

A3

HELIUMS NIVÅSCHEMA

MÅLSÄTTNING:

Illustration av LS-koppling och skillnader mellan tripplett och singlett-övergångar. Man mäter upp övergångar i Helium i det synliga området och ritar med utgångspunkt från teori om LS-koppling upp en del av Heliums energistruktur.

FÖRBEREDELSE:

Repetition av energistruktur i väteliknande system (lab A4), samt genomgång av LS-koppling i kurslitteraturen.

Namn.....	Kurs.....
Utförd den.....	Handledare.....
Godkänd den.....	av.....

AVSIKT

Försöket avser att

- genom mätning av heliums spektrallinjer i våglängdsområdet 350-750 nm, bestämma ett antal energinivåer

och

- att med hjälp av dessa spektrallinjer konstruera en del av heliums nivåschema.

TEORI

I en enelektronatom, som H, He⁺, Li²⁺...Bi⁸²⁺, rör sig elektronen i en Coulomb-potential

$$V_p(r) = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

Totala energin E_n för elektronen i tillståndet ψ_n ges av summan av den kinetiska energin $p^2/2\mu$ och den potentiella energin $V_p(r)$, dvs

$$E_n \psi_n = \left(\frac{p^2}{2\mu} + V_p(r) \right) \psi_n = (\text{kvant.mek.}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi_n \quad (2)$$

vilket utgör den s k Schrödinger-ekvationen.

Löses denna ekvation erhålles energiegenvärdena

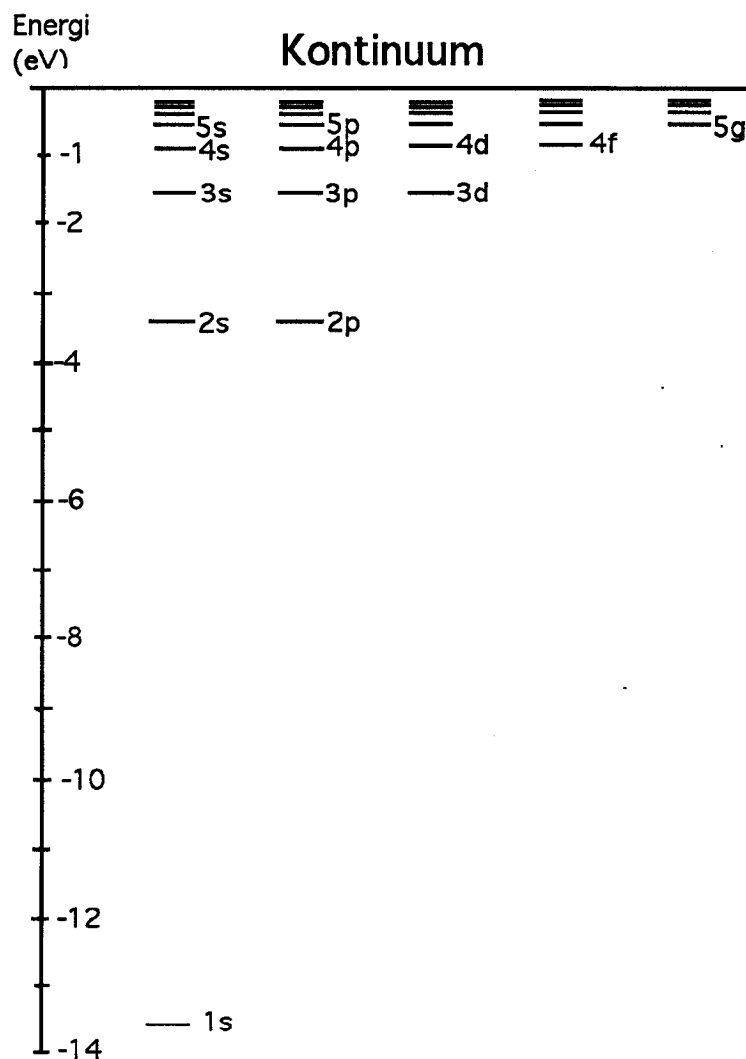
$$E_n = - \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = - hc R_y \frac{Z^2}{n^2} = - a \frac{Z^2}{n^2} \quad (3)$$

där

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \quad (4)$$

utgör den reducerade massan, Z = kärnans laddning uttryckt i elementarladdningen e , n = huvudkvanttalet, R_y = Rydbergskonstanten och a = konstant $\approx 13,6$ eV.

