SOVELLUTUKSIA

9. ATOMIEN RAKENNE JA SPEKTRIT

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

9.1. Vetyatomin spektri

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

$$E_n = -\frac{\mu\, e^4}{32\,\pi^2\,\varepsilon_0^2\,\backslash^2}\,\frac{1}{n^2}\;;\; n = 1,\, 2,\, \ldots \qquad (9.1.1)$$

ja impulssimomenttikvanttiluku ℓ ja magneettinen kvanttiluku m_ℓ antavat energiatilan degeneraation.

Spektroskopiassa energia on tapana kirjoittaa muodossa

$$E_n = -\,h\,c\,R_H\,\frac{1}{n^2}\;;\; R_H = \frac{\mu\, e^4}{8\,\varepsilon_0^2\,h^3\,c}\,, \qquad (9.1.2)$$
$$= 109678\ \text{cm}^{-1}\,,$$

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

$$R_\infty = (m_e\, e^4) / (8\, \varepsilon_0{}^2\, h^3\, c) = 109737.31\ \text{cm}^{-1}. \qquad (9.1.3)$$

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

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

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

tai aaltolukuina.

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

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

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

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

9.2. Valintasäännöt

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

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

Sähköisen dipolitransition aiheuttava vuorovaikutus on

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

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

Transitiotodennäköisyys (intensiteetti) tilasta $|\, n_1 \ell_1 m_{\ell 1}\rangle$ tilaan $|\, n_2 \ell_2 m_{\ell 2}\rangle$ on verrannollinen transitiomatriisielementin $\langle\, n_2 \ell_2 m_{\ell 2} \,|\, H^{(1)} \,|\, n_1 \ell_1 m_{\ell 1}\rangle$ neliöön ja sen vuoksi myös transition dipolimomentin $\langle\, n_2 \ell_2 m_{\ell 2} \,|\, \mu \,|\, n_1 \ell_1 m_{\ell 1}\rangle$ neliöön. Ryhmäteoriaa soveltamalla voidaan helposti päätellä, että koska μ (tai $\mathbf{r}$) on pariton funktio, on myös impulssimomenteista ℓ_1 ja ℓ_2 toisen oltava pariton ja toisen parillinen. Tämä on ns. Laporten valintasääntö, joka on sopusoinnussa yhtälön (9.2.1) kanssa.

Tarkastellaan vielä valintasääntöä kvanttiluvulle Δm_ℓ transitiodipolimomentin z-komponentin $\mu_z = e\,z = e\,r\cos\theta$ avulla (z-polarisaatio). Nyt $\langle\, n_2 \ell_2 m_{\ell 2} \,|\, e\,z \,|\, n_1 \ell_1 m_{\ell 1}\rangle =$
$= e\,\langle\, n_2 \ell_2 \,|\, z \,|\, n_1 \ell_1\rangle\,\langle\, m_{\ell 2} \,|\, m_{\ell 1}\rangle$, jossa viimeinen tekijä on

$$\langle m_{\ell 1} | m_{\ell 2}\rangle = \int_0^{2\pi} e^{-i m_{\ell 2}\phi}\, e^{i m_{\ell 1}\phi}\, d\phi\,,$$

joka on nolla ellei $m_{\ell 1} = m_{\ell 2}$, eli $\Delta m_\ell = 0$. Samoin x- ja y-polarisaatiolle saadaan $\Delta m_\ell = \pm 1$.

Dipolitransition valintasäännöt ovat siten

$$\begin{aligned} &\Delta n && \text{ei rajoituksia} \\ &\Delta \ell = \pm 1 \\ &\Delta m_\ell = 0, \pm 1 && \text{polarisaatiosta riippuen.} \end{aligned} \qquad (9.2.3)$$

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

9.3. Spin: hienorakenne ja spin–ratakytkentä

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

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

Elektronin rataliikkeen magneettinen momentti on tapana kirjoittaa

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

on gyromagneettinen suhde.

Rataliikkeen magneettisella momentilla on siten rataimpulssimomentin ominaisuudet ja

$$m_z = m_\ell \, \gamma_e \backslash = -\mu_B \, m_\ell \,, \tag{9.3.2}$$

missä $\mu_B = -\gamma_e \backslash = e\backslash/2m_e \; (= 9.274\times10^{-24}\ \mathrm{JT}^{-1})$ on ns. Bohrin magnetoni.

