

14. Aatomite energianivood, elementide perioodilisus

Aatomite energianivood, elektroni olekud aatomis, Pauli keeluprintsiip, elektronkihid, aatomite elektronstruktuur, aatomite keemiliste omaduste perioodilisus

Seni me vaatasime ühe elektroniga aatomite energianivoosid. Saadud tulemus on rakendatav vesiniku ja vesinikusarnaste aatomite juhul. Kvantmehaanika annab seletuse ka keerukamate aatomite energianivoode paiknemisele ja keemiliste elementide perioodilisusele. Nii, nagu klassikalises mehaanikas, ei saa ka kvantmehaanikas mitme keha probleemi täpselt lahendada ja tuleb otsida sobivaid lähendusmeetodeid. Küllalt hea tulemuse annab meetod, kus me vaatame iga elektroni liikumist eraldi. Elektronile mõjub lisaks tuuma väljale veel teiste elektronide väli. Seda saab antud lähenduses kirjeldada teatava tsentraalsümmeetrilise väljaga, nn. teiste elektronide kooskõlastatud väljaga. Õeldu tähendab seda, et iga elektron liigub aatomis mingis tsentraalsümmeetrilises väljas, mis erineb kulonilisest väljast. Sel juhul on elektroni olekud määratud nelja kvantarvuga

$$(n, l, m, \sigma) ,$$

nagu üldjuhul vesiniku aatomiski, energia aga sõltub kahest kvantarvust n ja l

$$E = E_{nl} .$$

Järgnevas me näitame, et vaadeldav lähend võimaldab põhjendada aatomite elektronstruktuuri ja keemiliste elementide perioodilisuse. Elektronide paiknemise ergastamata aatomis määravad kaks printsiipi:

1. Energia miinimumi printsiip;
2. Pauli keeluprintsiip.

Esimene printsiip on omane kõikidele füüsikalistele süsteemidele, sealhulgas ka aatomile. Nii näiteks on vesiniku aatomis elektron ergastamata olekus põhinivool. Kui aga elektron on mingil kõrgema energiaga nivool, läheb ta teatud aja möödudes energiat kiirates madalamale nivool. Kui nüüd lähtuda ainult energia miinimumi printsiibist, peaks aatomis järjekorranumbriga Z kõik Z elektroni olema ergastamata aatomi korral põhinivool. Osutub aga, et elektronid ja ka kõik teised poolarvulise spinniga osakesed on sellised, et ühes kvantolekus ei saa olla üle ühe osakese. Selle printsiibi avastas elektronide jaoks W. Pauli ja seepärast nimetatakse vastavat printsiipi Pauli keeluprintsiibiks. Pauli keeluprintsiibi kohaselt saab mingil kindlal energianivool olla ainult teatav arv elektrone ja seepärast hakkavad elektronid aatomis järk-järgult täitma ka põhinivoost kõrgemaid energianivoosid. Millistel energianivoodel elektronid on, sõltub elektronide arvust aatomis, lubatud olekute koguarvust antud nivool ja energianivoode paiknemisest.

Enne nende probleemide juurde asumist toome sisse üldkasutatava sümboolika energianivoode tähistamiseks. Kindla orbitaalse kvantarvuga olekuid hakati spektroskoopias tähistama

kindlate tähtedega ja see tähistus on säilinud tänapäevani. Olekuid, mis vastavad l väärtustele $0, 1, 2, 3, \dots$ tähistatakse vastavalt

$$s, p, d, f, h, \dots$$

Energia sõltus kahest kvantarvust n ja l . Esimest tähistatakse vastava kvantarvu väärtusega, teist aga tähega. Nii on energianivoo E_{10} , mis vastab põhiolekule, $1s$ nivoo, E_{20} $2s$ nivoo, E_{21} $2p$ nivoo jne. (olgu mainitud, et keemias nimetatakse neid tihti orbitaalideks).

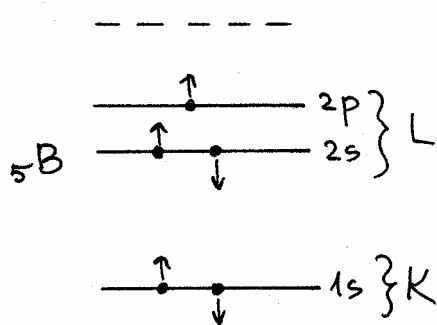
Milline on kvantolekute arv antud energianivool E_{nl} ? Osutub, et see on määratud orbitaalse kvantarvuga l ja elektroni spinniga. Antud l korral on võimalikud $2l+1$ olekut, mis vastavad erinevatele orbitaalse momendi projektsioonidele m . Kuna iga m korral on võimalik kaks erinevat spinni projektsiooni $+1/2$ ja $-1/2$, siis kokku saame $2(2l+1)$ kvantolekut. Järelikult saab E_{n0} ehk ns nivool olla maksimaalselt kaks elektroni, E_{nl} ehk np nivool maksimaalselt kuus elektroni, E_{n2} ehk nd nivool maksimaalselt kümme elektroni, E_{n3} ehk nf nivool maksimaalselt neliteist elektroni jne.

Enne elektronstruktuuri juurde asumist peame teadma veel energianivoode paiknemist. Esmapilgul võiks arvata, et energianivoode järk-järgulisel täitumisel lähevad nad vastavalt n ja l kasvule järjekorras $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$. Tegelikult läheb aga energianivoode täitmine järgmiselt

$$1s; 2s, 2p; 3s, 3p; 4s, 3d, 4p; 5s, 4d, 5p;$$

$$6s, 5d, 4f, 6p; 7s, 6d, 5f, 7p; \dots$$

Põhjus on selles, et suuremate l väärtuste korral kasvab energia kiiresti. Seetõttu osutub näiteks $3d$ nivoo energia suuremaks $4s$ nivoo energiast, $4d$ nivoo energia suuremaks $5s$ nivoo energiast ja $4f$ nivoo energia suuremaks nii $5d$ kui ka $6s$ nivoo energiast. Lisaks sellele tekivad elektronidega täitumisel lähedaste energiatega nivood, mis moodustavad nn. elektronkihi. Lähedaste energiatega nivood on ülaltoodud järjestuses eraldatud semikooloniga. Vastavaid elektronkihte tähistatakse tähtedega K, L, M, N, O, P, Q. Madalaima energianivoo $1s$ energia on oluliselt erinev teistest ja seetõttu moodustab K kihi ainult nivoo $1s$. L kihis on kaks nivood $2s$ ja $2p$; M kihis samuti kaks nivood $3s$ ja $3p$; N kihis kolm nivood $4s, 3d$ ja $4p$, jne. Kõikides elektronkihtides on madalaimaks energianivooks s nivoo ja kõrgeimaks nivooks p nivoo.



Näitena vaatame viiendat elementi - boori (${}_{5}B$). Selle viiest elektronist saab põhinivool $1s$ olla kaks elektroni, mis täidavad K-kihi. Järgnevad kaks elektroni peavad olema $2s$ nivool ja viies elektron L-kihi $2p$ nivool.

Analoogiliselt toimub nivooade täitumine ka teiste elementide korral. Seda esitab järgnev lihtsustatud skeem. Sellel skeemil on elemendi sümbol kirjutatud nivooale, millest allpool olevad nivood on elektronidega täidetud, viimased aga sümboliga tähistatud nivool. Nii

näiteks on argooni (${}_{18}Ar$) korral täidetud kõik nivood $1s, 2s, 2p, 3s$ ja $3p$, seega argooni 18 elektroni täidavad täielikult elektronkihid K, L ja M. Vahel tähistatakse sama

elektronstruktuuri ka järgmiselt: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, kus ülal olevad arvud näitavad elektronide arvu vastaval nivool. Argoonile järgneva elemendi - kaaliumi ($_{19}\text{K}$) korral on 18 elektroni paiknemine sama, nagu argoonil, üheksateistkümnes elektron on aga N-kihi 4s nivool.

$_{113}\text{Uut} - _{118}\text{Uuo}$	7p	}	Q
$_{104}\text{Rf} - _{112}\text{Uub}$	6d		
$_{90}\text{Th} - _{103}\text{Lr}$	5f		
$_{89}\text{Ac}$	6d		
$_{87}\text{Fr} \quad _{88}\text{Ra}$	7s		
$_{81}\text{Tl} - _{86}\text{Rn}$	6p	}	P
$_{72}\text{Hf} - _{80}\text{Hg}$	5d		
$_{58}\text{Ce} - _{71}\text{Lu}$	4f		
$_{57}\text{La}$	5d		
$_{55}\text{Cs} \quad _{56}\text{Ba}$	6s		
$_{49}\text{In} - _{54}\text{Xe}$	5p	}	O
$_{39}\text{Y} - _{48}\text{Cd}$	4d		
$_{37}\text{Rb} \quad _{38}\text{Sr}$	5s		
$_{31}\text{Ga} - _{36}\text{Kr}$	4p	}	N
$_{21}\text{Sc} - _{30}\text{Zn}$	3d		
$_{19}\text{K} \quad _{20}\text{Ca}$	4s		
$_{13}\text{Al} - _{18}\text{Ar}$	3p	}	M
$_{11}\text{Na} \quad _{12}\text{Mg}$	3s		
$_{5}\text{B} - _{10}\text{Ne}$	2p	}	L
$_{3}\text{Li} \quad _{4}\text{Be}$	2s		
$_{1}\text{H} \quad _{2}\text{He}$	1s	}	K

Kõrvalolev lihtsustatud skeem annab mõningase ettekujutuse elementide elektronstruktuurist, näidates mis järjestuses nivoosid põhimõtteliselt täidetakse. Iga elemendi korral on loomulikult nivoode energiad erinevad. Nii on näiteks 1s nivoo energia iga elemendi korral isesugune, samuti ka teiste nivoode energiad.

Nagu skeemilt on näha, toimub elektronkihtide järkjärguline täitumine. Igas elektronkihis on kindel arv olekuid: K-kihis 2, L- ja M-kihis mõlemas 8, N- ja O-kihis mõlemas 18, P- ja Q-kihis mõlemas 32 olekut. Arvud 2, 8, 18 ja 32 määravad ühtlasi ka keemiliste elementide perioodilisuse, sest elementide keemilised (ja ka optilised) omadused on määratud põhiliselt viimase hõivatud elektronikihi ehk väliskihi elektronide olekutega. Madalamates elektronkihtides on kõik olekud täidetud ja kuna need elektronid on ka tuumale lähemal, on nad tuumaga tugevalt seotud. Seetõttu on nende mõjutamine raskem ja seepärast ei mängi madalamate elektronkihtide elektronid keemilistes protsessides mingit rolli. Elementid, mille väliskihi elektronid on ühesugustes olekutes, on ühesuguste keemiliste omadustega. Nii näiteks on ühesuguste keemiliste omadustega leelismetallid Li, Na, K, ..., sest neil on väliskihis üks s-elektron. Kõik perioodid lõpevad inertse gaasiga: He, Ne, Ar, Kr, Inertsetel gaasidel on kõik elektronkihid elektronidega täidetud ja seetõttu on nad keemiliselt väheaktiivsed. Peamine põhjus selles ongi, et viimases täidetud kihis ei ole ühtegi vaba olekut. Järgmised vabad olekud on alles järgmises elektronkihis, mida lahutab täidetud kihist märgatav energiavahe ja seetõttu nõuab elektronide ergastamine piisavalt suurt energiat.

Vaatame veel korra elementide perioodilisuse süsteemi. Esimese perioodi moodustavad elemendid H ja He. Teises ja kolmandas perioodis on 8 elementi, vastavalt liitiumist neonini ja naatriumist argoonini. Seejuures Li ja Be täidavad s-nivoo olekuid, B, C, N, O ja Ne aga p-nivoo olekuid, kusjuures kaks elektroni on K-kihis. Kolmanda perioodi elementide

korral kümme elektroni täidavad K ja L-kihi olekuid, Ülejäänud elektronid aga hakkavad täitma M kihti, seejuures Na ja Mg s-nivoo olekuid, Al, Si, P, S, Cl ja Ar lisaks ka p-nivoo olekuid. Neljandas ja viiendas perioodis on juba 18 elementi, vastavalt K ÷ Kr ja Rb ÷ Xe. Nende perioodide iseärasuseks, võrreldes eelmistega on see, et väliskihis algab peale s-nivoo

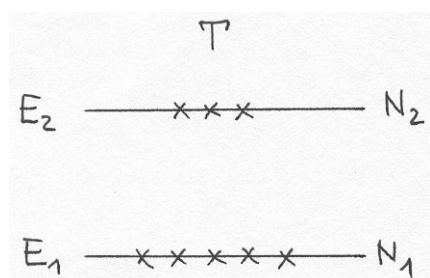
täitumist kõigepealt d-nivoo olekute ja alles seejärel p-nivoo olekute täitmine, seejuures on pilt mõnevõrra ülaltoodud lihtsustatud skeemist keerukam. Kuuendas ja seitsmendas perioodis on aga juba 32 elementi, sest lisaks s-, p-, ja d-nivoole toimub veel f-nivoo täitumine. f-nivoo olemasolu ja selle omapärane täitumine ongi nimetatud perioodide üheks iseärasuseks. Osutub, et peale s-nivoo täitumist läheb järgmine elektron d-nivoole ja saame kas lantaani ($_{57}\text{La}$) või aktiiniumi ($_{89}\text{Ac}$). Edasi ei järgne enam d-nivoo edasine täitumine, vaid algab f-nivoo täitumine. Tekib kaks keemiliselt sarnaste elementide klassi - lantanoidid ja aktinoidid. Mõlema klassi keemilised omadused on määratud põhiliselt kahe välise s-nivoo elektroniga. Kuna 4f ja 5d ning analoogiliselt 5f ja 6d nivoo energiad on eri elementide korral erinevad, siis on vastavate olekute täitmine keerukam kui ülaltoodud lihtsal skeemil antu. Nii näiteks on $_{63}\text{Eu}$ väliskihi elektronide struktuur $6s^2 4f^7$, järgmisel elemendil $_{64}\text{Gd}$ aga hoopis $6s^2 4f^7 5d^1$, mitte $6s^2 4f^8$, mis võiks järelduda f-nivoo järk-järgulisest täitumisest. Osutub, et $_{64}\text{Gd}$ korral on esimene struktuur energeetiliselt soodsam (madakama koguenergiaga) kui teine. Meie eesmärgiks oli siin aga peamiselt perioodilisuse struktuuri üldine näitamine, seetõttu on ka esitus mõnevõrra lihtsustatud.

Tänapäevaks on kindlalt identifitseeritud elemendid kuni elemendini 112, mis on saanud ka kindlad nimetused. Ülejäänud elementidega kuni 118 elemendini on nii, et peaaegu kõiki neid on katses saadud, aga enamasti üliväikeses koguses (mõnda elementi ainult mõned aatomid) ja seetõttu on ka nende omadused veel praktiliselt kindlaks tegemata, teada on ainult see, et praktiliselt kõik nad on ülilühikese elueaga. Põhjus on selles, et Maa peal olevatest looduslikest elementidest on 92. element - uraan - viimane. Ülejäänud, uraanile järgnevad elemendid ehk transuraansed elemendid (täpsemalt öeldes, nende tuumad) on radioaktiivsed ja kuna nende poolestusajad on suhteliselt lühikesed, siis neid maakoos ei leidu ning nad on saadud kunstlikult mitmesugustes tuumareaktsioonides. Ka on maakoos olevad elemendid alates 83. elemendist - vismutist – kuni uraanini radioaktiivsed. Nende elementide põhiisotoopide poolestusajad on aga piisavalt suured ja seetõttu ei ole nad, alates tekkimisest, jõudnud kõik laguneda. Omapäraseks erandiks perioodilisuse süsteemis on elemendid järjekorranumbri 43, 61, 85 ja 87 - tehneetsium (Tc), promeetium (Pm), astaat (At) ja frantsium (Fr). Need elemendid on samuti radioaktiivsed ja suhteliselt lühikese poolestusajaga, mistõttu neid looduses ei ole ja nad on saadud samuti kunstlikult. Frantsiumi stabiilseima isotoobi poolestusaeg on neist neljast kõige lühem - ainult 22 minutit.

15. Elektromagnetilised üleminekud

Elektromagnetilised üleminekud, spontaanne ja indutseeritud üleminek, Einsteini kiirgusteooria, seos üleminekutõenäosuste vahel, valikureeglid, spektri peen- ja ülipeenstruktuur, peenstruktuuri konstant, naturaalsed ühikud, laseri tööpõhimõte

Siin punktis pöördume tagasi aatomite kiirgamise ja valguse neeldumise probleemide juurde. Bohri teoorias me väitsime, et kiirgamine ja neelamine toimub elektroni üleminekutel aatomi energianivoode vahel. Olles tutvunud kvantmehaanika põhialustega, mille kohaselt on põhimõtteliselt võimalik välja arvutada aatomite energianivoosid, oleks kasulik vaadata kiirgusprobleeme lähemalt. See on küll juba keerukam ülesanne ja läheb tavalise kvantmehaanika raamest mõnevõrra välja, sest valguse näol on meil tegemist elektromagnetväljaga, mis teisalt käitub ka osakeste voona ning meil tuleks seetõttu käsitleda nii fotonite tekkimise kui ka kadumise küsimusi, mis kuuluvad juba kvantväljateooria raamesse.

