

Luku 10: Atomien rakenne ja spektrit

- Vedyn kaltaiset atomit
- Atomiorbitaalit
- Spektrisiirtymät
- Monielektroniset atomit

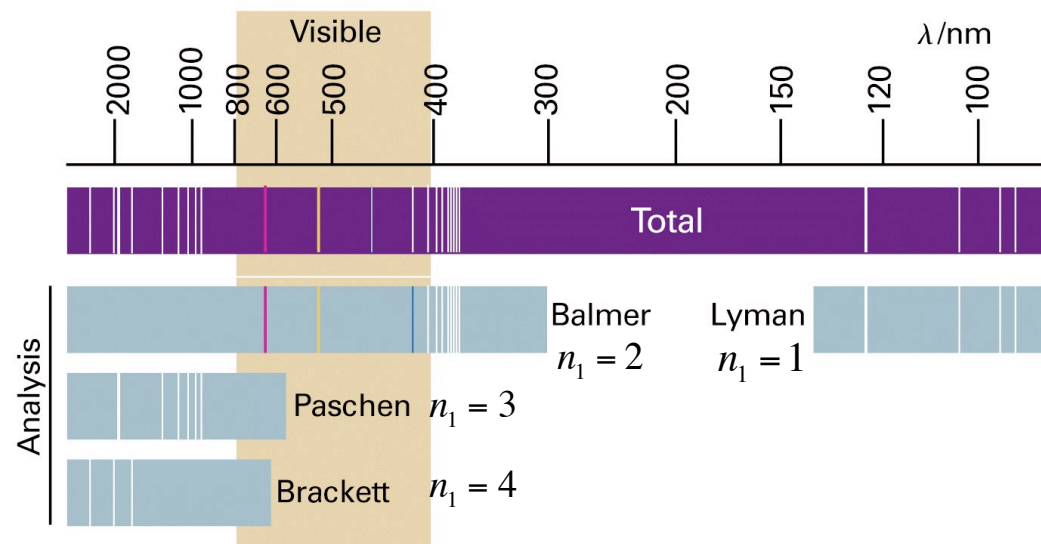


Figure 10-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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 ytimestä (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

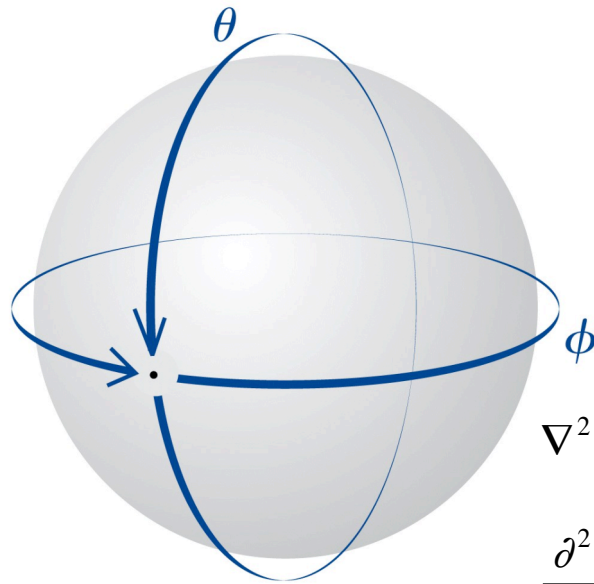


Figure 9-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Schrödingerin yhtälö on muotoa:

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

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

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

Λ^2

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 4

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 μ 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:

