

SOVELLUTUKSIA

9. ATOMIEN RAKENNE JA SPEKTRIT

Atomien rakenteella tarkoitetaan niiden **elektroniverhojen rakennetta**, erilaisia jakautumia ja erityisesti elektronien energiatiloja. Atomien spektreillä taas tarkoitetaan tavallisesti **elektronien transitoihin liittyviä (mitattavissa olevia) energioita**.

9.1. Vetyatomin spektri

Jos elektronin spin jätetään toistaiseksi ottamatta huomioon, niin vetyatomin (tai sen elektronin) tilan määrittävät kolme kvanttilukua n , ℓ , ja m_ℓ , kuten kappaleessa 4 todettiin. Elektronin vastaavaa tilaa voidaan merkitä $\psi_{n\ell m_\ell}$ tai $|\ln\ell m_\ell\rangle$ ja sitä kutsutaan **orbitaaliksi**. Energian ominaisarvo riippuu vain **pääkvanttiluvusta** n ,

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}; n = 1, 2, \dots \quad (9.1.1)$$

ja **impulssimomenttikvanttiluku** ℓ ja **magneettinen kvanttiluku** m_ℓ antavat energiatilan degeneraation.

Spektroskopiassa energia on tapana kirjoittaa muodossa

$$E_n = -h c R_H \frac{1}{n^2}; R_H = \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}, \quad (9.1.2)$$

$$= 109678 \text{ cm}^{-1},$$

missä R_H on **Rydbergin vakio vetyatomille**. Se riippuu elektronin **reduoidusta massasta** $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$, missä m_e ja m_p ovat elektronin ja protonin massat. Jos ytimen rekyyliliike jätetään ottamatta huomioon (kuten esim. raskaammilla ytimillä voidaan tehdä), käytetään

Rydbergin vakioita

$$R_\infty = (m_e e^4) / (8 \epsilon_0^2 h^3 c) = 109737.31 \text{ cm}^{-1}. \quad (9.1.3)$$

Siten siis $R_H = R_\infty / (1 + m_e/m_p)$.

Vetyatomin **spektri syntyy transitoista energiatasojen (9.1.2) välillä** ja spektriviivojen energiat ovat muotoa

$$\Delta E = h c R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (9.1.4)$$

tai **aaltolukuina**.

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{h c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (9.1.5)$$

Spektriviivat esiintyvät sarjoina kvanttiluvun $n_1 = 1, 2, 3, \dots$ mukaan ja ne on nimetty tässä järjestyksessä löytäjiensä mukaan, Lyman-, Balmer-, Paschen-, Brackett-, Pfund- ja Humphreyn sarjoiksi. Kukin sarja lähestyy kvanttiluvun n_2 kasvaessa **konvergenssirajaansa** (series limit)

$$\bar{\nu} = \frac{R_H}{n_1^2}, \quad (9.1.6)$$

josta saadaan, kun $n_1 = 1$, vetyatomin perustilan **ionisaatioenergia** $I = h c R_H = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} = 1319 \text{ kJ mol}^{-1} = 13.67 \text{ eV} = 1 \text{ Ry} = 1/2 \text{ H}$.

9.2. Valintasäännöt

Elektronin transitiossa tasolta toiselle emittoituu tai absorboituu **fotoni**, sähkömagneettisen kentän kvantti, hiukkanen, jonka spin $s = 1$ ($m_s = \pm 1$). **Impulssimomentin (liikemäärämomentin) säilymislain mukaan** täytyy elektronin impulssimomentin (kvanttiluvun) muuttua transitiossa yhdellä yksiköllä. Siten **sähköiselle dipolitransitiolle**

$$\Delta \ell = \pm 1. \quad (9.2.1)$$

Sähköisen dipolitransition aiheuttava vuorovaikutus on

$$H^{(1)}(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t), \quad (9.2.2)$$

missä $\boldsymbol{\mu} = -e \mathbf{r}$ on elektronin **dipolimomenttioperaattori**, kun \mathbf{r} on elektronin paikkavektori.

Transitiotodennäköisyys (intensiteetti) tilasta $|n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\rangle$ tilaan $|n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\rangle$ on verrannollinen **transitiomatriisielementin** $\langle n_2 \ell_2 m_{\ell_2} | H^{(1)} | n_1 \ell_1 m_{\ell_1} \rangle$ neliöön ja sen vuoksi myös transition dipolimomentin $\langle n_2 \ell_2 m_{\ell_2} | \boldsymbol{\mu} | n_1 \ell_1 m_{\ell_1} \rangle$ neliöön. Ryhmäteoriaa soveltamalla voidaan helposti päätellä, että koska $\boldsymbol{\mu}$ (tai \mathbf{r}) on pariton funktio, on myös **impulssimomenteista ℓ_1 ja ℓ_2 toisen oltava pariton ja toisen parillinen**. Tämä on ns. **Laporten valintasääntö**, joka on sopusoinnussa yhtälön (9.2.1) kanssa.

Tarkastellaan vielä **valintasääntöä kvanttiluvulle Δm_ℓ** transitiio-dipolimomentin z-komponentin $\mu_z = e z = e r \cos\theta$ avulla (z-polarisaatio). Nyt $\langle n_2 \ell_2 m_{\ell_2} | e z | n_1 \ell_1 m_{\ell_1} \rangle = e \langle n_2 \ell_2 | z | n_1 \ell_1 \rangle \langle m_{\ell_2} | m_{\ell_1} \rangle$, jossa viimeinen tekijä on

$$\langle m_{\ell_1} | m_{\ell_2} \rangle = \int_0^{2\pi} e^{-im_{\ell_2}\phi} e^{im_{\ell_1}\phi} d\phi,$$

joka on nolla ellei $m_{\ell_1} = m_{\ell_2}$, eli $\Delta m_\ell = 0$. Samoin x- ja y-polarisaatiolle saadaan $\Delta m_\ell = \pm 1$.

Dipolitransition valintasäännöt ovat siten

$$\left. \begin{array}{l} \Delta n \quad \text{ei rajoituksia} \\ \Delta \ell = \pm 1 \\ \Delta m_\ell = 0, \pm 1 \text{ polarisaatiosta riippuen.} \end{array} \right\} \quad (9.2.3)$$

Sähköinen **dipolitransitio dominoi absorptiota ja spontaania emissiota**, koska korkeamman kertaluvun transitiot: sähköinen kvadrupoli- ja magneettiset dipoli-, kvadrupoli-, jne. -transitiot ovat hyvin heikkoja.

9.3. Spin: hienorakenne ja spin-ratakytkentä

Elektronin **spinin voidaan katsoa aiheuttavan elektronin magneettisen momentin**, koska elektroni on varattu hiukkanen. Tämä sisäinen magneettinen momentti **kytketty elektronin rataliikkeen magneettiseen momenttiin** (kuten mitkä tahansa kaksi magneettista momenttia). Tämä **aiheuttaa spektriin hienorakenteen**. Vetyatomin tapauksessa rakenne on tosin heikko, mutta se on kuitenkin historiallisesti anatanut nimet elektronin energiatasolle: s(harp), p(rincipal), d(iffuse) ja f(undamental).

Elektronin rataliikkeen magneettinen momentti on $\mathbf{m} = (-e/2m_e) \{\ell(\ell+1)\}^{1/2} \hbar$, joka voidaan kirjoittaa myös tarkastelemalla klassillisesti negatiivisesti varatun m_e -massaisen hiukkasen kiertoliikettä r-säteisellä ympyräradalla ja sen aiheuttamaa magneettista dipolimomenttia, kun klassinen impulssimomentti korvataan lausekkeella $\{\ell(\ell+1)\}^{1/2} \hbar$.

Elektronin rataliikkeen magneettinen momentti on tapana kirjoittaa

$$\mathbf{m} = \gamma_e \boldsymbol{\ell}, \quad \text{missä } \gamma_e = -e/2m_e \quad (9.3.1)$$

on **gyromagneettinen suhde**.

Rataliikkeen magneettisella momentilla on siten rataimpulssimomentin ominaisuudet ja

$$m_z = m_\ell \gamma_e \setminus = -\mu_B m_\ell, \quad (9.3.2)$$

missä $\mu_B = -\gamma_e \setminus = e\sqrt{2}m_e (= 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1})$ on ns. **Bohrin magnetoni**.

Elektronin spinin magneettista momenttia ei voi johtaa klassillisesti. Se on

$$\mathbf{m}_s = g_e \gamma_e \mathbf{s}, \text{ kun } g_e = 2.002319314, \quad (9.3.3)$$

missä g_e on ns. **elektronin g-tekijä**.

Tarkastellaan vedyn kaltaista atomia, jossa potentiaali on $\phi(r) = Ze/(4\pi\epsilon_0 r)$ ja $V(r) = -e\phi(r)$ määrää elektronin rataliikkeen ja impulssimomentin ℓ . Tällöin magneettisten momenttien vuorovaikutusenergia eli **Hamiltonin operaattori spin–rata-vuorovaikutukselle** on

$$H_{SO} = \xi(r) \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\ell}, \quad (9.3.4)$$

missä

$$\xi(r) = -\frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr}.$$

Kertoimen $\xi(r)$ radiaalinen keskiarvo on ns. **spin–rata-kytkentävakio**

$$hc\zeta_{n\ell} = \int_0^\infty \xi(r) R_{n\ell}^2(r) r^2 dr. \quad (9.3.5)$$

Potentiaalia $\phi(r) = Ze/(4\pi\epsilon_0 r)$ käyttäen tulee, kun $\ell > 0$,

$$\zeta_{n\ell} = \frac{\alpha^2 R_\infty Z^4}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)}, \quad (9.3.8)$$

missä

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \setminus c} = 1 / 137.03604 \quad (9.3.9)$$

on ns. **hienorakennevakio**.

Spin–rata-vuorovaikutuksen energia riippuu impulssimomenttien kytkennästä $j = \ell \pm s$. Häiriöteorian mukaan

$$E_{SO} = \langle n\ell s; j m_j | H_{SO} | n\ell s; j m_j \rangle = \langle n\ell s; j m_j | \xi(r) \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} | n\ell s; j m_j \rangle. \quad (9.3.10)$$

Koska

$$j^2 = |(\boldsymbol{\ell} + \mathbf{s})|^2 = \ell^2 + s^2 + 2 \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s}, \quad (9.3.11)$$

$$\text{on } \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} | n\ell s; j m_j \rangle = 1/2 (j^2 - \ell^2 - s^2) | n\ell s; j m_j \rangle$$

$$= 1/2 \setminus^2 \{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)\} | n\ell s; j m_j \rangle$$

$$\text{ja } E_{SO} = 1/2 \setminus^2 \{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)\} \langle n\ell s; j m_j | \xi(r) | n\ell s; j m_j \rangle$$

ja sijoittamalla yhtälö (9.3.8) saadaan

$$E_{SO} = \alpha^2 hc R_\infty Z^4 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)}. \quad (9.3.12)$$

Kun energiatasojen "etäisyydet" ovat suuruusluokkaa R_∞ , siis 10^5 cm^{-1} , niin spin–ratavuorovaikutus (vety-atomin tapauksessa) on vain suuruusluokkaa 1 cm^{-1} . Raskaiden atomien spektreissä se tulee kuitenkin merkittäväksi, koska $E_{SO} \propto Z^4$.

9.4. Spektritermit

Atomin (**elektroni**)**konfiguraatio** (configuration) ilmoittaa mitkä orbitaalit ovat miehitettyjä. Tiettyyn konfiguraatioon liittyy yksi tai useampia (**spektri**)**termejä** (term), jotka ilmoittavat aaltofunktion symmetrian (rataimpulssimomentin) ja konfiguraation "degeneraation" eli **multiplisiteetin**. Eri termit vastaavat degeneroituneita (singletti, dubletti, tripletti, ...) energiatasoja (level). Spin–ratavuorovaikutus poistaa tämän degeneraation ja termeihin merkitään kvanttiluku J. Kutakin J:n arvoa vastaa vielä $2J+1$ kappaletta **tiloja** (state).

Hierarkia on siis: **konfiguraatio** – **termi** – **taso** – **tila**.

Termin symboli on

$${}^{2S+1}L_J^{M_J},$$

missä $L = S, P, D, F, \dots$ (kokonaisrataimpulssimomentti: 0, 1, 2, 3, ...); $2S+1 = 1, 2, 3, 4, \dots$ (multiplisiteetti: singletti, dubletti, ..., kun $L \geq S$), $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ (kokonaisimpulssimomentti) ja $M_J = J, J-1, \dots, -J$.

