

7. Atomien rakenne ja spektrit

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

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 3.13 todettiin. Elektronin vastaavaa tilaa voidaan merkitä $\psi_{n\ell m_\ell}$ tai $|n\ell m_\ell\rangle$ ja sitä kutsutaan **orbitaaliksi**. Energian ominaisarvo riippuu vain **pääkvanttiluvusta** n ,

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}; \quad n = 1, 2, \dots \quad (7.1)$$

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

Spektroskopiassa energia on tapana kirjoittaa muodossa

$$E_n = -h c R_H \frac{1}{n^2}; \quad R_H = \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}, \quad (7.2)$$

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

missä R_H on **Rydbergin vakio vetyatomille**. Se riippuu elektronin **redusoidusta 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 vakiota**

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

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

7.1. Transiitot ja transiioenergiat

Vetyatomin **spektri syntyy transiioista energiatasojen (7.2) välillä** ja spektriviivojen energiat ovat muotoa

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

tai **aaltolukuina**.

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{h c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (7.3)$$

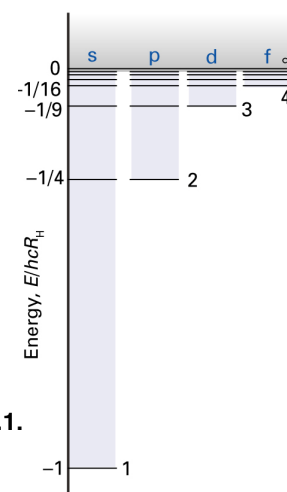
Spektriviivat esiintyvät sarjoina kvanttiluvun $n_1 = 1, 2, 3, \dots$ mukaan ja ne on nimetty tässä järjestyksessä löytäjiensä mukaan, Lyman-, Balmer-, Paschen-, Brackett-, Pfund- ja Humphreyn sarjoiksi. Kukin sarja lähestyy kvanttiluvun n_2 kasvaessa **konvergenssirajaansa** (series limit)

$$\bar{\nu}_\infty = \frac{R_H}{n_1^2}.$$

Konvergenssirajasta saadaan sijoittamalla $n_1 = 1$ vetyatomin perustilan **ionisaatioenergia**

$$I = h c Z^2 R_H \quad (7.4)$$

Tästä saadaan $I = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} = 1319 \text{ kJ mol}^{-1} = 13.60 \text{ eV}$. Sen sijaan $h c R_\infty = 13.606 \text{ eV} = 1 \text{ Ry} = 1/2 \text{ H}$.



Kuva 7.1.

7.2. Valintasäännöt

Sähköisen dipolitransition aiheuttava vuorovaikutus on

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

missä $\boldsymbol{\mu} = -e \mathbf{r}$ on elektronin **dipolimomenttioperaattori**, kun \mathbf{r} on elektronin paikkavektori. Siksi transiitodennäköisyys (intensiteetti) tilasta $|i\rangle = |n_i \ell_i m_{\ell_i}\rangle$ tilaan $|f\rangle = |n_f \ell_f m_{\ell_f}\rangle$ on Fermi kultaisen säännön mukaan verrannollinen sitä vastaavan **transiomatriisielementin** $\langle i | H^{(1)} | f \rangle = \boldsymbol{\mu}_{if} \cdot \mathbf{E}(t)$ neliöön, missä

$$\boldsymbol{\mu}_{if} = \langle n_i \ell_i m_{\ell_i} | \boldsymbol{\mu} | n_f \ell_f m_{\ell_f} \rangle \quad (7.5)$$

on transition dipolimomentti. Ryhmäteoriaa soveltamalla voidaan helposti päätellä, että koska $\boldsymbol{\mu}$ (tai \mathbf{r}) on pariton funktio, on myös **liikemäärämomenteista ℓ_i ja ℓ_f toisen oltava pariton ja toisen parillinen**, jotta integrandi olisi parillinen: $(-1)^{\ell_i} (-1)^{\ell_f} = +1$ Tämä on ns. **Laporten valintasääntö**:

sähköisessä dipolitransitiossa atomin pariteetti vaihtuu.

Toisaalta liikemäärämomenttien kytkennän ryhmäteoreettinen tarkastelu $\Gamma^{(j_1)} \times \Gamma^{(j_2)} = \Gamma^{(j_1+j_2)} + \Gamma^{(j_1+j_2-1)} + \dots + \Gamma^{(|j_1-j_2|)}$ sovellettuna dipolitransitioon ($\mathbf{r}: j = 1$) antaa $\Gamma^{(\ell_i)} \times \Gamma^{(1)} = \Gamma^{(j_1+1)} + \Gamma^{(j_1)} + \Gamma^{(j_1-1)}$, joista keskimäinen ei toteuta Laporten valintasääntöä.

Yhdistämällä nyt nämä kaksi tulosta, saadaan **sähköiselle dipolitransitiolle** valintasääntö

$$\Delta \ell = \pm 1. \quad (7.6a)$$

Valintasääntöä voidaan etsiä myös elektronin transitiiossa tasolta toiselle emittoituvan tai absorboituvan **fotonin** avulla. Koska fotonin spin $s = 1$ ja **liikemäärämomentin säilymislain mukaan** täytyy elektronin liikemäärämomentin (kvanttiluvun) muuttua transitiiossa yhdellä yksiköllä, saadaan sama tulos kuin edellä.

Fotonin spinin s z-komponenttia m_s sanotaa **helisiteetiksi** σ , joka voi saada vain arvot $\sigma = \pm 1$, kun fotonin liikesuunta on z. Tästä saadaan **valintasääntö elektronin kvanttiluvulle Δm_ℓ** ,

$$\Delta m_\ell = 0, \pm 1. \quad (7.6b)$$

Tämä valintasääntö saadaan myös suoraan laskemalla transiitodipolimomentin z-komponentista $\mu_z = e z = e r \cos\theta$. Nyt tällaiselle z-polarisoituneelle valolle $\langle n_2 \ell_2 m_{\ell_2} | e z | n_1 \ell_1 m_{\ell_1} \rangle = e \langle n_2 \ell_2 | z | n_1 \ell_1 \rangle \langle m_{\ell_2} | m_{\ell_1} \rangle$, jossa viimeinen tekijä on

$$\langle m_{\ell_i} | m_{\ell_f} \rangle = \int_0^{2\pi} e^{-im_i \phi} e^{im_f \phi} d\phi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_f - m_i)\phi} d\phi,$$

joka on nolla ellei $m_{\ell_i} = m_{\ell_f}$, eli $\Delta m_\ell = 0$. Samoin laskemalla x- ja y-polarisoituneelle valolle saadaan $\Delta m_\ell = \pm 1$.

Dipolitransition valintasäännöt ovat siten

$$\left| \begin{array}{ll} \Delta n & \text{ei rajoituksia} \\ \Delta \ell & = \pm 1 \\ \Delta m_\ell & = 0, \pm 1 \text{ polarisaatiosta riippuen.} \end{array} \right.$$

Sähköinen **dipolitransitio dominoi absorptiota ja spontaania emissiota**, koska korkeamman kertaluvun transiitot: sähköinen kvadrupoli- ($\langle i | x y | f \rangle$) ja magneettiset dipoli- ($\langle i | \ell_z | f \rangle$), kvadrupoli-, jne. -transiitot ovat hyvin heikkoja.

Ns. **monikvanttitransitioiden** valintasääntöjä voidaan tarkastella samoin kuin tavallisen (yksikvantti)dipolitransition valintasääntöjä edellä.

7.3. Elektronin rata- ja spinliikemäärämomentit

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

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

Elektronin rataliikkeen magneettinen momentti on tapana kirjoittaa muotoon

$$\mathbf{m} = \gamma_e \boldsymbol{\ell}, \text{ missä } \gamma_e = -e/2m_e \quad (7.7)$$

on *gyromagneettinen suhde*.

Rataliikkeen magneettisella momentilla on siten rataliikemäärämomentin ominaisuudet ja

$$m_z = m_\ell \gamma_e \hbar = -\mu_B m_\ell, \quad (7.8)$$

missä $m_\ell = \ell, \ell-1, \dots, -\ell$ ja

$$\mu_B = -\gamma_e \hbar = e\hbar/2m_e \quad (7.9)$$

($= 9.274 \times 10^{-24}$ JT⁻¹) on ns. *Bohrin magnetoni*.

Elektronin spinin magneettista momenttia ei voi johtaa klassillisesti. Se on

$$\mathbf{m}_s = g_e \gamma_e \mathbf{s}, \text{ kun } g_e = 2.002319314, \quad (7.10)$$

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

$$m_z = -g_e \mu_B m_s, \text{ missä } m_s = \pm 1/2.$$

7.4. Spin-ratakytkentä

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 liikemäärämomentin $\boldsymbol{\ell}$. Tällöin magneettisten momenttien vuorovaikutusenergia eli **Hamiltonin operaattori spin-rata-vuorovaikutukselle** on $(-\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = -\mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \propto \mathbf{s} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{v}) \propto \mathbf{s} \cdot (d\phi/dr \mathbf{r} \times \mathbf{v}) \propto \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\ell}$) (7.11–13)

$$H_{SO} = \xi(r) \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\ell}, \quad (7.14a)$$

missä

$$\xi(r) = -\frac{e}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr}. \quad (7.14b)$$

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

$$hc\zeta_{n\ell} = \hbar^2 \int_0^\infty \xi(r) R_{n\ell}^2(r) r^2 dr. \quad (7.15)$$

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

$$\zeta_{n\ell} = \frac{\alpha^2 R_\infty Z^4}{n^3 \ell(\ell+1/2)(\ell+1)}, \quad (7.16)$$

missä

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = 1/137.03604 \quad (7.19)$$

on ns. *hienorakennevakio*.

Vetyatomin 2p-elektronin tapauksessa esim. $\zeta = \alpha^2 R_H / 24 \approx 2.22 \times 10^{-6} R_H$ (jonka vuoksi nimitys hienorakenne).