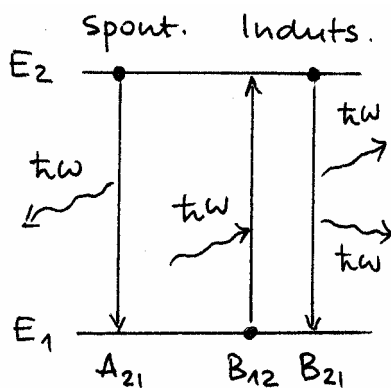


Algul teeme tutvust Einsteini kiirgusteooriaga, mis seab kiirgumisele ja neeldumisele teatavaid üldisi kitsendusi. Lihtsuse mõttes oletame, et meil on tegemist "aatomitega", milles on ainult kaks erinevat energianivood E_1 ja E_2 , kusjuures $E_2 > E_1$. Olgu meil tegemist N aatomist koosneva süsteemiga, mis on soojusliku tasakaalu olekus temperatuuril T . Sõltuvalt temperatuurist on osa aatomeid põhiolekus energiaga E_1 ja osa aatomeid ergastatud olekus energiaga E_2 . Vastava aatomite arvu annab Boltzmanni jaotus

$$N_1 = N_0 e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad N_2 = N_0 e^{-\frac{E_2}{kT}},$$

kus N_0 on mingi konstant.

Vaatame nüüd kiirgusüleminekuid nivoode E_1 ja E_2 vahel. On selge, et ergastatud olekust



E_2 võib aatom kiirgusega üle minna põhiolekusse E_1 . Osutub, et see üleminek saab toimuda kahel põhimõtteliselt erineval viisil. Ükski aatom ei püsi ergastatud olekus lõputult kaua ja läheb iseenesest kiirates üle ergastamata või vähem ergastatud olekusse. Seda iseeneslikku üleminekut nimetatakse spontaanseks üleminekuks. Iga üleminekut iseloomustab teatav ülemineku tõenäosus. Olgu spontaanse ülemineku tõenäosus ajaühikus A_{21} , siis on ajaühikus N_2 aatomi poolt spontaansetel üleminekutel kiiratud energia

$$\frac{dE_s}{dt} = \hbar\omega N_2 A_{21} ,$$

kus $\hbar\omega = E_2 - E_1$. Välise elektromagnetkiirguse olemasolu korral võib üleminek $E_2 \rightarrow E_1$ toimuda ka välise kiirguse mõjul, st väline kiirgus tekitab kiirgusülemineku ülalt alla. Seda üleminekut nimetatakse indutseeritud üleminekuks. Kui indutseeritud ülemineku tõenäosus ajaühikus on B_{21} , siis on ajaühikus kiiratud energia

$$\frac{dE_i}{dt} = \hbar\omega N_2 B_{21} \rho(\omega) ,$$

kus $\rho(\omega)$ on välise elektromagnetkiirguse intensiivsus. Loogiline on oletada, et välise kiirguse toimel toimuva ülemineku korral on ajaühikus kiiratud energia võrdeline selle välise kiirguse intensiivsusega. Siin on huvitav veel see, et indutseeritud ülemineku tekitab välise elektromagnetkiirguse footon energiaga $\hbar\omega$, kusjuures see footon jääb kiirgusesse edasi, sellele lisandub aga indutseeritud üleminekul tekkinud footon sama energiaga $\hbar\omega$.

Välise kiirguse toimel saavad aatomid ka ergastuda, neelates sellest kiirgusest energia $\hbar\omega$. Seega, ergastamine toimub ainult indutseeritud üleminekul. Kui vastava indutseeritud ülemineku tõenäosus on B_{12} , siis on ajaühikus neelatav energia

$$\frac{dE_n}{dt} = \hbar\omega N_1 B_{12} \rho(\omega) .$$

Soojusliku tasakaalu olukorras on kiirgumine ja neeldumine tasakaalus

$$\frac{dE_s}{dt} + \frac{dE_i}{dt} = \frac{dE_n}{dt} ,$$

millest saame järgmise võrduse üleminekutõenäosuste vahel

$$N_2 A_{21} + N_2 B_{21} \rho(\omega) = N_1 B_{12} \rho(\omega) .$$

Arvestades N_1 ja N_2 avaldise, saame

$$e^{-\frac{E_2}{kT}} A_{21} + e^{-\frac{E_2}{kT}} B_{21} \rho(\omega) = e^{-\frac{E_1}{kT}} B_{12} \rho(\omega) .$$

Korrutades mõlemaid pooli teguriga $\exp(E_2 / kT)$, võime kirjutada

$$A_{21} + B_{21} \rho(\omega) = e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} B_{12} \rho(\omega) .$$

Avaldame siit välise kiirguse intensiivsuse üleminekutõenäosuste kaudu

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - B_{21}} .$$

Jagades lugejat ja nimetajat kordajaga B_{21} , kirjutame tulemuse kujul

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\left(\frac{B_{12}}{B_{21}}\right)e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} .$$

On ilmne, et soojusliku tasakaalu olekus olev elektromagnetkiirgus on meie poolt varem vaadatud soojuskiirgus ja avaldub seetõttu Plancki valemiga energiatiheduse jaoks

$$\rho(\omega) = \frac{4}{c} \varepsilon_{\omega,T} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} .$$

Võrreldes seda meie poolt äsja tuletatud avaldisega, saame üleminekutõenäosustele järgmised kitsendused

$$B_{12} = B_{21} ,$$

st indutseeritud üleminekutel on nii alt üles kui ka ülalt alla toimuva ülemineku tõenäosus ühesugune,

$$A_{21} = B_{21} \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} ,$$

st spontaanse ja indutseeritud ülemineku tõenäosused on omavahel seotud.

Siin esitatud mõttekäigu avaldas A. Einstein aastal 1917, seega ligi kümme aastat enne kvantmehaanika tekkimist. Tol ajal oli aatomite kiirguse kirjeldamiseks ainult Bohri teooria, mis postuleeris statsionaarsete olekute olemasolu ja andis eeskirja kiirgumiseks ning neeldumiseks. Kuna Einsteini poolt arendatud teooria kasutab vaid üldisi, soojusliku tasakaalu kohta käivaid seadusi, on saadud tulemused täiesti üldised. Kui esialgu tundub, et indutseeritud üleminekud ja spontaanse üleminekud võiks olla sõltumatud, siis eespool me nägime, et sõltumata aatomis toimuvast konkreetsest üleminekuprotsessist, on üleminekute tõenäosused täiesti kindlal viisil omavahel seotud. On ka ilmne, et saadud seosed kehtivad mistahes kahe energianivoo jaoks ja seetõttu ei ole meie algul tehtud oletus, et aatomis on ainult kaks energianivood mingil viisil tulemust kitsendav, vaid lihtsustab üldist käsitlust.

Selle, kuidas arvutada üleminekutõenäosusi, st kordajaid A_{21} , B_{21} ja B_{12} , annab meile kvantmehaanika. Kuna kordajad on omavahel seotud, siis piisab ainult ühe kordaja leidmisest, sest selle kaudu saab arvutada ülejäänud kaks. Kuna nimetatud valemite tuletamine kvantmehaanikas pole lihtne, siis anname ilma tuletuseta avaldise A_{21} arvutamiseks. Osutub, et ülemineku $2 \rightarrow 1$ tõenäosus on seotud avaldisega

$$\vec{r}_{21} = \langle 2 | \vec{r} | 1 \rangle = \int \psi_2^* \vec{r} \psi_1 dV ,$$

kus ψ_1 selle oleku lainefunktsioon, mille energia on E_1 ja ψ_2 vastavalt teise oleku lainefunktsioon energiaga E_2 . Üleminekutõenäosus A_{21} on võrdeline ülemise avaldise mooduli ruuduga

$$A_{21} \sim |\vec{r}_{21}|^2 .$$

Kuna me edaspidi üleminekutõenäosusi otseselt välja ei arvuta, siis piirdume ainult ülaltoodud avaldisega, jättes ülejäänud kordajad A_{21} avaldises välja kirjutamata.

See, et üleminekute $2 \rightarrow 1$ ja $1 \rightarrow 2$ toimumine on seotud avaldisega

$$\int \psi_2^* \vec{r} \psi_1 dV ,$$

on väga oluline. Kui olekute ψ_1 ja ψ_2 jaoks on integraal võrdne nulliga, siis neid üleminekuid ei toimu, sest üleminekutõenäosus on võrdne nulliga. Vaadates aatomite spektreid ja kiirgumist, me seni oletasime, et kõik üleminekid statsionaarsete energianivoode vahel on võimalikud. Tegelikult see päris nii pole, sest olenevalt olekutest võib üleminekutõenäosus võrduda nulliga ja sel juhul vastavat üleminekut ning ka kiirgumist ega neeldumist ei ole. Seega, ülaltoodud integraal võib üleminekutele seada teatavaid kitsendusi, mida nimetatakse valikureegliteks.

Järgnevalt vaatame valikureegleid aatomite jaoks, mille olekud sõltuvad kvantarvudest n, l, m ja σ , energia aga üldjuhul kvantarvudest n ja l . Kuna energia spinnist ei sõltu, siis jätame kvantarvu σ kõrvale ning sel juhul oleks olekufunktsiooni üldkuju järgmine

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) .$$

Sfäärilistes koordinaatides on raadiusvektori \vec{r} komponendid $x = r \sin \theta \sin \varphi$, $y = r \sin \theta \cos \varphi$ ja $z = r \cos \theta$, mistõttu meil tuleb arvutada järgmist tüüpi integraale

$$\int R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \alpha Y_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega ,$$

kus α on vastavalt, kas $\sin \theta \sin \varphi$, $\sin \theta \cos \varphi$ või $\cos \theta$. Teades kerafunktsioonide avaldise, saab integraale üle nurkade otseselt arvutada. Siin anname ainult põhitulemused. Osutub, et integraalid üle θ ja φ on nullist erinevad ainult siis, kui

$$l' = l \pm 1 \quad \text{ja} \quad m' = m, m \pm 1 .$$

See annabki nimetatud aatomite üleminekutele järgmised valikureeglid - lubatud on üleminekid, mille korral orbitaalne kvantarv muutub ühe võrra

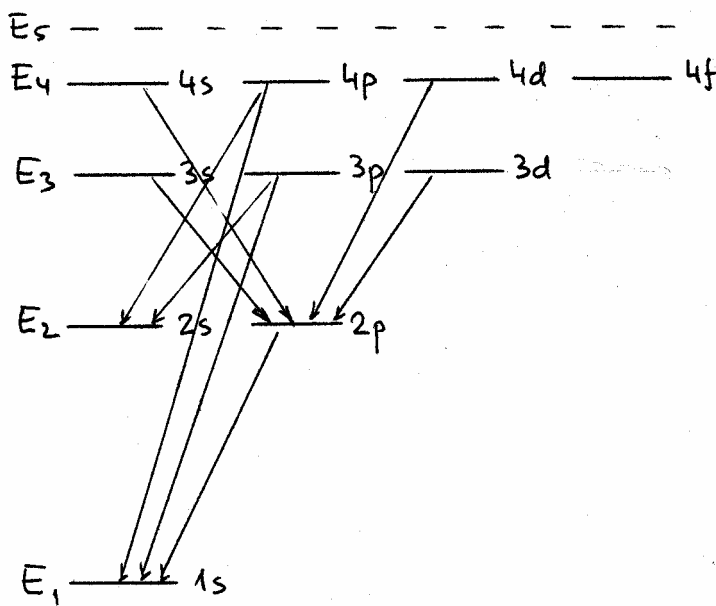
$$\Delta l = \pm 1 ,$$

magnetiline kvantarv aga kas jääb samaks, või muutub samuti ühe võrra

$$\Delta m = 0, \pm 1 .$$

Kuna integraal üle radiaalosa üldiselt nulliga ei võrdu, siis muid kitsendusi elektromagnetilistele üleminekutele ei ole.

Saadud valikureegel on füüsikaliselt lihtsalt tõlgendatav ja on seotud üldise impulsimomendi jäävusega. Kuna elektromagnetilise ülemineku käigus kiirgub või neeldub üks foton, footoni spinn aga võrdub ühega, siis peab ka orbitaalne kvantarv muutuma ühe võrra. Seejuures on footoni korral tegemist ühe iseärasusega, mis tuleneb sellest, et footonil seisumass puudub. Kõikidel mikroosakestel, millel seisumass puudub, saab spinnil olla ainult kaks projektsiooni, kas liikumise suunas või vastassuunas. Kuna footoni spinn on võrdne ühega, siis on spinni projektsioonid +1 ja -1, mistõttu ka orbitaalne kvantarv, kas suureneb või väheneb ühe võrra.



Siintoodud jutu illustatsiooniks vaatame veelkord vesiniku aatomi kiirgust. Kuna energia sõltus ainult peakvantarvust n , siis on energianivood kõdunud. Arvestades, et üleminekutel kehtib valikureegel $\Delta l = \pm 1$, saavad Lymani seeria jooned tekkida üleminekutel p nivoodelt $1s$ nivoole

$$np \rightarrow 1s, \quad n = 2, 3, \dots$$

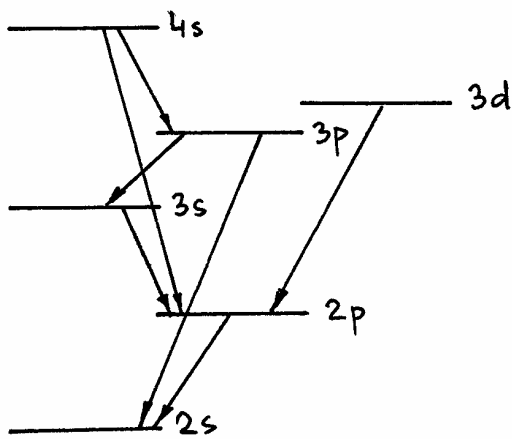
Balmeri seeria jooned saavad aga tekkida üleminekutel p nivoodelt $2s$ nivoole ja s või d nivoodelt $2p$ nivoole

$$np \rightarrow 2s, \quad n = 3, 4, \dots,$$

$$ns \rightarrow 2p, \quad nd \rightarrow 2p, \quad n = 3, 4, \dots$$

Kuna energianivood on l järgi kõdunud, siis ei ole kiirguspektris vahet näiteks $3s \rightarrow 2p$, $3d \rightarrow 2p$ ja $3p \rightarrow 2s$ joonte vahel.

Juhul kui energia sõltub ka orbitaalsest kvantarvust l , siis on ilmselt sama n korral spektrijoonte $ns \rightarrow n'p$ ja $nd \rightarrow n'p$ lainepikkused üldiselt erinevad ning seetõttu ka kiirgusspekter keerulisem.



Ühe näitena on kõrvaloleval pildil kujutatud mõned liitiumi väliskihi elektroni madalamad energianivood. Kuna ${}^3\text{Li}$ kaks K-kihi elektroni on tuumaga tugevalt seotud, siis toimuvad optilised üleminekud $2s$ nivool oleva kolmanda elektroniga. Nüüd on kõik ergastatud olekud erineva energiaga, mistõttu on ka erinevaid spektrijooni rohkem. Kuna $2p$ energia on suurem $2s$ energiast, siis erinevalt vesiniku aatomist toimub siin ka üleminek $2p \rightarrow 2s$, kus kiirgub näiteks footon lainepikkusega 6708 \AA . Erinevad on ka üleminekutele $3p \rightarrow 2s$,

$3p \rightarrow 3s$ ja $3d \rightarrow 2p$ vastavad spektrijooned.

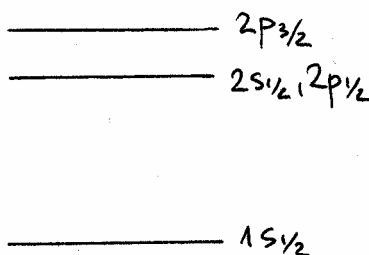
Kommentaariid:

1. Siin vaadatud valikureeglid on tegelikult seotud ainult elektromagnetiliste dipoolüleminekutega, kuna nende intensiivsus on kõige suurem. Lisaks sellele on olemas veel kvadrupoolüleminekud, magnetilised dipoolüleminekud jne, mistõttu juhul kui dipoolüleminek on keelatud, võib esineda mõne teise üleminekuga seotud kiirgus. Kuna aga muude üleminekute intensiivsus on mitmeid suurusjärke väiksem dipoolkiirguse omast, siis tavaliselt piirduakse ainult viimasega. Ka nõuab väiksema intensiivsusega kiirguse mõõtmine väga head aparatuuri, mistõttu nn kõrgemat järku kiirgus ei ole tavakatses mõõdetav.