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

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

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

kuva 1-ulotteista liikettä
 efektiivisessä potentiaalissa

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

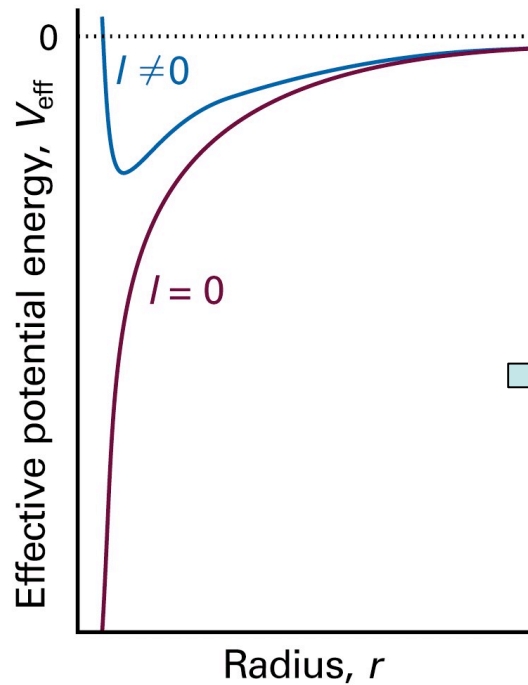


Figure 10-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

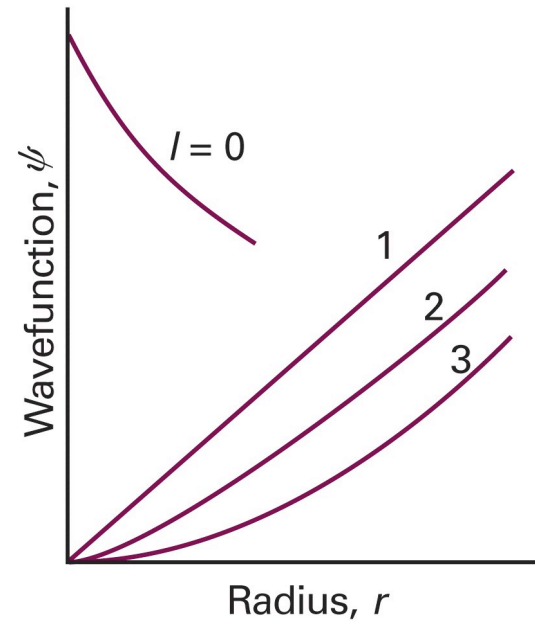


Figure 10-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$l=0$ elektronilla on suuri todennäköisyys ytimessä

radiaaliyhtälön ratkaisuna saadaan energia

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad n=1,2,3,\dots$$

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 $a = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$. 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

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52.9 \text{ pm}$$

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

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

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

Radiaalifunktioita

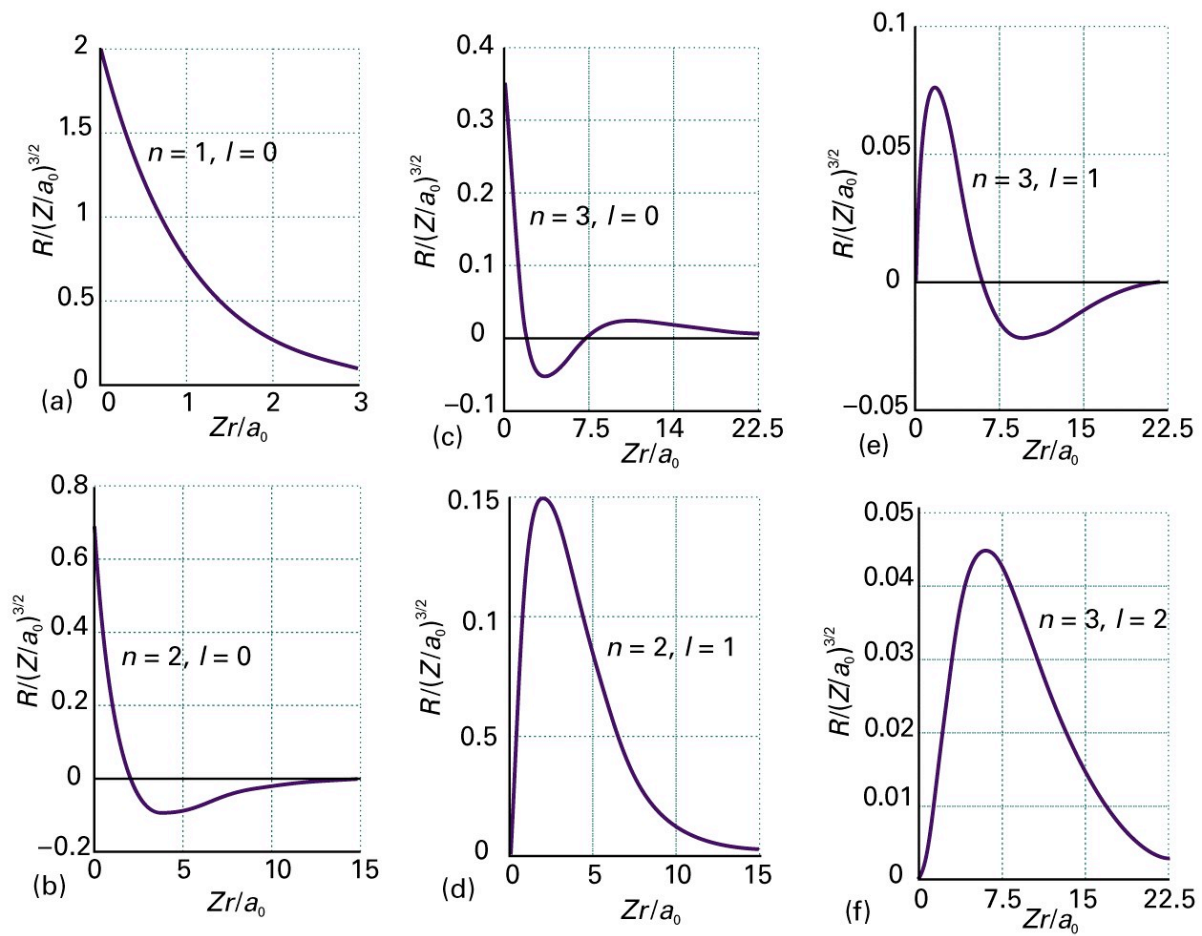


Figure 10-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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...

