

76161S MOLEKYYLIFYSIIKKA

(MOLEKYYLIN KVAANTTITEORIA)

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 1998 MOLEKYYLIFYSIIKAN kursilla opetuksessa käyttämästäni luentomateriaalista. Kurssin varsinaisena oppimateriaalina käytettiin oppikirjaa:

P.W. Atkins and R.S. Friedman: Molecular Quantum Mechanics (3. 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 2000 luennoilla.

Oulussa, tammikuussa 1998, *Tapio Rantala*

AIKATAULU ki 1998

	VIIKKO	Luento	Laskuharj.	
Tammikuu	3	0		
	4	1		
	5	2		
Tammikuu	5	3		
	6	4		
	6	5	1	Kv.mek. perusdemoja
Helmikuu	7	6	2	1.6, 1.15, 1.17, 1.24, 2.19 ja 2.27.
	8	7	3	3.1, 3.14, 3.17, 4.4, 4.16 ja 4.21.
	9	8		
Helmikuu	9	9		
	10	10		
	10	11		
Maaliskuu	11		4	5.1, 5.2, 5.3 ja 5.5.
	11		5	5.19, 5.22, 6.2, 6.6 ja 6.13.
	12	12		
Maaliskuu	12			Fysiikan päivät
	13	13		
	13		6	E6.6, 6.15, 6.17, 7.4, 7.5 ja 7.7.
Maaliskuu	14	14		
	14	15		
	15		7	7.
Huhtikuu	15			
	16			Pääsiäinen
	16	16		
Huhtikuu	17	17		
	17		8	8.
	18	18		
Toukokuu	18	19		
	19		9	9.
	19		10	Laskennallisia demoja
Toukokuu	20			
	20			
	21			

SISÄLTÖ

Johdantoa	1
Mustan kappaleen säteily	2
Kiinteiden aineiden ominaislämpö	4
Valosähköinen ilmiö	4
Compton ilmiö	5
Atomien spektrit	5
Aineen aaltoluonne	6
Epätarkkuusperiaate	6
1. Kvanttimekaniikan perusteet	7
Kvanttimekaniikan operaattorit	7
1.1. Ominaisfunktiot ja ominaisarvot	7
1.2. Esityksistä	9
1.3. Kommutoivat operaattorit	9
1.4. Operaattoreiden konstruointi	10
1.5. Lineaariset operaattorit	11
1.6. Funktioiden "skalaaritulo" ja normitus	11
Kvanttimekaniikan postulaatit	13
1.7. Tila ja aaltofunktio	13
1.8. Suureet ja operaattorit	13
1.9. Mittaustulokset	13
1.10. Aaltofunktion tulkinta	14
1.11. Aaltofunktio ja sen yhtälö	15
1.12. Schrödingerin yhtälön separoiminen	15
Hermiittiset operaattorit	17
1.13. Hermiittisen operaattorin määritelmä	17
1.14. Diracin bra–ket-merkintätapa	17
1.15. Hermiittisten operaattoreiden ominaisuuksia	18
Komplementaarisuus	18
Heisenbergin epätarkkuusperiaate	19
1.16. Epätarkkuusperiaatteen yleinen muoto	19
1.17. Aaltopakettien epätarkkuus	19
1.18. Energian ja ajan välinen epätarkkuusrelaatio	20
Liikevakiot ja klassilliset liikeyhtälöt	20
Matriiseista kvanttimekaniikassa	21
1.19. Matriisielementit	21

1.20. Hamiltonin operaattorin diagonalisointi	22
Schrödingerin yhtälö ja etenevät aallot	23
1.21. Valoaallon eteneminen	23
1.22. Hiukkasten eteneminen	23

2. Suoraviivainen liike ja harmonien oskillaattori	25
"Hyvinkäyttäytyvät" aaltofunktiot	25
Aaltoyhtälön ominaisuuksia	25
2.1. Aaltofunktion kaarevuus	25
2.2.–2.3. Kvalitatiiviset ratkaisut ja kvantittuminen	26
2.4. Tunneloituminen	26
Etenevä liike	26
2.5. Energia ja liikemäärä	27
2.6. Etenevä liike	27
Harmoninen oskillaattori	28

3. Pyörimisliike ja vetyatomi	31
Pyörimisliike ympyräradalla tai kiinteän akselin ympäri	31
3.1. Hamiltonin operaattori ja Schrödingerin yhtälö	31
3.2. Impulssimomentti (liikemäärämomentti)	32
3.3. Aaltofunktion muoto	33
3.4. Klassillinen raja	33
Pyörimisliike pallon pinnalla	34
3.5. Aaltoyhtälö ja -funktio	34
3.6. Hiukkasen impulssimomentti	36
3.7. Palloharmonisten funktioiden graafinen esittäminen	36
3.8. Jäykkä roottori	37
Liike Coulombin keskeiskentässä	38
3.9. Vetyatomin Schrödingerin yhtälö	38
3.10. Radiaali- ja rotaatioliikkeiden separointi	38
3.11. Radiaalinen Schrödingerin yhtälö	39
3.13. Atomiorbitaalit	42

4. Impulssimomentti	45
Impulssimomenttioperaattorit	45
4.1. Operaattorit ja niiden kommutaatiorelaatiot	45
4.2. Impulssimomentti"vektori"	47
4.3. Tikapuuoperaattorit	47

4.4. Tikapuuoperaattoreilla "operointi"	48
4.5. Impulssimomenttioperaattoreiden ominaisarvot	48
4.6. Impulssimomenttien matriisielementit	49
4.7. Impulssimomenttioperaattorin ominaisfunktiot	50
4.8. Spin	51
Impulssimomenttien kytkeytyminen	52
4.9. Kytkeytymätön ja kytkeytynyt tila	52
4.10. Kokonaisimpulssimomentin sallitut arvot	53
4.11. Kytkeytymisen vektorimalli	54
4.12. Clebsh–Gordan kertoimet	56

