iflg. modellen er tale om en overgang, hvor kun én elektron er aktiv.

Som vi ser i det næste afsnit, er dette tilfældet i en god approximation.

Figuren på næste side svarer til en af Kossels illustrationer.



## 50. RØNTGENTERMERNE

I røntgenspektroskopien vælger man atomets grundtilstand som nulpunkt på energiaksen. Ved at måle en af eksitationsenergiene fastlægges det pågældende røntgenniveaus energi. I praksis bruger man her oftest absorptionsspektret, som vi omtaler nedenfor. Derefter kan de øvrige energiniveauer bestemmes ud fra en termanalyse på ganske samme måde som fx. ved bestemmelsen af de relative termer for alkalimetallerne. I virkeligheden er mange træk fælles for røntgen-termsystemet og alkalimetallernes termsystem.

Figuren på næste side viser som eksempel røntgentermerne for wolfram, med nogle få af de observerede overgange indtegnede. Skalaen til venstre er i keV. Skalaen til højre er bølgetallet divideret med  $R_{\infty}$ , hvilket er det samme som energierne målt i enheden Ry.

Som man ser, er der kun ét niveau, K-niveauet, svarende til et hul i K-skallen, hvilket naturligvis er, hvad man på forhånd måtte forvente. Derimod er der tre L-niveauer,  $L_I > L_{II} > L_{III}$ , fem M-niveauer og syv N-niveauer. Dette mønster genfindes for alle grundstoffer. Har det neutrale atom en lukket skal med hovedkvantetal  $n$ , er der  $2n-1$  tilsvarende røntgentermer.

Det er samme antal som antallet af energiniveauer i et afskærmet Coulombfelt, når finstrukturen tages i betragtning. Thi er  $n$  givet, er der  $n$   $l$ -værdier,  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ . For  $l = 0$ , er  $j = \frac{1}{2}$ . For  $l > 0$ , er der to finstrukturniveauer svarende til de to  $j$ -værdier  $l \pm \frac{1}{2}$ . Dette giver netop

$$1 + (n-1) \cdot 2 = 2n - 1$$

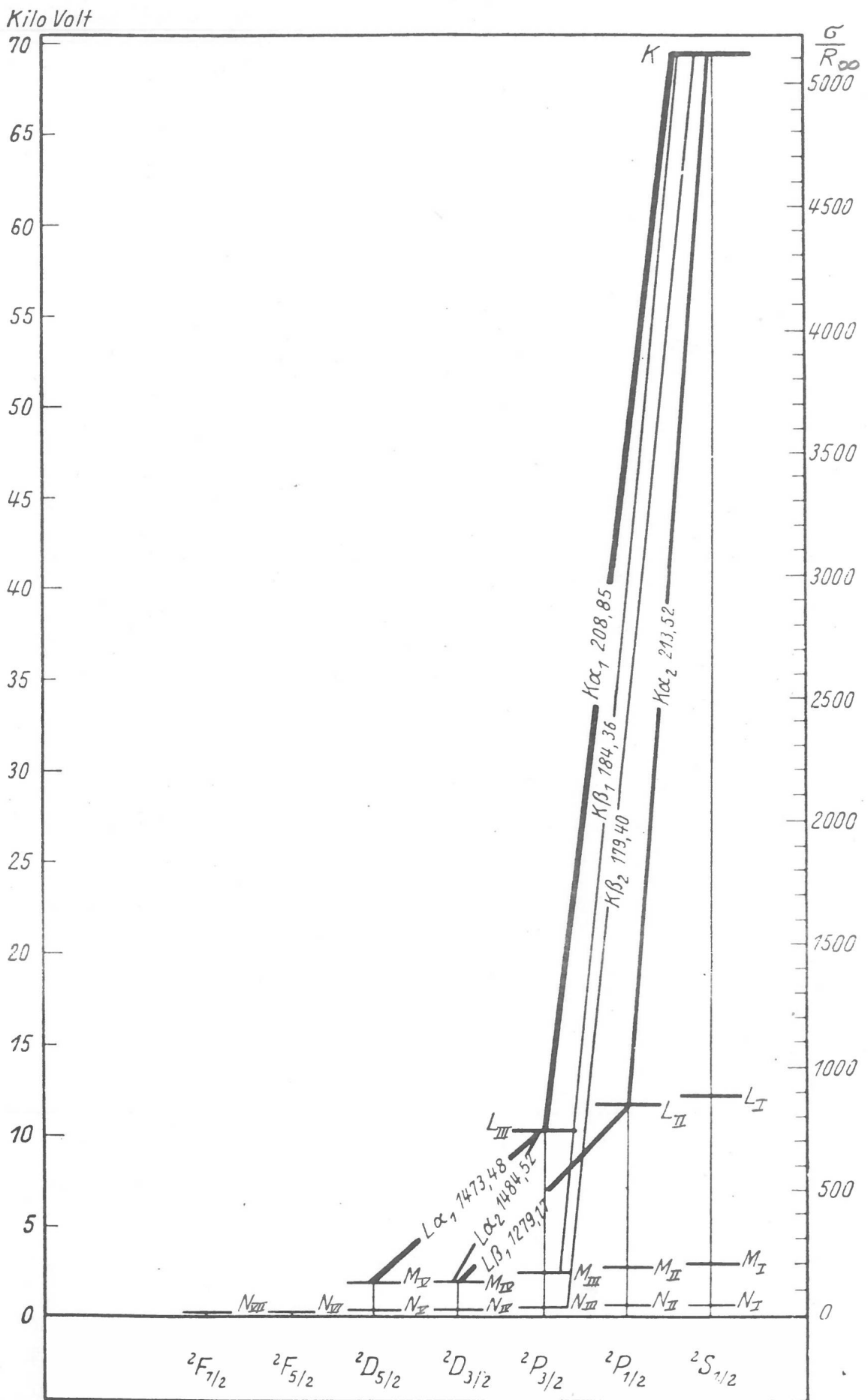
forskellige værdier.

Det er således nærliggende at tænke på kvantetallene  $n, l, j$  for den manglende elektron, altså for hullet, og forsøge at nummerere røntgentermerne med disse kvantetal.

Erfaringen viser, at dette kan gøres, så de observerede overgange respekterer de to udvalgsregler:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1.$$

I den approximation hvor de atomare tilstande beskrives af



Vollständiges Niveauschema des Röntgenspektrums von Wolfram (Z = 74).



Slaterdeterminanter, er disse udvalgsregler en følge af Slaterdeterminanternes egenskaber. Lad  $\varphi_{\kappa_1}, \varphi_{\kappa_2}, \dots, \varphi_{\kappa_N}$  være et ortonormalsystem af énelektrontilstande. De to Slaterdeterminanter

$$|\kappa_1\text{-hul}\rangle = \psi_{\kappa_2 \kappa_3 \dots \kappa_N}$$

$$|\kappa_2\text{-hul}\rangle = \psi_{\kappa_1 \kappa_3 \dots \kappa_N}$$

er  $(N-1)$ -elektrontilstande. Man kan vise, at

$$\langle \kappa_1\text{-hul} | (\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_{N-1}) | \kappa_2\text{-hul} \rangle = \langle \varphi_{\kappa_2}, \vec{r} \varphi_{\kappa_1} \rangle_{(1)}$$

hvor  $\langle \cdot, \cdot \rangle_{(1)}$  betegner énelektron-teoriens skalarprodukt:

$$\langle \varphi_{\kappa_2}, \vec{r} \varphi_{\kappa_1} \rangle_{(1)} = \int_{\mu} \varphi_{\kappa_2}^*(\vec{r}, \mu) \vec{r} \varphi_{\kappa_1}(\vec{r}, \mu) d\tau$$

Overgangssandsynligheden for overgange fra et  $\kappa_1$ -hul til et  $\kappa_2$ -hul bliver derfor

$$\gamma_{\kappa_1\text{hul} \rightarrow \kappa_2\text{hul}} = \frac{4}{3} \alpha \frac{\omega^3}{c^2} |\langle \varphi_{\kappa_2}, \vec{r} \varphi_{\kappa_1} \rangle_{(1)}|^2$$

Dette er samme overgangssandsynlighed som for overgangen  $\kappa_2 \rightarrow \kappa_1$  i énelektron-teorien. Som omtalt i slutningen af forrige afsnit, er dette resultat intuitivt forståeligt.

Med  $\kappa = n l j m_j$ , giver dette netop de nævnte udvalgsregler:  $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$ .

Beviset for ovenstående formel for overgangssandsynligheden, der i og for sig er elementært omend lidt omstændeligt, finder læseren i (48A.4) side 48A.10.