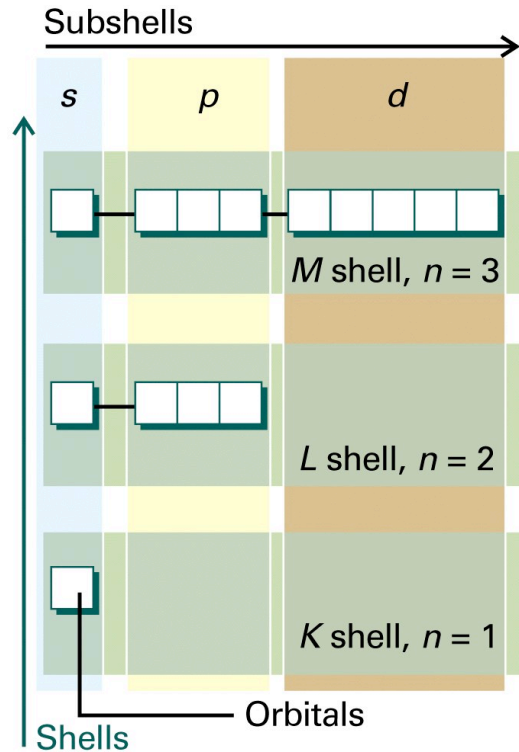


Figure 10-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

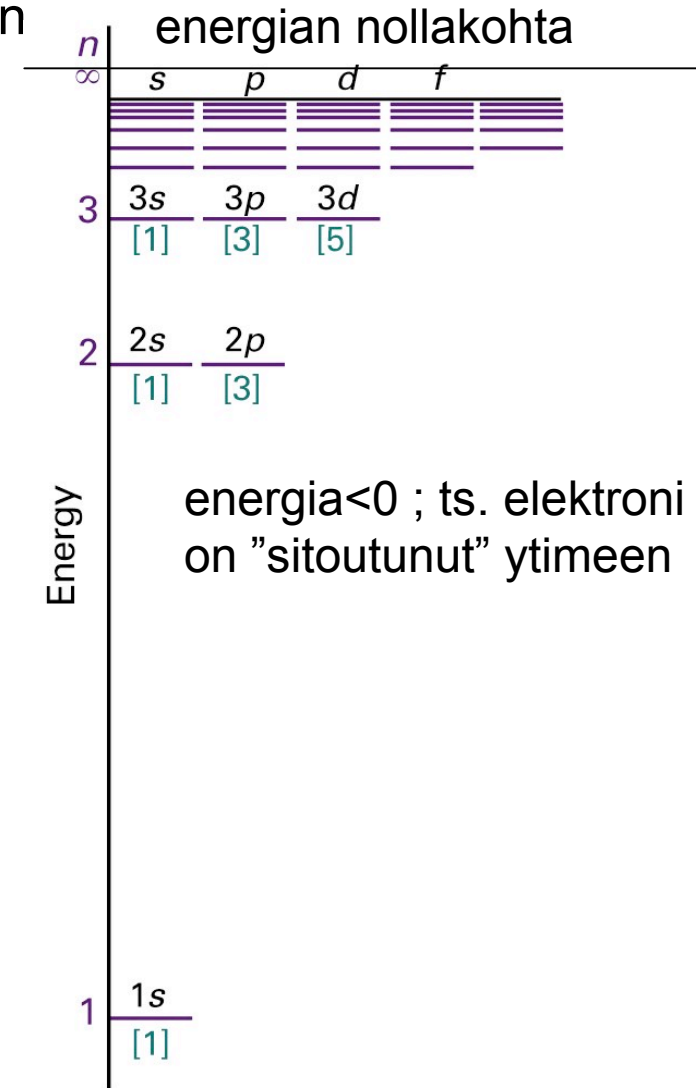


Figure 10-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

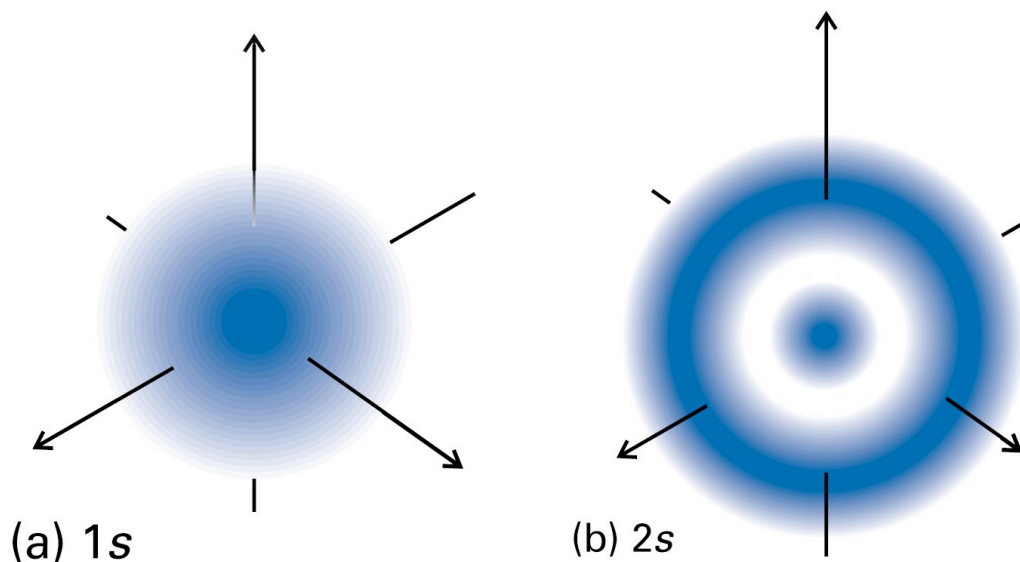


Figure 10-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

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 = $|\psi|^2 4\pi r^2 dr$

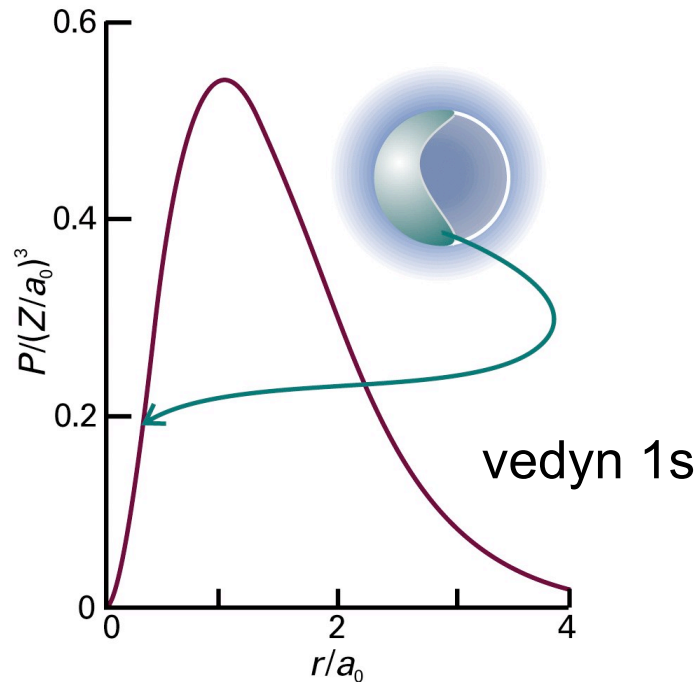


