

## Luku 9: Atomien rakenne ja spektrit

- Vedyn kaltaiset atomit
- Atomiorbitaalit
- Spektrisiirtymät
- Monielektroniset atomit
  
- <https://www.youtube.com/watch?v=BMIvWz-7GmU>
- <https://www.youtube.com/watch?v=DvRzdCnsiYw>

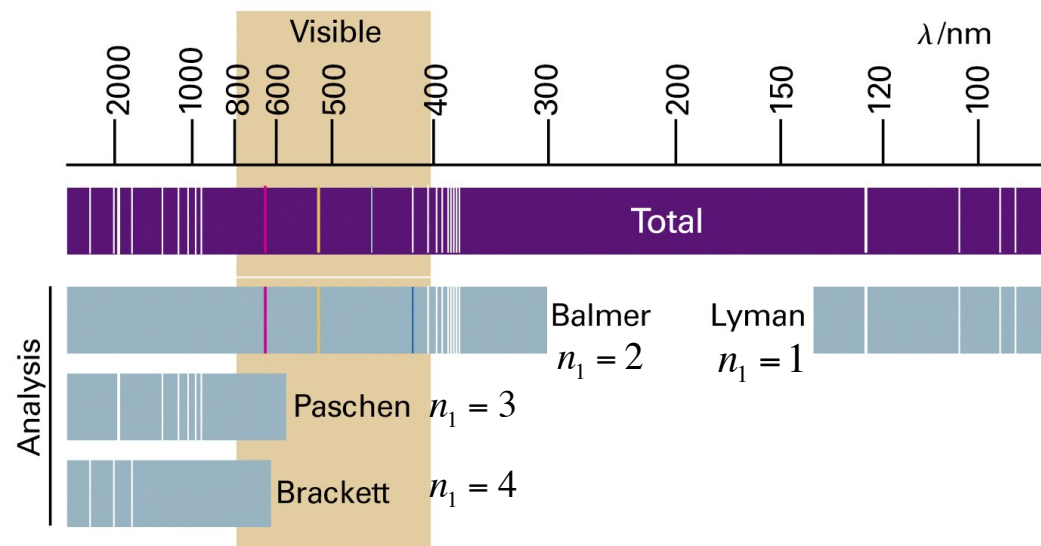


Figure 10-1  
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Vetyatomin spektri koostuu viivoista

Viivojen sijainti voidaan selittää Rydbergin esittämällä kaavalla:

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

Vedyn kaltaisilla atomeilla (H, He+, Li2+,...) on vain yksi elektroni mistä johtuen niiden Schrödingerin yhtälö voidaan ratkaista tarkasti (eksaktisti)

Elektronin kokema ytimeistä ( $Ze$ ) aiheutuva Coulombin potentiaali:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Atomia kuvaava Hamiltonin operaattori:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

el. kineettinen energia

ytimen kineettinen energia

3-ulotteinen pyörimisliike (hiukkanen pallon pinnalla) edellyttää aaltofunktiolta kahta syklistä reunaehtoa

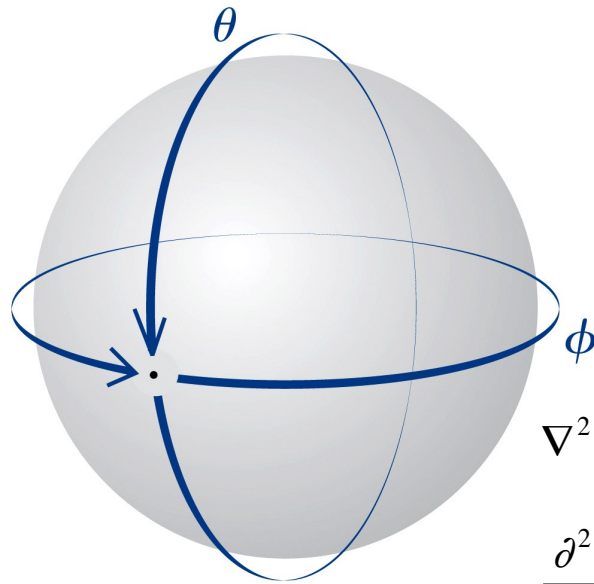


Figure 9-34  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Schrödingerin yhtälö on muotoa:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} =$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

$\Lambda^2$  Legendren operaattori

Koska  $r = \text{vakio}$ : 
$$\frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi = \frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

ratkaisuna saadaan kulmista riippuva funktio:  $\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$   
jolle voidaan tehdä muuttujien separointi

Elektroni-ydin systeemi koostuu kahdesta kappaleesta (body). Tämä voidaan muuttaa yhden kappaleen ongelmaksi tarkastelemalla elektronin suhteellista liikettä ytimen suhteen. Nyt tarkastellaan yksittäisten massojen asemasta ns. redusoidun massan  $\mu$  liikettä

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \approx \frac{1}{m_e}$$

→

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

ratkaisu  $\psi(r,\theta,\phi)$  separoituu kahteen osaan:  $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$

radiaalifunktio      palloharmoninen  
funktio

Saadaan kaksi ominaisarvoyhtälöä:

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{eff} u = Eu \quad u = rR$$

$$V_{eff} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

kuvaa 1-ulotteista liikettä efektiivisessä potentiaalissa

$V_{\text{eff}}$  sisältää Coulombin potentiaalin lisäksi elektronin pyörimismäärästä aiheutuvan keskipakoisvoima-termin. Tällä on suuri vaikutus lähellä ydintä:

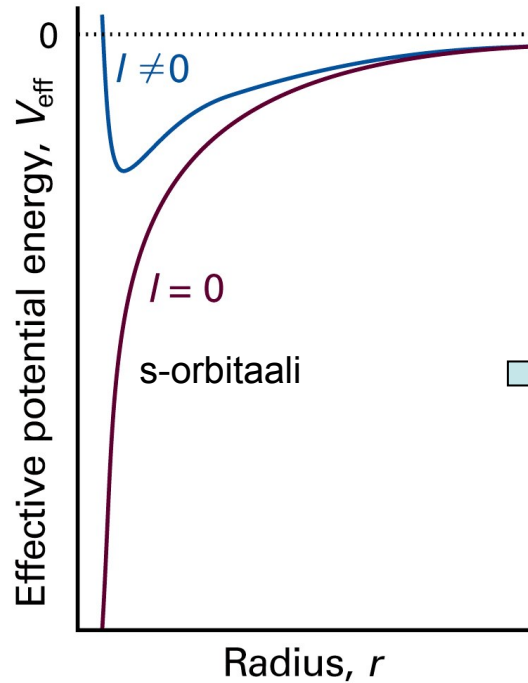


Figure 10-2  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

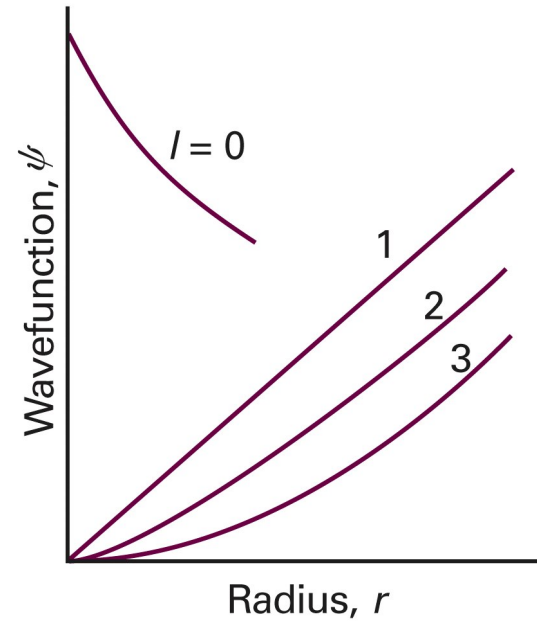


Figure 10-3  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$l=0$  elektronilla on suuri todennäköisyys ytimessä