7.5. Spektrin hienorakenne

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

$$E_{SO} = \langle n\ell s; jm_j | H_{SO} | n\ell s; jm_j \rangle = \langle n\ell s; jm_j | \xi(r) \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} | n\ell s; jm_j \rangle. \quad (7.21)$$

Koska

$$j^2 = |(\boldsymbol{\ell} + \mathbf{s})|^2 = \ell^2 + s^2 + 2 \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s}, \quad (7.22)$$

$$\begin{aligned} \text{on } \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} | n\ell s; jm_j \rangle &= 1/2 (j^2 - \ell^2 - s^2) | n\ell s; jm_j \rangle \\ &= 1/2 \hbar^2 \{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)\} | n\ell s; jm_j \rangle \end{aligned} \quad (7.23)$$

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

ja sijoittamalla yhtälö (7.2) saadaan

$$E_{SO} = \alpha^2 \hbar c R_\infty Z^4 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2n^3 \ell(\ell+1/2)(\ell+1)}. \quad (7.24)$$

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 $E_{SO} \propto Z^4$.

7.6. Spektritermit

Atomin (*elektroni*)konfiguraatio (configuration) ilmoittaa mitkä orbitaalit ovat miehitettyjä. Tiettyyn konfiguraatioon liittyy yksi tai useampia (*spektri*)termejä (term), jotka ilmoittavat aaltofunktion symmetrian (rataliikemäärämomentin) ja konfiguraation "degeneraation" eli *multiplisiteetin*. Eri termit vastaavat degeneroituneita (singletti, dubletti, tripletti, ...) energia*tasoja* (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

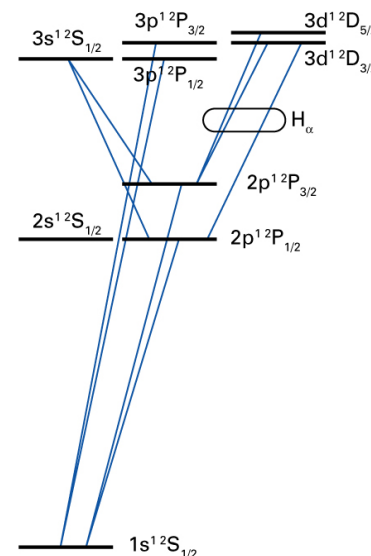
$$2S+1L_J M_J,$$

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

Sähköiselle dipolitransitiolle valintasäännöt ovat

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

7.7. Vedyn spektri



Kuva 7.7.

Alkalimetalliatomien spektrit

Atomien suljettujen kuorten $ns^2, np^6, nd^{10}, nf^{14}, \dots$ liikemäärämomentit häviävät, eivätkä ne sen vuoksi vaikuta atomien spektritermeihin, vaan termejä $^{2S+1}L_J$ määrittäessä 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 liikemäärämomenttien 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.

Heliumin rakenne

7.8. Heliumatomi

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (7.26a)$$

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

Tästä saatavalle Schrödingerin yhtälölle

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (7.29)$$

ei ole olemassa analyyttisiä ratkaisuja, joten turvaudutaan häirioteoriaan. Jaetaan Hamiltonin operaattori osiin seuraavasti

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}, \quad H^{(0)} = H_1 + H_2$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_i} \quad (7.30)$$

$$H^{(1)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}},$$

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**

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) = |a\rangle |b\rangle = |ab\rangle, \quad (7.31a)$$

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

$$E_0 = -4 hc R_\infty (1/n_a^2 + 1/n_b^2), \quad (7.31b)$$

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

$$E^{(1)} = \langle ab | H^{(1)} | ab \rangle = J(ab), \quad (7.32)$$

joka on ns. *Coulombin integraali*

$$J(ab) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (7.33)$$

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 $E_0 = 2 E_{1s}$. Tällöin

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

missä $J(1s,1s) = \langle 1s \ 1s | e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{12}) | 1s \ 1s \rangle$. Tämä Coulombin integraali on laskettavissa yhtälöstä (7.33) ja

$$J(1s,1s) = 5/8 (e^2 / 4\pi\epsilon_0) (Z/a_0) = 5/4 (e^2 / 4\pi\epsilon_0 a_0),$$

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 $E(1s^2) \approx -74.8 \text{ eV} = -7220 \text{ kJ/mol}$. Vastaava kokeellinen arvo on $-79.0 \text{ eV} = -7619 \text{ kJ/mol}$.

Yhteensopivuus on kohtalainen, etenkin ottaen huomioon sen, että "häiriö" $E^{(1)} \approx 34.0 \text{ eV}$ on suhteellisen suuri vertailutilan energiaan $E_0 \approx -108.8 \text{ eV}$ nähden.

7.9. Heliumatomin viritetyt tilat

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 6.1, kahden tilan tapauksessa.

Tarkastellaan atomia kuitenkin yleisemmin kappaleen 6.8 degeneroituneiden tilojen häiriöteorian mukaan. Kirjoitetaan matriisielementit

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

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

$$\begin{aligned} H_{12} &= \langle ab | \{H_1 + H_2 + H^{(1)}\} | ba \rangle \\ &= \langle ab | H_1 | ba \rangle + \langle ab | H_2 | ba \rangle + \langle ab | H^{(1)} | ba \rangle \\ &= E(b) \langle ab | ba \rangle + E(a) \langle ab | ba \rangle + K(ab) = K(ab), \end{aligned}$$

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

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

$$K(ab) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (7.35)$$

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

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} \end{vmatrix} = 0, \quad (7.36a)$$

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

$$\begin{vmatrix} E(a) + E(b) + J - E & K \\ K & E(a) + E(b) + J - E \end{vmatrix} \quad (7.36b)$$

$$= \{E(a) + E(b) + J - E\}^2 - K^2 = 0.$$

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 siten, että singletti osoittautuu vastaavan symmetristä aaltofunktiota $|+\rangle$ ja tripletti antisymmetristä aaltofunktiota $|-\rangle$.**

7.11. Paulin periaate

Pauli selitti tämän muodostamalla elektronien kokonaisaaltofunktiot em. symmetrisen tai antisymmetrisen *orbitaalin ja spin-funktion tulona* 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 kappaleessa 4.12 esitettyjä elektroniparin neljää spinfunktiota, yksi antisymmetrinen (singletti) ja kolme symmetristä (tripletti), voidaan nyt kirjoittaa **neljä antisymmetristä kokonaisaaltofunktiota**

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

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

Paulin periaatteesta seuraa myös

Paulin kieltosääntö (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 merkintöjä $\alpha_1\beta_2 = \alpha(1)\beta(2) = \alpha\beta$ ja $\beta_1\alpha_2 = \beta(1)\alpha(2) = \beta\alpha$, niin

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

Tällaista antisymmetrisen aaltofunktion esitystapaa sanotaan **Slaterin determinantiksi** (Slater determinant) ja sen alkioita, 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).

Monielektroniset atomit

7.12. Keskeiskenttä- ja orbitaaliapproksimaatio

Keskeiskentässä (tai -potentiaalissa) liikkuvien elektronien tiloja voidaan nimetä vetyatomin orbitaalien kvanttiluvuilla. Tämä on ns. *orbitaaliapproksimaatio*. Vaikka useampielektronisen atomin elektronit eivät liikkukaan aivan tarkalleen keskeispotentiaalissa, vaan potentiaalissa

$$V(\mathbf{r}_j) = 1/4\pi\epsilon_0 \{ Ze^2 / r_j + \sum_i' e^2 / r_{ij} \} \quad (7.39)$$

(=> many-body effects), **elektronien kokema potentiaali on kuitenkin keskimäärin pallosymmetrinen**, orbitaalit ovat vetyatomin orbitaalien kaltaisia ja **vetyatomin kvanttilukuja voidaan käyttää myös silloin orbitaalien nimeämiseen**.

Atomin uloimmat elektronit kokevat ytimen varauksen sisempien elektronien varjostamana. Jos uloimpia elektroneja kuvataan vetyatomin orbitaaleilla, on syytä käyttää ns. *varjostettua ydinvarausta*

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma, \quad (7.40)$$

missä σ on ns. *ytimen varjostusvakio*. Kuitenkin koska ulomatkin elektronit tunkeutuvat "joskus" ytimen lähelle, riippuu varjostusvakio paitsi tarkasteltavasta orbitaalista, tarkemmassa tarkastelussa myös orbitaalilla olevan elektronin ja ytimen etäisyydestä.

7.13. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä

Pääkvanttiluvun mukaan elektronien tilat jaetaan *kuorille* K, L, M, N, ... ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) ja siellä edelleen liikemäärämomenttikvanttiluvun mukaan *alikuorille eli orbitaaleille* s, p, d, f, ... ($\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$). Kullakin orbitaalilla voi elektronin kaksi muuta 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 kvanttilukua, jotka voivat saada erilaisia arvoja**.

Neutraalissa atomissa on ytimen varauksen Z määrä elektroneja, joilla *rakentumisperiaatteen* (Aufbau principle) mukaisesti täytetään orbitaaleja järjestyksessä alimmasta energiatilasta alkaen Paulin kieltoääntöä noudattaen.

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 orbitaalien miehitysten mukaisesti.

Ionisaatioenergia on minimienergia, joka tarvitaan irrottamaan atomista tai molekyylistä yksi elektroni. Neutraalista atomista puhuttaessa käytetään nimitystä *ensimmäinen ionisaatioenergia*, kertaalleen ionisoidusta atomista eli positiivisesta ionista puhuttaessa taas *toinen ionisaatioenergia*, jne.

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

7.14. Slaterin atomiorbitaalit

Kuvataan atomiorbitaaleja vedyn kaltaisen atomin orbitaaleilla

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

ja otetaan huomioon sisempänä olevien elektronien *varjostus* (shielding, screening) käyttämällä ns. *effektiivistä ydinvarausta* Z_{eff} ($\leq Z$) ja *effektiivistä pääkvanttilukua* n_{eff} ($\leq n$). Tällä tavoin muodostetaan ns. *Slaterin atomiorbitaalit*, (joiden radiaaliosatkin $R_{n\ell}(r)$ on vielä yksinkertaistettu Laguerren liittopolynomeista, ks. taulukko s. 40).

(7.41)

(1) $\psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) = N r^{n_{\text{eff}}-1} e^{-Z_{\text{eff}} \rho / n_{\text{eff}}} Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$, 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_{eff} riippuu pääkvanttiluvusta n seuraavasti

n	1	2	3	4	5	6
ja n_{eff}	1	2	3	3.7	4.0	4.2

(3) *effektiivinen ydinvaraus* Z_{eff} riippuu ydinvarauksesta Z seuraavasti $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$, 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

$\sigma = \sum_a \sigma_a + \sum_b \sigma_b + \sum_c \sigma_c$, 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 tyypin ${}_7\text{N}$ 2s-, 2p_x- ja 2p_z-elektroneille.