Figure 10-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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_z orbitaali")

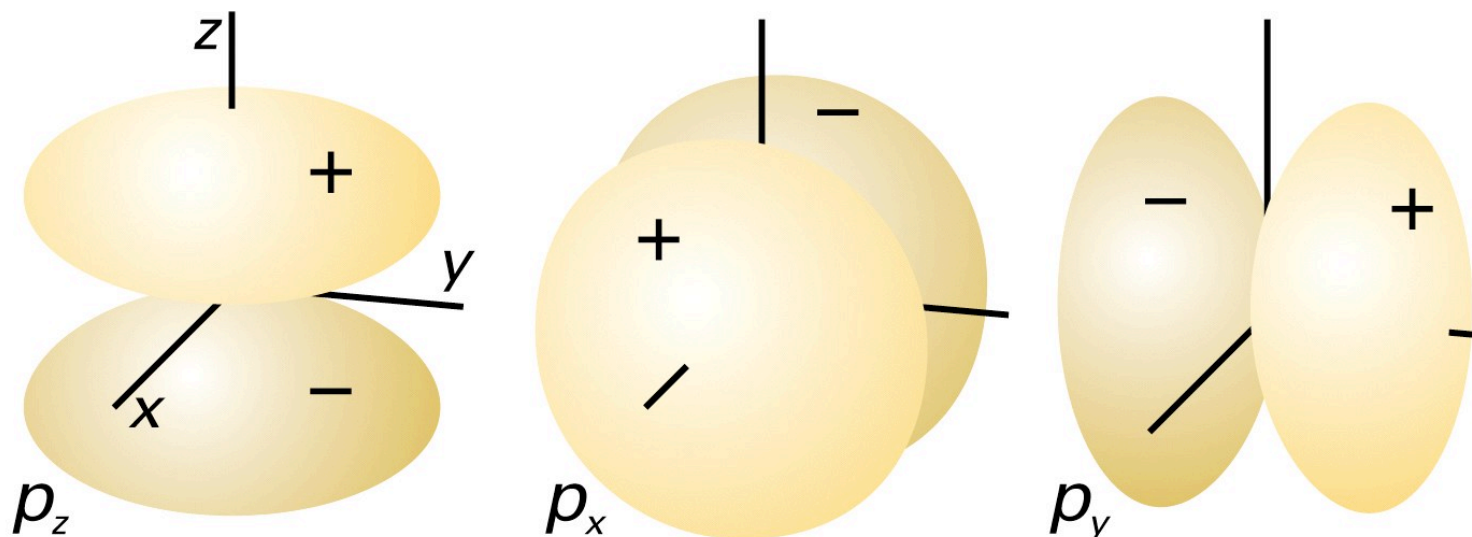


Figure 10-15
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

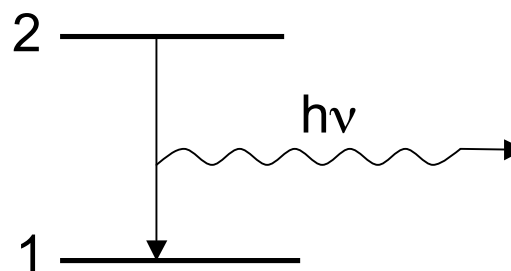
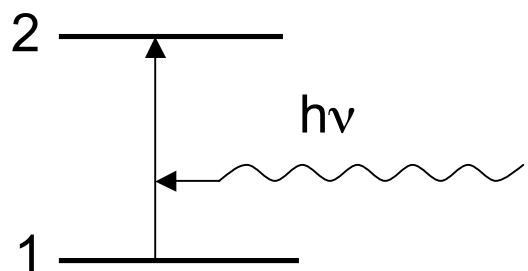
$$\begin{aligned}\psi_{p_x} &= -\frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} - p_{-1}) = r \sin\theta \cos\phi f(r) = x f(r) && \text{"}p_x\text{-orbitaali"}$$