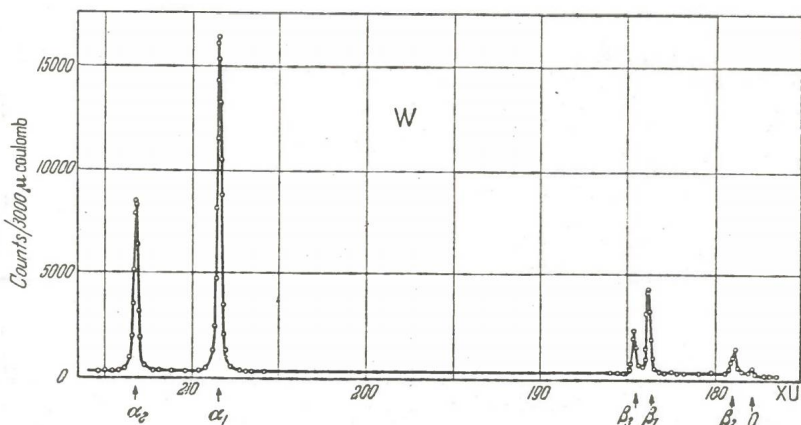


Fig. 46. The K-series of tungsten registered by means of a bent crystal spectrometer for transmission. O. BECKMAN: Ark. Fysik 9, 495 (1955). A scintillation counter was employed as detector.

Da K-niveauet svarer til hulkvantetallene  $l = 0, j = \frac{1}{2}$  og henfalder til  $L_{II}$  og  $L_{III}$ , men ikke til  $L_I$ , må  $l = 1$  for  $L_{II}$  og  $L_{III}$  og  $l = 0$  for  $L_I$ . De to overgange  $K \rightarrow L_{II}$  og  $K \rightarrow L_{III}$  giver  $K_{\alpha}$ -liniens finstruktur. For wolfram ser man den målte K-serie på figuren. Bemærk, at bølgelængden aftager mod højre.  $K_{\alpha_1}$

har altså større energi end  $K_{\alpha_2}$ , og  $K_{\alpha_1}$  svarer derfor til  $K \rightarrow L_{III}$ , som det også fremgår af Grotrians diagram side 50.2. Som man ser af den målte kurve, har  $K_{\alpha_1}$  større intensitet end  $K_{\alpha_2}$ .

Generelt finder man, at  $K_{\alpha_1}$  har dobbelt så stor intensitet som  $K_{\alpha_2}$ , således som det fremgår af den gengivne tabel. Heraf kan

TABLE 16.3.—OBSERVED RELATIVE INTENSITIES FOR THE K SERIES LINES  
(After Meyer)<sup>1</sup>

Element	$K_{\alpha_1}$	$K_{\alpha_2}$	Element	$K_{\alpha_1}$	$K_{\alpha_2}$	Element	$K_{\alpha_1}$	$K_{\alpha_2}$
V 23	100	52.1	Ga 31	100	50.6	Zr 40	100	49.1
Cr 24	100	50.6	Ge 32	100	50.7	Cb 41	100	49.7
Mn 25	100	51.9	As 33	100	49.2	Mo 42	100	50.6
Fe 26	100	49.1	Se 34	100	50.3	Ru 44	100	51.1
Co 27	100	53.2	Br 35	100	50.9	Rh 45	100	51.2
Ni 28	100	47.6	Rb 37	100	49.3	Pd 46	100	52.3
Cu 29	100	46.0	Sr 38	100	48.6	Ag 47	100	51.7
Zn 30	100	48.9	Yt 39	100	50.0	Cd 48	100	53.8

<sup>1</sup> MEYER, H. T., *Wiss. Verh. a. d. Siemens Konzern*, 7, 108, 1920; see also WILLIAMS, J. H., *Phys. Rev.*, 44, 146, 1933.

j-værdierne for  $L_{II}$  og  $L_{III}$  bestemmes, idet intensiteten er proportional med den totale overgangssandsynlighed. Det er oplagt, at den største intensitet må svare til den 2p-tilstand, der har den største multiplicitet, altså til  $j = \frac{3}{2}$ , der således hører til  $L_{III}$ , medens  $j = \frac{1}{2}$  for  $L_{II}$ . Ud fra formelen side 50.3 for overgangssandsynligheden er det iøvrigt ikke vanskeligt at vise, at forholdet mellem de to totale overgangssandsynligheder netop bliver 2:1.

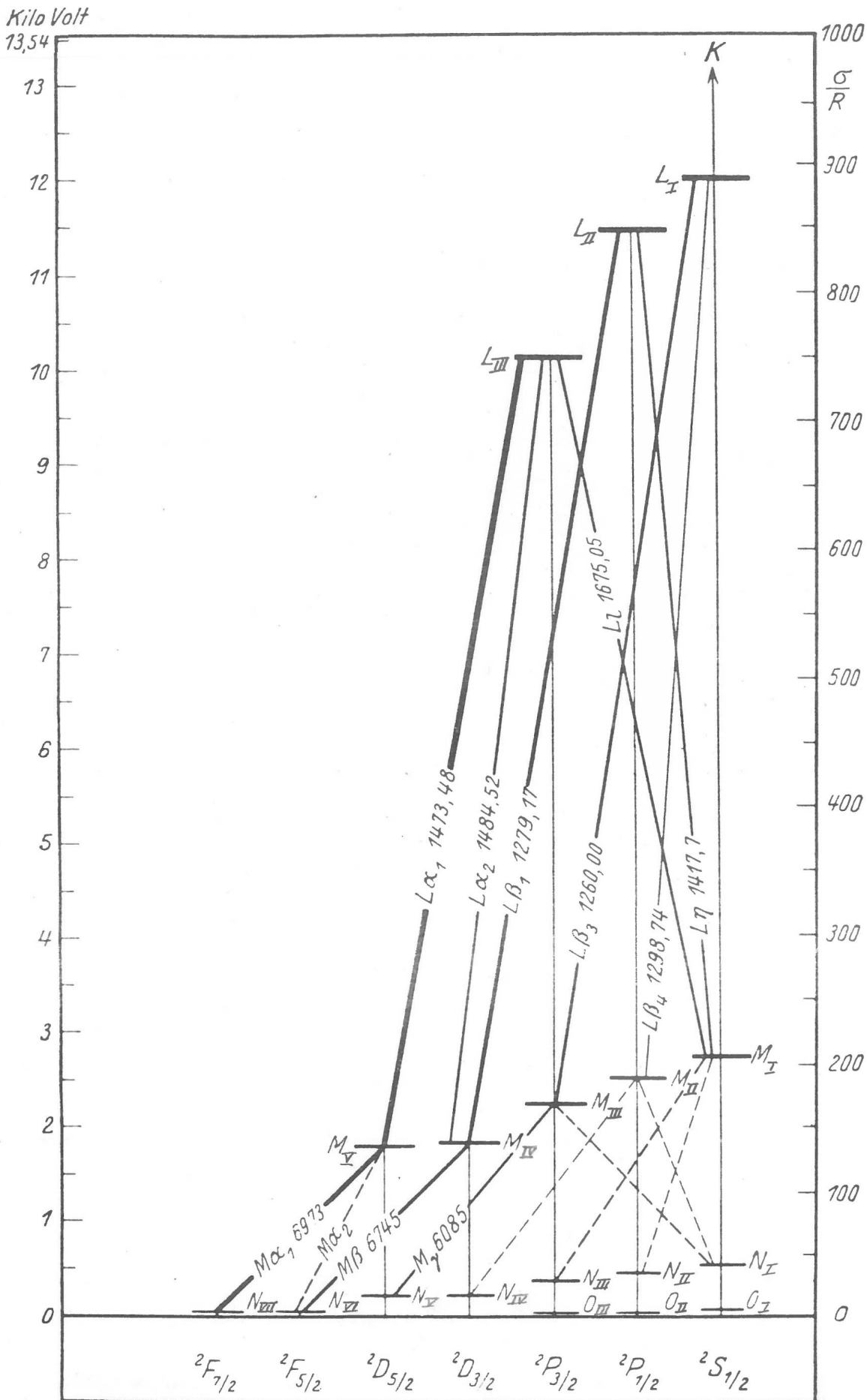
Udnyttes de målte intensitetsforhold samt udvalgsreglerne, bliver tilordningen af hul-quantetal fuldstændig entydig. Bortset fra, at Grotrian bruger store bogstaver S, P, D, ... i stedet for små, kan kvantetallene aflæses på Grotrians diagram.

Vender man Grotriandiagrammet  $180^\circ$ , og betragter man det påny, bliver ligheden med alkalimetallernes termdiagrammer åbenbar, idet dog fx.  $n = 1$  her ikke forbydes af Paulis udelukkelsesprincip.

På næste side er vist en anden af Grotrians tegninger, hvor man mere detaljeret ser de lavere niveauer i wolfram. Dog er kun de linier i L-serien, der svarer til  $L \rightarrow M$ , vist.

Betegnelserne for de forskellige linier, der især skyldes M. Siegbahn, er ikke særlig systematisk. Det simpleste er i grunden at notere kvantetallene: altså fx.  $2_{P_{3/2}} \rightarrow 3_{S_{1/2}}$  (eller evt.  $L_{III} \rightarrow M_I$ ) i stedet for Siegbahns betegnelse  $L_\ell$ .