7.15. Slaterin determinantti

Kun käytetään merkintää $\psi(1, 2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, heliumatomin perustilan aaltofunktio voidaan kirjoittaa nyt muotoon

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

Samoin voidaan kirjoittaa N elektronin antisymmetrinen aaltofunktio spin-orbitaalien $\varphi_{N \times N}$ -Slaterin determinanttina

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

missä jälkimmäisessä lyhennyksessä muodossa luetellaan ai-noastaan determinantin diagonaalelementit.

Determinanttiesitys sisältää mukavalla tavalla antisymmetrisen aaltofunktion ominaisuudet ja em. kieltosäännön. 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.

7.16. 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 tehdä muotoilla esim. seuraavasti. Atomin Hamiltonin operaattori kirjoitetaan

$$H = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (7.46)$$

missä h_i on vetyatomin kaltaisen atomin Hamiltonin operaattori, esim. (7.30), ja jälkimmäinen kaksoissumma on kaikkien elektronien i ja j keskinäinen Coulombin repulsio, missä kerroin $1/2$ on summauksen edessä kaikkien elektroniparien kaksinkertaisen laskemisen estämiseksi.

Tarkastellaan (yksinkertaisuuden vuoksi) atomia, jolla on täydet kuoret (tai orbitaalit) (closed-shell atom), ja kirjoitetaan koko elektronijoukon aaltofunktio Slaterin determinanttina sekä Hamiltonin operaattorin (7.46) odotusarvo eli kokonaisenergia. Ehdosta kokonaisenergian minimoimiseksi jokaisen orbitaalin ψ_s suhteen, saadaan ns. *Hartree–Fock yhtälöt*

$$\left\{ h_1 + \sum_r (2J_r - K_r) \right\} \psi_s(1) = \varepsilon_s \psi_s(1) \quad (7.47a)$$

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

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_r(2) d2 \right\} \psi_s(1) \quad (7.47b)$$

ja *vaihto-operaattori*

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_s(2) d2 \right\} \psi_r(1) \quad (7.47c)$$

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 trivიაalisti 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 ratkaisuisa saadaan myös elektronien tai orbitaalien s orbitaalienergiat.**

Orbitaalienergia voidaan kirjoittaa myös Hartree–Fock-yhtälön (7.47a) odotusarvona

$$\varepsilon_s = E_s + \sum_r (2J_{rs} - K_{rs}), \quad (7.48a)$$

missä $E_s = \langle s | h_1 | s \rangle$ on ns. *yksi–elektroni-integraali* (one–electron integral),

$$J_{rs} = \langle s | J_r | s \rangle = \langle sr | 1/4\pi\epsilon_0 e^2/r_{12} | sr \rangle \quad (7.48b)$$

on elektronien s ja r välinen Coulombin energia (vrt. yhtälö (7.33)) ja

$$K_{rs} = \langle s | K_r | s \rangle = \langle sr | 1/4\pi\epsilon_0 e^2/r_{12} | rs \rangle \quad (7.48c)$$

on vastaava vaihtointegraali (vrt. yhtälö (7.35)). 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

$$E = 2 \sum_s \varepsilon_s - \sum_s \sum_r (2J_{rs} - K_{rs}) \quad (7.49)$$

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

Esim. heliumatomille, jolla on täydet kuoret, kpl. 7.8, seuraa

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

ja kokonaisenergia on yht. (7.49) 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 kappaleessa 7.8 saadun tuloksen kanssa.

Orbitaalienergia on se minimienergia, joka tarvitaan irrottamaan kyseinen elektroni atomista, sillä **oletuksella**, että muiden elektronien energia(tila)t eivät tämän seurauksena oleellisesti muutu.

Edellinen oletus on ns. *Koopmansin teoreema* (Koopmans' theorem). Siten **uloimman eli löysimmin sidotun elektronin orbitaalienergia vastaa likimain atomin ensimmäistä ionisaatioenergiaa.**

7.17. Hartree–Fock-laskumenetelmät

Avoin- ja suljettukuoriset atomit . . .

7.17. Homogeeninen elektronikaasu ja LDA (Density Functional Theory, DFT)

DFT on vaihtoehtoinen menetelmä ratkaistaessa elektronisysteemin Schrödingerin aaltoyhtälöä (9.1). **DFT on luonnollinen lähestymistapa suurille systeemeille** (kiinteä aine, klusterit, suuret molekyylit), kun taas Hartree–Fock- ja siihen nojautuvat aaltofunktio teoriat ovat sitä pienille (atomit, pienet molekyylit). Peruslähtökohtana DFT:ssä on se, että elektronisysteemin perustilan energia ja **kaikki ominaisuudet tietyssä ulkoisessa** (esim. ytimien muodostamassa) **potentiaalissa riippuvat** yksikäsitteisesti elektronisysteemin **elektronitiheydestä** $\rho(\mathbf{r})$.

Kun otetaan käyttöön yksi-elektroniaaltofunktiot eli ns. *Kohn–Sham-orbitaalit* ψ_i (yksi-elektronikuva), voidaan **perustilan kokonaisenergia** kirjoittaa muotoon

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_I^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_I} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + E_{xc}[\rho], \quad (9.48)$$

missä

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (9.49)$$

Tämän energialausekkeen 1. termi on kineettinen energia, 2. on elektronien energia ytimien potentiaalissa (ja/tai jossakin ulkoisessa potentiaalissa), 3. on *Hartree-energia* ja viimeinen ns. *vaihto- ja korrelaatioenergia*. Energia riippuu siis elektronitiheysfunktioista ja on siten ns. funktionaali $E[\rho]$.

Yo. **energiafunktionaali on tarkka energian lauseke sisältäen myös kaikki korrelaatioeffektit**, mutta ongelma on siinä, ettei viimeisen termin $E_{xc}[\rho]$ funktionaalista muotoa tunneta. Toinen ongelma on tietysti Kohn–Sham-orbitaalien löytäminen.

Kun sovelletaan tavalliseen tapaan variaatioperiaatetta energialausekkeeseen (9.48), saadaan Kohn–Sham-yksi-elektroniorbitaaleille samoin kuin HF-teoriassakin yksi-elektroniyhdytälöt

$$f \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (9.50a)$$

missä

$$f = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_I} + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V_{xc}[\rho] \quad (9.50b)$$

ja

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (9.51)$$

Jos $E_{xc}[\rho]$ olisi tunnettu, voitaisiin *vaihto- ja korrelaatiopotentiaali* $V_{xc}[\rho]$ laskea sen funktionaaliderivaattana.

Eräs DFT:n eduista on se, että formalismissa säilytetään yksi-elektronikuva vaikka myös korrelaatioilmiöt on otettu täysin huomioon. Siitä johtuu, että Kohn–Sham-orbitaalien fysikaalinen tulkinta eräänlaisina *kvasi-elektronitiloina* on erilainen kuin aaltofunktioiteoriassa. Voidaan esim. osoittaa, että **ylimmän miehitetyn Kohn–Sham-orbitaalin orbitaalienergia on täsmälleen ko. systeemin 1. ionisaatioenergia!**

Historiallisesti tiheysfunktionaaliteoriaa edelsi Thomas–Fermi-menetelmä atomien energioiden laskemiseksi niiden varaustiheyksistä. Elektronien kineettisen energian laskeminen (tai arvioiminen) varaustiheydestä oli menetelmän "uusi asia".

Slaterin HF-teoriasta johtama (vaihtovuorovaikutusta approksimoimalla) ns. X_α -menetelmä oli myös tavallaan seuraavaksi esiteltävän LDA:n kaltainen ja sen edeltäjä. Unkarilainen Gáspár oli esittänyt niinkään samanlaisia ajatuksia jo ennen Slateria.

"Local-density approximation" (LDA)

Jotta DFT:tä voitaisiin soveltaa käytäntöön, on vaihto- ja korrelaatioenergiafunktioaali $E_{xc}[\rho]$ approksimoitava tarkasteltavalle elektronitiheysfunktioille $\rho(\mathbf{r})$. Tämä funktioaali **tunnetaan tarkasti homogeeniselle elektronikaasulle**, jota voidaan kuvata yhdellä parametrillä ρ_0 tai $r_s = (3 / 4\pi\rho_0)^{1/3}$. Koska siis homogeenisen elektronikaasun vaihto- ja korrelaatioenergia elektronia kohti $\varepsilon_{xc}[\rho_0] = \varepsilon_x[\rho_0] + \varepsilon_c[\rho_0]$ tunnetaan, voidaan sitä käyttää arvioitaessa epähomogeenisen elektronitiheyden vaihto- ja korrelaatioenergiaa seuraavasti:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (9.52)$$

missä $\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_{xc}[\rho_0]$, kun $\rho_0 = \rho(\mathbf{r})$. Siis kussakin paikassa \mathbf{r} **approksimoidaan suuretta ε_{xc} homogeenisen elektronikaasun vastaavalla suurella**, kun $\rho_0 = \rho(\mathbf{r})$. Tämä on LDA.

LDA:n voi odottaa olevan hyvän esim. metallien johde-elektronien tapauksessa, mutta se on osoittautunut yllättävän hyväksi approksimaatioksi myös molekyylien ja atomienkin tapauksessa. **Yleisesti LDA:n voidaan odottaa olevan käyttökelpoinen silloin, kun elektronijakautuman vaihto- ja korrelaatioaukko on lokalisoitunut elektronin ympärille.**

Kun HF-teorian avulla voidaan ratkaista tarkasti yhden elektronin systeemi, esim. vetyatomi, niin **LDA on tarkka taas äärettömän suurelle homogeeniselle elektronisysteemille**. Näiden ääripäiden välissä rakenteesta riippuvat korrelaatioilmiöt on otettava huomioon ja HF-teoriaan ne lisätään CI-muodossa. Toistaiseksi parhaat LDA:n korjaukset perustuvat "non-lokaleihin" funktioihin $\varepsilon_{xc}^{\text{NL}}(\rho(\mathbf{r}); \nabla\rho(\mathbf{r}))$. Myös eräänlaiset interpolatiot tai sekoitukset aaltofunktioiteorian ja DFT:n välillä ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi.

Leikillisesti voidaan sanoa, että aaltofunktioiteorian hamiltonin operaattori on tarkka, mutta aaltofunktio ei (CI-kehitelämä), kun taas DFT:n tapauksessa asia on päin vastoin ($V_{xc}[\rho]$ on approksimaatio).