$$\psi_{p_y} = \frac{i}{2^{1/2}} (p_{+1} + p_{-1}) = r \sin\theta \sin\phi f(r) = y f(r) && \text{"}p_y\text{-orbitaali"}$$

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 $\Delta E < 0$

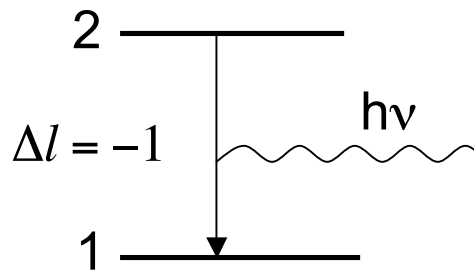
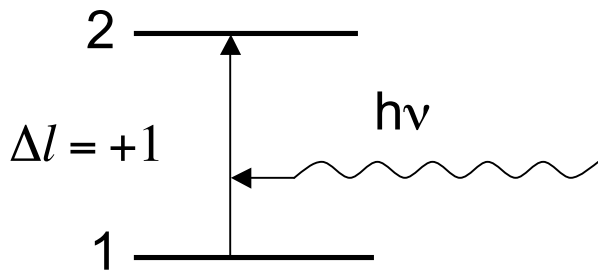


Spektroskopiset valintasäännöt (selection rules) kertovat mitkä siirtymät tilojen välillä ovat sallittuja

Valintasääntö elektronin ja fotonin vuorovaikutukselle pohjautuu pyörimismäärän säilymiseen siirtymässä

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

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



Huomaa, että pääkvanttiluvun muutokselle ei ole valintasääntöä

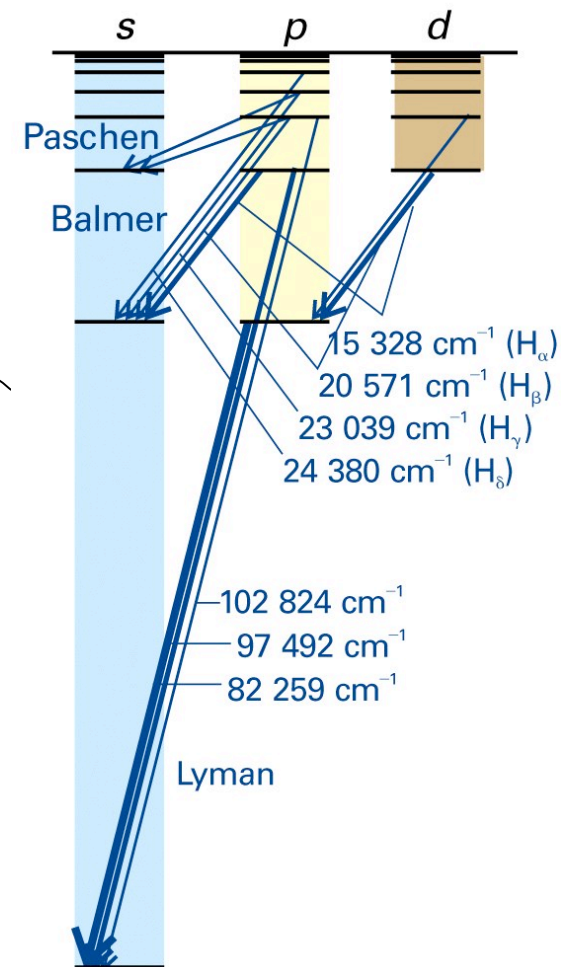


Figure 10-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

Orbitaaliapproksimaation 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)

Kokonaisaaltofunktion 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 σ_+ ja σ_- 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

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

→ Tapauksessa jossa kahden elektronin avaruudelliset aaltofunktiot ψ 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