Sähköiselle dipolitransitiolle valintasäännöt ovat

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 & (J_i + J_f \geq 1) \\ \Delta L &= \pm 1, 0 \\ \Delta \ell &= \pm 1 \\ \Delta S &= 0. \end{aligned} \quad (9.4.1)$$

9.5. Alkalimetalliatomien spektrit

Atomien suljettujen kuorten $ns^2, np^6, nd^{10}, nf^{14}, \dots$ impulssimomentit häviävät, eivätkä ne sen vuoksi vaikuta atomien spektritermeihin, vaan termejä ${}^{2S+1}L_J$ määrättäessä on tarpeen tarkastella vain avointen kuorten miehityksiä. (Jalokaasuatomien perustilan spektritermi on 1S_0). Tämän vuoksi melkein täysien kuorten tarkastelu voidaan suorittaa puuttuvien elektronien (verrattuna täyteen kuoreen) eli ns. aukkojen impulssimomenttien avulla. Siten esim. konfiguraatiot $1s^2 2p^1$ ja $1s^2 2p^5$ antavat samat spektritermit ${}^2P_{1/2,3/2}$.

Alkalimetalliatomeilla Li, Na, K, ... on kullakin yksi elektroni suljettujen kuorten "ulkopuolella" ja niiden spektrit ovat sen vuoksi hyvin vetyatomien spektrin kaltaisia. Tämä yksi ns. valenssielektroni (valence electron), joka "liikkuu" keskimääräistä ulompana, kokee ns. sisäkuorten elektronien (eli sydänelektronien) varjostaman ytimen potentiaalin.

9.6. Heliumatomin rakenne

Heliumatomi koostuu ytimeistä, jonka varaus on $Z = +2e$, sekä kahdesta elektronista 1 ja 2, joiden ytimeistä mitatut paikkavektorit ovat \mathbf{r}_1 ja \mathbf{r}_2 , sekä siten etäisyydet ytimeistä $r_1 = |\mathbf{r}_1|$ ja $r_2 = |\mathbf{r}_2|$. Kun elektronien keskinäistä etäisyyttä merkitään $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, on Hamiltonin operaattori

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (9.6.1)$$

missä ∇_i^2 tarkoittaa derivointeja \mathbf{r}_i :n suhteen.

Tästä saatavalle Schrödingerin yhtälölle $H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ei ole olemassa analyyttisiä ratkaisuja, joten turvaudutaan häiriöteoriaan. Jaetaan Hamiltonin operaattori osiin seuraavasti

$$\begin{aligned} H &= H^{(0)} + H^{(1)}, \quad H^{(0)} = H_1 + H_2 \\ H_i &= \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_i} \\ H^{(1)} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}, \end{aligned} \quad (9.6.2)$$

missä H_i on vedynkaltaisen atomin Hamiltonin operaattori, jonka ominaisfunktiot tunnetaan, esim.

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr_i/a_0}.$$

Koska H_1 riippuu vain r_1 :stä ja H_2 vain r_2 :stä, vertailutilan Schrödingerin yhtälö $H^{(0)}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ separoituu ja ratkeaa yritteellä

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) = |a\rangle|b\rangle = |ab\rangle, \quad (9.6.3)$$

missä $a \leftrightarrow n_a \ell_a m_{\ell_a}$ ja $b \leftrightarrow n_b \ell_b m_{\ell_b}$, ja vastaavat energiat ovat

$$E_0 = -4hcR_\infty \left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2} \right), \quad (9.6.4)$$

koska $Z^2 = 2^2 = 4$. Tämä olisi siis heliumatomin energia, jos elektronien välillä ei olisi vuorovaikutuksia.

Elektroni–elektronivuorovaikutuksen eli häiriöoperaattorin $H^{(1)}$ energia on $E^{(1)} = \langle ab | H^{(1)} | ab \rangle = J(ab)$, joka on ns. Coulombin integraali

$$J(ab) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (9.6.5)$$

Tämä vastaa kahden "varauspilven" $e|\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2$ ja $e|\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2$ välistä klassillista sähköstaattista eli Coulombin energiaa.

Saadulle "suoralle" integraalille eli Coulombin integraalille on tapana käyttää myös merkintöjä $J(a,b) = F^0(a,b) = R^0(a,b;a,b)$, ks. esim. Slater.

Tarkastellaan nyt ensin heliumatomin perustilaa $1s^2 ({}^1S_0)$, jossa molemmat elektronit ovat $1s$ -orbitaalilla eli $a = b = 1s$ ja $E_0 = 2E_{1s}$. Tällöin

$$E(1s^2) = 2E(1s) + J(1s,1s), \quad (9.6.6)$$

missä $J(1s,1s) = \langle 1s 1s | e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{12}) | 1s 1s \rangle$. Tämä Coulombin integraali on laskettavissa yhtälöstä (9.6.5) ja $J(1s,1s) = 5/8 (e^2/4\pi\epsilon_0) (Z/a_0) = 5/8 (e^2/4\pi\epsilon_0 a_0)$, kun $Z = 2$. Lukuarvona $J(1s,1s) \approx 5.45 \times 10^{-18} \text{ J} = 34.0 \text{ eV}$, ja kun $E(1s) \approx -54.4 \text{ eV}$, saadaan $E(1s^2) \approx -74.8 \text{ eV}$ (-7220 kJ/mol). Vastaava kokeellinen arvo on -79.0 eV (-7619 kJ/mol). Yhteensopivuus on kohtalainen, etenkin ottaen huomioon, että "häiriö" $E^{(1)} \approx 34.0 \text{ eV}$ on suhteellisen suuri vertailutilan energiaan $E_0 \approx -108.8 \text{ eV}$ nähden.

Tarkastellaan seuraavaksi heliumatomin viritettyä tilaa $|ab\rangle$, missä $a = 1s$ ja $b \neq 1s$. Koska elektronit ovat identtisiä, voidaan tarkasteltavaa tilaa $|ab\rangle = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)$ kuvata yhtä hyvin myös aaltofunktiolla $\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) = |ba\rangle$. Tällä on ratkaiseva merkitys koko systeemin kvanttifysikaaliseen kuvaamiseen.

Vertailutila on nyt degeneroitunut: molemmat mahdolliset aaltofunktiot $|ab\rangle$ ja $|ba\rangle$, vastaavat energiaa $E_0 = E(a) + E(b)$. Tähän voitaisiin soveltaa degeneroituneiden tilojen häiriöteoriaa, kappale 8.2, kahden tilan tapauksessa. Kirjoitetaan kuitenkin yleisemmin

$$H_{11} = \langle ab | \{H_1 + H_2 + H^{(1)}\} | ab \rangle = E(a) + E(b) + J(ab)$$

$$H_{22} = \langle ba | \{H_1 + H_2 + H^{(1)}\} | ba \rangle = E(a) + E(b) + J(ba) = H_{11}$$

$$H_{12} = \langle ab | \{H_1 + H_2 + H^{(1)}\} | ba \rangle$$

$$= \langle ab | H_1 | ba \rangle + \langle ab | H_2 | ba \rangle + \langle ab | H^{(1)} | ba \rangle$$

$$= E(b) \langle ab | ba \rangle + E(a) \langle ab | ba \rangle + K(ab) = K(ab),$$

koska $\langle ab | ba \rangle = \langle a | b \rangle \langle b | a \rangle = 0$.

Siten H_{12} on ns. **vaihtointegraali** (exchange integral)

$$K(ab) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (9.6.9)$$

Vaihtointegraalille käytetään myös merkintöjä $K(a,b) = G^0(a,b) = R^0(a,b;b,a)$.

Koska $H_{21} = K(ba) = K^*(ab) = H_{12}$, saadaan sekulaariyhtälö energialle $E = E(ab)$ muotoon

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} \end{vmatrix} = 0 ,$$

ja edelleen, koska $S_{ab} = \langle a | b \rangle = \delta_{ab}$,

$$\begin{vmatrix} E(a) + E(b) + J - E & K \\ K & E(a) + E(b) + J - E \end{vmatrix} = 0 .$$

Tästä saadaan **ratkaisuksi**

$$E = E_{\pm}(ab) = E(a) + E(b) + J(ab) \pm K(ab) \quad (9.6.10)$$

ja vastaaviksi aaltofunktioiksi

$$\begin{aligned} \psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= | \pm \rangle = (1/2)^{1/2} \{ | ab \rangle \pm | ba \rangle \} \\ &= (1/2)^{1/2} \{ \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \pm \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) \} , \end{aligned} \quad (9.6.11)$$

sillä

$$1/2 \{ \langle ab | \pm \langle ba | \} (H_1 + H_2 + H^{(1)}) \{ | ab \rangle \pm | ba \rangle \} = \dots = E_{\pm}(ab).$$

Siten **olemme saaneet heliumatomin viritetyn tilan ab energian ja aaltofunktion ratkaistuksi käyttäen vetyatomin kaltaisia aaltofunktioita $\psi_a(r) = | a \rangle$, kun $Z = 2$, kantafunktioina.**

Funktio $| + \rangle = | ab \rangle + | ba \rangle$ on **symmetrinen** elektronien vaihdon suhteen, kun taas $| - \rangle = | ab \rangle - | ba \rangle$ on **antisymmetrinen** eli vaihtaa merkkinsä, kun elektronien paikat (koordinaatit) vaihdetaan keskenään.

Kahden elektronin yhdistetty todennäköisyystiheys, antisymmetrisen aaltofunktion avulla määriteltynä $P_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ häviää, kun $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, koska ψ_- häviää. Näin syntyvää minimiä yhdistetyssä jakautumassa P_- sanotaan **Fermi- tai vaihtoaukoksi tai -koloksi (Fermi or exchange hole). Sen syntyminen on **puhtaasti kvantti-ilmiö, joka on seurausta siitä, että elektronit ovat identtisiä**. Symmetrisen aaltofunktion tapauksessa todennäköisyystiheyteen muodostuu periaatteessa vastaavanlainen "kasauma" eli **Fermi-kukkula** (Fermi heap).**

Osittain näistä ilmiöistä johtuen **antisymmetrisen tilan energia on pienempi (alempi tai negatiivisempi) kuin symmetrisen tilan energia**. Edellä, alimman kertaluvun häiriöteoreettisessa tarkastelussa täksi eroksi saatiin $2K$.

9.7. Heliumin spektri ja Paulin periaate

Heliumatomin (kokeellinen) spektri osoittaa, että kaikki em. symmetriseen ja antisymmetriseen aaltofunktioihin liittyvät tilat (termit) eivät esiinny. Esim. konfiguraatiolla $1s^1 2p^1$ tulisi olla termit 1P_1 , 3P_2 , 3P_1 ja 3P_0 sekä symmetrisellä että antisymmetrisellä aaltofunktiolla, siis yhteensä kahdeksan eri kokonaisaaltofunktiota. Kukin termi esiintyy kuitenkin kokeellisen spektrin tulkinnan mukaan vain kerran ja vieläpä sitten, että singletti osoittautuu vastaavan symmetristä ja tripletti antisymmetristä aaltofunktiota, $| + \rangle$ ja $| - \rangle$.

Pauli selitti tämän muodostamalla kokonaisaaltofunktiot em. symmetrisen tai antisymmetrisen **orbitaalin ja spin-funktion tulo** ja postuloimalla:

Paulin periaate (The Pauli principle):

Elektronien kokonaisaaltofunktion tulee olla antisymmetrinen (minkä tahansa elektroniparin vaihdon suhteen).

Tätä periaatetta noudattavia hiukkasia sanotaan **fermioneiksi** ja päinvastaista periaatetta, kokonaisaaltofunktion symmetrisyysvaatimusta, noudattavia hiukkasia sanotaan **bosoneiksi**.

Käyttämällä taulukon 6.1 elektroniparin neljää spinfunktiota, yksi antisymmetrinen (singletti) ja kolme symmetristä (tripletti), voidaan nyt kirjoittaa **neljä antisymmetristä kokonaisaaltofunktiota**

$$(1/2)^{1/2} \psi_+ (\alpha\beta - \beta\alpha)$$

$$(1/2)^{1/2} \begin{cases} \psi_- \alpha\alpha \\ \psi_- (\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \psi_- \beta\beta \end{cases}$$

Jos kahden elektronin spinit ovat saman suuntaiset kyseessä on triplettilä ja antisymmetrinen orbitaalifunktio, jossa elektronit pyrkivät välttämään toisiaan (Fermi-kolo). Tätä sanotaan **spinkorrelaatioksi** (spin correlation), josta aiheutuu mm. se, että triplettilöjen energiat ovat alempia kuin singlettien.

Paulin periaatteesta seuraa myös

Paulin kieltoääntö (The Pauli exclusion principle):
Kahden elektronin kaikki kvanttiluvut eivät voi olla samat.