## radiaaliyhtälön ratkaisuna saadaan energia

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad n=1,2,3,\dots$$

ns. pääkvanttiluku

Radiaaliset ratkaisut  $R$  riippuvat pääkvanttiluvun lisäksi ratapyörimismäärään liittyvästä kvanttiluvusta  $l$  (huom. efektiivinen potentiaali):

**Table 10.1** Hydrogenic radial wavefunctions

Orbital	$n$	$l$	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{8^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{24^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{243^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$\frac{1}{486^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

$\rho = (2Z/na)r$  with  $a = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/\mu e^2$ . For an infinitely heavy nucleus (or one that may be assumed to be so),  $\mu = m_e$  and  $a = a_0$ , the Bohr radius. The full wavefunction is obtained by multiplying  $R$  by the appropriate  $Y$  given in Table 9.3.

$a_0 =$  Bohrin säde

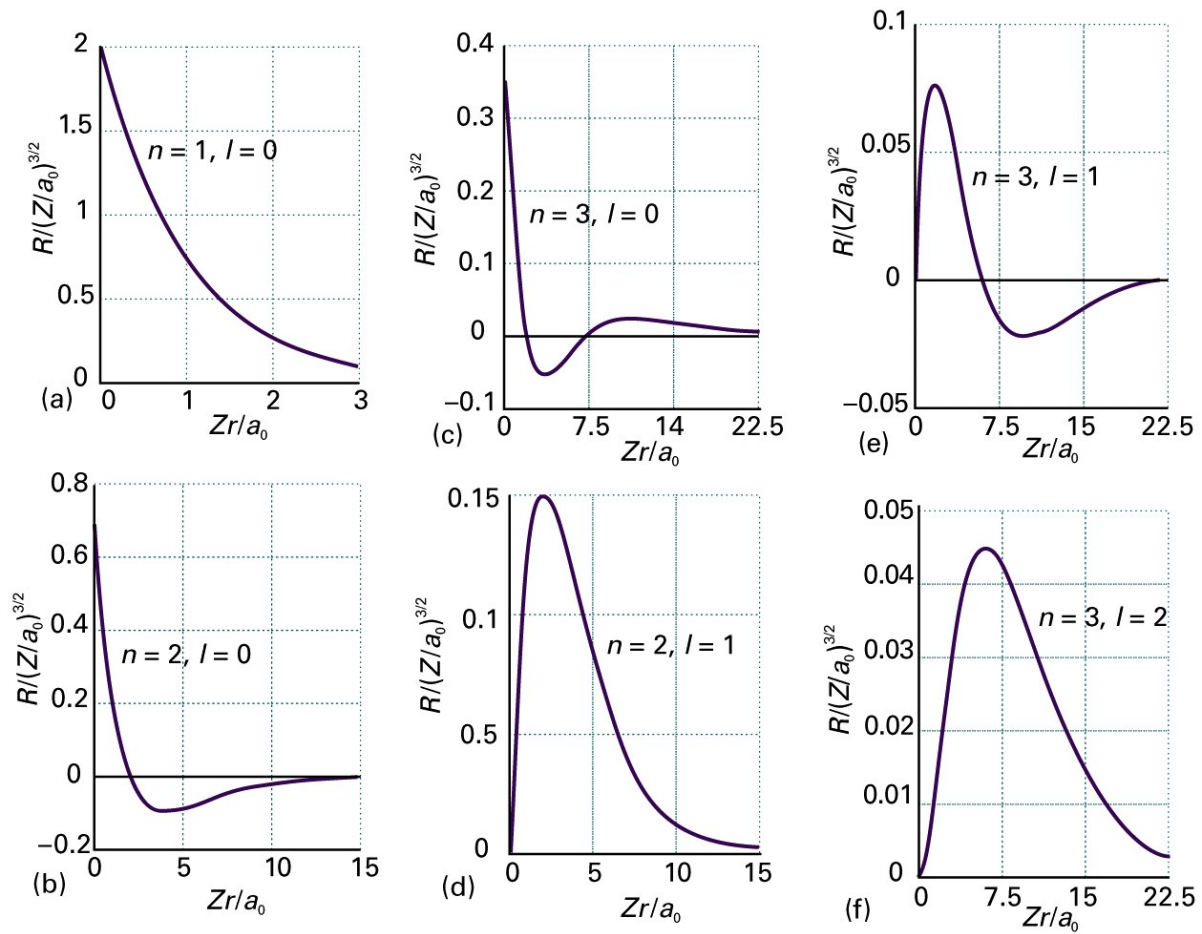
$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52.9 \text{ pm}$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}$$

$L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$  Laguerren (lah gerre) liittopolynomi

# Radiaalifunktioita



**Figure 10-4**  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Yhden elektronin aaltofunktiota  $\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$   
kutsutaan atomiorbitaaliksi

Orbitaaliin liittyvät kvanttiluvut:

$n$  = pääkvanttiluku, määrittellee energian

$l$  = ratapyörimismäärään liittyvä kvanttiluku. Pyörimismääräksi saadaan:

$$\{l(l+1)\}^{1/2} \hbar$$

$m_l$  = magneettinen kvanttiluku, joka kertoo pyörimismäärän z-komponentin arvon  $m_l \hbar$

Lisäksi tarvitaan spinkvanttiluvun z-komponentti:

$$m_s = \pm 1/2$$

# Elektronirakenne jaetaan kuoriin ja alikuoriin

n =	1	2	3	4...
	K	L	M	N...
l	0	1	2	3...
	s	p	d	f...