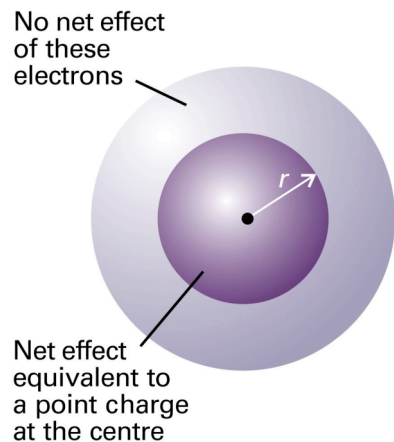


Figure 10-19
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

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

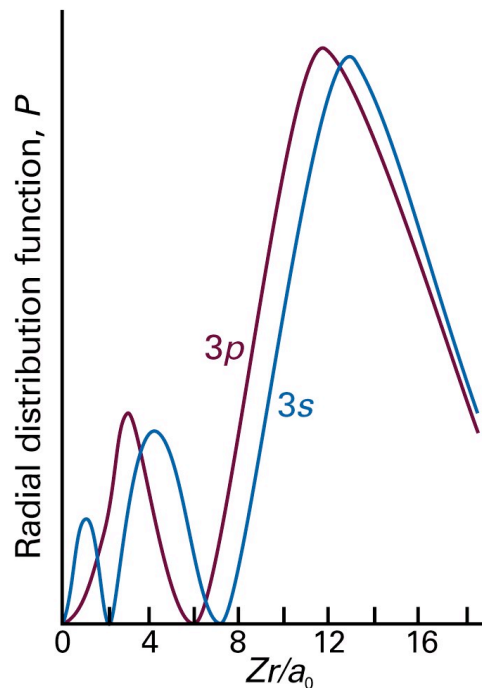


Figure 10-20
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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_{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)

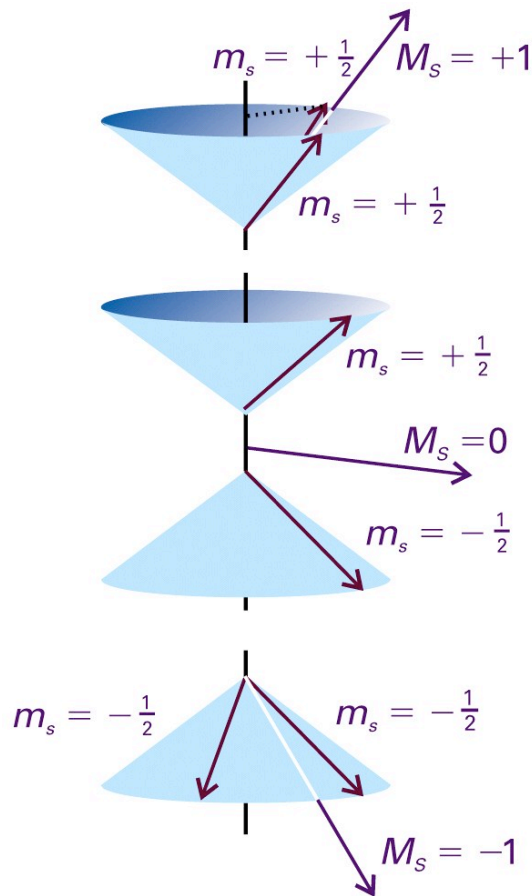


Figure 10-24
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

tarkastellaan tilannetta, jossa
 spinnit ovat saman suuntaiset

$$\uparrow + \uparrow \quad \text{tai} \quad \downarrow + \downarrow$$

molemmissa tapauksissa spin-
 liikemäärää kuvaavan vektorin
 pituus = 1

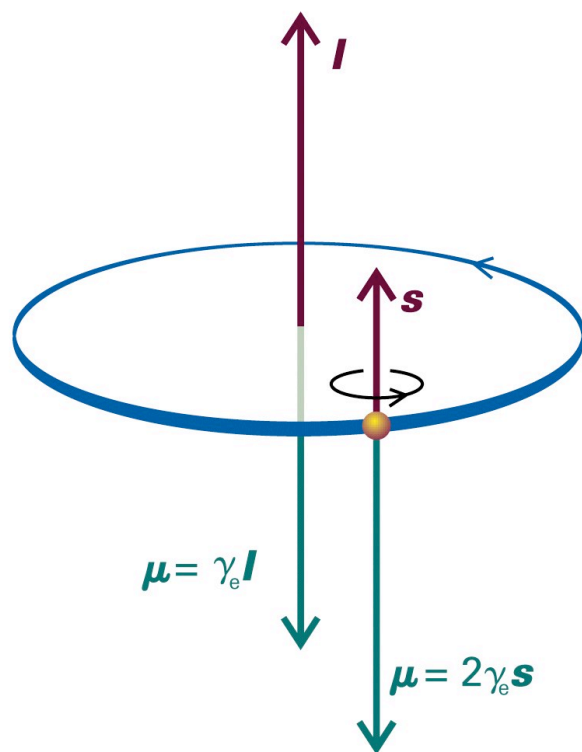
avaruuden kvantittumisesta johtuen
 liikemäärävektorin z-komponentti
 voi saada vain tietyt arvot:

$$M_S = -1, 0, 1$$

Kolmesta M_S arvosta johtuen tätä
 tilaa kutsutaan tripletttilaksi
 triplettililan kerrannaisuus eli
multiplisiteetti = 3

Kun spinnit ovat vastakkaissuuntaiset spinniin liittyvä liikemäärä = 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.



