

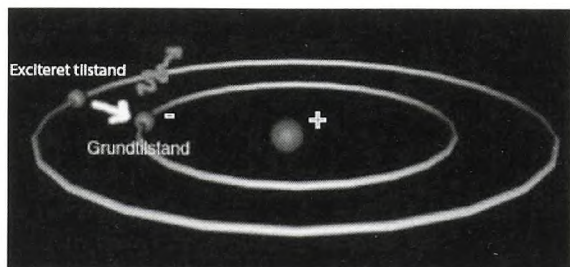
Geometriske og kvantemekaniske symmetrier i atomar struktur

Marianne Dahlerup Poulsen og Lars Bojer Madsen, Institut for Fysik og Astronomi, Århus Universitet

Denne artikel forsøger at give en forståelse af atomar struktur vha. simple geometriske billeder af, hvordan elektroner orienterer sig i forhold til hinanden.

Forståelse af atomar struktur: En-elektron systemer

Bohrs atommodel beskriver strukturen af brint vha. to postulater. For det første kan elektronen kun kredse omkring kernen i baner med en bestemt energi, hvor energien vokser, jo større banen er. For det andet kan elektronen springe fra en bane til en anden ved enten at absorbere eller udsende en foton med en energi svarende til energiforskellen mellem de to baner. Når elektronen ikke er i den inderste bane, siges atomet at være exciteret.



Figur 1. Bohrs atommodel for brint. Under udsendelse af en foton henfalder atomet fra den exciterede tilstand til grundtilstanden. Figuren bearbejdet fra [1].

Schrödingerligningen, kvantetal og konfigurationer

- I kvanteteorien er vores viden om en-elektron systemer, f.eks. brint, beskrevet vha. såkaldte *bølgefunktioner*, Ψ , der er løsninger til den berømte *Schrödingerligning*: $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Her er Hamiltonoperatoren, $\hat{H}$, bestemt af operatorer hørende til systemets kinetiske og potentielle energi. Værdien E angiver den samlede energi af systemet (Bohrs energiniveauer).

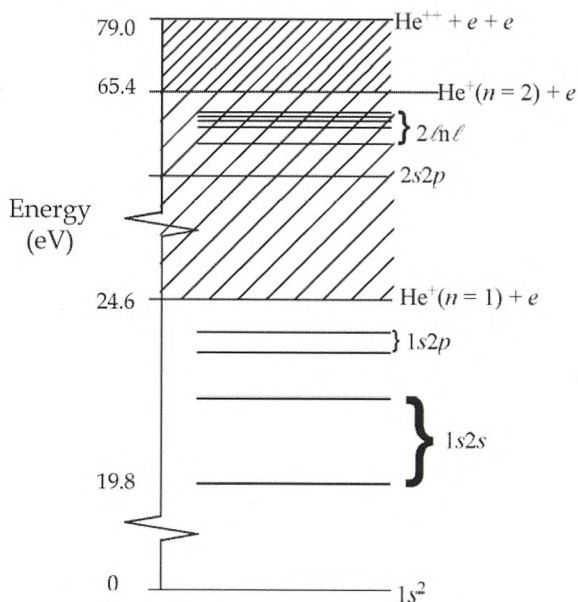
- Bølgefunktionen, Ψ , er karakteriseret ved såkaldte *kvantetal*, der bestemmer funktionens egenskaber, f.eks. energiniveauer. For brint og lignende systemer er kvantetallene n, l og m , hvor n er hovedkvantetallet, som angiver elektronens bane, l er elektronens impulsmoment, og endelig er m projektionen af l på en given z -akse.

- Et sæt af en-elektron kvantetal, $|nlm\rangle$, kaldes en *konfiguration*. Bølgefunktionen for et system med flere elektroner er ofte dårligt beskrevet ved konfigurationer for de enkelte elektroner. Derimod findes der gode overordnede kvantetal, $^{2S+1}L^{\pi}$, som bestemmes af Hamiltonoperatoren. Her er L atomets totale impulsmoment, S det totale spin og π pariteten, dvs. kvantetallet, der angiver symmetrien under inversion af alle koordinater, $\mathbf{r}_i \rightarrow -\mathbf{r}_i$.