Energien beror endast av huvudkvanttalet n och ej av exempelvis banimpulsmomentkvanttalet ℓ . Detta är en egenskap hos Coulomb-potentialen, som den inte delar med någon annan centralfältspotential. Figur 1 visar energinivåschema för väte.

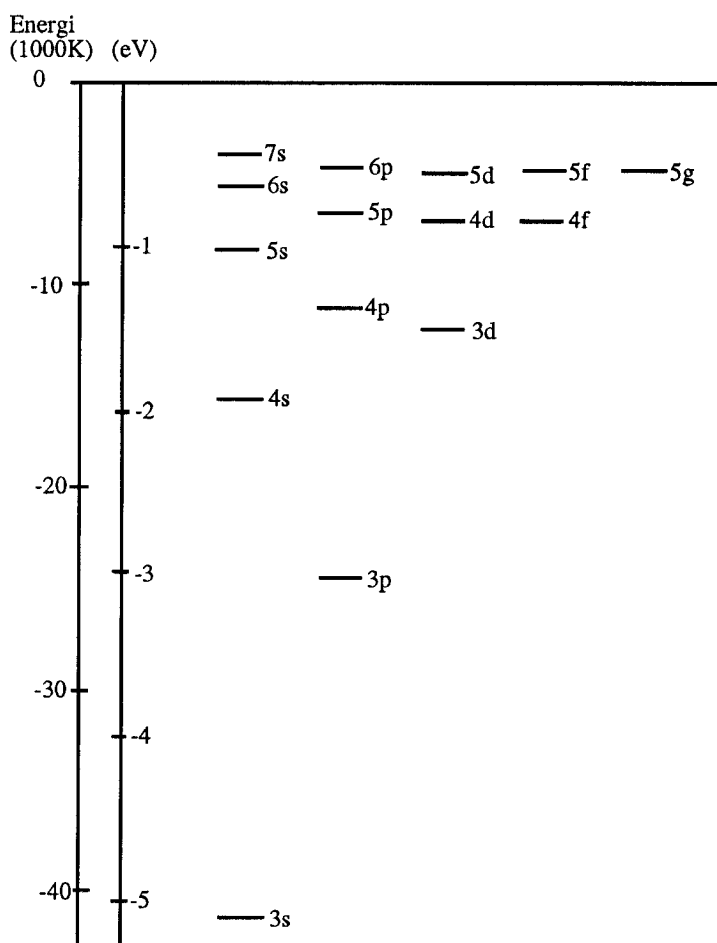


Figur 1. Energinivådiagram för väteatomen.

I en flerelektronatom kommer elektronerna, förutom att de påverkas av fältet från kärnan, att växelverka med varandra, i första hand elektrostatiskt. Potentialen som elektronerna känner kommer således inte längre att vara en enkel Coulombpotential. Detta betyder att Schrödingerekvationen inte längre går att lösa exakt, utan man får nöja sig med approximativa lösningar som idag kan lösas på en persondator. På grund av uppbyggnadsprincipen och skalstrukturen, som är en konsekvens av Pauli-principen (som säger att två elektrontillstånd inte kan ha samma uppsättning kvanttal, n , l , m_l , m_s) utgör centralfältpotentialen en relativt bra approximation för de flesta atomer.

Särskilt bra gäller denna approximation för alkalimetallerna, som har en elektron utanför slutna skal. De slutna skalerna ger i medeltal upphov till en sfärisk symmetrisk laddningsfördelning. Denna åstadkommer endast en skärmning av kärnans laddning, som den yttre elektronen känner av. Denna skärmning ger upphov till, en uppsplittring av energidegenereringen i l -kvanttalet som gäller för väteliknande system.

Uppspaltningen kan förstås om man betänker att en s-elektron ($\ell = 0$), som har stor sannolikhet att befinna sig i närheten av kärnan, inte kommer att känna av skärmningen särskilt mycket. En elektron med stort impulsmoment (ℓ) däremot, som i medeltal befinner sig långt från kärnan, kommer att skämmas väl och i princip endast känna den effektiva laddningen $Z = 1$. Detta betyder att en elektron med stort impulsmoment inte blir lika hårt bunden och får således något högre energi än en elektron med litet impulsmoment. Grundtillståndets s k elektronkonfiguration för t ex Na ($Z = 11$) blir $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s$ (ett fullt skal innehåller $2(2\ell + 1)$ olika tillstånd, vilket betyder 2 elektroner i 1s-skalet, 2 elektroner i 2s-skalet, 6 elektroner i 2p-skalet och 1 elektron i 3s-skalet, som ger den lägsta energin.