7.19. Monielektronisten atomien spektritermit

Ks. kappale 7.6. sivuilla 111–112.

7.20. 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 $np\ n^1p$ -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 termistä, jolla on korkein multiplisiteetti on alin energia. Tämä voidaan ymmärtää **spin-korrelaation reurauksena**. 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,

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

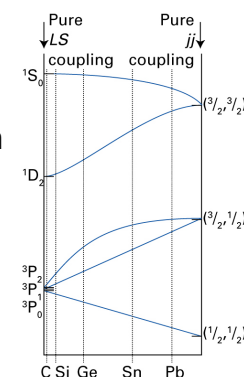
Konfiguraatiolle np^4 olisi taas vastaavasti

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

7.21. LS- ja jj-kytkentä

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

Raskailla atomeilla dominoi spin-rata vuorovaikutus, jonka vuoksi elektronin spinin s ja rataliikemäärämomentin ℓ kytketyminen elektronin kokonaisliikemäärämomentiksi j on voimakkaampaa kuin rataliikemäärämomenttien välinen kytkentä. Kytkemällä sitten elektronien liikemäärämomentit j saadaan koko elektroniverhon kokonaisliikemäärämomentti **J**. Tätä sanotaan **jj-kytkennäksi**.



Ulkoisen kentän vaikutus atomiin

7.22–23. Zeeman-ilmiö

Elektronien rata- ja spinliikemäärämomentteihin liittyvien magneettisten momenttien seurauksena **ulkoisen 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 \mathbf{m} tulee ainoastaan elektronin rataliikkeen liikemäärämomentistä **L**. Tällöin $\mathbf{M} = \gamma_e \mathbf{L}$, missä γ_e on elektronin gyromagneettinen suhde, ja vuorovaikutuksen Hamiltonin operaattori on

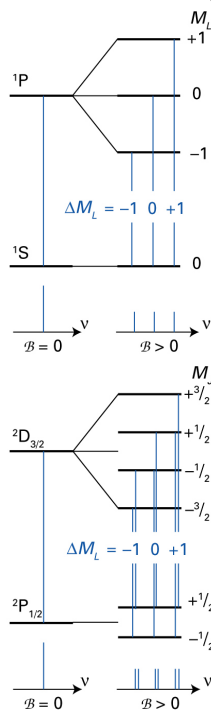
$$H^{(1)} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = -\gamma_e \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}.$$

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

$$E^{(1)} = \langle ^1P_{M_L} | H^{(1)} | ^1P_{M_L} \rangle \quad (7.72)$$

$$= -\gamma_e \hbar M_L B = \mu_B M_L B;$$

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



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

7.21. 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 polarisoitumisesta.

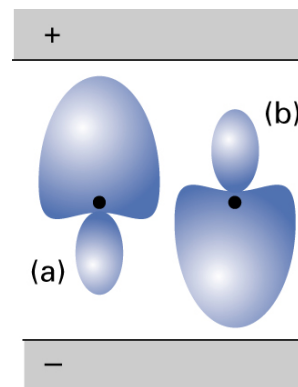
Hamiltonin operaattori on

$$H^{(1)} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} = -\mu_z \mathcal{E} = e z \mathcal{E}, \quad (7.77)$$

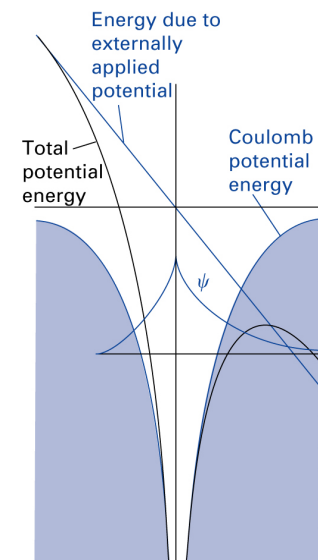
missä $\boldsymbol{\mu} = e \mathbf{r}$ on elektronin dipolimomentti. Vedynkaltaisen atomin orbitaalit eivät ole tämän operaattorin ominaisfunktioita ja dipolitransition valintasääntöjen mukaan nollassa eriäviä matriisielementtejä saadaan esim. $2s$ - ja $2p_z$ -tilojen välille.

Operaattorin $H^{(1)} = e z \mathcal{E}$ sanotaan sekoittavan (mix) em. tilat. **Degeneroituneiden tilojen häiriöteorian mukaan**, kpl. 6.1, sekoittuneiden tilojen aaltofunktioiksi tulevat $(s + p) / \sqrt{2}$ ja $(s - p) / \sqrt{2}$, jotka on esitetty kaavamaisesti alla olevassa kuvassa 7.28. Näiden tilojen energiaero riippuu lineaarisesti sähkökentän voimakkuudesta, kuten operaattorin (7.77) muodosta nähdään.

Hyvin voimakas sähkökenttä voi repiä elektronin irti atomista. Elektronin irtoaminen voi tapahtua tunneloitumalla alla olevan kuvan 7.29 esittämällä tavalla, jolloin tilan elinaika on äärellinen ja sen energiassa nähdään elinaika levenemä.



Kuva 7.28.



Kuva 7.29.

8. Molekyylin rakenne

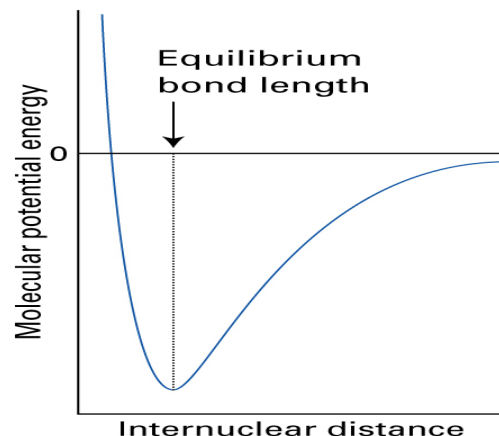
Molekyylin rakenteella tarkoitetaan sen muodostavien **atomien avaruudellista konfiguraatiota** (geometriaa) ja lisäksi samoin kuin atomienkin rakenteella niiden **elektroniverhojen rakennetta**, erilaisia jakautumia ja erityisesti elektronien energiatiloja. Molekyylin rakenteen ymmärtämisen on välttämätöntä mm. kemiallisten reaktioiden mekanismien ymmärtämiseksi.

Molekyylin elektronirakenne voidaan kuvata **molekyyliorbitaaliteorialla** (molecular orbital theory) tai **valenssisidosmenetelmällä** (valence bond theory), joista ensin mainittu on yleisemmin käytetty ja jatkossa keskitytäänkin pääasiassa siihen.

Born–Oppenheimer-approksimaatio

Molekyylin täydellinen Schrödingerin yhtälö sisältää kaikkien molekyylissä olevien elektronien ja ytimien potentiaali- ja kinneettisiä energioita vastaavat termit. Yksinkertaisinkin molekyylillä H_2^+ koostuu jo ainakin kolmesta hiukkasesta ja sen Schrödingerin yhtälölle ei ole olemassa analyttisiä ratkaisuja.

Jos ytimien dynamiikka erotetaan elektronien liikkeestä, voidaan esim. kaksiatomiselle molekyylille määritellä ns. **potentiaalienergiäkäyrä** ja moniatomisille molekyyleille ns. **potentiaalienergiaperheet** (hyper)pintoja.



8.1. Born–Oppenheimer approksimaation perustelu

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 liiketilat voidaan tarkastella**. Potentiaalienergiaperheen minima vastaa molekyylin **tasapainokonformaatio**.

Niinpä molekyylin hiukkasten aaltofunktio separoidaan

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_{\text{Nrovib}}(\vec{r}; \vec{R}) \psi(\vec{R}; \vec{r}) \quad (8.3)$$

approksimatiivisesti ja tarkastellaan vain elektronista osaa.

8.2. Vetymolekyylioni

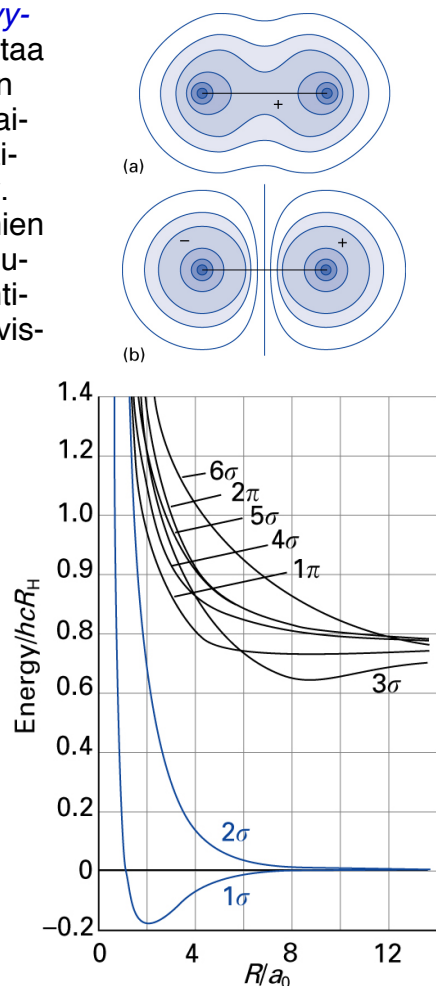
Born–Oppenheimer approksimaatiosakin ainoastaan **yksinkertaisin molekyylillä**, H_2^+ , jossa on kaksi ydintä ja yksi elektroni, on ratkaistavissa analyttisesti ns. elliptisissä koordinaateissa. Sen Hamiltonin operaattori on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right). \quad (8.9)$$

Tarkastellaan tässä kuitenkin vain **elektronin kahden alimman tilan aaltofunktioita** kaavamaisesti kuvassa 8.6. Kuvassa 8.5 ovat niiden miehitystä vastaavat molekyylin potentiaalienergiäkäyrät.

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 (2.648 eV) on H_2^+ molekyylin tasapainosidospituus $R_e = 1.06 \text{ \AA}$.



Molekyyliorbitaalimenetelmä

8.3. LCAO

Vetymolekyyli-ionin molekyyliorbitaalien voidaan ajatella muodostuneen ytimien a ja b mukana seuranneista vetyatomien 1s-orbitaaleista ϕ_a ja ϕ_b eli $|a\rangle$ ja $|b\rangle$. Tällöin sitova ja antibonding orbitaali ovat

$$1\sigma \approx \phi_a + \phi_b \quad \text{ja} \quad 2\sigma \approx \phi_a - \phi_b. \quad (8.11)$$

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.