Elektronin spinin magneettista momenttia ei voi johtaa klassillisesti. Se on

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

missä g_e on ns. elektronin g-tekijä.

Tarkastellaan vedyn kaltaista atomia, jossa potentiaali on $\phi(r) = Ze/(4\pi\varepsilon_0 r)$ ja $V(r) = -e\,\phi(r)$ määrää elektronin rataliikkeen ja impulssimomentin $\boldsymbol{\ell}$. Tällöin magneettisten momenttien vuorovaikutusenergia eli Hamiltonin operaattori spin–rata-vuorovaikutukselle on

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

missä

$$\xi(r) = -\frac{e}{2m_e^2c^2}\,\frac{1}{r}\,\frac{d\phi}{dr} \,. \tag{9.3.4}$$

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

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

Potentiaalia $\phi(r) = Ze/(4\pi\varepsilon_0 r)$ käyttäen tulee, kun $\ell > 0$,

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

missä

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \backslash c} = 1 \,/\, 137.03604 \tag{9.3.9}$$

on ns. hienorakennevakio.

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

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

Koska

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

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

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

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 (9.3.8) saadaan

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

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

9.4. Spektritermit

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

Hierarkia on siis: konfiguraatio — termi — taso — tila.

Termin symboli on

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

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

Sähköiselle dipolitransitiolle valintasäännöt ovat

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

9.5. Alkalimetalliatomien spektrit

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

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

9.6. Heliumatomin rakenne

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}\,, \quad (9.6.1)$$

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

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

$$\begin{aligned} H &= H^{(0)} + H^{(1)}, \quad H^{(0)} = H_1 + H_2 \\ H_i &= \frac{\backslash^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2e^2}{r_i} \\ H^{(1)} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}, \end{aligned} \qquad (9.6.2)$$

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

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

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

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

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

$$E_0 = -\,4\,hc\,R_\infty\,(\,1/n_a^{\,2} + 1/n_b^{\,2}\,), \qquad (9.6.4)$$

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

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

$$J(ab) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2\,\frac{1}{r_{12}}\,|\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\,. \qquad (9.6.5)$$

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

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

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

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

missä $J(1s,1s) = \langle 1s\ 1s \mid e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_{12}) \mid 1s\ 1s\rangle$. Tämä Coulombin integraali on laskettavissa yhtälöstä (9.6.5) ja $J(1s,1s) = 5/8\ (e^2/4\pi\varepsilon_0)\ (Z/a_0) = 5/8\ (e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0)$, kun $Z = 2$. Lukuarvona $J(1s,1s) \approx 5.45\times10^{-18}$ J $= 34.0$ eV, ja kun $E(1s) \approx -54.4$ eV, saadaan $E(1s^2) \approx -74.8$ eV (-7220 kJ/mol). Vastaava kokeellinen arvo on -79.0 eV (-7619 kJ/mol). Yhteensopivuus on kohtalainen, etenkin ottaen huomioon, että "häiriö" $E^{(1)} \approx 34.0$ eV on suhteellisen suuri vertailutilan energiaan $E_0 \approx -108.8$ eV nähden.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$K(ab) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\, \psi_b^*(\mathbf{r}_2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_b(\mathbf{r}_1)\, \psi_a(\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \,. \qquad (9.6.9)$$

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

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

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

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

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

Tästä saadaan ratkaisuiksi

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

ja vastaaviksi aaltofunktioiksi

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mid \pm \rangle = (1/2)^{1/2} \{ \mid ab \rangle \pm \mid ba \rangle \} \qquad (9.6.11)$$
$$= (1/2)^{1/2} \{ \psi_a(\mathbf{r}_1)\, \psi_b(\mathbf{r}_2) \pm \psi_b(\mathbf{r}_1)\, \psi_a(\mathbf{r}_2) \},$$

sillä

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

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

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

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

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

9.7. Heliumin spektri ja Paulin periaate

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

Pauli selitti tämän muodostamalla kokonaisaaltofunktiot em. symmetrisen tai antisymmetrisen orbitaalin ja spin-funktion 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 hiukkaisa sanotaan bosoneiksi.

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

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

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

Jos kahden elektronin spinit ovat saman suuntaiset kyseessä on triplettitila ja antisymmetrinen orbitaalifunktio, jossa elektronit pyrkivät välttämään toisiaan (Fermi-kolo). Tätä sanotaan spinkorrelaatioksi (spin correlation), josta aiheutuu mm. se, että triplettitilojen 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 merkintää $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(1, 2)$, niin

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

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). Siten heliumatomin perustilan aaltofunktio voidaan kirjoittaa, esim.