For atomer med mere end en elektron (He, Li, Be, ...) er Bohrs billede af baner og enkelt-elektron konfigurationer (se boks) stadigvæk nyttigt for grundtilstanden og enkelt exciterede tilstande, idet Hartree-Fock teori, hvor hver elektron følger tiltrækningen fra kernen samt et middelfelt fra de andre elektroner, er en præcis beskrivelse. Bølgefunktionen, Ψ , der repræsenterer vores viden om elektronernes sandsynlighedsfordeling i rummet, kan derfor udtrykkes ved hjælp af enkelt-elektron konfigurationer, $|nlm\rangle$.

Multipelt exciterede tilstande

Multipelt exciterede tilstande er karakteriseret ved, at flere af elektronerne findes ved afstande fra kernen, der er større end den typiske kerne-elektron afstand i grundtilstanden. Det betyder, at styrken af vekselvirkningen mellem kernen og elektronerne aftager i forhold til den indbyrdes vekselvirkning mellem elektronerne.

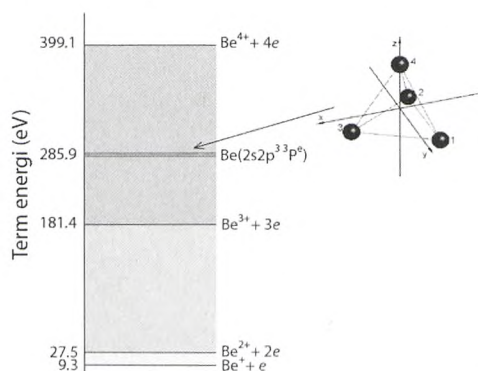


Figur 2. Energidiagram for helium [2] (verificeret både eksperimentelt og teoretisk). Tilstanden mærket $2s2p$ betegner en dobbelt exciteret tilstand ca. 58 eV over grundtilstanden. Kvantetallene $2s2p$ betegner blot de mest dominerende en-elektron tilstande (se tekst).

Det første eksperimentelle studium af multipelt exciterede tilstande blev lavet med helium. På figur 2

ses energidiagrammet for helium. Den første exciterede tilstand ligger 19,8 eV over grundtilstanden, og der skal 24,6 eV til for at løsrive en elektron helt fra kernen. I 1963 påviste man diskrete dobbelt exciterede tilstande med energier, der er større end systemet bestående af en He^+ -ion og en fri elektron [3]. Da de dobbelt exciterede tilstande er i kontinuumet vil de være ustabile og efter typisk 20 – 100 fs henfalde til en tilstand i He^+ -ionen under udsendelse af en energirig elektron. Selv om levetiden af disse dobbelt exciterede tilstande synes kort, er den på en atomar tidsskala lang nok til, at tilstandene har kraftig indflydelse på den atomare dynamik.

Forsøget med helium fastslog, at man definitivt måtte forlade en-elektron billedet for at forklare strukturen af energispektret for de multipelt exciterede tilstande. Således betegner $2s2p$ på figur 2 blot de dominerende konfigurationer for den dobbelt exciterede tilstand. Da middelfeltsbeskrivelser kun kan bruges til beskrivelse af enkelt exciterede tilstande er de utilstrækkelige, og andre teoretiske metoder er nødvendige. Tilstandene skal beskrives med de overordnede kvantetal, $^{2S+1}L^{\pi}$, som bestemmes af symmetrien af systemets Hamiltonoperator. Her er L atomets totale impulsmoment, S det totale spin og π pariteten, dvs. kvantetallet, der angiver symmetrien under inversion af alle koordinater, $\mathbf{r}_i \rightarrow -\mathbf{r}_i$. En måde at studere systemet på er ved direkte numeriske beregninger, der f.eks. kan give energiniveauerne i figur 2. Sådanne beregninger giver imidlertid ikke megen fysisk indsigt. Geometriske modeller kan derimod give en forståelse af den atomare struktur. Eksempelvis vil elektronerne i dobbelt exciteret helium fortrinsvis placere sig diametralt modsat i forhold til kernen for at minimere Coulombfrastødningen mellem elektronerne. Denne geometriske konfiguration svarer til, at kernen og de to elektroner er placeret på en linie. For tre elektroner vil energien være mindst, når elektronerne placeres i hjørnerne af en ligesidet trekant med kernen i midten (se reference [4] for en oversigtsartikel om tre-elektron systemer). I denne artikel vil vi studere fire-elektron tilstande i beryllium og berylliumlignende ioner. Derfor er det nødvendigt at generalisere til tredimensionelle konfigurationer.