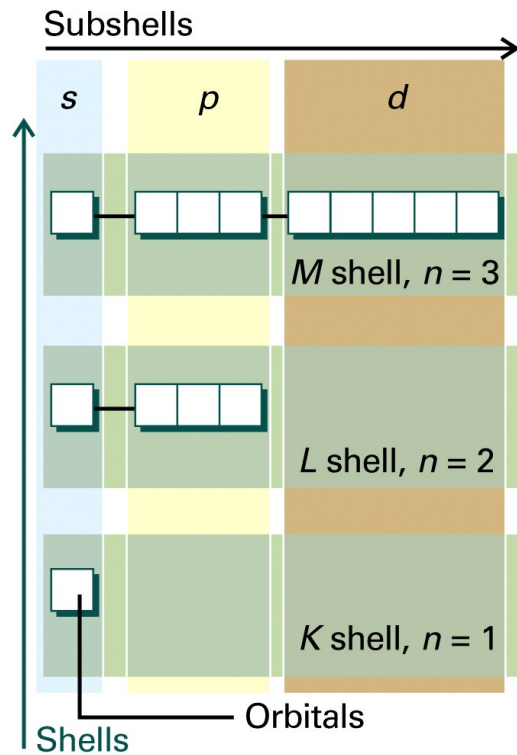
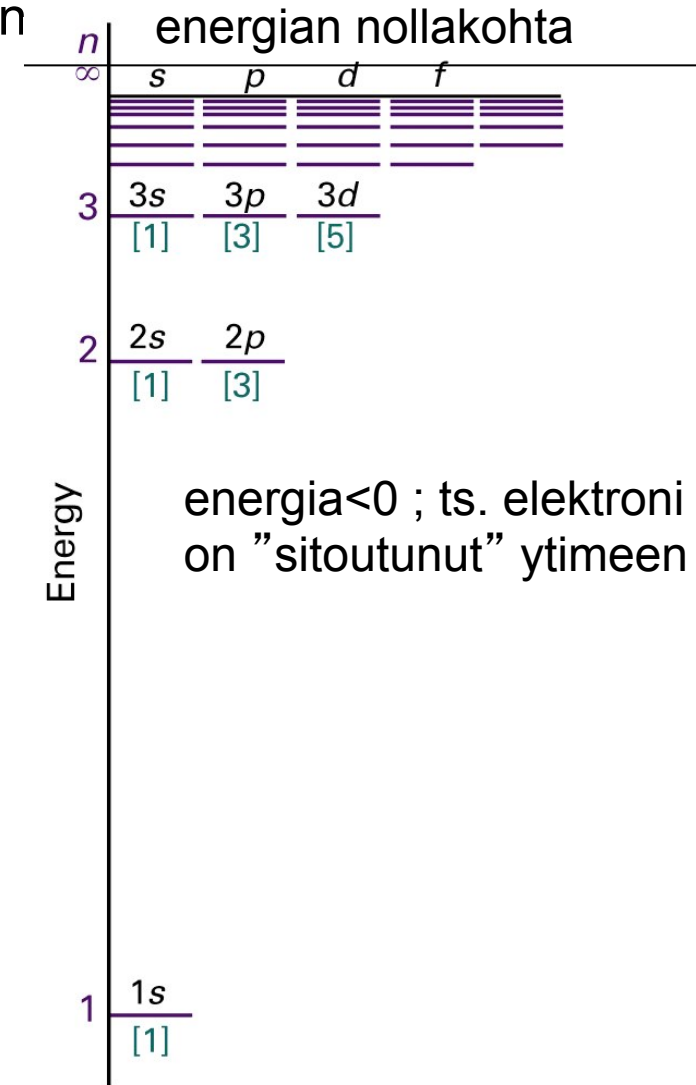


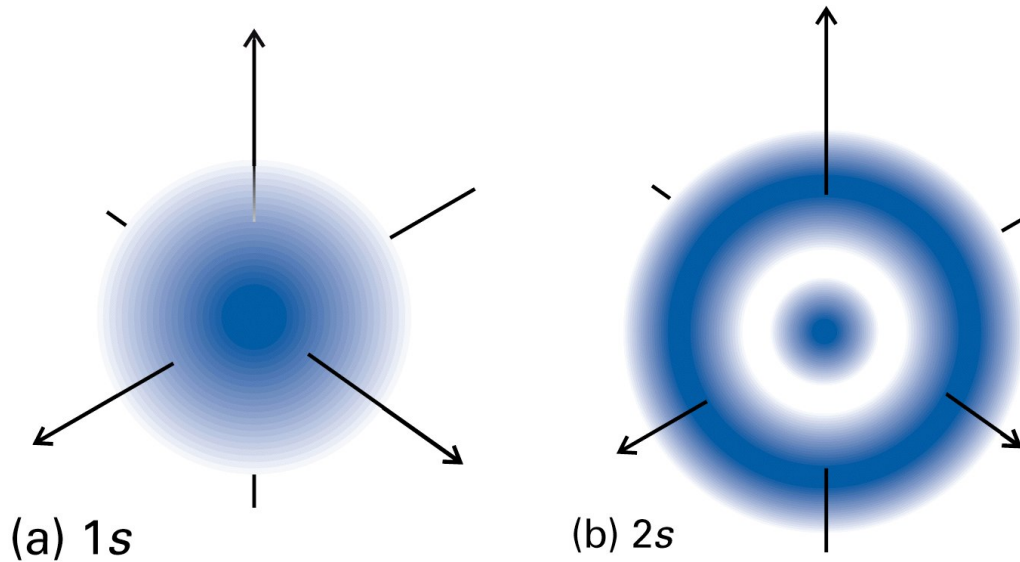
Figure 10-8  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



energia < 0 ; ts. elektroni on "sitoutunut" ytimeen

Figure 10-7  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

s orbitaalit ovat pallosymmetrisiä, koska  $Y_{0,0}$ =vakio



s-orbitaalit sisältävät  
n-1 kpl solmupintoja  
joissa aaltofunktion  
arvo = 0

Figure 10-10  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

elektronin keskimääräinen etäisyys ytimestä  
voidaan laskea odotusarvona:

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau = \int r |\psi|^2 d\tau$$

$|\psi|^2$  = todennäköisyystiheys

$|\psi^2|d\tau$  = todennäköisyys, että elektroni sijaitsee tilavuuselementissä  $d\tau$

Määritellään tilavuuselementti siten, että se on  $r$ -säteisen pallon kuoren tilavuus. Kuoren paksuus on  $dr$ . (vrt. tennispallo)

$$d\tau = 4\pi r^2 dr$$

Todennäköisyys sille, että elektroni löytyy pallon kuoresta =  $|\psi|^2 4\pi r^2 dr$

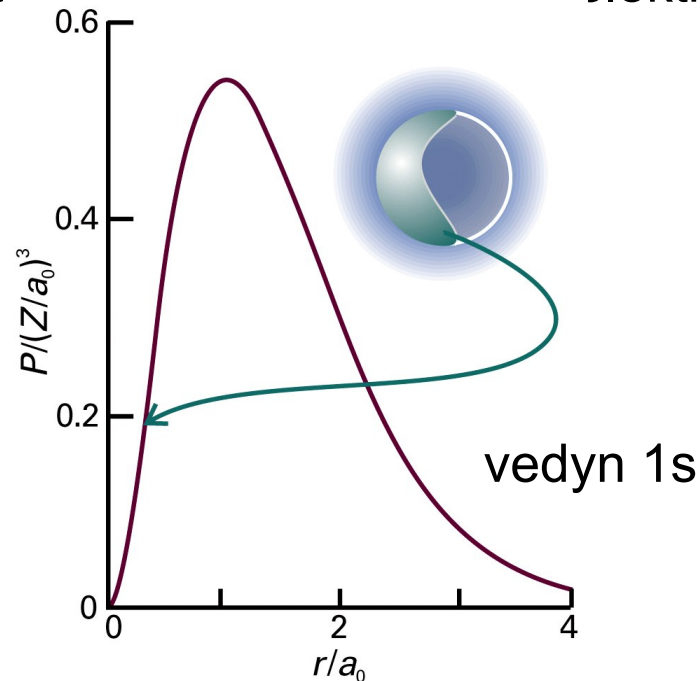


Figure 10-14  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Yhdistelmä =  $P(r) = 4\pi r^2 \psi^2$

kutsutaan radiaaliseksi jakaumafunktioksi

Yleisempi muoto:

$$P(r) = r^2 R(r)^2$$

missä  $R(r)$  on orbitaalin radiaaliosa

p-orbitaaleja on kolme, koska  $l=1$  ja  $m_l = -1, 0, 1$

Tarkastellaan 2p orbitaaleja:

$$\psi_{p_0} = R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r \cos\theta e^{-Zr/2a_0} = \text{vakio} \cdot r \cos\theta f(r)$$