Mikäli kahden elektronin kaikki kvanttiluvut olisivat samat, näiden elektronien vaihto ei muuttaisi aaltofunktiota ja antisymmetriavaatimuksen vuoksi $\psi = -\psi = 0$ eli aaltofunktio häviäisi identtisesti.

Heliumatomin $1s^2$ (1S_0) perustilan antisymmetrinen aaltofunktio voidaan nyt myös kirjoittaa. Kun käytetään merkintää $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(1, 2)$, niin

$$\begin{aligned} \psi(1, 2) &= \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \{ (1/2)^{1/2} (\alpha_1\beta_2 - \beta_2\alpha_1) \} \\ &= (1/2)^{1/2} \{ \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \alpha_1 \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \beta_2 - \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \beta_1 \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \alpha_2 \} \\ &= (1/2)^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \alpha_1 & \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \beta_1 \\ \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \alpha_2 & \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \beta_2 \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (9.7.1)$$

Tällaista antisymmetrisen aaltofunktion esitystapaa sanotaan **Slaterin determinantiksi** (Slater determinant) ja sen alkiota, joita voidaan merkitä myös $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \alpha_1 = \psi_{1s}^\alpha(\mathbf{r}_1) = |1s \alpha\rangle = 1s \alpha$, sanotaan **spin-orbitaaleiksi** (spin-orbital). Siten heliumatomin perustilan aaltofunktio voidaan kirjoittaa, esim.

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= (1/2)^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^\alpha(1) & \psi_{1s}^\beta(1) \\ \psi_{1s}^\alpha(2) & \psi_{1s}^\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= (1/2)^{1/2} \begin{vmatrix} 1s \alpha & 1s \beta \\ 1s \alpha & 1s \beta \end{vmatrix} \\ &= (1/2)^{1/2} \det |1s\alpha \ 1s\beta| \\ &= (1/2)^{1/2} \|1s\alpha \ 1s\beta\|. \end{aligned} \quad (9.7.2)$$

Samoin voidaan kirjoittaa N elektronin antisymmetrinen aaltofunktio spin-orbitaalien φ $N \times N$ - Slaterin determinanttina

$$\psi(1,2,\dots,N) = (1/N!)^{1/2} \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_b(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_a(2) & \varphi_b(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_a(N) & \varphi_b(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

$$= (1/N!)^{1/2} \det | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \dots \varphi_N(N) |, \quad (9.7.3)$$

missä jälkimmäisessä lyhennytyssä muodossa luetellaan ai-noastaan determinantin diagonaalelementit.

Determinanttiesitys sisältää mukavalla tavalla antisymmetrisen aaltofunktion ominaisuudet ja em. kieltoäännön. Kahden elektronin vaihto vastaa determinantin kahden rivin vaihtoa, josta seuraa determinantin merkin vaihtuminen. Jos kahden elektronin kvanttiluvut ovat samat, on determinantissa kaksi samanlaista saraketta ja se häviää identtisesti.

9.8. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä

Keskeiskentässä (tai -potentiaalissa) liikkuvien elektronien tiloja voidaan nimetä vetyatomien orbitaalien kvanttiluvuilla. Vaikka useampielektronisen atomin elektronit eivät liikukaan aivan tarkalleen keskeispotentiaalissa (many-body effects), **elektro-nien kokema potentiaali on kuitenkin keskimäärin pallosym-metrinen ja vetyatomien kvanttilukuja voidaan käyttää myös sil-loin orbitaalien nimeämiseen.**

Pääkvanttiluvun mukaan elektronien tilat jaetaan **kuorille** K, L, M, N, ... ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) ja siellä edelleen impulssimomentti-quanttiluvun mukaan **alikuorille eli orbitaaleille** s, p, d, f, ... ($\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$). Kullakin orbitaalilla voi elektronin kaksi muu-ta kvanttilukua saada arvoja $m_\ell = \ell, \ell-1, \dots, -\ell$ ja $m_s = \pm 1/2$. Huomaa, että $s = 1/2$, eli elektronin spin(kvanttiluku) saa aina vain arvon $1/2$. Siten atomissa **elektroneilla on neljä kvanttilu-kua, jotka voivat saada erilaisia arvoja.**

Neutraalissa atomissa on ytimen varauksen Z määrä elektroneja, joilla **rakentumisperiaatteen** (Aufbau principle) mukaisesti täytetään orbitaaleja järjestyk-sessä alimmasta energiatilasta alkaen Paulin kieltoääntöä nou-dattaen.

Uloin orbitaali ja sen miehitys määräävät atomin kemialliset ominaisuudet, mistä aiheutuu, että alkuaineiden kemialliset ominaisuudet esiintyvät jaksollisesti. Siten alkuaineet voidaan järjestää jaksolliseksi järjestelmäksi niiden uloimpien orbitaa-lien miehitysten mukaisesti.

9.9. Ionisaatioenergiat

Ionisaatioenergia on minimienergia, joka tarvitaan irroitta-maan atomista tai molekyylistä yksi elektroni. Neutraalista atomista puhuttaessa käytetään nimitystä **ensimmäinen ioni-saatioenergia**, kertaalleen ionisoidusta atomista eli positiivi-sesta ionista puhuttaessa taas **toinen ionisaatioenergia**, jne.

Atomien ionisaatioenergiat vaihtelevat jaksollisesti uloimman orbitaalin miehityksen, ja siten myös jaksollisen järjestelmän, mukaan.

9.10. Slaterin atomiorbitaalit

Samoin kuin elektronien energiatiloja atomissa voidaan nimetä vetyatomien kvanttilukuja käyttäen, voidaan myös niiden aalto-funktioita likimääräisesti kuvata vedyn kaltaisen atomin aalto-funktioiden

$$\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) = N R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$$

avulla.

Tällöin kuitenkin sisempänä olevien elektronien **varjostus** (shielding, screening) on otettava huomioon. Se tehdään tavallisesti käyttämällä ulommille elektroneille ns. **effektiivistä ydinvarausta** Z^* ($\leq Z$) ja **effektiivistä pääkvanttilukua** n^* ($\leq n$).

Tällä tavoin muodostetaan esim. Slaterin atomiorbitaalit, joiden radiaaliosatkin on vielä yksinkertaistettu. Vedyn kaltaisen atomin elektronien aaltofunktioiden radiaaliosathan $[R_{n\ell}(r)]$ ovat Laguerren liittopolynomeja, ks. taulukko s. 27.

Slaterin atomiorbitaalit konstruoidaan seuraavasti:

(1) $\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) = N r^{n^*-1} e^{-Z^*\rho/n^*} Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$, missä $\{n, \ell, m_\ell\}$ ovat orbitaalin kvanttiluvut, N on normitusvakio, $\rho = r/a_0$ ja $Y_{\ell m_\ell}$ on palloharmoninen funktio. Edelleen

(2) **effektiivinen pääkvanttiluku** n^* riippuu pääkvanttiluvusta n seuraavasti

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4.0	4.2

ja

(3) **effektiivinen ydinvaraus** Z^* riippuu ydinvarauksesta Z seuraavasti $Z^* = Z - \sigma$, missä σ on ns. **varjostusvakio** (shielding constant). Varjostusvakio lasketaan kullekin orbitaalille erikseen jakamalla kaikki elektronit ensin ryhmiin seuraavasti
1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; 4s, 4p; 4d; 4f; 5s, 5p; 5d;
ja laskemalla muiden elektronien aiheuttamat varjostukset sen mukaan mihin ryhmään ne kuuluvat

$$\sigma = \sum_a \sigma_a + \sum_b \sigma_b + \sum_c \sigma_c, \text{ missä}$$

(a) ulompaan ryhmään kuuluvat elektronit: $\sigma_a = 0$,

(b) samaan ryhmään kuuluvat elektronit: $\sigma_b = 0.35$,
paitsi $\sigma_b^{1s} = 0.30$.

(c) sisempään ryhmään kuuluvat elektronit:

$\sigma_c = 1.00$, paitsi $\sigma_c = 0.85$ seuraavaksi sisemmälle ryhmälle, jos tarkasteltava orbitaali on s tai p.

Tällaisia likimääräisiä orbitaaleja voidaan käyttää esimerkiksi arvioitaessa odotusarvoja tai yleensä matriisielementtejä atomiorbitaaleille. Tällaisista orbitaaleista voidaan myös rakentaa likimääräisiä molekyyliorbitaaleja.

Esimerkki. Kirjoita Slaterin atomiorbitaalit typen ${}_{77}\text{N}$ 2s-, 2p_x- ja 2p_z-elektroneille.

9.11. Itseytyvät eli SCF–menetelmät

Kvantitatiivisia tuloksia ja täsmällistä elektronitilojen kuvausta varten Slaterin atomiorbitaalit eivät ole riittäviä, vaan aaltofunktiot on ratkaistava Schrödingerin yhtälöstä. Koska analyttisiä ratkaisuja ei ole, **ratkaiseminen on tehtävä numeerisesti**, ja tällöinkin joudutaan käytännössä tekemään useita approksimaatioita. Numeerisen ratkaisemisen perustana on tavallisesti ns. **Hartree–Fock self–consistent–field (HF–SCF)** menetelmä, joka perustuu seuraavanlaiseen **itseytyvään yksi–elektronimalliin (one–electron model \leftarrow central–field model)**.

Kunkin elektronin ajatellaan liikkuvan ytimen ja muiden elektronien pallosymmetriseksi keskimääräistetyssä potentiaalissa eli **keskeispotentiaalissa**. Tätä kutsutaan **keskeiskenttämalliksi (central–field model)**. Numeerisen ratkaisemisen lähtökohdaksi otetaan jokin yritepotentiaali, esim. Slaterin atomiorbitaalien muodostama potentiaali. Tässä potentiaalissa ratkaistaan numeerisesti kaikkien elektronien aaltofunktiot, joita voidaan sitten käyttää uuden potentiaalilaskemiseen. Tässä potentiaalissa voidaan taas ratkaista entistä paremmat yksi–elektroniaaltofunktiot, jotka edelleen antavat entistä tarkemman potentiaalilaskemisen, jne. Tätä **iterointia** jatketaan kunnes aaltofunktiot (ja potentiaali) eivät enää oleellisesti muutu eli lasku on **itseytynyt (self–consistent)**, mitä SCF varsinaisesti tarkoittaa.

Numeerista ratkaisemista varten voidaan tehtävä muotoilla esim. seuraavasti. Atomin Hamiltonin operaattori kirjoitetaan

$$H = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (9.11.1)$$

missä H_i on vetyatomin kaltaisen atomin Hamiltonin operaattori, esim. (9.6.2), ja jälkimmäinen kaksoissumma on kaikkien elektronien i ja j keskinäinen Coulombin repulsio, missä kerroin $1/2$ on summauksen edessä kaikkien elektroniparien kaksoisluvun laskemisen vuoksi.

Tarkastellaan (yksinkertaisuuden vuoksi) atomia, jolla on täydet kuoret (tai orbitaalit) (closed–shell atom), ja kirjoitetaan koko elektronijoukon aaltofunktio Slaterin determinanttina sekä Hamiltonin operaattorin (9.11.1) odotusarvo eli kokonaisenergia. Ehdosta kokonaisenergian minimoimiseksi jokaisen orbitaalin ψ_s suhteen, saadaan ns. **Hartree–Fock yhtälöt**

$$\left\{ H_1 + \sum_r (2J_r - K_r) \right\} \psi_s(1) = \epsilon_s \psi_s(1) \quad (9.11.2)$$

jokaiselle orbitaalille ψ_s . **Tämä on funktion ψ_s eksplisiittinen differentiaaliyhtälö**, missä ns. **Coulombin operaattori**

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_r(2) d2 \right\} \psi_s(1) \quad (9.11.3)$$

ja **vaihto–operaattori**

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_s(2) d2 \right\} \psi_r(1) \quad (9.11.4)$$

Coulombin operaattori J_r on orbitaalin r aiheuttama **keskimääräinen sähköstaattinen eli ns. Hartree–potentiaali** ja vaihto– eli **Fock–operaattori ottaa huomioon spinkorrelaation**.

Hartree–Fock–yhtälöiden ratkaisujen ψ_s **kulmaosa on triviaalisti kvanttilukujen ℓ ja m_ℓ määräämä palloharmoninen funktio keskeiskenttäapproksimaation vuoksi**. Ratkaisujen **radiaaliosan sijaan täytyy sovittaa tunnettuihin reunaehtoihin**, minkä vuoksi yhtälöt ratkeavat vain tietyillä (ominais)arvoilla ϵ_s . Siten **kyseessä on joukko ominaisarvoyhtälöitä, joiden ratkaisuista saadaan myös elektronien tai orbitaalien s orbitaalienergiat**.

