

76161S MOLEKYYLIFYSIIKKA

(MOLEKYYLIIEN KVANTTITEORIA)

Laajuus: 3 ov

Luentoja: n. 35 h

Laskuharjoituksia ja demonstraatioita: 10 x 2 h

Luennoija: Tapio Rantala, FY230, p. 553 1333
 vast.otto ke 9 – 10
 eMail: Tapio.Rantala@oulu.fi
 URL: <http://cc.oulu.fi/~trantala/>

Laskuharjoitukset: Juha Vaara, FY229

Aika ja paikka: ti 10 - 12 salissa FY1120 ja
 to 10 - 12 salissa L8B

Tämä on kokoelma keväällä 1996 MOLEKYYLIFYSIIKAN kursilla opetuksessa käyttämästäni luentomateriaalista. Kurssin varsinaisena oppimateriaalina käytettiin oppikirjaa:

P.W. Atkins: Molecular Quantum Mechanics (2. painos). Tämä materiaali pohjautuukin pääosin kurssin oppikirjaan, jonka merkintöjä ja nimityksiä sekä myös yhtälöiden ja kappaleiden numerointeja olen pyrkinyt seuraamaan käytön helpottamiseksi.

Tätä materiaalia käytetään luentojen pohjana pääosin myös kevään 1998 luennoilla.

Oulussa, tammikuussa 1998, *Tapio Rantala*

AIKATAULU kl 1998

	VIIKKO	Luento	Laskuharj.
Tammikuu	3	0	
	4	1	
	5	2	
Tammikuu	5	3	
	6	4	
	6	5	1
Helmikuu	7	6	2
	8	7	3
	9	8	4
Helmikuu	9	9	
	10		
	10		4
Maaliskuu	11		
	12		
	12	Fysiikan päivät	
Maaliskuu	13		
	14		
	14		
Huhtikuu	15		
	16	Pääsiäinen	
	16		
Huhtikuu	17		
	18		
	18		
Toukokuu	19		
	20		
	20		
Toukokuu	21		

SISÄLTÖ

PERUSTEET 1	1
1. HISTORIALLISTA TAUSTAA	2
1.1. Mustan kappaleen säteily	2
1.2. Kiinteiden aineiden ominaislämpö	4
1.3. Valosähköinen ilmiö	4
1.4. Compton ilmiö	5
1.5. Atomien spektrit	5
1.6. Aineen aaltoluonne	6
1.7. Epätarkkuusperiaate	6
2. SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖ	8
3. SUORAVIIVAINEN LIIKE	15
4. PYÖRIMISLIIKE	20
4.1. Pyörimisliike ympyräradalla tai kiinteän	20
4.2. Pyörimisliike pallon pinnalla tai painopisteen	23
4.3. Liike Coulombin keskeiskentässä: vetyatomi	25
4.4. Atomiorbitaalit	28
PERUSTEET 2	31
5. OPERAATTOREIDEN OMINAISUUKSIA	31
6. IMPULSSIMOMENTTI	35
6.1. Impulssimomenttioperaattorit	35
6.2. Tikapuuoperaattorit	36
6.3. Impulssimomenttioperaattorien ominaisarvot	37
6.4. Impulssimomenttioperaattorin ominaisfunktiot	39
6.5. Spin	40
6.6. Impulssimomenttien kytkeytyminen	41
6.7. Kytkeytymisen vektorimalli	42
6.8. Clebsh–Gordan kertoimet	43
7. RYHMÄTEORIAA	45
7.1. Symmetriaoperaatiot	46
7.2. Molekyylien luokittelu	48
7.3. Ryhmä	49
7.4. Matriisiesitys	50