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

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

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

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

missä jälkimmäisessä lyhennetyssä muodossa luetellaan ainoastaan determinantin diagonaalielementit.

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.

9.8. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä

Keskeiskentässä (tai -potentiaalissa) liikkuvien elektronien tiloja voidaan nimetä vetyatomin orbitaalien kvanttiluvuilla. Vaikka useampielektronisen atomin elektronit eivät liikukaan aivan tarkalleen keskeispotentiaalissa (many-body effects), elektronien kokema potentiaali on kuitenkin keskimäärin pallosymmetrinen ja vetyatomin kvanttilukuja voidaan käyttää myös silloin orbitaalien nimeämiseen.

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

9.9. Ionisaatioenergiat

Ionisaatioenergia on minimienergia, joka tarvitaan irroittamaan 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.

9.10. Slaterin atomiorbitaalit

Samoin kuin elektronien energiatiloja atomissa voidaan nimetä vetyatomin kvanttilukuja käyttäen, voidaan myös niiden aaltofunktioita likimääräisesti kuvata vedyn kaltaisen atomin aaltofunktioiden

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

avulla.

Tällöin kuitenkin sisempänä olevien elektronien varjostus (shielding, screening) on otettava huomioon. Se tehdään tavallisesti käyttämällä ulommille elektroneille ns. effektiivistä ydinvarausta Z^* $(\le Z)$ ja effektiivistä pääkvanttilukua n^* $(\le n)$. Tällä tavoin muodostetaan esim. Slaterin atomiorbitaalit, joiden radiaaliosatkin on vielä yksinkertaistettu. Vedyn kaltaisen atomin elektronien aaltofunktioiden radiaaliosathan [$R_{n\ell}(r)$] ovat Laguerren liittopolynomeja, ks. taulukko s. 27.

Slaterin atomiorbitaalit konstruoidaan seuraavasti:

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

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

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

ja

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

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

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

(c) sisempään ryhmään kuuluvat elektronit:
$\sigma_c = 1.00$, paitsi $\sigma_c = 0.85$ seuraavaksi sisemmälle ryhmälle, jos tarkasteltava orbitaali on s tai p.

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

Esimerkki. Kirjoita Slaterin atomiorbitaalit typen $_7$N 2s-, $2p_x$- ja $2p_z$-elektroneille.

9.11. Itseytyvät eli SCF–menetelmät

Kvantitatiivisia tuloksia ja täsmällistä elektronitilojen kuvausta varten Slaterin atomiorbitaalit eivät ole riittäviä, vaan aaltofunktiot on ratkaistava Schrödingerin yhtälöstä. Koska analyyttisiä 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 potentiaalin laskemiseen. Tässä potentiaalissa voidaan taas ratkaista entistä paremmat yksi–elektroniaaltofunktiot, jotka edelleen antavat entistä tarkemman potentiaalin, jne. Tätä iterointia jatketaan kunnes aaltofunktiot (ja potentiaali) eivät enää oleellisesti muutu eli lasku on itseytynyt (self–consistent), mitä SCF varsinaisesti tarkoittaakin.

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

$$H = \sum_i H_i + \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_{ij}}, \qquad (9.11.1)$$

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

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

$$\left\{ H_1 + \sum_r (2J_r - K_r) \right\} \psi_s(1) = \varepsilon_s \, \psi_s(1) \qquad (9.11.2)$$

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

$$J_r \, \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \, \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \, r_{12}} \, \psi_r(2) \, d2 \right\} \psi_s(1) \qquad (9.11.3)$$

ja vaihto-operaattori

$$K_r \, \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \, \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \, r_{12}} \, \psi_s(2) \, d2 \right\} \psi_r(1) \qquad (9.11.4)$$

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

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

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

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

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

$$J_{rs} = \langle s \mid J_r \mid s \rangle = \langle sr \mid 1/4\pi\varepsilon_0 \, e^2/r_{12} \mid sr \rangle \qquad (9.11.6)$$

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

$$K_{rs} = \langle s \mid K_r \mid s \rangle = \langle sr \mid 1/4\pi\varepsilon_0 \, e^2/r_{12} \mid rs \rangle \qquad (9.11.7)$$

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

Orbitaalienergia ε_s käsittää siis yksi–elektroni-integraalin $\langle s \mid H_1 \mid s \rangle$ 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

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

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

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

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

ja kokonaisenergia on yht. (9.11.8) mukaan

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

yhtäpitävästi yhtälön (9.6.6) kanssa.