elektronin rataliike indusoi magneettisen momentin

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

myös spin indusoi magneettisen momentin

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

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

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

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

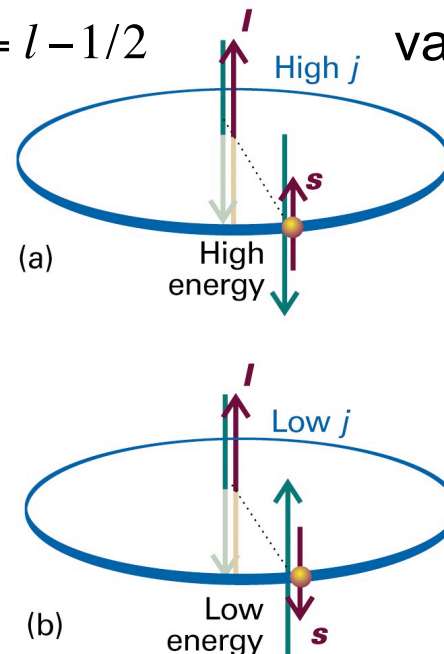


Figure 10-27
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

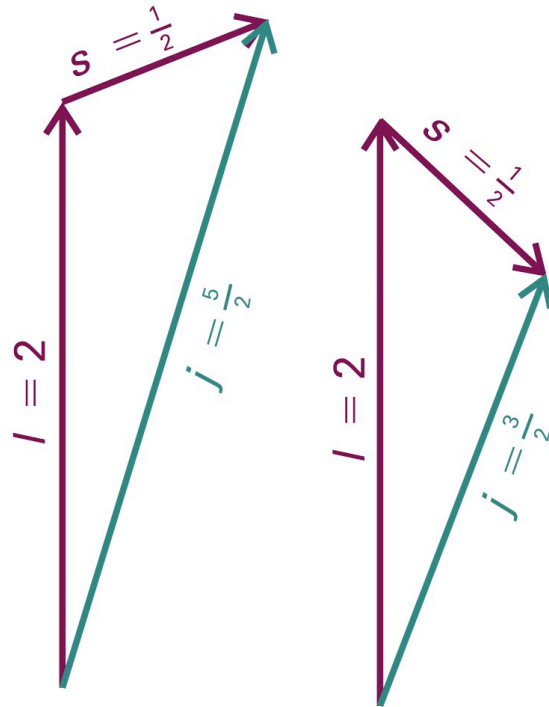


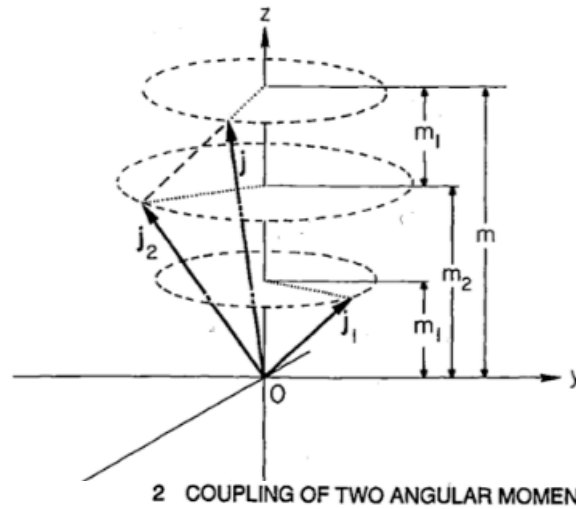
Figure 10-28
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

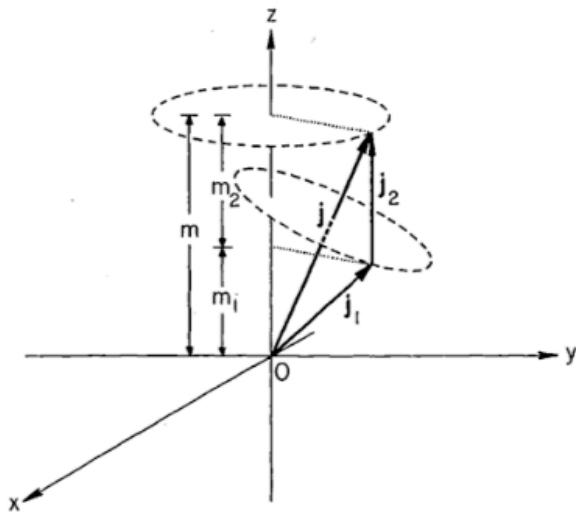
$$E_{l,s,j} = \frac{1}{2} hcA \{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \}$$

missä A on spin-rata kytkeytymisvakio

d-elektronin spin-rata kytkeytyminen



j_1 ja j_2 eivät kytkeytyneet
 Voimme silti määrittellä kokonaispyörimis-
 määrän j , mutta tiedämme vain sen z -
 komponentin suuruuden (m)