Figur 3. Skitse af energidiagrammet for beryllium [2], [5] (numeriske beregninger). Indsættet til højre i figuren viser de fire elektroner i et berylliumlignende system placeret i hjørnerne af et regulært tetraeder. Denne geometriske konfiguration minimerer Coulombfrastødningen mellem elektronerne.

Figur 3 viser en skitse af energidiagrammet for beryllium bestemt ved numeriske beregninger. Det ses, at man skal bruge fotoner med en energi på flere hundrede eV for at excitere alle fire elektroner i beryllium. Der findes endnu ingen eksperimentelle studier af sådanne tilstande. Det teoretiske studium motiveres imidlertid af den seneste udvikling af lyskilder, der netop kan levere intenst, kohærent lys i det relevante spektrale område.

Den fysiske model

Fire elektroner, der bevæger sig i feltet fra en punktførmig kerne med ladning Z , er beskrevet af følgende Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^4 \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} \right) + V_{ee},$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1)$$

som er karakteriseret ved elektronerne kinetiske energi ($\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$ er elektronens reducerede masse), vekselvirkningen mellem kernen og hver af elektronerne og endelig elektron-elektron vekselvirkningen (V_{ee}), som komplicerer problemet betydeligt. For at tage højde for elektron-elektron vekselvirkningerne i vores model, antager vi, at den totale fire-elektron bølgefunktion er et produkt af fire nøje udvalgte enkelt-elektron bølgefunktioner.

For at bestemme disse enkelt-elektron bølgefunktioner bemærker vi, at Coulomb-frastødningen mellem de fire elektroner er mindst, når elektronerne er placeret i hjørnerne af et regulært tetraeder, som vist til højre på figur 3, hvor kernen tænkes at være placeret i origo. Det betyder, at vekselvirkningen mellem enhver af elektronerne og de andre tre elektroner kan repræsenteres af et frastødende elektrisk felt i retningen af den elektron, der betragtes. Resultatet bliver, at Hamiltonoperatoren for det berylliumlignende system kan erstattes af en sum af brintlignende Hamiltonoperatorer perturberet af elektriske felter

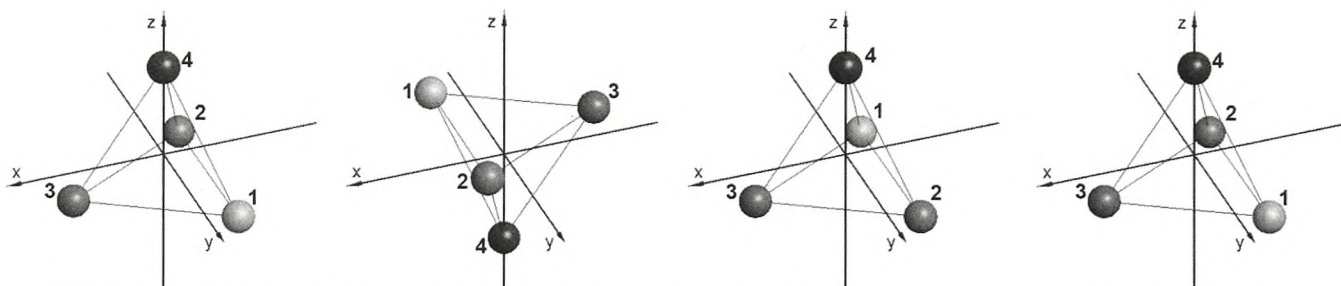
$$\hat{H} = \sum_{j=1}^4 \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} + e \vec{E}_{\xi_j} \cdot \vec{r}_j \right), \quad (2)$$

hvor E er det elektriske felt, som hver elektron følger. Elektronen på z -aksen i koordinatsystemet vist på figur 3 følger eksempelvis et frastødende elektrisk felt langs z -aksen.