2. Spektrite peenstruktuur. Tegelikuses on spektrid märksa keerukamad siin vaadatud, sest energianivoodel on olemas ka nn peenstruktuur ja ülipeenstruktuur. Seda Schrödingeri teooria ei arvesta, sest näiteks vesiniku aatomi nivooode peenstruktuur on tingitud nii elektroni spinnist ehk täpsemalt spinniga seotud magnetmomendist ja ka relativistlikest efektidest. Kui lugeda varem leitud energia nulllähendiks, $E_n^0 = E_n$, siis osutub, et mainitud efektidest tingitud energiaparandus ΔE_{nj} sõltub peakvantarvust n ja elektroni kogumomendist j , mistõttu ka elektroni tegelik energia

$$E_{nj} = E_n^0 + \Delta E_{nj}$$

sõltub n ja j väärtustest.



Näitena vaatame ainult $n=1$ ja $n=2$ nivooode. Kuna $n=1$ korral $l=0$, siis on elektroni kogumoment $j=1/2$ ja põhiolekukaks on $1s_{1/2}$ (alaindeks tähistab kogumomenti). $n=2$ korral omab l väärtusi 0 ja 1 . $l=0$ ehk s oleku korral on jälle $j=1/2$ ja saame oleku $2s_{1/2}$. Teise l väärtuse, $l=1$ ehk p oleku korral on j kas $1/2$ või $3/2$, ning seetõttu saame kaks olekut $2p_{1/2}$ ja $2p_{3/2}$. Et energia sõltub n ja j

väärtustest, siis on olekud $2s_{1/2}$ ja $2p_{1/2}$ sama energiaga, olek $2p_{3/2}$ aga veidi kõrgema energiaga (valemi energiatega arvutamiseks anname järgmises kommentaaris). Kui see on aga nii,

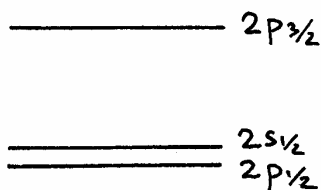
siis on olemas ka üleminek $2p_{3/2} \rightarrow 2s_{1/2}$. Mainitud spektrijoon on nn raadiosageduslikus osas lainepikkus ca 3 cm, kuna nende kahe nivoo vaheline energia on ca $5 \cdot 10^{-5}$ eV.

Tuleb mainida, et energianivood sõltuvad kogumomendist ka teiste aatomite korral ja viivad arvestatavate efektideni. Na aatomi spektris esineb teatavasti iseloomulik kollane dublettjoon, st kaks väga lähelikku asetsevat kollast spektrijoont lainepikkustega vastavalt 5895,930 Å ja 5889,963 Å. Need jooned tekivad Na aatomis elektroni üleminekul $3p \rightarrow 3s$. Kuna $3p_{1/2}$ energia on veidi väiksem $3p_{3/2}$ energiast (ca 0,002 eV), saame kaks lähelikust spektrijoont.

Füüsikaliselt seletub aatomnivoode peenstruktuur peamiselt sellega, et elektroni orbitaalse magnetmomendi magnetväli mõjutab elektroni spinni magnetmomenti, tekitades sõltuvalt olekutest teatava lisaenergia (magnetmomendi energia magnetväljas). Seda nimetatakse L-s seoseks, kuna lisaenergia on avaldatav kujul

$$\Delta E \sim \vec{L} \cdot \vec{s} .$$

Nagu me varemast teame, on orbitaalme moment seotud orbitaalse magnetmomendiga ja spinn seotud spinni magnetmomendiga.



Osutub, et vesiniku aatomil on ka ülipeenstruktuur, mis on tingitud sellest, et vesiniku tuumal, antud juhul prootonil on samuti spinn ja sellega seotud magnetmoment, mis omakorda avaldab mõju nii orbitaalsele kui ka elektroni spinni magnetmomendile. See omakorda tingib näiteks nivoo $2s_{1/2}$ ja $2p_{1/2}$ energia üliväikese erinevuse, kusjuures $2s_{1/2}$ nivoo

energia on veidi kõrgem. Nivoo vahe on peenstruktuuriga võrreldes veel suurusjärgu võrra väiksem, ca $5 \cdot 10^{-6}$ eV ja vastav lainepikkus (üleminekul $2s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$) on ca 28 cm.

3. Peenstruktuuri konstant. Vesiniku aatomi energianivoode peenstruktuuri saab arvutada järgmisest valemist

$$E_{nj} = -\frac{R\hbar}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right],$$

milles ilmneb üks uus kordaja α , mis kannab peenstruktuuri konstandi nimetust

Osutub, et see konstant etendab tänapäeva füüsikas väga tähtsat osa, iseloomustades elektromagnetiliste jõudude intensiivsust.

Füüsikas on tegemist teatavate fundamentaalkonstantidega, nagu c , \hbar , e jt, millest esimesed kaks võimaldavad määrata, kas on tegemist väikeste või suurte kiirustega ja mikro- või makromaailmaga, kolmas aga on elementaarlaeng. Neist kolmest saab moodustada ühe dimensioonita suuruse

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx 0,00728 \approx \frac{1}{137}$$

(kordaja $4\pi\epsilon_0$ siin mingit sisulist rolli ei oma ja on tingitud ainult SI-süsteemi kasutamisest). Kuna sama suurus esineb ka peenstruktuuri arvutamisel, siis seda hakati nimetama peenstruktuuri konstandiks. Nagu ülalt näha, on α ligikaudne väärtus üks sajakolmekümne seitsmendik.

Osutub, et elektromagnetilised jõud on sama palju nõrgemad tugevatest jõududest, mis kinnitabki väidet, et peenstruktuuri konstant iseloomustab elektriliste jõudude intensiivsust.

Järgnevalt vaatame veel konstantide kombineerimist. Kvantelektrodünaamika, mis tegelikult on elektromagnetiliste jõudude kvantteooria, peamiseks uurimisobjektiks on elektronide ja fotonite vahelised protsessid. Kuna elektronid ei ole seotud tugevate jõududega, siis saab neid protsesse täpselt arvutada ja tulemusi katseliselt kontrollida. Kvantelektrodünaamika kooskõla katsega on selles osas ülihea, nii on näiteks elektroni magnetmoment arvatud ja mõõdetud rohkem kui seitsme kehtiva numbriga täpsusega.

Kui nüüd võtta vaatluse alla kvantelektrodünaamika, siis lisaks kolmele eespool vaadatud konstandile c , \hbar , ja e tuleks veel juurde võtta elektroni mass m . Nendest saab moodustada eri dimensiooniga suurusi, mis võiks olla nn naturaalsed ühikuteks antud nähtuste (elektronide, positronide ja fotonitega seotud nähtuste) maailmas

impulsi ühik	mc ,
energia ühik	mc^2 ,
pikkusühik	\hbar/mc ,
ajayhik	\hbar/mc^2 .

Neid ühikuid kasutades saaks peenstruktuuri konstanti vaadata kui kahe elektroni vahelist elektrostaatilist energiat kui elektronid asetsevad teineteisest naturaalse pikkusühiku kaugusel, väljendatuna naturaalses energiaühikutes

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 / (\hbar / mc)}{mc^2} \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} .$$

Seega oleks peenstruktuuri konstandil antud ühikute korral kindel füüsikaline tähendus. Lõpetades siin ühikutega "spekuleerimise", mainime siiski, et igas nähtuste maailmas on kindlad teda iseloomustavad suurused ja seetõttu on kasulik olemasolevaid ühikuid ning konstante omavahel kombineerida, leides vastava nähtuste maailma jaoks sobivaid suurusi. Osutub, et olemasolevatest füüsikakonstantidest saab kombineerida teisigi dimensioonita ja dimensiooniga suurusi ning neil võib olla mingi nähtuste korral oluline tähtsus. Teatavasti on tänapäeval kehtestatud üldkasutatavaks ühikute süsteemiks SI-süsteem, mis ühelt poolt on hea, sest siis on kasutusel kindel arv üldtuntud ühikuid ja tulemuste võrdlemine on seetõttu kerge. Teiselt poolt on aga erinevates füüsikanähtuste maailmas kasutatavad suurused tihti mitmeid suurusjärke erinevad ja seepärast on siiski mugavam kasutada sinna maailma paremini sobivaid ühikuid (mikromaailmas sobib näiteks energiaühikuks elektronvolt, mitte džaul).

5. Valikureeglid harmoonilise ostsillaatori jaoks. Harmoonilise ostsillaatori mudel on oma rakendustes väga kasulik, sest mitmeid füüsikalisi süsteeme võib esimeses lähenduses vaadata harmooniliste ostsillaatoritena või nende süsteemina. Ühe näitena on võimalik tuua tahke keha soojusliikumise. Tahkes kehas on soojusliikumine aatomi võnkumine võresõlmes oma

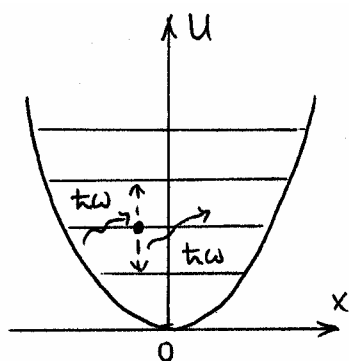
tasakaaluasendi ümber. Esimeses lähenduses on võnkumine ilmselt harmooniline ja soojusliikumist võib vaadata teatavate ostsillaatorite süsteemina. Soojuskiirguse korral vaatas M. Planck elektromagnetkiirgust samuti ostsillaatorite süsteemina.

Kui me vaatame harmooniliste ostsillaatori kiirgumist või neelamist üleminekul erinevate energianivoode vahel, siis on üleminekute tõenäosused määratud peamiselt seosega

$$x_{21} = \int \psi_2^* x \psi_1 dx .$$

Ostsillaatori olekud ja energiad olid määratud ainult ühe kvantarvuga n , mistõttu tuleks analüüsida integraale

$$x_{n'n} = \int \psi_{n'}^*(x) x \psi_n(x) dx .$$



Kasutades ostsillaatori lainefunktsioonide avaldise, saaksime tulemuseks, et ülaltoodud integraalid erinevad nullist ainult siis kui $\Delta n = \pm 1$, mis annab spektraalüleminekute valikureeglits

$$\Delta n = \pm 1 .$$

Järelikult on harmoonilise ostsillaatori korral võimalikud üleminekud ainult naabernivoode vahel ning ostsillaator saab kiirata ja neelata energiat ainult $\hbar\omega$ kaupa. See asjaolu muide selgitabki, miks me võisime vaadata suurust $\hbar\omega$ vähima energiakvandina ja valgust näiteks footonite voona.

5. Laserid. Siin punktis käsitletud temaatikaga on tihedalt seotud laserite probleem. Laserid on tänapäeval väga laialdaselt kasutusel, alates olmeelektronikast (CD-mängijad jt) kuni sõjatehnikani. Laserid annavad väga koherentset monokromaatset valgust, mis sõltuvalt laseri tüübist võib olla väga suure intensiivsusega.

Laserite tööpõhimõte on tegelikult seotud punkti alguses vaadatud spontaanse ja indutseeritud kiirguse tekkimisega. On teada, et minnes läbi keskkonna, valgus neeldub ja tema intensiivsus kahaneb eksponentsiaalselt

$$I = I_0 e^{-\alpha x} ,$$

kus x on keskkonnas läbitud teepikkus ja α on neeldumistegur.

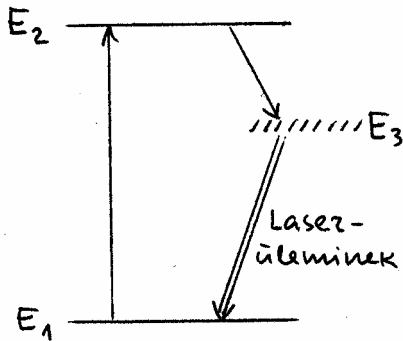
Kiirguse neeldumine ainst läbiminekul on lihtsalt põhjendatav. Oletame lihtsuse mõttes, et me kasutame valgust sagedusega ω , mille energia on võrdne eespool vaadatud aatomite süsteemi kahe nivoo energiavahega $\hbar\omega = E_2 - E_1$. See kiirgus põhjustab kahte liiki protsesse - indutseeritud üleminekuid alt-üles $E_1 \rightarrow E_2$ ja indutseeritud üleminekuid ülalt-alla $E_2 \rightarrow E_1$. Esimeste korral neeldub pealelangevast kiirgusest energia $\hbar\omega$, teiste korral tuleb kiirgusesse tagasi energia $\hbar\omega$. Kuna aga $N_1 > N_2$, st ergastamata olekute arv on suurem ergastatud olekute arvust, siis neeldub energiat rohkem kui tuleb kiirgusega tagasi. Osutub, et neeldumiskoeffitsient antud sagedusel ongi võrdeline vahega $N_1 - N_2$

$$\alpha = \beta^2(N_1 - N_2) .$$

Viimasest valemist ja neeldumisseadusest aga näeme, et kui meil õnnestuks tekitada olukord, kus

$$N_2 > N_1 ,$$

muutuks neeldumiskoeffitsient negatiivseks ja me saaksime neeldumise asemel hoopis kiirguse võimendumise. Kuna normaalselt on $N_1 > N_2$, siis nimetatakse vastupidist olukorda „pöördasustatuseks”.



See ongi laserite tööpõhimõtte aluseks – tekitada mingite nivoode jaoks „pöördasustatus” ja sellega kaasnev valguse võimendumine. Selle edaspidisel järk-järgulisel võimendumisel saadakse koherentne monokromaatne kiirgus. Üks põhimõtteline võimalus laserkiirguse saamiseks on toodud kõrvaltoodud skeemil, mis töötab näiteks rubiinlaseris. Siin kasutatakse ära asjaolu, et keerukamates aatomsüsteemides on ergastatud energianivood erineva elueaga – enamasti on nad väga lühikese elueaga, mistõttu nendelt nivoodelt toimuvad üleminekud väga kiiresti ja seetõttu pole selliste noviide

korral „pöördasustatuse” tekitamine võimalik. Lisaks nendele nivooale võivad eksisteerida veel teised, nn metastabiilsed nivood, mis on suhteliselt pika elueaga, üleminek allapoole toimub teatava aja möödudes. Neid saabki kasutada „pöördasustatuse” ja seega ka laserülemineku tekitamiseks. Oletame, et nivoo energiaga E_2 on „tavaline”, lühikese elueaga nivoo, aga nivoo energiaga E_3 on metastabiilne. Ergastades nüüd alumiselt nivoolt E_1 elektronid üles nivoole E_2 , lähevad nad alla nivoole E_1 ja metastabiilsele nivoole E_3 . Kuna nivoole E_3 jäävad elektronid mõneks ajaks püsima, saab tekitada olukorra, kus $N_3 > N_1$, st nivoodel E_1 ja E_3 on tekitatud normaalsele vastupidine asustus. Tänu sellele on võimalik saada kiirguse $E_3 \rightarrow E_1$ võimendumist. Vastavat üleminekut nimetatakse seejuures laserüleminekuks.

6. Olgugi, et põhimõtteliselt oli teoreetiline alus laserite loomiseks pandud juba Einsteini 1917.a. artikliga, töötati esimesed laserid välja alles viiekümnendatel aastatel (siin väärib märkimist see, et algul peeti sellealaseid uuringuid teaduse rahastajate poolt praktikale vähe huvipakkuvateks ja USA tööstusringkonnad näiteks viiekümnendatel aastatel neid uuringuid rahaliselt ei toetanud).

Esimesena ehitati tegelikult maser (MASER - molecular (microwave) amplification by stimulated emission of radiation), kus toimub samal põhimõttel mikrolainete võimendumine indutseeritud kiirguse toimele. Esimene maser ehitati aastal 1954 J. Gordoni, H. Zeigeri ja C.H. Townesi poolt. Selles kasutati ammooniumi molekuli NH_3 "inversioonülemineku" nivooisid vahel ca 10^{-4} eV. Tänapäeval kasutatakse masereid peamiselt "aatomkelladena", mis on tavaliste kelladega võrreldes ülitäpsed - mõnesaja tuhande aasta kohta ei eksi üle ühe sekundi.

Esimese laseri (LASER - light amplification by stimulated emission of radiation), kus toimub valguse võimendumine indutseeritud kiirguse toimele, ehitati 1960.a. T.H. Maiman.

Maserite ja laserite ehituse ja töö põhimõtted on avaldatud peamiselt C.H. Townesi, N. Bloembergeni, A.L. Schawlow, N. Bassovi ja A. Prohhorovi töödes. Neist C.H. Townes, N. Bassov ja A. Prohhorov pälvisid oma tööde eest 1964. aasta Nobeli füüsikapreemia.

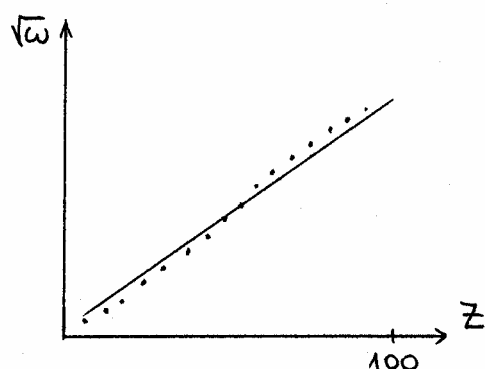
16. Röntgenispektrid

Röntgenispektrite tekkimine, Moseley seaduspärasus, ekraaneringistegur, röntgenijoonete sageduse leidmine

Kui meil sissejuhatavas peatükis oli juttu röntgentoru kiirgusest, siis selle spektris ilmnesid, sõltuvalt kasutatavast pingest teravad maksimumid, mille asukoht sõltus antikatoodi ainest. See, nn. karakteristik spekter tekib üleminekul antikatoodi aatomites.