Figur 2. Energivådiagram för natriumatomen.

För atomer med två eller flera elektroner utanför fyllda skal, kommer energistrukturen att bli ytterligare komplicerad. Det visar sig att den elektrostatiska växelverkan mellan elektronerna ger upphov till en energiuppdelning av olika tillstånd inom en konfiguration. Hur kan man nu förstå denna energiuppdelning? Som läsaren säkert vet karakteriseras ett elektrontillstånd av en uppsättning kvanttal, som är egenvärden till en uppsättning av kommuterande (samtidigt mätbara) kvantmekaniska operatorer (storheter) för en enelektronatom erhålles

<u>Operator</u>	<u>Storhet</u>
H= hamiltonoperatoren	E=Energi
ℓ^2 = banimpulsmonentoperatoren	$\ell(\ell+1)\hbar^2$
ℓ_z = z-komponenten av banimpulsmonentoperatoren	$m_\ell \hbar$
s_z = z-komponenten av spinimpulsmonentoperatoren	$m_s \hbar$

För en atom med t ex två elektroner utanför slutna skal, kommer inte längre de enskilda elektronernas ℓ_{iz} resp s_{iz} $i = 1,2$ att kommutera med den totala Hamiltonoperatoren H (dvs vara samtidigt mätbara med energin). Detta betyder att ℓ_{iz} och s_{iz} $i = 1,2$ inte längre är rörelsekonstanter, vilket kan förstås på följande sätt. I enelektronfallet påverkas elektronen endast av en kraft från kärnan, dvs inget vridande moment m a p kärnan åstadkommes. För en tvåelektronatom däremot, kommer de båda elektronerna att påverka varandra med en i förhållande till kärnan icke-central kraft, som ger upphov till ett vridande moment. Detta leder till att även om storleken av de båda banimpulsmomenten ℓ_1 och ℓ_2 i stort bibehålls, så kommer riktningen av dem att ändras.

Dvs ℓ_{iz} $i = 1,2$ kommer således inte längre att vara konserverade. Däremot kommer ju inte de båda elektronerna sammantagna att påverkas av någon yttre icke-central kraft, m a p kärnan. Detta ger att elektronernas totala banimpulsmoment $L = \ell_1 + \ell_2$ är en rörelsekonstant. Detsamma gäller för totala spinnet $S = s_1 + s_2$ och totala ban- och spinnimpulsmomentets projektion på z-riktningen. Att L och S är rörelsekonstanter kallas LS-koppling. Den innebär alltså att en elektronkonfiguration blir uppsplittrad i olika tillstånd med bestämt värde på $|L|$ och $|S|$.

Hitintills har vi beaktat den elektrostatiske växelverkan mellan elektronerna, men försummat magnetisk växelverkan av typen spinn-bankoppling. Detta är i allmänhet en god approximation. Speciellt för lättare element utgör LS-koppling en god approximation.

På grund av att de båda elektronerna i He i exiterat tillstånd inte fyller något skal, erhålles en icke-central kraftpåverkan på elektronerna. Denna ger upphov till en energiuppsplittring av olika tillstånd inom en konfiguration. För He gäller LS-koppling. Den ger att de tillstånd som en konfiguration uppdelas i, karaktäriseras av bestämt värde på L- resp S-quanttalet, som definieras av följande uttryck $|L| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ $|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$. För kvantmekanisk addition av impulsmoment gäller följande formler för kvanttalen ℓ_i , s_i , L och S;

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \dots \dots \dots |\ell_1 - \ell_2| \quad (5)$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots \dots \dots |s_1 - s_2| \quad (6)$$

För t ex en 1s2p konfiguration där $\ell_1 = 0$, $\ell_2 = 1$ och $s_i = 1/2$, $i = 1,2$ kommer L och S kvanttalen att kunna anta värdena L = 1 samt S = 1 eller 0. Detta ger upphov till den s k termuppsplittringen av 1s2p-konfigurationen i termerna 1P och 3P (utläses singlett-P resp triplett-P). Termerna skrives ^{2S+1}L , där $(2S+1)$ kallas termens multiplicitet. L-quanttalet uttrycks av historiska skäl med en bokstavs beteckning (S = sharp, P = principal, D = diffuse), enligt följande schema:

$$L = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ \dots$$

S P D F G bokstavsordning

Multipliciteten vid en konfiguration med flera elektroner kan vara

singlett	$S = 0$
dubblett	$S = 1/2$
triplett	$S = 1$
kvartett	$S = 3/2$

För helium fås följande termer, om man tar hänsyn till Pauli-principen, som säger att två enelektronstillstånd inte får ha alla kvanttal lika.