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

9.12. Hundin säännöt

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

Sääntö 1:
Sillä termeistä, 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

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

9.13. LS- ja jj-kytkentä

Aikaisemmin esillä ollut sähköstaattisen vuorovaikutuksen dominoima elektronien impulssimomenttien kytkentä on ns. LS- eli Russel–Saunders-kytkentä. Tässä, keveimmillä atomeilla esiintyvässä kytkennässä, kytketään ensin elektronien rataimpulssimomentit $\boldsymbol{\ell}_i$, joista saadaan $\mathbf{L}$ ja spinit $\mathbf{s}_i$, joista saadaan $\mathbf{S}$, ja lopuksi saadaan kokonaisimpulssimomentti $\mathbf{J}$ kytkemällä $\mathbf{L}$ ja $\mathbf{S}$. Tilojen kuvaamiseen ovat tällöin sopivimpia edellä esillä olleet spektritermit.

Raskailla atomeilla dominoi spin–rataVuorovaikutus, jonka vuoksi elektronin spinin $\mathbf{s}$ ja rataimpulssimomentin $\boldsymbol{\ell}$ kytkeytyminen elektronin kokonaisimpulssimomentiksi $\mathbf{j}$ on voimakkaampaa kuin rataimpulssimomenttien välinen kytkentä. Kytkemällä sitten elektronien impulssimomentit $\mathbf{j}$ saadaan koko elektroniverhon kokonaisimpulssimomentti $\mathbf{J}$. Tätä sanotaan jj-kytkennäksi.

9.14. Zeeman-ilmiö

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

Tarkastellaan ${}^1\mathrm{P}_1$ tilassa olevaa atomia, jolloin $\mathrm{S} = 0$ ja $\mathrm{L} = \mathrm{J} = 1$, eli magneettinen momentti $\mathbf{m}$ tulee ainoastaan elektronin rataliikkeen impulssimomentista $\mathbf{L}$. Tällöin $\mathbf{M} = \gamma_e \mathbf{L}$, missä γ_e on elektronin gyromagneettinen suhde, ja vuorovaikutuksen Hamiltonin operaattori on

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

Koska ${}^1\mathrm{P}_1$ termillä on tilat $\mathrm{M_L} = \mathrm{M_J} = 0, \pm 1$, seuraa siitä, että $\mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \mathrm{L_z}\, \mathrm{B} = \backslash\ \mathrm{M_L}\, \mathrm{B}$ ja vastaavaksi energiaksi tulee

$$E^{(1)} = \langle {}^1P^{M_L} | H^{(1)} | {}^1P^{M_L} \rangle = -\gamma_e \setminus M_L B = \mu_B M_L B; \; M_L = -1, 0, 1, \quad (9.14.3)$$

missä 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 $\mu_B B$, kuvan 9.23 mukaisesti.

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

9.15. Stark-ilmiö

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

Hamiltonin operaattori on

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

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

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

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

10. MOLEKYYLIEN RAKENNE

10.1. Born–Oppenheimer approksimaatio

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

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

10.2. Vetymolekyyli-ioni

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right). \qquad (10.3.1)$$

Ratkaisu voidaan tehdä ns. elliptisissä koordinaateissa.

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

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

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

Tarkastellaan seuraavaksi neutraalia vetymolekyyliä, jonka Hamiltonin operaattori BO approksimaatiossa on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}\right), \qquad (10.2.1)$$

kahdella erilaisella lähestymistavalla.

10.3. Molekyyliorbitaalimenetelmä

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

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

$$\psi = c_a\,|\,a\,\rangle + c_b\,|\,b\,\rangle, \qquad (10.3.2)$$

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

$$\sum_r c_r\,(H_{rs} - E\,S_{rs}) = 0, \qquad (10.3.3)$$

missä

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

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

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

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

Sekulaariyhtälöt (10.3.3) voidaan siten kirjoittaa

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

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

ja ei-triviaaleja ratkaisuja on olemassa, jos sekulaaridetermi-nantti häviää eli

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

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

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

Tark.:

Sekulaariyhtälöistä saadaan vastaaviksi kertoimiksi

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

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

ja aaltofunktiot ovat siten

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

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

Lasketaan vielä suureet α, β ja S. Coulombin integraali

$$\alpha = \langle a \mid H \mid a \rangle = \langle a \mid \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_a} \right) \mid a \rangle + \tag{10.3.6}$$

$$+ \langle a \mid \left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_b} \right) \mid a \rangle + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R}\langle a \mid a \rangle$$

$$= E_{1s} - j' + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R}, \tag{10.3.8}$$

missä

$$j' = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\psi_a^2}{r_b}\, d\mathbf{r}_b \ . \tag{10.3.7}$$

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

$$j'(R,Z) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R}\left\{ 1 - \left(1 + \frac{ZR}{a_0} \right) e^{-2ZR/a_0} \right\} .$$

Resonanssi-integraali

$$\beta = \langle a \mid H \mid b \rangle = \langle a \mid \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_b} \right) \mid b \rangle +$$

$$+ \langle a \mid \left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_a} \right) \mid b \rangle + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R}\langle a \mid b \rangle$$

$$= \left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R} \right) S - k' , \tag{10.3.9}$$

missä

$$k' = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\psi_a\psi_b}{r_a}\, d\mathbf{r}_a \ . \tag{10.3.10}$$

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

$$k'(R,Z) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{a_0}\left(1 + \frac{ZR}{a_0} \right) e^{-ZR/a_0} \ . \tag{A 14.2}$$

Peittointegraalin analyyttinen lasku antaa (ks. appendix 14)

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

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

$$E_{+} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R} - \frac{j' + k'}{1 + S} \qquad (10.3.11a)$$

ja

$$E_{-} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R} - \frac{j' - k'}{1 - S}\,, \qquad (10.3.11b)$$

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

Kuva 10.6.

Em. analyyttisiä lausekkeita käyttäen voidaan H_2^+-molekyylin minimienergia ja sitä vastaava sidospituus R_e määrätä. Lasku antaa $R_e = 1.30$ Å ja dissosiaatioenergiaksi tulee $E_{1s} - E_+ = 1.76$ eV (170 kJmol^{-1}), kun vastaavat kokeelliset arvot ovat 1.06 Å ja 2.60 eV (251 kJmol^{-1}). Syy suureen poikkeamaan on käytetty puutteellinen kantajoukko: pelkät vetyatomin 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 molekyyliorbitaaleja merkitään σ_g ja σ_u^*. Mikäli on tarpeen korostaa sukulaisuussuhdetta (alkuperää) atomaarisiin orbitaaleihin, joista ne ovat tavallaan muodostuneet, voidaan merkintä kirjoittaa myös $1s\sigma_g$ ja $1s\sigma_u^*$. Myös molekyyliorbitaalien "pääkvanttiluku" voidaan merkitä ja siten kirjoittaa $1\sigma_g$ ja $1\sigma_u^*$ (tai $1\sigma_g$ ja $2\sigma_u^*$).

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

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

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

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

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

10.4. Valenssisidosmenetelmä

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

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

Määrätään normitustekijä integraalista

$$\langle \psi_\pm \mid \psi_\pm \rangle = N_\pm^{\,2} \{\langle ab \mid ab\rangle \pm \langle ab \mid ba\rangle \pm \langle ba \mid ab\rangle + \langle ba \mid ba\rangle\}$$

$$= N_\pm^{\,2}\, 2(1 \pm S^2) = 1, \quad \text{josta saadaan}$$

$$N_\pm = 1 / \{2(1 \pm S^2)\}^{1/2}. \qquad (10.4.3)$$

Tarkastellaan seuraavaksi vetymolekyylin Hamiltonin operaattorin (10.2.1) odotusarvoa em. aaltofunktiolle $\psi_\pm = N_\pm \{\mid ab\rangle \pm \mid ba\rangle\}$. Laskun tuloksena saadaan (ks. app.14)

$$E_\pm = 2E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R} - \frac{J \pm K}{1 \pm S^2}\,, \qquad (10.4.4)$$

missä

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

$$j = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\langle ab \mid \frac{1}{r_{12}} \mid ab\right\rangle\,, \qquad (10.4.2)$$

$$k = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\langle ab \mid \frac{1}{r_{12}} \mid ba\right\rangle\,, \qquad (10.4.5)$$

ja integraalit j' ja k' on annettu aikaisemmin yhtälöissä (10.3.7) ja (10.3.10). 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 $E_+ < E_-$. Nyt laskemalla sidosenergia saadaan 3.14 eV (303 kJmol^{-1}).