Kuna röntgenkiirguse lainepikkus on väga väike, võrreldes optiliste spektrite lainepikkusega, siis on põhjust arvata, et see kiirgus tekib üleminekul aatomi sisemiste elektronkihtide elektronide vahel. Seletuse röntgenispektrite tekkimisele andis esimesena 1913.a. W.Kossel, kes leidis, et röntgentorus suure kiirusega liikuvad ja suure energiaga elektronid võivad aatomite sisekatetest välja lüüa elektrone ja nende vakantside täitmisel kõrgemate katete elektronidega tekibki röntgenkiirgus. Sõltuvalt sellest, milliste katete elektronidega on tegemist, tähistatakse jooni vastavate tähistega. Kui on välja löödud K kihi elektron, siis L kihi elektroni üleminekul K kihti tekib K_{α} -joon, M kihi elektroni üleminekul K_{β} -joon, jne. Analoogiliselt tekivad ka jooned L_{α} , L_{β} , L_{γ} , jne.

Röntgenspektreid uuris aastatel 1913-1914 põhjalikult H.G.J. Moseley. Tema töödest selgus lõplikult, et elemendi järjekorranumber (aatomnumber) Z määrab tema tuumalaengu ja vastavalt ka elektronide arvu aatomis.



Moseley mõttmised andsid lihtsa sõltuvuse röntgenjoone sageduse ja elemendi järjekorranumbri vahel. Osutus, et seos $\sqrt{\omega}$ ja Z vahel on praktiliselt lineaarne, mistõttu röntgenspektrites mingit perioodilisust ei esine.

Vaatame lihtsustatud mudelit röntgenjoonete sageduse leidmiseks, eeldades et röntgenjooned tekivad üleminekul sisemiste - K, L, M elektronkihtide elektronide vahel.

Olgu meil aatom järjekorranumbriga Z . Kui sellises aatomis oleks ainult üks elektron (nn vesinikusarnane aatom), saaksime selle energiaks n -ndal energianivool

$$E_n = -\frac{Z^2 R h}{n^2} .$$

Z elektroni korral see valem enam ei kehti, küll aga võib madalamate elektronkihtide korral oletada, et elektronile mõjuv väli on ikkagi kuloniline, ainult et sellest elektronist tuumale lähemal olevad elektronid ekraaneerivad mõnevõrra tuuma laengut. Seepärast oletame, et n-nda kihi elektroni jaoks on tänu ekraaneerimisele tuuma laeng mitte enam Ze , vaid

$$(Z - S_n)e ,$$

kus tegur S_n oleks vastav ekraaneerimistegur. Sel juhul saaks me jälle kasutada vesinikusarnase aatomi energivalemit, tehes seal asenduse $Z \rightarrow Z - S_n$

$$E_n = -\frac{(Z - S_n)^2 R\hbar}{n^2} .$$

Nagu juba öeldud, on see valem rakendatav ainult madalamate energianivoode korral.

K_α -joone (üleminek $n = 2 \rightarrow n = 1$) sageduseks saaksime siit

$$\omega_{K_\alpha} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = R \left[\frac{(Z - S_1)^2}{1^2} - \frac{(Z - S_2)^2}{2^2} \right] .$$

Nagu näha, kasvab K_α -joone sagedus monotoonselt aatomi järjekorranumbriga Z .

Vaatame saadud valemit veidi lähemalt. Kõigepealt teeme asja lihtsamaks ja oletame, et ekraaneerimistegur on K ja L kihi korral ühesugune - $S_1 = S_2 = S$, siis saaksime ülemisest valemist järgmise seose röntgenjoone sageduse aatomi järjekorranumbri Z vahel

$$\omega_{K_\alpha} = 0,75 R(Z - S)^2 .$$

Võttes mõlemast poolest ruutjuure, saaksime lineaarse sõltuvuse $\sqrt{\omega}$ ja Z vahel.

On selge, et viimane oletus päris täpne ei ole, kuid Moseley katse näitas, et seos $\sqrt{\omega}$ ja Z vahel on piisavalt mõistlikus lähenduses sirge. Võime väita, et meie poolt kasutatud lihtne mudel on piisavalt hea ja pakutud röntgenspektrite tekkimise mehhanism on vajalikus lähenduses õige.

Kui me aga sooviks arvutada röntgenjoonte sagedusi veidi täpsemalt, tuleks arvestada seda, et ekraaneerimistegurid on üldiselt erinevad. Üsna hea tulemuse saame, kui me kasutame järgmisi ekraaneerimistegurite keskmisi väärtusi K , L ja M kihi jaoks: $S_1 = 1$, $S_2 = 3,5$ ja $S_3 = 10,5$. Neid väärtusi arvestades on võimalik kontrollida, et näiteks K_α joone korral on sõltuvus aatomi järjekorranumbrist Z ikkagi üsna heas lähenduses lineaarne. Olgu veelkord lisatud, et kogu meie senine arutelu on rakendatav ainult madalamate elektronkihtide elektronidele.

Nagu öeldud, röntgenspektrites mingit perioodilisust ei esine. Peamine põhjus on selles, et sisemiste kihtide elektronidele aatomi väliskihi elektronid praktiliselt mõju ei avalda. Tuumale lähedal olevatele elektronide energiat mõjutab peamiselt tuumalaeng, mida väljendab elemendi järjekorranumber Z .

Kommentaar:

Elementide omaduste perioodilisuse avastamisel ei olnud veel ettekujutust aatomi ehitusest ja seetõttu reastas D. Mendelejev elemendid peamiselt aatommassi järgi. Elemendi järjekorranumbri ei osatud tol ajal mingit konkreetset tähendust omistada. Alles röntgenspektrite uurimine Moseley poolt selgitas järjekorranumbri tegeliku tähenduse. Tänu sellele õnnestus ka Moseley'l parandada elementide perioodilisuse tabelis mõned vead, mis olid tingitud aatommassi järgi järjestamisest. Nii näiteks eelnes tolle aja tabelites nikkel koobaltile ja alles Moseley mõõtmine näitas, et koobalti järjekorra number on 27 ja niklil 28.

17. Kaheaatomilise molekuli pöörlemisspekter

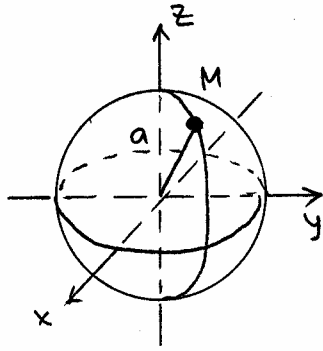
Kvantmehaaniline rotaator, molekuli inertsmoment, kaheaatomilise molekuli pöörlemisspekter

Kui aatomite kiirgusspektrid on diskreetsed ja selles mõttes lihtsad, siis molekulide spektrid on märgatavamalt keerukamad, kujutades teatavaid, praktiliselt pidevaid kiirgusribasid. Järgnevates punktides püüamegi jõuda selgusele, kuidas sellised spektrid tekivad.

Aatomite spektrite tekkimine on suhteliselt lihtne, elektronide energianivood on diskreetsed ja kiirgamine toimub üleminekul nende diskreetsete nivoode vahel. Molekuli korral on asi keerukam, sest ta koosneb mitmest aatomist ja seetõttu on liikumisvabadusi rohkem. Kuna aatomid on molekulis tugevalt seotud, ei jää väliselektronide energianivood ka enam samaks, nagu isoleeritud aatomitel, lisaks sellele võib molekul pöörelda ja aatomid molekulis üksteise suhtes võnkuda. Kõige selle kokkuvõttes võib öelda, et molekuli energeetiline spekter on üksiku aatomi omast märgatavamalt keerukam. Kiirgus ei teki mitte ainult elektroni üleminekul ühelt energianivoolt teisele, vaid ükskõik millise molekulisese energia muutumisel. Seetõttu näiteks tekivad spektrijooned ka molekuli pöörlemisel ja võnkumisel.

Kõigepealt võtamegi vaatluse alla molekuli pöörlemise ja sellega seotud spektri. Et seda saaks suhteliselt lihtsalt analüüsida, piirdume edaspidi kaheaatomiliste molekulidega.

Leiame molekuli pöörlemisega seotud energia. Selleks tuleks meil rakendada mingit kvantmehaanilist mudelit, mis sobiks kõige paremini molekuli pöörlemise kirjeldamiseks. Kõige lihtsamaks seda kirjeldavaks mudeliks on kvantmehaanilise rotaatori mudel.



lainefunktsioon kujul

Rotaator on vaba osake, mis võib liikuda ainult sfääri pinnal. Olgu sfääri raadius a . See, et osake liigub ainult sfääri pinnal, tähendab antud juhul seda, et sfääri pinnal on osakese potentsiaalne energia võrdne nulliga

$$U(r) = 0 \quad \text{kui} \quad r = a ,$$

mujal ruumis aga lõpmata suur.

Kuna meil on tegemist tsentraalsümmeetrilise ülesandega, avaldub

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

ja meil tuleb lahendada radiaalosa jaoks järgmine Schrödingeri võrrand

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_r R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} R(r) = E R(r) .$$

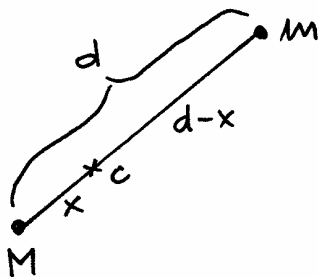
Kuna antud juhul saab osake liikuda ainult kera pinnal, siis $r \neq a$ korral $R(r) = 0$, kera pinnal on aga sfäärilise sümmeetria tõttu radiaalosa konstantne - $R(a) = R_0$. Seetõttu on $\Delta_r R(r) = 0$ ja rotaatori energiaks saame

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Ma^2} .$$

Kuna $I = m a^2$ on rotaatori inertsmoment, võib energia kirjutada ka kujul

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} .$$

Saadud rotaatori mudelit rakendamegi kaheaatomilise molekuli pöörlemise uurimiseks. Kaheaatomilist molekuli vaatame rotaatorina, oletades et ta pöörleb oma masskeskme ümber. Rotaatori energianivoode leidmiseks tuleb leida kaheaatomilise molekuli inertsimoment tema masskeske suhtes.



Järgnevalt tuletame valemi kaheaatomilise molekuli inertsmomenti arvutamiseks. Kui meil oleks kaks teineteisest kaugusel d olevat punktmassi M ja m , siis oleks sellise süsteemi inertsmoment masskeskme (tähtitatud joonisel tähega c) suhtes

$$I = Mx^2 + m(d-x)^2 .$$

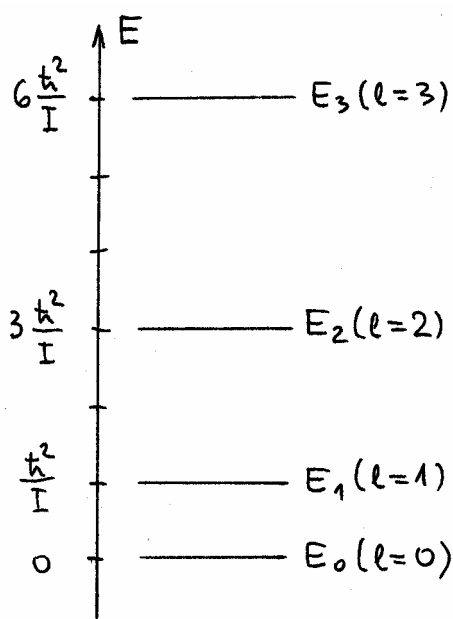
Kuna antud juhul on süsteemi masskeske massist M kaugusel

$$x = \frac{m d}{M + m},$$

siis peale asendamist saame tulemuseks

$$I = \mu d^2,$$

kus $\mu = M m / (M + m)$ on süsteemi taandatud mass. Saadud valemi järgi arvutame ka kaheaatomilise molekuli inertsmomendi, vaadates seda kahe teineteisest kaugusel d asetseva masspunkti süsteemina. Selleks on vaja teada aatomite masse ja aatomite vahelist kaugust molekulis.



Kaheaatomilise molekuli pöörlemise energia. Kasutades rotaatori mudelit kaheaatomiliste molekulide pöörlemise kirjeldamiseks, saame me ülaltoodud energia valemist joonisel kujutatud energianivoode skeemi. Energia sõltub molekuli inertsmomendist ja orbitaalsest kvantarvust l . Nagu jooniselt on näha, on pöörlemise energia diskreetne, nivoode energiad on \hbar^2 / I kordsed.

Pöörlemise energia muutumisel toimub kiirgumine ja neeldumine samadel põhimõtetel, mis varemgi. Kiirgumine toimub üleminekul ülevalt alla, neeldumine aga vastupidistel üleminekul. Nii, nagu mistahes muu tsentraalsümmeetrilise välja jaoks, saame ka siin kiirgusüleminekute jaoks valikureegli

$$\Delta l = \pm 1,$$

mis antud juhul tähendab, et nii kiirgamine kui ka neelamine toimub üleminekul rotatori naabernivoode vahel.

Kiirgusjoonte sagedused avalduvad valemina

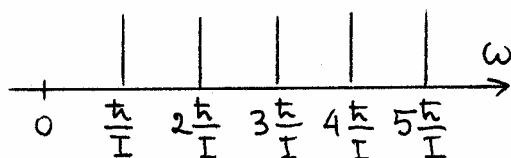
$$\omega_k = \frac{E_l - E_{l-1}}{\hbar}, \quad l = 1, 2, 3, \dots,$$

mis peale energia asendamist annab sageduseks

$$\omega_k = \frac{\hbar}{I} l, \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

Neeldumisjoonte sagedused saame analoogiliselt kujul

$$\omega_n = \frac{\hbar}{I} (l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$



Kujutades kiirgusspektri jooni joonisel, saaksime ühe ja sama vahega \hbar / I sageduste rea. Olgugi, et

spektrijooned on tegelikult diskreetsed, saaksime suurematele sagedustele vastavate joonte jaoks praktiliselt pideva lainepikkuste rea.

Hindame nüüd pöörlemisega seotud energiasid ja kiirgusspektrit mõnede konkreetsete molekulide korral. NO korral on teada, et aatomite vaheline kaugus d on $1,15 \text{ \AA}$. N ja O aatommassid on aatommassi ühikutes vastavalt $14u$ ja $16u$, mis annab molekuli taandatud massiks $\mu = 7,5u$. Neid andmeid kasutades oleks NO molekuli inertsmoment

$$I_{NO} = 1,6 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2 .$$

Analoogiliselt saaksime KCl jaoks, teades, et aatomitevaheline kaugus d on $2,79 \text{ \AA}$, inertsimomendi

$$I_{KCl} = 2,4 \cdot 10^{-45} \text{ kgm}^2 .$$

NO pöörlemispektri arvutamisel saaksime, et spektrijoonte sagedused on sageduse

$$\omega_{NO} = \frac{\hbar}{I} = 6,4 \cdot 10^{11} \text{ 1/s}$$

kordsed. Sellele sagedusele vastava kiirguse lainepikkus oleks $2,9 \text{ mm}$ ja energia $E = 4 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. KCl korral oleks spektrijoonte sagedused sageduse

$$\omega_{KCl} = 4,4 \cdot 10^{10} \text{ 1/s}$$

kordsed. Sellele vastaks lainepikkus $4,3 \text{ cm}$ ja energia $E = 3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$.

Esitatud arvudest on näha, et pöörlemise energia on küll diskreetne, aga pöörlemisnivoode vaheline kaugus on väga väike ($10^{-5} \div 10^{-4} \text{ eV}$) võrreldes näiteks elektronide energianivoode vahedega aatomis. Pöörlemispektri lainepikkused on sentimeetri suurusjärgus või sellest väiksemad.

Kommentaari:

Pöörlemisenergia hindamisel me kasutasime molekulide jaoks eksperimentaalseid andmeid aatomite vahelise kauguse jaoks. Kui meil aga neid poleks, saaksime pöörlemise energiat hinnata ka üldisematest kaalutlustest lähtudes. Kuna aatomite mõõtmete suurusjärguks on 1 \AA , siis selle võime võtta ka aatomite vaheliseks kauguseks $d = 1 \text{ \AA}$. Molekuli taandatud mass on suurusjärgus üks aatommassi ühik - $1u \approx 2 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Siit saaksime I väärtuseks

$$I \approx 2 \cdot 10^{-41} \text{ kgm}^2$$

ja sageduse väärtuseks

$$\omega = \frac{\hbar}{I} \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ 1/s}$$

Pöörlemise energianivoode vahe oleks ca $3 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$. On alust arvata, et meie hinnang annab I

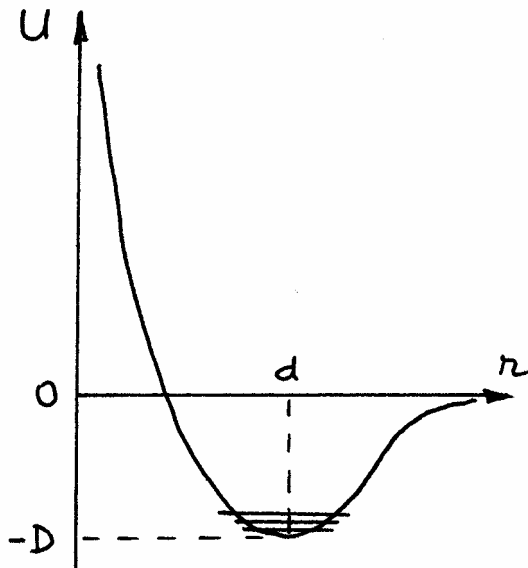
jaoks vähima väärtuse ja tegelikud inertsimomendid on mõnevõrra suuremad. Seetõttu on ka tegelikud sagedused ja energiad antud hinnangust suuremad kuid vaatamata sellele on esitatud hinnangud piisavalt head, et saada ettekujutust pöörlemisega seotud spektritest.