konfiguration		term
$1s^2 \rightarrow$	$L = 0, S = 0$ ($S = 1$ utesluts av P-principen)	$\rightarrow 1S$
$1s2s \rightarrow$	$L = 0, S = 0, 1$	$\rightarrow 1S \ 3S$
$1s2p \rightarrow$		\rightarrow
$1s3s \rightarrow$		\rightarrow
$1s3p \rightarrow$		\rightarrow
$1s3d \rightarrow$		\rightarrow

Tabell 1. Termer i helium. (Komplettera tabellen själv.)

Elektronstruktur för helium.

Heliumatomen består av en kärna med laddningstalet $Z = 2$, som omges av två elektroner. För att få en grov uppskattning av energin, antar vi till att börja med att elektronerna rör sig helt oberoende av varandra. De båda elektronernas energi ges då av

$$E_{n_i} = -a \frac{2^2}{n_i^2} \quad i = 1, 2 \quad (7)$$

(jämför med väte). Totala energin för He skulle då bli

$$E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = -4a \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (8)$$

Grundtillståndets energi (dvs den lägsta) skulle då bli till $E_{11} = -8a$, när $n_1 = n_2 = 1$, som leder till elektronkonfigurationen $1s^2$. Första exciterade tillståndet skulle i en sådan här enkel modell få energin $E_{12} = -5a$. Både konfigurationen $1s2s$ och $1s2p$ representerar här de första exciterade tillståndet. Energierna kan studeras i tabell 2.

Elektronkonfiguration	Totalenergi	
$1s^2$	$-8a$	
$1s2s$	$-5a$	} degenererade
$1s2p$	$-5a$	
$1s3s$	$-4 \frac{4}{9}a$	} degenererade
$1s3p$	$-4 \frac{4}{9}a$	
$1s3d$	$-4 \frac{4}{9}a$	
$1s \infty$	$-4a$	
$2s^2$	$-2a$	

Tabell 1. Energin för en He-atom i en förenklad modell.

Observera att He-atomer exciterade precis till jonisationsnivån har energin $E_{1\infty} = -4a$, medan konfigurationen $2s^2$ har energin $E_{2,2} = -2a$, dvs högre energi än joniserat He. Detta betyder att en He-atom i ett $2s^2$ -tillstånd, har möjlighet att deexciteras till joniserat He som har en energi på $-4a$ och således emittera en elektron (Auger-effekt).

Med denna modell har vi endast tagit hänsyn till elektronernas växelverkan med kärnan och detta har lett till ett nivåschema liknande det i figur 1. För att få en mera fysikalisk modell är det dock nödvändigt att ta hänsyn till växelverkan mellan de båda elektronerna i He.

Hamiltonoperatoren för ett godtyckligt system kan skrivas som

$$H = \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(r) \quad (9)$$

Där $V(r)$ är fältet som elektronerna känner, dvs fältet från kärnan och övriga elektroner.

I vårt fall så känner vi fältet.

$$V(r) = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} \quad (10)$$

Vi kan nu dela upp Hamiltonoperatoren i två delar; en enkroppsdel och en tvåkropps.

$$H = H_0 + H' ; \quad H' = \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_1 - r_2|} \quad (11)$$

H_0 är den centrala delen av hamiltonoperatoren.

$$H\psi = H_0\psi + H'\psi = E\psi = E_0\psi + E'\psi \quad (12)$$

Vi skall nu göra en approximativ uträkning av E' för att få en känsla av storleksordningen. Vågfunktionen skrivs som determinanten av enelektron-vågfunktioner.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_a(2) \\ \varphi_b(1) & \varphi_b(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{Det}\{\varphi_a(1)\varphi_b(2)\} \quad (13)$$

denna kallas för Slater determinant. Observera att denna automatiskt uppfyller Pauliprincipen. Applicerar vi nu H' operatoren på denna vågfunktion erhålles

$$\begin{aligned} E' = \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \iint [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)]^* H' \\ &[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] dv_1 dv_2 = \frac{1}{2} \iint [\varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2)H'\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \\ &\varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2)H'\varphi_a(2)\varphi_b(1) - \varphi_a^*(2)\varphi_b^*(1)H'\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \\ &\varphi_a^*(2)\varphi_b^*(1)H'\varphi_a(2)\varphi_b(1)] dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (14)$$