5. Ryhmäteoria

Symmetria	58
5.1. Symmetriaoperaatiot	59
5.2. Molekyylien luokittelu	61
Ryhmäteoria ja matriisit	64
5.3. Ryhmä	64
5.4. Ryhmän kertotaulu	64
5.5. Matriisiesitykset	65
5.6. Matriisiesityksen ominaisuuksia	68
5.7. Esitysten karakteri	70
5.8. Karakterit ja luokat	70
5.9. Redusoitumattomat esitykset	71
5.10. Ortogonaalisuusteoreemat	72
Redusoidut esitykset	73
5.11. Esitysten redusointi	73
5.12. Symmetria-adaptoituneet kannat	75
5.13. Atomaaristen p-orbitaalien symmetriaominaisuudet	77
5.14. Suora-tulokanta ja atomaariset d-orbitaalit	78
5.15. Suora-tuloryhmä	79
5.16. Integraalien symmetriaominaisuuksista	80
5.17. Symmetria ja degeneraatio	82
Rotaatioryhmät	82
5.18. Kartion, sylinterin ja pallon pisteryhmät	82

6. Häiriöteoriaa ja variaatioteoreema

Ajasta riippumaton häiriöteoria	83
6.1. Kahden tason häiriöteoria	83
6.2. Usean tason häiriöteoria	86
6.3. Ensimmäisen kertaluvun energiatermi	87

6.4. Ensimmäisen kertaluvun korjaus aaltofunktion	87
6.5. Toisen kertaluvun energiatermi	88
6.6. Käytännön näkökohtia	88
6.7. Toisen kertaluvun energiatermin approksimointia	88
6.8. Degeneroituneiden tilojen häiriöteoria	89
Variaatioteoria	91
6.9. Variaatioteoreema	91
6.10. Rayleigh-Ritz variaatiomenetelmä	93
Hellmann–Feynman teoreema	94
6.11. Kahden tason ajasta riippuva häiriöteoria	95
6.12. Rabin oskillaatiot	97
6.13.–6.14. Yleinen ajasta riippuva häiriöteoria	98
6.15.–6.16. Fermin kultainen sääntö	99
6.17. Einsteinin transiitodennäköisyydet (A ja B)	100
6.18. Tilojen elinajat ja spektriviivojen leveys	101

7. Atomien rakenne ja spektrit

Vetyatomin spektri	103
7.1. Transiitot ja transiioenergiat	104
7.2. Valintasäännöt	105
7.3. Elektronin rata- ja spinimpulssimomentit	107
7.4. Spin–ratakytkentä	108
7.5. Spektrin hienorakenne	109
7.6. Spektritermit	109
7.7. Alkalimetalliatomien spektrit	111
Heliumin rakenne	111
7.8. Heliumatomi	111
7.9. Heliumatomin viritetyt tilat	113
7.10. Heliumin spektri	116
Monielektroniset atomit	120
7.12. Keskeiskenttä- ja orbitaaliapproksimaatio	120
7.13. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä	121
7.14. Slaterin atomiorbitaalit	122
7.15. Itseytyvät eli SCF–menetelmät	124
7.17. Hundin säännöt	127
7.18. LS- ja jj-kytkentä	128
Ulkoisen kentän vaikutus atomiin	128
9.14. Zeeman-ilmiö	128
9.15. Stark-ilmiö	129

8. Molekyylin rakenne	131
Born–Oppenheimer-approksimaatio	131
8.1. Born–Oppenheimer approksimaation perustelu	132
8.2. Vetymolekyylioni	132
Molekyyliorbitaalimenetelmä	134
8.3. LCAO	134
8.4. Vetymolekyylit	138
8.5. Konfiguraatiovuorovaikutus	139
8.6. Kaksiatomiset molekyylit	143
8.7. Heteronukleaariset kaksiatomiset molekyylit	146
Moniatomiset molekyylit	146
8.8. Symmetriaan adaptoituneet kantafunktiot	147
8.9. Hückelin MO-menetelmä ja konjugoituneet π -elektronit	152
8.12. "Tight-binding"-approksimaatio	156
9. Elektronirakenteen laskeminen	157
"METHODS IN COMPUTATIONAL CHEMISTRY"	160
Hartree–Fock–SCF-menetelmä	161
9.1. Yksi-elektronikuva	161
9.2. Hartree–Fock-menetelmä	161
9.3. "Restricted" ja "unrestricted" Hartree–Fock	163
9.4. Roothaanin yhtälöt	163
9.5. STO- ja GTO-kantajoukot	165
9.6. Kantajoukon koko – riippuvuus ja suppeneminen ... Elektroni – elektronikorrelaatio	167 168
9.7. "Configuration state function" (CSF)	168
9.8. Konfiguraatiovuorovaikutus (CI)	169
9.9. CI-kehityksen katkaiseminen	170
9.10. MCSCF ja MRCI	170
9.11. Møller–Plesset-häiriöteoria	171
Tiheysfunktionaaliteoria (DFT)	172
10. Molekyylin rotaatiot ja vibraatiot	175
11. Molekyylin elektroniset transiitit ...	178
12. Molekyylin sähköiset ominaisuudet ...	179
13. Molekyylin magneettiset ominaisuudet 181	

KIRJALLISUUTTA

- P.W. Atkins, R.S. Friedman:
Molecular Quantum Mechanics
(Oxford University Press, Oxford, New York, 3rd ed. 1997)
- 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)