Praktikas kasutatakse pöörlemispektri mõõtmisi molekulide inertsimomendi ja sellest lähtudes aatomitevahelise kauguse leidmiseks

18. Kaheaatomilise molekuli võnkumis- ja pöörlemis-spekter

Molekulaarjõudude potentsiaalne energia, kaheaatomilise molekuli võnkumine, võnkumis-pöörlemispekter, elektronergastused ja elektronüleminekud

Reaalses molekulis ei ole aatomid jäigalt seotud, nagu eelmises punktis vaadatud rotaatori mudelis, vaid võivad teineteise suhtes liikuda. Olgugi, et molekulaarjõudude täpne kuju pole teada ja on ilmne, et päris universaalset molekulaarjõudude valemit ei olegi, sest tegemist on väga keerukate aatomite süsteemidega. Ometi teame me selle ligikaudset kvalitatiivset kuju.



Kõrvaloleval joonisel on kujutatud molekulaarjõudude potentsiaalse energia graafiku üldkuju kaheaatomilise molekuli jaoks. See on kvalitatiivsest küljest piisavalt hea ja kirjeldab molekulaarjõudude põhiomadusi. Molekuli tasakaaluasendis, kui aatomid on teineteisest teataval kaugusel d , aatomite vahel jõudusid ei mõju. Püüdes aatomeid teineteisest eemaldada, hakkab nende vahel mõjuma nõrk tõmbejõud, mis kauguse suurenedes kiiresti kahaneb (ca r^{-6} ehk pöördvõrdeliselt kauguse kuuenda astmega). Molekuli „kokkusurumisel” - aatomite lähendamisel väiksematele kaugustele kui d , hakkavad aatomite vahel mõjuma tugevad tõukejõud. Nagu üldfüüsika kursuses

selgitatakse, on need jõud põhiliselt elektrilise päritoluga ja nende konkreetne kuju sõltub nii laengujaotusest aatomites kui ka molekulis tervikuna.

Sõltumata potentsiaalse energia konkreetsest kujust vaatame molekuli üldist käitumist aatomite väikestel hälvetel tasakaaluasendist ja näitame, et sel juhul tekivad harmoonilised võnkumised. Selleks arendame potentsiaalse energia

$$U = U(r)$$

ritta tasakaaluasendi $r = d$ ümber. Tähistades $x = r - d$, saame

$$U(r) = U(a) + \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=d} \cdot x + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=d} \cdot x^2 + \dots$$

Potentsiaalse energia miinimumväärtus olgu

$$U(d) = -D .$$

Seda nimetatakse molekuli dissotsiatsioonienergiaks.

Potentsiaalse energia miinimumkohal on ilmselt $dU/dr = 0$ ja $d^2U/dr^2 > 0$. Tähistades teist tuletist

$$k = \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=a} ,$$

saame potentsiaalse energia avaldise väikestel hälvetel tasakaaluasendist

$$U(d+x) = -D + \frac{kx^2}{2} .$$

Nagu näha, saame siin juba tuttava harmoonilise ostsillaatori potentsiaalse energia. Viimane tähendabki seda, et aatomite väikestel hälvetel tasakaaluasendist tekivad harmoonilised võnkumised, mille sagedus ω on määratud jõuteguriga k : $\omega = \sqrt{k/\mu}$. Kasutades harmoonilise ostsillaatori energia valemit, võime molekuli võnkliikumise energia (energia molekulaarjõududega seotud potentsiaalaugus) avaldada kujul

$$E = -D + \hbar\omega\left(p + \frac{1}{2}\right), \quad p = 0, 1, 2, \dots$$

Saadud valem on kehtiv ainult väiksemate p väärtuste korral, sest suurematel hälvetel pole potentsiaalne energia enam paraboolne ja meie reaksarendus pole sel juhul enam piisav.

Vaatame molekuli võnkumistega seotud kiirgumist ja neeldumist. Kuna harmoonilise ostsillaatori korral oli elektromagnetiliste üleminekute korral valikureeglik

$$\Delta p = \pm 1 ,$$

siis on nii võnkumistel kiiratava kui ka neelatava energia väärtuseks

$$E_v = \hbar\omega .$$

Katseandmete järgi on paljude kaheaatomiliste molekulide võnkesagedused vahemikus $(1 \div 5) \cdot 10^{14} \text{ 1/s}$, mis annab võnkumistel kiiratava energia vahemikus $(7 \div 40) \cdot 10^{-2} \text{ eV}$. Nii näiteks on molekulil NO $\omega = 3,6 \cdot 10^{14} \text{ 1/s}$ ja energia $E = 0,24 \text{ eV}$. Siit on näha, et molekuli võnkumistega seotud energia on kaks kuni kolm suurusjärku suurem molekuli pöörlemisega

seotud energiast.

Kaheaatomilise molekuli võnkumis-pöörlemispekter. Järgnevalt vaatame mõnevõrra huvitavamalt juhtu, molekulide võnkumis-pöörlemispektreid, kus samaaegselt võnkumistega esineb ka pöörlemine. Pöörlemise energia juurdeliselamisel oleks molekuli energia sel juhul

$$E_{pl} = -D + \hbar\omega\left(p + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1) .$$

Vaadates kiirgumist, tuleks meil leida kiirgusjoonte sagedused, arvestades valikureegleid $\Delta p = \pm 1$ ja $\Delta l = \pm 1$. Kuna võnkenivoode vahe on oluliselt suurem pöörlemisnivoode vahest, siis võivad tekkida kahte tüüpi üleminekud (pöörlemise energia võib üleminekul nii suurenda kui ka väheneda)

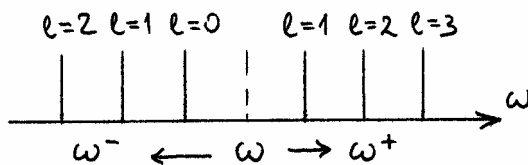
$$E_{pl} \rightarrow E_{p-1l+1} \quad \text{või} \quad E_{pl} \rightarrow E_{p-1l-1} .$$

Esimesel juhul saame kiirgumisjoonte sageduseks

$$\omega^- = \hbar\omega - \frac{\hbar}{I}(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots ,$$

teisel juhul aga

$$\omega^+ = \hbar\omega + \frac{\hbar}{I}l, \quad l = 1, 2, \dots .$$



Kiirgusspektris tekib kaks sageduste haru võnkesageduse ω ümber, kusjuures kiirguses spektrijoont sagedusega ω ei ole. Kuna võnkumis-pöörlemispekter tekib võnkesageduse ω piirkonnas, siis on vastavate joonte lainepikkused vahemikus

$10 \div 50 \mu m$, seega sügava infrapunase kiirguse piirkonnas.

Kaheaatomilise molekuli spekter elektronüleminekute korral. Vaatame nüüd kaheaatomiliste molekulide spektreid tervikuna. Lisaks eespool vaadatud pöörlemise ja võnkumis-pöörlemispektritele tekivad spektrid, mis on seotud kõikide võimalike üleminekutega. Pöörlemiseenergiale ja võnkumisenergiale lisaks tuleb arvestada ka elektronide energiat (ka elektronid võivad olla ergastatud olekutes) ja elektronüleminekuid, ning seetõttu oleks molekuli koguenergia nende kolme summa

$$E = E_{el} + E_v + E_p .$$

Kiirgamine toimub molekuli üleminekul väiksema koguenergiaga olekusse. Kui võrrelda siin võimalike üleminekute energiasid, siis elektronüleminekute energia ΔE_{el} palju suurem nii võnkumiste energiast ΔE_v , kui ka pöörlemisüleminekute energiast ΔE_p

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_p .$$

On ilmne, et nüüd on kiirgumine määratud peamiselt elektronüleminekuga

$$\omega_{el} = \frac{E'_{el} - E_{el}}{\hbar} = \frac{\Delta E_{el}}{\hbar}$$

kõrgema energiaga elektronolekust väiksema energiaga elektronolekusse. Sõltuvalt elektroni olekut määravatest kvantarvudest on siin ka oma valikureeglid, aga need meid momendil ei huvita, vaatame ainult lubatud üleminekuid. Lisaks elektronenergiale võib üleminekul muutuda nii võnke- kui ka pöörlemisenergia. Kuna võnke- ja pöörlemisenergiad on väiksemad, võivad toimuda mõlemad üleminekud $p \rightarrow p+1$ ja $p \rightarrow p-1$, samuti ka $l \rightarrow l+1$ ja $l \rightarrow l-1$. Kokkuvõttes võib kiirgunud spektrijoonte sagedused anda kujul

$$\omega = \omega_{el} \pm \omega_v + \omega_{ll'} ,$$

kus ω_v on võnkeülemineku sagedus ja $\omega_{ll'}$ pöörlemisülemineku sagedus.

Molekulide ribaspektrid tekivadki siin vaadatud üleminekutel, sest põhisagedustele $\omega_{el} \pm \omega_v$ liitub terve rida lähedalasetsevad pöörlemisagedusi $\omega_{ll'}$. Seejuures võnkumiste ja pöörlemise osa on mõnevõrra keerukam varem vaadatust, sest ergastatud olekus on aatomite vaheline kaugus teine ja seetõttu muutub ka molekuli inertsmoment. Seetõttu jätame siin täpsema analüüsi esitamata, lootes et ülalöeldu põhjal on ribaspektrite tekkimine füüsikaliselt arusaadav.

Kommentaari:

Molekulide korral on spektrite tekkimine märgatavamalt keerulisem, sest lisaks elektronergastustele võivad aatomid molekulis võnkuda, tekitades vastavaid üleminekuid ja samuti võib molekul pöörelda. On ilmne, et molekulaarspektrite mõõtmine ja analüüs annab meile informatsiooni paljude molekuli omaduste kohta. Nii näiteks saame spektrite mõõtmisest teada võnkesagedusi, inertsmomente ja teisi olulisi suurusid.

19. Identsete osakeste süsteem

Identsed osakesed, vahetusoperaator, sümmeetrilised ja antisümmeetrilised lainefunktsioonid, seos spinniga

Vaatame identsetest osakestest koosnevaid süsteeme, eeldades et süsteemi osakeste vahel puudub igasugune vastastikmõju. Näiteks võiks olla ühesugustest mikroosakestest - protonitest, elektronidest, aatomitest või mingitest teistest objektidest süsteem.

Kui võrrelda klassikalist identsete osakeste süsteemi kvantosakestest koosneva süsteemiga, siis neil on oluline erinevus. Klassikalised osakesed võivad olla küll täpselt ühesugused nii oma suuruse, massi kui ka teiste füüsikaliste omaduste poolest, ikkagi on neid võimalik põhimõtteliselt kogu aeg jälgida ja eristada. Märgistades nad mingil ajahetkel ja leides osakeste trajektooriid, saame mistahes järgneval ajahetkel öelda, kus asub osake 1, kus osake 2 ja kus teised osakesed. Mikroosakesed aga ei ole põhimõtteliselt eristatavad, sest nende liikumisel ei saa trajektooriid rääkida ja ka sel juhul kui me mingil ajahetkel lokaliseeriks ja nummerdaks kõik olemasolevad osakesed, ei saaks me järgnevatel hetkedel mingi osakese leidmisel väita, et see on osake 1, osake 2 või mõni muu. Põhjus on selles, et mikroosakese asukoht on igas ruumipunktis on määratud teatud tõenäosusega, mis sõltub osakese lainefunktsioonist. Viimane ei ole reeglina ruumis lokaliseeritud, mistõttu erinevate osakeste lainefunktsioonid „kattuvad” ja seetõttu ei ole mõõtmistega võimalik eristada ühte või teist osakest, täpsemalt väljendades, mingi osakese registreerimisel ei saa me öelda, millise konkreetse osakesega meil tegemist on.

Siin punktis näitame, et mikroosakesed saab sõltuvalt sellest, kuidas nad käituvad osakeste süsteemina, jagada kahte põhimõtteliselt erinevate osakeste klassi. Osakeste klassid erinevad selle poolest, kas neid kirjeldav lainefunktsioon on osakeste vahetamise suhtes sümmeetriline või antisümmeetriline. Pärast me näitame, et osakeste kuulumine ühte või teise klassi sõltub osakese spinnist.

Kahest identsest osakesest koosnev süsteem. Lihtsuse mõttes piirdume kahest identsest osakesest koosneva süsteemiga. Mõlema osakese jaoks eraldi kehtigu võrrandid

$$\hat{H}(1)\psi_{\alpha}(1) = E_1 \psi_{\alpha}(1) ,$$

$$\hat{H}(2)\psi_{\beta}(2) = E_2 \psi_{\beta}(2) ,$$

kus $\hat{H}(1)$ olgu osakese 1 energiaoperaator ja täpselt samasuguse kujuga operaator $\hat{H}(2)$ olgu osakese 2 energiaoperaator. Kuna me eeldame, et tegemist teineteisest sõltumatute osakestega, siis ei sõltu esimese osakese energia teise osakese asukohast ja vastupidi.

Siin oleme kasutanud järgmisi, üldist kirjpilti lihtsustavaid tähistusi. Indeksid 1 ja 2 tähistavad lühidalt neid suurusid, millest sõltub energia, α ja β aga muid osakese olekut iseloomustavaid suurusid.

Olgu meil tegemist näiteks vaba osakesega (elektron, prooton, ...). Sel juhul on energia operaatori üldkuju

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \equiv -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) .$$

Vaba osakest energiaga E kirjeldab tasalaine

$$\psi_\alpha(\vec{r}) = A_\alpha e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} ,$$

kus lainearv ja energia on seotud järgmiselt

$$k^2 \equiv \vec{k}^2 = \frac{2ME}{\hbar^2} ,$$

indeks α aga iseloomustab muid osakese omadusi, nagu näiteks tema spinn ja spinniprojektsioon.

Kahest vabast osakesest koosneva süsteemi korral iseloomustame esimest koordinaatidega $1 = (x_1, y_1, z_1) \equiv \vec{r}_1$ ja teist koordinaatidega $2 = (x_2, y_2, z_2) \equiv \vec{r}_2$. Operaatorid \hat{H} oleks nüüd vastavalt

$$\hat{H}(1) = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_1 \quad ja \quad \hat{H}(2) = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_2 ,$$

kus Δ_1 ja Δ_2 on Laplace'i operaatorid, milles tuletisi võetakse vastava indeksiga koordinaatide järgi. Lainefunktsioonid on aga vastavalt

$$\psi_\alpha(1) = A_\alpha e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{r}_1} \quad ja \quad \psi_\beta(2) = A_\beta e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{r}_2} .$$

Teise näitena vaatame kulonilises väljas olevat osakest. Sel juhul oleks energiaoperaator kujul

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta - \frac{ke^2}{r}$$

ja energiale E vastav omafunktsioon oleks

$$\psi_{nlm\sigma}(r, \theta, \varphi) .$$

Nüüd oleks tähistuses $\psi_\alpha(1)$ korral indeksi α tähenduseks kvantarvude l, m, σ komplekt, indeks 1 aga tähistaks lisaks koordinaatmuutujatele r, θ, φ veel osakese 1 peakvantarvu n .

Läheme nüüd üldjuhu juurde tagasi. Eeldades, et osakesed pole omavahel seotud (nendevahelised jõud puuduvad või me neid ei arvesta), on kahe osakese süsteemi hamiltoni operaator

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) .$$

Vaatame, millised on süsteemi lainefunktsioonid. Lihtne on kontrollida, et üheks või-malikuks lainefunktsiooniks on

$$\psi(1,2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) .$$

Tõepoolest,

$$\begin{aligned} \hat{H}(1,2)\psi(1,2) &= (\hat{H}(1) + \hat{H}(2))\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) = \\ &= (\hat{H}(1)\psi_\alpha(1))\psi_\beta(2) + \psi_\alpha(1)(\hat{H}(2)\psi_\beta(2)) = (E_1 + E_2)\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) . \end{aligned}$$

Samamoodi on lihtne kontrollida, et süsteemi lainefunktsiooniks on ka

$$\psi(2,1) = \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) ,$$

kus me oleme ära vahetanud osakeste asukohad. See on ka füüsikaliselt arusaadav, sest süsteemi koguenergia identsete osakeste korral nende ümbervahetamisel ei muutu.