Vetymolekyyli-ionin H_2^+ Hamiltonin operaattori on siis

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right). \quad (8.12)$$

Sen molekyyliorbitaalien kuvaaminen LCAO menetelmällä

$$\psi_{1\sigma,2\sigma} \approx |a\rangle \pm |b\rangle$$

voidaan yleistää muotoon

$$\psi = \sum_r c_r \phi_r = \sum_r c_r |r\rangle, \quad (8.13)$$

missä tulee nyt etsiä kertoimet c_r . Kun käytetään variaatioperiaatetta, ks. kappale 6.10, saadaan sekulaariyhtälöt

$$\sum_r c_r (H_{rs} - E S_{rs}) = 0. \quad (8.14)$$

Tarkastellaan nyt vain tapausta $r, s = a, b$. Tällöin

$H_{aa} = H_{bb} = \langle a | H | a \rangle = \alpha$ 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 (8.14) 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

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E S \\ \beta - E S & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (8.15)$$

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

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}. \quad (8.16)$$

Tark.:

Sekulaariyhtälöistä saadaan vastaaviksi kertoimiksi

$$\begin{aligned} E_+ : & \quad c_a = c_b \quad \text{ja} \quad c_a = 1 / \{2(1+S)\}^{1/2} \\ E_- : & \quad c_a = -c_b \quad \text{ja} \quad c_a = 1 / \{2(1-S)\}^{1/2} \end{aligned} \quad (8.17)$$

ja aaltofunktiot ovat siten

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

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

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

$$\begin{aligned} \alpha &= \langle a | H | a \rangle = \langle a | \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} \right) | a \rangle + \\ &+ \langle a | \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} \right) | a \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \langle a | a \rangle \end{aligned} \quad (8.18)$$

$$= E_{1s} - j' + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}, \quad (8.20)$$

missä

$$j' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_a^2}{r_b} d\mathbf{r}_b. \quad (8.19)$$

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

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

ks. Esim. 8.1 oppikirjassa.

Resonanssi-integraali

$$\begin{aligned} \beta &= \langle a | H | b \rangle = \langle a | \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_b} \right) | b \rangle + \\ &+ \langle a | \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_a} \right) | b \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \langle a | b \rangle \\ &= \left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) S - k', \end{aligned} \quad (8.21a)$$

missä

$$k' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} d\mathbf{r}_a. \quad (8.21b)$$

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

$$k'(R, Z) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \left(1 + \frac{ZR}{a_0} \right) e^{-ZR/a_0}. \quad (8.22)$$

Peittointegraalin analyyttinen lasku antaa, ks. Esim. 8.1.

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

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

$$E_{+} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{j' + k'}{1 + S} \quad (8.23a)$$

ja
$$E_{-} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{j' - k'}{1 - S}, \quad (8.23b)$$

joiden tasokaavio on kuvassa 8.11. Sekä j' että k' ovat positiivisia, joten E_{+} on sitovan orbitaalin ominaisenergia ja E_{-} on hajottavan. Huomaa, että E_{-} poikkeaa enemmän ylöspäin kuin E_{+} alaspäin E_{1s} -energiasta.

Em. analyttisiä lausekkeita käyttäen voidaan H_2^+ -molekyylin minienergi 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 (255 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 $1\sigma_g$ ja $1\sigma_u^*$. Myös molekyylorbitaalien "pääkvanttiluku" voidaan merkitä ja siten kirjoittaa $1\sigma_g$ ja $1\sigma_u^*$ (tai $1\sigma_g$ ja $2\sigma_u^*$).

Kuva 8.11.

8.4. Vetymolekyyli

Samoin kuin heliumatomien 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 konfiguraatioksi $1\sigma^2$ ($^1\Sigma_g$). Siten saadaan kahden elektronin aaltofunktiolle **symmetrinen rataosa** $1\sigma_g(1)1\sigma_g(2)$, johon on liitettävä **antisymmetrinen spin-osa**, vrt. kapale 7.11 heliumatomille, jolloin saadaan

$$\psi(1,2) = 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) (1/2)^{1/2} \{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\}. \quad (8.26)$$

Koska $1\sigma_g = \{2(1+S)\}^{-1/2} (a+b)$, missä $a = \phi_a = |a\rangle$, 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 energia saadaan häiriöteorian mukaisesti vetymolekyylin hamiltonin operaattorin

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right), \quad (8.25)$$

odotusarvona. Se on sidospituuden R funktio eli potentiaalienergiakäyrä

$$E = 2E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{2j' + 2k'}{1 + S} + \frac{j + 2k + m + 4\ell}{2(1 + S)^2}, \quad (8.27)$$

missä ns. **kaksi-elektroni-integraalit** ovat

$$j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle, \quad k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle, \quad (8.28)$$

$$\ell = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle aa | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle \quad \text{ja} \quad m = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle aa | \frac{1}{r_{12}} | aa \rangle.$$

Potentiaalienergiakäyrältä saadaan sidospituudeksi 0.85 \AA ja sidosennergiaksi $2 E_{1s}^H - E_{+H_2} = 2.70 \text{ eV}$ (260 kJmol^{-1}). Vastavat kokeelliset arvot ovat 0.742 \AA ja 4.48 eV (432 kJmol^{-1}), joten laskun tulos on kyllä suuntaa-antava, joskaan ei kovin hyvä.

8.5. Konfiguraatiovuorovaikutus

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

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

Tarkastellaan seuraavaksi **vetymolekyylin Hamiltonin operaattorin odotusarvoa** (kappale 8.7) em. aaltofunktiolle $\psi_{\pm} = N_{\pm} \{ |ab\rangle \pm |ba\rangle \}$. Laskun tuloksena saadaan

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

missä

$$J = j - 2j' \quad \text{ja} \quad K = k - 2k'S.$$

Huomaa, että integraali k vastaa heliumatomin vaihtointegraalia "K". Myös edellä saatuja **lausekkeita J ja K kutsutaan Coulombin ja vaihtointegraaleiksi**. Ne molemmat ovat negatiivisia ja siksi $E_{+} < E_{-}$. Etsimällä nyt kokonaisenergian E_{+} minimi saadaan sidospituudeksi 0.875 Å ja vastaavaksi sidosenergiaksi $2E_{1s}^H - E_{+} = 3.14 \text{ eV}$ (303 kJmol^{-1}), mikä on "parempi" tulos kuin molekyyliorbitaaliteorian antama tulos.

Varauskorrelaatio

Verrataan nyt MO- ja VB-menetelmien antamaa kuvausta H_2 -molekyylille. Jättämällä normitustekijät pois voidaan menetelmien mukaiset perustilan aaltofunktiot kirjoittaa muodossa

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

ja

$$\psi^{MO} = a(1)b(2) + b(1)a(2) + a(1)a(2) + b(1)b(2) = ab + ba + aa + bb.$$

Valenssisidosaaltofunkti 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-menetelmän ionisidosluonne 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 ionisidosluonnekin on otettava huomioon, eli joskus molemmat elektronit ovat samassakin atomissa. Sen vuoksi **VB-aaltofunktiota voidaan parantaa** yritteellä

$$\begin{aligned} \psi^{VB} &= ab + ba + \lambda \{aa + bb\} \\ &= \psi_{cov}^{VB} + \lambda \psi_{ion}^{VB}, \end{aligned}$$

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-menetelmän ehdottaman 50% sijaan. Tämä selittää sen, että korjaamattomanakin VB-menetelmä antaa paremman tuloksen vetymolekyylille kuin MO-menetelmä. 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 vetyatomien 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 , eli 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:

$${}^1\Sigma_g: \quad \Psi_1 = \sigma_g \sigma_g \quad (\alpha \beta - \beta \alpha)$$

$${}^1\Sigma_u: \quad \Psi_2 = \{\sigma_g \sigma_u^* + \sigma_u^* \sigma_g\} \quad (\alpha \beta - \beta \alpha)$$

$${}^1\Sigma_g: \quad \Psi_3 = \sigma_u^* \sigma_u^* \quad (\alpha \beta - \beta \alpha)$$

$${}^3\Sigma_u: \quad \Psi_4 = \{\sigma_g \sigma_u^* - \sigma_u^* \sigma_g\} \begin{cases} \alpha \alpha \\ (\alpha \beta + \beta \alpha) \\ \beta \beta \end{cases}$$

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

Tarkastellaan näiden konfiguraatioiden asymptoottista käyttäytymistä, kun molekyylin sidoshajoo eli $R \rightarrow \infty$. Nähdään, että konfiguraatiot Ψ_1 ja Ψ_3 saavat saman energian E_+ , yht. (7.24), molekyyliorbitaalien σ_g ja σ_u^* degeneroitessa. Degeneroituneiden tilojen häiriöteorian mukaisesti voidaan kuitenkin ${}^1\Sigma_g$ -symmetrian konfiguraatioiden aaltofunktioiden antaa sekoittua kokonaisenergian minimoimiseksi. Perustilan aaltofunktiolle voidaan kirjoittaa yrite (normitusta vaille) esim. muotoon

$$\psi_{CI}^{MO} = c_1 \Psi_1 + c_3 \Psi_3 \quad (8.29)$$

$$= \{c_1 \sigma_g \sigma_g + c_3 \sigma_u^* \sigma_u^*\} (\alpha \beta - \beta \alpha) \quad (8.30)$$