10.5. Varauskorrelaatio

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

$$\psi^{VB} = a(1)\,b(2) + b(1)\,a(2) \qquad (10.5.1)$$

ja

$$\psi^{MO} = a(1)\,b(2) + b(1)\,a(2) + a(1)\,a(2) + b(1)\,b(2). \qquad (10.5.2)$$

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

MO-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

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

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 vetyatomin 1s-orbitaalien virittämien molekyyliorbitaalien σ_g ja σ_u^* erilaisia miehityksiä eli elektronikonfiguraatioita. Ne ovat σ_g^2, $\sigma_g\,\sigma_u$ ja σ_u^2, tai tarkemmin $\sigma_g(1)\,\sigma_g(2)$, $\sigma_g(1)\,\sigma_u^*(2)$, $\sigma_u^*(1)\,\sigma_g(2)$ ja $\sigma_u^*(1)\,\sigma_u^*(2)$. Neljästä viimeksi kirjoitetusta toinen ja kolmas ovat degeneroituneita ja sekoittuvat, ja spinfunktioineen tilat voidaan kirjoittaa seuraavasti:

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

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

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

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

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

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

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

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

10.6. Kaksiatomisten molekyylien rakenne

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

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

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

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

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

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

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

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

Sijoittamalla typpimolekyylin N_2 14 elektronia tasokaavioon saadaan konfiguraatio

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

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

Hapen O_2 16 elektronia taas muodostavat konfiguraation

$$O_2: \quad 1s\sigma_g^{\,2}\ 1s\sigma_u^{*2}\ 2s\sigma_g^{\,2}\ 2s\sigma_u^{*2}\ 2p\pi_u^{\,4}\ 2p\sigma_g^{\,2}\ 2p\pi_g^{*2}\ ,$$

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

Fluorimolekyylin F_2: ... $2p\sigma_g^{\,2}$ $2p\pi_g^{*4}$ $(^1\Sigma_g)$ sidos on enää vain yksinkertainen F–F ja heikko: 1.60 eV (vrt. N_2: 9.76 eV), ja Ne_2: ... $2p\sigma_g^{\,2}$ $2p\pi_g^{*4}$ $2p\sigma_u^{*2}$ $(^1\Sigma_g)$ ei muodostu MO-teorian mukaan enää ollenkaan.

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

10.7. Moniatomiset molekyylit

Vesimolekyylin H_2O ja ammoniakkimolekyylin NH_3 konformaatiot voidaan karkeasti ymmärtää hapen ja typen sidokset muodostavien 2p-orbitaalien avulla. Vetyatomien 1s-orbitaalit sitoutuvat toisiaan vastaan kohtisuoriin p_x-, p_y- ja p_z-orbitaaleihin ja syntyvien sidosten väliset kulmat ovat sen vuoksi likimain 90° (vedellä 104.5° ja ammoniakilla 107°). Tarkastellaan nyt näiden 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 sivuilla 59–60, kappaleessa 7.9, tehtiin NH_3-molekyylin s-funktioiden tapauksessa.

Kuudesta atomiorbitaalista saadaan siis kuusi symmetriaan adaptoitunutta kantafunktiota: O2s, $O2p_x$, $O2p_y$, $O2p_z$, $H1s_A+H1s_B$ ja $H1s_A-H1s_B$. Näiden ja Hamiltonin operaattorin avulla voidaan kirjoittaa Hamiltonin matriisi ja sekulaariyhtälöt sekä 6×6 sekulaarideterminantti, josta saadaan ratkaisuina 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: $a_1 = c_1\,(H1s_A+H1s_B) + c_2\,(O2p_z) + c_3\,(O2s)$

B_1: $b_1 = O2p_x$

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

missä kertoimet c_i ja c_i' saadaan sekulaariyhtälöstä.

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

Samoin voidaan tarkastella myös NH_3-molekyylin elektronirakennetta pisteryhmän C_{3v} karakteeritaulua käyttäen. Tämä onkin jo tehty kappaleen 7.9 esimerkissä, jossa tehtiin myös merkinnät

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

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

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

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

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 : $e = c_1' s_2 + c_2' p_x$ ja

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

Tarkasteltavan 7 kantafunktion (tai alunperin 7 atomiorbitaalin) avulla voidaan muodostaa 7 molekyyliorbitaalia Hamiltonin matriisin ominaisfunktioina. Vastaavat 7 ominaisarvoa muodostavat kuvan 10.17 mukaisen tasorakenteen. Tähän voidaan NH_3 -molekyylin 10 elektronia sijoittaa konfiguraatioksi $N1s^2\ 1a_1^2\ 1e^4\ 2a_1^2$ ($^1A_1$).