Når Z vokser, vokser bindingsenergien pr elektron i K-skallen



Niveauschema des Röntgenspektrums von Wolfram ( $Z = 74$ ) bis zu den L-Niveaus.

monotont med  $Z$ . I første approximation som  $Z^2$  og i en forbedret approximation som  $(Z-\sigma)^2$ , hvor  $\sigma$  tager hensyn til afskærmning. Tilsvarende gælder de andre skaller. Dette illustreres af Bohr-Coster diagrammet, hvor  $T$  er røntgentermene, altså røntgenenergiene divideret med  $hc$ , således at  $\sqrt{T/R_\infty}$  er det samme som  $\sqrt{E/Ry}$ .

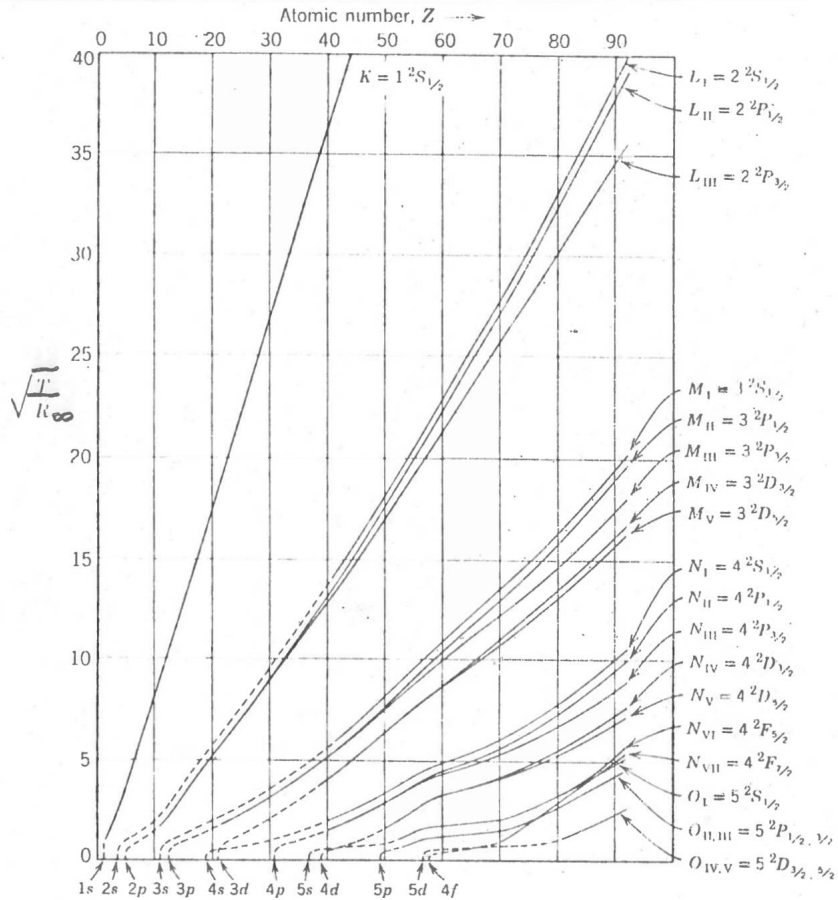


Fig. 1.6 Bohr-Coster diagram of x-ray term values. [After N. Bohr and D. Coster, *Z. Phys.* 12, 342 (1923), and H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra*, McGraw-Hill, New York (1934).]

Sættes  $E = (Z-\sigma)^2 Ry/n^2$ , er kurverne altså  $(Z-\sigma)/n$  som funktion af  $Z$ . Dette er naturligvis mere oplysende end Moseleys oprindelige diagrammer.

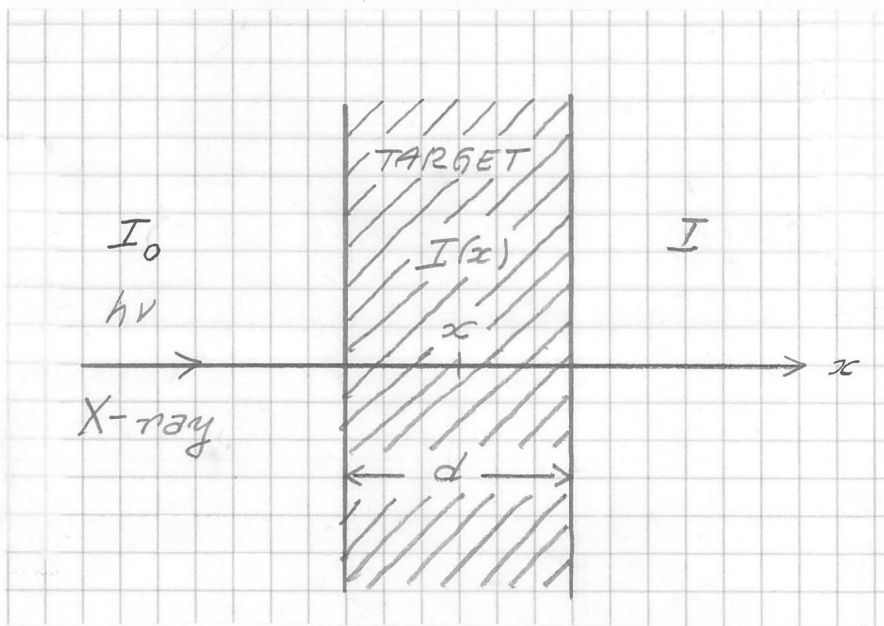
For K-skallen ser man af diagrammet, at  $\sigma$  er næsten konstant og ca lig med 3 fra  $Z = 20$  til  $Z = 50$ . For  $Z < 20$  er  $\sigma$  noget mindre. For L-niveauerne er  $\sigma$  som forventet betydeligt større. Desuden ser man, at  $\sigma$  her vokser kraftigere end for K-niveauets vedkommende.

Vi går derefter over til absorptionsspektrene, hvor atomer i grundtilstanden belyses med røntgenstråling. Ud fra det foregående er det klart, at røntgenspektrallinierne ikke ses som absorptionslinier. For eksempel er en excitation af en af 1s-elektronerne til L-skallen jo umulig, da L-skallen er lukket i det neutrale atom. I stedet får man naturligvis et absorptionsfænomen svarende til hvert enkelt røntgenniveau.

Betragt en target, fx. en wolframtarget, der gennemlyses af en monokromatisk stråle af røntgenfotoner. I target går fotoner

tabt for den gennemgående stråle pga. absorption samt spredning ud af strålen. (Når  $h\nu > 2m_0c^2$  desuden pga. dannelse af elektron-positron par.)

For en monokromatisk stråle er intensiteten  $I(x)$  på stedet  $x$  proportional med antallet af fotoner, der passerer det pågældende sted pr tidsenhed. Sandsynligheden



for, at en foton går tabt på vejlængden  $dx$  skriver vi som  $\mu dx$ , hvor  $\mu$  er en sum af bidrag fra de nævnte processer. Da  $(1-\mu dx)$  er sandsynligheden for, at fotonen overlever i den gennemgående stråle, får vi som på side 42.2, at

$$I(x+dx) = (1-\mu dx)I(x) ,$$

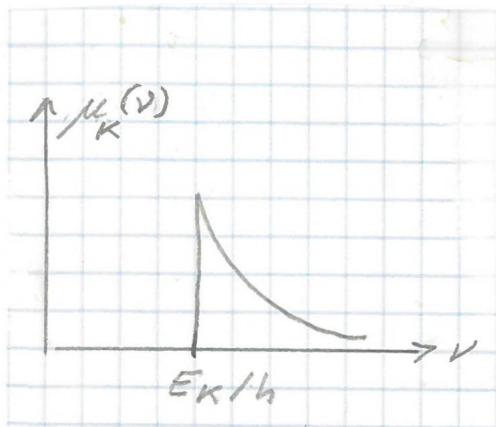
som giver

$$I = I_0 e^{-\mu d} ,$$

hvor  $d$  er targets tykkelse,  $I_0$  intensiteten før og  $I$  intensiteten efter passage af target. Ved at måle  $I_0$  og  $I$  kan  $\mu$  bestemmes for den benyttede frekvens  $\nu$  og dermed som funktion af  $\nu$ .

Et af bidragene til  $\mu$  er K-røntgeneksitation. Lad  $\mu_K dx$  være sandsynligheden for denne proces, så  $\mu = \mu_K + \mu_{\text{andre}}$  bidrag.

Er  $E_K$  den tilsvarende røntgen-eksitationsenergi, må  $\mu_K = 0$  for  $h\nu < E_K$ . Det har vist sig, at for  $h\nu > E_K$  er  $\mu_K$  i røntgenområdet ca proportional med  $\nu^{-3}$ .



Som funktion af  $\nu$  får  $\mu_K$ , og dermed  $\mu$ , således en diskontinuitet for  $\nu = E_K/h$ , der kaldes K-absorptionskanten. Figuren nedenfor viser K-kanten for platin. Desuden ser man de tre absorptionskanten, L-kanterne, der stammer fra de tre eksitationsenergier for L-niveauerne.

For længere bølgelængder (forudsat at  $Z$  er tilstrækkelig stor) ser man på lignende måde fem M-kanter.