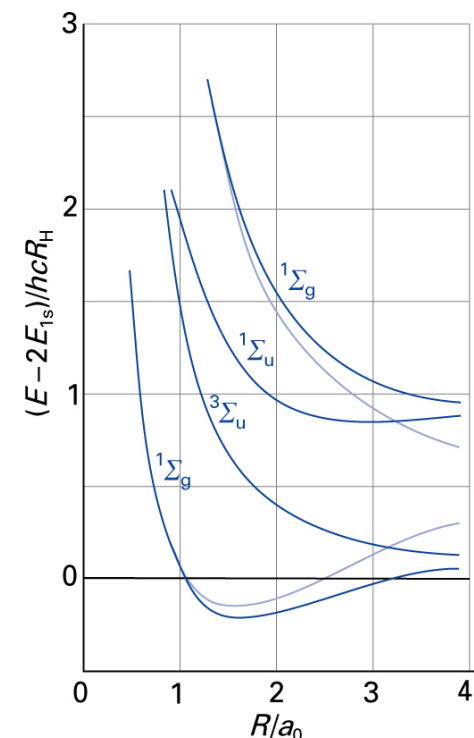
$$= c_1 \{\sigma_g \sigma_g + \lambda' \sigma_u^* \sigma_u^*\} (\alpha \beta - \beta \alpha),$$

missä $\lambda' = c_3/c_1$. Nyt $\lambda' < 1$, 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)

$$\psi^{MO} = a b + b a + \lambda \{a a + b b\},$$

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

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



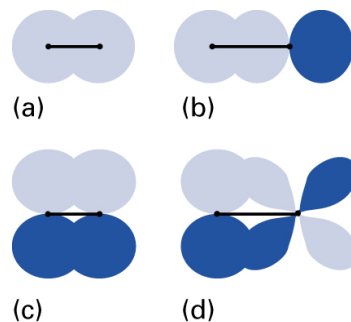
8.6. Kaksiatomiset molekyylit

Tarkastellaan seuraavaksi kaksiatomisen molekyylin elektronikonfiguraation muodostumista **rakentumisperiaatteen ja Paulin kielto säännön 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 z -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. Samoin d_{xz} - ja d_{yz} -orbitaaleilla on alempi p -symmetria ja ne muodostavat myös π -sidoksia, mahdollisesti yhdessä p_x - ja p_y -orbitaalien kanssa. 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 tapaksessa, että **atomiorbitaalit eivät ole liian keskittyneitä tai kovin diffuuseja**.



Sidoksen muodostavien atomiorbitaalien energian ominaisarvojen täytyy olla samaa suuruusluokkaa. MO-menetelmällä ratkaistaan orbitaalienergiat sekulaarideterminantista

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - E S \\ \beta - E S & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0, \quad (8.32)$$

jonka ratkaisut yksinkertaisimmillaan ovat muotoa (6.7)

$$E_+ \approx \alpha_A - \beta^2 / (\alpha_B - \alpha_A) \quad \text{ja} \quad E_- \approx \alpha_B + \beta^2 / (\alpha_B - \alpha_A), \quad (8.33)$$

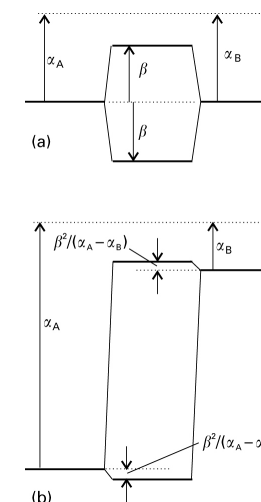
missä $\beta = H_{12}$, ja α_A sekä α_B ovat atomiorbitaalien energiat. Tästä nähdään, että suuri ero atomiorbitaalien energioissa aiheuttaa vähäiset muutokset orbitaalienergioihin molekyyliorbitaalien muodostuessa. Siten syntyvä sidos on heikko ja atomiorbitaalien sekoittuminen on vähäistä.

Em. periaatteiden avulla voidaan hahmotella kaksiatomisten molekyylien energiatasokaaviota ja elektronikonfiguraatiota. Kuvassa 8.18 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

$$N_2: 1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^{*2} 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^{*2} 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2 \quad ({}^1\Sigma_g^-),$$

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



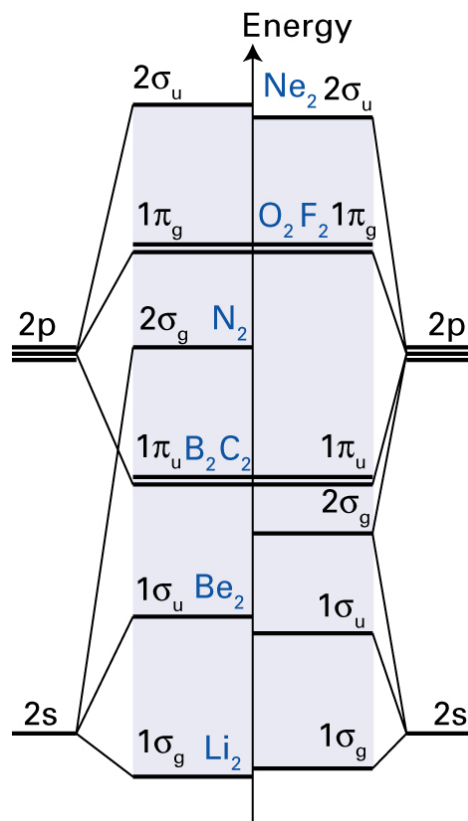
Hapen O₂ 16 elektronia taas muodostavat konfiguraation

$$\text{O}_2: 1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^*2 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^*2 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2 2p\pi_g^*2,$$

jonka mahdolliset spektritermit ovat ³Σ, ¹Σ ja ¹Δ. Jos käytetään Hundin sääntöjen selityksinä olleita perusteita kaksiatomisille molekyyille sovellettuna, voidaan päätellä, että perustila on ³Σ. Laskeamalla sitovien ja hajoittavien orbitaalien miehitykset voidaan päätellä nettosidoksen olevan kaksoissidos: O=O.

Fluorimolekyylin F₂: ... 2pσ_g² 2pπ_g^{*4} (¹Σ_g) sidos on enää vain yksinkertainen F–F ja heikko: 1.60 eV (vrt. N₂: 9.76 eV), ja **Ne₂**: ... 2pσ_g² 2pπ_g^{*4} 2pσ_u^{*2} (¹Σ_g) ei muodostu MO-teorian mukaan enää ollenkaan.

Hiili-dimeerin C₂ konfiguraatioksi tulisi tasokaavion mukaan ... 2sσ_u^{*2} 2pπ_u⁴ (¹Σ_g), mutta perustila onkin: ... 2sσ_u^{*2} 2pπ_u³ 2pσ_g (³Π_u). Tämä selittyy sillä, että triplettili ³Π_u on elektroni–elektroni vuorovaikutusten (mm. spin-korrelaatio eli vaihtovuorovaikutus) vuoksi alempi energia-tila kuin ¹Σ_g.



Heteronukleaariset kaksiatomiset molekyylit

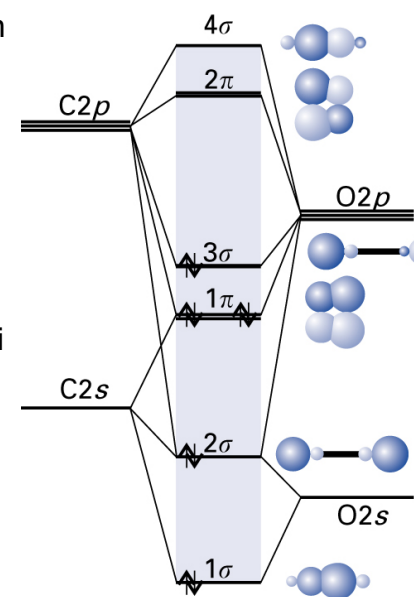
Heteronukleaarisen kaksiatomisen molekyylin orbitaalien

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

"muodostavien atomiorbitaalien" osuudet |c_A|² ja |c_B|² eivät ole yhtäsuuret samalla tavalla kuin homonuklearisessa tapauksessa. Tarkastellaan esimerkkinä hiilimonoksidia, jonka konfiguraatioksi tulee

$$\text{CO}: 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 \quad ({}^1\Sigma^+).$$

Tasokaaviota tarkastelemalla voidaan päätellä, että kyseessä on ainakin kolmoissidos. Vrt. N₂.



Kuva 8.22.

Moniatomiset molekyylit

Moniatomisten molekyylien molekyyliorbitaalit ψ voidaan ajatella (samoin kuin kaksiatomistenkin molekyylien) lineaarikombinaatioina atomien orbitaaleista φ_i

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i. \quad (8.35)$$

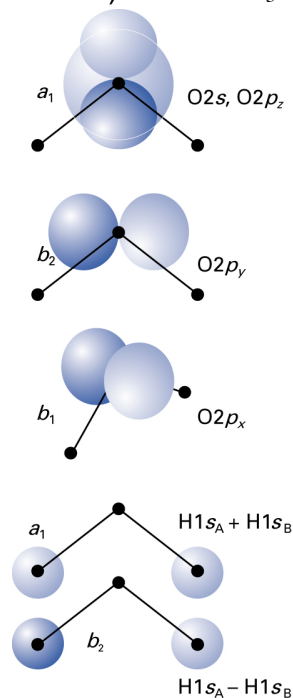
Tällaiset molekyyliorbitaalit voivat olla *delokalisoituneita* koko molekyyliin tai sitten *lokalisoituneita* äärimmillään vain yhteen atomiin.

Symmetrian ja ryhmäteorian avulla voidaan usein päätellä mitkä atomiorbitaalit muodostavat keskenään molekyyliorbitaaleja.

8.7. Symmetriaan adaptoituneet kantafunktiot

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 molekyylien rakenteita LCAO-MO -teorian avulla.**

Sidoksen muodostavia molekyyliorbitaaleja 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 sidoksiin). Käytetään kantafunktioina kuitenkin myös veden tapauksessa em. atomiorbitaaleista muodostettuja symmetriaan C_{2v} adaptoituneita funktioita, jotka voidaan muodostaa samoin kuin kappaleessa 5.12 (Esim. 5.9) tehtiin NH_3 -molekyylin s -funktioiden tapauksessa.



Kuva 8.23.

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 ratkaisuihin 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 molekyyliorbitaalit ovat muotoa:

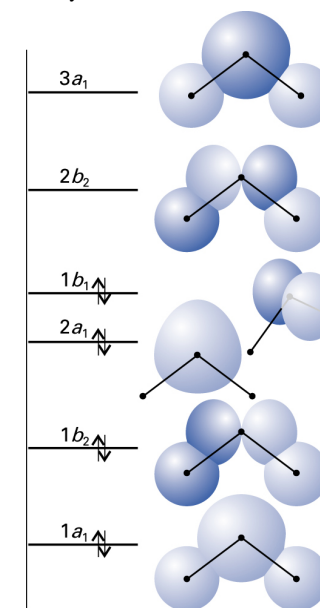
$$A_1: \quad a_1 = c_1 (H1s_A+H1s_B) + c_2 (O2p_z) + c_3 (O2s)$$

$$B_1: \quad b_1 = O2p_x$$

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

missä kertoimet c_1 ja c_1' 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 8.24. Molekyylin kokonaisenergia voidaan myös laskea sekä etsiä sen minimi konformaatiota optimoimalla. Jos käytetään lisäksi HF-SCF-menetelmää, jotta saadaan itseytyvät elektroni–elektronivuorovaikutukset, saadaan hyvällä tarkkuudella konformaatioksi sama kuin kokeellisestikin havaittu on.