Orbitaalienergia voidaan kirjoittaa myös Hartree–Fock-yhtälön (9.11.2) odotusarvona

$$\varepsilon_s = E_s + \sum_r (2J_{rs} - K_{rs}), \quad (9.11.5)$$

missä $E_s = \langle s | H_1 | s \rangle$ on ns. **yksi–elektroni-integraali** (one–electron integral),

$$J_{rs} = \langle s | J_r | s \rangle = \langle sr | 1/4\pi\epsilon_0 e^2/r_{12} | sr \rangle \quad (9.11.6)$$

on elektronien s ja r välinen Coulombin energia (vrt. yhtälö (9.6.6)) ja

$$K_{rs} = \langle s | K_r | s \rangle = \langle sr | 1/4\pi\epsilon_0 e^2/r_{12} | rs \rangle \quad (9.11.7)$$

on vastaava vaihtointegraali (vrt. yhtälö (9.6.9)). Huomaa, että $J_{rr} = K_{rr}$.

Orbitaalienergia ε_s käsittää siis yksi–elektroni-integraalin $\langle s | H_1 | s \rangle$ lisäksi elektronin s ja kaikkien muiden elektronien välisen vuorovaikutusenergian. Niinpä, kun otetaan huomioon, että kunkin orbitaalin s miehittää 2 elektronia, sisältää kaikkien orbitaalienergioiden summa $2 \sum_s \varepsilon_s$ elektronien väliset vuorovaikutukset kahteen kertaan (**double counting**). Sen vuoksi elektronijoukon kokonaisenergia on

$$E = 2 \sum_s \varepsilon_s - \sum_s \sum_r (2J_{rs} - K_{rs}) \quad (9.11.8)$$

atomissa, jossa on täydet kuoret ja kullakin orbitaalilla kaksi elektronia.

Esim. heliumatomille, jolla on täydet kuoret, yht. (9.11.5) seuraa

$$\varepsilon_{1s} = E_{1s} + (2J_{1s 1s} - K_{1s 1s}) = E_{1s} + J_{1s 1s}$$

ja kokonaisenergia on yht. (9.11.8) mukaan

$$E = 2 \varepsilon_{1s} - (2J_{1s 1s} - K_{1s 1s}) = 2 (E_{1s} + J_{1s 1s}) - J_{1s 1s} = 2 E_{1s} + J_{1s 1s}$$

yhtäpitävästi yhtälön (9.6.6) kanssa.

Orbitaalienergia on se minimienergia, joka tarvitaan irrottamaan kyseinen elektroni atomista, sillä oletuksella, että muiden elektronien energia(tila)t eivät tämän seurauksena oleellisesti muutu. Tämä oletus on ns. **Koopmansin teoreema** (Koopmans' theorem). Siten **uloimman eli löysimmin sidotun elektronin orbitaalienergia vastaa likimain atomin ensimmäistä ionisaatioenergiaa**.

9.12. Hundin säännöt

Hundin säännöt (Hund rules) ovat **empiirisiä "lakeja" atomien energiatilojen tai -tasojen keskinäiselle järjestykselle**. Tarkastellaan esimerkkinä np^2 -konfiguraatiota, josta saadaan termit 1D_2 , ${}^3P_{2,1,0}$ ja 1S_0 . Nämä jäävät jäljelle, kun np $n'p$ - konfiguraation termeistä ${}^3D_{3,2,1}$, ${}^3P_{2,1,0}$, 3S_1 , 1D_2 , 1P_1 ja 1S_0 Paulin kielto-sääntö kieltää osan, kun $n = n'$.

Sääntö 1:

Sillä termeistä, jolla on korkein multiplisiteetti on alin energia. Tämä voidaan ymmärtää **spin-korrelaation seurauksena**. np^2 -konfiguraatiolle seuraa $E({}^3P) < E({}^1D), E({}^1S)$.

Sääntö 2:

Tietyllä multiplisiteetillä, termillä, jolla on suurin L on alin energia. Tämä voidaan ymmärtää siten, että suuremmalla L arvolla elektronien radat ovat keskimäärin etäämpänä toisistaan (ja samaan suuntaan) ja siten **Coulombin repulsio on pienin**. Siis, np^2 -konfiguraatiolle seuraa nyt $E({}^1D) < E({}^1S)$.

Sääntö 3:

Tietyllä multiplisiteetillä ja L:n arvolla pienin J antaa alimman energian, jos kuori on vähemmän kuin puoliksi miehitetty, ja päinvastoin. Tämä voidaan ymmärtää **spin-rata vuorovaikutuksen seurauksena**. Siis,

$$E({}^3P_0) < E({}^3P_1) < E({}^3P_2) < E({}^1D) < E({}^1S).$$

Konfiguraatiolle np^4 olisi taas vastaavasti

$$E({}^3P_2) < E({}^3P_1) < E({}^3P_0) < E({}^1D) < E({}^1S).$$

9.13. LS- ja jj-kytkentä

Aikaisemmin esillä ollut sähköstaattisen vuorovaikutuksen dominoima elektronien impulssimomenttien kytkentä on ns. **LS- eli Russel–Saunders-kytkentä**. Tässä, **keveimmillä atomeilla esiintyvässä kytkennässä**, kytketään ensin elektronien rataimpulssimomentit ℓ_i , joista saadaan L ja spinit s_i , joista saadaan S , ja lopuksi saadaan kokonaisimpulssimomentti J kytkemällä L ja S . Tilojen kuvaamiseen ovat tällöin sopivimpia edellä esillä olleet spektritermit.

Raskailla atomeilla dominoi spin–ratavuorovaikutus, jonka vuoksi elektronin spinin s ja rataimpulssimomentin ℓ kytkeytyminen elektronin kokonaisimpulssimomentiksi j on voimakkaampaa kuin rataimpulssimomenttien välinen kytkentä. Kytkemällä sitten elektronien impulssimomentit j saadaan koko elektroniverhon kokonaisimpulssimomentti J . Tätä sanotaan **jj-kytkennäksi**.

9.14. Zeeman-ilmiö

Elektronien rata- ja spinimpulssimomentteihin liittyvien magneettisten momenttien seurauksena **ulkoinen magneettikenttä B vaikuttaa elektronien energiatiloihin** ja siten atomin spektriin. Tätä sanotaan **Zeeman-ilmiöksi** (Zeeman effect).

Tarkastellaan 1P_1 tilassa olevaa atomia, jolloin $S = 0$ ja $L = J = 1$, eli magneettinen momentti m tulee ainoastaan elektronin rata liikkeen impulssimomentista L . Tällöin $M = \gamma_e L$, missä γ_e on elektronin gyromagneettinen suhde, ja vuorovaikutuksen Hamiltonin operaattori on

$$H^{(1)} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = -\gamma_e \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}. \quad (9.14.2)$$

Koska 1P_1 termillä on tilat $M_L = M_J = 0, \pm 1$, seuraa siitä, että $L \cdot B = L_z B = \mu_B M_L B$ ja vastaavaksi energiaksi tulee

$$E^{(1)} = \langle ^1P^{M_L} | H^{(1)} | ^1P^{M_L} \rangle \quad (9.14.3)$$

$$= -\gamma_e \mu_B M_L B = -\mu_B M_L B; \quad M_L = -1, 0, 1,$$

missä μ_B on Bohrin magnetoni. Siten, jos tarkastellaan transiitiota $^1P \rightarrow ^1S$, missä magneettikenttä ei vaikuta lopputilaan, koska siinä $S = L = 0$, nähdäänkin magneettikentässä **yhden viivan sijasta kolme viivaa**, joiden etäisyydet ovat $\mu_B B$, kuvan 9.23 mukaisesti.

Edellä kuvattua singlettitalan pilkkoutumista eli silpoutumista (splitting) kutsutaan **normaaliksi Zeeman-ilmiöksi** ja yleisempää tapauستا, jossa silpotuvat korkeamman multiplisiteetin tilat sanotaan **anomaaliseksi Zeeman-ilmiöksi**.

9.15. Stark-ilmiö

Sähkökentän vaikutusta elektronien energiatiloihin ja atomin spektriin sanotaan **Stark-ilmiöksi**. Voimakkaimpana, joskin silloinkin suhteellisen heikkona, nähdään vedynkaltaisten atomien ns. **lineaarinen Stark-ilmiö**, joka aiheutuu atomin **polari-soitumisesta**.

Hamiltonin operaattori on

$$H^{(1)} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} = -\mu_z E = e z E, \quad (9.15.1)$$

missä $\boldsymbol{\mu} = e \mathbf{r}$ on elektronin dipolimomentti. Vedynkaltaisen atomin orbitaalit eivät ole tämän operaattorin ominaisfunktioita ja dipolitransition valintasääntöjen mukaan nollasta eriäviä matriisielementtejä saadaan esim. $2s$ - ja $2p_z$ -tilojen välille.

Operaattorin $H^{(1)} = e z E$ sanotaan sekoittavan (mix) em. tilat. **Degeneroituneiden tilojen häiriöteorian mukaan**, yht. (8.1.9), sekoittuneiden tilojen aaltofunktioiksi tulevat $(s + p) / \sqrt{2}$ ja $(s - p) / \sqrt{2}$, jotka on esitetty kaavamaisesti kuvassa 9.29. Näiden **tilojen energiaero riippuu lineaarisesti sähkökentän voimakkuudesta**, kuten operaattorin (9.15.1) muodosta nähdään.

Hyvin voimakas sähkökenttä voi repiä elektronin irti atomista. Elektronin irtoaminen voi tapahtua tunnelloitumalla kuvan 9.30 esittämällä tavalla, jolloin tilan elinaika on äärellinen ja sen energiassa nähdään elinaika levenemä.

10. MOLEKYYYLIEN RAKENNE

10.1. Born–Oppenheimer approksimaatio

Molekyylien täydellinen Schrödingerin yhtälö sisältää kaikkien molekyyllissä olevien elektronien ja ytimien potentiaali- ja kinneettisiä energioita vastaavat termit. Yksinkertaisinkin molekyyli koostuu jo ainakin kolmesta hiukkasesta ja sen Schrödingerin yhtälölle ei ole olemassa analyyttisiä ratkaisuja.

Born–Oppenheimer (BO) approksimaatio perustuu elektronien ja ytimien väliseen suureen massaeroon, jonka vuoksi niiden liiketilat ovat niin erilaisia, että niitä voidaan hyvällä tarkkuudella tarkastella erikseen. Keveiden **elektronien voidaan katsoa seuraavan hitaammin liikkuvia ytimiä miltei viiveettä eli adiabaattisesti**. Siten ytimien hetkellisen geometrian, ns. **molekyylin konformaation** (molecular conformation), voidaan katsoa luovan potentiaalin, jossa elektronit liikkuvat ja jossa elektronien Schrödingerin yhtälö voidaan ratkaista. Erilaiset **konformaatiot ja niitä vastaavat molekyylin kokonaisenergiat muodostavat** taas ns. **potentiaalienergiäkäyrän tai -(hyper)pinnan**, joka on likimäärin se potentiaalifunktio, **jossa taas ytimien liiketilaja voidaan tarkastella**. Potentiaalienergiapinnan minimiä vastaa molekyylin **tasapainokonformaatio**.

10.2. Vetymolekyyli-ioni

Born–Oppenheimer approksimaatiossakin ainoastaan **yksinkertaisin molekyyli**, H_2^+ , jossa on kaksi ydintä ja yksi elektroni, on ratkaistavissa analyyttisesti. Sen Hamiltonin operaattori on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right). \quad (10.3.1)$$

Ratkaisu voidaan tehdä ns. elliptisissä koordinaateissa.

Tarkastellaan tässä kuitenkin vain **elektronin kahden alimman tilan aaltofunktioita** kaavamaisesti kuvassa 10.1. Kuvassa 10.2. ovat niiden miehitystä vastaavat molekyylin potentiaalienergiakäyrät.

Sidoksen muodostavaa (tai negatiiviseen kokonaisenergiaan johtavaa) aaltofunktiota sanotaan **sitovaksi eli "bonding" molekyyliorbitaaliksi**, jolle on luonteenomaista **"elektronivarauksen" keskittyminen ytimien välille "sidokseksi"**. Toinen aaltofunktio on ns. **"antibonding"** (eli hajottava tai hylkivä) molekyyliorbitaali, jonka miehitys johtaa positiiviseen ja repulsiiviseen potentiaalienergiakäyrään kaikilla ytimien keskinäisillä etäisyyksillä, eikä sidosta synny. Huomaa, että myös elektronien kineettisten energioiden osuudet vaikuttavat näiden potentiaalienergiakäyrien eroa vahvistavasti.

Sitovaa orbitaalia vastaavan potentiaalikäyrän minimi on H_2^+ molekyylin **tasapainosidospituus** R_e .