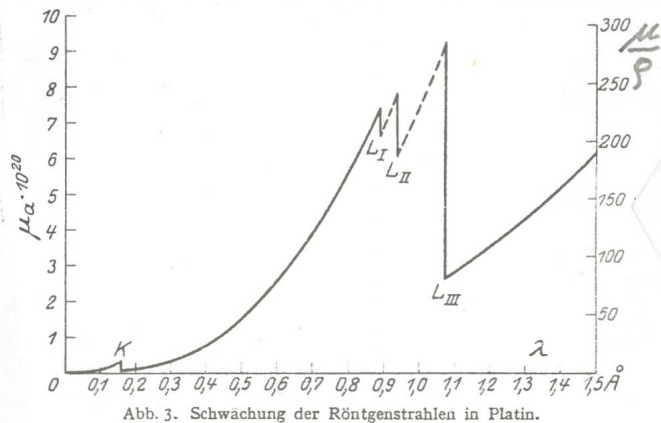
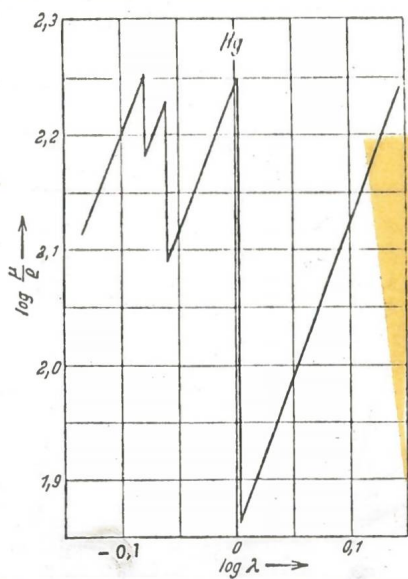


Abb. 3. Schwächung der Röntgenstrahlen in Platin.

Absorptionskanterne betegnes som niveauerne: altså fx.  $L_{III}$ -kanten.

Eksperimentelt er især  $L_{III}$ -kanten egnet til nøjagtig bestemmelse. Figuren nedenfor, der viser de tre L-kanter med  $L_{III}$ -kanten til højre (efter målinger af Uber) illustrerer.



Som man ser, er  $\log \mu$  med god tilnærmelse stykkevis lineær som funktion af  $\log \lambda$  i røntgenområdet. I praksis er det oftest  $L_{III}$ -kanten, der benyttes til at fastlægge energiskalaens nulpunkt. De andre niveauer fastlægges dernæst som omtalt side 50.1.

I modsætning til de to sidste figurer, der bygger på eksperimentelle målinger, er figuren på næste side skematisk.

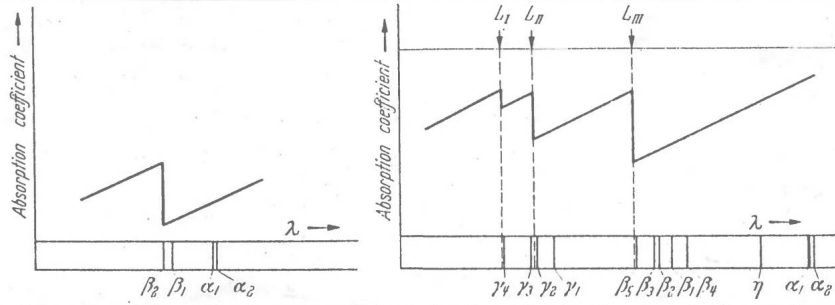


Fig. 4. Schematic variation of the absorption coefficient in the K- and L-series of an element. The emission spectrum of the same element is reproduced below to show the relation between the edges and the spectral series.

(50.1) Røntgen-energiniveauer

226

A. E. SANDSTRÖM: Experimental Methods of X-ray Spectroscopy. Sect. 62.

Table 27. The normal energy-levels of the elements in eV

	K	L <sub>I</sub>	L <sub>II</sub>	L <sub>III</sub>	M <sub>I</sub>	M <sub>II</sub>	M <sub>III</sub>	M <sub>IV</sub>	M <sub>V</sub>
92 U	115610	21758	20939	17164	5547	5178	4299	3718	3550
90 Th	109630	20470	19696	16299	5181	4828	4045	3475	3333
88 Ra		19235	18482	15444	4821		3789	3246	3104
83 Bi	90471	16390	15715	13419	4000	3699	3182	2690	2583
82 Pb	88014	15864	15205	13039	3854	3569	3071	2587	2482
81 Tl	85529	15345	14696	12658	3701	3413	2953	2484	2387
80 Hg	83113	14818	14213	12286	3561	3284	2855	2395	2299
79 Au	80723	14354	13734	11919	3428	3150	2744	2294	2207
78 Pt	78386	13885	13266	11557	3290	3018	2638	2195	2114
77 Ir	76107	13419	12819	11210	3167	2904	2547	2112	2036
76 Os	73866	12959	12380	10866	3045	2789	2454	2028	1962
75 Re	71678	12528	11960	10517	2934	2683	2368	1951	1886
74 W	69519	12098	11510	10202	2816	2570	2276	1867	1801
73 Ta	67406	11678	11129	9874.1	2697	2461	2187	1787	1728
72 Hf	65347	11267	10736	9557.5	2599	2361	2107	1715	1659
71 Lu	63306	10867	10346	9212.0	2490	2263	2024	1637	1587
70 Yb	61313	10487	9979	8944.0	2399	2172	1952	1579	1529
69 Tm	59376	10120	9616	8649.5	2308	2094	1889	1516	1472
68 Er	57457	9749	9263	8357.4	2211	2005	1810	1454	1409
67 Ho	55600	9390	8912	8067.4	2123	1918	1735	1386	1341
66 Dy	53840	9053	8588	7796.0	2052	1849	1683	1341	1301
65 Tb	51983	8710	8252	7515.2	1968	1769	1612	1281	1241
64 Gd	50228	8377	7930	7242.9	1882	1690	1544	1221	1181
63 Eu	48498	8055	7633	6980.5	1803	1616	1484	1161	1131
62 Sm	46835	7743	7340	6720	1732	1545	1424	1111	1085
60 Nd	43577	7135	6728	6215.0	1582	1411	1301	1011	986
59 Pr	41995	6853	6445	5968.8	1512	1341	1241	955	936
58 Ce	40447	6553	6169	5728.7	1439	1281	1191	907	888
57 La	38932	6272	5897	5489.7	1369	1211	1131	857	838
56 Ba	37443	5981	5624	5247	1293	1131	1061	797	774
55 Cs	35983	5722	5359	5011	1217	1070	1001	738	720
53 J	33170	5190	4853	4558.9	1074	933	877	633.1	621.1
52 Te	31813	4939	4612	4341.8	1007	870.3	818.9	583.0	572.7
51 Sb	30491	4698	4381	4132.4	944.1	812.4	766.3	537.3	528.0
50 Sn	29200	4464	4156	3928.4	883.3	756.4	714.3	493.0	484.7
49 In	27937	4236	3937	3729.2	824.6	701.0	663.1	449.8	442.3
48 Cd	26711	4019	3727	3538.3	771.0	651.8	617.6	411.4	404.8
47 Ag	25512	3805	3522	3350.2	716.8	601.6	570.7	371.8	365.9
46 Pd	24349	3602	3329	3172.3	669.0	557.8	530.1	339.1	333.7
45 Rh	23218	3410	3144	3002.0	625.3	520	495	310.0	305.3
44 Ru	22117	3226	2966	2837.6	584.5	484	461	283.0	279.2
42 Mo	20002	2867	2629	2523.6	508.0	412.1	395	233.7	230.4
41 Nb	18989	2771	2467	2374	471	381	365	210.8	208.0
40 Zr	17995	2530	2305	2220.7	428.6	342	328	180.7	178.4
39 Y	17037	2372	2155	2079.5	394.2	312	300	159.0	156.9
38 Sr	16106	2217	2008	1941.1	358.9	280	270	137.3	135
37 Rb	15201	2067	1866	1806.3	324.1	251	240	114	112
35 Br	(13470)		(1599)	(1552)	(259)	(191)	(185)	(72)	(72)
34 Se	12656		1475	1434.0	229.9	166.7	160.6	55.8	55.0
33 As	11867		1359	1324	205.7	146.9	141.2	42.2	41.7
32 Ge	11100		1245	1214	176.8	122	118	26.6	26.1
31 Ga	10395		1171	1144	186.3	135	131	45.9	45.5
30 Zn	9660.6	1197	1045	1022	139.7	88.7		10.6	
29 Cu	8980.7	1102	953.1	933.3	122	78.1	75.7	3.3	
28 Ni	8331.4	1010	870.7	853.5	111	66.9		2.4	
27 Co	7709.1	928.8	794.1	778.9	101	60.0		2.7	
26 Fe	7111.2	841.0	720.4	707.5	93.3	53.3		1.9	
25 Mn	6537.4	752.4	650.0	638.9	82.3	47.1		1.6	
24 Cr	5987.4	679.1	581.0	571.7	71.1	41.0		0.7	
23 V	5463.6		519.1	511.5	65.4	36.5		0.5	
22 Ti	4964.3		459.6	453.6	58.2	32.6		1.0	
21 Sc	4496.3		410.7	406.3	57.9	36.1		(1?)	
20 Ca	4038.0		350.0	346.3	43.7	25.1		5.2	
19 K	3609.0		298.3	295.3	35.7			6.7	
17 Cl	2819.6		198.7	179.2					
16 S	2470.4		163.9	162.6		6.7			
15 P	2142.4		129	128		6.1			
14 Si	1842.4		103	102		0			
13 Al	1559.1		72.9	72.5		2.7			
12 Mg	1303.4		50.2	49.9		(14?)			