Då H' är symmetrisk map utbyte av koordinaterna mellan elektronerna (1,2), så blir den andra och den tredje termen respektive den första och den fjärde termen lika. så energin kan därför skrivas som

$$E' = \left\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_a(1)\varphi_b(2) \right\rangle - \left\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_a(2)\varphi_b(1) \right\rangle \quad (15)$$

Den första termen är den direkta, klassiska elektrostatiska energin, medan den andra är en rent kvantmekanisk term, den sk utbytes energin som uppkommer pga Pauliprincipen.

Den direkta termen är samma inom en konfiguration, medan utbytestermen har olika tecken beroende på om det är en tripplett eller singlett, symmetrin hos vågfunktion. Om vi tilldelar den direkta termen värdet I och utbytestermen värdet K så får vi för ett singlettsystem den totala energin

$$E = E_0 + I + K \quad (16)$$

medan för ett tripplett system

$$E = E_0 + I - K \quad (17)$$

E_0 är energin som erhålles för en central potential.

I och K känner vi inte exakt men båda minskar med ökande n och ℓ .

Men pss som diskuterats tidigare så kommer den ena, exempelvis 1s-elektronen även om den inte fyller ett skal, att ge upphov till en skärmning av kärnans laddning som den andra elektronen känner. Detta innebär att elektroner med samma huvudkvanttal n men med olika banimpulsmoment kvanttal ℓ får olika energier.

För elektrisk dipolstrålning, som är den dominerande strålningsformen vid övergång mellan olika nivåer, gäller i LS-koppling följande urvalsregler

- I) $\Delta L = 0, \pm 1$ dock ej $0 \rightarrow 0$
 II) $\Delta S = 0$
 III) begynnelse och sluttillstånd skall skilja på ett enelektrontillstånd och $\Delta \ell_i = \pm$ för detta tillstånd.

Urvalsregel II medför direkt att övergångar mellan singlett- och triplett-termer är förbjudna. Man brukar därför när man konstruerar energinivådiagrammet rita singlettsystemet och triplettsystemet för sig.

Om man gör ett noggrant experimentellt studium av termernas energinivåer, visar det sig att vissa av dem är ytterligare uppsplittrade. Denna uppsplittring kallas finstruktur och orsakas av spinnbankkoppling. Finstrukturnivåerna karakteriseras av ett bestämt värde på det totala impulsmomentet $J = L + S$. kvanttalet J som definieras ur relationen $|J| = \sqrt{J(J+1)}h$, kan anta värdena $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$.

Med $L = 1, S = 1$ fås $J = 2, 1, 0$, dvs termen 3P uppsplittras i tillstånden $^3P_2, ^3P_1$ resp 3P_0 .

Finstrukturen är i allmänhet mycket liten ($< 10^{-2}$ eV) och kan i allmänhet endast upplösas i högupplösande spektrometrar. Vi markerar ändå kännedomen om finstruktur och spinn-bankkoppling, genom att beteckna termerna $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2$ resp $^3S_1, ^3P_{2,1,0}, ^3D_{3,2,1}$ osv.

Intensiteten hos en spektrallinje beror dels på hur många elektroner som exciterats till det övre tillståndet men även på hur många tillstånd elektronen kan befinna sig i.

I en urladdningslampa kan vi anta att vi har en termisk besättning dvs Boltzmanfördelning:

$$n = n_0 e^{-E/kT} \quad (18)$$

n_0 = totala antalet atomer

n = antalet atomer i tillståndet med energin E över grundtillståndet

k = Boltzmannskonstant

T = temperaturen

Denna formel får vi nu modifiera då det exciterade tillståndet egentligen består av ett antal sub-tillstånd. Vi inför således en viktsfaktor g som är antalet sub-tillstånd. Besättningen blir då:

$$n = n_0 g e^{-E/kT} \quad (19)$$

Vi kan också se detta som om vi har ett 3D tillstånd så består den av tre sub-tillstånd ($J=1,2,3$) medan 1D består av ett tillstånd ($J=2$), om nu dessa tillstånd sönder faller till 3P resp. 1P så kommer:

${}^1D_2 \rightarrow {}^1P_1$ bestå av en övergång medan

${}^3D_{1,2,3} \rightarrow {}^3P_{0,1,2}$ består av sex linjer. Mao triplett övergången bör vara ca: 6 ggr starkare.