Schrödingerligningen (se boks) kan nu løses eksakt med de såkaldte Stark tilstande [6], som er enkelt-elektron bølgefunktioner. Vekselvirkningen mellem elektronerne får dem altså til at stabilisere sig i individuelle Stark tilstande, og modellen for fire-elektron bølgefunktionen, Ψ , bliver derfor et produkt af fire Stark tilstande

$$|\Psi\rangle = |\text{Stark}\rangle_{\xi_1} |\text{Stark}\rangle_{\xi_2} |\text{Stark}\rangle_{\xi_3} |\text{Stark}\rangle_{\xi_4}, \quad (3)$$

hvor ξ_i angiver retningerne af hjørnerne i det regulære tetraeder.



Figur 4. Placeringen af fire elektroner i hjørnerne af et regulært tetraeder ændres ikke, når systemet først spejles i origo derefter roteres 180° om y-aksen, og elektron 1 og 2 til sidst ombyttes.

Bølgefunktionen er imidlertid konstrueret, så den sfæriske symmetri brydes, idet elektronerne jo er placeret, så frastødningen mellem dem minimeres. Det betyder, at $|\Psi\rangle$ ikke er egentilstand for impulsmomentoperatorerne. Der kan imidlertid tages højde for de kvantemekaniske symmetrier ved at lave en såkaldt rotationel midling over bølgefunktionen (se evt. [7]). Derudover skal spin inkluderes i modellen, og endelig kræver Paulis udelukkelsesprincip, at bølgefunktionen skal skifte fortegn, når to vilkårlige elektroner bytter plads. Resultatet er et analytisk udtryk for bølgefunktionen, $|\Psi^{L\pi S}\rangle$, for de firedobbelt exciterede tilstande i berylliumlignende systemer [7].

Modellen kan bruges til at beregne atomare egenskaber, som f.eks. energiniveauer og relativt forhold mellem forskellige konfigurationer (se boks). Forudsigelserne viser sig at være i god overensstemmelse med præcise numeriske beregninger [7, 8]. Derfor er det rimeligt at hævde, at den fysiske model rent faktisk tager højde for elektron-elektron vekselvirkningerne i firedobbelt exciterede tilstande.

Klassifikation vha. symmetri

Vi har set, at både geometrisk symmetri (figur 3) og kvantemekanisk symmetri (spin, paritet osv.) har betydning for den atomare struktur, og man skal tage højde for begge dele for at kunne lave kvalitative og kvantitative forudsigelser. Strukturens afhængighed af de to typer symmetri gør det muligt at klassificere atomare tilstande udelukkende vha. symmetri, dvs. uafhængig af den model, der beskriver dynamikken i systemet.

Transformationsegenskaberne for en bølgefunktion under symmetrioperationer er bestemt af kvantetal. Symmetrioperationer kan være rotation, spejling eller ombytning af partikler. Vi har allerede set, at den mest fordelagtige geometriske struktur set udfra et energetisk synspunkt er, når elektronerne er placeret i hjørnerne af et regulært tetraeder. Den rumlige udstrækning af bølgefunktionen begrænses imidlertid af de kvantemekaniske symmetrier, idet der kan være steder i rummet, hvor bølgefunktionen er tvunget til at være nul for at opfylde disse symmetrier. Sandsynligheden for at finde elektronerne placeret de steder i rummet er altså nul, selv om konfigurationen måske er den geometrisk mest fordelagtige.