Nüüd me oleme saanud oma süsteemi jaoks kaks erinevat lainefunktsiooni ja on selge, et neid on tegelikult lõpmata palju, sest mistahes lineaarkombinatsioon

$$\psi = a\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + b\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)$$

on samuti koguenergiale $E = E_1 + E_2$ vastav lainefunktsioon.

Järgnevalt näitame, et mitte kõik lineaarkombinatsioonid ei ole füüsikalise süsteemi jaoks lubatud, vaid ainult need, mis on osakeste vahetuse suhtes, kas sümmeetrilised, nagu näiteks

$$\psi_s = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) ,$$

või antisümmeetrilised, nagu näiteks

$$\psi_a = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) .$$

Osakeste vahetamise operaator. Järgnevalt analüüsime osakeste vahetamise matemaatilist külge. Selleks toome sisse uue operaatori \hat{P}_{12} - osakeste vahetamise operaatori. Definitsiooni kohaselt

$$\hat{P}_{12}\psi(1,2) = \psi(2,1) ,$$

st operaatori mõju tähendab osakeste vahetust $1 \leftrightarrow 2$.

Leiame vahetusoperaatori \hat{P}_{12} omaväärtused ja omafunktsioonid. Kui $\psi(1,2)$ on operaatori \hat{P}_{12} mingi omafunktsioon, siis

$$\hat{P}_{12}\psi(1,2) = \lambda\psi(1,2) ,$$

kus λ on vastav omaväärtus. Lihtne on veenduda, et operaatori \hat{P}_{12} omaväärtused λ on $+1$ ja -1 . Tõepoolest, rakendades veelkord operaatorit \hat{P}_{12} ja kasutades omaväärtusülesannet, saame

$$\hat{P}_{12}(\hat{P}_{12}\psi(1,2)) = \hat{P}_{12}(\lambda\psi(1,2)) = \lambda^2\psi(1,2) .$$

Teiselt poolt aga, kasutades operaatori \hat{P}_{12} definitsiooni, saame

$$\hat{P}_{12}(\hat{P}_{12}\psi(1,2)) = \hat{P}_{12}\psi(2,1) = \psi(1,2) ,$$

millest järeldub $\lambda^2 = 1$, ehk

$$\lambda = \pm 1 .$$

Järgnevalt näitame, et \hat{P}_{12} omafunktsioonid on kas sümmeetrilised või antisümmeetrilised. Olgu meil omafunktsioon omaväärtusega $\lambda = +1$

$$\hat{P}_{12}\psi(1,2) = \psi(1,2) .$$

Et \hat{P}_{12} definitsiooni kohaselt $\hat{P}_{12}\psi(1,2) = \psi(2,1)$, siis saame

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

mis tähendab, et omafunktsioon peab olema vahetuse $1 \leftrightarrow 2$ suhtes sümmeetriline.

Kui meil on aga omafunktsioon omaväärtusega $\lambda = -1$

$$\hat{P}_{12}\psi(1,2) = -\psi(1,2) ,$$

saame \hat{P}_{12} definitsioonivalemit kasutades

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

mis tähendab, et omafunktsioon peab olema vahetuse $1 \leftrightarrow 2$ suhtes antisümmeetriline.

Sümmeetrilised või antisümmeetrilised lainefunktsioonid. Nüüd on võimalik näidata, et identsetest osakestest koosneva süsteemi lainefunktsioon on osakeste vahetamise suhtes alati kas sümmeetriline või antisümmeetriline. Meie väide järeldub asjaolust, et süsteemi energia operaator

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$$

on vahetuse $1 \leftrightarrow 2$ suhtes ilmselt invariantne, sest pole oluline, millises järjekorras me liidetavaid summas kirjutame. Operaatorite keeles aga tähendab see seda, et osakeste vahetusoperaator \hat{P}_{12} kommuteerub süsteemi energiaoperaatoriga

$$[\hat{P}_{12}, \hat{H}(1,2)] = 0 .$$

Järelikult peavad mõlemal operaatoril olema ühised omafunktsioonid. Kuna me näitasime, et \hat{P}_{12} omafunktsioonid on alati kas sümmeetrilised või antisümmeetrilised, siis peavad seda olema ka energiaoperaatori $\hat{H}(1,2)$ omafunktsioonid.

Tulemuse võib kokku võtta järgmiselt. Kui identsete osakeste korral kehtivad võrrandid

$$\hat{H}(1)\psi_\alpha(1) = E_1 \psi_\alpha(1) ,$$

$$\hat{H}(2)\psi_\beta(2) = E_2 \psi_\beta(2) ,$$

siis süsteemi energiaoperaatori

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$$

omafunktsioonid koguenergiaga $E = E_1 + E_2$ on kas sümmeetrilised

$$\psi_s = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) ,$$

või antisümmeetrilised

$$\psi_a = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)$$

(üaltoodud avaldised on antud normeerimisteguri täpsuseni).

Erinevate osakeste käitumise analüüs näitas, et lainefunktsiooni sümmeetria või antisümmeetria on otseselt seotud osakeste spinniga. Täisarvulise spinniga (0, 1, 2, ...) osakesi kirjeldav lainefunktsioon on alati sümmeetriline, st neid kirjeldab lainefunktsioon ψ_s , poolarvulise spinniga (1/2, 3/2, ...) osakesi kirjeldav lainefunktsioon aga alati antisümmeetriline, st neid kirjeldab lainefunktsioon ψ_a .

Antud kursuse raames võtame selle väite teadmiseks ilma tõestuseta. Et see nii võiks olla, selgub järgmisest lihtsast arutelust. Elektronide korral, mis on poolarvulise spinniga osakesed, kehtib teatavasti Pauli keeluprintsiip, mille kohaselt ühes kvantolekus ei saa olla kahte ühesugust elektroni. Kuna kahe elektroni lainefunktsioon peab olema antisümmeetriline $\psi_a = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)$, siis on lihtne näha, et kui võtta $1=2$ ja $\alpha = \beta$, saame $\psi_a = 0$, mis tähendabki, et elektronid ei saa olla ühes ja samas olekus (teisiti: sellise oleku tõenäosus on võrdne nulliga). Täisarvulise spinniga osakestel sellist keeldu aga pole, mistõttu neil on olek $1=2$ ja $\alpha = \beta$ lubatud ja seega peaks neid kirjeldama sümmeetriline lainefunktsioon, mis sellises olekus üldiselt null ei ole - $\psi_s = 2\psi_1(\alpha)\psi_1(\alpha)$.

Kommentaariid:

1. Siin saadud tulemused on üldistatavad N identse osakese süsteemi juhule. Põhitulemused jäävad samaks, süsteemi lainefunktsioon on osakeste vahetamise suhtes kas sümmeetriline või antisümmeetriline. Nüüd on muidugi lainefunktsiooni kuju keerukam, sest osakestega kombineerimise võimalusi on rohkem, kuna sümmeetria või antisümmeetria peab säilima mistahes kahe osakese vahetamise suhtes. Jälle on nii, et täisarvulise spinniga osakeste

süsteemi lainefunktsioonid on sümmeetrilised, poolarvulise spinniga osakeste lainefunktsioonid aga antisümmeetrilised. Seos identsete osakeste käitumise ehk statistika ja spinni vahel on väga oluline ning seotud mitmete huvitavate füüsikaliste nähtustega. Neid me antud kursuses ei vaata. Siin mainime ainult järgmist - poolarvulise spinniga osakestel on nii, nagu näiteks elektronidelgi, iseloomulik see, et ühes ja samas kvantolekus ei saa olla üle ühe osakese. Nii nagu aatomites, on ka teistes kvantsüsteemides iga energia korral enamasti lõplik arv kvantolekuid ning seetõttu ei saa poolarvulise spinniga osakesed olla kõik põhivool, vaid peavad täitma ka kõrgema energiaga olekuid. Täisarvulise spinniga osakeste korral mingeid keeluprintsiipe ei ole ja neid võib ühes ja samas kvantolekus olla põhimõtteliselt kuitahes palju. On põhjust arvata, et sedavõrd erineva käitumise tõttu on täisarvulise spinniga osakestel (nimetatakse ka bosoniteks) ja poolarvulise spinniga osakestel (nimetatakse ka fermionideks) oluliselt erinevaid füüsikalisi omadusi.

2. Toome mõned näited fermionidest ehk poolarvulise spinniga osakestest. Lisaks elektronidele kuuluvad siia klassi tuntud osakestest veel aatomituuma koosseisu kuuluvad prootonid ja neutronid. Osutub, et ka tuumas on analoogilised energianivood nagu elektronidel aatomis, kusjuures üleminekul erinevate tuumanivoode vahel toimub samuti kiirgumine ja ka neeldumine. Kuna tuuma energianivoode energiad on megaelektronvoldi suurusjärgus, on ka kiirataivate footonite energiad samas suurusjärgus ning vastav kiirgus, mida nimetatakse üldiselt γ -kiirguseks, on väga lühikese lainepikkusega (alla 1 Å). Et ka iga tuumanivoo korral on lõplik arv kvantolekuid, siis ei saa ka kõik prootonid ega kõik neutronid olla põhivool, vaid täidavad järk-järgult erinevaid energianivoosid.

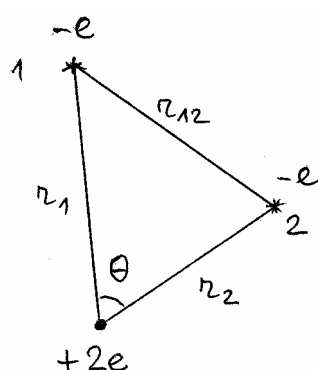
Bosonite hulka aga kuuluvad footonid, π -mesonid ja teised täisarvulise spinniga mikroosakesed.

3. Vaadates mitmest osakesest koosnevaid süsteeme, võib nende hulgas olla olenevalt süsteemi koguspinnist nii fermione kui ka bosoneid. Aatomituumad on üks näide sellistest süsteemidest. Tavalise vasinikuaatomi tuumaks on prooton $p = {}_1H^1$, mis on fermion. Vesinikul on aga ka isotoop, mille tuumas on lisaks prootonile veel üks neutron. Seda tuuma nimetatakse deutroniks $d = {}_1H^2$ ja see on ilmselt boson, sest kahe spinniga 1/2 osakese koguspinn on kas 0 või 1, antud juhul $s = 1$. Analoogiline on olukord heeliumiga. Tavalise heeliumi tuum ehk α -osake - $\alpha = {}_2He^4$ - koosneb kahest prootonist ja kahest neutronist, mille koguspinn on võrdne nulliga ja on seetõttu boson. Heeliumi isotoop ${}_2He^3$, mille tuumas on kaks prootomit ja üks neutron, on aga fermion, sest prootonite koguspinn on võrdne nulliga ja tuume koguspinn on seega määratud neutroni spinniga. Sõltuvalt sellest, kumma tuumaga meil heeliumi korral tegemist on, saame erinevalt käituvad heeliumid, millel on oluliselt erinevad füüsikalised omadused. Nii näiteks ilmneb heelium-4 korral 2,7 kelvinist madalamatel temperatuuridel ülivoolavus, mida heelium-3 korral ei ole. Heelium-3 korral saame ülivoolavuse alles tuhandiku kelvini juures ja seda seetõttu, et sellisel temperatuuril moodustuvad heelium-3 paarid, mis erinevalt üksikust heelium-3-st on bosonid.

20. Heeliumi aatomi põhiolek

Heeliumi aatom, null-lähend, põhiolek, põhioleku energia

Järgnevalt vaatame heeliumi aatomit ja võimalusi selle energianivoode leidmiseks. Kuna nüüd on aatomis juba kaks elektroni, mis lisaks tuumaga seotud jõududele on seotud ka omavahelise elektrilise tõukejõuga, on ülesanne oluliselt keerulisem. Schrödingeri võrrand ei ole enam analüütiliselt lahendatav ja seetõttu ei saa me anda üldist valemit heeliumi energianivoode arvutamiseks.



Kirjutame välja elektronide energiaoperaatori He-aatomi jaoks

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_2 + U(1) + U(2) + U(1,2) ,$$

kus kaks esimest liiget on kineetilise energia operaatorid, järgmised kaks - $U(1)$ ja $U(2)$ - elektronide potentsiaalsed energiad tuuma suhtes

$$U(1) = -\frac{b2e^2}{r_1} , \quad U(2) = -\frac{b2e^2}{r_2}$$

ja $U(1,2)$ kahe elektroni omavaheline potentsiaalne energia

$$U(1,2) = \frac{be^2}{r_{12}} .$$

Heeliumi energianivoode ülesande teeb keerukaks just see viimane, elektronide potentsiaalse energia avaldis, sest elektronide vaheline kaugus r_{12} on funktsioon kaugustest r_1 ja r_2 ning nurgast θ . Seetõttu kasutatakse ülesande lahendamiseks erinevaid lähendusmeetodeid. Meie vaatame järgnevas neist kõige lihtsamat, mis annab piisavalt hea ettekujutuse heeliumi aatomi olekutest.

Kuna ülesande lahendamise põhiraskus seieb elektronide omavahelise jõu arvestamises, teeme algul ühe olulise lihtsustuse ja oletame, et elektronide omavaheline potentsiaalne energia on võrdne nulliga, st oletame, et elektronid on seotud ainult tuumaga, aga omavahel seotud ei ole. Nimetame seda lähendit nulllähendiks. Selline lähend oleks täielikult õigustatud siis kui elektronide omavahelised jõud oleks palju väiksemad elektronide ja tuuma vahelistest jõududest. Siis toimuks arvutused klassikalisi lähendusmeetodeid kasutades - lahendades algul ligikaudse, kuid lihtsa ülesande, võtame järk-järgult arvesse väiksemaid mõjusid ja saame lõppkokkuvõttes piisavalt täpse tulemuse. Nagu juba mainitud, pole heeliumi aatomi korral pakutud lähend just kõige parem, mistõttu me ei saa energiate jaoks eriti täpseid tulemusi, kuid antud lihtne lähendusmeetod võimaldab küllalt hästi selgitada heeliumi aatomi põhilisi iseärasusi.

Alustame nulllähendist, jättes võrrandis ära elektronide omavahelise potentsiaalse energia $U(1,2)$. Siis meil tuleb lahendada võrrand energiaoperaatoriga

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_1 + U(1) - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_2 + U(2) .$$

Nagu näha, on energiaoperaator kujul

$$\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) ,$$

kus $\hat{H}(1)$ ja $\hat{H}(2)$ on vesinikusarnase aatomi ($Z = 2$) energiaoperaatorid.

Kuna energiaoperaator on kahe sama kujuga operaatori summa, on meil tegemist kahe identse elektroni süsteemiga, mille koguenergia E on üksikute elektronide koguenergiate summa

$$E = E_1 + E_2 .$$

Võrrandite $\hat{H}(1)\varphi_\alpha(1) = E_1\varphi_\alpha(1)$ ja $\hat{H}(2)\varphi_\beta(2) = E_2\varphi_\beta(2)$ jaoks on meil lahendid teada. Energia sõltub ainult peakvantarvust (antud juhul kahest), mida me tähistame vastavalt n_1 ja n_2

$$E_1 = -\frac{4R\hbar}{n_1^2}, \quad E_2 = -\frac{4R\hbar}{n_2^2} .$$

Elektronide olekud aga sõltuvad lisaks peakvantarvule veel orbitaalsest ja magnetilisest kvantarvust ning spinni projektsioonist. Kuna edaspidises on spinn väga oluline suurus, siis tähistame lainefunktsioonis spinni kirjeldavat osa eraldi funktsiooniga χ_σ ning lainefunktsiooni üldkuju oleks

$$\varphi_{nlm\sigma} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi_\sigma .$$

Siin vaatame ainult heeliumi aatomi põhiolekut. See antud lähenduses juhule, kus mõlemad elektronid on põhiolekus, st $n_1 = n_2 = 1$. Selle oleku energia oleks

$$E_0 = -2(4R\hbar) = -8R\hbar .$$

Järgnevalt leiame põhiolekule vastava lainefunktsiooni. Kuna põhioleku korral on mõlema elektroni jaoks $l = m = 0$, siis on nii $\varphi(1)$ kui ka $\varphi(2)$ määratud ainult radiaalse lainefunktsiooni ja spinni projektsiooniga

$$\varphi(1) = R_{10}(r_1)\chi_\sigma^1 \quad ja \quad \varphi(2) = R_{10}(r_2)\chi_\sigma^2 .$$

Kahe elektroni süsteem on aga kahe fermioni süsteem ja seda kirjeldav lainefunktsioon peab olema antisümmeetriline. Kuna antud juhul on lainefunktsioonid korrutised, millest üks osa sõltub elektroni asukohast (kaugusest tuumast) ja teine, sellest sõltumatu osa elektroni spinni projektsioonist, siis on antisümmeetrilise avaldise saamiseks kaks võimalust: kui kaugusest

sõltuv funktsioon on vahetuse $r_1 \leftrightarrow r_2$ suhtes sümmeetriline, siis peab spinnist sõltuv funktsioon olema antisümmeetriline ja vastupidi. Siin punktis vaatame seda protseduuri põhioleku korral, järgmises punktis ka teiste olekute jaoks.