Kuva 8.24.

Samoin voidaan tarkastella myös NH₃-molekyylin elektronirakennetta pisteryhmän C_{3v} karakteritaulua käyttäen. Tämä onkin jo tehty kappaleen 5.12 esimerkissä 5.9, jossa tehtiin myös merkinnät

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

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

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

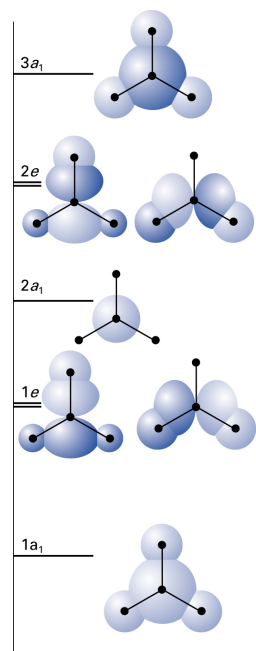
$$s_3 = H1s_B - H1s_C \quad (e)$$

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

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

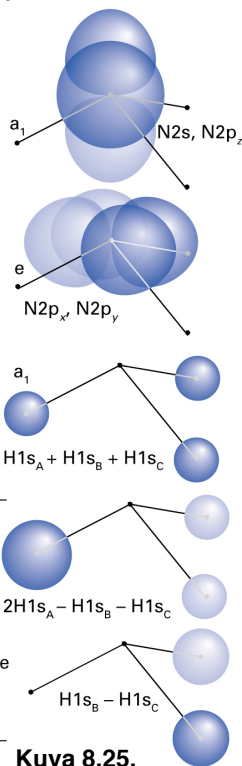
$$E: e = c_1' s_2 + c_2' p_x \text{ ja}$$

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



Kuva 8.26.

Tarkasteltavan 7 kantafunktion (tai alunperin 7 atomiorbitaalien) avulla voidaan muodostaa 7 molekyyliorbitaalia Hamiltonin matriisin ominaisfunktioina. Vastaavat 7 ominaisarvoa muodostavat kuvan 8.26 mukaisen tasorakenteen. Tähän voidaan NH₃-molekyylin 10 elektronia sijoittaa konfiguraatioksi N1s² 1a₁² 1e⁴ 2a₁² (1A₁).



Kuva 8.25.

Hybridiorbitaalit

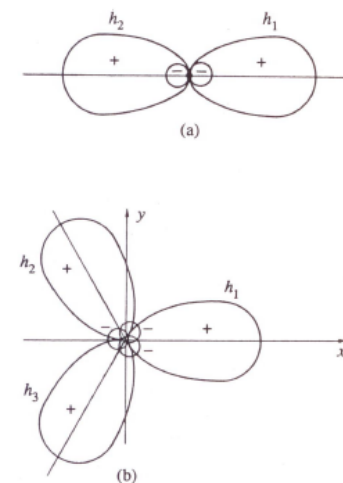
Molekyylin **kovalenttisten sidosten** muodostumista ja suuntautumista (orientaatiota) voidaan selittää atomiorbitaalien ns. **hybridisaation** (sekoittuminen) avulla. Edellä tarkasteltujen H₂O ja NH₃-molekyylin tapauksessa voidaan ajatella keskusatomien 2s-orbitaalin hybridisoituneen 2p-orbitaalien 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 miehittämä 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 projisioitui- na 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 $1s^2 2p_x^2 h_0^2 h_1 h_2$ projisoituvat "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 $O2s$ -orbitaalin osuus sidoksissa on noin 20%, normitettuna $a^2 = 0.20$ ($a = 0.45$ ja $b = 0.89$).

Typpiatomi muodostaa mielellään kolme sidosta, yhden jokaiseen p-orbitaaliinsa. Ilman hybridisaatiota sidosten väliset kulmat olisivat jälleen 90° . Mutta esimerkiksi NH_3 -molekyylin siduskulmat ovat kuitenkin 107° , joten $2s$ -orbitaalin voidaan jälleen ajatella hybridisoituneen sidosten muodostuessa. Itse asiassa $2s$ -orbitaalin hybridisaatioasteen voidaan laskea olevan noin 80%, mikä on jo lähellä ns. **sp³-hybridisaatiota**.

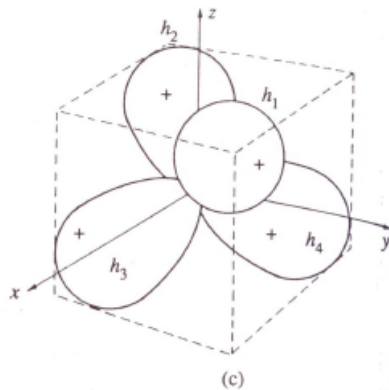
Hiili muodostaa mielellään neljä sidosta, esim CH_4 , jotka ovat orientoituneet ideaalisen tetraedrin kärkien suuntiin. Sidosten väliset kulmat ovat tällöin $109.47^\circ = \arccos(-1/3)$. Hiiliatomin $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - ja $2p_z$ -orbitaaleista muodostuneet hybridiorbitaalit ovat tällöin

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

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

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

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

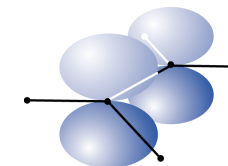


Tällä tavoin hiilen elektronikonfiguraatio muuttuu atomin miehitystä vastaavasta $1s^2 2s^2 2p^2$ miehitykseksi $1s^2 2s 2p^3$, sillä **kunkin hybridiorbitaalin voidaan ajatella olevan 1/4 verran s-luonteinen ja 3/4 verran p-luonteinen**. Tätä sanotaan **sp³-hybridisaatioksi**.

8.8. Hückelin MO-menetelmä ja konjugoituneet π -elektronit

Eteenimolekyylin $H_2C=CH_2$ kaksoissidoksen voidaan ajatella muodostuvan sp^2 -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**.



Kuva 8.27.

Tarkastellaan seuraavaksi **butadienimolekyyliä** $CH_2=CH-CH=CH_2$, 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 $H_2C-CH-CH-CH_2$, jonka lisäksi jää vielä kullekin hiilelle yksi p-elektroni ("poikittain sidosten muodostama akselia vastaan") π -sidoksia varten. Symmetriasyyistä (ks. kappale 8.8) voidaan näiden neljän p-orbitaalin p_1, p_2, p_3 ja p_4 muodostamia π -sidoksia tarkastella σ -sidoksista erillään.

π -symmetrian sekulaariyhtälö on

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

ja energiat voidaan ratkaista vastaavasta sekulaarideterminantista

$$\det | H_{ij} - E S_{ij} | = 0$$

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 8.28, jossa myös tasojen 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.

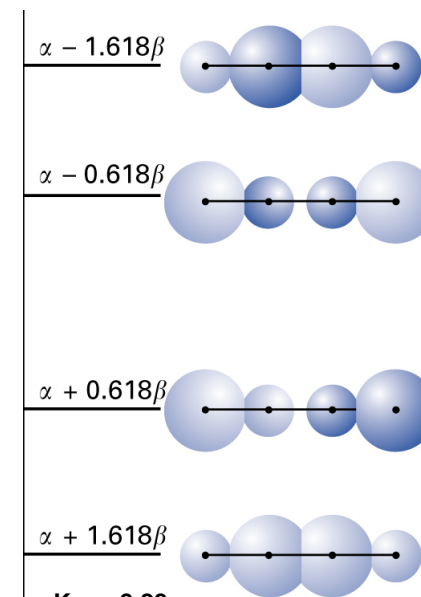
Tällaisia useamman atomin p-elektroneista muodostuneita delokalisoituneita π -orbitaaleja sanotaan **konjugoituneiksi tai konjugoiduiksi** (conjugated).

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

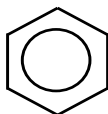
$$2(\alpha + 1.6\beta) + 2(\alpha + 0.6\beta) = 4\alpha + 4.4\beta,$$

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**.



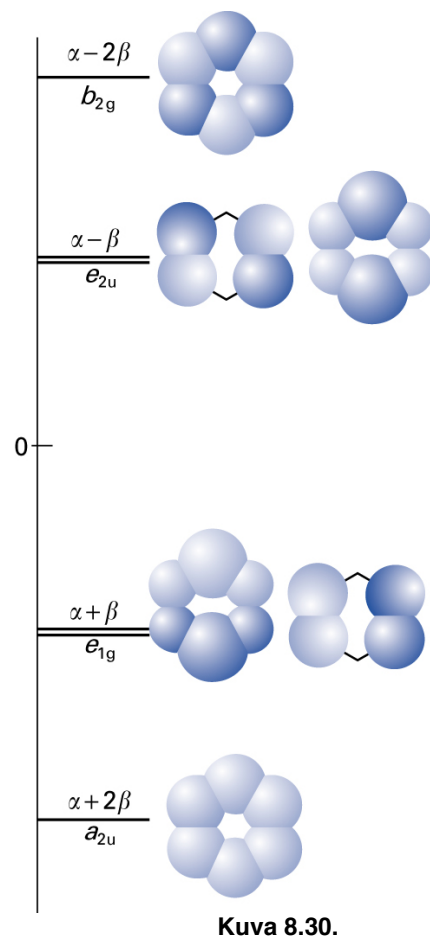
Kuva 8.28.

Tällaiset delokalisoituneiden elektronien muodostamat konjugoituneet 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. Tavallinen esimerkki tällaisten delokalisoituneiden " π -elektronien" muodostamasta sidoksesta on bentseeni.



Viereisessä kuvassa on bentseenin molekyyliorbitaalit ja niitä vastaava tasokaavio.

Hückelin MO-menetelmästä parannettuja laskumenetelmiä on useita käytössä. Niissä otetaan huomioon enemmän lähinaapurivuorovaikutuksia, esim. peittointegraalit. 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).