$f(r)$  on  $r$ :stä riippuva funktio ja  $r \cos\theta = z$  (koordinaatistomuunnos)

→ voidaankin kirjoittaa:  $\psi_{p_z} = z f(r)$  ("p<sub>z</sub> orbitaali")

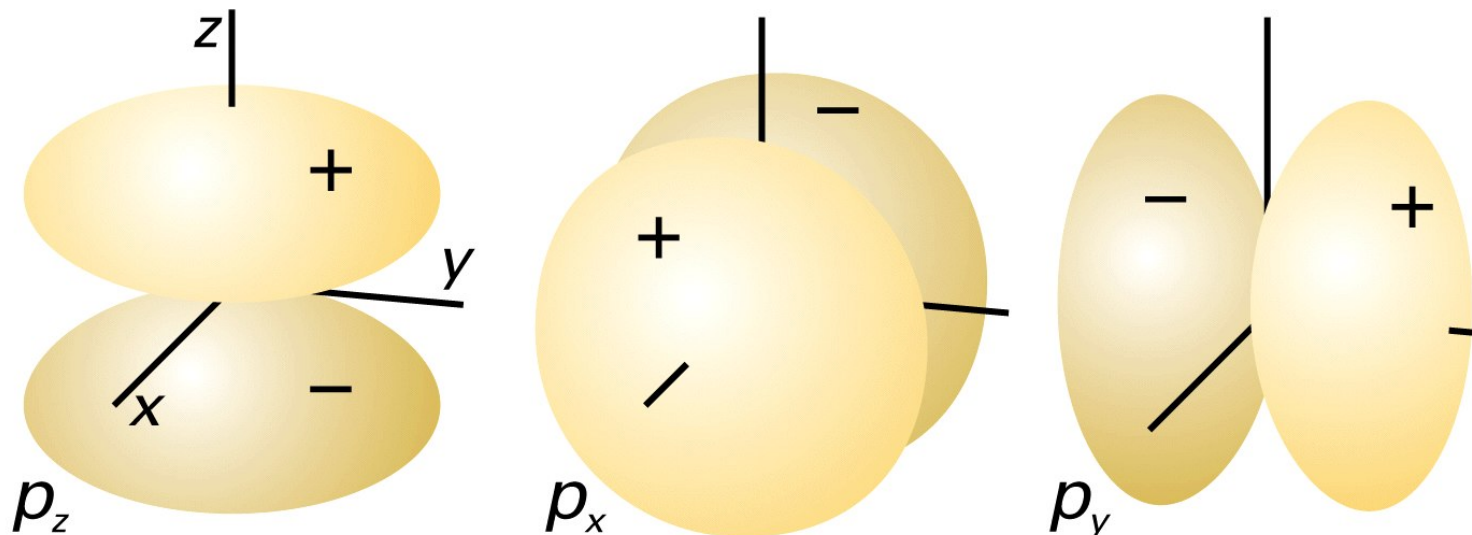


Figure 10-15  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kaksi muuta p-orbitaalia ( $m_l = -1, +1$ )

$$\begin{aligned}\psi_{p_{\pm 1}} &= R_{2,1}(r)Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin\theta e^{\pm i\phi} \\ &= \mp \frac{1}{2^{1/2}} r \sin\theta e^{\pm i\phi} f(r)\end{aligned}$$

Nämä aaltofunktiot ovat imaginäärisiä, ja kuvaavat siten elektronia, jolla on nettoliike (pyörimismäärä z-akselin suhteen)

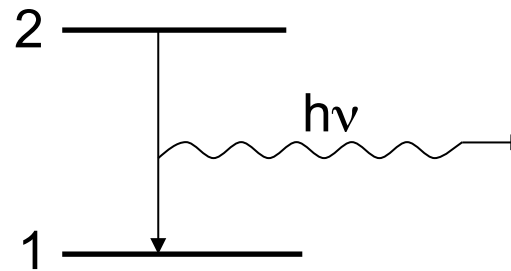
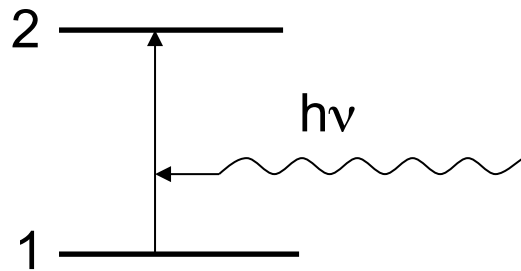
Tavallisesti  $m_l = 1$  ja  $m_l = -1$  ratkaisusta muodostetaan kaksi lineaarikombinaatiota, jotka ovat seisovia aaltoja (ratkaisun  $m_l=0$  tavoin):

$$\begin{aligned}\psi_{p_x} &= -\frac{1}{2^{1/2}} (\psi_{p_{+1}} - \psi_{p_{-1}}) = r \sin\theta \cos\phi f(r) = x f(r) && \text{”}p_x\text{-orbitaali”} \\ \psi_{p_y} &= \frac{i}{2^{1/2}} (\psi_{p_{+1}} + \psi_{p_{-1}}) = r \sin\theta \sin\phi f(r) = y f(r) && \text{”}p_y\text{-orbitaali”}\end{aligned}$$

Spektroskopisella transitiolla tarkoitetaan elektronin siirtymistä energiatilalta  $|n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}\rangle$  energiatilalle  $|n_2, l_2, m_{l_2}, m_{s_2}\rangle$

Mikäli  $n_2 > n_1$  on kysymyksessä absorptio, ts. siirtymälle  $\Delta E > 0$

Mikäli  $n_2 < n_1$  on kysymyksessä emissio, ts. siirtymälle  $\Delta E < 0$

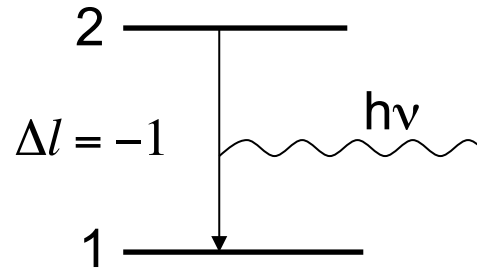
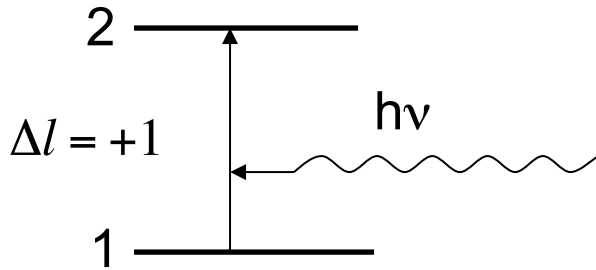


Spektroskopiset valintasäännöt (selection rules) kertovat mitkä siirtymät tilojen välillä ovat sallittuja

Valintasääntö elektronin ja fotonin vuorovaikutukselle pohjautuu pyörimismäärän säilymiseen siirtymässä

Fotonin spin  $s = 1$ , jolloin syntyvän/häviävän fotonin pyörimismäärän pitää kompensoitua elektronin l-quanttiluvun muutoksena