(transformation factor  $12372.2 \cdot 10^3 \text{ eV} \cdot [\text{XU}^{-1}]$ ).

$N_I$	$N_{II}$	$N_{III}$	$N_{IV}$	$N_V$	$N_{VI}$	$N_{VII}$	$O_I$	$O_{II}$	$O_{III}$	$O_{IV,V}$	$P_I$	$P_{II,III}$	$P_{IV,V}$	
1432	1253	1040	778	734	385	379	320	252	197	98		30	0	92 U
1327	1160	962	711	676	336	334	281	224	174	79	52	43	1.4	90 Th
1209	1055	877	635				252	199	151					88 Ra
943	807	681	468	444	164	160	163	119	96	30		9.5		83 Bi
898	766	643	440	418	142	136	152	109	90	33	(19)			82 Pb
845	720	609	402	384	119	114	132	96	75	16				81 Tl
806	687	585	384	364			125	92	71	14				80 Hg
761	646	547	353	335	88	84	110	71	60	4.1				79 Au
715	602	512	323	308	68	62	94	58	45	0				78 Pt
687	574	490	309	293	60	56	92	60	47	0				77 Ir
650	543	463	286	270	50	52	80	53	41	0				76 Os
627	518	446	275	262	45	43	84	46	37					75 Re
589	488	421	254	240	31	28	73	43	34					74 W
559	457	398	236	223	20	18	65	39	28					73 Ta
536	434	379	221	212	18	15	62	35	27					72 Hf
505	411	357	204	193	6.8	5.4	54		24					71 Lu
488	399	346	199	187	9.5	5.4	56		27					70 Yb
472	389	341	191	180					35					69 Tm
445	365	319	176	167	11		62		33					68 Er
431	339	303	166	157	2.7		45		15					67 Ho
423	339	301	170	161	16		69		34					66 Dy
399	312	286	149	149	15		45		30					65 Tb
373	290	271	144	141	8.1		37		22					64 Gd
362	288	261	140	138	23		35		24					63 Eu
353	271	252	145	133	15		39		26					62 Sm
323	251	232	126	125	8.1		45		27					60 Nd
308	239	221	122	119			42		23					59 Pr
294	229	213	118	115	6.8		45		27					58 Ce
275	212	197	104	104			39		20					57 La
259	183	176	92	91										56 Ba
229	179	168	79	75										55 Cs
187.9	125		52.6	51.3			18		5.4					53 J
168.7	110		41.4	40.2			11		2.7					52 Te
152.2	99		33.0	32.0			6.8		2.7					51 Sb
136.5	88		24.4	23.9			0		1.4					50 Sn
121	76		16.3	15.6					0					49 In
108	68		11.0	10.4										48 Cd
94.6	64	57	6.2	5.8										47 Ag
85.5	49.9		0.7											46 Pd
79.1	46		0.54											45 Rh
74.2	45		1.63											44 Ru
66	37		5.2											42 Mo
61.5	37		5.4											41 Nb
49.7	27		1.8											40 Zr
46.3	27													39 Y
40.2	22													38 Sr
30.8	18													37 Rb

can be employed for most of the elements from 30 Zn upwards, but in some cases the  $K$ -edge has to serve. An added difficulty arises from the fact that for many elements absorption edges are still known only from compounds, as is the case with most of the rare earths.

The energy levels in Table 26 have been calculated in the manner described. Well established quadrupole transitions have been incorporated in the present calculations. In many cases it is desirable to calculate energy transitions in electron volts and therefore the energy levels expressed in electron volts are to be found in Table 27, the two inuts being related through Eq. (2.1). When comparing with other compilations of energy level values in eV it has to be remembered that from time to time the value of the transformation factor has varied with the accepted values of certain atomic constants.

The MOSELEY diagrams of the energy levels display a close connection with the electron configuration of the elements [2]. This is far more evident from the modified MOSELEY diagrams (Fig. 101). The MOSELEY diagrams have discontinuities every time an electron shell is completed and the building up of a new one starts.

## 51. DET PERIODISKE SYSTEM

Teksten i dette afsnit er et citat fra H.G. Kuhn, Atomic Spectra, (Longmans 1962), en god indledende lærebog i emnet. †)

I diagrammet side 51.10 skal man bemærke, at ordinaten er løsrivelsesarbejdet pr. elektron. Tegningen er baseret på termerne, dels røntgentermerne og dels de optiske termer.

Derefter følger en tabel, der viser skalstrukturen i tabelform.

---

†) Kuhn skriver  $W^I$  for ioniseringsenergien.

CHAPTER

## IV. Periodic Table and X-ray Spectra

### A. THE PERIODIC PROPERTIES OF THE ELEMENTS\*

#### 1. Pauli principle and shell structure

It has long been known that many properties of the elements vary in a markedly periodic manner as functions of  $Z$ . Examples are the chemical properties, the ionisation potentials and the characteristic features of the optical spectra. These facts pointed to some kind of shell structure in the arrangement of the electrons. The inert gases, e.g., with an apparently very stable arrangement of electrons, are followed by alkali metals in which one electron, the *valence electron*, is much more loosely bound and could be imagined as outside the stable configuration or *shell* structure formed by the other electrons. This valency electron is mainly responsible for the chemical behaviour of the element and for its optical spectrum. The knowledge of the spectroscopic term structure of the elements allowed a more quantitative approach; comparison of the term values of alkali atoms with those of hydrogen showed, e.g. that the valence electron in the ground states of Li, Na, K, Rb and Cs has the principal quantum number 2, 3, 4, 5 and 6 respectively.

On the basis of Bohr's quantum theory and of Pauli's exclusion principle it became finally possible to deduce, at least in a qualitative manner, the complexity of these periodic phenomena from a few very general and simple postulates. This mainly qualitative deduction which is the subject of this section forms one of the most impressive successes of quantum theory. The most important contributions to it are due to Kossel,<sup>(1)</sup> Ladenburg,<sup>(2)</sup> Bohr<sup>(3)</sup> and Stoner.<sup>(4)</sup> Modern quantum mechanics has made it possible to tackle the almost unlimited task of deducing the chemical and physical properties of the elements quantitatively from first principles.

The theoretical basis of the method has been described in the treatment of the Li atom (p. 150): the third electron cannot be in the same quantum state as the two 1s electrons without violating the

\* See app. table 2, (from C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, vol. III, table 36).

## THE PERIODIC PROPERTIES OF THE ELEMENTS

Pauli principle. The state of lowest possible energy for the third electron is then  $2s$  so that it is much more loosely bound than the other two; it acts chemically as a *valence electron* and is responsible for the entire spectrum of Li in the *optical* (infra-red, visible and ultra-violet) range. With He,  $Z = 2$ , the shell of electrons with  $n = 1$  or K-shell, is said to be completed.

Quite generally the maximum number of electrons having the same  $n$  is described as a *complete shell*, those of the same  $n$  and  $l$  form a *sub-shell*. Electrons having the same values of  $n$  and  $l$  are called *equivalent*.

The higher the value  $n$  of an electron the higher will generally be its energy, and the greater the average value of its distance from the nucleus. In this sense one speaks of lower and higher or inner and outer shells; but these attributes must not be taken too literally, because energy and average distance depend on  $l$  as well as on  $n$ . The attraction due to the nuclear charge would cause the energy to depend on  $n$  alone, but the electrostatic effect of the other electrons cause the energy to be the lower the smaller the value of  $l$ , for any given  $n$ ; this is essentially due to the penetration effect (see p. 150). On the whole, especially in the lighter atoms, the influence of  $n$  on the energy predominates over that of  $l$ , but the competitive influence of the two quantum numbers leads to some complications and irregularities in the structure of the periodic table.

An electron has four degrees of freedom, one of which is due to the spin, and its state is described by four quantum numbers. The validity of this statement does not depend on any assumptions on the coupling forces. According to the adiabatic hypothesis we can always imagine the forces to be changed slowly into any imaginary, simple coupling condition, e.g. weak or strong external fields to be applied and interactions between the electrons to be made weaker or stronger. The number of states will always remain the same in this process, and even some general properties connected with symmetry, such as the parity.

In merely counting the states we can thus choose any convenient set of quantum numbers, e.g.  $n, l, m_l, m_s$  for an individual electron, though sometimes the set  $n, l, j, m$  is preferred. Pauli's principle then states that any one set of these quantum numbers identifies a quantum state and this can only be occupied by one electron. The values of  $n$  and  $l$  for all individual electrons, described as a *configuration*, determine the energy of the atom to a first approximation. It includes the electrostatic attraction between each electron and the nucleus and also the major part of the mutual repulsion between the

## PERIODIC TABLE AND X-RAY SPECTRA

electrons, namely that part which can be described by a central force field, e.g. in the form of an *effective* nuclear charge or a screening constant. In this section we shall be primarily concerned with *configurations* and their energies. The energy differences within each sub-shell, i.e. the terms and levels for each configuration, require a more detailed treatment of the electrostatic repulsion and also the inclusion of magnetic forces. This treatment which also involves further quantum numbers will be deferred to chapter V.

