76161S MOLEKYYLIFYSIIKKA
(MOLEKYYLIEN KVANTTITEORIA)

Laajuus:	**3 ov**
Luentoja:	**n. 35 h**
Laskuharjoituksia ja demonstraatioita:	**20 h**
Luennoija:	**Tapio Rantala, FY230, p. 553 1333 vast.otto ke 9 – 10**
Laskuharjoitukset:	**Anne-Maaria Tolonen, FY228**
Aika ja paikka:	**ti 10 - 12 salissa PR103 ja to 10 - 12 salissa KO148**

Tämä on kokoelma keväällä 1994 (ja 1992) opetuksessa käyttämästäni luentomateriaalista 76161S MOLEKYYLIFYSIIKAN kurssilta. Kurssin varsinaisena oppimateriaalina käytetään oppikirjaa: P.W. Atkins:Molecular Quantum Mechanics (luvut 1 – 10). Tämä materiaali pohjautuukin pääosin kurssin oppikirjaan, jonka merkintöjä ja nimityksiä sekä myös yhtälöiden ja kappaleiden numerointeja olen pyrkinyt seuraamaan käytön helpottamiseksi. Painovirheitä ja horjuvuutta merkinnöissä voi vielä esiintä, mutta huomautuksista ja korjausehdotuksista olen kiitollinen ja otan niitä mielelläni vastaan esim. sähköpostitse osoitteeseen Tapio.Rantala@oulu.fi.

Oulussa, tammikuussa 1996, Tapio Rantala

AIKATAULU kl 1996

	VIIKKO	Luento	Laskuharj.	
Tammikuu	3	0 1		
	4	2		
			1	Kv. mek. perusdemoja
	5	3 4		
Helmikuu	6	5		
			2	1.11, 2.5, 2.8, 3.14 ja 3.17.
	7	6 7		
	8		3	3.18, 3.19, 4.1, 4.9, 5.5 ja 5.9.
		8		
	9	9 10		
Maaliskuu	10		4	6.4, 6.8, 6.13 ja 7.1.
			5	7.2, 7.3, 7.5 ja 7.19.
	11	11 12		
	12		6	7.22, 8.2, 8.12, 8.14.
		Fysiikan päivät		
	13	13 14		
Huhtikuu	14		7	8.16, 8.21, 9.3, 9.4, 9.11.
	15	Pääsi- äinen		
		15		
	16	16		
			8	9.16, 9.17, 9.20, 10.3 ja 10.5.
	17	17 18		
	18			
Toukokuu			9	10.10, 10.14 ja 10.19.
	19		10	Laskenn. menetelmien demoja
	20			
	21	KOE (ti) 28.5.1996, klo 10–14, FY1120.		

SISÄLTÖ

PERUSTEET 1 1

1. HISTORIALLISTA TAUSTAA 2
   1.1. Mustan kappaleen säteily 2
   1.2. Kiinteiden aineiden ominaislämpö 4
   1.3. Valosähköinen ilmiö 4
   1.4. Compton ilmiö 5
   1.5. Atomien spektrit 5
   1.6. Aineen aaltoluonne 6
   1.7. Epätarkkuusperiaate 6

2. SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖ 8

3. SUORAVIIVAINEN LIIKE 15

4. PYÖRIMISLIIKE 20
   4.1. Pyörimisliike ympyräradalla tai kiinteän 20
   4.2. Pyörimisliike pallon pinnalla tai painopisteen 23
   4.3. Liike Coulombin keskeiskentässä: vetyatomi 25
   4.4. Atomiorbitaalit 28

PERUSTEET 2 31

5. OPERAATTOREIDEN OMINAISUUKSIA 31

6. IMPULSSIMOMENTTI 35
   6.1. Impulssimomenttioperaattorit 35
   6.2. Tikapuuoperaattorit 36
   6.3. Impulssimomenttioperaattorien ominaisarvot 37
   6.4. Impulssimomenttioperaattorin ominaisfunktiot 39
   6.5. Spin 40
   6.6. Impulssimomenttien kytkeytyminen 41
   6.7. Kytkeytymisen vektorimalli 42
   6.8. Clebsh–Gordan kertoimet 43