Tarkastellaan seuraavaksi neutraalia vetymolekyyliä, jonka Hamiltonin operaattori BO approksimaatiossa on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right),$$

(10.2.1)

kahdella erilaisella lähestymistavalla.

10.3. Molekyyliorbitaalimenetelmä

Vetymolekyyli-ionin molekyyliorbitaalien voidaan ajatella muodostuneen ytimien a ja b mukana seuranneista vetyatomien 1s-orbitaaleista ψ_a ja ψ_b eli $|a\rangle$ ja $|b\rangle$. Tällöin sitova orbitaali on likimain $\psi_a + \psi_b$ ja antibonding orbitaali on $\psi_a - \psi_b$. Samoin voidaan yleisestikin **kuvata molekyyliorbitaaleja hyvällä tarkkuudella atomiorbitaalien lineaarikombinaatioina**. Tällaisen menetelmän yleinen nimi on **linear combination of atomic orbitals (LCAO) molecular orbital (MO) method**, ja "suomeksi" LCAO–MO menetelmä. Käytettävät atomiorbitaalit voidaan valita tarkoitukseen sopivalla tavalla, esim. HF–SCF–AO tai Slaterin atomiorbitaalit.

Tarkastellaan vielä vetymolekyyli-ionia H_2^+ ja sen molekyyliorbitaalien kuvaamista LCAO menetelmällä käyttäen vetyatomien 1s-orbitaaleja ($|a\rangle$ ja $|b\rangle$) ns. kantafunktioina. Molekyyliorbitaalit ovat silloin muotoa

$$\psi = c_a |a\rangle + c_b |b\rangle,$$

(10.3.2)

jossa kertoimet c_a ja c_b tulee määrätä. Kun käytetään variaatiomenetelmää, ks. kappale 8.3, ja Hamiltonin operaattoria (10.3.1) saadaan sekulaariyhtälöt

$$\sum_r c_r (H_{rs} - E S_{rs}) = 0,$$

(10.3.3)

missä

$H_{aa} = H_{bb} = \langle a | H | a \rangle = \alpha$ on ns. **Coulombin integraali**,

$H_{ab} = H_{ba} = \langle a | H | b \rangle = \beta$ on ns. **resonanssi-integraali**
tai "hopping"-integraali,

$S_{ab} = S_{ba} = \langle a | b \rangle = S$ on **peittointegraali** (overlap integral) ja

$S_{aa} = S_{bb} = \langle a | a \rangle = 1$.

Sekulaariyhtälöt (10.3.3) voidaan siten kirjoittaa

$$c_a (\alpha - E) + c_b (\beta - E S) = 0$$

$$c_a (\beta - E S) + c_b (\alpha - E) = 0$$

ja ei-triviaaleja ratkaisuja on olemassa, jos sekulaarideterminantti häviää eli

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E S \\ \beta - E S & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Tästä seuraa, että $(\alpha - E)^2 - (\beta - E S)^2 = 0$. Kun tästä ratkaistaan E , saadaan

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}. \quad (10.3.4)$$

Tark.:

Sekulaariyhtälöistä saadaan vastaaviksi kertoimiksi

$$E_+ : \quad c_a = c_b \quad \text{ja} \quad c_a = 1 / \{2(1+S)\}^{1/2} \quad (10.3.5a)$$

$$E_- : \quad c_a = -c_b \quad \text{ja} \quad c_a = 1 / \{2(1-S)\}^{1/2} \quad (10.3.5b)$$

ja aaltofunktiot ovat siten

$$\psi_{\pm} = c_a (|a\rangle \pm |b\rangle),$$

missä siis $|a\rangle$ ja $|b\rangle$ ovat vetyatomin 1s-orbitaaleja.

Lasketaan vielä suureet α , β ja S . **Coulombin integraali**

$$\alpha = \langle a | H | a \rangle = \langle a | \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} \right) | a \rangle + \quad (10.3.6)$$

$$+ \langle a | \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} \right) | a \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \langle a | a \rangle \\ = E_{1s} - j' + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}, \quad (10.3.8)$$

missä

$$j' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\mathbf{r}_b. \quad (10.3.7)$$

Jos $\psi_a(r_a) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zr_a/a_0}$, niin j' voidaan laskea analyttisesti ja

$$j'(R, Z) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{ZR}{a_0} \right) e^{-2ZR/a_0} \right\}.$$

Resonanssi-integraali

$$\beta = \langle a | H | b \rangle = \langle a | \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} \right) | b \rangle + \\ + \langle a | \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} \right) | b \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \langle a | b \rangle \\ = \left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) S - k', \quad (10.3.9)$$

missä

$$k' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_a} d\mathbf{r}_a. \quad (10.3.10)$$

Myös k' voidaan laskea analyttisesti, josta saadaan (ks. app.)

$$k'(R, Z) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \left(1 + \frac{ZR}{a_0} \right) e^{-ZR/a_0}. \quad (A 14.2)$$

Peittointegraalin analyttinen lasku antaa (ks. appendix 14)

$$S(R, Z) = \langle a | b \rangle = \left\{ 1 + \frac{ZR}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-ZR/a_0}. \quad (A 14.3)$$

Nyt voidaan energian ominaisarvot $E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$ kirjoittaa auki:

$$E_{+} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{j' + k'}{1 + S} \quad (10.3.11a)$$

$$\text{ja } E_{-} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{j' - k'}{1 - S}, \quad (10.3.11b)$$

joiden tasokaavio on kuvassa 10.6. Sekä j' että k' ovat positiivisia, joten E_{+} on sitovan orbitaalin ominaisenergia ja E_{-} on hajottavan. Huomaa, että E_{-} poikkeaa enemmän ylöspäin kuin E_{+} alas-päin E_{1s} -energiasta.

Em. analyttisiä lausekkeita käyttäen voidaan H_2^+ -molekyylin minienergia ja sitä vastaava sidospituus R_e määrätä. Lasku antaa

$R_e = 1.30 \text{ \AA}$ ja dissosiaatioenergiaksi tulee $E_{1s} - E_{+} = 1.76 \text{ eV}$ (170 kJmol^{-1}), kun vastaavat kokeelliset arvot ovat 1.06 \AA ja 2.60 eV (251 kJmol^{-1}). Syy suureen poikkeamaan on käytetty puutteellinen kantajoukko: pelkät vetyatomien 1s-orbitaalit.

Kaksiatomisen molekyylin sidoksen ympäri tapahtuvan rotaation suhteen **täyden symmetrian omaavia orbitaaleja kutsutaan σ -orbitaaleiksi**, vrt. atomin s-orbitaalit. **Hajottava orbitaali voidaan lisäksi merkitä tähdellä (*)**. Homonukleaarisen molekyylin tapauksessa voidaan lisäksi merkitä **inversiosymmetria alaindeksinä**: parillinen g (**gerade**) ja pariton u (**ungerade**). Siten edellä saatuja molekyylorbitaaleja merkitään σ_g ja σ_u^* . Mikäli on tarpeen korostaa sukulaisuussuhdetta (alkuperää) atomaarisiin orbitaaleihin, joista ne ovat tavallaan muodostuneet, voidaan merkintä kirjoittaa myös $1s\sigma_g$ ja $1s\sigma_u^*$. Myös molekyylorbitaalien "pääkvanttiluku" voidaan merkitä ja siten kirjoittaa $1\sigma_g$ ja $1\sigma_u^*$ (tai $1\sigma_g$ ja $2\sigma_u^*$).

Kuva 10.6.

Samoin kuin heliumatomin elektronikonfiguraatio muodostettiin vastaavasta He^+ -ionin 1s-orbitaalista miehittämällä se kahdella elektronilla, voidaan nyt **H_2 -molekyylin elektronikonfiguraatio** muodostaa miehittämällä H_2^+ -ionin $1\sigma_g$ -orbitaali kahdella elektronilla. Siten saadaan kahden elektronin aaltofunktiolle **symmetrinen rataosa** $1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2)$, johon on liitettävä **antisymmetrinen spin-osa**, vrt. yhtälö (9.7.1) heliumatomille, jolloin saadaan

$$\psi(1,2) = 1\sigma_g(1) 1\sigma_g(2) (1/2)^{1/2} \{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\}.$$

Koska $1\sigma_g = \{2(1+S)\}^{-1/2} (a+b)$, missä $a = \psi_a = |a\rangle$, on

$$\psi(1,2) = \{2(1+S)\}^{-1} \{a(1)+b(1)\} \{a(2)+b(2)\} (1/2)^{1/2} \{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\}.$$

Tätä aaltofunktiota vastaava potentiaalienergiakäyrä saadaan Hamiltonin operaattorin (10.2.1) odotusarvona (R :n funktio), josta edelleen saadaan sidospituudeksi 0.85 \AA ja sidosenenergiaksi $2 E_{1s}^H - E_{+}^{H_2} = 2.70 \text{ eV}$ (260 kJmol^{-1}). Vastaavat kokeelliset arvot ovat 0.742 \AA ja 4.48 eV (432 kJmol^{-1}), joten laskun tulos on kyllä suuntaa-antava, joskaan ei kovin hyvä.

10.4. Valenssisidosmenetelmä

MO-menetelmä ei kuvaa hyvin vetymolekyylin sidoksen katkeamista ja dissosiaatiota kahdeksi erilliseksi vetyatomiksi, joiden muodostaman elektronisysteemin aaltofunktio olisi luonnollisesti em. merkintöjä käyttäen $a(1) b(2)$. **Valenssisidosmenetelmässä** (valence bond method, VB) otetaan tämä **elektroniparin kuvaamiseen sopiva** aaltofunktio lähtökohdaksi.

Funktion $a(1) b(2)$ lisäksi sen kanssa degeneroitunut funktio $b(1) a(2)$ on yhtä hyvä yritteeksi ja degeneroituneiden tilojen häiriöteoria (tai variaatiomenetelmä) antaa näiden lineaarikombinaatioista $\psi_{\pm} = N_{\pm} \{a(1) b(2) \pm b(1) a(2)\}$ perustilaksi funktion ψ_{+} .

Määrätään normitustekijä integraalista

$$\begin{aligned}\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle &= N_{\pm}^2 \{ \langle ab | ab \rangle \pm \langle ab | ba \rangle \pm \langle ba | ab \rangle + \langle ba | ba \rangle \} \\ &= N_{\pm}^2 2(1 \pm S^2) = 1, \text{ josta saadaan} \\ N_{\pm} &= 1 / \{2(1 \pm S^2)\}^{1/2}.\end{aligned}\quad (10.4.3)$$

Tarkastellaan seuraavaksi **vetymolekyylin Hamiltonin operaattorin (10.2.1) odotusarvoa** em. aaltofunktiolle

$\psi_{\pm} = N_{\pm} \{ |ab\rangle \pm |ba\rangle \}$. Laskun tuloksena saadaan (ks. app.14)

$$E_{\pm} = 2E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{J \pm K}{1 \pm S^2}, \quad (10.4.4)$$

missä

$$J = j - 2j', \quad K = k - 2k'S,$$

$$j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle, \quad (10.4.2)$$

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle, \quad (10.4.5)$$

ja integraalit j' ja k' on annettu aikaisemmin yhtälöissä (10.3.7) ja (10.3.10). Huomaa, että integraali k vastaa heliumatomien vaihtointegraalia "K". Myös edellä saatuja **lausekkeita J ja K kutsutaan Coulombin ja vaihtointegraaleiksi**. Ne molemmat ovat negatiivisia ja siksi $E_+ < E_-$. Nyt laskemalla sidosenergia saadaan 3.14 eV (303 kJmol⁻¹).

10.5. Varauskorrelaatio

Verrataan nyt MO- ja VB-menettelmien antamaa kuvausta H₂-molekyylille. Jättämällä normitustekijät pois voidaan menetelmien mukaiset perustilan aaltofunktiot kirjoittaa muodossa

$$\psi^{VB} = a(1) b(2) + b(1) a(2)$$

ja

$$\psi^{MO} = a(1) b(2) + b(1) a(2) + a(1) a(2) + b(1) b(2). \quad (10.5.1)$$

$$(10.5.2)$$

Valenssisidosaaltofunktio esittää atomeissa a ja b olevien elektronien muodostaman elektroniparin **kovalenttista sidosta**. **Molekyyliorbitaalimenetelmän** antama aaltofunktio sisältää em. kovalenttisten termien lisäksi yhtä suurella painolla **ionisidosta** (H⁺ – H⁻) kuvaavat termit, jotka kuvaavat tilannetta, jossa molemmat elektronit ovat samalla atomilla a tai b. Tarkastele esim. dissosiaatiota!