7.5. Matriisiesityksen ominaisuuksia	53
7.6. Redusoitumattomat esitykset	55
7.7. Ortogonaalisuusteoreemat	56
7.8. Esitysten redusoiminen	57
7.9. Symmetria-adaptoituneet kannat	59
7.10. Atomaaristen p-orbitaalien symmetria	61
7.11. Suora-tulokanta ja atomaariset d-orbitaalit	62
7.12. Suora-tuloryhmä	63
7.13. Integraalien symmetriaominaisuuksista	64
7.14. Rotaatioryhmät	66
8. HÄIRIÖTEORIAA JA VARIATIOTEOREEMA	67
8.0. Kahden tason häiriöteoria	67
8.1. Ajasta riippumaton häiriöteoria	69
8.2. Degeneroituneiden tilojen häiriöteoria	72
8.3. Variaatioteoreema	74
8.4. Hellmann–Feynman teoreema	77
8.5. Kahden tason ajasta riippuva häiriöteoria	77
8.6. Yleinen ajasta riippuva häiriöteoria	80
8.7. Fermin kultainen sääntö	81
8.8. Einsteinin transiitodennäköisyydet	82
8.9. Tilojen elinajat ja spektriviivojen leveys	83
SOVELLUTUKSIA	85
9. ATOMIEN RAKENNE JA SPEKTRIT	85
9.1. Vetyatomin spektri	85
9.2. Valintasäännöt	87
9.3. Spin: hienorakenne ja spin–ratakytkentä	88
9.4. Spektritermit	90
9.5. Alkalimetalliatomien spektrit	92
9.6. Heliumatomin rakenne	92
9.7. Heliumin spektri ja Paulin periaate	96
9.8. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä	99
9.9. Ionisaatioenergiat	100
9.10. Slaterin atomiorbitaalit	100
9.11. Itseytyvät eli SCF-menetelmät	103

9.12. Hundin säännöt	106
9.13. LS- ja jj-kytkentä	107
9.14. Zeeman-ilmiö	107
9.15. Stark-ilmiö	108
10. MOLEKYYYLIEN RAKENNE	110
10.1. Born–Oppenheimer approksimaatio	110
10.2. Vety molekyyli-ioni	110
10.3. Molekyyliorbitaalimenetelmä	112
10.4. Valenssisidosmenetelmä	116
10.5. Varaukorrelaatio	117
10.6. Kaksiatomisten molekyylien rakenne	120
10.7. Moniatomiset molekyylit	123
10.8. Hybridiorbitaalit	126
10.9. Hückelin MO-menetelmä ja konjugoituneet π -elektronit	128
11. MOLEKYYYLIEN ROTAATIO- JA VIBRAATIOTRANSITIOT	132
11.1. Raman-sironta	132
11.2. Molekyylien rotaatiot ja vibraatiot	134
12. MOLEKYYYLIEN ELEKTRONISET TRANSITIOT	135
12.1. Molekyylien tilojen nimeäminen	135
13. MOLEKYYYLIEN SÄHKÖISET OMINAISUUDET	136
13.1. Sähköinen polarisoituvuus	136
14. MOLEKYYYLIEN MAGNEETTISET OMINAISUUDET	138

KIRJALLISUUTTA

- P.W. Atkins:
Molecular Quantum Mechanics
(Oxford University Press, Oxford, New York, 1990)
- M. Weissbluth:
Atoms and Molecules
(Academic Press, New York, 1983)
- R.G. Parr and W. Yang:
Density-Functional Theory of Atoms and Molecules
(Oxford University Press, Oxford, New York, 1989)
- T.T. Rantala:
Local-Density Electronic Structure Calculations
on the Spectra and Reactivity of Metals
Acta Univ. Ouluensis A 184 (1987)
- Jean–Louis Calais:
Quantum Chemistry Workbook
(John Wiley & Sons, New York, 1994)
- I. Lindgren och S. Svanberg:
Atomfysik
(Universitetsförlaget Uppsala, LiberTryck Stockholm, 1974)
- A. Hinchliffe:
Computational Quantum Chemistry
(John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1989)