Kuna $\varphi(1)$ ja $\varphi(2)$ avaldises olevad radiaalfunktsioonid $R_{10}(r_1)$ ja $R_{10}(r_2)$ on ühe ja sama analüütilise kujuga

$$R_{10}(r_1) \sim e^{-\frac{r_1}{2r_0}}, \quad R_{10}(r_2) \sim e^{-\frac{r_2}{2r_0}}$$

siis on nende korrutis $R_{10}(r_1)R_{20}(r_2)$ osakeste asukoha vahetuse ($r_1 \leftrightarrow r_2$) suhtes sümmeetriline

$$R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) \sim e^{-\frac{r_1+r_2}{2r_0}}$$

Järelikult tuleb meil nüüd leida spinnifunktsioon, mis oleks osakeste vahetuse suhtes antisümmeetriline. Tähistame spinni projektsioonile $\sigma = +1/2$ vastavat olekut lühidalt α ja projektsioonile $\sigma = -1/2$ vastavat olekut vastavalt β . Oletades nüüd, et mõlema elektroni spinniprojektsioonid on $+1/2$, st $\chi^1 = \alpha(1)$ ja $\chi^2 = \alpha(2)$, on selge, et nende korrutis

$$\alpha(1)\alpha(2),$$

mis seda olekut kirjeldab, on sümmeetriline ja seda ei saa järelikult antisümmetriseerida. Sama olukord tekib ka siis, kui mõlema elektroni spinnid on allapoole (projektsioonid $\sigma = -1/2$), mida kirjeldab analoogiline korrutis

$$\beta(1)\beta(2).$$

Järelikult tuleb meil vaadata varianti, kus elektronide spinniprojektsioonid on vastupidised, st nad on olekutes $\alpha(1)$ ja $\beta(2)$ või $\alpha(2)$ ja $\beta(1)$ ja $\alpha(2)$. Lihtne on veenduda, et funktsioon

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

on elektronide vahetusel $1 \leftrightarrow 2$ antisümmeetriline.

Põhioleku lainefunktsioon. Eelneva kokkuvõtteks oleks põhioleku lainefunktsioon antav kujul

$$\psi_a^0 = R_{10}(r_1)R_{10}(r_2)(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

(siin ja edaspidi on lainefunktsioonid antud normeerimiskordaja täpsuseni).

Järgnevalt leiame nullenergia paranduse. Kuna me jätsime arvestamata elektronide omavahelise mõju $U(1,2)$, siis selle arvestamine annaks põhiolekule esimest järku energiaparanduse. Viimane arvutatakse eespool toodud põhioleku lainefunktsiooni kaudu valemiga

$$\Delta E_0 \equiv \langle \psi_a^0 | U(1,2) | \psi_a^0 \rangle.$$

Selle valemi võtame tuletuseta teadmiseks. Tegelikult on see järeldus nn häiritusarvutusest, mille kohaselt esimene energiaparandus arvutatakse häiritusoperaatori keskvärtusena nulllähendi olekus. Elektronide omavahelist mõju aga vaatame häiritusena.

Kuna $U(1,2)$ ei sõltu elektroni spinnist, tuleks põhioleku energia paranduse leidmiseks arvutada integraal

$$\Delta E_0 = \iint R_{10}^2(r_1) \frac{be^2}{r_{12}} R_{10}^2(r_2) dV_1 dV_2 .$$

Kuna selle arvutamine on piisavalt keerukas, anname ainult tulemuse

$$\Delta E_0 = -\frac{5}{16} E_0 .$$

Järelikult saaksime heeliumi põhioleku energiaks

$$E = E_0 + \Delta E_0 = \frac{11}{16} E_0 .$$

Katses mõõdetavaks suuruseks on heeliumi ionisatsioonenergia. Heeliumi ionisatsioonenergia saame kui me leiame ühe elektroni oleku ja põhioleku energia vahe

$$E_i = \frac{1}{2} E_0 - \frac{11}{16} E_0 = -\frac{3}{16} E_0 \equiv \frac{3}{2} R\hbar = 20,4 \text{ eV} .$$

Võrreldes seda katselise väärtusega 24,6 eV, näeme et meie lähendus ei ole just kõige parem ja seda tuleks täpsustada. See aga ei ole meie kursuse teema, mistõttu siin tooduga piirdume. Võttes vaatluse alla nn heeliumisarnased aatomid - Li^+ , Be^{++} , ..., saaksime me üha paremini katsega kokkulangeva tulemuse. See on ka arusaadav, sest tuuma laengu suurenemisel elektronide omavaheline mõju võrreldes elektronide ja tuuma vahelise mõjuga väheneb.

21. Heeliumi aatomi ergastatud olekud

Heeliumi aatomi ergastatud olekud, vahetusenergia, vahetusjõud, singletsed ja tripletsed olekud, para- ja ortoheelium

Vaatame algul heeliumi aatomi esimest ergastatud olekut. Kui me elektronide omavahelist mõju ei arvesta, siis on põhiolekust järgmine olek see kui üks elektronidest on põhiolekus ja teine esimeses ergastatud olekus, st peakvantarvude väärtused oleks $n_1 = 1$ ja $n_2 = 2$ või $n_1 = 2$ ja $n_2 = 1$. Vastava oleku energia on

$$E_1 = -4R\hbar - \frac{4R\hbar}{2^2} = -5R\hbar .$$

Oletades, et nii põhioleku kui ka ergastatud oleku korral on $l = 0$, st mõlemad elektronid on s-olekus (vastavalt 1s ja 2s), oleks lainefunktsioonid kas

$$R_{10}(r)\chi_\alpha \quad \text{või} \quad R_{20}(r)\chi_\beta .$$

Kuna nüüd on radiaalfunktsioonid erinevad, saame me neist moodustada nii sümmeetrilise

$$R_s = R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) + R_{10}(r_2)R_{20}(r_1)$$

kui ka antisümmeetrilise kombinatsiooni

$$R_a = R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) - R_{10}(r_2)R_{20}(r_1)$$

elektronide vahetusel $r_1 \leftrightarrow r_2$.

Elektronide spinniolekutest saame me moodustada ühe antisümmeetrilise funktsiooni

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

ja kolm sümmeetrilist funktsiooni

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1), \quad \beta(1)\beta(2) .$$

Et aga ergastatud oleku lainefunktsioon tervikuna peab olema antisümmeetriline, siis saame kokku neli erinevat võimalust, mida me, sõltuvalt sellest, kas radiaalosa on sümmeetriline või antisümmeetriline, tähistame vastavalt φ_s või φ_a .

Võttes spinniosa antisümmeetrilise, saame sümmeetrilise radiaalosaga oleku

$$\varphi_s^0 = (R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) + R_{10}(r_2)R_{20}(r_1))(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) ,$$

võttes aga spinniosa sümmeetrilise, saame kolm antisümmeetrilise radiaalosa olekut

$$\varphi_a^1 = (R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) - R_{10}(r_2)R_{20}(r_1))\alpha(1)\alpha(2) ,$$

$$\varphi_a^0 = (R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) - R_{10}(r_2)R_{20}(r_1))(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) ,$$

$$\varphi_a^{-1} = (R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) - R_{10}(r_2)R_{20}(r_1))\beta(1)\beta(2) .$$

Saadud olekud erinevad elektronide koguspinni ja selle projektsiooni poolest. Kahe spinni $s = 1/2$ liitmisel saab koguspinn olla kas null või üks - $s = 0, 1$. Osutub, et spinnide suhtes antisümmeetriline funktsioon kirjeldab koguspinni $s = 0$ (sel juhul öeldakse, et spinnid on antiparalleelsed), sümmeetriline funktsioon aga koguspinni $s = 1$ (öeldakse, et spinnid on paralleelsed) ning ülaltoodud kolm avaldist kirjeldavad spinni projektsioone $+1, 0$ ja -1 .

Vaatame jälle energiaparandust ΔE , mis arvutatakse nii, nagu põhioleku korral valemiga

$$\Delta E = \langle \varphi | U(1,2) | \varphi \rangle ,$$

kus φ on üks ülaltoodud neljast lainefunktsioonidest. Kuna $U(1,2)$ ei sõltu spinnist, siis tuleb arvutada integraalid

$$\Delta E = \iint (R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) \pm R_{10}(r_2)R_{20}(r_1)) \frac{be^2}{r_{12}} (R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) \pm R_{10}(r_2)R_{20}(r_1)) dV_1 dV_2 .$$

Lihtne aritmeetika annab, et energiaparandus on kirjutatav järgmisel üldkujul

$$\Delta E = Q \pm A ,$$

kus sümmeetrilise radiaalosa korral tuleb võtta pluss ja antisümmeetrilise radiaalosa korral miinus. Suurused Q ja A on aga integraalid

$$Q = 2 \iint R_{10}^2(r_1) \frac{be^2}{r_{12}} R_{20}^2(r_2) dV_1 dV_2 ,$$

$$A = 2 \iint R_{10}(r_1)R_{10}(r_2) \frac{be^2}{r_{12}} R_{20}(r_1)R_{20}(r_2) dV_1 dV_2 .$$

Siin me integraalide arvutamise vastu huvi ei tunne, küll aga analüüsime saadavat tulemust kvalitatiivselt. Selgub, et siin me puutume kokku uue, ainult kvantmehaanikas esineva füüsikanähtusega, mida seletatakse nn vahetusjõududega. Selleks vaatame energiaparanduses esinevaid liikmeid Q ja A lähemalt. Esimene neist - Q - on lihtsa ja arusaadava füüsikalise sisuga ning kujutab endast elektronide omavahelist potentsiaalset energiat, sest $dq_1 = e R_{10}^2(r_1) dV_1$ on ruumielemendis dV_1 oleva 1s elektroni laeng ja $dq_2 = e R_{20}^2(r_2) dV_2$ aga ruumielemendis dV_2 oleva 2s elektroni laeng, nende energia kaugusel r_{12} aga avaldub valemiga

$$\frac{bdq_1 dq_2}{r_{12}}$$

Teine liige - A - on aga juba otseselt kvantmehaanilise päritoluga ja sellel klassikaline analoog puudub. Seda osa energiaparandusest nimetatakse vahetusenergiaks ja see on järeldus nõudest, et lainefunktsioon peab olema osakeste vahetuse suhtes antisümmeetriline. Nagu juba öeldud, sel liikmel klassikalist analoogi ei ole, sest A avaldisest näha, et näiteks oleku 1s radiaalosa tuleb võtta nii argumendiga r_1 kui ka r_2 , samuti ka oleku 2s radiaalosa, mistõttu jääb mulje, et me nagu vahetaks osakeste asukohti. Kuna selline osakeste "vahetamine" tingib lisaenergia - vahetusenergia, siis sidudes selle tekkimisega vastavad jõud, saaksime vaadatud mikroosakeste omapära tõttu nn vahetusjõud. Nii, nagu vahetusenergial puudub klassikaline analoog, ei ole seda ka vahetusjõududel. Sellegipoolest võib väita, et vahetusjõud on tingitud mikroosakeste eristatusest ja me ei saa teha vahet olekutel, kus osakesed on omavahel ära vahetatud. Lõpptulemusena toodud vahetusenergia avaldis on küll järeldus lainefunktsiooni antisümmeetriast elektronide vahetamise suhtes, kuid otseselt elektronide vahetamisega ta seotud ei ole.

Sümmeetrilise oleku φ_s korral saame energiaparanduseks

$$\Delta E_s = Q + A$$

ja antisümmeetrilise oleku φ_a korral vastavalt

$$\Delta E_a = Q - A ,$$

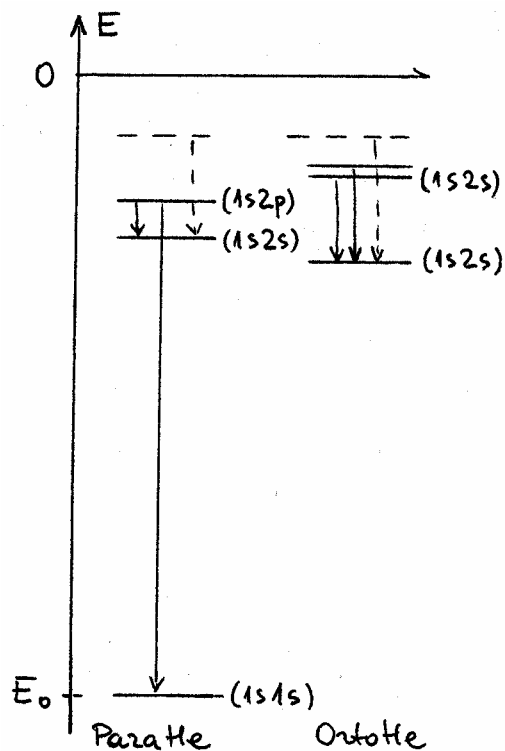
millest nähtub, et nendel olekutel on energiavahe, mille väärtus on $2A$ ja mis on seotud nn vahetusjõududega. Seejuures on sümmeetrilise oleku energia on suurem, ehk teisisõnu, vastav energianivoo on kõrgemal. Sümmeetrilise oleku korral oli elektronide koguspinn teatavasti võrdne nulliga, antisümmeetrilise oleku korral aga võrdne ühega. Seega, antiparalleelsete spinnide korral on koguenergia suurem kui paralleelsete spinnide korral.

Kuna sümmeetrilise oleku koguspinn on null ja meil on ainult üks olek, siis seda nimetatakse ka singletseks olekuks. Antisümmeetrilise oleku koguspinn on üks, eri olekuid on kolm, mistõttu seda nimetatakse ka tripletseks olekuks.

Vaadates veelkord heeliumi aatomi esimest ergastatud olekut ja selle energiat, saame anda tulemusle ka teise, füüsikaliselt arusaadava põhjenduse. Kuna sümmeetrilise oleku korral võivad elektronid tänu vastupidiselt orienteeritud spinnidele olla ka ühes ja samas ruumipunktis, siis on elektronide elektrostaatiline energia ilmselt suurem kui antisümmeetrilises olekus, kus elektronide asetsemine ühes ja samas ruumipunktis on välistatud.

Vaatame veel lühidalt heeliumi aatomi võimalikke olekuid. Olles heeliumi aatomi põhioleku ja esimese ergastatud oleku üldstruktuuriga, võime teha ilma edasisi olekuid analüüsivõime ühe olulise tähelepaneku. Kõikide heeliumi aatomi olekute korral võivad tekkida ainult kahte tüüpi seisundid - sümmeetrilised, milles koguspinn on null ehk singletsed olekud ja antisümmeetrilised, milles koguspinn on üks ehk tripletsed olekud. Esimesed saavad tekkida kõikide null-lähendi olekute korral (kõigi n_1 ja n_2 väärtuste kombinatsioonide korral), sest

radiaalsetest lainefunktsioonidest saame alati moodustada sümmeetrilise radiaalosa. Teised olekud saavad tekkida ainult siis, kui elektronide radiaalolekud on erinevad (n_1 ja n_2 väärtused on erinevad), sest ainult siis saab neist moodustada lisaks sümmeetrilisele ka antisümmeetrilise radiaalosa. Teisiti väljendades oleks meil olekud, kus elektronide spinnid on antiparalleelsed ja olekud, kus elektronide spinnid on paralleelsed.



Osutub, et singletsete ja tripletsete olekute vahel elektromagnetilisi dipoolüleminekuid ei saa toimuda. Seetõttu esineb heelium alati kahes põhimõtteliselt erinevas olekus. Olekut, kus elektronide spinnid on antiparalleelsed, nimetatakse paraheeliumiks ja olekut, kus elektronide spinnid on samasuunalised, nimetatakse ortoheeliumiks. Joonisel on kujutatud para- ja ortoheeliumi mõned madalamad energianivood. Siin on huvitav märkida seda, et ortoheeliumi põhiolek ($1s2s$) on põhimõtteliselt metastabiilne, sest sellest madalama energiaga olek ($1s1s$) kuulub paraheeliumile ja seetõttu ei saa sellest olekust kiirgusega üle minna paraheeliumi põhiolekusse ($1s1s$). Paraheeliumi üleminek ortoheeliumiks ja vastupidi on võimalik ainult sellise vastastikmõju korral, mis muudab spinni suunda, nagu näiteks elektronidega pommitamisel, kus elektronide põrkel võib spinni suund muutuda.

Kokkuvõttes võib öelda, et heelium koosneb alati kahest "komponendist" para- ja ortoheeliumist. Kuna nende optilised spektrid on erinevad, siis võimaldab spektrite mõõtmine öelda, millised "komponendid" on tegemist.

Kommentaari:

Heeliumi aatomi uurimine andis meile üsna palju uusi ja huvitavaid tulemusi, mis lubab arvata, et tegelikkuses on aatomite elektronstruktuur ja energianivood märgatavalt keerulisemad kui meie poolt varem vaadatud elementaarteoorias. Heeliumi uurimine näitas ka seda, et juba kahe elektroni korral muutub ülesanne keerukaks ning seda ei ole otseselt võimalik lahendada ning tuleb pöörduda lähendusmeetodite poole. Osutub, et aatomifüüsikas kasutatavaid lähendusmeetodeid on palju ning igal konkreetsel juhul tuleb leida neist kõige sobivam.