TABLE 1

Numbers of electrons in the shells

	s $l = 0$	p $l = 1$	d $l = 2$	f $l = 3$	g $l = 4$	total
K-shell $n = 1$	2					2
L-shell $n = 2$	2	6				8
M-shell $n = 3$	2	6	10			18
N-shell $n = 4$	2	6	10	14		32
O-shell $n = 5$	2	6	10	14	18	50

The permissible number of equivalent electrons of quantum numbers  $n, l$  is given by the number of states: there are  $2l+1$  possible values of  $m_l$  and for each of these two values  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , giving  $2(2l+1)$  states. The same result is obtained with the use of the set  $n, l, j, m$  where  $j$  has the two values  $l \pm \frac{1}{2}$ ; the number of states is then  $2(l + \frac{1}{2}) + 1 + 2(l - \frac{1}{2}) + 1 = 2(2l+1)$ . The maximum numbers of electrons in the shells and sub-shells, resulting from this relation, are shown in table IV, 1. The expressions K-shell, L-shell, etc. have their origin in X-ray spectroscopy but are often used in other contexts.

The occurrence of equal numbers of positive and negative values of  $m_l$  and  $m_s$  in any closed sub-shell shows that its resultant angular

### THE PERIODIC PROPERTIES OF THE ELEMENTS

momentum is always zero; this applies, of course, also to a complete shell.

If the energy of an electron always depended predominantly on  $n$  and only very little on  $l$ , as would occur if  $Z$  far exceeded the number of electrons, table IV, 1 would give immediately the electron configuration of the ground state of any element; one could simply proceed from line to line until the number of electrons characteristic of the element was reached. The more complicated structure of the periodic table is due to the double dependence of the energy on  $n$  and  $l$ .

#### 2. The first three periods

The ambiguity starts at the element  $Z = 5$ , boron (see p. 194), but any estimate of the crudest kind, either from terms of other spectra or from screening considerations, makes it obvious that the influence of  $n$  must be expected to predominate so that 2p has a much lower energy than 3s. This is, in fact, found and the term 3s  $^2S$  is as much as  $40000\text{ cm}^{-1}$  above the ground term.

In the further progress of *building up* successive atoms, each step adds a full unit charge to the nucleus, and one electron which will only partly screen the latter. We must then expect that the arrangement of energy states, owing to the increasing preponderance of the nuclear attraction, becomes even more hydrogen-like so that all the 2p electrons would be filled in, which is a fact found to occur (see app. table 2). The spectra of these elements from C to Ne are much more complex than those treated in III; this is due to the fact that more electrons than one have finite values of  $l$ .

While postponing the discussion of the term structure we merely consider the value of the ionisation potential,  $W^I$ , as a rough indication of the state of attachment of the outer electrons. App. table 3 and fig. IV, 1 show that  $W^I$  rises from B to Ne, with a slight irregularity at N and O, confirming the view that the increase in electron number only partly compensates for the increase in  $Z$ . In the next element,  $Z = 11$ , the lowest energy state of the last electron must be 3s, as the state of lowest  $n$  and  $l$ . This explains the property of Na as an alkali metal and the large drop of  $W^I$  from Ne to Na. The lowest excited terms are 3P and 3D, in that order, as expected. The properties of Mg follow in the same way as due to the configuration 3s<sup>2</sup>: chemical di-valence, slightly higher  $W^I$ , ground term  $^1S_0$ , lowest excited terms 3P and 3D.

For Al the same applies as for B: decrease of  $l$  by one unit lowers the energy less than decrease of  $n$  by one unit, so that 3s<sup>2</sup>3p forms

**PERIODIC TABLE AND X-RAY SPECTRA**

the ground term  $^2P$  while  $3s^24s^2S$  is an excited term, about 4 eV above the ground term. In the elements from Si to A the properties change in the same way as in the preceding period. The charge of  $W^I$  (fig. IV, 1) in the configurations  $3p$  to  $3p^6$  is remarkably similar to that in the second period.

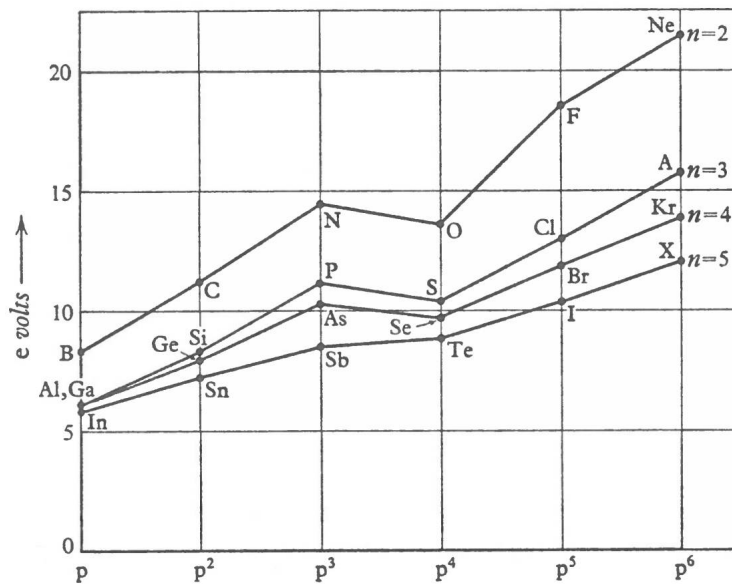


FIG. IV, 1. Ionisation potentials of elements with ground configurations  $p^n$ .

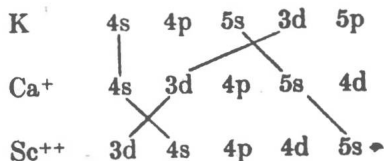
**3. The 3d sub-group and the fourth period**

Up to this point in the periodic table the ground term was always found to have the configuration of lowest possible  $n$  for each electron. In K,  $Z = 19$ , a new situation arises: compared with the state of lowest possible  $n$ , which is now  $3d$ , the state  $4s$  of the last electron has a value of  $l$  lower by two units. It is therefore not surprising that the latter forms the ground state  $4s^2S_{1/2}$  so that K is an alkali metal. The influence of  $l$ , in comparison with that of  $n$ , has now become so strong that even  $4p^2P$  and  $5s^2S$  are lower than  $3d^2D$ .

It is interesting to compare the order of terms in the iso-electronic sequence K,  $Ca^+$ ,  $Sc^{++}$ . In writing the electron states in order

THE PERIODIC PROPERTIES OF THE ELEMENTS

of their energy we find that the increase in nuclear charge, at constant number of electrons, restores the hydrogen-like order:



The following element, Ca, has a ground state  $4s^2\ ^1S_0$  and the chemical properties of an alkaline earth, and of the two lowest excited terms,  $4P$  is a little lower than  $3D$ .

In proceeding further we must expect that, again owing to the imperfect screening of the increased nuclear charge, a tendency to favouring the states of lower  $n$  will develop. In fact, the ground term of scandium,  $Z = 21$ , has the configuration  $4s^23d$ . Again it is interesting to note that the ground configurations of the iso-electronic ions  $Ti^+$  and  $V^{++}$  are  $4s3d^2$  and  $3d^3$ .

In the elements from Sc to Ni the  $3d$  states continue to be the most stable, as expected, and the ground configurations of these elements contain one or two  $4s$  electrons and an increasing number of  $3d$  electrons. The spectra and chemical properties of the elements of this sub-group, sometimes called *iron-group*, do not correspond to any of the elements in the preceding groups. The relative stability of the states  $3d$  and  $4s$  varies in an irregular fashion and will be discussed later (see p. 318). In the last two elements, Cu and Zn, the sub-shell  $4d^{10}$  is complete, and the ground states are  $3d^{10}4s\ ^2S_{\frac{1}{2}}$  and  $3d^{10}4s^2\ ^1S_0$ . The chemical properties and the lower terms of these elements are somewhat similar to those of alkali and alkaline earth elements; but owing to the comparative ease of exciting one of the  $3d$  electrons, they have also complex spectral terms, and copper can be di-valent as well as mono-valent.

The elements Ga to Kr in which the  $4p$  electrons are built in resemble the elements Al to A in their properties and spectra. They complete the sub-shells  $4s^24p^6$  the development of which had been interrupted by the completion of the  $3d$  sub-shell.

The plot of  $W^I$  shows again the same trend as in the second and third period, also the same drop after the completion of the half sub-group at  $p^3$  (fig. IV, 1).

4. The  $4d$  sub-group and the fifth period

While the N-shell still lacks the electrons  $4d$  and  $4f$ , the fifth period is started by the alkali metal Rb,  $Z = 37$ . The  $5s$  state thus proves



## PERIODIC TABLE AND X-RAY SPECTRA

to have lower energy than 4d. The same is true for Sr. In the following groups of elements Y to Pd, known as *palladium group*, the 4d electrons are filled in, and from In to Xe the 5p electrons. The analogy to the previous period is very close, both in chemical and spectroscopic properties (see also p. 319).