MO-menettelmän ionisidoluonne on siis liian voimakas, koska elektronien sähköstaattisen repulsion vuoksi elektronit ovat keskimäärin paljon enemmän eri atomeissa kuin samoissa atomeissa. Tätä kutsutaan **varauskorrelaatioksi** tai yleisesti vain **korrelaatiovuorovaikutukseksi**. Huomaa ero aikaisemmin esillä olleeseen spinkorrelaatioon eli **vaihtovuorovaikutukseen**, joka on puhtaasti kvanttimekaninen ilmiö, kun taas varauskorrelaatio on luonteeltaan klassinen monen kappaleen ilmiö ns. **many-body effect**.

VB-aaltofunktio toisaalta yliarvioi varauskorrelaatiota, koska ionisidoluonnekin on otettava huomioon, eli joskus molemmat elektronit ovat samassakin atomissa. Sen vuoksi **VB-aaltofunktiota voidaan parantaa** yritteellä

$$\begin{aligned}\psi^{VB} &= a(1) b(2) + b(1) a(2) + \lambda \{a(1) a(2) + b(1) b(2)\} \\ &= \psi_{cov}^{VB} + \lambda \psi_{ion}^{VB},\end{aligned}\quad (10.5.3)$$

missä ionisidoksen luonne on otettu mukaan painokertoimella $\lambda < 1$. Jos käytetään variaatiomenetelmää parametrin λ optimointiin, saadaan $\lambda \approx 1/6$ eli ionisidoksen luonnetta on $\lambda^2 \approx 1/36 \approx 3\%$ MO-menettelmän ehdottaman 50% sijaan. Tämä selittää sen, että korjaamattomanakin VB-menettelmä antaa paremman tuloksen vetymolekyylille kuin MO-menettelmä. Em. optimoidulla aaltofunktiolla saadaan dissosiaatioenergiaksi 4.10 eV (396 kJmol⁻¹), vrt. kokeelliseen 4.48 eV (432 kJmol⁻¹).

MO-menetelmän aaltofunktiota voidaan myös parantaa ottamaan huomioon varauskorrelaatio. Tähän voidaan käyttää ns. **konfiguraatiovuorovaikutus** (configuration interaction, CI) -tekniikkaa seuraavasti. Tarkastellaan vetyatomin 1s-orbitaalien virittämien molekyyliorbitaalien σ_g ja σ_u^* erilaisia miehityksiä eli elektronikonfiguraatioita. Ne ovat σ_g^2 , $\sigma_g \sigma_u$ ja σ_u^2 , tai tarkemmin $\sigma_g(1) \sigma_g(2)$, $\sigma_g(1) \sigma_u^*(2)$, $\sigma_u^*(1) \sigma_g(2)$ ja $\sigma_u^*(1) \sigma_u^*(2)$. Neljästä viimeksi kirjoitetusta toinen ja kolmas ovat degeneroituneita ja sekoittuvat, ja spinfunktioineen tilat voidaan kirjoittaa seuraavasti:

$$\begin{aligned} {}^1\Sigma_g: & \quad \sigma_g(1) \sigma_g(2) \quad (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \\ {}^1\Sigma_u: & \quad \{\sigma_g(1) \sigma_u^*(2) + \sigma_u^*(1) \sigma_g(2)\} \quad (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \\ {}^1\Sigma_g: & \quad \sigma_u^*(1) \sigma_u^*(2) \quad (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \\ {}^3\Sigma_u: & \quad \{\sigma_g(1) \sigma_u^*(2) - \sigma_u^*(1) \sigma_g(2)\} \begin{cases} \alpha_1 \alpha_2 \\ (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \\ \beta_1 \beta_2 \end{cases} \end{aligned}$$

Tässä **molekyylin kokonaissymmetria on ilmoitettu spektritermin ${}^1\Sigma_g$ tai ${}^3\Sigma_u$ avulla** samoin kuin se tehdään atomienkin tapauksessa.

Myös ${}^1\Sigma_g$ -symmetrian **konfiguraatioiden aaltofunktioiden voidaan antaa sekoittua kokonaisenergian minimoimiseksi**. Perustilan aaltofunktiolle voidaan kirjoittaa yrite (normitusta vaille) esim. muotoon

$$\psi_{CI}^{MO} = \{\sigma_g(1) \sigma_g(2) + \lambda' \sigma_u^*(1) \sigma_u^*(2)\} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2),$$

missä $\lambda' < 1$, koska energiassa alemman konfiguraation σ_g^2 voidaan odottaa dominoivan σ_u^2 -konfiguraatioon verrattuna. Kun sijoitetaan vielä $\sigma_g = a + b$ ja $\sigma_u = a - b$, saadaan (ilman normitusta ja spin-funktiota kirjoitettuna)

$$\psi^{MO} = a(1) b(2) + b(1) a(2) + \lambda \{a(1) a(2) + b(1) b(2)\}, \quad (10.5.4)$$

joka on **täsmälleen sama kuin parannettu ψ^{VB}** .

MO-menetelmä (plus CI) on "helpompana" yleisemmin käytetty kuin VB ja jatkossa tarkastellaankin molekyylien elektronirakenteita MO-menetelmän käsittein.

10.6. Kaksiatomisten molekyylien rakenne

Tarkastellaan seuraavaksi kaksiatomisen molekyylin elektronikonfiguraation muodostumista **rakentumisperiaatteen ja Paulin kieltoäännön mukaan**. Katsotaan ensin joitakin periaatteita molekyyliorbitaalien ja sidosten muodostumisessa atomiorbitaaleista.

Sidoksen muodostavilla atomiorbitaaleilla täytyy olla sama symmetria ytimiä yhdistävän akselin ympäri tapahtuvan rotaation suhteen. Tällaisia ovat esimerkiksi kaikki atomaariset s - ja p_z -orbitaalit keskenään, niillä on täysi rotaatiosymmetria akselin ympäri ja ne muodostavat korkeimman symmetrian molekyyliorbitaaleja, ns. **σ -orbitaaleja**.

Atomaarisilla p_x - ja p_y -orbitaaleilla on taas alempi ns. **π -symmetria** ja ne muodostavat π -sidoksia. Symmetriavaatimus seuraa siitä, että **sidoksen (molekyyliorbitaalin) muodostavilla atomiorbitaaleilla täytyy olla päällekkäisyyttä eli peittoa (overlap), jonka mitta on peittointegraali S** . Eri symmetrian omaavien orbitaalien peittointegraali häviää.

Toisaalta silloin, kun peittointegraali ei häviä, saadaan merkittävää peittoa vain siinä tapauksessa, että atomiorbitaalit eivät ole liian keskittyneitä tai kovin diffuuseja.

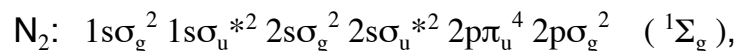
Sidoksen muodostavien atomiorbitaalien energian ominaisarvojen täytyy olla samaa suuruusluokkaa. MO-menetelmällä ratkaistaan orbitaalienergiat sekulaarideterminantista, jonka ratkaisut yksinkertaisimmillaan ovat muotoa (8.1.7)

$$\varepsilon_+ \approx \varepsilon_1 - \beta^2 / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \quad \text{ja} \quad \varepsilon_- \approx \varepsilon_2 + \beta^2 / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1),$$

missä $\beta = H_{12}$, ja ε_1 sekä ε_2 ovat atomiorbitaalien energiat. Tästä nähdään, että suuri ero atomiorbitaalien energioissa aiheuttaa vähäiset muutokset orbitaalienergioihin molekyyliorbitaalien muodostuessa ja siten syntyvä sidos on heikko. Tällöin myös atomiorbitaalien sekoittuminen on vähäistä.

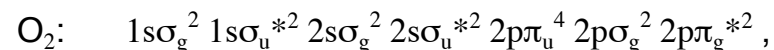
Em. periaatteiden avulla voidaan hahmotella kaksiatomisten molekyylien energiatasokaaviota ja elektronikonfiguraatiota. Kuvassa 10.12 on kaavamaisesti homonukleaarisen kaksiatomisen molekyylin energiatasokaavio. Huomaa, että $2s\sigma^*$ - ja $2p_z\sigma$ -orbitaalit myös sekoittuvat ja muuttavat hieman bonding/antibonding-luonnettaan sen seurauksena. Näistä syntyy ns. **hybridiorbitaaleja**.

Sijoittamalla **typpimolekyylin** N_2 14 elektronia tasokaavioon saadaan konfiguraatio



josta voidaan lukea, että syntynyt sidos on kolmoissidos: yksi σ - ja kaksi π -sidosta. Siten sidosta voidaan merkitä esim. $N \equiv N$.

Hapen O_2 16 elektronia taas muodostavat konfiguraation



jonka mahdolliset spektritermit ovat ${}^3\Sigma$, ${}^1\Sigma$ ja ${}^1\Delta$. Jos käytetään Hundin sääntöjen selityksinä olleita perusteita kaksiatomisille molekyyleille sovelletuna, voidaan päätellä, että perustila on ${}^3\Sigma$. Laskemalla sitovien ja hajoittavien orbitaalien miehitykset voidaan päätellä nettosidoksen olevan kaksoissidos: $O=O$.

Fluorimolekyylin F_2 : ... $2p\sigma_g^2 2p\pi_g^{*4} ({}^1\Sigma_g)$ sidos on enää vain yksinkertainen $F-F$ ja heikko: 1.60 eV (vrt. N_2 : 9.76 eV), ja **Ne₂**: ... $2p\sigma_g^2 2p\pi_g^{*4} 2p\sigma_u^{*2} ({}^1\Sigma_g)$ ei muodostu MO-teorian mukaan enää ollenkaan.

Hiili-dimeerin C_2 konfiguraatioksi tulisi tasokaavion mukaan ... $2s\sigma_u^{*2} 2p\pi_u^4 ({}^1\Sigma_g)$, mutta perustila onkin: ... $2s\sigma_u^{*2} 2p\pi_u^3 2p\sigma_g ({}^3\Pi_u)$. Tämä selittyy sillä, että triplettitila ${}^3\Pi_u$ on elektroni–elektroni vuorovaikutusten (mm. spin-korrelaatio eli vaihtovuorovaikutus) vuoksi alempi energiatila kuin ${}^1\Sigma_g$.

10.7. Moniatomiset molekyylit

Vesimolekyylin H_2O ja ammoniakkimolekyylin NH_3 konformaatiot voidaan karkeasti ymmärtää hapen ja typen sidokset muodostavien $2p$ -orbitaalien avulla. Vetyatomien $1s$ -orbitaalit sitoutuvat toisiaan vastaan kohtisuoriin p_x -, p_y - ja p_z -orbitaaleihin ja syntyvien sidosten väliset kulmat ovat sen vuoksi likimain 90° (vedellä 104.5° ja ammoniakilla 107°). **Tarkastellaan nyt näiden molekyyliden rakenteita LCAO-MO -teorian avulla.**

Sidoksen muodostavia molekyylorbitaaleja määrättäessä kantafunktioiksi voitaisiin ottaa hapen $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - ja $2p_z$ -funktiot ja molempien vetyatomien $1s$ -funktiot $1s_A$ ja $1s_B$ (hapen $1s$ ei osallistu sidokseen). Käytetään kantafunktioina kuitenkin myös veden tapauksessa em. atomiorbitaaleista muodostettuja symmetriaan C_{2v} adaptoituneita funktioita, jotka voidaan muodostaa samoin kuin sivuilla 59–60, kappaleessa 7.9, tehtiin NH_3 -molekyylin s -funktioiden tapauksessa.

Kuudesta atomiorbitaalista saadaan siis kuusi symmetriaan adaptoitunutta kantafunktiota: $O2s$, $O2p_x$, $O2p_y$, $O2p_z$, $H1s_A+H1s_B$ ja $H1s_A-H1s_B$. Näiden ja Hamiltonin operaattorin avulla voidaan kirjoittaa Hamiltonin matriisi ja sekulaariyhtälöt sekä 6×6 sekulaarideterminantti, josta saadaan ratkaisuna 6 ominaisarvoa.

Koska jokainen kantafunktio kuuluu johonkin symmetrialajiin, häviävät kaikki eri symmetrialajeihin kuuluvien funktioiden väliset matriisielementit ja 6×6 sekulaarideterminantti separoituu kolmeen alideterminanttiin (3×3 , 2×2 ja 1×1), jotka kukin vastaavat tiettyä symmetrialajia. Siten ratkaiseminen helpottuu merkittävästi ja lisäksi kunkin alideterminantin antamat ratkaisut voidaan nimetä kyseisen symmetrialajin mukaan. Siten saatavat molekyylorbitaalit ovat muotoa:

$$A_1: \quad a_1 = c_1 (H1s_A+H1s_B) + c_2 (O2p_z) + c_3 (O2s)$$

$$B_1: \quad b_1 = O2p_x$$

$$B_2: \quad b_2 = c_1' (H1s_A-H1s_B) + c_2' (O2p_y),$$

missä kertoimet c_i ja c_i' saadaan sekulaariyhtälöstä.