22. Molekulid, keemiline side

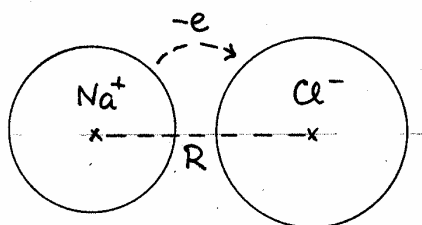
Molekulid, ioonide, kovalentne side

Elementide optilised spektrid on määratud põhiliselt aatomi väliskihi elektronide üleminekutega. Sama käib ka keemiliste omaduste kohta ja kajastub nende omaduste perioodilises korduvuses ning oli seotud välises elektronkihis olevate elektronide olekutega. Mis puutub keemilistesse omadustesse üldse, siis need ilmnevad teatavasti ainult teiste aatomite juuresolekul, milledega antud aatom "reageerib" - moodustab mingisuguse keemilise ühendi.

Keemiliste protsesside seost väliskihi elektronidega kinnitab ka see, et energiad, mis eralduvad keemilistel reaktsioonidel on väikesed, eriti kui võrrelda neid sisemiste elektronkatete seoseenergiaga. Kuna sisemiste elektronkatete seoseenergia on suhteliselt suur, on nad tuumaga tugevalt seotud ja ei avalda seetõttu keemilistele protsessidele praktiliselt mitte mingisugust mõju.

Järgnevalt vaatame üsna põgusalt keemiliste sidemete põhitüpe. Neid on kaks – ioonide ja kovalentne side.

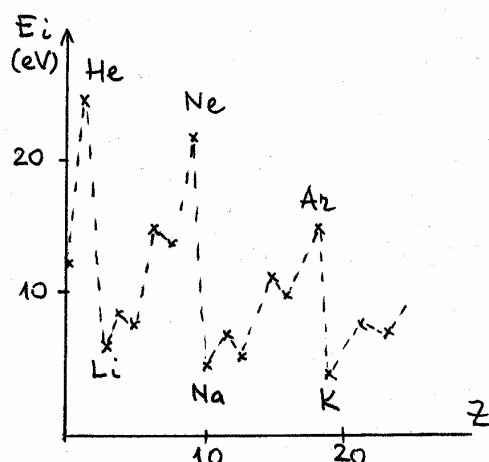
Ioonide. Kõigepealt vaatame ionset seost. Selline seos esineb näiteks mitteorgaaniliste soolade korral ja tähendab seda, et molekul koosneb positiivsest ja negatiivsest ionist ning neid hoiab molekulis koos elektriline tõmbejõud.



NaCl korral läheb naatriumi valentselektron kloori väliskihiti, mistõttu tekivad ionid Na^+ ja Cl^- .

Enne kui pöörduda *NaCl* näite juurde tagasi, vaatame ioniseerumisprobleemi lähemalt. Kuna ionid on kahesugused - positiivsed ja negatiivsed, siisiooni tekkimisel on tegemist kas elektronide äraandmise või juurdevõtmisega. Osutub, etiooni laengu märk sõltub kahest asjaolust - aatomi ionisatsioonipotentsiaalst, ehk teisisõnu energiast, mis tuleb kulutada välise elektroni eemaldamiseks ja elektroni soodsusest ehk energiast, millega aatom võiks oma väliskihis hoida lisaelektroni. Puht kvalitatiivselt saab seda selgitada tuumalaengu ekraaneringimisega elektronide poolt. *Na* aatomis on $Z = 11$ ja sisekihtides olevad 10 elektroni ekraaneringivad tuumalaengust kümme elementaarlaengut ning viimasele, ainukesele väliskihi elektronile mõjub praktiliselt ainult üks elementaarlaeng. Sel põhjusel on naatriumi väliselektron oma aatomiga nõrgalt seotud ja *Na* võib oma väliselektroni üsna kergelt ära anda, tekitades nii positiivseiooni Na^+ . Kloori korral on $Z = 17$, kusjuures sisekihtide 10 elektroni ekraaneringivad tuumalaengust kümme elementaarlaengut ja seitsmele väliskihi elektronile mõjub seetõttu tuuma poolt seitsme elementaarlaengu poolt tekitatud jõud. Viimane on võimeline aatomis hoidma veel ühte lisaelektroni, andes selliselt negatiivseiooni Cl^- . Sellise protsessi põhjendamine on tegelikult veidi keerukam, kuna tuleb arvestada asjaolu, et tuumalaengu ekraaneringimine väliskihi elektronide poolt sõltub veel sellest, kas väliskihi elektronid on ergastamata või ergastatud olekus. Ergastamata oleku korral on elektronid tuumale lähemal ja seetõttu pole tuuma laeng

kunagi täielikult ekraaneeritud, mis võimaldabki teatud juhtudel lisaelektroni juurdehaaramise.



Kõrval on esitatud aatomite ionisatsioonienergia graafik. Siin ilmneb samuti selge perioodiline struktuur. Kõige suurem ionisatsioonienergia on inertsetel gaasidel. Seetõttu on nad ka keemiliselt väheaktiivsed, sest neil ei ole energeetiliselt kasulik anda ära väliskihi elektrone ja kuna täidetud väliskihi tõttu on tuumalaeng praktiliselt tervikuna ekraaneeritud, ei ole ka lisaelektronide juurdevõtmine soodus. Kõige väiksem ionisatsioonienergia on leelismetallidel, mistõttu neid on kõige kergem ioniseerida.

Lõpetuseks veel mõni sõna $NaCl$ molekuli seoseenergiast. Na välise elektroni seoseenergia on 5,1 eV. Kui see elektron on viidud kloori aatomisse, siis Cl^- ioonis on selle elektroni seoseenergia 3,7 eV. Esmapilgul tundub, et ioonide Na^+ ja Cl^- tekkimine pole energeetiliselt soodus, sest vaja oleks lisaenergiat $5,1 - 3,7 = 1,4$ eV. Osutub, et see lisaenergia kompenseeritakse ioonidevahelise kulonilise energiaga $NaCl$ molekuli tekkimisel ja $NaCl$ seoseenergia oleks

$$E_s = E_{kul} + E_{Cl} - E_{Na} .$$

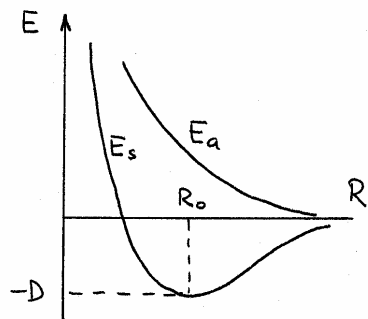
Katsetest on teada, et $NaCl$ seoseenergia on 4,2 eV, mis annaks kuloniliseks energiaks 5,6 eV. Viimane võimaldab meil hinnata ioonide omavahelist kaugust, sest $E_{kul} = b e^2 / R$. Lihtne arvutus annab $R = 2,5 \text{ \AA}$, mis on igati loogiline ja katsega kooskõlas olev tulemus.

Kovalentne side. Ioonmehhanism ei ole molekulide tekkimisel ainus, molekulid võivad moodustuda ka neutraalsetest aatomitest. Lihtsaimad sellised molekulid oleksid H_2 , O_2 , N_2 jt. Kui ioonideme tekkimise sai kvalitatiivselt ära põhjendada klassikalise füüsika raames, siis kovalentse sidemega on asi keerukam, sest siin tuleb lisaks elektrilistele jõududele arvestada ka vahetusjõudusid, millel teatavasti klassikalist analoogi ei ole.

Kovalentse sideme näitena vaatame H_2 molekuli tekkimist. H_2 molekulis on kaks elektroni ja tuleb selgitada, millised elektronide olekud viivad kahe H aatomi vahelise tõmbejõu tekkimisele ja millised mitte. Tõmbejõu korral tekib H_2 molekul, muul juhul aga mitte. Kuna meil on tegemist identsete osakestega (2 elektroni), siis on probleem mõnes mõttes sarnane He aatomi elektronolekute analüüsiga, kus tuli vaadata sümmeetrilise ja antisümmeetrilise radiaalosa laine funktsioone ja nende energiat. Energia arvutamisel tulid lisaks jõududele, mida võib vaadata klassikaliste kuloniliste jõududena, mängu veel kvantmehaanilise päritoluga vahetusjõud. Lõpptulemus oli see, et erineva sümmeetriaga olekutel oli erinev energia.

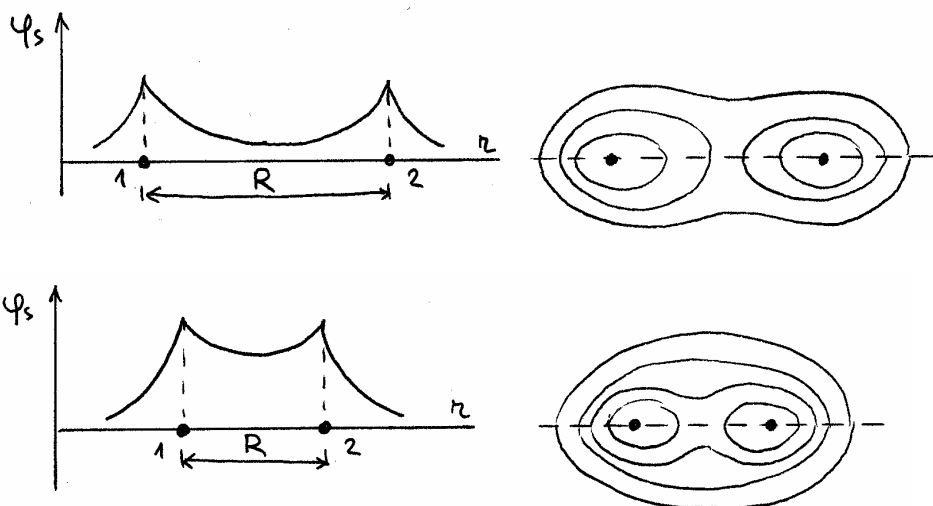
Analoogiline arvutus on läbiviidav ka H_2 molekuli korral. Siin me küll arvutusi läbi ei tee, sest need on väga keerulised, vaid analüüsime nende tulemusi. Arvutuste tegemiseks tuleb uurida elektronolekuid kahe H aatomi süsteemis ja leida neile vastavad energiad sõltuvalt tuumade vahelisest kaugusest R . Kui aatomite vaheline kaugus on suur (teoreetiliselt $R \rightarrow \infty$), on tegemist kahe sõltumatu vesiniku aatomiga. Kui aatomi 1 elektron on olekus radiaalse

lainefunktsiooniga φ_1 ja aatomi 2 elektron olekus φ_2 , siis vaadates neid identsete osakeste süsteemina, tuleb meil moodustada lainefunktsioon, mis oleks osakeste vahetamise suhtes antisümmeetriline. Nagu me He aatomi juures nägime, tekivad seejuures kahte tüüpi lahendid: olekud sümmeetrilise radiaalosa - φ_s , mis vastavad antiparalleelsetele spinnidele ja olekud antisümmeetrilise radiaalosa - φ_a , mis vastavad paralleelsetele spinnidele.



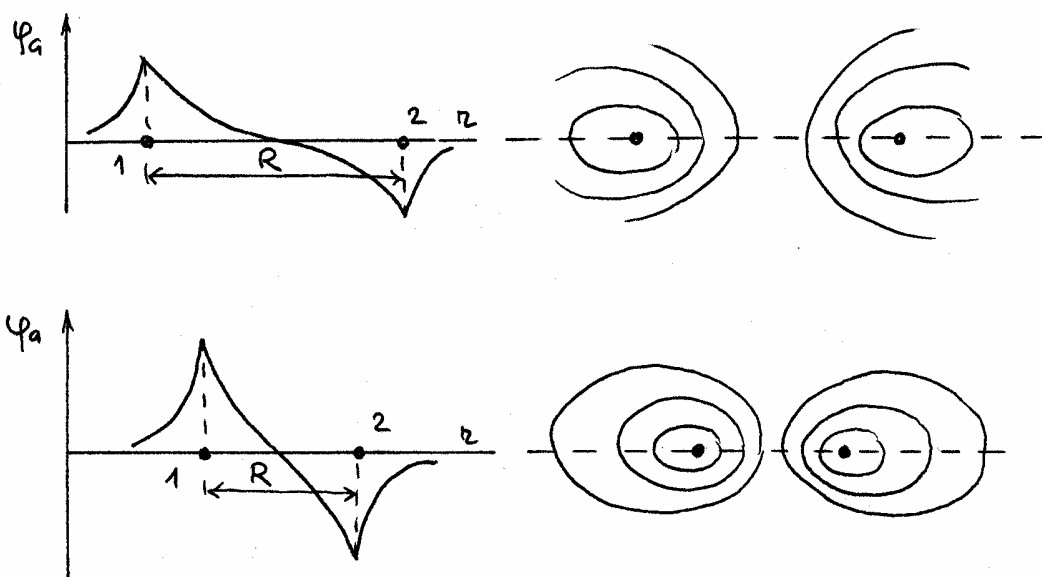
Lähendades nüüd aatomeid ja arvutades energiad erinevate tuumakauguste R jaoks, saaksime tulemuse, mis on kujutatud kõrvaloleval joonisel. Seotud seisund ehk H_2 molekul saab tekkida ainult siis kui elektronide spinnid on antiparalleelsed ehk vastassuunalised (radiaalosa on sümmeetriline). Paralleelsete spinnide korral aga tõmbejõudusid ja seega ka seotud seisundit tekkida ei saa.

Järgnevatel joonistel püüame illustreerida tõmbe- ja tõukejõudude tekkimist, joonistades välja elektronide lainefunktsioonid ja laengutiheduse.



Alustame sümmeetrilisest lainefunktsioonist, mille korral tekivad tõmbejõud. Sümmeetrilise radiaalosa korral (antiparalleelsed spinnid) võivad elektronid asetseda ka samas ruumpiirkonnas ja nagu jooniselt on näha, on lainefunktsioon tuumadevahelises piirkonnas oluliselt nullist erinev. Seetõttu on elektronide laengutihedus tuumadevahelises piirkonnas sedavõrd suur, et sellest piisab tuumadevahelise tõmbejõu tekitamiseks. Arusaadavalt ei tõmbu tuumad otseselt omavahel, vaid see tõmbejõud tekib tuumadevahelise elektronpilve vahendusel – elektronpilv tõmbab mõlemat tuuma enda poole. Nagu elektronide laengutiheduse pilt näitab, on antiparalleelsete spinnide korral H_2 molekulis elektronid “ühised” ja ei “liigu” enam esialgsete tuumade ümber, vaid nii ühe kui teise tuuma ümber. Sellist olukorda nimetatakse tihti ka elektronide “kollektiviseerumiseks”.

Vaatame nüüd antisümmeetrilise radiaalosaga (paralleelsed spinnid) lainefunktsiooni. Nüüd enam elektronid samas ruumipiirkonnas asetseda ei saa ja seetõttu on elektronpilve tihedus tuumadevahelises piirkonnas väike ning sellest ei piisa tuumadevahelise tõmbejõu tekitamiseks. Määravaks jääb tuumadevaheline elektriline tõukejõud.



Kui me varem rääkisime analoogiast He aatomi olekutega, siis siin me näeme, et neil on ka oluline erinevus. He aatomis olid võimalikud mõlemad olekud – nii antiparalleelse kui ka paralleelse spinniga. H_2 molekulis on aga vastavate olekute käitumine teistsugune ja seotud seisund ehk H_2 molekul tekib ainult antiparalleelsete spinnide korral.

Kui siit teha üldistusi, siis osutub, et enamusel juhtudest on kovalentne side analoogilise päritoluga – aatomitevahelised tõmbejõud tekivad antiparalleelsete spinnide korral. Öeldakse, et keemilise sideme tekkimisel aatomite valentselektronid “kollektiviseeruvad”. Teisisõnu, nad ühinevad selliselt, et nende spinnid vastastikku kompenseeruvad (on vastassuunalised) ja lisaks sellele nad ei kuulu enam eraldi aatomitele, vaid on ühised. Üldjuhul vastab igale valentsusele üks antiparalleelsete spinnidega elektronpaar.

Kovalentse sideme korral määrab elektronolekute lainefunktsioon üldiselt ka molekuli geomeetrilise kuju. Kui näiteks valentselektronid on p-elektronid, mille lainefunktsioonid, nagu me varem nägime, on küllalt anisotroopsed, siis ka sümmeetrilise lainefunktsiooni korral, mis saadakse nende korrutamisel, vastav anisotroopia säilib. Molekulis NH_3 tekib näiteks keemiline side N aatomi kolme 2p elektroni kaudu. Kuna vastavate p-olekute lainefunktsioonid on maksimaalsed kolmes omavahel ristuv suunas, on ka kõik N-H seosed ca 90° nurga all.

Lõpetuseks rõhutame veelkord, et kovalentne side on spetsiifilise kvantmehaanilise päritoluga ja sellel klassikalist analoogi pole.