Konfigurationen bestående af fire elektroner placeret i hjørnerne af et regulært tetraeder (RT) er in-

variant overfor forskellige symmetrioperationer. Figur 4 viser et af de sæt operationer, som ikke ændrer placeringen af elektronerne. Først spejles alle koordinater i origo, f.eks. flyttes elektron 4 fra den positive z-akse til den negative z-akse. Dernæst roteres hele systemet 180° om y-aksen, hvorved elektron 3 og 4 kommer tilbage til deres udgangspunkt, og til sidst ombyttes elektron 1 og 2. Da placeringen af elektronerne ikke ændres ved sådanne symmetrioperationer, skal bølgefunktionen også være invariant overfor operationerne de steder i rummet, hvor elektronerne er placeret i geometrien af et tetraeder. Dette bånd på bølgefunktionen resulterer i et sæt lineære ligninger, der kun afhænger af kvantetallene L , S og π . Kun hvis ligningerne har en ikke-triviel løsning for et givent sæt af L , S og π , forventes termen, $^{2S+1}L^\pi$, at tilhøre den lavest liggende del af energispektret. I dette tilfælde kaldes tilstanden RT-tilladt. Tabel 1 viser klassifikationen for tilstande med $L \leq 4$ (se evt. reference [8]). Klassifikationen gælder specielt for multipelt exciterede tilstande, hvor elektronernes afstande til kernen er stor, og elektron-elektron vekselvirkningen derfor er af relativ stor betydning.

	RT-tilladte tilstande	RT-forbudte tilstande
$L = 0$	$^5S^0$	$^1S^0, ^1S^e, ^3S^0, ^3S^e, ^5S^e$
$L = 1$	$^3P^e$	$^1P^0, ^1P^e, ^3P^0, ^5P^0, ^5P^e$
$L = 2$	$^1D^0, ^1D^e, ^3D^0$	$^3D^e, ^5D^0, ^5D^e$
$L = 3$	$^3F^0, ^3F^e, ^5F^e$	$^1F^0, ^1F^e, ^5F^0$
$L = 4$	$^1G^0, ^1G^e, ^3G^0, ^3G^e, ^5G^0$	$^5G^e$

Tabel 1. Tilstande som er tilladte i den regulære tetraediske konfiguration (RT-tilladte) forventes at have lavere energi end tilstande, der er forbudte i denne konfiguration (RT-forbudte).

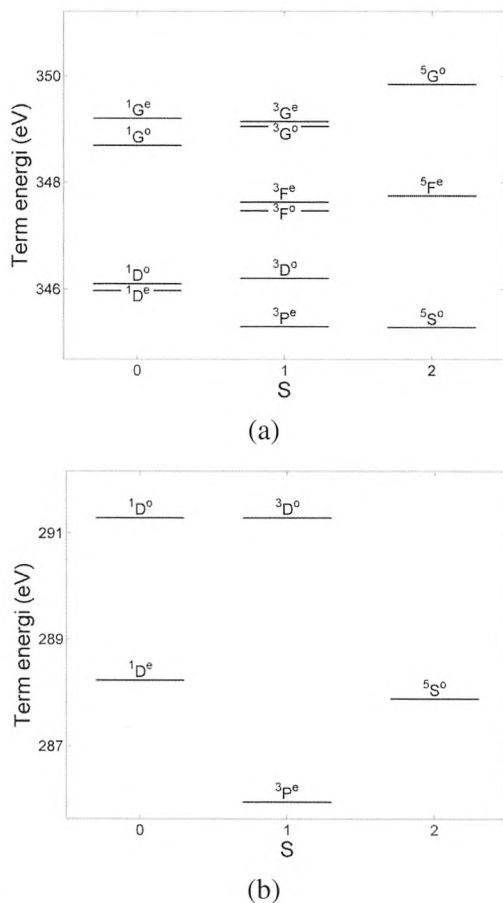
Energispektrum

Energien af de RT-tilladte tilstande kan beregnes ved at bruge det analytiske udtryk for bølgefunktionen fra modellen, $|\Psi^{L\pi S}\rangle$. Energien af en given tilstand er forventningsværdien af Hamiltonoperatoren

$$E_n = \langle \Psi^{L\pi S} | \hat{H} | \Psi^{L\pi S} \rangle. \quad (4)$$

Figur 5 viser energidiagrammet for RT-tilladte tilstande med $n = 2$ og $n = 3$, dvs., figuren viser den lavest liggende del af energispektret for firedobbelt exciterede tilstande i beryllium med hovedkvantetal $n = 2$ og $n = 3$. Det bemærkes, at spektret er i overensstemmelse med figur 3. Termerne er klassificeret

efter spin, og det ses, at der er en tendens til, at energien er større for større totalt spin S , når L fastholdes. Det er en modsætning til grundtilstandskonfigurationer, hvor termen med højest spin har lavest energi.