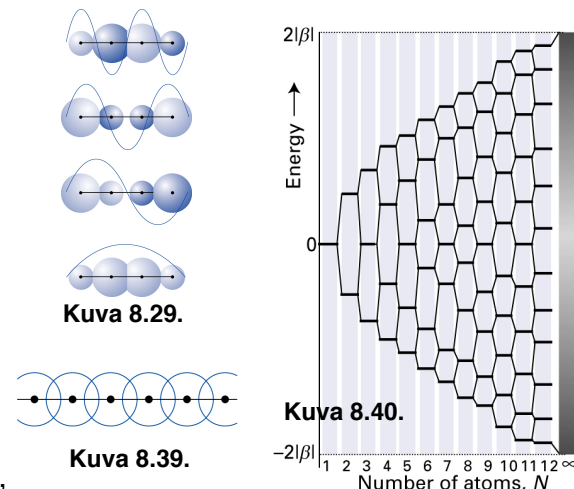
8.9. Ligand field theory

Tämä on "3-dimesioinen Hückelin menetelmä", jolla erityisesti transiometalliatomin ja siihen sitoutuneiden ligandien symmetrian avulla voidaan päätellä elektronirakenteen pääpiirteet.

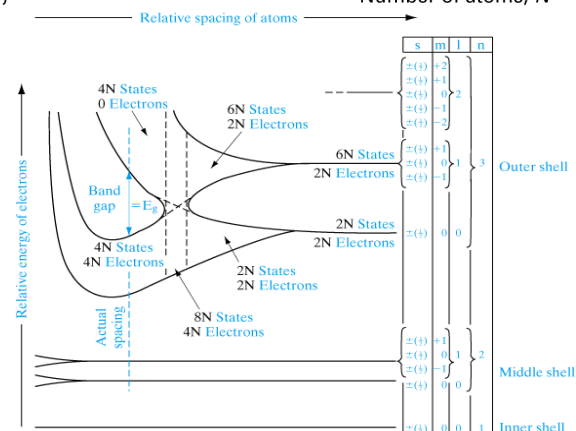
Kiteiden kaistarakenteen syntyminen

8.10. "Tight-binding"-aprosksimaatio

Tight-binding-aprosksimaatio on Hückelin menetelmän kaltainen kiinteiden aineiden valenssi- ja johde-elektronirakenteiden tarkastelemiseen sopiva menetelmä. Yksinkertaisimmillaan voidaan olettaa, että kiinteän aineen jokainen atomi antaa yhden s-elektronin "yhteiseksi valenssielektroniksi". Näistä yhteisistä elektroneista muodostuu Hückelin π -orbitaalien tavoin koko kiteeseen delokalisoituneita elektronitiloja, ns. elektronien **energiakaistoja** (eli -vöitä, engl. band), kuva 8.40.



Energiakaistat sisältävät atomien lukumäärän (∞) verran tiloja tietyllä energia-alueella, joka riippuu mm. sidospituuksista.



Kaistojen miehitysten mukaan (kiteinen) aine on metalli, puolijohde tai eriste.

8.11. Elektronit kiteessä

Oletetaan ensin, että johde-elektronien kiteessä kokema potentiaali on vakio, jolloin (1D tai 3D) *vapaaelektronimallin* Schrödingerin aaltoyhtälön

$$(-\hbar^2/2m \nabla^2 + V) \psi = E \psi \quad (8.40)$$

ratkaisut ovat muotoa

$$\psi = A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \pm B e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{tai} \quad C e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (8.39a)$$

eli *seisovia* tai *eteneviä aaltoja*. Tässä \mathbf{k} on aaltovektori, $|\mathbf{k}| = (2mE / \hbar^2)^{1/2}$ ja elektronien energiat muodostavat ns. vapaaelektroniparaabelin

$$E(\mathbf{k}) = \hbar^2/2m \cdot \mathbf{k}^2. \quad (8.39b)$$

Fermi-energia ja *-aaltovektori* ovat

$$E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m \quad \text{ja} \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3},$$

missä *elektronitiheys* $n = N/V$.

Elektronien tilatiheys on 3D-avaruudessa

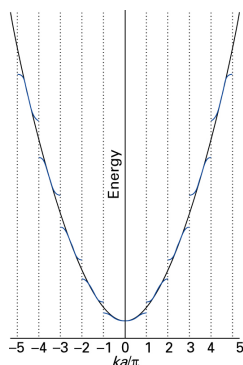
$$g(E) = \Omega / \pi^2 \hbar^3 \cdot (2m^3 E)^{1/2}, \quad (7.51)$$

missä Ω on atomaarinen tilavuus.

Yleisemmin

$$g(E) \propto E^{d/2-1},$$

missä $d = 3, 2, 1$ on rakenteen dimensio.



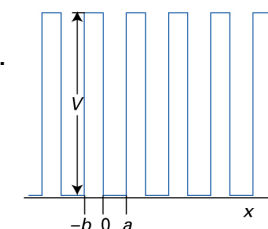
Kun kiteen jaksollisuus \mathbf{a}_k suuntaan \mathbf{k} otetaan huomioon, $V(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{a}_k) = V(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, tulee elektronin aaltofunktio on muotoon

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (8.41)$$

Tämä on *Bloch'n teoreema*, jonka mukaan siis *elektronin aaltofunktio on kiteen jaksollisuuden moduloima tasoaalto*.

Kiteen Kronig–Penney-malli on yksinkertainen jaksollinen potentiaali, ks. kuva 8.42. Sen avulla vapaaelektronimallin "voidaan tehdä jaksolliseksi", kun

$V \rightarrow \infty$ ja $b \rightarrow 0$ siten, että $Vb = \text{vakio}$.

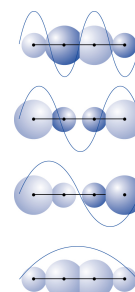


Kuva 8.42.

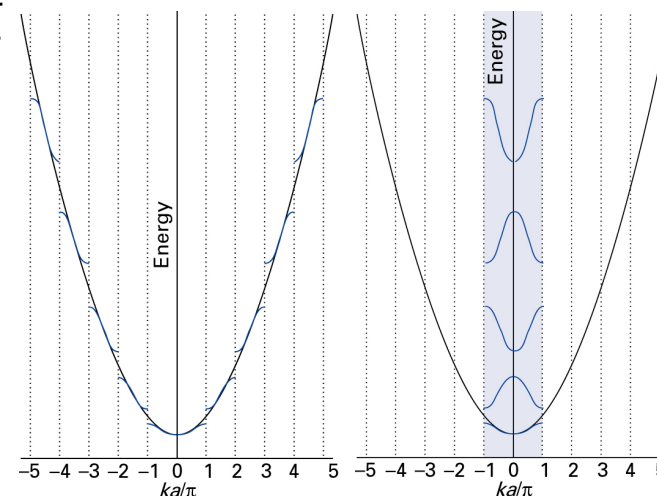
8.12. Brillouin-vyöhykkeet

Jaksollisen vapaaelektronimallin kaistarakenne on esitetty kuvissa 8.45 ja 8.46 käänteisavaruudessa aaltovektorin \mathbf{k} funktiona.

De Broglie relaation $\lambda = h/p = h/(\hbar k) = 2\pi/k$ perusteella $k = 2\pi/\lambda$, missä λ on elektronin aallonpituus. Vertaa kuvaan 8.29, jossa on esitetty delokalisoituneen π -elektronin "aallonpituuksia".



Kuva 8.29.



Kuva 8.45.

Kuva 8.46.

5390 *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, No. 30, 1997

Baerends and Gritsenko

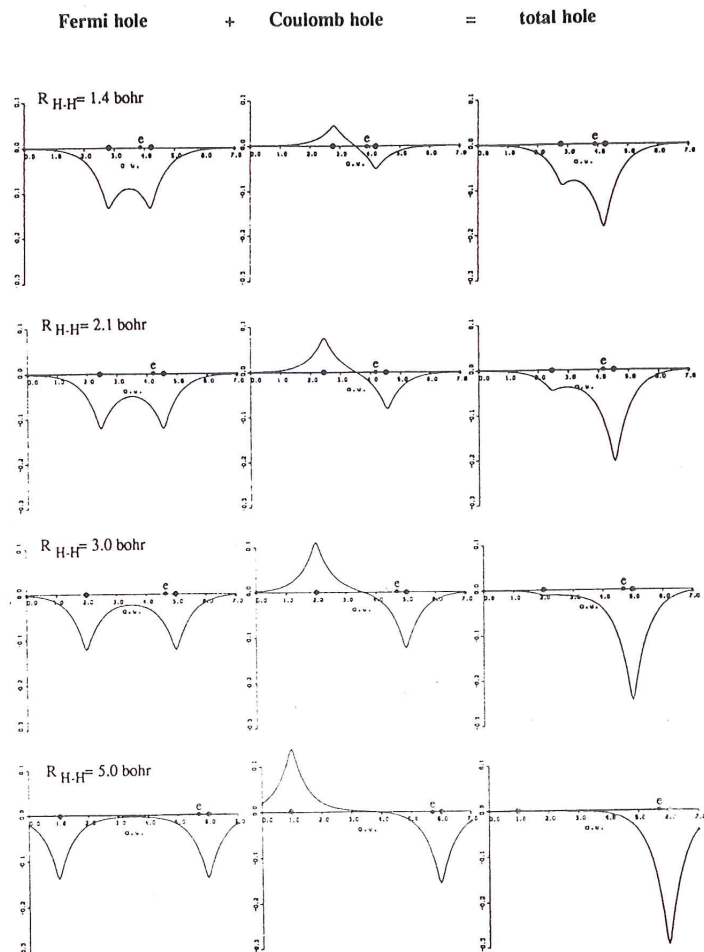


Figure 1. The Fermi hole, Coulomb hole, and total hole in the H₂ molecule at various values of the internuclear distance. In all plots the reference electron is placed 0.3 bohr to the left of the right nucleus. Nuclear positions are indicated with black dots on the axis.

using the Lagrange multiplier μ to keep the density properly normalized to N electrons, the variational stability requires that

$$\frac{\delta}{\delta \rho} [E_s[\rho] - \mu (\int \rho(1) d1 - N)]_{\rho_0} = 0$$

the potential for which the ground state density of the noninteracting system is identical to the one for the interacting system,

$$\frac{\delta}{\delta \rho} [E_s[\rho] - \mu (\int \rho(1) d1 - N)]_{\rho_0} = 0$$