Valintasäännöt:  $\Delta l = \pm 1$      $\Delta m_l = 0, \pm 1$



Huomaa, että pääkvanttiluvun muutokselle ei ole valintasääntöä

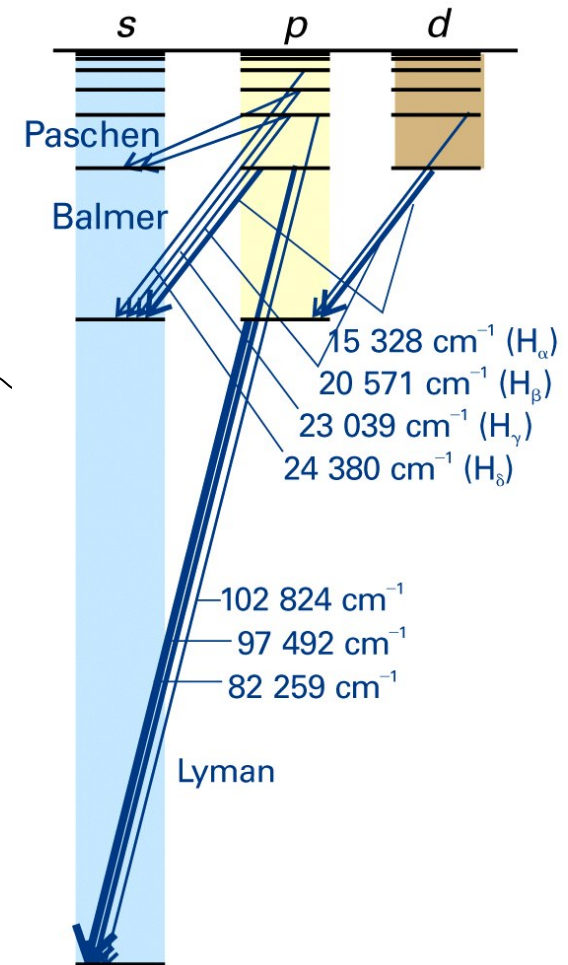


Figure 10-17  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Monielektronisten atomien Schrödingerin yhtälöä ei voida ratkaista eksaktisti elektronien välisten vuorovaikutusten vuoksi.

He atomille (elektronit 1 ja 2):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

elektroni-elektroni  
Coulombin vuorovaikutus

elektroni-ydin Coulombin vuorovaikutus

monielektronisysteemin aaltofunktio on muotoa:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$

missä  $\mathbf{r}$  on elektronin paikkavektori

Orbitaaliaprosimaation mukaan voidaan kuvitella, että kukin elektroni miehittää oman (vedyn kaltaisen) orbitaalin ja kokonaisaaltofunktio on näiden tulo:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \cdots$$

orbitaaliapproksimaation vuoksi elektronirakenteen kuvauksessa käytetään käsitettä konfiguraatio esim.  $1s^2$ ,  $1s^2 2s^2 2p^3$  jne.

Konfiguraatioita muodostettaessa tulee huomioida Paulin kieltosääntö, jonka mukaan kullekin orbitaalille voidaan sijoittaa korkeintaan kaksi elektronia vastakkaisin spinnein

Paulin kieltosääntö on erikoistapaus Paulin periaatteesta:

Fermionisten (esim. elektroni) systeemien kokonaisaaltofunktion tulee olla antisymmetrinen hiukkasten vaihdon suhteen:

$$\psi(2,1) = -\psi(1,2)$$

Orbitaaliapproksimaation mukaan  $\psi = \psi(1)\psi(2)$  (avaruudellinen osa)

Kokonaisaaltofunktioon pitää sisällyttää spin-osa. Vaihtoehdot:

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \beta(1)\beta(2) \quad \alpha(1)\beta(2) \quad \alpha(2)\beta(1)$$

$$\alpha = \uparrow \quad m_s = +1/2$$

$$\beta = \downarrow \quad m_s = -1/2$$

Koska emme voi erottaa elektroneja toisistaan, muodostamme kaksi normitettua lineaarikombinaatiota spin-osasta:

$$\sigma_+(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\sigma_-(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Voimme nyt muodostaa 4 kokonaisaaltofunktiota:

$$\psi(1)\psi(2)\alpha(1)\alpha(2) \quad \psi(1)\psi(2)\beta(1)\beta(2) \quad \psi(1)\psi(2)\sigma_+(1,2) \quad \psi(1)\psi(2)\sigma_-(1,2)$$

Kaikilla sama avaruus-osa, joka on muuttumaton elektronien vaihdossa  $\alpha(1)\alpha(2)$  ja  $\beta(1)\beta(2)$  ovat muuttumattomia elektronien vaihdossa

Tarkastellaan  $\sigma_+$  ja  $\sigma_-$  lineaarikombinaatioita:

$$\sigma_+(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1)] = \sigma_+(1,2)$$

$$\sigma_-(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)] = -\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = -\sigma_-(1,2)$$

antisymmetrinen spin-osa

Spinnien muodostamat superpositiot avaavat yhden mahdollisuuden kvanttietokoneen toiminnalle:

[https://www.youtube.com/watch?v=g\\_laVepNDT4](https://www.youtube.com/watch?v=g_laVepNDT4)

→ ratkaisu  $\psi(1)\psi(2)\sigma_-(1,2)$  on Paulin periaatteen mukainen

→ Tapauksessa jossa kahden elektronin avaruudelliset aaltofunktiot  $\psi$  ovat identtiset, elektronien spinnit ovat vastakkaissuuntaiset

Monielektronisilla atomeilla orbitaalit, joilla on sama pääkvanttiluku eivät ole degeneroituneita (vrt. vetyatomi)

Ilmiö johtuu elektroni-elektroni vuorovaikutuksesta (repulsiivinen eli hylkivä), joka pienentää elektronin kokemaa ytimen vetovoimaa

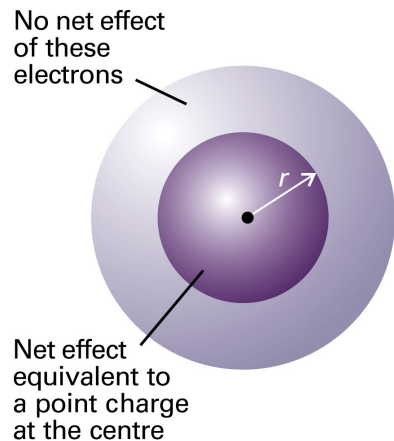


Figure 10-19  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Tästä ”varjostuksesta” johtuen elektroni näkee ns. efektiivisen ydinvarauksen, joka ei ole vakio kaikille elektroneille

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

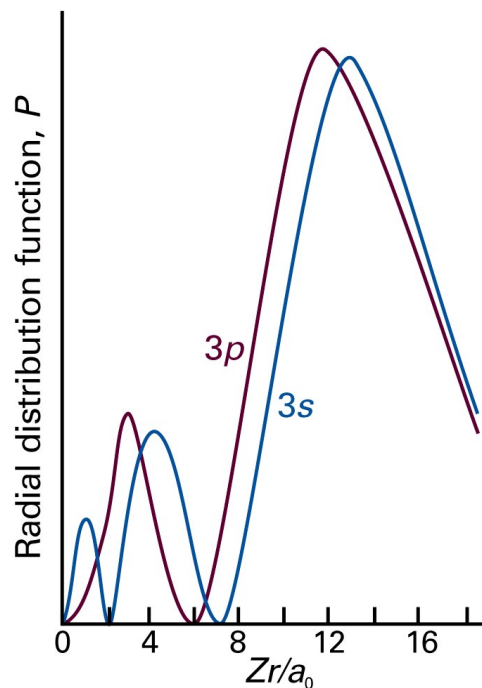


Figure 10-20  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

3s-elektroni viihtyy lähellä ydintä, jolloin sen kokema varjostus on pieni (vrt. 3p elektroni)

**Synoptic table 10.2\*** Effective nuclear charge,  $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$

Element	$Z$	Orbital	$Z_{\text{eff}}$
He	2	1s	1.6875
C	6	1s	5.6727
		2s	3.2166
		2p	3.1358

\* More values are given in the *Data section*.