### 5. The sixth period, the rare earths and the 5d sub-group

At  $Z = 55$ , the sixth period starts with the elements Cs and Ba, while the N-shell still lacks its 4f electrons and the O-shell its 5d, 5f and 5g electrons. This shows to what extent the influence of  $l$  has gained on that of  $n$  in this higher part of the periodic table.

In La the ground configuration is  $6s^2 5d$ , but after this element the filling in of 5d electrons is interrupted. Instead, 4f electrons enter successively with increasing  $Z$ , though not in an entirely regular fashion, since the energies of the single-electron states 4f, 5d and 6s are very similar. The elements from La to Yb are known as *rare earth* elements. They are di- and tri-valent, have also generally similar chemical properties and are therefore not easy to separate from one another. This similarity is most pronounced in their salts and is due to the fact that all their ions have the ground configuration  $4f^x$ . The properties of the elements in other respects, e.g. their vapour pressure, are by no means as similar as is often thought.

Though considerations of energy would lead to the 4f electrons being considered as outer electrons, they appear to play the part of inner electrons in the chemical behaviour of the elements. This can be ascribed to the fact that the charge distribution of a 4f state in any central force field is confined to much smaller values of  $r$  than that of any of the states 6s, 5d, 5p or 5s; in Bohr-Sommerfeld's theory a 4f orbit is circular. An electron in this state thus acts essentially as an inner electron, and its addition in the building-up process screens the additional nuclear charge almost completely.

From Hf to Rn, the 5d and 6p-electrons are built in. The relative stability of the states 6s and 5d fluctuates somewhat as seen from app. table 3. Radon has the properties of an inert gas.

### 6. The seventh period

The last period is very incomplete, owing to the increasing instability of the nuclei. All its elements are radioactive, and some are very short-lived and have not been found in nature at all. Their spectra are very complex and have not been analysed very fully.

## THE CALCULATION OF ELECTRON STRUCTURES

### 7. Ionisation potentials and magnetic properties

In the comparison of the elements of a vertical column, the fact that the number of electrons outside closed shells is the same accounts for the similarity of the elements in a purely formal way; but it is by no means obvious why, e.g. the alkali atoms, with the valence electron in the quantum state  $n = 2, 3, 4, 5, 6$  respectively should have ionisation energies lying within such narrow limits (5.37 to 3.87 eV). For an inverse square law of the attracting force, a ratio of  $6^2:2^2 = 9:1$  would be expected for the  $WI$  values of Li and Cs. It so happens that the effect of the increased quantum number  $n$  is very nearly compensated by the penetration effect, and this applies to the outer electrons of most elements: in the whole of the periodic table few ionisation potentials lie outside the limits 5 and 15 eV.

The elements in which the sub-shells 3d, 4d, 5d and 4f are partly filled are known as *transition elements*. Apart from their complex chemical behaviour they are characterised by the magnetic and optical properties of their ions in solutions and crystals. Many of them are strongly *paramagnetic*, in contrast to other elements whose ions consist of closed shells. This is due to the resulting spin and orbital momenta of the incomplete shells (see V.B.4).

The solutions and ionic crystals containing transition elements have often a *characteristic colour*. The electron configuration of an incomplete shell can form a number of fairly widely spaced terms; though transition between these are forbidden by dipole radiation in the free ion, the density of ions in compact matter is so high that dipole radiation enforced by the crystal field may occur and the absorption bands due to quadrupole radiation is sufficient to give the appearance of colour. Also transitions between "competing" configurations may cause such absorption bands.

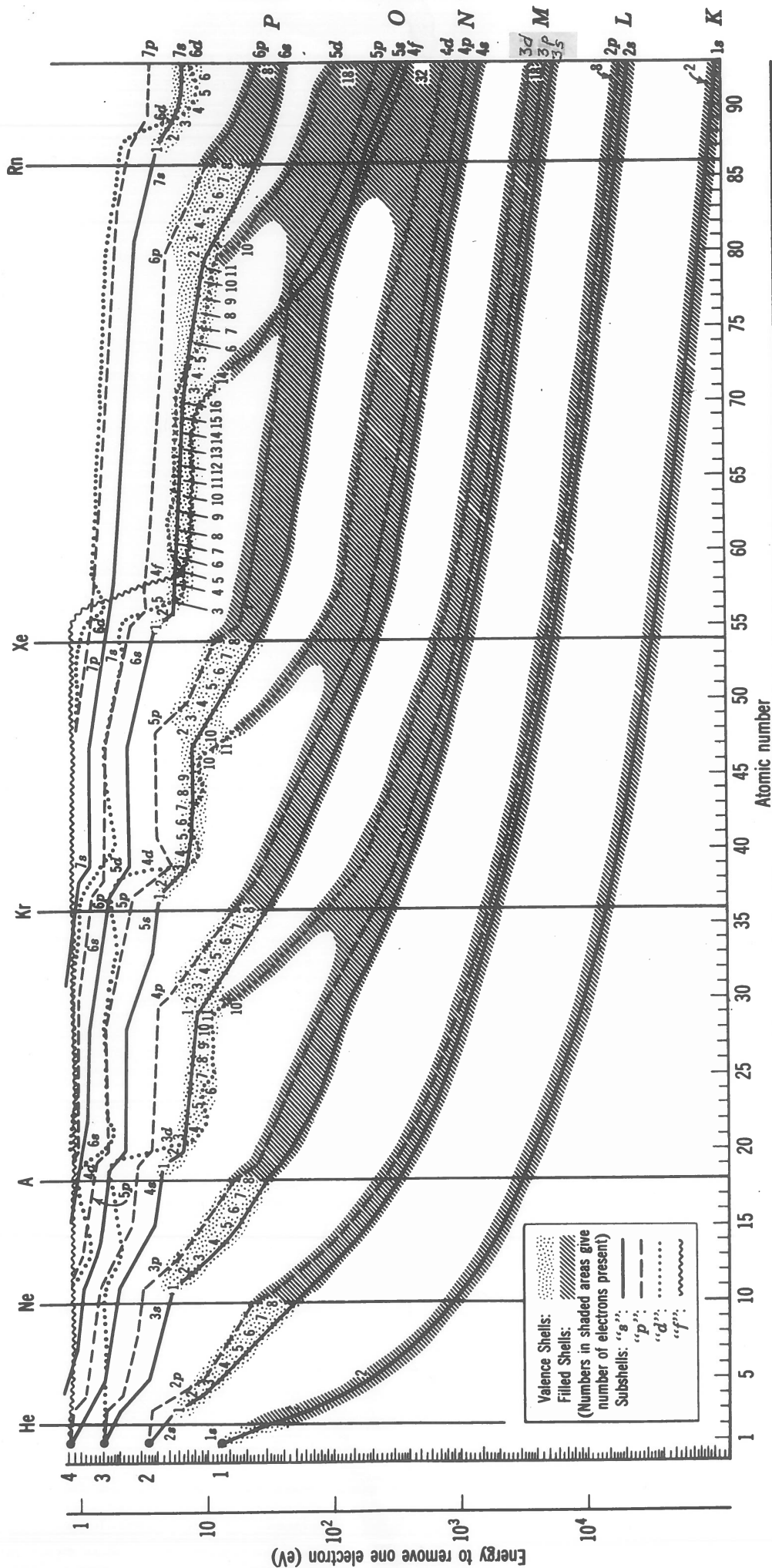


Fig. 1.11 Energy structure of the elements, showing filled shells (cross hatching) and partly filled valence shells (dotted). [From D. DeVault, *J. Chem. Ed.* 21, 530 (1944).]

# Appendix D

The ground levels and their electron configurations for neutral atoms. (The number of electrons in each shell is specified in the table.)