Figur 5. Energispektrum for firedobbelt exciterede tilstande i Be for (a) $n = 3$ tilstande med $L \leq 4$ og (b) $n = 2$.

Den geometriske struktur, som elektronerne sætter sig i omkring origo (se figur 4) er den samme som f.eks. H atomerne omkring C i det sfæriske top molekyle CH_4 . Energispektret adskiller sig imidlertid fra det rotationelle spektrum for et sfærisk top molekyle, der er beskrevet ved formelen

$$E = \frac{1}{2I} L(L + 1), \quad (5)$$

hvor I er molekylets inertimoment og L det totale impulsmoment. Dette spektrum afhænger hverken af spin eller paritet imodsatning til spektret for de atomare tilstande. Derudover er afhængigheden af L forskellig i de to spektra. Der er dog lidt rotationel struktur i det atomare spektrum, idet tilstande med højere L har større energi, hvilket også er en modsætning til grundtilstandskonfigurationer. Opførslen af energierne betyder, at man skal være forsigtig med fortolkningen af det geometriske billede af atomet. Selv om modellen giver præcise forudsigelser om de atomare egenskaber ved sammenligning med eksakte numeriske beregninger,

opfører atomet sig ikke som et stift legeme, idet elektronerne ikke er vellokaliserede i rummet, på samme måde som atomerne i et molekyle er det.

Resumé og konklusion

Både geometrisk og kvantemekanisk symmetri har stor betydning for atomar struktur. Det er således muligt at klassificere atomare tilstande udelukkende vha. symmetri. De relative energier er på den ene side bestemt af geometrisk symmetri og på den anden side af kvantemekanisk symmetri. Så vidt det er muligt, vil elektronerne lokalisere sig i den geometriske konfiguration, der minimerer Coulombfrastødningen, men kvantemekaniske symmetrier kan umuliggøre denne fordelagtige konfiguration.

For at forstå elektronerne's vekselvirkning er det udbytterigt at studere multipelt exciterede tilstande, hvor elektron-elektron vekselvirkningen er vigtigere end i grundtilstanden og enkelt exciterede tilstande. I denne artikel har vi præsenteret en analytisk model for firedobbelt exciterede tilstande. Modellen giver et simpelt billede af den atomare struktur og giver samtidig forudsigelser af egenskaber for de exciterede tilstande, der er i god overensstemmelse med præcise numeriske beregninger.

Litteratur

- [1] http://www.emu.dk/elever7-10/fag/fys/temaer/kemisk_binding/2_atommodeller/bohr.html.
- [2] Nist database, http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/levels_form.
- [3] R.P. Madden and K. Codling (1963), Phys. Rev. Lett. bind **10**, s. 516.
- [4] L. B. Madsen (2003), J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., bind **36**, s. R223.
- [5] Y. Komninos and C. A. Nicolaides (1994), Phys. Rev. A, bind **50**, s. 3782.
- [6] J. F. Baugh, D. A. Edmonds, P. T. Nellesen, C. E. Burkhardt, and J. J. Leventhal (1997), Am. J. Phys., bind **65**, s. 1097.
- [7] M. D. Poulsen and L. B. Madsen (2005), Phys. Rev. A, bind **71**, s. 62502.
- [8] M. D. Poulsen and L. B. Madsen (2005), Phys. Rev. A, bind **72**, s. 42501.



Marianne Dahlerup Poulsen er nyuddannet fysiker fra Aarhus Universitet. Lars Bojer Madsen er lektor ved Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet.

Geometriske og kvantemekaniske symmetrier i atomar struktur