Table 10-2  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Elektronikonfiguraatioiden muodostamiseen liittyy kaksi sääntöä:

1. Aufbau periaate kertoo missä järjestyksessä orbitaalit miehittyvät  
1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s

2. Hundin säännön mukaan alin energia saavutetaan kun spin saa maksimiarvon (maksimimäärä ns. parittomia elektroneja degeneroituneilla orbitaaleilla)

Monielektronisten atomien spektrit ovat monimutkaisia, erityisesti kun atomin järjestysluku on suuri

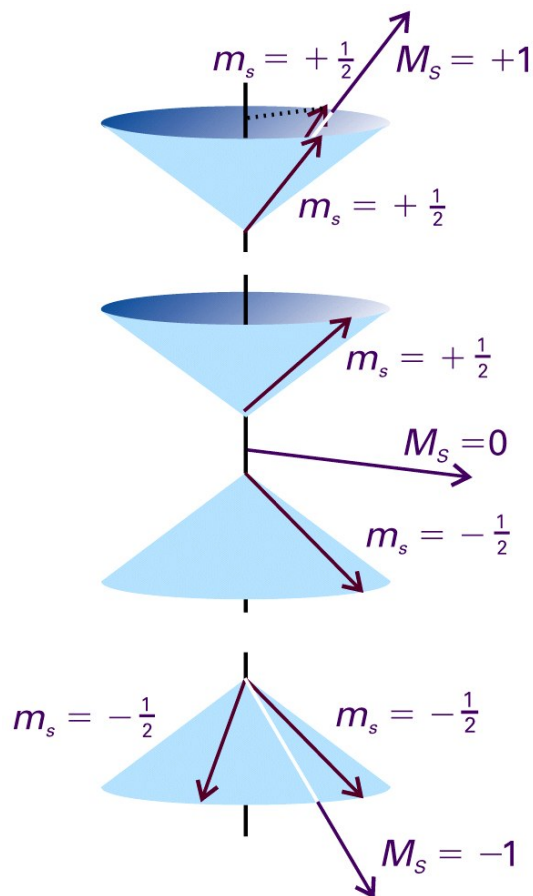
He atomin perustilan elektronikonfiguraatio on  $1s^2$  ja 1.viritystilän  $1s^1 2s^1$   
 $1s^1 2s^1$  tilassa spinnit voivat olla

$\uparrow \uparrow$  *tai*  $\downarrow \downarrow$  *tai*  $\uparrow \downarrow$  (elektronit eri orbitaaleilla)

tarkastellaan tilannetta, jossa spinnit ovat "samansuuntaiset"  $S=1$

$\uparrow + \uparrow$  (molemmat yläkartiossa) *tai*

$\downarrow + \downarrow$  (molemmat alakartiossa), kts. kuva



molemmissa tapauksissa kokonaisspin  $S = s_1 + s_2 = 1$

ja kokonaisspinvektorin pituus  $\{S(S+1)\}^{1/2} \hbar = \sqrt{2}\hbar$

Yläkartiossa kokonaisspinnin orientaatiota z-akselin suhteen kuvaa  $M_S = +1$

Alakartiossa vastaavasti  $M_S = -1$

Keskimmäisessä kuvassa spinnit eri tiloilla, mutta keskinäisestä orientaatiosta johtuen kokonaisspin  $S = 1$  ja  $M_S = 0$

Kolmesta  $M_S$  arvosta johtuen  $S=1$  tilaa kutsutaan triplettitilaksi  
triplettitilan kerrannaisuus eli  
multiplisiteetti = 3

Figure 10-24  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Huom., että kaikissa tapauksissa vektorien välinen kulma on sama



Kun spinnit ovat vastakkaissuuntaiset spinniin liittyvä pyörimismäärä = 0 jolloin  $M_S$  voi saada vain yhden arvon,  $M_S = 0$ . Tätä tilaa kutsutaan singletttilaksi. Singletttilan kerrannaisuus = 1  
Triplettitilan energia on matalampi kuin vastaavan singlettitilan.

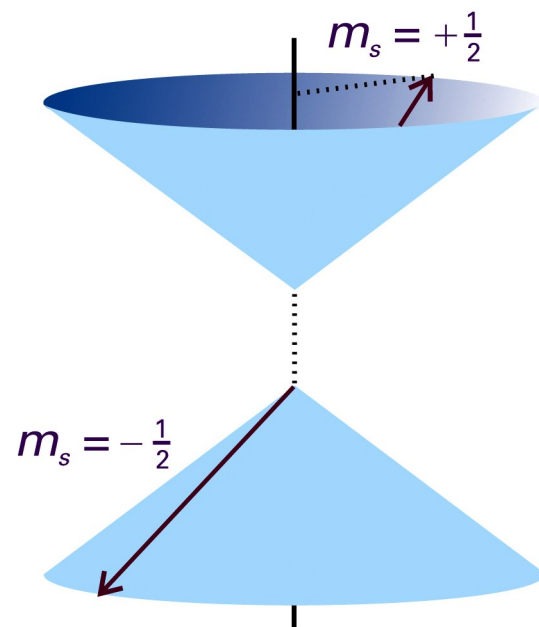


Figure 10-18  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Huom. vektorien välinen kulma  
vektorien summa = 0

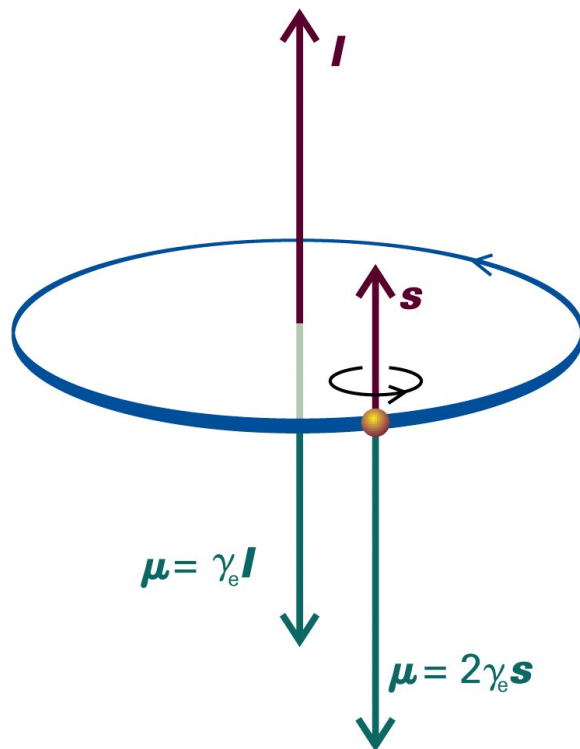


Figure 10-26  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

elektronin rata-  
 liike indusoi  
 magneettisen momentin

$$\vec{\mu} = \gamma_e \vec{I}$$

myös spin indusoi  
 magneettisen momentin

$$\vec{\mu} = 2\gamma_e \vec{s}$$

Magneettiset momentit vuorovaikuttavat keskenään mistä aiheutuu spin-rata vuorovaikutus, mikä tarkoittaa ratapyörimismäärän ja spinnin kytkeytymistä