Z	nl	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	...	Ground level
1 H		1											$2S_{1/2}$
2 He		2											$1S_0$
3 Li			1										$2S_{1/2}$
4 Be			2										$1S_0$
5 B			2	1									$2P_{1/2}$
6 C			2	2									$3P_0$
7 N			2	3									$4S_{3/2}$
8 O			2	4									$3P_2$
9 F			2	5									$2P_{3/2}$
10 Ne			2	6									$1S_0$
11 Na					1								$2S_{1/2}$
12 Mg					2								$1S_0$
13 Al					2	1							$2P_{1/2}$
14 Si					2	2							$3P_0$
15 P					2	3							$4S_{3/2}$
16 S					2	4							$3P_2$
17 Cl					2	5							$2P_{3/2}$
18 Ar					2	6							$1S_0$
19 K							1						$2S_{1/2}$
20 Ca							2						$1S_0$
21 Sc							2	1					$2D_{3/2}$
22 Ti							2	2					$3F_2$
23 V							2	3					$4F_{3/2}$
24 Cr							2	6	5				$7S_3$
25 Mn							2	6	5				$6S_{5/2}$
26 Fe							2	6	6				$5D_4$
27 Co							2	6	7				$4F_{9/2}$
28 Ni							2	6	8				$3F_4$
29 Cu							2	6	10				$2S_{1/2}$
30 Zn							2	6	10				$1S_0$
31 Ga							2	6	10	1			$2P_{1/2}$
32 Ge							2	6	10	2			$3P_0$
33 As							2	6	10	2	3		$4S_{3/2}$
34 Se							2	6	10	2	4		$3P_2$
35 Br							2	6	10	2	5		$2P_{3/2}$
36 Kr							2	6	10	2	6		$1S_0$

# Appendix D

Z	nl	1s	2s, p	3s, p, d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	Ground level
37 Rb					2	6			1					$2S_{1/2}$
38 Sr					2	6			2					$1S_0$
39 Y					2	6	1		2					$2D_{3/2}$
40 Zr					2	6	2		2					$3F_2$
41 Nb					2	6	4		1					$6D_{1/2}$
42 Mo					2	6	5		1					$7S_3$
43 Tc					2	6	5		2					$6S_{5/2}$
44 Ru					2	6	7		1					$5F_5$
45 Rh					2	6	8		1					$4F_{9/2}$
46 Pd					2	6	10							$1S_0$
47 Ag					2	6	10		1					$2S_{1/2}$
48 Cd					2	6	10		2					$1S_0$
49 In					2	6	10		2	1				$2P_{1/2}$
50 Sn					2	6	10		2	2				$3P_0$
51 Sb					2	6	10		2	3				$4S_{3/2}$
52 Te					2	6	10		2	4				$3P_2$
53 I					2	6	10		2	5				$2P_{3/2}$
54 Xe					2	6	10		2	6				$1S_0$

Appendix D

Z	nl	1s	2s, p	3s, p, d	4s, p, d, f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	7s	Ground level
81 Tl	full	full	full	full	full	2	6	10			2	1			$^2P_{1/2}$
82 Pb	full	full	full	full	full	2	6	10			2	2			$^3P_0$
83 Bi	full	full	full	full	full	2	6	10			2	3			$^4S_{3/2}$
84 Po	full	full	full	full	full	2	6	10			2	4			$^3P_2$
85 At	full	full	full	full	full	2	6	10			2	5			$^2P_{3/2}$
86 Rn	full	full	full	full	full	2	6	10			2	6			$^1S_0$
87 Fr						2	6	10			2	6		1	$^2S_{1/2}$
88 Ra						2	6	10			2	6		2	$^1S_0$
89 Ac						2	6	10			2	6	1	2	$^2D_{3/2}$
90 Th						2	6	10			2	6	2	2	$^3F_2$
91 Pa						2	6	10	2		2	6	1	2	$^4K_{11/2}$
92 U						2	6	10	3		2	6	1	2	$^5L_6$
93 Np						2	6	10	4		2	6	1	2	$^6L_{11/2}$
94 Pu						2	6	10	6		2	6		2	$^7F_0$
95 Am						2	6	10	7		2	6		2	$^8S_{7/2}$
96 Cm	full	full	full	full	full	2	6	10	7		2	6	1	2	$^9D_2$
97 Bk						2	6	10	8?		2	6	1?	2	$^8G_{15/2}?$
98 Cf						2	6	10	10?		2	6		2	$^5I_8?$
99 E						2	6	10	11		2	6		2	$^4I_{15/2}$
100 Fm						2	6	10	12		2	6		2	$^3H_6$
101 Mv						2	6	10	13		2	6		2	$^2F_{7/2}$
102 No						2	6	10	14		2	6		2	$^1S_0$
103 Lw						2	6	10	14		2	6	1	2	$^2D_{3/2}$

Appendix D

Z	nl	1s	2s, p	3s, p, d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	Ground level
55 Cs					2	6	10		2	6				1	$^2S_{1/2}$
56 Ba					2	6	10		2	6				2	$^1S_0$
57 La					2	6	10		2	6	1			2	$^2D_{3/2}$
58 Ce					2	6	10	mixed configurations							$J = 4$
59 Pr					2	6	10	3	2	6				2	$^4I_{9/2}$
60 Nd					2	6	10	4	2	6				2	$^5I_4$
61 Pm					2	6	10	5	2	6				2	$^6H_{5/2}$
62 Sm					2	6	10	6	2	6				2	$^7F_0$
63 Eu					2	6	10	7	2	6				2	$^8S_{7/2}$
64 Gd					2	6	10	7	2	6	1			2	$^9D_2$
65 Tb					2	6	10	8	2	6	1			2	$^8G_{13/2}$
66 Dy					2	6	10	10	2	6	1			2	$^5I_8$
67 Ho					2	6	10	11	2	6				2	$^4I_{15/2}$
68 Er					2	6	10	12	2	6				2	$^3H_6$
69 Tm					2	6	10	13	2	6				2	$^2F_{7/2}$
70 Yb					2	6	10	14	2	6				2	$^1S_0$
71 Lu					2	6	10	14	2	6	1			2	$^2D_{3/2}$
72 Hf					2	6	10	14	2	6	2			2	$^3F_2$
73 Ta					2	6	10	14	2	6	3			2	$^4F_{3/2}$
74 W					2	6	10	14	2	6	4			2	$^5D_0$
75 Re					2	6	10	14	2	6	5			2	$^6S_{5/2}$
76 Os					2	6	10	14	2	6	6			2	$^5D_4$
77 Ir					2	6	10	14	2	6	7			2	$^4F_{9/2}$
78 Pt					2	6	10	14	2	6	9			1	$^3D_3$
79 Au					2	6	10	14	2	6	10			1	$^2S_{1/2}$
80 Hg					2	6	10	14	2	6	10			2	$^1S_0$

GRUNDSTOFFERNES NAVNE:

**Tabel 1.1. Internationale atomvægte 1955.**

Ac	Actinium	227	Mg	Magnesium	24,32
Al	Aluminium	26,98	Mn	Mangan	54,94
Am	Americium	[243]	Mo	Molybdæn	95,95
Sb	Antimon, Stibium	121,76	Na	Natrium	22,991
A	Argon	39,944	Nd	Neodym	144,27
As	Arsen	74,91	Ne	Neon	20,183
At	Astat	[210]	Np	Neptunium	[237]
Ba	Barium	137,36	Ni	Nikkel	58,71
Bk	Berkelium	[249]	Nb	Niobium	92,91
Be	Beryllium	9,013	N	Nitrogen, Kvælstof	14,008
Bi	Bismuth	209,00	Os	Osmium	190,2
Pb	Bly, Plumbum	207,21	O	Oxygen, Ilt	16
B	Bor	10,82	Pd	Palladium	106,4
Br	Brom	79,916	P	Phosphor	30,975
Cd	Cadmium	112,41	Pt	Platin	195,09
Cs	Caesium	132,91	Pu	Plutonium	[242]
Ca	Calcium	40,08	Po	Polonium	210
Cf	Californium	[249]	Pr	Praseodym	140,92
C	Carbon, Kulstof	12,011	Pm	Promethium	[145]
Ce	Cerium	140,13	Pa	Protactinium	231
Cl	Chlor	35,457	Ra	Radium	226,05
Cr	Chrom	52,01	Rn	Radon	222
Co	Cobalt	58,94	Re	Rhenium	186,22
Cm	Curium	[243]	Rh	Rhodium	102,91
Dy	Dysprosium	162,51	Rb	Rubidium	85,48
Er	Erbium	167,27	Ru	Ruthenium	101,1
Eu	Europium	152,0	Sm	Samarium	150,35
F	Fluor	19,00	Sc	Scandium	44,96
Fr	Francium	[223]	Se	Selen	78,96
Gd	Gadolinium	157,26	Si	Silicium	28,09
Ga	Gallium	69,72	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,60	S	Svovl	32,066
Au	Guld, Aurum	197,0	Ag	Solv, Argentum	107,880
Hf	Hafnium	178,50	Ta	Tantal	180,95
He	Helium	4,003	Tc	Technetium	[99]
Ho	Holmium	164,94	Te	Tellur	127,61
H	Hydrogen, Brint	1,0080	Tb	Terbium	158,93
In	Indium	114,82	Tl	Thallium	204,39
Ir	Iridium	192,2	Th	Thorium	232,05
Fe	Jern, Ferrum	55,85	Tm	Thulium	168,94
I	Jod	126,91	Sn	Tin, Stannum	118,70
K	Kalium	39,100	Ti	Titan	47,90
Cu	Kobber, Cuprum	63,54	U	Uran	238,07
Kr	Krypton	83,80	V	Vanadium	50,95
Hg	Kviksolv, Hydrargyrum	200,61	W	Wolfram	183,86
La	Lanthan	138,92	Xe	Xenon	131,30
Li	Lithium	6,940	Yb	Ytterbium	173,04
Lu	Lutetium	174,99	Y	Yttrium	88,92
			Zn	Zink	65,38
			Zr	Zirconium	91,22

•Atomvægten• er den gennemsnitlige masse af de naturligt forekommende isotopblandinger. De kunstigt fremstillede elementer har derfor strengt taget ingen atomvægt. Den internationale atomvægtskommission har imidlertid vedtaget at opføre disse grundstoffer i atomvægtstabellerne med massetallet for den længstlevende isotop i kantet parentes.