Sijoittamalla nyt molekyylin 10 elektronia rakentumisperiaatteen mukaisesti saadaan konfiguraatio $O1s^2 1a_1^2 1b_2^2 1b_1^2 2a_1^2 (^1A_1)$, katso kuva 10.15. Molekyylin kokonaisenergia voidaan myös laskea sekä etsiä sen minimi konformaatiota optimoimalla. Jos käytetään lisäksi HF-SCF-menettelyä, jotta saadaan itseytyvät elektroni–elektronivuorovaikutukset, saadaan hyvällä tarkkuudella konformaatioksi sama kuin korkeellisestikin havaittu on.

Samoin voidaan tarkastella myös NH₃-molekyylin elektronirakennetta pisteryhmän C_{3v} karakteritaulua käyttäen. Tämä onkin jo tehty kappaleen 7.9 esimerkissä, jossa tehtiin myös merkinnät

$$s_N = N2s \quad (a_1)$$

$$s_1 = H1s_A + H1s_B + H1s_C \quad (a_1)$$

$$s_2 = 2 H1s_A - H1s_B - H1s_C \quad (e)$$

$$s_3 = H1s_B - H1s_C \quad (e)$$

Lisäksi tarkastelemalla typen 2p-orbitaalien p_x, p_y ja p_z symmetrioita, voidaan helposti päätellä, että

$$A_1: a_1 = c_1 s_1 + c_2 s_N + c_3 p_z,$$

$$E: e = c_1' s_2 + c_2' p_x \text{ ja}$$

$$e = c_1'' s_3 + c_2'' p_y.$$

Tarkasteltavan 7 kantafunktion (tai alunperin 7 atomiorbitaalin) avulla voidaan muodostaa 7 molekyyliorbitaalia Hamiltonin matriisin ominaisfunktioina. Vastavat 7 ominaisarvoa muodostavat kuvan 10.17 mukaisen tasorakenteen. Tähän voidaan NH₃-molekyylin 10 elektronia sijoittaa konfiguraatioksi N1s² 1a₁² 1e⁴ 2a₁² (¹A₁).

10.8. Hybridiorbitaalit

Molekyylien kovalenttisten sidosten muodostumista ja suuntautumista (orientaatiota) voidaan selittää atomiorbitaalien ns. hybridisaation (sekoittuminen) avulla. Edellä tarkasteltujen H₂O ja NH₃-molekyylien tapauksessa voidaan ajatella keskusatomien 2s-orbitaalin hybridisoituneen 2p-orbitaalien kanssa sidosten muodostuessa. Sidosten voidaankin ajatella muodostuneen näistä hybridiorbitaaleista ja vetyatomien 1s-orbitaaleista, vrt. sidosten VB-kuvaus.

Vesimolekyylin H₂O kaksi sidosta ovat samassa tasossa. Tarkastellaan niiden muodostumiseen liittyvää hapen 2s, 2p_z ja 2p_y-orbitaalien hybridisoitumista, joka voidaan kirjoittaa

$$\begin{cases} h_1 = a s + b_z p_z + b_y p_y \text{ ja} \\ h_2 = a s + b_z p_z - b_y p_y. \end{cases}$$

Nämä ovat keskenään ortogonaalisia, samoin kuin kolmas (ortogonaalinen) hybridi h₀, joka on 2 elektronin miehittäjä eikä muodosta sidosta.

Mikäli vain p_z ja p_y-orbitaalit ovat sekoittuneet (a = 0, b_z = b_y = 1), on hybridiorbitaalien välinen kulma 90°. Tällöin h₀ = s ja miehitykset 1s² 2p_x² h₀² h₁ h₂ projisioituina atomiorbitaaleille antavat "konfiguraation" 1s² 2s² 2p_x² 2p_y 2p_z, jota voidaan pitää hapen perustilan miehityksenä. Tätä sanotaan p²-hybridisaatioksi.

Mikäli taas vain **s ja p_y -orbitaalit ovat sekoittuneet** ($a = b_y = 1$, $b_z = 0$), tulee hybridiorbitaalien h_1 ja h_2 väliseksi kulmaksi 180° . Silloin $h_0 = p_z$ ja miehitykset $1s^2 2p_x^2 h_0^2 h_1 h_2$ projisioituvat "konfiguraatioksi" $1s^2 2s 2p_x^2 2p_y 2p_z^2$, jota sanotaan **sp-hybridisaatioksi**.

Mikäli taas kaikki kolme orbitaalia **2s, $2p_z$ ja $2p_y$ sekoittuvat** yhtä suurilla painokertoimilla ($a = b_z = b_y = 1$), on kyseessä **sp²-hybridisaatio**, kahden edellisen tapauksen välimuoto, jota vastaa sidosten välinen kulma 120° .

Vesimolekyylin kokonaisenergia minimoituu, kun sidosten välinen kulma on 104.45° , jolloin O2s-orbitaalien osuus sidoksissa on noin 20%, normitettuna $a^2 = 0.20$ ($a = 0.45$ ja $b = 0.89$).

Typiatomi muodostaa mielellään kolme sidosta, yhden jokaiseen p-orbitaaliinsa. Ilman hybridisaatiota sidosten väliset kulmat olisivat jälleen 90° . Mutta esimerkiksi NH₃-molekyylin siduskulmat ovat kuitenkin 107° , joten 2s-orbitaalien voidaan jälleen ajatella hybridisoituneen sidosten muodostuessa. Itse asiassa 2s-orbitaalien hybridisaatioasteen voidaan laskea olevan noin 80%, mikä on jo lähellä ns. **sp³-hybridisaatiota**.

Hiili muodostaa mielellään neljä sidosta, esim CH₄, jotka ovat orientoituneet ideaalisen tetraedrin kärkien suuntiin. Sidosten väliset kulmat ovat tällöin $109.47^\circ = \arccos(-1/3)$. Hiiliatomin 2s-, $2p_x$ -, $2p_y$ - ja $2p_z$ -orbitaaleista muodostuneet hybridiorbitaalit ovat tällöin

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z,$$

$$h_2 = s - p_x + p_y - p_z,$$

$$h_3 = s + p_x - p_y - p_z \text{ ja}$$

$$h_4 = s - p_x - p_y + p_z.$$

Tällä tavoin hiilen elektronikonfiguraatio muuttuu atomin miehitystä vastaavasta $1s^2 2s^2 2p^2$ miehitykseksi $1s^2 2s 2p^3$, sillä **kunkin hybridiorbitaalin voidaan ajatella olevan 1/4 verran s-luonteinen ja 3/4 verran p-luonteinen**. Tätä sanotaan **sp³-hybridisaatioksi**.

10.9. Hückelin MO-menetelmä ja konjugoituneet π -elektronit

Eteenimolekyylin H₂C=CH₂ kaksoissidoksen voidaan ajatella muodostuvan sp²-hybridisaation s, p_y , $p_z \rightarrow h_1, h_2, h_3$ (120°), σ -sidoksen ja p_x -orbitaalien muodostaman **π -sidoksen** tuloksena. Tällainen **π -sidos on jäykkä ja se pakottaa kaikki H-atomit samaan tasoon**.

Tarkastellaan seuraavaksi **butadienimolekyyliä** CH₂=CH-CH=CH₂, jossa kullakin hiiliatomilla on aluksi neljä elektronia ($2s^2 2p^2$) ja vetyatomeilla yksi kullakin "sidoksia varten". Kun merkitään molekyyliin vain hiilien väliset σ -sidokset ($2s, 2p_z$), saadaan H₂C-CH-CH-CH₂, jonka lisäksi jää vielä kullekin hiilelle yksi p-elektroni ("poikittain sidosten muodostama akselia vastaan") π -sidoksia varten. Symmetriasyistä (ks. kappale 10.7) voidaan näiden neljän p-orbitaalien p_1, p_2, p_3 ja p_4 muodostamia π -sidoksia tarkastella σ -sidoksista erillään.

π -symmetrian sekulaariyhtälö on

$$\sum_i c_i \{H_{ij} - E S_{ij}\} = 0; \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (10.9.1)$$

ja energiat voidaan ratkaista vastaavasta sekulaarideterminantista

$$\det | H_{ij} - E S_{ij} | = 0 \quad (10.9.2)$$

eli

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} & H_{13} - E S_{13} & H_{14} - E S_{14} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} & H_{23} - E S_{23} & H_{24} - E S_{24} \\ H_{31} - E S_{31} & H_{32} - E S_{32} & H_{33} - E S_{33} & H_{34} - E S_{34} \\ H_{41} - E S_{41} & H_{42} - E S_{42} & H_{43} - E S_{43} & H_{44} - E S_{44} \end{vmatrix} = 0.$$

Ratkaistaan tämä ns. **Hückelin molekyyliorbitaalimenetelmällä**.

Hückelin menetelmä (ja myös ns. tight-binding approksimaatio) **perustuu seuraaviin approksimaatioihin**:

- (1) Peittointegraalit approksimoidaan siten, että $S_{ij} = \delta_{ij}$,
- (2) Hamiltonin matriisin diagonaalelementit ovat kaikki samoja: $H_{ii} = \alpha$ ja
- (3) Hamiltonin matriisin ei-diagonaalelementit häviävät, paitsi lähinaapurien väliset, jotka ovat kaikki samoja: $H_{ij} = 0$, kun $|i-j| > 1$; ja $H_{ij} = \beta$, kun $|i-j| = 1$.

Näillä oletuksilla sekulaarideterminantti yksinkertaistuu muotoon

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Tämän determinantin neljä juurta ovat $E = \alpha \pm 1/2 (\sqrt{5} \pm 1) \beta \approx \{ \alpha \pm 1.6 \beta \text{ ja } \alpha \pm 0.6 \beta \}$. Energiatasokaavio on piirretty kuvaan 10.22, jossa myös tasoja vastaavat aaltofunktiot on esitetty kaavamaisesti. Huomaa, että sekä Coulombin integraali α että resonanssi-integraali β ovat molemmat negatiivisia.

Saadut π -orbitaalit ovat **delokalisoituneet** (delocalized, "levittäytyneet) koko molekyylin alueelle ja niillä on sekä sitovaa että hajottavaa luonnetta.

Tällaisia useamman atomin p-elektroneista muodostuneita delokalisoituneita π -orbitaaleja sanotaan **konjugoituneiksi tai konjugoiduiksi** (conjugated).

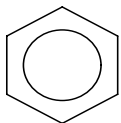
Kun nyt miehitetään kaksi alinta tasoa neljällä elektronilla, saadaan kaksi sidosta lisää atomien 1 ja 2 sekä 3 ja 4 välille. Siten butadieenin kaava voidaan kyllä kirjoittaa muotoon $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, vaikkakin **π -elektronit ovat delokalisoituneet koko hiiliketjun alueelle**.

Neljän delokalisoituneen π -elektronin yhteinen energia on nyt

$$2(\alpha + 1.6\beta) + 2(\alpha + 0.6\beta) = 4\alpha + 4.4\beta,$$

ja kun sitä verrataan tilanteeseen, jossa nämä neljä elektronia muodostaisivatkin kaksi lokalisoitunutta konjugoitumatonta sidosorbitaalia energialla $4\alpha + 4\beta$, havaitaan, että delokalisoituminen alentaa energiaa 0.4β verran ($\beta < 0$). Tätä sanotaan **delokalisaatioenergiaksi**.

Tällaiset delokalisoituneiden elektronien muodostamat konju-goituneet sidokset ovat yleisiä orgaanisissa yhdisteissä (esim. aromaattiset yhdisteet) ja kyseisiä elektroneja on tapana sanoa π -elektroneiksi, vaikka ne eivät sitä symmetrian mukaisen nimityksen perusteella olisi-kaan. Tavallisin esimerkki täl-laisten delokalisoituneiden " π -elektronien" muodostamasta sidoksesta on bentseeni.



Viereisessä kuvassa on bentseenin molekyyliorbitaalit ja niitä vastaava tasokaavio.

Hückelin MO-menetelmästä paranneltuja laskumenetelmiä on useita käytössä. Niissä otetaan huomioon enemmän lähinaapurivuorovaikutuksia, esim. peitointintegraalit. Usein vielä integraalien laskemisen sijaan niille käytetään empiirisiä (kokeellisiin arvoihin sovitettuja) lukuarvoja, jolloin menetelmää kutsutaankin semi-empiiriseksi. Tällaisia menetelmiä ovat esim. CNDO ja MINDO (complete neglect of differential overlap ja modified intermediate neglect of differential overlap).