pyörimismäärän kuvaamiseen tarvitaan kvanttiluku, joka huomioi molemmat. Kokonaispyörimismäärää kuvataan kvanttiluvuilla  $j$  ja  $m_j$

matalin energia saavutetaan kun  $l$  ja  $s$  vektorit ovat vastakkaisuuntaisia

$$j = l + 1/2 \quad \text{tai} \quad j = l - 1/2$$

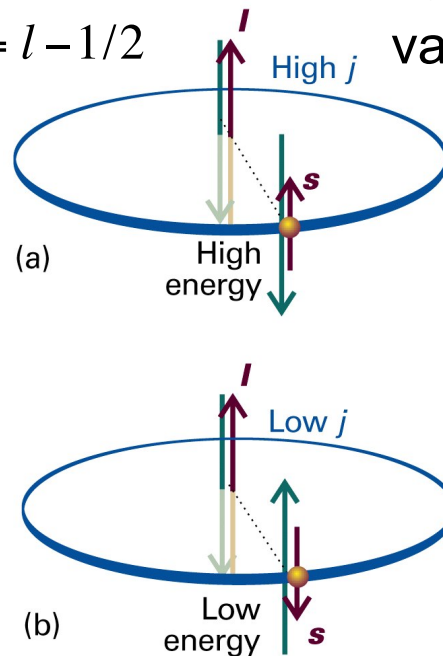


Figure 10-27  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

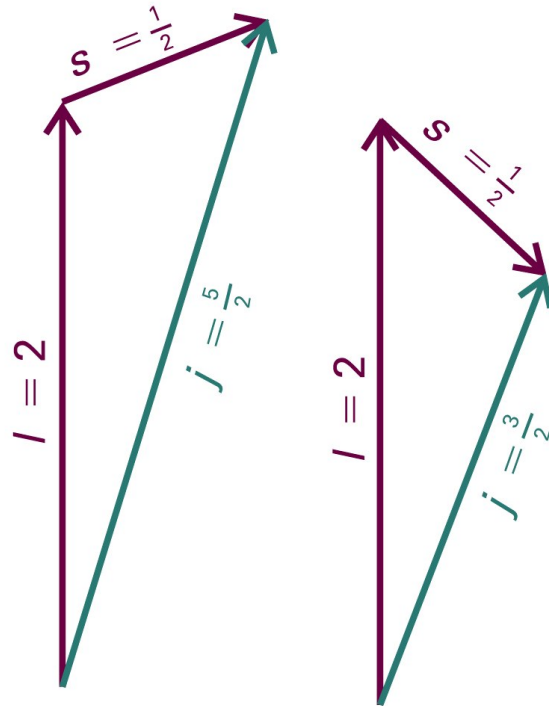


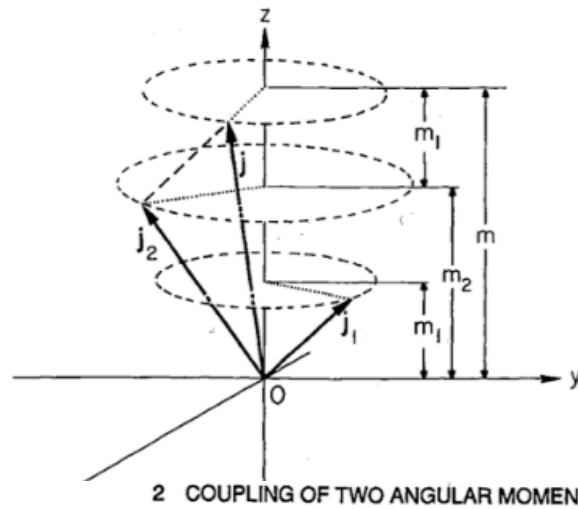
Figure 10-28  
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kunkin energiatilan ( $l, s, j$ )  
 energia voidaan nyt lausua:

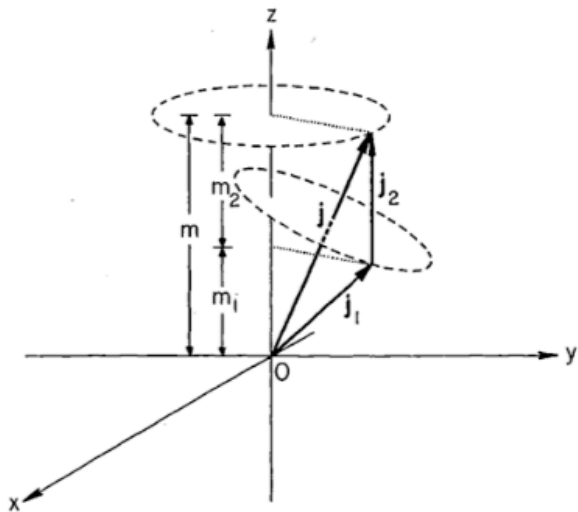
$$E_{l,s,j} = \frac{1}{2} hcA \{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \}$$

missä A on spin-rata kytkeytymisvakio

d-elektronin spin-rata kytkeytyminen



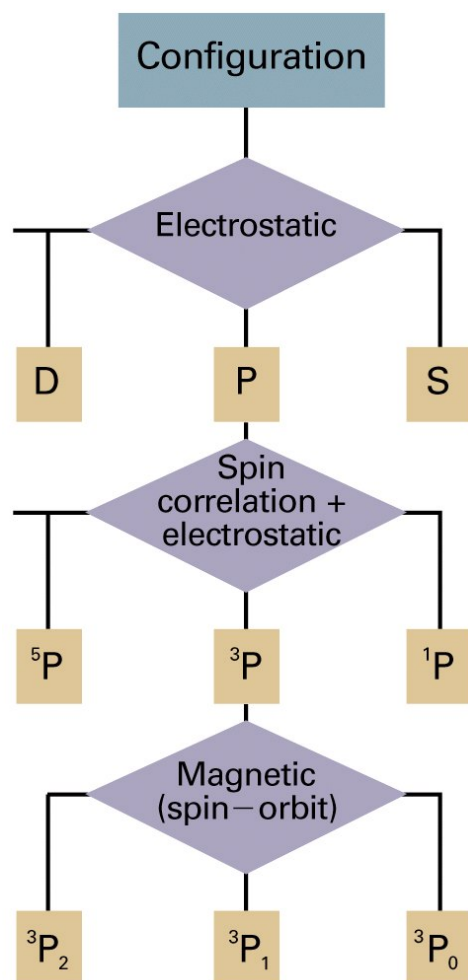
$j_1$  ja  $j_2$  eivät kytkeytyneet  
 Voimme silti määrittää kokonaispyörimismäärän  $j$ , mutta tiedämme vain sen z-komponentin suuruuden ( $m$ )



Kytkeytyneet pyörimismäärävektorit  $j_1$ :n ja  $j_2$ :n suunnat ovat keskenään korreloituvia

Lähde: R. N. Zare, Angular Momentum, Understanding spatial aspects in chemistry and physics