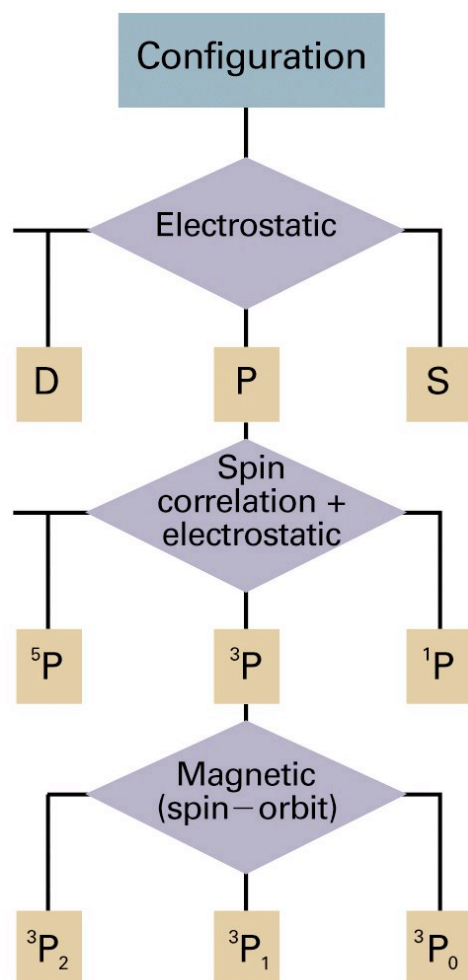


Kytkeytyneet pyörimismäärävektorit
 $j_1:n$ ja $j_2:n$ suunnat ovat keskenään
 korreloituja

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

FIGURE 2.1 Vector model representation of the coupled state $|jm\rangle$.

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 miehitytyillä 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)

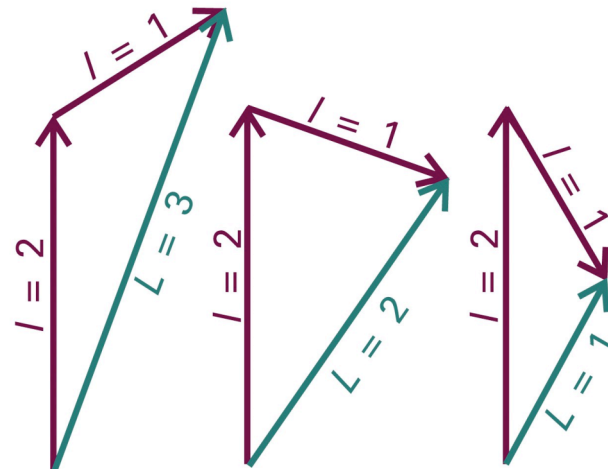


Figure 10-32
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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:

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

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

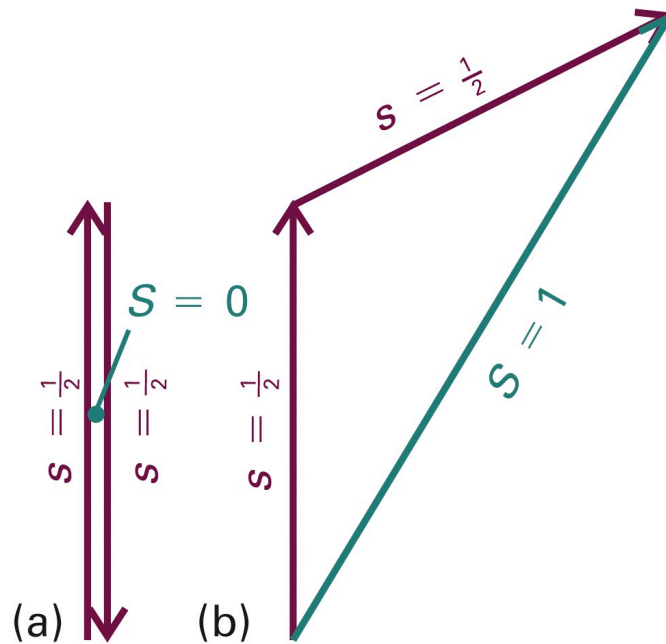


Figure 10-33
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Kokonaispyörimismäärä kvanttiluku saadaan Glebsch-Gordan sarjana

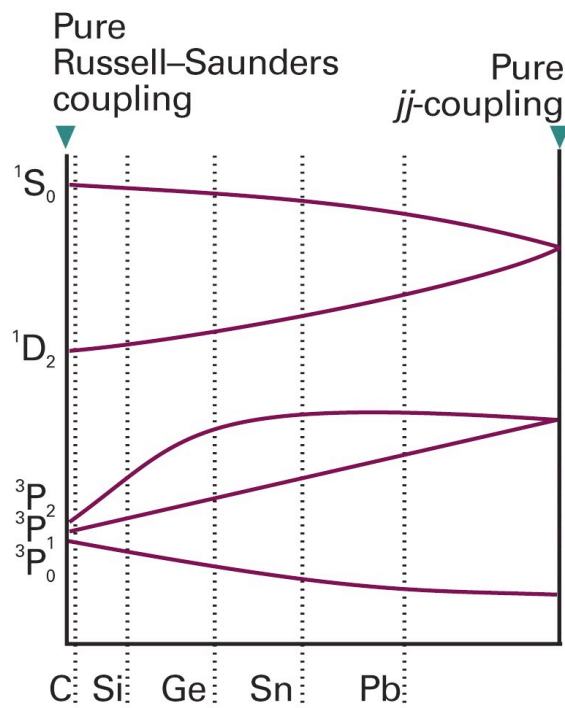
$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Käyttämämme menetelmä on ns. Russell-Saunders kytkentä

Suljettukuorisille atomeille $L = 0$, ts. niiden termi on S . Lisäksi $S = 0$, joten $J = 0$ 31

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

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



Spektroskopiset valintasäännöt voidaan määrittellä seuraavasti:

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

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