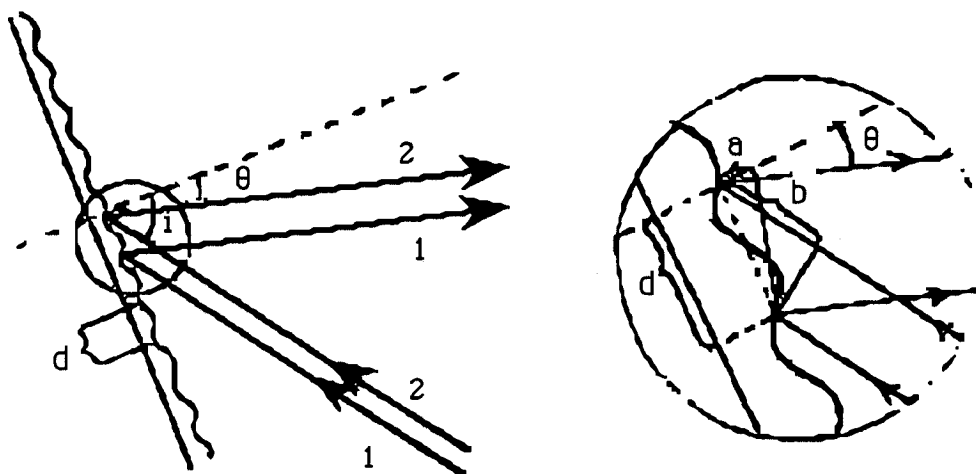
Följer vi detta resonemanget bör triplettövergångarna var starkare än singlettövergångarna.

UTFÖRANDE, APPARATUR

En våglängdsbestämning av några av heliums spektrallinjer i det synliga området, kommer att utföras med en gitterspektrometer (GCA/McPherson EU/E-700) med kring-utrustning. Det disperserande elementet är i detta fall ett reflexionsgitter. Den spektrala uppdelningen av ljuset erhålles på följande sätt: Låt oss betrakta två parallella strålar som infaller mot gittret med infallsvinkeln i (se figur 3). Dessa kommer att spridas och vi betraktar den komponent som går ut i riktningen θ . Komponent 1 kommer att vara fasförskjuten gentemot komponent 2 och för konstruktiv interferens gäller att

$$n \lambda = a + b = d(\sin i + \sin \theta)$$

där n är ett heltal och d = avståndet mellan två ritsar.

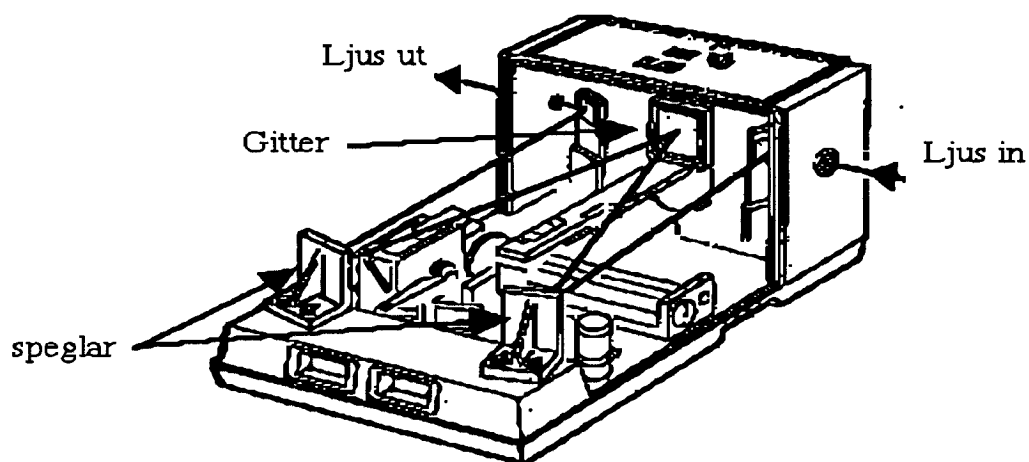


Figur 3.
Strålgången vid gittret.