Atomeilla on useita elektroneja, joilla kaikilla kvanttiluvut  $n, l, j, s$ . pelkän elektronikonfiguraation kirjoittaminen ei riitä kuvaamaan atomin elektronirakennetta. Tähän kuvaukseen (leimaamiseen) käytetään ns. termisymboleita



Kirjain kertoo atomin kokonaisratapyörimis määrä kvanttiluvun  $L$

Vasen yläindeksi kertoo tilan kerrannaisuuden eli multiplisiteetin

Oikea alaindeksi kertoo atomin kokonaispyörimis määrä kvanttiluvun  $J$

Figure 10-31  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Termisymboleita muodostettaessa tarkastellaan vain niitä elektroneja jotka ovat osittain miehittyillä elektronikuorilla

Kokonaispyörimismäärä kvanttiluku  $L$  liittyy atomin kokonaisratapyörimismäärään ja  $M_L$  pyörimismäärävektorin mahdollisiin orientaatioihin:

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$$

$L$  arvot saadaan yksittäisten elektronien  $l$ -arvoista Glebsch-Gordan sarjan avulla:  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_2 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$

Saamme useita  $L$ :n arvoja koska yksittäisten elektronien pyörimismäärällä on useita eri orientaatioita (useita  $m_l$  arvoja)

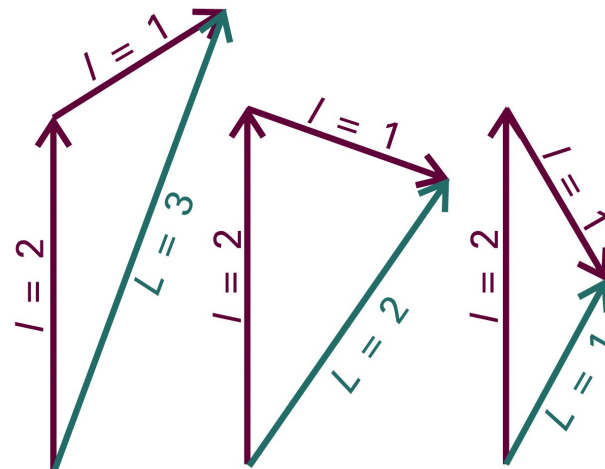


Figure 10-32  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kirjainsymboli termissä:

L:	0	1	2	3	4	5	6...
	S	P	D	F	G	H	I

esim.  $p^2$  konfiguraatio:  $l_1 = 1$   $l_2 = 1$   $L = 1+1=2$ ;  $1+1-1=1$ ;  $1+1-2=0$

→ D, P ja S termit

Kun kysymyksessä on 3 elektronia, niin ensin kytketään kaksi keskenään →  $L'_1, L'_2, \dots$

Tämän jälkeen kolmannen elektronin  $l_3$  kytketään  $L'_1, L'_2, \dots$  kanssa

Kerrannaisuus eli multiplisiteetti saadaan kokonaisspinnistä:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

$$\text{Kerrannaisuus} = 2S + 1$$



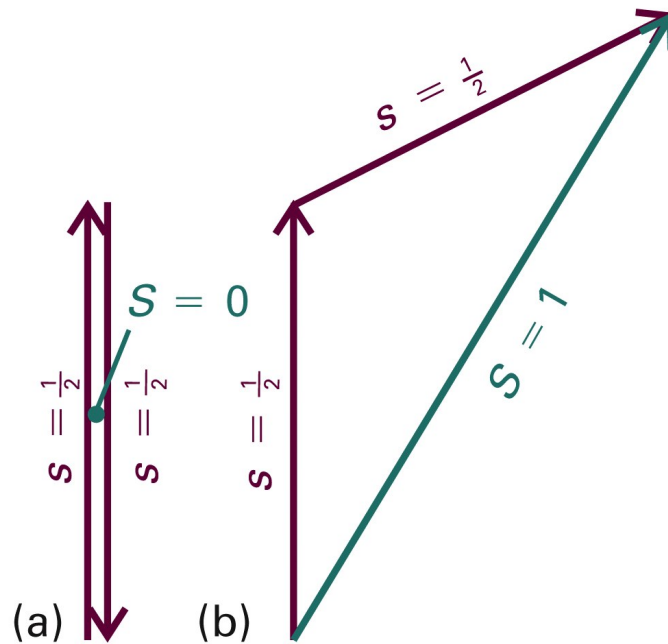


Figure 10-33  
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kokonaispyörimismäärä kvanttiluku saadaan Glebsch-Gordan sarjana

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Käyttämämme menetelmä on ns. Russell-Saunders kytkentä

Suljettukuorisille atomeille  $L = 0$ , ts. niiden termi on  $S$ . Lisäksi  $S = 0$ , joten  $J = 0$  33

Raskaille atomeille parempi malli on ns. jj-kytkentä, missä kytetään j-arvot keskenään

→  $J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$

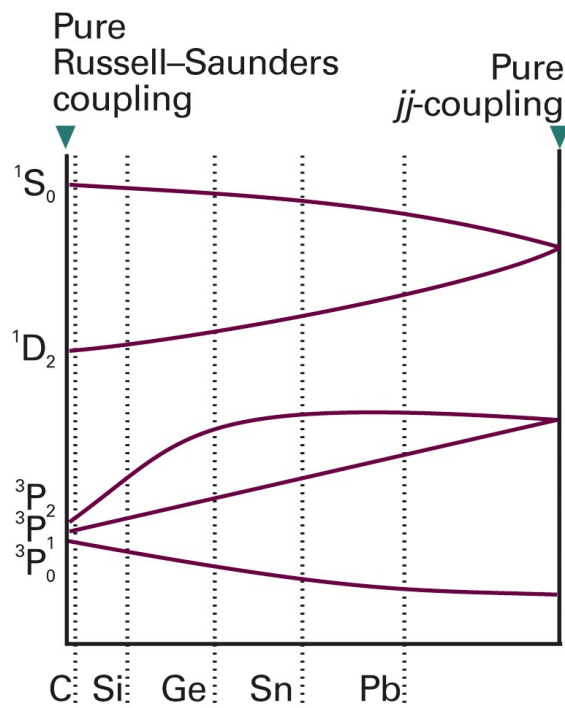


Figure 10-34  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Spektroskopiset valintasäännöt voidaan määrittellä seuraavasti:

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta l = 0, \pm 1 \quad \text{mutta} \quad J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0$$

Mitkä seuraavista siirtymistä ovat sallittuja:  $5d \rightarrow 2s$ ,  $5p \rightarrow 3s$ ,  $5p \rightarrow 3f$ ?

Rubidiumin ( $\dots 4p^6 5d^1$ ) spektrissä havaitaan kaksi lähekkäistä siirtymää aaltoluvun arvoilla  $25700,56 \text{ cm}^{-1}$  ja  $25703,52 \text{ cm}^{-1}$ . Määritä rubidiumin spin-rata kytkeytymisvakion arvo.

Tarkastele seuraavia elektronikonfiguraatioita:  $1s^2 2s^1 2p^1$  ja  $1s^2 2s^1 2p^2$ . Mitkä ovat mahdolliset kokonaisspin kvanttiluvun (S) arvot ja multiplisiteetit näille konfiguraatioille?

Mitkä J:n arvot voidaan liittää termeihin  $^3D$ ,  $^4D$  ja  $^2G$ ? Listaa myös mahdolliset  $M_J$ :n arvot.

Mitkä termisymbot voidaan johtaa konfiguraatiosta  $d^2$ ?