10.8. Hybridiorbitaalit

Molekyylien kovalenttisten sidosten muodostumista ja suuntautumista (orientaatiota) voidaan selittää atomiorbitaalien ns. hybridisaation (sekoittuminen) avulla. Edellä tarkasteltujen H_2O ja NH_3 -molekyylien tapauksessa voidaan ajatella keskusatomin 2s-orbitaalin hybridisoituneen 2p-orbitaalien kanssa sidosten muodostuessa. Sidosten voidaankin ajatella muodostuneen näistä hybridiorbitaaleista ja vetyatomien 1s-orbitaaleista, vrt. sidosten VB-kuvaus.

Vesimolekyylin H_2O kaksi sidosta ovat samassa tasossa. Tarkastellaan niiden muodostumiseen liittyvää hapen 2s, $2p_z$ ja $2p_y$ -orbitaalien hybridisoitumista, joka voidaan kirjoittaa

$$h_1 = a\,s + b_z\,p_z + b_y\,p_y \quad \text{ja}$$

$$h_2 = a\,s + b_z\,p_z - b_y\,p_y\ .$$

Nämä ovat keskenään ortogonaalisia, samoin kuin kolmas (ortogonaalinen) hybridi h_0 , 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 $h_0 = s$ ja miehitykset $1s^2\ 2p_x^2\ h_0^2\ h_1\ h_2$ projisioituina atomiorbitaaleille antavat "konfiguraation" $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y\ 2p_z$, jota voidaan pitää hapen perustilan miehityksenä. Tätä sanotaan p^2-hybridisaatioksi.

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

Mikäli taas kaikki kolme orbitaalia 2s, $2p_z$ ja $2p_y$ sekoittuvat yhtä suurilla painokertoimilla ($a = b_z = b_y = 1$), on kyseessä sp^2-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 sidoskulmat 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. sp^3-hybridisaatiota.

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

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

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

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

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

Tällä tavoin hiilen elektronikonfiguraatio muuttuu atomin miehitystä vataavasta $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ 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 sp^3-hybridisaatioksi.

10.9. Hückelin MO-menetelmä ja konjugoituneet π-elektronit

Eteenimolekyylin $H_2C{=}CH_2$ kaksoissidoksen voidaan ajatella muodostuvan sp^2-hybridisaation s, p_y, p_z –> h_1, h_2, h_3 (120°), σ-sidoksen ja p_x-orbitaalien muodostaman π-sidoksen tuloksena. Tällainen π-sidos on jäykkä ja se pakottaa kaikki H-atomit samaan tasoon.

Tarkastellaan seuraavaksi butadieenimolekyyliä $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, 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 muodostamaa akselia vastaan") π-sidoksia varten. Symmetriasyistä (ks. kappale 10.7) 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

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

ja energiat voidaan ratkaista vastaavasta sekulaarideterminantista

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

eli

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

Ratkaistaan tämä ns. Hückelin molekyyliorbitaalimenetelmällä.

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

(1) Peittointegraalit approksimoidaan siten, että
$S_{ij} = \delta_{ij}$,

(2) Hamiltonin matriisin diagonaalielementit ovat kaikki samoja: $H_{ii} = \alpha$ ja

(3) Hamiltonin matriisin ei-diagonaalielementit 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 $E = \alpha \pm 1/2\,(\sqrt{5} \pm 1)\,\beta \approx \{\, \alpha \pm 1.6\,\beta$ ja $\alpha \pm 0.6\,\beta \,\}$. Energiatasokaavio on piirretty kuvaan 10.22, jossa myös taso- ja 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).

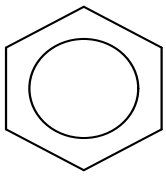
Kun nyt miehitetään kaksi alinta tasoa neljällä elektronilla, saadaan kaksi sidosta lisää atomien 1 ja 2 sekä 3 ja 4 välille. Siten butadieenin kaava voidaan kyllä kirjoittaa muotoon $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, vaikkakin π-elektronit ovat delokalisoituneet koko hiiliketjun alueelle.

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 $0.4\,\beta$ verran ($\beta < 0$). Tätä sanotaan delokalisaatioenergiaksi.