Om man för givna värden på i och θ erhåller konstruktiv interferens för en viss våglängd λ , så erhålles också konstruktiv interferens för våglängderna $\lambda' = \lambda/2$, $\lambda'' = \lambda/3$ Om $n = 1$ för våglängden λ så blir n lika med 2 och 3 för λ' resp λ'' . Spektrometern säges ge flera ordningars spektra.

Genom att utforma ritsarna på speciellt sätt kan man få en viss ordning att dominera, vanligen första ordningen ($n = 1$).

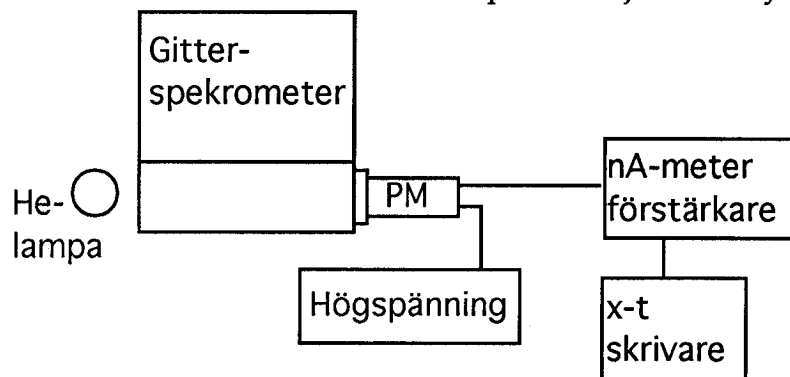
Gittret är i den aktuella spektrometern monterat i ett s k Czerny-Turner arrangemang, vilket betyder att man utnyttjar två konkava speglar i strålgången (se figur 4). Utrustningen är arrangerad enligt figur 5. Som ljuskälla används en gasurladdnings-lampa med helium. He-ljuset får först passera spektrometern (strålgång, se figur 4). Ingångs- och utträdesspalten i spektrometern kan varieras mellan 5 och 2000 μm . En större spaltbredd ger större ljusintensitet och därför större känslighet, medan en mindre spaltbredd ger bättre upplösning. Ljuset registreras med en fotomultiplikator (PM) (se figur 5). En PM är en elektroniskt förstärkt fotocell.



Figur 4.

McPherson monokromatorn med höljet borttaget.

Ljuset får falla på en fotokatod där elektroner frigöres och accelereras genom en kedja av sekundära elektroder (dynoder) med stigande potential. I dynoderna slås sekundärelektroner ut och man får en lavinartad förstärkning. Strömmen från PM förstärks sedan ytterligare i en känslig förstärkare och kan antingen avläsas på en nanoamperemeter eller en skrivare. I denna laboration kommer vi att ta upp He-spektret med hjälp av skrivare och ur detta skall sedan de olika spektrallinjerna analyseras.



Figur 5. Blockschemat över lab.uppställning.

Arbetsblad till HELIUMS NIVÅSCHEMA.

A3

(TVÅELEKTRONSPEKTRUM)

1. Tag upp ett spektrum över spektrallinjerna i helium med hjälp av den i handledningen beskrivna apparaturen.
2. Fyll i våglängder och motsvarande energier för dessa i tabell 1.
3. Skissera ett nivåschema med hjälp av sunt förnuft och de i tabell 1 redan givna övergångarna.
4. Försök fundera ut vilka övergångar de olika spektrallinjerna i tabell 1 motsvarar och rita ett slutgiltigt nivåschema.
5. Ange i tabell 2 energierna för de olika termerna i nivåschema, där grundtillståndets energi sättes till noll.

Singlettsystem		Triplettsystemet	
Term	E (eV)	Term	E(eV)
1 1S_0			
2 1S_0		2 3S_1	
3 1S_0		3 3S_1	
4 1S_0		4 3S_1	
5 1S_0		5 3S_1	
6 1S_0		6 3S_1	
<hr/>			
2 1P_1		2 $^3P_{012}$	
3 1P_1		3 $^3P_{012}$	
4 1P_1		4 $^3P_{012}$	
5 1P_1		5 $^3P_{012}$	
6 1P_1		6 $^3P_{012}$	
<hr/>			
3 1D_2		3 $^3D_{123}$	
4 1D_2		4 $^3D_{123}$	
5 1D_2		5 $^3D_{123}$	
6 1D_2		6 $^3D_{123}$	

Tabell 2. Termenergier.

6. Diskutera noggrannheten i energivärdena givna i tabell 2.

Kommentar

.....

.....

.....