11. MOLEKYYLIIEN ROTAATIO- JA VIBRAATIOTRANSITIOT

Born–Oppenheimer-approksimaation avulla molekyylien energiatilat ja transiitot niiden välillä voidaan jakaa elektroniin sekä rotaatioihin ja vibraatioihin liittyviin. Rotaatioviritykset vaativat vähiten energiaa ja ne tapahtuvat jo sähkömagneettisen säteilyn mikroaaltoalueella ja silloin puhtaana, ilman vibraatio- ja elektronisia virityksiä. Vibraatiospektrit syntyvät infrapuna-alueella ja tällöin syntyy myös rotaatiospektrejä. Elektronisia transiitot saadaan aikaan näkyvän valon alueelta (ns. optiselta alueelta) alkaen ja tällöin virittyvät myös molekyylien rotaatio- ja vibraatiotilat.

11.1. Raman-sironta

Sähkömagneettisen säteilyn indusoima transiitodennäköisyys (intensiteetti) on verrannollinen transition matriisielementin neliöön, ks. kappaleet 8.7 ja 9.2. Dipolitransition tapauksessa, joka on voimakkain, transition matriisielementti on verrannollinen transition dipolimomenttiin $\langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle$, missä ψ_i ja ψ_f ovat transition alku- ja lopputilat. Transition dipolimomentti voidaan tulkita sm-kentän indusoimaa varausjakautuman muutosta vastaavaksi dipolimomentiksi. Sen vuoksi polarisoituvuus on keskeinen suure sm-kentän ja aineen vuorovaikutuksen kuvaamisessa.

Tarkastellaan aluksi sähkömagneettisen säteilyn fotonien epäelastista eli **Raman-sirontaa** molekyylistä. **Epäelastisessa sironnassa** fotonin joko menettää energiaa molekyylille tai saa energiaa siltä. Raman-spektrin viivoja alkuperäistä taajuutta pienemmillä taajuuksilla sanotaan **Stokes-viivoiksi** ja suuremmilla taajuuksilla **anti-Stokes-viivoiksi**. Raman-sironta voidaan ymmärtää molekyylin rotaatio- ja vibraatiotilojen virittymisen tai purkautumisen aiheuttamana muutoksena fotonin energiassa. Raman-sirontaa kuvaavat Feynmannin diagrammit on esitetty kuvassa 11.2. **Elastista sirontaa**, jossa fotonin energia ei muutu, sanotaan **Rayleigh-sironnaksi**.

Vaikka Raman-sironta onkin kvanttimekaaninen ilmiö, tarkastellaan seuraavassa sitä kuitenkin aluksi klassillisesti. **Sähkömagneettinen kenttä E polarisoi molekyyliä eli indusoi siihen dipolimomentin $\mu = \alpha E$** , missä α on **molekyylin polarisoituvuus**, joka on yleensä tensorisuure. Ajatellaan, että **molekyyli pyörii tai värähtelee** taajuudella ω_{int} , mistä aiheutuu, että molekyylin polarisoituvuus on ajan funktiona muotoa (nyt skalaarisena) $\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(\omega_{\text{int}}t)$. Jos $E = E_0 \cos \omega t$, niin indusoitu dipolimomentti on

$$\begin{aligned} \mu &= (\alpha_0 + \Delta\alpha \cos \omega_{\text{int}}t) E_0 \cos \omega t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega t + 1/2 \Delta\alpha E_0 \{ \cos(\omega + \omega_{\text{int}})t + \cos(\omega - \omega_{\text{int}})t \}. \end{aligned} \quad (11.1.1)$$

Seurauksena on siis taajuuksien ω ja ω_{int} superposition ja interferenssin seurauksena tavanomainen **huojumisilmiö (beat)**, jonka tuottamat taajuudet $\omega + \omega_{\text{int}}$ ja $\omega - \omega_{\text{int}}$ voidaan tulkita **anti-Stokes- ja Stokes-taajuuksiksi**. Yhtälön (11.1.1) ensimmäisen termin voidaan tulkita vastaavan Rayleigh-sirontaa.

Tämän klassillisen mallin perusteella voidaan päätellä, että rotaation aiheuttaman Raman-sironnan edellytyksenä on molekyylin anisotrooppinen polarisoituvuus, ja vibraation aiheuttaman, vastaavasti, polarisoituvuuden muuttuminen vibraatiojaksen aikana.

11.2. Molekyylien rotaatiot ja vibraatiot

Molekyylien rotaatiospektriviivat syntyvät molekyylien rotaatiotasojen välisistä transiatioista ja vibraatiospektriviivat vastaavasti vibraatiotasojen välisistä transiatioista.

Jos tarkastellaan ns. **symmetristä hyrrää** (symmetric top), esim. NH_3 tai CH_3Cl , niin hitausmomentin komponentteja voidaan merkitä $I_{xx} = I_{yy} = I_{\perp}$ ja $I_{zz} = I_{\parallel}$. Kun käytetään energian sijasta aaltolukuja $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \Delta E / hc$, on käytännöllistä määritellä ns. **rotaatiotokot** (rotation constants)

$$A = \frac{1}{4\pi c I_{\parallel}} \quad \text{ja} \quad B = \frac{1}{4\pi c I_{\perp}}, \quad (11.2.4)$$

jolloin voidaan kirjoittaa (ks. oppikirja tai v. 92 luennot) rotaatiotasojen energialle

$$E / hc = B J(J+1) + (A-B) K^2, \quad (11.2.5)$$

missä molekyylin kokonaisimpulssimomentin J kvanttiluku $J = 0, 1, 2, \dots$. J :n komponentti molekyylin sisäiselle z -akselille on K , jolle $K = J, J-1, \dots, -J$.

Molekyylien vibraatioita voidaan usein approksimoida kytkettyjen harmonisten oskillaattoreiden vibraatioilla valitsemalla sopivat redusoidut massat.

12. MOLEKYYYLIEN ELEKTRONISET TRANSITIOIT

12.1. Molekyylien tilojen nimeäminen

Molekyylien spektrit ovat seurausta transiatioista kvantittuneiden tilojen välillä. **Molekyylin kokonaisaaltofunktion eli molekyylin tilan identifioimiseksi on tunnettava molekyylin kaikkien impulssimomenttien kytkeytyminen.**

Esimerkiksi kaksiatomisella molekyyllillä on **neljänlaista impulssimomenttia: elektronien spin S , elektronien rataimpulssimomentti L , molekyylin (lähinnä ytimien) rotaatio O ja ydinspin I .**

Impulssimomenttien kytkeytymistä voidaan tarkastella eri tavoin riippuen siitä, mitkä vuorovaikutukset ovat voimakkaimmat: ytimien rotaation ja elektronien rataliikkeen välinen sähköstaattinen vuorovaikutus, spin–ratavuorovaikutus, ytimien rotaation ja elektronien spinin välinen vuorovaikutus vaiko ydinspinin ja jonkin muun edellä mainitun impulssimomentin välinen vuorovaikutus. Lisäksi kytkeytyminen voi tapahtua mahdolliseen ulkoiseen kenttään.

Moniatomisten molekyylien symmetriaominaisuudet korvaavat elektronien rataliikkeeseen ja molekyylin vibraatioihin liittyvien impulssimomenttien aseman ja tilojen identifiointi tapahtuu pisteryhmän redusoitumattomien esitysten mukaan.

13. MOLEKYYYLIEN SÄHKÖISET OMINAISUUDET

13.1. Sähköinen polarisoituvuus

Molekyylin sähköinen polarisoituvuus kuvaa sen kykyä muodostaa dipolimomentti (polarisoitua) sähkökentässä. Molekyylin sähköisen dipolimomentin μ ja sähkökentän E vuorovaikutusenergia on

$$H^{(1)} = -\mu \cdot E; \quad \mu = \sum_i e_i \mathbf{r}_i \quad (13.1.1)$$

ja kun tarkastellaan kenttää $E = E \hat{\mathbf{k}}$, voidaan kirjoittaa

$$H^{(1)} = -\mu_z E. \quad (13.1.2)$$

Tarkastellaan nyt molekyylin energiaa E sähkökentän E funktiona, jolloin energian muuttuminen liittyy siis molekyylin polarisoitumiseen. Hellmann–Feynman -teoreeman (8.4.1) mukaan voidaan kirjoittaa

$$dE/dE = \langle \partial H / \partial E \rangle \quad (13.1.3)$$

ja koska $H = H_0 + H^{(1)}$, niin $\partial H / \partial E = -\mu_z$ ja

$$dE/dE = \langle -\mu_z \rangle. \quad (13.1.4)$$

Energia voidaan kirjoittaa Taylorin sarjana (13.1.5)

$$E(E) = E_0 + (dE/dE)_0 E + 1/2 (d^2E/dE^2)_0 E^2 + 1/3! (d^3E/dE^3)_0 E^3 + \dots,$$

missä alaindeksi 0 viittaa kentän arvoon nolla ($E = 0$). Tästä seuraa, että

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= -d/dE E(E) \\ &= -(dE/dE)_0 - (d^2E/dE^2)_0 E - 1/2 (d^3E/dE^3)_0 E^2 + \dots, \end{aligned} \quad (13.1.6)$$

mikä voidaan kirjoittaa myös

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_{0z} + \alpha_{zz} E + 1/2 \beta_{zzz} E^2 + \dots \quad (13.1.7)$$

Tällöin on merkitty:

pysyvä dipolimomentti $\mu_{0z} = - (dE/dE)_0 \quad (13.1.8a)$

polarisoituvuus $\alpha_{zz} = - (d^2 E/dE^2)_0 \quad (13.1.8b)$

1. hyperpolarisoituvuus $\beta_{zzz} = - (d^3 E/dE^3)_0. \quad (13.1.8c)$

Siten myös

$$E(E) = E_0 - \mu_{0z} E - 1/2 \alpha_{zz} E^2 - 1/3! \beta_{zzz} E^3 + \dots \quad (13.1.9)$$

Polarisoituvuus α on 2. kertaluvun tensori, ensimmäinen hyperpolarisoituvuus β on 3. kertaluvun tensori ja n . hyperpolarisoituvuus on $(n+2)$. kertaluvun tensori.

Molekyylin energian E kehittämä on toisaalta kirjoitettavissa häiriöteorian [(8.1.20) ja (8.1.25)] mukaan muotoon

$$E = E^{(0)} + \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle + \sum_n' \frac{\langle 0 | H^{(1)} | n \rangle \langle n | H^{(1)} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} + \dots \quad (13.1.10)$$

ja koska $H^{(1)} = -\mu_z E$, niin

$$E = E^{(0)} - \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle + \sum_n' \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{E_0 - E_n} E^2 + \dots \quad (13.1.11)$$

Vertaamalla tätä yhtälöön (13.1.9) saadaan

$$\mu_{0z} = \langle 0 | \mu_z | 0 \rangle \quad (13.1.12)$$

ja

$$\alpha_{zz} = -2 \sum_n' \frac{\langle 0 | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (13.1.13)$$

sekä vastaavasti korkeampien kertalukujen polarisoituvuuksille.

Aineiden optiset ominaisuudet määräytyvät polarisoituvuudesta valon sähkömagneettisessa kentässä. Samoin optinen aktiivisuus, kahtaistaitavuus ja kaikki epälineaariset optiset ominaisuudet ovat seurausta eri kertalukujen hyperpolarisoituvuuksista.

14. MOLEKYYYLIEN MAGNEETTISET OMINAISUUDET

Kun sähkökenttä "venyttää" molekyyliä, niin magneettikentän voidaan ajatella kohdistavan ns. leikkausvoimia (twist) molekyyliin. Ulkoinen magneettikenttä tavallaan indusoi molekyyliin sähkövirtoja, jotka puolestaan synnyttävät magneettikenttiä. Mikäli indusoidut magneettikentät vahvistavat ulkoista kenttää, on aine **paramagneettista**, mutta mikäli taas, kuten on tavallisempaa, ne kumoavat osan ulkoista kenttää, on aine **diamagneettista**. **Paramagneettisuuden aiheuttavat pysyvät magneettiset dipolimomentit, jotka orientoituvat ulkoisessa magneettikentässä, kun taas diamagneettisuus aiheutuu ulkoisen kentän indusoimista magneettisista dipolimomenteista.** Diamagneettisuutta esiintyy aina, myös para- ja **ferromagneettisissa** aineissa, mutta heikompana se peittyä pysyvien dipolimomenttien orientoitumisen aiheuttaman magnetismin alle.

Nämä magneettiset ilmiöt esiintyvät mm. NMR-spektroskopiassa havaittavana **kemiallisina siirtyminä** (ns. varjostusvakiolina) sekä välitysmekanismina ns. **epäsuorassa spin-spin-kytkennässä**.