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 olisikaan. Tavallisin esimerkki tällaisten delokalisoituneiden "π-elektronien" muodostamasta sidoksesta on bentseeni.



Viereisessä kuvassa on bentseenin molekyyliorbitaalit ja niitä vastaava tasokaavio.

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

11. MOLEKYYLIEN ROTAATIO- JA VIBRAATIOTRANSITIOT

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

11.1. Raman-sironta

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

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

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

$$\mu = (\alpha_0 + \Delta\alpha \cos \omega_{int}t)\, E_0 \cos \omega t \qquad (11.1.1)$$

$$= \alpha_0\, E_0 \cos \omega t + 1/2\, \Delta\alpha\, E_0 \{ \cos(\omega+\omega_{int})t + \cos(\omega-\omega_{int})t \}.$$

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

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

11.2. Molekyylien rotaatiot ja vibraatiot

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

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

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

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

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

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

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

12. MOLEKYYLIEN ELEKTRONISET TRANSITIOT

12.1. Molekyylien tilojen nimeäminen

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

Esimerkiksi kaksiatomisella molekyylillä on neljänlaista impulssimomenttia: elektronien spin $\mathbf{S}$, elektronien rataimpulssimomentti $\mathbf{L}$, molekyylin (lähinnä ytimien) rotaatio $\mathbf{O}$ ja ydinspinit $\mathbf{I}$. Impulssimomenttien kytkeytymistä voidaan tarkastella eri tavoin riippuen siitä, mitkä vuorovaikutukset ovat voimakkaimmat: ytimien rotaation ja elektronien rataliikkeen välinen sähköstaattinen vuorovaikutus, spin–ratavuorovaikutus, ytimien rotaation ja elektronien spinin välinen vuorovaikutus vaiko ydinspinin ja jonkin muun edellä mainitun impulssimomentin välinen vuorovaikutus. Lisäksi kytkeytyminen voi tapahtua mahdolliseen ulkoiseen kenttään.

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

13. MOLEKYYLIEN SÄHKÖISET OMINAISUUDET

13.1. Sähköinen polarisoituvuus

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

$$H^{(1)} = -\mu \cdot \mathbf{E}\,; \qquad \mu = \Sigma_i\, e_i\, \mathbf{r}_i \tag{13.1.1}$$

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

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

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

$$d\mathcal{E}/dE = \langle\, \partial H/\partial E \,\rangle \tag{13.1.3}$$

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

$$d\mathcal{E}/dE = \langle\, -\mu_z \,\rangle. \tag{13.1.4}$$

Energia voidaan kirjoittaa Taylorin sarjana (13.1.5)

$$\mathcal{E}(E) = \mathcal{E}_0 + (d\mathcal{E}/dE)_0\, E + 1/2\, (d^2\mathcal{E}/dE^2)_0\, E^2 + 1/3!\, (d^3\mathcal{E}/dE^3)_0\, E^3 + \ldots\,,$$

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

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

mikä voidaan kirjoittaa myös

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

Tällöin on merkitty:

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

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

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

Siten myös

$$\mathcal{E}(E) = \mathcal{E}_0 - \mu_{0z} E - 1/2\, \alpha_{zz} E^2 - 1/3!\, \beta_{zzz} E^3 + \ldots . \qquad (13.1.9)$$

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

Molekyylin energian $\mathcal{E}$ kehitelmä on toisaalta kirjoitettavissa häiriöteorian [(8.1.20) ja (8.1.25)] mukaan muotoon

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(0)} + \langle 0| H^{(1)} |0\rangle + \sum_n{}' \frac{\langle 0| H^{(1)} |n\rangle \langle n| H^{(1)} |0\rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} + \ldots \qquad (13.1.10)$$

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

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(0)} - \langle 0| \mu_z |0\rangle + \sum_n{}' \frac{\langle 0| \mu_z |n\rangle \langle n| \mu_z |0\rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} E^2 + \ldots . \qquad (13.1.11)$$

Vertaamalla tätä yhtälöön (13.1.9) saadaan

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

ja

$$\alpha_{zz} = -2 \sum_n{}' \frac{\langle 0| \mu_z |n\rangle \langle n| \mu_z |0\rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n} \qquad (13.1.13)$$

sekä vastaavasti korkeampien kertalukujen polarisoituvuuksille.

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

14. MOLEKYYLIEN MAGNEETTISET OMINAISUUDET

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

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