7. RYHMÄTEORIAA 45
   7.1. Symmetriaoperaatiot 46
   7.2. Molekyylien luokittelu 48
   7.3. Ryhmä 49
   7.4. Matriisiesitys 50

7.5. Matriisiesityksen ominaisuuksia 53
7.6. Redusoitumattomat esitykset 55
7.7. Ortogonaalisuusteoreemat 56
7.8. Esitysten redusoiminen 57
7.9. Symmetria-adaptoituneet kannat 59
7.10. Atomaaristen p-orbitaalien symmetria 61
7.11. Suora-tulokanta ja atomaariset d-orbitaalit 62
7.12. Suora-tuloryhmä 63
7.13. Integraalien symmetriaominaisuuksista 64
7.14. Rotaatioryhmät 66

8. HÄIRIÖTEORIAA JA VARIAATIOTEOREEMA 67
8.0. Kahden tason häiriöteoria 67
8.1. Ajasta riippumaton häiriöteoria 69
8.2. Degeneroituneiden tilojen häiriöteoria 72
8.3. Variaatioteoreema 74
8.4. Hellmann–Feynman teoreema 77
8.5. Kahden tason ajasta riippuva häiriöteoria 77
8.6. Yleinen ajasta riippuva häiriöteoria 80
8.7. Fermin kultainen sääntö 81
8.8. Einsteinin transitiotodennäköisyydet 82
8.9. Tilojen elinajat ja spektriviivojen leveys 83

SOVELLUTUKSIA 85

9. ATOMIEN RAKENNE JA SPEKTRIT 85
9.1. Vetyatomin spektri 85
9.2. Valintasäännöt 87
9.3. Spin: hienorakenne ja spin–ratakytkentä 88
9.4. Spektritermit 90
9.5. Alkalimetalliatomien spektrit 92
9.6. Heliumatomin rakenne 92
9.7. Heliumin spektri ja Paulin periaate 96
9.8. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä 99
9.9. Ionisaatioenergiat 100
9.10. Slaterin atomiorbitaalit 100
9.11. Itseytyvät eli SCF-menetelmät 103

9.12. Hundin säännöt 106
9.13. LS- ja jj-kytkentä 107
9.14. Zeeman-ilmiö 107
9.15. Stark-ilmiö 108

10. MOLEKYYLIEN RAKENNE 110
10.1. Born–Oppenheimer approksimaatio 110
10.2. Vetymolekyyli-ioni 110
10.3. Molekyyliorbitaalimenetelmä 112
10.4. Valenssisidosmenetelmä 116
10.5. Varauskorrelaatio 117
10.6. Kaksiatomisten molekyylien rakenne 120
10.7. Moniatomiset molekyylit 123
10.8. Hybridiorbitaalit 126
10.9. Hückelin MO-menetelmä ja konjugoituneet π-elektronit 128

11. MOLEKYYLIEN ROTAATIO- JA VIBRAATIOTRANSITIOT 132
11.1. Raman-sironta 132
11.2. Molekyylien rotaatiot ja vibraatiot 134

12. MOLEKYYLIEN ELEKTRONISET TRANSITIOT 135
12.1. Molekyylien tilojen nimeäminen 135

13. MOLEKYYLIEN SÄHKÖISET OMINAISUUDET 136
13.1. Sähköinen polarisoituvuus 136

14. MOLEKYYLIEN MAGNEETTISET OMINAISUUDET 138

KIRJALLISUUTTA

P.W. Atkins:
Molecular Quantum Mechanics
(Oxford University Press, Oxford, New York, 1990)

M. Weissbluth:
Atoms and Molecules
(Academic Press, New York, 1983)

R.G. Parr and W. Yang:
Density-Functional Theory of Atoms and Molecules
(Oxford University Press, Oxford, New York, 1989)

T.T. Rantala:
Local-Density Electronic Structure Calculations
on the Spectra and Reactivity of Metals
Acta Univ. Ouluensis A 184 (1987)

Jean–Louis Calais:
Quantum Chemistry Workbook
(John Wiley & Sons,New York, 1994)

I. Lindgren och S. Svanberg:
Atomfysik
(Universitetsförlaget Uppsala, LiberTryck Stockholm, 1974)

A. Hinchliffe:
Computational Quantum Chemistry
(John Wiley & Sons,Chichester, New York, 1989)